

Photodissoziationsreaktionen
der Xylyl-Radikale, C_8H_9 ,
und des Benzyl-Radikals, C_7H_7 :
Eine Velocity-Map-Imaging-Studie



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

vorgelegt von

Kai Pachner aus Marl

Würzburg, August 2018

Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie

am

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation.

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

"Success is the ability to go from one failure to another with no loss of enthusiasm"

- Sir Winston Churchil

Publikationen

Während der Promotion wurden Teile dieser Arbeit in folgender Publikationen veröffentlicht:

- Kai Pachner, Mathias Steglich, Patrick Hemberger & Ingo Fischer, **Photodissociation dynamics of the ortho- and para-xylyl radicals**, *J. Chem. Phys.*, **2017**, *147*, 084303.

weitere Publikation:

- Michael S. Schuurman, Jens Giegerich, Kai Pachner, Daniel Lang, Benjamin Kiendl, Ryan J. MacDonell, Anke Krueger & Ingo Fischer, **Photodissociation Dynamics of Cyclopropenylidene, c-C₃H₂**, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 14486 – 14495.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Spektroskopie in der Gasphase	5
2.1.1. Generierung und Isolation reaktiver Spezies	5
2.1.1.1. Wahl eines geeigneten Vorläufers	5
2.1.1.2. Techniken zur Erzeugung reaktiver Spezies	7
2.1.1.3. Isolationstechniken	9
2.1.2. Photodissoziation	11
2.1.2.1. Winkelverteilung	15
2.1.2.2. Translationsenergieverteilung	18
2.1.3. Photoionisation	20
2.1.4. Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS)	23
2.2. Velocity-Map Imaging von Photodissoziationsreaktionen	25
2.2.1. Historie	25
2.2.2. Funktionsprinzip	27
2.2.3. Rekonstruktionsmethoden	31
2.2.4. Vergleich mit anderen Techniken der Photofragmentspektroskopie	35
2.3. Theoretische Betrachtungen	42
2.3.1. Quantenchemie	42
2.3.1.1. Dichtefunktional-Theorie (DFT)	42
2.3.1.2. Gaussian-4 (G4) Komposit-Methode	46
2.3.2. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen	49
3. Experimentelles	55
3.1. Aufbau der VMI-Apparatur	55
3.1.1. Molekularstrahlquelle	56
3.1.2. Ionenoptik	58
3.1.3. Detektor	60
3.1.4. Kamera	62
3.1.5. Lasersysteme	62
3.1.6. Zeitliche Steuerung	65

3.2.	¹ H-Detektion in VMI-Experimenten	69
3.3.	Auswertung aufgenommener Images	74
4.	Xylyl-Radikale, C₈H₉	79
4.1.	Motivation und Kenntnisstand	79
4.2.	<i>para</i> -Xylyl-Radikal	84
4.2.1.	Vorläufersynthese und pyrolytische Generierung	84
4.2.2.	REMPI-Spektroskopie	87
4.2.3.	Photodissoziation des <i>para</i> -Xylyls nach Anregung bei 309.6 nm	90
4.2.3.1.	Eindimensionale Messmethoden	90
4.2.3.2.	Velocity-Map-Imaging	97
4.2.4.	Photodissoziation des <i>para</i> -Xylyl bei 250 nm	103
4.2.4.1.	Evaluation und Anpassung der Expansionsbedingungen	104
4.2.4.2.	Velocity-Map-Imaging und Bestimmung der Dissoziationsrate	109
4.3.	<i>ortho</i> -Xylyl-Radikal	113
4.3.1.	Wahl des Vorläufers und pyrolytische Erzeugung des <i>ortho</i> -Xylyl-Radikals	113
4.3.2.	REMPI-Spektroskopie	114
4.3.3.	Photodissoziation des <i>ortho</i> -Xylyls nach Anregung bei 311.1 nm	117
4.3.3.1.	Charakterisierung des ¹ H-Fragmentsignals	117
4.3.3.2.	Velocity-Map-Imaging	122
4.3.3.3.	Identifizierung des Reaktionspfades zur Bildung von Benzocyclobuten	128
4.3.3.4.	Bestimmung der Ratenkonstante und theoretische Betrachtung der Photodissoziation mittels RRKM-Theorie	132
4.3.4.	Photodissoziation nach Anregung bei 250 nm	133
4.3.4.1.	Vorexperimente	133
4.3.4.2.	Velocity-Map-Imaging und Bestimmung der Dissoziationsrate	136
4.4.	<i>meta</i> -Xylyl-Radikal	140
4.4.1.	Wahl des Vorläufers und pyrolytische Erzeugung des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals	140
4.4.2.	REMPI-Spektroskopie	141
4.4.3.	Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyls nach Anregung des D ₃ -Niveaus um 310 nm	143
4.4.3.1.	Massenspektrometrische Vorexperimente	143
4.4.3.2.	VMI-Experimente und Ermittlung der Dissoziationsratenkonstanten	145

4.4.4.	Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyls nach Anregung bei 250 nm . . .	152
4.4.4.1.	Vorexperimente	152
4.4.4.2.	VMI-Experimente und Bestimmung der Dissoziationsratenkonstante	155
4.4.5.	Theoretische Betrachtung der Photodissoziation	158
4.5.	Reflexion und Ausblick	162
5.	Benzyl-Radikal, C₇H₇	165
5.1.	Motivation und Kenntnisstand	165
5.2.	Pyrolytische Generierung des Benzyl-Radikals	171
5.3.	Experimente zur Photodissoziation nach Anregung bei 250 nm	173
5.4.	Experimente zur Photodissoziation nach Anregung des D ₃ -Niveaus bei 305 nm	177
5.4.1.	Massenspektrometrische Vorexperimente	177
5.4.2.	Dissoziationsratenkonstante und Velocity-Map-Imaging	182
5.5.	Zusammenfassung und Diskussion	190
6.	Zusammenfassung	193
7.	Summary	197
Anhang		201
A.	Xylyl-Radikale	202
A.1.	<i>para</i> -Xylyl-Radikal	202
A.1.1.	NMR-Spektren	202
A.1.2.	Bandenkonturfits	205
A.1.3.	VMI-Experimente bei 250 nm	206
A.2.	<i>ortho</i> -Xylyl-Radikal	207
A.2.1.	Synthesevorschrift und NMR-Spektren	207
A.2.2.	„Quack-Fits“ zur Photodissoziation bei 311.1 nm	210
A.2.3.	VMI-Experimente zur unbekanntem ¹ H-Signalbande bei 312.8 nm	211
A.2.4.	„Quack-Fits“ zur Photodissoziation bei 250 nm	212
A.2.5.	Vergleich der Ratenscans bei 250 und 311.1 nm	213
A.3.	<i>meta</i> -Xylyl-Radikal	214
A.3.1.	Synthesevorschrift und NMR-Spektren	214
A.3.2.	Test-Experimente zu „Alkohol“ und Vorläufer um 310 nm	217
A.3.3.	VMI-Experimente bei ca. 310 nm	218
A.3.3.1.	Winkelverteilungen 32150cm ⁻¹ @ 1 mJ	218
A.3.3.2.	ET-Verteilungen bei verschiedenen Anregungswellenzahlen	219
A.3.4.	Winkelverteilung der Photodissoziation bei 250 nm	222

A.4. optimierte Grundzustandsgeometrien	223
A.4.1. p-Xylyl	223
A.4.2. p-Xylylen	224
A.4.3. 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit	225
A.4.4. 2-(4-Methylphenyl)ethoxy-Radikal	226
A.4.5. o-Xylyl	227
A.4.6. o-Xylylen	228
A.4.7. TS3b	229
A.4.8. Benzocyclobuten	230
A.4.9. 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit	231
A.4.10. 2-(2-Methylphenyl)ethoxy-Radikal	232
A.4.11. m-Xylyl	233
A.4.12. m-Xylylen (triplett)	234
A.4.13. m-Xylylen (singulett)	235
A.4.14. 3-Methylfulvenallen	236
A.4.15. 2-Methylfulvenallen	237
A.4.16. Umlagerung ausgehend von <i>meta</i> -Xylyl	238
A.5. Schwingungsfrequenzen für RRKM-Rechnungen	254
B. Benzyl-Radikal	260
B.1. Optimierung REMPI-Spektroskopie	260
B.2. Winkelverteilung bei 250 nm für $E_T > 1.00$ eV	262
B.3. Optimierte Grundzustandsgeometrien	263
B.3.1. Benzyl	263
B.3.2. Benzyl Kation	264
B.3.3. Fulvenallen	265
B.3.4. Fulvenallen Kation	266
B.3.5. Tropylyl	267
B.3.6. Tropylyl Kation	268
B.3.7. „Cycloheptatetraen“	269
B.3.8. „Cycloheptatetraen“ Kation	270
Abbildungsverzeichnis	271
Tabellenverzeichnis	289
Literaturverzeichnis	290

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ARAS	atomic resonance absorption spectroscopy
BASEX	Basis Set EXpansion
BBO	Beta-Bariumborat
Bcb	Benzocyclobutan
CARS	kohärente anti-Stokes Raman Spektroskopie (engl. coherent anti-stokes raman spectroscopy)
CCD	charge-coupled device
CHT	Cycloheptatrien
CHT	Cycloheptatrien
DFT	Dichtenfunktional-Theorie
DPI	Dissoziative Photoionisation
FWHM	Halbwertsbreite (engl. Full Width at Half Maximum)
GGA	Gradientennäherung (engl. generalized gradient approximation)
Gl.	Gleichung
HACA	hydrogen abstraction / C ₂ H ₂ addition
HLC	higher level correction
IC	interne Konversion (engl. internal conversion)
IVR	intramolekulare Schwingungsumverteilung (engl. intramolecular vibrational energy redistribution)
Kap.	Kapitel
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat

LDA	lokale Dichtenannäherung (engl. local density approximation)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MCP	Mikrokanalplatte (engl.: microchannel plate)
MPI	Multiphotonenionisation
NMPI	nicht resonante Multiphotonenionisation (engl. Nonresonant MultiPhoton Ionization)
PAC	phenyl addition cyclization
PAK	Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen
pBASEX	polarized BAis Set EXpansion
PEEK	Polyetheretherketon
RCMM	Ring-Contraction/Methylene-Migration
REMPI	resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (engl. Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization)
SFG	sum frequency generation
SHG	second harmonic generation
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
THG	third harmonic generation
TKER	total kinetic energy release
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie (engl. time-of-flight mass spectrometry)
VMI	velocity map imaging
VUV	Vakuum-Ultraviolett

1. Einleitung

Radikale und Carbene bilden wichtige Intermediate für chemische Reaktionen. Diese erfüllen im Gegensatz zu „gewöhnlichen“ organischen Molekülen nicht die Oktettregel und werden auch als offenschalige Moleküle bezeichnet. Zum Verständnis chemischer Reaktionen ist es dementsprechend von großer Relevanz, ein profundes Wissen über solche Intermediate zu generieren, da diese als Modellsysteme für chemische Reaktionsdynamiken geeignet sind.^[1] Darüber hinaus stellen Radikale und Carbene durch ihre energetisch zumeist tief liegenden elektronisch angeregten Zustände eine große Herausforderung für die Theoretische Chemie dar.

Experimentelle Untersuchungen offenschaliger Moleküle unter Standardbedingungen stellen eine Herausforderung dar, da Radikale und Carbene zwar durchaus thermodynamisch stabil sein können,^[2] jedoch in der Regel kinetisch labil sind. Dies ist auf die niedrigen Barrieren von Radikalen für chemische Reaktionen zurückzuführen, aus welchen resultiert, dass nahezu jede Kollision dieser reaktiven Spezies mit anderen Molekülen oder mit sich selbst zu einer chemischen Reaktion und kinetisch stabilen Produkten führt.^[1]

Bereits im Jahr 1900 konnte *Moses Gomberg* mit dem Triphenylmethyl-Radikal ein kinetisch stabiles offenschaliges Molekül erzeugen.^[3] Hierbei wurde das Radikalzentrum sterisch durch die „großen“ Phenylsubstituenten abgeschirmt und so eine Kollision dessen mit anderen Molekülen erschwert. Das Konzept zur Untersuchung reaktiver Moleküle ist demnach, Kollisionen, welche zur Fortreaktion führen, effizient zu verhindern; sei es durch sterische Hinderung am Radikalzentrum oder aber durch Isolation des Radikals oder Carbens. Insbesondere zur Isolation reaktiver Moleküle wurden verschiedene Techniken entwickelt. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Matrix-Isolation,^[4] die Molekularstrahltechnik^[5] sowie spektroskopische Experimente in Flammen^[6] zu nennen. Im Rahmen dieser Arbeit stellt die Molekularstrahltechnik die Methode der Wahl dar.

Reaktive Intermediate nehmen Schlüsselrollen in verschiedensten Bereichen ein. Als Beispiele hierfür sind Polymerisationsreaktionen,^[7] biochemische Prozesse,^[8] das *cracking* von Kohlenwasserstoffen beziehungsweise Rohöl^[9] oder kalte Plasmen^[10] zu nennen. Des Weiteren sind Radikale und Carbene in der Atmosphärenchemie,^[11] der Chemie des interstellaren Raumes^[12-17] sowie für Verbrennungsprozesse^[18-22] von entscheidender Relevanz.

Insbesondere die Erforschung von Verbrennungsprozessen ist von immenser Wichtigkeit. Obwohl ca. 90 % des weltweiten Energieverbrauchs durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe abgedeckt wird, sind diese Verbrennungsprozesse nicht vollständig verstanden.^[22] Ein besonders wichtiger Bereich der Verbrennungsschemie beschäftigt sich mit der Bildung von Rußpartikeln. Rußbildung senkt die Effizienz von Verbrennungsmotoren und erhöht deren Verschleiß. Darüber hinaus besteht der akute Verdacht einer gesundheitsschädlichen Wirkung von Ruß auf den menschlichen Organismus. Kleine Rußpartikel können, ähnlich wie Asbest, in die Lunge gelangen und nachfolgend das Krebsrisiko erhöhen.^[23,24]

Ruß entsteht vor allem bei der Verbrennung treibstoffreicher Flammen durch Agglomeration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Erreicht diese Ansammlung von PAK eine gewisse Größe, kann sie mit dem menschlichen Auge als Ruß wahrgenommen werden. Als wichtigster Schritt der Bildung von PAK gilt die Bildung von Benzol als ersten aromatischen Ring.^[25,26] Hierzu werden in der Literatur zwei verschiedene Mechanismen in Betracht gezogen. Den ersten Mechanismus stellt die Rekombination zweier C₃-Bausteinen dar, bei welchen es sich vorzugsweise um Propargyl-Radikale (C₃H₃) handelt.^[27,28] Als zweiter Mechanismus wird der sogenannte HACA-Mechanismus (*hydrogen abstraction / C₂H₂ addition*) diskutiert.^[29] Selbiger spielt auch eine entscheidende Rolle für das Wachstum von PAK.^[30] Ein weiterer Wachstumsmechanismus ist durch den sogenannten PAC-Mechanismus (*phenyl addition cyclization*) gegeben.^[31] Zusätzlich werden Mechanismen unter Verwendung von Bausteinen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen diskutiert, welche beispielsweise das Methyl-^[32] oder Cyclopentadienyl-Radikal^[33] beinhalten.

Von großem Interesse für das Verständnis von Verbrennungsprozessen und PAK-Wachstum sind darüber hinaus Radikale, welche bereits über ein aromatisches System verfügen, wie beispielsweise das Benzyl- und die Xylyl-Radikale. Bei diesen handelt es sich um die ersten Intermediate bei der Verbrennung des Toluols respektive der Xylole, welche in Ottokraftstoffen als Antiklopfmittel Verwendung finden.^[34,35] In einem ersten Schritt erfolgt die Bildung eines resonanz-stabilisierten Radikals unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms.^[36,37] Resonanz-stabilisierte Radikale zeigen eine geringe Reaktivität gegenüber Sauerstoff und tendieren aufgrund ihrer Langlebigkeit zur Bildung von PAK.^[38-40] Dementsprechend wurden Reaktionen dieser Radikale bereits ausgiebig experimentell und theoretisch untersucht. Beispielsweise beobachteten *Hirsch et al.* die Dimerisierung des Benzyl-Radikals in einem Pyrolysereaktor.^[41] Darüber hinaus wurde vor allem der thermische Zerfall des Benzyls und der Xylyle untersucht.^[37,42-47]

Bei thermischen Zerfallsexperimenten kann die Energie, welche in ein Molekül eingebracht wird, nicht vollständig kontrolliert werden, sodass immer eine Vielzahl verschiedener Energiewerte in den einzelnen Molekülen deponiert wird. Eine Möglichkeit, deutlich präziser Energie in ein Molekül einzubringen, ist durch Photoanregung gegeben. Mit Hilfe dieser kann durch Kontrolle der Wellenlänge der verwendeten Photonen ein wohl

definierter, diskreter Energiebetrag in das zu untersuchende Molekül eingebracht werden. Hierdurch lassen sich Zerfallsreaktionen in der Regel gezielter untersuchen, da mögliche Nebenreaktionen beziehungsweise sukzessive Weiterreaktionen besser kontrolliert werden können. Für die Photodissoziation des Benzyl-Radikals können in der Literatur bereits einzelne Studien gefunden werden,^[48,49] während jene der Xylyl-Radikale bislang unbekannt waren.

Die vorliegende Thesis widmet sich der Photodissoziation der drei Xylyle *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylyl sowie weiteren Experimenten zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals. Der Fokus liegt hierbei auf der Untersuchung von Wasserstofffragmentationen. Nach einer Photoanregung erfolgt die Dissoziation. Diese kann „direkt“ verlaufen, oder aber vor der Dissoziation erfolgen verschiedene nicht-strahlende Prozesse. Die Analyse dieses Dissoziationsmechanismus ist Gegenstand der Photodissoziationsdynamik. Die Analyse und Aufklärung dieser Dynamik könnte eine Grundlage für Modelle der Verbrennungsschemie, beispielsweise zur qualitativen oder quantitativen Vorhersage von Rußbildung, darstellen.

Zur Aufklärung der Dissoziationsdynamik ist es nötig, Informationen über die räumliche Verteilung sowie die Geschwindigkeit der Dissoziationsfragmente zu gewinnen. Ende der 1990er Jahre wurde durch *Eppink* und *Parker* in diesem Zusammenhang das *Velocity-Map-Imaging* (VMI) als komplementäre Technik zur Photofragment-Translationsspektroskopie entwickelt.^[50] Bei diesem wird ein bildgebender Detektor zur Beobachtung der Fragmentverteilungen verwendet. Mit Hilfe der radialen Verteilung können Informationen über die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente gewonnen werden. Eine Betrachtung der polaren Koordinate liefert Kenntnisse über die Winkelverteilung der Fragmente und somit mögliche Vorzugsrichtungen der Dissoziation, was in einigen Fällen bereits zu einer eindeutigen Zuordnung der gebrochenen Bindung führen kann.^[51,52] Im Rahmen dieser Arbeit werden jegliche Photodissoziationsreaktionen mit Hilfe von VMI untersucht.

Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen sollen theoretische Betrachtungen mit Hilfe quantenchemischer Methoden die Interpretation der erhaltenen Daten unterstützen und so dabei helfen, Thesen zu den einzelnen Photodissoziationsdynamiken zu verifizieren, um nachfolgend eine genaue Analyse potentieller Dissoziationspfade zu ermöglichen. Die eingesetzten quantenchemischen Methoden umfassen die Dichtefunktional-Theorie (DFT)^[53] sowie die G4-Kompositmethode^[54,55] zur Bestimmung präziser Energien. Darüber hinaus sollen Betrachtungen mittels RRKM-Theorie, einem statistischen Modell zur Beschreibung unimolekularer Reaktionen,^[56] zum besseren Verständnis der Dissoziationsreaktionen beitragen.

Die nachfolgende Dissertation beginnt in Kapitel 2 mit einer Einführung in die wichtigsten Grundlagen der Gasphasenspektroskopie sowie des *Velocity-Map-Imagings* und der verwendeten theoretischen Methoden. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3 das experimentelle Setup beschrieben. Darüber hinaus werden dem Leser

wichtige Informationen zur Detektion von Wasserstofffragmenten innerhalb eines VMI-Experimentes und der Auswertung der gemessenen Images vermittelt. Die Kapitel 4 & 5 stellen den Hauptteil der Dissertation dar, in welchem die Experimente zu den Xylyl-Radikalen (Kap. 4) und dem Benzyl-Radikal (Kap. 5) sowie die Analyse und Interpretation dieser vorgestellt werden. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung (Kap. 6), in welcher die wichtigsten Erkenntnisse dieser Thesis nochmals resümiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Spektroskopie in der Gasphase

Radikale werden in der Regel als kurzlebig angesehen. Aufgrund ihrer niedrigen Reaktionsbarrieren führt nahezu jeder Stoß mit einem anderen Radikal zur Rekombination. Diese kinetische Instabilität erschwert die Untersuchung von Radikalen in der flüssigen Phase immens.^[1] Dennoch zeigte bereits *Moses Gomberg* im Jahr 1900, dass Radikale thermodynamisch stabil sein können. Hierzu ist es nötig, das Radikalzentrum effizient abzuschirmen. Im Falle des Triphenylmethylradikals führte der Einsatz der großen Phenylsubstituenten zu einer sterischen Abschirmung des Radikalzentrums, sodass ein zu einer Reaktion führender Stoß verhindert wird.^[3] Folglich ist zur Untersuchung von Radikalen eine Isolation dieser von Nöten. Eine weitverbreitete Möglichkeit, diese räumliche Separation der Radikale zu realisieren, bietet die Gasphasenspektroskopie.^[1] Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Untersuchungen unter Einsatz der sogenannten Molekularstrahltechnik zur Gewährleistung isolierter Bedingungen durchgeführt. Informationen zur Molekularstrahltechnik lassen sich Lehrbüchern entnehmen. Dem interessierten Leser sei das Buch *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken* von *W. Demtröder* nahe gelegt.^[57]

2.1.1. Generierung und Isolation reaktiver Spezies

2.1.1.1. Wahl eines geeigneten Vorläufers

Der erste Schritt bei der Untersuchung reaktiver Intermediate ist eine erfolgreiche räumliche Trennung dieser Spezies nach dessen kontrollierter Generierung. Hierbei ist vor allem die Wahl eines geeigneten Vorläufermoleküls von größter Wichtigkeit.

Die gewählten Vorläufermoleküle müssen eine definierte schwächste Bindung aufweisen, welche als Sollbruchstelle fungiert. Ein typisches Beispiel hierfür stellt der Bruch einer Halogen-Kohlenstoff-Bindung zur Bildung eines Radikals dar. So lassen sich beispielsweise Phenyl-Radikale mit Hilfe von Iodbenzol sowohl pyrolytisch als auch photolytisch generieren.^[58] Auch die Abspaltung stabiler Moleküle kann realisiert werden, wenn die Bildung der Fragmente thermodynamisch bevorzugt wird. So wurden beispielsweise unter Abspaltung von Stickstoff,^[59] Chlorwasserstoff^[60] oder Benzol^[61] biradikalische Moleküle und Carbene erzeugt. Handelt es sich beim abgespaltenen Fragment um ein Radikal, so entsteht als Gegenfragment ebenfalls ein Radikal. Einen Archetyp

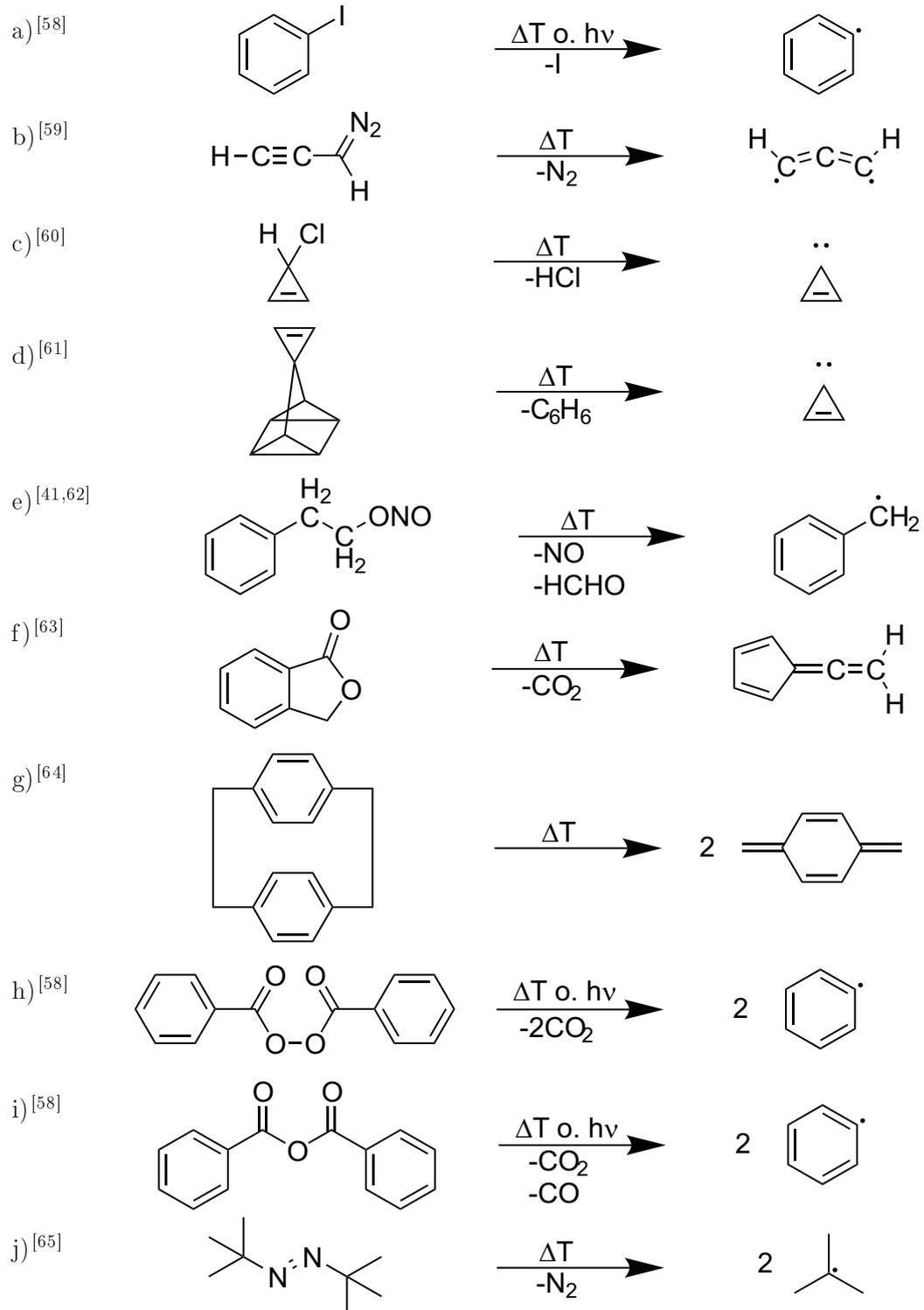


Abbildung 2.1.: Übersicht verschiedener Vorläuferstrategien

hierfür bildet die Fragmentation von Nitriten, bei welcher unter Abspaltung eines Stickstoffmonoxids zunächst ein reaktives Alkoxy-Radikal generiert wird, welches in der Folge unter Abspaltung von Formaldehyd das gewünschte Radikal bilden kann.^[62,66] Einen weiteren geeigneten Mechanismus stellt die Abspaltung von Kohlendioxid^[63] dar.

Darüber hinaus ist mittels Spaltung symmetrischer Dimere eine weitere gute Strategie zur Generierung reaktiver Moleküle gegeben. So wurde beispielsweise das gespannte Ringsystem Paracyclophan zur Erzeugung von *para*-Xylylen eingesetzt.^[64] Symmetrische Peroxycarbonsäureester oder Carbonsäureanhydride^[58] sowie Azoverbindungen^[65] wären weitere Beispiele geeigneter Vorläufermoleküle zur Bildung zweier Radikalfragmente aus der Spaltung eines Vorläufermoleküls. Beispiele zu allen vorgestellten Vorläuferstrategien werden in Abbildung 2.1 zusammengefasst dargestellt.¹

2.1.1.2. Techniken zur Erzeugung reaktiver Spezies

Neben der Wahl eines geeigneten Vorläufermoleküls wird die Generierung der reaktiven Spezies maßgeblich durch die gewählte Erzeugungstechnik beeinflusst. Eine dieser Techniken stellt die **Fluorabstraktion** dar, bei welcher die große Standardbildungsenthalpie einer Fluor-Wasserstoff-Bindung genutzt wird. Fluoratome werden in einem Reaktor erzeugt und abstrahieren in der Folge Wasserstoffatome. Diese Abstraktion ist nicht selektiv und daher nur für Moleküle mit ausschließlich äquivalenten Wasserstoffatomen einsetzbar.^[1] Beispiele für Moleküle, welche durch diese Technik erzeugt wurden, sind die Radikale O_2H ^[67] und NO_3 ,^[68] welche wichtige Radikale der Troposphärenchemie darstellen.

Eine weitere Technik zur Erzeugung reaktiver Moleküle ist durch den Einsatz von **Entladungsquellen** gegeben. Zwei Elektroden werden im Vakuum durch Keramikisolatoren voneinander getrennt. Gelangen Moleküle in den Raum zwischen beiden Elektroden, kommt es zu einem Kurzschluss, welcher die Entladung erzeugt. Diese Entladung ist sehr unselektiv und führt häufig zu starker Fragmentation des Vorläufers und vielen verschiedenen Fragmenten.^[1] Jedoch können so auch thermodynamisch ungünstige Produkte erzeugt werden. Die elektrische Entladung stellt ein Plasma niedriger Temperatur dar. Daher eignet sich diese Technik vor allem zur Untersuchung von Molekülen, welche in der Chemie von Plasmen relevant sind. Durch den Einsatz von Entladungsquellen wurden beispielsweise halogenhaltige Spezies^[69-72] sowie die für die Astrochemie relevanten Polyine^[73-75] untersucht.

Mit Hilfe der **Pyrolysetechnik** können Vorläufermoleküle deutlich selektiver fragmentiert werden. Hierbei bricht die schwächste Bindung durch Einbringung thermischer Energie in das Vorläufermolekül. Anfänglich wurden gasförmige Vorläufer unter effusiven Bedingungen bei niedrigen Drücken durch ein beheiztes Rohr

¹Neben den dargestellten Beispielen sind eine Vielzahl weiterer Strategien zum Design eines Vorläufers zur Erzeugung reaktiver Moleküle möglich. Daher stellen die ausgewählten Beispiele lediglich einen Querschnitt durch dieses Themenfeld dar.

geleitet.^[76,77] Durch die hohe Konzentration der Radikale kam es bei solchen Experimenten häufig zu Nebenreaktionen wie beispielsweise der Rekombination zweier Radikale sowie der Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Die Methode wurde in der Folge durch den Einsatz der sogenannten *flash pyrolysis* verbessert, indem der Druck des Trägergases erhöht und die Technik der Pyrolyse mit der Molekularstrahltechnik verknüpft wurde.^[78] Folge der beschriebenen Bedingungen ist ein schneller Gasfluss, woraus kurze Kontaktzeiten ($< 100 \mu\text{s}$) der Moleküle mit dem Pyrolyserohr resultieren. In der Folge werden dadurch störende Nebenreaktionen minimiert.^[79] Darüber hinaus kann das Pyrolyserohr als chemischer Mikroreaktor betrachtet werden, welcher eine gezielte Untersuchung von Reaktionen bei hohen Temperaturen ermöglicht.^[80] Eine schematische Darstellung einer Pyrolysequelle findet sich in Abbildung 3.4 in Kapitel 3.1.1. Mit Hilfe der *flash pyrolysis* konnte eine Vielzahl reaktiver Moleküle untersucht werden.^[1] Beispielhaft sollen hier Alkyl-Radikale ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$),^[81-85] Radikale mit konjugierten π -Systemen wie beispielsweise das Propargyl- (C_3H_3),^[86] Allyl- (C_3H_5)^[87] oder Benzyl-Radikal (C_7H_7),^[88] aber auch deutlich exotischere Moleküle wie das Vinyl-Radikal (C_2H_3),^[89] Benz-in (C_6H_4),^[90,91] Diaziron,^[92] C_3H_2 -Carbene,^[60,61,93] das Chlorphenyl-Carben^[94] oder Difluormethylen-Carben (CF_2)^[95] genannt werden. Es wird ersichtlich, dass die Pyrolysetechnik zur Generierung vieler reaktiver Spezies einsetzbar ist, jedoch erhalten die Fragmente, je nach Höhe der eingesetzten Pyrolysetemperatur, zusätzliche innere Energie in Form von Schwingungs- und Rotationsenergie, welche in der Regel nur teilweise durch die Überschallmolekularstrahlexpansion abgeführt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, reaktive Spezies mit einem hohen Maß an Selektivität zu erzeugen, stellt die Technik der **Photolyse** dar. Bei dieser wird das Vorläufermolekül durch ein geeignetes Photon in einen dissoziativen Zustand angeregt, aus welchem dann die Fragmentierung in das gewünschte reaktive Molekül sowie passende Gegenfragmente erfolgt. In der Regel kommen in einem solchen Experiment entweder ArF-Excimerlaser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) oder die vierte Harmonische ($\lambda = 266 \text{ nm}$) eines Nd:YAG-Festkörperlasers zum Einsatz.^[96] Geeignete Vorläufer mit passender Lage eines repulsiven Zustandes besitzen häufig ein Halogenatom (zumeist Iod, seltener Brom). Neben der hohen Selektivität bietet die Möglichkeit der einfachen Kopplung mit einem gepulsten Überschallmolekularstrahl einen großen Vorteil. Hierzu wird der Photolyselaser wenige Millimeter hinter das Pulsventil fokussiert.^[1] Die eingestrahlte Photonenenergie liegt zumeist über der zum Bindungsbruch notwendigen Energie. Daher erhalten die Fragmente durch die Photodissoziation (vgl. Kap. 2.1.2) eine erhebliche zusätzliche kinetische und interne Energie, welche in einem Überschallmolekularstrahl jedoch effizient abgeführt werden kann. Folglich bietet die Kombination aus Photolyse und Überschallmolekularstrahl die Möglichkeit, exzellent gekühlte, reaktive Moleküle zu erzeugen. Photolytisch erzeugte Radikale weisen demnach eine deutlich geringere interne Energie als pyrolytisch erzeugte Radikale auf,^[96] jedoch ist die

Konversionseffizienz gegenüber der Pyrolysetechnik deutlich vermindert. Eines der ersten Photolyseexperimente erzeugte Methylen (CH_2) aus Keten bei 337 nm.^[97]

2.1.1.3. Isolationstechniken

Nachdem mit der Erzeugung eines reaktiven Moleküls das erste Hindernis auf dem Weg zu einem erfolgreichen Experiment überwunden wurde, liegt im Anschluss zunächst die wichtigste Aufgabe darin, dieses reaktive Molekül „am Leben zu erhalten“. Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei den zu untersuchenden reaktiven Molekülen im Allgemeinen um reaktive Intermediate, welche thermodynamisch zwar stabil sind, aber eine hohe kinetische Instabilität aufweisen. Folglich zerfallen diese Spezies nicht spontan, reagieren jedoch bei Stoß mit einem anderen Molekül weiter. Ein Beispiel hierfür wäre die Rekombination zweier Radikale. Um eine Unterdrückung weiterer Reaktionen zu gewährleisten, müssen die reaktiven Moleküle isoliert werden.

Das älteste Verfahren, diese Isolation zu bewerkstelligen, bildet die sog. Matrix-Isolations-Technik. Hierbei werden gebildete Radikale oder andere reaktive Moleküle in einer festen Inertgas-Matrix aus Argon, Xenon, Neon oder Stickstoff isoliert von einander „eingefroren“.^[4] Die Technik bietet jedoch keine Möglichkeit, massenselektive Untersuchungen neutraler Moleküle durchzuführen. Darüber hinaus resultiert aus den Wechselwirkungen des Moleküls mit der Inertgas-Matrix ein Verlust der Rotationsauflösung sowie eine Verschiebung von Absorptionsbanden.^[98] Der Einsatz von Helium-Nanotröpfchen bietet ebenfalls eine Möglichkeit, reaktive Moleküle isoliert zu untersuchen. Jedoch ist zur Erzeugung ein großer technischer Aufwand von Nöten.^[99–102]

Die Experimente dieser Arbeit wurden mit Hilfe der Überschallmolekularstrahltechnik durchgeführt.^[103] Vorläufermoleküle werden hierbei in einem inerten Trägergas verdünnt und adiabatisch in ein Hochvakuum expandiert. Hierbei wird zwischen einem kontinuierlichen Molekularstrahl, bei dem die Expansion über ein kleines Loch erfolgt, und dem gepulsten Molekularstrahl, bei welchem ein gepulstes Magnetventil zum Einsatz kommt, unterschieden. Bei der Expansion werden die Moleküle auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Nach pyrolytischer oder photolytischer Erzeugung der reaktiven Moleküle wandeln diese ihre innere Energie in gerichtete Translationsenergie um. Dies führt zu einer Abkühlung, sodass nur wenige rovibronische Zustände der Moleküle besetzt bleiben. *Jens Giegerich* konnte im Rahmen seiner Masterarbeit bei Verwendung des vorliegenden experimentellen Setups durch Experimente an Phenol eine Rotationstemperatur von 10 ± 2 K bestimmen.^[104] Bei Einsatz der Pyrolysetechnik fällt diese Kühlung jedoch deutlich geringer aus. Beispielsweise wurde für das Allyl-Radikal eine Rotationstemperatur von ca. 150 K in einem gepulsten Molekularstrahl bestimmt.^[105] Zusätzlich zur Rotationskühlung verschmälert die gerichtete Translationsbewegung die Dopplerverbreiterung, woraus ebenfalls schmalere Banden resultieren. Durch die Verdünnung der reaktiven Moleküle im Molekularstrahl werden Rekombinationsreaktionen effizient unterdrückt.

An den Rändern des Gaspulses kann es zu einem sog. *barrel shock* kommen. Durch Überexpansion des Gaspulses entstehen Schockwellen, welche für eine Erwärmung des Gaspulses an dessen Rändern sorgen.^[103] In der Folge wird dieser „warme“ Teil des Gaspulses mit Hilfe eines *skimmers* vom „kalten“ Kern abgetrennt. Bei dem *skimmer* handelt es sich um einen Kegelmantel aus Nickel, welcher an der Front ein ca. 2mm großes Loch aufweist. Bei korrekter Ausrichtung der Molekularstrahlquelle kann folglich nur der mittlere, „kälteste“ Teil des Gaspulses die Hauptkammer erreichen. Ein weiterer positiver Effekt des *skimmers* stellt die Diskriminierung von Translationskomponenten (thermische Bewegung) senkrecht zur Molekularstrahlachse dar. Dieser Effekt wird auch als geometrische Kühlung bezeichnet.^[57] Für VMI-Experimente ist diese Kühlung von immenser Wichtigkeit, da der Translationsvektor der zu untersuchenden Moleküle möglichst gering gehalten werden muss.^[106,107] Das Funktionsprinzip des *skimmers* wird in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt.

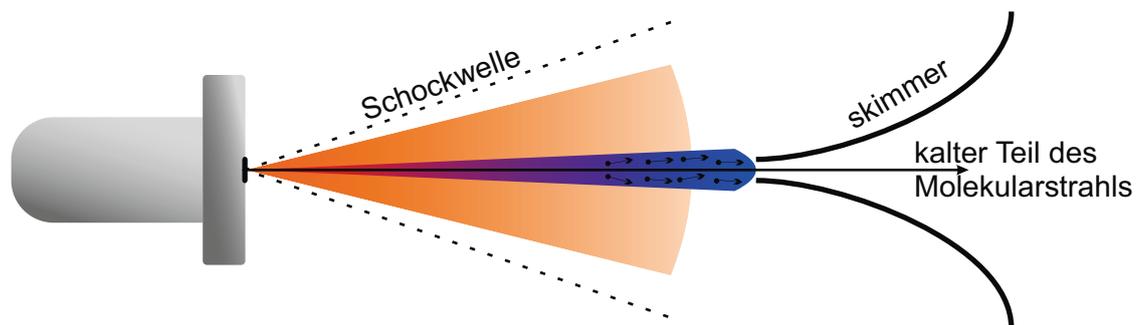


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Funktionsweise von Molekularstrahl und *skimmer*: Nach Expansion des Gaspulses ins Vakuum durch das Pulsventil (grau) wird der Rand des Gaspulses durch Überexpansion erwärmt (orange). Der kälteste, mittlere Teil des Strahls (blau) wird mit Hilfe des *skimmers* selektiert. Darüber hinaus werden Moleküle mit Translationskomponenten senkrecht zur Molekularstrahlachse zusätzlich diskriminiert. Dies verstärkt die gleichmäßige Ausrichtung der Translationsvektoren nochmals. Abbildung nach^[108].

2.1.2. Photodissoziation

Die Absorption eines Photons führt zu einer rovibronischen Anregung eines Moleküls. Hierbei wird im Gegensatz zur thermischen Anregung von Molekülen eine definierte Energie in das Molekül eingebracht. Dies hat die Bildung eines mikrokanonischen Ensembles zur Folge. Ist die aufgenommene Energie größer als die Bindungsenergie der schwächsten Bindung innerhalb des Moleküls, so kann es zu einem Bindungsbruch und somit zur Photodissoziation kommen.^[109] Die Untersuchung eines solchen Bindungsbruchs ist Gegenstand der Photodissoziationsdynamik.^[110] Zunächst ist es wichtig, die Photodissoziation energetisch zu betrachten:

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

$E_{h\nu}$ entspricht der Energie der absorbierten Photonen, E_{int} der inneren Energie des Moleküls AB bzw. der Fragmente A und B , $E_{trans}(AB)$ der Translationsenergie des Moleküls AB , $D_0(A-B)$ der Dissoziationsenergie des Moleküls AB und $TKER$ (engl. *total kinetic energy release*) der gesamten in der Dissoziation frei werdenden kinetischen Energie, welche auf die Fragmente A und B verteilt wird. Die interne Energie E_{int} setzt sich darüber hinaus aus der Rotationsenergie E_{rot} und der Schwingungsenergie E_{vib} sowie der elektronischen Energie E_{el} zusammen.

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

Betrachtet man nun die einzelnen Beiträge, so lässt sich Gl. 2.1.1 vereinfacht darstellen. Aus dem Einsatz der Molekularstrahltechnik resultiert eine Kühlung der inneren Energie des Moleküls AB . Darüber hinaus wird durch die gerichtete Bewegung der Moleküle die Translationsenergie dieser senkrecht zur Molekularstrahlachse² $E_{trans(x/z)}$ minimiert. Der Einsatz eines *skimmers* (vgl. Kap. 2.1.1.3) führt zu einer zusätzlichen Minimierung. Die Translationsenergie entlang der Molekularstrahlachse $E_{trans(y)}$ ist schmal.^[57] Es ergibt sich in guter Näherung:

$$E_{h\nu} = D_0(A-B) + E_{trans}(A) + E_{trans}(B) + TKER \quad (2.1.3)$$

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten zum Wasserstoffverlust eines Moleküls AH handelt es sich bei dem Fragment B um ein Wasserstoffatom, welches keine interne Energie besitzen kann. In der Folge vereinfacht sich Gl. 2.1.3 zu:

$$E_{h\nu} = D_0(A-H) + E_{trans}(A) + TKER \quad (2.1.4)$$

²Die Molekularstrahlachse wird in der Folge als y-Achse definiert.

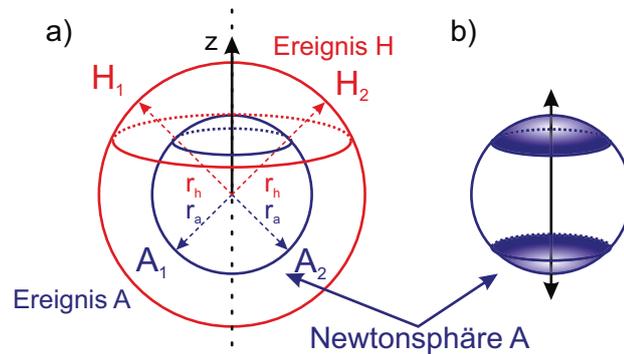


Abbildung 2.3.: Es werden die Newtonsphären zweier Fragmente (A & H) für zwei Dissoziationsereignisse dargestellt (a). Für das Fragment A wird zusätzlich die Kugeloberfläche, welche sich aus der Addition vieler Einzelereignisse ergibt, gezeigt (b). Abbildung nach^[111].

Die Energie des Photons $E_{h\nu}$, welches die Photodissoziation induziert, ist bekannt. Bei bekannter Dissoziationsenergie $D_0(A - H)$ ist es in der Folge aufgrund der Energieerhaltung möglich, durch Messung der $TKER$ die interne Energie des Molekülfragments A zu bestimmen. $TKER$ teilt sich hierbei zwischen den Fragmenten A und H auf. Infolge der Impulserhaltung erhält das leichtere Fragment H den Großteil der $TKER$ als Translationsenergie.^[111] Der Anteil der Translationsenergie der Fragmente A und H an der $TKER$ lässt sich wie folgt bestimmen:

$$E_{trans}(A) = TKER \cdot \frac{m_H}{m_{AH}} \quad E_{trans}(H) = TKER \cdot \frac{m_A}{m_{AH}} \quad (2.1.5)$$

Betrachtet man nun beispielhaft den photoinduzierten Wasserstoffverlust von Cycloheptatrien (CHT, $m_{AH} = 92$),^[108] so erhält man für die Molekülfragmentmassen $m_A:m_H$ ein Verhältnis von 91:1. Folglich erhält nach Gl. 2.1.5 das entstehende Wasserstoffatom ca. 99% ($\frac{91}{92}$) der $TKER$.

Fragmente mit derselben Translationsenergie breiten sich hierbei auf einer Kugeloberfläche im Geschwindigkeitsraum gleichmäßig in alle Raumrichtungen aus. Eine solche Kugeloberfläche wird als Newtonsphäre bezeichnet. Voraussetzung zur Ausbildung dieser ist, dass alle Fragmente denselben Ursprung aufweisen und die kinetische Energie des Moleküls vor der Dissoziation, also die Anfangsgeschwindigkeit, null ist. Die Entstehung einer Newtonsphäre wird schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. In

der Folge wird von jedem Rotations- und Vibrationsniveau eine eigene Newtonsphäre aufgespannt.

Neben der Verteilung der *TKER* wird in Experimenten zur Photodissoziationsdynamik auch die Geschwindigkeit einer Photodissoziation untersucht. Hierzu wird das Fragmentionsignal in Abhängigkeit von der Zeitdifferenz zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser gemessen.^[112] Zusätzlich ist eine Analyse der beteiligten Potentialkurven innerhalb eines Dissoziationsprozesses von Interesse. Diese können beispielsweise mit Hilfe quantenchemischer Methoden bestimmt werden. Darüber hinaus ist es mit Hilfe experimenteller Techniken, wie beispielsweise das Velocity-Map-Imaging (VMI), möglich, Rückschlüsse auf die beteiligten Potentialkurven zu ziehen.

Photodissoziationsreaktionen können in zwei verschiedene Gruppen unterteilt werden. Es sind sowohl direkte als auch indirekte Photodissoziationsmechanismen möglich. Eine Überblick hierzu gibt Abbildung 2.4.

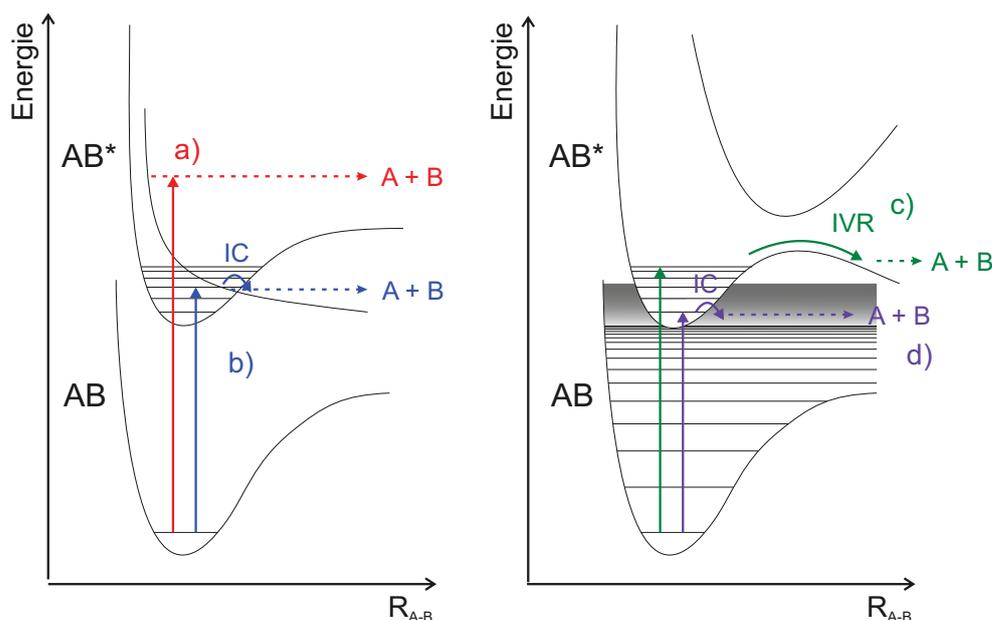


Abbildung 2.4.: Mögliche Photodissoziationsmechanismen zum Zerfall eines Moleküls AB: Im diabatischen Bild (links) werden eine direkte Photodissoziation [rot, (a)] sowie eine elektronisch angeregte Prädisssoziation [blau, (b)] gezeigt. Im adiabatischen Bild (rechts) werden eine schwingungsangeregte Prädisssoziation [grün, (c)] und eine Dissoziation aus dem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand [violett, (d)] dargestellt. Abbildung nach^[113].

Direkte Photodissoziation

Wird ein Molekül durch Absorption eines Photons in einen nicht-bindenden Zustand angeregt, so zerfällt dieses Molekül in einer direkten Photodissoziation (vgl. Abb. 2.4 a). Die Dissoziation verläuft in diesem Fall in der Regel im Femtosekundenbereich.^[114] Spektroskopisch resultieren hieraus zumeist breite, unstrukturierte Absorptionsbanden. Ein typisches Beispiel für eine direkte Photodissoziation ist der Zerfall von Wasser nach Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand bei 195 nm.^[115]

Indirekte Photodissoziation

Im Gegensatz zu einer direkten Photodissoziation erfolgt die Anregung des Moleküls bei einer indirekten Photodissoziation nicht in einen nicht-bindenden sondern zunächst in einen bindenden Zustand. Daher ist eine indirekte Photodissoziation in der Regel deutlich langsamer als eine direkte Photodissoziation. Es kann hierbei unterschieden werden zwischen der Herzberg-Typ I Prädissoziation (elektronische Prädissoziation, vgl. Abb. 2.4 b), der Herzberg-Typ II Prädissoziation (schwingungsangeregte Prädissoziation, vgl. Abb. 2.4 c) und der Dissoziation nach Relaxation in den Grundzustand (vgl. Abb. 2.4 d).^[116]

Bei einer Herzberg-Typ I Prädissoziation wird ein Elektron zunächst in einen bindenden Zustand angehoben. Durch eine interne Konversion (engl. *internal conversion*, IC) ist es möglich, in einen repulsiven Zustand zu gelangen, aus welchem das Molekül im Anschluss dissoziiert.^[116] Diese IC erfolgt im diabatischen Bild (vgl. Abb. 2.4 links) durch eine konische Durchschneidung.^[113] Die Dissoziationsrate wird hierbei maßgeblich durch die Kopplung zwischen dem bindenden und dem nicht-bindenden Zustand bestimmt. Ein typisches Beispiel für eine elektronisch angeregte Prädissoziation bildet der Zerfall von elektronisch angeregtem H₂S.^[116]

Liegt eine vermiedene Kreuzung zwischen einem bindenden und einem nicht-bindenden Zustand im adiabatischen Bild vor, so entsteht ein metastabiler Zustand, in welchen das Molekül AB angeregt werden kann. Folglich muss, bevor es zu einer Dissoziation kommen kann, eine Energiebarriere überwunden werden. Die hierzu benötigte Energie kann aus einer intramolekularen Schwingungsumverteilung (engl. *intramolecular vibrational energy redistribution*, IVR) erhalten werden (vgl. Abb. 2.4 c). Darüber hinaus kann ein Tunnelprozess durch die Energiebarriere zur Dissoziation führen. Eine solche Dissoziation wird als schwingungsangeregte oder Herzberg-Typ II Prädissoziation bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation hängt bei dieser Prädissoziation von der Effizienz des IVR oder der Tunnelrate ab.^[114] Beispielhaft für eine Herzberg-Typ II Prädissoziation sei die Photodissoziation von CH₃ONO aus dem S₁-Zustand genannt.^[116]

Die vierte und letzte Möglichkeit zur Photodissoziation bietet die Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand (vgl. Abb. 2.4 d) und wird auch als statistische Dissoziation bezeichnet.^[1] Sie stellt einen wichtigen Mechanismus innerhalb der Photochemie dar.

Das Molekül relaxiert nach Anregung in einen (häufig niedrig liegenden) elektronisch angeregten Zustand³ mittels IC in den elektronischen Grundzustand, welcher in der Folge hoch vibrations- und rotationsangeregt ist.^[114,117] Aufgrund der hohen Zustandsdichte in einem hoch angeregten rovibronischen Niveau kann nun eine effiziente intramolekulare Schwingungsumverteilung stattfinden. Hierbei kann Energie in die für den Bindungsbruch passende Mode fließen. Reicht die Energie zur Überwindung der Reaktionsbarriere, so kommt es zu einer Dissoziation.^[116] Die Energie dieser Mode wird in Translationsenergie der Dissoziationsfragmente umgewandelt.

Alle indirekten Photodissoziationen können statistische Photodissoziationen darstellen, wobei die Zeit, welche zur Dissoziation benötigt wird, größer als die Rotationsperiode des Moleküls ist. Die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente lässt sich dann mit Hilfe einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben.^[116] Experimentell ist es möglich, direkte und indirekte Photodissoziationen aufgrund ihrer Translationsenergieverteilung der Fragmente sowie der räumlichen Verteilung der Dissoziationsfragmente zu unterscheiden.

2.1.2.1. Winkelverteilung

Die Newtonsphären einer Dissoziation können sich sowohl homogen als auch inhomogen im Raum ausbreiten. Eine homogene Newtonsphäre führt in der Folge zu einer isotropen Winkelverteilung. Diese ist zumeist bei indirekten Photodissoziationsprozessen zu beobachten, bei welchen die Dissoziation in der Regel langsamer als die Rotationsperiode des Moleküls ist, sodass jegliche Winkelinformationen statistisch „verloren gehen“. Bei einer direkten Photodissoziation gilt dies nicht, da die Dissoziation normalerweise schneller als die Rotation der Moleküle verläuft. Dadurch ergeben sich inhomogene Newtonsphären, welche anisotrope Winkelverteilungen zur Folge haben. Mit Hilfe der Winkelverteilung ist es dementsprechend möglich, Aussagen über die Art und Geschwindigkeit zu treffen und Rückschlüsse auf die an der Dissoziation beteiligten Zustände sind möglich.^[111]

Verwendet man linear polarisiertes Laserlicht, so korrelieren der elektrische Feldvektor des Lichtes \vec{E} und das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_T$ der Absorption miteinander, da eine effiziente Anregung nur dann erfolgt, wenn \vec{E} und $\vec{\mu}_T$ parallel zueinander stehen. \vec{E} gibt folglich eine Ausrichtung von $\vec{\mu}_T$ bzw. eine Art Startpunkt vor. Zusätzlich korreliert $\vec{\mu}_T$ mit dem Rückstoßvektor \vec{k} der Bindungsachse r der brechenden Bindung.^[111] Unter Annahme einer langsamen (indirekten) Dissoziation geht diese, am Startpunkt bestehende, Kohärenz zwischen \vec{E} und \vec{k} durch die (statistische) Rotation der Moleküle verloren. Es ergibt sich eine homogene Newtonsphäre und somit eine isotrope Winkelverteilung. Erfolgt der Bindungsbruch jedoch schneller als eine Rotationsperiode des Moleküls, so bleibt die Kohärenz zwischen \vec{E} und \vec{k} bestehen. Dies ist in der Regel bei direkten Photodissoziationen der Fall, sodass für diese eine

³Radikale besitzen häufig niedrig liegende elektronisch angeregte Zustände.

inhomogene Newtonsphäre und somit eine anisotrope Winkelverteilung erwartet werden. Insofern ist es mit Hilfe der anisotropen Winkelverteilung möglich, Informationen über die relative Ausrichtung von $\vec{\mu}_T$ und \vec{k} zueinander zu erhalten. Mit Hilfe der Standard-Rückstoß-Anisotropieverteilungsfunktion (engl. *standard recoil anisotropy function*) kann diese Kohärenz quantifiziert werden.^[111,116,118]

$$I(\theta) = N \cdot [1 + \beta P_2(\cos(\theta))] \quad (2.1.6)$$

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (2.1.7)$$

$I(\theta)$ bezeichnet die Abhängigkeit der Signalintensität vom Winkel θ zwischen dem Übergangsdipolmoment der Absorption $\vec{\mu}_T$ bzw. dem elektrischen Feldvektor \vec{E} und dem Rückstoßvektor der Dissoziation \vec{k} . N ist eine Normalisierungskonstante, welche für einen Einphotonenprozess den Wert $\frac{1}{4\pi}$ annimmt, $P_2(\cos(\theta))$ das Legendre-Polynom zweiter Ordnung P_2 in Abhängigkeit von $\cos(\theta)$ und β der Anisotropieparameter. Der Anisotropieparameter β stellt in diesem Zusammenhang die Messgröße der Anisotropie dar. Es gilt:

$$-1 \leq \beta \leq +2$$

Ein Wert von $\beta = -1$ ergibt sich, wenn \vec{k} senkrecht auf $\vec{\mu}_T$ steht (vgl. Abb. 2.5 a). Stehen beide Vektoren parallel zueinander, so ergibt sich $\beta = +2$ (vgl. Abb. 2.5 b). Für die isotrope Winkelverteilung einer langsamen indirekten Photodissoziation ergibt sich ein Wert von $\beta = 0$. Es ist jedoch auch möglich, dass eine schnelle, direkte Photodissoziation ein isotropes Bild mit $\beta = 0$ aufweist. Dies ist dann der Fall, wenn \vec{k} und $\vec{\mu}_T$ im magischen Winkel ($\theta = 54.7^\circ$) zueinander stehen (vgl. Abb. 2.5 c). Hier gilt $P_2(\cos(\theta)) = 0$. Abbildung 2.5 zeigt mögliche Ausrichtungen von \vec{k} und $\vec{\mu}_T$ mit entsprechendem Anisotropieparameter β sowie entsprechende Newtonsphären.

Nimmt β Werte zwischen +2 und 0 bzw. 0 und -1 an, so kann dies ein Hinweis auf einen Dissoziationsprozess sein, an welchem Zustände unterschiedlicher Symmetrie beteiligt sind. Beispiele hierfür wären *state-mixing* oder *curve crossing*. β ergibt sich dann als Linearkombination mehrerer unterschiedlicher Verteilungen.^[111] Jedoch muss bei solchen Werten für β nicht zwangswise *state-mixing* oder *curve crossing* vorliegen. Bei größeren Molekülen ist eine beliebige Orientierung zwischen \vec{k} und $\vec{\mu}_T$ möglich, sodass sich Werte $+2 > \beta > 0$ und $-1 < \beta < 0$ ergeben können.

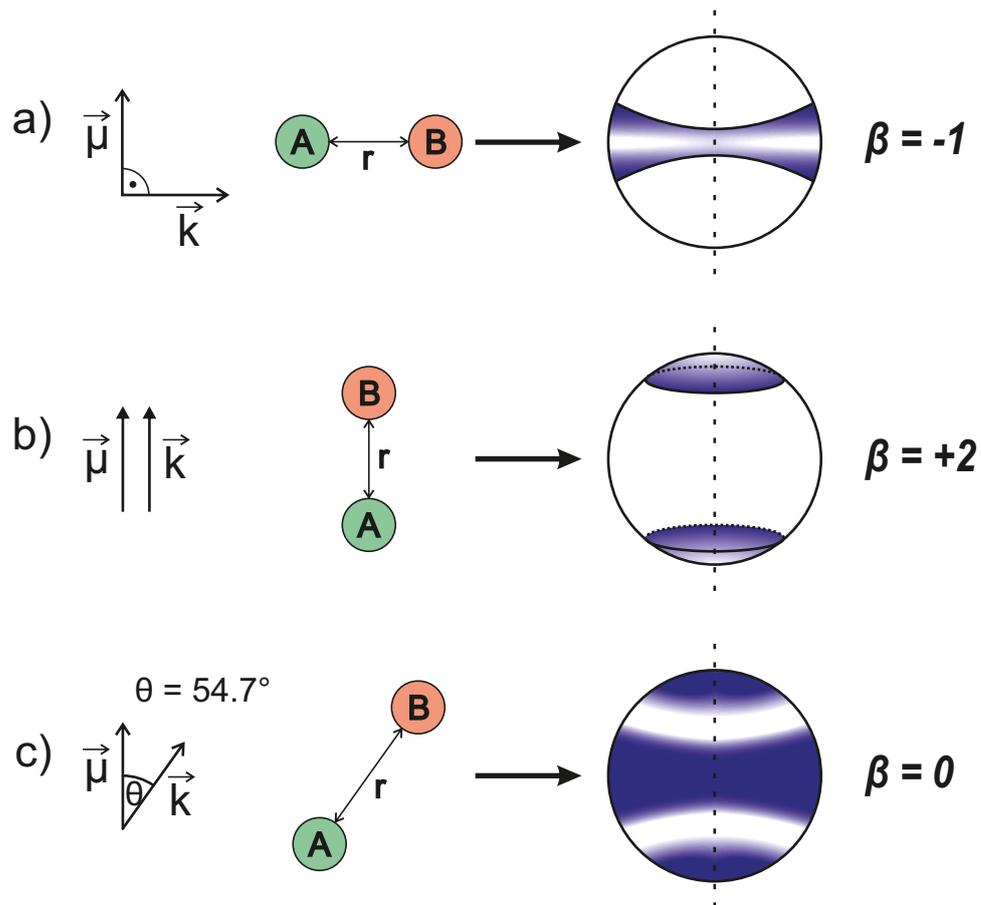


Abbildung 2.5.: Abhängigkeit des Anisotropieparameters β vom Winkel θ zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_T$ und dem Rückstoßvektor \vec{k} des Bindungsbruches. Zusätzlich werden entsprechende Newtonsphären skizziert.

2.1.2.2. Translationsenergieverteilung

Neben der räumlichen Verteilung der Dissoziationsfragmente ist auch deren Translationsenergieverteilung von besonderem Interesse. Diese ist in einem VMI-Experiment über die radiale Verteilung der Dissoziationsfragmente zugänglich. Wichtige Kenngrößen einer Translationsenergieverteilung stellen folgende Parameter dar:

$P^{max}(E_T)$	Maximum der Energieverteilung $P(E_T)$
E_T^{max}	maximal mögliche kinetische Energie, welche sich aus der Differenz der Photonenenergie $E_{h\nu}$ und der Dissoziationsenergie D_0 errechnet (vgl. Gl. 2.1.3/2.1.4) und auch als Überschussenergie bezeichnet wird
$\langle E_T \rangle$	Energieerwartungswert der Verteilung $P(E_T)$

$P^{max}(E_T)$ entspricht dem wahrscheinlichsten Translationsenergiewert für ein einzelnes Dissoziationsfragment. Der Erwartungswert $\langle E_T \rangle$ gibt jenen Energiewert E_T an, welcher die Fläche unter der Verteilung $P(E_T)$ halbiert. Dies kann als der durchschnittliche Translationsenergiewert der Dissoziationsfragmente interpretiert werden. Aus experimentellen Daten kann $\langle E_T \rangle$ wie folgt bestimmt werden:

$$\langle E_T \rangle = \frac{\int_0^{E_T^{max}} E_T P(E_T) dE}{\int_0^{E_T^{max}} P(E_T) dE} \quad (2.1.8)$$

Wurde $P(E_T)$ bereits korrekt normiert, so gilt $\int_0^{E_T^{max}} P(E_T) dE = 1$. Hierdurch vereinfacht sich Gl. 2.1.8 zu:

$$\langle E_T \rangle = \int_0^{E_T^{max}} E_T P(E_T) dE \quad (2.1.9)$$

Neben $\langle E_T \rangle$ stellt auch $\langle f_T \rangle$ eine gebräuchliche Kenngröße dar. Zur Errechnung von $\langle f_T \rangle$ werden $\langle E_T \rangle$ und E_T^{max} in Relation gesetzt. $\langle f_T \rangle$ gibt folglich den Anteil der Translationsenergie der Dissoziationsfragmente an der gesamten Überschussenergie an:

$$\langle f_T \rangle = \frac{\langle E_T \rangle}{E_T^{max}} \quad (2.1.10)$$

$\langle f_T \rangle$ stellt hierbei die bessere Kenngröße dar. Wird ein Molekül beispielsweise bei mehreren unterschiedlichen Anregungswellenlängen untersucht, so können die relativen $\langle f_T \rangle$ -Werte deutlich besser miteinander verglichen werden als die absoluten $\langle E_T \rangle$ -Werte. Auch der Vergleich mit anderen Molekülen wird so erleichtert. Daher wird zumeist $\langle f_T \rangle$ als Diskussionsgrundlage verwendet. Zur Veranschaulichung aller

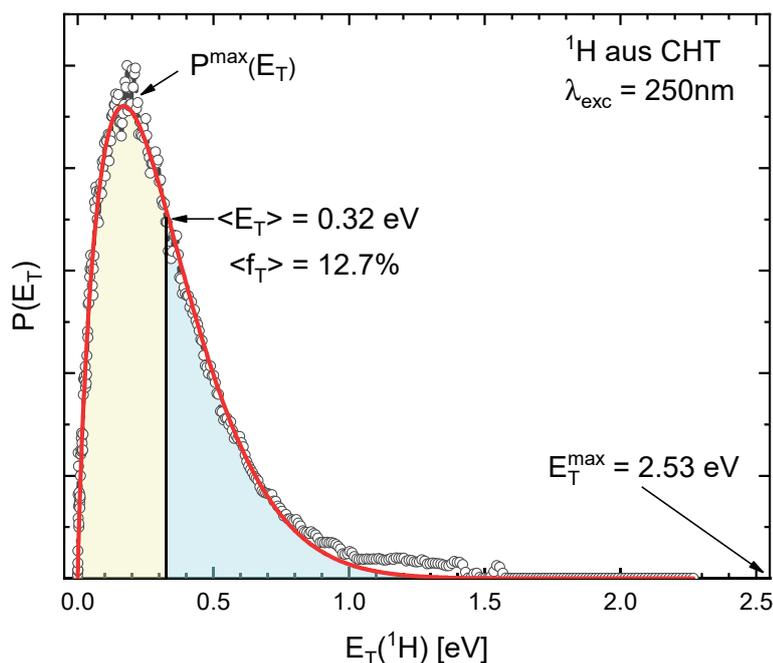


Abbildung 2.6.: Translationsenergieverteilung von Wasserstofffragmenten aus der Photodissoziation von CHT bei 250nm: Gezeigt werden die Kenngrößen $P^{max}(E_T)$, E_T^{max} , $\langle E_T \rangle$ und $\langle f_T \rangle$. Die eingezeichnete Fitkurve wurde mit Gl. 2.1.12 erstellt.

Kennwerte ist in Abbildung 2.6 eine Translationsenergieverteilung von Wasserstoffatomen gezeigt, welche aus der Photodissoziation von Cycloheptatrien (CHT)⁴ stammen.

Bei einer direkten Photodissoziation fließt aufgrund der hohen Dissoziationsratenkonstante ein Großteil der Überschussenergie in die Translation der Fragmente. Hieraus resultieren oftmals schmale, „Peak“-artige Verteilungen, welche mit Hilfe einer Gaußkurve angefitet werden können. Im Gegensatz hierzu fließt bei langsamen, indirekten Dissoziationsreaktionen nur ein Bruchteil der Überschussenergie in die Translation der Fragmente, wobei die restliche Energie als interne Energie (Schwingungs- und Rotationsenergie) in den Fragmentmolekülen verbleibt (vgl. Gl. 2.1.3). In der Literatur werden typischerweise bei statistischen Photodissoziationen für Kohlenwasserstoffradikale^[65,66,86,112] Werte von $\langle f_T \rangle \approx 0.2$ und für aromatische Moleküle^[63,119,120] Werte von $\langle f_T \rangle \approx 0.1$ gefunden. Unter Annahme des adiabatischen Kanal-Modells können Translationsenergieverteilungen $P(E_T)$ statistischer Dissoziationsprozesse oft mit folgender Gleichung beschrieben werden:^[121]

$$P(E_T) = C E_T^n \rho_{rovib}(E_T^{max} - E_T) \quad (2.1.11)$$

⁴Die Photodissoziation von CHT ist literaturbekannt^[104,108] und wird als Kalibrier-/Justage-Experiment verwendet (siehe Kap. 3.1.2).

Hierbei ist C ein Normalisierungsparameter, ρ_{rovib} die rovibronische Zustandsdichte des Produktmoleküls, E_T^{max} die maximal mögliche Translationsenergie (Überschussenergie) und n ein Fit-Parameter. Bei großen Überschussenergien kann die rovibronische Zustandsdichte ρ_{rovib} durch die vibronische Zustandsdichte ρ_{vib} angenähert werden, da der Rotationsanteil an der Zustandsdichte aufgrund der Drehimpulserhaltung vernachlässigbar klein wird. Verteilungen, die mit Gl. 2.1.11 mit $0 < n < 3$ angefitet werden können, gelten innerhalb des statistischen adiabatischen Modells von *Quack* als statistisch.^[86,121] Darüber hinaus entspricht ein Fitparameter von $n = 0.5$ einer ideal statistischen Priorverteilung, bei welcher die gesamte im Molekül befindliche Energie gleichmäßig über alle Freiheitsgrade verteilt wird.^[122] Eine Abweichung von $n = 0.5$ kann dann darauf hinweisen, dass die Annahme der vollständigen statistischen Verteilung der Energie nicht gegeben ist oder aber auf die Existenz einer Rückbarriere hinweisen, deren Energie in der Dissoziation in Translationsenergie umgewandelt wird.^[123]

In der Literatur lässt sich eine weitere, rein empirische Möglichkeit finden, die Energieverteilungen statistischer Dissoziationen anzufitten:^[86,124–126]

$$P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b \quad (2.1.12)$$

mit den Fitparametern a und b sowie

$$f_T = \frac{E_T}{E_T^{max}} \quad (2.1.13)$$

Der Vorteil dieser Fit-Funktion gegenüber Gl. 2.1.11 besteht vor allem in ihrer Flexibilität. So können Photodissoziationen, die von den Annahmen des statistischen adiabatischen Kanalmodells zu stark abweichen, möglicherweise nicht mehr mit Gl. 2.1.11 gefittet werden, während jedoch Gl. 2.1.12 weiterhin zur Auswertung der Verteilungen anwendbar bleibt.

2.1.3. Photoionisation

Die Detektion der Photodissoziationsfragmente erfolgt innerhalb der durchgeführten Experimente mittels Photoionisation. Ausgehend von einem neutralen Molekül AB wird unter Absorption von einem oder mehreren Photonen das Molekülion AB^+ und ein Photoelektron e^- gebildet.



Abbildung 2.7 zeigt mögliche Photoionisationsreaktionen. Verwendet man zur Ionisation lediglich ein einzelnes Photon, so spricht man von einer Einphotonenionisation (vgl. Abb. 2.7 rot). Je nach Ionisationsschwelle des Moleküls AB benötigt man hierzu in der Regel Vakuum-Ultraviolette Strahlung (VUV), welche im Allgemeinen bei der Verwendung von Farbstofflasern normalerweise nicht einfach zugänglich

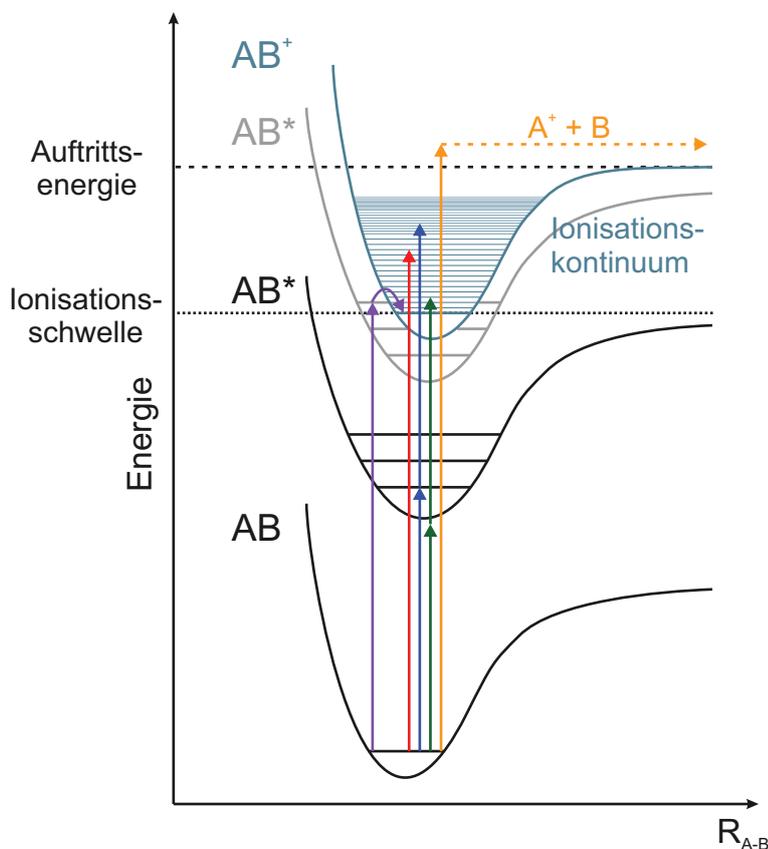


Abbildung 2.7.: Mögliche Photoionisationsprozesse: Gezeigt werden eine Einphotonen-Ionisation (rot), eine resonante Multiphotonenionisation (REMPI, blau), eine nicht-resonante Multiphotonenionisation (NMPI, grün), eine Ionisation durch Autoionisation aus einem Rydberg-Zustand (violett) und eine dissoziative Photoionisation (orange).

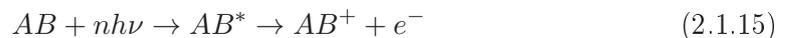
ist.⁵ Offenschalige Moleküle wie Radikale weisen im Allgemeinen eine niedrigere Ionisierungsenergie als geschlossenschalige Moleküle auf.^[1]

Insofern ist es möglich, anstelle einer Einphotonenionisation eine Multiphotonenionisation (MPI) zu nutzen. Hierbei wird ein Molekül durch ein oder mehrere Photonen zunächst in einen angeregten Zustand angehoben und im Anschluss mittels eines oder mehrerer weiterer Photonen aus diesem ionisiert. Die Anregung kann sowohl über ein reales rovibronisches Niveau eines elektronisch angeregten Zustandes AB^* (vgl. Abb. 2.7 blau) als auch über einen virtuellen Zustand (vgl. Abb. 2.7 grün) verlaufen. Durch eine resonante Anregung werden jedoch größere Signalintensitäten erreicht, da aufgrund des höheren Übergangsdipolmomentes eine

⁵Eine Möglichkeit zur Erzeugung von VUV-Licht mit Farbstofflasersystemen wird in Kap. 3.2 erläutert.

größere Übergangswahrscheinlichkeit gegeben ist.^[57,110] In der Folge spricht man daher von einer resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (engl. *Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization*, REMPI). Die Multiphotonenionisation über ein virtuelles Niveau wird als nicht-resonante Multiphotonenionisation (engl. *Nonresonant MultiPhoton Ionization*, NMPI) bezeichnet. Der REMPI-Prozess bietet darüber hinaus noch den Vorteil der Quantenzustandsselektivität. Zum erfolgreichen Einsatz der REMPI-Technik ist es nötig, die genaue Lage der elektronisch angeregten Zustände eines Zielmoleküls zu kennen. Aufschluss bzw. Informationen zur ungefähren Lage dieser können mittels quantenchemischer Untersuchungen erhalten werden (siehe Kap. 2.3.1.1). Die Lebensdauer eines angeregten Zustandes hat ebenso einen Einfluss auf die Durchführbarkeit eines REMPI. Insofern verläuft die Ionisation über langlebige angeregte Zustände effizienter als über kurzlebige Zustände. Zum einen zeigen langlebige Zustände schmale Absorptionsbanden, während kurzlebige breite Banden aufweisen. Darüber hinaus muss der Zustand langlebig genug im Vergleich zur zeitlichen Auflösung der eingesetzten Laser sein, damit eine effiziente Ionisation aus diesem Zustand durch weitere Photonenabsorption ermöglicht wird. Zur Beschreibung eines REMPI-Prozesses wird die Notation $[x+y]$ -REMPI verwendet. x bezeichnet die Anzahl der Photonen, welche zum Erreichen des Zwischenzustandes nötig sind, während y die Anzahl der im Anschluss zur Ionisation verwendeten Photonen beschreibt. Handelt es sich bei den Photonen x und y um Photonen gleicher Energie, so spricht man von einem Einfarben-REMPI. Für ein Zweifarben-REMPI-Experiment wird die Notation $[x+y']$ verwendet. Das ' bedeutet in diesem Zusammenhang, dass es sich um Photonen unterschiedlicher Energie handelt.⁶

Einen besonderen Fall der Photoionisation bildet die elektronisch-, schwingungs- oder rotationsangeregte Autoionisation,^[127,128] bei welcher ein Molekül zunächst in einen Rydbergzustand AB^* (vgl. Abb. 2.7 grau) oberhalb der Ionisationsschwelle angeregt wird. Im Anschluss kann ein strahlungsloser Übergang in das Ionisationskontinuum erfolgen (vgl. Abb. 2.7 violett). Das Molekülion AB^+ wird unter Abspaltung eines Photoelektrons e^- gebildet:



Überschreitet die Energie der zur Photoionisation des Moleküls AB absorbierten Photonen die Ionisationsenergie $IE(AB)$ deutlich, so kann es zusätzlich zur Ionisation zu einer Dissoziation kommen. Es entstehen das ionisierte Fragment A^+ , ein neutrales Fragment B sowie ein Photoelektron e^- . Dieser Prozess wird als dissoziative Photoionisation (DPI) bezeichnet (vgl. Abb. 2.7 orange):



⁶Beispiel: $[1+1]$ -REMPI mit zwei Photonen gleicher Energie; $[2+1']$ -REMPI mit drei Photonen, von welchen die ersten beiden Photonen dieselbe Energie aufweisen, das dritte jedoch eine abweichende.

Eine wichtige Kenngröße stellt in diesen Zusammenhang die Auftrittsenergie $AE(AB \rightarrow A^+ + B)$ dar:

$$AE(AB \rightarrow A^+ + B) = IE(AB) + D_0(A - B^+) \quad (2.1.17)$$

DPI tritt vor allem bei Einphotonenionisationen mit VUV-Photonen auf. So entstandene Molekülfragmente können möglicherweise Einfluss auf durchzuführende VMI-Experimente haben und die Translationsenergieverteilungen der zu untersuchenden Fragmente verfälschen. Daher ist es nötig, das Signal auf eine mögliche Herkunft aus DPI-Prozessen zu überprüfen und wenn nötig, diese effizient zu unterdrücken.⁷

2.1.4. Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS)

Die Flugzeit-Massenspektrometrie (engl. *time-of-flight mass spectrometry*, TOF-MS) bildet eine einfache Möglichkeit, ionisierte Moleküle zu detektieren. Wie der Name bereits ausdrückt, handelt es sich um eine massenselektive Detektionsmethode, welche darauf basiert, dass Ionen unterschiedlicher Masse verschieden stark durch ein äußeres elektrisches Feld beschleunigt werden und so für eine definierte Flugstrecke eine unterschiedliche Flugzeit aufweisen.^[57] Die Fluggeschwindigkeit der Moleküle und das angelegte elektrische Abzugsfeld stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{1}{2}mv^2 = zeU \quad (2.1.18)$$

m bezeichnet die Masse des Ions, v dessen Fluggeschwindigkeit nach Verlassen der Beschleunigungsregion, z die Wertigkeit des Ions, e die Elementarladung und U die angelegte Spannung des Abzugfeldes. Die Flugzeit t des Molekülions hängt in der Folge von der Relation aus Fluggeschwindigkeit v und der Driftstrecke D ab:^[57]

$$t = \frac{D}{v} \quad (2.1.19)$$

Die Driftstrecke D bezeichnet die Strecke zwischen Ionisations- und Detektionsort. Durch Kombination von Gl. 2.1.18 und Gl. 2.1.19 erhält man einen Zusammenhang zwischen der Masse m des Molekülions und dessen Flugzeit t :

$$m = \frac{2zeUt^2}{D^2} \quad (2.1.20)$$

Die TOF-MS-Spektren wurden mit Hilfe einer Zwei-Punkt-Kalibrierung bekannter Massen ausgewertet. Als Kalibrier-Molekül wurde in der Regel Aceton ($m/z = 58$) verwendet, aus welchem zusätzlich Acetyl ($m/z = 43$) pyrolytisch generiert wurde. Eine alternative Möglichkeit zur Kalibrierung bietet das Molekül Brombenzol über sein

⁷Bei Mehrphotonenabsorptionen kann diese Unterdrückung beispielsweise durch ein Herabsetzen der Laserpulsenergie erreicht werden (entspricht effektiv einer Reduktion der Anzahl der zur Verfügung stehenden Photonen).

natürliches Isotopenmuster ($m/z = 156$ und $m/z = 158$ im Verhältnis 1:1). Eine Zweipunktkalibrierung ist nötig, da der genaue Zeitnullpunkt der Ionisation nicht bekannt ist und darüber hinaus Effekte wie Feldinhomogenitäten durch diese kompensiert werden. Die Aufnahme und Auswertung der TOF-MS-Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *TOF Tool* von *Michael Schneider*.^[129]

Die TOF-MS-Experimente wurden unter VMI-Bedingungen (vgl. Kap. 3.1.2) durchgeführt. Eine deutlich verbesserte Massenauflösung bieten die sog. *Wiley-McLaren* Bedingungen. Hierbei werden Ionen gleichen Masse/Ladungs-Verhältnisses unabhängig von ihrem Ionisationsort zeitgleich auf dem Detektor abgebildet, was zu einem Verlust der räumlichen Auflösung des Experimentes führen würde.^[130] In den VMI-Experimenten sollen jedoch die Ionen gleichen Geschwindigkeitsvektors unabhängig ihres Ionisationsortes auf denselben Ort des Detektors abgebildet werden. Auch unter VMI-Bedingungen ist eine ausreichende Massenauflösung von $\Delta m \leq 1$ gegeben, sodass auf *Wiley-McLaren*-Bedingungen für die Massenspektren verzichtet werden kann.

2.2. Velocity-Map Imaging von Photodissoziationsreaktionen

2.2.1. Historie

Ein erstes Experiment zur Untersuchung der räumlichen Verteilung von Photodissoziationsfragmenten wurde 1967 von *J. Solomon* durchgeführt.^[131] Brom- bzw. Iod-Dimere wurden photolytisch zu elementarem Brom/Iod gespalten. Als Detektor wurde eine hemisphärische Kugel aus Tellur verwendet. Bei Kontakt ätzen die Brom-/Iodatome die Oberfläche der Tellur-Hemisphäre an, sodass die räumliche Verteilung der Brom-/Iodfragmente untersucht werden konnte. Neben Brom und Iod konnten mittels dieser Technik auch aliphatische Carbonylverbindungen untersucht werden.^[132] Die Geschwindigkeitsverteilungen der Fragmente wurde auf diese Weise jedoch nicht erhalten.

Die erste Technik zur Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung von Photodissoziationsfragmenten kam mit der Photofragment-Translationsspektroskopie um 1969 auf.^[133,134] In einem ersten Experiment wurde die unimolekulare Photodissoziation von Cl_2 untersucht. Dieses wurde photolytisch bei 347.1 nm gespalten und die Geschwindigkeit der Fragmente mit einem Massenspektrometer gemessen.^[106] Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß, was keine zustandsselektive Ionisation ermöglicht.^[111] Durch Einsatz eines polarisierten Photolyselasers und Rotation des Detektors bzw. der Molekularstrahlquelle konnte jedoch bereits eine räumliche Auflösung der Fragmente erhalten werden.^[135,136] Den logischen nächsten Schritt bildete die zustandsselektive Ionisation der Dissoziationsfragmente. Dies wurde Ende der 1960er durch die neu entwickelten durchstimmbaren Farbstofflaser möglich.^[106] Diese ermöglichten in der Folge eine Vielzahl neuer spektroskopischer Methoden zur zustandsselektiven Untersuchung von Molekülen. Beispiele hierfür wären die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF),^[137,138] die kohärente anti-Stokes Raman Spektroskopie (CARS)^[139] sowie die resonante Multiphotonenionisation (REMPI)^[140,141] und das sog. *Rydberg-Tagging*.^[142-145]

Das erste Ion-Imaging Experiment zur Photodissoziationsdynamik von Methyljodid wurde 1987 von *Chandler* und *Houston* durchgeführt. Methyljodid CH_3I wurde durch Photolyse bei 266 nm in Methyl (CH_3) und Iod (I) gespalten.^[146] Das Iod-Fragment kann sowohl im elektronischen Grundzustand I ($^2\text{P}_{3/2}$) als auch im ersten elektronisch angeregten Zustand I^* ($^2\text{P}_{1/2}$) entstehen.^[147] Die entstandenen Methylfragmente wurden über einen [2+1]-REMPI-Prozess bei ca. 330 nm ionisiert und zu einem *micro-channel plate* (MCP) Detektor hin beschleunigt.^[148] Ein resonanter Übergang und somit die Resonanzverstärkung erfolgt nur, wenn sich das Methylfragment im Schwingungsgrundzustand befindet. Die auf dem Detektor auftreffenden Ionen lösten ein Leuchtsignal auf einem hinter dem Detektor liegenden Phosphorschirm aus. Diese wurde mit Hilfe eines Polaroid-Films mit vier Minuten Belichtungszeit beobachtet. Die

für das Imaging nötige Massenselektivität entstand in diesem Experiment durch die selektive Ionisation der Methyl-Fragmente. Da der elektronische Grundzustand $^2P_{3/2}$ des Iod energetisch um 0.943 eV günstiger ist als der angeregte $^2P_{1/2}$ -Zustand,^[149] erhalten Methylfragmente, deren Gegenfragment ein Iod im $^2P_{3/2}$ -Zustand darstellt, eine in etwa 1.7-fache kinetische Energie im Vergleich zu Fragmenten mit Gegenfragment im $^2P_{1/2}$ -Zustand.^[147] Hierdurch konnten beide Dissoziationspfade beobachtet werden. Es zeigte sich, dass vorwiegend Iod mit angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand gebildet wurde. Darüber hinaus offenbarte die räumlichen Verteilung der Methylfragmente, dass die elektronische Anregung des Methyljodids parallel zur Kernbindungsachse $\text{CH}_3 - \text{I}$ erfolgt.^[106,146] Durch das gleichzeitige Messen der räumlichen Fragmentverteilung sowie der inneren und kinetischen Energie einzelner Dissoziationsprodukte wurde erstmals ein detaillierter Einblick in den vorliegenden Dissoziationsmechanismus und die beteiligten Potentialkurven mit den zugehörigen elektronischen Zuständen erhalten.^[106,111,150]

Mit der Entwicklung der Imaging Technik konnten durch technische und konzeptionelle Weiterentwicklungen eine Vielzahl verschiedener Anwendungsgebiete für diese geschaffen werden.^[106,107] Die zunächst „geringe“ Energieauflösung der Experimente konnte diese durch verschiedenste Modifikationen verbessert werden.^[111]

Eine wichtige Weiterentwicklung der Imaging-Technik wurde durch den Austausch des Polaroidfilms durch eine *charge coupled device* (CCD) Kamera realisiert. Diese ermöglicht im Gegensatz zu einem Polaroid-Film ein Mitteln der auftretenden Signale.^[111] Die wohl wichtigste Modifikation erfolgte durch *Eppink* und *Parker* 1997 mit der Erweiterung des experimentellen Aufbaus zum *Velocity-Map-Imaging* (VMI).^[50] *Chandler* und *Houston* nutzten zwei Gitterelektroden zur Beschleunigung der Ionen. Im VMI-Experiment von *Eppink* und *Parker* wurden diese durch drei Elektroden mit offener Geometrie ersetzt. Durch diese offene Geometrie wird ein Verschwimmen der Ionensignale auf dem Detektor (sog. *blurring*), welches durch die Gitterelektroden entsteht, verhindert.^[107,151] Darüber hinaus haben Elektroden offener Geometrie eine höhere Durchlässigkeit für Ionen, woraus eine Signalvergrößerung resultiert.^[106] Der bedeutendste Unterschied zum Ion-Imaging besteht jedoch in der Eigenschaft, dass Ionen mit einem identischen Translationsvektor unabhängig ihres Ionisationsortes auf den selben Ort des Detektors abgebildet werden. Dies wird auch als VMI-Bedingungen bezeichnet. Ionisationsvolumina weisen selbst bei größter Fokussierung eine endliche Größe (meist mehrere Millimeter) auf. Die Ortsunabhängigkeit verhindert jedoch, dass das aufgenommene Bild durch die Volumina verzerrt wird. Gleichzeitig resultiert daraus die Möglichkeit, größere Ionisationsvolumina zu verwenden. Dies führt zu einer geringeren Ionendichte, wodurch eine Verzerrung des Bildes durch Raumladungseffekte verhindert wird.^[106,107] Mit Raumladungseffekten wird die gegenseitige repulsive Coulombwechselwirkung gleichgeladener Teilchen bezeichnet. In der Folge tragen alle Ionen und deren unterschiedliche Newtonsphären zum Signal bei. Die Newtonsphären können als überlagert betrachtet werden, da diese sich nicht mehr gegenseitig beeinflussen und so nicht ineinander verwischen.^[106]

In Folge dessen verbreitete sich die VMI-Technik aufgrund der Möglichkeit, einen vollständigen „Schnappschuss“ einer chemischen Reaktion zu erhalten, schnell und beeinflusste das Verständnis chemischer Reaktionsabläufe stark.^[151] Neben der Aufklärung von Photodissoziationsdynamiken wird die VMI-Technik auch in anderen Bereichen, beispielsweise in bimolekularen Kollisionsexperimenten, verwendet.^[111] Darüber hinaus wurde die VMI-Technik seit ihrer Entwicklung um neue Messmethoden erweitert, modifiziert und weiterentwickelt. Ein Beispiel hierfür stellt das *3D-Imaging* dar, bei welchem der Detektor mit einer Delay-Line verknüpft wird. Dies ermöglicht eine zeitgleiche Detektion der Trajektorien der ionisierten Fragmente sowie deren Flugzeit. Dies schafft im Prinzip die Voraussetzungen für eine direkte Aufnahme der gesamten dreidimensionalen Dissoziationsproduktverteilungen.^[107] Ein Vorteil dieser Technik besteht darin, dass eine Rekonstruktion der ursprünglichen Newtonsphären (vgl. Kap. 2.2.3) überflüssig wird, was die Notwendigkeit einer zylindersymmetrischen Produktverteilung zur Rekonstruktion obsolet macht.^[107,152,153] Die Technik ist jedoch nur für kleine Signale anwendbar. Eine weitere Möglichkeit, eine Newtonsphäre direkt messen zu können, stellen die sog. *slicing*-Methoden dar (vgl. Kap. 2.2.2). Diese Methoden basieren auf dem Gedanken, eine bzw. die mittlere „Scheibe“ der Newtonsphäre auszuschneiden und zu detektieren.^[106]

Seit wenigen Jahren findet die Imaging-Technik in sog. *Doppelimaging-Koinzidenz*-Experimenten an Synchrotronen ihre Anwendung.^[154–156] Bei dieser Technik werden ein Photoion und ein Photoelektron in Koinzidenz gemessen. Eines der ersten Experimente, welches mit Hilfe dieser Technik durchgeführt wurde, beschäftigte sich beispielsweise mit der Photoionisation von Methylbromid.^[157]

Eine der aktuellsten Weiterentwicklungen stellt ein weiterentwickelter Kamertyp dar, welcher mit einem PImMs-Sensor (*Pixel Imaging Mass Spectrometry*) ausgestattet ist, bei welchem es sich um einen ultraschnellen Sensor handelt, welcher aufgrund seiner Zeitauflösung von 25 ns in der Lage ist, pro Ereignis bis zu vier Images unterschiedlicher Fragmente aufzunehmen.^[158] Insofern wird die gleichzeitige Untersuchung simultaner Dissoziationskanäle durch Einsatz des PImMs-Sensors ermöglicht.

2.2.2. Funktionsprinzip

Die VMI-Technik hat sich aufgrund ihres Facettenreichtums und der Möglichkeit einer quantenselektiven, gleichzeitigen Bestimmung von Winkel- und Translationsverteilungen in den Jahren als vielseitige Methode durchgesetzt. Daher soll im nachfolgenden Abschnitt das Funktionsprinzip der VMI-Technik erläutert werden. Eine schematische Darstellung hierzu findet sich in Abbildung 2.8.

Durch den Einsatz eines gepulsten schmalbandigen Lasers erfolgt eine Anregung im zu untersuchenden Molekül. Diese Anregung erfolgt zu einem definierten Zeitpunkt in einem definierten Volumen. Ist die Photonenenergie ausreichend hoch, sodass die Reaktionsbarriere zur Fragmentation überwunden werden kann, kommt es zu einer

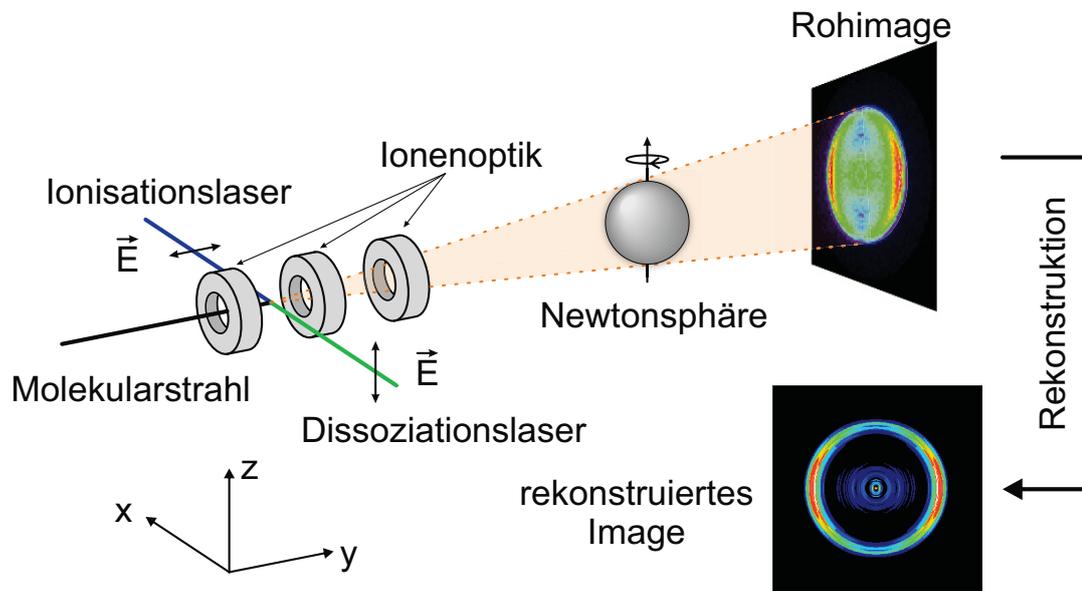


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines VMI-Experimentes: Der Dissoziationslaser initiiert eine Photodissoziation. Die gebildeten Fragmente spannen eine dreidimensionale Verteilung (Newtonssphäre) auf. Mittels Ionisation durch einen zweiten Laser (Ionisationslaser) wird diese Newtonssphäre durch die Ionenoptik auf einen ortsauffösenden Detektor zweidimensional projiziert und ein Rohimage erhalten. Aus diesem kann mittels mathematischer Methoden das ursprüngliche Image rekonstruiert werden. Hierbei handelt es sich um einen Schnitt durch die Mitte der Newtonssphäre. Abbildung nach^[159].

Photodissoziation. Die Dissoziationsfragmente erhalten einen Teil der überschüssigen Energie als kinetische Energie (vgl. Kap. 2.1.2). In der Folge breiten sich die Fragmente auf Newtonssphären im Raum aus. Eine Newtonssphäre kann als Kugeloberfläche im Geschwindigkeitsraum verstanden werden, welche durch Fragmente gleicher kinetischer Energie aufgespannt wird. Im Anschluss an die Dissoziation erfolgt in zeitlich kurzem Abstand die Ionisation der Fragmente durch einen zweiten (Ionisations-)Laser. Erzeugte Ionen werden mit Hilfe der Ionenoptik zu einem MCP-Detektor beschleunigt. Die Ionenoptik besteht in einem klassischen VMI-Experiment aus drei offenen Elektroden, welche in Flugrichtung des Molekularstrahls als *Repeller*, *Extraktor* und *Ground* bezeichnet werden.^[50] Eine Polarisationsumkehr an der Ionenoptik ermöglicht darüber hinaus auch die Messung von Photoelektronen anstelle der kationischen Fragmente. Trifft ein Ion auf den MCP-Detektor, werden aus diesem Elektronen ausgelöst. Eine angelegte positive Spannung beschleunigt diese Elektronen auf einen dotierten Phosphorschirm, wodurch dieser aufleuchtet. Das Leuchtsignal entsteht hierbei an exakt derselben Stelle, an welcher ein Ion auf den MCP-Detektor aufgetroffen ist.

Fragmente ohne Translationskomponente senkrecht zur Molekularstrahlrichtung ($v_{x,z} = 0 \frac{m}{s}$) treffen den Detektor im Bildmittelpunkt. Je größer $v_{x,z}$ ist, desto weiter vom Bildmittelpunkt trifft ein Ion auf. Ionen gleicher Geschwindigkeit weisen denselben Abstand vom Bildmittelpunkt auf, sodass sich für jede Geschwindigkeit ein Kreissignal mit einem definierten Radius ausbildet. Eine CCD-Kamera nimmt schlussendlich dieses Leuchtsignal über mehrere tausende Dissoziationsereignisse auf. Das erhaltene Image entspricht dann einer zweidimensionalen Projektion der dreidimensionalen Newtonsphäre.

Die Energieauflösung des erhaltenen Images hängt von einer Vielzahl Faktoren ab.^[160] Eine Limitierung resultiert beispielsweise aus der internen Energie $E_{int}(AB)$ des Moleküls AB vor dem eigentlichen Dissoziationsereignis. Diese Energie kann durch geeignete Methoden wie die Überschallmolekularstrahltechnik minimiert werden (vgl. Kap. 2.1.1.3).^[161] Dennoch bleiben in der Regel trotz effizienter Kühlung einige Rotationsniveaus des Moleküls AB besetzt.⁸ Für jedes einzelne dieser Rotationsniveaus spannt sich eine eigene Newtonsphäre auf. Die Aufspaltung dieser Newtonsphären kann jedoch meistens nicht aufgelöst werden.

Zudem wird die Auflösung auch durch die verwendete Apparatur beschränkt. So verringern inhomogene Abzugsfelder innerhalb der Ionenoptik die Auflösung in großem Maße. Die bereits in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Raumladungseffekte führen zu *blurring* und vermindern so die Auflösung des Experimentes. Je leichter ein Fragment ist, desto stärker kommt dieser negative Effekt zum Tragen. So sind besonders Wasserstoffatome empfindlich gegenüber Raumladungseffekten.^[106] Durch ein Herabsetzen der Intensität des Dissoziationslasers (dies stellt de facto eine Reduktion der Anzahl entstehender Dissoziationsfragmente dar) lassen sich Raumladungseffekte vermeiden. Darüber hinaus wird die Wahrscheinlichkeit von unerwünschten Mehrphotonenprozessen verringert.

Der Detektor verfügt ebenso nur über ein begrenztes Auflösungsvermögen. Jedes von einem Ion erzeugte Lichtsignal erstreckt sich über ein ca. 3 x 3 Pixel großes Feld. Darüber hinaus können Signale verschwimmen, wenn sie zeitgleich in räumlicher Nähe den Detektor treffen. Dies führt zu einem sogenannten Plateau-Effekt, welcher die Auflösung minimiert. Diese Mischung von Signalen lässt sich mittels des sogenannten *centroiding* minimieren. Hierbei handelt es sich um einen Echtzeit-Algorithmus, welcher die Mitte des Signals (*center-of-gravity*) erkennt und das Signal ausschließlich dem entsprechenden Pixel zurechnet. Der Pixel erhält die Signalintensität eins, während umliegende Pixel eine Signalintensität von null erhalten. Dies führt zu einer drastischen Erhöhung des Auflösungsvermögens.^[111,160] Da der *centroiding*-Algorithmus in Echtzeit umgesetzt werden muss, dürfen nur wenige Signale detektiert werden. Hierfür muss die Anzahl der Ionen pro Dissoziationsereignis drastisch reduziert werden, woraus ein starker Anstieg der Akkumulationszeit pro aufzunehmenden Image resultiert. Darüber hinaus kann der

⁸Bei Einsatz der Pyrolysetechnik muss mit einer erhöhten Besetzung von Rotationsniveaus gerechnet werden.

centroiding-Algorithmus nur bei einem ausreichend guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis verwendet werden. Dieses kann durch Einsatz eines sogenannten *thresholding* verbessert werden. Hierbei werden die Signale innerhalb eines Einzelimages mit einem Schwellenwert verglichen. Werte unterhalb der Schwelle werden auf null gesetzt, was eine Reduktion des Dunkelrauschens zur Folge hat. Auch *thresholding* muss in Echtzeit erfolgen. Innerhalb der durchgeführten Experimente waren die Bedingungen zur Anwendung des *centroiding*-Algorithmus nicht gegeben, sodass hierauf verzichtet werden musste.⁹

Zum Erhalt der gewünschten Messgrößen (Translationsenergie- und Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente) innerhalb eines klassischen VMI-Experiments muss die ursprüngliche dreidimensionale Newtonsphäre aus der aufgenommenen zweidimensionalen Projektion rekonstruiert werden. Durch die verwendeten mathematischen Methoden (vgl. Kap. 2.2.3) wird die maximal mögliche Auflösung ebenfalls herabgesetzt. Dies kann durch rekonstruktionsfreie Messtechniken verhindert werden. Bei allen weit verbreiteten Rekonstruktionsmethoden wird die ursprüngliche Newtonsphäre zunächst rekonstruiert. Im nächsten Schritt erfolgt ein Schnitt durch die Mitte der Sphäre, aus welchem die zweidimensionale Geschwindigkeitskarte der Photodissoziation erhalten wird. Die Basis einer rekonstruktionsfreien VMI-Technik bildet daher die Idee, lediglich diese zentrale „Scheibe“ der Newtonsphäre zu detektieren. Diese, als *slicing* benannten, Techniken basieren auf vier möglichen Ansätzen:^[106]

- **doppler slicing:** Die Einstellung des schmalbandigen Ionisationslasers erfolgt so, dass lediglich Moleküle, welche einen Translationsvektor von null in Propagationsrichtung aufweisen, ionisiert werden. Diese Technik findet insbesondere in Experimenten zur Streuung an gekreuzten Molekularstrahlen (*crossed beam scattering*) Anwendung.^[163]
- **optical slicing:** Durch eine große zeitliche Verzögerung zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser kann die Newtonsphäre sich soweit ausbreiten, dass im Anschluss mittels eines über eine Zylinderlinse vertikal gestreckten strichförmigen Lasers nur der zentrale Bereich der Newtonsphäre ionisiert wird.^[164]
- **DC slicing:** Zusätzliche Elektroden innerhalb der Ionenoptik sorgen für eine zeitliche Streckung der Ionenwolke. Hieraus resultiert, dass Ionen gleicher Masse über einen längeren Zeitraum auf dem Detektor auftreffen. Wird der Detektor dann mittels eines *gatings* ($\tau < 20$ ns) gepulst betrieben, kann *slicing* erreicht werden.^[165,166]

⁹Das verwendete Akquisitionsprogramm von Jens Giegerich hat sowohl eine *thresholding* als auch eine *centroiding*-Funktion implementiert.^[162]

- **delayed pulsed-field extraction slicing:** Die Newtonsphäre breitet sich zunächst unter feldfreien Bedingungen aus. Nach 200–800 ns wird das elektrische Feld der Ionenoptik angeschaltet und die Ionen zum Detektor beschleunigt. Ähnlich dem *DC slicing* wird die Ionenwolke zeitlich gestreckt, wodurch der Zeitraum, in welchem Moleküle gleicher Masse auf den Detektor treffen, verlängert wird und schlussendlich durch *gating* des Detektors ein *slicing* ermöglicht wird.^[167,168]

2.2.3. Rekonstruktionsmethoden

Durch ein klassisches VMI-Experiment wird die zweidimensionale Projektion einer dreidimensionalen Newtonsphäre erhalten. Mittels dieser Projektion ist es bereits möglich, qualitative Aussagen über die Isotropie bzw. Anisotropie der ursprünglichen Newtonsphäre zu treffen. Quantitative Aussagen über die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente sind jedoch nicht möglich, da es hierfür der ursprünglichen Newtonsphäre bedarf. Insofern muss diese ursprüngliche dreidimensionale Newtonsphäre mittels mathematischer Verfahren aus der erhaltenen zweidimensionalen Projektion rekonstruiert werden. Es existieren im Wesentlichen drei verschiedene Ansätze:

Inversionsmethoden forward convolution maximum entropy

Bei Verwendung einer Inversionsmethode wird mit Hilfe des erhaltenen Images die ursprüngliche Newtonsphäre errechnet. Um eine eindeutige Rekonstruktion zu gewährleisten, ist hierfür eine zylindersymmetrische Achse parallel zur Bildebene von Nöten. Diese Voraussetzung lässt sich experimentell durch eine Polarisierung des Dissoziationslasers parallel zur Detektorebene leicht erzwingen.^[111]

Die sogenannte *forward convolution* Methode wählt einen vollständig gegensätzlichen Ansatz. Bei dieser wird die zweidimensionale Projektion ausgehend von einer initialen Geschwindigkeitsverteilung simuliert und mit dem experimentell ermittelten Image verglichen.^[111] Nachfolgend erfolgt eine iterative Optimierung der Geschwindigkeitsverteilung bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Image und Simulation erreicht wird. Im Gegensatz zur Inversionsmethode muss hierfür keine Zylindersymmetrie vorliegen, jedoch hängt eine erfolgreiche Anwendung stark mit der Qualität der initialen Geschwindigkeitsverteilung zusammen. Daher kann eine schnelle Rekonstruktion nur erreicht werden, wenn die initiale Geschwindigkeitsverteilung gut abgeschätzt wurde. Andernfalls erfolgt die Rekonstruktion über *forward convolution* sehr langsam.^[106,169] Die gängigsten Algorithmen zur Durchführung der *forward convolution* Methodik sind die *Rückprojektion* und das sogenannte *onion peeling*. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Rekonstruktion mittels *forward convolution* durchgeführt wurden, wird auf eine genauere Beschreibung der Methodik verzichtet. Es sei jedoch auf entsprechende Literatur verwiesen.^[111,170]

Den dritten und jüngsten Ansatz bildet die *maximum entropy* Methode.^[159] Ähnlich der *forward convolution* Methodik wird iterativ eine Geschwindigkeitsverteilung,

deren Abeltransformation den experimentellen Daten entspricht, ermittelt. Die Optimierung erfolgt durch Maximierung der bayesianischen Wahrscheinlichkeitsfunktion. Im Gegensatz zur Inversionsmethodik werden die Daten hierdurch nicht geglättet.^[159] Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *maximum entropy* Methode nicht verwendet. Eine ausführliche Betrachtung der *maximum entropy* Methode sowie ein Vergleich mit der Inversionsmethodik anhand experimenteller Daten wurde von *Jens Giegerich* durchgeführt. Daher sei an dieser Stelle auf dessen Dissertation verwiesen.^[171]

Da alle Rekonstruktionen innerhalb dieser Arbeit mit der Inversionsmethodik durchgeführt wurden, sollen nachfolgend die inverse Abel-Transformation sowie die hierauf aufbauende *basis set expansion* (BASEX) Methode und deren Weiterentwicklung *polarized basis set expansion* (pBASEX) vorgestellt werden.

Inverse Abel-Transformation

Eine der ältesten, heute noch verwendeten Inversionsmethoden stellt die Abel-Transformation oder Abel-Inversion dar.^[150] Die experimentell ermittelte Intensitätsverteilung wird hierzu mit folgender Gleichung beschrieben:^[111]

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

$P(x, z)$ ist die Intensitätsverteilung in der Detektorebene. $i(x, y, z)$ entspricht dem Zentrum der Newtonsphäre in kartesischen Koordinaten. Die Beschleunigung der Fragmente zum Detektor erfolgt in y -Richtung (Molekularstrahlachse). Die zur Rekonstruktion nötige Symmetrieachse wird durch die Polarisationssebene des Dissoziationslasers in z -Richtung vorgegeben. Die Ausrichtung der Achsen innerhalb des Laborkoordinatensystems kann Abbildung 2.8 entnommen werden.

Gl. 2.2.1 kann entsprechend dem erhaltenen Image zeilenweise definiert werden. Eine einzelne Zeile $f_i(x; z_i)$ wird dann definiert durch:

$$f_i(x; z_i) = P(x, z_i) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (2.2.2)$$

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

$s(x, y)$ entspricht nach Gl. 2.2.3 einem Schnitt senkrecht zur Symmetrieachse durch die Newtonsphäre innerhalb der Zeile z_i . Durch Transformation der Variablen nach $r^2 = x^2 + y^2$ erhält man die Abeltransformation:

$$f_i(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{s_i(r; z_i) r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.4)$$

Zur Rekonstruktion der ursprünglichen Newtonsphäre muss für jede Zeile $f_i(x; z_i)$ die Verteilung $s_i(r; z_i)$ ermittelt werden. Über Anwendung des Faltungstheorems der

Fourier-Transformation (*Fourier transform convolution theorem*) werden die Verteilungen $s_i(r; z_i)$ bestimmt. Dies wird als inverse Abeltransformation bezeichnet:^[172]

$$s_i(r; z_i) = \frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{df_i(x)/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.2.5)$$

Aus Gl. 2.2.5 wird ersichtlich, dass die inverse Abel-Transformation mehrere Schwächen aufweist. Zum einen gibt es bei $x^2 \equiv r^2$ eine Singularität, wodurch an dieser Stelle die Rekonstruktion unmöglich gemacht wird. Darüber hinaus wird durch die Ableitung innerhalb des Integrals das Rauschen innerhalb des Images verstärkt. Diese Rauschverstärkung ist besonders hinderlich, da der Erhalt eines guten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses oftmals eine sehr schwierige Aufgabe innerhalb eines Imaging-Experiments darstellt und meist nicht gegeben ist.

basis set expansion (BASEX) Methode

Ein Ansatz, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis während der Rekonstruktion zu verbessern, wurde von *Reisler et al.* entwickelt.^[111,169] Ihre Methode baut auf der Abel-Transformation auf, jedoch wird die ermittelte zweidimensionale Projektion auf einen Satz Basisfunktionen expandiert. Folglich wird dieser Ansatz als *basis set expansion* (BASEX) bezeichnet. Als Basisfunktionen werden Gauß-ähnliche Funktionen verwendet. Die zu rekonstruierende dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Newtonsphäre wird durch die Funktion $I(r, z)$ beschrieben. Die z -Achse entspricht abermals der Symmetrieachse. Das Abel-Integral (vgl. Gl. 2.2.4) projiziert in der Folge die Funktion $I(r, z)$ auf die Detektorebene (x, z) (vgl. Gl. 2.2.1):^[169]

$$P(x, z) = 2 \int_{|x|}^\infty \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.6)$$

Die im Experiment verwendete Kamera erfasst das Bild mit $N_x \times N_z$ Pixeln. Hieraus resultiert die digitale Projektionsfunktion \mathbf{P}_{ij} :

$$\mathbf{P}_{ij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^\infty \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.7)$$

$h(x, z)$ bezeichnet eine Instrumentalfunktion, welche die Eigenschaften der CCD-Kamera berücksichtigt. Die Rekonstruktion der Newtonsphäre erfolgt beim BASEX-Ansatz mit Hilfe der Projektionsfunktion \mathbf{P}_{ij} . \mathbf{P}_{ij} wird durch einen Satz bekannter Basisfunktionen $\{f_k(r, z)\}$ (mit $k = 0, \dots, K - 1$) expandiert. Hierzu wird die Funktion $I(r, z)$ durch $\{f_k(r, z)\}$ ersetzt. Der entsprechende Projektionsbasissatz \mathbf{G}_{kij} und $\{f_k(r, z)\}$ stehen in folgender Beziehung:^[169]

$$\mathbf{G}_{kij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^\infty \frac{r f_k(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2.8)$$

Für den Fall, dass \mathbf{G}_{kij} eine vollständige Repräsentation von \mathbf{P}_{ij} darstellt, lässt sich das Abel-Integral exakt lösen. Sowohl die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung als auch die zweidimensionale Projektion dieser können durch Expansion innerhalb des Basissatzes unter Verwendung derselben Expansionskoeffizienten C_k beschrieben werden. Ebendiese Expansionskoeffizienten ermöglichen dann erst die Rekonstruktion der Newtonsphäre.^[169]

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (2.2.9)$$

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K-1} G_{kij} \quad (2.2.10)$$

Die Berechnung der Expansionskoeffizienten C_k erfolgt mittels der sogenannten *Tikhonov*-Regularisierungsmethode, auf welche nicht näher eingegangen werden soll.^[169,173]

Die BASEX-Methode bietet gegenüber der Abel-Transformation den entscheidenden Vorteil, dass VMI-Experimente mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich besser rekonstruiert werden können. Das Rauschen wird jedoch in der Mitte des Bildes als vertikaler Streifen akkumuliert. Dies erschwert eine Auswertung der Winkelverteilung.^[111]

***polarized basis set expansion* (pBASEX) Methode**

Garcia et. al. erreichten mit der *polarized basis set expansion* (pBASEX) Methode durch Ersetzen des kartesischen Koordinatensystem durch Polarkoordinaten eine Weiterentwicklung der BASEX-Methodik.^[174] Ihr Ansatz basiert auf der Idee, Winkelverteilungen von Photofragmenten relativ zur Polarisationssebene des Dissoziationslasers mittels einer Expansion von Legendre-Polynomen beschreiben zu können. Die Geschwindigkeitsverteilung $\mathbf{F}(R, \theta)$ wird gegeben durch:

$$\mathbf{F}(R, \theta) = \sum_{k=0}^{k=k_{max}} \sum_{l=0}^{l=l_{max}} c_{kl} f_{kl}(R, \theta) \quad (2.2.11)$$

$f_{kl}(R, \theta)$ wird definiert als:

$$f_{kl}(R, \theta) = \exp \left\{ -(R - R_k)^{2/\sigma} \right\} P_l(\cos \theta) \quad (2.2.12)$$

θ ist der Winkel in Abhängigkeit zur Polarisationssebene des Dissoziationslasers, R_k das Zentrum der k -ten Gaußfunktion, P_l das Legendre-Polynom l -ter Ordnung und σ die Breite der Gaußfunktion.^[111,174,175] Die Expansionskoeffizienten c_{kl} werden analog zur BASEX-Methode ermittelt.

Aus der Verwendung von Polarkoordinaten folgt, dass sich das Rauschen, zumindest in der Theorie, lediglich auf einen einzelnen Pixel im Bildmittelpunkt beschränkt. Dies ermöglicht eine vollständige Auswertung der gesamten Winkelverteilung. Darüber hinaus weist die pBASEX-Methode eine hohe Geschwindigkeit bei der Rekonstruktion auf und ist vielseitig einsetzbar.^[174] Aus diesen Gründen wurden alle Rekonstruktionen innerhalb dieser Arbeit mit Hilfe der pBASEX-Methode durchgeführt.

2.2.4. Vergleich mit anderen Techniken der Photofragmentspektroskopie

Doppler-Fragmentspektroskopie

Die Doppler-Fragmentspektroskopie (kurz: Doppler-Spektroskopie) ist eine Methode zur Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen von Photodissoziationsfragmenten. Diese Spektroskopiertechnik beruht auf der Beobachtung des Doppler-Effektes. Bewegt sich ein Dissoziationsfragment relativ zu einem Ionisationsphoton, so ändert sich je nach Richtung der Translation die Energie, welche das Fragment bei einer Absorption erfährt. Bewegen sich Fragment und Photon aufeinander zu, so wirkt eine längere Wellenlänge auf das Fragment, dagegen bei entgegengesetzter Bewegung eine kürzere Wellenlänge. Hierdurch verschiebt sich die benötigte Energie für einen quantenselektiven Übergang in Abhängigkeit von der Flugrichtung. Darüber hinaus besteht ebenso eine Abhängigkeit von der Fluggeschwindigkeit der Fragmente. So erfahren schnelle Fragmente eine größere Doppler-Verschiebung als langsamere.^[109] Experimentell wird für die Doppler-Spektroskopie ein schmalbandiger Ionisationslaser verwendet. Die Detektion erfolgt häufig mit einem *Wiley-McLaren*-TOF-MS-Spektrometer.^[130] Durch diese Detektionsmethode werden keine Informationen über den Detektionsort erhalten, sodass ein solches Experiment daher als eine Art „null“-dimensionales Imaging verstanden werden kann.^[107]

Mit Hilfe der Doppler-Spektroskopie wird eine eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung erhalten. Aus der Halbwertsbreite sowie der Form des Doppler-Spektrums lässt sich auf die Geschwindigkeit der Fragmente zurückschließen.^[111] So erhält man für eine statistische Dissoziation beispielsweise eine Gauß-förmige Verteilung. Über die Halbwertsbreite kann ein Erwartungswert für die Translationsenergie ermittelt werden:

$$\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} k_b \frac{c_0^2 \cdot M \cdot FWHM^2}{8 \cdot \ln 2 \cdot R \cdot \tilde{\nu}^2} \quad (2.2.13)$$

Mit Hilfe der Doppler-Spektroskopie konnte die Photodissoziationsdynamik verschiedener Spezies untersucht werden. So wurden beispielsweise neben Radikalen, wie dem Allyl-,^[112] iso-Propyl-^[85] oder tert-Butyl-Radikal,^[84] mit Propadienyliden^[176] und Cyclopropenyliden^[60] zwei Carbene der Summenformel C₃H₂ untersucht. Bei all diesen Beispielen handelt es sich um Wasserstoff oder Deuterium als detektiertes Fragment.

Hieraus wird ein Nachteil der Doppler-Spektroskopie ersichtlich. Da der Doppler-Effekt mit zunehmender Masse abnimmt, lassen sich nur für sehr leichte Fragmente ausreichend große Dopplerverbreiterungen feststellen.^[107] Ebenso ist auch die spektrale Auflösung des verwendeten Ionisationslasers von entscheidender Bedeutung. In der Regel werden in einem Doppler-Spektroskopie-Experiment durchstimmbare Farbstofflaser mit *ns*-Pulsdauer als Ionisationslaser eingesetzt. Zur Ionisation von Wasserstoffatomen wird der Lyman- α -Übergang verwendet. Zur Anregung dieses Übergangs wird die sechste Harmonische des verwendeten Lasers benötigt, welche eine spektrale Breite von ca. 0.3 cm^{-1} aufweist. Zusätzlich verschlechtert die Feinstrukturaufspaltung des Lyman- α -Übergangs die Auflösung weiter. Es ergibt sich ein Limit von $\pm 0.4 - 0.5 \text{ cm}^{-1}$.^[129] Mit Hilfe von Gl. 2.2.13 kann für Fragmente verschiedener Geschwindigkeit (bzw. verschiedenen Translationsenergieerwartungswertes) die Breite des Doppler-Profiles vorausgesagt werden. Kennwerte für die Detektion eines Wasserstofffragmentes werden in Tabelle 2.1 dargestellt:

Tabelle 2.1.: Erwartungswerte der Translationsenergie eines Wasserstofffragmentes und dazugehörige Halbwertsbreiten (FWHM) eines Gauß-förmigen Dopplerprofils

$\langle E_T \rangle [\text{eV}]$	$FWHM [\text{cm}^{-1}]$
0.04	1.0
0.15	2.0
0.25	2.6
0.5	3.7
1.0	5.1
1.5	6.3

Es wird ersichtlich, dass die Untersuchung der Translationsenergie „langsamer“ Fragmente mit der Doppler-Spektroskopie nur schwer möglich ist, da bei der Betrachtung dieser ein deutlich höherer Fehler im Vergleich zu „schnelleren“ Dissoziationsfragmenten erwartet wird. Die Genauigkeit der Dopplerfragment-Spektroskopie ist demnach beschränkt. Darüber hinaus führt die Reduktion der Newtonsphäre einer Dissoziation auf eine einzelne Dimension dazu, dass Anisotropien innerhalb eines Doppler-Profiles nur schwer zu erkennen sind. Folglich können für verschiedene dreidimensionale Newtonsphären dieselben eindimensionalen Doppler-Profile gefunden werden.^[106] Dreidimensionale Informationen können dennoch durch Aufnahme und Vergleich von Doppler-Profilen mit verschiedenen Polarisationswinkeln erhalten werden.^[111] Nichtsdestotrotz stellt sich der Informationsgehalt eines Experimentes mittels Doppler-Fragmentspektroskopie gegenüber dem eines VMI-Experimentes als geringer dar.

Photofragment-Translationsspektroskopie

Die Photofragment-Translationsspektroskopie stellte die erste Technik zur Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilungen einer Photodissoziation dar^[133,134] und findet auch heute noch Verwendung in Experimenten zur Photodissoziationsdynamik. Ein typischer experimenteller Aufbau zur Translationsspektroskopie lässt sich in den Arbeiten von *Neumark et al.* finden.^[177] Dieser besteht aus einer gepulsten Molekularstrahlquelle, einem Dissoziationslaser sowie einem rotierbaren Massenspektrometer. Alternativ ist es ebenso möglich, eine rotierbare Molekularstrahlquelle anstelle eines rotierbaren Detektors einzusetzen.^[178-180] Durch Einsatz eines kollimierten Molekularstrahls weisen die zu untersuchenden Moleküle lediglich Geschwindigkeitsvektoren in Flugrichtung des Molekularstrahls auf. Kommt es in der Folge, induziert durch den Dissoziationslaser, zu einer Photodissoziation, so erhalten die Fragmente zusätzliche Geschwindigkeitsvektoren senkrecht zur Molekularstrahlachse. Man kann dies als eine Art Streuung des Molekularstrahls durch den Dissoziationslaser verstehen. Ein Fragment, welches also eine neue zusätzliche Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu seiner bisherigen Flugrichtung erhält, ändert in der Folge seine Flugrichtung. Durch einen rotierbaren Detektor kann nun abseits der ursprünglichen Molekularstrahlachse ein Fragmentensignal detektiert werden. Der Grad der Streuung des Molekularstrahls nimmt mit der Größe der durch die Dissoziation erhaltenen Translationsenergie zu. Neben zusätzlichen Geschwindigkeitsvektoren senkrecht zur Molekularstrahlachse, wird durch zusätzliche Translationsvektoren in oder entgegengesetzt der Flugrichtung, die Fluggeschwindigkeit der Fragmente in Molekularstrahlrichtung verändert. Ein Vektor in Flugrichtung beschleunigt die Fluggeschwindigkeit, während ein entgegengesetzter Vektor diese verlangsamt. Die Detektion erfolgt mittels TOF-MS. Die nötige Ionisation der Fragmente geschieht zumeist durch Elektronen-Stoß-Ionisation mit hochenergetischen Elektronen (70 – 80 eV) kurz vor dem Massenspektrometer.^[49] Alternativ kann auch eine Photoionisation mittels Synchrotronstrahlung eingesetzt werden.^[181] Die detektierte Flugzeit setzt sich aus der (Flug-)Zeit zwischen Dissoziationsort und Detektor sowie der Zeit im Detektor selbst zusammen. Die Auflösung des Experimentes hängt von dem Verhältnis der Driftstrecke vor Ionisation L und der Flugstrecke innerhalb der Ionisationsregion ΔL ab. Die Driftstrecke L wird möglichst groß gewählt, damit Fragmente unterschiedlicher Geschwindigkeit möglichst weit auseinander driften können. Die Strecke ΔL sollte im Gegensatz hierzu möglichst klein gewählt werden, damit etwaige Flugzeitunterschiede innerhalb der Driftstrecke L in der absoluten Flugzeit entsprechend große Unterschiede ergeben.^[180] *Lee et al.* geben beispielsweise für ein Translationsspektroskopie-Spektrometer mit $\Delta L/L = 0.014$ eine Auflösung der Translationsenergie von $\Delta E/E \approx 2.8\%$ an.^[179,180] Die Auswertung erfolgt für jede Masse über die gemessene Gesamtflugzeit. Aus dieser lässt sich die durch die Dissoziation zusätzlich erhaltene Translationsenergie bestimmen, was schlussendlich im Erhalt einer Geschwindigkeitsverteilung resultiert.

Mit Hilfe der Photofragment-Translationsspektroskopie wurde eine Vielzahl von Photodissoziationsprozessen untersucht. Beispielsweise wurden die Photodissoziationen von geschlossenschaligen Molekülen wie CO_2 ,^[182] Acetylen^[178] oder 1,3-Butadien^[181] untersucht. Experimente zur Photodissoziation von Radikalen wie Phenyl^[177], Benzyl^[49] oder tert-Butyl^[183] erfolgten ebenso. Darüber hinaus kann die Translationsspektroskopie neben Photodissoziationsexperimenten auch zur Untersuchung von Stoßexperimenten in gekreuzten Molekularstrahlen verwendet werden.^[184]

Ein großer Vorteil der Technik besteht darin, dass bei Molekülen, welche über mehrere Dissoziationskanäle mit verschiedenen Fragmenten verfügen, diese Kanäle simultan in einem Experiment untersucht werden können. So wurden beispielsweise in einem Experiment zur Photodissoziation von 1,3-Butadien (C_4H_6) bei 193 nm insgesamt fünf verschiedene Reaktionskanäle mit verschiedenen Dissoziationsfragmenten gefunden.^[181] Dennoch weist die Technik gravierende Nachteile auf. So können sehr leichte Fragmente nur schlecht mit Hilfe der Translations-Spektroskopie untersucht werden. Aufgrund der geringen Masse erhalten sehr leichte Fragmente in einer Photodissoziation einen erheblichen Teil der kinetischen Energie (vgl. Kap. 2.1.2, Gl. 2.1.5). Für ein Wasserstoffatom entspricht beispielsweise eine zusätzliche (durch die Photodissoziation erhaltene) kinetische Energie von 1 eV einer Translationsgeschwindigkeit von ca. 14000 m/s. Die Fluggeschwindigkeit innerhalb eines herkömmlichen Molekularstrahls beträgt hingegen lediglich ca. 1000 – 2000 m/s¹⁰ (die Geschwindigkeit des Molekularstrahls hängt stark von den Expansionsbedingungen sowie dem verwendeten Trägergas ab).^[49,178,181] Folglich beträgt die Geschwindigkeit eines solchen Wasserstofffragmentes nach der Dissoziation ein Vielfaches der initialen (Flug-)Geschwindigkeit. Daher „fliegt“ ein Großteil solcher Wasserstofffragmente nach der Dissoziation nicht mehr in Richtung des Detektors. Im Fall eines photoinduzierten Wasserstoffverlustes kann folglich lediglich das schwerere Dissoziationsfragment effizient detektiert werden.

Die Photodissoziation von Benzyl (C_7H_7 , Masse 91) bei 248 nm eignet sich gut zur Veranschaulichung des Auflösungsvermögens eines solchen Experimentes. *Newmark et al.* untersuchten sowohl den ^1H -Verlust (Masse 1) als auch einen Kanal, in welchem ein Methylfragment (CH_3 , Masse 15) abgespalten wurde. Während für das Gegenfragment des Wasserstoffverlustes (Masse 90) ein maximaler „Streuwinkel“ von ca. 6° gefunden wurde, beträgt dieser für das Gegenfragment des CH_3 -Verlustes (Masse 76) ca. 21°. Hieraus wird ersichtlich, dass der Kanal $\text{C}_7\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}_3$ deutlich besser aufgelöst werden kann als der Kanal $\text{C}_7\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6 + \text{H}$. In der Folge geben *Newmark et al.* den Erwartungswert der Fragment-Translationsenergie für den Wasserstoffverlust lediglich grob mit $\langle f_T \rangle \approx 0.2$ an, während der Wert für den Methylverlust mit $\langle f_T \rangle = 0.12$ wesentlich genauer bestimmt wurde.^[49] Die Methode eignet sich demnach deutlich besser zur Untersuchung von Dissoziationsprozessen mit „schweren“ Dissoziationsfragmenten.

¹⁰Zum Vergleich: In trockener Luft und 20°C beträgt die Schallgeschwindigkeit ca. 343 m/s^[185]

Rydberg-Tagging

Die unzureichende Einsetzbarkeit der Translationsspektroskopie zur Untersuchung der Photodissoziation von Wasserstoffen resultierte in einer Weiterentwicklung der Technik. So entwickelten *Welge et al.* um 1990 mit der sog. *high-n rydberg atom time-of-flight spectroscopy* (HRTOF) eine neue, empfindliche Methode zur Untersuchung von Wasserstoffphotofragmenten.^[142,180] Diese Methode wird auch als *Rydberg-Tagging* bezeichnet und konnte zunächst lediglich zur Detektion von Wasserstoff und Deuterium verwendet, später jedoch um die Detektion von Sauerstoffatomen erweitert werden.^[145] Im Folgenden wird jedoch lediglich die *Rydberg-Tagging*-Methode zur Detektion von Wasserstoffatomen betrachtet.

In einer Photodissoziation entstehende Wasserstofffragmente werden zum Nachweis nicht sofort ionisiert, sondern lediglich „markiert“. Hierzu werden diese zunächst durch einen ersten Laser mit Strahlung der Wellenlänge 121.6 nm in das $n = 2$ Niveau des Wasserstoffatoms angehoben. Ein zweiter Laser mit einer Wellenlänge von ca. 365 nm hebt das angeregte Wasserstoffatom in ein hohes Rydberg-Niveau mit $n \approx 80 - 90$, knapp unterhalb der Ionisationsschwelle. Ein solcher Rydberg-Zustand kann als Ion mit einem schwachbindenden Elektron angesehen werden. Durch den geringen Energieabstand zwischen hochliegenden Rydberg-Zuständen erhöht sich die Zustandsdichte, was eine exakte Beschreibung des angeregten Rydberg-Niveaus schwierig macht. Daher wird zumeist auf die Angabe, um welches Rydberg-Niveau es sich handelt, verzichtet und lediglich von einem hochangeregten Rydberg-Zustand gesprochen.^[142,186-189] Ein markiertes Wasserstoffatom bewegt sich unter feldfreien Bedingungen Richtung Detektor. Unmittelbar vor diesem erfolgt die Ionisation der markierten Wasserstoffatome durch ein schwaches elektrisches Feld.^[109,142] Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines HRTOF-Experiments. Die Molekularstrahlachse wird als x-Achse definiert. Der Photolyselaser kreuzt senkrecht die Molekularstrahlachse (y-Achse). Die zum Markieren nötigen Laser mit 121.6 und 365 nm sind ebenso in y-Richtung orientiert, weichen jedoch jeweils um einen kleinen Winkel von der y-Achse ab. Die Detektion erfolgt senkrecht zur Molekularstrahl-Laser-Ebene in z-Richtung.

Aus Abbildung 2.9 wird ersichtlich, dass nur jene Wasserstofffragmente, deren Translationsvektor nach der Dissoziation in z-Richtung orientiert ist, detektiert werden. Alle anderen Fragmente können nicht nachgewiesen werden. Dies resultiert in einer Reduktion der Absolutsignalstärken in einem HRTOF-Experiment. Der Anteil der detektierten Fragmente hängt hierbei von der gewählten Detektionsfläche ab. Möchte man diesen erhöhen, so muss die Detektionsfläche vergrößert werden. Dies steht in einem Widerspruch zur Optimierung des Auflösungsvermögens eines HRTOF-Experimentes. Hierfür muss ein möglichst kleiner Detektor gewählt werden, welcher schlussendlich unter Empfindlichkeitsverlust das Auflösungsvermögen steigern kann.^[107] Insgesamt kann mittels HRTOF ein sehr hohes Auflösungsvermögen erreicht werden. So geben *Welge et al.* beispielsweise ein Auflösungsvermögen von 0.3 % für ihre Experimente

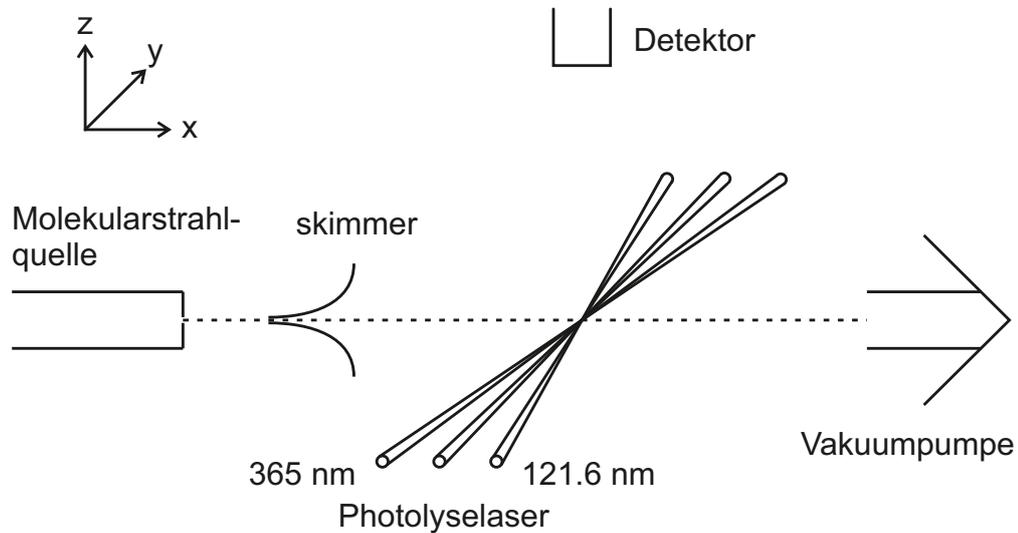


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung eines HRTOF-Experiments. Der Photolyselaser induziert einen Wasserstoffverlust. Wasserstofffragmente werden durch Anregung mit 121.6 nm in das $n=2$ Niveau und anschließender Anregung mit 365 nm in einen hohen Rydberg-Zustand markiert. Die Detektion erfolgt senkrecht zu Molekularstrahl- und Laserachse. Abbildung nach^[180,190]

zur Photodissoziation von H_2S an.^[142] In einem herkömmlichen Imaging-Experiment können Raumladungseffekte das Auflösungsvermögen auf ca. 5 % beschränken.^[160] Ebenso können andere Faktoren wie Inhomogenitäten der Abzugsfelder der Ionenoptik oder die mathematische Rekonstruktion der Newtonsphäre das Auflösungsvermögen verschlechtern (vgl. Kap. 2.2.2 & 2.2.3).^[106] In einem HRTOF-Experiment sind diese Einschränkungen nicht vorhanden. Insbesondere können Raumladungseffekte aufgrund der „fehlenden Ionisation“ ausgeschlossen werden. Der Laser mit einer Wellenlänge von 121.6 nm enthält jedoch noch Photonen der Wellenlänge 364.8 nm. Im Gegensatz zu Photonen mit 365 nm reicht die Energie eines 364.8 nm gemeinsam mit einem 121.6 nm Photon zur Ionisation eines Wasserstofffragmentes mittels eines $[1+1']$ -REMPI (vgl. Kap. 3.2). Diese Ionisation lässt sich in der Regel nicht vollständig unterdrücken. Daher werden ionisierte Wasserstofffragmente mit Hilfe eines kleinen elektrischen Feldes abgelenkt, sodass diese nicht detektiert werden.^[142] Die hierzu verwendeten Elektroden befinden sich nahe der Dissoziations- bzw. Markierungsregion und wurden der Übersichtlichkeit halber in Abb. 2.9 nicht eingezeichnet. Eine weitere Möglichkeit, eine Ionisation zu unterdrücken, stellt der Einsatz einer Einphotonenanregung mittels Synchrotronstrahlung dar.^[191]

Durch Einsatz eines polarisierten Photolyselasers können darüber hinaus Informationen über die Winkelverteilung einer Photodissoziation erhalten werden. Hierfür wird das Wasserstoffsignal in Abhängigkeit des Drehwinkels der Polarisation des Photolyselasers gemessen.^[48,192]

Neben geschlossenschaligen Molekülen wie Schwefelwasserstoff (H_2S),^[142] Methan (CH_4),^[186] Blausäure (HCN),^[190] und Acrolein (CH_2CHCHO)^[187] wurden mittels HRTOF auch viele verschiedene Radikale wie das Sulvanyl- (SH),^[192] Vinyl- (C_2H_3),^[193] Propargyl- (HCCCH_2)^[189] oder Benzyl-Radikal (C_7H_7)^[48] untersucht. Darüber hinaus wurde *Rydberg-Tagging* beispielsweise in einem Kollisionsexperiment $\text{H}^* + \text{D}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{D}^*$ zur Detektion verwendet.^[194]

Alles in allem handelt es sich bei der HRTOF-Spektroskopie im Vergleich zur herkömmliche VMI-Spektroskopie um eine Technik mit größerem Auflösungsvermögen. Ein VMI-Experiment besitzt dagegen jedoch eine deutlich höhere Nachweisempfindlichkeit. Im Allgemeinen ist das *velocity map imaging* schlussendlich die Technik mit einer höheren Flexibilität hinsichtlich der Einsetzbarkeit.

2.3. Theoretische Betrachtungen

2.3.1. Quantenchemie

Theoretische Betrachtungen sind für die erfolgreiche Analyse von Photodissoziationsprozessen unerlässlich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Insofern sollen in den nachfolgenden Abschnitten die Grundsätze der Dichtefunktional-Theorie (DFT) sowie die sogenannte Gaussian-4 (G4) Kompositmethode vorgestellt werden. Die Durchführung der quantenchemischen Rechnungen erfolgte mit dem GAUSSIAN 09 Programmpaket.^[195]

2.3.1.1. Dichtefunktional-Theorie (DFT)

DFT stellt aufgrund eines geringen zeitlichen Aufwandes ein probates Mittel dar, Grundzustandsgeometrien zu untersuchender Moleküle energetisch zu optimieren. Die grundsätzliche Idee der Technik basiert auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem.^[196] Laut diesem kann der Grundzustand eines Systems von N Elektronen mittels der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ eindeutig bestimmt werden. Ein Molekül wird somit als Kerngerüst innerhalb einer Elektronenwolke/-dichte behandelt. Die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ist als die Summe der Betragsquadrate der Einelektronen-Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i definiert.^[197]

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (2.3.1)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i werden als Lösungen der Einelektronen-Kohn-Sham-Gleichungen erhalten:^[197]

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = [\hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{E}_{XC}]\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (2.3.2)$$

Der (Kohn-Sham-)Hamiltonoperator \hat{h}_{KS} wird in Gl. 2.3.2 in vier Operatoren aufgeteilt. Hierbei handelt es sich um den kinetischen Einelektronenenergieoperator \hat{T}_e , den Kern-Elektron-Wechselwirkungsoperator \hat{V}_{eK} , den Elektron-Elektron-Wechselwirkungsoperator \hat{V}_{ee} und den Austausch-Korrelations-Wechselwirkungsoperator \hat{E}_{XC} . \hat{V}_{eK} behandelt die Kern-Elektron-Anziehung und \hat{V}_{ee} die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen. ϵ_i gibt den Energieeigenwert des Orbitals ϕ_i an. Das Austausch-Korrelations-Potential E_{XC} sorgt für die exakte Beschreibung des Vielelektronensystems, jedoch ist dessen Form nicht genau bekannt. In der Folge stellt die Ermittlung der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung die größte Herausforderung innerhalb der Dichtefunktional-Theorie dar. Eine Annäherung dieser kann mittels der sogenannten lokalen Dichteannäherung (engl. *local density approximation*, LDA) erfolgen. Der Grundgedanke dieser basiert auf der Annahme, dass die Elektronendichte eines

Systems bei lokaler Betrachtung homogen ist und somit als homogenes Elektronengas beschrieben werden kann. Hieraus folgt für die Austausch-Wechselwirkung:^[197]

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.3.3)$$

Die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung hängt demnach vom Austausch-Korrelations-Term $\epsilon_{XC}^{LDA}(n(\vec{r}))$ und der Ladungsdichte $n(\vec{r})$ am Punkt \vec{r} ab. Darüber hinaus können Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung getrennt voneinander beschrieben werden:

$$E_{xc}^{LDA} = E_x^{LDA} + E_c^{LDA} \quad (2.3.4)$$

mit der Austausch-Wechselwirkung E_x^{LDA} und der Korrelations-Wechselwirkung E_c^{LDA} . Die Austausch-Wechselwirkung E_x^{LDA} wird durch die eines homogenen Elektronengases beschrieben.^[53] Zur Bestimmung der Korrelations-Wechselwirkung E_c^{LDA} wurde eine Vielzahl an Funktionalen entwickelt. Beispiele hierfür wären die LDA-Funktionalen *Vosko-Wilk-Nusair* VWN,^[198] *Perdew-Zunger* PZ81,^[199] *Cole-Perdew* CP^[200] oder *Perdew-Wang* PW92.^[201]

Die Annahme einer homogenen Elektronendichte innerhalb der LDA führt in der Regel dazu, dass die Austausch-Wechselwirkung unter- und die Korrelations-Wechselwirkung überschätzt wird.^[202] Bis zu einem gewissen Grad kann hierbei eine Fehlerkompensation auftreten.

Die sogenannte Gradientennäherung (engl. *generalized gradient approximation*, GGA) stellt eine Weiterentwicklung der LDA-Methoden dar. GGA basiert auf der Idee, die Inhomogenität der Elektronenwolke mit Hilfe der Gradienten der Elektronendichte beschreiben zu können.^[203-205] Die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung wird innerhalb der GGA wie folgt beschrieben (vgl. Gl. 2.3.3):

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{XC}^{GGA}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (2.3.5)$$

Analog zu LDA können Austausch- und Korrelationsterm auch bei GGA getrennt voneinander betrachtet werden. Insofern existieren zahlreiche Funktionalen zur Berechnung der Austausch- bzw. Korrelations-Wechselwirkung. Bekannte GGA-Funktionalen zur Berechnung der Austausch-Wechselwirkung sind beispielsweise *Perdew Wang* PW86,^[206] *Becke* B bzw. B88^[207] oder *Perdew-Wang* PW91.^[204,205] Beispiele für GGA-Funktionalen zur Berechnung der Korrelations-Wechselwirkung sind *Perdew* P86,^[208,209] *Lee Yang Parr* LYP^[210] oder *Perdew-Wang* PW91.^[204,205] So verwendet beispielsweise das DFT-Funktional BLYP für die Austausch-Wechselwirkung das Funktional B88 und für die Korrelations-Wechselwirkung LYP.^[211,212]

GGA-Funktionale (insbesondere Funktionale zur Bestimmung der Austauschwechselwirkung) weisen weiterhin einige Schwächen auf. So können beispielsweise Selbstwechselwirkungen dafür sorgen, dass sich die Coulomb- und die Austausch-Wechselwirkung für dasselbe Elektron aufheben.^[213] *Becke* entwickelte daher mit der sog. „Halb-Halb-Methode“ einen Ansatz zur Mischung des Austausch-Wechselwirkungs-Terms mit dem exakten (Hartree-Fock) Austausch E_X^{HF} .^[214]

$$E_{XC}^{H+H} = \frac{1}{2}E_X^{HF} + \frac{1}{2}(E_X^{LDA} + E_C^{LDA}) \quad (2.3.6)$$

mit

$$E_X^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(r_1) \psi_j^*(r_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_2) \psi_j(r_2) dr_1 dr_2 \quad (2.3.7)$$

Hierbei handelt es sich um die erste Hybrid-Methode, welche in der Folge weiter entwickelt wurde. *Becke* entwickelte die sog. *Becke-3-Parameter-Methode* B3.^[214,215]

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (2.3.8)$$

mit $a_0 = 0.20$, $a_X = 0.72$ und $a_C = 0.81$.

Durch Kombination mit dem PW91-Funktional zur Bestimmung des Korrelations-Terms entstand auf diesem Wege das Funktional B3PW91.^[214,215] *Frisch et al.* nutzen anstelle des PW91- das LYP-Funktional und entwickelten so das heute weit verbreitete B3LYP-Funktional (Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr).^[216] Weitere Beispiele für Hybrid-Funktionale sind das PBE0-^[217,218] und das HSE-Funktional.^[219,220]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das B3LYP-Funktional zur Berechnung von Grundzustandsgeometrien sowie Schwingungsfrequenzen eingesetzt. B3LYP skaliert mit N^3 (Anzahl der Atome in der dritten Potenz). Die optimierten Geometrien und Energien liegen in etwa auf dem Niveau der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2).^[221] MP2 erfasst in der Regel ca. 80 – 90 % der Korrelationsenergie.^[222]

Zusätzlich zur Optimierung von Grundzustandsgeometrien wurden auch die Energien elektronisch angeregter Zustände mittels *zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie* (TD-DFT) bestimmt. TD-DFT basiert auf dem Runge-Gross-Theorem,^[223] welches das zeitabhängige Analog zum Hohenberg-Kohn-Theorem darstellt. Während das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das Potential $v(\vec{r})$ eindeutig durch die Grundzustandselektronendichte $\rho(\vec{r})$ bestimmt wird, führt das Runge-Gross-Theorem eine Zeitabhängigkeit hierzu ein. Es gilt dann:

$$v(\vec{r}, t) \iff \rho(\vec{r}, t) \quad (2.3.9)$$

$v(\vec{r}, t)$ kann in der Folge in das zeitunabhängige Potential $v(\vec{r})$ und ein zeitabhängiges (externes) Potential $\delta v_{ex}(\vec{r}, t)$ unterteilt werden. Es gilt:

$$v(\vec{r}) + \delta v_{ex}(\vec{r}, t) \iff \rho(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}, t) \quad (2.3.10)$$

$\delta v_{ex}(\vec{r}, t)$ ist also eine Störung des Systems durch ein externes Potential, beispielsweise das elektrische Feld eines Lasers, welches eine Änderung der Elektronendichte $\delta\rho(\vec{r}, t)$ induziert. Ist diese Störung klein gegenüber dem ursprünglichen Potential [$\delta v_{ex}(\vec{r}, t) \ll v(\vec{r})$], ist es möglich die lineare Antwort (*linear response*) des Systems auf diese Störung zu betrachten.

Die Energien elektronisch angeregter Zustände entsprechen den Polstellen (Singularitäten an denen der Wert der Gleichung betragsmäßig beliebig groß wird) der sog. Dyson-Gleichung der TD-DFT,¹¹ welche aus der *linear response* der Elektronendichte hergeleitet werden kann.^[224] Zur Bestimmung angeregter Zustände wurde das Hybrid-Funktional ω B97X-D¹² verwendet.^[226] Die Qualität der mittels TDDFT ermittelten Energiewerte elektronisch angeregter Zustände hängt stark vom elektronischen Charakter der Anregung ab. Während für lokalisierte, „tiefliegende“ angeregte Zustände ($\sim 2 - 5$ eV) gute Ergebnisse erwartet werden können, eignet sich die Methode nicht gut zur Beschreibung diffuser, „hochliegender“ Rydberg-Zustände.^[227,228] Die Bestimmung der angeregten Zustände von offenschaligen Systemen ist darüber hinaus anfällig für Spinkontamination. Hierbei werden alle Elektronen zur Lösung des *self-consistent field* (SCF) hinsichtlich ihres Spins unterschieden und in α - (spin up) und β - (Spin-)Elektronen (spin down) eingeteilt. Bei Anregung kann es zu einer Mischung höherer Spinzustände mit der Grundzustandswellenfunktion kommen. Dies kann zu falschen molekularen Eigenschaften führen. Insofern kann der Spinnerwartungswert $\langle S^2 \rangle$ als Gütekriterium bei offenschaligen Systemen angesehen werden:^[221]

$$\langle S^2 \rangle = S(S + 1) \quad (2.3.11)$$

S gibt den Gesamtspin des Moleküls an. Als Beispiel sei hier der Spinnerwartungswert $\langle S^2 \rangle = 0.75$ für ein Radikal (Doublett-Zustand, $S = \frac{1}{2}$) genannt. Rechnungen mit einer Abweichung unter 10 % können noch als gut betrachtet werden.^[221]

¹¹Auf eine Herleitung der Dyson-Gleichung wird in diesem Zusammenhang verzichtet, da diese den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Es sei jedoch auf entsprechende Literatur^[224,225] hingewiesen.

¹²Das Funktional ω B97X-D verfügt über eine Korrektur für die Dispersionswechselwirkung für lange Reichweiten.

2.3.1.2. Gaussian-4 (G4) Komposit-Methode

Curtiss et al. entwickelten 1989 mit der Gaussian-1 (G1) Komposit-Methode eine Möglichkeit, Energien mit geringeren Abweichungen unter moderatem Rechenaufwand zu bestimmen.^[229,230] In der Folge wurde die Methodik weiterentwickelt, sodass mit G2 (1991),^[231] G3 (1998)^[232,233] und G4 (2007)^[54,55] weitere Gn-Methoden entstanden. Nachfolgend sollen die fundamentalen Ideen und der grundsätzliche Ablauf einer G4-Rechnung beschrieben werden. Auf eine Beschreibung der weiteren drei Gn-Methoden wird verzichtet, da diese keine Anwendung im Rahmen dieser Arbeit fanden.

Die Basisidee aller Gn-Methoden besteht darin, „high-level“ Korrelationsrechnungen [beispielsweise QCISD(T) oder CCSD(T)] mit Basissätzen moderater Größe mit den Energien aus „lower-level“ Rechnungen [beispielsweise MP2 oder MP4] mit großen Basissätzen zu verknüpfen, um so die Energien aufwendiger Rechnungen annähern zu können. Zusätzlich werden empirische Korrekturen [„higher level correction“ (HLC)] für bekannte Diskrepanzen/Defizite, welche als systematisch angenommen werden, durchgeführt. Der Ablauf einer G4-Rechnung besteht hierbei aus mehreren Schritten:^[54]

1. Geometrieoptimierung mittels DFT [B3LYP/6-31G(2df,p)]
2. Berechnung der harmonischen Schwingungen zur ermittelten Grundzustandsgeometrie mittels DFT [B3LYP/6-31G(2df,p)]: Die bestimmten Schwingungen werden aufgrund bekannter Defizite mit einem Faktor von 0.9854 skaliert.^[233] Mit Hilfe der erhaltenen Frequenzen wird die Nullpunktsenergie (engl. *zero point energy* (ZPE)) E_{ZPE} bestimmt.
3. Bestimmung des Hartree-Fock-Energie-Limits: Zur Bestimmung werden eine lineare Zweipunktextrapolation^[234,235] sowie Basis-Sätze vom Typ aug-ccpVnZ^[236-238] verwendet.

$$E_{\text{HF/aug-ccpVnZ}} = E_{\text{HF/Limit}} + B \exp(-\alpha n) \quad (2.3.12)$$

Hieraus ergibt sich für $E_{\text{HF/Limit}}(n, n + 1)$:

$$E_{\text{HF/Limit}}(n, n + 1) = E_{\text{HF/n+1}} + E_{\text{HF/n}} \frac{\exp(-\alpha)}{1 - \exp(-\alpha)} \quad (2.3.13)$$

α ist ein Justageparameter und n stellt die Anzahl der Kontraktionen innerhalb der Valenzschale des Basissatzes dar. Die G4-Methode nutzt $n = 4$ und $n + 1 = 5$ (aug-ccpVQZ & aug-ccpV5Z) und $\alpha = 1.63$. Um den Rechenaufwand weiter zu reduzieren, wurden die verwendeten Basissätze aug-ccpVQZ und aug-ccpV5Z modifiziert (Reduktion der Anzahl diffuser Funktionen für „schwere“ Atome sowie Reduktion des Wasserstoff-Basissatzes).

4. Serie von „single point“ Korrelationsenergie Rechnungen: Zunächst wird eine Rechnung mittels Møller-Plesset-Störungstheorie vierter Ordnung (MP4) und dem Basissatz 6-31G(d) durchgeführt, welche im Anschluss um einige Korrekturterme erweitert wird:

- a) Korrektur für diffuse Funktionen mittels MP4/6-31G+(d):

$$\begin{aligned} \Delta E(+) &= E[\text{MP4/6-31G+(d)}] & (2.3.14) \\ &\quad - E[\text{MP4/6-31G(d)}] \end{aligned}$$

- b) Korrektur für Funktionen mit höherer Polarisierung mittels MP4/6-31G(2df,p):

$$\begin{aligned} \Delta E(2df, p) &= E[\text{MP4/6-31G(2df, p)}] & (2.3.15) \\ &\quad - E[\text{MP4/6-31G(d)}] \end{aligned}$$

- c) Korrektur für Korrelationseffekte über dem Niveau von MP4 mittels „coupled cluster“-Theorie [CCSD(T)/6-31G(d)]:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{CC}) &= E[\text{CCSD(T)/6-31G(d)}] & (2.3.16) \\ &\quad - E[\text{MP4/6-31G(d)}] \end{aligned}$$

- d) Korrektur für Effekte größerer Basissätze und Nichtadditivität resultierend aus der Annahme separater Basissatzerweiterungen für diffuse und höher polarisierte Funktionen mittels MP2(full)/G3LargeXP:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3LargeXP}) &= E[\text{MP2(full)/G3LargeXP}] & (2.3.17) \\ &\quad - E[\text{MP2/6-31G(2df, p)}] \\ &\quad - E[\text{MP2/6-31G+(d)}] \\ &\quad + E[\text{MP2/6-31G(d)}] \end{aligned}$$

MP4- und CCSD(T)-Rechnungen erfolgen in der „eingefrorenen Kernnäherung“ (engl. *frozen core approximation*), bei welcher Kern- und Valenzelektronen separiert werden und nicht korrelieren, während bei den MP2-Rechnungen die Korrelation aller Elektronen betrachtet wird.

5. Es erfolgt eine Kombination der MP4/6-31G(d) Energie mit den vier Korrektur-Thermen (Schritt 4) sowie des Hatree-Fock-Energie-Limits (Schritt 3) und einer Spin-Orbit Korrektur^[239] $\Delta E(\text{SO})$:

$$\begin{aligned} E(\text{kombiniert}) &= E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \Delta E(+)\quad (2.3.18) \\ &+ \Delta E(2\text{df, p}) + \Delta E(\text{CC}) \\ &+ \Delta E(\text{G3LargeXP}) \\ &+ \Delta E(\text{HF}) + \Delta E(\text{SO}) \end{aligned}$$

$\Delta E(\text{HF})$ wird als Differenz der Energien $\Delta E(\text{HF/G3LargeXP})$ (Schritt 4) und $\Delta E(\text{HF/Limit})$ (Schritt 3) bestimmt.

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{HF}) &= \Delta E(\text{HF/G3LargeXP})\quad (2.3.19) \\ &- \Delta E(\text{HF/Limit}) \end{aligned}$$

6. Durch eine Korrektur mit einer empirischen „higher level correction“ $\Delta E(\text{HLC})$ wird die (Elektronen-)Energie $E_e(\text{G4})$ bestimmt:

$$E_e(\text{G4}) = E(\text{kombiniert}) + \Delta E(\text{HLC})\quad (2.3.20)$$

7. Schlussendlich wird der vollständige Energie Wert bei „0 K“ $E_0(\text{G4})$ durch Addition der Nullpunktsenergie E_{ZPE} (Schritt 2) zur (Elektronen-)Energie $E_e(\text{G4})$ erhalten. $E_0(\text{G4})$ wird nachfolgend als G4-Energie bezeichnet:

$$E_0(\text{G4}) = E_e(\text{G4}) + E_{\text{ZPE}}\quad (2.3.21)$$

Eine Übersicht aller „*single point*“-Rechnungen innerhalb der G4-Komposit-Methode kann Tabelle 2.2 entnommen werden.

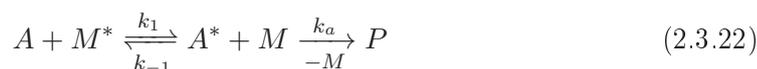
Tabelle 2.2.: Übersicht aller „single point“-Energierrechnungen innerhalb der G4-Methode. Tab. nach^[54].

	HF	MP2	MP4	CCSD(T)
6-31G(d)	X	X	X	X
6-31+G(d)	X	X	X	
6-31+G(2df,p)	X	X	X	
G3LargeXP	X	X		
Limit	X			

Mit Hilfe der G4-Methodik wird, solange die angenommene Additivität der einzelnen Korrekturbeiträge korrekt ist, das Niveau einer CCSD(T,full)/G3LargeXP+HF_{Limit} erreicht. Die Genauigkeit der G4-Methode wurde mit Hilfe des G3/05-Test-Satzes untersucht.^[240] Dieser besteht aus insgesamt 454 Energien, welche 270 Standardbildungsenthalpien beinhalten. Die G4-Methode wies hierbei für alle Energien eine durchschnittliche absolute Abweichung von 0.83 kcal/mol (entspricht ca. 0.036 eV) auf.^[54] Im Bereich der Standardbildungsenthalpien beträgt die Abweichung im Durchschnitt 0.80 kcal/mol (0.35 eV). Kohlenwasserstoffe (0.48 kcal/mol \cong 0.021 eV), substituierte Kohlenwasserstoffe (0.68 kcal/mol \cong 0.030 eV) und Radikale (0.66 kcal/mol \cong 0.029 eV) zeigen besonders geringe Abweichungen. G4 stellt somit eine gute Methode zur Bestimmung von Standardbildungsenthalpien dar. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind die Bestimmung von Ionisierungsenergien, Elektron- und Protonaffinitäten.^[54] Die G4-Methode ist im Programmpaket GAUSSIAN 09^[195] implementiert und kann dort mittels des Schlagwortes „g4“ in der Befehlszeile der Eingabedatei aufgerufen werden. Alternative Methoden für hoch akkurate Energieberechnungen stellen die CBS-Methoden (*Complete Basis Set*)^[241–248] von *Petersson et al.* oder die *Wn*-Methoden^[249,250] von *Martin* dar.

2.3.2. RRKM-Theorie unimolekularer Reaktionen

Die RRKM-Theorie (*Rice-Ramsberger-Kassel-Marcus*) wird zur Bestimmung theoretischer Raten für statistische Reaktionen verwendet. Hierdurch wird ein Vergleich zwischen experimentell ermittelten Daten und theoretisch vorhersagten Ratenkonstanten ermöglicht. Sie stellt demnach eine große Hilfe beim Verstehen solcher Reaktionen dar. Die ursprüngliche Intention der RRKM-Theorie war es, eine Vorhersage der Reaktionsraten energiereicher Moleküle in der Gasphase in Abhängigkeit des Druckes (entspricht der Molekülkonzentration), der Temperatur, der Aktivierungsenergie und der molekularen Eigenschaften zu ermöglichen.^[251] Die Basis für die RRKM-Theorie bilden die *Lindemann-Hinshelwood*-^[252,253] sowie die *RRK-Theorie* (Rice-Ramsperger-Kassel).^[254–256] *Lindemann* schlug 1922 einen Mechanismus für die Reaktion eines Moleküls A zu einem Produkt P vor, welche thermisch durch Stöße mit einem zweiten Moleküle M aktiviert wird:^[114]



Die Ratenkonstante für die unimolekulare Reaktion von A $k_{uni}[A]$ ist dann gegeben durch:^[114]

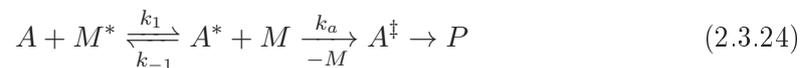
$$k_{uni}[A] = k_a[A^*] = \frac{k_1 k_a [A][M]}{k_{-1}[M] + k_a} \quad (2.3.23)$$

Aufbauend auf dem Mechanismus in Gleichung 2.3.22 entwickelten Rice und Ramsperger (1927, 1928)^[255,256] und Kassel (1927)^[254] mit der RRK-Theorie ein Konzept zur Beschreibung des unimolekularen Reaktionschrittes $A^* \xrightarrow{k_a} P$.^[114] Die RRK-Theorie macht folgende Annahmen:

- Ein angeregtes Molekül A^* besteht aus $s = 3N - 6$ (identischen) harmonischen Oszillatoren (in Abhängigkeit der Atomanzahl N des Moleküls).
- Die Energie des angeregten Moleküls A^* kann frei über alle s Oszillatoren verteilt werden.
- Es existiert ein kritischer (dissoziativer) Oszillator, welcher bei der Energie E_0 (Aktivierungsenergie) abgeschnitten wird.
- Eine Dissoziation erfolgt, wenn die Energie ϵ des kritischen Oszillators die Aktivierungsenergie E_0 übersteigt.

Eine weitere fundamentale Annahme der RRK-Theorie besteht darin, dass eine statistische Energieverteilung zwischen allen s Oszillatoren angenommen wird. Folglich sind jegliche Konfigurationen „gleich wahrscheinlich“. Hieraus resultiert eine Proportionalität zwischen der Ratenkonstante der Dissoziationsreaktion und der Wahrscheinlichkeit P_{Diss} dafür, dass die Energie $E = nh\nu$ die Aktivierungsenergie $E_0 = mh\nu$ übersteigt. In der Folge kann das Problem mit Hilfe klassischer Stochastik gelöst werden. P_{Diss} entspricht dann dem Quotienten aus der Anzahl günstiger Konfigurationen (ebendiese, welche zu einer Dissoziation führen) und der Anzahl aller Konfigurationen.^[114]

Marcus und Rice entwickelten 1951 die sogenannte RRKM-Theorie (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*).^[56] Diese stellt eine quantenmechanische Weiterentwicklung der RRK-Theorie dar. Der in der RRK-Theorie angenommene Lindemann-Mechanismus (Gl. 2.3.22) wurde hierbei um das Postulat eines Übergangszustandes A^\ddagger erweitert. Das (durch Stoß mit M) angeregte Molekül A^* durchläuft demnach einen Übergangszustand A^\ddagger und bildet im Anschluss das Produkt P . A^\ddagger befindet sich auf einem Sattelpunkt der Potentialfläche am Maximum der Reaktionskoordinate (vgl. Abb. 2.10):



Neben stoßaktivierten Reaktionen (vgl. Gl. 2.3.24) können auch photoinduzierte unimolekulare Reaktionen mit Hilfe der RRKM-Theorie beschrieben werden. Die Anregung durch ein Photon entspricht hierbei dem Stoß mit einem Molekül M^* . k_1 ist dann die Rate der Photoanregung:^[257]



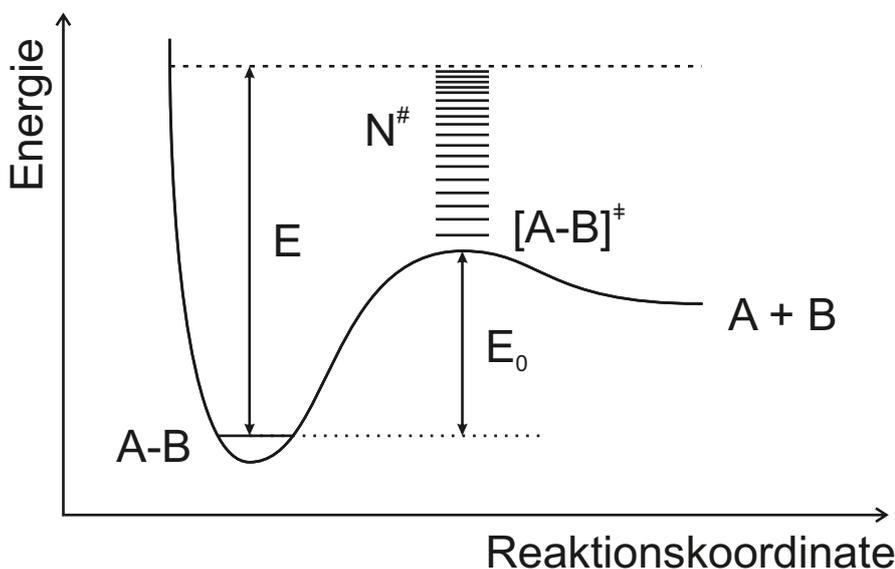


Abbildung 2.10.: Reaktionskoordinate der Dissoziation eines Moleküls A-B innerhalb der RRKM-Theorie: E bezeichnet die Anregungsenergie, E_0 die Reaktionsbarriere und $N^\#$ die Zustandssumme des Übergangszustandes.

Der RRKM-Theorie liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Die (Anregungs-)Energie wird mittels IVR schnell im Molekül verteilt und kann zwischen den einzelnen Moden „hin und her fließen“. Alle Schwingungszustände werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt.
- Die Aktivierung k_a ist der ratenbestimmende Schritt. Folglich hängt die Geschwindigkeit davon ab, wie schnell ausreichend Energie in die Reaktionskoordinate (kritische Mode) fließen kann.
- Wenn genügend Energie, um die Reaktionsbarriere zu überwinden, in die kritische Mode geflossen ist, reagiert das Molekül schnell.

Diese Grundannahmen ähneln den Annahmen der RKK-Theorie. Ein sehr großer Unterschied besteht darin, dass die RRKM die Vibrationsfrequenzen aller Schwingungen beachtet und nicht wie die RKK-Theorie eine gemittelte Vibrationsfrequenz für alle Moden/Oszillatoren annimmt.^[114] Daneben werden auch die Nullpunktsenergie, die Rotationsenergie sowie externe Freiheitsgrade berücksichtigt.^[258]

Die RRKM-Ratenkonstante wird gegeben durch:^[114,258]

$$k(E) = \sigma^\ddagger \frac{Q_A^\ddagger N^\ddagger(E - E_0)}{Q_A h \rho_{rovib}(E)} \quad (2.3.26)$$

Q_A^\ddagger und Q_A bezeichnen die adiabatischen Rotationszustandssummen des Übergangszustands A^\ddagger und des Moleküls A, $N^\ddagger(E - E_0)$ die (rovibronische) Zustandssumme des Übergangszustands oberhalb der Reaktionsbarriere E_0 , h das Plancksche Wirkungsquantum, $\rho_{rovib}(E)$ die (rovibronische) Zustandsdichte des Reaktanden A und σ^\ddagger einen Symmetriefaktor, in welchen die Anzahl entarteter Reaktionspfade einfließt. In der Regel haben die Rotationsbeiträge aufgrund der großen Überschussenergie nur einen geringen Einfluss auf die Ratenkonstante. Gl. 2.3.26 lässt sich hierdurch vereinfachen:^[114]

$$k(E) = \sigma^\ddagger \frac{N^\ddagger(E - E_0)}{h \rho_{vib}(E)} \quad (2.3.27)$$

N^\ddagger kann als Anzahl der zugänglichen Reaktionskanäle eines Reaktionspfades verstanden werden. Je mehr Kanäle im Übergangszustand zugänglich sind, desto schneller verläuft die Reaktion. ρ_{vib} gibt Aufschluss darüber, in wie viele Moden die Energie mittels IVR verteilt werden kann. Folglich nimmt die Geschwindigkeit einer Reaktion mit der Zustandsdichte des Reaktanden ab.^[259] Darüber hinaus ist die Rate vor allem stark von der Anregungsenergie und der Dissoziationsbarriere abhängig. Je größer die Anregungsenergie ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Für die Reaktionsbarriere gilt dagegen, dass kleinere Reaktionsbarrieren zu schnelleren Reaktionen führen. Für den Symmetriefaktor σ^\ddagger gilt, dass ein größerer Symmetriefaktor auch eine schnellere Rate birgt. So reagiert ein Molekül mit drei entarteten Reaktionspfaden logischerweise dreimal so schnell wie ein Molekül mit nur einem Reaktionspfad.

Zur Bestimmung der benötigten Vibrationszustandssummen und vibronischen Zustandsdichten müssen die harmonischen Schwingungen des Reaktanden sowie des Übergangszustandes bekannt sein. Diese werden zumeist mittels DFT-Rechnungen ermittelt und sind somit sehr leicht zugänglich. Mit Hilfe der Vibrationsfrequenzen können in der Folge die Zustandssummen/-dichten mittels des „*direct count Algorithmus*“ effizient und schnell bestimmt werden.^[114,260,261] Da harmonische Vibrationsfrequenzen anstelle anharmonischer Frequenzen verwendet werden, stellt dies ein Fehlerpotential der RRKM-Theorie dar. Da die Anharmonizität jedoch sowohl für die Schwingungen des Reaktanden als auch des Übergangszustandes nicht beachtet wird, tritt hier eine Fehlerkompensation auf. Dennoch ist es auch möglich, Korrekturfaktoren für Anharmonizitäten einzuführen.^[114,262] Mit zunehmender Größe der Moleküle und zunehmender Energie nimmt der Einfluss der Anharmonizität auf die Zustandssummen und Dichten ab.^[114,263]

Die Annahme einer schnellen IVR innerhalb der RRKM-Theorie ist nicht immer korrekt. In der Folge eignet sich die RRKM-Theorie nicht für eine Beschreibung von nicht vollständig thermalisierten Dissoziationsreaktionen. So kann mittels RRKM keine Rate für eine direkte Photodissoziation vorhergesagt werden. In der Regel liefert RRKM jedoch gute Ergebnisse für statistische Dissoziationen. Da es sich um eine empirische Theorie handelt, gelingt mit Hilfe der RRKM-Theorie vor allem der Vergleich relativer Ratenkonstanten, während Absolutwerte in der Regel nicht quantitativ bestimmt werden können. Abweichungen von ungefähr einer Größenordnung sind hierbei nicht unüblich, wobei die Ratenkonstanten tendenziell eher überschätzt werden.^[61,63,86,87,112]

RRKM-Rechnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem von *Philipp Weyer* im Rahmen seiner Zulassungsarbeit entwickelten Programm `RRKM_CALC.JAR` durchgeführt.^[264] Diese beachtet weder Rotationen noch die Drehimpulserhaltung oder Torsionen, sodass beim Einsatz dieses Programmes keine Bestimmung quantitativer Ratenkonstanten erwartet werden sollte. Qualitative Betrachtungen sind jedoch durch Einsatz des Programmes möglich.

3. Experimentelles

3.1. Aufbau der VMI-Apparatur

Zum besseren Verständnis der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit werden im nachfolgenden Kapitel der für die VMI-Experimente verwendete apparative Aufbau, die verwendeten Lasersysteme sowie die zeitliche Abstimmung der einzelnen Komponenten des Experimentes im Detail erklärt. Eine schematische Darstellung der Messapparatur wird in Abbildung 3.1 gezeigt. Diese besteht aus einer Molekularstrahlquelle (vgl. Abb. 3.1 a), einer Ionenoptik (vgl. Abb. 3.1 b), einem Detektor (vgl. Abb. 3.1 c) sowie einer CCD-Kamera (vgl. Abb. 3.1 d).

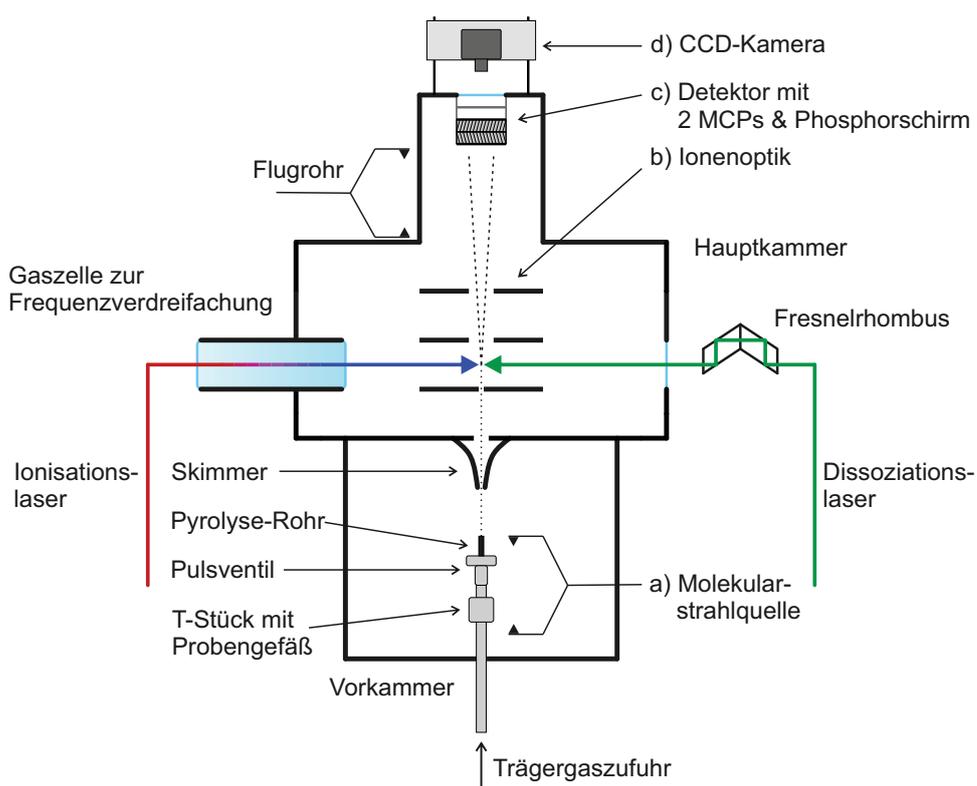


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der VMI-Apparatur. Abbildung nach^[171].

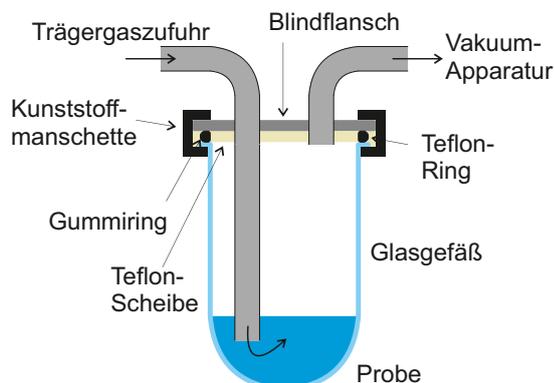


Abbildung 3.2.: Probengefäß für leichtflüchtige Substanzen. Abbildung nach^[171].

3.1.1. Molekularstrahlquelle

Die verwendete Molekularstrahlquelle besteht aus zwei Komponenten. Diese sind ein Vorratsgefäß für das zu untersuchende (Vorläufer-)Molekül sowie ein Pulsventil zur Erzeugung des gepulsten Überschallmolekularstrahls. Hierbei kommen zwei verschiedene Vorratsgefäße (je nach Dampfdruck des (Vorläufer-)Moleküls) zum Einsatz. Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit die Molekularstrahltechnik mit der Technik der pyrolytischen Erzeugung reaktiver Spezies in der Gasphase gekoppelt.

Probengefäß für „leichtflüchtige“ Moleküle

Abbildung 3.2 zeigt schematisch ein Vorlagengefäß zur Untersuchung leichtflüchtiger Substanzen. Diese werden in einem Vorratsgefäß außerhalb der Vakuumanlage vorgelegt. Es handelt sich um ein Glasgefäß (Kleinflansch, halbrund geschlossen) aus Borosilikatglas der Firma *Quarzglas Heinrich*. Das Gefäß hat eine Höhe von 120 mm bei einer Dicke von 3 mm und einer Nennweite von 40 mm (DN-40). Abgedichtet wird das Gefäß durch einen Gummiring mit einem Durchmesser von 40 mm. Darüber hinaus wird dieser durch einen äußeren Teflonring sowie einer inneren Teflonscheibe (feuerpoliert, zweifach durchbohrt) fixiert. Hierdurch wird ein Verrutschen des Gummiringes nach außen (bei angelegtem Überdruck) oder innen (bei angelegtem Vakuum) verhindert.^[265] Auf der Gummidichtung bzw. dem Teflonring ist ein zweifach durchbohrter Blindflansch (DN-40 ISO-KF) angebracht, an welchem zwei Metallrohre (Durchmesser 6 mm) angeschweißt wurden. Zudem werden Vorratsgefäß, Dichtung und Blindflansch durch eine Kunststoffmanschette fixiert. Die angeschweißten Metallrohre werden zusätzlich mit Absperrhähnen (*Swagelok SS-6P4T*) versehen, um eine sichere Befüllung in einem Abzug und anschließenden Transport in einem abgeschlossenen

Gefäß zu ermöglichen. Die Metallrohre dienen darüber hinaus der Zuführung des Trägergases sowie der Abfuhr des Gasgemisches in Richtung der Vakuumapparatur. Die Länge des Rohres zur Trägergaszufuhr wurde so gewählt, dass das Trägergas durch das flüssige (Vorläufer-)Molekül geleitet wird. Dies ermöglicht eine höhere (Vorläufer-)Molekülkonzentration in der Gasphase bzw. dem Trägergasgemisch.

Im Anschluss wird das (Vorläufer-)Molekül-Trägergasgemisch durch ein Pulsventil (*Parker, Series 9*) in die Vorkammer expandiert. Dieser Aufbau des Vorlagengefäßes wurde für das Justage-Experiment (Photodissoziation von CHT, vgl. Kap. 3.1.2)^[108] sowie das Kalibrierexperiment (Photodissoziation von Pyrrol, vgl. Kap. 3.3)^[51,52,108,171] verwendet.

T-Stück-Quelle für „schwerflüchtige“ Moleküle

Moleküle mit einem geringen Dampfdruck können mit der bislang beschriebenen Molekularstrahlquelle nur schwer untersucht werden. Grund hierfür ist, dass die sich in der Gasphase befindlichen Vorläufer-Moleküle häufig auf dem Weg zum Pulsventil an der Wand des Metallrohres kondensieren und somit das Pulsventil bzw. die Vakuumapparatur nicht erreichen. Daher ist es nötig, die zu überwindende Strecke zwischen Vorlagengefäß und Pulsventil zu verkleinern. Um dies zu erreichen, wird die Probe in ein T-Stück eingebracht, welches räumlich direkt vor dem Pulsventil eingebaut wird. Als T-Stück wird ein T-Filter (*Swagelok SS-4TF-LE*) verwendet, welcher mit einem Glastiegel versehen wird. Zusätzlich zur verminderten Wegstrecke kann das T-Stück mit Hilfe einer mit einem Heizdraht versehenen Manschette geheizt werden, um den Dampfdruck des Vorläufer-Moleküls zu erhöhen. Zur Temperaturkontrolle wird der T-Filter daher mit einem Thermoelement *Typ K* (NiCr-Ni) der Firma *Testa Sensor GmbH* ausgestattet. Diese Variante der Molekularstrahlquelle wird in Abbildung 3.3 gezeigt und wurde sowohl bei den Experimenten zu den Xylyl-Radikalen als auch dem Benzyl-Radikal verwendet.

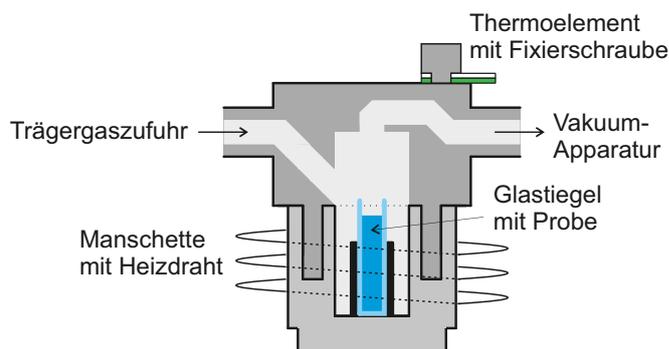


Abbildung 3.3.: T-Stück-Quelle für schwerflüchtige Substanzen

Pyrolyse

Zur Generierung der zu untersuchenden Radikale wird an die Molekularstrahlquelle ein Pyrolyse-Rohr angebracht. Dieses besteht aus SiC (Siliciumcarbid), welches durch eine Schraube in einer Keramikplatte fixiert wird. Diese Keramikplatte wird mit der Frontplatte des Pulsventils verschraubt und mit Hilfe eines O-Rings (*DuPont Kalrez 4079*) abgedichtet. Keramik wurde als Material gewählt, um die Wärmeübertragung des Pyrolyserohrs an das Pulsventil zu verringern, da dieses nur bis ca. 200 °C betrieben werden kann. Abbildung 3.4 zeigt Pulsventil und Pyrolyse im Detail. Das verwendete Pyrolyserohr (*Saint Gobain Keramik, Hexoloy SE SiC tube*) besitzt einen Innendurchmesser von 1 mm. Die SiC-Rohre weisen einen Widerstand von ca. $30 \frac{\Omega}{\text{cm}}$ auf. Die Länge der verwendeten Pyrolyse-Rohre beträgt ca. 30 mm. Das Rohr wird über zwei Halterungen, in welchen sich jeweils zwei SiC-Halbmonde befinden, elektrisch kontaktiert. Die Halterungen selber werden in einem Abstand von 10 – 15 mm angeordnet und durch Kupferdrähte und über Vakuumdurchführungen mit einem Gleichspannungsnetzteil verknüpft. Durch ein Anlegen einer Gleichspannung wird in der Folge das SiC-Rohr zwischen den Halterungen resistiv geheizt, wobei die Temperatur des Pyrolyse-Rohrs proportional zur angelegten Spannung ansteigt.

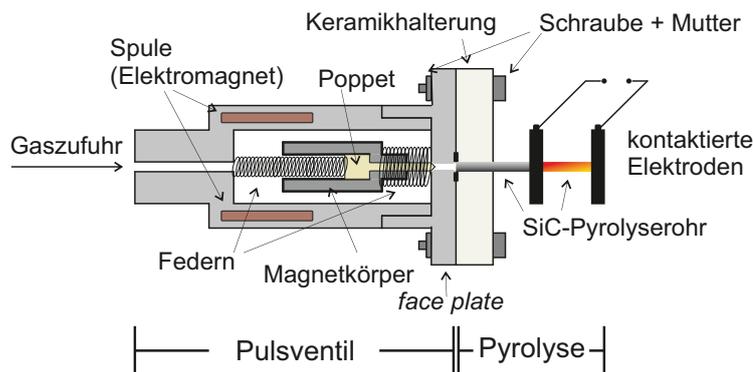


Abbildung 3.4.: Pulsventil mit aufgebauter Pyrolyse. Abbildung nach^[171].

3.1.2. Ionenoptik

Mit Hilfe der Ionenoptik werden die in den VMI-Experimenten erzeugten Molekülfragmente zum Detektor hin beschleunigt. Die bei der Photodissoziation eines Molekül-Ensembles entstehenden dreidimensionalen Newtonsphären werden hierbei auf dem bildgebenden Detektor zweidimensional abgebildet. Der Aufbau der Ionenoptik basiert auf den Arbeiten von *Eppink und Parker*.^[50]

Die Ionenoptik besteht aus drei runden Edelstahlplatten mit einem Außendurchmesser von 88 mm, welche als *Repeller*, *Extraktor* und *Ground* (Reihenfolge in Flugrichtung

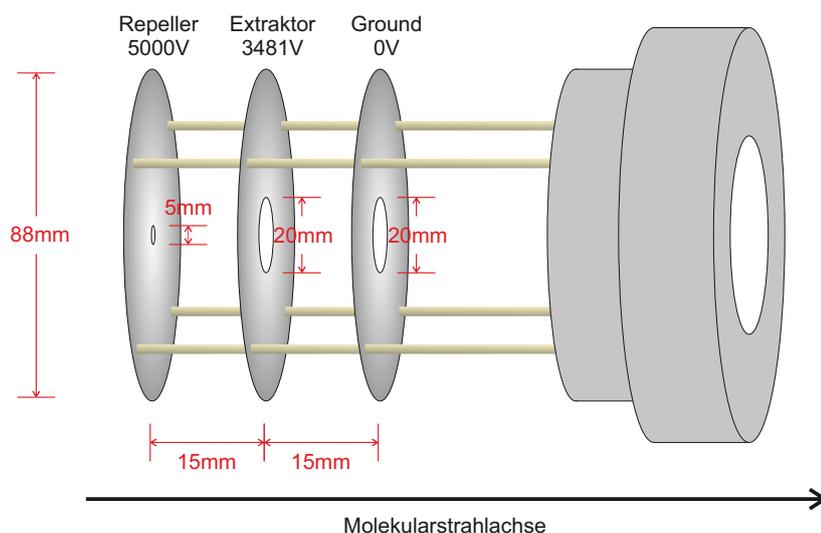


Abbildung 3.5.: Schematische Zeichnung der eingesetzten Ionenoptik [Abb. nach^[108]]

des Molekularstrahls) bezeichnet werden. *Extraktor* und *Ground* haben jeweils eine konzentrische Bohrung mit einem Durchmesser von 20 mm, während *Repeller*-Elektroden mit zwei unterschiedlichen Bohrungen (2 mm und 5 mm) zur Verfügung stehen. Hierbei kollimiert die Elektrode mit 2 mm Innendurchmesser den Molekularstrahl zusätzlich und bietet zudem ein homogeneres elektrisches Feld. Dies führt zu einer höheren experimentellen Auflösung, verringert jedoch die Signalintensitäten innerhalb des Experimentes. Aus diesem Grund wurde bei den Experimenten zu den Xylyl-Radikalen und dem Benzyl-Radikal aufgrund der größeren Signalintensitäten die Elektrode mit einem Innendurchmesser von 5 mm gewählt. Die drei Elektroden sind an Stangen aus Polyetheretherketon (PEEK) befestigt. Darüber hinaus wird ein Elektrodenabstand von 15 mm durch Abstandshalter aus PEEK gewährleistet. PEEK eignet sich als Material aufgrund seines niedrigen Dampfdruckes im Vakuum sowie seiner Eigenschaft als elektrischer Isolator. Die gesamte Ionenoptik ist auf einen Flansch aufgeschraubt, welcher am Flugrohr befestigt wird. Ein schematischer Aufbau findet sich in Abbildung 3.5. Die verwendete Ionenoptik wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Institutes für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Würzburg gefertigt.

Um eine Beschleunigung der Fragment-Ionen in Richtung des Detektors zu erhalten, wird in der Folge eine positive Spannung an die Elektroden der Ionenoptik angelegt. Justage-Experimente zur Photodissoziation von CHT^[108] ergaben + 5000 V als *Repeller*- und + 3481 V als *Extraktor*-Spannung als optimale VMI-Bedingungen. Die benötigten Spannungen werden von einem *FuG HCN14-20000* (versorgt die *Repeller*-Elektrode) sowie einem *Stanford Research PS350* (*Extraktor*-Elektrode) Hochspannungsnetzgerät bereitgestellt. Die *Ground*-Elektrode ist geerdet und garantiert so ein feldfreies Flugrohr.

Insofern betragen die elektrischen Feldstärken $1013 \frac{V}{cm}$ (Repeller \leftrightarrow Extraktor) und $2321 \frac{V}{cm}$ (Extraktor \leftrightarrow Ground). Aus diesen Spannungsverhältnissen bzw. Verhältnissen zwischen den elektrischen Feldern resultiert eine Fokussierung der Dissoziationsfragmente auf den Detektor. Dem interessierten Leser sei an dieser Stelle die Veröffentlichung von *Eppink* und *Parker*^[50] zur Funktionsweise der VMI-Ionenoptik nahegelegt.

Je nach Translationsenergie der entstehenden Dissoziationsfragmente ist es möglich, durch Anpassung der angelegten Spannungen die Auflösung der VMI-Experimente zu verändern. So führen geringere Spannungen zu einer besseren Auflösung, verringern aber die maximal detektierbare Translationsenergie. Es ist jedoch wichtig, dass das Spannungsverhältnis zwischen *Repeller*- und *Extraktor*-Elektrode von dem ermittelten Wert von $\frac{U_{Repeller}}{U_{Extraktor}} = 1.4364$ ¹ nicht abweicht.

3.1.3. Detektor

Zum Nachweis der Fragmentionen wird ein Detektor des Typs *MCP-50-D-L-VF-P43* der Firma *teetra Physikalische Instrumente GmbH* verwendet. Dieser besteht aus zwei Mikrokanalplatten (engl.: *microchannel plates* (MCPs)) sowie einem auf einem Träger aufgebracht Phosphorsubstrat (P43). Das Phosphorsubstrat ist mit Gadoliniumsulfoxidat ($Gd_2O_2S:Tb$) dotiert. Der gesamte Detektoraufbau ist auf einem CF160 Flansch angebracht, welcher über ein Glasfenster verfügt. Der Flansch besitzt darüber hinaus drei Hochspannungsdurchführungen. Zur Vermeidung von Messungenauigkeiten durch Translationskomponenten der Fragmente in x- oder z-Richtung wird das Detektor-Setup senkrecht zur Molekularstrahlachse (y-Richtung) angebracht.^[111] Abbildung 3.6 zeigt einen schematischen Aufbau des Detektors.

Die MCPs haben einen Durchmesser von 50 mm (die maximal nutzbare Detektorfläche weist einen Durchmesser von 46 mm auf) sowie eine Dicke von 0.50 ± 0.02 mm. Die Porengröße beträgt $12.0 \pm 0.5 \mu m$ bei einer relative Neigung von 11° zur Oberfläche.^[266] Die Anordnung der MCPs in der sogenannten *Chevron*-Anordnung^[267] (Poren um 90° zueinander versetzt) führt dazu, dass Fragmente, welche zufälligerweise genau durch die Poren der ersten MCP fliegen, ein Signal an der zweiten MCP erzeugen. Die erste MCP (aus Sicht des Molekularstrahls) ist geerdet, sodass ein feldfreies Flugrohr (vgl. Kap. 3.1.2) weiterhin garantiert wird. An der zweiten MCP ist eine positive Spannung von $+1600 - +1800$ V angelegt. Ionen, welche auf die erste MCP treffen, schlagen Elektronen aus dem MCP-Material. Diese, aus der ersten Kaskade stammenden Elektronen, werden in der Folge durch das positive elektrische Feld zwischen beiden MCPs zur zweiten MCP hin beschleunigt und lösen dort eine sekundäre Elektronenkaskade aus. Hieraus resultiert eine Signalvergrößerung um einen Faktor von $4 \cdot 10^6$.^[266] Ein Strommonitor, welcher zwischen MCP und Hochspannungsversorgung geschaltet wird, kann diese Elektronenkaskade erfassen und ermöglicht dadurch Untersuchungen mit

¹Dieses Verhältnis gilt nur bei Einsatz der *Repeller*-Elektrode mit 5 mm Loch für die Untersuchung von 1H -Fragmenten.

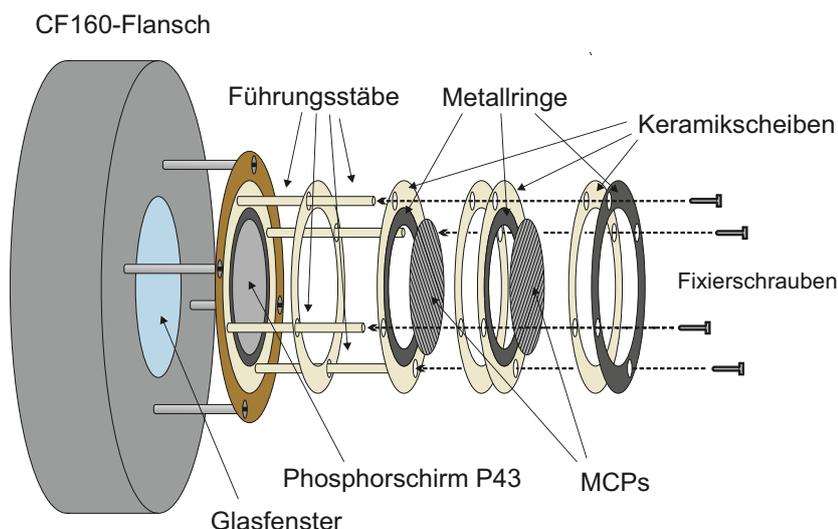


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau des VMI-Detektors

klassischer TOF-MS. Das Auslösen der Elektronenkaskade sorgt für einen kurzzeitigen Spannungsabfall, welcher durch den Strommonitor registriert und an ein Oszilloskop weitergegeben wird. Dabei ist die Größe des Spannungsabfalls proportional zur Anzahl der auftreffenden Ionen. Der Schaltplan des verwendeten Strommonitors kann der Bachelor-Arbeit von *Jens Giegerich* entnommen werden.^[162]

Der Einsatz des Phosphorschirms ermöglicht darüber hinaus VMI-Experimente. Durch Anlegen einer positiven Hochspannung (+ 4000 – + 5000 V) an den Phosphorschirm werden die in den MCPs entstehenden Elektronen zu diesem beschleunigt. Beim Auftreffen auf den Schirm induzieren sie in der Folge eine Lichtemission bei 545 nm durch das $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei, dass das Dotierungsmittel nur an der exakt selben Stelle Licht emittiert, an welcher das Ion auf die MCPs auftraf. Hierdurch erhält das Detektor-Setup eine ortsauflösende Eigenschaft.

Eine ebenso wichtige Bedingung wie die ortsauflösenden Eigenschaften des Detektors ist die Möglichkeit, diese orts aufgelösten Signale auch massenselektiv, also zeitlich aufgelöst, untersuchen zu können. Die Nachleuchtdauer (die Zeit, in welcher das Leuchtsignal auf eine Intensität $< 10\%$ abfällt) von 1.0 – 1.5 ms des $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ stellt in diesem Zusammenhang eine experimentelle Herausforderung dar, da diese deutlich größer ist als die Flugzeitdifferenz zwischen den Signalen einzelner Molekülmassen. Eine Lösung bietet der gepulste Betrieb der MCPs, in welchem diese nur für einen kurzen Zeitraum mit einer Hochspannung versorgt werden. Bei korrekter zeitlicher Wahl dieses Spannungskorridors können so einzelne Molekülmassen aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeit selektiert werden. Experimentell wird dies durch den Einsatz eines Hochspannungs-*push-pull*-Transistorschalters (*Behlke HTS61-03-GSM*) realisiert. Dieser weist eine minimale Pulslänge von 80 ns auf.^[268] Der Transistorschalter wurde

durch die Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie in eine *gating*-Box verbaut. Dem interessierten Leser sei für weitere Informationen zum Aufbau dieser die Dissertation von *Michael Steinbauer* nahegelegt.^[108] In der Folge wurde zur Schonung der MCPs innerhalb der VMI-Experimente eine Grundspannung von + 1100 – + 1200 V an die MCPs angelegt, welche nur für den an die Flugzeit einer bestimmten Molekülmasse angepassten zeitlichen Korridor (in der Regel 100 ns) mit der zur Signaldetektion nötigen Spannung von + 1600 – + 1800 V erhöht wird.

3.1.4. Kamera

Zur Erfassung der Leuchtsignale innerhalb eines VMI-Experimentes wird eine CCD-Kamera (*PRO-SILICA GC1380H* von *Alied Vision Tec.*) verwendet. Die maximale Auflösung des ungekühlten monochromen *Progressive-Scan-CCD* Chip (*ICX285AL* von *Sony*) beträgt 1360×1024 Pixel. Die Diagonale weist eine Länge von $\frac{2}{3}$ Zoll (1.69 cm) auf. Dies entspricht einer Größe von 8.77×6.60 mm. Hieraus resultiert eine Pixelgröße von $6.45 \times 6.45 \mu\text{m}$.^[269] *Progressive-scan* bedeutet, dass aufgenommene Zeilen in ihrer natürlichen Reihenfolge nacheinander ausgegeben werden. Der CCD-Chip weist bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm seine maximale Quanteneffizienz (ca. 55 %) auf.^[270] Zusätzliche Information zur eingesetzten Kamera können der Dissertation von *Michael Steinbauer* entnommen werden.^[108]

Mit Hilfe eines Objektivs (*SKR STD XENON* von *Schneider Kreuznach*) werden die Leuchtsignale des Detektors auf den CCD-Chip fokussiert. Das Objektiv weist bei einer Wellenlänge von 500 nm seine maximale Transmission auf. Aus einer Blendenöffnung von $f = 0.95$ resultiert eine Brennweite von 17 mm. Ein Mindestabstand von 15 cm sorgt für den maximalen Abbildungsmaßstab von 1:7. Zur Reduktion von Streulichteinfall wird zwischen Kamera und Detektor ein schwarzer Tubus aufgesetzt, wodurch ein „Verschmieren“ der aufgenommenen Images verhindert wird. Die Kamera befindet sich auf einer in y-Richtung (Abstand zum Detektor) auf Führungsstangen verschiebbaren Halterung und kann auf dieser in x-Richtung (Zentrierung der Phosphorschirms auf die Bildmitte) verschoben werden. Eine optimale Positionierung wird durch Schrauben an der Halterung bzw. Muttern an den Führungsstangen fixiert und resultiert in einer maximalen Auflösung von ca. 800×800 Pixeln für aufzunehmende Images.

3.1.5. Lasersysteme

Zur Durchführung der Experimente wurden zwei Lasersysteme verwendet. Der erste Laser initiiert in den zu untersuchenden Molekülen eine Photodissoziation und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Dissoziationslaser benannt. Entstandene Fragmente werden im Anschluss mit Hilfe des zweiten Lasers ionisiert, sodass dieser analog nachfolgend als Ionisationslaser bezeichnet wird. Räumlich finden diese Prozesse zwischen der *Repeller* und der *Extraktor*-Elektrode statt. Beide Lasersysteme emittieren ns-Laserpulse.

Dissoziationslaser

Den Dissoziationslaser bildet ein *Sirah Cobra-Stretch* Farbstofflaser, welcher durch einen *Spectra Physics GCR-3* Nd:YAG Festkörperlaser (Fundamentale-Wellenlänge 1064 nm) gepumpt wird. Mit Hilfe von doppelbrechenden Kristallen wird die Fundamentale zu 532 nm frequenzverdoppelt (SHG) oder zu 355 nm frequenzverdreifacht (THG).² Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde bei allen Untersuchungen eine Pumpwellenlänge von 355 nm für den Dissoziationslaser verwendet. Die Ausgangsleistung beträgt bei 355 nm 3.0 – 3.3 W (Repetitionsrate: 10 Hz). Dies entspricht einer Pulsenergie von 300 – 330 mJ. Das Wellenlängenspektrum der Fundamentale des Farbstofflasers wird durch das im Resonator verbaute Grating bestimmt. Im Dissoziationslaser ist ein Grating mit 2400 Linien/mm, 60 mm³ verbaut, woraus ein Wellenlängenspektrum von 350 – 740 nm resultiert. Die spektrale Linienbreite beträgt 0.0027 nm⁴ bei einer Pulsdauer von 6 – 8 ns.^[271] Zur Frequenzverdopplung der Farbstofflaserfundamentale stehen im Anschluss zwei doppelbrechende Kristalle zur Verfügung. Bei diesen handelt es sich um einen BBO-Kristall (β -Bariumborat) mit einer SHG-Wellenlänge von 215 – 280 nm und einen KDP-Kristall (Kaliumdihydrogenphosphat) mit einer SHG-Wellenlänge von 260 – 400 nm.

Es ist zu beachten, dass die Konversionseffizienz des Farbstofflasers mit zunehmender Wellenlänge abnimmt. So wird beispielsweise mit Hilfe des Farbstoffes *Coumarin 307* (Wellenlängenbereich 480 – 520 nm) für die Fundamentale bei 500 nm eine Pulsenergie von ca. 30 – 40 mJ und nach anschließendem SHG für eine Wellenlänge von 250 nm eine Pulsenergie von ca. 3.5 – 5.0 mJ erhalten, während bei Einsatz eines „roteren“ Farbstoffes geringere Pulsenergien zu erwarten sind. Als Beispiel sei hier der Farbstoff *Rhodamin B* (Wellenlängenbereich 588 – 630 nm) genannt. Für eine Wellenlänge von 610 nm erhält man hier eine Pulsenergie von ca. 25 – 30 mJ, verdoppelt 2.5 – 3.5 mJ für 305 nm.

Ionisationslaser

Beim Ionisationslaser handelt es sich um einen *Sirah PrecisionScan*, welcher ebenfalls durch einen Nd:YAG-Festkörperlaser (*Spectra Physics Lab170*) gepumpt wird. Auch dieser weist eine Fundamentale von 1064 nm auf. Analog zum *Spectra Physics GCR-3* stehen ebenso doppelbrechende Kristalle für SHG (532 nm) und THG (355 nm) zur Verfügung. Im Gegensatz zum Dissoziationslaser wird für den Ionisationslaser eine Wellenlänge von 532 nm als Pumpwellenlänge für den Farbstofflaser genutzt. Die Ausgangspulsenergie beträgt 370 – 420 mJ. Im Farbstofflaser selber ist im Vergleich zum Dissoziationslaser mit 1800 Linien/mm, 90 mm ein groberes Gitter im Resonator verbaut. Dies hat eine Vergrößerung und Rotverschiebung des Wellenlängenbereiches

²Eine Frequenzverdreifachung wird durch einen SHG-Prozess mit anschließender Summenfrequenzgenerierung (SFG) erreicht.

³60 mm bezeichnet hierbei die Länge des Gratings.

⁴entspricht 0.08 cm⁻¹ @ 570 nm

(350 – 740 nm für die Fundamentale) sowie eine leicht vergrößerte Pulsdauer (6 – 8 ns) zur Folge. Die spektrale Auflösung wird aufgrund des groberen Gitters verschlechtert, ist jedoch aufgrund des längeren Gratings (90 mm im *PrecisionScan* im Vergleich zu 60 mm im *Cobra-Stretch*) mit 0.0024 nm^5 leicht verbessert.^[272]

Als Farbstoff wird in allen Experimenten *Pyridin 2* (Wellenlängenbereich 691 – 751 nm) verwendet. Für die Fundamentale erhält man so Pulsenergien von ca. 60 - 80 mJ. Mit Hilfe eines KDP-Kristalls (SHG-Wellenlängen 260 - 400 nm) wird in der Folge für eine Wellenlänge von 354 nm eine Pulsenergie von ca. 11 – 14 mJ erhalten, für eine Wellenlänge von 364.7 nm ca. 10 – 13 mJ. Nachfolgend wird das Laserlicht durch Fokussierung in eine Gaszelle zu VUV-Licht frequenzverdreifacht, wodurch Wellenlängen von 118 nm bzw. 121.56 nm erhalten werden (vgl. Kap. 3.2). Beide Lasersysteme emittieren horizontal polarisiertes Licht.

Fresnelrhombus

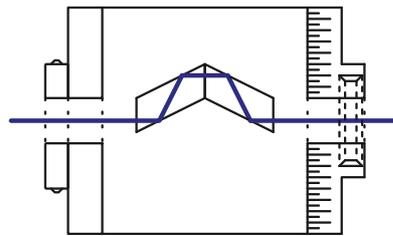


Abbildung 3.7.: Schematische Darstellung des verwendeten Fresnelrhombus: Zwei Parallelepipeden sind auf einer drehbaren Platte verklebt. Zudem wird der Strahlengang des Lasers gezeigt. Abbildung nach^[273].

Um aus den aufgenommenen Images die entsprechenden Newtonsphären rekonstruieren zu können, muss die Polarisation des Dissoziationslasers von horizontal zu vertikal verändert werden, da für die Rekonstruktion mittels pBASEX eine zylindersymmetrische Achse senkrecht zur Detektionsebene (xz-Ebene) benötigt wird. Diese Bedingung wird durch eine vertikale Polarisation des Dissoziationslasers parallel zur Detektorebene erfüllt.^[104,108,111,150] Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so ist es nicht möglich, anisotrope Fragmentverteilungen zu beobachten.^[129]

Die Drehung der Polarisationssebene des Dissoziationslasers wird durch den Einsatz eines Doppel-Fresnelrhombus realisiert. Der Rhombus vom Typ *RFR215* der Firma *Bernhard Halle Nachfl. GmbH* besteht aus zwei, in optischem Kontakt stehenden, Parallelepipeden, welche aus Suprasil-Quarzglas gefertigt sind. Beide Parallelepipeden weisen eine Verzögerung von $\frac{\lambda}{2}$ auf. Vierfache Totalreflexion erzeugt eine Phasendifferenz von 180° zwischen der parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Komponente

⁵entspricht 0.06 cm^{-1} @ 625 nm

des Lichts. Die nutzbare Öffnung beträgt 9.5 mm. Darüber hinaus ist der Rhombus an den Endflächen mit einer Anti-Reflex-Schicht überzogen, welche die Reflexion an diesen Flächen auf 1.7 % reduziert. Im Wellenlängenbereich zwischen 230 nm und 350 nm beträgt die Auflösung des Drehwinkel $180^\circ \pm 3\%$.^[273] Die Parallelepipeden sind auf einer Grundplatte verklebt, welche in eine 360°-Halterung eingespannt ist (vgl. Abb. 3.7). Hierdurch ist es möglich, die Polarisation des Laserlichtes um einen auswählbaren Winkel zu drehen. Es ist anzumerken, dass für die gewünschte Drehung der Polarisationssebene des Lasers um 90° an der Halterung ein Winkel von 45° einzustellen ist.^[104]

3.1.6. Zeitliche Steuerung

Zur Durchführung der VMI-Experimente müssen Molekularstrahl, Laser, Detektor und Kamera zeitlich aufeinander abgestimmt betrieben werden. Hierzu werden zwei Delay-Generatoren verwendet, bei denen es sich um einen *Stanford Research DG535* und einen *Stanford Research DG635* handelt. Die zeitliche Abstimmung der einzelnen Komponenten wird in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt und in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.: zeitliche Steuerung des Experimentes

Gerät	Delaygenerator	Kanal	Delay [ms]
Blitzlampen (<i>GCR-3</i>)	DG535 (GPIB 8)	T ₀	-
Molekularstrahl / Pulsventil	DG535 (GPIB 8)	A	T ₀ + 2.400000
Blitzlampen (<i>Lab170</i>) & DG635	DG535 (GPIB 8)	B	T ₀ + 3.029430
Q-Switch (<i>GCR-3</i>) & Oszilloskop	DG535 (GPIB 8)	C	T ₀ + 3.200010
Q-Switch (<i>Lab-170</i>)	DG535 (GPIB 8)	D	B + 0.170429
CCD-Kamera (Auslöser)	DG635	A	T ₀ + 0.100000
CCD-Kamera (Belichtungszeit)	DG635	B	A + 1.000000
<i>gating</i> -Start (Startzeitpunkt <i>gating</i>)	DG635	C	T ₀ + 0.174350
<i>gating</i> -Stop (<i>gating</i> -Länge)	DG635	D	C + 0.000100

Der *Stanford Research DG535* wird als Master-Uhr verwendet und kann mittels Computer über die Anschlussadresse GPIB 8 angesteuert werden. Der Kanal T₀ (Zeitnullpunkt) triggert die Blitzlampen des zum Dissoziationslaser gehörenden Pumplasers *Spectra Physics GCR-3*. Die Auskopplung des Pumplasers über den Q-Switch des Lasers wird durch Kanal C getriggert. Kanal C triggert darüber hinaus das Oszilloskop. Der Pumplaser des Ionisationslasers *Spectra Physics Lab170* wird über die Kanäle B (Blitzlampe)⁶ und D (Q-Switch) angesteuert. Kanal D wird hierbei auf Kanal B bezogen, sodass dieser problemlos zeitlich zum Dissoziationslaser verschoben werden

⁶Für die in Tab. 3.1 genannten Zeit gilt $\Delta t_{Laser} \approx 0$

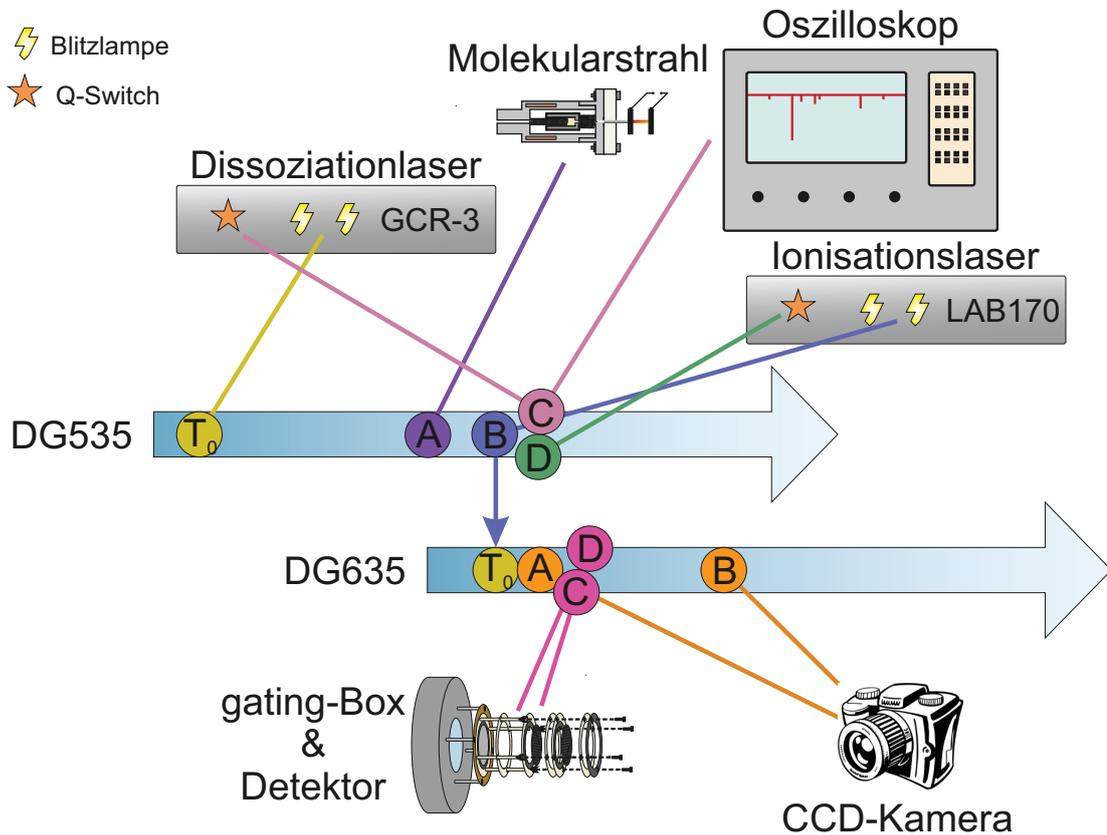


Abbildung 3.8.: Schema der zeitlichen Steuerung des Experimentes: Der Delaygenerator DG535 wird als Master-Uhr verwendet. DG535 triggert den Molekularstrahl (A), das Oszilloskop (C) sowie den Dissoziations-[Blitzlampe (T₀), Q-Switch (C)] und den Ionisationslaser [Blitzlampe (B), Q-Switch (D)]. Der zweite Delaygenerator (DG635) wird durch Kanal B des DG535 getriggert. DG635 triggert die CCD-Kamera [Auslöser (A), Belichtungszeit (B)] und die *gating*-Box zum Ein- und Ausschalten des Detektors [Startzeitpunkt *gating* (C), *gating*-Länge (D)].

kann. Dies ermöglicht vor allem die Durchführung von Laserdelayscans zur Ermittlung der Rate einer Photodissoziationsreaktion. Kanal A triggert das Pulsventil und steuert somit den Molekularstrahl. Es muss beachtet werden, dass aufgrund der Trägheit des mechanischen Magnetkörpers eine Öffnung des Ventils erst ca. $600 \mu\text{s}$ nach Eingang des Triggersignals stattfindet.

Beim Einstellen der Zeit von Kanal A sind mehrere Faktoren zu beachten. Zum einen führt ein größerer Abstand zwischen Skimmer und Pulsventil zu einer längeren Flugzeit. In der Folge muss das Pulsventil früher geöffnet und somit die in Kanal A eingestellte Zeit verringert werden. Darüber hinaus hat das eingesetzte Trägergas einen großen Einfluss auf die Bewegungsgeschwindigkeit der Gaspulse. So erzeugt Helium als Trägergas einen schnelleren Molekularstrahl als Argon. Folglich ist die einzustellende Zeit des Kanals A für Helium größer, da das Pulsventil zeitlich später öffnen muss. Um die optimale Einstellung hierzu zu finden, ist es ratsam, ein zeitliches Profil des Molekularstrahls zu erstellen. Bei einem solchen Molekularstrahl-Scan wird der Kanal A dementsprechend gegen T_0 verzögert. Abbildung 3.9 zeigt beispielhaft einen solchen Scan. Aus diesem geht eine Zeit von $A \approx 2.4 \text{ ms}$ hervor. Darüber hinaus ist mit ca. $300 \mu\text{s}$ die Halbwertsbreite (FWHM) des Gaspulses erkennbar.

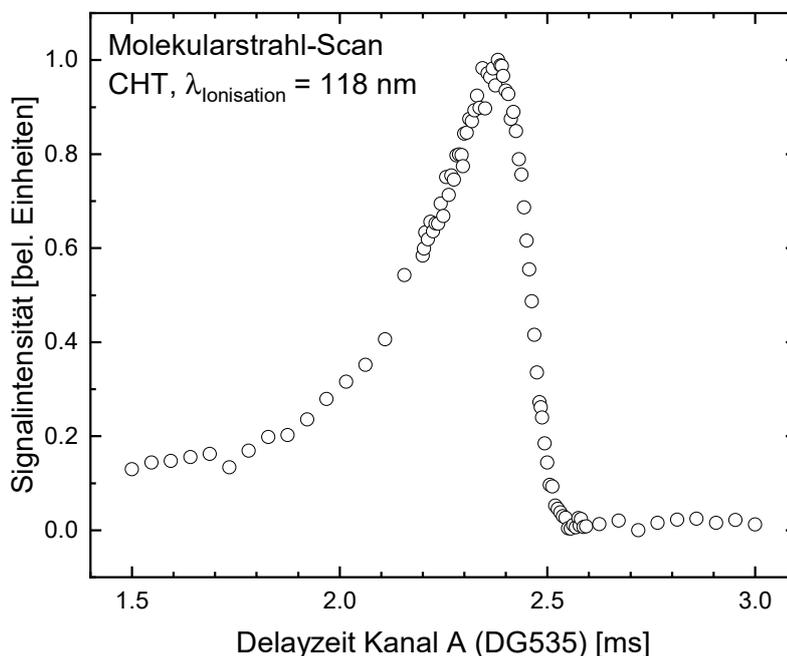


Abbildung 3.9.: Molekularstrahl-Scan mit Cycloheptatrien (CHT) und 118 nm Ionisation: Als Trägergas wird Argon verwendet. Bei Delayzeiten unter 2.5 ms ist ein deutlicher Anstieg des Signals zu erkennen. Das maximale Signal wird bei ca. 2.4 ms gefunden. Im Anschluss fällt das Signal innerhalb von ca. $500 \mu\text{s}$ auf ca. 15 % ab.

Der zweite Delay-Generator *Stanford Research DG635* besitzt keine Anschlussadresse und erhält seinen Zeitnullpunkt von Kanal B des *Stanford Research DG535*. Die Kamera wird über die Kanäle A (Auslöser) und B (Belichtungszeit) angesteuert. Kanal B wird auf Kanal A bezogen. Die *gating*-Box (vgl. Kap. 3.1.3), welche für einen gepulsten Detektor-Betrieb sorgt, wird über die Kanäle C und D gesteuert. Hierbei bestimmt der Kanal C den Beginn des *gatings*, während Kanal D die Länge des *gatings*, also deren Endpunkt, festlegt. Hieraus ergibt sich ein Rechteckpuls, welcher den Detektor „an- und ausschaltet“. Kanal C definiert die ansteigende und Kanal D die abfallende Flanke. In den durchgeführten Experimenten wurde Kanal D auf Kanal C bezogen und legte die zeitliche Breite des *gatings* auf 100 ns fest. Dieses Konzept der zeitlichen Steuerung (Detektor und Kamera bezogen auf den Ionisationslaser) bietet den großen Vorteil, dass bei einer zeitlichen Verschiebung des Ionisationslasers (der Zeitpunkt, an welchem die Ionen auf dem Detektor auftreffen verschiebt sich analog) die zeitlichen Steuerung von Kamera und Detektor automatisch angepasst wird.

3.2. ^1H -Detektion in VMI-Experimenten

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten VMI-Experimente umfassen immer die Detektion von Wasserstoffatomen. Die Ionisationsenergie eines Wasserstoffatoms beträgt ca. 13.60 eV.^[274] Diese Energie entspricht einem Photon mit einer Wellenlänge von 91.17 nm, somit einem VUV-Photon. Die verwendeten Farbstofflaser sind nicht in der Lage, eine solche Wellenlänge bereit zu stellen, sodass eine Einphotonenionisation nicht bewerkstelligt werden kann. Durch den Einsatz der REMPI-Technik ist dennoch eine Photoionisation des Wasserstofffragmentes möglich. Hierbei gibt es die Möglichkeiten, einen [2+1]-REMPI mit 243.10 nm, einen [3+1]-REMPI mit 364.68 nm sowie einen [1+1']-REMPI-Prozess mit 121.56 nm (Lyman- α -Linie) und 364.68 nm zu verwenden. Abbildung 3.10 zeigt die möglichen Photoionisationsmethoden.

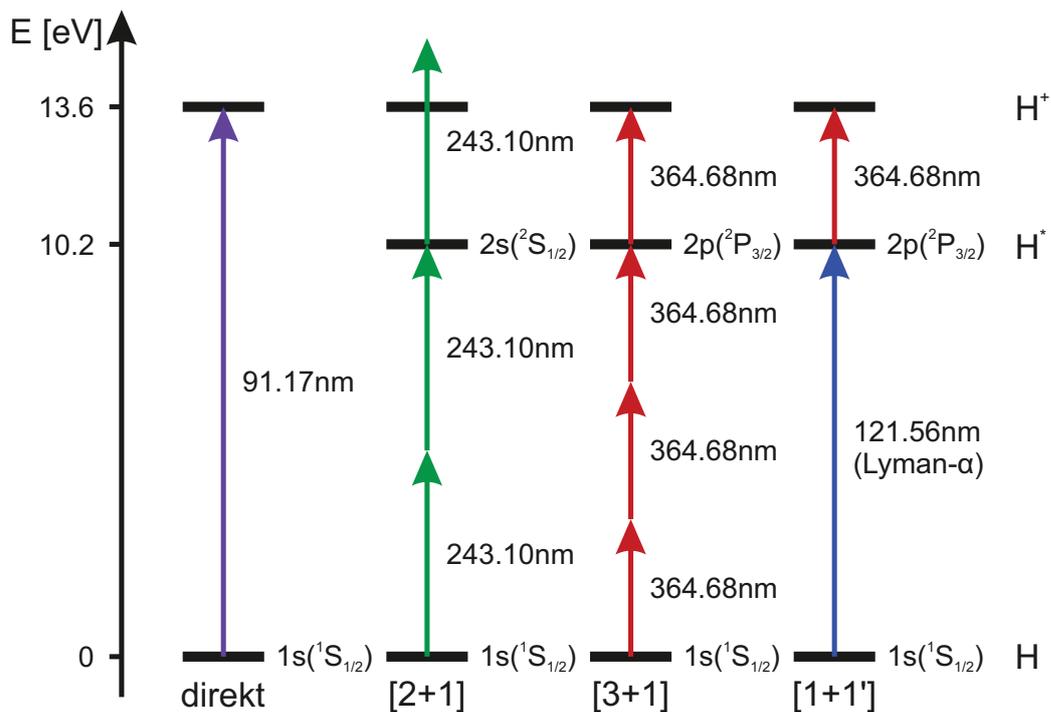


Abbildung 3.10.: Das Schema zeigt Möglichkeiten zur Photoionisation von Wasserstoffatomen. Diese umfassen die direkte Einphotonenionisation (violett), eine [2+1]-REMPI mit 243.10 nm (grün), eine [3+1]-REMPI mit 364.68 nm (rot) und eine [1+1']-REMPI mit 121.56 nm (blau) und 364.68 nm (rot).

Bei der Verwendung von Photonen mit einer Wellenlänge von 243.10 nm besteht die Möglichkeit, Wasserstoffatome über einen [2+1]-REMPI-Prozess zu ionisieren, wobei pro Ionisationsereignis drei Photonen benötigt werden. Die Ionisation erfolgt über eine Anregung mittels des $2s(^2S_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ Übergangs unter Nutzung der ersten beiden Photonen. Das dritte und letzte Photon ionisiert in der Folge das angeregte Wasserstoffatom H^* . Der [3+1]-REMPI-Prozess verwendet drei Photonen der Wellenlänge 364.68 nm zur Anregung des $2p(^2P_{3/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$. Dieser Übergang wird als Lyman- α bezeichnet. Ein viertes Photon gleicher Wellenlänge ionisiert im Anschluss das angeregte Wasserstoffatom. Es wäre ebenso möglich, $2p(^2P_{1/2}) \leftarrow 1s(^2S_{1/2})$ als resonanten Übergang zu nutzen. Dies wird jedoch dadurch verhindert, dass ein viertes Photon zur Ionisation aus diesem Zustand nicht ausreichend ist.^[275] Der Lyman- α -Übergang wird ebenso beim [1+1']-REMPI-Prozess genutzt, bei welchem die Anregung über ein einzelnes VUV-Photon mit einer Wellenlänge von 121.56 nm mit anschließender Ionisation durch ein Photon mit einer Wellenlänge von 364.68 nm erfolgt.

Aus Abbildung 3.10 wird ersichtlich, dass die Ionisationsenergie bei Nutzung eines [2+1]-REMPI deutlich überschritten wird. Die überschüssige Energie von ca. 1.70 eV fließt anteilig in die Translation des Photoelektrons sowie des ionisierten Wasserstofffragments. Die Rückstoßgeschwindigkeit beträgt für das Wasserstoffion $425 \frac{m}{s}$.^[106] In der Folge werden gemessene Translationsenergieverteilungen durch diese zusätzliche Geschwindigkeitskomponente (geringfügig) modifiziert, was eine Messung der ursprünglichen Geschwindigkeitsverteilung erschwert. Zusätzlich stellt die eingesetzte Wellenlänge von 243.10 nm ein mögliches Problem dar. In diesem Wellenlängenbereich (UV-C) zeigen viele Moleküle breite Absorptionsbanden. So ist es häufig möglich, mit Licht dieses Bereiches eine Photodissoziation zu initiieren. Dementsprechend können „Einfarben“-Wasserstoffsignale durch den Ionisationslaser erwartet werden, aus welchen ein höheres Hintergrundsignal innerhalb des Experimentes resultiert.

Durch Verwendung des [3+1]-REMPI-Prozesses mit 364.68 nm können beide Nachteile des [2+1]-REMPI negiert werden. Nach Anregung des $2p(^2P_{3/2})$ -Zustandes mit drei Photonen reicht das vierte Photon nur knapp zur Ionisation aus. Rückstoßgeschwindigkeitskomponenten aus der Ionisation werden somit minimiert. Darüber hinaus zeigen die meisten Moleküle im längerwelligen UV-Bereich keine oder schmale Absorptionsbanden auf. Die Wahrscheinlichkeit einer Initiierung einer Photodissoziation durch den Ionisationslaser ist somit ebenfalls deutlich geringer. Einen großen Nachteil bildet jedoch die hohe Photonenzahl von vier Photonen pro Ionisationsereignis. Hierfür werden sehr hohe Laserleistungen benötigt und eine Fokussierung direkt auf den Molekularstrahl ist unerlässlich. Hierdurch wird die Möglichkeit von störenden, durch Multiphotonenprozesse induzierten, Nebenreaktionen merklich gesteigert. Zusätzlich können Absorptionslinien durch das sog. *power broadening* aufgrund der hohen Laserintensitäten verbreitert werden.

Ersetzt man schlussendlich die Anregung des $2p(^2P_{3/2})$ -Zustandes mit drei Photonen durch eine Anregung desselbigen Zustandes durch ein einzelnes (VUV-)Photon, so können letztgenannte Nachteile vermieden werden. Aus diesem Grund stellte in allen Experimenten zum Wasserstoffverlust das $[1+1']$ -REMPI-Schema die Ionisationsmethode der Wahl dar.

Innerhalb des $[1+1']$ -REMPI-Prozesses kann sowohl der $2p(^2P_{3/2})$ - als auch der $2p(^2P_{1/2})$ -Zustand zur Anregung des Wasserstoffatoms genutzt werden. Beide Zustände werden energetisch lediglich durch 0.3 cm^{-1} voneinander getrennt.^[276] Die Feinaufspaltung der beiden Zustände wird in den beschriebenen Experimenten ignoriert, da sie in etwa der Laserbandbreite entspricht und im Experiment somit nicht unterschieden werden kann. Der Lyman- α -Übergang des Wasserstoffatoms weist einen sehr großen Absorptionsquerschnitt auf. Dieser beträgt bis zu $\frac{3\lambda_a^2}{2\pi}$ (ca. $7 \cdot 10^{-11}\text{ cm}^{-1}$)^[277] und ist somit beispielsweise sechs Größenordnungen höher als die Lyman- α -Absorption von H_2O oder auch ca. neun Größenordnungen größer als selbige Absorption in O_2 .^[278]

Zur Anregung des Lyman- α -Übergangs im Wasserstoffatom wird ein Photon mit einer Wellenlänge von 121.56 nm benötigt. Da es sich bei diesem um ein VUV-Photon handelt, muss dieses erst innerhalb der Vakuumapparatur bzw. direkt vor dieser erzeugt werden. Hierfür wird der Ionisationslaser bei 364.68 nm (Pulsenergie min. 10 mJ pro Puls) betrieben. Dieser wird in eine Gaszelle, welche sich direkt an der Vakuumapparatur befindet (vgl. Abb. 3.1) fokussiert ($f = 100\text{ mm}$). Die Gaszelle ist hierzu mit ca. 90 Torr Krypton befüllt.^[279] In der Folge wird eine Frequenzverdreifung zu 121.56 nm durch den Effekt der negativen Dispersion erreicht.^[276] Die Konversionseffizienz beträgt ca. 10^{-6} , die Bandbreite ca. 0.3 cm^{-1} .^[280] Das erzeugte VUV-Licht sowie die restliche Fundamentele werden mittels einer MgF_2 -Sammellinse ($f = 100\text{ mm}$) auf den Molekularstrahl fokussiert.

Aufgrund der geringen Masse des Wasserstoffatoms wird dessen Photoionisation stark durch den Doppler-Effekt beeinflusst. Hierbei hat die Translationsrichtung der Wasserstoffatome Auswirkungen auf die effektiv wirkende Wellenlänge sowie die relative Lage der Lyman- α -Linie. Die in der Photodissoziation entstehenden Wasserstofffragmente können durch die in der Photodissoziation erhaltene Translationsenergie in alle drei Raumrichtungen propagieren. Entscheidend für die Photoionisation ist jedoch nur die Translationskomponente entlang der Achse des Ionisationslasers (x-Achse). Es muss also unterschieden werden zwischen Fragmenten, deren Translationsvektor in Richtung des Ionisationslaser zu- bzw. abgewandt ist und jenen Fragmenten, deren Translationsvektoren senkrecht auf der Laserachse (yz-Ebene) stehen. Letztere erfahren keine Dopplerverschiebung. Folglich entspricht die „wahrgenommene“ Wellenlänge der korrekten Wellenlänge des Ionisationslasers von 121.56 nm und der Lyman- α -Übergang ist unverändert ebenfalls bei 121.56 nm (vgl. Abb. 3.11 a). Für Fragmente mit einer Translationskomponente in x-Richtung gilt dies nicht. Ist der Translationsvektor der Ausbreitungsrichtung des Ionisationslasers entgegengesetzt, so verringert sich die wahrgenommene Wellenlänge und wird somit

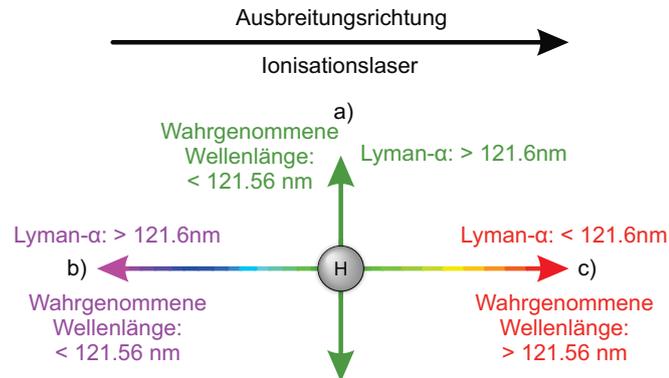


Abbildung 3.11.: Die Abbildung zeigt den Einfluss des Doppler-Effektes auf den Lyman- α -Übergang sowie die wahrgenommene Wellenlänge des Ionisationslasers in Abhängigkeit der Translationsrichtung der Wasserstoffatome. Hierbei ist Translation senkrecht zur Laserachse (a) sowie Translation mit (b) und gegen die Ausbreitungsrichtung des Lasers möglich (c). (b) & (c) erfahren eine Dopplerverschiebung, (a) nicht. Abbildung nach^[171].

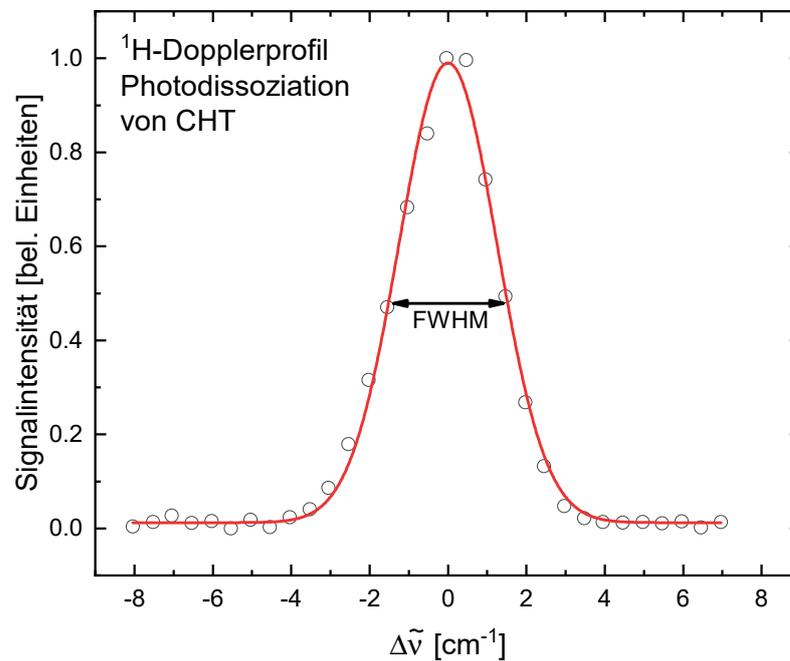


Abbildung 3.12.: Doppler-Scan der in der Photodissoziation von CHT entstehenden ¹H-Fragmente. Die x-Achse zeigt die aus dem Dopplereffekt resultierende Verschiebung des Lyman- α -Übergangs in cm⁻¹.

blauverschoben (< 121.56 nm), während die effektive Lage des Lyman- α -Übergangs rotverschoben zu größeren Wellenlängen (> 121.56 nm) wird (vgl. Abb. 3.11 b). Für Fragmente, deren Propagationsrichtung eine Komponente in Laserausbreitungsrichtung besitzt, verhalten sich wahrgenommene Wellenlänge (Rotverschiebung: > 121.56 nm) und Lage des Lyman- α -Übergangs (Blauverschiebung: < 121.56 nm) entsprechend umgekehrt (vgl. Abb. 3.11 c).

Aufgrund des Doppler-Effektes ist es nötig, den Ionisationslaser über das gesamte Doppler-Profil zu verfahren, damit eine vollständige Newtonsphäre einer Photodissoziationsreaktion erhalten werden kann. Fixiert man die Ionisationswellenlänge, so wird lediglich eine Scheibe (yz-Ebene) aus der Newtonsphäre herausgeschnitten. Es wird somit keine vollständigen Informationen über die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente erhalten. Des Weiteren ist die Stärke der Dopplerverbreiterung abhängig von der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wasserstoffatome.^[109] Schnellere Fragmente zeigen eine größere Dopplerverschiebung als langsamere. Insofern ist es wichtig, vor Durchführung eines VMI-Experimentes einen Doppler-Scan durchzuführen. Ein solcher Scan wird in Abbildung 3.12 beispielhaft für die Photodissoziation von *CHT* gezeigt. Es wird ersichtlich, dass der Ionisationslaser zur Beobachtung der gesamten Newtonsphäre um ± 4 cm⁻¹ verfahren werden muss.

Analog zur Generierung des VUV-Lichts bei 121.56 nm wurde für einfache Photoionisations-TOF-MS Licht mit einer Wellenlänge von 118 nm (10.5 eV) erzeugt. Diese ermöglicht die Einphotonenionisation zahlreicher Moleküle. Die Generierung des Laserlichts bei 118 nm erfolgt analog zu der vorher beschriebene Erzeugung von 121.56 nm: Licht mit einer Wellenlänge von 354 nm wird in die Gaszelle, welche hierfür mit ca. 17 Torr Xenon befüllt wird, fokussiert. Aufgrund der höheren Polarisierbarkeit des Xenons gegenüber Krypton, ist die Konversionseffizienz bei 118 nm gegenüber jener bei 121.56 nm deutlich erhöht.

3.3. Auswertung aufgenommener Images

Im nachfolgenden Abschnitt wird die zur Auswertung der aufgenommenen Images verwendete Software beschrieben. Alle Programme wurden, mit Ausnahme der Software ANALYSE.EXE, von *Jens Giegerich* geschrieben. Daher sei für genauere Beschreibungen der Funktionsweise auf dessen Arbeiten^[104,162,171] verwiesen. Abbildung 3.13 zeigt beispielhaft die Vorgehensweise bei der Auswertung eines VMI-Experimentes.

Das Programm AKQUISITION(MULTITHREAD)V_2.53.VI wurde zur Aufnahme der Images verwendet. Dieses ermöglicht, Images über mehrere tausend Einzelbilder aufzusummieren und diese mittels der sog. *event-counting* Methode zu integrieren.^[281] Darüber hinaus kann durch die Anwendung eines *centroiding*-Algorithmus die Auflösung der Images verbessert werden.^[160,281] Pro Image wurden 10000-20000 Einzelbilder aufgezeichnet. Zusätzlich wurde zu jedem Image ein Hintergrund-Image mit gleicher Anzahl an Einzelbildern aufgenommen. Hierfür wurde der Dissoziationslaser blockiert, sodass Signale, welche ausschließlich durch den Ionisationslaser entstehen, erfasst werden können. Mit Hilfe der Software PNG.BINÄR.TAB_ADD_SUB.VI wurde das Hintergrundbild vom gemessenen Image abgezogen. Neben der Entfernung der Einfarben-Signale des Ionisationslasers wird auf diesem Wege zusätzlich das Dunkelrauschen der CCD-Kamera in den Differenz-Images minimiert. Im Image ist zudem der Detektorrand deutlich in Form eines Leuchtsignales zu erkennen. Dieses stammt aus der Reflexion von Streulicht an einem Metallring, in welchem der Phosphorschirm eingefasst ist. Mit Hilfe des Programms BILDBESCHNEIDUNGSSOFTWARE.VI wird der Detektorrand aus den Images entfernt, in dem auf das Image zentral ein Kreis mit frei wählbarem Radius gelegt wird. Jegliche Signale außerhalb des Kreises werden in der Folge eliminiert und die Intensität entsprechender Pixel durch die Software auf null gesetzt. In der Theorie sollte an dieser Stelle nun eine symmetrische zweidimensionale Abbildung der Newtonsphären erhalten werden. In der Praxis sorgen jedoch Inhomogenitäten der Abzugsfelder der Ionenoptik oder unregelmäßige Strahlprofile der eingesetzten Laser sowie zusätzliche störende (elektro-)magnetische Felder zu leichten Abweichungen bzw. Verzerrung der gemessenen Images. So kann beispielsweise für jenes Viertel des Gesamtimages, in welchem die MCPs kontaktiert werden, eine Verzerrung bzw. verminderte Qualität festgestellt werden. Insofern werden die Images im Anschluss an das Entfernen des Detektorrandes durch die Software BILDVIERTELERSTELLER_KAIEDIT*.VI symmetrisiert. Bei diesem handelt es um eine modifizierte Variante des Programms BILDVIERTELERSTELLER.VI. Dieses schneidet in der (Grund-)Version das obere linke Viertel⁷ nach Angabe des Bildmittelpunktes⁸ aus dem Image heraus. In der Folge werden für die anderen drei Viertel entsprechend gedrehte bzw. gespiegelte Kopien des ausgewählten Viertels

⁷In der Version *kaiedit* wurde die Möglichkeit, auch die anderen drei Viertel zu Symmetrisierung zu nutzen, implementiert.

⁸Der Bildmittelpunkt muss zur Vermeidung von Artefakten sorgsam gewählt werden.

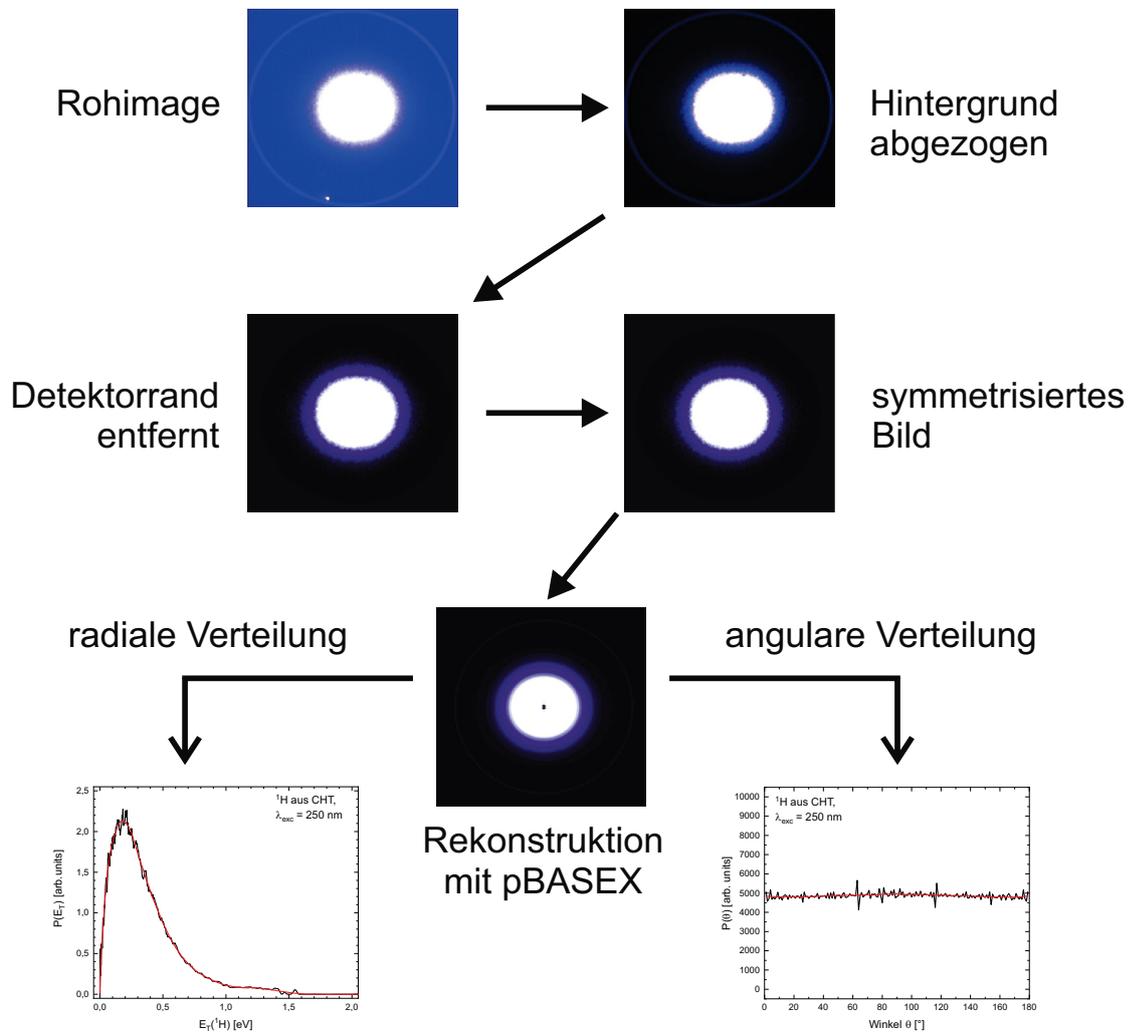


Abbildung 3.13.: Auswertung eines aufgenommenen Images. Zunächst wird der Hintergrund vom Rohimage abgezogen. Nach Abziehen des Detektorrandes und der Symmetrisierung des Bildes erfolgt die Rekonstruktion mittels pBASEX. Im Anschluss kann sowohl die radiale als auch die angulare Verteilung der Fragmente erhalten werden.

erstellt und im Anschluss zu einem symmetrisierten Gesamtbild zusammengesetzt. Der Informationsgehalt eines Images wird durch diese Symmetrisierung nicht verfälscht, da aus Symmetriegründen in jedem Viertel des ursprünglichen Feldes sämtliche Informationen enthalten sind.^[111]

Mit Hilfe des vollständig bearbeiteten Rohimages können nun die Newtonsphären mit Hilfe des pBASEX-Algorithmus^[174] rekonstruiert werden. Hierfür wird das Programm ANALYSE.EXE von *Lionel Poisson* und *Gustavo Garcia* verwendet.^[282] Die rekonstruierten Bilder werden im Anschluss mit Hilfe der Software IMAGING_V1.0A-JENSEDIT.LLB ausgewertet. Diese ermöglicht eine abschnittsweise Analyse der Winkelverteilung des rekonstruierten Bildes. Hierzu erfolgt die Auswahl des Bereichs über die Radien r_1 und r_2 durch zwei Kreiscursor. Die Winkelverteilung $P(\theta)$ wird in der Folge für alle Radien r zwischen r_1 und r_2 bestimmt. Formal berechnet sich diese durch:

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

Die erhaltene Winkelverteilung kann in der Folge mit Hilfe der *standard recoil anisotropy function* (Standard Anisotropieverteilungsfunktion, Gl. 2.1.6) ausgewertet und so der β -Parameter für die Photodissoziation bestimmt werden (vgl. Kap. 2.1.2.1).

Zusätzlich zur angularen Analyse ist ebenso eine radiale Auswertung der Images möglich. Hierfür wird die radiale Intensitätsverteilung $P(r)$ betrachtet:

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

$r \sin(\theta)$ entspricht der sogenannten Jacobian-Korrektur. Dabei handelt es sich um eine flächentreue Umrechnung, welche die Tatsache, dass schnelle Fragmente mit hoher kinetischer Energie weit außen auf dem Detektor auf einer größeren Fläche auftreffen als langsamere Fragmente nahe der Bildmitte, kompensiert.^[104] Aus der erhaltenen Pixelverteilung kann in der Folge die Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung der Dissoziationsfragmente bestimmt werden. Zur Umwandlung der Pixel- in eine Geschwindigkeitsverteilung wird ein Referenzpixel mit einer entsprechenden Geschwindigkeit in $\frac{m}{s}$ benötigt, aus welchen sich ein Kalibrierparameter in $\frac{m}{s} \cdot \text{Pixel}^{-1}$ errechnen lässt. Zur Umrechnung in eine Translationsenergieverteilung wird zusätzlich noch die Masse des Fragmentes benötigt. Zur Untersuchung von Wasserstofffragmenten wurden folgende Referenzparameter bestimmt:

Referenzpixel: 223 Geschwindigkeit: $13370 \frac{m}{s}$ Masse: 1 amu

Hieraus resultiert ein Kalibrierparameter von $59.96 \frac{m}{s} \cdot \text{Pixel}^{-1}$.⁹ Als Kalibrierexperiment wurde der schnelle Photodissoziationskanal von Pyrrol nach Anregung in den 1A_2 -Zustand bei 243 nm gewählt.^[51,52] Abbildung 3.14 a zeigt das aufgenommene Kalibrier-Image. Die erhaltene Translationsenergieverteilung wird in Abbildung 3.14 b dargestellt. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe einer Gaußkurve auf das Signalmaximum bei 0.926 eV nach den Arbeiten von *Wei et al.*^[52]

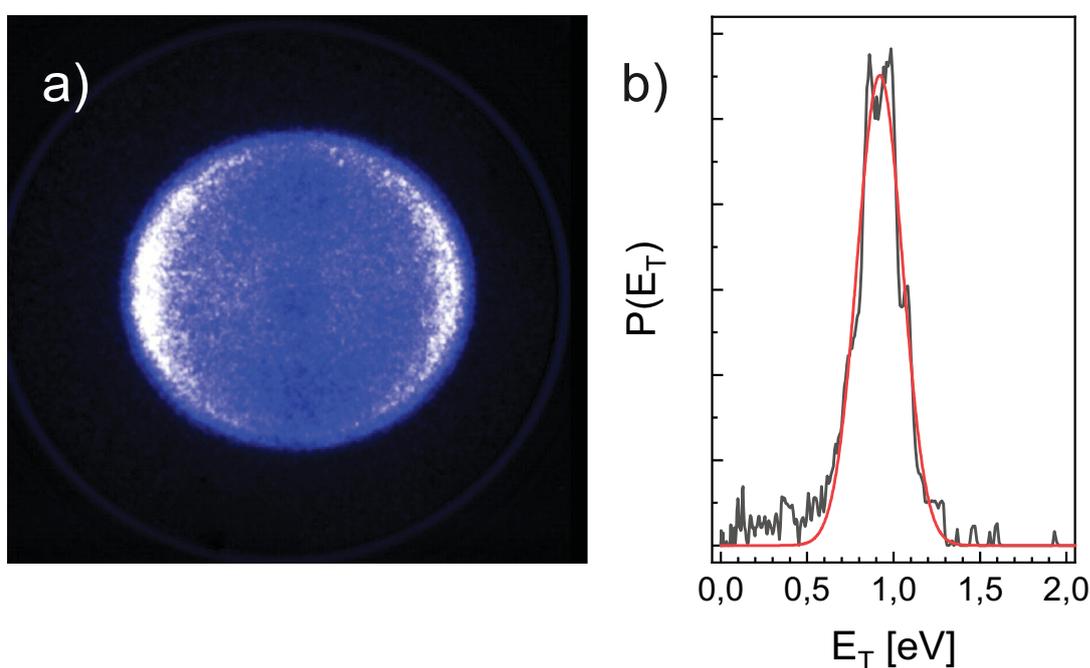


Abbildung 3.14.: Wasserstoffverlust von Pyrrol durch Photoanregung bei 243 nm als Kalibrierimage: Links ist das erhaltene Rohimage (a) zu sehen. Die rechte Grafik (b) zeigt die aus dem Image erhaltene Translationsenergieverteilung (schwarz) sowie eine Annäherung des Peaks durch eine Gaußkurve (rot) (vgl. Kap. 2.1.2.2). Die Kalibrierparameter wurden so gewählt, dass das Maximum des Gauß-Peaks den Literaturdaten von *Wei et al.*^[52] entspricht.

⁹Dieser gilt nur für die verwendete Ionenoptik mit der 5 mm-Repeller-Elektrode bei einer Repeller-Spannung von 5000 V und einer Extraktor-Spannung von 3481 V zur Detektion von Wasserstoffatomen.

4. Xylyl-Radikale, C₈H₉

4.1. Motivation und Kenntnisstand

Die Xylyl-Radikale bilden das erste Intermediat in der Verbrennungsschemie der Xylole, welche in Ottokraftstoffen als Antiklopffmittel verwendet werden.^[34,35] Unter hoher Temperatur wird hierbei eine C-H-Bindung der Methylgruppen der Xylole homolytisch gespalten, sodass ein resonanz-stabilisiertes Xylyl-Radikal erhalten wird.^[37] Aus der Resonanzstabilisierung^[40] folgt eine geringe Reaktivität gegenüber Sauerstoff,^[38] eine lange Lebenszeit innerhalb eines Verbrennungsvorganges und somit eine hohe Tendenz, mittels bimolekularer Reaktionen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) zu bilden.^[39] Insofern sind die weiterführenden Reaktionen innerhalb des Verbrennungsvorganges von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen von großem Interesse.^[37,42,45,46]

Die Xylyl-Radikale wurden bislang nur in geringem Maße erforscht. Mittels laserinduzierter Fluoreszenz wurde der D₁ ← D₀-Übergang bei ca. 2.7 eV untersucht.^[283–285] Ebendieser Übergang wurde genutzt, um die Xylyl-Isomere als Produkte der Reaktionen von Toluol in einer Entladungsquelle zu identifizieren.^[286] Nach der Bildung von Methyltropyloxy aus Toluol durch CH-Insertation kann dieses zu *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylyl isomerisieren, wobei ein Verhältnis 2.8:4.2:1 für *ortho*:*meta*:*para* gefunden wurde.^[286] Darüber hinaus wurden kürzlich die D₃-Niveaus aller drei Xylyl-Isomere bei ca. 4.0 eV mittels REMPI untersucht.^[287] Hierzu wurden alle drei Xylyl-Isomere mit Hilfe einer Entladungsquelle aus den entsprechenden Xylole generiert. Der Ursprung der D₃-Absorptionsbande wurde für *ortho*- bei 3.99 eV und für *para*-Xylyl bei 4.01 eV identifiziert. *Meta*-Xylyl zeigte eine Aufspaltung der D₃-Bande in drei Banden bei 3.99, 4.00 und 4.01 eV. Diese Aufspaltung beruht auf der Rotation der Methylgruppe im angeregten *meta*-Xylyl. Quantenchemische Rechnungen mittels DFT beschreiben die Methylgruppe für *ortho*-Xylyl im Grundzustand D₀ als gehinderten Rotor mit einer Barriere von ca. 650 cm⁻¹ bzw. 80 meV, während für das *meta*- (Rotationsbarriere: 80 cm⁻¹ bzw. 10 meV) und *para*-Isomer (Rotationsbarriere: < 10 cm⁻¹ bzw. < 1 meV) freie Rotoren vorliegen. Dieses Verhalten ändert sich im angeregten Zustand D₃. Die Rotationsbarriere der Methylgruppe verändert sich für *para*-Xylyl nicht. Für *ortho*-Xylyl nimmt die Rotationsbarriere signifikant ab (auf ca. 120 cm⁻¹ bzw. 15 meV), sodass nun ein nahezu freier Rotor vorliegt. Im Falle des *meta*-Xylyls tritt ein gegenteiliger Effekt ein. Durch signifikante Zunahme der Rotationsbarriere auf

ca. 480 cm⁻¹ bzw. 60 meV liegt in der Folge ein gehinderter Rotor vor, welcher Einfluss auf die Struktur des elektronischen Übergangs nimmt.^[287] Selbiges Verhalten wurde bereits für den ersten angeregten Zustand D₁ festgestellt.^[288] Zusätzlich wurden breite Absorptionsbanden bei Energien über 4.7 eV dem Übergang D₀ → D₄ zugeordnet.^[287] Der Übergang D₀ → D₃ wurde der Absorption HOMO → LUMO zugeschrieben, während D₀ → D₄ einer Absorption HOMO → LUMO+1 entspricht.

Meta-Xylyl wurde innerhalb einer brennstoffreichen *meta*-Xylol Flamme untersucht. Hierbei wurde eine Isomerisierung des *meta*-Xylyl-Radikals zum *ortho*- und *para*-Isomer gefunden.^[289] Darüber hinaus wurden einige verbrennungsrelevante Hochtemperaturreaktionen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht.^[290–296] Experimente in sog. *shock tubes* zeigten, dass die Zersetzung von *para*- und *ortho*-Xylyl schneller als die des *meta*-Isomers verläuft und schlussfolgerten, dass *meta*-Xylylen hierbei eine entscheidende Rolle zukommt.^[297] In einer weiteren Studie wurde eine verminderte Verbrennungsgeschwindigkeit von *meta*-Xylol gegenüber dem *ortho*- und *para*-Isomer gefunden. Begründet wurde dies mit einer höheren Stabilität des *meta*-Xylyl-Radikals gegenüber den beiden anderen Isomeren.^[298] Quantenchemische Rechnungen mittels G3- bzw. G4-Theorie zeigen jedoch, dass alle drei Xylyl-Isomere energetisch gleich günstig sind.^[37,45]

Hemberger et al. ermittelten mit 7.08 eV, 7.11 eV und 6.94 eV die Ionisierungsenergien für *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylyl.^[45,46] Hierbei wurden die Xylyl-Isomere pyrolytisch aus Halogenvorläufern generiert. Darüber hinaus wurde in einem Mikroreaktor der unimolekulare thermische Zerfall der einzelnen Isomere beobachtet (vgl. Abb. 4.1). Für den Zerfall von *para*-Xylyl konnte die Bildung von *para*-Xylylen unter Wasserstoffverlust als einzige Zerfallsreaktion festgestellt werden.^[46] Der Zerfall von *ortho*-Xylyl zeigte neben *ortho*-Xylylen vor allem Benzocyclobuten als zweites Reaktionsprodukt. Bei höheren Reaktortemperaturen konnten mit Styrol (durch Isomerisierung), Benzocyclobutadien (durch H₂-Verlust aus Benzocyclobuten) und Phenylacetylen (H₂-Verlust aus Styrol) weitere Zersetzungsprodukte gefunden werden. Zusätzlich wurde mit *para*-Xylylen ein weiteres, unerwartetes Reaktionsprodukt beobachtet, welches durch Isomerisierung des *ortho*- zu *para*-Xylyl und anschließendem Wasserstoffverlust gebildet wird.^[46] Für *meta*-Xylyl wurde durch *da Silva et al.* eine Isomerisierung zu *para*-Xylyl mit anschließendem Wasserstoffverlust zu *para*-Xylylen durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagt.^[37] Entsprechend dieser Vorhersage wurde *para*-Xylylen als Zerfallsprodukt in den Experimenten zum Zerfall des *meta*-Xylyl-Radikals von *Hemberger et al.* gefunden. *Meta*-Xylylen oder *ortho*-Xylylen wurden nicht beobachtet.^[45] *Da Silva et al.* beschreiben die Isomerisierung der Xylyle durch den *Ring-Contraction/Methylene-Migration* (RCMM) Mechanismus.^[37,45] Darüber hinaus wurden Reaktionsmechanismen zur Bildung von 2- bzw. 3-Methylfulvenallen als Zersetzungsprodukte und Reaktionskanäle zur Bildung von Fulvenallen unter

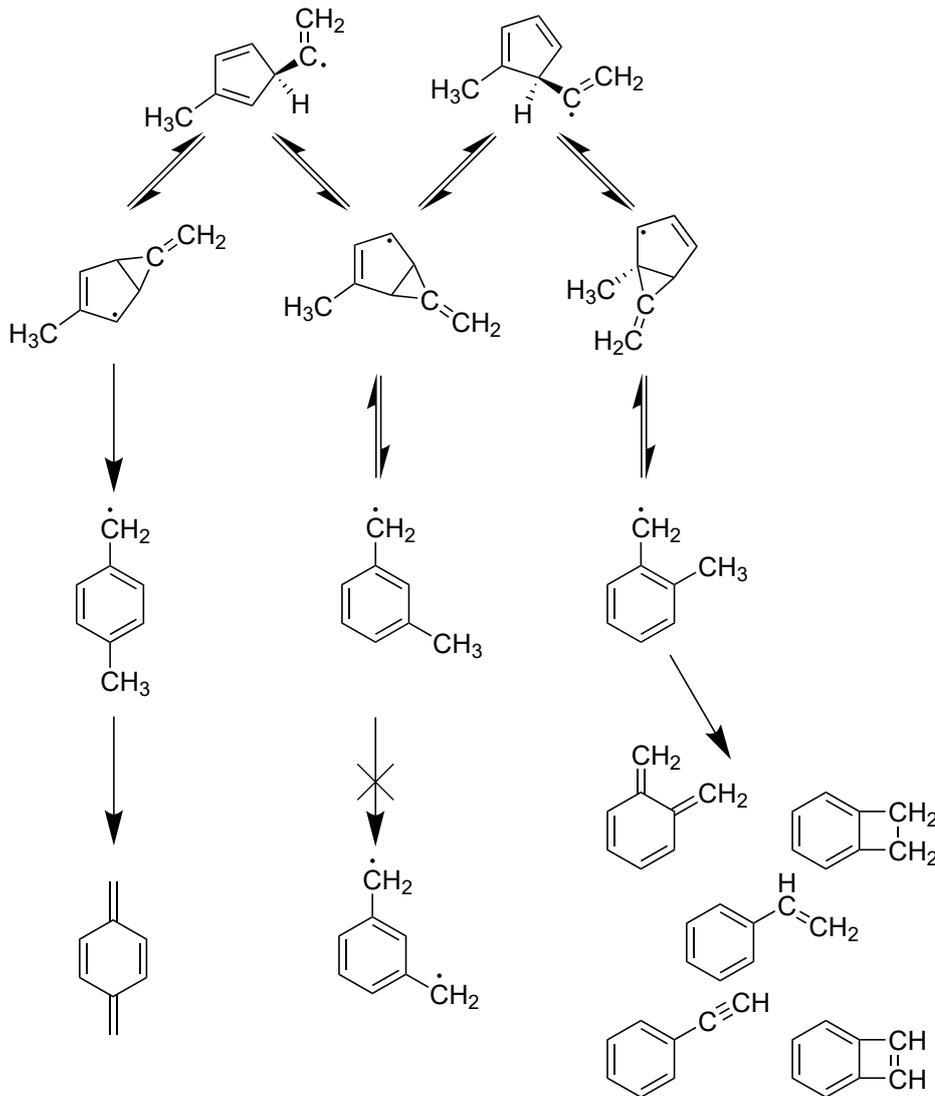


Abbildung 4.1.: Thermischer Zerfall aller drei Xylyl-Isomere sowie Isomerisierung zwischen diesen nach dem *Ring-Contraction/Methylene-Migration* Mechanismus. Abbildung nach^[37] und^[45].

CH₃-Verlust quantenchemisch beschrieben. Hierbei handelt es sich jedoch um Reaktionskanäle mit nur geringerem Einfluss.^[37]

Da Silva et al. bestimmten quantenchemisch Standardreaktionsenthalpien für mögliche Zerfallsreaktionen der Xylyl-Radikale mittels G3X-Theorie.^[37] Eine Zusammenfassung hierzu findet sich in Tabelle 4.1. *Hemberger et al.*^[45,46] bestimmten mittels G4-Theorie ähnliche Standardreaktionsenthalpien.¹ Sowohl *ortho*- als auch *para*-Xylyl können durch Wasserstoffverlust (ohne Rückbarriere) ein geschlossenschaliges Reaktionsprodukt ausbilden. Die Zerfallsreaktion des *para*-Xylyl-Radikals benötigt hierbei eine um ca. 25 kJ/mol geringere Reaktionsbarriere:



Neben *ortho*-Xylylen sind mit Benzocyclobuten und Styrol weitere Reaktionsprodukte für einen Wasserstoffverlust ausgehend von *ortho*-Xylyl möglich. Bei beiden Alternativprodukten handelt es sich um stabilere Isomere der Formel C₈H₈, wobei Styrol das stabilste aller Isomere darstellt:



Für beide Reaktionen wurde lediglich $\Delta_R H(0\text{K})$ bestimmt. Die Reaktionen (R3) und (R4) weisen darüber hinaus signifikante zusätzliche Reaktionsbarrieren auf. Für die Reaktion (R3) beträgt die Rückbarriere 159.0 kJ/mol, sodass eine Aktivierungsbarriere von 404.2 kJ/mol überwunden werden muss, um diese Reaktion zu ermöglichen. Die Aktivierungsbarriere der Reaktion (R4) beträgt hingegen sogar ca. 533 kJ/mol.^[46] Betrachtet man die angeregten Zustände der Xylyl-Isomere, so stellt man fest, dass die durch eine Anregung in das D₁-Niveau bei ca. 450 – 460 nm eingebrachte Energie von ca. 260 – 265 kJ/mol nicht zur Spaltung einer C-H-Bindung ausreicht. Dies steht im Einklang mit den durch *Charlton* und *Trush* beobachteten langen Fluoreszenz-Lebenszeiten des D₁-Zustandes, welche für eine geringe beziehungsweise nicht vorhandene Photodissoziationswahrscheinlichkeit sprechen.^[283] Durch Anregung in den D₃-Zustand bei ca. 310 nm (385 kJ/mol) sind die Reaktionskanäle (R1) und (R2) zugänglich, während (R3) und (R4) weiterhin unzugänglich verbleiben. Anregung in einen höheren Zustand wie beispielsweise dem D₄-Zustand (ca. 460 – 480 kJ/mol) ermöglichen den Reaktionspfad (R3). Zur Überwindung der Aktivierungsbarriere der Reaktion (R4) wäre hingegen ein Photon mit einer Wellenlänge < 224 nm nötig.

¹Bei den publizierten Enthalpien handelt es sich zum Teil um 0 K-Werte.

Tabelle 4.1.: Mittels G3X-Theorie ermittelte Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{298}^0$ zu möglichen Zerfallsreaktionen der Xylyl-Radikale. Nach^[37].

Reaktion	$\Delta_R H_{298}^0$	
	kJ/mol	eV
p-Xylyl \rightarrow p-Xylylen + H	257.5	2.67
o-Xylyl \rightarrow o-Xylylen + H	281.6	2.92
m-Xylyl \rightarrow m-Xylylen + H	386.6	3.82
o-/m-Xylyl \rightarrow 2-Methylfulvenallen + H	351.0	3.64
p-Xylyl \rightarrow 3-Methylfulvenallen + H	351.5	3.64
o-/m-/p-Xylyl \rightarrow Fulvenallen + CH ₃	318.4	3.30
Barriere RCMM-Mechanismus	$\sim 290 - 295$	$\sim 3.00 - 3.05$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Photodissoziationsdynamik aller drei Xylyl-Isomere nach Anregung in den D₃-Zustand bei ca. 310 nm und bei Anregung mit 250 nm (D₄- oder höheres Niveau) mit Hilfe des *velocity map imagings* untersucht. Besonderer Fokus liegt hierbei auf der Identifikation der Zerfallsprodukte mit Hilfe der Überschussenergie der entsprechenden Reaktionspfade, sowie der Aufklärung der Dissoziationsmechanismen.

4.2. *para*-Xylyl-Radikal

4.2.1. Vorläufersynthese und pyrolytische Generierung

Hemberger et al. nutzten in ihren Experimenten 4-Methylbenzylbromid zur pyrolytischen Erzeugung des *para*-Xylyl-Radikals.^[46] Erste Testexperimente zur möglichen Nutzung von 4-Methylbenzylbromid² als Vorläufermolekül in dem vorliegenden Überschallmolekularstrahl-Setup zeigten ein hohes Maß an Zersetzung des Vorläufers im Vorlagengefäß durch das (notwendige) Aufheizen. Aufgrund dessen wurde 4-Methylbenzylbromid als Vorläufermolekül zur Durchführung der geplanten Experimente als nicht verwendbar eingestuft. Daher wurde in den Experimenten zum *para*-Xylyl-Radikal 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit als Vorläufer eingesetzt. 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit wurde nach der literaturbekannten Methode von *Noyes* ausgehend von dem entsprechenden Alkohol 2-(4-Methylphenyl)ethanol durch Nitrierung mit Natriumnitrit NaNO₂ und Schwefelsäure H₂SO₄ synthetisiert.^[299]

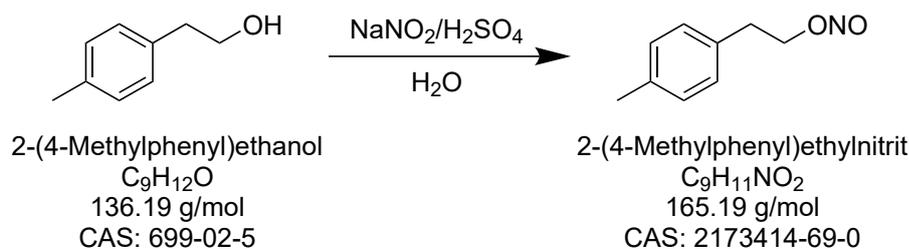


Abbildung 4.2.: Synthese von 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(4-Methylphenyl)ethanol

Zu einer Lösung aus 6.99 g Natriumnitrit NaNO₂ (101.3 mmol; 1.5 Eq.) und 9.20 g 2-(4-Methylphenyl)ethanol (67.6 mmol; 1.0 Eq.) in 15 ml Wasser wurden über einen Zeitraum von 30 min unter Rühren in einem Eisbad 15.5 ml 30 %-ige Schwefelsäure H₂SO₄ hinzugetropt. Nach weiteren 30 min Rühren im Eisbad wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Bildung nitroser Gase festgestellt werden. Im Anschluss wurden 25 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung vorsichtig zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde nachfolgend mit 3 x 25 ml DCM extrahiert und die kombinierten organischen Phasen mit je 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und NaCl-Lösung gewaschen und über NaSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des DCM bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer wurde das erhaltene Rohprodukt bei vermindertem Druck destilliert (p = 2.7 mbar, Sdp.: 62 °C). Auf diesem Wege wurden 8.19 g 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit (Ausbeute: ca. 70 %) als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Mittels ¹H-NMR wurde ein Restgehalt von ca. 5 – 10 % des Edukts

²Schmelztemperatur: 34 – 36 °C; Siedetemperatur: 218 – 220 °C

2-(4-Methylphenyl)ethanol bestimmt, welcher destillativ nicht abgetrennt werden konnte. Entsprechende ¹H-NMR-Spektren des 2-(4-Methylphenyl)ethanol und des Reaktionsproduktes finden sich in Anhang A.1.1.

2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.15 – 7.10 (m, 4H), 4.90 (br, 2H), 3.00 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H) ppm.

2-(4-Methylphenyl)ethanol

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.15 – 7.10 (m, 4H), 3.84 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.84 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.43 (br, OH) ppm.

Pyrolyse des Vorläufers

Da es sich bei dem synthetisierten 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit um ein schwerflüchtiges Molekül handelt, wurde die in Kapitel 3.1.1 vorgestellte T-Stückquelle für schwerflüchtige Substanzen (Abb. 3.3 in Kap. 3.1.1) verwendet. Die benötigte Heiztemperatur wurde mittels TOF-MS durch Beobachtung des Vorläufer-Signals in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Hierbei wurde eine Mindesttemperatur von ca. 60 °C ermittelt. Die optimale Temperatur wurde im Bereich von 70 – 80 °C gefunden. Ein deutliches Überschreiten dieser Temperatur (ab ca. 100 – 120 °C) führte zu einer Zersetzung des Vorläufers im Vorlagengefäß. Zur Ionisation wurde eine Wellenlänge von 118 nm (10.5 eV) verwendet. Ein Massenspektrum des Vorläufers 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit (Trägergas: 1.5 bar Helium) ist in Abbildung 4.4 (schwarz) zu sehen. Es wird ersichtlich, dass die VUV-Ionisation in großem Maße zu einer Dissoziativen Photoionisation des Vorläufers führt. So können neben der Vorläufermasse ($m/z = 165$) weitere Massensignale gefunden werden. Die Signale bei $m/z = 135$ (NO-Verlust), 119 (NO₂-Verlust) und 105 (NO₂- und CH₂O-Verlust) sind hierbei typische DPI-Signale der Zerfallskaskade von Nitritvorläufern. Ein analoges Verhalten wurde in der Literatur bereits bei anderen Nitriten wie beispielsweise Isobutylnitrit festgestellt.^[65,171] Das Signal bei $m/z = 136$ ist 2-(4-Methylphenyl)ethanol, dem Edukt der Vorläufersynthese, zuzuordnen. $m/z = 30$ ist Stickstoffmonoxid zuzuordnen. $m/z = 77$ entspricht dem Phenyl-Radikal. Die restlichen (kleineren) Signale bei $m/z = 65, 53, 51, 39, 27$ stellen typische Massen dar, welche beim Zerfall aromatischer Systeme beobachtet werden können. Die große Anzahl sichtbarer Massen erschwert hierbei die Experimente zur Optimierung der Pyrolyse. Insbesondere das große Signal bei $m/z = 105$ stört die Beobachtung der Pyrolyseeffizienz immens, da $m/z = 105$ der Zielmasse des Vorläufer-/Pyrolysekonzeptes entspricht. Durch Einsatz der Pyrolyse erfolgt vermutlich (analog zur DPI des Vorläufermoleküls) zunächst die Abspaltung von Stickstoffmonoxid NO aus dem Vorläufer 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit. Hierbei wird ein sehr instabiles Alkoxy-Radikal gebildet, welches in der Folge unter Abspaltung von Formaldehyd CH₂O das gewünschte *para*-Xylyl-Radikal ausbildet.

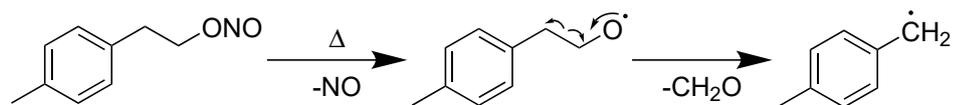


Abbildung 4.3.: Pyrolysekonzept zur Bildung von *para*-Xylyl aus dem Nitritvorläufer 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit.

Abbildung 4.4 (rot) zeigt ein Massenspektrum bei eingeschalteter Pyrolyse. Die Pyrolysebedingungen wurden dahingehend optimiert, eine möglichst vollständige Konversion des Vorläufermoleküls zu gewährleisten und gleichzeitig das *para*-Xylyl nicht weiter zu fragmentieren. So wurde darauf geachtet, dass die Signale bei $m/z = 165$ (Vorläufer) sowie 135 und 119 (Nitrit-Abbauskaskade) minimiert werden, aber auch dass neue Fragmentensignale, wie beispielsweise $m/z = 104$ (Wasserstoffverlust ausgehend von *para*-Xylyl) nicht auftreten. Aus Abbildung 4.4 wird ersichtlich, dass der Vorläufer nahezu vollständig umgesetzt wurde. Ein neues Signal bildet $m/z = 208, 210$. Dieses entsteht durch die Bildung eines Dimers des Xylyl-Radikals ($m/z = 210$) sowie einem Dimer mit anschließendem H_2 -Verlust ($m/z = 208$). Die Existenz dieser Dimer-Signale spricht für eine erfolgreiche Generierung des *para*-Xylyl als dessen Monomer.

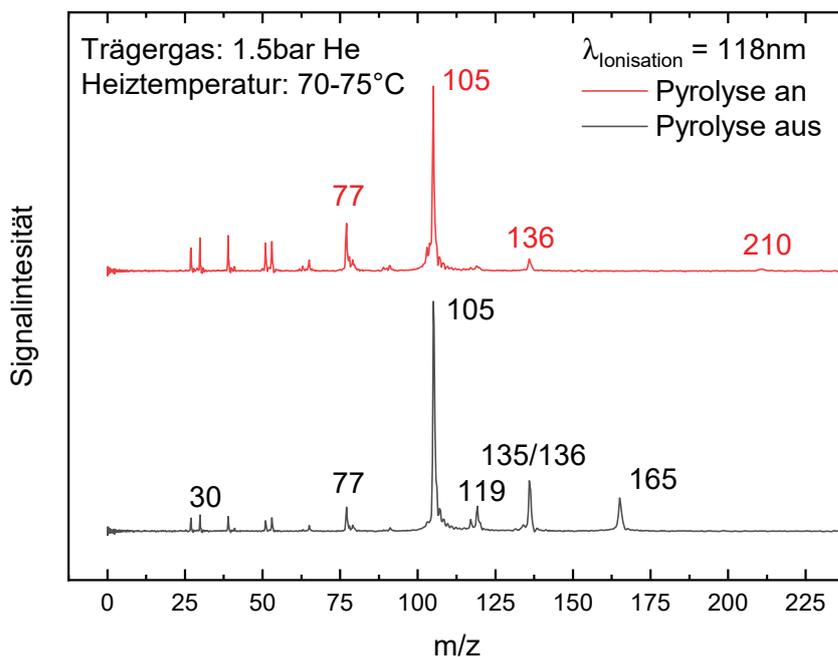


Abbildung 4.4.: Massenspektren von 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt hierbei eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig umgesetzt.

4.2.2. REMPI-Spektroskopie

Quantenchemische Bestimmung der angeregten Zustände

Zur Abschätzung der Lage der angeregten Zustände des *para*-Xylyl-Radikals wurden zunächst quantenchemische Untersuchungen mittels TD-DFT durchgeführt. Als Funktionale und Basissätze wurden die Kombinationen B3LYP/6-311G* und ω B97X-D/cc-pVDZ verwendet. Entsprechende Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die verwendete Grundzustandsgeometrie wurde ebenfalls mittels DFT ermittelt und findet sich in Anhang A.4.

Tabelle 4.2.: Mittels TD-DFT (B3LYP/6-311G* & ω B97X-D/cc-pVDZ) ermittelte angeregte Zustände des *para*-Xylyl-Radikals, sowie die Oszillatorenstärken f und die Spinerwartungswerte $\langle S^2 \rangle$

Zustand	B3LYP/6-311G*				ω B97X-D/cc-pVDZ			
	[eV]	[nm]	f	$\langle S^2 \rangle$	[eV]	[nm]	f	$\langle S^2 \rangle$
D ₁	3.22	385	0.000	0.855	3.49	355	0.006	1.005
D ₂	3.36	369	0.005	0.907	3.51	353	0.000	0.928
D ₃	3.87	321	0.028	0.888	4.21	295	0.037	1.048
D ₄	4.40	282	0.007	2.617	4.54	273	0.007	2.582
D ₅	4.95	251	0.405	0.793	5.18	239	0.440	0.814

Die ermittelten Anregungsenergien der einzelnen elektronischen Zustände weichen teils stark voneinander ab. Beide TD-DFT-Rechnungen ermitteln für den Übergang in das D₃-Niveau eine moderate und in das D₅-Niveau eine gute Oszillatorenstärke. Für Übergänge in die anderen Niveaus sind die ermittelten Oszillatorenstärken vernachlässigbar klein. Mit Ausnahme des D₅-Zustandes weisen alle Zustände eine große Spinkontamination auf. Der Spinerwartungswert der D₄-Zustände weicht besonders stark vom erwarteten Wert $\langle S^2 \rangle = 0.75$ ab. Hierbei könnte es sich um eine Anregung, welche nicht durch TD-DFT beschrieben werden kann, beispielsweise eine Doppelanregung, handeln. *Steglich et al.* bestimmten die Lage des D₃-Zustandes experimentell bei 4.01 eV.^[287] Dieser Wert liegt etwa mittig zwischen den beiden mittels TD-DFT bestimmten Werten. Es lässt sich schlussfolgern, dass die durchgeführten TD-DFT-Rechnungen nicht zur qualitativen Bestimmung der Energieniveaus der einzelnen elektronischen Anregungen geeignet sind, jedoch durchaus eine qualitative Aussage über die Lage der angeregten Zustände ermöglichen.

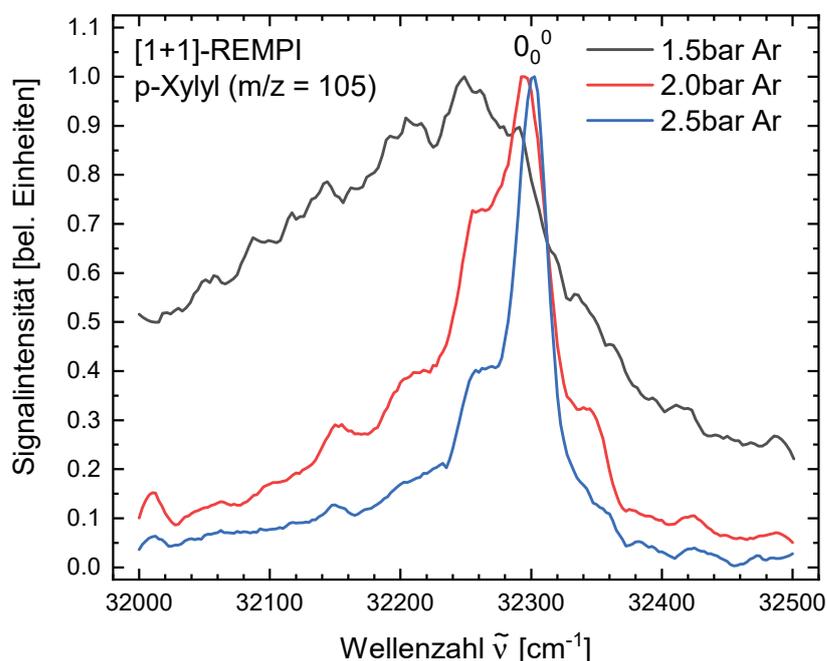


Abbildung 4.5.: [1+1]-REMPI-Spektren bei 1.5, 2.0 und 2.5 bar Argon Trägergasdruck. Der Ursprung der D_3 -Absorptionsbande liegt bei 32300 cm^{-1} (ca. 4.00 eV).

REMPI-Spektroskopie

Auf Grundlage der quantenchemischen Rechnungen sowie der experimentellen Daten von *Steglich et. al.* wurde das D_3 -Niveau des *para*-Xylyl-Radikals bei ca. 310 nm mittels REMPI-Spektroskopie untersucht. Erste Messungen im Trägergas Helium (1.5 bar) zeigten jedoch eine breite Absorptionsbande. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Moleküle nach Aufnahme der Pyrolyseenergie keine ausreichende Kühlung durch das Trägergas erfahren, sodass die Absorption thermisch verbreitert wird. Aus diesem Grund erfolgte ein Wechsel des Trägergases von Helium zu Argon, welches eine deutlich bessere Kühlung der Rotation des Xylyl-Radikals ermöglichte. Die Rotationskühlung konnte durch eine Erhöhung des Trägergasdruckes auf 2.0 bzw. 2.5 bar weiter verbessert werden. Abbildung 4.5 zeigt REMPI-Spektren für die verschiedenen Trägergasdrücke.

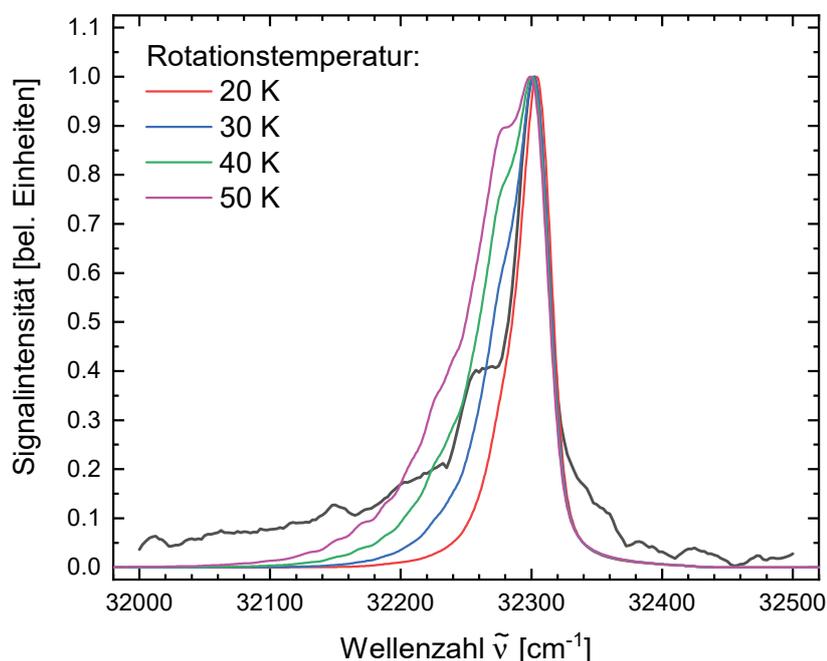


Abbildung 4.6.: Bandenkonturfits des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs bei Rotationstemperaturen von 20 (rot), 30 (blau), 40 (grün) und 50 K (magenta)

Alle REMPI-Spektren wurden bei einer Laserenergie von 1 mJ/Puls aufgenommen. Der Ursprung der D_3 -Absorptionsbande wurde in guter Übereinstimmung mit den Experimenten von *Steglich et al.*^[287] zu 32300 cm^{-1} (309.6 nm, 4.00 eV) bestimmt. Mit Hilfe des Programms *PGOPHER*^[300] konnte die Rotationstemperatur des Xylyl-Radikals über die Breite der Absorptionsbanden angenähert werden. Die hierfür notwendigen Rotationskonstanten $A = 5.408 \text{ GHz}$, $B = 1.508 \text{ GHz}$ und $C = 1.188 \text{ GHz}$ stammen aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G(2df,p)). Bei einem Hintergrunddruck von 1.5 bar Argon wurde eine Rotationstemperatur von ca. 200 – 300 K bestimmt. Eine Erhöhung des Hintergrunddruckes auf 2.0 bar Argon verstärkte die Kühlung, sodass eine Temperatur von ca. 60 – 100 K erreicht werden konnte. Bei einem Hintergrunddruck von 2.5 bar Argon konnte nochmals eine Verbesserung zu 30 – 40 K realisiert werden. Entsprechende Bandenkonturfits der kühlest bzw. besten Bedingungen (2.5 bar Ar) werden in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Bandenkonturfits der „schlechteren Bedingungen“ befinden sich im Anhang (siehe A.1.2).

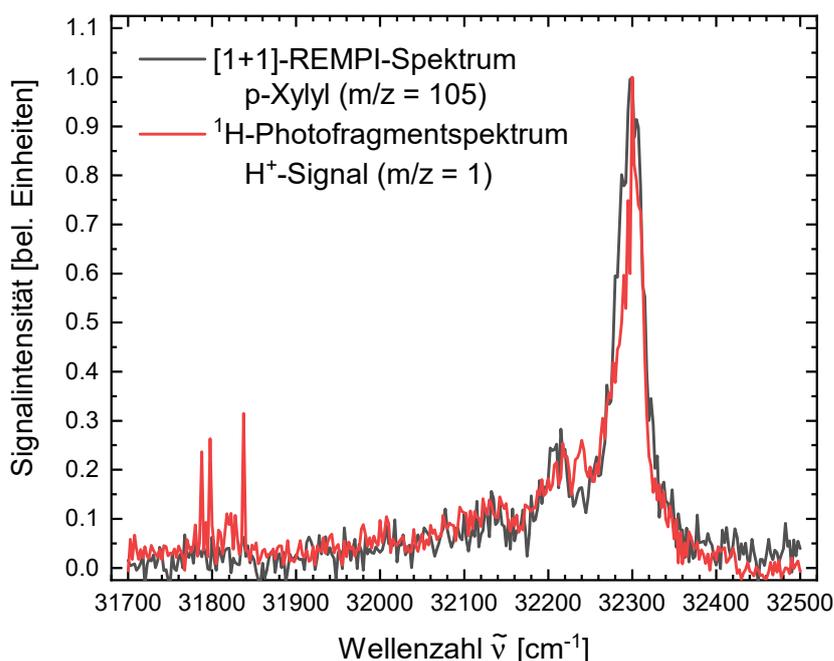


Abbildung 4.7.: Vergleich zwischen dem REMPI-Spektrum des *para*-Xylyl (D_3 -Niveau) und einem ^1H -Photofragmentspektrum. Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem REMPI-Spektrum. Die zusätzlichen Banden um 31800 cm^{-1} können Formaldehyd als Ursprung der Wasserstofffragmente zugeordnet werden. Im ^1H -Photofragmentspektrum konnte darüber hinaus ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser festgestellt werden (ca. 10–15 % des Gesamtsignals bei einer Anregungswellenzahl von 32300 cm^{-1}). Zur besseren Vergleichbarkeit beider Spektren wurde dieser Einfarbenanteil im gezeigten Spektrum vom Gesamtsignal subtrahiert.

4.2.3. Photodissoziation des *para*-Xylyls nach Anregung bei 309.6 nm

4.2.3.1. Eindimensionale Messmethoden

^1H -Photofragmentspektroskopie

Nach Ermittlung der energetischen Lage des D_3 -Zustandes mittels REMPI-Spektroskopie wurde unter Verwendung der ^1H -Photofragmentspektroskopie untersucht, inwiefern es möglich ist, durch Anregung dieses Niveaus einen Wasserstoffverlust durch Photodissoziation zu initiieren. Bei der Aufnahme eines ^1H -Photofragmentspektrum wird hierfür das ^1H -Signal (als H^+ -Ionen) in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge des Dissoziationslasers beobachtet. Die Ionisation erfolgte durch $[1+1']$ -REMPI mit 121.56 und 364.68 nm (siehe Kap. 3.2). Der Ionisationslaser wurde bei 364.68 nm mit einer Pulsenergie von 11 mJ/Puls betrieben. Die Pulsenergie des Dissoziationslasers betrug 0.5 mJ/Puls. Das erhaltene ^1H -Photofragmentspektrum (Abb. 4.7 rot) ist in

guter Übereinstimmung mit dem gemessenen REMPI-Spektrum des *para*-Xylyl-Radikals (Abb. 4.7 schwarz). Folglich haben die erfassten Wasserstofffragmente ihren Ursprung mit großer Sicherheit in der Anregung des D_3 -Niveaus des Xylyl-Radikals. Im Bereich um 31800 cm^{-1} sind zusätzliche schmale Banden im Photofragmentspektrum zu sehen. Ihre Abwesenheit im REMPI-Spektrum des Xylyls spricht für einen abweichenden Ursprung der Wasserstofffragmente. Massenspektren dieser Wasserstoffsignalbanden mit [1+1]-REMPI gaben aufgrund des Fehlens jeglichen Signals keinen Aufschluss über die Masse des Muttermoleküls der Wasserstofffragmente. Insofern lässt sich vermuten, dass eine Ionisation des entsprechenden Muttermoleküls mit zwei Photonen mit einer Energie von ca. 3.95 eV (entspricht in etwa 31800 cm^{-1}) nicht möglich ist und somit die Ionisierungsenergie mehr als 7.9 eV beträgt. Schlussendlich kann den zusätzlichen Banden des ^1H -Photofragmentspektrum das Pyrolysenebenprodukt Formaldehyd als Ursprung zugeordnet werden. Formaldehyd verfügt über eine literaturbekannte Rotationsschwingungsbande des $\tilde{A}^1A_2 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ -Übergangs um $31804\text{ cm}^{-1}(2_0^34_0)$.^[301,302] Obwohl die Zerfallsreaktion $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ in der Literatur als dominanter Photodissoziationskanal des Formaldehyds beschrieben wird, wurde ab einer Anregungswellenzahl von 30300 cm^{-1} auch $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}$ als zweiter Reaktionskanal beobachtet.^[303] Aufgrund der hohen Ionisierungsenergie des Formaldehyds von 10.88 eV ^[304-306] konnte dieses innerhalb der durchgeführten Experimente nicht direkt in einem Massenspektrum nachgewiesen werden. Der indirekte Nachweis anhand des Wasserstofffragmentsignals wird jedoch als hinreichend angesehen. Das ^1H -Photofragmentspektrum weist einen „Offset“ der Basislinie auf. Dieser beträgt bei der Peakwellenzahl von 32300 cm^{-1} ca. $10 - 15\%$ des Gesamtsignals. Es handelt sich hierbei um ein Einfarbensignal, welches durch den Ionisationslaser hervorgerufen wird. Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen REMPI- und ^1H -Photofragmentspektrum zu gewährleisten, wurde dieser Einfarbenanteil in Abbildung 4.7 vom Gesamtsignal subtrahiert.

Massenspektrometrische Bestimmung der Signalanteile

Die Massenspektren in Abbildung 4.8 veranschaulichen die verschiedenen Signalbeiträge des ^1H -Gesamtsignals. Die Laserpulsenergien von Dissoziations- und Ionisationslaser entsprechen jenen des ^1H -Photofragmentspektrums. Der Anteil des Einfarbensignals des Ionisationslasers konnte zu ca. 15% bestimmt werden (vgl. A & B). Der Dissoziationslaser zeigt erwartungsgemäß kein ^1H -Einfarbensignal und wird daher nicht dargestellt. Ein Ausschalten der Pyrolyse (C) verkleinert das Wasserstoffsignal um ca. $85 - 90\%$. Das beobachtete ^1H -Signal stammt mit großer Sicherheit entweder aus dem Vorläufer 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit oder dem Alkohol 2-(4-Methylphenyl)ethanol. Ein Ausschalten des Dissoziationslasers bei ausgeschalteter Pyrolyse (D) führt indes zu keiner signifikanten Signalveränderung. Daher handelt es sich bei dem aus Vorläufer/Alkohol stammenden Wasserstoffsignal fast vollständig um ein Einfarbensignal

des Ionisationslasers. In allen vier Massenspektren wird ein Signal bei $m/z = 165$ gefunden, welches der Masse des Vorläufer-Moleküls entspricht. Hieraus folgt, dass der Vorläufer bei den gewählten Bedingungen nicht vollständig zerstört wird. Die Masse $m/z = 136$ (Masse des „Alkohols“) ist ebenso in allen vier Spektren erkennbar. Insofern ist es nötig, eine mögliche Photodissoziation des „Alkohols“ sowie des Vorläufer-Moleküls zu untersuchen, um einen Einfluss auf die Experimente zur Photodissoziation des *para*-Xylyls auszuschließen.

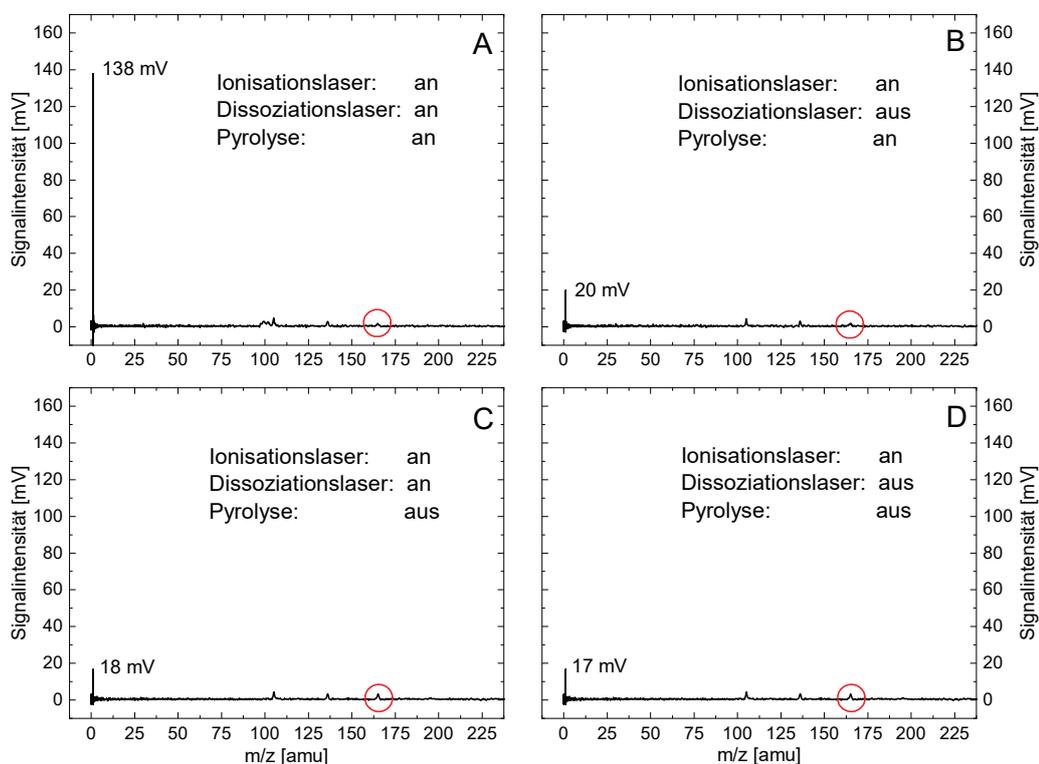


Abbildung 4.8.: Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des 1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 15 % des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Da C (mit Dissoziationslaser) & D (ohne Dissoziationslaser) nahezu identisch sind, handelt es sich hierbei um ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser. Das Signal bei $m/z = 165$ (Masse des Vorläufers, roter Kreis) zeigt, dass der Vorläufer bei den gewählten Bedingungen nicht vollständig zerstört wird.

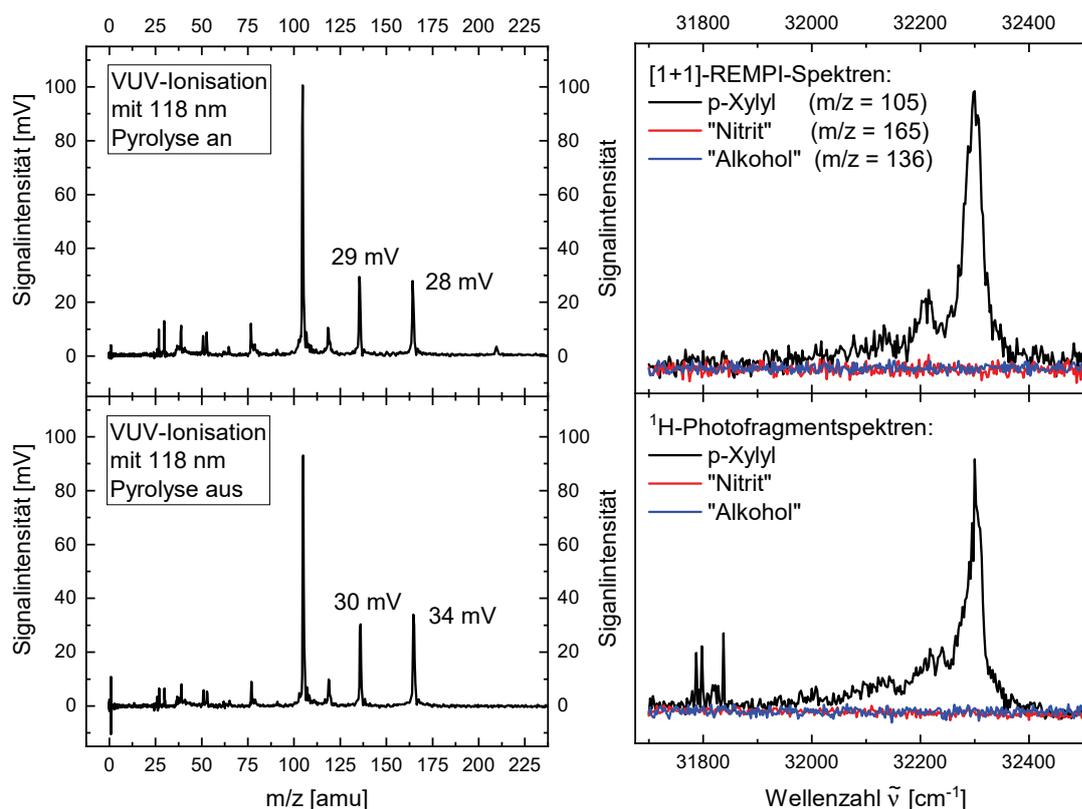


Abbildung 4.9.: **links:** Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Der Vorläufer ($m/z = 165$) wird bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20% und der „Alkohol“ ($m/z = 136$) überhaupt nicht zerstört. **rechts:** Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von *para*-Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den ¹H-Photofragmentspektren (unten). Aufgrund fehlender Signale stören weder Nitrit noch Alkohol die Experimente zur Photodissoziation des *para*-Xylyls.

Test-Experimente zum Einfluss von Vorläufer & „Alkohol“

Das Auftreten der Masse $m/z = 165$ bedingt eine erneute Evaluation der gewählten (Pyrolyse-)Bedingungen. Massenspektren mit 118 nm-VUV-Ionisation zeigten, dass unter den gewählten Bedingungen (2.5 bar Argon Trägergasdruck anstelle von 1.5 bar Helium in den Vorexperimenten, vgl. Kap. 4.2.1) lediglich ca. 20% des Vorläufer-Moleküls zerstört werden (siehe Abb. 4.9 links). Insofern stellt der Vorläufer eine potentielle Störungsquelle innerhalb der Experimente dar. Der „Alkohol“ $m/z = 136$ zerfällt durch die Pyrolyse nicht, sodass auch hier eine mögliche Fehlerquelle gegeben ist. Zur Analyse, inwiefern „Alkohol“ und Vorläufer Einfluss auf die Zweifarbensignale innerhalb des Experimentes haben könnten, wurden sowohl REMPI- als auch ¹H-Photofragmentspektren zu beiden aufgenommen (siehe Abb. 4.9 rechts). Die REMPI-Spektren zeigen keine Signale bei den

entsprechenden Massen. Das ¹H-Photofragmentspektrum zur Evaluation des „Alkohols“ weist ebenfalls keine Signale auf. Der Vorläufer zeigt im ¹H-Photofragmentspektrum einen „Offset“, bei welchem es sich erneut um ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser handelt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der „Offset“ erneut vom gemessenen Signal subtrahiert. Aufgrund der Abwesenheit von Zweifarbensignalen innerhalb der Vorläufer- beziehungsweise „Alkohol“-Experimente kann ein Einfluss auf die Photodissoziationsexperimente des *para*-Xylyls ausgeschlossen beziehungsweise als vernachlässigbar klein angesehen werden.

Bestimmung der Ratenkonstante der Dissoziation

Zur Bestimmung der Ratenkonstante der Photodissoziation des *para*-Xylyls wurde ein Laserdelayscan durchgeführt. Hierbei wird das Wasserstoffsignal in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Dissoziations- (fix) und Ionisationslaser betrachtet. Die Ratenkonstante der Dissoziation k_H kann mit Hilfe des Signalanstiegs angefitet werden. Hierzu wurde das Programm DOMYDELAYS.VI von *Bastian Noller* verwendet.^[307] Als Fitfunktion wird folgende Gleichung verwendet:

$$I_{(\Delta t)} = N \cdot [\exp(-k_D(\Delta t - t_0)) - \exp(-k_H(\Delta t - t_0))] \cdot S_{(\Delta t)} + Y_0 \quad (4.2.1)$$

mit einer Normalisierungskonstante N , einer Ratenkonstante k_D , welche der Bewegung der Wasserstoffatome aus der Ionisationsregion entspricht, dem Zeitpunkt t_0 , an welchem Ionisations- und Dissoziationslaser zeitlich überlappen, der Ratenkonstante k_H , welche der Dissoziationsrate der angeregten Moleküle entspricht, sowie einer Stufenfunktion $S_{(\Delta t)}$ und dem Ordinatenabschnitt Y_0 . Die Stufenfunktion $S_{(\Delta t)}$ nimmt für Werte $\Delta t < t_0$ den Wert null und für $\Delta t \geq t_0$ den Wert eins an.^[307]

In Abbildung 4.10 wird ein solcher Laserdelayscan zur Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit $\lambda = 309.6$ nm gezeigt. Die Verteilung zeigt einen steilen Anstieg des Signals innerhalb der ersten 10 ns. Dies entspricht in etwa der zeitlichen Breite der verwendeten Laser, was eine genaue Untersuchung des Anstiegs verhindert. Das Signalmaximum wird nach etwa 20 – 30 ns erreicht. Mit Hilfe der Fitfunktion 4.2.1 konnte eine Dissoziationsratenkonstante $k_H \geq 10^8$ s⁻¹ bestimmt werden. Mittels RRKM-Theorie konnte für die Photodissoziation des *para*-Xylyl bei 309.6 nm eine theoretische Rate $k_{H,309.6\text{nm}}^{\text{RRKM}} \approx 9 \cdot 10^3$ s⁻¹ vorhergesagt werden. Als Reaktionspfad wurde die durch *Hemberger et al.* beschriebene Reaktion p-Xylyl → p-Xylylen + H angenommen.^[45] Der Reaktionspfad weist keinen Übergangszustand auf, sodass zur Berechnung der vibronischen Zustandssumme des „Übergangszustandes“ in Gl. 2.3.27 die entsprechenden Produktfrequenzen verwendet werden müssen. Da das Reaktionsprodukt über zwei Normalschwingungen weniger als ein entsprechender Übergangszustand verfügt, wurden dessen Schwingungen um zwei Vibrationen erweitert. Diese wurden zu 100 und 50 cm⁻¹ gewählt. 50 cm⁻¹ liefert hierbei erfahrungsgemäß zur Beschreibung eines

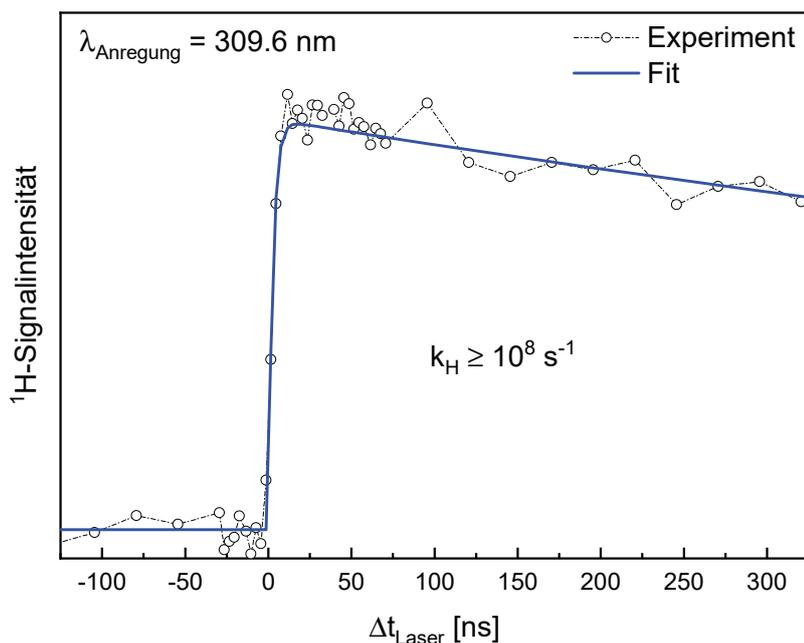


Abbildung 4.10.: Laserdelayscan zur Bestimmung der Ratenkonstante k_H der Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit $\lambda = 309.6 \text{ nm}$ (schwarz). Mittels Fit nach Gl. 4.2.1 (blau) konnte $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

freien Rotors einer Methylgruppe gute Ergebnisse.^[261] Die verwendeten Schwingungen wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt und sind in Anhang A.5 zu finden. Als Aktivierungsbarriere wurde 264.8 kJ/mol (siehe (R1) in Kap. 4.1) angenommen. Aufgrund der drei äquivalenten Wasserstoffatome der Methylgruppe des *para*-Xylyls beträgt die Entartung der Reaktionskoordinate drei.

Vergleicht man die experimentell ermittelte Ratenkonstante mit der mittels RRKM-Theorie vorhergesagten Ratenkonstante, wird sofort eine Abweichung um mehrere Zehnerpotenzen ersichtlich. Eine Beschreibung der Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 309.6 nm mittels RRKM ist demnach nicht möglich. Möglicherweise findet keine vollständige Thermalisierung der Schwingungsenergie des Xylyl-Radikals in seinem Grundzustand vor der Dissoziation statt. Dies sollte zu Dissoziationsfragmenten mit hoher kinetischer Energie führen, da sich, im Vergleich zu einem vollständig statistisch thermalisierten Fall, deutlich mehr Schwingungsenergie in der kritischen Mode beziehungsweise Reaktionskoordinate der Photodissoziation befinden kann. Die Energie innerhalb der kritischen Mode fließt schlussendlich unter Bindungsbruch in die kinetische Energie der Dissoziationsfragmente, welche mit Hilfe des *Velocity-Map-Imagings* gemessen werden kann. Darüber hinaus wird durch die RRKM-Theorie eine statistische Dissoziation im Grundzustand angenommen. Diese Annahme kann mittels VMI durch Untersuchung der Isotropie/Anisotropie der Images überprüft werden.

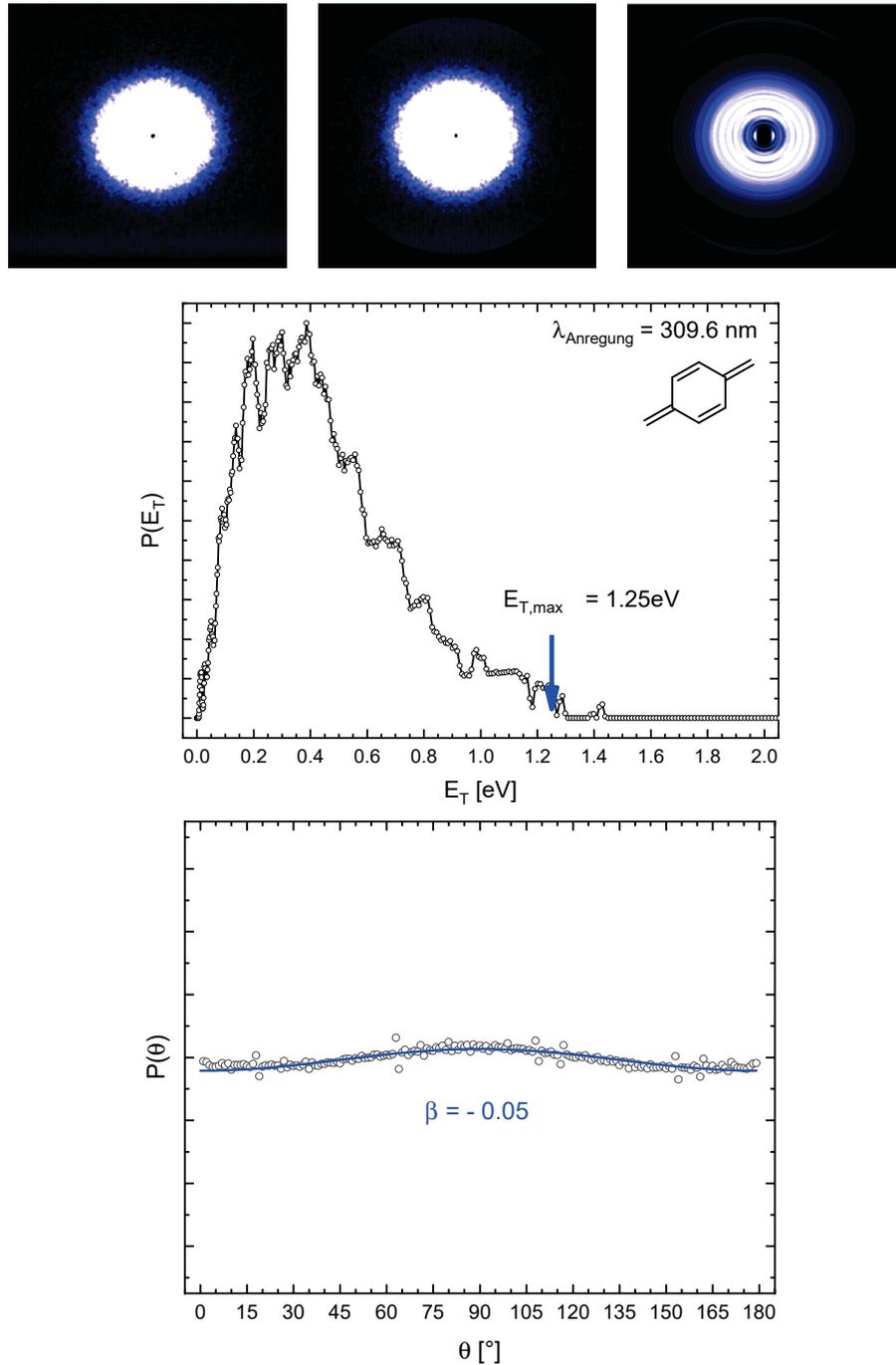


Abbildung 4.11.: **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre
Mitte: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,max}$ für p-Xylylen als Dissoziationsprodukt
Unten: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)

4.2.3.2. Velocity-Map-Imaging

Die Photodissoziation des *para*-Xylyl nach Anregung bei 309.6 nm (Laserpulsenergie: 0.25 mJ/Puls) wurde mittels VMI untersucht. Hierzu wurden 15000 Einzelbilder zu einem Gesamtbild aufsummiert und im Anschluss, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, verarbeitet und ausgewertet. In Abbildung 4.11 werden das Rohimage, das bearbeitete Image sowie die rekonstruierte Newtonsphäre (als Schnitt durch die Mitte) und die daraus erhaltene Translationsenergie- und Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente gezeigt.

Die ermittelte Translationsenergieverteilung (Abb. 4.11 Mitte) weist ein Maximum bei ca. 0.3 eV auf und fällt bei ca. 1.3 eV auf null ab. Die maximale Überschussenergie der Dissoziationsreaktion $p\text{-Xylyl} \rightarrow p\text{-Xylylen} + \text{H}$ (Reaktionspfad R1) beträgt 1.25 eV. Dieser Wert ergibt sich aus der Differenz zwischen Photonenenergie (4.00 eV) und der quantenchemisch mittels G4-Theorie bestimmten Reaktionsenergie von 264.8 kJ/mol.^[45] Insofern steht die erhaltene Translationsenergieverteilung in keinem Widerspruch zu Reaktionspfad R1 und *para*-Xylylen kann als Dissoziationsprodukt angenommen werden. Darüber hinaus wurde eine nahezu isotrope Winkelverteilung der Wasserstofffragmente beobachtet (Abb. 4.11 unten). Ein Fit mit der Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2) ergab für den Anisotropieparameter $\beta = -0.05$. Dieser spricht für eine indirekte Dissoziation. Folglich lässt sich eine statistische Dissoziation aus dem (hoch-)schwingungsangeregten Grundzustand vermuten.

Die erhaltene Translationsverteilung konnte mittels eines Fits durch die „Quack-Gleichung“ $P(E_T) = CE_T^n \rho_{vib}(E_T^{max} - E_T)$ (Fit-Gl. 2.1.11 in Kap. 2.1.2.2)³ nicht dargestellt werden (siehe Abb. 4.12). Die benötigte vibronische Zustandsdichte ρ_{vib} wurde mit Hilfe quantenchemisch bestimmter Schwingungen ermittelt. Es ist nicht verwunderlich, dass ein Fit durch die „Quack-Gleichung“ scheitert. Bereits bei der Betrachtung der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation konnte diese nicht mit Hilfe der RRKM-Theorie beschrieben werden. Da die Annahmen der „Quack-Gleichung“ den Annahmen der RRKM-Theorie bezüglich der statistischen Verteilung der Schwingungsenergie innerhalb einer Reaktion durchaus ähnlich sind, scheint es demnach logisch, dass Abweichungen zwischen RRKM-Theorie und der experimentell bestimmten Rate einer Dissoziation und eine fehlerhafte Beschreibung durch die „Quack-Gleichung“ möglicherweise auf dieselben Abweichungen von den getroffenen Annahmen zurückzuführen sind. In der Vergangenheit konnte beobachtet werden, dass entweder sowohl RRKM-Theorie als auch „Quack-Gleichung“ zur Beschreibung einer Dissoziation geeignet waren^[61,63] oder dass beide Beschreibungen unzutreffend sind.^[59] Es ist auffällig, dass die „Quack-Gleichung“ deutlich zu schmale Fragmenttranslationsverteilungen vorhersagt. Diese würde einen Erwartungswert der Translationsenergie $\langle f_T \rangle \approx 10 - 20\%$ der maximalen Überschussenergie ergeben.

³Die rovibronische Zustandsdichte ρ_{rovib} wurde durch die vibronische Zustandsdichte ρ_{vib} ersetzt, da der Einfluss von Rotationen aufgrund der „großen“ Überschussenergie vernachlässigt werden kann.

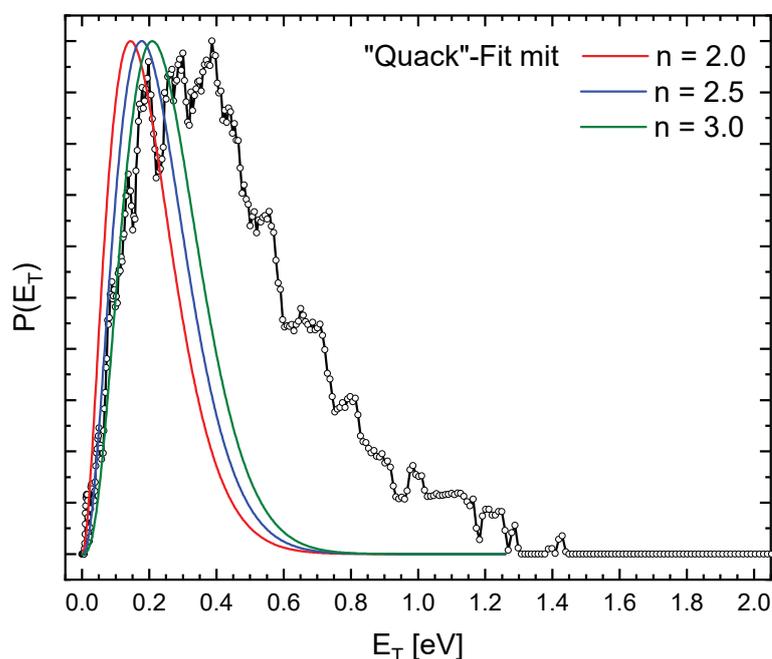


Abbildung 4.12.: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente und Versuch eines Fits mittels „Quack-Gleichung“. Gezeigt werden die Fitparameter $n = 2.0, 2.5, 3.0$. Eine sinnvolle Widerspiegelung der Energieverteilung durch die „Quack-Gleichung“ ist nicht möglich.

Abbildung 4.13 zeigt einen Fit mit Hilfe einer 2-Parameter-Gleichung $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ (Fit-Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 1.13$, $b = 3.38$). Der Erwartungswert der Translationsenergie konnte zu $\langle E_T \rangle = 0.41 \text{ eV}$ ermittelt werden, was $\langle f_T \rangle \approx 33\%$ entspricht. Dieser Wert übersteigt übliche Erwartungswerte von ca. 20% für die statistische Dissoziation von Kohlenwasserstoff-Radikalen deutlich.^[66,86,112] Bereits im Zuge der Analyse der Dissoziationsratenkonstante wurde vermutet, dass die Schwingungsenergie nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand vor der Dissoziation nicht vollständig thermalisiert und demnach nicht vollständig statistisch über die Schwingungsfreiheitsgerade des *para*-Xylyls verteilt wird. Dies führt unter der Annahme, dass hieraus eine erhöhte Energie innerhalb der Reaktionskoordinate resultieren kann, zu einer gesteigerten Translationsenergie der Dissoziationsfragmente gegenüber einem vollends statistischen Prozess. Studien zu dem verwandten Molekül Benzyl offenbarten eine konische Durchschneidung zwischen D_1 - und D_0 -Zustand bei einer Geometrie, welche deutlich von der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes abweicht und einen verzerrten Ring sowie stark verlängerte Bindungen aufweist.^[62]

Da der Einfluss einer Methylgruppe an einem Aromaten auf dessen elektronische Struktur als gering eingeschätzt werden kann, scheint die Annahme einer Analogie für das *para*-Xylyl sinnvoll. Eine solche konische Durchschneidung weit abseits der Gleichgewichtsgeometrie könnte, wenn die entsprechende Geometrie als „produktnah“ beschrieben werden kann, eine Erklärung für die erhöhten Ratenkonstanten liefern und zu einer nicht vollständigen Thermalisierung der Schwingungsenergie führen. Insofern wären auch höhere Translationsenergien im Einklang mit einer solchen Annahme. Bewiesen wird diese Annahme durch die vorhandenen experimentellen Daten nicht, jedoch liegt auch kein Widerspruch vor.

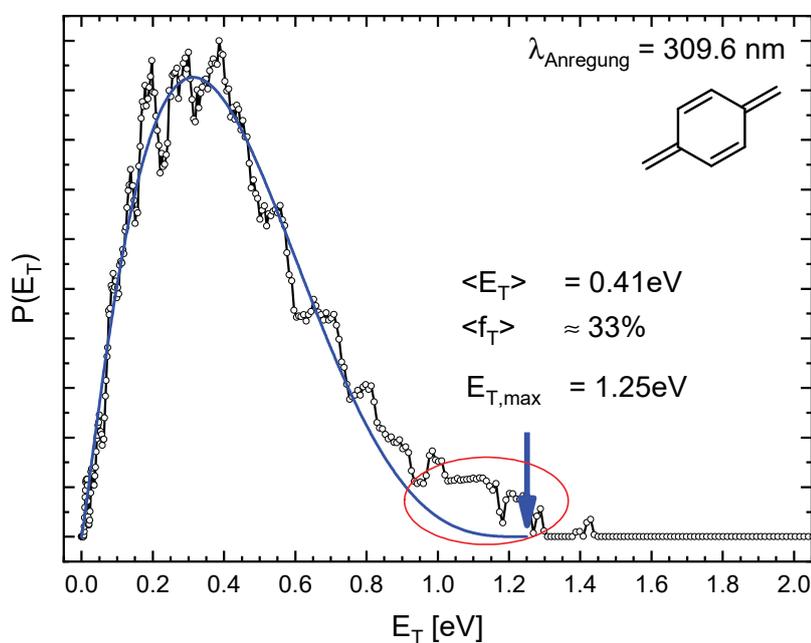


Abbildung 4.13.: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Fit durch eine 2-Parameter-Funktion ($a = 1.13$, $b = 3.38$). Durch den Fit wird ein Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41 \text{ eV}$ ermittelt. Dies entspricht $\langle f_T \rangle \approx 33\%$. Es wird deutlich, dass der Fit für Fragmente höherer Energie (ca. $E_T > 1 \text{ eV}$, roter Kreis) von der experimentellen Verteilung abweicht und deutlich unterhalb dieser liegt. Nimmt man als Fehler die beschriebenen $0.4 - 0.5 \text{ cm}^{-1}$ an, so ergibt sich für eine Verteilung langsamer Fragmente mit $\langle E_T \rangle \approx 0.1 \text{ eV}$ ein Fehler von annähernd 50%. Selbst bei „schnelleren“ Fragmenten mit $\langle E_T \rangle \approx 1 \text{ eV}$ beträgt dieser Fehler noch ca. 15%

Das erhaltene Image wurde bei einem Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. 2:1 aufgenommen. Hieraus resultiert eine verminderte Qualität der erhaltenen Energieverteilung, welche sich in der zackigen Form der Verteilung niederschlägt. So sind insbesondere die Stufen im abfallenden Bereich der Verteilung nicht reproduzierbar. Folglich handelt es sich hierbei nicht um einen „echten“ Effekt. Eine erhöhte Imagequalität kann in der Regel durch eine Verbesserung des Signal/Hintergrund-Verhältnisses erreicht werden. Hierzu wurde die Pulsenergie des Dissoziationslasers erhöht und das Gesamtwasserstoffsignal in Abhängigkeit der Pulsenergie beobachtet. Abbildung 4.14 zeigt diese Abhängigkeit. Hierbei konnte bis zu einer Pulsenergie von ca. 0.8 mJ/Puls eine lineare Abhängigkeit gefunden werden. Bei höheren Anregungspulsenergien weicht das Gesamtsignal deutlich von dieser linearen Abhängigkeit (blaue Gerade) ab. Bei niedrigen Pulsenergien werden demnach (nahezu) keine Zweiphotonenanregungen erwartet, während der Anteil der Signale aus Zweiphotonenanregungen ab ca. 1 eV deutlich zunehmen sollte.

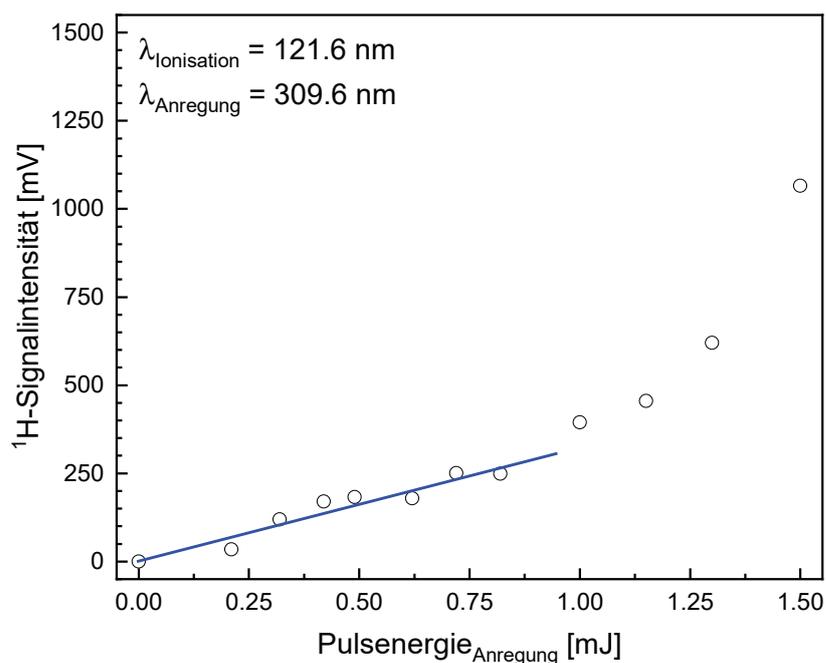


Abbildung 4.14.: Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Dissoziationslasers. Zur besseren Darstellbarkeit wurde das Einfarbensignal des Ionisationslasers vom Gesamtsignal abgezogen. Im Bereich zwischen 0 – 0.8 eV kann eine lineare Abhängigkeit (blaue Gerade) festgestellt werden. Höhere Pulsenergien führen zu einer deutlichen Abweichung von diesem linearen Verhalten.

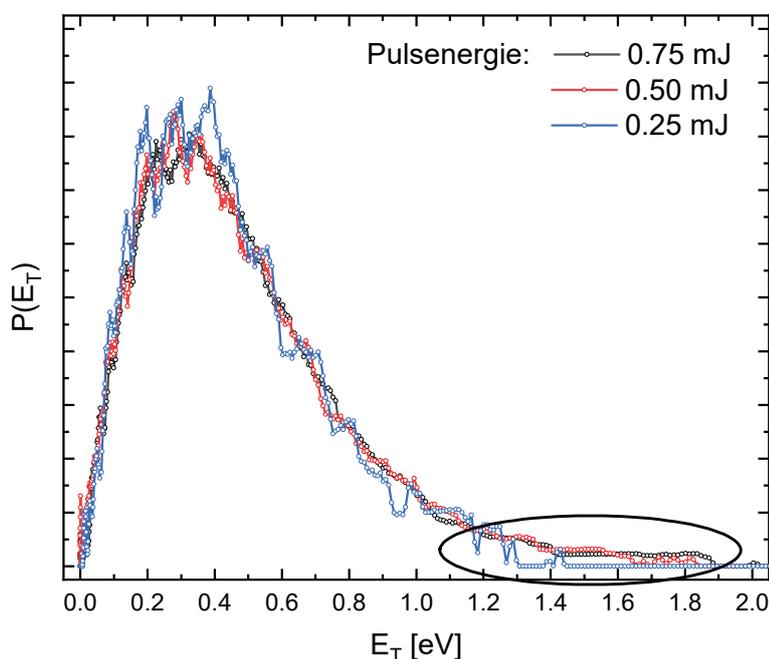


Abbildung 4.15.: Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente bei Anregungspulsenergien von 0.25 (blau), 0.50 (rot) und 0.75 mJ/Puls (schwarz). Die Images bei 0.50 und 0.75 mJ/Puls Anregungspulsenergie zeigen zwar eine deutlich erhöhte Signal/Rausch-Qualität, haben jedoch einen späteren Nullabfall (schwarzer Kreis).

Abbildung 4.15 zeigt einen Vergleich zwischen der Translationsenergieverteilung des bislang diskutierten Images bei einer Anregungspulsenergie von 0.25 mJ/Puls und derer zweier Images bei einer erhöhten Anregungspulsenergie von 0.50 und 0.75 mJ/Puls. Zwar weisen die Images bei 0.50 und 0.75 mJ/Puls eine deutlich verbesserte, glattere Form der Verteilung auf, zeigen jedoch einen späteren Nullabfall bei höheren Energien (schwarzer Kreis in Abb. 4.15). Dies deutet auf einen höheren Anteil von Fragmenten hin, welche durch Zwei- beziehungsweise Mehrphotonenprozesse abgespalten werden. Insofern können diese Mehrphotonenabsorptionen auch als Grund für die Abweichung der Translationsenergieverteilung vom Fit in Abbildung 4.13 (roter Kreis) angenommen werden.

Eine Überprüfung dieser These ist durch eine Betrachtung der Winkelverteilungen der einzelnen Bereiche des Images möglich. Hierbei wurde eine Unterteilung des Bildes in drei Bereiche gewählt. Abbildung 4.16 A zeigt die Bereiche $E_T < 0.50$ eV (blau), $0.50 \text{ eV} < E_T < 1.00$ eV (rot) und $E_T > 1.00$ (grün). Die entsprechenden

Winkelverteilungen zeigen in Abhängigkeit der Translationsenergie der Fragmente zunehmende Anisotropie. Während der blaue Bereich (vgl. Abb. 4.16 B) mit $\beta = -0.01$ vollständig isotrop ist, zeigt bereits der rote Bereich (vgl. Abb. 4.16 C) mit $\beta = -0.17$ eine deutliche Anisotropie. Diese Anisotropie nimmt für die Fragmente höherer Energie (grüner Bereich, Abb. 4.16 D) signifikant zu, sodass $\beta = -0.63$ erhalten wird. Folglich kann die Abweichung der Fitfunktion von den experimentellen Daten bei höheren Translationsenergien in Abbildung 4.13 mit großer Sicherheit unerwünschten Mehrphotonenabsorption zugeordnet werden. Insofern repräsentiert der durchgeführte Fit mittels der 2-Parameter-Gleichung die experimentelle Verteilung in guter Übereinstimmung.

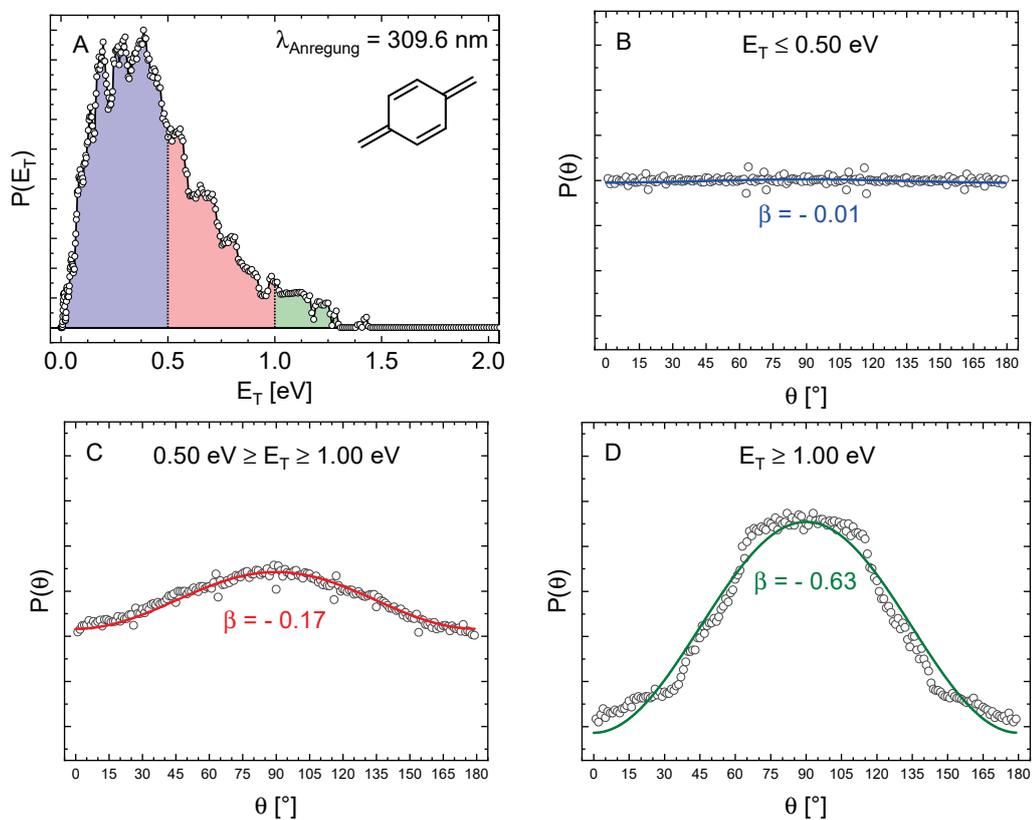


Abbildung 4.16.: Durch Einteilung der Translationsenergieverteilung in drei Bereiche (A) konnten für die Bereiche $E_T < 0.50$ eV (blau, B), 0.50 eV $< E_T < 1.00$ eV (rot, C) und $E_T > 1.00$ (grün, D) die jeweiligen Winkelverteilungen betrachtet werden. Mit zunehmendem E_T -Wert wurde eine Zunahme der Anisotropie beobachtet.

4.2.4. Photodissoziation des *para*-Xylyl bei 250 nm

Nachdem die Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Zustandes bei 309.6 nm untersucht wurde, erfolgte ebenso eine Untersuchung der Photodissoziation nach Anregung des D_4 -/ D_5 -Zustandes bei 250 nm. In der Literatur wurde im Falle des Benzyl-Radikals eine Anregung der D-Bande der Zustände $D_4 - D_8$ bei 265 nm beschrieben.^[62] Wahrscheinlich kann auch für das *para*-Xylyl-Radikal von einer Anregung mehrerer elektronischer Zustände in diesem Energiebereich ausgegangen werden.

Als Expansionsbedingungen zur Durchführung der Experimente im Überschallmolekularstrahl wurden zunächst die in Kap. 4.2.3 zur Untersuchung der Photodissoziation bei 309.6 nm optimierten Bedingungen gewählt. Es ist jedoch wichtig, diese Expansionsbedingungen nochmals zu evaluieren und gegebenenfalls anzupassen.

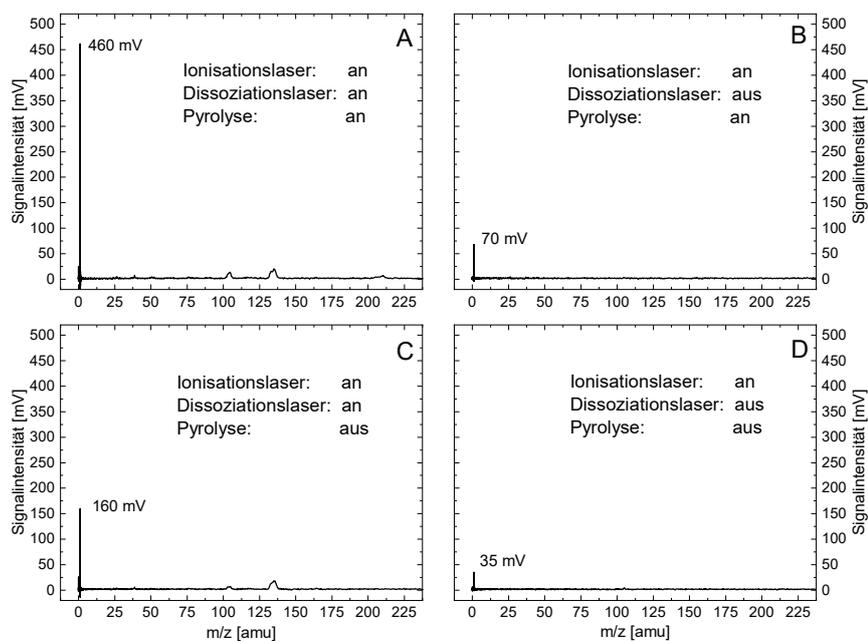


Abbildung 4.17.: Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des 1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 15% des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Hierbei zeigt das Spektrum C ein deutliches Zweifarbensignal, welches seinen Ursprung entweder im Alkohol oder dem Vorläufer-Molekül haben kann. Das Signalverhältnis der Spektren A zu C beträgt in etwa 3:1.

4.2.4.1. Evaluation und Anpassung der Expansionsbedingungen

Para-Xylyl zeigt im Bereich um 250 nm eine breite unstrukturierte Absorption. Eine Charakterisierung der Absorptionsbande mittels REMPI-Spektroskopie ist daher nicht möglich. Ebenso kann der Ursprung der Wasserstofffragmente nicht durch Vergleich mit einem ^1H -Photofragmentspektrum verifiziert werden. Insofern ist es in diesem Fall von immenser Wichtigkeit, die Signalanteile des Gesamtwasserstoffsignals genau zu analysieren. Abbildung 4.17 zeigt die Signalanteile bei den gewählten Ausgangsbedingungen. Die Spektren C und D veranschaulichen, dass im Falle einer Anregung bei 250 nm auch bei ausgeschalteter Pyrolyse ein Zweifarben-Signal gefunden werden kann. Das Verhältnis der Zweifarbensignale bei an- und ausgeschalteter Pyrolyse beträgt ca. 3:1. Der Ursprung des ^1H -Signals bei ausgeschalteter Pyrolyse soll in der Folge aufgeklärt werden. Denkbare Muttermoleküle wären sowohl der Alkohol 2-(4-Methylphenyl)ethanol, als auch das Vorläufermolekül 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit. Testexperimente zum Einfluss des Alkohols zeigten, dass dieser nicht als Ursprung eines signifikanten ^1H -Signals durch Anregung des Alkohols bei 250 nm in Frage kommt, obgleich dieser effizient durch [1+1]-REMPI mit 250 nm ionisiert wird. Entsprechende Massenspektren mit ein- (schwarz) und ausgeschaltetem (rot) Anregungslaser werden in Abbildung 4.18 gezeigt.

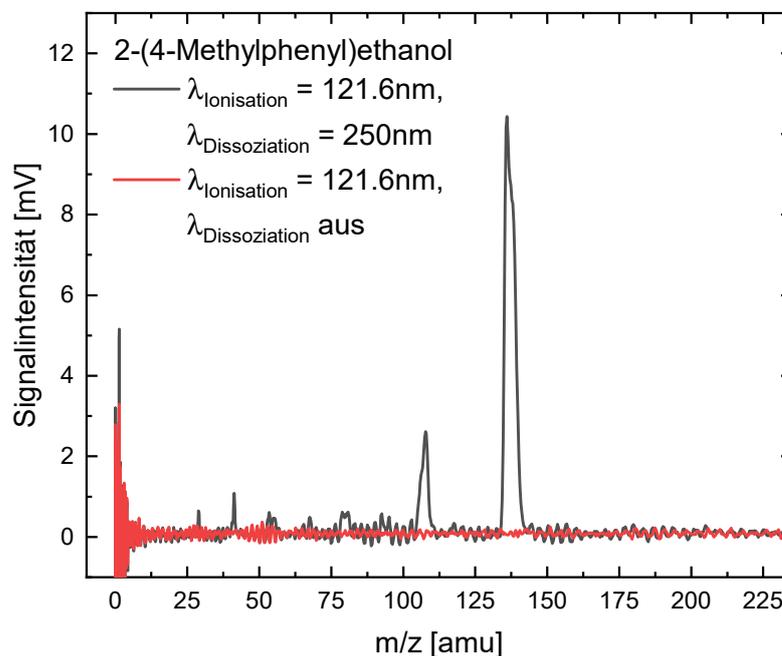


Abbildung 4.18.: Massenspektren der Alkohol-Testexperimente. Der Alkohol 2-(4-Methylphenyl)ethanol zeigt kein signifikantes Zweifarbensignal mit 121.6 und 250 nm. Es wird jedoch deutlich, dass 2-(4-Methylphenyl)ethanol durch [1+1]-REMPI mit 250 nm ionisiert werden kann.

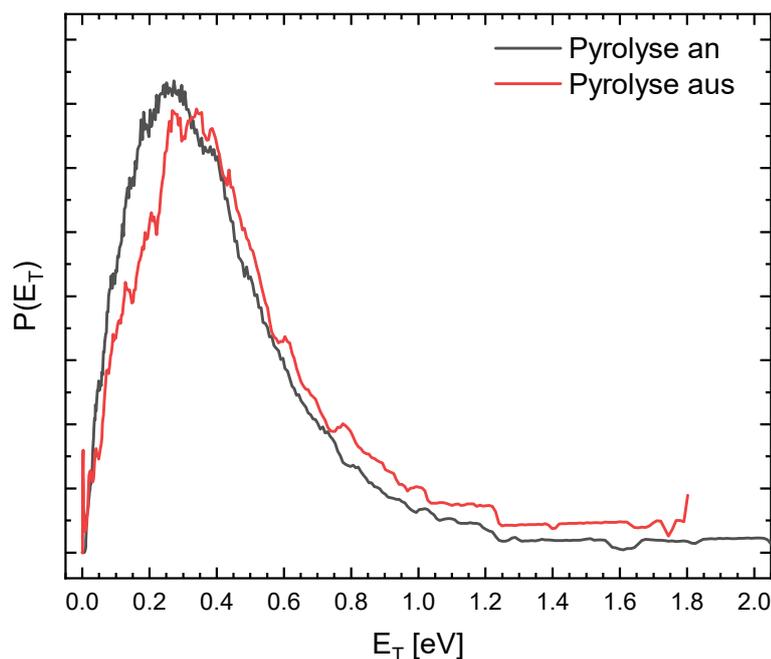


Abbildung 4.19.: Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente bei eingeschalteter (schwarz) und ausgeschalteter (rot) Pyrolyse. Die bei ausgeschalteter Pyrolyse detektierten ^1H -Fragmente haben ihren Ursprung in *para*-Xylyl-Radikalen, welche durch Dissoziation des Vorläufers nach Anregung mit 250 nm entstehen. Durch die aus der ersten Dissoziation stammende, zusätzliche innere Energie wird die Translationsenergie der einzelnen Wasserstofffragmente erhöht.

Da 2-(4-Methylphenyl)ethanol nicht als Quelle der ^1H -Signale in Abb. 4.17 in Frage kommt, müssen die Signale in den Spektren C und D allein auf das Vorläufermolekül 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit zurückzuführen sein. Vergleicht man die Translationsenergieverteilungen der ^1H -Fragmente in Abbildung 4.17 A und C mittels Velocity-Map-Imaging, so stellt man fest, dass die Fragmente bei ausgeschalteter Pyrolyse leicht zu höheren Energien gegenüber den Fragmenten bei eingeschalteter Pyrolyse verschoben werden (siehe Abb. 4.19). Dies deutet darauf hin, dass bei ausgeschalteter Pyrolyse das Vorläufermolekül zunächst durch Absorption eines 250 nm Photons zum *para*-Xylyl zerfällt. Das entstandene *para*-Xylyl weist hierbei durch die erste Dissoziation eine erhöhte innere Energie auf, welche in einer, durch ein zweites Photon initiierten, Photodissoziation als zusätzliche Translationsenergie frei werden kann. Diese These wird ergänzend durch Massenspektren zur Mehrphotonenionisation mit 250 nm gestützt. Entsprechende Spektren finden sich in Abbildung 4.20. Bei ausgeschalteter Pyrolyse wird bereits die Masse $m/z = 105$, also die Masse des *para*-Xylyls, sowie die Masse 119 detektiert. Folglich zerfällt der Vorläufer durch Absorption eines 250 nm Photons oder zeigt eine effiziente dissoziative Photoionisation.

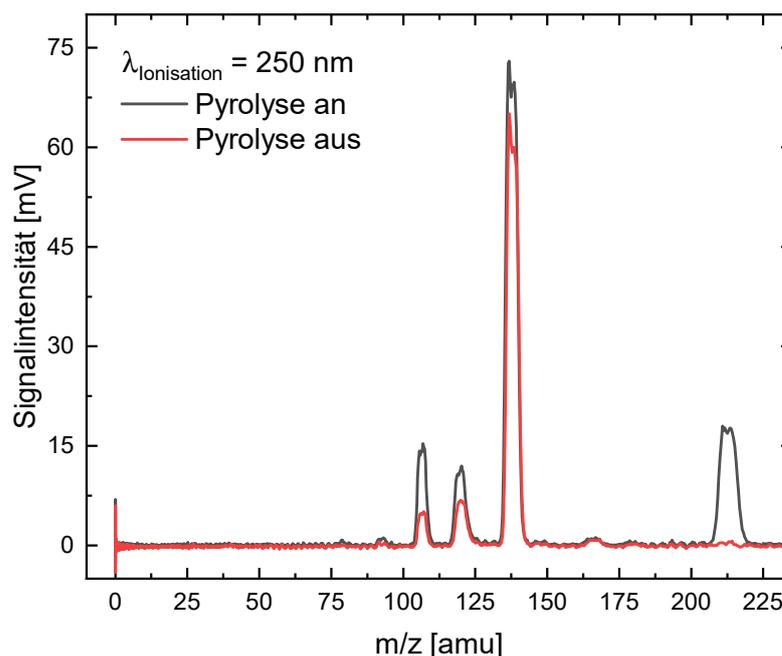


Abbildung 4.20.: Massenspektren zur Mehrphotonenionisation mit 250 nm. Selbst bei ausgeschalteter Pyrolyse kann nahezu kein Signal bei der Vorläufermasse ($m/z = 165$) detektiert werden. Die Signale bei $m/z = 105$ (*para*-Xylyl) und 119 (NO_2 -Verlust des Vorläufers) deuten auf eine Photodissoziation des Vorläufermoleküls nach Anregung mit 250 nm hin. Das Dimersignal bei $m/z = 210$, welches bei eingeschalteter Pyrolyse zu sehen ist, beweist darüber hinaus die Bildung des *para*-Xylyls innerhalb der Pyrolyse.

Mittels G4-Theorie wurde die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H(0K) = 167 \text{ kJ/mol}$ (entspricht ca. 1.73 eV) für die Fragmentation des Vorläufermoleküls zu *para*-Xylyl bestimmt. Die verwendeten Grundzustandsgeometrien können dem Anhang A.4 entnommen werden. Dementsprechend übersteigt die Energie eines 250 nm-Photons (4.96 eV) die zur Fragmentation nötige Energie deutlich. Die Abspaltung von NO aus Nitriten durch Photoanregung ist ein literaturbekannter Prozess. So wurden eine Reihe Photodissoziationen von Alkylnitriten nach Anregung des S_1 - oder S_2 -Zustandes untersucht.^[116,308–313] Beide Zustände haben einen repulsiven Charakter.^[312] Der S_1 -Zustand hat hierbei ein strukturiertes Spektrum um ca. 350 nm, während der S_2 -Zustand in der Regel eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande um 220 nm zeigt.^[308] Eine Fragmentation des Vorläufers durch ein Photon mit $\lambda = 250 \text{ nm}$ erscheint demnach wahrscheinlich.

Die Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm (siehe Abb. 4.9 links in Kap. 4.2.3) zeigten, dass das Vorläufermolekül bei gegebenen Expansionsbedingungen nur zu einem kleinen Teil umgesetzt wird. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass ein signifikanter Teil des 1H -Signals in Abbildung 4.17 A durch den Vorläufer erzeugt wird. Dementsprechend müssen die Expansionsbedingungen insofern angepasst werden, dass eine (nahezu) vollständige Konversion des Vorläufermoleküls gewährleistet werden kann.

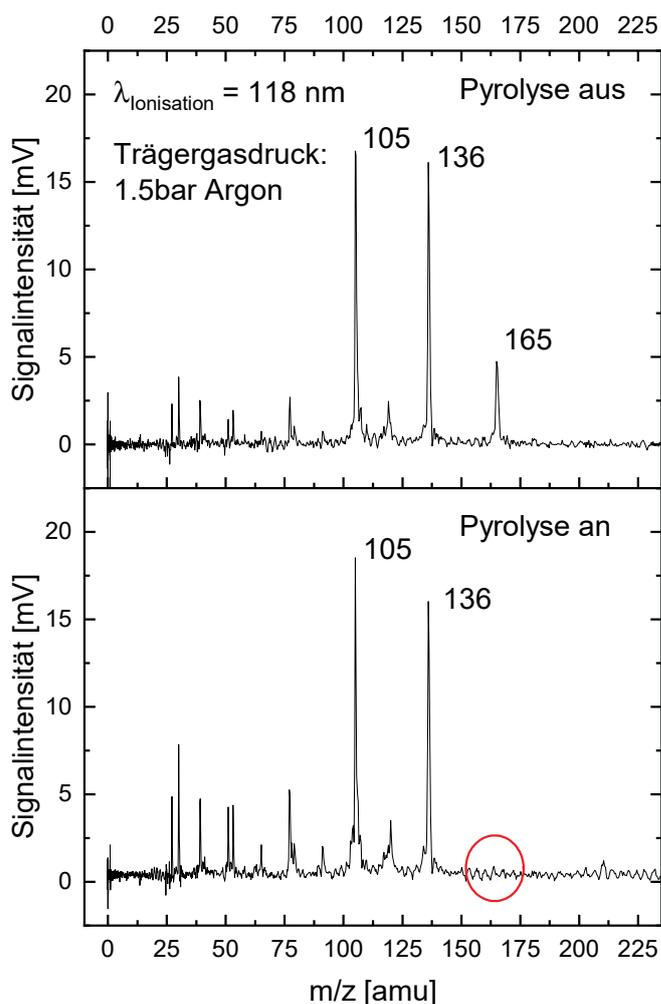


Abbildung 4.21.: Massenspektren mit VUV-Ionisation (118 nm) zur Optimierung der Expansionsbedingungen für die Experimente zur Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 250 nm. Aus der Reduktion des Trägergasdrucks zu 1.5 bar Argon resultierte eine (nahezu) vollständige Zerstörung des Vorläufermoleküls (roter Kreis).

Bei Reduktion des Trägergasdrucks zu 1.5 bar Argon konnte eine (nahezu) vollständige Konversion des Vorläufermoleküls beobachtet werden. Entsprechende TOF-MS mit VUV-Ionisation bei 118 nm werden in Abbildung 4.21 gezeigt. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird kein Signal bei der Vorläufermasse $m/z = 165$ (roter Kreis) detektiert. Zusätzlich wird ein (kleines) Dimersignal bei $m/z = 210$ gefunden. Da solche Dimere in der Regel jedoch gegenüber Photodissoziationsreaktionen mit Wasserstoffverlust stabil sind, sollten gebildete Dimermoleküle das Experiment nicht stören.

Betrachtet man in der Folge die verschiedenen Signalanteile des 1H -Signals bei den optimierten Bedingungen, so stellt man fest, dass das Verhältnis der Zweifarbensignale bei ein- und ausgeschalteter Pyrolyse von ca. 3:1 zu ca. 14:1 deutlich verbessert werden konnte (siehe. Abb. 4.22). Insofern kann der Anteil des Vorläufermoleküls am 1H -Gesamtssignal (A) als vernachlässigbar klein angesehen werden, insbesondere da die erhaltenen Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm (siehe Abb. 4.21) eine nahezu vollständige Vorläuferkonversion zeigen.

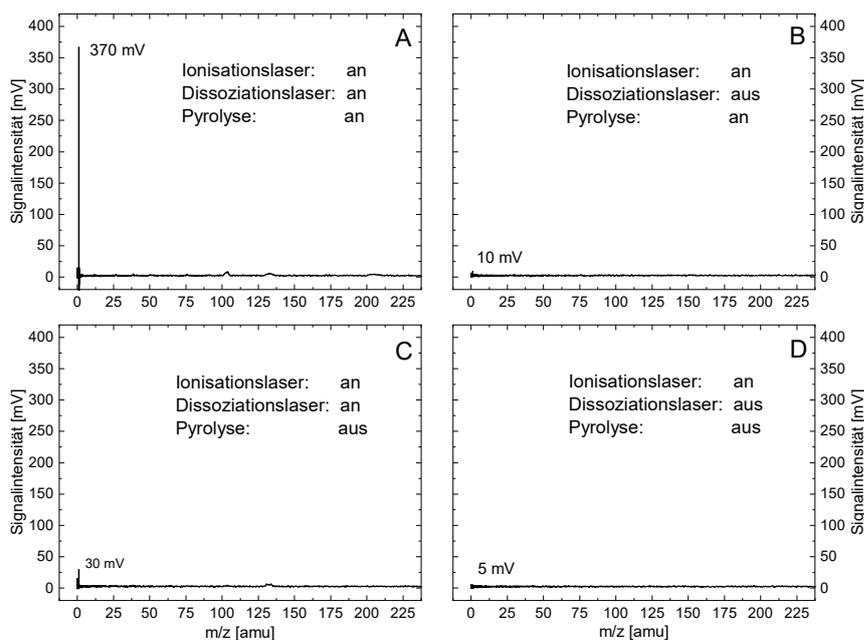


Abbildung 4.22.: Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des 1H -Gesamtssignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 2 – 3% des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse. Hierbei zeigt das Spektrum C ein Zweifarbensignal, welches seinen Ursprung im Vorläufermolekül hat. Das Signalverhältnis der Zweifarbensignale der Spektren A zu C beträgt in etwa 14:1.

4.2.4.2. Velocity-Map-Imaging und Bestimmung der Dissoziationsrate

Mit Hilfe der optimierten Expansionsbedingungen wurde die Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals nach Anregung mit 250 nm mittels VMI untersucht. Die Anregungspulsenergie betrug 0.5 mJ/Puls. Das erhaltene Image sowie die dazugehörige Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente werden in Abbildung 4.23 gezeigt.

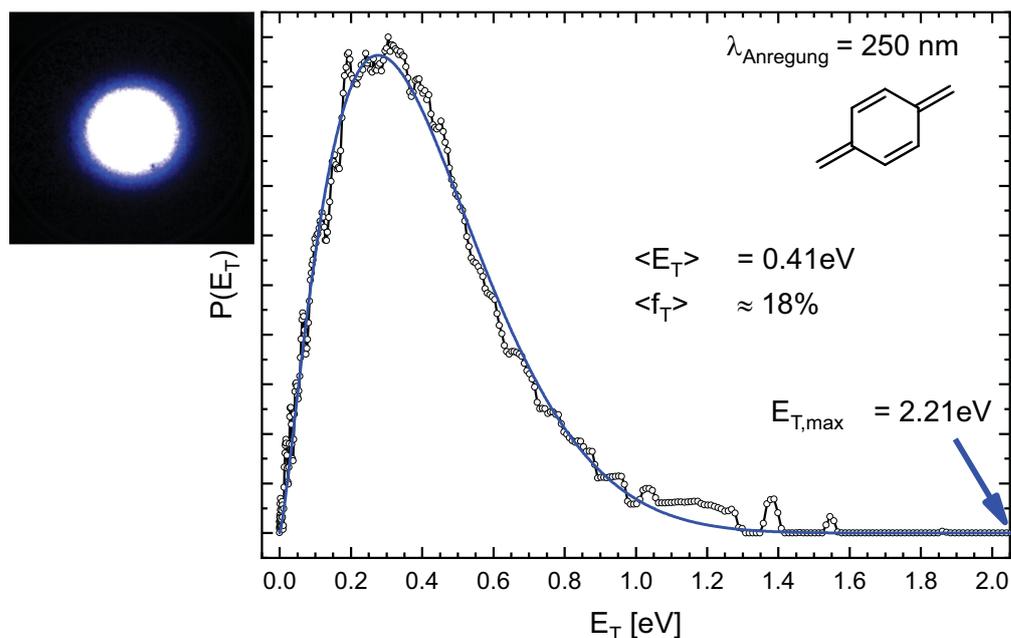


Abbildung 4.23.: **oben links:** Erhaltenenes Rohimage.

rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ($a = 1.32$, $b = 9.26$) ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max} = 2.21$ eV. Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 18\%$.

Durch Fit mit der 2-Parameter-Gleichung $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ (Fit-Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 1.32$, $b = 9.26$) konnte ein Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV ermittelt werden. Bei Anregung mit 250 nm (4.96 eV) beträgt die maximale Überschussenergie $E_{T,max} = 2.21$ eV. Insofern entspricht $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV einem Anteil $\langle f_T \rangle \approx 18\%$. Ein Versuch, die Translationsenergieverteilung durch die „Quack-Gleichung“ zu beschreiben, scheiterte erneut (eine entsprechende Abbildung findet sich im Anhang A.1.3). Abbildung 4.24 links zeigt die Winkelverteilung der Fragmente über das gesamte Image. Diese ist mit $\beta = 0.02$ isotrop.

Abermals wird eine leichte Abweichung der experimentellen Daten von der Fit-Funktion bei höheren Translationsenergien beobachtet. Massenspektroskopische Studien zur Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers

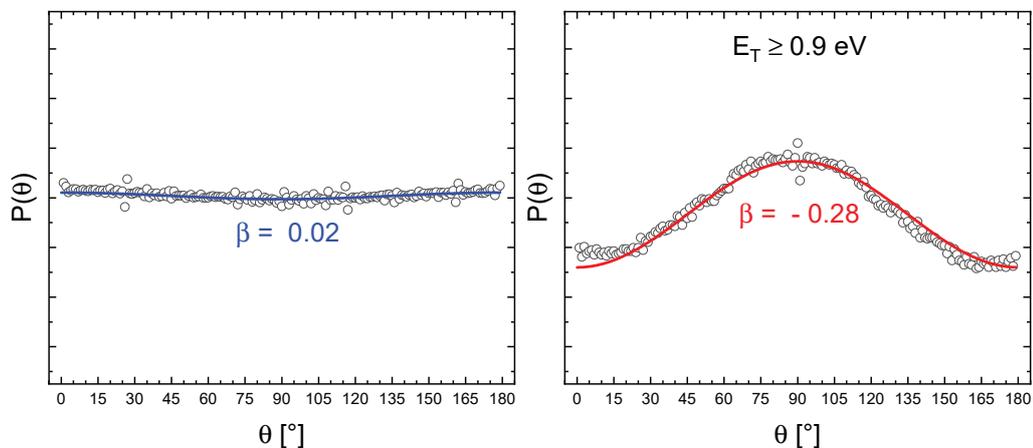


Abbildung 4.24.: Winkelverteilungen aller Wasserstofffragmente (links, blau) und der Wasserstofffragmente mit $E_T > 0.9$ eV (rechts, rot). Es zeigt sich, dass die Fragmente bei größerer Translationsenergie eine Anisotropie ($\beta = -0.28$) aufweisen, während Fragmente mit niedriger Translationsenergie eine isotrope Verteilung erzeugen.

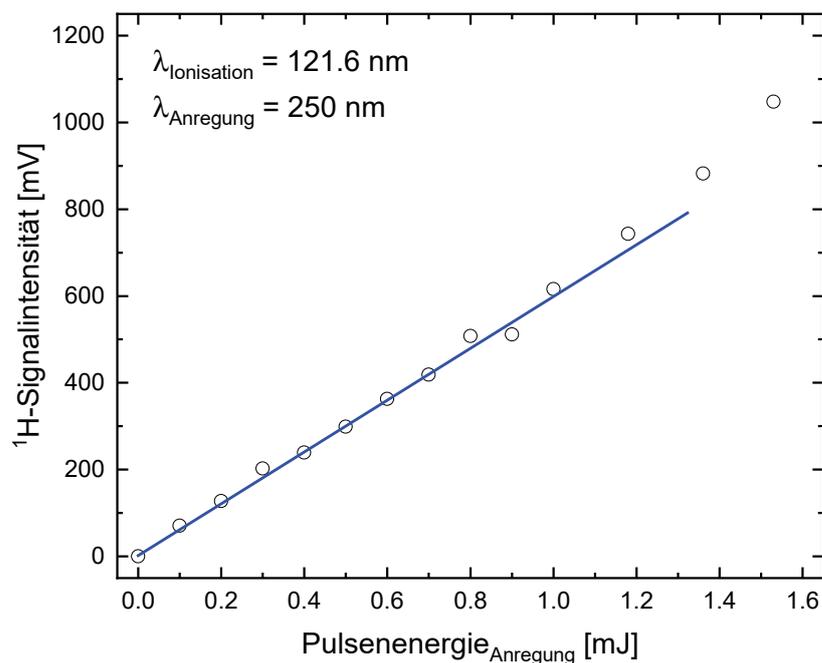


Abbildung 4.25.: Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich < 1.0 mJ/Puls liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich wird vorrangig Einphotonenabsorption erwartet.

zeigten eine lineare Abhängigkeit des Signals bis zu einer Energie von ca. 1.0 mJ/Puls (siehe Abb. 4.25). Dementsprechend wird ein Einphotonenprozess erwartet. Eine Betrachtung der Winkelverteilung der Dissoziationsfragmente hoher Translationsenergie zeigt für Fragmente mit $E_T > 0.9$ eV eine deutliche Anisotropie mit $\beta = -0.28$ (siehe Abb. 4.24 rechts). Vermutlich ist die Abweichung der experimentellen Daten von der Fitfunktion im Bereich $E_T > 0.9$ eV auf Mehrphotonenabsorptionen zurückzuführen. Ein Einfluss solcher Prozesse auf den Rest des Images kann jedoch als vernachlässigbar klein angesehen werden.

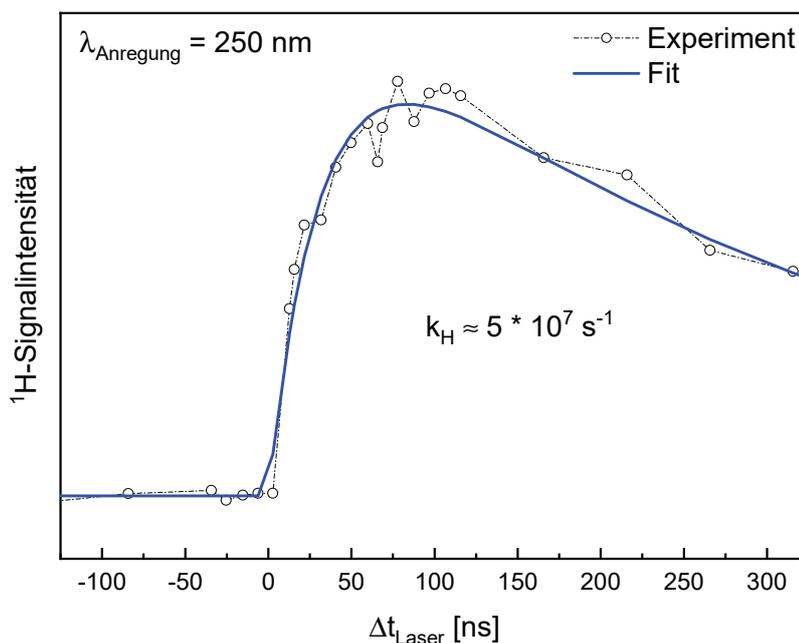


Abbildung 4.26.: Laserdelayscan zur Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 70 – 80 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Zusätzlich zu den VMI-Studien wurde durch einen Laserdelayscan die Ratenkonstante der Photodissoziation ermittelt (siehe Abb. 4.26). Das Signalmaximum wird nach ca. 70 – 80 ns erreicht. Als Ratenkonstante der Photodissoziation wird $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Mittels RRKM-Theorie wurde für die Reaktion $p\text{-Xylyl} \rightarrow p\text{-Xylylen} + \text{H}$ eine Rate $k_{H,250nm}^{RRKM} = 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ermittelt (die RRKM-Berechnungen wurden analog zu den Berechnungen der Rate bei 310 nm in Kap. 4.2.3 durchgeführt). Die experimentell gefundene Rate liegt mehr als eine Größenordnung über der durch die RRKM-Theorie für eine statistische Reaktion vorausgesagten Rate, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass zwei empirische Schwingungsfrequenz verwendet wurden und der Methylrotor höchstwahrscheinlich nicht korrekt behandelt wird. Erstaunlicherweise zeigt die Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 250 nm eine kleinere

Rate als bei 309.6 nm ($k_H(309.6\text{nm}) \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$). Vergleicht man die Ratenscans beider Anregungswellenlängen miteinander (siehe Abb. 4.27) wird sofort ersichtlich, dass der Signalanstieg bei 250 nm deutlich langsamer verläuft, wodurch die kleinere Rate bei 250 nm bereits qualitativ deutlich wird. Normalerweise würde man für eine statistische Dissoziation gegenteiliges erwarten. Eine fundierte Erklärung, warum dies für die Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals nicht gilt, konnte nicht gefunden werden. Betrachtet man jedoch die $\langle f_T \rangle$ -Werte für beide Anregungswellenlängen, so stellt man fest, dass der $\langle f_T \rangle$ -Wert nach Anregung bei 250 nm mit ca. 18 % deutlich unter dem für 309.6 nm ermittelten Wert von ca. 33 % liegt. Demnach scheint die interne Energie nach Anregung bei 250 nm vor der Dissoziation deutlich stärker thermalisiert zu werden als dies nach einer Anregung bei 309.6 nm der Fall ist. Diese Vermutung würde mit einer langsameren Dissoziationsrate im Einklang stehen. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts wären jedoch ausführliche Studien zur elektronischen Desaktivierung des *para*-Xylyl-Radikals für beide Anregungsbanden nötig, sodass an dieser Stelle lediglich Vermutungen zum Ursprung dieses experimentell beobachteten Sachverhalts angestellt werden können. Es ist jedoch festzustellen, dass das beobachtete Verhalten nicht durch eine einfache statistische Dissoziation zu erklären ist, da in diesem Fall typischerweise bei erhöhter Anregungsenergie auch eine erhöhte Rate zu erwarten ist.

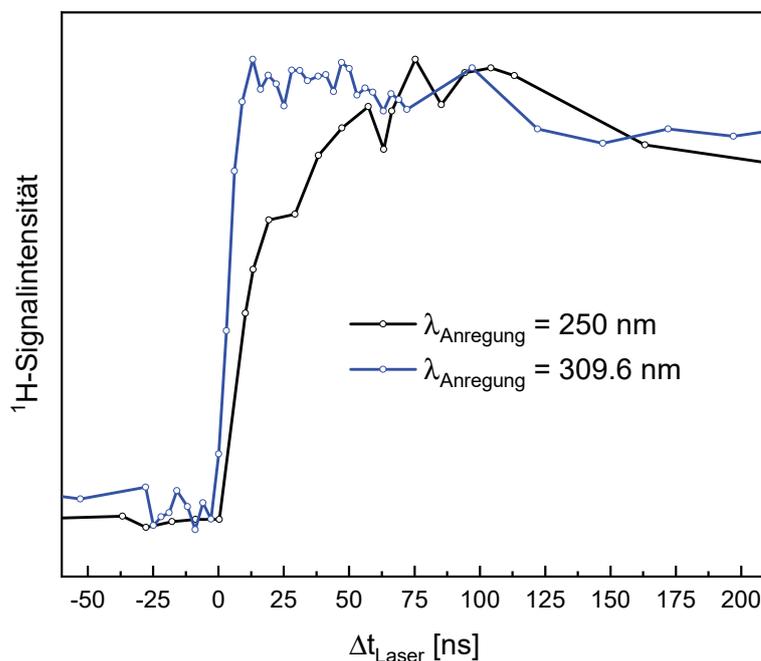


Abbildung 4.27.: Vergleich der Ratenscans der Anregungswellenlängen 250 (schwarz) und 309.6 nm (blau). Aus dem langsameren Anstieg bei 250 nm wird qualitativ ersichtlich, dass die Dissoziation nach Anregung mit 250 nm langsamer verläuft als nach Anregung mit 309.6 nm.

4.3. *ortho*-Xylyl-Radikal

4.3.1. Wahl des Vorläufers und pyrolytische Erzeugung des *ortho*-Xylyl-Radikals

Die bereits beschriebenen Studien zum *para*-Xylyl-Radikal offenbaren, dass 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit im verwendeten Setup eine höhere Eignung gegenüber dem von *Hemberger et al.* eingesetzten 4-Methylbenzylbromid^[46] aufweist, welches sich bereits im Vorlagegefäß zersetzt. Insofern wird für dessen Isomer *ortho*-Xylyl dasselbe Verhalten angenommen. Folglich wurde daher 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit anstelle von 2-Methylbenzylbromid^[46] als Vorläufer für die Experimente zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals gewählt. Die Synthese (vgl. Abb. 4.28) erfolgte analog der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Synthesevorschrift. Abermals konnte der in der Vorläufersynthese eingesetzte Alkohol 2-(2-Methylphenyl)ethanol nicht vollständig umgesetzt werden und eine destillative Abtrennung des Alkohols konnte nicht erfolgen. Mittels NMR-Spektren lässt sich der Anteil nicht-umgesetzten Alkohols auf ca. 5 – 10 % schätzen. Eine ausführliche Synthesevorschrift sowie entsprechende NMR-Spektren sind im Anhang A.2.1 zu finden.

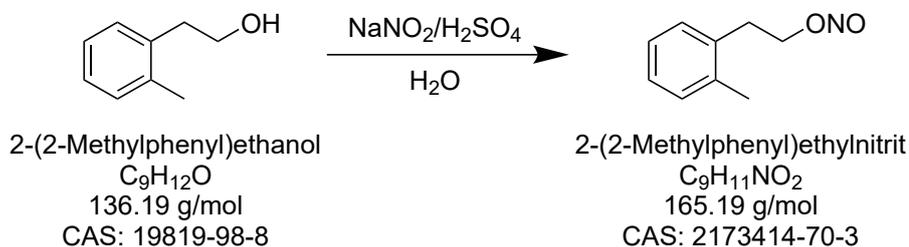


Abbildung 4.28.: Synthese des Vorläufermoleküls 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(2-Methylphenyl)ethanol.

Mittels TOF-MS wurde die Eignung des 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrits als Vorläufer zur pyrolytischen Generierung von *ortho*-Xylyl-Radikalen verifiziert. Entsprechende Massenspektren mit einer VUV-Ionisation bei 118 nm befinden sich in Abbildung 4.29. Analog zum *para*-Isomer kann die für Nitrite typische „Zerfallskaskade“ des Vorläufermoleküls durch DPI deutlich beobachtet werden. Ebenso wird gezeigt, dass eine (nahezu) vollständige Vorläuferkonversion ermöglicht werden kann. Zudem wird wie im Falle des *para*-Isomers Dimerbildung beobachtet. Alles in allem weisen beide Xylyl Isomere eine analoge pyrolytische Generierung, ausgehend der entsprechenden Nitritvorläufer, auf.

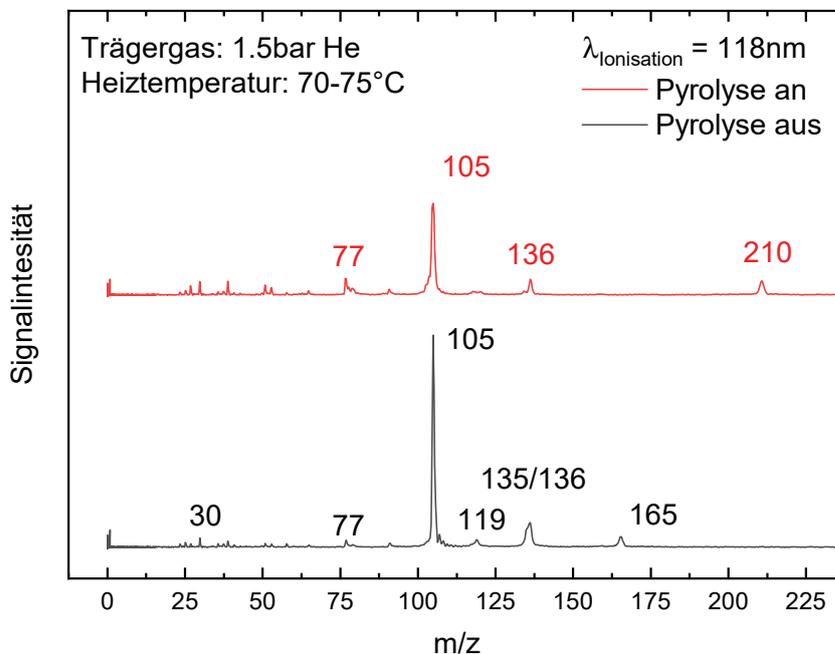


Abbildung 4.29.: Massenspektren von 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört.

4.3.2. REMPI-Spektroskopie

Bestimmung der angeregten Zustände mittels TD-DFT

Analog zu den Studien zum *para*-Isomer wurden auch die elektronisch angeregten Zustände des *ortho*-Xylyl-Radikals mittels TD-DFT bestimmt. Abermals wurden hierfür die Funktional/Basissatz-Kombinationen B3LYP/6-311G* und ω B97X-D/cc-pVDZ verwendet. Die Ergebnisse dieser quantenchemischen Untersuchungen werden in Tabelle 4.3 dargestellt. Die verwendete Grundzustandsgeometrie kann Anhang A.4 entnommen werden und wurde ebenso mittels DFT ermittelt.

Die Ergebnisse der durchgeführten TD-DFT-Rechnungen zeigen eine große Ähnlichkeit zu jenen des *para*-Isomers. Der Übergang $D_0 \rightarrow D_5$ weist eine große sowie $D_0 \rightarrow D_3$

Tabelle 4.3.: Mittels TD-DFT (B3LYP/6-311G* & ω B97X-D/cc-pVDZ) ermittelte angeregte Zustände des *para*-Xylyl-Radikals, sowie die Oszillatorenstärken f und die Spinerwartungswerte $\langle S^2 \rangle$

Zustand	B3LYP/6-311G*				ω B97X-D/cc-pVDZ			
	[eV]	[nm]	f	$\langle S^2 \rangle$	[eV]	[nm]	f	$\langle S^2 \rangle$
D ₁	3.08	402	0.003	0.844	3.36	368	0.004	0.923
D ₂	3.40	365	0.004	0.898	3.52	352	0.004	0.979
D ₃	3.90	318	0.042	0.890	4.21	294	0.051	1.072
D ₄	4.39	282	0.002	2.614	4.52	274	0.004	2.531
D ₅	5.02	247	0.266	0.787	5.21	238	0.289	0.821

eine moderate Oszillatorenstärke auf. Anregungen in andere Zustände erfolgen lediglich mit vernachlässigbar kleinen Oszillatorenstärken. Erneut zeigen alle Zustände mit Ausnahme des D₅-Zustands ein erhebliches Maß an Spinkontamination. Insbesondere der D₄-Zustand weicht besonders stark vom erwarteten $\langle S^2 \rangle = 0.75$ ab. Der Grund hierfür könnte abermals eine Doppelanregung sein, welche mit TD-DFT nicht beschrieben werden kann. Zusammenfassend zeigen die TD-DFT-Rechnungen, dass die Anregungsbanden des *ortho*-Xylyls im selbigen Wellenlängenbereich wie die des *para*-Isomers zu erwarten sind. Dies steht im Einklang mit den Studien von *Steglich et al.*, welche den Ursprung des D₃-Niveaus des *ortho*-Xylyl-Radikals bei 3.99 eV und jenen des *para*-Isomers bei 4.01 eV beobachteten.^[287]

REMPI-Spektroskopie

Auf Grundlage der Information aus Literatur und quantenchemischen Rechnungen wurde der Ursprung des D₃-Niveaus des *ortho*-Xylyls um ca. 310 nm mittels REMPI-Spektroskopie untersucht. Da ein hohes Maß an Vergleichbarkeit zwischen *ortho*- und *para*-Xylyl angenommen werden kann, wurden die Expansionsbedingungen entsprechend der in den Studien zum *para*-Isomer optimierten Expansionsbedingungen des Molekularstrahls (Trägergas: 2.5 bar Ar) angepasst und ohne weitere Studien zu Variationen dieser verwendet. Abbildung 4.30 zeigt das erhaltene REMPI-Spektrum des D₃-Niveaus des *ortho*-Xylyl-Radikals (schwarz). Zum Vergleich mit *para*-Xylyl befindet sich in selbiger Abbildung auch das entsprechende REMPI-Spektrum des *para*-Isomers (blau).

Der Ursprung des D₀ → D₃ Übergangs des *ortho*-Xylyls wurde bei 32145 cm⁻¹ (311.1 nm, 3.99 eV), in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Daten von *Steglich et al.*,^[287] ca. 150 cm⁻¹ rotverschoben gegenüber dem des *para*-Isomers gefunden. Vergleicht man beide REMPI-Spektren, so stellt man fest, dass keine

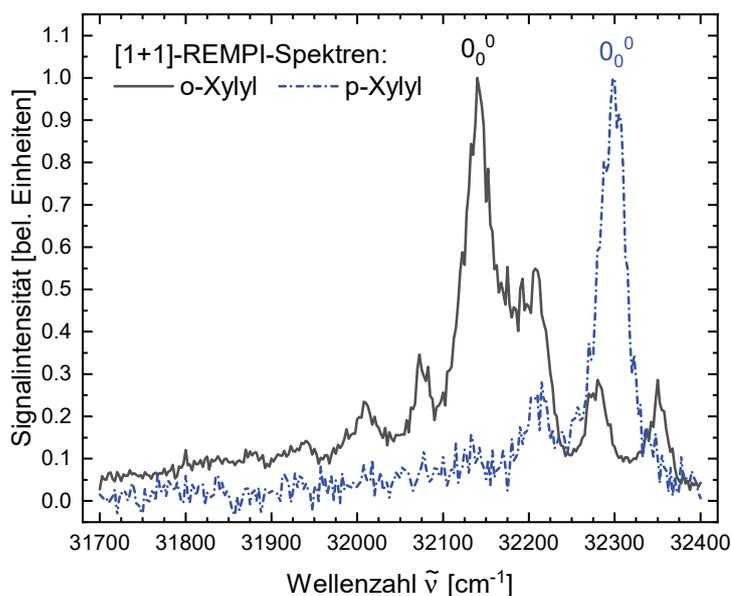


Abbildung 4.30.: REMPI-Spektrum des D_3 -Zustands des *ortho*-Xylyl-Radikals (schwarz). Ein Vergleich mit dem REMPI-Spektrum des *para*-Isomers (blau) zeigt, dass *ortho*-Xylyl selektiv gebildet wird. Der Ursprung des D_3 -Zustands wurde bei 32145 cm^{-1} gefunden. Es können „*hot bands*“ bei ca. 32000 und 32075 cm^{-1} sowie Schwingungsbanden bei ca. 32275 und 32350 cm^{-1} beobachtet werden. Die Schulter bei ca. 32200 cm^{-1} könnte auf die gehinderte Rotation der Methylgruppe zurückzuführen sein. Die Spektren von *Steglich et al.*^[287] weisen lediglich eine Schulter an der Ursprungsbande auf.

Umlagerung zwischen *ortho*- und *para*-Xylyl innerhalb der Pyrolyse stattfindet. Selbiges wurde von *Steglich et al.* in ihren Studien bei der Generierung beider Isomere aus *ortho*-/*para*-Xylol durch eine Entladungsquelle festgestellt.^[287] Es wird deutlich, dass das REMPI-Spektrum des *ortho*-Xylyls (Punktgruppe C_s) mehr Struktur als jenes des *para*-Isomers (Punktgruppe C_{2v}) aufweist. Dies ist wahrscheinlich auf die geringere Symmetrie des *ortho*-Isomers zurückzuführen. Neben zwei „*hot bands*“ bei ca. 32000 und 32075 cm^{-1} können zwei Schwingungsbanden bei ca. 32275 und 32350 cm^{-1} beobachtet werden. Der Ursprung zeigt zudem eine Schulter bei ca. 32200 cm^{-1} . Diese ist möglicherweise auf die gehinderte Rotation der Methylgruppe des *ortho*-Xylyls zurückzuführen. Erneut konnte mit Hilfe des Programms PGOPHER^[300] eine Rotationstemperatur von ca. $30 - 40\text{ K}$ durch Anfitten der Bandenkontur (siehe Abb. 4.31) ermittelt werden. Die hierzu benötigten Rotationskonstanten wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) zu $A = 3.230\text{ GHz}$, $B = 2.236\text{ GHz}$ und $C = 1.332\text{ GHz}$ bestimmt.

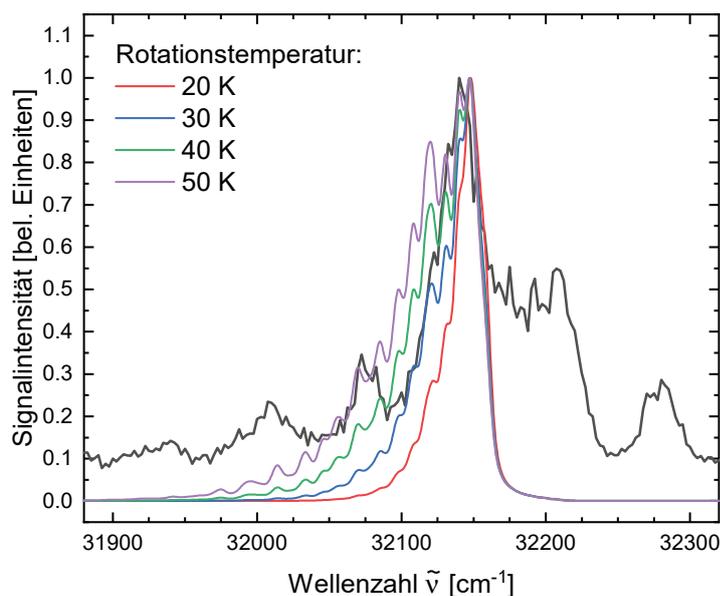


Abbildung 4.31.: Bandenkonturfits des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs des *ortho*-Xylyl-Radikals bei Rotationstemperaturen von 20 (rot), 30 (blau), 40 (grün) und 50 K (violett)

4.3.3. Photodissoziation des *ortho*-Xylyls nach Anregung bei 311.1 nm

4.3.3.1. Charakterisierung des ^1H -Fragmentsignals

^1H -Photofragmentspektroskopie

Abbildung 4.32 zeigt in Form eines ^1H -Photofragmentspektrums (rot) die Abhängigkeit zwischen detektierten Wasserstofffragmenten (H^+ -Signal) und der Wellenzahl des Dissoziationslasers zur Anregung einer Photodissoziation. Die Pulsenergie des Dissoziationslasers betrug 0.5 mJ/Puls. Als Ionisationsmethode wurden ein $[1+1']$ -REMPI mit 121.56 und 364.68 nm verwendet. Um eine Zuordnung der Herkunft der Wasserstofffragmentsignale zu erleichtern, wird in Abbildung 4.32 darüber hinaus das REMPI-Spektrum (schwarz) des D_3 -Niveaus des *ortho*-Xylyl-Radikals gezeigt. Im Bereich 32100 – 32400 cm^{-1} werden der Ursprung des D_3 -Niveaus, dessen Schulter sowie die im REMPI-Spektrum beobachteten Schwingungsbanden in guter Übereinstimmung reproduziert. Insofern stammen in diesem Bereich detektierte Wasserstofffragmente aus einer Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals. Die schmalen ^1H -Signalbanden im Bereich um 31800 cm^{-1} stimmen mit jenen Banden überein, welche bereits im ^1H -Photofragmentspektrum zur Photodissoziation des *para*-Xylyls beobachtet wurden (vgl. Abb. 4.7). Dies bestätigt, wie bereits in Kap. 4.2.3.1 beschrieben, das Pyrolysenbenprodukt Formaldehyd als Muttermolekül

dieser Wasserstofffragmentsignale. Im Bereich um 31970 cm^{-1} (blauer Kreis) zeigt das ^1H -Photofragmentspektrum eine zusätzliche Bande bislang unbekanntes Ursprungs. Da diese Bande lediglich im Spektrum zur Studie des *ortho*- und nicht in denen zur Studie des *para*-Isomers vorkommt, können jegliche gemeinsame Pyrolyse-Produkte (Formaldehyd, kleine Kohlenwasserstofffragmente des typischen Ringabbaus von Aromaten) als Muttermoleküle dieser Wasserstoffatome ausgeschlossen werden.

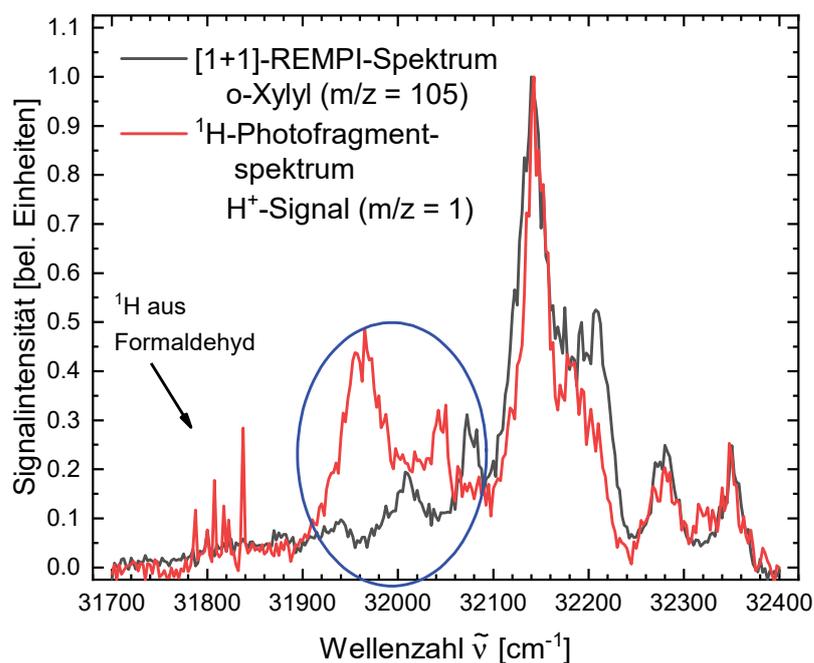


Abbildung 4.32.: Vergleich zwischen dem REMPI-Spektrum (schwarz) des *ortho*-Xylyls (D_3 -Niveau) und einem ^1H -Photofragmentspektrum (rot). Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt im Bereich $32100 - 32400\text{ cm}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem REMPI-Spektrum. Den zusätzlichen Banden um 31800 cm^{-1} kann Formaldehyd als Ursprung der Wasserstofffragmente zugeordnet werden. Im Bereich zwischen $31900 - 32100\text{ cm}^{-1}$ (blauer Kreis) zeigt sich im ^1H -Photofragmentspektrum eine zusätzliche Bande unbekanntes Ursprungs. Im ^1H -Photofragmentspektrum konnte darüber hinaus ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser festgestellt werden (ca. 10 % des Gesamtsignals bei einer Anregungswellenzahl von 32145 cm^{-1}). Zur besseren Vergleichbarkeit beider Spektren wurde dieser Einfarbenanteil im gezeigten Spektrum vom Gesamtsignal subtrahiert.

Experimente zur Identifikation der unbekanntnen 1H -Signalbande – Test-Experimente zum Einfluss von Vorläufer & „Alkohol“

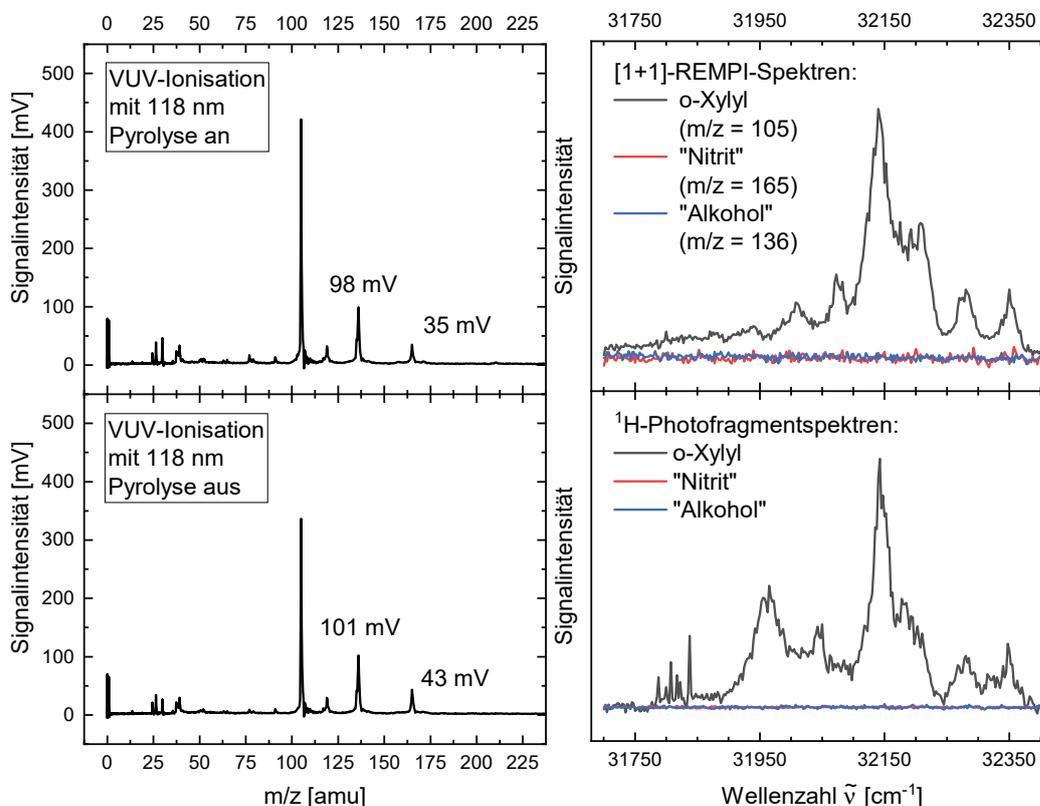


Abbildung 4.33.: *links*: Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Es wird ersichtlich, dass der Vorläufer ($m/z = 165$) bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20 % umgesetzt wird. Der „Alkohol“ ($m/z = 136$) wird fast bzw. überhaupt nicht zerstört. *rechts*: Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von *ortho*-Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den 1H -Photofragmentspektren (unten) selbiger. Aufgrund fehlender Signale folgt, dass weder Nitrit noch Alkohol störend auf die Experimente zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyls wirken können.

Zur Sondierung möglicher Wasserstofffragmentquellen der bislang unbekanntnen 1H -Signalbande um 31970 cm^{-1} empfiehlt sich zunächst ein Blick auf TOF-MS der aktuell vorliegenden Expansions-/Pyrolysebedingungen mittels VUV-Ionisation bei 118 nm (10.5 eV). Die Signale bei $m/z = 165$ offenbaren lediglich eine geringe Vorläuferkonversion von ca. 20 % (vgl. Abb. 4.33 links). Darüber hinaus ist weiterhin ein deutliches Signal bei der Masse $m/z = 136$ zu erkennen. Zusätzliche, durch die Pyrolyse erzeugte, Massensignale können nicht gefunden werden. Insofern sollten zunächst vor

allem das Vorläufermolekül 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit sowie das Alkohol-Edukt der Vorläufersynthese 2-(2-Methylphenyl)ethanol als mögliche Muttermoleküle der unbekanntem Wasserstofffragmentbande in Betracht gezogen werden.

Den logischen nächsten Schritt bildete daher die Untersuchung beider Moleküle mittels REMPI- und ^1H -Photofragmentspektroskopie. Weder in den REMPI- noch den ^1H -Photofragmentspektren (vgl. Abb. 4.33 rechts) konnte ein Signal gefunden werden. Insofern können sowohl der Vorläufer als auch der Alkohol als Muttermolekül der unbekanntem ^1H -Signalbande ausgeschlossen werden. Ein Massenspektrum mit [1+1]-REMPI bei 31970 cm^{-1} (siehe Abb. 4.34) zeigte lediglich ein kleines Signal bei $m/z = 105$, sodass davon ausgegangen werden muss, dass das entsprechende Molekül nicht durch eine Zweiphotonenabsorption ionisiert werden kann. Eine gesicherte Zuordnung kann daher nicht erfolgen. Scheinbar handelt es sich um ein Pyrolysenebenprodukt, welches spezifisch bei der Erzeugung des *ortho*-Xylyl-Radikals auftritt und eine Ionisierungsenergie größer 10.5 eV aufweist.

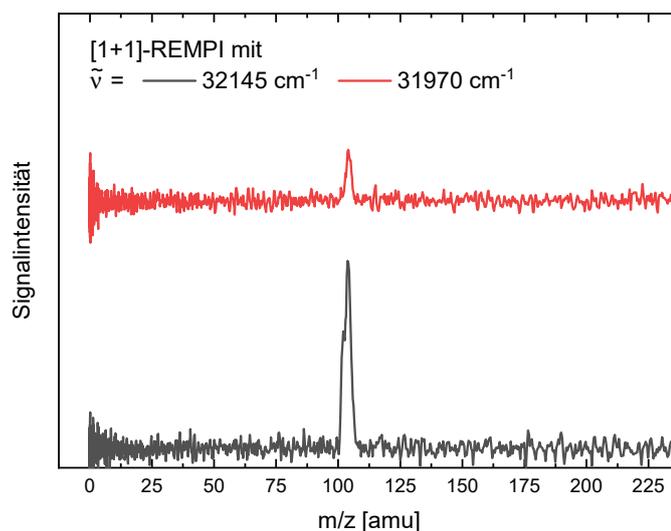


Abbildung 4.34.: TOF-MS mit Ionisation durch [1+1]-REMPI mit $\tilde{\nu} = 32145\text{ cm}^{-1}$ (schwarz) und $\tilde{\nu} = 31970\text{ cm}^{-1}$ (rot). In beiden Spektren wird lediglich ein Massensignal bei $m/z = 105$ detektiert, bei welchem es sich um *ortho*-Xylyl handelt. Dieses ist bei $\tilde{\nu} = 31970\text{ cm}^{-1}$ erwartungsgemäß signifikant kleiner. Das Spektrum zeigt keinen Hinweis auf die Masse des Muttermoleküls des Wasserstofffragmentensignals um $\tilde{\nu} = 31970\text{ cm}^{-1}$.

Spätere VMI-Experimente ergaben keine weiteren Informationen über die Herkunft der Signalbande, sodass diese weiterhin unzugeordnet blieb. Insofern ist eine genaue Analyse nicht möglich. Das entsprechende Image sowie die dazugehörige Fragmenttranslationsenergie- und Winkelverteilung werden in Anhang A.2.3 dargestellt.

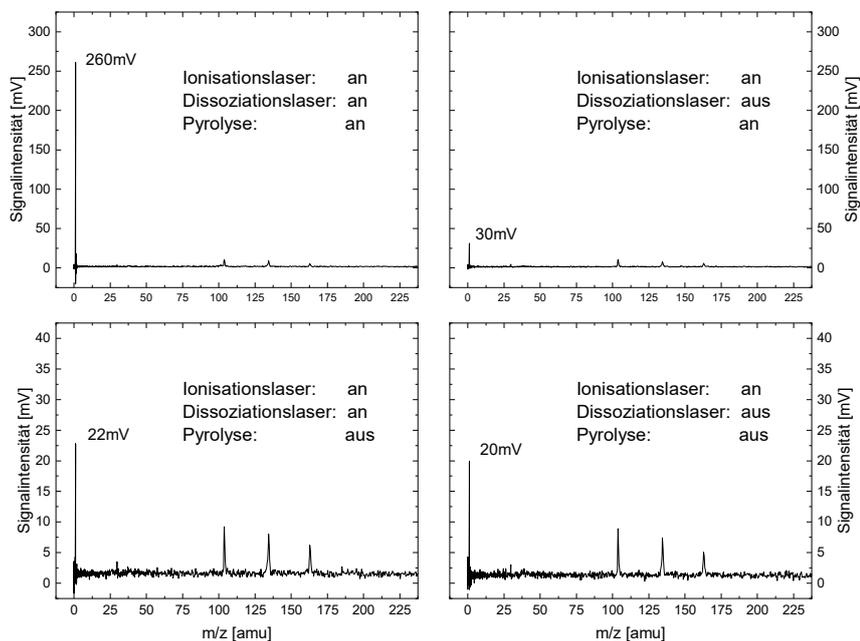
Massenspektrometrische Bestimmung der 1H -Signalanteile bei 311.1 nm

Abbildung 4.35.: Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des 1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 11% des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Da C (mit Dissoziationslaser) & D (ohne Dissoziationslaser) nahezu identisch sind, handelt es sich hierbei um ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser, welches wahrscheinlich auch dem Großteil des 1H -Signals in B entspricht.

Mittels TOF-MS wurden die verschiedenen Signalanteile des Wasserstofffragmentsignals nach Anregung des *ortho*-Xylyls bei 311.1 nm (32145 cm^{-1}) bestimmt (vgl. Abb. 4.35). Vergleicht man die Massenspektren bei eingeschalteter Pyrolyse (Abb. 4.35 oben) mit an- (links) und ausgeschaltetem Dissoziationslaser (rechts), kann ein Einfarbensignalanteil des Ionisationslasers von ca. 11% am Gesamt- 1H -Signal bestimmt werden. Die Massenspektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Abb. 4.35 unten) zeigen sowohl mit an- als auch ausgeschaltetem Dissoziationslaser nahezu identische Signale. Dementsprechend können diese Signale als Einfarbensignale des Ionisationslasers identifiziert werden, welche ihren Ursprung höchstwahrscheinlich im eingesetztem Nitritvorläufer haben (eine Alternative wäre die „Alkohol-Verunreinigung“ durch das Edukt der Vorläufersynthese). Da bei den gewählten Bedingungen nur eine geringe Vorläuferkonversion erreicht wird, wirkt sich dieses Einfarbensignal auch auf die Massenspektren bei eingeschalteter Pyrolyse aus. Dementsprechend ist ein signifikanter

Teil des Einfarben-¹H-Signals des Ionisationslasers auch bei eingeschalteter Pyrolyse auf das Vorläufermolekül zurückzuführen. Da eine Diskriminierung der Einfarbensignale innerhalb eines VMI-Experimentes jedoch leicht durch Subtraktion eines Einfarben- vom Zweifarbenimage realisiert werden kann, stellen diese Einfarbensignale unabhängig ihres Ursprungs kein Hindernis in VMI-Experimenten dar. Das Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. 8:1 ist darüber hinaus durchaus zufriedenstellend, sodass die Hintergrundsignale innerhalb der nachfolgend durchzuführenden VMI-Experimente als nur in geringem Maße störend zu bewerten sind. Alles in allem zeigen die massenspektroskopischen Voruntersuchungen, dass eine selektive Untersuchung der Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D₃-Niveaus bei 311.1 nm möglich sein sollte.

4.3.3.2. Velocity-Map-Imaging

Die Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D₃-Niveaus bei 311.1 nm (32145 cm⁻¹, 3.99 eV) wurde mittels VMI untersucht. Die Pulsenergie des Dissoziationslasers betrug 0.25 mJ/Puls. Das entsprechende Image sowie die daraus erhaltene Translationsenergie- und Winkelverteilung der detektierten Wasserstofffragmente werden in Abbildung 4.36 gezeigt.

Als Dissoziationsreaktion wurde zunächst *o*-Xylyl → *o*-Xylylen + H (Reaktionspfad R2) angenommen, welcher von *Hemberger et al.* in Experimenten zum thermischen Zerfall des *ortho*-Xylyl-Radikals beobachtet wurde.^[46] *Ortho*-Xylylen ist jedoch nicht das stabilste C₈H₈-Isomer. Sowohl Benzocyclobuten (Bcb) als auch Styrol, welches die stabilste C₈H₈-Konstitution darstellt, sind thermodynamisch stabiler. Bcb (Reaktionspfad R3) ist hierbei um ca. 0.5 eV und Styrol (Reaktionspfad R4) um ca. 1.0 eV bevorzugt. Beide Reaktionspfade sind laut Literatur^[46] jedoch mit signifikanten Reaktionsbarrieren verbunden, welche mit der gegebenen Photonenenergie nicht überwunden werden können. Insofern bildet die Annahme des *ortho*-Xylylens als Dissoziationsprodukt eine logische Konsequenz der bekannten Literaturdaten.^[37,45,46] Das erhaltene Image ist mit $\beta = -0.03$ isotrop (siehe Winkelverteilung in Abb. 4.36 mittig) und deutet auf eine statistische Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand hin. Der Versuch eines „Quack-Fits“ scheiterte (eine entsprechende Abbildung befindet sich in Anhang A.2.2). Daher wurde die Translationsenergieverteilung mittels der 2-Parameter-Gleichung $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ (Fit-Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; a = 0.94, b = 1.80) angefitet (siehe Abb. 4.36 unten). Sofort wird ersichtlich, dass $P(E_T)$ für Fragmente mit $E_T > 0.75$ eV unzureichend widerspiegelt wird. Der Fit führt zu einem Erwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.40$ eV. Dies entspricht für das Dissoziationsprodukt *ortho*-Xylylen ($E_{T,max}^{o\text{-Xylylen}} = 0.97$ eV) einem Anteil $\langle f_T \rangle \approx 41\%$. Dieser übersteigt die typischen Erwartungswerte einer statistischen Dissoziation bei Weitem. *Ortho*-Xylylen kann somit nicht das (Haupt-)Dissoziationsprodukt der Photodissoziation des *ortho*-Xylyls darstellen.

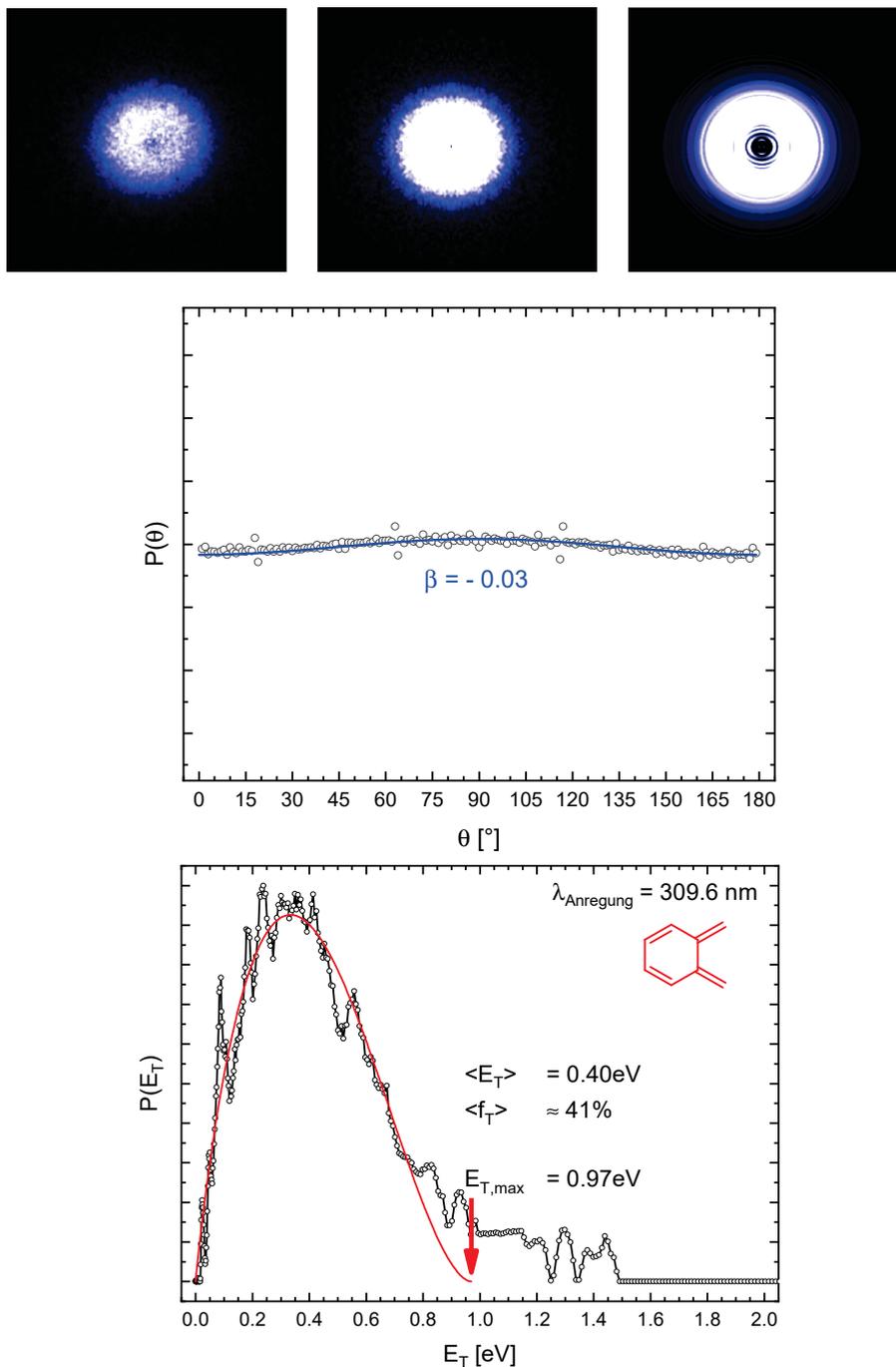


Abbildung 4.36.: **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre
Mitte: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)
Unten: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\text{max}}$ für o-Xylylen als Dissoziationsprodukt und Fit mittels 2-Parameter-Gl. (Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 0.94$, $b = 1.80$)

Abbildung 4.37 zeigt die ^1H -Fragmenttranslationsenergieverteilung der Photodissoziation des *ortho*-Xylyls sowie die Lage von $E_{T,max}$ für die vier denkbaren Dissoziationsprodukte 2-Methylfulvenallen (lila, $E_{T,max}^{Methylfulv.} = 0.36\text{ eV}$), *ortho*-Xylylen (rot, $E_{T,max}^{o-Xylylen} = 0.97\text{ eV}$), Bcb (blau, $E_{T,max}^{Bcb} = 1.45\text{ eV}$) und Styrol (grün, $E_{T,max}^{Styrol} = 1.98\text{ eV}$). 2-Methylfulvenallen kann sofort, aufgrund der geringen Überschussenergie, als zweites Produkt neben *ortho*-Xylylen ausgeschlossen werden. Sowohl Styrol als auch Bcb könnten, bezogen auf die Lage von $E_{T,max}$, das Hauptprodukt der Photodissoziation darstellen. Dennoch erscheint Bcb als das passendere Dissoziationsprodukt, da der Nullabfall der Verteilung $P(E_T)$ mit der Überschussenergie $E_{T,max}$ übereinstimmt.

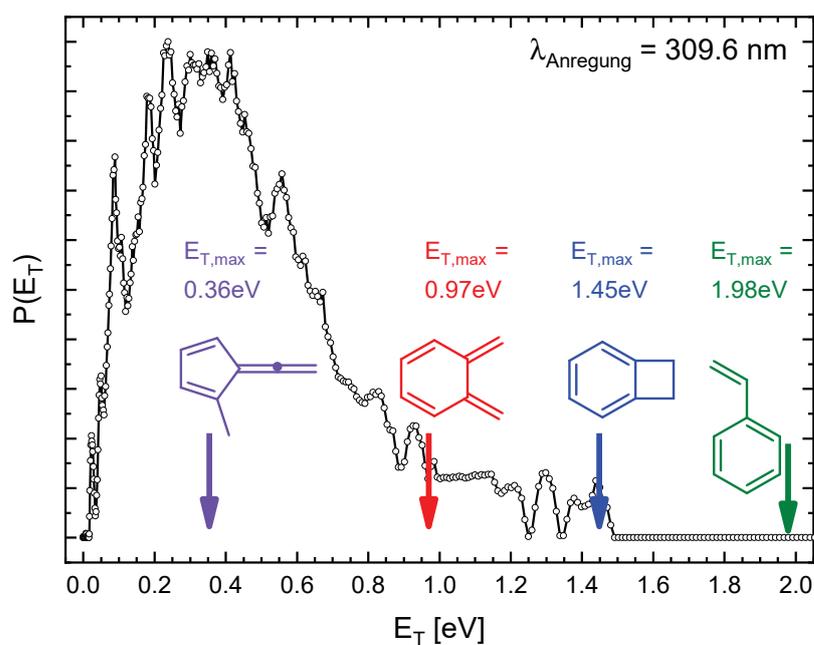


Abbildung 4.37.: Die Abbildung zeigt die Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation von *ortho*-Xylyl bei 311.1 nm. Gezeigt werden außerdem die Überschussenergien $E_{T,max}$, welche den vier möglichen Dissoziationsprodukten zugeordnet werden können. Benzocyclobutan (Bcb, $E_{T,max}^{Bcb} = 1.45\text{ eV}$) kann als wahrscheinliches Dissoziationsprodukt identifiziert werden.

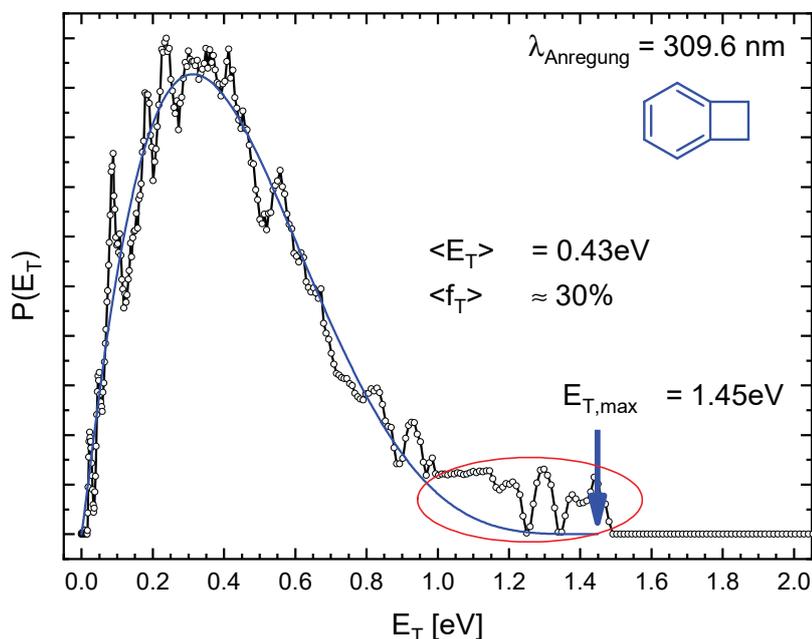


Abbildung 4.38.: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\text{max}}$ für Bcb als Dissoziationsprodukt und Fit mittels 2-Parameter-Gl. (Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 1.10$, $b = 4.00$). Es werden die Erwartungswerte $\langle E_T \rangle = 0.43 \text{ eV}$ und $\langle f_T \rangle \approx 30\%$ ermittelt.

Abermals wurde der 2-Parameter-Fit für das Dissoziationsprodukt Bcb verwendet, da ein Fit mittels „Quack-Gleichung“ nicht zum Erfolg führte (siehe Anhang A.2.2). Der 2-Parameter-Fit ($a = 0.94$, $b = 1.80$) wird in Abbildung 4.38 gezeigt. $P(E_T)$ wird durch den Fit zufriedenstellend wiedergespiegelt. Es können $\langle E_T \rangle = 0.43 \text{ eV}$ bzw. $\langle f_T \rangle \approx 30\%$ ermittelt werden. Ein ähnlicher $\langle f_T \rangle$ -Wert konnte in den Experimenten zur Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 309.6 nm ermittelt werden. Für Fragmente mit $E_T > 0.95 \text{ eV}$ (roter Kreis) weicht der Fit deutlich von der experimentellen Verteilung ab, was auf Zweiphotonenabsorptionen zurückgeführt werden kann. Betrachtet man die Winkelverteilung der „schnellen“ Fragmente mit $E_T > 0.95 \text{ eV}$ (rot) in Abbildung 4.39 ergibt sich mit $\beta = -0.55$ eine deutliche Anisotropie, während die „langsameren“ Fragmente ($E_T < 0.95 \text{ eV}$, blau) isotrop mit $\beta = -0.01$ verteilt sind. Auch hier liegt eine Analogie zu den Experimenten zur Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 309.6 nm vor.

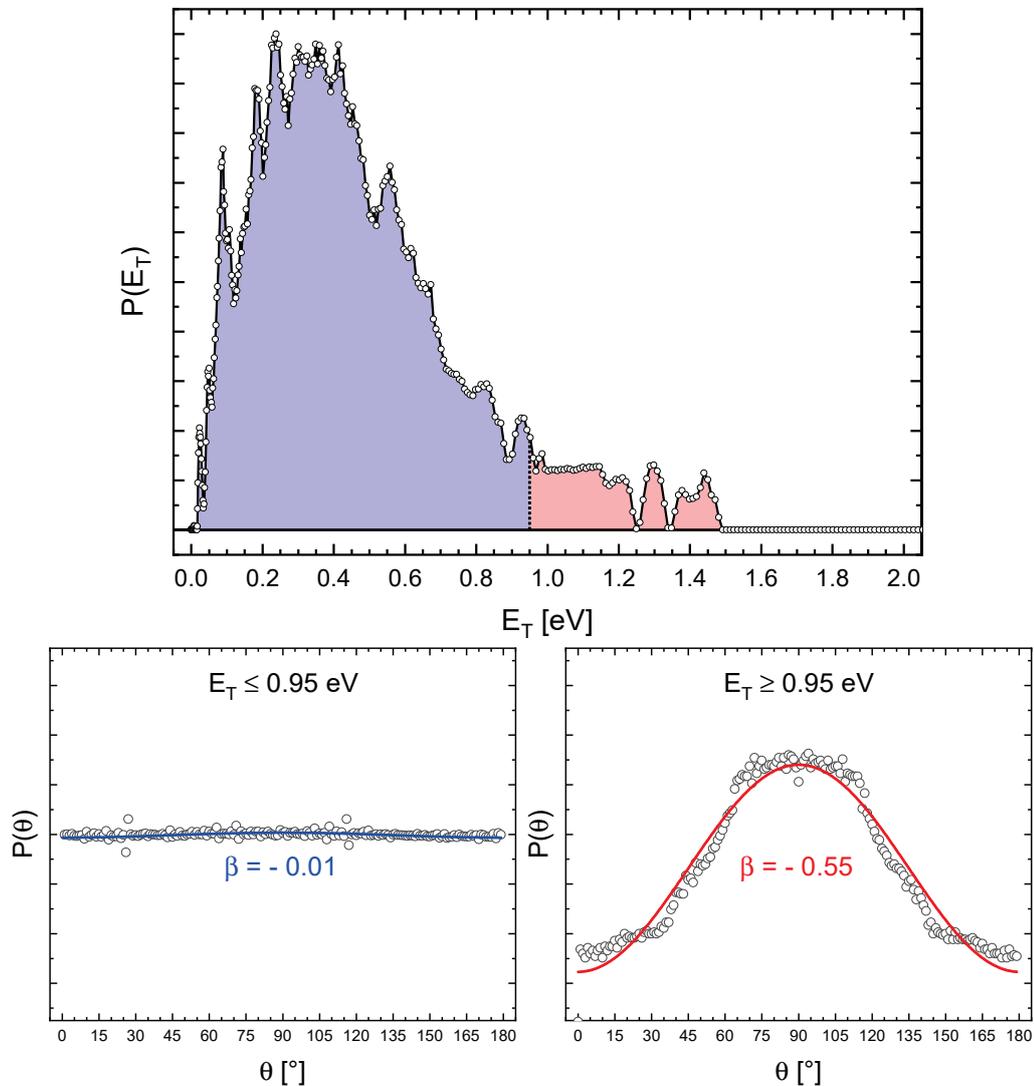


Abbildung 4.39.: Durch Unterteilung der Translationsenergieverteilung in zwei Bereiche bei $E_T = 0.95$ eV konnte für $E_T \leq 0.95$ eV (blau) und $E_T \geq 0.95$ eV (rot) die jeweilige Winkelverteilung betrachtet werden. Bei höheren E_T -Werten kann eine Anisotropie beobachtet werden, während Signale der Fragmente mit „kleinerer“ Translationsenergie isotrop verteilt sind.

Zur Verifizierung wurde massenspektroskopisch die Abhängigkeit zwischen ^1H -Gesamtssignal und der Pulsenergie des Dissoziationslasers untersucht (siehe Abb. 4.40 links). Es wird deutlich, dass bis ca. 0.5 mJ/Puls ein linearer Zusammenhang besteht. Bei hohen Anregungspulsenergien (2.5 mJ/Puls) wird eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten sichtbar. Insofern kann der Zweiphotonenanteil bei niedrigen Pulsenergien als gering eingeschätzt werden. Ein Vergleich der Translationsenergieverteilungen bei 0.25 mJ/Puls (schwarz) und 0.5 mJ/Puls (rot) in Abbildung 4.40 (rechts) zeigt, dass der Zweiphotonenanteil zunimmt und der Nullabfall der Verteilung bei höheren Translationsenergien erfolgt. Dies validiert die aufgestellte These eines Ursprungs aus Zweiphotonenabsorptionen bei Fragmenten höherer Translationsenergie.

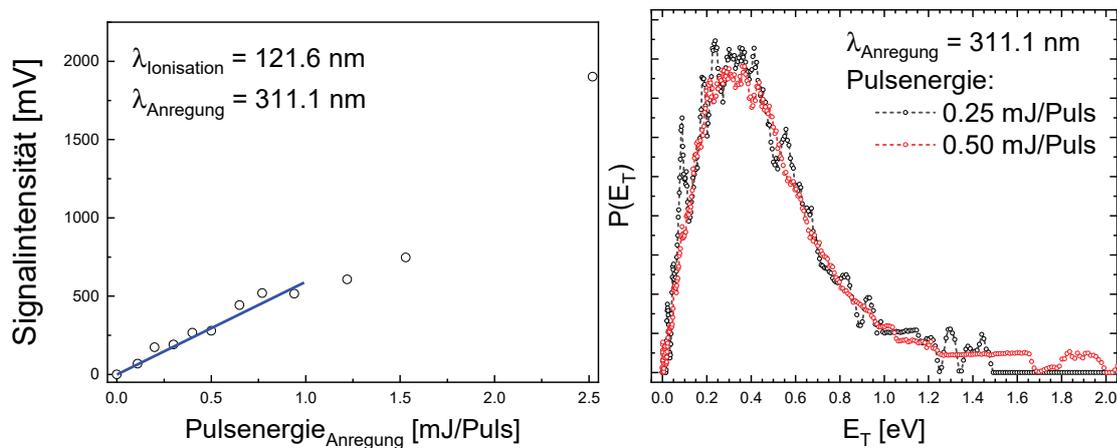


Abbildung 4.40.: **links:** Massenspektrometrische Untersuchung der Abhängigkeit zwischen ^1H -Gesamtssignal und der Pulsenergie des Anregungslasers. Für kleine Pulsenergien wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet. **rechts:** Vergleich der Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente zweier Images bei Pulsenergien des Anregungslasers von 0.25 mJ/Puls (schwarz) und 0.5 mJ/Puls (rot). Bei höherer Pulsenergie zeigt sich ein späterer Nullabfall der Verteilung.

4.3.3.3. Identifizierung des Reaktionspfades zur Bildung von Benzocyclobuten

Die durchgeführten VMI-Experimente geben eindeutige Hinweise darauf, dass die Anregung des *ortho*-Xylyl-Radikals zu einer Photodissoziation führt, in welcher unter Wasserstoffverlust Benzocyclobuten (Bcb) als Gegenfragment gebildet wird. Die bekannten Literaturdaten (vgl. Abb. 4.41) beschreiben lediglich einen einzelnen Reaktionsweg zur Bildung von Bcb ausgehend von *ortho*-Xylyl.^[45,46] Hierbei handelt es sich um eine stufenweise Reaktion, in welcher in einem ersten Schritt *ortho*-Xylylen und ein Wasserstoffatom gebildet werden. Im Anschluss erfolgt die Bildung von Bcb durch [2+2]-Cycloaddition. Hierfür muss eine nichtvernachlässigbare zusätzliche Reaktionsbarriere überwunden werden. Ausgehend vom Nullpunkt *ortho*-Xylyl beträgt diese 4.19 eV und liegt somit über der Photonenenergie eines 311.1 nm-Photons (3.99 eV). Daher ist dieser Reaktionspfad zur Bildung von Bcb nach Anregung des D₃-Niveaus nicht zugänglich. Darüber hinaus bildet sich das Wasserstoffatom bei diesem Reaktionspfad unter der Bildung des *ortho*-Xylylens. Hieraus folgt, dass selbst im Fall, dass dieser Reaktionspfad ablaufen würde, in den VMI-Experimenten Wasserstoffatome beobachtet werden würden, deren Translationsenergieverteilung auf *ortho*-Xylylen als Gegenfragment hindeuten würden.

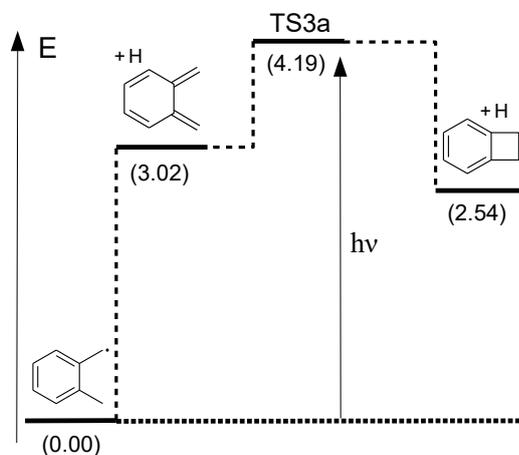


Abbildung 4.41.: Durch *Hemberger et al.* beschriebener Reaktionspfad [(R3) in Kap. 4.1] zur Bildung von Benzocyclobuten (Bcb) ausgehend von *ortho*-Xylyl. In einem ersten Schritt wird unter Wasserstoffabspaltung *ortho*-Xylylen gebildet. Dieses kann mittels [2+2]-Cycloaddition über TS3a zu Bcb weiterreagieren. Die in Klammern gezeigten Werte entsprechen den $\Delta_R H(0K)$ -Werten von G4-Rechnungen in eV.

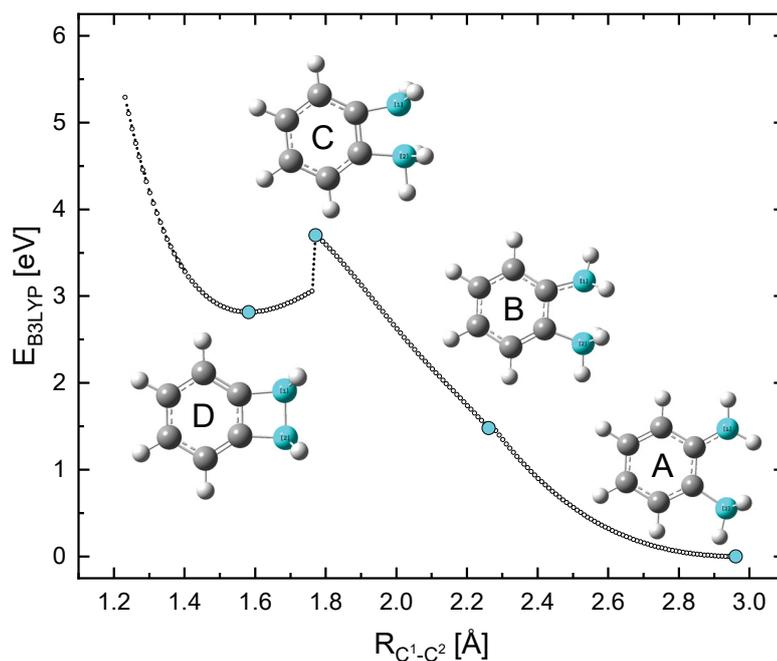


Abbildung 4.42.: Scan des (Bindungs-)Abstandes $R_{C^1-C^2}$ der CH_2 - und CH_3 -Gruppe. Ausgehend von Geometrie A wurde der Abstand zwischen beiden Kohlenstoffatomen schrittweise verringert. Zunächst führt die Annäherung beider Einheiten zu einer Rotation der CH_2 -Einheit aus der Ebene des aromatischen Systems heraus (B). Bei weiterer Annäherung bildet sich ein S_N2 -artiger Übergangszustand (C), in welchem die Geometrie der CH_2 - und CH_3 -Gruppe verzerrt werden. Insbesondere eine C-H-Bindung der CH_3 -Gruppe ist stark verlängert. Im Anschluss folgt der Bruch dieser C-H-Bindung unter konzertiertem Ringschluss. Nachfolgend wird durch Reduktion des Bindungsabstandes die Grundzustandsgeometrie von Bcb gefunden (D).

Insofern können die Translationsenergieverteilungen der VMI-Experimente nur durch einen direkten Kanal zur Bildung von Bcb erklärt werden. Ein solcher Reaktionspfad konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311++G(d,p)) gefunden werden. Hierfür wurde der (Bindungs-)Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen der CH_2 -Gruppe C^1 und der Methylgruppe C^2 schrittweise verringert (Abb. 4.42). Bei der Startgeometrie A, welche der Grundzustandsgeometrie des *ortho*-Xylyls entspricht, beträgt $R_{C^1-C^2} \approx 2.96 \text{ \AA}$. Ausgehend von A wird dieser Abstand in der Folge mit einer Schrittweite von -0.01 \AA gescannt. Bei $R_{C^1-C^2} \approx 2.26 \text{ \AA}$ (Geometrie B) beginnt die CH_2 -Gruppe eine Rotation aus der Ebene des aromatischen Systems heraus (bis zu einer orthogonalen Position der Wasserstoffatome der CH_2 -Einheit). Nachfolgend verzerrt sich die Geometrie der CH_3 - und CH_2 -Gruppe, da sich die Wasserstoffatome mit abnehmenden C-C-Abstand „aus dem Weg gehen“ müssen. Hierbei erfährt insbesondere eine C-H-Bindung der Methyl-Einheit eine deutliche Vergrößerung

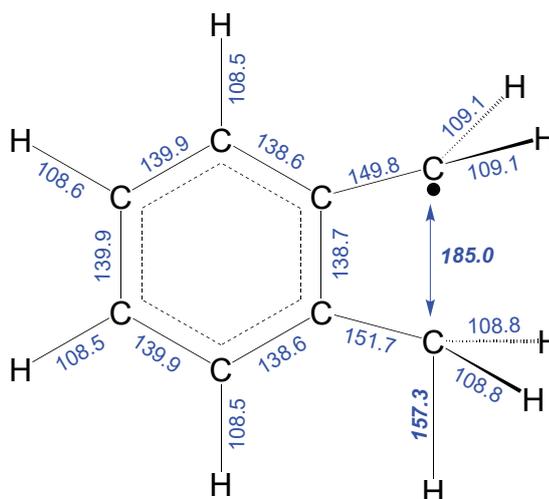


Abbildung 4.43.: Geometrie des Übergangszustandes **TS3b** inklusive der Bindungslängen in pm. Besonderer Fokus liegt auf dem Abstand der Kohlenstoffatome der CH₂- und CH₃-Gruppe, welcher 185.0 pm beträgt und der aufgeweiteten C-H-Bindung (157.3 pm) der CH₃-Einheit.

des Bindungsabstandes. Geometrie C repräsentiert einen möglichen Übergangszustand, welcher dem Übergangszustand einer S_N2-Reaktion ähnelt. An dieser Stelle beträgt $R_{C1-C2} \approx 1.78 \text{ \AA}$ und $R_{C2-H} \approx 1.26 \text{ \AA}$. Durch Angriff des Radikals der CH₂-Einheit am Kohlenstoffatom der CH₃-Gruppe kommt es konzertiert zu einem Ringschluss sowie einer homolytischen Spaltung einer C-H-Bindung der CH₃-Einheit. Durch weitere Verringerung des C-C-Bindungsabstandes zu $R_{C1-C2} \approx 1.58 \text{ \AA}$ wird im Anschluss die Grundzustandsgeometrie von Bcb erhalten (Geometrie D).

Da es sich bei dem durchgeführten Scan der Reaktionskoordinate um einen eindimensionalen Scan handelt, ist es möglich, dass der gefundene Übergangszustand nicht den energetisch besten Reaktionspfad repräsentiert. Daher wurde dessen Geometrie im Anschluss nochmals optimiert (B3LYP/6-31G(2df,p)). Abbildung 4.43 zeigt die gefundene Geometrie des Übergangszustandes und deren Bindungsabstände. Eine entsprechende Darstellung der Geometrie in kartesischen Koordinaten findet sich in Anhang A.4. Der gefundene Übergangszustand wird nachfolgend als **TS3b** bezeichnet. Auch hier wird ersichtlich, dass **TS3b** dem Übergangszustand einer S_N2-Reaktion ähnelt. Der C-C-Abstand zwischen der CH₂- und CH₃-Einheit beträgt ca. 185 pm und ist somit ca. 30 pm länger als die typische Länge einer C_(sp³)-C_(sp³)-Einfachbindung von ca. 154 pm.^[314] Eine der C-H-Bindungen der CH₃-Gruppe ist darüber hinaus bereits mit einer Länge von ca. 157 pm gegenüber einem typischen C-H-Bindungsabstand von ca. 108 – 110 pm stark verlängert.^[314] Folglich resultiert aus der Annäherung der CH₂-Einheit bzw. des Angriffs des Radikalzentrums an der CH₃-Gruppe eine simultane Aufweitung der C-H-Bindung. Dieses Verhalten entspricht exakt dem Mechanismus einer S_N2-Reaktion.

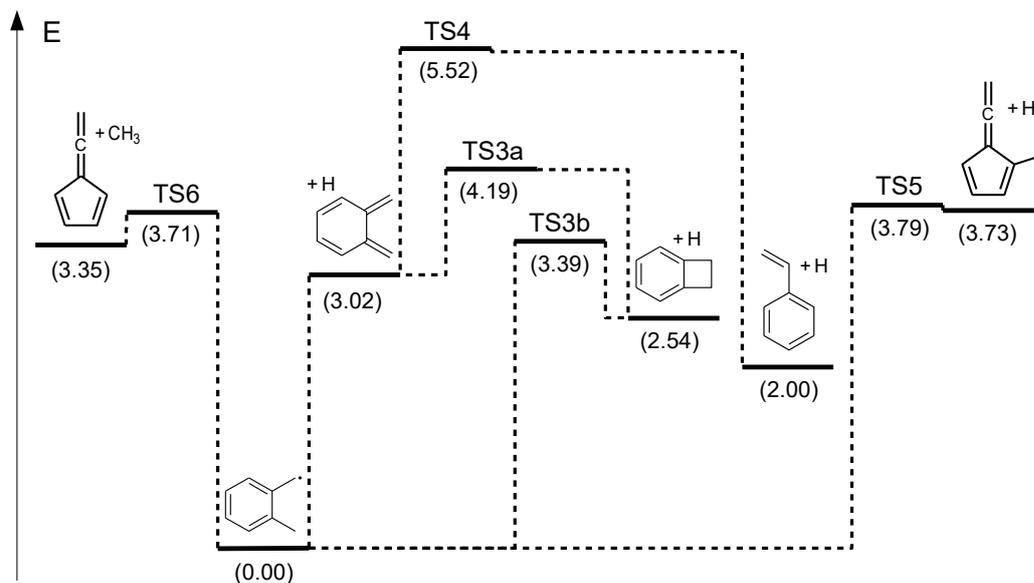


Abbildung 4.44.: Mögliche Reaktionspfade der Photodissoziation von *ortho*-Xylyl. In Klammern geschriebene Werte geben die mittels G4-Theorie bestimmten relativen Energien in eV an. Mit Ausnahme des Übergangszustandes **TS3b** wurden alle Energien der Literatur^[45,46] entnommen. Jegliche Energiewerte (sowohl **TS3b** als auch die Literaturdaten) wurden mit Hilfe von G4-Theorie bestimmt.

Die energetische Lage von **TS3b** wurde mittels G4-Theorie bestimmt. Hierfür wurden zunächst die G4-Energien von *ortho*-Xylyl, *ortho*-Xylylen, Bcb und **TS3b** bestimmt und im Anschluss zueinander in Relation gesetzt. Auf diesem Weg war insbesondere ein Vergleich mit den Literaturdaten von *Hemberger et. al.* durch Betrachtung der Energiedifferenzen zwischen *ortho*-Xylyl, *ortho*-Xylylen und Bcb möglich, wodurch diese reproduziert werden konnten. Insofern kann die gefundene energetische Lage von 3.39 eV relativ zu *ortho*-Xylyl in die Betrachtung der möglichen Reaktionspfade mit aufgenommen und so eine mögliche Bildung von Bcb nach Anregung mit 311.1 nm (3.99 eV) erklärt werden. Abbildung 4.44 zeigt eine Zusammenfassung der Reaktionspfade. Zusätzlich zu den Reaktionspfaden zur Bildung von *ortho*-Xylylen und Bcb werden darüber hinaus auch jene für die weiteren denkbaren Dissoziationsprodukte Styrol und Methylfulvenallen sowie ein Reaktionspfad zur Bildung von Fulvenallen unter CH_3 -Verlust aufgezeigt. Bei diesen zusätzlichen Pfaden wird zur Simplifizierung des Schemas jeweils nur der energetisch am höchsten liegende Übergangszustand gezeigt, da eine Auflistung aller Übergangszustände und Zwischenprodukte die Übersichtlichkeit stark vermindern würde. Die entsprechenden Reaktionspfade werden jedoch im Detail in der Literatur beschrieben.^[37,45,46]

4.3.3.4. Bestimmung der Ratenkonstante und theoretische Betrachtung der Photodissoziation mittels RRKM-Theorie

Nachdem im voranstehenden Kapitel 4.3.3.3 die Thermochemie der Photodissoziation des *ortho*-Xylyls diskutiert wurde, soll nun auch eine kinetische Betrachtung dieser erfolgen. Hierzu wurde die Ratenkonstante der Dissoziation bestimmt. Darüber hinaus wurde eine theoretische Untersuchung der Reaktionen *o*-Xylyl → *o*-Xylylen + H sowie *o*-Xylyl → Bcb + H über **TS3b** mit RRKM-Theorie durchgeführt.

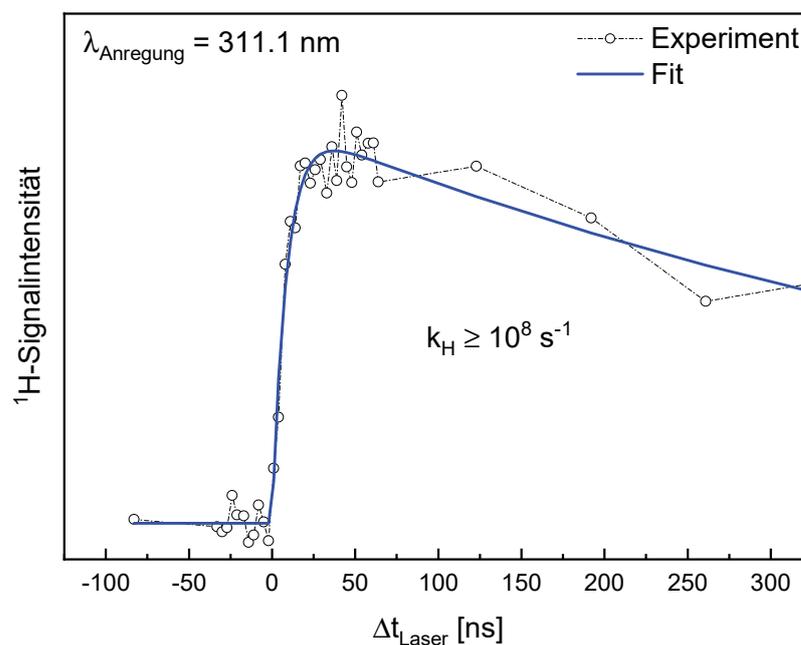


Abbildung 4.45.: Laserdelayscan zur Bestimmung der Ratenkonstante k_H der Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit $\lambda = 311.1$ nm (schwarz). Mittels Fit mit Gl. 4.2.1 (blau) konnte $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Abbildung 4.45 zeigt einen Laserdelayscan zur Bestimmung der Photodissoziationsrate. Innerhalb der ersten 10 – 15 ns ist ein steiler Signalanstieg zu erkennen. Das Signalmaximum wird nach ca. 30 – 40 ns erreicht. Es wurde eine Dissoziationsratenkonstante $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Unter Verwendung der RRKM-Theorie wurde für die Reaktion *o*-Xylyl → BcB + H eine Ratenkonstante $k_{H,311.1nm}^{RRKM}(\text{BcB}) \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für die Reaktion *o*-Xylyl → *o*-Xylylen + H $k_{H,311.1nm}^{RRKM}(\text{o-Xylylen}) \approx 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Zur Bestimmung der Dissoziationsratenkonstante zur Bildung von Bcb wurde der Übergangszustand **TS3b** verwendet. Entsprechende Schwingungen für beide RRKM-Rechnungen wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt und werden in Anhang A.5 aufgeführt.

Vergleicht man nun die experimentell bestimmte Dissoziationsratenkonstante mit jenen RRKM-Ratenkonstanten wird deutlich, dass die RRKM-Theorie für keinen der beiden Reaktionspfade eine korrekte Beschreibung der Ratenkonstante ermöglicht. Selbiges wurde bereits bei der Photodissoziation des *para*-Xylyls beobachtet. Ein Vergleich der RRKM-Raten beider Reaktionspfade miteinander weist darüber hinaus *ortho*-Xylylen als das kinetisch bevorzugte Dissoziationsprodukt aus. Dies steht im Widerspruch zu den erhaltenen Translationsenergieverteilungen der VMI-Experimente (siehe Kap. 4.3.3.2), in welchen Bcb als Dissoziationsprodukt identifiziert wurde. Bei einer statistischen Dissoziation sollte jedoch das kinetisch bevorzugte Produkt *ortho*-Xylylen und nicht Bcb gebildet werden. Insofern lässt sich, analog zu den Experimenten zur Photodissoziation des *para*-Xylyls, eine Abweichung von einer (vollständig) thermalisierten bzw. statistischen Dissoziation im elektronischen Grundzustand vermuten.

4.3.4. Photodissoziation nach Anregung bei 250 nm

4.3.4.1. Vorexperimente

Neben der Photodissoziation des *ortho*-Xylyls nach Anregung des D_3 -Zustandes bei 311.1 nm wurde auch die Photodissoziation nach Anregung der D-Bande bei 250 nm untersucht. Experimente zum *para*-Isomer zeigten, dass bei Verwendung von $\lambda_{\text{Anregung}} = 250$ nm eine Dissoziation des Vorläufers zu dem zu untersuchenden Radikal möglich ist, aus welcher nachfolgend eine erhöhte Translationsenergie der in einem zweiten Schritt gebildeten Wasserstofffragmente resultiert. G4-Rechnungen zeigten, dass zur Fragmentation des Nitrit-Vorläufers zum *ortho*-Xylyl-Radikal eine Energie von $\Delta_R H(0K) = 167$ kJ/mol nötig ist.⁴ Die gleiche Reaktionsenthalpie wurde für das *para*-Isomer mittels G4-Theorie bestimmt. Insofern wird daher auch für das *ortho*-Isomer angenommen, dass diese Fragmentation des Vorläufers durch Anregung bei 250 nm initiiert wird.

Demnach muss der Vorläufer als potentieller Störfaktor für die VMI-Experimente bei 250 nm angesehen werden. Die bislang verwendeten Expansionsbedingungen der Experimente bei 311.1 nm führen nicht zu einer vollständigen Vorläuferkonversion (siehe Abb. 4.33 in Kap. 4.3.3.1). Insofern wurden diese durch Reduktion des Trägergasdruckes von 2.5 auf 2.0 bar Argon angepasst, sodass eine nahezu vollständige Vorläuferkonversion gewährleistet werden kann (siehe Abb. 4.46). TOF-MS zu den Signalanteilen (siehe Abb. 4.47) des ^1H -Gesamtsignals bei 250 nm zeigen ein Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. 50:1 (A & B). Bei ausgeschalteter Pyrolyse (C) beträgt das Wasserstoffsignal weniger als 2 % des Signals bei eingeschalteter Pyrolyse (A). Folglich kann der Einfluss des Vorläufers 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit und des Alkohols 2-(2-Methylphenyl)ethanol als vernachlässigbar klein angesehen werden. Dennoch wurden mögliche ^1H -Fragmentsignale aus dem Nitrit-Vorläufer und dem Alkohol untersucht.

⁴Die verwendeten Grundzustandsgeometrien der G4-Rechnungen werden in Anhang A.4 aufgeführt.

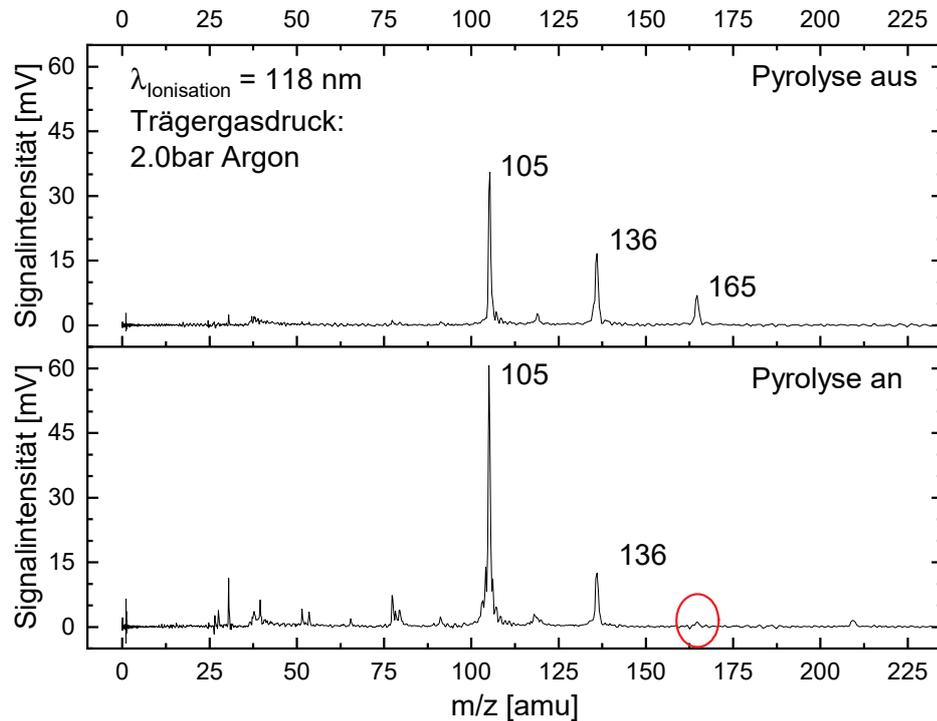


Abbildung 4.46.: TOF-MS mit $\lambda_{\text{Ionisation}} = 118 \text{ nm}$ und 2.0 bar Argon Hintergrunddruck. Einschalten der Pyrolyse (unten) führt zu einer nahezu vollständigen Vorläuferkonversion (roter Kreis).

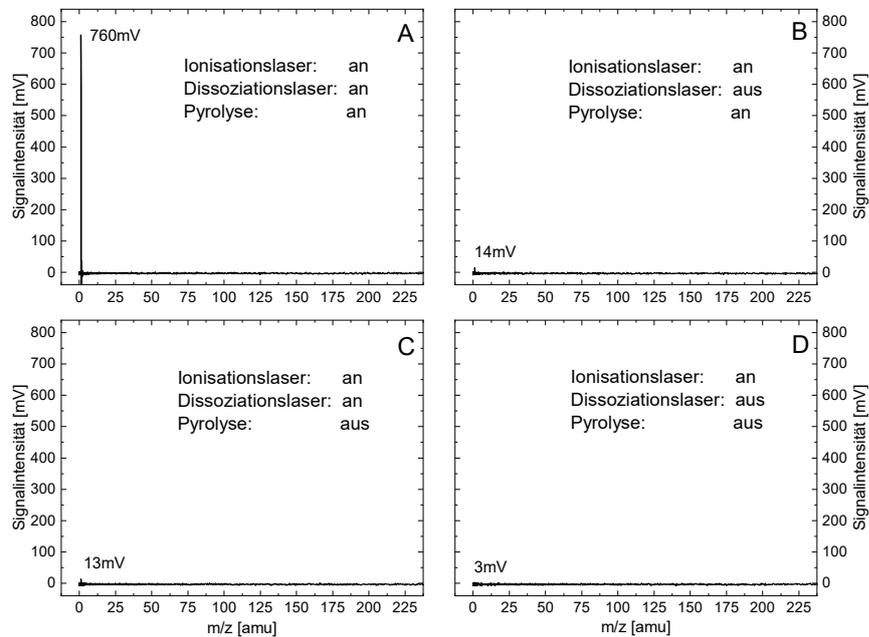


Abbildung 4.47.: TOF-MS zur Bestimmung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals (A): Das Einfarbensignal des Ionisationslasers (B) beträgt weniger als 2% des Gesamtsignals. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (C & D) wird lediglich ein kleines (< 2% des Signals in A) Zweifarbensignal des Vorläufers beobachtet.

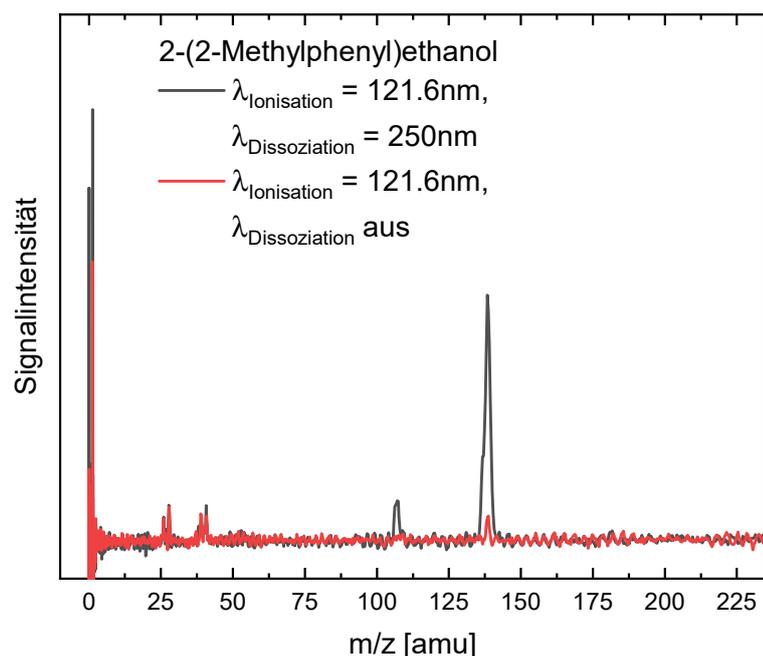


Abbildung 4.48.: Testexperimente zu einer möglichen Fragmentation des Alkohols 2-(2-Methylphenyl)ethanol: Es kann kein signifikantes Zweifarbensignal gefunden werden.

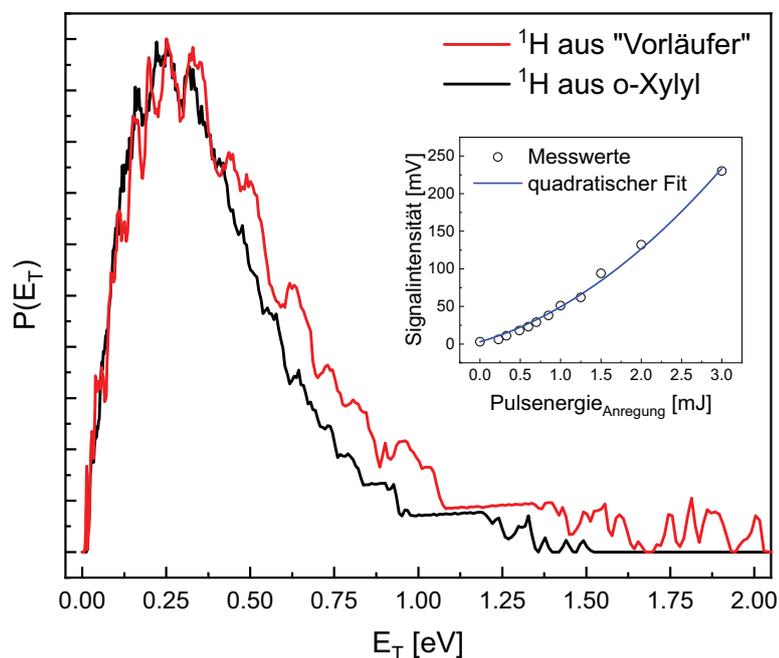


Abbildung 4.49.: VMI-Kontrollexperiment zur Identifizierung des ^1H -Signals bei ausgeschalteter Pyrolyse. Es zeigt sich, dass Wasserstofffragmente ausgehend vom Vorläufer mit erhöhter Translationsenergie durch einen Zwei-Schritt-Mechanismus gebildet werden. Die Abhängigkeit der ^1H -Signalintensität von der Pulsenergie des Anregungslasers (innere Abbildung) unterstützt diese These.

Der Alkohol zeigte bei Kontrollexperimenten keine signifikanten Wasserstofffragmentsignale (siehe Abb. 4.48). VMI-Experimente zum Vorläufermolekül bei ausgeschalteter Pyrolyse wiesen, in Analogie zum *para*-Isomer, eine leichte Verschiebung der Fragmenttranslationsenergieverteilung zu höheren Energien auf (siehe Abb. 4.49). Das Wasserstofffragmentsignal zeigt zudem eine quadratische Abhängigkeit der Signalintensität von der Pulsenergie des Anregungslasers (siehe Abb. 4.49 innen). Gemeinsam deutet dies darauf hin, dass ein erstes 250 nm-Photon eine Fragmentation des Vorläufers zum *ortho*-Xylyl-Radikal initiiert, wodurch dieses eine erhöhte innere Energie aufweist. Ein zweites 250 nm-Photon dissoziiert nachfolgend das *ortho*-Xylyl. Die Dissoziationsfragmente können die erhöhte innere Energie als zusätzliche Fragmenttranslationsenergie erhalten. Insofern hilft eine Verringerung der Anregungspulsenergie dabei, eine Fragmentierung der restlichen Vorläufermoleküle, welche nicht durch die Pyrolyse zerstört wurden, zusätzlich zu diskriminieren.

4.3.4.2. Velocity-Map-Imaging und Bestimmung der Dissoziationsrate

Obwohl der Einfluss des Alkohols und des Nitrit-Vorläufers auf die VMI-Experimente bei 250 nm als sehr gering eingestuft werden konnte, bleibt durch die nicht zugeordnete Bande, welche im ¹H-Photofragmentspektrum zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyls zu beobachten ist, eine potentielle, nicht auszuschließende Störquelle durch eine bislang unidentifizierte Spezies für die VMI-Experimente bestehen. Dementsprechend können die aufgenommenen Wasserstofffragmentimages bei 250 nm nicht zweifelsfrei dem *ortho*-Xylyl-Radikal zugeordnet werden. Dennoch soll eine provisorische Auswertung unter der Annahme erfolgen, dass diese unbekannte Spezies keinen bzw. keinen signifikanten Einfluss auf die VMI-Experimente hat. Es sei aber nochmals betont, dass durch diese Unsicherheit keine zweifelsfrei korrekte Analyse der Images bei 250 nm möglich ist.

Abbildung 4.50 zeigt das erhaltene Rohimage (250 nm-Pulsenergie: 0.3 mJ/Puls) sowie die daraus resultierende ¹H-Translationsenergieverteilung. Mit Hilfe des 2-Parameter-Fits konnte $\langle E_T \rangle = 0.38$ eV ermittelt werden. Als Dissoziationsprodukt wurde, wie auch bei 311.1 nm, Bcb (blau) angenommen. Die maximale Überschussenergie beträgt dann $E_{T,max}^{Bcb} = 2.42$ eV, woraus $\langle f_T \rangle \approx 16$ % folgt. Eine sinnvolle Verteilung kann darüber hinaus ebenfalls unter der Annahme, dass es sich beim Dissoziationsprodukt um *ortho*-Xylylen (rot) handelt, erhalten werden. Die Kennwerte betragen in diesem Fall $\langle E_T \rangle = 0.38$ eV, $E_{T,max}^{\sigma\text{-Xylylen}} = 1.94$ eV und $\langle f_T \rangle \approx 19$ %. Es stellt sich jedoch die Frage, inwiefern bei höherer Anregungsenergie *ortho*-Xylylen anstelle von Bcb entstehen könnte. Bei 311.1 nm konnte gezeigt werden, dass das thermodynamisch bevorzugte Bcb anstelle des kinetisch bevorzugte *ortho*-Xylylen entsteht. Bei höherer Anregungsenergie erscheint es jedoch möglich, dass das kinetisch bevorzugte Produkt *ortho*-Xylylen gebildet werden könnte. Eine eindeutige Identifikation, des Dissoziationsproduktes ist an dieser Stelle auf Grundlage der experimentellen Daten nicht möglich. Eine Fragmentation zum energetisch

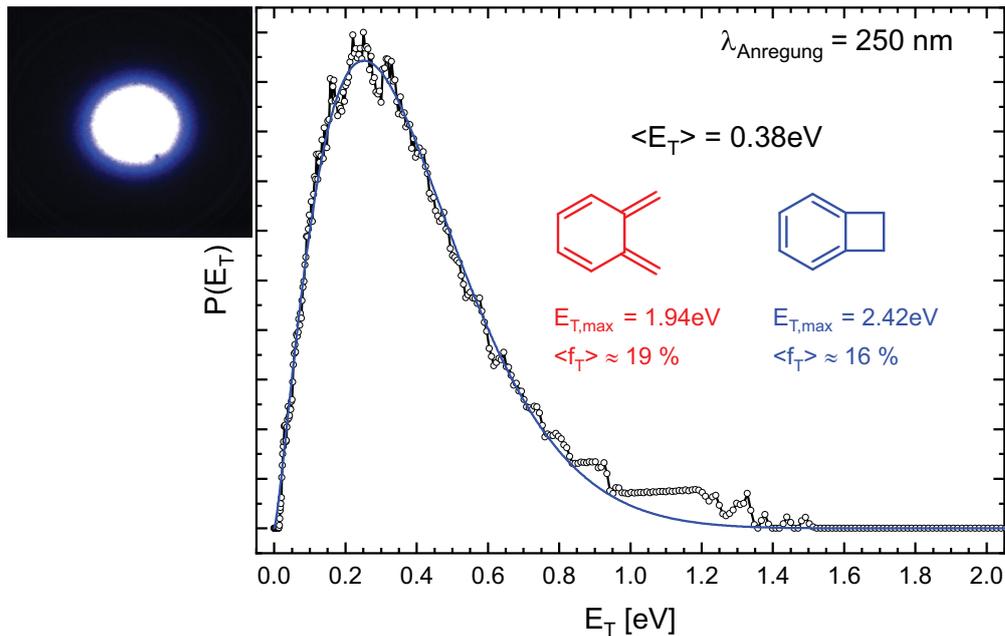


Abbildung 4.50.: *oben links*: Erhaltenes Rohimage.

rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.38 \text{ eV}$. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max}^{Bcb} = 2.42 \text{ eV}$ für Bcb als Reaktionsprodukt (blau; $a = 1.33$, $b = 11.45$). Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 16\%$. Wird *ortho*-Xylylen als Reaktionsprodukt angenommen ($E_{T,max}^{ortho-Xylylen} = 1.94 \text{ eV}$, rot; $a = 1.28$, $b = 8.51$, nicht gezeigt), erhält man $\langle f_T \rangle \approx 19\%$.

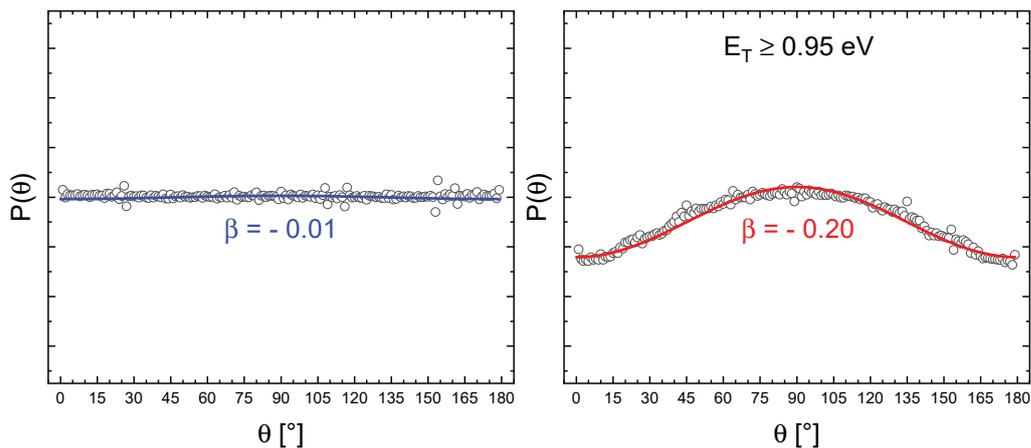


Abbildung 4.51.: Winkelverteilungen aller Wasserstofffragmente (links, blau) und der Wasserstofffragmente mit $E_T > 0.95 \text{ eV}$ (rechts, rot). Es zeigt sich, dass die Fragmente bei größerer Translationsenergie eine Anisotropie ($\beta = -0.20$) aufweisen, während Fragmente mit niedriger Translationsenergie eine isotrope Verteilung erzeugen.

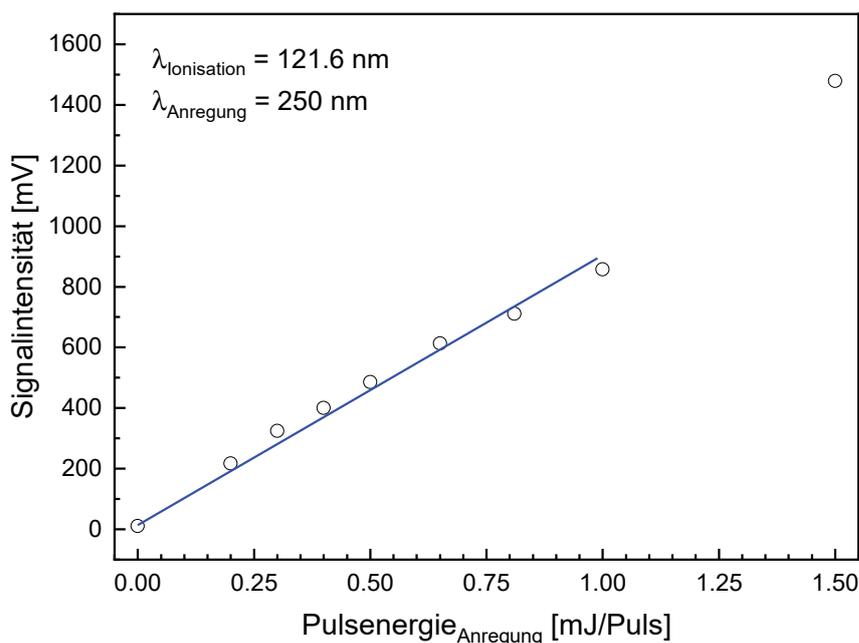


Abbildung 4.52.: Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich < 1.0 mJ/Puls liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich werden vorrangig Einphotonenabsorptionen erwartet.

stabilsten C_8H_8 -Isomer Styrol bleibt weiterhin unzugänglich, da die zur Überwindung der Reaktionsbarriere nötige Aktivierungsenergie von 5.52 eV deutlich über der Energie eines 250 nm Photons (4.96 eV) liegt (siehe Abb. 4.44 in Kap. 4.3.3.3). Abermals scheiterte darüber hinaus für beide mögliche Reaktionsprodukte der Versuch eines Fit mittels „Quack-Gleichung“ (entsprechende Abbildung befinden sich in Anhang A.2.4).

Der Fit in Abbildung 4.50 zeigt für höhere E_T eine leichte Abweichung von der experimentellen Verteilung. Betrachtet man die Winkelverteilung, so findet sich für diese Fragmente mit $\beta = -0.20$ eine leichte Anisotropie (siehe Abb. 4.51 rechts, rot), während die restlichen Fragmente eine isotrope Verteilung aufweisen (Abb. 4.51 links, blau). Diese Anisotropie ist wahrscheinlich auf Mehrphotonenabsorptionen zurückzuführen. Eine Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Gesamtsignals von der Anregungspulsenergie zeigte im Bereich bis ca. 1.0 mJ/Puls einen linearen Verlauf (siehe Abb. 4.52). Daher kann vermutet werden, dass ein Großteil dieser Signale aus Einphotonenanregung stammt, was die Analyse der Winkelverteilungen bekräftigt.

Zusätzlich zu den VMI-Experimenten wurde ein Laserdelay-Scan zur Ermittlung der Dissoziationsratenkonstante durchgeführt. Dieser wird in Abbildung 4.53 gezeigt. Es erfolgt ein steiler Anstieg des Wasserstoffsignals innerhalb von ca. 35 ns, wobei nach ca. 70 ns das Signalmaximum erreicht wird. Ein Fit ergab $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Wie bereits in den Studien zum *para*-Xylyl-Radikal, konnte für die Photodissoziation

bei 250 nm eine geringere Ratenkonstante als nach Anregung des D_3 -Niveaus bei ca. 310 nm gefunden werden (vgl. Anhang A.9). Es scheint sich folglich um einen für die Xylyl-Isomere typischen Effekt zu handeln. Im Rahmen der Studien zum *para*-Xylyl-Radikal wurde aufgrund dessen und der Tatsache, dass der Erwartungswert $\langle f_T \rangle \approx 18\%$ (nach 250 nm Anregung) verglichen mit 33% (nach 309.6 nm Anregung) deutlich kleiner ausfällt, vermutet, dass ein höherer Thermalisierungsgrad nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand vor der Photodissoziation erreicht wird. Selbiges wird dementsprechend auch für die Photodissoziation des *ortho*-Isomers angenommen, da auch für dieses das gleiche Verhalten mit $\langle f_T \rangle = 16\%$ (250 nm Anregung) zu 30% (nach 311.1 nm Anregung) beobachtet wird. Eine genaue Aufklärung dieses Sachverhaltes konnte jedoch, wie bereits für das *para*-Isomer, nicht erfolgen. Abermals kann die ermittelte Dissoziationsratenkonstante nicht mit Hilfe der RRKM-Theorie widerspiegelt werden. Die ermittelten RRKM-Ratenkonstanten fallen mit $k_{H,311.1nm}^{RRKM}(\text{BcB}) \approx 1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ (Reaktion: *o*-Xylyl \rightarrow BcB + H über **TS3b**) und $k_{H,311.1nm}^{RRKM}(\text{o-Xylylen}) \approx 1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ (Reaktion: *o*-Xylyl \rightarrow *o*-Xylylen + H) deutlich geringer als die experimentelle Ratenkonstante aus. Wie auch die Photodissoziation des *para*-Isomers kann eine Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals folglich nicht hinreichend mit Hilfe einfacher statistischer Modelle beschrieben werden.

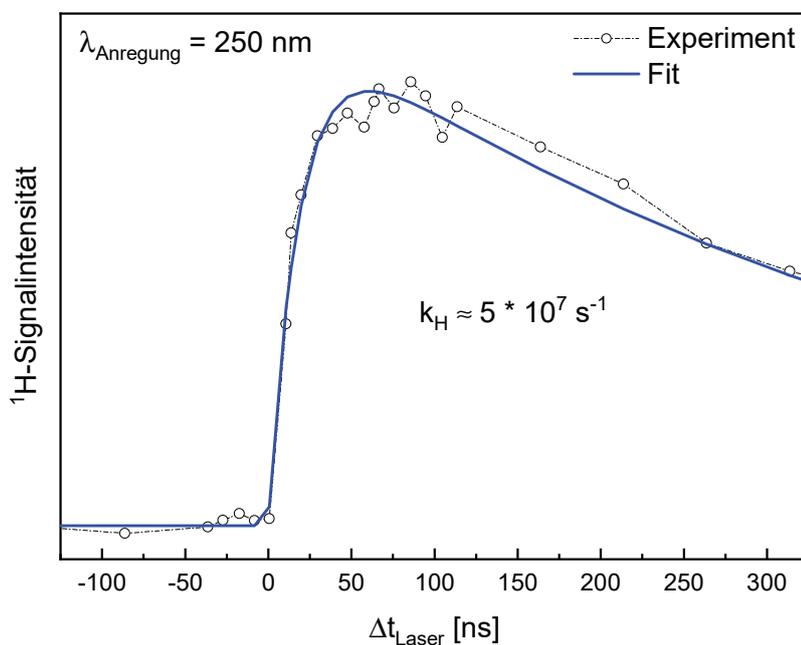


Abbildung 4.53.: Laserdelayscan zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 70 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

4.4. *meta*-Xylyl-Radikal

4.4.1. Wahl des Vorläufers und pyrolytische Erzeugung des *meta*-Xylyl-Radikals

Analog zu den beiden bereits untersuchten Xylyl Isomeren wurde 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit anstelle des von *Hemberger et al.* verwendeten 3-Methylbenzylbromids^[46] als Vorläufer für die Experimente zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals gewählt. Die Synthese (vgl. Abb. 4.54) erfolgte entsprechend der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Synthesevorschrift. Abermals konnte der in der Vorläufersynthese eingesetzte Alkohol, in diesem Fall 2-(3-Methylphenyl)ethanol, nicht vollständig umgesetzt werden. Der Versuch einer Abtrennung des Alkohols mittels Destillation führte erneut nicht zu dem gewünschten Ergebnis eines „sauberen“ Vorläufers. Mittles NMR-Spektren lässt sich der Anteil nicht-umgesetzten Alkohols auf ca. 5 – 10 % abschätzen. Eine ausführliche Synthesevorschrift sowie entsprechende NMR-Spektren sind, wie bereits im Falle des *ortho*-Isomers, im Anhang A.3.1 zu finden.

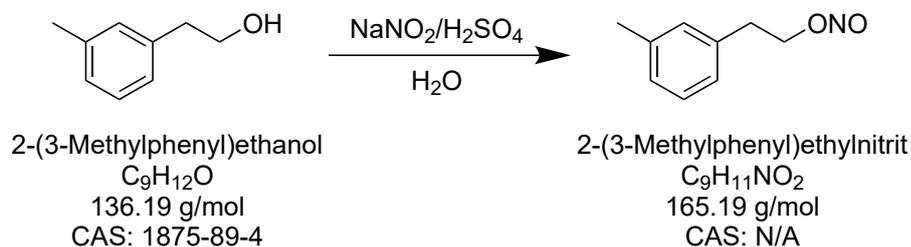


Abbildung 4.54.: Synthese des Vorläufermoleküls 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(3-Methylphenyl)ethanol.

Experimente mittels TOF-MS bestätigten die Eignung des 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrits als Vorläufer zur pyrolytischen Generierung von *meta*-Xylyl-Radikalen. Entsprechende Massenspektren mit einer VUV-Ionisation bei 118 nm werden in Abbildung 4.55 gezeigt. Analog zu seinen Isomeren kann auch im Falle des 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit die für Nitrite typische „Zerfallskaskade“ durch DPI deutlich beobachtet werden. Ebenso wird gezeigt, dass eine (nahezu) vollständige Vorläuferkonversion ermöglicht werden kann. Zudem wird eine schwache Dimerbildung beobachtet, welche bereits bei den beiden anderen Isomeren auftrat. Alles in allem weisen alle drei Xylyl-Isomere eine analoge pyrolytische Generierung ausgehend der entsprechenden Nitritvorläufer auf.

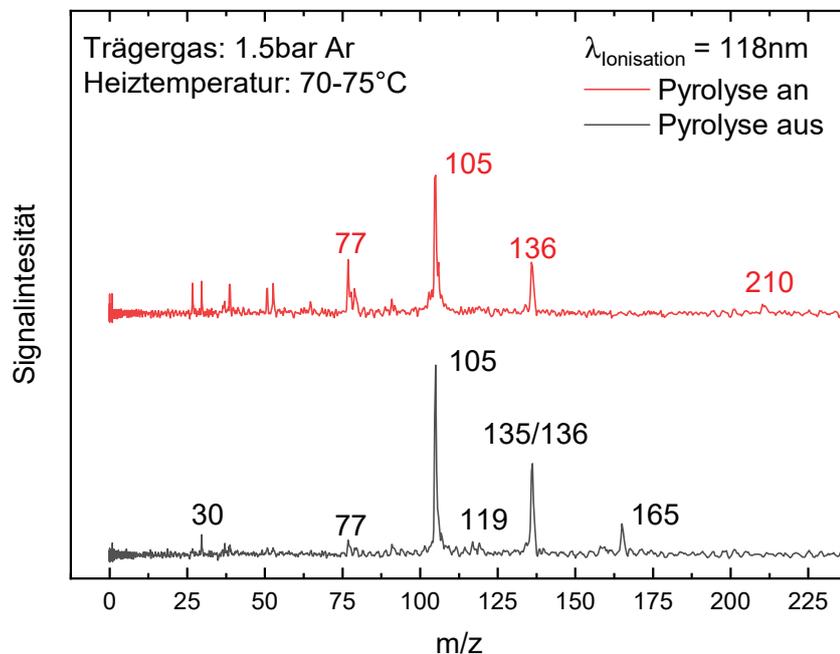


Abbildung 4.55.: Massenspektren von 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört.

4.4.2. REMPI-Spektroskopie

Lage der angeregten Zustände

Da bereits im Falle des *ortho*- sowie des *para*-Xylyls eine große Ähnlichkeit der quantenchemisch bestimmten elektronischen Struktur festgestellt werden konnte, wurde für das *meta*-Xylyl auf eine quantenchemische Bestimmung der elektronisch angeregten Niveaus verzichtet. Es ist anzunehmen, dass die Position der Methylgruppe nur geringen Einfluss auf die Lage der angeregten Zustände ausübt und somit Absorptionsbanden in ähnlichen Energiebereichen zu erwarten sind. Selbiges wurde von *Steglich et al.* in ihren Studien beobachtet.^[287] Der Ursprung des D_3 -Niveaus des *para*-Xylyls wurde bei 4.01 eV gefunden, der des *ortho*-Isomers bei 3.99 eV. Im Falle des *meta*-Xylyls konnten jedoch drei

Banden bei 3.99, 4.00 und 4.01 eV beobachtet werden. Da zwei dieser Banden jenen des *ortho*- bzw. *para*-Isomers entsprechen, stellt sich die Frage, ob das *meta*-Xylyl-Radikal bei dessen Erzeugung möglicherweise isomerisiert. Da jedoch in den Absorptionsspektren der anderen beiden Isomere jeweils nur eine Bande im Bereich um 4.00 eV beobachtet wird, erscheint es höchst unwahrscheinlich, dass lediglich eines der Xylyl-Isomere bei gleichen Erzeugungsbedingungen isomerisiert.^[287] Eine weitere (höhere) Absorption wurde um ca. 4.9 eV gefunden und dem Übergang $D_0 \rightarrow D_4$ zugeordnet.

REMPI-Spektroskopie des D_3 -Niveaus

Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Expansionsbedingungen ähnlich jenen der Experimente zu den D_3 -Niveaus des *ortho*- und *para*-Xylyls gewählt. Daher wurde der Hintergrunddruck von 1.5 bar Argon, so verwendet in den Pyrolyse-Experimenten, auf 2.5 bar Argon erhöht. Abbildung 4.56 zeigt das erhaltene [1+1]-REMPI-Spektrum (schwarz) des *meta*-Xylyl-Radikals ($m/z = 105$). Zum Vergleich werden darüber hinaus die REMPI-Spektren des *ortho*- (rot) sowie *para*-Isomers (blau) dargestellt.

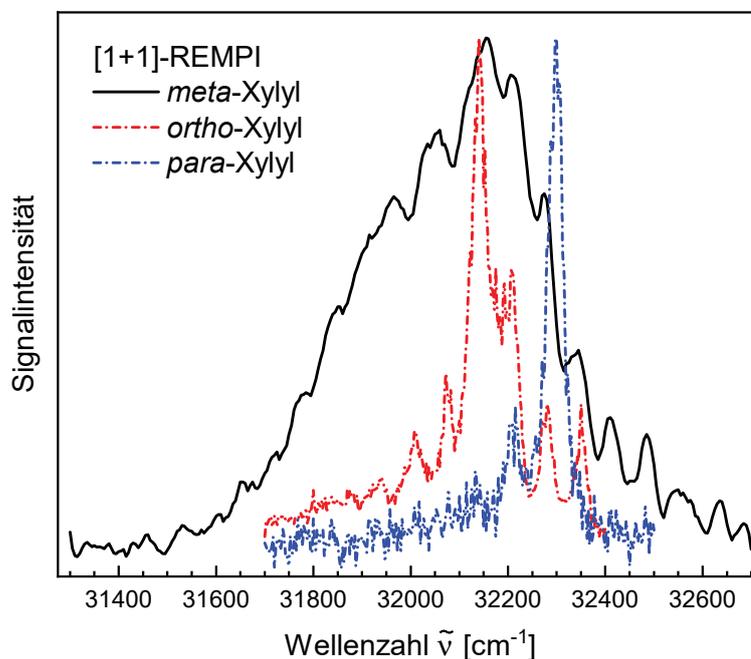


Abbildung 4.56.: [1+1]-REMPI-Spektrum des D_3 -Niveaus des *meta*-Xylyl-Radikals (schwarz). Zum Vergleich werden entsprechende REMPI-Spektren des *ortho*- (rot) und *para*-Isomers (blau) gezeigt.

Es wird sofort ersichtlich, dass das *meta*-Xylyl-Radikal eine deutlich breitere Absorptionsbande als dessen Isomere aufweist. Im Gegensatz zu den Studien von *Steglich et al.* können keine drei definierten Absorptionsbanden gefunden werden. Es wäre denkbar, dass diese drei Banden durch Rotationsverbreiterung ineinander „verschwimmen“ und dadurch nicht sichtbar sind. Darüber hinaus lässt sich aufgrund der signifikant größeren Breite der Absorptionsbande vermuten, dass im Vergleich zum *ortho*- und *para*-Isomer eine verminderte Kühlung der Rotation erreicht werden konnte. Da jedoch der Bandenursprung bzw. der Ursprung aller drei Absorptionspeaks nicht festzustellen ist, muss auf eine Analyse der Rotationstemperatur mittels Bandenkonturfits verzichtet werden. Darüber hinaus lässt das REMPI-Spektrum des *meta*-Xylyls keine gesicherte Aussage zu, ob eine isomerspezifische Generierung des *meta*-Isomers vorliegt. Da jedoch, wie bereits in den Studien von *Steglich et al.*,^[287] eine isomerspezifische Generierung des *ortho*- und *para*-Isomers bei analogen Bedingungen gezeigt werden konnte, erscheint es folgerichtig, dass dies auch für das *meta*-Isomer erwartet werden kann.

4.4.3. Photodissoziation des *meta*-Xylyls nach Anregung des D₃-Niveaus um 310 nm

4.4.3.1. Massenspektrometrische Vorexperimente

¹H-Photofragmentspektroskopie

Mittels ¹H-Photofragmentspektroskopie wurde zunächst überprüft, ob eine Anregung des D₃-Niveaus des *meta*-Xylyl-Radikals zu einem Wasserstoffverlust führt. Abbildung 4.57 stellt das entsprechende Spektrum im Vergleich mit dem REMPI-Spektrum des *meta*-Xylyls (siehe Abb. 4.56) dar.

¹H-Photofragment- und REMPI-Spektrum zeigen einen nahezu identischen Verlauf. Folglich stammen die beobachteten Wasserstofffragmente mit großer Sicherheit aus einer Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals. Die zusätzlichen (schmalen) Banden bei 31530, 31620, 31665 und 31800 cm⁻¹ können, wie bereits bei den anderen beiden Isomeren, Wasserstofffragmenten zugeordnet werden, welche aus einer Photodissoziation des Formaldehyds resultieren.^[301-303]

Analog zu seinen Isomeren erfolgt die pyrolytische Generierung des *meta*-Xylyl-Radikals bei den gewählten Bedingungen unter unvollständiger Vorläuferkonversion. Ebenso ist mit 2-(3-Methylphenyl)ethanol abermals das Alkohol-Edukt der Vorläufersynthese als möglicherweise störendes Molekül präsent. Jedoch zeigen weder Alkohol noch Vorläufer im untersuchten Bereich Signale in einem REMPI- oder ¹H-Photofragmentspektrum, sodass ein Einfluss dieser auf die Experimente, wie bereits bei dem *ortho*- sowie *para*-Isomer, ausgeschlossen werden kann. Entsprechende Spektren finden sich in Anhang A.3.2.

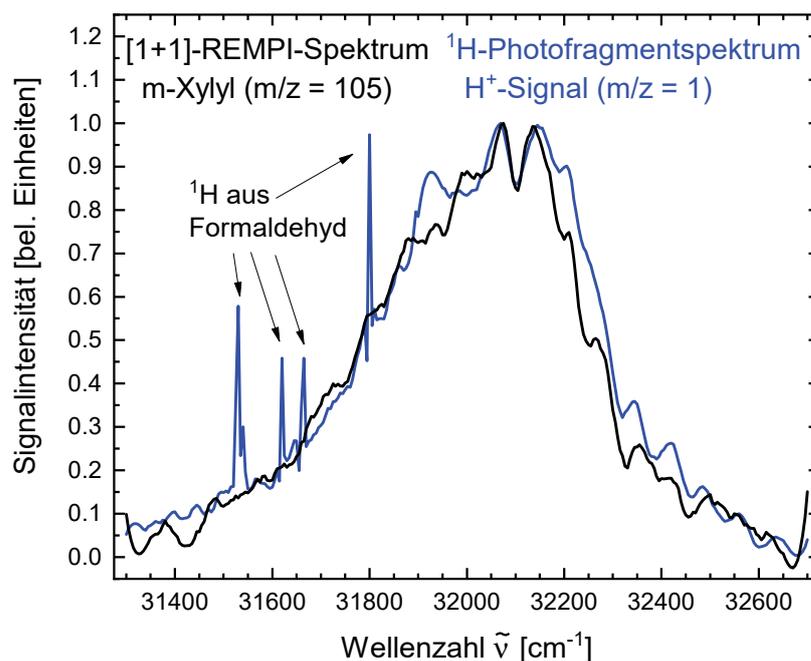


Abbildung 4.57.: [1+1]-REMPI (schwarz) und ^1H -Photofragmentspektrum (blau) des *meta*-Xylyl-Radikals bzw. der Photodissoziation des *meta*-Xylyls. Beide Spektren haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Die schmalen Banden bei 31530 , 31620 , 31665 und 31800 cm^{-1} können Wasserstofffragmenten zugeordnet werden, welche aus einer Photodissoziation des Formaldehyds resultieren.

Massenspektrometrische Bestimmung der ^1H -Signalanteile

Zur Untersuchung der ^1H -Signalanteile wurden diese in der Nähe des Absorptionsbandenmaximums bei 32150 cm^{-1} (311 nm , 3.99 eV) untersucht. Abbildung 4.58 zeigt TOF-MS zur Bestimmung der Signalanteile. Als Anregungspulsenergien wurden 1.0 (links) und 2.0 mJ/Puls (rechts) verwendet. Betrachtet man zunächst die TOF-MS bei ausgeschalteter Pyrolyse, so stellt man fest, dass hier ein Einfarbensignal des Ionisationslasers zu sehen ist, welches seinen Ursprung im Vorläufermolekül hat. Aufgrund der geringen Vorläuferkonversion ist das Einfarbensignal des Ionisationslasers bei angeschalteter Pyrolyse wahrscheinlich ebenfalls zu großen Teilen einer Dissoziation des Vorläufermoleküls zuzuordnen. In der Folge wird für eine Anregungspulsenergie von 1.0 mJ/Puls ein ungefähres Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. $4 : 1$ und für 2.0 mJ/Puls ca. $8 : 1$ erhalten. Im Falle der anderen beiden Xylyl-Isomere konnten ähnliche Signal/Hintergrund-Verhältnisse bereits bei deutlich geringeren Anregungspulsenergien von ca. $0.25 - 0.5\text{ mJ/Puls}$ beobachtet werden. *Meta*-Xylyl zeigt demnach entweder eine signifikant schlechtere Absorption oder deutlich weniger Moleküle zeigen nach Anregung einen Wasserstoffverlust oder aber die Hintergrundsignale sind signifikant größer.

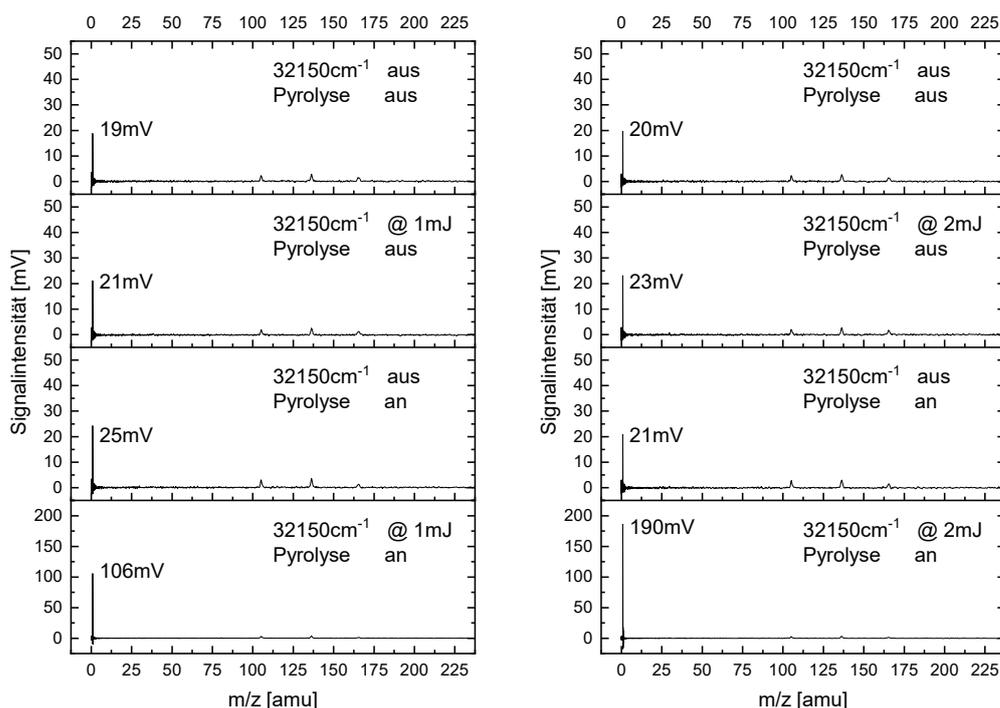


Abbildung 4.58.: TOF-MS zur Bestimmung der ^1H -Signalanteile zur Photodissoziation des *meta*-Xylyls nach Anregung mit 32150 cm^{-1} (311 nm , 3.99 eV). Bei einer Anregungspulsenergie von 1.0 mJ/Puls (links) wird ein Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. $4:1$, bei 2.0 mJ/Puls (rechts) von ca. $8:1$ gefunden.

4.4.3.2. VMI-Experimente und Ermittlung der Dissoziationsratenkonstanten

Die Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus wurde bei verschiedenen Anregungswellenlängen verteilt über die Absorptionsbande mittels VMI untersucht. Die Anregungspulsenergie betrug immer 1.0 bzw. 2.0 mJ/Puls . Exemplarisch wird das erhaltene Rohimage sowie das bearbeitete und rekonstruierte Image in Abbildung 4.59 für eine Anregungswellenlänge von 311.0 nm (32150 cm^{-1} , 3.99 eV) gezeigt.

Das Image weist mit $\beta = -0.04$ eine isotrope Winkelverteilung auf (siehe Abb. 4.59 mittig). Als Dissoziationsprodukt wurde zunächst *meta*-Xylylen vermutet. Es ist denkbar, dass dieses sowohl im Singulett- als auch Triplett-Zustand erzeugt wird. Quantenchemisch konnte mittels G4-Theorie ermittelt werden, dass der Triplett-Zustand des *meta*-Xylylens um ca. 0.8 eV stabiler ist und somit dessen Grundzustand darstellt. Hierzu verwendete Grundzustandsgeometrien finden sich in Anhang A.4. Entsprechend der G4-Rechnungen ergeben sich somit folgende Reaktionsgleichungen:



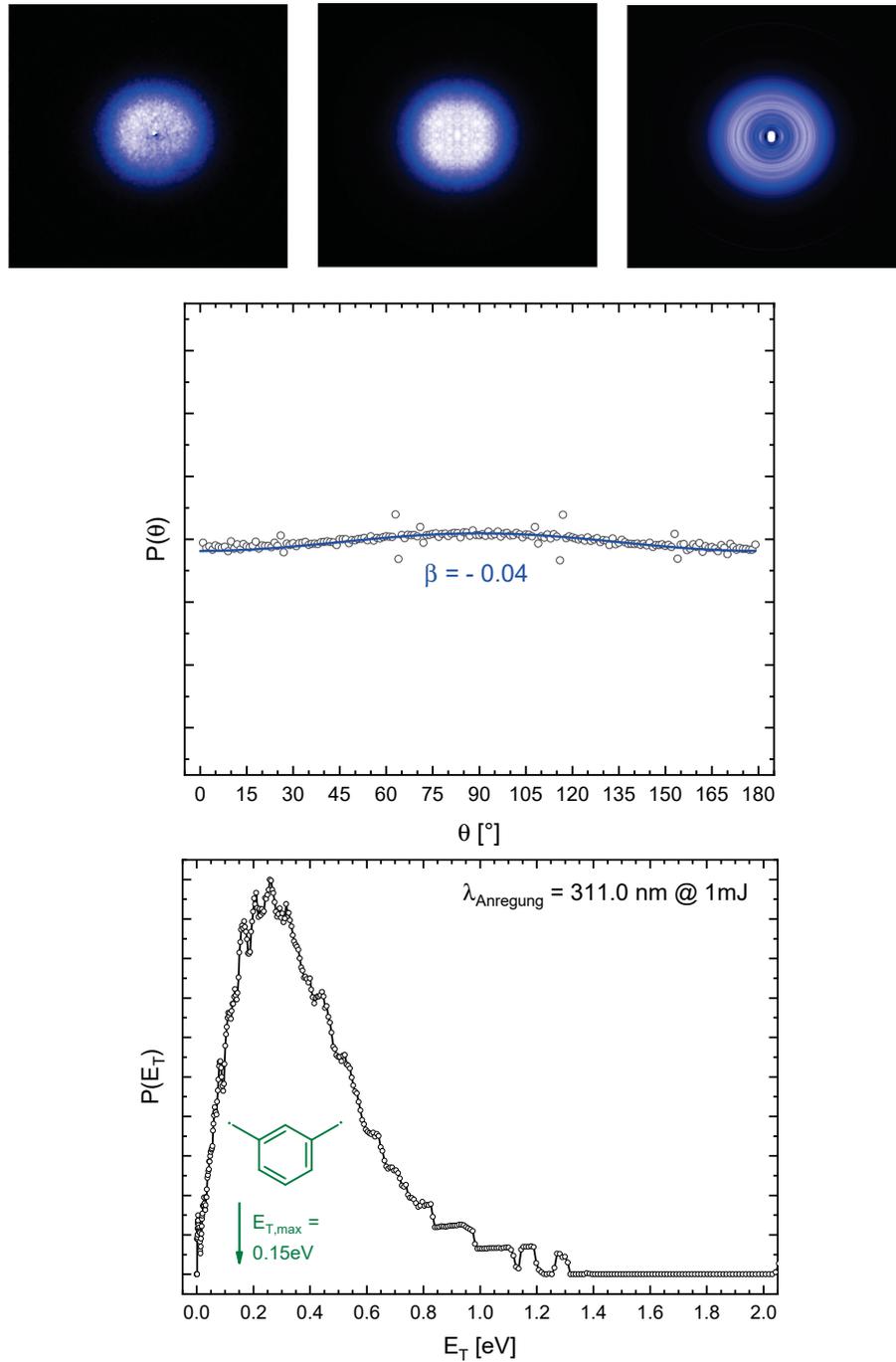


Abbildung 4.59.: **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre.
Mitte: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)
Unten: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,max}$ für m-Xylylen als Dissoziationsprodukt

Betrachtet man die ermittelten Reaktionsenthalpien, lässt sich feststellen, dass nach Anregung des D_3 -Niveaus (Anregungsenergie: 3.99 eV) lediglich Reaktion R5 (370.6 kJ/mol \simeq 3.84 eV) zum Triplett zugänglich ist. Die aufzubringende Energie zur Initiierung von Reaktion R6 liegt mit ca. 4.64 eV deutlich über der Energie des Anregungsphotons. Für die Dissoziationsreaktion zu *meta*-Xylylen (Triplett) ergibt sich somit eine maximale Überschussenergie $E_{T,max} = 0.15$ eV. Betrachtet man nun die Translationsenergieverteilung der dissoziierten Wasserstofffragmente (Abb. 4.59 unten), wird sofort ersichtlich, dass diese nicht durch die Reaktion *m*-Xylyl \rightarrow *m*-Xylylen + H erklärt werden kann, da die entsprechende Überschussenergie nicht annähernd durch die Energieverteilung wiedergespiegelt wird.

Hemberger et al. beobachteten *para*-Xylylen als einziges Reaktionsprodukt des thermischen Zerfalls des *meta*-Xylyl-Radikals.^[45] Folglich muss sich das *meta*-Xylyl-Radikal vor der Fragmentation zunächst zum *para*-Isomer umlagern. Ein Mechanismus hierzu lässt sich in den Arbeiten von *da Silva et al.* finden.^[37,42,45,46] Neben einem möglichen Reaktionskanal zur Isomerisierung zum *ortho*- und *para*-Isomer werden auch Reaktionspfade zur Bildung von 2-/3-Methylfulvenallen beschrieben. Abbildung 4.60 fasst diese möglichen Reaktionspfade zusammen. Des Weiteren ist zu beachten, dass alle drei Xylyl-Isomere energetisch äquivalent sind.

Ein weiterer möglicher Isomerisierungspfad über die Bildung von Methyltropyll lässt sich in den Arbeiten von *Reilly et al.* finden.^[286] Diese beobachteten ausgehend von Methyltropyll in einer Entladungsquelle eine Umlagerung zu allen drei Xylyl-Isomeren im Verhältnis 2.8 : 4.2 : 1 für *ortho* : *meta* : *para*. Dieser Isomerisierungspfad steht nicht mit den Ergebnissen von *Hemberger et al.* im Einklang, da weder Methyltropyll noch *ortho*-Xylyl sowie dessen Zerfallsprodukte beim thermischen Zerfall des *meta*-Xylyl-Radikals beobachtet wurden. Da in den vorliegenden Experimenten mit dem *meta*-Xylyl-Radikal dasselbe Startmolekül wie in den Experimenten von *Hemberger et al.* gegeben ist und darüber hinaus eine „höhere Vergleichbarkeit“ zwischen Photodissoziation und thermischen Zerfall gegenüber einer Entladungsquelle gesehen wird, wird für eine Umlagerungsreaktion ausgehend von *meta*-Xylyl der von *Hemberger et al.* und *da Silva et al.* beschriebene Umlagerungspfad als Arbeitshypothese gewählt und daher nachfolgend zur Auswertung und Analyse der Images verwendet. Es ist jedoch anzumerken, dass ein zweifelsfreier Ausschluss eines Isomerisierungspfad unter Beteiligung von Methyltropyll an dieser Stelle nicht erfolgen kann.

Abbildung 4.61 (oben) zeigt die maximal mögliche Fragmenttranslationsenergie $E_{T,max}$ entsprechend der möglichen Dissoziationsprodukte *meta*-Xylylen (grün), 2-Methylfulvenallen⁵ (violett), *para*-Xylylen (blau) als Dissoziationsprodukt nachfolgend einer Isomerisierung zum *para*-Xylyl-Radikal sowie Benzocyclobuten (rot) als jenes einer Isomerisierung zu *ortho*-Xylyl. Es wird deutlich, dass lediglich

⁵Da das Isomer 3-Methylfulvenallen energetisch nahezu äquivalent ist, wird mit 2-Methylfulvenallen nur eines der beiden Isomere gezeigt.

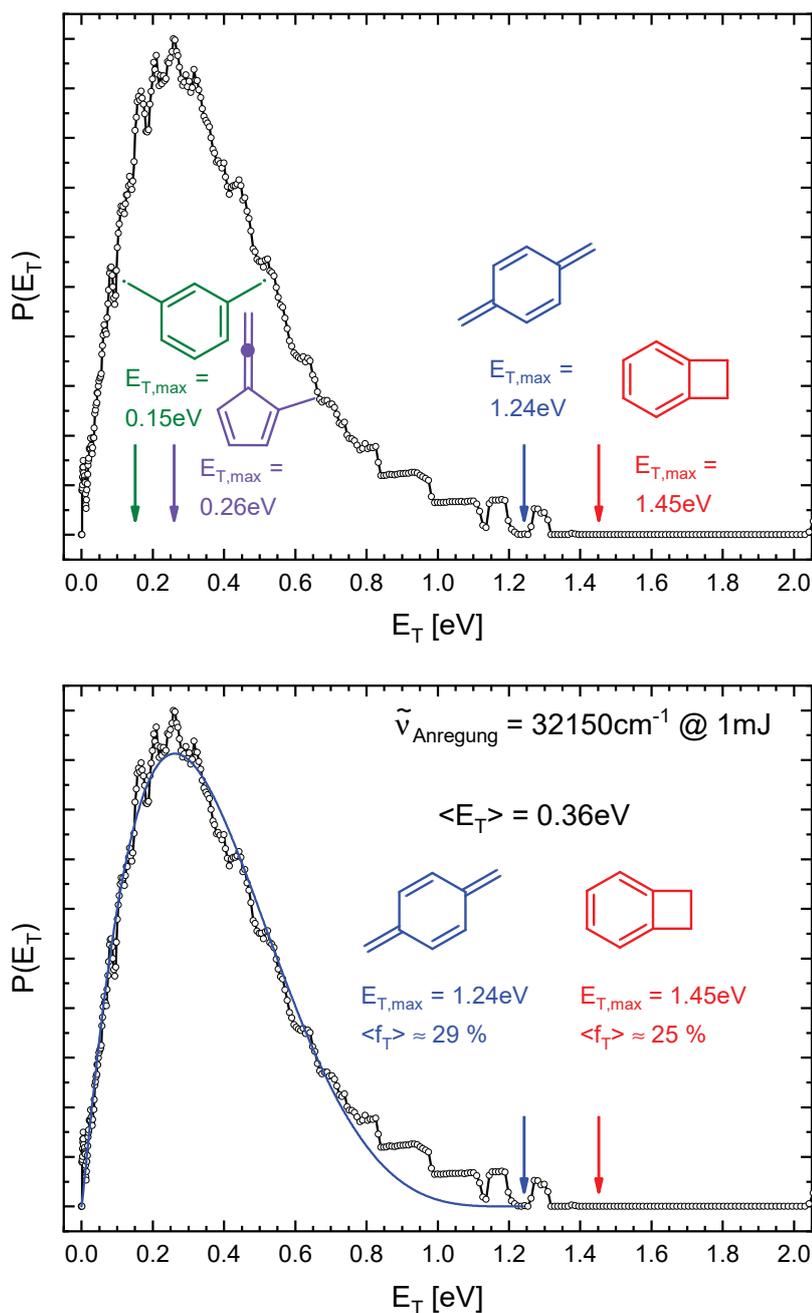


Abbildung 4.61.: **oben:** ET-Verteilung der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus bei 32150cm^{-1} mit einer Pulsenergie von $1\text{mJ}/\text{Puls}$ sowie mögliche Fragmentationsprodukte. Es wird ersichtlich, dass lediglich *para*-Xylylen (blau, $E_{T,max}^{p\text{-Xylylen}} = 1.24\text{eV}$) und Bcb (rot, $E_{T,max}^{Bcb} = 1.45\text{eV}$) als Dissoziationsprodukte in Frage kommen. **unten:** Der 2-Parameter-Fit für *para*-Xylylen als Dissoziationsprodukt resultiert in $\langle E_T \rangle = 0.36\text{eV}$ und $\langle f_T \rangle_{p\text{-Xylylen}} = 29\%$. Für Bcb wird $\langle f_T \rangle_{Bcb} = 25\%$ erhalten (Fit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

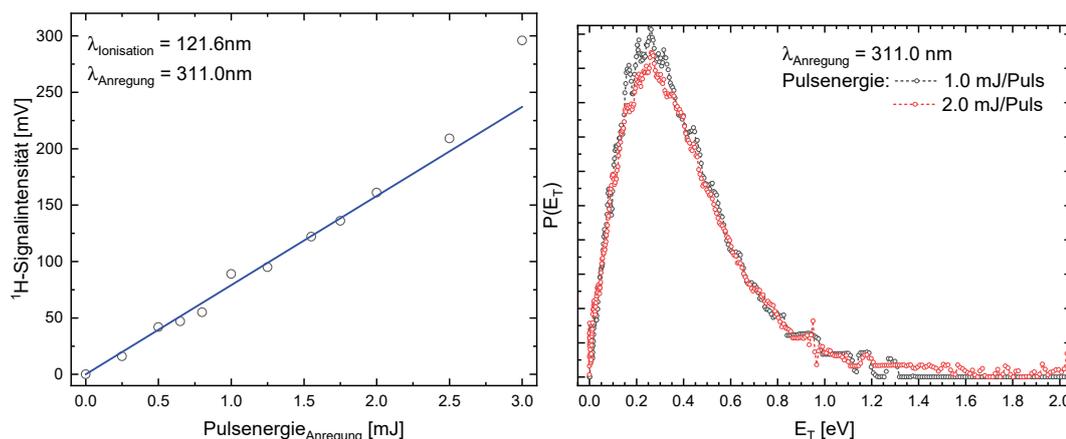


Abbildung 4.62.: **links:** Massenspektrometrische Untersuchung der Abhängigkeit zwischen ¹H-Gesamtssignal und der Pulsenergie des Anregungslasers. Für Pulsenergien bis ca. 2.0 mJ/Puls wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet.

rechts: Vergleich der Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente zweier Images bei Pulsenergien des Anregungslasers von 1.0 mJ/Puls (schwarz) und 2.0 mJ/Puls (rot). Bei höherer Pulsenergie zeigt sich ein späterer Nullabfall der Verteilung.

para-Xylylen ($E_{T,max}^{p\text{-Xylylen}} = 1.24\text{eV}$) und Benzocyclobutan ($E_{T,max}^{Bcb} = 1.45\text{eV}$) als Dissoziationsprodukt zur Beschreibung der Translationsenergieverteilung in Frage kommen, wobei *para*-Xylylen den Nullabfall der Verteilung etwas besser beschreibt als Bcb. Ein Anpassen der Energieverteilung durch die 2-Parameter-Gleichung $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ resultiert für beide Dissoziationsprodukte in zufriedenstellenden Kurven. Exemplarisch wird daher nur der Fit für *para*-Xylylen in Abbildung 4.61 (unten) gezeigt. Als Energieerwartungswert wird $\langle E_T \rangle = 0.36\text{eV}$ erhalten, was $\langle f_T \rangle_{p\text{-Xylylen}} = 29\%$ bzw. $\langle f_T \rangle_{Bcb} = 25\%$ entspricht.

Für Fragmente höherer Translationsenergie weicht die Fitkurve, wie bereits bei den anderen beiden Xylyl-Isomeren, von den experimentellen Daten ab. Betrachtet man den Anisotropieparameter β der Wasserstofffragmente mit $E_T \geq 0.75\text{eV}$, so erhält man mit $\beta = -0.30$ eine Anisotropie, während für $E_T \leq 0.75\text{eV}$ mit $\beta = -0.02$ eine isotrope Verteilung beobachtet wird. Entsprechende Grafiken befinden sich in Anhang A.3.3.1. Die anisotropen Fragmente werden abermals wahrscheinlich durch Zweiphotonenabsorptionen erzeugt. Zur weiteren Evaluation des Einflusses von Mehrphotonenabsorptionen wurde die Abhängigkeit zwischen ¹H-Fragmentsignal und Anregungspulsenergie untersucht (Abb. 4.62 links). Es zeigt sich im Bereich bis etwa 2.0 mJ/Puls eine lineare Abhängigkeit. Daher kann der Einfluss von Mehrphotonenprozessen als gering eingeschätzt werden. Ein Vergleich zwischen den Fragmenttranslationsenergieverteilungen bei Anregungspulsenergien von 1.0 und 2.0 mJ/Puls offenbart eine leichte Zunahme der „Zweiphotonen-Signale“, welche sich

in einem späteren Nullabfall abzeichnet (vgl. Abb. 4.62 rechts). Hierdurch wird die These eines geringen Einflusses von Mehrphotonenabsorptionen untermauert. Des Weiteren wird auch die Annahme unterstützt, dass Abweichungen bei Fragmenten höherer Translationsenergie durch einen geringen Anteil von „Zweiphotonen-Signalen“ hervorgerufen werden.

Neben der Anregungswellenzahl 32150 cm⁻¹ wurden darüber hinaus auch Anregungen bei 31900, 32000 und 32300 cm⁻¹ mittels VMI untersucht. Tabelle 4.4 zeigt die Ergebnisse der Analyse der entsprechenden Images, welche im Anhang A.3.3.2 gezeigt werden.

Tabelle 4.4.: Analyse der Images bei verschiedenen Anregungswellenzahlen und Anregungspulsenergien.

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Anregungs- pulsenergie [mJ]	$\langle E_T \rangle$ [eV]	$\langle f_T \rangle$ (p-Xylylen) [%]	$\langle f_T \rangle$ (Bcb) [%]
31900	2	0.35	29	25
32000	1	0.35	28	25
	2	0.36	29	25
32150	1	0.36	29	25
	2	0.37	30	25
32300	2	0.35	28	24

Alle Images weisen einen ähnlichen Energieerwartungswert auf. Bei der Betrachtung der $\langle f_T \rangle$ -Werte wird festgestellt, dass der Wert für das Dissoziationsprodukt *para*-Xylylen mit ca. 29% geringfügig unter dem der Photofragmentation p-Xylyl → p-Xylylen + H ($\langle f_T \rangle \approx 33\%$, vgl. Kap. 4.2.3.2) liegt. Selbiges gilt für einen Vergleich zwischen den Photodissoziationsreaktionen m-Xylyl → Bcb + H ($\langle f_T \rangle \approx 25\%$) und o-Xylyl → Bcb + H ($\langle f_T \rangle \approx 30\%$, vgl. Kap. 4.3.3.2). Daher kann vermutet werden, dass durch die Tatsache, dass vor der Dissoziation zunächst eine Umlagerung erfolgen muss, ein höherer Thermalisierungsgrad der internen Energie der Xylyl-Radikale erreicht wird. Welches der beiden Xylyl-Isomere bevorzugt entsteht und somit auch welches Dissoziationsprodukt das bevorzugte darstellt, kann anhand der vorhandenen experimentellen Daten nicht gesichert bestimmt werden. Betrachtet man jedoch eine photoinduzierte Dissoziation im elektronischen Grundzustand und den thermischen Zerfall als annähernd äquivalente Mechanismen, so lässt sich zumindest eine Vermutung formulieren. *Hemberger et al.* fanden bei ihren Studien zum thermischen Zerfall des *meta*-Xylyl-Radikals *para*-Xylylen als Zerfallsprodukt. Spezies, deren Ursprung das *ortho*-Xylyl-Radikal bildet, konnten nicht beobachtet werden. Insofern liegt nahe, auch im Falle der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals, *para*-Xylylen als (Haupt-)Dissoziationsprodukt anzunehmen. Eine theoretische Analyse des Umlagerungsweges erfolgt in Kap. 4.4.5.

Mit Hilfe von Laserdelay-Scans wurde die Rate der Photodissoziation des *meta*-Xylyls bestimmt. Bei allen vier Anregungswellenzahlen wurde eine Rate $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Daher wird exemplarisch in Abbildung 4.63 nur ein Laserdelay-Scan bei 32150 cm^{-1} gezeigt. Leider ist es aufgrund der durch die zeitliche Breite der verwendeten Laser limitierten Auflösung zur Bestimmung der Ratenkonstanten nicht möglich, eine fundierte Aussage darüber zu treffen, inwiefern die Photodissoziation des *meta*-Xylyls im Vergleich zu seinen Isomeren aufgrund der nötigen Umlagerung möglicherweise eine langsamere Rate aufweist.

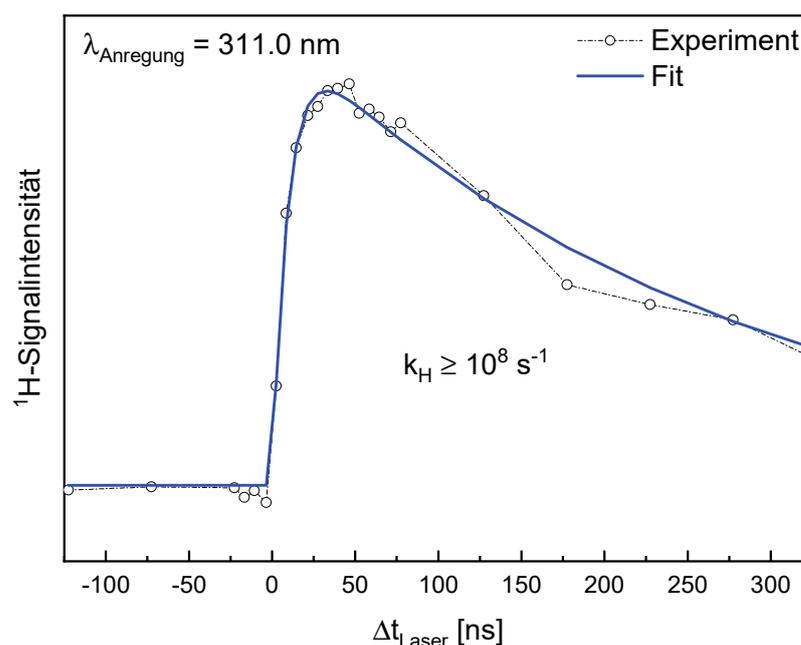


Abbildung 4.63.: Laserdelayscan zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals bei 32150 cm^{-1} (311.0 nm). Das Signalmaximum wird nach ca. 30 – 40 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

4.4.4. Photodissoziation des *meta*-Xylyls nach Anregung bei 250 nm

4.4.4.1. Vorexperimente

Neben der Photodissoziation des *meta*-Xylyls bei ca. 310 nm wurde auch jene bei 250 nm untersucht. Es kann vermutet werden, dass auch für das *meta*-Isomer, in Analogie zu den beiden anderen Isomeren, eine Photodissoziation des Vorläufers zum Xylyl-Radikal möglich ist. Wie bereits für die anderen beiden Isomere erläutert, zeigen auf diesem Weg erzeugte Xylyl-Radikale eine erhöhte innere Energie, welche in einer Photodissoziation als zusätzliche Translationsenergie frei werden kann. Testexperimente mittels TOF-MS und VMI zeigten, dass diese Annahme auch für die *meta*-Xylyl-Experimente zutreffend ist und werden in Abbildung 4.64 gezeigt.

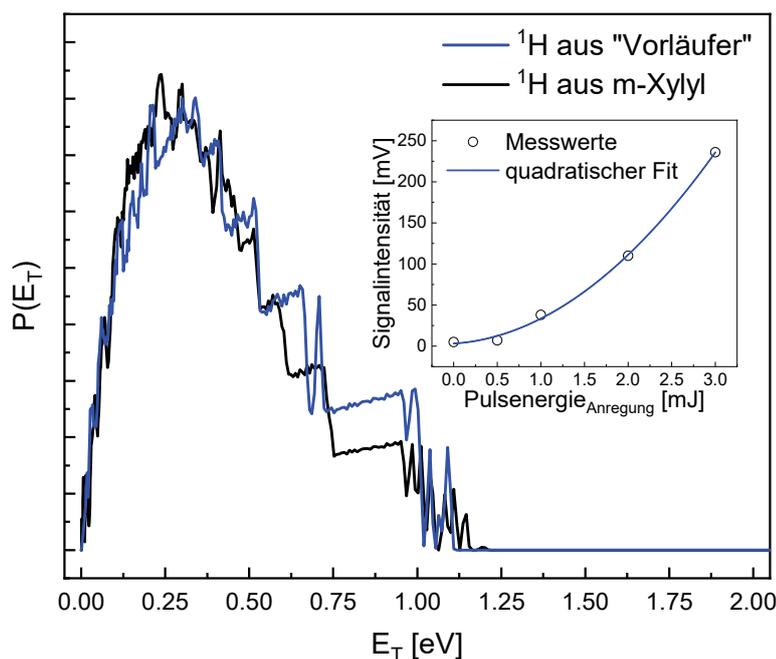


Abbildung 4.64.: VMI-Kontrollexperiment zur Identifizierung des ^1H -Signals bei ausgeschalteter Pyrolyse. Es zeigt sich, dass Wasserstofffragmente ausgehend des Vorläufers mit leicht erhöhter Translationsenergie durch einen Zwei-Schritt-Mechanismus gebildet werden. Die Abhängigkeit der ^1H -Signalintensität von der Pulsenergie des Anregungslasers (innere Abbildung) unterstützt diese These.

Ausgehend vom Vorläufermolekül 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit entstehende ^1H -Signale zeigen eine quadratische Abhängigkeit von der Pulsenergie des Anregungslasers (siehe Abb. 4.64 innen). Um solche Signale möglichst effizient zu diskriminieren, wurden daher die Anregungspulsenergien gering gehalten. Darüber hinaus wurden die Expansionsbedingungen abermals, wie bei den anderen beiden Isomeren, insofern angepasst, dass eine (nahezu) vollständige Vorläuferkonversion gewährleistet wird (vgl. Abb. 4.55 in Kap. 4.4.1). Das zweite potentiell störende Molekül ist das Alkohol-Edukt der Vorläufersynthese 2-(3-Methylphenyl)ethanol. Testexperimente zu diesem zeigten jedoch keine signifikanten Wasserstoffsignale, weshalb der Einfluss des Alkohols auf die VMI-Experimente als vernachlässigbar klein angesehen werden kann.

Eine Betrachtung der ^1H -Signalanteile (Pulsenergie des Dissoziationslasers: 0.5 mJ/Puls) bestätigt die gute Wahl der (Expansions-)Bedingungen (siehe Abb. 4.65). Das Zweifarben-Wasserstoffsignal ist mit ca. 20:1 um ein Vielfaches größer als das Hintergrundsignal bei ausgeschaltetem Anregungslaser. Bei ausgeschalteter Pyrolyse kann ein sehr kleines Zweifarbensignal gefunden werden, welches dem Vorläufer als Ursprung zuzuordnen ist. Das Verhältnis beider Signale beträgt ca. 65:1. Da der Vorläufer bei angeschalteter Pyrolyse jedoch nahezu vollständig zerstört wird, lässt sich

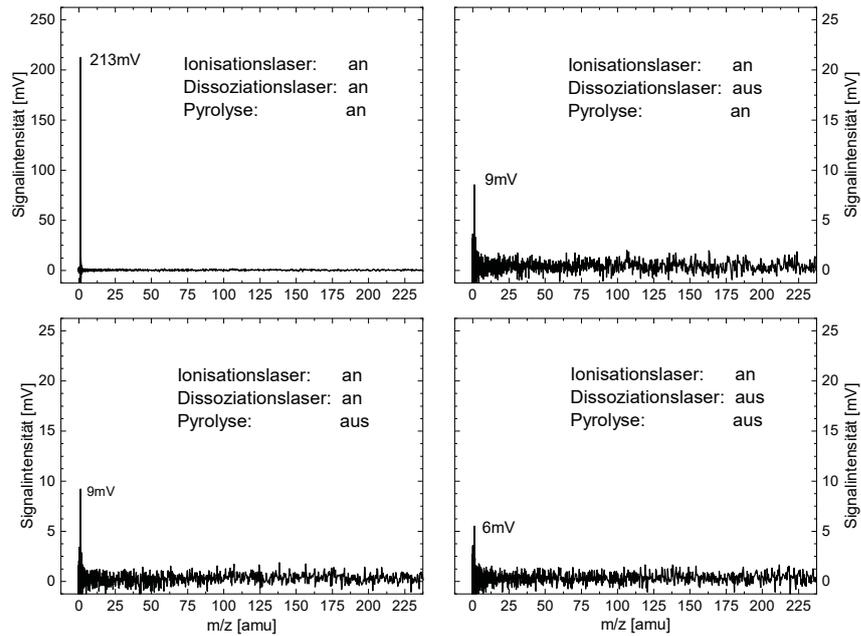


Abbildung 4.65.: TOF-MS zur Bestimmung der Signalanteile des 1H -Gesamtsignals (A): Das Einfarbensignal des Ionisationslasers (B) beträgt weniger als 2 % des Gesamtsignals. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (C & D) wird lediglich ein kleines ($< 2\%$ des Signals in A) Zweifarbensignal des Vorläufers beobachtet.

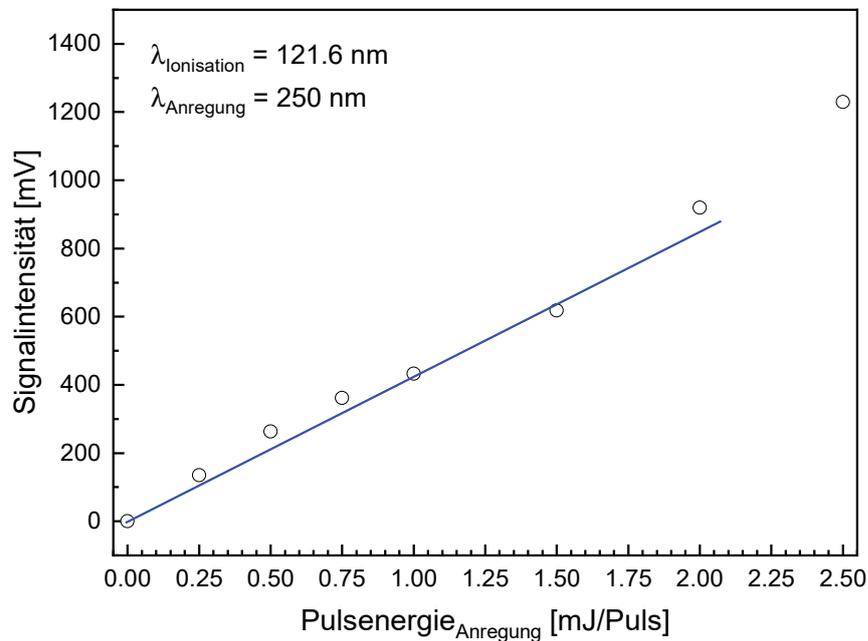


Abbildung 4.66.: Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des 1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich $< 1.5 \text{ mJ/Puls}$ liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich werden vorrangig Einphotonenabsorptionen erwartet.

ein Signalanteil des Vorläufers von deutlich unter 1% vermuten, welcher vernachlässigt werden kann.

Des Weiteren wurde die Abhängigkeit zwischen dem ^1H -Signal und der verwendeten Anregungspulsenergie massenspektrometrisch untersucht. Diese wird in Abbildung 4.66 dargestellt. Bis ca. 1.5 mJ/Puls kann eine lineare Abhängigkeit beobachtet werden. Insofern sollten Mehrphotonenprozesse bei der gewählten Anregungspulsenergie von 0.5 mJ/Puls keinen (signifikanten) Einfluss auf die erhaltenen Images haben.

4.4.4.2. VMI-Experimente und Bestimmung der Dissoziationsratenkonstante

Die VMI-Experimente zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm wurden bei einer Anregungspulsenergie von 0.5 mJ/Puls durchgeführt. Ein erhaltenes (Roh-)Image sowie die daraus ermittelte Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente werden in Abbildung 4.67 gezeigt. Es handelt sich bei diesem um ein isotropes Image mit $\beta = -0.04$. Die entsprechende Winkelverteilung wird in Anhang A.3.4 dargestellt.

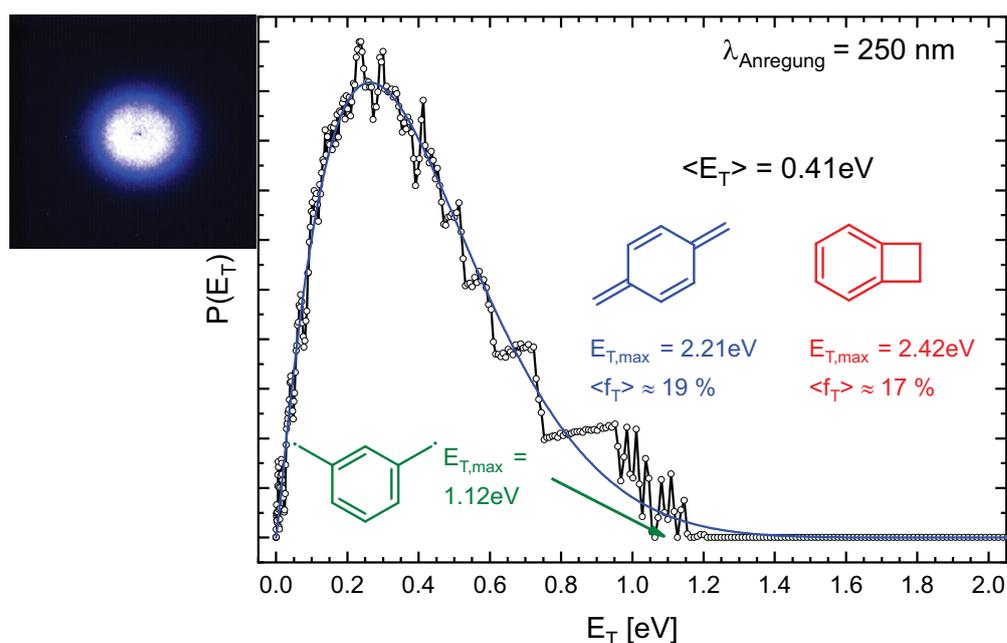


Abbildung 4.67.: **oben links:** Erhaltenes Rohimage.

rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41 \text{ eV}$. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max}^{p\text{-Xylylen}} = 2.21 \text{ eV}$ für *para*-Xylylen als Reaktionsprodukt (blau). Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 19 \%$. Wird Bcb als Reaktionsprodukt angenommen ($E_{T,max}^{Bcb} = 2.42 \text{ eV}$, rot), erhält man $\langle f_T \rangle \approx 17 \%$. Für das Reaktionsprodukt *meta*-Xylylen (grün) würde die Überschussenergie $E_{T,max}^{m\text{-Xylylen}} = 1.12 \text{ eV}$ betragen.

Analog zu den Experimenten bei Anregungswellenlängen um 310 nm werden zunächst *para*-Xylylen (blau, $E_{T,max}^{p\text{-Xylylen}} = 2.21$ eV) und Benzocyclobuten (rot, $E_{T,max}^{Bcb} = 2.42$ eV) als mögliche Dissoziationsprodukte in Betracht gezogen. Mittels des 2-Parameter-Fits konnte $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV bestimmt werden, was $\langle f_T \rangle_{p\text{-Xylylen}} = 19\%$ bzw. $\langle f_T \rangle_{Bcb} = 17\%$ entspricht. An dieser Stelle erscheint ein Vergleich mit den Studien zum *ortho*- und *para*-Xylyl bei gleicher Anregungswellenlänge sinnvoll. Für die Reaktion $p\text{-Xylyl} \rightarrow p\text{-Xylylen} + \text{H}$ wurde $\langle f_T \rangle = 19\%$ und für $o\text{-Xylyl} \rightarrow \text{Bcb} + \text{H}$ $\langle f_T \rangle = 16\%$ ermittelt. Beide Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der *meta*-Xylyl Experimente. Wie bereits im Falle der Photodissoziation des *meta*-Xylyls bei 310 nm kann mit Hilfe der $\langle f_T \rangle$ -Werte keine gesicherte Zuordnung des Dissoziationsproduktes erfolgen. Tabelle 4.5 fasst die ermittelten $\langle E_T \rangle$ - und $\langle f_T \rangle$ -Werte zusammen. Betrachtet man die $\langle E_T \rangle$ -Werte, so stellt man fest, dass diese für das *meta*- und *para*-Isomer mit $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV identisch sind, während das *ortho*-Isomer mit $\langle E_T \rangle = 0.38$ eV einen abweichenden Erwartungswert aufweist. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass *para*-Xylylen das Dissoziationsprodukt darstellt. Des Weiteren wurde bereits im Rahmen der „310 nm“-Experimente festgestellt, dass die Fragmenttranslationsenergieverteilung durch das Dissoziationsprodukt *para*-Xylylen in geringem Maße besser widerspiegelt wird. Insofern müsste eine Isomerisierung des *meta*-Xylyls zum *para*- gegenüber jener zum *ortho*-Isomer bevorzugt sein, wenn die Vermutung, *para*-Xylylen sei das Dissoziationsprodukt, korrekt ist. Da es sich bei diesen Indizien jedoch lediglich um geringe Unterschiede zwischen beiden möglichen Dissoziationsprodukten handelt, wäre es vermessen von einem Beweis für die Bevorzugung des *para*-Isomers zu sprechen. Es handelt sich folglich bei dieser Annahme um eine mittels VMI nicht beweisbare These. Jedoch würde diese mit den Ergebnissen von *Hemberger et al.* zum thermischen Zerfall des *meta*-Xylyls im Einklang stehen.^[45] Offen bleibt darüber hinaus, inwiefern auch eine Photodissoziationsreaktion nach $m\text{-Xylyl} \rightarrow m\text{-Xylylen} + \text{H}$ ($E_{T,max}^{m\text{-Xylylen}} = 1.12$ eV) möglich ist, da die erhaltene Translationsenergieverteilung auch für diese Reaktion passend erscheint. Der entsprechende $\langle f_T \rangle$ -Wert $\langle f_T \rangle_{m\text{-Xylylen}} = 36\%$ liegt jedoch deutlich über den entsprechenden Werten der *ortho*- und *para*-Xylyl-Experimente bei 250 nm. Darüber hinaus würde hier ein Widerspruch zu den Ergebnissen von *Hemberger et al.* bestehen.

Tabelle 4.5.: Vergleich der $\langle E_T \rangle$ - und $\langle f_T \rangle$ -Werte der Photodissoziationen der drei Xylyl Isomere nach Anregung bei 250 nm.

Xylyl Isomer	$\langle E_T \rangle$ [eV]	$\langle f_T \rangle_{p\text{-Xylylen}}$ [%]	$\langle f_T \rangle_{Bcb}$ [%]
<i>meta</i>	0.41	19	17
<i>para</i>	0.41	19	-
<i>ortho</i>	0.38	-	16

Zusätzlich zu den VMI-Experimenten wurde die Ratenkonstante der Photodissoziation des *meta*-Xylyls nach Anregung bei 250 nm bestimmt. Ein entsprechender Laserdelay-Scan inklusive Fit wird in Abbildung 4.68 gezeigt. Der Scan zeigt einen steilen Signalanstieg innerhalb der ersten 30 – 40 ns. Das Signalmaximum wird nach ca. 80 – 90 ns erreicht. Mit Hilfe des Fits kann eine Ratenkonstante $k_H \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden, welche im Rahmen der Messgenauigkeit den entsprechenden Dissoziationsratenkonstanten der anderen beiden Isomeren entspricht. Es folgt, dass die Isomerisierung des *meta*-Xylyls nicht den ratenbestimmenden Schritt der Dissoziation darstellen kann. Die Isomerisierung erfolgt demnach zumindest auf einer Zeitskala von $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ oder schneller.

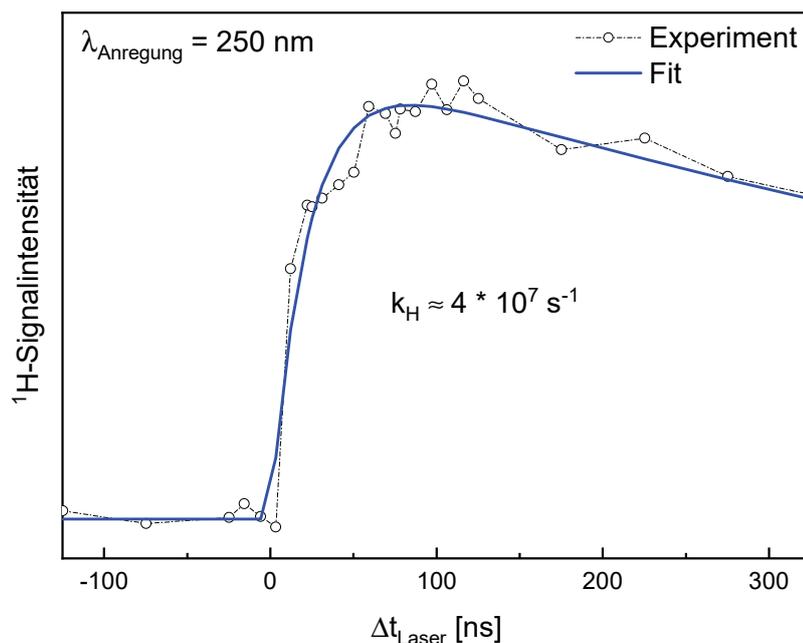


Abbildung 4.68.: Laserdelay-Scan zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 80 – 90 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

4.4.5. Theoretische Betrachtung der Photodissoziation

Da die experimentellen Daten keine eindeutige Zuweisung des Photodissoziationsproduktes des *meta*-Xylyl-Radikals ermöglichen, wurde die Photodissoziation mit Hilfe theoretischer Betrachtungen charakterisiert. Hierbei wurden die Ratenkonstanten des direkte Reaktionspfades $m\text{-Xylyl} \rightarrow m\text{-Xylylen} + \text{H}$ mit jenen der Umlagerungspfade zum *ortho*- und *para*-Isomer sowie der Reaktionspfade zu 2- und 3-Methylfulvenallen mittels RRKM-Theorie untersucht und miteinander verglichen. Die einzelnen Pfade sowie die Grundzustandsgeometrien (vgl. Anhang A.4.16) und energetischen Lagen der Übergangszustände und intermediären Strukturen wurden der Literatur von *Hemberger et al.* entnommen.^[45] Die Notationen der einzelnen Zustände entsprechen nicht jenen der Literaturstelle und wurden im Rahmen der Studien angepasst. Intermediate werden mit INT-U# und Übergangszustände mit TS-U# bezeichnet, wobei # eine fortlaufende Nummerierung darstellt. Hierbei erhält der Übergangszustand zur Bildung des Intermediats INT-U1 beispielsweise die Bezeichnung TS-U1, um eine erleichterte Zuweisung zu ermöglichen. U soll veranschaulichen, dass die entsprechende Struktur den Umlagerungspfaden des *meta*-Xylyls zuzuordnen ist.

Die benötigten Schwingungsfrequenzen wurden ausgehend der entsprechenden Grundzustandsgeometrien mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt und können Anhang A.5 entnommen werden. Für die Reaktion $m\text{-Xylyl} \rightarrow m\text{-Xylylen (Triplet)} + \text{H}$ werden Raten von $k_{H,311nm}^{RRKM} = 9.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $k_{H,250nm}^{RRKM} = 3.1 \cdot 10^1 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die Ratenkonstanten des Isomerisierungspfades des *meta*-Xylyls zum *para*- (A) und *ortho*-Isomer (B) können Abbildung 4.69 entnommen werden. Der Reaktionspfad zur Bildung von 3- (A) und 2-Methylfulvenallen (B) wird in Abbildung 4.70 gezeigt. Raten bei 311nm werden in rot und bei 250 nm in blau, jeweils am entsprechenden Übergangszustand des Umlagerungsschrittes, gezeigt. Entscheidend für die Analyse der einzelnen Pfade sind in diesem Zusammenhang zunächst die langsamsten Teilreaktionen der selbigen, welche den ratenbestimmenden Schritt darstellen. Vergleicht man die Isomerisierungspfade zu *para*- und *ortho*-Xylyl, ist dieser Schritt mit $m\text{-Xylyl} \rightarrow \text{INT-U1}$ über TS-U1 identisch, sodass zusätzlich der weitere Verlauf betrachtet werden muss. Hierbei haben die folgenden Isomerisierungsschritte für beide Isomere Ratenkonstanten gleicher Größenordnungen. Infolgedessen kann kein bevorzugter Isomerisierungspfad ermittelt werden. Der Reaktionspfad zur Bildung des 3-Methylfulvenallen entspricht bis einschließlich INT-U2 jenem der Isomerisierung zu *para*-Xylyl. An dieser Stelle treten die Schritte $\text{INT-U2} \rightarrow \text{INT-U3}$ und $\text{INT-U2} \rightarrow \text{INT-U8}$ zueinander in Konkurrenz. Die Umlagerung zu INT-U3 weist hierbei eine um mehrere Zehnerpotenzen größere Ratenkonstante auf. Hieraus folgt, dass der Isomerisierungspfad zu *para*-Xylyl und somit auch die Photodissoziation zu *para*-Xylylen gegenüber der Bildung des 3-Methylfulvenallen bevorzugt wird. Analog sind auch die Isomerisierung zu *ortho*-Xylyl und schlussendlich die Photodissoziation zu Benzocyclobuten gegenüber dem Reaktionspfad zur Bildung von 2-Methylfulvenallen begünstigt, da auch hier die

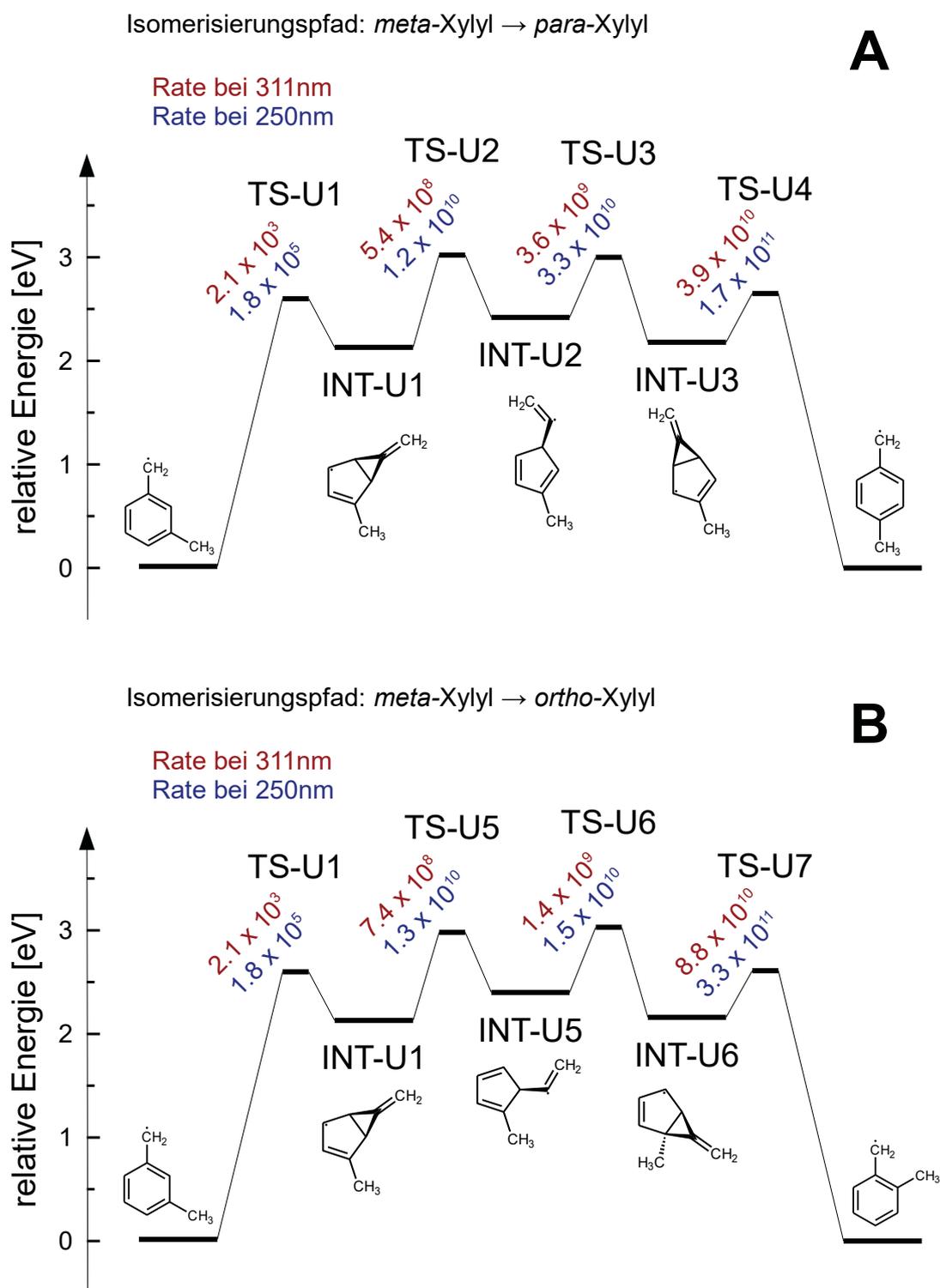


Abbildung 4.69.: Isomerisierungspfade des *meta*-Xylyl-Radikals zu *para*- (A) und *ortho*-Xylyl (B). Gezeigt werden die RRKM-Ratenkonstanten der einzelnen Teilschritte bei 311 nm (rot) und 250 nm (blau).

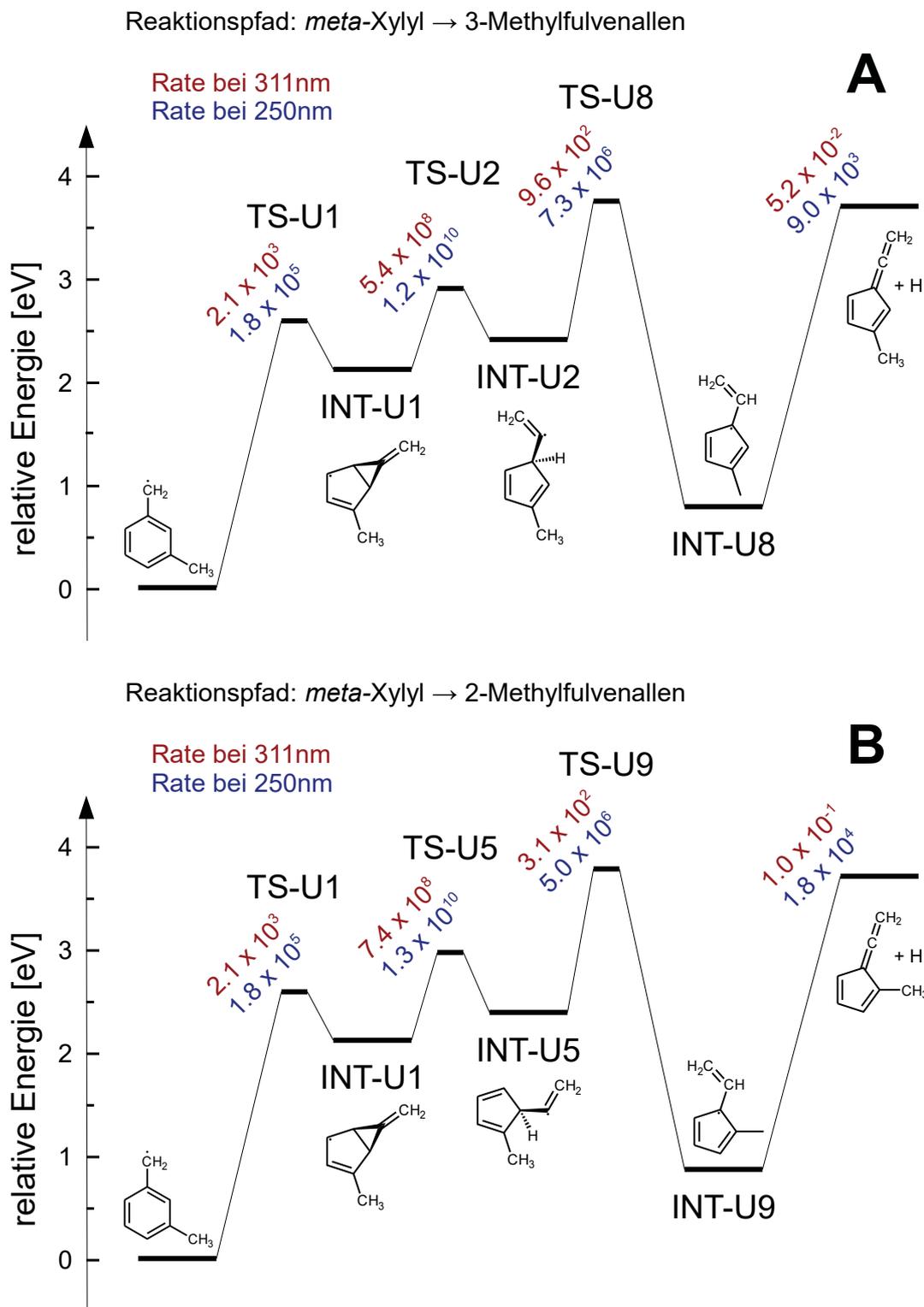


Abbildung 4.70.: Reaktionspfade des *meta*-Xylyl-Radikals zu 3-Methylfulvenallen (A) und 2-Methylfulvenallen (B). Gezeigt werden die RRKM-Ratenkonstanten der einzelnen Teilschritte bei 311 nm (rot) und 250 nm (blau).

Ratenkonstante des Schrittes INT-U5 → INT-U6 jene des Schrittes INT-U5 → INT-U9 um mehrere Größenordnungen überragt.

Die durchgeführten RRKM-Rechnungen zeigen eine Bevorzugung der Isomerisierung des *meta*-Xylyls zu *para*- und *ortho*-Xylyl und somit der Photodissoziation zu *para*-Xylylen oder Benzocyclobuten gegenüber der Dissoziation zu *meta*-Xylylen sowie den Reaktionspfaden zur Bildung von 2- und 3-Methylfulvenallen. Gleiches wurde bereits während der Auswertung der VMI-Experimente zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals angenommen. Somit unterstützen die RRKM-Studien die Interpretation der experimentellen Daten. Es ist jedoch nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, welches der beiden Xylyl Isomere bevorzugt gebildet wird, da die entsprechenden ermittelten RRKM-Ratenkonstanten eine zu hohe Ähnlichkeit aufweisen.

4.5. Reflexion und Ausblick

Im Rahmen der Experimente zu den Xylyl-Radikalen konnte gezeigt werden, dass alle drei Xylyl-Isomere selektiv durch Pyrolyse aus dem jeweiligen entsprechenden 2-(Methylphenyl)ethylnitrit generiert werden können. Alle drei Isomere zeigen nach Anregung des D₃-Niveaus oder der D-Bande bei 250 nm eine Photodissoziation nach Rückkehr in den elektronischen Grundzustand. Diese lässt sich nicht mit Hilfe herkömmlicher Modelle zur Untersuchung statistischer Reaktionen, beispielsweise der RRKM-Theorie, beschreiben. Eine bemerkenswerte Beobachtung wurde im Rahmen der Dissoziationsratenkonstanten gefunden. Hier zeigte sich, dass die Dissoziation aller drei Isomere nach Anregung des D₃-Zustands schneller als nach Anregung der energetisch höheren D-Bande verläuft. Für alle drei Isomere überstiegen die experimentell ermittelten Ratenkonstanten die mittels RRKM vorhergesagten Werte für die Photodissoziation nach Anregung des D₃-Zustands um mehrere Größenordnungen. Die Werte für die Dissoziation nach Anregung der D-Bande bei 250 nm weichen lediglich um ca. eine Größenordnung ab. Zur besseren Analyse dieses Sachverhaltes wären ausgiebige *ab initio* Simulationen der Desaktivierung der angeregten Zustände zum elektronischen Grundzustand gegebenenfalls zielführend, um mögliche konische Durchschneidungen zu identifizieren. Beim „verwandten“ Benzyl-Radikal wurde in einer solchen Studie eine konische Durchschneidung zwischen dem D₁- und D₀-Zustand bei einer stark verzerrten Geometrie in großer Entfernung zur Frank-Condon-Region gefunden.^[62] VMI-Experimente und Ratenkonstanten deuten darauf hin, dass keine vollständige Thermalisierung der inneren Energie der Xylyl-Radikale nach Rückkehr in den Grundzustand vor Eintritt des Bindungsbruchs vorliegt. Hierbei scheint innerhalb der 250 nm-Experimente ein höherer Thermalisierungsgrad erreicht zu werden. In der Folge werden für die Photodissoziation bei 250 nm deutlich geringe Abweichung zwischen experimenteller Ratenkonstante und der Beschreibung durch die RRKM-Theorie beobachtet. Alles in allem ist keine quantitative Beschreibung der Dynamik der Photodissoziationen der Xylyl-Radikale mit Hilfe einer statistischen Reaktion möglich, auch wenn die Dissoziationsmechanismen denen statistischer Dissoziationen im elektronischen Grundzustand ähneln.

Durch Betrachtung der Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente innerhalb der VMI-Experimente konnten die möglichen Photodissoziationsprodukte der Xylyl-Radikale auf zwei mögliche Hauptprodukte eingegrenzt werden. Der Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals konnte *para*-Xylylen als Dissoziationsprodukt zugeordnet werden. Im Falle des *ortho*-Isomers wurde Benzocyclobuten als Hauptprodukt der Photodissoziation ermittelt. Darüber hinaus ist *ortho*-Xylylen möglicherweise ein signifikantes Nebenprodukt, welches mittels VMI-Spektroskopie nicht ausgeschlossen werden kann. *Hemberger et al.* beobachteten in ihren Experimenten zum thermischen Zerfall des *ortho*-Xylyl-Radikals beide Reaktionsprodukte sowie bei hohen Temperaturen

eine Bildung von *para*-Xylylen nach Umlagerung des *ortho*- zum *para*-Xylyl.^[46] Es ist leider nicht möglich, diese Beobachtung mittels VMI-Spektroskopie zu überprüfen. Folglich kann lediglich die These formuliert werden, dass Benzocyclobuten das wahrscheinliche Hauptprodukt der Photodissoziation darstellt. Ebenso erweist sich die Zuordnung eines Hauptproduktes der Photodissoziation des *meta*-Isomers als schwierig. Es konnte jedoch zweifelsfrei gezeigt werden, dass eine Umlagerung des *meta*-Xylyls zum *para*- oder *ortho*-Isomer gegenüber einer Photodissoziation zu *meta*-Xylylen bevorzugt wird. Experimentell wurden Indizien dafür gefunden, dass *para*-Xylyl das bevorzugte Isomerisierungsprodukt und demnach *para*-Xylylen das Photodissoziationsprodukt darstellt. Selbiges wurde auch von *Hemberger et al.* im Rahmen der thermischen Zersetzung des *meta*-Isomers beobachtet.^[45] Hierbei erfolgte die Identifikation des Isomers über seine Ionisierungsenergie mittels der *imaging Photoelectron Photoion Coincidence* Methode (iPEPICO) über dessen Schwellenphotoelektronenspektrum (engl. *threshold photoelectron spectrum*, TPES).

Insofern kann eine zweifelsfreie Aufklärung der Photodissoziationsprodukte aller drei Xylyl-Isomere nur dann erfolgen, wenn diese direkt und nicht indirekt über das entstehende Gegenfragment Wasserstoff detektiert werden. Da alle Wasserstoffverlustprodukte dieselbe Masse aufweisen, reicht eine massenselektive Detektion nicht aus. Mögliche isomerspezifische Messgrößen könnten die Lage angeregter Zustände, die Ionisierungsenergie oder die IR-Spektren der einzelnen Isomere darstellen.

Da die Photodissoziationsprodukte nach der Fragmentation eine erhebliche innere Energie aufweisen, stellt sich eine isomerspezifische Detektion über einen REMPI-Prozess und somit über die unterschiedliche Lage der angeregten Zustände der möglichen Dissoziationsprodukte als nicht durchführbar dar, da entsprechende Absorptionsbanden eine deutliche Verbreiterung aufweisen sollten. Diese innere Energie würde sich ebenso störend auf eine Analyse der Ionisierungsenergien auswirken. Auch ein IR/UV-Doppelresonanz-Experiment, auch *IR/UV Ion Dip Spectroscopy* genannt, zur Identifikation der Dissoziationsprodukte über ihre IR-Spektren sollte nicht durchführbar sein. Die Messtechnik beruht darauf, den Grundzustand eines Moleküls durch einen IR-Laser zu depopulieren. Dies führt zu einem Verlust der Resonanz für die Ionisation dieses Moleküls über einen REMPI-Prozess, wodurch ein Abfall des Ionensignals zu beobachten ist.^[315] Da der Grundzustand der Photodissoziationsfragmente jedoch aufgrund der hohen Schwingungs- und Rotationsanregung bereits stark depopuliert sein sollte, erscheint auch hier eine Durchführbarkeit nicht gegeben.

Das Hindernis zur weiteren Untersuchung der Dissoziationsfragmente stellt folglich die durch die Dissoziation erhaltene innere Energie der Fragmente dar, welche in Gasphasenexperimenten nicht mehr abgeführt werden kann. Eine Kopplung einer Photodissoziation mit einer weiteren Messtechnik der Gasphasenspektroskopie muss daher als unrealistisch angesehen werden. Eine Analyse der Dissoziationsfragmente kann demnach nur gelingen, wenn diese im Anschluss isoliert werden können.

Möglichweise wäre eine Kopplung eines Gasphasenphotodissoziationsexperimentes mit einer nachfolgenden Isolation in einer Edelgasmatrix denkbar, in welcher im Anschluss IR- oder UV-spektroskopische Untersuchungen ermöglicht werden könnten. Die Durchführbarkeit eines solch ambitionierten Projektes kann an dieser Stelle jedoch nur schwer abgeschätzt werden. Zumindest kann auf keinen Fall von einem trivialen Experiment gesprochen werden. Bei der Matrix-Isolationstechnik handelt es sich um eine Technik ohne Massenselektivität. Folglich würde das Experiment durch nicht dissoziierte Xylyl-Radikale gestört werden. Realistischerweise ist eine vollständige, kontrollierte Photodissoziation jedoch in einem solchen Experiment nicht zu gewährleisten.

Alles in allem können die durchgeführten VMI-Experimente dennoch als erfolgreich angesehen werden. So konnte ein neuer Reaktionspfad zur Bildung von Benzocyclobutan, ausgehend von *ortho*-Xylyl durch simultanen Ringschluss und Wasserstoffverlust, nur gefunden werden, da die VMI-Experimente durch die literaturbekannten Reaktionspfade nicht zu erklären waren und dadurch erst die Suche nach einem alternativen Reaktionspfad initiiert wurde. Des Weiteren konnte eindeutig gezeigt werden, dass im Falle des *meta*-Xylyls eine Isomerisierung einer Photodissoziation vorgezogen wird, auch wenn an dieser Stelle wünschenswert gewesen wäre, das Reaktionsprodukt zweifelsfrei nachzuweisen. Potential für weitere experimentelle Fortschritte in diesem Bereich wird jedoch an dieser Stelle nicht mehr gesehen. Zusätzliche theoretische Studien könnten aber den Einblick in die Photochemie der Xylyle möglicherweise weiter verbessern.

5. Benzyl-Radikal, C_7H_7

5.1. Motivation und Kenntnisstand

Das Benzyl-Radikal stellt den Archetyp eines resonanz-stabilisierten Radikals mit einem π -System dar.^[40,316] Als primäres Reaktionsprodukt der Verbrennungschemie des Toluols,^[36] eines der weitverbreitetsten Additive in Benzin, fällt dem Benzyl-Radikal hierdurch eine Art Modellcharakter für die Verbrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe zu.^[42] Tatsächlich wird dem Benzyl-Radikal im Rahmen von (Verbrennungs-)Experimenten in Flammen eine wichtige Rolle bei der Bildung verschiedenster aromatischer Kohlenwasserstoffe zugerechnet.^[317] Kürzlich wurden die Selbstreaktions-Produkte des Benzyl-Radikals in einer Hoch-Temperatur-Pyrolyse mittels IR/UV-Ion-Dip-Spektroskopie untersucht.^[41]

Eine Hypothese zur Existenz des Benzyl-Radikals wurde erstmalig 1952 im Rahmen von Experimenten mit Benzol-ähnlichen aromatischen Molekülen in einer Entladungsquelle aufgrund ubiquitärer Emissionsbanden aufgestellt.^[318] Seitdem war das Benzyl-Radikal Gegenstand vieler spektroskopischer Untersuchungen. Sowohl die elektronische Struktur des Benzyl-Radikals^[62,88,284,319–334] als auch der thermische Zerfall sowie dessen Reaktionskinetik^[37,39,44,335–346] wurden ausgiebig untersucht.

Der elektronische Grundzustand (\tilde{X}^2B_2) des Benzyl-Radikals weist eine C_{2v} -Symmetrie auf.^[319] Der erste elektronische Übergang $\tilde{A}^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_2$ wurde bei 22002 cm^{-1} (454.5 nm, 2.73 eV) gefunden. Dieser koppelt vibronisch stark mit dem zweiten angeregten Zustand (\tilde{B}^2B_2), welcher lediglich 850 cm^{-1} über ersterem liegt.^[320,321] Dies führt zu komplexen vibronischen Strukturen im sichtbaren Bereich um 450 nm, welche sowohl experimentell mittels Fluoreszenz-,^[284,285,322,323] Photoionisations-^[324] und Cavity-Ring-Down-Spektroskopie^[325] als auch theoretisch^[321,326–328] umfassend untersucht wurden. Im Bereich um 305 nm ist eine weitere diffuse Struktur im UV-Absorptionsspektrum des Benzyl-Radikals zu finden.^[329,330] Der Ursprung dieser Absorptionsbande wurde bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm, 4.06 eV) gefunden und konnte dem D_3 -Niveau zugeordnet werden.^[88] Erst kürzlich wurde festgestellt, dass es sich bei diesem um einen s-Rydberg-Zustand (\tilde{C}^2A_1) handelt.^[62] Nach Anregung des Benzyl-Radikals bei 305 nm konnte eine schrittweise strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes mit $\tau_1 = 400\text{ fs}$ und $\tau_2 = 4.5\text{ ps}$ zum elektronischen Grundzustand beobachtet werden.^[88] Die Desaktivierung des Benzyls nach Anregung der D-Bande bei 255 nm wurde ebenfalls mittels zeitaufgelöster Photoionisations-^[331] bzw. bei 265 nm

mit Hilfe zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht.^[62] Röder *et al.* ermittelten für die schrittweise Desaktivierung des D-Zustandes zum A/B-Zustand Zeitkonstanten von $\tau_1 = 70$ fs und $\tau_2 = 1.5$ ps. Der A/B-Zustand wird darüber hinaus als langlebig beschrieben. Eine theoretische Betrachtung der angeregten Zustände [SA-9-CASSCF(7,11)+MRCI/(aug-cc-pVDZ,s-,p-Ryd)] offenbarte, dass die D-Bande aus den energetisch sehr ähnlich liegenden D₄-D₈-Niveaus besteht. Die größten Oszillatorenstärken weisen hierbei die Übergänge in den D₆- ($\tilde{D}^2A_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_2$, $\pi\pi^*$ -Charakter) und den D₇-Zustand ($\tilde{D}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_2$, p-Rydberg-Charakter) auf.^[62] Neben der elektronischen Struktur wurde auch die Ionisierungsenergie des Benzyl-Radikals bestimmt. Mit Hilfe von Schwellenphotoelektronenspektroskopie konnte diese bei 7.252(5) eV ermittelt werden.^[347] Mit Hilfe von ZEKE-Spektroskopie (engl. *zero-electron kinetic energy*) wurde ein Ionisationspotential von 7.2484 ± 0.0004 eV ermittelt.^[348]

Die thermische Zersetzung des Benzyl-Radikals wurde via unterschiedlicher spektroskopischer Techniken ausführlich untersucht. Ratenkonstanten wurden in Stoßrohr-Experimenten durch Betrachtung der UV-Absorption des Benzyl-Radikals^[335-339] oder alternativ mittels zeitaufgelöster Wasserstoff-Atomresonanzabsorptionsspektroskopie (engl. *atomic resonance absorption spectroscopy*, ARAS) untersucht.^[339,340] Darüber hinaus wurde mittels Stoßrohr-Studien der dominante Zerfallskanal des Benzyl-Radikals untersucht. Hierbei zeigten verschiedenste Studien unterschiedliche Ergebnisse. Studien von *Smith* zum Zerfall von Toluol in einer Knudsen-Zelle führten beispielsweise zu der Vermutung, dass das Benzyl-Radikal in die Fragmente C₅H₅ + C₂H₂ respektive C₄H₄ + C₃H₃ zerfällt,^[341] was durch Stoßrohr-Studien von *Colket* und *Seerey* unterstützt wird.^[342] Andere Stoßrohr-Studien mittels H-Atom ARAS^[339,343-345] oder Detektion der UV-Absorption des Benzyl-Radikals^[337] zeigten jedoch einen Wasserstoffverlust als Hauptzerfallsreaktion. Erst kürzlich konnte der thermische Zerfall des Benzyl-Radikals durch Kopplung eines beheizten Mikroreaktors mit einer anschließenden Überschallexpansion ins Vakuum und Photoionisationsmassenspektroskopie oder Isolation der Zerfallsprodukte in einer Edelgasmatrix mit IR-spektroskopischer Detektion realisiert werden. Hierbei konnte eine Vielzahl von Produkten wie Fulvenallen (C₇H₆, H-Verlust), Benz-in (C₆H₄, CH₃-Verlust) und das Cyclopentadienyl-Radikal (C₅H₅, C₂H₂-Verlust) gefunden werden.^[47] Es ist jedoch zu beachten, dass mit dieser Methode nicht zwischen initialer Fragmentation und sekundären Reaktionen unterschieden werden kann.

Im Gegensatz zum thermischen Zerfall wurde die photoinduzierte Fragmentation des Benzyl-Radikals bislang nur wenig untersucht. In einer Studie von *Hippler et al.* wurde der Zerfall durch Kollision vibronisch hoch-angeregter Benzyl-Radikale, welche durch Multiphotonenabsorption aus Ethylbenzol generiert wurden, durch UV-Absorption bei 308 nm untersucht.^[334,349] In einem weiteren Multiphotonenexperiment wurde durch Zweiphotonenabsorption von Toluol oder Cycloheptatrien bei 248 oder 193 nm

zunächst eine Dissoziation zum Benzyl-Radikal mit anschließendem Wasserstoffverlust initiiert.^[346] Andere Fragmentationskanäle wurden in diesen Experimenten nicht beobachtet. Die „direkte“ Photodissoziation des Benzyl-Radikals wurde durch *Song et al.* zwischen 228 – 270 nm^[48] und durch *Shapero et al.* bei 248 nm beobachtet.^[49] In beiden Fällen wurde demnach die Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung der D-Bande untersucht. Die H-Atom Rydberg-Tagging Experimente von *Song et al.* zeigten für die entstehenden Wasserstofffragmente eine isotrope Verteilung sowie eine Translationsenergieverteilung, welche mit der Bildung von Fulvenallen im Einklang steht. Ein Erwartungswert $\langle f_T \rangle = 29\%$ wurde bei 254 nm ermittelt. Als Dissoziationsmechanismus wurde eine Dissoziation nach Rückkehr in den schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand bestimmt. Deuterierungsexperimente zeigten darüber hinaus, dass keine positionsspezifische Dissoziation vorliegt und die einzelnen Wasserstoff- und Deuterium-Atome im Verlauf des Reaktionspfades vertauscht werden können.^[48] *Shapero et al.* beobachteten in ihren Experimenten mittels Photofragment-Translationspektroskopie neben einem Wasserstoffverlust auch einen zusätzlichen Reaktionskanal, welcher zur Bildung von Benzin unter Abstraktion eines CH_3 -Fragmentes führt. Als Erwartungswerte wurden $\langle f_T \rangle_H \approx 20\%$ und $\langle f_T \rangle_{CH_3} \approx 12\%$ mit einem Fragmentverhältnis von $CH_3/H \approx 0.01$ zwischen beiden Kanälen bestimmt.^[49] In der Literatur ist die Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus bei 305 nm bislang nicht beschrieben.

Neben experimentellen finden sich in der Literatur auch umfassende theoretische Studien zur Fragmentation des Benzyl-Radikals.^[39,43,44,338,350,351] Abbildung 5.1 zeigt literaturbekannte Reaktionspfade zur Fragmentation des Benzyl-Radikals (blau). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit werden lediglich die Intermediate der Umlagerungspfade gezeigt, welche durch arabische Ziffern benannt sind. Im Gegensatz hierzu erhalten Fragmentationsprodukte eine römische Notation und werden in grün hervorgehoben. Übergangszustände werden nicht dargestellt.^[39,43,44,48,49,350,351]

Die ersten Studien fokussierten sich auf Fragmentationsmechanismen unter Verlust einer Spezies mit zwei Kohlenstoffatomen.^[338] Neuere Studien stimmen jedoch dahingehend überein, dass ein Wasserstoffverlust des Benzyl-Radikals unter Bildung von Fulvenallen [I] den wahrscheinlichsten Fragmentationskanal darstellt.^[39,43,44,350,351] Den initialen Umlagerungsschritt zur Bildung von [I] bildet zunächst die Ringschlussreaktion zum bityklischen Intermediat (1) mit anschließender Ringöffnung zur „Vinyl-Radikal-Spezies“ (2). Ausgehend von (2) kann eine Bildung von [I] auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Die erste Möglichkeit ist durch eine direkte Fragmentation des Wasserstoffatoms des tertiären Kohlenstoffs gegeben. Des Weiteren kann selbiges Wasserstoffatom zunächst innerhalb des Moleküls „wandern“. Eine Übertragung auf ein vicinales Kohlenstoffatom innerhalb des Fünfrings führt zur Bildung des Allen-artigen Intermediats (3). Alternativ ist auch eine Verschiebung an die

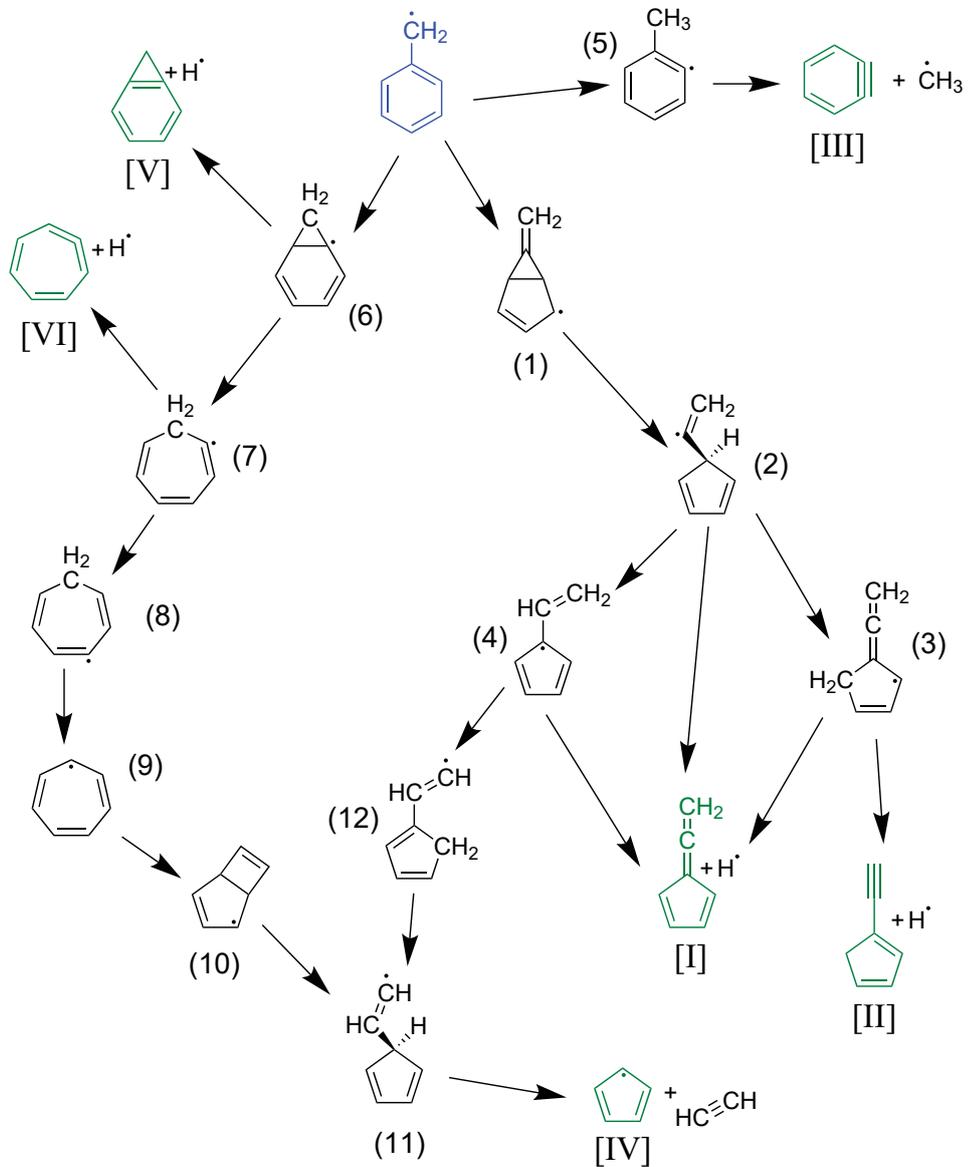


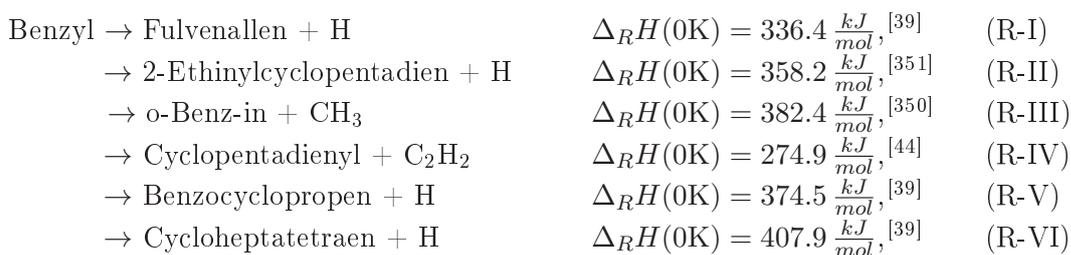
Abbildung 5.1.: Umlagerungs- beziehungsweise Reaktionspfade zur Fragmentation des Benzyl-Radikals (blau). Grün hervorgehobene Strukturen zeigen mögliche Fragmentationsprodukte eines Wasserstoffverlusts ([I], [II], [V], [VI]), CH_3 -Verlusts ([III]) oder Acetylenverlusts ([IV]). Die Übergangszustände der (Umlagerungs-)Reaktionen werden nicht gezeigt. Die Pfade entstammen der Literatur.^[37,39,44,48,49,350,351]

CCH₂-Gruppe möglich (4). Der Reaktionspfad Benzyl → (1) → (2) → (3) → Fulvenallen [I] stellt hierbei den energetisch günstigsten dar.^[39,43]

Ein alternatives Produkt der Zusammensetzung C₇H₆ bildet 2-Ethynylcyclopentadien, welchem kürzlich ein Anteil von ca. 20 % der Wasserstoffverluste zugeordnet wurde.^[351] Dieses wird ausgehend des Intermediats (3) durch Fragmentation eines Wasserstoffatoms an der CH₂-Gruppe der Allen-Einheit gebildet. *Derudi et al.* untersuchten einen neuen Zersetzungsmechanismus, um das Vermischen von Wasserstoff- und Deuteriumsignalen in Experimenten mit Isotopen markierten Benzyl-Radikalen^[48,345] zu beschreiben, da die zuvor bekannten Reaktionspfade zur Bildung von Fulvenallen eine solche Isotopenvermischung nicht erklären können. Im Rahmen dieser Studien wurde eine Umlagerung gefunden, bei welcher durch eine [1,3]-H-Verschiebung unter Bildung der CH₃-Einheit in Intermediat (5) ein Austausch zwischen CH₂- und phenylischen Wasserstoffen erklärt werden kann.^[350] Ausgehend von (5) ist in der Folge die Bildung von *ortho*-Benz-in [III] unter Abspaltung einer Methylgruppe möglich.

Des Weiteren wurde ein Zerfallsmechanismus zur Bildung des Cyclopentadienyl Radikals c-C₅H₅ unter Abspaltung von Acetylen C₂H₂ beschrieben.^[39,44] An dieser Stelle können zwei Reaktionspfade definiert werden. Der erste Mechanismus beinhaltet zunächst einen Isomerisierung zum Tropyyl Radikal [Benzyl → (6) → (7) → (8) → (9)]. Im Anschluss erfolgt der Ringschluss zum Bizyklus (10) mit nachfolgender Ringöffnung zu (11), aus welchem durch Acetylenverlust [IV] gebildet werden kann. Alternativ kann ausgehend von (4) durch zwei konsekutive H-Migrationen über Intermediat (12) ebenfalls die Zwischenstruktur (11) erhalten werden.^[44] Zusätzlich können im Verlauf der Tropyyl-Umlagerung Wasserstoffverluste von (6) zu Benzocyclopropen [V] oder von (7) zu Cycloheptatetraen [VI] erfolgen. Diesen wird jedoch eine weniger wichtige Rolle beim Zerfall des Benzyl-Radikals zugeschrieben.^[39]

Die Reaktionsenthalpien der Zersetzungsreaktionen können der Literatur entnommen werden:



Es wird ersichtlich, dass Reaktion R-IV die geringste Energie benötigt. Betrachtet man jedoch die Aktivierungsbarrieren der nötigen Isomerisierungsreaktionen der Dissoziationspfade, so stellt man fest, dass R-I und R-IV eine ähnliche Aktivierungsbarriere aufweisen.^[44] Experimentelle Studien von *Shapero et al.* zeigten, dass ein Wasserstoffverlust den Hauptreaktionspfad innerhalb der Photodissoziation des Benzyl-Radikals bildet und lediglich ein Methylverlust als Nebenkanal beobachtet

werden kann.^[49] Für den Wasserstoffverlust zeigten *Song et al.*, dass Fulvenallen als Hauptdissoziationsprodukt der Fragmentation entsteht.^[48] In beiden Studien wurde jedoch lediglich die Photodissoziation nach Anregung der D-Bande untersucht. Studien zur Photodissoziation nach Anregung des tieferen D₃-Zustandes sind in der Literatur unbekannt. Daher sollen im Rahmen dieser Arbeit zunächst die Literaturdaten von *Shapero et al.* und *Song et al.* bei ca. 250 nm reproduziert und im Anschluss hierauf basierend die Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung des D₃-Niveaus bei ca. 305 nm untersucht werden.

5.2. Pyrolytische Generierung des Benzyl-Radikals

Die pyrolytische Generierung des Benzyl-Radikals unter Einsatz des Nitritvorläufers 2-Phenylethylnitrit ist literaturbekannt^[88] und wurde daher als Vorläufer für die Benzyl-Experimente ausgewählt. Aufgrund früherer Studien innerhalb des Arbeitskreises zum Benzyl-Radikal von *Florian Hirsch* und *Philipp Constantinidis*^[41] konnte das Vorläufermolekül 2-Phenylethylnitrit von diesen erhalten werden. Eine eigene Vorläufersynthese war demzufolge nicht erforderlich.

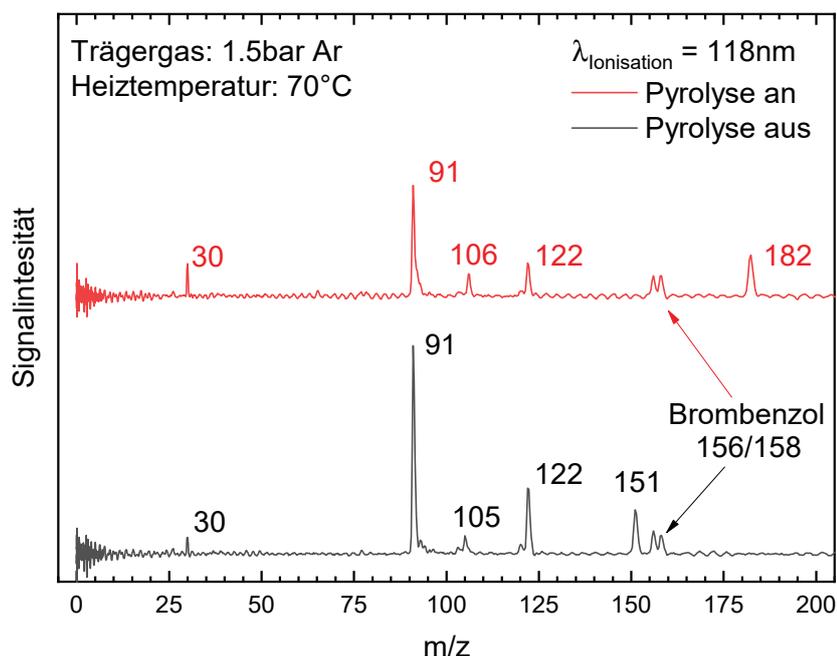


Abbildung 5.2.: Massenspektren von 2-Phenylethylnitrit bei aus- (schwarz) und angeschalteter (rot) Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-Phenylethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört.

TOF-MS mittels VUV-Ionisation bei 118 nm validierten die Eignung von 2-Phenylethylnitrit als Benzylvorläufer (siehe Abb. 5.2). Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks des Vorläufers wurde, wie bereits bei den Xylyl-Vorläufern, die T-Stück-Quelle für „schwerflüchtige“ Vorläufer verwendet und das Vorläufermolekül auf etwa 70 °C aufgeheizt. Als Hintergrunddruck wurde 1.5 bar Argon gewählt. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (schwarz) wird die typische Signalkaskade für Alkylnitrite (vgl. Bildung des *para*-Xylyl-Radikals in Abb. 4.3) beobachtet. Neben der Vorläufermasse ($m/z = 151$) werden kleine Massensignale bei $m/z = 121$ (Schulter an $m/z = 122$, Nitrit – NO) und 105 (Nitrit – NO₂) sowie 30 (NO) gefunden. Darüber hinaus wird ein

großes Signal bei $m/z = 91$ erhalten, welche der Masse des Benzyl-Radikals entspricht. Die Signale $m/z = 30, 91, 105$ & 121 entstammen hierbei der dissoziativen Photoionisation des Vorläufers. Des Weiteren wird ein Massensignal bei $m/z = 122$ gefunden, welches dem Alkohol-Edukt der Vorläufersynthese 2-Phenylethanol zugeordnet werden kann. $m/z = 156/158$ sind Brombenzol als Kalibrierstandard zuzuweisen.

Bei eingeschalteter Pyrolyse (rot) wird kein Vorläufersignal mehr bei $m/z = 151$ gefunden. 2-Phenylethanol ist jedoch weiterhin bei $m/z = 122$ zu beobachten. Das erwünschte Benzyl-Signal bei $m/z = 91$ ist sichtbar. Auch die Masse eines Benzyl-Dimers bei $m/z = 182$ tritt in Erscheinung. Eine neue Masse wird mit $m/z = 106$ gefunden, welche höchstwahrscheinlich Ethylbenzol zuzuordnen ist. Diese könnte durch einen NO_2 -Verlust mit anschließender Addition eines Wasserstoffatoms entstehen und stellt eine potentielle Störquelle für die VMI-Experimente dar. In der Literatur wird für die Photodissoziation des Ethylbenzols ein Methylverlust als dominanter Reaktionspfad beschrieben.^[352] Insofern sollte Ethylbenzol die VMI-Experimente nicht negativ beeinflussen.

5.3. Experimente zur Photodissoziation nach Anregung bei 250 nm

Nachdem das Benzyl-Radikal erfolgreich via Pyrolyse generiert werden konnte, wurde die literaturbekannte Photodissoziation des Benzyls nach Anregung der D-Bande bei 250 nm untersucht.

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Pulsenergie des Anregungslasers mittels TOF-MS untersucht (siehe Abb. 5.3, rot). Hierbei wird für geringe Anregungspulsenergien eine lineare Abhängigkeit gefunden. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (blau) wird ebenfalls ein (kleines) Wasserstoffsignal gefunden, welches in Analogie zu den Xylyl-Experimenten dem Nitritvorläufer zugerechnet werden kann. Dieses zeigt eine quadratische Abhängigkeit. Da der Vorläufer bei den gewählten Bedingungen (vgl. Abb. 5.2) vollständig zerstört wird, stellt dieses Vorläufersignal keine signifikante Störquelle für die Experimente zur Photodissoziation des Benzyls dar. Dennoch wurden in der Folge die Anregungspulsenergien mit 1 mJ/Puls „gering“ gewählt, um potentielle Vorläufersignale zusätzlich zu diskriminieren.

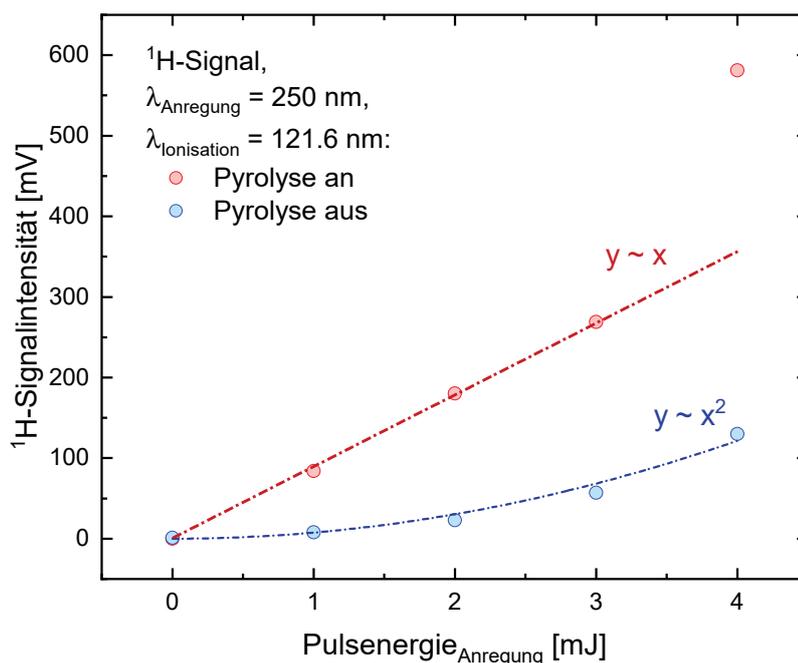


Abbildung 5.3.: Abhängigkeit zwischen ^1H -Fragmentsignal und Anregungspulsenergie bei ein- (rot) und ausgeschalteter (blau) Pyrolyse. ^1H -Fragmente mit Benzyl als Ursprung weisen eine lineare Abhängigkeit auf (rot), während für Fragmente, deren Ursprung der Nitritvorläufer ist, eine quadratische Abhängigkeit beobachtet wird (blau).

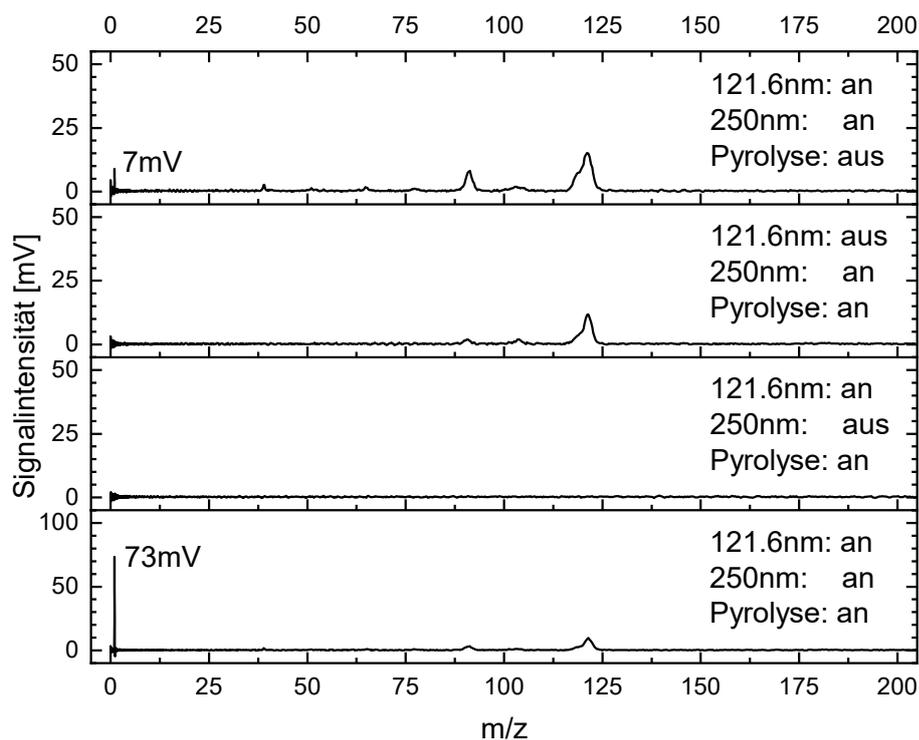


Abbildung 5.4.: TOF-MS der ^1H -Signalanteile der Experimente zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals. Bei eingeschalteter Pyrolyse können keine Einfarbensignale beobachtet werden. Das ^1H -Signal bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer) beträgt ca. 10 % des Gesamtsignals.

TOF-MS der ^1H -Signalanteile zeigten, dass bei eingeschalteter Pyrolyse keine Einfarbensignale gefunden werden. Durch Abschalten der Pyrolyse verringert sich das ^1H -Signal auf ca. $\frac{1}{10}$, sodass auch bei unvollständiger Vorläuferkonversion ein vernachlässigbar kleiner Einfluss des Vorläufers auf das ^1H -Gesamtsignal bei angeschalteter Pyrolyse zu vermuten ist. Die entsprechenden TOF-MS werden in Abbildung 5.4 gezeigt.

Ein Laserdelayscan (vgl. Abb. 5.5) zeigte einen steilen Signalanstieg innerhalb von 10 – 20 ns, wobei das Maximum nach ca. 50 ns erreicht wird. Es konnte eine Ratenkonstante $k_H \approx 7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Diese stimmt exzellent mit der von *Song et al.* bestimmten Ratenkonstante von $5 - 10 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ überein.^[48]

Abbildung 5.6 zeigt die mittels VMI bestimmte Translationsenergie- sowie Winkelverteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des Benzyl-Radikals bei 250 nm. Die Translationsenergieverteilung (Abb. 5.6 oben) zeigt einen Nullabfall bei ca. 1.5 eV, welcher in Übereinstimmung mit einer Photodissoziation des Benzyls unter Bildung von Fulvenallen + H ($E_{T,\text{max}} = 1.47 \text{ eV}$) steht. Mit Hilfe des

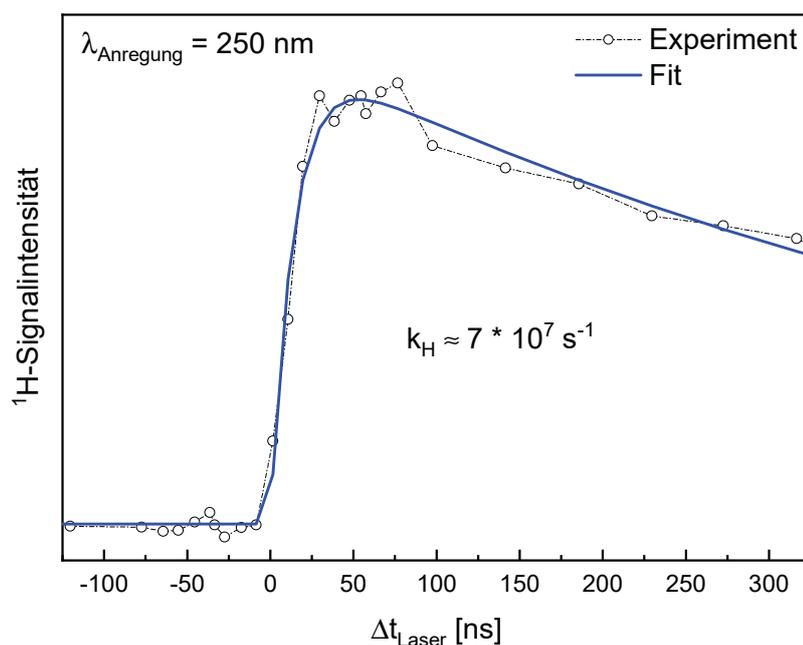


Abbildung 5.5.: Laserdelayscan zur Ermittlung der Ratenkonstante der Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm

2-Parameter-Fits $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ ($a = 1.07$, $b = 3.93$) konnte $\langle E_T \rangle = 0.43$ eV bestimmt werden. Dies entspricht $\langle f_T \rangle = 29.5\%$ und steht in exzellenter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von *Song et al.* ($\langle f_T \rangle = 0.29$).^[48] Der von *Shapero et al.* ermittelte Erwartungswert ($\langle f_T \rangle = 0.2$) weicht hingegen leicht ab.^[49] Es ist jedoch zu betonen, dass der $\langle f_T \rangle$ -Wert von *Shapero et al.* mit Hilfe von Photofragment-Translationsspektroskopie erhalten wurde, welche für Fragmentationen von Wasserstofffragmenten nur eine beschränkte Genauigkeit aufweist (vgl. Kap. 2.2.4). Dementsprechend kann auch hier durchaus von einer Übereinstimmung gesprochen werden. Die Winkelverteilung (Abb. 5.6 unten) des erhaltenen Images ist mit $\beta = 0.02$ nahezu isotrop und steht in Einklang mit der entsprechenden Literatur.^[48,49] Fragmente mit hoher Translationsenergie weisen eine leichte Anisotropie auf, sodass für $E_T > 1$ eV $\beta = -0.15$ erhalten wird (siehe Winkelverteilung in Anhang B.2). Auch an dieser Stelle ist diese Anisotropie wahrscheinlich auf Zweiphotonenabsorptionen zurückzuführen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Literaturdaten zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals reproduziert werden konnten, sodass auf Basis dieser die Untersuchung einer möglichen Photodissoziation nach Anregung des D_3 -Niveaus des Benzyl-Radikals bei ca. 305 nm ermöglicht wird.

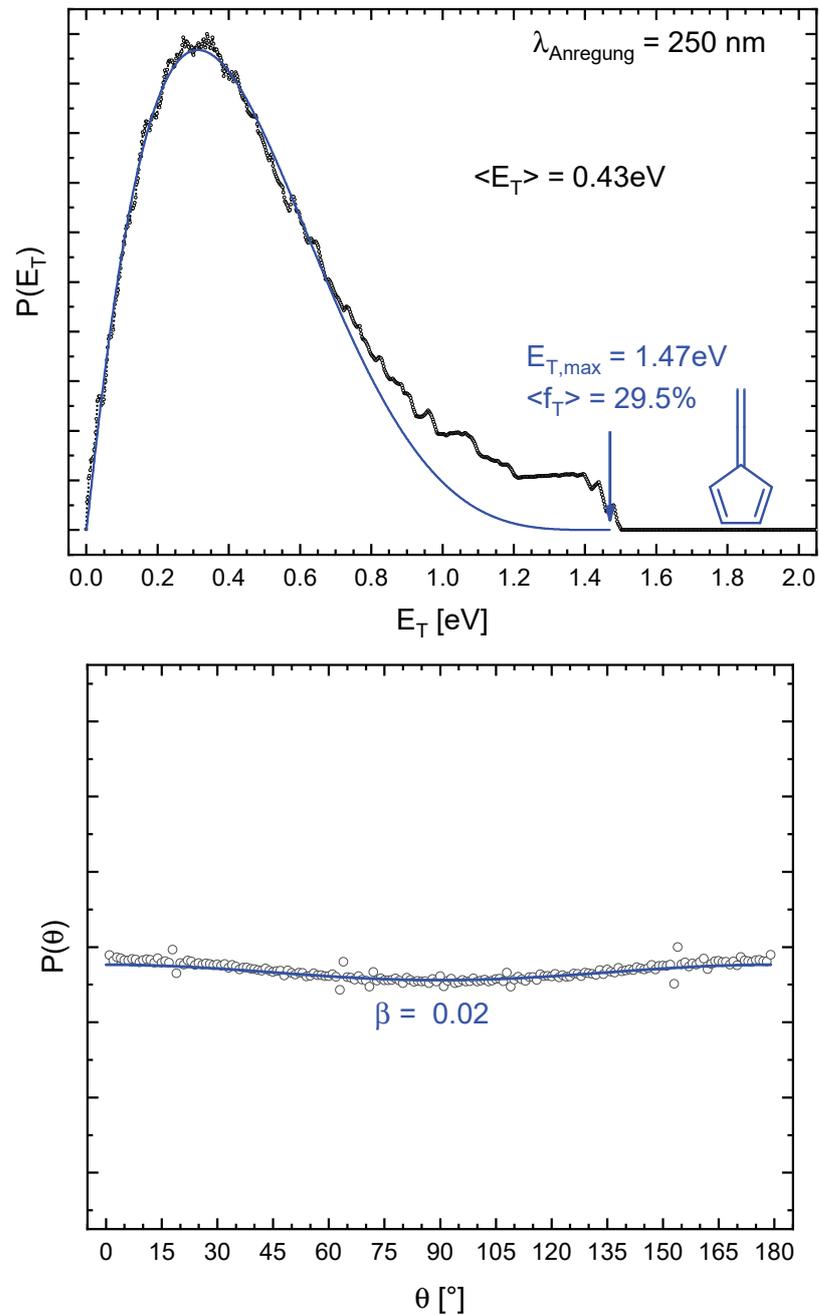


Abbildung 5.6.: **oben:** Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit 2-Parameter-Fit $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ ($a = 1.07$, $b = 3.93$) für Fulvenallen als Dissoziationsprodukt ($E_{T,\text{max}} = 1.47 \text{ eV}$). Es werden $\langle E_T \rangle = 0.43 \text{ eV}$ beziehungsweise $\langle f_T \rangle = 29.5\%$ als Erwartungswerte erhalten.

unten: Winkelverteilung der ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstofffunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)

5.4. Experimente zur Photodissoziation nach Anregung des D_3 -Niveaus bei 305 nm

5.4.1. Massenspektrometrische Vorexperimente

REMPI- und 1H -Photofragmentspektroskopie

Das D_3 -Niveau des Benzyl-Radikals wurde bereits von *Margraf et al.* mittels REMPI-Spektroskopie untersucht.^[88] Auf Basis dieser Literaturdaten wurden die experimentellen Bedingungen optimiert. Bei den bisherigen Expansionsbedingungen (1.5 bar Argon) wurde eine deutliche Verbreiterung der Absorptionsbande im Vergleich zum REMPI-Spektrum von *Margraf et al.* festgestellt. Durch Erhöhung des Argon-Hintergrunddrucks auf 3.0 bar sowie einer leichten Reduktion der „Pyrolyseleistung“ konnte eine deutlich verbesserte Kühlung der Benzyl-Radikale realisiert werden. Das erhaltene [1+1]-REMPI-Spektrum wird in Abbildung 5.7 dargestellt. REMPI-Spektren bei „wärmeren“ Expansionsbedingungen können Anhang B.1 entnommen werden.

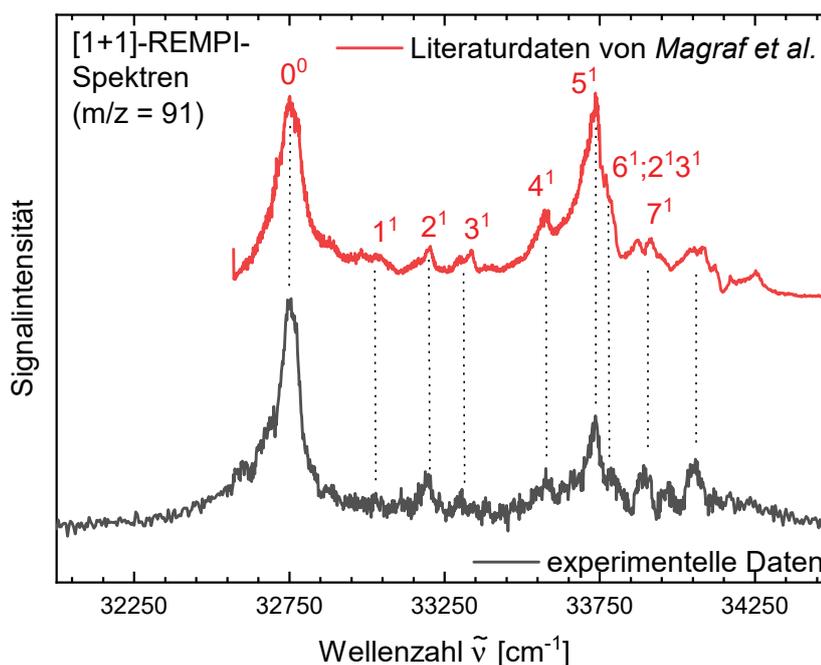


Abbildung 5.7.: REMPI-Spektrum des D_3 -Niveaus des Benzyl-Radikals (schwarz) und Vergleich mit den Literaturdaten von *Margraf et al.* (rot).^[88] Sowohl die Lage des Ursprungs als auch der Schwingungsbanden können in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Die Intensitäten der einzelnen Signalbanden variieren jedoch. Der Ursprung der Absorption $D_0 \rightarrow D_3$ wurde bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm, 4.06 eV) ermittelt. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte nach *Margraf et al.*^[88,353]

Das Literaturspektrum von *Margraf et al.* wird reproduziert.^[88] Die Lage des Ursprungs sowie die einzelnen Schwingungsbanden entsprechen einander, während die Intensitäten der einzelnen Absorptionsbanden voneinander abweichen. Die Zurodnung erfolgte nach *Margraf et al.*^[88,353] Der Ursprung der Absorptionsbande wurde bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm , 4.06 eV) ermittelt.

Da die Schwingungsbanden lediglich geringe Intensitäten aufweisen, wurde nachfolgend ausschließlich der Ursprung des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs näher untersucht. Mittels ^1H -Photofragmentspektroskopie konnte validiert werden, dass entstehende Wasserstofffragmente aus einer Anregung des D_3 -Niveaus resultieren. Das entsprechende ^1H -Photofragmentspektrum (blau) wird in Abbildung 5.8 im Vergleich zum $[1+1]$ -REMPI-Spektrum (schwarz) gezeigt. Beide Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, sodass die detektierten Wasserstofffragmente einer Photodissoziation des Benzyl-Radikals zugerechnet werden können.

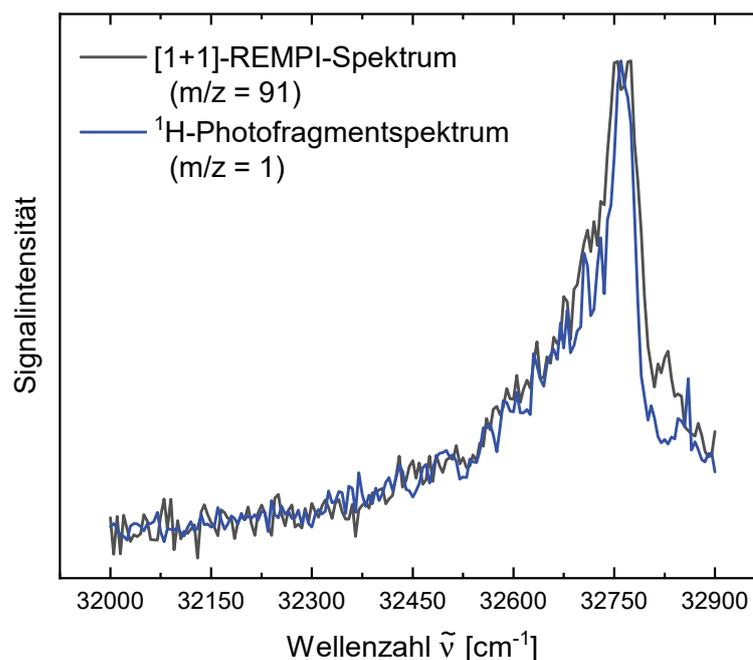


Abbildung 5.8.: ^1H -Photofragmentspektrum zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus (blau). Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem ermittelten $[1+1]$ -REMPI-Spektrum (schwarz). Insofern entstammen die beobachteten Wasserstofffragmente aus einer Photodissoziation des Benzyl-Radikals.

Evaluation der Expansionsbedingungen, 1H -Signalanteile und Abhängigkeit zwischen 1H -Signal und Anregungspulsenergie

Eine Evaluation der Expansionsbedingungen zeigte, dass der Vorläufer nur noch in geringem Maße zerstört wird. Hierzu wurden Massenspektren mittels VUV-Ionisation bei 118 nm (vgl. Abb. 5.9) bei an- und ausgeschalteter Pyrolyse miteinander verglichen. Insofern musste getestet werden, ob das Vorläufermolekül und auch die „Alkohol-Verunreinigung“ im Bereich der Absorptionsbande des Benzyls ebenso absorbieren können. Zu diesem Zweck wurden TOF-MS mittels REMPI bei 32760 cm^{-1} (vgl. Abb. 5.10) mit an- und ausgeschalteter Pyrolyse betrachtet. Hierbei ist bei ausgeschalteter Pyrolyse kein Massensignal zu erkennen, während bei angeschalteter Pyrolyse ein Signal bei $m/z = 91$ gefunden werden kann, welches dem Benzyl-Radikal zuzuordnen ist. Folglich stellen weder Nitritvorläufer noch die „Alkohol-Verunreinigung“ dessen eine signifikante Störquelle innerhalb der Experimente dar, auch wenn diese analog zu den Xylyl-Experimente als potentielle Quellen für kleine Wasserstofffragmentsignale aus Multiphotonenprozessen in Frage kommen.

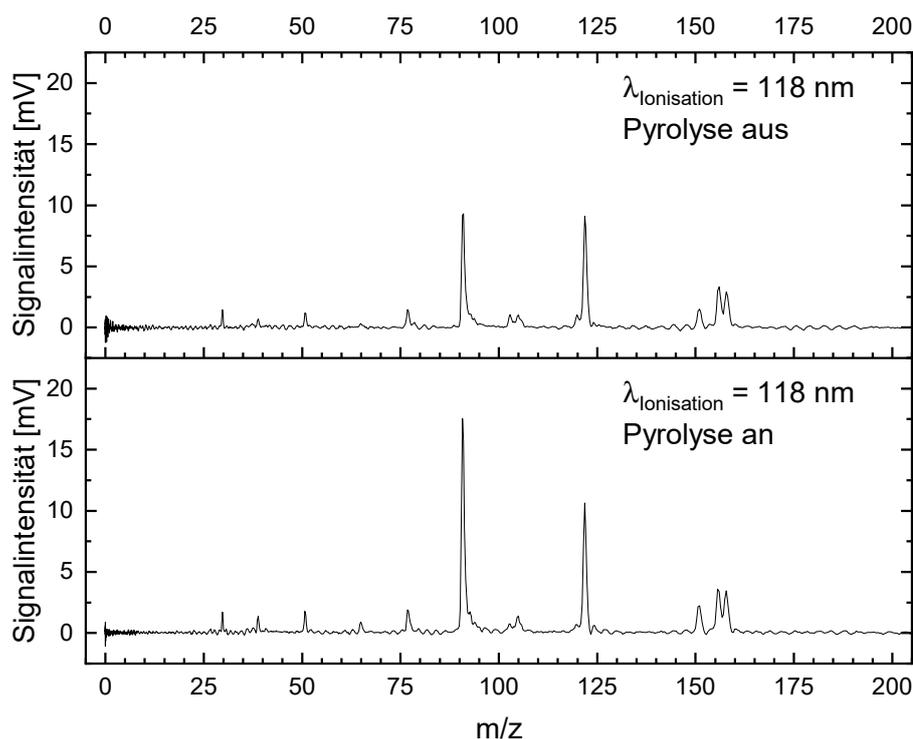


Abbildung 5.9.: TOF-MS mit VUV-Ionisation bei 118 nm der geänderten Expansionsbedingungen. Es wird ersichtlich, dass ein Einschalten der Pyrolyse nur noch zu einer geringen Vorläuferkonversion führt.

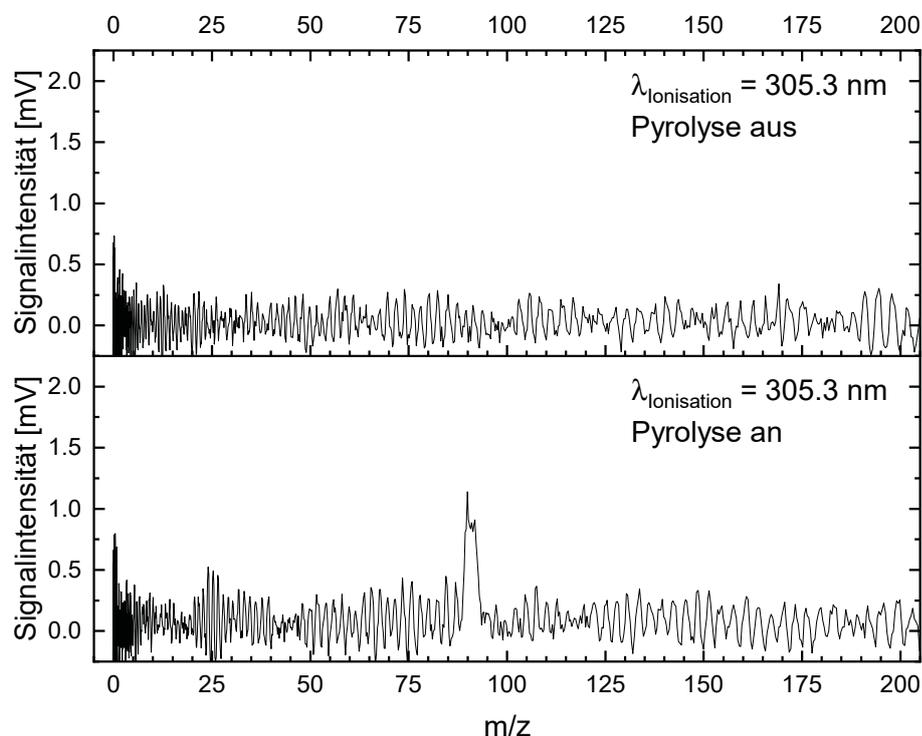


Abbildung 5.10.: TOF-MS mit REMPI bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm) der geänderten Expansionsbedingungen. Es wird ersichtlich, dass beim Einschalten der Pyrolyse in geringem Maße Benzyl entsteht. Vorläufer und „Alkohol-Verunreinigung“ indes zeigen bei ausgeschalteter Pyrolyse keine Massensignale.

Abbildung 5.11 zeigt TOF-MS zur Charakterisierung der ^1H -Signalanteile. Die Pulsenergie des Anregungslasers betrug 0.5 mJ/Puls . Zunächst wird ersichtlich, dass das Signal/Hintergrund-Verhältnis bei eingeschalteter Pyrolyse in etwa 6:1 beträgt. Bei dem Hintergrundsignal handelt es sich um ein Einfarbensignal des Ionisationslasers. Der Ursprung dieses Einfarbensignals lässt sich durch die Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse ermitteln. Diese zeigen eine gleiche Signalgröße. Durch die VUV-Ionisations-Massenspektren ist bekannt, dass der Vorläufer durch die Pyrolyse nur in geringem Maße zerstört wird. Insofern kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Einfarbensignal des Ionisationslasers um ein Signal handelt, welches dem Vorläufermolekül zuzuordnen ist. Ein Teil des Einfarbenhintergrundsignals bei angeschalteter Pyrolyse kann darüber hinaus pyrolytisch generierten Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

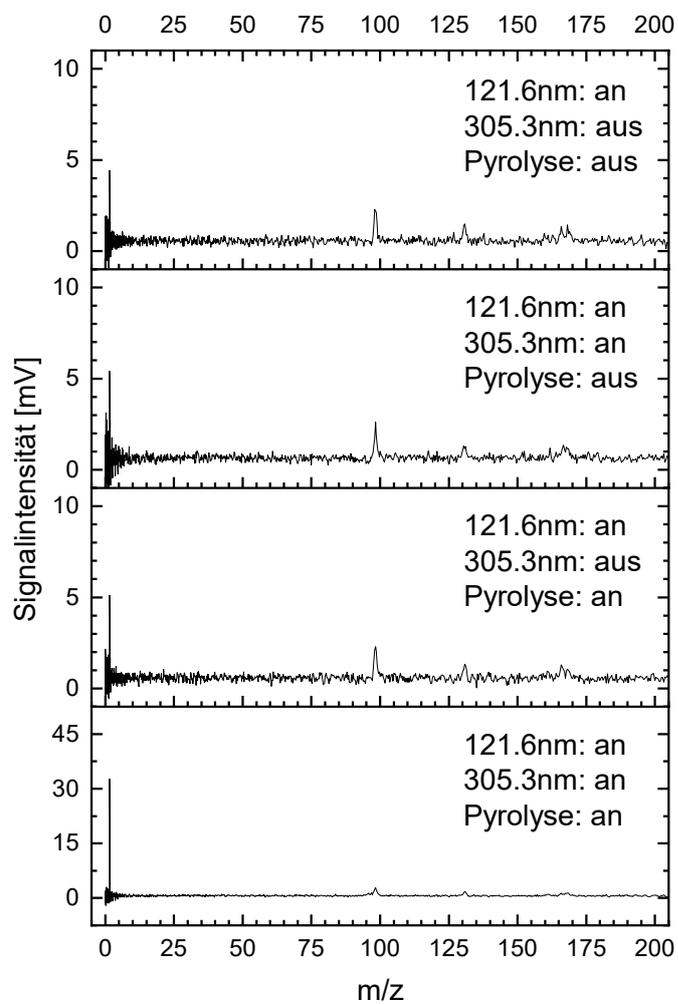


Abbildung 5.11.: TOF-MS zur Charakterisierung der 1H -Signalanteile. Es wird ersichtlich, dass durch den Ionisationslaser ein Einfarbenhintergrundsignal entsteht, welches dem Vorläufermolekül zugeordnet werden kann. Das Signal/Hintergrund-Verhältnis beträgt ca. 6:1.

Abbildung 5.12 veranschaulicht die Abhängigkeit der Signalintensität der Wasserstofffragmente von der Pulsenergie des Anregungslasers. Eine gesicherte Interpretation dieser Daten erscheint jedoch sehr schwierig. Zunächst kann keine deutliche Abweichung von einem linearen Verhalten zu beispielsweise einer quadratischen Abhängigkeit verifiziert werden. Darüber hinaus erscheint auch eine lineare Regression nicht vollends passend, da die Messpunkte bei geringer Pulsenergie systematisch oberhalb dieser Regressionsgeraden beobachtet werden, während jene bei höherer Pulsenergie unterhalb dieser zu finden sind. Möglicherweise liegt an diesem Punkt eine Art Sättigungseffekt vor, da nur wenige Benzyl-Radikale innerhalb der Pyrolyse generiert werden (vgl. Abb. 5.9 & 5.10).

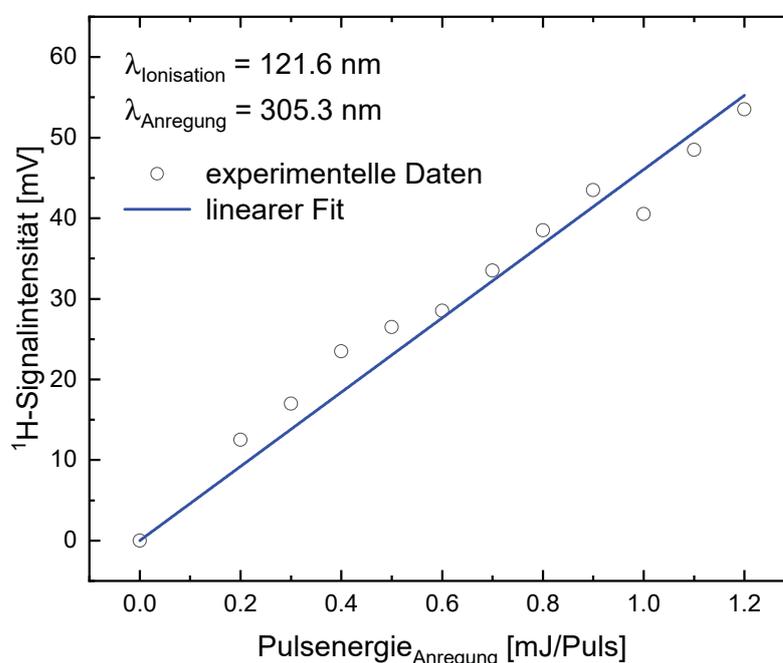


Abbildung 5.12.: Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Eine gesicherte Interpretation der Abhängigkeit ist nicht möglich.

5.4.2. Dissoziationsratenkonstante und Velocity-Map-Imaging

Mit Hilfe eines Laserdelayscans (siehe Abb. 5.13) konnte die Dissoziationsratenkonstante der Wasserstofffragmentation bestimmt werden. Hierbei zeigt die Verteilung einen steilen Anstieg innerhalb einer Zeit, welche in etwa der zeitlichen Auflösung des Lasers entspricht. Die Ratenkonstante kann daher nicht bestimmt und lediglich mit $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden. Da bereits im Rahmen von Photodissoziationsexperimenten bei 250 nm durch *Song et al.* gezeigt wurde, dass eine Beschreibung der Dissoziation mittels RRKM die experimentellen Raten nicht wiedergeben kann, wird an dieser Stelle auf eine Betrachtung mittels RRKM-Theorie verzichtet. Sonderbar erscheint abermals, dass die

ermittelte Dissoziationsratenkonstante oberhalb jener bei 250 nm liegt. Im Regelfall wird bei einer „langsamen“ Grundzustandsdissoziation, welche bereits in den Experimenten zur Photodissoziation bei 250 nm verifiziert wurde, erwartet, dass mit einer Abnahme der Anregungsenergie auch eine Abnahme der Reaktionsrate einhergeht. Eine valide Interpretation könnte möglicherweise nach Betrachtung der Photodissoziation mittels VMI erfolgen.

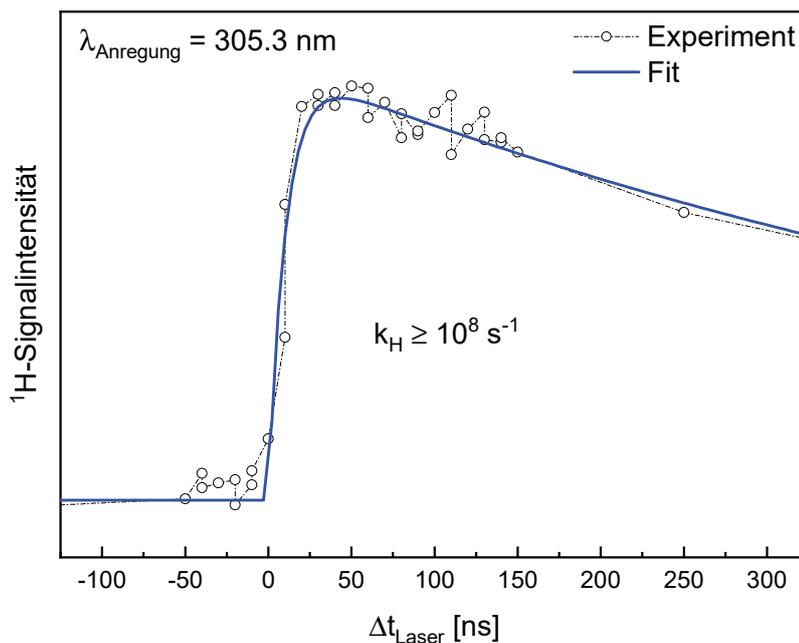


Abbildung 5.13.: Laserdelayscan zur Bestimmung der Dissoziationsratenkonstante der beobachteten Wasserstofffragmentation des Benzyls durch Anregung mit $\lambda = 305.3 \text{ nm}$. Die ermittelte Ratenkonstante liegt mit $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ oberhalb der zeitlichen Auslösung des verwendeten Setups und kann daher nicht genauer bestimmt werden.

Mit Hilfe des Velocity-Map-Imagings wurde ein Image mit einer isotropen Winkelverteilung ($\beta = -0.02$, siehe Abb. 5.14 innen) erhalten. Abbildung 5.14 zeigt die Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente dieses Images. Als Anregungspulsenergie wurde 0.5 mJ/Puls verwendet. Die ermittelte Verteilung zeigt einen Nullabfall, welcher nicht mit einer Einphotonendissoziation zur Bildung des Fulvenallens in Einklang zu bringen ist. Dieser erfolgt erst zwischen $1.50 - 1.75 \text{ eV}$, während $E_{T,max}(\text{Fulvenallen}) = 0.47 \text{ eV}$ deutlich geringer ist. Da Fulvenallen das thermodynamisch stabilste C_7H_6 -Isomer darstellt, kann die Translationsenergieverteilung auch nicht durch ein anderes denkbare Photodissoziationsprodukt einer Einphotonenanregung erklärt werden.

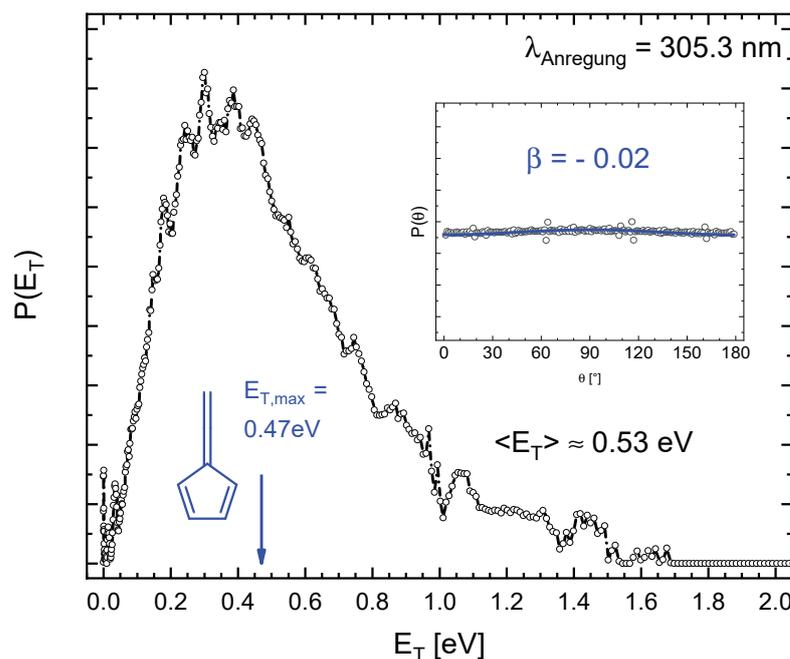


Abbildung 5.14.: Translationsenergie- und Winkelverteilung (innen) der ^1H -Fragmente der Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung bei 305.3 nm. Mit $\beta = -0.02$ wird eine isotrope Verteilung beobachtet. Die Translationsenergieverteilung schließt eine Einphotonendissoziation des Benzyls zu Fulvenallen aus, da der Nullabfall erst bei deutlich größeren E_T -Werten als $E_{T,max}$ (Fulvenallen) = 0.47 eV zu finden ist. Selbst der ermittelte Erwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.53$ eV übersteigt diesen bereits.

Als logische Konsequenz wurden daher zunächst Images bei unterschiedlichen Anregungspulsenergien miteinander verglichen (vgl. Abb. 5.15). Hierbei zeigte sich, dass alle Images unabhängig von der Pulsenergie nahezu die selbe ^1H -Translationsenergieverteilung zeigen. Insofern haben alle beobachteten Wasserstofffragmente wahrscheinlich ihren Ursprung im selbigen Dissoziationsprozess.

Da bei den gewählten Bedingungen lediglich eine sehr geringe Konzentration der Benzyl-Radikale im Molekularstrahl vorlag, wurde durch Änderung der Expansionsbedingungen geprüft, ob bei höherer Benzylkonzentration eine Veränderung der Translationsenergieverteilung zu beobachten ist. In diesem Zusammenhang wurde der Trägergasdruck des Argons auf 1.5 bar reduziert bzw. Argon durch Helium als Trägergas ersetzt (siehe Abb. 5.16). Eine signifikante Änderung der Fragmentverteilung konnte jedoch nicht beobachtet werden. An dieser Stelle lassen sich zunächst zwei Thesen zum Ursprung der Wasserstofffragmente formulieren:

1. Es handelt sich um eine Photodissoziation des Benzyls nach Anregung mit zwei Photonen.
2. Die ^1H -Fragmente entstammen einer DPI des Benzyl oder Tropylium Kations.

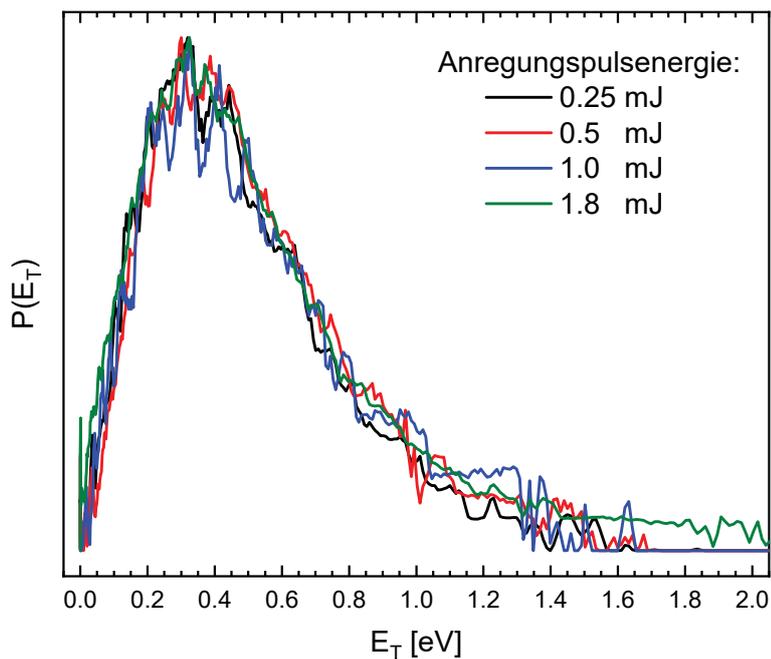


Abbildung 5.15.: Translationsenergieverteilungen der 1H -Fragemente bei unterschiedlichen Anregungspulsenergien. Weder eine Erhöhung noch eine Senkung der Anregungspulsenergie führt zu einer signifikanten Veränderung.

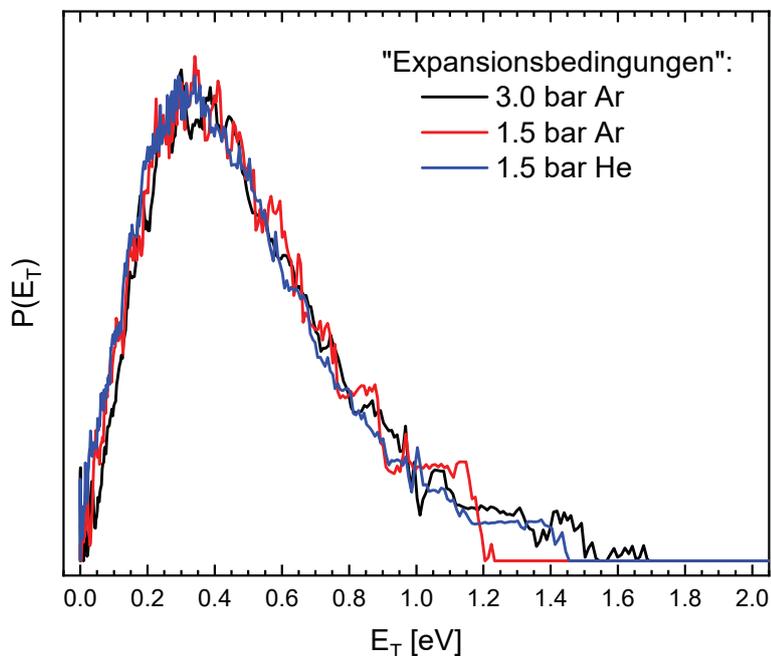


Abbildung 5.16.: Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen. Weder eine Senkung des Argon-Trägergasdruckes noch ein Wechsel des Trägergases zu Helium führt zu einer signifikanten Veränderung.

Zur Evaluation dieser Thesen muss eine ausführliche Betrachtung der energetischen Lagen möglicher Reaktionskanäle erfolgen. Die Darstellung möglicher Fragmentationspfade in Abbildung 5.17 wurde auf die wichtigsten Strukturen begrenzt. Energien, welche mit einem * markiert sind, entstammen der Literatur.^[39,44,48,49,350,351] Die restlichen Strukturen wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) optimiert und die relativen energetischen Lagen mittels G4-Theorie bestimmt. Die verwendeten Grundzustandsstrukturen finden sich in Anhang B.3.

Die ermittelten Ionisierungsenergien stehen mit literaturbekannten Werten des Benzyl^[354] und Tropyll Radikals^[355] sowie des Fulvenallens^[356] in guter Übereinstimmung. Die Dissoziation von C₇H₇⁺-Kationen ist darüber hinaus in der Literatur beschrieben.^[357] *McCrery et al.* fanden für die Dissoziation eines Gemisches aus Tropyll und Benzyl Kationen ausschließlich einen C₂H₂-Verlust. *Fischer et al.* beobachteten zudem für die dissoziative Photoionisation des Tropyll Radikals experimentell die Fragmentation in C₅H₅⁺ unter C₂H₂-Verlust.^[355]

Es wird ersichtlich, dass die Energie einer Zweiphotonenabsorption (ca. 8.1 eV) die Ionisierungsenergie des Benzyl-Radikals (ca. 7.3 eV) deutlich übersteigt. Eine Photodissoziation in einem neutralen Benzyl-Radikal kann demnach nur erklärt werden, wenn es sich bei dem Zustand, in welchen das Benzyl-Radikal durch eine Zweiphotonenabsorption gelangt, um einen „*superexcited state*“ handelt. Als „*superexcited state*“ wird ein Zustand bezeichnet, welcher energetisch oberhalb des Ionisationspotentials liegt, jedoch nicht zwangsweise zur Autoionisation führen muss, sondern ebenso (teilweise) zur Dissoziation des Moleküls führen kann.^[358,359]

Bei der Untersuchung einer potentiellen ¹H-Fragmentbildung mittels DPI spricht die Tatsache, dass in der Literatur lediglich Acetylen-Verluste via DPI bzw. Dissoziation im Kation beobachtet wurden,^[355,357] gegen einen DPI-Ursprung der ¹H-Fragmente. Betrachtet man dennoch mögliche DPI-Fragmentationspfade, so stellt man fest, dass diese lediglich durch Absorption von drei Photonen (ca. 12.2 eV) erreicht werden können. Selbst durch die Energie von drei Photonen kann die gemessene Fragmenttranslationsenergieverteilung jedoch nicht erklärt werden, wodurch für einen solchen DPI-Fragmentationspfad sogar vier Photonen nötig wären. Da in den Experimenten lediglich geringe beziehungsweise moderate Anregungspulsenergien verwendet werden und vor allem keine Fokussierung des Anregungslasers vorlag, können Prozesse mit einer hohen Photonenanzahl mit sehr großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Insbesondere die Abhängigkeit zwischen Anregungspulsenergie und ¹H-Signal spricht gegen diese Multiphotonenprozesse, da in einem solchen Fall eine deutliche Abweichung von einem linearen Zusammenhang zu erwarten wäre. Auch im Falle eines Zweiphotonenprozesses ist eine Abweichung von einem linearen Verhalten zu erwarten. In diesem Fall könnte ein scheinbar linearer Zusammenhang jedoch möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Absorptionswahrscheinlichkeit eines zweiten Photons aufgrund hoher Oszillatorenstärken so groß ist, dass eine Art pseudo-linearer Zusammenhang

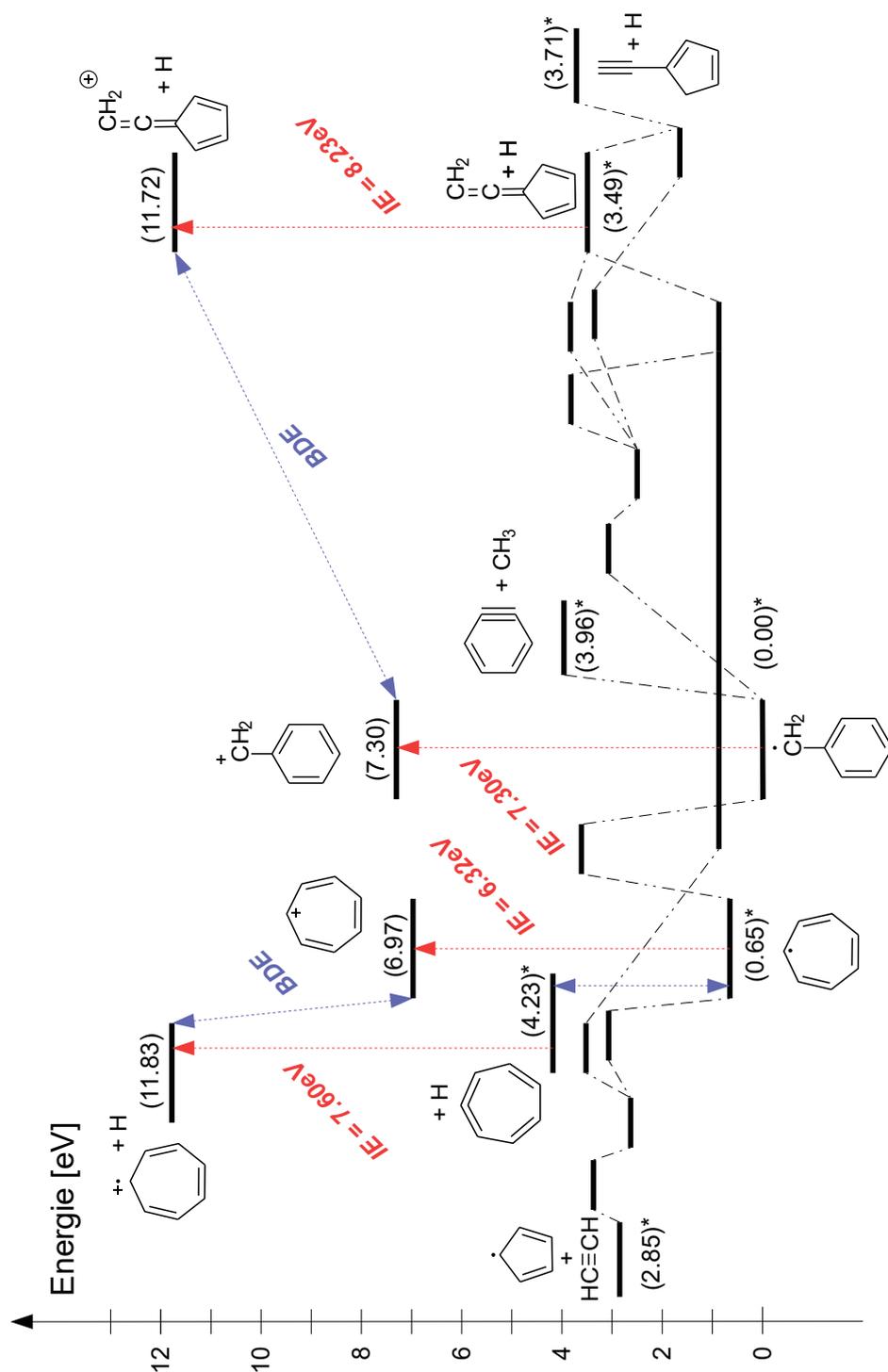


Abbildung 5.17.: Mögliche Fragmentationspfade ausgehend von Benzyl. Die relativen Energien der einzelnen Zustände finden sich in Klammern an den entsprechenden Molekülstrukturen. Mit * markierte Energien entstammen der Literatur. Die restlichen Energiewerte wurden mit Hilfe von G4-Theorie bestimmt.

erhalten wird. Dies wäre vergleichbar mit einer Reaktion pseudo-erster Ordnung im Bereich der Reaktionskinetik. Bimolekularen Reaktionen zeigen in der Regel eine Kinetik zweiter Ordnung. Aufgrund eines Konzentrationsüberschusses eines Reaktanden wird jedoch beobachtet, dass die Rate der Reaktion lediglich von der Konzentration des zweiten Reaktanden abhängt und somit ein Zusammenhang erster Ordnung vorliegt.^[360]

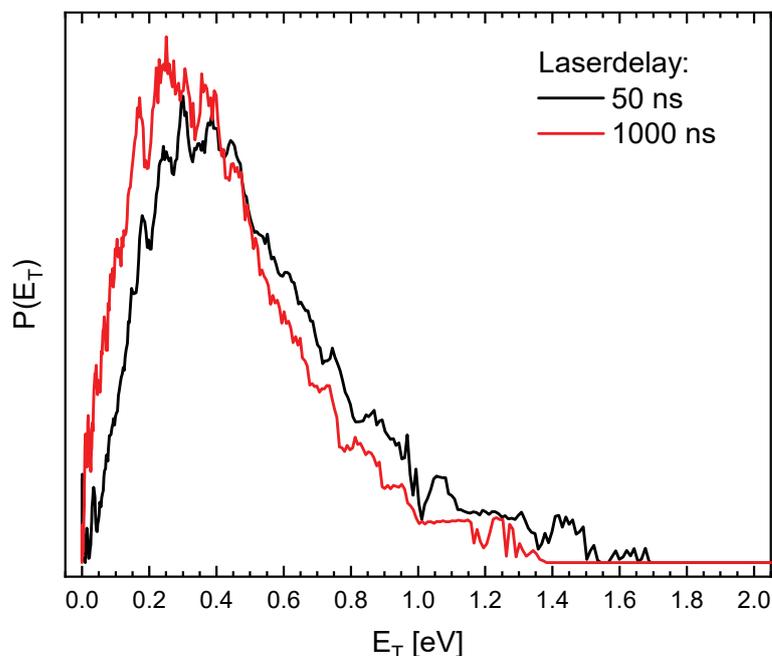


Abbildung 5.18.: Vergleich der E_T -Verteilungen der 1H -Fragmente von Images bei niedrigen (50 ns, schwarz) und hohen Delayzeiten (1000 ns, rot). Eine Diskriminierung der Wasserstofffragmente mit hoher kinetischer Energie gegenüber jenen mit niedrigen ist deutlich zu erkennen, jedoch können keine Hinweise auf einen zweiten, langsameren Dissoziationskanal gefunden werden, welcher einer „Einphotonendissoziation“ zugeordnet werden kann.

Eine mögliche Ursache für die ausschließliche Beobachtung von Zweiphotonenabsorptionen könnte durch eine langsame Dissoziationsratenkonstante für einen Einphotonenprozess gegeben sein. Bisherige Images wurden bei einer Zeitdifferenz von ca. 50 ns zwischen Anregungs- und Ionisationslaser gemessen. Es könnte demnach möglich sein, dass Einphotonensignale erst bei höheren Delayzeiten eine signifikante und messbare Größe erreichen. Dementsprechend wurde durch Erhöhung der Delayzeit auf ca. 1000 ns versucht, die Wasserstofffragmente der „schnelleren“ „Zweiphotondensoziation“ gegenüber jenen einer möglichen „Einphotonendissoziation“ zu diskriminieren. Das entsprechende Image (vgl. Abb. 5.18) zeigt eine leichte Verschiebung zu geringen Translationsenergien. Diese Verschiebung resultiert höchstwahrscheinlich

aus der Diskriminierung der schnellsten Wasserstofffragmente gegenüber langsameren. Man betrachte zunächst Wasserstofffragmente, die innerhalb der Photodissoziation lediglich eine zusätzliche Translationskomponente in x-Richtung (Laserachse) erhalten. Die Ionenoptik weist einen Innendurchmesser von 20 mm auf. Dementsprechend kann ein Fragment, welches innerhalb von 1000 ns 10 mm in x-Richtung zurücklegt, nicht mehr durch die Ionenoptik zum Detektor beschleunigt werden. Insofern werden ¹H-Fragmente mit einer Translationsgeschwindigkeit $v_x > 10000$ m/s (ca. 0.5 eV) diskriminiert. Da Fragmente jedoch auch Translationsvektoren in y- und z-Richtung aufweisen können, ist diese Diskriminierung nicht vollständig. In beide Richtungen tritt jedoch der Effekt auf, dass sich Wasserstoffatome innerhalb der Delayzeit zwischen Anregungs- und Ionisationslaser aus der Ionisationsregion hinaus bewegen, wodurch auch diese nicht mehr detektiert werden können. Folglich ist keine vollständige Abbildung der Newtonsphären mehr möglich und „verzerrte“ Images werden erhalten. Eine korrekte quantitative Beschreibung, inwiefern Wasserstoffatome einer bestimmten Translationsenergie diskriminiert werden, scheint an dieser Stelle nicht möglich. Das erhaltene Image sowie dessen Fragmenttranslationsenergieverteilung scheint jedoch die Diskriminierung schnellerer Fragmente gegenüber langsameren passend zu beschreiben. Ferner wird kein eindeutiger Hinweis für einen zweiten Dissoziationsprozess gefunden, welcher einer „Einphotonendissoziation“ zuzuordnen wäre. Mögliche Gründe hierfür wären, dass es eine „Einphotonendissoziation“ entweder überhaupt nicht auftritt oder aber, dass diese so langsam verläuft, dass eine Verzögerung von 1 μ s nicht ausreichend groß ist, um einen signifikanten Effekt sehen zu können.

5.5. Zusammenfassung und Diskussion

Das Benzyl-Radikal konnte pyrolytisch aus dem Nitrit-Vorläufer 2-Phenylethylnitrit generiert werden. In einer ersten Studie zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung der D-Bande bei 250 nm konnten literaturbekannte Daten^[48,49] in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Nachfolgend wurde versucht, auch die Photodissoziation des Benzyls nach Anregung des D₃-Niveaus bei ca. 305 nm zu untersuchen.

Die Lage dieses Niveaus ist ebenfalls literaturbekannt und konnte durch REMPI-Spektroskopie in Übereinstimmung mit den Daten von *Margraf et al.* bei 32760 cm⁻¹ (305.3 nm, 4.06 eV) gefunden werden.^[88] ¹H-Photofragmentspektroskopie zeigte, dass nach Anregung dieses Zustandes eine Fragmentation eines Wasserstoffatoms beobachtet werden kann. Die Dissoziationsratenkonstante hierzu wurde zu $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Studien mittels Velocity-Map-Imaging zeigten eine isotrope Winkelverteilung der entstehenden Wasserstofffragmente. Im Rahmen der Dissoziationsstudien bei 250 nm wurde eine Photodissoziation unter Bildung von Fulvenallen beobachtet. Die Translationsenergieverteilung der ¹H-Fragmente bei 305.3 nm zeigt jedoch Fragmente mit deutlich höherer kinetischer Energie als jene, die für ¹H-Fragmente aus der Dissoziation Benzyl → Fulvenallen + H maximal erreicht werden kann. Die maximale Überschussenergie bei der Bildung des Fulvenallens beträgt bei 305.3 nm $E_{T,max}^{305.3nm}(\text{Fulvenallen}) = 0.47 \text{ eV}$. Der Nullabfall der Verteilung konnte jedoch erst bei $E_T \gtrsim 1.5 \text{ eV}$ beobachtet werden. Da Fulvenallen das thermodynamisch stabilste C₇H₆-Isomer darstellt, kann folglich kein anderes Dissoziationsprodukt eines Wasserstoffverlustes diese Fragmenttranslationsenergien erklären.

An dieser Stelle wurde folgende Arbeitshypothese formuliert: Es muss sich entweder um ¹H-Fragmente mit einem Ursprung aus einer Dissoziativen Photoionisation oder um Fragmente, welche durch eine Zweiphotonenabsorption entstehen, handeln. Hierzu wurden mögliche DPI-Reaktionspfade für einen Wasserstoffverlust mit Hilfe von G4-Theorie theoretisch betrachtet. Diese Pfade wären prinzipiell durch eine Absorption von drei Photonen zugänglich. Zur Erklärung der beobachteten Fragmenttranslationsverteilungen wären jedoch sogar vier Photonen erforderlich. Prozesse mit einer so großen Photonenanzahl sind bei den verwendeten Spezifikationen des Anregungslaser (geringe – moderate Pulsenergien, keine Fokussierung) jedoch als im höchsten Maße unwahrscheinlich einzustufen. Vor allem zeigte die gemessene Abhängigkeit zwischen ¹H-Signal und Anregungspulsenergie keine deutliche Abweichung von einem linearen Verhalten, welche für einen Multiphotonenprozess zu erwarten ist. Zusätzlich wurde in der Literatur beschrieben, dass C₇H₇⁺-Spezies einen Acetylen- und keinen Wasserstoffverlust zeigen.^[355,357] Die These, dass es sich um ¹H-Fragmente aus einer Dissoziativen Photoionisation handeln könnte, wurde demnach verworfen.

Bei der Betrachtung möglicher Zweiphotonenabsorptionen wurde ersichtlich, dass die Energie zweier Photonen bereits die Ionisierungsenergie des Benzyls überschreitet. Demnach müsste diese Zweiphotonenabsorption zum Übergang in ein hoch-angeregtes Niveau des neutralen Benzyls oberhalb des Ionisationspotentials erfolgen. Ein solcher Zustand wird als „*superexcited state*“ bezeichnet. In der Literatur ist bekannt, dass diese nicht zwangsläufig durch Autoionisation zu einem Kation führen müssen, sondern auch zur Dissoziation in neutrale Fragmente führen kann.^[358,359] Die Vermutung, dass Zweiphotonenabsorptionen den Ursprung der beobachteten Wasserstofffragmente darstellen könnten, ist die einzige These, welche nicht vollständig ausgeschlossen werden kann und wird daher als wahrscheinlich korrekt angenommen. Da jedoch kein eindeutiger Beweis erbracht werden konnte, bleiben Restzweifel an dieser Interpretation bestehen.

Die Frage, warum keine Fragmente aus einer Photodissoziation mit einer Einphotonenanregung beobachtet werden konnten, stellt die logische Konsequenz der bisherigen Betrachtungen dar. Die literaturbekannten Reaktionspfade zur Dissoziation des Benzyls sind bei der verwendeten Anregungswellenlänge energetisch zugänglich.^[39,44,48,49,350,351] Folglich muss diese Dissoziation, da thermodynamisch zugänglich, „kinetisch ungünstig“ sein. Es lässt sich vermuten, dass die Dissoziation nach Anregung mit einem Photon sehr langsam ist und dadurch auf der verwendeten Zeitskala des Experimentes nicht beobachtet werden kann. Ein Versuch in diesem Zusammenhang die Delayzeit zwischen Anregung und Ionisation zu erhöhen (von 50 auf 1000 ns) zeigte keinen Hinweis auf entstehende „Einphotonensignale“.

Zusammenfassend ist zu vermuten, dass die Dissoziation des Benzyls nach Anregung mit einem Photon in den D_3 -Zustand entweder gar nicht oder nur sehr langsam abläuft. Weitere Experimente sind an dieser Stelle nicht zielführend. Möglicherweise ist auch so zu erklären, warum in der Literatur zwar Studien zur Photodissoziation des Benzyls nach Anregung der D-Bande um 250 nm,^[48,49] jedoch nicht nach Anregung des D_3 -Niveaus gefunden werden können.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation widmete sich der Aufklärung der Photodissoziationsdynamik der drei Xylyl-Radikale *ortho*-, *meta*- und *para*-Xylyl sowie des Benzyl-Radikals mit Hilfe des *Velocity-Map-Imagings*. Diese reaktiven Intermediate sind insbesondere im Bereich der Verbrennungschemie von hoher Relevanz, da sie die primären Zerfallsprodukte der Xylole und des Toluols darstellen, welche als Antiklopfmittel in Ottokraftstoffen Verwendung finden.^[34,35] Dementsprechend ist eine Betrachtung des weiteren Zerfalls dieser resonanz-stabilisierten Radikale, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Rußbildung, von entscheidender Bedeutung.^[37,42,45,46]

Für alle drei Xylyl-Radikale konnte eine selektive pyrolytische Generierung aus den entsprechenden 2-(Methylphenyl)ethylnitriten realisiert werden. Die isomerspezifische Identifikation erfolgte mit Hilfe von REMPI-Spektroskopie der jeweiligen $D_0 \rightarrow D_3$ -Übergänge. Nachfolgend wurde die Photodissoziation aller drei Xylyl-Isomere nach Anregung des D_3 -Zustandes bei ca. 310 nm und nach Anregung der D-Bande bei 250 nm untersucht. Das „einfachste“ Experiment stellte in diesem Zusammenhang die Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals dar. Es konnte die von *Hemberger et al.* in thermischen Zerfallsexperimenten beobachtete Reaktion $p\text{-Xylyl} \rightarrow p\text{-Xylylen} + \text{H}$ verifiziert werden.^[46] Die VMI-Experimente lieferten die Kennwerte $\langle f_T \rangle_{309.6 \text{ nm}} = 33\%$ und $\langle f_T \rangle_{250 \text{ nm}} = 19\%$ unter Erhalt isotroper Images für beide Anregungswellenlängen. Die dazugehörigen Dissoziationsratenkonstanten wurden zu $k_H^{309.6 \text{ nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_H^{250 \text{ nm}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Es ist verblüffend, dass die Photodissoziation scheinbar bei der höheren Anregungswellenlänge von 309.6 nm (und somit bei geringerer Anregungsenergie) schneller verläuft als bei 250 nm. Darüber hinaus ist es nicht möglich, die beobachteten Raten mittels des statistischen Modells der RRKM-Theorie zu beschreiben. Des Weiteren konnten auch die Translationsenergieverteilungen nicht mit dem „Quack-Fit“ für statistische Dissoziationen angefitet werden. Bei der Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals liegt eine Dissoziation nach Rückkehr in den rovibronisch hochangeregten elektronischen Grundzustand infolge der Photoanregung vor. Hierbei thermalisiert die innere Energie im elektronischen Grundzustand vor der Dissoziation scheinbar nur teilweise, sodass keine vollständige statistische Verteilung dieser innerhalb des *para*-Xylyls gegeben ist. Da dies eine Grundvoraussetzung der gängigen statistischen Modelle darstellt, ist es nicht verwunderlich, dass keine quantitative Reproduktion der experimentellen Ergebnisse durch Anwendung dieser Modelle ermöglicht wird.

Bei entsprechenden Experimenten zum *ortho*-Isomer konnten diese statistischen Modelle ebenfalls nicht zur quantitativen Beschreibung der Dissoziation verwendet werden. Abermals wurde mit $k_H^{311.1\text{nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_H^{250\text{nm}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ eine schnellere Dissoziation bei geringerer Anregungsenergie festgestellt. Dies erscheint demnach charakteristisch für die Xylyl-Radikale. Innerhalb der VMI-Experimente wurden isotrope Verteilungen erhalten, deren Fragmenttranslationsenergieverteilung nach Anregung des D₃-Niveaus bei 311.1 nm jedoch nicht durch die von *Hemberger et al.* beschriebene Hauptreaktion *o*-Xylyl → *o*-Xylylen + H erklärt werden konnte.^[46] Eine Fragmentation nach *o*-Xylyl → Benzocyclobuten + H konnte auf diesem Weg als Hauptdissoziationspfad identifiziert werden. Innerhalb der Studien von *Hemberger et al.* ist eine Reaktion zu Benzocyclobuten bei Anregung mit 311.1 nm energetisch nicht zugänglich.^[46] Mittels quantenchemischer Rechnung konnte jedoch ein bislang unbekannter, energetisch zugänglicher Reaktionspfad zur Bildung von Benzocyclobuten unter simultaner Ringschlussreaktion und Wasserstofffragmentation identifiziert und charakterisiert werden. Die Kennwerte der Photodissoziationsreaktion des *ortho*-Xylyls konnten hierdurch zu $\langle f_T \rangle_{311.1\text{nm}} = 30\%$ und $\langle f_T \rangle_{250\text{nm}} = 16\%$ bestimmt werden. Wie bereits im Fall des *para*-Isomers liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Dissoziation aus dem rovibronisch hoch-angeregten elektronischen Grundzustand handelt, welcher nicht vollständig vor der Fragmentation thermalisiert.

Im Rahmen der Experimente zum letzten der drei Xylyl-Isomere, dem *meta*-Xylyl-Radikal, konnte mit VMI eine Fragmentation nach *m*-Xylyl → *m*-Xylylen + H als Hauptdissoziationspfad ausgeschlossen werden. Innerhalb der Experimente nach Anregung des D₃-Niveaus um 310 nm konnten mit *para*-Xylylen und Benzocyclobuten zwei Reaktionsprodukte festgestellt werden, welche die erhaltene Translationsenergieverteilung erklären könnten, wobei die entsprechende maximale Überschussenergie einer Fragmentation zu *para*-Xylylen den Nullabfall der Verteilung geringfügig besser widerspiegelt. Die mittlere Fragmenttranslationsenergie liegt mit $\langle f_T \rangle_{\text{p-Xylylen}} = 29\%$ respektive $\langle f_T \rangle_{\text{Bcb}} = 25\%$ leicht unterhalb der entsprechenden Kennwerte der *para*- beziehungsweise *ortho*-Xylyl Experimente. Durch die nötige, der Dissoziation vorausgehende Isomerisierung scheint ein höherer Thermalisierungsgrad der Schwingungs- und Rotationsenergie innerhalb des elektronischen Grundzustands erreicht zu werden, aus welchem die geringen $\langle f_T \rangle$ -Werte resultieren könnten. Der Effekt verminderter $\langle f_T \rangle$ -Werte wurde in den Experimenten bei 250 nm nicht gefunden ($\langle f_T \rangle_{\text{p-Xylylen}} = 19\%$ respektive $\langle f_T \rangle_{\text{Bcb}} = 17\%$). Vergleicht man an dieser Stelle die $\langle E_T \rangle$ - anstelle der $\langle f_T \rangle$ -Werte ($\langle E_T \rangle_{\text{para}} = 0.41 \text{ eV}$, $\langle E_T \rangle_{\text{ortho}} = 0.38 \text{ eV}$, $\langle E_T \rangle_{\text{meta}} = 0.41 \text{ eV}$), stellt man fest, dass $\langle E_T \rangle_{\text{meta}} = \langle E_T \rangle_{\text{para}}$ gilt und somit ein weiteres Indiz dafür gefunden wurde, dass eine Umlagerung zu *para*-Xylyl mit anschließender Fragmentation zu *para*-Xylylen möglicherweise gegenüber jener zum *ortho*-Isomer mit nachfolgender Bcb-Bildung bevorzugt ist. Dies würde darüber hinaus im Einklang mit den Studien von *Hemberger et al.* stehen, in welchen beim thermischen

Zerfall des *meta*-Xylyls *para*-Xylylen als alleiniges Fragmentationsprodukt gefunden wurde.^[45] Eine Betrachtung der Umlagerung mittels RRKM wies jedoch keinen bevorzugten Isomerisierungspfad aus. Schlussendlich lässt sich aufgrund der ermittelten Ratenkonstanten ($k_H^{310\text{nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_H^{250\text{nm}} \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) sowie den $\langle f_T \rangle$ -Werten vermuten, dass die Isomerisierung langsamer als die Dissoziation bei 310 nm verläuft, jedoch zumindest auf einer ähnlichen Zeitskala wie die entsprechende Dissoziation nach Anregung bei 250 nm. Eine zweifelsfreie Interpretation der *meta*-Xylyl Experimente gestaltet sich jedoch als schwierig.

Innerhalb der Studien zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals konnten literaturbekannte Daten zur Fragmentation nach Anregung um 250 nm in guter Übereinstimmung reproduziert werden.^[48,49] Die experimentellen Daten zur Untersuchung der Photodissoziation nach Anregung des D₃-Niveaus konnten jedoch nicht eindeutig interpretiert werden. Die literaturbekannte Lage des D₃-Niveaus bei 305.3 nm konnte mittels REMPI-Spektroskopie reproduziert werden^[88] und anschließende ¹H-Photofragmentspektren zeigten, dass eine Anregung des D₃-Niveaus zur Bildung von Wasserstofffragmenten führt. Die beobachteten ¹H-Fragmente zeigten jedoch eine deutlich zu hohe Überschussenergie für eine Einphotonenabsorption, sodass diese Mehrphotonenabsorptionen zugeordnet werden müssen. Es lässt sich vermuten, dass die Wasserstofffragmente aus einer Anregung eines „*superexcited states*“ oberhalb des Ionisationspotentials, wahrscheinlich durch Zweiphotonenabsorption, stammen. Dieser „*superexcited state*“ zeigt scheinbar keine (vollständige) Autoionisation und führt nachfolgend zumindest teilweise zur Fragmentation des Benzyl-Radikals. In der Folge liegt die Vermutung nahe, dass die Energien eines einzelnen 305 nm-Photons nicht zur Initiierung einer Photodissoziation des Benzyl-Radikals ausreichend ist oder aber, dass diese Photodissoziation zu langsam ist, um sie in einem VMI-Experiment zu beobachten. Potential für weitere Experimente zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung des D₃-Niveaus wird an dieser Stelle nicht gesehen.

7. Summary

The photodissociation dynamics of the xylyl radicals *ortho*-, *meta*- and *para*-xylyl and the benzyl radical have been studied within this thesis using velocity-map-imaging spectroscopy. The reactive intermediates are the primary fragmentation products in the combustion of xylenes as well as toluene, which are used as fuel additives due to their anti-knock properties. Therefore, these radicals play a key role in combustion chemistry.^[34,35] Accordingly, studies of further reactions of these resonance-stabilized radicals are crucial, especially for the formation of soot.^[37,42,45,46]

All xylyl isomers were produced selectively via pyrolysis of the corresponding 2-(methylphenyl)ethyl nitrite precursors and identified using REMPI spectroscopy of the $D_0 \rightarrow D_3$ transition. Afterwards, the dissociation of all three xylyl isomers has been studied after excitation into the D_3 level around 310 nm and the D band at 250 nm, respectively. The photodissociation of the *para*-xylyl radical was the "easiest" experiment. In agreement with thermal decomposition studies of *Hemberger et al.* p -xylyl \rightarrow p -xylylene + H was verified as the fragmentation reaction.^[46] VMI experiments yielding isotropic images showed that after excitation at 309.6 nm roughly 33 % of the excess energy is released into translational energy of the dissociation fragments, while at 250 nm the value decreases to approximately 19 %. Values of $k_H^{309.6\text{nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ and $k_H^{250\text{nm}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ were measured for the dissociation. The fact that the rate constant of the photodissociation is higher at 309.6 nm than at 250 nm is puzzling. RRKM theory is not suitable to describe the dissociation rate constants. Furthermore, the translational energy distribution could not be fitted using the "quack fit" for statistical dissociations. The fragmentation of the *para*-xylyl radical occurs in the electronic ground state. After photoexcitation *para*-xylyl deactivates non-radiatively into a rotational and vibrational highly excited state of the electronic ground state. Due to incomplete thermalization of the electronic ground state prior to dissociation, there is no complete statistical distribution of the internal energy of the xylyl radical. Therefore, an important basic requirement of common statistical models is absent, so that these models are not able to describe the *para*-xylyl photodissociation quantitatively.

Analogous to the *para* isomer, statistical models cannot describe the *ortho*-xylyl data quantitatively either. Once again the dissociation rate constant after excitation into the D_3 level at 311.1 nm was determined to be larger compared to the dissociation rate constant at 250 nm ($k_H^{311.1\text{nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_H^{250\text{nm}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) indicating that this effect is systematic for xylyl isomers. VMI experiments show isotropic angular distributions.

The corresponding translational energy distributions of the hydrogen atom fragment at 311.1 nm cannot be explained by the reaction channel *o*-xylyl \rightarrow *o*-xylylene + H, which was proposed by *Hemberger et al.* to be the main step in the decomposition pathway.^[46] In contrast, a fragmentation to benzocyclobutene (*o*-xylyl \rightarrow benzocyclobutene + H) matches the E_T distribution much better. According to *Hemberger et al.*, this pathway should not be accessible at the energy of a 311.1 nm photon.^[46] Theoretical studies resulted in an identification of a new, yet unknown fragmentation pathway yielding benzocyclobutene via a direct pathway from *ortho*-xylyl by simultaneous ring closure and C-H bond fission, which was computed to be energetically accessible. With this new pathway $\langle f_T \rangle_{311.1 \text{ nm}} = 30 \%$ and $\langle f_T \rangle_{250 \text{ nm}} = 16 \%$ were determined. Analogous to the *para* isomer, *ortho*-xylyl also shows a photodissociation after relaxation to the electronic ground state. Furthermore, the assumption of a not fully thermalized electronic ground state holds as well.

Meta-xylyl VMI experiments showed that *m*-xylyl \rightarrow *m*-xylylene + H can be ruled out as the dominant fragmentation path. Experiments around 310 nm led to the identification of two suitable fragmentation products, *para*-xylylene and benzocyclobutene, which can explain the measured translational energy distribution of the hydrogen atom fragments. In this case, *para*-xylylene represents the ET distribution slightly better, because the maximum excess energy of a fragmentation yielding *para*-xylylene is reproduced by the drop-off of the distribution almost exactly. Slightly less energy is released into the translation of the dissociation fragments compared to *para*-xylyl and *ortho*-xylyl experiments with $\langle f_T \rangle_{\text{p-xylylene}} = 29 \%$ and $\langle f_T \rangle_{\text{bcb}} = 25 \%$, respectively. This suggests that in the *meta*-xylyl experiments internal distribution is more thermalized in the electronic ground state due to previous isomerisation prior to dissociation, which could lead to lower translational energies of the dissociation fragments. In contrast, this effect was not found ($\langle f_T \rangle_{\text{p-xylylene}} = 19 \%$, $\langle f_T \rangle_{\text{bcb}} = 17 \%$) within the 250 nm experiments. The comparison of $\langle E_T \rangle$ instead of $\langle f_T \rangle$ values ($\langle E_T \rangle_{\text{para}} = 0.41 \text{ eV}$, $\langle E_T \rangle_{\text{ortho}} = 0.38 \text{ eV}$, $\langle E_T \rangle_{\text{meta}} = 0.41 \text{ eV}$) shows $\langle E_T \rangle_{\text{meta}} = \langle E_T \rangle_{\text{para}}$ indicating that isomerisation to *para*-xylyl and therefore fragmentation to *para*-xylylene is preferred over isomerisation to *ortho*-xylyl and subsequent fragmentation to benzocyclobutene. This observation matches thermal decomposition experiments by *Hemberger et al.* showing *para*-xylylene as the only decomposition product of *meta*-xylyl.^[45] RRKM studies do not show a preference of isomerisation to either *para*- or *ortho*-xylyl. The determined dissociation rate constants ($k_H^{310 \text{ nm}} \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_H^{250 \text{ nm}} \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) as well as the $\langle f_t \rangle$ values within the VMI experiments suggest that the isomerisation of the *meta*-xylyl radical is slower than the fragmentation afterwards at 310 nm, but occurs at least on the time scale of the fragmentation at 250 nm. All in all, a reliable interpretation of the *meta*-xylyl data remains somewhat tentative.

Within the benzyl radical studies, literature data of the photodissociation at 250 nm were well reproduced.^[48,49] In contrast, experimental data of the investigation of the

photodissociation initiated by excitation into the D_3 level at 305.3 nm could not be interpreted unambiguously. Despite the reproduction of the REMPI spectrum of the D_3 level known by literature^[88] and action spectra showing hydrogen fragments as a result of excitation at 305.3 nm, the translational energy distribution indicates that these hydrogen atoms originate from multi-photon processes instead of a single-photon excitation. Thus, these hydrogen fragments most likely originate from an excitation of a superexcited state above the ionization potential with two photons. It can be presumed that this superexcited state does not show complete autoionization and therefore leads at least partly to a fragmentation of the benzyl radical. Accordingly, the energy of a single photon seems to be too low to initiate a photodissociation or the dissociation could be too slow for an investigation via VMI. At this point, no further potential for additional and profitable photodissociation experiments is seen.

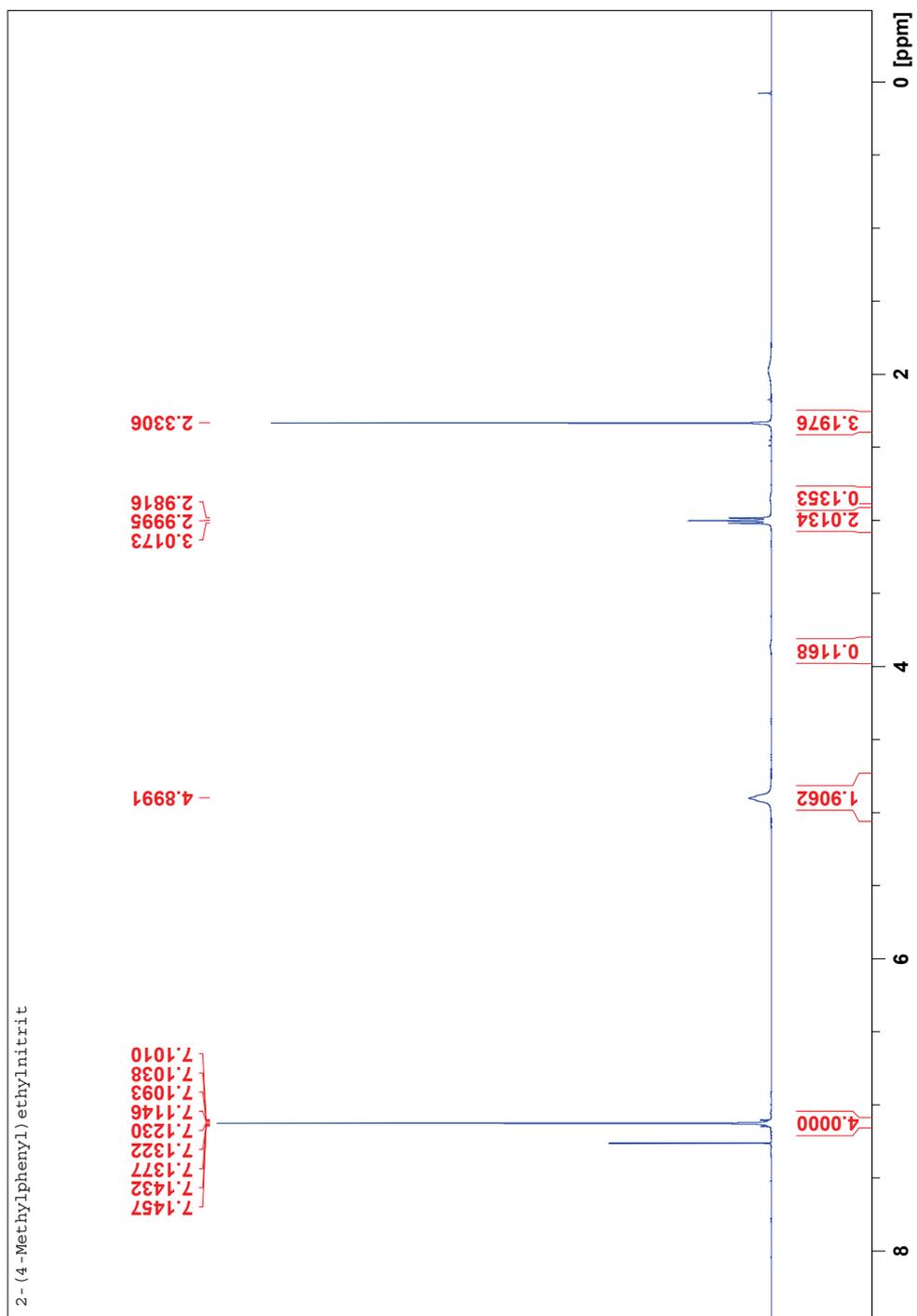
Anhang

A. Xylyl-Radikale

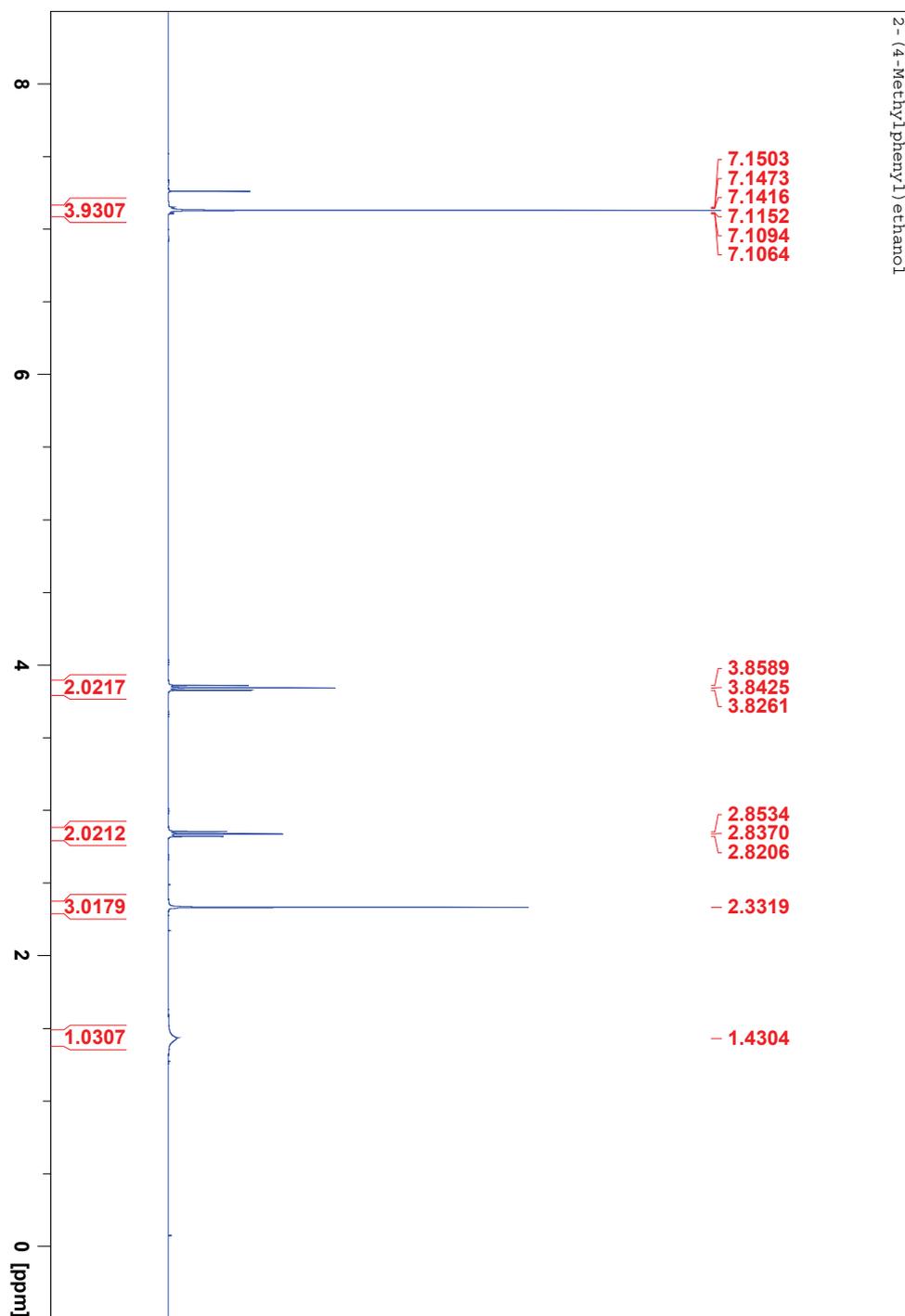
A.1. *para*-Xylyl-Radikal

A.1.1. NMR-Spektren

2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit



2-(4-Methylphenyl)ethanol



A.1.2. Bandenkonturfits

Die Abbildungen A.1 & A.2 zeigen Bandkonturfits des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs für Trägergasdrücke von 1.5 und 2.0 bar Argon. Für 1.5 bar Ar sind simulierte Bandkonturen für Rotationstemperaturen von 150, 200 und 300 K gezeigt. Bei 2.0 bar Argon handelt es sich um Bandkonturen bei 60, 80 und 100 K. Die verwendeten Rotationskonstanten ($A = 5.408$ GHz, $B = 1.508$ GHz und $C = 1.188$ GHz) wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) ermittelt. Es zeigt sich, dass eine Erhöhung des Hinterdruckdrucks zu einer signifikant besseren Kühlung der Rotationsfreiheitsgrade führt.

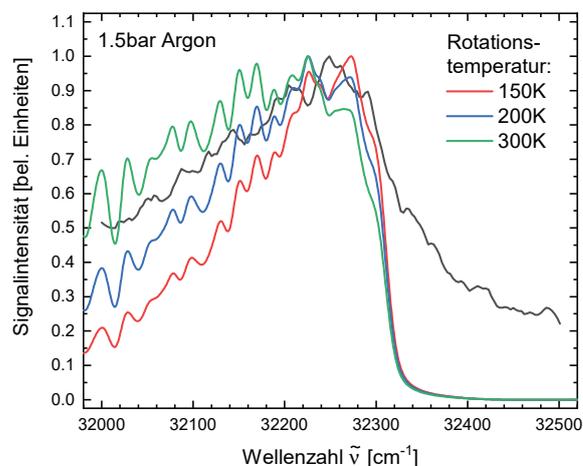


Abbildung A.1.: Bandenkonturfits für Rotationstemperaturen von 150, 200 und 300 K des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs zur Ermittlung der Rotationstemperatur des para-Xylyl bei 1.5 bar Argon Trägergasdruck.

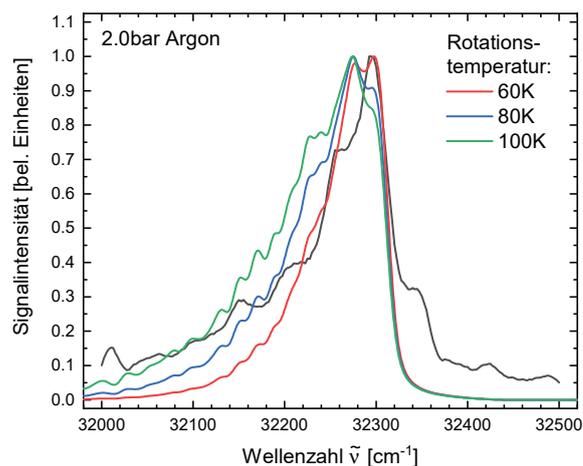


Abbildung A.2.: Bandenkonturfits für Rotationstemperaturen von 60, 80 und 100 K des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs zur Ermittlung der Rotationstemperatur des para-Xylyl bei 2.0 bar Argon Trägergasdruck.

A.1.3. VMI-Experimente bei 250 nm

Abbildung A.3 zeigt den versuchten „*Quack*-Fit“ für die Translationsenergieverteilung der Wasserstofffragmente nach Anregung der Photodissoziation bei 250 nm. Es wird ersichtlich, dass der „*Quack*-Fit“ nicht zur Beschreibung der Verteilung anwendbar ist.

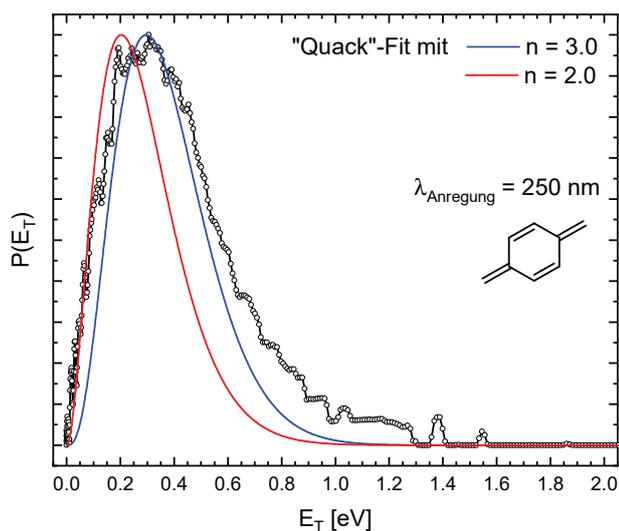
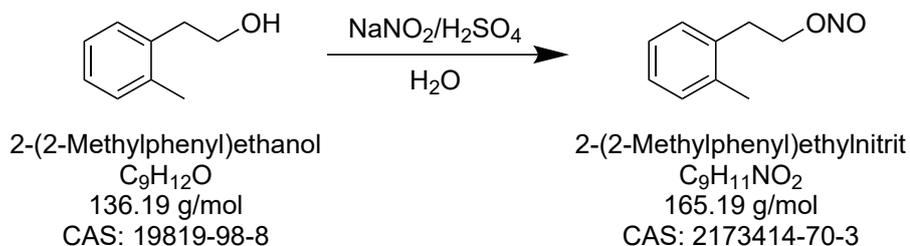


Abbildung A.3.: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente der Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit 250 nm und Versuch eines Fits mittels „*Quack*-Gleichung“. Gezeigt werden die Fitparameter $n = 2.0$ und 3.0 . Eine sinnvolle Widerspiegelung der Energieverteilung durch die „*Quack*-Gleichung“ ist nicht möglich.

A.2. *ortho*-Xylyl-Radikal

A.2.1. Synthesevorschrift und NMR-Spektren



Zu einer Lösung aus 6.85 g Natriumnitrit NaNO_2 (99.3 mmol; 1.5 Eq.) und 9.00 g 2-(2-Methylphenyl)ethanol (66.1 mmol; 1.0 Eq.) in 15 ml Wasser wurden über einen Zeitraum von 30 min unter Rühren in einem Eisbad 15.0 ml 30 %-ige Schwefelsäure H_2SO_4 hinzugetropt. Nach weiteren 30 min Rühren im Eisbad wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Bildung nitroser Gase festgestellt werden. Im Anschluss wurden 25 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung vorsichtig zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde nachfolgend mit 3 x 25 ml DCM extrahiert und die kombinierten organischen Phasen mit je 50 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und NaCl -Lösung gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des DCM bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer wurde das erhaltene Rohprodukt bei vermindertem Druck destilliert ($p = 4.0$ mbar, $\text{Sdp.} = 63$ °C). Auf diesem Wege wurden 9.38 g 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit (Ausbeute: ca. 85 %) als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Mittels $^1\text{H-NMR}$ wurde ein Restgehalt von ca. 5–10 % des Edukts 2-(2-Methylphenyl)ethanol bestimmt, welcher destillativ nicht abgetrennet werden konnte.

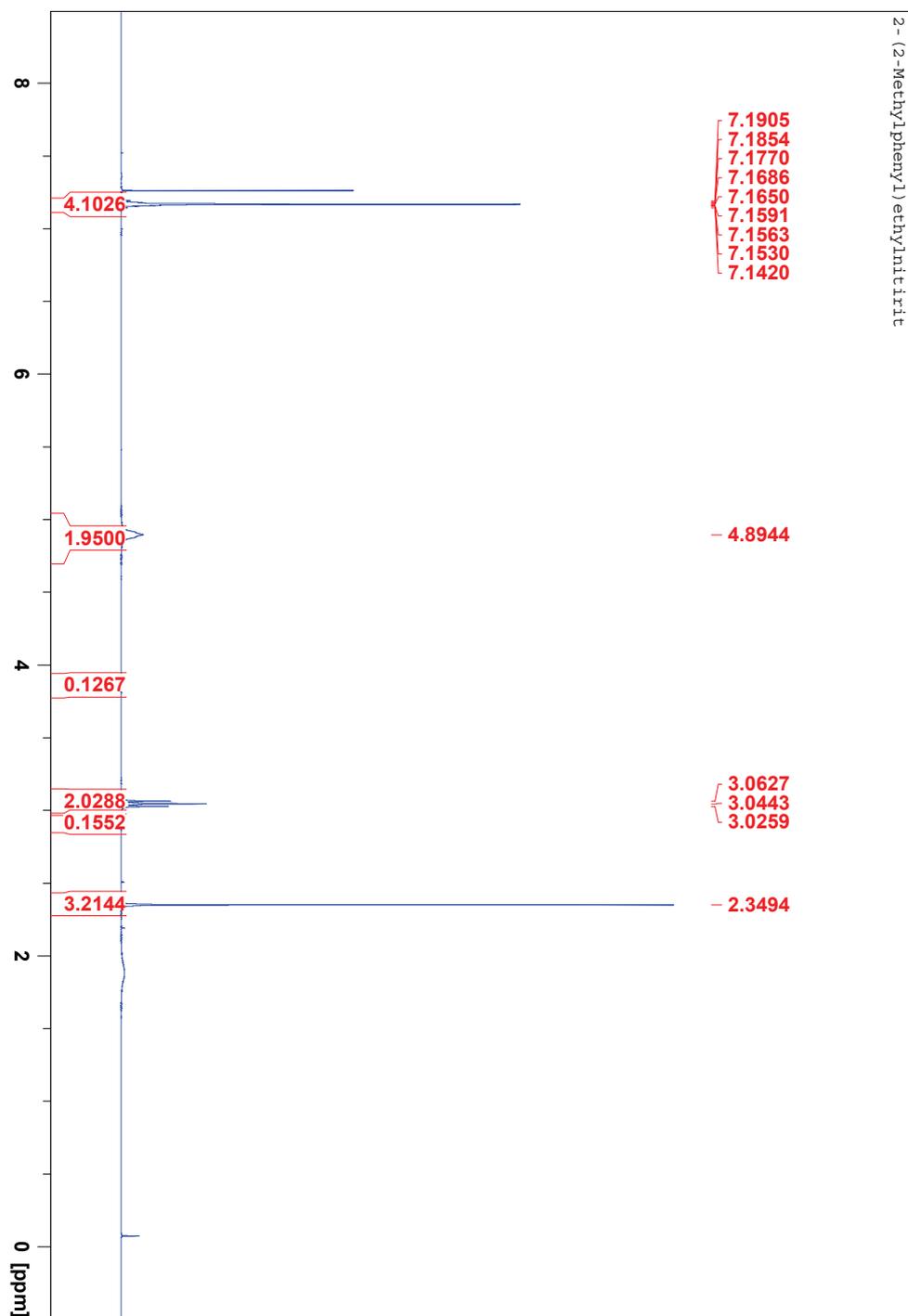
2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.19–7.14 (m, 4H), 4.89 (br, 2H), 3.04 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm.

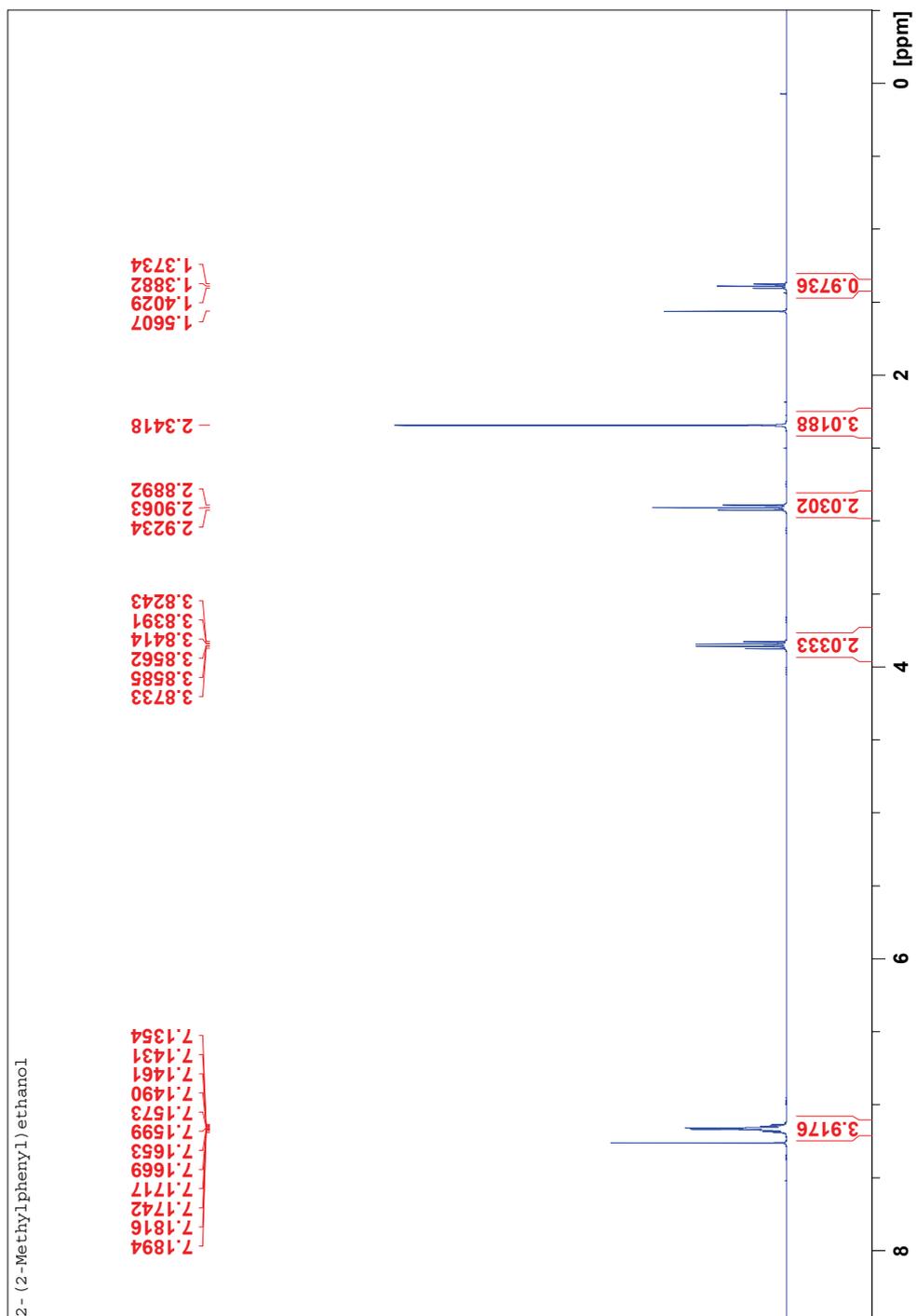
2-(2-Methylphenyl)ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.19–7.13 (m, 4H), 3.85 (dt, $J_d = 5.9$ Hz, $J_t = 6.8$ Hz, 2H), 2.91 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.39 (t, $J = 5.9$ Hz, OH) ppm.

2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit



2-(2-Methylphenyl)ethanol



A.2.2. „Quack-Fits“ zur Photodissoziation bei 311.1 nm

Die zur Bestimmung von ρ_{rovib} benötigten Schwingungsfrequenzen wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt und werden in Anhang A.5 aufgeführt.

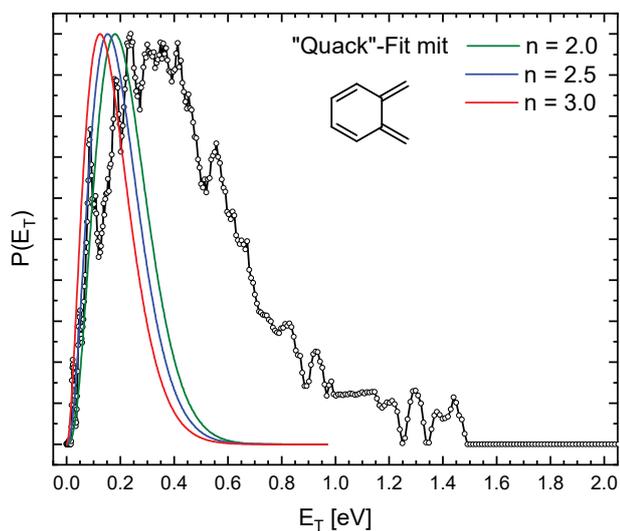


Abbildung A.4.: Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $o\text{-Xylyl} \rightarrow o\text{-Xylylen} + \text{H}$

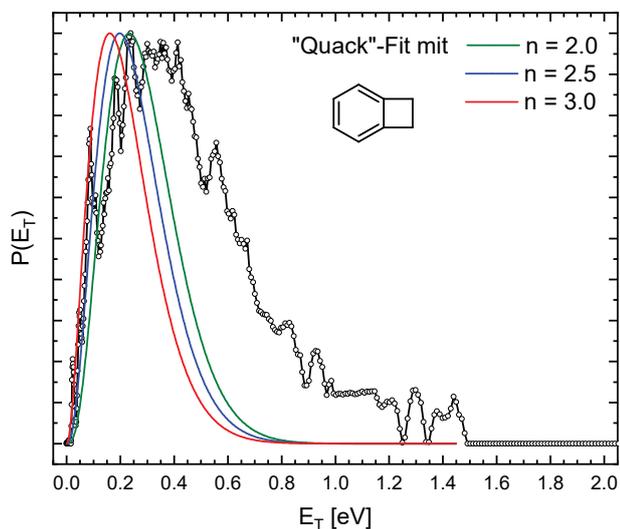


Abbildung A.5.: Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $o\text{-Xylyl} \rightarrow \text{Bcb} + \text{H}$

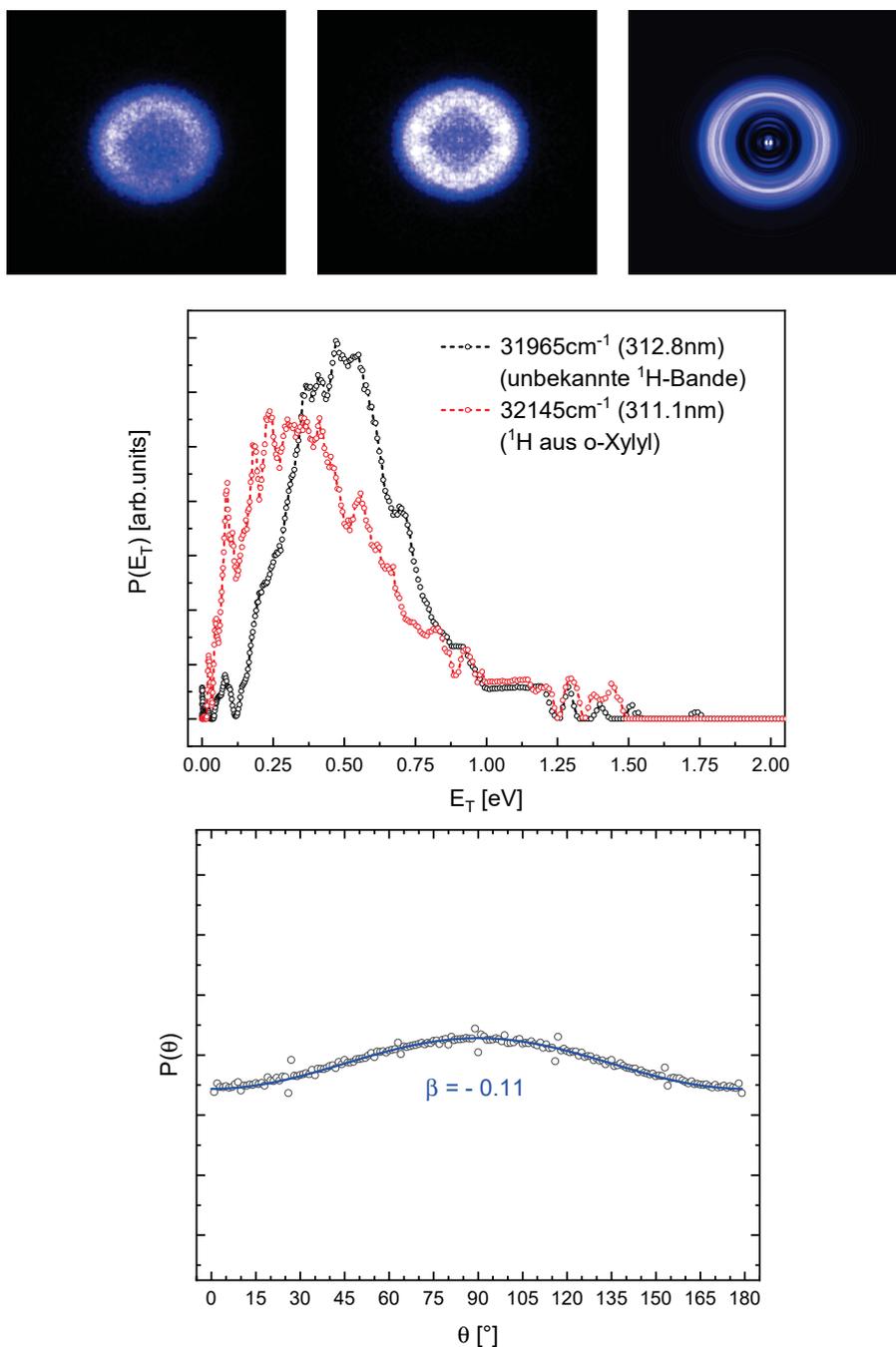
A.2.3. VMI-Experimente zur unbekanntem ^1H -Signalbande bei 312.8 nm

Abbildung A.6.: **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre
Mitte: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente
Unten: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)

A.2.4. „Quack-Fits“ zur Photodissoziation bei 250 nm

Die zur Bestimmung von ρ_{rovib} benötigten Schwingungsfrequenzen wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt und werden in Anhang A.5 aufgeführt.

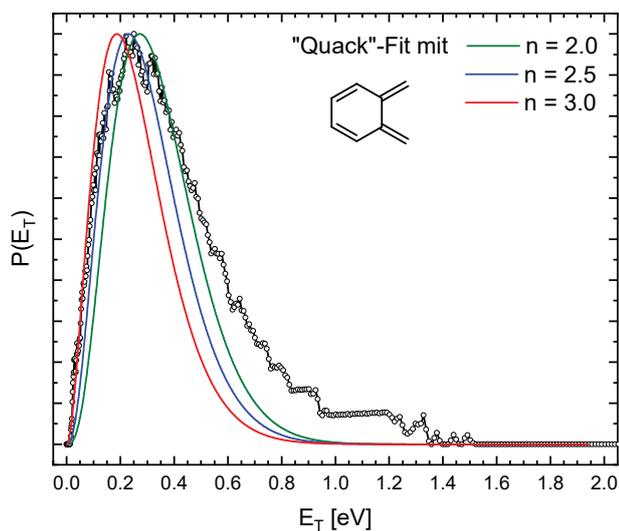


Abbildung A.7.: Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{o-Xylylen} + \text{H}$

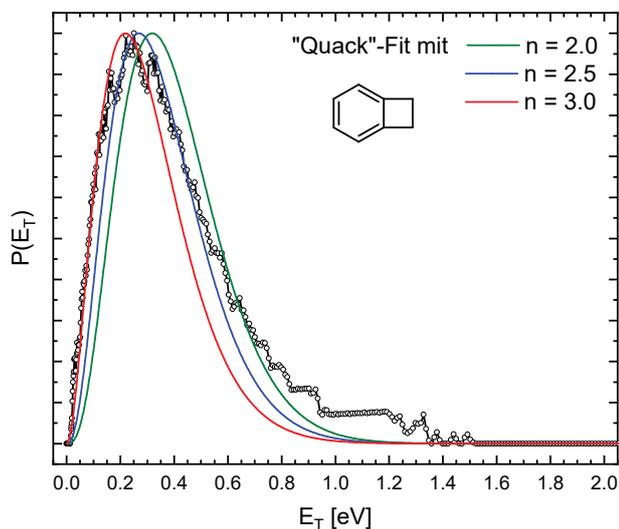


Abbildung A.8.: Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{Bcb} + \text{H}$

A.2.5. Vergleich der Ratenscans bei 250 und 311.1 nm

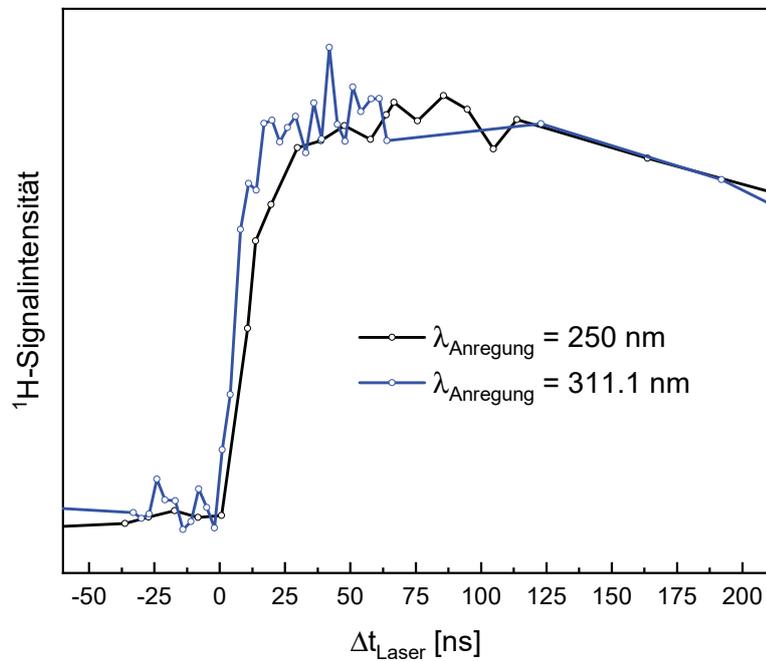
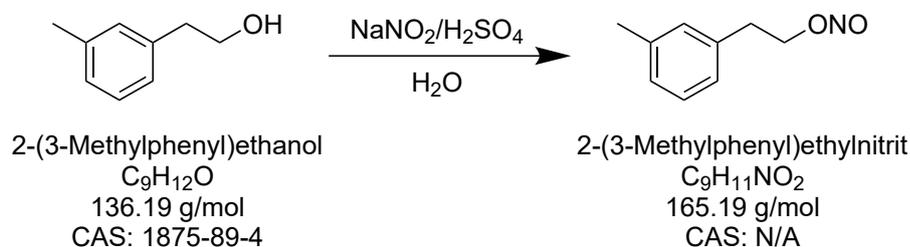


Abbildung A.9.: Vergleich der Ratenscans der Anregungswellenlängen 250 (schwarz) und 311.1 nm (blau). Aus dem langsameren Anstieg bei 250 nm wird qualitativ ersichtlich, dass die Dissoziation nach Anregung mit 250 nm langsamer verläuft als nach Anregung mit 311.1 nm.

A.3. *meta*-Xylyl-Radikal

A.3.1. Synthesevorschrift und NMR-Spektren



Zu einer Lösung aus 4.25 g Natriumnitrit NaNO_2 (61.6 mmol; 1.5 Eq.) und 5.50 g 2-(3-Methylphenyl)ethanol (66.1 mmol; 1.0 Eq.) in 10 ml Wasser wurden über einen Zeitraum von 30 min unter Rühren in einem Eisbad 10.0 ml 30 %-ige Schwefelsäure H_2SO_4 hinzugetropfelt. Nach weiteren 30 min Rühren im Eisbad wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Bildung nitroser Gase festgestellt werden. Im Anschluss wurden 30 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung vorsichtig zu der Reaktionsmischung hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde nachfolgend mit 3 x 20 ml DCM extrahiert und die kombinierten organischen Phasen mit je 40 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung und NaCl -Lösung gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des DCM bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer wurde das erhaltene Rohprodukt bei vermindertem Druck destilliert ($p = 3.7 \text{ mbar}$, $\text{Sdp.} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$). Auf diesem Wege wurden 4.82 g 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit (Ausbeute: ca. 70 %) als gelbliche Flüssigkeit erhalten. Mittels $^1\text{H-NMR}$ wurde ein Restgehalt von ca. 5–10 % des Edukts 2-(3-Methylphenyl)ethanol bestimmt, welcher destillativ nicht abgetrennet werden konnte.

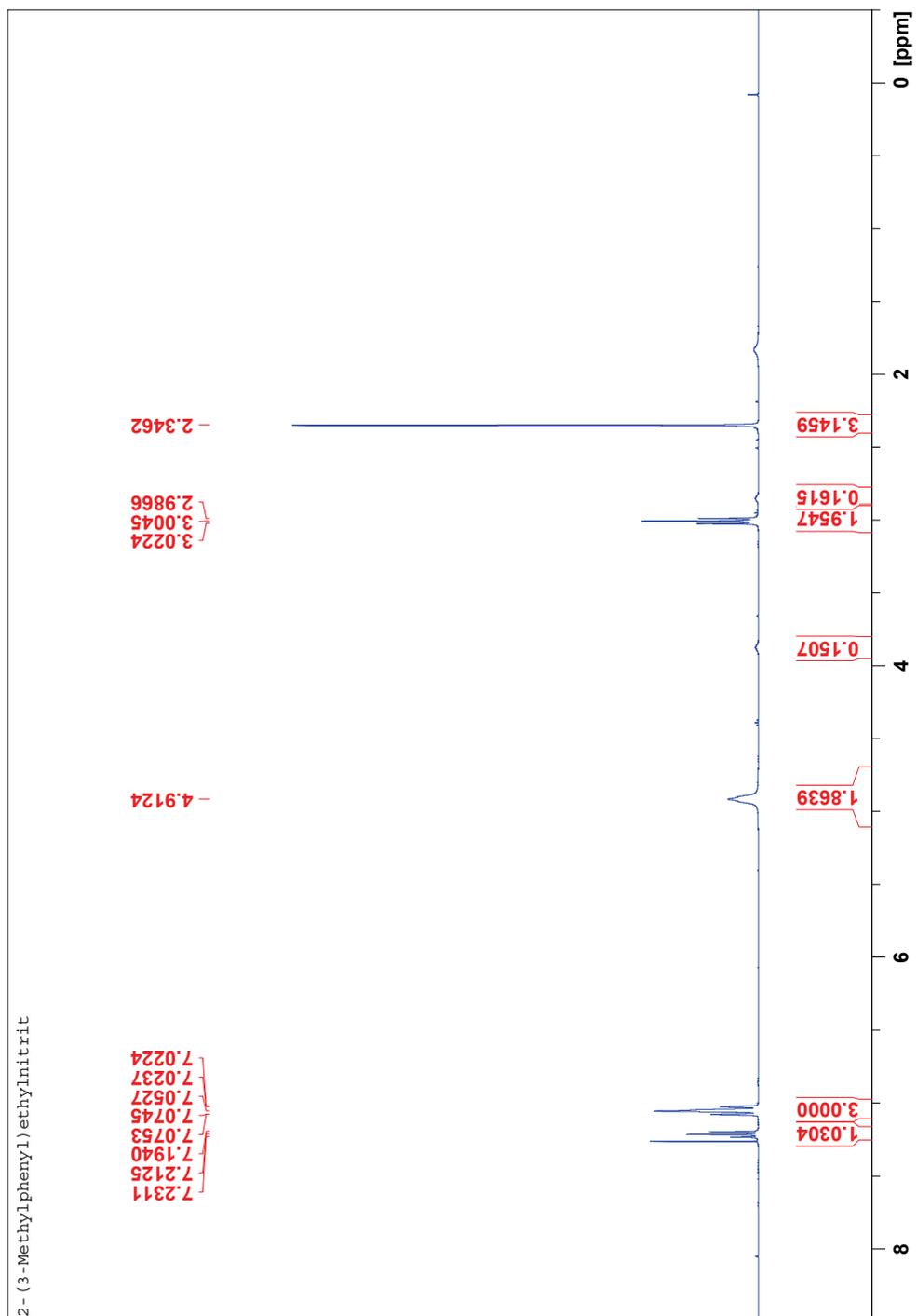
2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.23–7.19 (m, 1H), 7.07–7.02 (m, 3H), 4.91 (br, 2H), 3.00 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm.

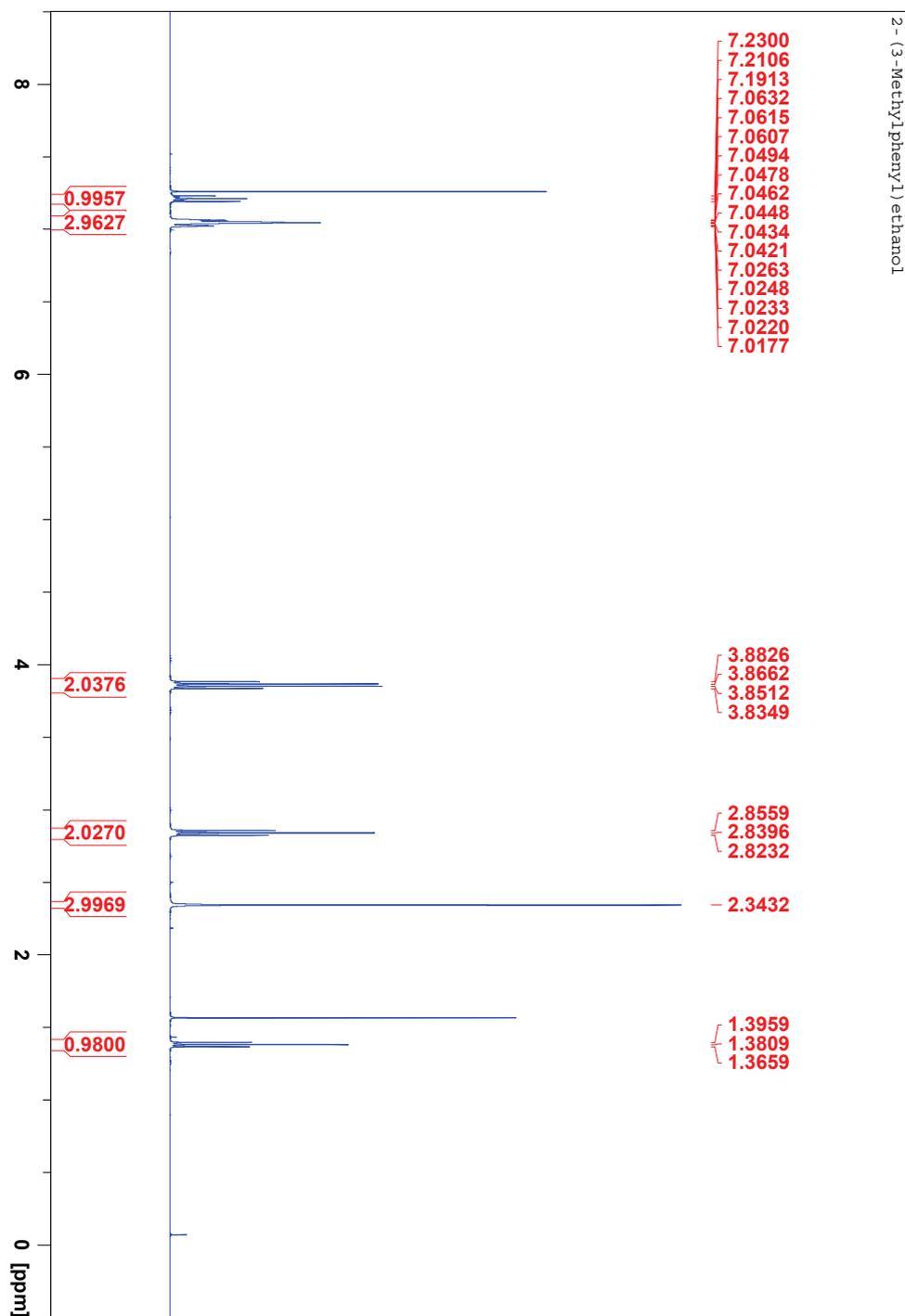
2-(3-Methylphenyl)ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 7.23–7.19 (m, 1H), 7.06–7.02 (m, 3H), 3.86 (dt, $J_d = 6.0 \text{ Hz}$, $J_t = 6.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.84 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.38 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, OH) ppm.

2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit



2-(3-Methylphenyl)ethanol



A.3.2. Test-Experimente zu „Alkohol“ und Vorläufer um 310 nm

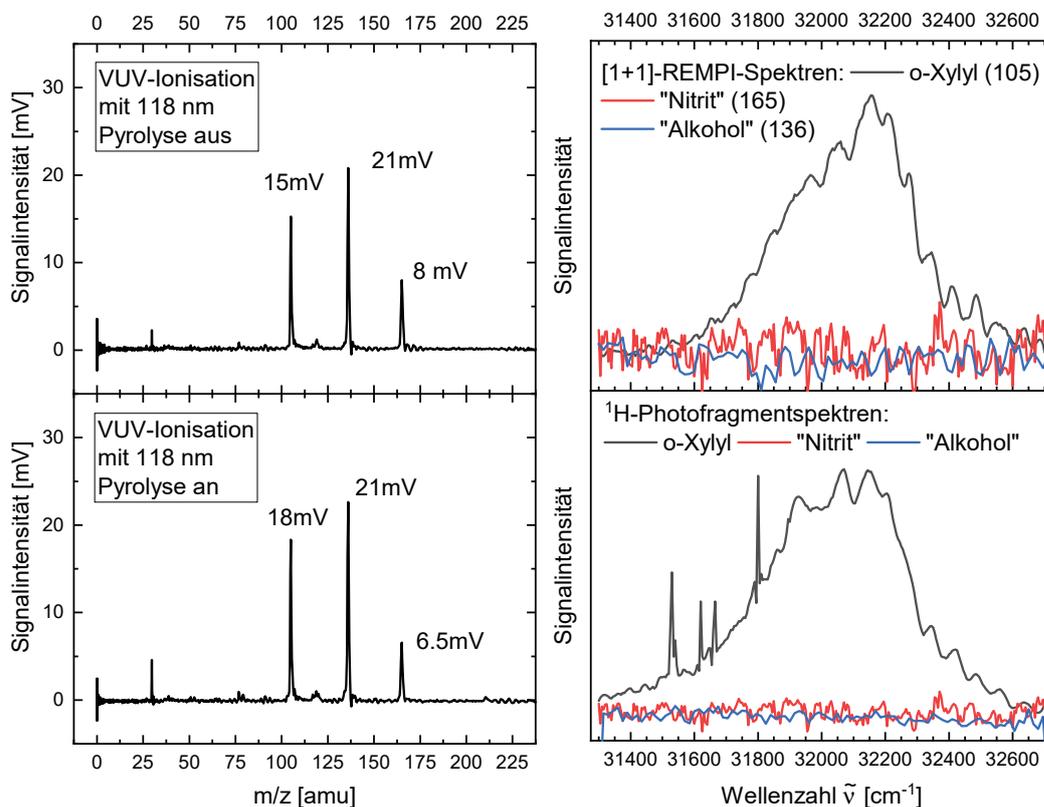


Abbildung A.10.: **links:** Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Es wird ersichtlich, dass der Vorläufer ($m/z = 165$) bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20% zerstört wird. Der „Alkohol“ ($m/z = 136$) wird überhaupt nicht zerstört.

rechts: Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von *meta*-Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den ¹H-Photofragmentspektren (unten) selbiger. Aufgrund fehlender Signale wird ersichtlich, dass weder Nitrit noch Alkohol störend auf die Experimente zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl wirken können.

A.3.3. VMI-Experimente bei ca. 310 nm

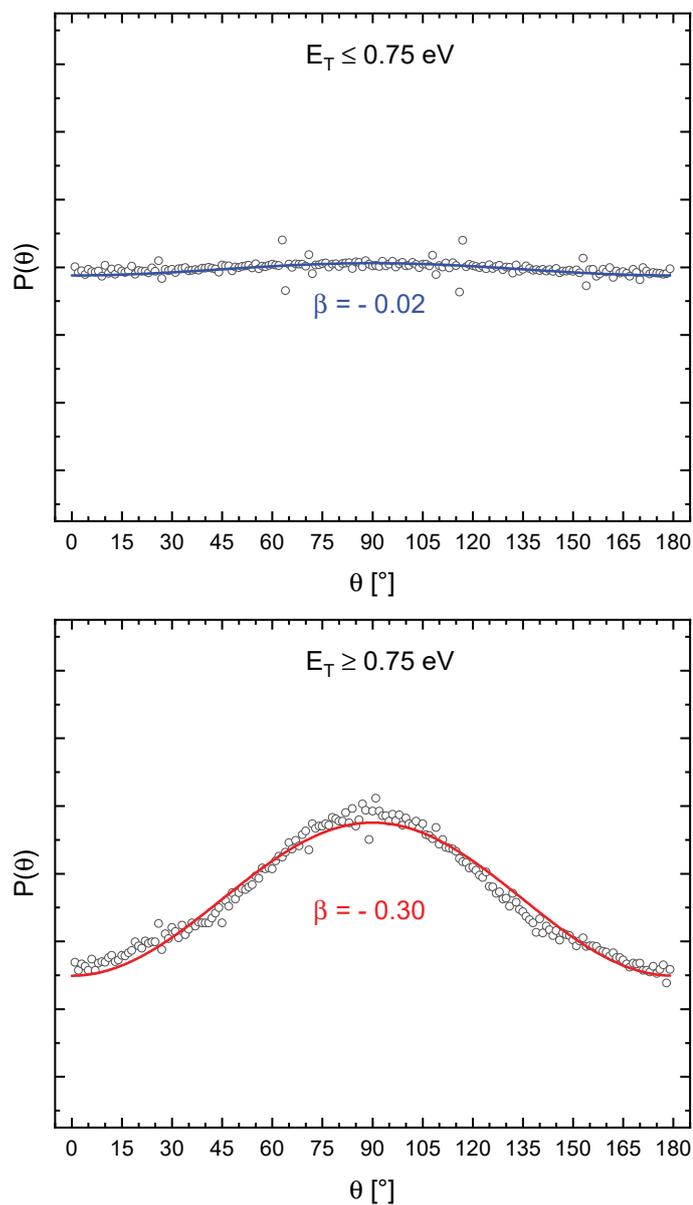
A.3.3.1. Winkelverteilungen 32150cm^{-1} @ 1 mJ

Abbildung A.11.: Winkelverteilungen mit Fit durch Standard-Anisotropierückstoßfunktion für ^1H -Fragmente mit $E_T \leq 0.75 \text{ eV}$ (oben, blau) und $E_T \geq 0.75 \text{ eV}$ (rot, unten). Während bei kleinen E_T eine isotrope Verteilung erhalten wird, zeigen die schnelleren Fragmente eine signifikante Anisotropie.

A.3.3.2. ET-Verteilungen bei verschiedenen Anregungswellenzahlen

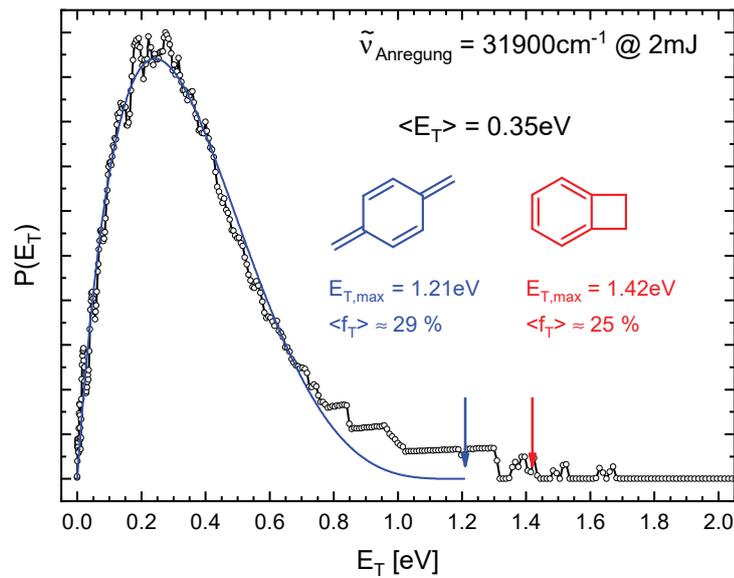
31900 cm⁻¹ (313.5 nm, 3.96 eV) @ 2 mJ/Puls

Abbildung A.12.: E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 31900 cm⁻¹ (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).

32000 cm⁻¹ (312.5 nm, 3.97 eV) @ 1 mJ/Puls

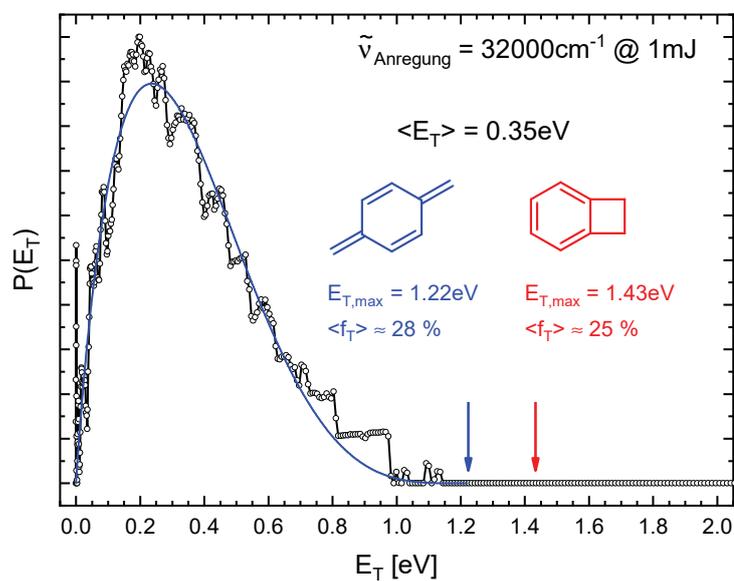


Abbildung A.13.: E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32000 cm⁻¹ (Pulsenergie: 1 mJ/Puls).

32000 cm⁻¹ (312.5 nm, 3.97 eV) @ 2 mJ/Puls

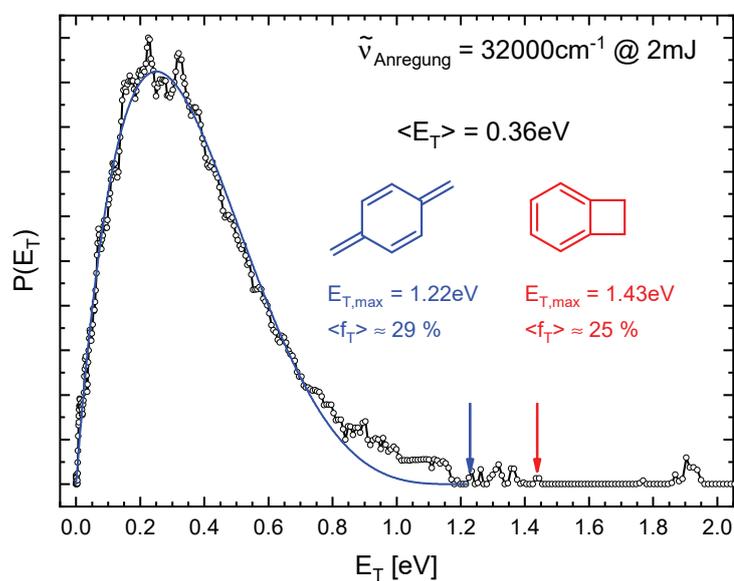


Abbildung A.14.: E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32000 cm⁻¹ (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).

32150 cm⁻¹ (311.0 nm, 3.99 eV) @ 2 mJ/Puls

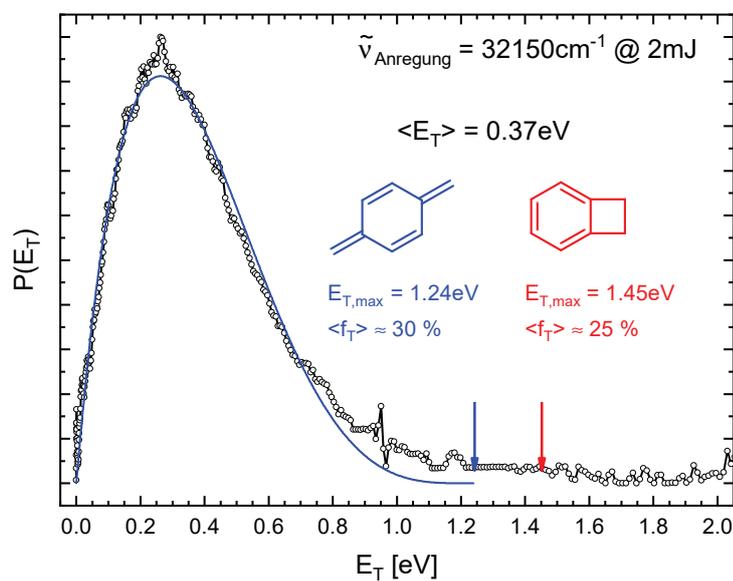


Abbildung A.15.: E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32150 cm⁻¹ (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).

32300 cm⁻¹ (309.6 nm, 4.00 eV) @ 2 mJ/Puls

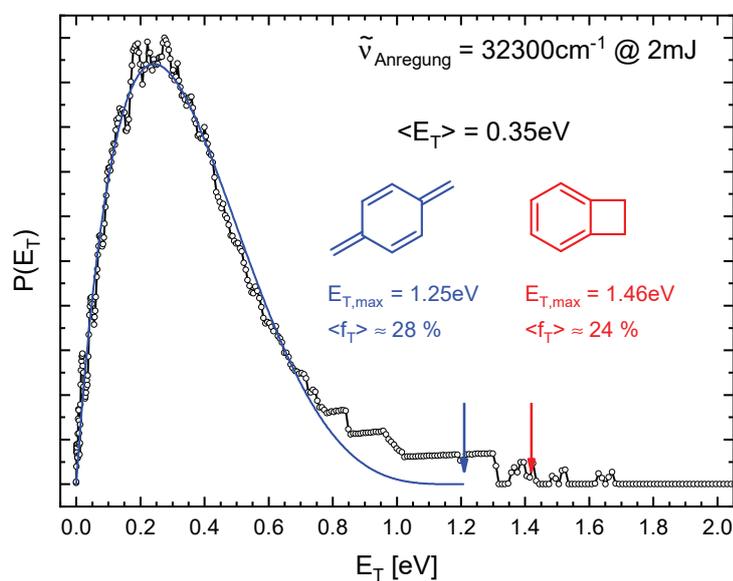


Abbildung A.16.: E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32300 cm⁻¹ (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).

A.3.4. Winkelverteilung der Photodissoziation bei 250 nm

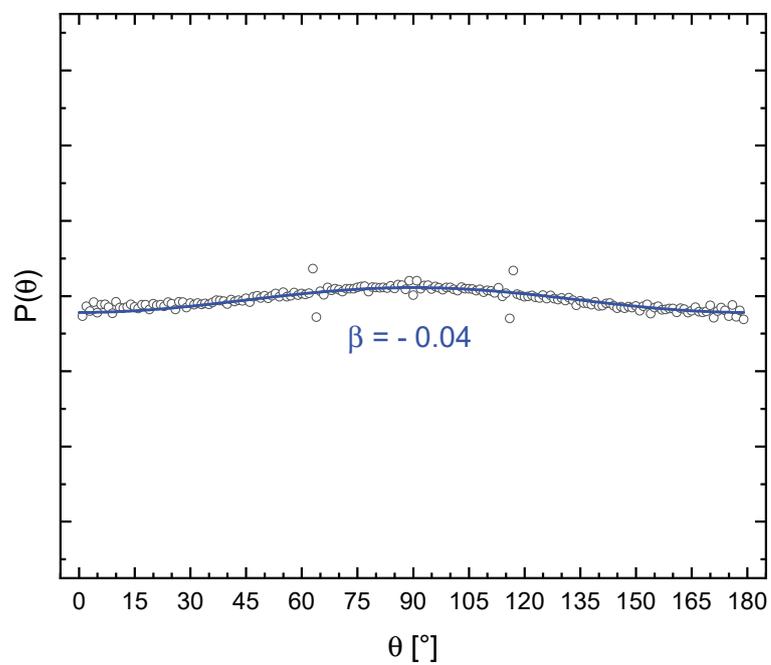


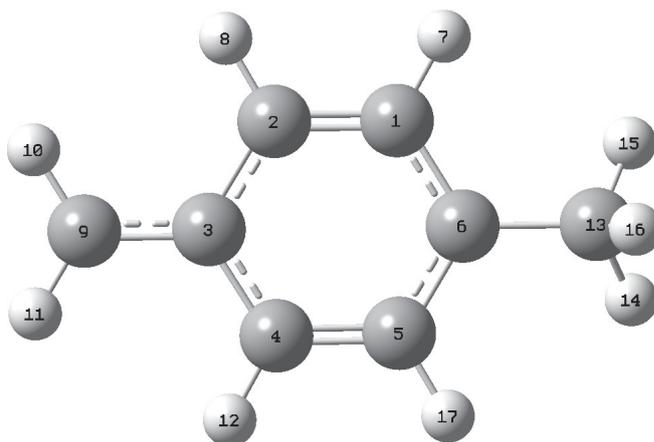
Abbildung A.17.: Winkelverteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm. Mit $\beta = -0.04$ wird eine isotrope Verteilung beobachtet.

A.4. optimierte Grundzustandsgeometrien

Nachfolgende Grundzustandsgeometrien wurden mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) ermittelt.

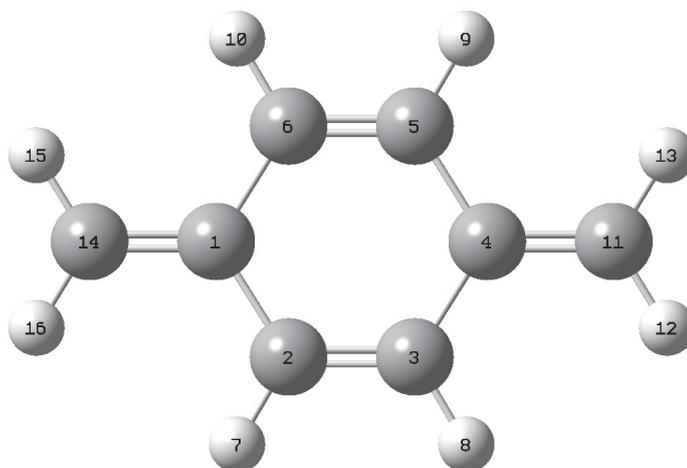
A.4.1. p-Xylyl

1	C	0.6282910	1.2023470	-0.0103140
2	C	-0.7523870	1.2114010	-0.0021310
3	C	-1.5004970	-0.0001240	0.0033180
4	C	-0.7523740	-1.2114340	-0.0021950
5	C	0.6284710	-1.2022890	-0.0103730
6	C	1.3542610	-0.0000440	-0.0112970
7	H	1.1679970	2.1453580	-0.0177950
8	H	-1.2883630	2.1557160	-0.0042150
9	C	-2.9016590	0.0000390	0.0089550
10	H	-3.4629270	0.9269670	0.0115610
11	H	-3.4631860	-0.9267340	0.0114980
12	H	-1.2879950	-2.1559500	-0.0043240
13	C	2.8600850	0.0001170	0.0140520
14	H	3.2697160	-0.8810780	-0.4891220
15	H	3.2690910	0.8905060	-0.4730160
16	H	3.2426700	-0.0093740	1.0432480
17	H	1.1678620	-2.1454970	-0.0179180



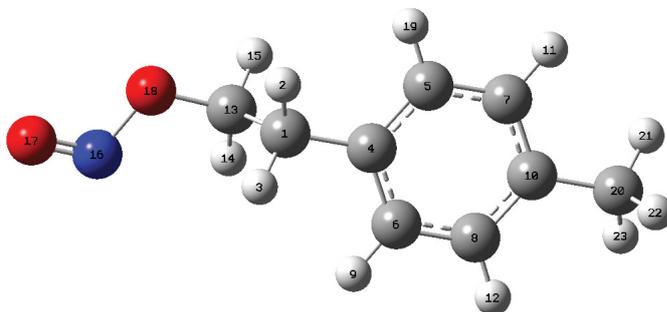
A.4.2. p-Xylylen

1	C	-1.4456350	0.0000000	0.0000080
2	C	0.6727390	-1.2369380	0.0000010
3	C	0.6727380	-1.2369380	-0.0000010
4	C	1.4456360	0.0000000	0.0000030
5	C	0.6727380	1.2369390	-0.0000030
6	C	-0.6727390	1.2369390	-0.0000020
7	H	-1.2224430	-2.1736450	0.0000010
8	H	1.2224410	-2.1736450	-0.0000030
9	H	1.2224420	2.1736450	-0.0000040
10	H	-1.2224430	2.1736450	-0.0000010
11	C	2.7950240	0.0000000	-0.0000010
12	H	3.3620910	-0.9243540	-0.0000150
13	H	3.3620930	0.9243520	-0.0000160
14	C	-2.7950230	0.0000000	0.0000060
15	H	-3.3620910	0.9243530	-0.0000130
16	H	-3.3620880	-0.9243550	-0.0000110



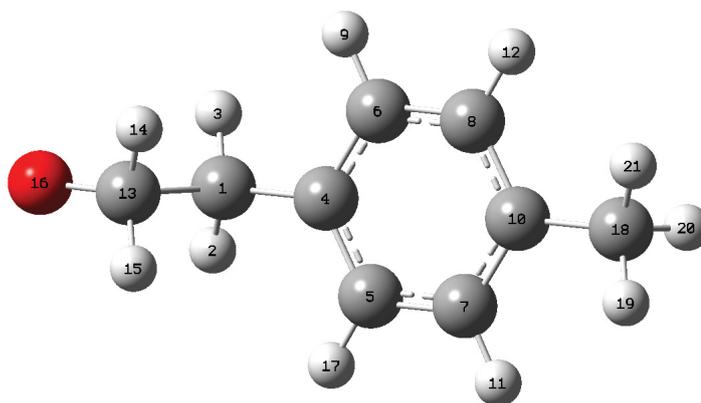
A.4.3. 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit

1	C	-0.9995230	0.3647480	0.7739220
2	H	-1.1784780	1.3175070	1.2832240
3	H	-1.3573010	-0.4294650	1.4383170
4	C	0.4721730	0.1877700	0.4805610
5	C	1.2927490	1.2888240	0.2237660
6	C	1.0450500	-1.0855030	0.4146210
7	C	2.6390940	1.1228100	-0.0860790
8	C	2.3907310	-1.2503030	0.1048390
9	H	0.4298640	-1.9592560	0.6114900
10	C	3.2136670	-0.1491000	-0.1485140
11	H	3.2549330	1.9964520	-0.2795050
12	H	2.8106670	-2.2512640	0.0620430
13	C	-1.8340660	0.3339010	-0.5120350
14	H	-1.7441100	-0.6343990	-1.0150840
15	H	-1.5126760	1.1181570	-1.2040000
16	N	-3.9607980	-0.6229600	-0.3084250
17	O	-5.0909720	-0.4396770	-0.0501780
18	O	-3.2174410	0.5821710	-0.2290610
19	H	0.8736720	2.2902810	0.2700580
20	C	4.6810270	-0.3290120	-0.4508170
21	H	5.0757840	0.5104600	-1.0301650
22	H	5.2719430	-0.3946890	0.4712010
23	H	4.8631830	-1.2478260	-1.0162810



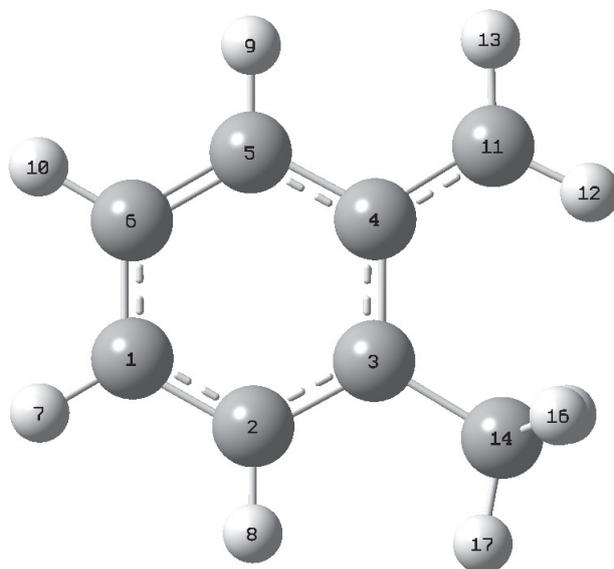
A.4.4. 2-(4-Methylphenyl)ethoxy-Radikal

1	C	-1.9776600	0.0005020	-0.6800310
2	H	-2.2836360	-0.8839150	-1.2439740
3	H	-2.2837860	0.8855990	-1.2428160
4	C	-0.4962680	0.0004580	-0.4183360
5	C	0.2097220	-1.1982700	-0.2806060
6	C	0.2097410	1.1988810	-0.2800570
7	C	1.5760420	-1.1973650	-0.0230220
8	C	1.5762750	1.1976840	-0.0224600
9	H	-0.3168740	2.1438940	-0.3794270
10	C	2.2855670	0.0001930	0.1076720
11	H	2.1018800	-2.1427120	0.0755660
12	H	2.1022140	2.1429040	0.0765130
13	C	-2.7864670	-0.0004780	0.6806940
14	H	-2.4790800	0.9013320	1.2385210
15	H	-2.4788180	-0.9029220	1.2373560
16	O	-4.0969130	-0.0004890	0.3446100
17	H	-0.3170680	-2.1431370	-0.3804500
18	C	3.7738400	-0.0005690	0.3535920
19	H	4.0831200	-0.8751860	0.9333580
20	H	4.3321630	-0.0240840	-0.5906270
21	H	4.0904380	0.8959240	0.8944200



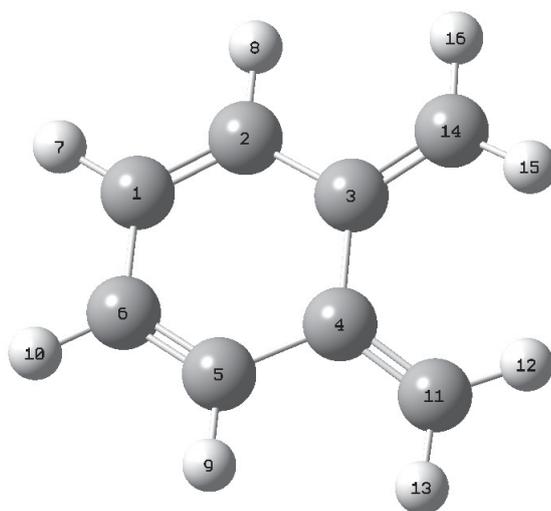
A.4.5. o-Xylyl

1	C	1.8125280	-0.8971080	-0.0000260
2	C	0.5190350	-1.4277810	-0.0000270
3	C	-0.6077490	-0.6185330	-0.0000150
4	C	-0.4403690	0.8079310	0.0000080
5	C	0.8892420	1.3220960	-0.0000100
6	C	1.9905210	0.4896850	-0.0000220
7	H	2.6704230	-1.5607880	-0.0000270
8	H	0.3880550	-2.5062830	-0.0000570
9	H	1.0206060	2.4000430	-0.0000070
10	H	2.9903720	0.9113030	-0.0000310
11	C	-1.5286670	1.6906690	0.0000830
12	H	-2.5539590	1.3464880	0.0001710
13	H	-1.3655060	2.7621250	0.0000790
14	C	-1.9842900	-1.2303120	-0.0000120
15	H	-2.5627990	-0.9258430	0.8804050
16	H	-2.5630250	-0.9253460	-0.8800990
17	H	-1.9256760	-2.3215750	-0.0003150



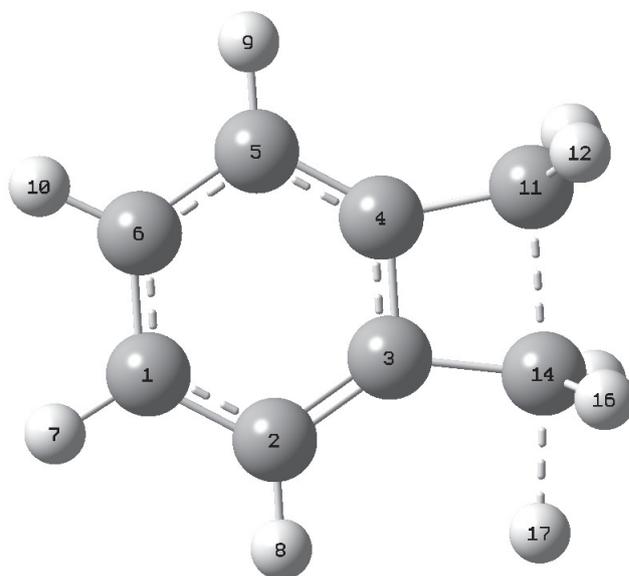
A.4.6. o-Xylylen

1	C	1.8340770	0.7198280	0.0853670
2	C	0.6749940	1.4057900	0.1346130
3	C	-0.6203440	0.7468380	-0.0013070
4	C	-0.6203450	-0.7468360	0.0013080
5	C	0.6749920	-1.4057900	-0.1346150
6	C	1.8340760	-0.7198290	-0.0853710
7	H	2.7837800	1.2398470	0.1558960
8	H	0.6728980	2.4871580	0.2318000
9	H	0.6728950	-2.4871580	-0.2318040
10	H	2.7837780	-1.2398500	-0.1559010
11	C	-1.7329980	-1.4894980	0.1710130
12	H	-2.7054510	-1.0514060	0.3597990
13	H	-1.6855890	-2.5725070	0.1394870
14	C	-1.7329980	1.4895000	-0.1710080
15	H	-2.7054490	1.0514050	-0.3597910
16	H	-1.6855870	2.5725090	-0.1394820



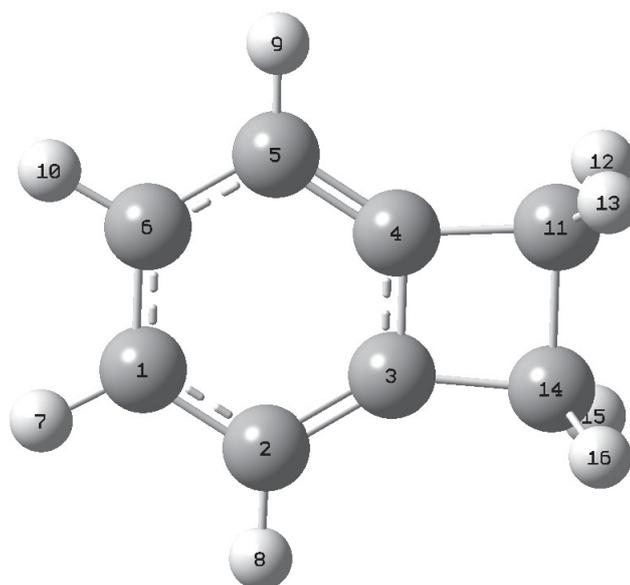
A.4.7. TS3b

1	C	-1.8924240	0.7853510	-0.0000290
2	C	-0.6520170	1.4329050	-0.0000470
3	C	0.4684760	0.6178630	-0.0000190
4	C	0.3763930	-0.7664260	0.0000250
5	C	-0.8459690	-1.4204230	0.0000440
6	C	-1.9870400	-0.6102680	0.0000160
7	H	-2.8032390	1.3755680	-0.0000490
8	H	-0.5807080	2.5152220	-0.0000810
9	H	-0.9308440	-2.5023000	0.0000780
10	H	-2.9695000	-1.0719340	0.0000290
11	C	1.8431830	-1.0693290	0.0000370
12	H	2.2754390	-1.5046260	-0.9027060
13	H	2.2754360	-1.5045700	0.9028100
14	C	1.9775880	0.7754790	-0.0000210
15	H	2.5289190	0.9357880	0.9244690
16	H	2.5289240	0.9357300	-0.9245170
17	H	1.9464360	2.3502020	-0.0000710



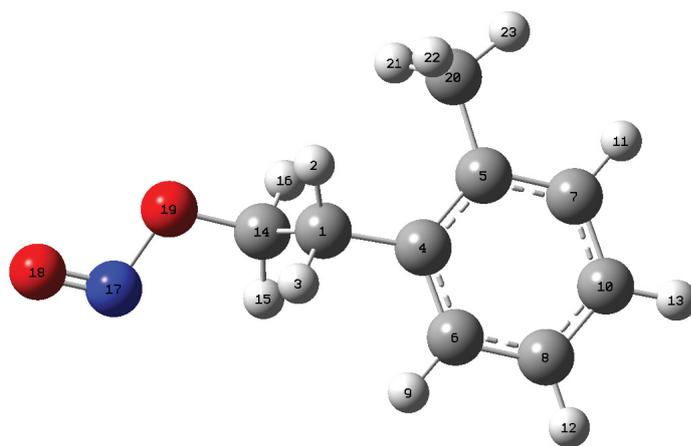
A.4.8. Benzocyclobuten

1	C	-1.9100070	-0.6995430	0.0000630
2	C	-0.7183230	-1.4365800	0.0000730
3	C	0.4510830	-0.6968100	-0.0000140
4	C	0.4511240	0.6969420	-0.0001380
5	C	-0.7183400	1.4366150	-0.0001420
6	C	-1.9099930	0.6995150	-0.0000170
7	H	-2.8602850	-1.2241860	0.0001240
8	H	-0.7346690	-2.5217830	0.0001290
9	H	-0.7347810	2.5218160	-0.0001710
10	H	-2.8602690	1.2241630	0.0000180
11	C	1.9702910	0.7909750	-0.0000030
12	H	2.4186880	1.2464740	-0.8880830
13	H	2.4186800	1.2467240	0.8879490
14	C	1.9701140	-0.7910730	0.0001000
15	H	2.4186430	-1.2468490	-0.8877650
16	H	2.4182970	-1.2466040	0.8882690



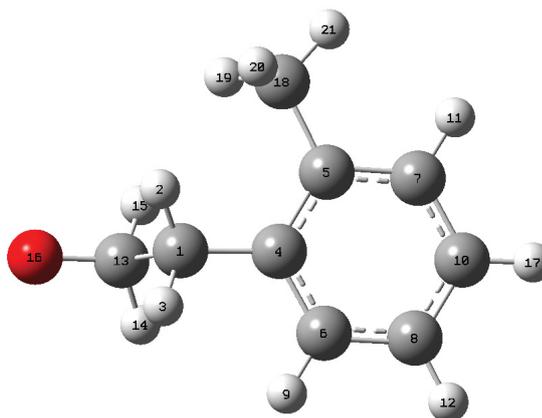
A.4.9. 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit

1	C	-0.5816400	0.1409940	0.7148350
2	H	-0.6889710	1.1027670	1.2244100
3	H	-0.9634560	-0.6262250	1.3969350
4	C	0.8639190	-0.1457900	0.3691330
5	C	1.7727680	0.8860070	0.0646480
6	C	1.2989960	-1.4729800	0.3191990
7	C	3.0832310	0.5454720	-0.2808640
8	C	2.6062740	-1.7978330	-0.0285110
9	H	0.5966210	-2.2651090	0.5643290
10	C	3.5041540	-0.7800360	-0.3316830
11	H	3.7870900	1.3396980	-0.5119130
12	H	2.9194160	-2.8360600	-0.0575040
13	H	4.5283970	-1.0134260	-0.6029370
14	C	-1.4674490	0.1506920	-0.5373040
15	H	-1.4740050	-0.8330020	-1.0175510
16	H	-1.1186160	0.8895200	-1.2649130
17	N	-3.6516480	-0.6320550	-0.2245900
18	O	-4.7521270	-0.3552930	0.0746180
19	O	-2.8142740	0.5131740	-0.2051560
20	C	1.3708840	2.3418420	0.1218160
21	H	0.5223950	2.5667170	-0.5337130
22	H	1.0764470	2.6418830	1.1345380
23	H	2.2006090	2.9843820	-0.1828490



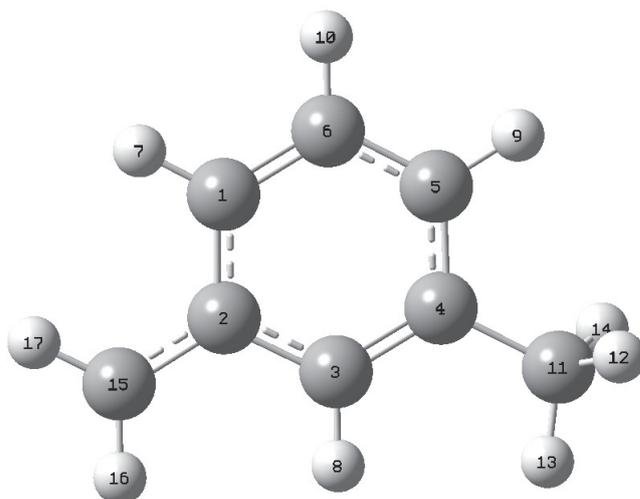
A.4.10. 2-(2-Methylphenyl)ethoxy-Radikal

1	C	-1.4476620	-0.2273080	0.6805550
2	H	-1.7529830	0.6960500	1.1753550
3	H	-1.7056550	-1.0619540	1.3362220
4	C	0.0210030	-0.2390810	0.3441740
5	C	0.7303360	0.9481050	0.0738260
6	C	0.6906210	-1.4650380	0.2838070
7	C	2.0882950	0.8575920	-0.2421780
8	C	2.0421790	-1.5390400	-0.0343710
9	H	0.1378170	-2.3754480	0.4982980
10	C	2.7449940	-0.3681420	-0.2997300
11	H	2.6402950	1.7704610	-0.4456330
12	H	2.5409840	-2.5015980	-0.0704580
13	C	-2.3238620	-0.3762480	-0.6314590
14	H	-2.0456800	-1.3393350	-1.0930510
15	H	-2.0451240	0.4508850	-1.3075950
16	O	-3.6148770	-0.3247890	-0.2327270
17	H	3.8002860	-0.4057160	-0.5488770
18	C	0.0663480	2.3036260	0.1349220
19	H	-0.7958770	2.3745270	-0.5370320
20	H	-0.2980900	2.5322340	1.1434110
21	H	0.7695260	3.0914130	-0.1461100



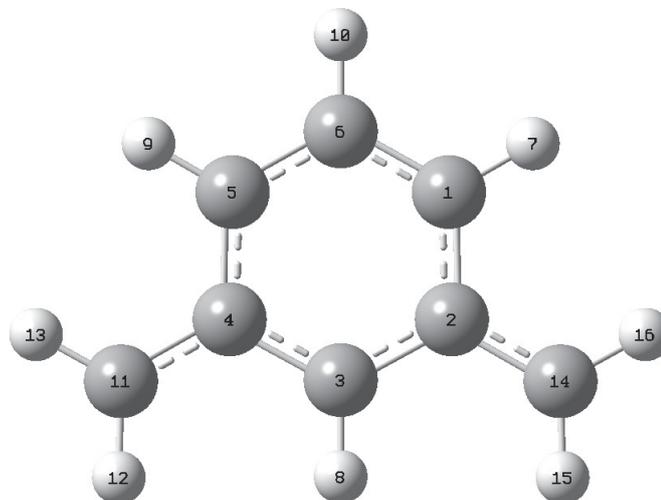
A.4.11. m-Xylyl

1	C	-1.3285380	1.0429280	0.0000220
2	C	-1.2756100	-0.3781850	0.0000150
3	C	0.0138490	-0.9840880	-0.0000450
4	C	1.1801840	-0.2381040	-0.0000480
5	C	1.0832310	1.1649290	-0.0000180
6	C	-0.1653230	1.7907720	0.0000100
7	H	-2.2969540	1.5331290	0.0000290
8	H	0.0723010	-2.0691790	-0.0000870
9	H	1.9885570	1.7644140	-0.0000340
10	H	-0.2213470	2.8748400	0.0000130
11	C	2.5354460	-0.9036510	0.0000250
12	H	3.1190430	-0.6157950	0.8817250
13	H	2.4450410	-1.9929340	-0.0014930
14	H	3.1203130	-0.6133710	-0.8800220
15	C	-2.4440850	-1.1536780	0.0000150
16	H	-2.3983320	-2.2362870	-0.0000070
17	H	-3.4235510	-0.6903490	0.0000220



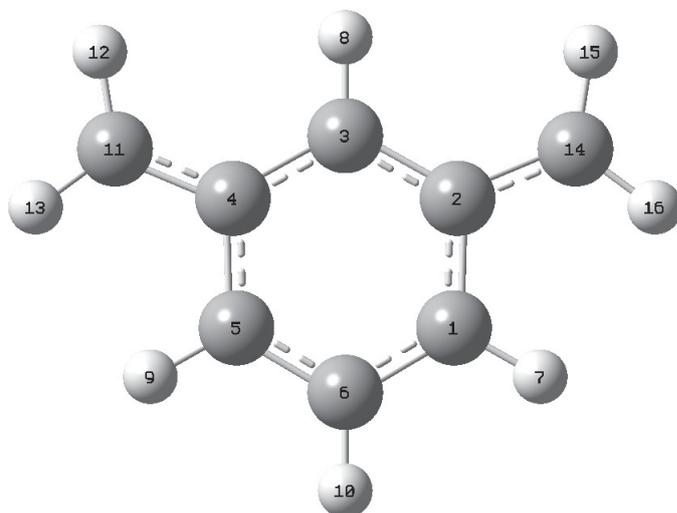
A.4.12. m-Xylylen (triplett)

1	C	1.2088640	1.0932920	0.0000000
2	C	1.2417340	-0.3371580	0.0000270
3	C	0.0000010	-1.0198290	0.0000220
4	C	-1.2417400	-0.3371530	0.0000130
5	C	-1.2088620	1.0932970	-0.0000110
6	C	0.0000020	1.7761610	-0.0000100
7	H	2.1468730	1.6386900	-0.0000030
8	H	-0.0000080	-2.1059920	0.0000300
9	H	-2.1468690	1.6386990	-0.0000460
10	H	0.0000030	2.8617580	-0.0000260
11	C	-2.4552470	-1.0331010	-0.0000080
12	H	-2.4796830	-2.1164160	-0.0000630
13	H	-3.4027110	-0.5073890	0.0000110
14	C	2.4552520	-1.0331030	-0.0000050
15	H	2.4796790	-2.1164170	0.0000050
16	H	3.4027010	-0.5073670	-0.0000750



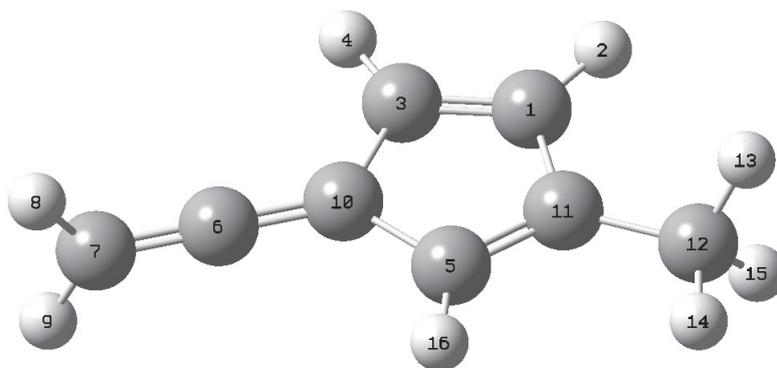
A.4.13. m-Xylylen (singulett)

1	C	1.1912990	-1.0413720	0.0000390
2	C	1.2303620	0.3859580	0.0000240
3	C	-0.0000020	1.0766970	-0.0000270
4	C	-1.2303750	0.3859480	-0.0000500
5	C	-1.1912810	-1.0413760	-0.0001210
6	C	0.0000120	-1.7514710	-0.0000340
7	H	2.1350070	-1.5797860	0.0001060
8	H	-0.0000070	2.1609820	0.0000270
9	H	-2.1349790	-1.5798110	-0.0002440
10	H	0.0000070	-2.8356970	-0.0000260
11	C	-2.5214680	0.9308350	0.0001230
12	H	-2.6881840	2.0011270	0.0004530
13	H	-3.3912950	0.2878060	-0.0001250
14	C	2.5214530	0.9308500	0.0000080
15	H	2.6881710	2.0011430	-0.0000740
16	H	3.3912820	0.2878250	0.0001060



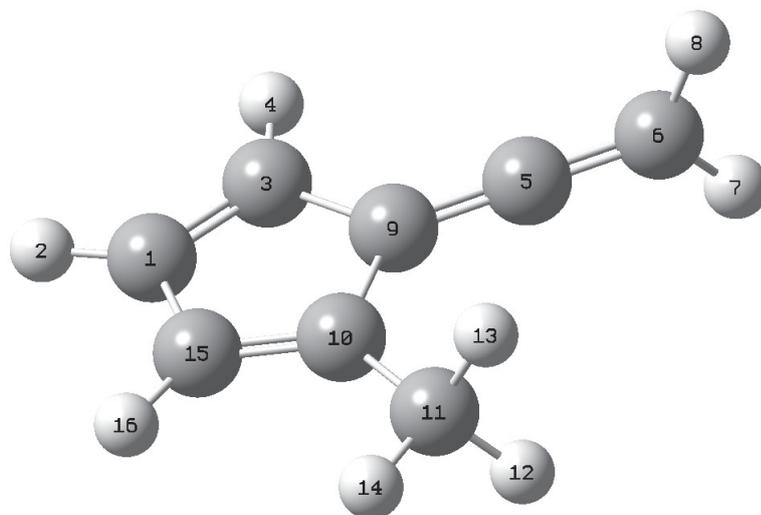
A.4.14. 3-Methylfulvenallen

1	C	1.1686920	1.2389130	0.0000310
2	H	1.9123660	2.0258970	0.0001100
3	C	-0.1727030	1.4121480	-0.0000510
4	H	-0.7267690	2.3389230	-0.0000500
5	C	0.3188960	-0.8944370	-0.0000110
6	C	-2.0819580	-0.1923540	0.0000100
7	C	-3.3553560	-0.4518510	0.0000240
8	H	-3.9098300	-0.5649610	0.9277560
9	H	-3.9098070	-0.5650500	-0.9277120
10	C	-0.7908620	0.0728300	-0.0000230
11	C	1.4854510	-0.2013850	0.0000030
12	C	2.8773090	-0.7507600	0.0000090
13	H	3.4355420	-0.4118830	0.8798640
14	H	2.8752630	-1.8425140	0.0000070
15	H	3.4354970	-0.4118890	-0.8798770
16	H	0.1909270	-1.9671510	-0.0000540



A.4.15. 2-Methylfulvenallen

1	C	-1.8442420	-1.1701860	0.0000510
2	H	-2.7257290	-1.7981750	0.0001680
3	C	-0.5615150	-1.5948550	0.0003020
4	H	-0.1893450	-2.6083610	0.0006080
5	C	1.6136100	-0.3727730	-0.0001920
6	C	2.9110370	-0.3409620	0.0000040
7	H	3.4798100	-0.3285700	0.9265330
8	H	3.4800880	-0.3289320	-0.9263600
9	C	0.2980970	-0.3974150	-0.0002630
10	C	-0.6047050	0.7808480	-0.0000230
11	C	-0.1449670	2.2024710	0.0000620
12	H	0.4695370	2.4310030	0.8792920
13	H	0.4694640	2.4311180	-0.8791880
14	H	-0.9986070	2.8855860	0.0001410
15	C	-1.8695580	0.2963590	-0.0001170
16	H	-2.7717600	0.8954010	-0.0001350

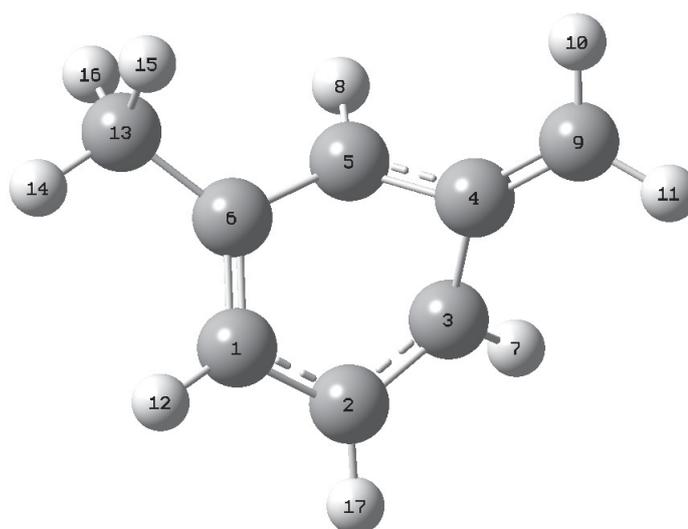


A.4.16. Umlagerung ausgehend von *meta*-Xylyl

Die nachfolgenden Grundzustandsgeometrien wurden der Literatur entnommen.^[45] Es ist zu beachten, dass die Notationen nicht jenen der Literaturstelle entsprechen.

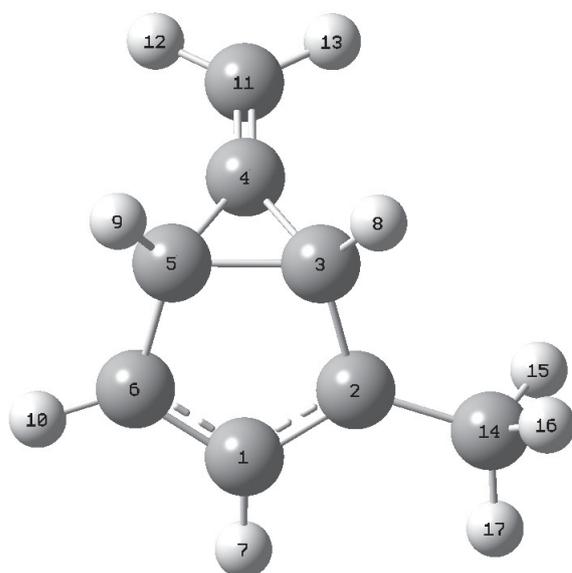
TS-U1

1	C	-1.1270950	1.1146700	-0.4163590
2	C	0.0780520	1.7757410	-0.0721630
3	C	1.1338990	0.9685310	0.4198060
4	C	1.3382530	-0.4169030	-0.0320360
5	C	0.0858340	-0.6649970	0.6344760
6	C	-1.1687110	-0.1825000	0.0234580
7	H	1.8947120	1.3964830	1.0683970
8	H	0.0542010	-1.2933000	1.5230300
9	C	2.3707230	-1.1098330	-0.4922000
10	H	2.3229580	-2.1887600	-0.5952900
11	H	3.2979610	-0.6201360	-0.7702090
12	H	-1.9519550	1.6003260	-0.9233020
13	C	-2.3468280	-1.1009570	-0.0635050
14	H	-3.2295250	-0.5777800	-0.4409770
15	H	-2.1498370	-1.9566740	-0.7226700
16	H	-2.5908060	-1.5199370	0.9218150
17	H	0.1675290	2.8572650	-0.0696600



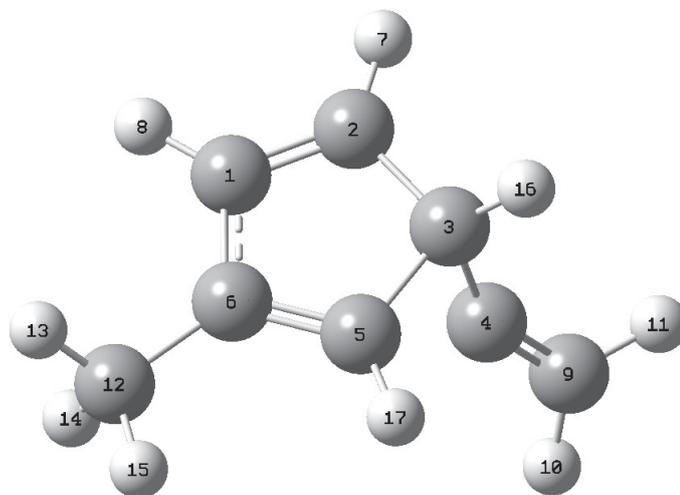
INT-U1

1	C	-1.0727920	1.1137530	-0.5175690
2	C	-1.1504590	-0.1591360	0.0437640
3	C	0.1072800	-0.4353240	0.8028500
4	C	1.3696690	-0.4340900	0.0326010
5	C	0.9653430	0.8545830	0.6381540
6	C	0.1169450	1.7527690	-0.1917280
7	H	-1.8405070	1.5359510	-1.1564800
8	H	0.0679960	-1.0000120	1.7319940
9	H	1.5727810	1.2568700	1.4448960
10	H	0.4228860	2.7387690	-0.5143910
11	C	2.2775370	-1.1219940	-0.6238760
12	H	3.1783280	-0.6520280	-1.0086320
13	H	2.1616910	-2.1861910	-0.8096500
14	C	-2.2616540	-1.1444610	-0.0785520
15	H	-1.9460330	-2.0498500	-0.6162380
16	H	-2.6120690	-1.4807330	0.9071100
17	H	-3.1162920	-0.7193700	-0.6124700



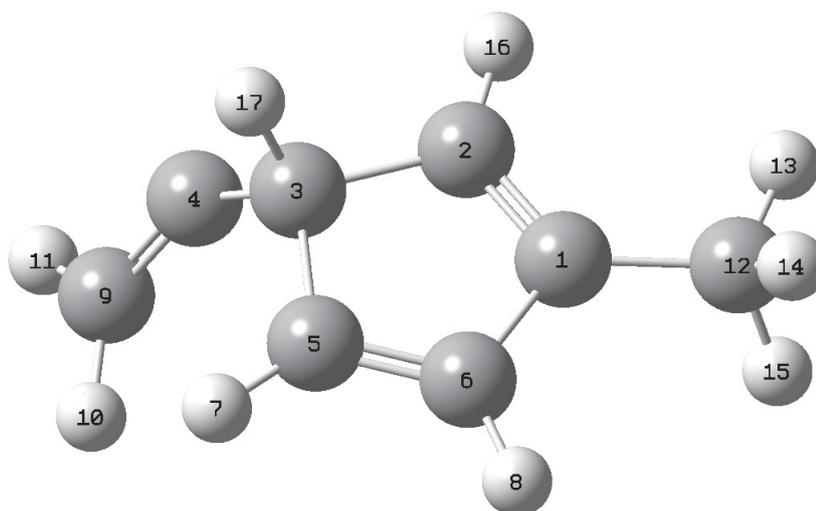
TS-U2

1	C	-1.0659310	1.1506900	-0.4673260
2	C	0.1528210	1.6195240	-0.1057240
3	C	0.8619020	0.5844340	0.7274710
4	C	1.5997650	-0.3724260	-0.0827840
5	C	-0.1622950	-0.5364400	0.7862750
6	C	-1.2855350	-0.1787700	0.0592610
7	H	0.6019200	2.5628190	-0.3838950
8	H	-1.7767850	1.6738900	-1.0971900
9	C	2.7062880	-0.8767440	-0.5626290
10	H	2.7346880	-1.8167410	-1.1110150
11	H	3.6682260	-0.3631200	-0.4591280
12	C	-2.4882020	-1.0272200	-0.2106920
13	H	-3.4170610	-0.4833840	-0.0011450
14	H	-2.5371250	-1.3413120	-1.2620710
15	H	-2.4829070	-1.9327280	0.4023290
16	H	1.3319430	0.9412160	1.6523330
17	H	-0.0357760	-1.4189250	1.3966660



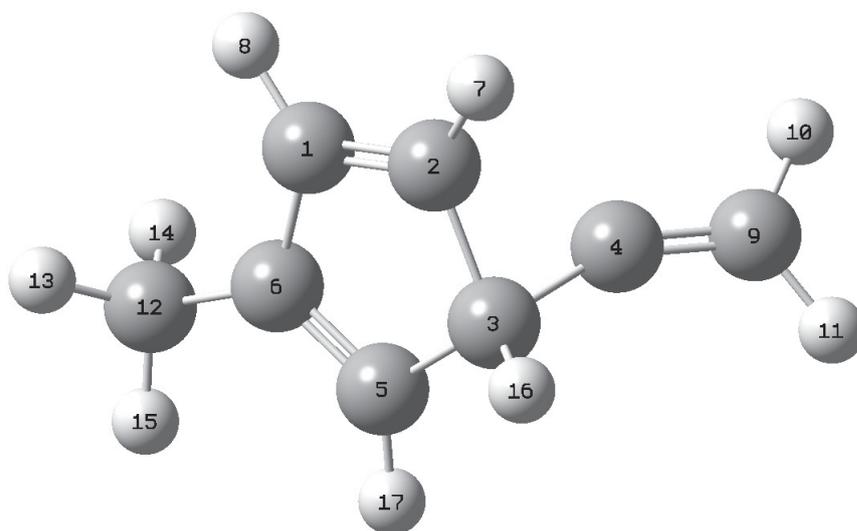
INT-U2

1	C	-1.4215950	-0.1296620	-0.0393470
2	C	-0.4592480	-0.9145190	0.4782600
3	C	0.7821660	-0.0935860	0.7700640
4	C	1.9998220	-0.6108890	0.1131860
5	C	0.3649420	1.2945750	0.3140480
6	C	-0.8975380	1.2461080	-0.1380720
7	H	1.0192560	2.1537840	0.3662770
8	H	-1.4732740	2.0828100	-0.5179020
9	C	2.9154190	-0.2782230	-0.7603890
10	H	2.9159800	0.6922470	-1.2649760
11	H	3.7246870	-0.9517770	-1.0341370
12	C	-2.8028150	-0.5238710	-0.4618740
13	H	-2.9765220	-1.5925050	-0.3123560
14	H	-3.5645210	0.0268480	0.1034440
15	H	-2.9720700	-0.2970310	-1.5215380
16	H	-0.5161160	-1.9783120	0.6659340
17	H	0.9556660	-0.0756650	1.8600040



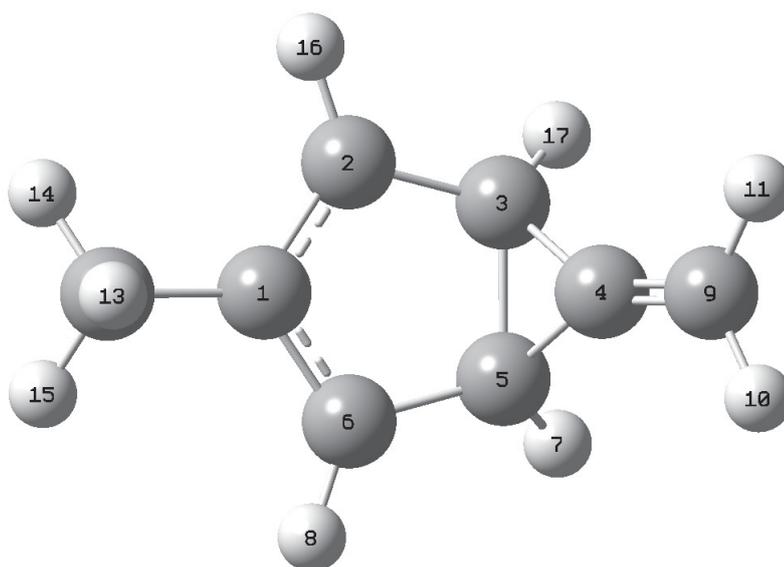
TS-U3

1	C	-0.8261840	1.2077020	-0.2544590
2	C	0.4377180	1.2886870	0.2934140
3	C	0.7808660	-0.0485490	0.9288220
4	C	1.7333970	-0.1293260	-0.1687110
5	C	-0.4670940	-0.8512770	0.6799030
6	C	-1.3757910	-0.1086030	-0.0059890
7	H	1.0716730	2.1590720	0.3732930
8	H	-1.3169910	1.9816540	-0.8306060
9	C	2.8181350	-0.5654260	-0.7511640
10	H	3.1872140	-0.1547700	-1.6895440
11	H	3.4068360	-1.3897020	-0.3342900
12	C	-2.7218890	-0.5615700	-0.4865250
13	H	-3.5152050	0.1032170	-0.1254930
14	H	-2.7748500	-0.5530230	-1.5816070
15	H	-2.9467400	-1.5756450	-0.1464890
16	H	1.1845700	-0.0737100	1.9483750
17	H	-0.5714590	-1.8869170	0.9746180



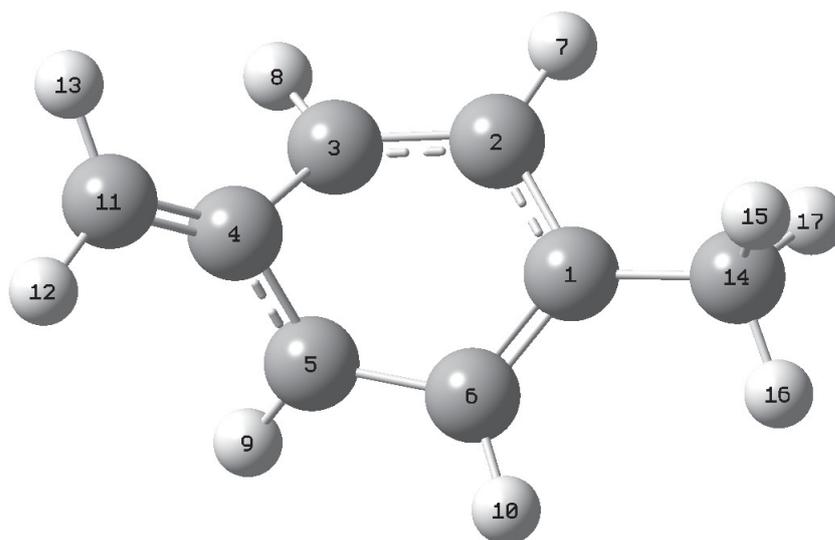
INT-U3

1	C	-1.3412850	-0.0000080	0.0183410
2	C	-0.5993080	1.1422160	-0.2808660
3	C	0.7517380	0.7784660	-0.7812620
4	C	1.6187360	0.0000130	0.1339210
5	C	0.7517500	-0.7784060	-0.7813040
6	C	-0.5992930	-1.1421950	-0.2809200
7	H	1.2257880	-1.3609000	-1.5671500
8	H	-0.9293470	-2.1627180	-0.1321550
9	C	2.5758460	-0.0000400	1.0347040
10	H	2.9887510	-0.9257690	1.4258130
11	H	2.9887730	0.9256380	1.4259140
12	C	-2.7147480	-0.0000270	0.6306470
13	H	-2.6656470	0.0002410	1.7259490
14	H	-3.2827840	0.8855680	0.3303720
15	H	-3.2825750	-0.8858980	0.3307900
16	H	-0.9293670	2.1627250	-0.1320190
17	H	1.2257860	1.3609980	-1.5670740



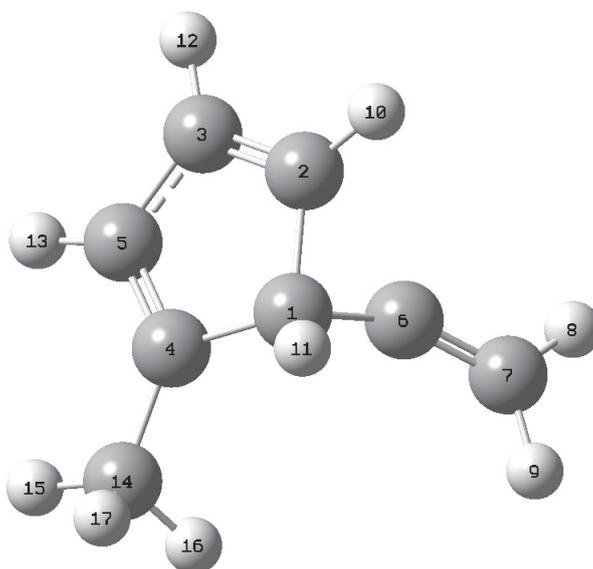
TS-U4

1	C	1.3644890	-0.0305210	0.0347210
2	C	0.6222180	1.1604770	-0.2501360
3	C	-0.7605170	1.0119590	-0.5092380
4	C	-1.5832400	-0.0311560	0.1323910
5	C	-0.7676110	-0.9135530	-0.6601260
6	C	0.6305230	-1.1421230	-0.2593020
7	H	1.1118610	2.1190260	-0.3950970
8	H	-1.2857970	1.7498630	-1.1111000
9	H	-1.2079870	-1.4682060	-1.4861230
10	H	1.0169960	-2.1546300	-0.1958370
11	C	-2.7272960	-0.0481100	0.8002200
12	H	-3.2325800	-0.9812810	1.0261540
13	H	-3.1966130	0.8702590	1.1368310
14	C	2.7768930	-0.0215370	0.5430200
15	H	2.8293590	0.2608060	1.6016940
16	H	3.2396370	-1.0075740	0.4426420
17	H	3.3923740	0.6991210	-0.0084610



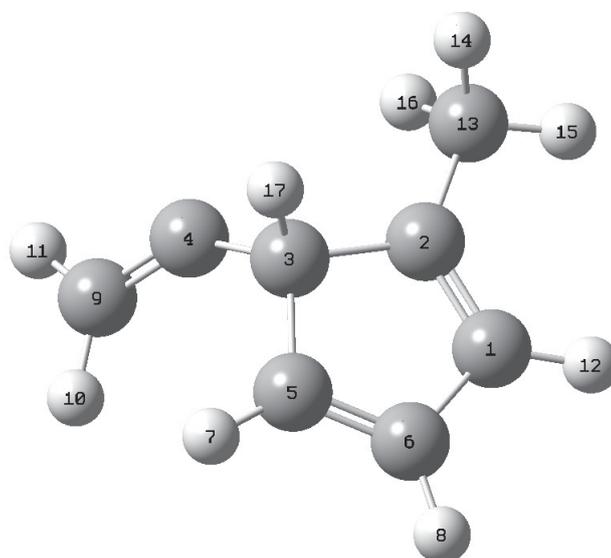
TS-U5

1	C	0.2903480	-0.0755860	0.7973080
2	C	0.4103480	1.4146040	0.5250950
3	C	-0.6541670	1.8048660	-0.2640710
4	C	-0.9836950	-0.4533970	0.0720620
5	C	-1.4895850	0.6615040	-0.5202740
6	C	1.4539110	-0.1567730	-0.0690760
7	C	2.5427240	-0.7344070	-0.5045170
8	H	3.2205780	-0.2554820	-1.2089930
9	H	2.8234900	-1.7471780	-0.1958200
10	H	1.1648470	2.0383970	0.9800800
11	H	0.3898700	-0.4528080	1.8234100
12	H	-0.8084490	2.7942570	-0.6732630
13	H	-2.3817350	0.6808620	-1.1357940
14	C	-1.4929970	-1.8542020	0.0248680
15	H	-2.4098410	-1.9234090	-0.5669890
16	H	-0.7515710	-2.5311930	-0.4198870
17	H	-1.7085100	-2.2430930	1.0288850



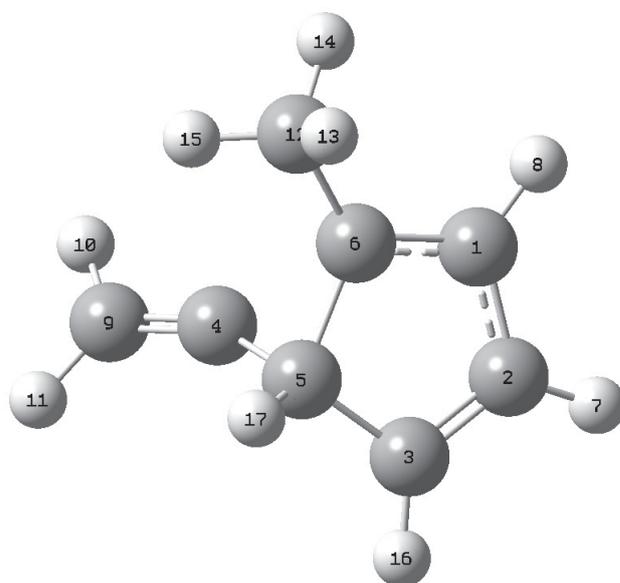
INT-U5

1	C	1.6262230	-0.5205940	-0.4664940
2	C	0.9385920	0.5229610	0.0336300
3	C	-0.3392180	-0.0125780	0.6777620
4	C	-1.5672260	0.6111740	0.1456600
5	C	-0.2437410	-1.5096380	0.4336020
6	C	0.8983940	-1.7702420	-0.2231630
7	H	-1.0016140	-2.2095150	0.7563520
8	H	1.2507600	-2.7484670	-0.5279990
9	C	-2.6605250	0.3282940	-0.5151120
10	H	-2.8880430	-0.6846200	-0.8591830
11	H	-3.4004300	1.0872740	-0.7600670
12	H	2.5811070	-0.4580440	-0.9751560
13	C	1.2860010	1.9743420	0.0106730
14	H	1.3907830	2.3821120	1.0244340
15	H	2.2268030	2.1462500	-0.5192810
16	H	0.5014210	2.5616340	-0.4816470
17	H	-0.2917960	0.1810680	1.7631900



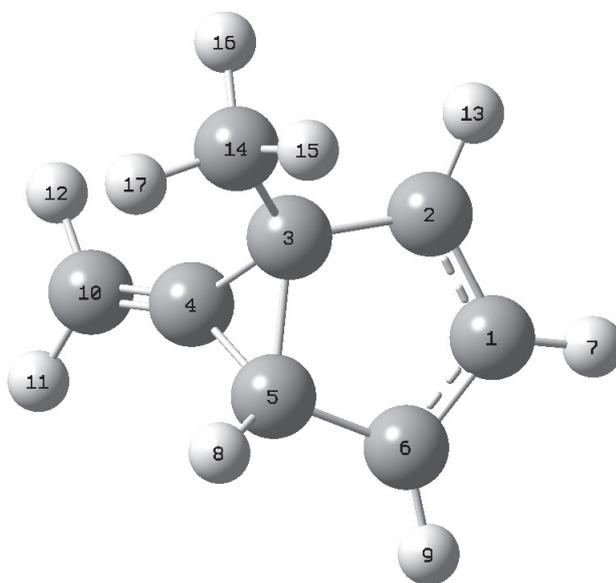
TS-U6

1	C	1.3902850	0.5918560	-0.6488210
2	C	1.8671620	-0.7331100	-0.3662010
3	C	1.0301430	-1.3607350	0.4997650
4	C	-1.1814870	-0.5372500	-0.1449300
5	C	-0.1113520	-0.4406120	0.8388660
6	C	0.2214700	0.8300880	0.0614470
7	H	2.7492940	-1.1733020	-0.8153990
8	H	1.8506630	1.2897490	-1.3363690
9	C	-2.3619980	-0.9350260	-0.5412290
10	H	-2.8129910	-0.5985970	-1.4732770
11	H	-2.9538220	-1.6535680	0.0358650
12	C	-0.4594400	2.1490320	0.2743360
13	H	-0.0019480	2.6853560	1.1163630
14	H	-0.3715450	2.7880960	-0.6094870
15	H	-1.5218060	2.0255230	0.4980270
16	H	1.0908500	-2.3817620	0.8494500
17	H	-0.3973930	-0.3669580	1.8954270



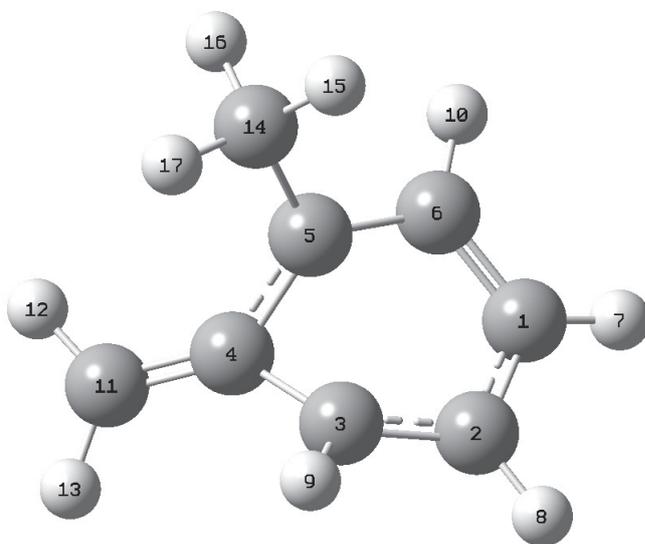
INT-U6

1	C	1.9404820	-0.0680560	-0.4726040
2	C	0.9362720	0.8105740	-0.8587300
3	C	-0.2773490	0.6362260	-0.0051100
4	C	-0.9027110	-0.7034240	-0.0823310
5	C	0.1310180	-0.5170470	0.9669190
6	C	1.5314920	-0.8538190	0.5998490
7	H	2.9022490	-0.1536730	-0.9642350
8	H	-0.1892330	-0.5344330	2.0060540
9	H	2.1110770	-1.6293350	1.0827540
10	C	-1.8268790	-1.4809840	-0.6020600
11	H	-1.9815000	-2.4963250	-0.2476000
12	H	-2.4686130	-1.1412070	-1.4103790
13	H	0.9840130	1.5166000	-1.6781700
14	C	-1.1009410	1.8404110	0.4035590
15	H	-0.4781240	2.5925190	0.8993220
16	H	-1.5637840	2.3115330	-0.4712000
17	H	-1.9043910	1.5510330	1.0865000



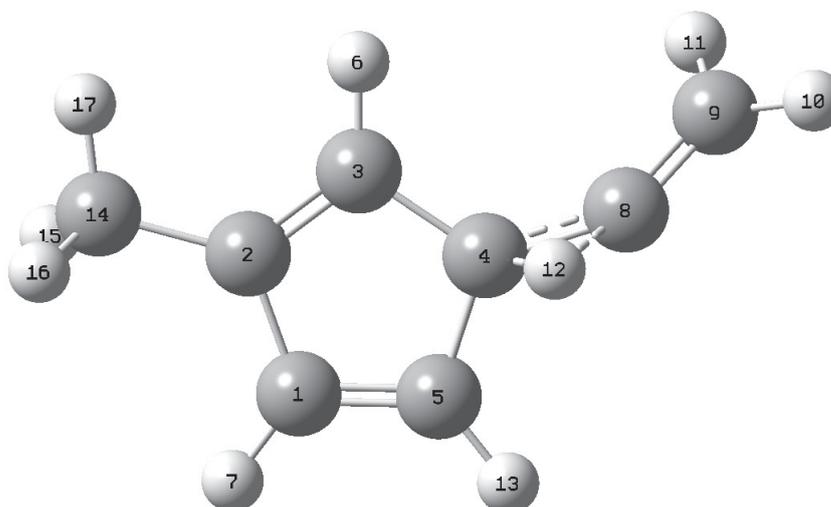
TS-U7

1	C	1.9677510	0.1318630	-0.4571700
2	C	1.6115430	-0.8983000	0.4520180
3	C	0.2314330	-0.9953920	0.7727330
4	C	-0.8333590	-0.6838880	-0.1985180
5	C	-0.3465560	0.6610010	-0.0233230
6	C	0.9367860	0.9988050	-0.6772530
7	H	2.9541160	0.2352200	-0.8910690
8	H	2.3456760	-1.5057510	0.9706380
9	H	-0.0808820	-1.4478240	1.7110920
10	H	1.0052260	1.8932300	-1.2882120
11	C	-1.9156520	-1.3080840	-0.6425900
12	H	-2.6654720	-0.7888780	-1.2305000
13	H	-2.0863510	-2.3584480	-0.4311010
14	C	-1.1899620	1.7415660	0.5966890
15	H	-0.5976720	2.4079740	1.2323920
16	H	-1.6395400	2.3627310	-0.1923030
17	H	-2.0070070	1.3163220	1.1835450



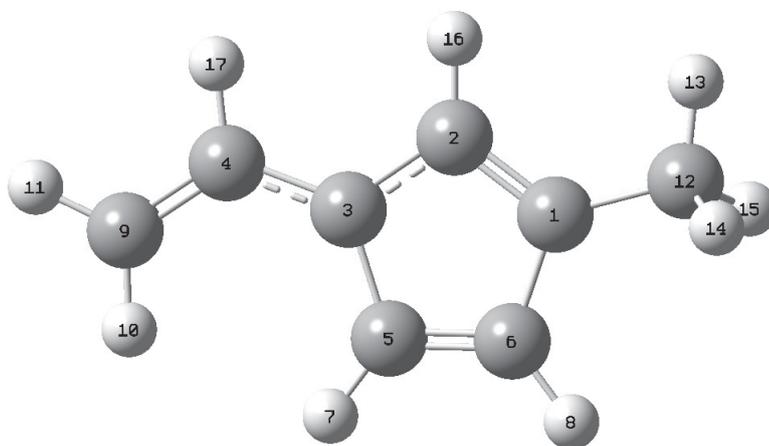
TS-U8

1	C	-1.2711910	1.2092800	0.1437270
2	C	-1.4736350	-0.2360260	0.0082320
3	C	-0.2618600	-0.8280160	-0.1689660
4	C	0.7667930	0.2253560	-0.1640420
5	C	0.0483330	1.4995220	0.0359470
6	H	-0.0511480	-1.8792150	-0.3022140
7	H	-2.0715930	1.9234250	0.2911810
8	C	2.1856310	0.0656130	-0.1419830
9	C	3.2124760	-0.6580530	0.2475050
10	H	4.1781300	-0.6221210	-0.2488470
11	H	3.1478850	-1.2942710	1.1343110
12	H	1.4156140	0.3978660	-1.2447980
13	H	0.5318920	2.4640700	0.0893240
14	C	-2.8120830	-0.9046050	0.0533450
15	H	-3.3238290	-0.7092030	1.0037420
16	H	-3.4716700	-0.5314110	-0.7401870
17	H	-2.7220660	-1.9875680	-0.0651060



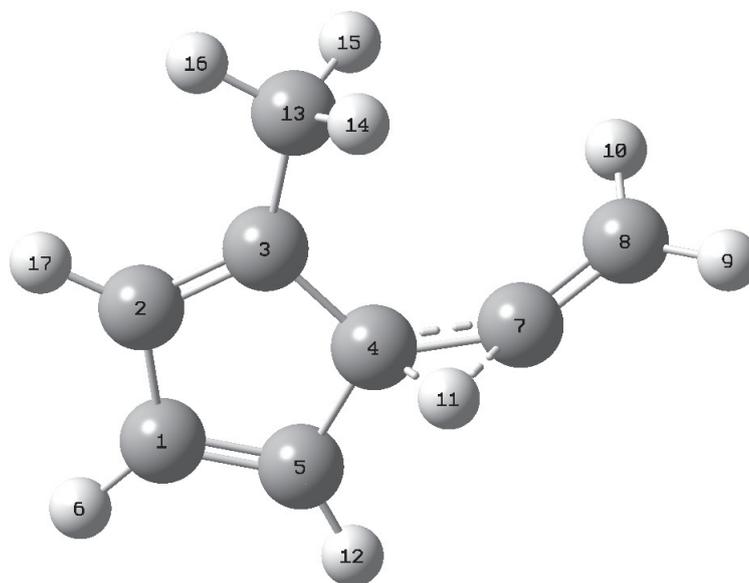
INT-U8

1	C	1.5436200	-0.1076810	-0.0000210
2	C	0.4630480	-0.9615780	-0.0000970
3	C	-0.7331720	-0.1835340	-0.0000580
4	C	-2.0538440	-0.7051280	-0.0001050
5	C	-0.3315730	1.2279500	0.0000440
6	C	1.0226140	1.2725940	0.0000880
7	H	-1.0094690	2.0692080	0.0000480
8	H	1.6445300	2.1585890	0.0001570
9	C	-3.2003240	0.0198030	0.0000080
10	H	-3.1940370	1.1041010	0.0001490
11	H	-4.1708420	-0.4623730	-0.0000350
12	C	2.9920820	-0.4621780	0.0000840
13	H	3.1424640	-1.5447330	-0.0008720
14	H	3.5035340	-0.0455080	-0.8776530
15	H	3.5029760	-0.0471920	0.8789570
16	H	0.5002570	-2.0425980	-0.0001740
17	H	-2.1341220	-1.7909780	-0.0002350



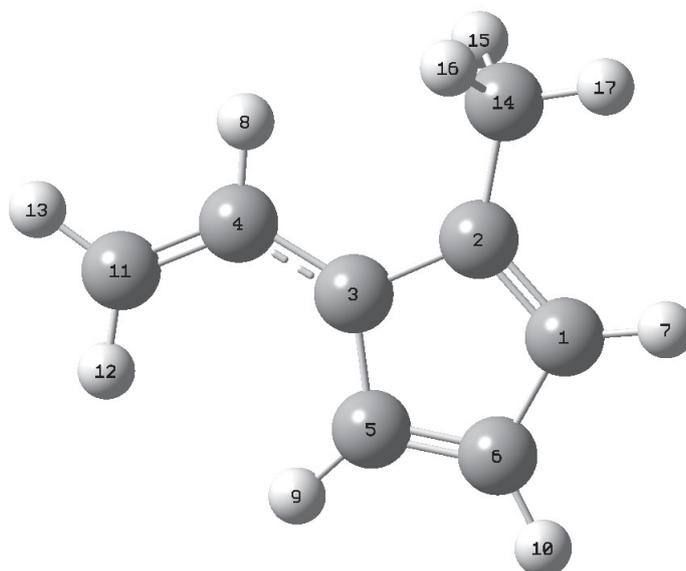
TS-U9

1	C	-2.0345230	-0.8973780	-0.1287900
2	C	-1.8147060	0.5428010	-0.1238640
3	C	-0.4914670	0.8168290	0.0291010
4	C	0.1952520	-0.4957050	0.1458190
5	C	-0.8474850	-1.5333250	0.0373620
6	H	-3.0011160	-1.3715760	-0.2353990
7	C	1.6030310	-0.7374750	0.1616100
8	C	2.8091250	-0.4208250	-0.2529140
9	H	3.7064940	-0.6844820	0.3003670
10	H	2.9656320	0.0813790	-1.2114270
11	H	0.7622340	-0.7239660	1.2585480
12	H	-0.6517820	-2.5945360	0.0809990
13	C	0.1941220	2.1430640	0.0856090
14	H	0.7822940	2.2643270	1.0037640
15	H	0.8915570	2.2810690	-0.7495390
16	H	-0.5374930	2.9548470	0.0476760
17	H	-2.5979080	1.2850300	-0.2185800



INT-U9

1	C	1.8717110	-0.4112330	-0.0003400
2	C	0.9289640	0.5701860	-0.0000080
3	C	-0.3784510	-0.0928660	-0.0001250
4	C	-1.6237350	0.5808780	-0.0001140
5	C	-0.1448910	-1.5237600	0.0001920
6	C	1.2015770	-1.7211790	-0.0000120
7	H	2.9445770	-0.2661880	-0.0005150
8	H	-1.5823390	1.6683860	-0.0002200
9	H	-0.9111640	-2.2847940	0.0004120
10	H	1.7141390	-2.6743760	0.0000320
11	C	-2.8517940	-0.0041520	0.0000670
12	H	-2.9742480	-1.0815110	0.0002190
13	H	-3.7575700	0.5908640	0.0000730
14	C	1.1507470	2.0514300	0.0002090
15	H	0.7102080	2.5361250	-0.8802450
16	H	0.7115450	2.5357050	0.8815720
17	H	2.2200850	2.2799630	-0.0005440



A.5. Schwingungsfrequenzen für RRKM-Rechnungen

Nachfolgend findet sich eine Auflistung aller innerhalb der RRKM-Rechnungen verwendeten Schwingungen, angegeben durch deren Wellenzahl in cm^{-1} . Alle Schwingungen wurden hierbei mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) bestimmt. Rot markierte Schwingungen wurden hinzugefügt für den Fall, dass Produktfrequenzen anstelle der Frequenzen eines Übergangszustandes verwendet werden mussten. Eine Schwingung mit 50 cm^{-1} stellt hierbei erfahrungsgemäß eine gute Beschreibung für einen freien Rotor dar.^[261]

p-Xylyl

3252	3181	3177	3160	3159	3155	3110	3078	3019
1610	1557	1514	1495	1488	1486	1446	1411	1333
1323	1296	1238	1185	1146	1054	1014	1012	967
958	939	844	836	829	750	733	697	646
510	500	464	391	386	302	294	132	28

p-Xylylen

3239	3239	3184	3180	3162	3161	3153	3152	1703
1670	1631	1613	1485	1454	1429	1372	1362	1313
1206	1155	998	996	973	968	953	905	897
851	843	806	784	754	709	658	624	486
465	393	372	323	274	107	100	50	

o-Xylyl

3264	3197	3182	3169	3165	3162	3114	3072	3023
1604	1566	1510	1498	1488	1482	1453	1411	1335
1308	1291	1198	1177	1147	1065	1058	1002	978
960	924	868	856	779	746	736	706	589
540	504	494	421	413	326	257	189	155

o-Xylylen

3246	3242	3197	3185	3171	3166	3160	3157	1699
1646	1628	1599	1478	1450	1440	1373	1325	1260
1184	1183	1019	984	966	961	961	910	906
870	850	809	755	725	694	651	588	506
439	436	414	357	236	68	100	50	

TS3b

3196	3188	3178	3178	3166	3143	3079	3071	1646
1634	1504	1489	1455	1417	1360	1289	1241	1190
1176	1167	1136	1100	1056	1042	1028	1001	975
924	889	844	819	777	730	720	707	607
596	552	500	475	413	410	222	169	-1335

Benzocyclobutan

3193	3183	3174	3164	3104	3088	3053	3048	1647
1637	1498	1490	1478	1464	1371	1304	1232	1226
1209	1184	1175	1152	1097	1092	1050	1025	972
923	913	888	864	798	794	733	720	644
548	491	415	403	222	189	100	50	

m-Xylyl

3254	3190	3175	3165	3162	3156	3116	3084	3030
1605	1577	1504	1495	1493	1484	1438	1412	1343
1328	1287	1198	1183	1119	1061	1038	990	980
958	933	888	869	797	743	723	688	547
542	514	509	424	407	281	209	198	58

m-Xylylen (triplett)

3254	3254	3193	3182	3170	3168	3157	3156	1545
1528	1502	1500	1482	1412	1358	1327	1311	1243
1170	1121	1044	974	961	955	931	852	849
783	757	737	723	662	561	548	527	514
508	412	410	296	198	188	100	50	

m-Xylylen (singulett)

3264	3264	3200	3180	3178	3172	3167	3166	1593
1538	1533	1496	1481	1464	1337	1337	1280	1231
1165	1144	1044	992	978	974	972	934	828
768	764	735	720	652	617	539	503	468
465	414	331	311	171	151	100	50	

3-Methylfulvenallen

3248	3236	3207	3193	3123	3113	3065	3019	2042
1649	1552	1491	1479	1473	1412	1383	1314	1283
1182	1150	1098	1060	1009	994	918	916	915
869	826	740	657	656	643	565	535	518
371	319	255	157	136	106	100	50	

2-Methylfulvenallen

3251	3220	3205	3194	3124	3111	3067	3022	2041
1644	1559	1488	1478	1473	1416	1383	1306	1290
1227	1127	1068	1064	1026	995	976	923	869
857	822	767	678	671	647	584	529	487
380	317	244	146	128	99	100	50	

TS-U1

3209	3190	3166	3132	3127	3120	3085	3029	2992
1761	1547	1480	1474	1455	1416	1411	1327	1322
1258	1200	1174	1116	1049	1042	1021	984	954
895	879	853	814	763	741	711	678	593
509	493	404	356	285	200	164	137	-677

INT-U1

3212	3184	3177	3126	3112	3108	3079	3011	2980
1808	1506	1474	1458	1450	1420	1415	1300	1287
1255	1198	1108	1094	1049	1043	1027	993	978
951	918	904	881	858	777	731	677	631
591	580	449	403	324	274	181	151	121

TS-U2

3223	3220	3180	3117	3083	3036	3016	3000	2993
1760	1577	1494	1482	1464	1431	1418	1358	1274
1247	1212	1161	1099	1050	1033	1001	988	949
942	924	913	889	805	792	719	614	609
554	415	327	289	223	146	140	106	-509

INT-U2

3220	3210	3178	3135	3091	3047	3037	3005	2956
1735	1677	1575	1492	1483	1419	1413	1379	1270
1255	1211	1181	1103	1065	1043	1018	1002	971
953	915	896	888	848	760	723	637	602
536	495	385	316	280	193	170	142	70

TS-U3

3233	3208	3196	3115	3091	3054	3017	3010	3004
1765	1610	1493	1484	1430	1420	1409	1375	1271
1243	1212	1149	1098	1062	1022	1002	984	951
928	911	891	846	804	774	723	638	582
547	392	362	324	203	175	161	86	-487

INT-U3

3198	3194	3183	3128	3121	3108	3085	3063	3013
1805	1535	1496	1490	1453	1417	1330	1301	1277
1245	1202	1104	1086	1055	1046	1022	1002	970
952	918	885	871	770	753	685	670	639
626	533	490	386	333	254	234	120	107

TS-U4

3209	3163	3159	3131	3127	3125	3080	3045	3003
1765	1591	1497	1482	1456	1421	1382	1325	1307
1273	1209	1191	1118	1065	1060	1012	975	935
885	880	821	786	759	743	720	656	591
514	495	390	329	271	265	164	111	-718

TS-U5

3236	3207	3182	3117	3084	3027	3016	2994	2990
1761	1603	1491	1479	1432	1422	1407	1384	1290
1256	1175	1158	1103	1056	1041	1007	1000	974
918	905	890	870	835	818	741	605	602
536	439	324	291	219	193	145	105	-499

INT-U5

3223	3193	3180	3135	3086	3039	3039	2999	2959
1735	1668	1581	1489	1478	1419	1413	1372	1289
1246	1225	1165	1119	1064	1038	1026	997	980
954	948	891	882	837	812	719	629	587
553	483	404	312	246	207	181	112	80

TS-U6

3223	3202	3186	3117	3094	3060	3018	3003	2999
1757	1561	1494	1490	1446	1429	1415	1389	1275
1251	1191	1137	1105	1054	1031	1012	994	961
949	931	888	845	814	782	721	626	574
535	409	342	288	251	172	165	106	-509

INT-U6

3212	3200	3182	3182	3120	3108	3088	3065	3010
1802	1499	1490	1466	1448	1413	1392	1337	1272
1216	1191	1107	1098	1087	1067	1022	962	953
926	916	910	841	757	733	710	671	629
600	567	493	401	296	236	218	200	135

TS-U7

3207	3201	3171	3163	3130	3124	3102	3046	2982
1760	1527	1488	1478	1457	1408	1401	1363	1299
1271	1211	1132	1114	1108	1039	1030	967	925
900	880	857	805	768	724	722	687	585
578	493	413	311	260	197	169	139	-656

TS-U8

3230	3224	3195	3154	3088	3044	3041	3002	2125
1732	1622	1526	1490	1481	1440	1417	1382	1283
1269	1178	1123	1094	1057	1011	1008	924	915
907	892	880	801	714	674	642	603	554
532	416	330	292	219	168	121	109	-1755

INT-U8

3229	3225	3207	3196	3141	3126	3089	3030	2994
1599	1564	1506	1475	1473	1463	1415	1387	1350
1306	1290	1163	1156	1101	1040	1026	1008	969
936	905	898	873	818	727	691	621	612
595	539	465	325	273	221	192	160	93

TS-U9

3233	3207	3189	3149	3085	3042	3039	3002	2145
1740	1618	1532	1489	1480	1442	1423	1382	1289
1256	1204	1118	1066	1060	1032	1006	980	916
900	886	839	820	737	669	651	608	567
516	411	304	258	239	165	127	102	-1755

INT-U9

3231	3227	3207	3195	3141	3132	3082	3034	2997
1610	1553	1521	1491	1485	1463	1420	1407	1318
1287	1260	1240	1097	1067	1061	1028	1016	1004
967	907	895	823	756	755	687	667	578
542	538	490	314	278	197	193	162	122

B. Benzyl-Radikal

B.1. Optimierung REMPI-Spektroskopie

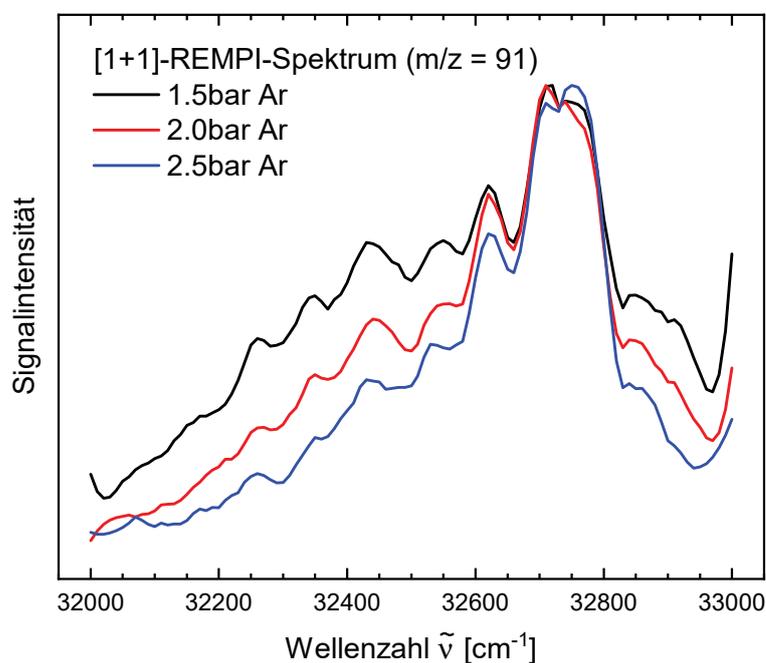


Abbildung B.1.: [1+1]-REMPI-Spektrum des Ursprungs des $D_0 \rightarrow D_3$ -Übergangs des Benzyl-Radikals bei verschiedenen Trägergasdrücken. Gezeigt werden die Spektren für die Argondrücke 1.5 (schwarz), 2.0 (rot) und 2.5 bar (blau). Durch Erhöhung des Trägergasdruckes wird aufgrund einer stärkeren Kühlung eine schmalere Absorptionsbande beobachtet.

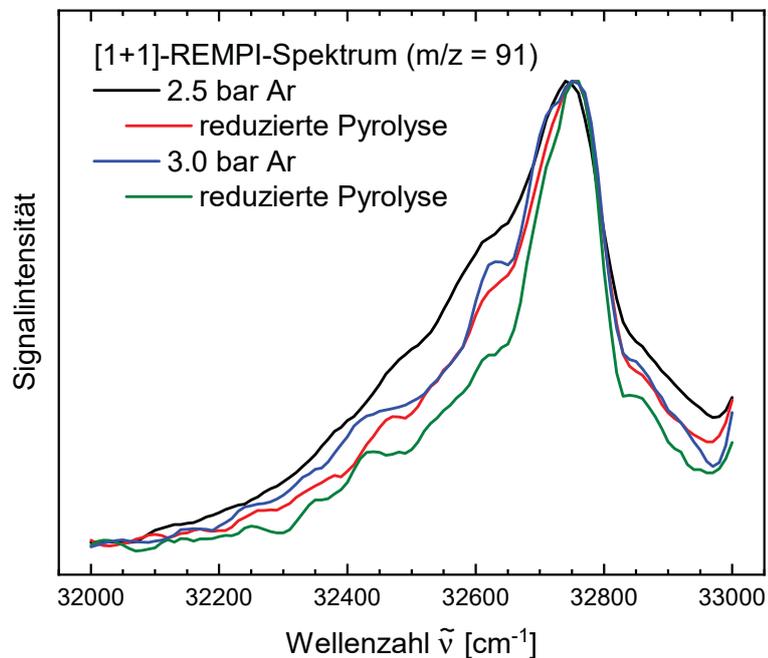


Abbildung B.2.: Einfluss der „Pyrolysetemperatur“ auf die spektrale Breite der Absorptionsbanden bei 2.5 und 3.0 bar Argon Trägergasdruck. Eine Reduktion der Pyrolyse führt ebenso wie eine Erhöhung des Trägergasdruckes zu einer besseren Kühlung innerhalb des Molekularstrahls und somit zu einer schmalen Absorptionsbande.

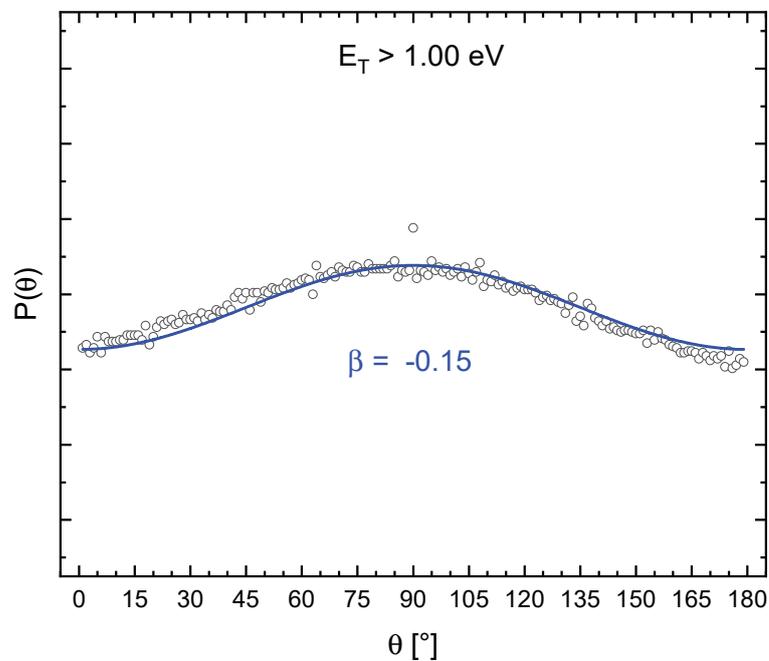
B.2. Winkelverteilung bei 250 nm für $E_T > 1.00$ eV

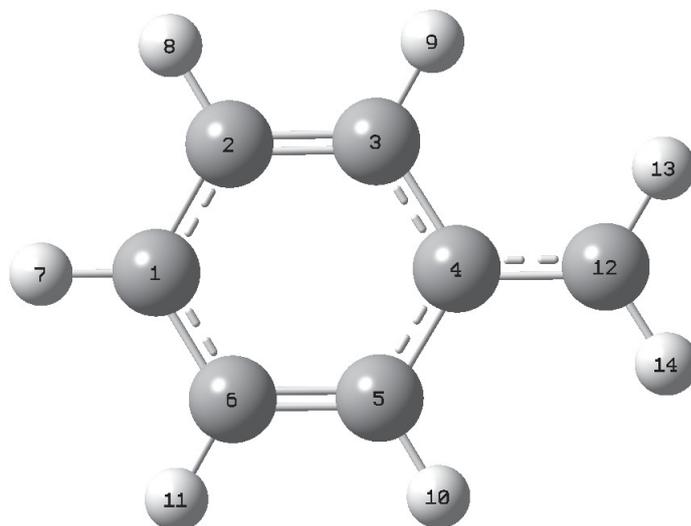
Abbildung B.3.: Winkelverteilung der ^1H -Fragmente mit $E_T > 1.00$ eV inklusive Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion. Es ist eine leichte Anisotropie erkennbar ($\beta = -0.15$).

B.3. Optimierte Grundzustandsgeometrien

Nachfolgende Grundzustandsgeometrien wurden im Rahmen von G4-Rechnungen mittels DFT (B3LYP/6-31G(2df,p)) ermittelt.

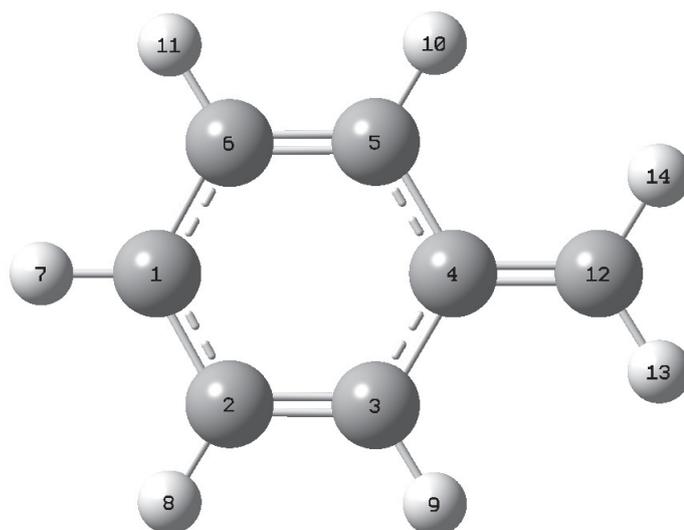
B.3.1. Benzyl

1	C	-1.8356050	0.0000000	-0.0000010
2	C	-1.1309800	1.2091210	0.0000000
3	C	0.2513730	1.2154220	0.0000000
4	C	0.9933300	0.0000000	0.0000010
5	C	0.2513730	-1.2154220	-0.0000010
6	C	-1.1309800	-1.2091210	-0.0000010
7	H	-2.9200700	0.0000000	-0.0000010
8	H	-1.6732300	2.1493220	0.0000000
9	H	0.7929900	2.1563540	0.0000010
10	H	0.7929900	-2.1563540	-0.0000010
11	H	-1.6732290	-2.1493220	-0.0000010
12	C	2.3961250	0.0000000	0.0000010
13	H	2.9563680	0.9274700	0.0000040
14	H	2.9563680	-0.9274700	-0.0000040



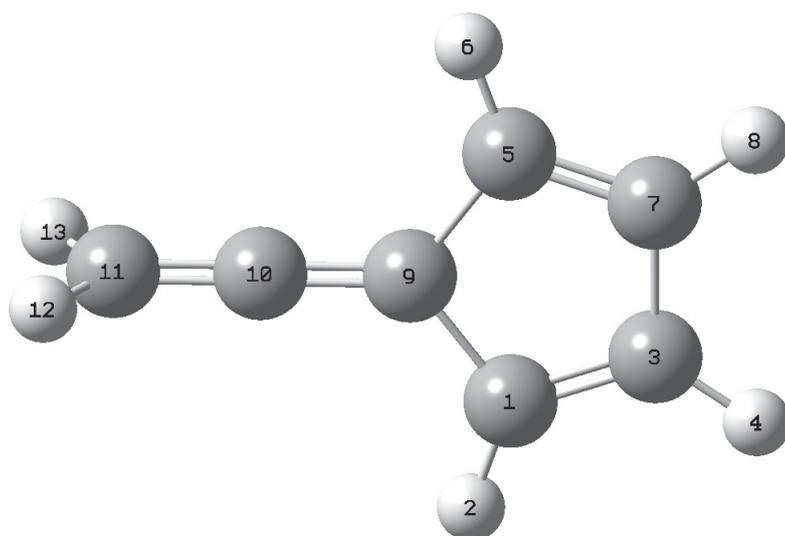
B.3.2. Benzyl Kation

1	C	-1.7979640	0.0000000	-0.0000630
2	C	-1.1186360	-1.2334590	-0.0000380
3	C	0.2536690	-1.2438400	0.0000160
4	C	0.9805480	-0.0000010	0.0000570
5	C	0.2536700	1.2438400	0.0000100
6	C	-1.1186350	1.2334590	-0.0000360
7	H	-2.8840360	0.0000010	-0.0001110
8	H	-1.6810150	-2.1593850	-0.0000650
9	H	0.8080780	-2.1764010	0.0000360
10	H	0.8080800	2.1764000	0.0000250
11	H	-1.6810140	2.1593860	-0.0000590
12	C	2.3472620	0.0000000	0.0001120
13	H	2.9152130	-0.9263400	-0.0000810
14	H	2.9152120	0.9263400	-0.0000940



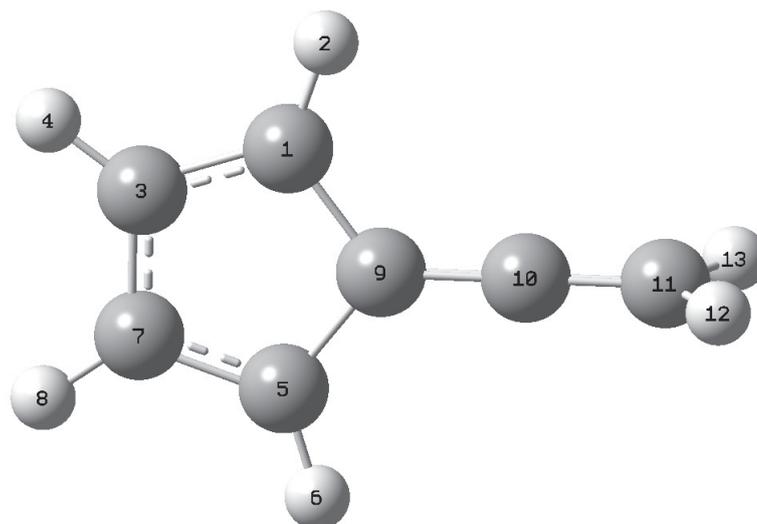
B.3.3. Fulvenallen

1	C	0.5967420	-1.1799660	0.0000310
2	H	0.2431240	-2.2001270	0.0000520
3	C	1.8735310	-0.7337540	0.0000090
4	H	2.7651010	-1.3471110	0.0000150
5	C	0.5969680	1.1800020	0.0000360
6	H	0.2435450	2.2002310	0.0000620
7	C	1.8736700	0.7335420	0.0000140
8	H	2.7653580	1.3467290	0.0000250
9	C	-0.2855520	0.0001030	-0.0000460
10	C	-1.6025450	0.0002410	-0.0000530
11	C	-2.8996450	-0.0000720	-0.0000160
12	H	-3.4680500	-0.0001910	0.9267540
13	H	-3.4680950	-0.0001110	-0.9267590



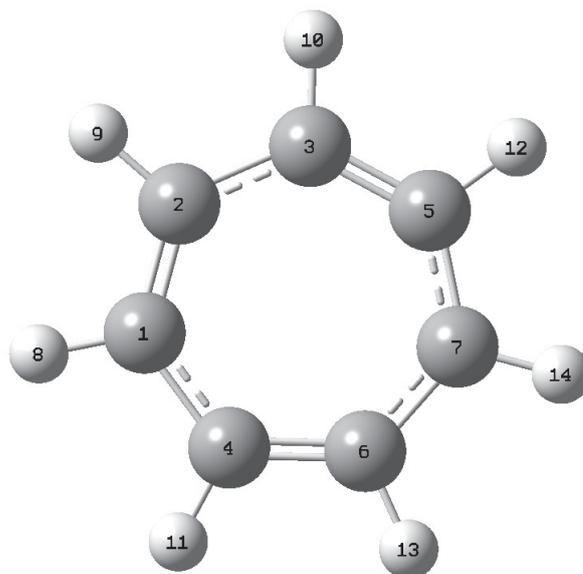
B.3.4. Fulvenallen Kation

1	C	-0.5789190	1.1553790	-0.0001160
2	H	-0.2504230	2.1867680	-0.0002400
3	C	-1.9185020	0.6980730	-0.0002260
4	H	-2.7927960	1.3348480	-0.0004070
5	C	-0.5789140	-1.1553780	0.0002180
6	H	-0.2504120	-2.1867650	0.0003910
7	C	-1.9184980	-0.6980790	-0.0000260
8	H	-2.7927900	-1.3348580	-0.0000240
9	C	0.2975340	0.0000030	0.0000300
10	C	1.6323350	0.0000070	0.0001120
11	C	2.9183350	-0.0000050	0.0000470
12	H	3.4831360	0.0001270	0.9314060
13	H	3.4830570	-0.0001220	-0.9313610



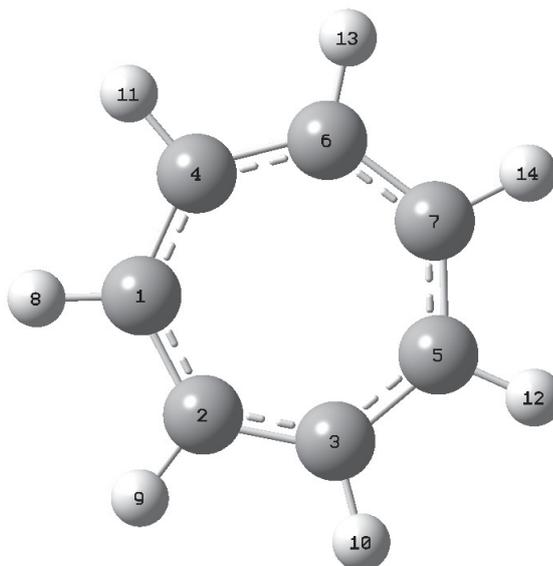
B.3.5. TropyI

1	C	-1.5983060	-0.2350320	0.0000090
2	C	-1.2140780	1.0657440	0.0000100
3	C	0.1228580	1.6164820	0.0000000
4	C	-0.7752360	-1.4237400	-0.0000010
5	C	1.3125520	0.9311210	0.0000010
6	C	0.5958730	-1.4947990	0.0000000
7	C	1.5562720	-0.4597350	-0.0000260
8	H	-2.6698100	-0.4206230	0.0000110
9	H	-2.0127250	1.8037860	0.0000120
10	H	0.1825310	2.7004660	0.0000100
11	H	-1.3142500	-2.3660880	0.0000090
12	H	2.2076830	1.5511670	0.0000200
13	H	1.0103570	-2.5017460	0.0000190
14	H	2.5966020	-0.7672040	-0.0000400



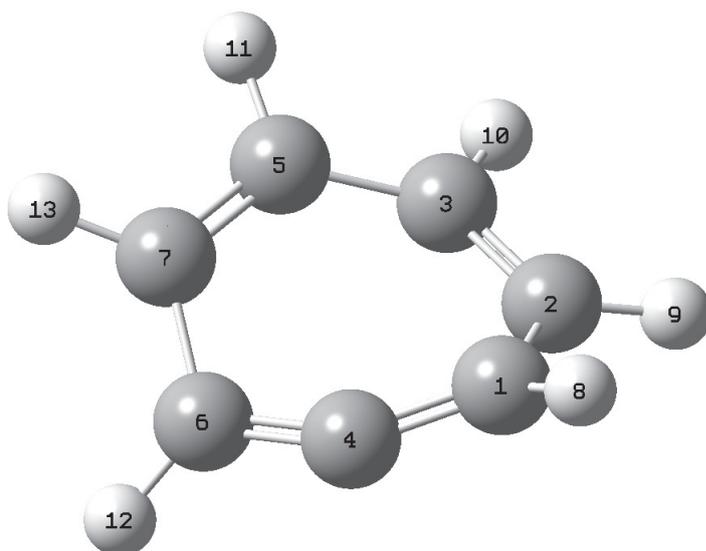
B.3.6. Tropyli Kation

1	C	-1.6072440	-0.0216100	0.0000880
2	C	-0.9852160	-1.2700270	0.0000890
3	C	0.3787130	-1.5621610	0.0000460
4	C	-1.0189840	1.2431240	0.0000440
5	C	1.4574490	-0.6778870	-0.0000030
6	C	0.3365530	1.5717250	-0.0000020
7	C	1.4387330	0.7168320	-0.0002370
8	H	-2.6938250	-0.0361430	-0.0000180
9	H	-1.6512680	-2.1286580	-0.0000160
10	H	0.6346400	-2.6182760	0.0000250
11	H	-1.7079070	2.0835210	0.0000230
12	H	2.4427760	-1.1361440	0.0001940
13	H	0.5641930	2.6342950	0.0001980
14	H	2.4113670	1.2014330	-0.0005500



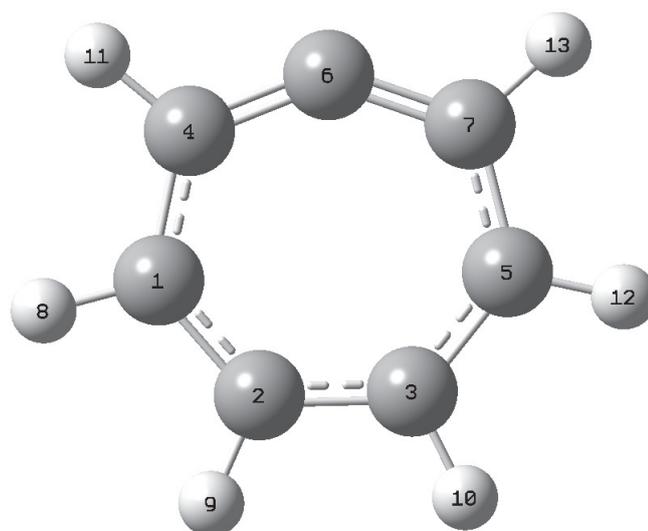
B.3.7. „Cycloheptatetraen“

1	C	1.2207490	-1.0379340	0.3431230
2	C	1.5987850	0.2666230	-0.1822470
3	C	0.6949530	1.2872880	-0.2029290
4	C	-0.0000650	-1.4139860	-0.0001140
5	C	-0.6947460	1.2873960	0.2029500
6	C	-1.2209450	-1.0378050	-0.3430260
7	C	-1.5987160	0.2668450	0.1822160
8	H	1.8677570	-1.5855030	1.0229610
9	H	2.6234780	0.4661310	-0.4929290
10	H	1.0744370	2.2637370	-0.4994360
11	H	-1.0741040	2.2639050	0.4993990
12	H	-1.8682430	-1.5853880	-1.0225790
13	H	-2.6234150	0.4665560	0.4927540



B.3.8. „Cycloheptatetraen“ Kation

1	C	-1.5933540	-0.2929080	0.0000590
2	C	-0.6985370	-1.3680730	0.0001320
3	C	0.6985360	-1.3680740	0.0001030
4	C	-1.2814600	1.0706980	-0.0000400
5	C	1.5933540	-0.2929090	-0.0000310
6	C	0.0000010	1.5527650	-0.0001060
7	C	1.2814610	1.0706970	-0.0001370
8	H	-2.6505220	-0.5464130	0.0000910
9	H	-1.1592060	-2.3523080	0.0002200
10	H	1.1592040	-2.3523090	0.0001840
11	H	-2.1054290	1.7821360	-0.0000610
12	H	2.6505220	-0.5464150	-0.0000570
13	H	2.1054310	1.7821350	-0.0002530



Abbildungsverzeichnis

- 2.1. Übersicht verschiedener Vorläuferstrategien 6
- 2.2. Schematische Darstellung der Funktionsweise von Molekularstrahl und *skimmer*: Nach Expansion des Gaspulses ins Vakuum durch das Pulsventil (grau) wird der Rand des Gaspulses durch Überexpansion erwärmt (orange). Der kälteste, mittlere Teil des Strahls (blau) wird mit Hilfe des *skimmers* selektiert. Darüber hinaus werden Moleküle mit Translationskomponenten senkrecht zur Molekularstrahlachse zusätzlich diskriminiert. Dies verstärkt die gleichmäßige Ausrichtung der Translationsvektoren nochmals. Abbildung nach^[108]. 10
- 2.3. Es werden die Newtonsphären zweier Fragmente (A & H) für zwei Dissoziationsereignisse dargestellt (a). Für das Fragment A wird zusätzlich die Kugeloberfläche, welche sich aus der Addition vieler Einzelereignisse ergibt, gezeigt (b). Abbildung nach^[111]. 12
- 2.4. Mögliche Photodissoziationsmechanismen zum Zerfall eines Moleküls AB: Im diabatischen Bild (links) werden eine direkte Photodissoziation [rot, (a)] sowie eine elektronisch angeregte Prädissoziation [blau, (b)] gezeigt. Im adiabatischen Bild (rechts) werden eine schwingungsangeregte Prädissoziation [grün, (c)] und eine Dissoziation aus dem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand [violett, (d)] dargestellt. Abbildung nach^[113]. 13
- 2.5. Abhängigkeit des Anisotropieparameters β vom Winkel θ zwischen dem Übergangsdipolmoment μ_T und dem Rückstoßvektor \vec{k} des Bindungsbruches. Zusätzlich werden entsprechende Newtonsphären skizziert. 17
- 2.6. Translationsenergieverteilung von Wasserstofffragmenten aus der Photodissoziation von CHT bei 250nm: Gezeigt werden die Kenngrößen $P^{max}(E_T)$, E_T^{max} , $\langle E_T \rangle$ und $\langle f_T \rangle$. Die eingezeichnete Fitkurve wurde mit Gl. 2.1.12 erstellt. 19
- 2.7. Mögliche Photoionisationsprozesse: Gezeigt werden eine Einphotonen-Ionisation (rot), eine resonante Multiphotonenionisation (REMPI, blau), eine nicht-resonante Multiphotonenionisation (NMPI, grün), eine Ionisation durch Autoionisation aus einem Rydberg-Zustand (violett) und eine dissoziative Photoionisation (orange). 21

2.8.	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines VMI-Experimentes: Der Dissoziationslaser initiiert eine Photodissoziation. Die gebildeten Fragmente spannen eine dreidimensionale Verteilung (Newtonsphäre) auf. Mittels Ionisation durch einen zweiten Laser (Ionisationslaser) wird diese Newtonsphäre durch die Ionenoptik auf einen ortsauflösenden Detektor zweidimensional projiziert und ein Rohimage erhalten. Aus diesem kann mittels mathematischer Methoden das ursprüngliche Image rekonstruiert werden. Hierbei handelt es sich um einen Schnitt durch die Mitte der Newtonsphäre. Abbildung nach ^[159]	28
2.9.	Schematische Darstellung eines HRTOF-Experiments. Der Photolyselaser induziert einen Wasserstoffverlust. Wasserstofffragmente werden durch Anregung mit 121.6 nm in das $n = 2$ Niveau und anschließender Anregung mit 365 nm in einen hohen Rydberg-Zustand markiert. Die Detektion erfolgt senkrecht zu Molekularstrahl- und Laserachse. Abbildung nach ^[180,190]	40
2.10.	Reaktionskoordinate der Dissoziation eines Moleküls A-B innerhalb der RRKM-Theorie: E bezeichnet die Anregungsenergie, E_0 die Reaktionsbarriere und $N^\#$ die Zustandssumme des Übergangszustandes. .	51
3.1.	Schematischer Aufbau der VMI-Apparatur. Abbildung nach ^[171]	55
3.2.	Probengefäß für leichtflüchtige Substanzen. Abbildung nach ^[171]	56
3.3.	T-Stück-Quelle für schwerflüchtige Substanzen	57
3.4.	Pulsventil mit aufgebauter Pyrolyse. Abbildung nach ^[171]	58
3.5.	Schematische Zeichnung der eingesetzten Ionenoptik [Abb. nach ^[108]] . . .	59
3.6.	Schematischer Aufbau des VMI-Detektors	61
3.7.	Schematische Darstellung des verwendeten Fresnelrhombus: Zwei Parallelepipeden sind auf einer drehbaren Platte verklebt. Zudem wird der Strahlengang des Lasers gezeigt. Abbildung nach ^[273]	64
3.8.	Schema der zeitlichen Steuerung des Experimentes: Der Delaygenerator DG535 wird als Master-Uhr verwendet. DG535 triggert den Molekularstrahl (A), das Oszilloskop (C) sowie den Dissoziations-[Blitzlampe (T_0), Q-Switch (C)] und den Ionisationslaser [Blitzlampe (B), Q-Switch (D)]. Der zweite Delaygenerator (DG635) wird durch Kanal B des DG535 getriggert. DG635 triggert die CCD-Kamera [Auslöser (A), Belichtungszeit (B)] und die <i>gating</i> -Box zum Ein- und Ausschalten des Detektors [Startzeitpunkt <i>gating</i> (C), <i>gating</i> -Länge (D)].	66
3.9.	Molekularstrahl-Scan mit Cycloheptatrien (CHT) und 118 nm Ionisation: Als Trägergas wird Argon verwendet. Bei Delayzeiten unter 2.5 ms ist ein deutlicher Anstieg des Signals zu erkennen. Das maximale Signal wird bei ca. 2.4 ms gefunden. Im Anschluss fällt das Signal innerhalb von ca. 500 μ s auf ca. 15 % ab.	67

3.10. Das Schema zeigt Möglichkeiten zur Photoionisation von Wasserstoffatomen. Diese umfassen die direkte Einphotonenionisation (violett), eine [2+1]-REMPI mit 243.10 nm (grün), eine [3+1]-REMPI mit 364.68 nm (rot) und eine [1+1']-REMPI mit 121.56 nm (blau) und 364.68 nm (rot).	69
3.11. Die Abbildung zeigt den Einfluss des Doppler-Effektes auf den Lyman- α -Übergang sowie die wahrgenommene Wellenlänge des Ionisationslasers in Abhängigkeit der Translationsrichtung der Wasserstoffatome. Hierbei ist Translation senkrecht zur Laserachse (a) sowie Translation mit (b) und gegen die Ausbreitungsrichtung des Lasers möglich (c). (b) & (c) erfahren eine Dopplerverschiebung, (a) nicht. Abbildung nach ^[171]	72
3.12. Doppler-Scan der in der Photodissoziation von CHT entstehenden ¹ H-Fragmente. Die x-Achse zeigt die aus dem Dopplereffekt resultierende Verschiebung des Lyman- α -Übergangs in cm ⁻¹	72
3.13. Auswertung eines aufgenommenen Images. Zunächst wird der Hintergrund vom Rohimage abgezogen. Nach Abziehen des Detektorrandes und der Symmetrisierung des Bildes erfolgt die Rekonstruktion mittels pBASEX. Im Anschluss kann sowohl die radiale als auch die angulare Verteilung der Fragmente erhalten werden.	75
3.14. Wasserstoffverlust von Pyrrol durch Photoanregung bei 243 nm als Kalibrierimage: Links ist das erhaltene Rohimage (a) zu sehen. Die rechte Grafik (b) zeigt die aus dem Image erhaltene Translationsenergieverteilung (schwarz) sowie eine Annäherung des Peaks durch eine Gaußkurve (rot) (vgl. Kap. 2.1.2.2). Die Kalibrierparameter wurden so gewählt, dass das Maximum des Gauß-Peaks den Literaturdaten von <i>Wei et al.</i> ^[52] entspricht.	77
4.1. Thermischer Zerfall aller drei Xylyl-Isomere sowie Isomerisierung zwischen diesen nach dem <i>Ring-Contraction/Methylene-Migration</i> Mechanismus. Abbildung nach ^[37] und ^[45]	81
4.2. Synthese von 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(4-Methylphenyl)ethanol	84
4.3. Pyrolysekonzept zur Bildung von <i>para</i> -Xylyl aus dem Nitritvorläufer 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit.	86
4.4. Massenspektren von 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(4-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt hierbei eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig umgesetzt.	86

-
- 4.5. [1+1]-REMPI-Spektren bei 1.5, 2.0 und 2.5 bar Argon Trägergasdruck. Der Ursprung der D_3 -Absorptionsbandeliegt bei 32300 cm^{-1} (ca. 4.00 eV). 88
- 4.6. Bandenkonturfits des $D_0 \rightarrow D_3$ Übergangs bei Rotationstemperaturen von 20 (rot), 30 (blau), 40 (grün) und 50 K (magenta) 89
- 4.7. Vergleich zwischen dem REMPI-Spektrum des *para*-Xylyl (D_3 -Niveau) und einem ^1H -Photofragmentspektrum. Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem REMPI-Spektrum. Die zusätzlichen Banden um 31800 cm^{-1} können Formaldehyd als Ursprung der Wasserstofffragmente zugeordnet werden. Im ^1H -Photofragmentspektrum konnte darüber hinaus ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser festgestellt werden (ca. 10–15 % des Gesamtsignals bei einer Anregungswellenzahl von 32300 cm^{-1}). Zur besseren Vergleichbarkeit beider Spektren wurde dieser Einfarbenanteil im gezeigten Spektrum vom Gesamtsignal subtrahiert. 90
- 4.8. Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 15 % des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Da C (mit Dissoziationslaser) & D (ohne Dissoziationslaser) nahezu identisch sind, handelt es sich hierbei um ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser. Das Signal bei $m/z = 165$ (Masse des Vorläufers, roter Kreis) zeigt, dass der Vorläufer bei den gewählten Bedingungen nicht vollständig zerstört wird. 92
- 4.9. **links:** Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Der Vorläufer ($m/z = 165$) wird bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20% und der „Alkohol“ ($m/z = 136$) überhaupt nicht zerstört.
rechts: Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von *para*-Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den ^1H -Photofragmentspektren (unten). Aufgrund fehlender Signale stören weder Nitrit noch Alkohol die Experimente zur Photodissoziation des *para*-Xylyls. 93
- 4.10. Laserdelayscan zur Bestimmung der Ratenkonstante k_H der Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit $\lambda = 309.6\text{ nm}$ (schwarz). Mittels Fit nach Gl. 4.2.1 (blau) konnte $k_H \geq 10^8\text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. 95
- 4.11. **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre
Mitte: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\text{max}}$ für *p*-Xylylen als Dissoziationsprodukt
Unten: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2) . . . 96

- 4.12. Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente und Versuch eines Fits mittels „*Quack*-Gleichung“. Gezeigt werden die Fitparameter $n = 2.0, 2.5, 3.0$. Eine sinnvolle Widerspiegelung der Energieverteilung durch die „*Quack*-Gleichung“ ist nicht möglich. 98
- 4.13. Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Fit durch eine 2-Parameter-Funktion ($a = 1.13, b = 3.38$). Durch den Fit wird ein Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41 \text{ eV}$ ermittelt. Dies entspricht $\langle f_T \rangle \approx 33\%$. Es wird deutlich, dass der Fit für Fragmente höherer Energie (ca. $E_T > 1 \text{ eV}$, roter Kreis) von der experimentellen Verteilung abweicht und deutlich unterhalb dieser liegt. Nimmt man als Fehler die beschriebenen $0.4 - 0.5 \text{ cm}^{-1}$ an, so ergibt sich für eine Verteilung langsamer Fragmente mit $\langle E_T \rangle \approx 0.1 \text{ eV}$ ein Fehler von annähernd 50% . Selbst bei „schnelleren“ Fragmenten mit $\langle E_T \rangle \approx 1 \text{ eV}$ beträgt dieser Fehler noch ca. 15% 99
- 4.14. Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Dissoziationslasers. Zur besseren Darstellbarkeit wurde das Einfarbensignal des Ionisationslasers vom Gesamtsignal abgezogen. Im Bereich zwischen $0 - 0.8 \text{ eV}$ kann eine lineare Abhängigkeit (blaue Gerade) festgestellt werden. Höhere Pulsenergien führen zu einer deutlichen Abweichung von diesem linearen Verhalten. 100
- 4.15. Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente bei Anregungspulsenergien von 0.25 (blau), 0.50 (rot) und 0.75 mJ/Puls (schwarz). Die Images bei 0.50 und 0.75 mJ/Puls Anregungspulsenergie zeigen zwar eine deutlich erhöhte Signal/Rausch-Qualität, haben jedoch einen späteren Nullabfall (schwarzer Kreis). 101
- 4.16. Durch Einteilung der Translationsenergieverteilung in drei Bereiche (A) konnten für die Bereiche $E_T < 0.50 \text{ eV}$ (blau, B), $0.50 \text{ eV} < E_T < 1.00 \text{ eV}$ (rot, C) und $E_T > 1.00$ (grün, D) die jeweiligen Winkelverteilungen betrachtet werden. Mit zunehmendem E_T -Wert wurde eine Zunahme der Anisotropie beobachtet. 102
- 4.17. Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 15% des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Hierbei zeigt das Spektrum C ein deutliches Zweifarbensignal, welches seinen Ursprung entweder im Alkohol oder dem Vorläufer-Molekül haben kann. Das Signalverhältnis der Spektren A zu C beträgt in etwa $3:1$ 103

- 4.18. Massenspektren der Alkohol-Testexperimente. Der Alkohol 2-(4-Methylphenyl)ethanol zeigt kein signifikantes Zweifarbensignal mit 121.6 und 250 nm. Es wird jedoch deutlich, dass 2-(4-Methylphenyl)ethanol durch [1+1]-REMPI mit 250 nm ionisiert werden kann. 104
- 4.19. Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente bei eingeschalteter (schwarz) und ausgeschalteter (rot) Pyrolyse. Die bei ausgeschalteter Pyrolyse detektierten ^1H -Fragmente haben ihren Ursprung in *para*-Xylyl-Radikalen, welche durch Dissoziation des Vorläufers nach Anregung mit 250 nm entstehen. Durch die aus der ersten Dissoziation stammende, zusätzliche innere Energie wird die Translationsenergie der einzelnen Wasserstofffragmente erhöht. 105
- 4.20. Massenspektren zur Mehrphotonenionisation mit 250 nm. Selbst bei ausgeschalteter Pyrolyse kann nahezu kein Signal bei der Vorläufermasse ($m/z = 165$) detektiert werden. Die Signale bei $m/z = 105$ (*para*-Xylyl) und 119 (NO_2 -Verlust des Vorläufers) deuten auf eine Photodissoziation des Vorläufermoleküls nach Anregung mit 250 nm hin. Das Dimersignal bei $m/z = 210$, welches bei eingeschalteter Pyrolyse zu sehen ist, beweist darüber hinaus die Bildung des *para*-Xylyls innerhalb der Pyrolyse. 106
- 4.21. Massenspektren mit VUV-Ionisation (118 nm) zur Optimierung der Expansionsbedingungen für die Experimente zur Photodissoziation des *para*-Xylyls bei 250 nm. Aus der Reduktion des Trägergasdrucks zu 1.5 bar Argon resultierte eine (nahezu) vollständige Zerstörung des Vorläufermoleküls (roter Kreis). 107
- 4.22. Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 2 – 3% des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse. Hierbei zeigt das Spektrum C ein Zweifarbensignal, welches seinen Ursprung im Vorläufermolekül hat. Das Signalverhältnis der Zweifarbensignale der Spektren A zu C beträgt in etwa 14:1. 108
- 4.23. **oben links:** Erhaltenes Rohimage.
rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ($a = 1.32$, $b = 9.26$) ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max} = 2.21$ eV. Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 18\%$ 109

- 4.24. Winkelverteilungen aller Wasserstofffragmente (links, blau) und der Wasserstofffragmente mit $E_T > 0.9$ eV (rechts, rot). Es zeigt sich, dass die Fragmente bei größerer Translationsenergie eine Anisotropie ($\beta = -0.28$) aufweisen, während Fragmente mit niedriger Translationsenergie eine isotrope Verteilung erzeugen. 110
- 4.25. Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich < 1.0 mJ/Puls liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich wird vorrangig Einphotonenabsorption erwartet. 110
- 4.26. Laserdelayscan zur Photodissoziation des *para*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 70 – 80 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. 111
- 4.27. Vergleich der Ratenscans der Anregungswellenlängen 250 (schwarz) und 309.6 nm (blau). Aus dem langsameren Anstieg bei 250 nm wird qualitativ ersichtlich, dass die Dissoziation nach Anregung mit 250 nm langsamer verläuft als nach Anregung mit 309.6 nm. 112
- 4.28. Synthese des Vorläufermoleküls 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(2-Methylphenyl)ethanol. 113
- 4.29. Massenspektren von 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(2-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört. 114
- 4.30. REMPI-Spektrum des D_3 -Zustands des *ortho*-Xylyl-Radikals (schwarz). Ein Vergleich mit dem REMPI-Spektrum des *para*-Isomers (blau) zeigt, dass *ortho*-Xylyl selektiv gebildet wird. Der Ursprung des D_3 -Zustands wurde bei 32145 cm^{-1} gefunden. Es können „*hot bands*“ bei ca. 32000 und 32075 cm^{-1} sowie Schwingungsbanden bei ca. 32275 und 32350 cm^{-1} beobachtet werden. Die Schulter bei ca. 32200 cm^{-1} könnte auf die gehinderte Rotation der Methylgruppe zurückzuführen sein. Die Spektren von *Steglich et al.*^[287] weisen lediglich eine Schulter an der Ursprungsbande auf. 116
- 4.31. Bandenkonturfits des $\text{D}_0 \rightarrow \text{D}_3$ Übergangs des *ortho*-Xylyl-Radikals bei Rotationstemperaturen von 20 (rot), 30 (blau), 40 (grün) und 50 K (violett) 117

- 4.32. Vergleich zwischen dem REMPI-Spektrum (schwarz) des *ortho*-Xylyls (D_3 -Niveau) und einem ^1H -Photofragmentspektrum (rot). Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt im Bereich $32100 - 32400 \text{ cm}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung mit dem REMPI-Spektrum. Den zusätzlichen Banden um 31800 cm^{-1} kann Formaldehyd als Ursprung der Wasserstofffragmente zugeordnet werden. Im Bereich zwischen $31900 - 32100 \text{ cm}^{-1}$ (blauer Kreis) zeigt sich im ^1H -Photofragmentspektrum eine zusätzliche Bande unbekanntes Ursprungs. Im ^1H -Photofragmentspektrum konnte darüber hinaus ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser festgestellt werden (ca. 10 % des Gesamtsignals bei einer Anregungswellenzahl von 32145 cm^{-1}). Zur besseren Vergleichbarkeit beider Spektren wurde dieser Einfarbenanteil im gezeigten Spektrum vom Gesamtsignal subtrahiert. 118
- 4.33. **links:** Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Es wird ersichtlich, dass der Vorläufer ($m/z = 165$) bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20 % umgesetzt wird. Der „Alkohol“ ($m/z = 136$) wird fast bzw. überhaupt nicht zerstört.
rechts: Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von *ortho*-Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den ^1H -Photofragmentspektren (unten) selbiger. Aufgrund fehlender Signale folgt, dass weder Nitrit noch Alkohol störend auf die Experimente zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyls wirken können. 119
- 4.34. TOF-MS mit Ionisation durch [1+1]-REMPI mit $\tilde{\nu} = 32145 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz) und $\tilde{\nu} = 31970 \text{ cm}^{-1}$ (rot). In beiden Spektren wird lediglich ein Massensignal bei $m/z = 105$ detektiert, bei welchem es sich um *ortho*-Xylyl handelt. Dieses ist bei $\tilde{\nu} = 31970 \text{ cm}^{-1}$ erwartungsgemäß signifikant kleiner. Das Spektrum zeigt keinen Hinweis auf die Masse des Muttermoleküls des Wasserstofffragmentsignals um $\tilde{\nu} = 31970 \text{ cm}^{-1}$ 120
- 4.35. Massenspektren zur Ermittlung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals: A zeigt ein Massenspektrum mit allen Signalanteilen. B zeigt das Einfarbensignal des Ionisationslasers, welches ca. 11 % des Gesamtsignals beträgt. Die Spektren C & D zeigen Spektren bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer/Alkohol). Da C (mit Dissoziationslaser) & D (ohne Dissoziationslaser) nahezu identisch sind, handelt es sich hierbei um ein Einfarbensignal durch den Ionisationslaser, welches wahrscheinlich auch dem Großteil des ^1H -Signals in B entspricht. 121

- 4.36. **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre
Mitte: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)
Unten: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\max}$ für *o*-Xylylen als Dissoziationsprodukt und Fit mittels 2-Parameter-Gl. (Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 0.94$, $b = 1.80$) . . . 123
- 4.37. Die Abbildung zeigt die Translationenergieverteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation von *ortho*-Xylyl bei 311.1 nm. Gezeigt werden außerdem die Überschussenergien $E_{T,\max}$, welche den vier möglichen Dissoziationsprodukten zugeordnet werden können. Benzocyclobutan (Bcb, $E_{T,\max}^{\text{Bcb}} = 1.45$ eV) kann als wahrscheinliches Dissoziationsprodukt identifiziert werden. 124
- 4.38. Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\max}$ für Bcb als Dissoziationsprodukt und Fit mittels 2-Parameter-Gl. (Gl. 2.1.12 in Kap. 2.1.2.2; $a = 1.10$, $b = 4.00$). Es werden die Erwartungswerte $\langle E_T \rangle = 0.43$ eV und $\langle f_T \rangle \approx 30\%$ ermittelt. 125
- 4.39. Durch Unterteilung der Translationsenergieverteilung in zwei Bereiche bei $E_T = 0.95$ eV konnte für $E_T \leq 0.95$ eV (blau) und $E_T \geq 0.95$ eV (rot) die jeweilige Winkelverteilung betrachtet werden. Bei höheren E_T -Werten kann eine Anisotropie beobachtet werden, während Signale der Fragmente mit „kleinerer“ Translationsenergie isotrop verteilt sind. 126
- 4.40. **links:** Massenspektrometrische Untersuchung der Abhängigkeit zwischen ^1H -Gesamtsignal und der Pulsenergie des Anregungslasers. Für kleine Pulsenergien wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet.
rechts: Vergleich der Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente zweier Images bei Pulsenergien des Anregungslasers von 0.25 mJ/Puls (schwarz) und 0.5 mJ/Puls (rot). Bei höherer Pulsenergie zeigt sich ein späterer Nullabfall der Verteilung. 127
- 4.41. Durch *Hemberger et al.* beschriebener Reaktionspfad [(R3) in Kap. 4.1] zur Bildung von Benzocyclobuten (Bcb) ausgehend von *ortho*-Xylyl. In einem ersten Schritt wird unter Wasserstoffabspaltung *ortho*-Xylylen gebildet. Dieses kann mittels [2+2]-Cycloaddition über TS3a zu Bcb weiterreagieren. Die in Klammern gezeigten Werte entsprechen den $\Delta_R H(0\text{K})$ -Werten von G4-Rechnungen in eV. 128

- 4.42. Scan des (Bindungs-)Abstandes $R_{C^1-C^2}$ der CH_2 - und CH_3 -Gruppe. Ausgehend von Geometrie A wurde der Abstand zwischen beiden Kohlenstoffatomen schrittweise verringert. Zunächst führt die Annäherung beider Einheiten zu einer Rotation der CH_2 -Einheit aus der Ebene des aromatischen Systems heraus (B). Bei weiterer Annäherung bildet sich ein S_N2 -artiger Übergangszustand (C), in welchem die Geometrie der CH_2 - und CH_3 -Gruppe verzerrt werden. Insbesondere eine C-H-Bindung der CH_3 -Gruppe ist stark verlängert. Im Anschluss folgt der Bruch dieser C-H-Bindung unter konzertiertem Ringschluss. Nachfolgend wird durch Reduktion des Bindungsabstandes die Grundzustandsgeometrie von Bcb gefunden (D). 129
- 4.43. Geometrie des Übergangszustandes **TS3b** inklusive der Bindungslängen in pm. Besonderer Fokus liegt auf dem Abstand der Kohlenstoffatome der CH_2 - und CH_3 -Gruppe, welcher 185.0 pm beträgt und der aufgeweiteten C-H-Bindung (157.3 pm) der CH_3 -Einheit. 130
- 4.44. Mögliche Reaktionspfade der Photodissoziation von *ortho*-Xylyl. In Klammern geschriebene Werte geben die mittels G4-Theorie bestimmten relativen Energien in eV an. Mit Ausnahme des Übergangszustandes **TS3b** wurden alle Energien der Literatur^[45,46] entnommen. Jegliche Energiewerte (sowohl **TS3b** als auch die Literaturdaten) wurden mit Hilfe von G4-Theorie bestimmt. 131
- 4.45. Laserdelayscan zur Bestimmung der Ratenkonstante k_H der Photodissoziation von *para*-Xylyl nach Anregung mit $\lambda = 311.1$ nm (schwarz). Mittels Fit mit Gl. 4.2.1 (blau) konnte $k_H \geq 10^8$ s⁻¹ bestimmt werden. 132
- 4.46. TOF-MS mit $\lambda_{\text{Ionisation}} = 118$ nm und 2.0 bar Argon Hintergrunddruck. Einschalten der Pyrolyse (unten) führt zu einer nahezu vollständigen Vorläuferkonversion (roter Kreis). 134
- 4.47. TOF-MS zur Bestimmung der Signalanteile des ¹H-Gesamtsignals (A): Das Einfarbensignal des Ionisationslasers (B) beträgt weniger als 2% des Gesamtsignals. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (C & D) wird lediglich ein kleines (< 2% des Signals in A) Zweifarbensignal des Vorläufers beobachtet. 134
- 4.48. Testexperimente zu einer möglichen Fragmentation des Alkohols 2-(2-Methylphenyl)ethanol: Es kann kein signifikantes Zweifarbensignal gefunden werden. 135

- 4.49. VMI-Kontrollexperiment zur Identifizierung des ^1H -Signals bei ausgeschalteter Pyrolyse. Es zeigt sich, dass Wasserstofffragmente ausgehend vom Vorläufer mit erhöhter Translationsenergie durch einen Zwei-Schritt-Mechanismus gebildet werden. Die Abhängigkeit der ^1H -Signalintensität von der Pulsenergie des Anregungslasers (innere Abbildung) unterstützt diese These. 135
- 4.50. *oben links*: Erhaltenenes Rohimage.
rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.38$ eV. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max}^{Bcb} = 2.42$ eV für Bcb als Reaktionsprodukt (blau; $a = 1.33$, $b = 11.45$). Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 16$ %. Wird *ortho*-Xylylen als Reaktionsprodukt angenommen ($E_{T,max}^{o\text{-Xylylen}} = 1.94$ eV, rot; $a = 1.28$, $b = 8.51$, nicht gezeigt), erhält man $\langle f_T \rangle \approx 19$ %. 137
- 4.51. Winkelverteilungen aller Wasserstofffragmente (*links*, blau) und der Wasserstofffragmente mit $E_T > 0.95$ eV (*rechts*, rot). Es zeigt sich, dass die Fragmente bei größerer Translationsenergie eine Anisotropie ($\beta = -0.20$) aufweisen, während Fragmente mit niedriger Translationsenergie eine isotrope Verteilung erzeugen. 137
- 4.52. Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich < 1.0 mJ/Puls liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich werden vorrangig Einphotonenabsorptionen erwartet. 138
- 4.53. Laserdelayscan zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 70 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 5 \cdot 10^7$ s $^{-1}$ bestimmt werden. 139
- 4.54. Synthese des Vorläufermoleküls 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit ausgehend von 2-(3-Methylphenyl)ethanol. 140
- 4.55. Massenspektren von 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit bei aus- und angeschalteter Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-(3-Methylphenyl)ethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört. 141
- 4.56. [1+1]-REMPI-Spektrum des D_3 -Niveaus des *meta*-Xylyl-Radikals (schwarz). Zum Vergleich werden entsprechende REMPI-Spektren des *ortho*- (rot) und *para*-Isomers (blau) gezeigt. 142

- 4.57. [1+1]-REMPI (schwarz) und ^1H -Photofragmentspektrum (blau) des *meta*-Xylyl-Radikals bzw. der Photodissoziation des *meta*-Xylyls. Beide Spektren haben einen sehr ähnlichen Verlauf. Die schmalen Banden bei 31530, 31620, 31665 und 31800 cm^{-1} können Wasserstofffragmenten zugeordnet werden, welche aus einer Photodissoziation des Formaldehyds resultieren. 144
- 4.58. TOF-MS zur Bestimmung der ^1H -Signalanteile zur Photodissoziation des *meta*-Xylyls nach Anregung mit 32150 cm^{-1} (311 nm, 3.99 eV). Bei einer Anregungspulsenergie von 1.0 mJ/Puls (links) wird ein Signal/Hintergrund-Verhältnis von ca. 4:1, bei 2.0 mJ/Puls (rechts) von ca. 8:1 gefunden. 145
- 4.59. **Oben:** Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre.
Mitte: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)
Unten: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit Überschussenergie $E_{T,\text{max}}$ für *m*-Xylylen als Dissoziationsprodukt 146
- 4.60. Mögliche Umlagerungs- und Fragmentationspfade ausgehend von *meta*-Xylyl (blau). Neben den möglichen Dissoziationsprodukten eines Wasserstoffverlusts ist auch ein CH_3 -Verlust zu Fulvenallen möglich.^[45,46] 148
- 4.61. **oben:** ET-Verteilung der Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus bei 32150 cm^{-1} mit einer Pulsenergie von 1 mJ/Puls sowie mögliche Fragmentationsprodukte. Es wird ersichtlich, dass lediglich *para*-Xylylen (blau, $E_{T,\text{max}}^{p\text{-Xylylen}} = 1.24 \text{ eV}$) und Bcb (rot, $E_{T,\text{max}}^{\text{Bcb}} = 1.45 \text{ eV}$) als Dissoziationsprodukte in Frage kommen.
unten: Der 2-Parameter-Fit für *para*-Xylylen als Dissoziationsprodukt resultiert in $\langle E_T \rangle = 0.36 \text{ eV}$ und $\langle f_T \rangle_{p\text{-Xylylen}} = 29 \%$. Für Bcb wird $\langle f_T \rangle_{\text{Bcb}} = 25 \%$ erhalten (Fit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). 149
- 4.62. **links:** Massenspektrometrische Untersuchung der Abhängigkeit zwischen ^1H -Gesamtsignal und der Pulsenergie des Anregungslasers. Für Pulsenergien bis ca. 2.0 mJ/Puls wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet.
rechts: Vergleich der Translationsenergieverteilungen der Wasserstofffragmente zweier Images bei Pulsenergien des Anregungslasers von 1.0 mJ/Puls (schwarz) und 2.0 mJ/Puls (rot). Bei höherer Pulsenergie zeigt sich ein späterer Nullabfall der Verteilung. 150
- 4.63. Laserdelayscan zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals bei 32150 cm^{-1} (311.0 nm). Das Signalmaximum wird nach ca. 30–40 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \geq 10^8 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. 152

- 4.64. VMI-Kontrollexperiment zur Identifizierung des ^1H -Signals bei ausgeschalteter Pyrolyse. Es zeigt sich, dass Wasserstofffragmente ausgehend des Vorläufers mit leicht erhöhter Translationsenergie durch einen Zwei-Schritt-Mechanismus gebildet werden. Die Abhängigkeit der ^1H -Signalintensität von der Pulsenergie des Anregungslasers (innere Abbildung) unterstützt diese These. 153
- 4.65. TOF-MS zur Bestimmung der Signalanteile des ^1H -Gesamtsignals (A): Das Einfarbensignal des Ionisationslasers (B) beträgt weniger als 2% des Gesamtsignals. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (C & D) wird lediglich ein kleines ($< 2\%$ des Signals in A) Zweifarbensignal des Vorläufers beobachtet. 154
- 4.66. Massenspektroskopische Untersuchung der Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Im Bereich < 1.5 mJ/Puls liegt eine lineare Abhängigkeit vor. In diesem Bereich werden vorrangig Einphotonenabsorptionen erwartet. 154
- 4.67. **oben links:** Erhaltenes Rohimage.
rechts: Ermittelte Translationsenergieverteilung der detektierten Wasserstofffragmente. Fit mittels 2-Parameter-Gleichung ergab einen Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.41$ eV. Die maximale Überschussenergie beträgt $E_{T,max}^{p\text{-Xylylen}} = 2.21$ eV für *para*-Xylylen als Reaktionsprodukt (blau). Hieraus resultiert ein Anteil $\langle f_T \rangle \approx 19\%$. Wird Bcb als Reaktionsprodukt angenommen ($E_{T,max}^{Bcb} = 2.42$ eV, rot), erhält man $\langle f_T \rangle \approx 17\%$. Für das Reaktionsprodukt *meta*-Xylylen (grün) würde die Überschussenergie $E_{T,max}^{m\text{-Xylylen}} = 1.12$ eV betragen. 155
- 4.68. Laserdelayscan zur Photodissoziation des *meta*-Xylyl-Radikals bei 250 nm. Das Signalmaximum wird nach ca. 80 – 90 ns erreicht. Als Ratenkonstante konnte $k_H \approx 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. 157
- 4.69. Isomerisierungspfade des *meta*-Xylyl-Radikals zu *para*- (A) und *ortho*-Xylyl (B). Gezeigt werden die RRKM-Ratenkonstanten der einzelnen Teilschritte bei 311 nm (rot) und 250 nm (blau). 159
- 4.70. Reaktionspfade des *meta*-Xylyl-Radikals zu 3-Methylfulvenallen (A) und 2-Methylfulvenallen (B). Gezeigt werden die RRKM-Ratenkonstanten der einzelnen Teilschritte bei 311 nm (rot) und 250 nm (blau). 160
- 5.1. Umlagerungs- beziehungsweise Reaktionspfade zur Fragmentation des Benzyl-Radikals (blau). Grün hervorgehobene Strukturen zeigen mögliche Fragmentationsprodukte eines Wasserstoffverlusts ([I], [II], [V], [VI]), CH_3 -Verlusts ([III]) oder Acetylenverlusts ([IV]). Die Übergangszustände der (Umlagerungs-)Reaktionen werden nicht gezeigt. Die Pfade entstammen der Literatur.^[37,39,44,48,49,350,351] 168

-
- 5.2. Massenspektren von 2-Phenylethylnitrit bei aus- (schwarz) und angeschalteter (rot) Pyrolyse. Die Ionisation erfolgte mit VUV-Photonen der Wellenlänge 118 nm. 2-Phenylethylnitrit zeigt eine Vielzahl aus DPI stammender Signale. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird der Vorläufer nahezu vollständig zerstört. 171
- 5.3. Abhängigkeit zwischen ^1H -Fragmentsignal und Anregungspulsenergie bei ein- (rot) und ausgeschalteter (blau) Pyrolyse. ^1H -Fragmente mit Benzyl als Ursprung weisen eine lineare Abhängigkeit auf (rot), während für Fragmente, deren Ursprung der Nitritvorläufer ist, eine quadratische Abhängigkeit beobachtet wird (blau). 173
- 5.4. TOF-MS der ^1H -Signalanteile der Experimente zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals. Bei eingeschalteter Pyrolyse können keine Einfarbensignale beobachtet werden. Das ^1H -Signal bei ausgeschalteter Pyrolyse (Vorläufer) beträgt ca. 10 % des Gesamtsignals. 174
- 5.5. Laserdelayscan zur Ermittlung der Ratenkonstante der Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm 175
- 5.6. **oben:** Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente mit 2-Parameter-Fit $P(f_T) = (f_T)^a \cdot (1 - f_T)^b$ ($a = 1.07$, $b = 3.93$) für Fulvenallen als Dissoziationsprodukt ($E_{T,\text{max}} = 1.47$ eV). Es werden $\langle E_T \rangle = 0.43$ eV beziehungsweise $\langle f_T \rangle = 29.5$ % als Erwartungswerte erhalten.
unten: Winkelverteilung der ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2) . . . 176
- 5.7. REMPI-Spektrum des D_3 -Niveaus des Benzyl-Radikals (schwarz) und Vergleich mit den Literaturdaten von *Margraf et al.* (rot).^[88] Sowohl die Lage des Ursprungs als auch der Schwingungsbanden können in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Die Intensitäten der einzelnen Signalbanden variieren jedoch. Der Ursprung der Absorption $D_0 \rightarrow D_3$ wurde bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm, 4.06 eV) ermittelt. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte nach *Margraf et al.*^[88,353] 177
- 5.8. ^1H -Photofragmentspektrum zur Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung des D_3 -Niveaus (blau). Das ^1H -Photofragmentspektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem ermittelten [1+1]-REMPI-Spektrum (schwarz). Insofern entstammen die beobachteten Wasserstofffragmente aus einer Photodissoziation des Benzyl-Radikals. . . 178
- 5.9. TOF-MS mit VUV-Ionisation bei 118 nm der geänderten Expansionsbedingungen. Es wird ersichtlich, dass ein Einschalten der Pyrolyse nur noch zu einer geringen Vorläuferkonversion führt. . . . 179

-
- 5.10. TOF-MS mit REMPI bei 32760 cm^{-1} (305.3 nm) der geänderten Expansionsbedingungen. Es wird ersichtlich, dass beim Einschalten der Pyrolyse in geringem Maße Benzyl entsteht. Vorläufer und „Alkohol-Verunreinigung“ indes zeigen bei ausgeschalteter Pyrolyse keine Massensignale. 180
- 5.11. TOF-MS zur Charakterisierung der ^1H -Signalanteile. Es wird ersichtlich, dass durch den Ionisationslaser ein Einfarbenhintergrundsignal entsteht, welches dem Vorläufermolekül zugeordnet werden kann. Das Signal/Hintergrund-Verhältnis beträgt ca. 6:1. 181
- 5.12. Abhängigkeit des ^1H -Signals von der Pulsenergie des Anregungslasers. Eine gesicherte Interpretation der Abhängigkeit ist nicht möglich. 182
- 5.13. Laserdelayscan zur Bestimmung der Dissoziationsratenkonstante der beobachteten Wasserstofffragmentation des Benzyls durch Anregung mit $\lambda = 305.3\text{ nm}$. Die ermittelte Ratenkonstante liegt mit $k_H \geq 10^8\text{ s}^{-1}$ oberhalb der zeitlichen Auslösung des verwendeten Setups und kann daher nicht genauer bestimmt werden. 183
- 5.14. Translationsenergie- und Winkelverteilung (innen) der ^1H -Fragmente der Photodissoziation des Benzyl-Radikals nach Anregung bei 305.3 nm. Mit $\beta = -0.02$ wird eine isotrope Verteilung beobachtet. Die Translationsenergieverteilung schließt eine Einphotonendissoziation des Benzyls zu Fulvenallen aus, da der Nullabfall erst bei deutlich größeren E_T -Werten als $E_{T,max}(\text{Fulvenallen}) = 0.47\text{ eV}$ zu finden ist. Selbst der ermittelte Erwartungswert $\langle E_T \rangle = 0.53\text{ eV}$ übersteigt diesen bereits. . . 184
- 5.15. Translationsenergieverteilungen der ^1H -Fragmente bei unterschiedlichen Anregungspulsenergien. Weder eine Erhöhung noch eine Senkung der Anregungspulsenergie führt zu einer signifikanten Veränderung. 185
- 5.16. Translationsenergieverteilungen bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen. Weder eine Senkung des Argon-Trägergasdruckes noch ein Wechsel des Trägergases zu Helium führt zu einer signifikanten Veränderung. 185
- 5.17. Mögliche Fragmentationspfade ausgehend von Benzyl. Die relativen Energien der einzelnen Zustände finden sich in Klammern an den entsprechenden Molekülstrukturen. Mit * markierte Energien entstammen der Literatur. Die restlichen Energiewerte wurden mit Hilfe von G4-Theorie bestimmt. 187

5.18. Vergleich der E_T -Verteilungen der ^1H -Fragmente von Images bei niedrigen (50 ns, schwarz) und hohen Delayzeiten (1000 ns, rot). Eine Diskriminierung der Wasserstofffragmente mit hoher kinetischer Energie gegenüber jenen mit niedrigen ist deutlich zu erkennen, jedoch können keine Hinweise auf einen zweiten, langsameren Dissoziationskanal gefunden werden, welcher einer „Einphotonendissoziation“ zugeordnet werden kann.	188
A.1. Bandenkonturfits für Rotationstemperaturen von 150, 200 und 300 K des $\text{D}_0 \rightarrow \text{D}_3$ Übergangs zur Ermittlung der Rotationstemperatur des para-Xylyl bei 1.5 bar Argon Trägergasdruck.	205
A.2. Bandenkonturfits für Rotationstemperaturen von 60, 80 und 100 K des $\text{D}_0 \rightarrow \text{D}_3$ Übergangs zur Ermittlung der Rotationstemperatur des para-Xylyl bei 2.0 bar Argon Trägergasdruck.	205
A.3. Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente der Photodissoziation von para-Xylyl nach Anregung mit 250 nm und Versuch eines Fits mittels „Quack-Gleichung“. Gezeigt werden die Fitparameter $n=2.0$ und 3.0 . Eine sinnvolle Widerspiegelung der Energieverteilung durch die „Quack-Gleichung“ ist nicht möglich.	206
A.4. Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{o-Xylylen} + \text{H}$	210
A.5. Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{Bcb} + \text{H}$	210
A.6. Oben: Rohimage, bearbeitetes Image, rekonstruierte Newtonsphäre Mitte: Translationsenergieverteilung der ^1H -Fragmente Unten: Winkelverteilung aller ^1H -Fragmente mit Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion (Fit-Gl. 2.1.6, siehe Kap. 2.1.2)	211
A.7. Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{o-Xylylen} + \text{H}$	212
A.8. Versuch eines „Quack-Fits“ für die Photodissoziationsreaktion $\text{o-Xylyl} \rightarrow \text{Bcb} + \text{H}$	212
A.9. Vergleich der Ratenscans der Anregungswellenlängen 250 (schwarz) und 311.1 nm (blau). Aus dem langsameren Anstieg bei 250 nm wird qualitativ ersichtlich, dass die Dissoziation nach Anregung mit 250 nm langsamer verläuft als nach Anregung mit 311.1 nm.	213

A.10.links:	Massenspektren mit VUV-Ionisation bei 118 nm. Es wird ersichtlich, dass der Vorläufer ($m/z = 165$) bei den gewählten Bedingungen lediglich zu ca. 20% zerstört wird. Der „Alkohol“ ($m/z = 136$) wird überhaupt nicht zerstört.	
	rechts: Vergleich zwischen den REMPI-Spektren (oben) von <i>meta</i> -Xylyl ($m/z = 105$, schwarz), Nitrit-Vorläufer ($m/z = 165$, rot) und „Alkohol“ ($m/z = 136$, blau) sowie den ^1H -Photofragmentspektren (unten) selbiger. Aufgrund fehlender Signale wird ersichtlich, dass weder Nitrit noch Alkohol störend auf die Experimente zur Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl wirken können	217
A.11.	Winkelverteilungen mit Fit durch Standard-Anisotropierückstofffunktion für ^1H -Fragmente mit $E_T \leq 0.75$ eV (oben, blau) und $E_T \geq 0.75$ eV (rot, unten). Während bei kleinen E_T eine isotrope Verteilung erhalten wird, zeigen die schnelleren Fragmente eine signifikante Anisotropie.	218
A.12.	E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 31900 cm^{-1} (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).	219
A.13.	E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32000 cm^{-1} (Pulsenergie: 1 mJ/Puls).	220
A.14.	E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32000 cm^{-1} (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).	220
A.15.	E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32150 cm^{-1} (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).	221
A.16.	E_T -Verteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 32300 cm^{-1} (Pulsenergie: 2 mJ/Puls).	221
A.17.	Winkelverteilung der Wasserstofffragmente der Photodissoziation des <i>meta</i> -Xylyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm. Mit $\beta = -0.04$ wird eine isotrope Verteilung beobachtet.	222
B.1.	[1+1]-REMPI-Spektrum des Ursprungs des $D_0 \rightarrow D_3$ -Übergangs des Benzyl-Radikals bei verschiedenen Trägergasdrücken. Gezeigt werden die Spektren für die Argondrücke 1.5 (schwarz), 2.0 (rot) und 2.5 bar (blau). Durch Erhöhung des Trägergasdruckes wird aufgrund einer stärkeren Kühlung eine schmalere Absorptionsbande beobachtet.	260

-
- B.2. Einfluss der „Pyrolysetemperatur“ auf die spektrale Breite der Absorptionsbanden bei 2.5 und 3.0 bar Argon Trägergasdruck. Eine Reduktion der Pyrolyse führt ebenso wie eine Erhöhung des Trägergasdruckes zu einer besseren Kühlung innerhalb des Molekularstrahls und somit zu einer schmaleren Absorptionsbande. 261
- B.3. Winkelverteilung der ^1H -Fragmente mit $E_T > 1.00$ eV inklusive Fit nach Standard-Anisotropierückstoßfunktion. Es ist eine leichte Anisotropie erkennbar ($\beta = -0.15$). 262

Tabellenverzeichnis

2.1. Erwartungswerte der Translationsenergie eines Wasserstofffragmentes und dazugehörige Halbwertsbreiten (FWHM) eines Gauß-förmigen Dopplerprofils	36
2.2. Übersicht aller „single point“-Energierrechnungen innerhalb der G4-Methode. Tab. nach ^[54]	48
3.1. zeitliche Steuerung des Experimentes	65
4.1. Mittels G3X-Theorie ermittelte Standardreaktionsenthalpien $\Delta_R H_{298}^0$ zu möglichen Zerfallsreaktionen der Xylyl-Radikale. Nach ^[37]	83
4.2. Mittels TD-DFT (B3LYP/6-311G* & ω B97X-D/cc-pVDZ) ermittelte angeregte Zustände des <i>para</i> -Xylyl-Radikals, sowie die Oszillatorenstärken f und die Spinerwartungswerte $\langle S^2 \rangle$	87
4.3. Mittels TD-DFT (B3LYP/6-311G* & ω B97X-D/cc-pVDZ) ermittelte angeregte Zustände des <i>para</i> -Xylyl-Radikals, sowie die Oszillatorenstärken f und die Spinerwartungswerte $\langle S^2 \rangle$	115
4.4. Analyse der Images bei verschiedenen Anregungswellenzahlen und Anregungspulsenergien.	151
4.5. Vergleich der $\langle E_T \rangle$ - und $\langle f_T \rangle$ -Werte der Photodissoziationen der drei Xylyl Isomere nach Anregung bei 250 nm.	156

Literaturverzeichnis

- [1] C. Alcaraz, I. Fischer, and D. Schröder in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu and A. Studer; John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [2] J. Hioe and H. Zipse, *Faraday Discuss.*, 2010, **145**, 301–313.
- [3] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, **22**(11), 752–757.
- [4] A. Mardyukov and W. Sander in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu and A. Studer; John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [5] P. C. Engelking, *Chem. Rev.*, 1991, **91**(3), 399–414.
- [6] C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Law, and P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 806–813.
- [7] T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno, and K. Endo, *Chem. Commun.*, 2005, pp. 5968–5970.
- [8] G. M. Sandala, D. M. Smith, and L. Radom, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**(5), 642–651.
- [9] P. E. Savage, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2000, **54**(1), 109 – 126.
- [10] J. M. Stillahn, K. J. Trevino, and E. R. Fisher, *Ann. Rev. Anal. Chem.*, 2008, **1**(1), 261–291.
- [11] C. Murray, E. L. Derro, T. D. Sechler, and M. I. Lester, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**(3), 419–427.
- [12] E. Herbst, *Angew. Chem.*, 1990, **102**(6), 627–641.
- [13] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, R. Mollaaghababa, and J. M. Vrtilik, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 2125–2129.
- [14] C. N. Keller, V. G. Anicich, and T. E. Cravens, *Planet. Space Sci.*, 1998, **46**(9), 1157 – 1174.
- [15] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 168–176.
- [16] F. Stahl, P. Schleyer, H. S. III, and R. Kaiser, *Planet. Space Sci.*, 2002, **50**(7), 685 – 692.

- [17] X. Gu, F. Zhang, R. I. Kaiser, V. V. Kislov, and A. M. Mebel, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **474**(1), 51 – 56.
- [18] J. L. Franklin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1967, **18**(1), 261–282.
- [19] D. L. Baulch, J. F. Griffiths, and R. Richter, *Chem. Engineering Science*, 1991, **46**(9), 2315 – 2322.
- [20] K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, A. Lamprecht, G. Gonzalez Alatorre, M. Kamphus, T. Kasper, and N.-N. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2056–2062.
- [21] K. Kohse-Höinghaus, P. Oßwald, T. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. Westbrook, and P. Westmoreland, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**(21), 3572–3597.
- [22] Y. Li and F. Qi, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**(1), 68–78.
- [23] N. M. Marinov, M. J. Castaldi, C. F. Melius, and W. Tsang, *Combust. Sci. and Tech.*, 1997, **128**(1-6), 295–342.
- [24] J. K. Merle and C. M. Hadad in *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*, ed. M. S. Platz, R. A. Moss, and M. Jones Jr.; John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, USA, 2007.
- [25] M. Frenklach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 2028–2037.
- [26] B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, and A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 4641–4646.
- [27] J. A. Miller and C. F. Melius, *Combust. Flame*, 1992, **91**(1), 21 – 39.
- [28] P. Constantinidis, F. Hirsch, I. Fischer, A. Dey, and A. M. Rijs, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**(1), 181–191.
- [29] M. Frenklach, D. W. Clary, W. C. Gardiner, and S. E. Stein, *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*, 1988, **21**(1), 1067 – 1076.
- [30] M. Frenklach and H. Wang, *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*, 1991, **23**(1), 1559 – 1566.
- [31] B. Shukla and M. Koshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2427–2437.
- [32] J. Roesler, S. Martinot, C. McEnally, L. Pfefferle, J.-L. Delfau, and C. Vovelle, *Combust. Flame*, 2003, **134**(3), 249 – 260.
- [33] C. F. Melius, M. E. Colvin, N. M. Marinov, W. J. Pit, and S. M. Senkan, *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]*, 1996, **26**(1), 685 – 692.

-
- [34] D. Gregory, R. Jackson, and P. Bennett, *Combust. Flame*, 1999, **118**(3), 459 – 468.
- [35] R. da Silva, R. Cataluna, E. W. de Menezes, D. Samios, and C. M. S. Piatnicki, *Fuel*, 2005, **84**(7), 951 – 959.
- [36] A. Alexiou and A. Williams, *Combust. Flame*, 1996, **104**(1), 51 – 65.
- [37] G. da Silva, E. E. Moore, and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(38), 10264–10278.
- [38] D. K. Hahn, S. J. Klippenstein, and J. A. Miller, *Faraday Discuss.*, 2002, **119**, 79–100.
- [39] C. Cavallotti, M. Derudi, and R. Rota, *Proc. Combust. Inst.*, 2009, **32**(1), 115 – 121.
- [40] T. Schmidt, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2016, **35**(2), 209–242.
- [41] F. Hirsch, P. Constantinidis, I. Fischer, S. Bakels, and A. M. Rijs, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**(30), 7647–7652.
- [42] G. da Silva, C.-C. Chen, and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**(35), 8663–8676.
- [43] G. da Silva, J. A. Cole, and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(21), 6111–6120.
- [44] G. da Silva, J. A. Cole, and J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(6), 2275–2283.
- [45] P. Hemberger, A. J. Trevitt, E. Ross, and G. da Silva, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**(15), 2546–2550.
- [46] P. Hemberger, A. J. Trevitt, T. Gerber, E. Ross, and G. da Silva, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**(20), 3593–3604.
- [47] G. T. Buckingham, T. K. Ormond, J. P. Porterfield, P. Hemberger, O. Kostko, M. Ahmed, D. J. Robichaud, M. R. Nimlos, J. W. Daily, and G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**(4), 044307.
- [48] Y. Song, X. Zheng, M. Lucas, and J. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8296–8305.
- [49] M. Shapero, N. C. Cole-Filipiak, C. Haibach-Morris, and D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**(50), 12349–12356.
- [50] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(9), 3477–3484.

- [51] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, and F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 315–320.
- [52] J. Wei, J. Riedel, A. Kuczmann, F. Renth, and F. Temps, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 267–282.
- [53] R. G. Parr and Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1994.
- [54] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem Phys.*, 2007, **126**(8), 084108.
- [55] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(12), 124105.
- [56] R. A. Marcus and O. K. Rice, *J. Phys. Chem.*, 1951, **55**(6), 894–908.
- [57] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 5. Auflage, 2007.
- [58] J. G. Radziszewski, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **301**(5), 565–570.
- [59] J. Giegerich, J. Petersen, R. Mitric, and I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 6294–6302.
- [60] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, and I. Fischer, *J. Chem. Phys. Lett*, 2010, **1**(1), 228–231.
- [61] M. S. Schuurman, J. Giegerich, K. Pachner, D. Lang, B. Kiendl, R. J. MacDonell, A. Krueger, and I. Fischer, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**(41), 14486–14495.
- [62] A. Röder, A. Humeniuk, J. Giegerich, I. Fischer, L. Poisson, and R. Mitric, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 12365–12374.
- [63] J. Giegerich and I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13162–13168.
- [64] D. A. Loy and R. A. Assink, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**(10), 3977–3978.
- [65] J. Giegerich and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**(4), 044304.
- [66] M. Steinbauer, J. Giegerich, K. H. Fischer, and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**(1), 014303.
- [67] M. Litorja and B. Ruscic, *J. Electron. Relat. Phenom.*, 1998, **97**(1), 131–146.
- [68] P. S. Monks, L. J. Stief, M. Krauss, S. C. Kuo, Z. Zhang, and R. B. Klemm, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(40), 10017–10022.

- [69] R. Schlachta, G. Lask, S. Tsay, and V. Bondybey, *Chem. Phys.*, 1991, **155**(2), 267–274.
- [70] C. Tao, C. Mukarakate, and S. A. Reid, *J. Mol. Spectrosc.*, 2007, **241**(2), 136 – 142.
- [71] C. Mukarakate, C. Tao, C. D. Jordan, W. F. Polik, and S. A. Reid, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**(3), 466–471.
- [72] S. H. Kable, S. A. Reid, and T. J. Sears, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**(3), 435–480.
- [73] H. Linnartz, T. Motylewski, and J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(10), 3819–3823.
- [74] H. Ding, T. W. Schmidt, T. Pino, A. E. Boguslavskiy, F. Güthe, and J. P. Maier, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(2), 814–819.
- [75] E. Achkasova, M. Araki, A. Denisov, and J. P. Maier, *J. Mol. Spectrosc.*, 2006, **237**(1), 70–75.
- [76] E. Hedaya, *Acc. Chem. Res.*, 1969, **2**(12), 367–373.
- [77] C. Wentrup, *Chimia*, 1977, **31**, 258.
- [78] D. W. Kohn, H. Clauberg, and P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**(8), 4003–4005.
- [79] P. Chen in *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*, ed. C. Y. Ng, T. Baer, and I. Powis; John Wiley & Sons Ltd., New York, 1994.
- [80] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, and G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(30), 8540–8547.
- [81] P. Chen, S. D. Colson, W. A. Chupka, and J. A. Berson, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**(11), 2319–2321.
- [82] T. Gilbert, T. L. Grebner, I. Fischer, and P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(12), 5485–5488.
- [83] G. Amaral, K. Xu, and J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(12), 5164–5169.
- [84] M. Zierhut, W. Roth, and I. Fischer, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 8125–8130.
- [85] B. Noller and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**(14), 144302.
- [86] H.-J. Deyerl, I. Fischer, and P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(8), 3441–3448.
- [87] I. Fischer and P. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(17), 4291–4300.

- [88] M. Margraf, B. Noller, C. Schröter, T. Schultz, and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**(7), 074304.
- [89] J. A. Blush and P. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(11), 4138–4140.
- [90] C. Wentrup, R. Blanch, H. Briehl, and G. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**(6), 1874–1880.
- [91] X. Zhang and P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(8), 3147–3148.
- [92] C. J. Shaffer and D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(12), 2677–2678.
- [93] H. Clauberg, D. W. Minsek, and P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(1), 99–107.
- [94] B. Noller, L. Poisson, R. Maksimenka, I. Fischer, and J.-M. Mestdagh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(45), 14908–14909.
- [95] M. R. Cameron and S. H. Kable, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**(1), 283–287.
- [96] M. Gasser *Spectroscopy and Photodissociation Dynamics of Allylic Radicals* Dissertation, ETH Zürich, 2010.
- [97] J. R. Dunlop, J. Karolczak, and D. J. Clouthier, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **151**(4-5), 362–368.
- [98] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, and M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(48), 16134–16135.
- [99] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, and A. Vilesov, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**(8), 1566–1569.
- [100] K. von Haeften, A. Metzethin, S. Rudolph, V. Staemmler, and M. Havenith, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(21), 215301.
- [101] M. Ortlieb, . Birer, M. Letzner, G. W. Schwaab, and M. Havenith, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**(49), 12192–12199.
- [102] D. Leicht, D. Habig, G. Schwaab, and M. Havenith, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**(6), 1007–1012.
- [103] T. Häber and K. Kleinermanns in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack and F. Merkt; JohnWiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [104] J. Giegerich *Photofragment-Imaging des Ethylradikals* Masterarbeit, Universität Würzburg, 2012.
- [105] D. W. Minsek, J. A. Blush, and P. Chen, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(5), 2025–2027.

- [106] 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, and D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 26–53.
- [107] A. I. Chichinin, K.-H. Gericke, S. Kauczok, and C. Maul, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**(4), 607–680.
- [108] M. Steinbauer *Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl* Dissertation, Universität Würzburg, 2012.
- [109] M. N. Ashfold, G. A. King, M. G. Nix, and T. A. Oliver in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack and F. Merkt; JohnWiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [110] L. J. Butler and N. D. M., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31), 12801–12816.
- [111] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, 2003.
- [112] H.-J. Deyerl, I. Fischer, and P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(3), 1450–1462.
- [113] H. Sato, *Chem. Rev.*, 2001, **101**(9), 2687–2726.
- [114] T. Baer and W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiment*, Oxford University Press, New York/Cambridge, 1996.
- [115] V. Engel, V. Staemmler, R. L. Vander Wal, F. F. Crim, R. J. Sension, B. Hudson, P. Andresen, S. Hennig, K. Weide, and R. Schinke, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(8), 3201–3213.
- [116] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [117] M. Gruebele and P. G. Wolynes, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**(4), 261–267.
- [118] R. N. Zare, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 1–3.
- [119] K. Tsukiyama and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(2), 745–749.
- [120] J. Park, R. Bersohn, and I. Oref, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(8), 5700–5708.
- [121] M. Quack, *Chem. Phys.*, 1980, **51**(3), 353–367.
- [122] J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**(3), 1206–1217.
- [123] D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(6), 2448–2457.
- [124] S. W. North, A. J. Marr, A. Furlan, and G. E. Hall, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**(49), 9224–9232.

- [125] J. T. Muckerman, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(1), 179–184.
- [126] M. P. Grubb, M. L. Warter, K. M. Johnson, and S. W. North, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**(15), 3218–3226.
- [127] S. T. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**(1), 281–308.
- [128] S. T. Pratt in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd., 2011.
- [129] M. Schneider *Elektronische Spektroskopie und Photodissoziationsverhalten von heterocyclischen Biomolekülen* Dissertation, Universität Würzburg, 2009.
- [130] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, **26**(12), 1150–1157.
- [131] J. Solomon, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(3), 889–895.
- [132] J. Solomon, C. Jonah, P. Chandra, and R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**(4), 1908–1914.
- [133] G. E. Busch, R. T. Mahoney, R. I. Morse, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**(1), 449–450.
- [134] G. E. Busch, R. T. Mahoney, R. I. Morse, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**(2), 837–838.
- [135] R. W. Diesen, J. C. Wahr, and S. E. Adler, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**(8), 3635–3636.
- [136] A. M. Modtke and Y. T. Lee in *Advances in Gas-Phase Photochemistry and Kinetics: Molecular Photodissociation Dynamics*, ed. M. N. R. Ashfold and J. E. Baggot; Royal Society of Chemistry, London, 1987.
- [137] R. N. Zare and P. J. Dagdigian, *Science*, 1974, **185**(4153), 739.
- [138] J. L. Kinsey, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1977, **28**(1), 349–372.
- [139] J. J. Valentini in *Spectrometric Techniques*, ed. G. A. Vanasse; Academic Press, London, 1985.
- [140] D. M. Friedrich and W. M. McClain, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1980, **31**(1), 559–577.
- [141] M. N. R. Ashfold and J. D. Howe, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1994, **45**(1), 57–82.
- [142] L. Schnieder, W. Meier, K. H. Welge, M. N. R. Ashfold, and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(12), 7027–7037.
- [143] J. A. Mueller, S. A. Rogers, and P. L. Houston, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(47), 9666–9673.

-
- [144] E. Wrede, L. Schnieder, K. H. Welge, F. J. Aoiz, L. Banares, J. F. Castillo, B. Martinez-Haya, and V. J. Herrero, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(20), 9971–9981.
- [145] C. Lin, M. F. Witinski, and H. F. Davis, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(1), 251–255.
- [146] D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(2), 1445–1447.
- [147] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(12), 4758–4767.
- [148] D. J. Ruggieri, *IEEE Nucl. Sci.*, 1972, **19**(3), 74–84.
- [149] J. E. Sansonetti and W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2005, **34**(4), 1559–2259.
- [150] A. J. R. Heck and D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, **46**(1), 335–372.
- [151] C. Vallance, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, **362**(1825), 2591–2609.
- [152] A. I. Chichinin, T. Einfeld, C. Maul, and K.-H. Gericke, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(4), 1856–1865.
- [153] S. Kauczok, N. Gödecke, A. I. Chichinin, M. Veckenstedt, C. Maul, and K.-H. Gericke, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**(8), 083301.
- [154] X. Tang, X. Zhou, M. Niu, S. Liu, J. Sun, X. Shan, F. Liu, and L. Sheng, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**(11), 113101.
- [155] A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber, and B. Sztáray, *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, **83**(8), 083105.
- [156] G. A. Garcia, B. K. C. de Miranda, M. Tia, S. Daly, and L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, 2013, **84**(5), 053112.
- [157] X. Tang, X. Zhou, Z. Sun, S. Liu, F. Liu, L. Sheng, and B. Yan, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**(4), 044312.
- [158] 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, and C. Vallance, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**(45), 10897–10903.
- [159] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**(2), 570–580.
- [160] W. Li, S. D. Chambreau, S. A. Lahankar, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(6), 063106.
- [161] M. L. Hause, Y. H. Yoon, and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(17), 174309.

- [162] J. Giegerich *Aufbau eines bildgebenden Spektrometers und Programmierung der Auslesesoftware* Bachelorarbeit, Universität Würzburg, 2010.
- [163] T. Kinugawa and T. Arikawa, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(6), 4801–4804.
- [164] K. Tonokura and T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**(1), 1–6.
- [165] D. Townsend, M. P. Minitti, and A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(4), 2530–2539.
- [166] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, and K. Liu, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(4), 2495–2500.
- [167] D. A. Chestakov, S.-M. Wu, G. Wu, D. H. Parker, A. T. J. B. Eppink, and T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 8100–8105.
- [168] R. Toomes, P. Samartzis, T. Rakitzis, and T. Kitsopoulos, *Chem. Phys.*, 2004, **301**(2-3), 209–212.
- [169] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(7), 2634–2642.
- [170] S. Manzhos and H.-P. Looock, *Comput. Phys. Commun.*, 2003, **154**(1), 76–87.
- [171] J. Giegerich *Velocity-Map-Imaging Studien an reaktiven Intermediaten: Fulvenallen, C₃H₂ Isomere und Alkylradikale* Dissertation, Universität Würzburg, 2015.
- [172] P. A. Vicharelli and W. P. Lapatovich, *Apl. Phys. Lett.*, 1987, **50**(10), 557–559.
- [173] A. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, 1963, **4**, 1035.
- [174] G. A. Garcia, L. Nahon, and I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11), 4989–4996.
- [175] C. H. Greene, , and R. N. Zare, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1982, **33**(1), 119–150.
- [176] C. Groß, B. Noller, and I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**(34), 5196–5201.
- [177] B. Negru, S. J. Goncher, A. L. Brunsvold, G. M. P. Just, D. Park, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**(7), 074302.
- [178] A. M. Wodtke and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(22), 4744–4751.
- [179] A. M. Wodtke and L. Y. T. in *Molecular Photodissociation Dynamics*, ed. M. N. R. Ashfold and J. E. Bagott; Royal Society of Chemistry, London, 1987; p. 31.
- [180] M. N. R. Ashfold, I. R. Lambert, D. H. Mordaunt, G. P. Morley, and C. M. Western, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(7), 2938–2949.

- [181] J. C. Robinson, S. A. Harris, W. Sun, N. E. Sveum, and D. M. Neumark, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(34), 10211–10224.
- [182] A. Stolow and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(3), 2066–2076.
- [183] B. Negru, G. M. P. Just, D. Park, and D. M. Neumark, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 8180–8185.
- [184] Y. T. Lee, J. D. McDonald, P. R. LeBreton, and D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.*, 1969, **40**(11), 1402–1408.
- [185] A. J. Zuckerwar, *Handbook of the Speed of Sound in Real Gases, 1st Editon, Volume 3*, Academic Press, 2002.
- [186] D. H. Mordaunt, I. R. Lambert, G. P. Morley, M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, C. M. Western, L. Schnieder, and K. H. Welge, *J. Chem Phys.*, 1993, **98**(3), 2054–2065.
- [187] B. F. Parsons, D. E. Szpunar, and L. J. Butler, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(17), 7889–7895.
- [188] H. Reisler and A. I. Krylov, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**(2), 267–308.
- [189] X. Zheng, Y. Song, and J. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(16), 4604–4612.
- [190] G. P. Morley, I. R. Lambert, M. N. R. Ashfold, K. N. Rosser, and C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**(5), 3157–3165.
- [191] D. Townsend, W. Li, S. K. Lee, R. L. Gross, and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**(39), 8661–8674.
- [192] W. Zhou, Y. Yuan, S. Chen, and J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(5), 054330.
- [193] K. Xu and J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(9), 3783–3786.
- [194] E. Wrede, L. Schnieder, K. Seekamp-Schnieder, B. Niederjohann, and K. H. Welge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1577–1582.
- [195] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.

- Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.02, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2010.
- [196] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**(3B), B864–B871.
- [197] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**(4A), A1133–A1138.
- [198] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**(8), 1200–1211.
- [199] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 1981, **23**(10), 5048–5079.
- [200] L. A. Cole and J. P. Perdew, *Phys. Rev. A*, 1982, **25**(3), 1265–1271.
- [201] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(23), 13244–13249.
- [202] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**(18), 18A301.
- [203] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B*, 1983, **28**(4), 1809–1834.
- [204] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(11), 6671–6687.
- [205] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**(7), 4978–4978.
- [206] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8800–8802.
- [207] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**(6), 3098–3100.
- [208] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8822–8824.
- [209] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **34**(10), 7406–7406.
- [210] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**(2), 785–789.
- [211] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**(3), 200–206.
- [212] P. M. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **197**(4), 499–505.
- [213] I. Ciofini, C. Adamo, and H. Chermette, *Chem. Phys.*, 2005, **309**(1), 67–76.
- [214] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(2), 1372–1377.
- [215] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7), 5648–5652.

- [216] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(45), 11623–11627.
- [217] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(22), 9982–9985.
- [218] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(13), 6158–6170.
- [219] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(18), 8207–8215.
- [220] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**(21), 219906.
- [221] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, 1. Auflage*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2001.
- [222] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry, 2. Auflage*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2007.
- [223] E. Runge and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**(12), 997–1000.
- [224] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(8), 1212–1215.
- [225] M. Marques and E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, **55**(1), 427–455.
- [226] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615–6620.
- [227] S. Hirata, T. J. Lee, and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(19), 8904–8912.
- [228] A. S. Zyubin and A. M. Mebel, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**(6), 692–700.
- [229] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**(10), 5622–5629.
- [230] L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(4), 2537–2545.
- [231] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(11), 7221–7230.
- [232] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(18), 7764–7776.
- [233] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(1), 108–117.

- [234] D. Feller, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(9), 7059–7071.
- [235] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, and J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **302**(5), 437–446.
- [236] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**(2), 1007–1023.
- [237] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(2), 1358–1371.
- [238] A. K. Wilson, D. E. Woon, K. A. Peterson, and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(16), 7667–7676.
- [239] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, V. Rassolov, G. Kedziora, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(21), 9287–9295.
- [240] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(12), 124107.
- [241] M. R. Nyden and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(4), 1843–1862.
- [242] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(4), 2193–2218.
- [243] G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(9), 6081–6090.
- [244] G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, and J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(9), 6091–6101.
- [245] J. A. Montgomery Jr., J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(7), 5900–5909.
- [246] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr., *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(7), 2598–2619.
- [247] J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(6), 2822–2827.
- [248] J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, and G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(15), 6532–6542.
- [249] J. M. L. Martin and G. de Oliveira, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(5), 1843–1856.
- [250] S. Parthiban and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(14), 6014–6029.
- [251] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**(3), 359–364.
- [252] F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, and W. C. McC. Lewis, *Trans. Faraday Soc.*, 1922, **17**, 598–606.

-
- [253] C. N. Hinshelwood, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1926, **113**(763), 230–233.
- [254] L. S. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **32**(2), 225–242.
- [255] O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**(7), 1617–1629.
- [256] O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**(3), 617–620.
- [257] W. Forst, *Unimolecular Reactions*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [258] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, and S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions, 1. Auflage*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1996.
- [259] G. M. Wieder and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**(8), 1835–1852.
- [260] T. Beyer and D. F. Swinehart, *Commun. ACM*, 1973, **16**(6), 379.
- [261] R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne, 1990.
- [262] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**(6), 2438–2445.
- [263] S. J. Klippenstein, J. D. Faulk, and R. C. Dunbar, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(1), 243–256.
- [264] P. Weyer *Entwicklung eines nutzerfreundlichen Programms zur Bestimmung von Reaktionsraten unimolekularer Reaktionen mittels RRKM-Theorie* Zulassungsarbeit, Universität Würzburg, 2014.
- [265] P. Hemberger *Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV Synchrotronstrahlung* Dissertation, Universität Würzburg, 2011.
- [266] MCP Detector 50mm 40:1 MCP-50-D-LVF-P43 Conformance Datasheet. tectra Physikalische Instrumente GmbH 2009.
- [267] J. L. Wiza, *Nuc. Instrum. Methods*, 1979, **162**(1), 587–601.
- [268] Fast High Voltage Transistor Switches HTS 61-03-GSM Datasheet. Behlke Power Electronics GmbH 2013.
- [269] ICX285AL Datasheet. Sony Corporation 2003.
- [270] AVT Prosilica GC Technical Manual. Allied Vision Tec 2013.
- [271] Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual Cobra. Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH 2002.

- [272] Sirah Pulsed Dye Laser Service Manual PrecisionScan. Sirah Laser- und Plasmatechnik GmbH 2002.
- [273] Fresnel-Rhomben Datenblatt. Bernhard Halle Nach. GmbH 2013.
- [274] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry & Physics 73rd Edition*, Taylor & Francis, 1992.
- [275] L. R. Brewer, F. Buchinger, M. Ligare, and D. E. Kelleher, *Phys. Rev. A*, 1989, **39**(8), 3912–3923.
- [276] H. Zacharias, H. Rottke, J. Danon, and K. Welge, *Opt. Commun.*, 1981, **37**(1), 15–19.
- [277] O. J. Luiten, H. G. C. Werij, M. W. Reynolds, I. D. Setija, T. W. Hijmans, and J. T. M. Walraven, *Appl. Phys. B*, 1994, **59**(3), 311–319.
- [278] D. Kley, *J. Atmos. Chem.*, 1984, **2**(2), 203–210.
- [279] T. Schüssler *Photodissoziation und dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen* Dissertation, Universität Würzburg, 2006.
- [280] D. Cotter, *Opt. Commun.*, 1979, **31**(3), 397–400.
- [281] B.-Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, and P. L. Houston, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**(4), 1665–1670.
- [282] http://iramis.cea.fr/en/Phoceae/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=967. LV_pBASEX Software Abgerufen 24.03.2018 19:00.
- [283] T. Charlton and B. Thrush, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **125**(5), 547–553.
- [284] T.-Y. D. Lin, X.-Q. Tan, T. M. Cerny, J. M. Williamson, D. W. Cullin, and T. A. Miller, *Chem. Phys.*, 1992, **167**(1), 203 – 214.
- [285] J. Selco and P. Carrick, *J. Mol. Spectrosc.*, 1995, **173**(1), 277–295.
- [286] N. J. Reilly, G. da Silva, C. M. Wilcox, Z. Ge, D. L. Kokkin, T. P. Troy, K. Nauta, S. H. Kable, M. C. McCarthy, and T. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**(5), 1261–1269.
- [287] M. Steglich, A. Bodi, J. P. Maier, and P. Hemberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 7180–7189.
- [288] T. Y. D. Lin and T. A. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(9), 3554–3559.
- [289] T. Bierkandt, P. Hemberger, P. Oßwald, M. Köhler, and T. Kasper, *Proc. Comb. Inst.*, 2017, **36**(1), 1223 – 1232.

- [290] I. Da Costa, R. Eng, A. Gebert, and H. Hippler, *Proc. Comb. Inst.*, 2000, **28**(2), 1537–1543.
- [291] F. Battin-Leclerc, R. Bounaceur, N. Belmekki, and P. A. Glaude, *Int. J. Chem. Kin.*, 2006, **38**(4), 284–302.
- [292] S. Gail and P. Dagaut, *Combust. Sci. Technol.*, 2007, **179**(5), 813–844.
- [293] Y. Li, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, J. Yang, B. Yang, F. Qi, and C. K. Law, *Combust. Flame*, 2010, **157**(1), 143–154.
- [294] S. Gudiyella, T. Malewicki, A. Comandini, and K. Brezinsky, *Combust. Flame*, 2011, **158**(4), 687–704.
- [295] R. H. Natelson, M. S. Kurman, R. O. Johnson, N. P. Cernansky, and D. L. Miller, *Combust. Sci. Technol.*, 2011, **183**(9), 897–914.
- [296] L. Zhao, Z. Cheng, L. Ye, F. Zhang, L. Zhang, F. Qi, and Y. Li, *Proc. Combust. Inst.*, 2015, **35**(2), 1745–1752.
- [297] R. X. Fernandes, A. Gebert, and H. Hippler, *Proc. Combust. Inst.*, 2002, **29**(1), 1337–1343.
- [298] J. Farrell, R. Johnston, and I. Androulakis, *SAE Paper*, 2004, **2004-01-2936**.
- [299] W. Noyes in *Organic Synthesis Collection Vol. 2.*, ed. A. H. Blatt; Wiley, New York, 1943.
- [300] C. M. Western, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2017, **186**, 221–242.
- [301] J. C. D. Brand, *J. Chem. Soc.*, 1956, pp. 858–872.
- [302] D. J. Clouthier and D. A. Ramsay, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1983, **34**(1), 31–58.
- [303] J. M. Bowman and X. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**(3), 321–332.
- [304] W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**(5), 256–259.
- [305] B. Niu, D. A. Shirley, and Y. Bai, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(6), 4377–4390.
- [306] K. Ohno, K. Okamura, H. Yamakado, S. Hoshino, T. Takami, and M. Yamauchi, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(39), 14247–14253.
- [307] B. Noller *Excited-State Dynamics of Organic Intermediates* Dissertation, Universität Würzburg, 2009.
- [308] R. C. Mitchell and J. P. Simons, *Discuss. Faraday Soc.*, 1967, **44**, 208–217.
- [309] R. Vasudev, R. Zare, and R. Dixon, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**(4), 399–402.

- [310] J. M. Mestdagh, M. Berdah, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuzzi, J. P. Visticot, C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard-Barra, B. Soep, and D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**(3), 1013–1023.
- [311] M. Ji, J. Zhen, Q. Zhang, and Y. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**(17), 174314.
- [312] M. Rosenberg and T. I. Sølling, *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **484**(4), 113 – 118.
- [313] M. P. Minitti, Y. Zhang, M. Rosenberg, R. Y. Brogaard, S. Deb, T. I. Sølling, and P. M. Weber, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**(2), 810–819.
- [314] M. A. Fox and J. K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, bioorganische Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [315] K. Fischer *Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung* Dissertation, Universität Würzburg, 2013.
- [316] D. A. Hrovat and W. T. Borden, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(41), 10460–10464.
- [317] Y. Li, J. Cai, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, and F. Qi, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, **33**(1), 593 – 600.
- [318] H. Schüler, L. Reinebeck, and R. Köberle, *Z. Naturforsch. A*, 1952, **7**(6), 421.
- [319] A. Carrington and I. C. P. Smith, *Mol. Phys.*, 1965, **9**(2), 137–147.
- [320] G. Porter and M. Savadatti, *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**(5), 803 – 806.
- [321] C. Cossart-Magos and S. Leach, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**(4), 1534–1545.
- [322] T. Okamura, T. Charlton, and B. Thrush, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**(4), 369 – 371.
- [323] M. Fukushima and K. Obi, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(6), 4224–4232.
- [324] G. C. Eiden and J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(22), 8896–8912.
- [325] K. Tonokura and M. Koshi, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(22), 4457–4461.
- [326] C. Cossart-Magos and S. Leach, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(10), 4006–4019.
- [327] G. Orlandi, G. Poggi, and F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **115**(3), 253 – 258.
- [328] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, and M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(1), 600–608.
- [329] B. Ward, *Spectrochim. Acta A*, 1968, **24**(7), 813 – 818.

- [330] N. Ikeda, N. Nakashima, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(24), 5803–5806.
- [331] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, and I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**(9), 094302.
- [332] F. Bayrakceken and J. E. Nicholas, *J. Chem. Soc. B*, 1970, pp. 691–694.
- [333] F. Markert and P. Pagsberg, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **209**(5), 445 – 454.
- [334] M. Damm, F. Deckert, and H. Hippler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1997, **101**(12), 1901–1908.
- [335] D. C. Astholz and J. Troe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, **78**, 1413–1421.
- [336] W. Mueller-Markgraf and J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(17), 4899–4905.
- [337] H. Hippler, C. Reihls, and J. Troe, *Z. Phys. Chem.*, 1990, **167**, 1–16.
- [338] J. Jones, G. B. Bacskay, and J. C. Mackie, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**(38), 7105–7113.
- [339] M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, and R. K. Hanson, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**(21), 6649–6653.
- [340] 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, and J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, **21**(3), 411–734.
- [341] R. D. Smith, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**(12), 1553–1563.
- [342] M. Colket and D. Seery, *Symp. (Int.) Combust.*, 1994, **25**(1), 883 – 891.
- [343] V. S. Rao and G. B. Skinner, *Symp. (Int.) Combust.*, 1988, **21**(1), 809 – 814.
- [344] M. Braun-Unkhoff, P. Frank, and T. Just, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**(11), 1417–1425.
- [345] R. Sivaramakrishnan, M.-C. Su, and J. Michael, *Proc. Combust. Inst.*, 2011, **33**(1), 243 – 250.
- [346] R. Fröchtenicht, H. Hippler, J. Troe, and J. Toennies, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1994, **80**(1), 33 – 37.
- [347] J. D. Savee, J. Zádor, P. Hemberger, B. Sztáray, A. Bodi, and D. L. Osborn, *Mol. Phys.*, 2015, **113**(15-16), 2217–2227.
- [348] G. C. Eiden and J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(16), 6194–6197.

- [349] M. Damm, F. Deckert, H. Hippler, and G. Rink, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 81–90.
- [350] M. Derudi, D. Polino, and C. Cavallotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 21308–21318.
- [351] D. Polino and M. Parrinello, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**(6), 978–989.
- [352] C.-L. Huang, J.-C. Jiang, S. H. Lin, Y. T. Lee, and C.-K. Ni, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(18), 7779–7782.
- [353] M. J. Margraf *Spektroskopie an pi-konjugierten Molekülen* Dissertation, Universität Würzburg, 2010.
- [354] G. C. Eiden, F. Weinhold, and J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(11), 8665–8668.
- [355] K. H. Fischer, P. Hemberger, A. Bodi, and I. Fischer, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 681–688.
- [356] M. Steinbauer, P. Hemberger, I. Fischer, and A. Bodi, *ChemPhysChem*, 2011, **12**(10), 1795–1797.
- [357] D. A. McCreery and B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**(9), 2902–2904.
- [358] Y. Hatano, *Phys. Rep.*, 1999, **313**(3), 109 – 169.
- [359] Y. Hatano, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2001, **119**(2), 107 – 125.
- [360] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalischen Chemie, 4.te Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

Danksagungen

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer* für die Möglichkeit danken, in seinem Arbeitskreis promovieren zu können. Vielen Dank dafür, stets mit jeglichen Fragen zu dir kommen zu können und für die vielen hilfreichen Anregungen und Vorschläge. Jeder Doktorand kann sich einen „Chef“ wie dich wünschen, der mit so viel Intresse und Elan die Arbeit seiner Mitarbeiter verfolgt und diese stets positiv beeinflusst. Die Arbeit mit und für dich war immer spannend und fördernd. Vielen Dank, Ingo!

Ebenfalls möchte ich *Prof. Dr. Bernd Engels* danken, welcher sich bereit erklärt hat, mich als Zweitbetreuer während dieser Arbeit zu begleiten. Insbesondere deine Anregung bei der Durchführung der Rechnungen zur Photodissoziation des *ortho*-Xylyl-Radikals waren sehr hilfreich.

Dr. Jens Giegerich, meinem „Mentor“ im Laser-Labor, danke ich für die vielen experimentellen Tipps & Tricks zur VMI-Spektroskopie, die einen schnellen Einstieg in dieses Thema erst möglich machten.

Meinen Bürokollegen *Fabian Holzmeier* und *Domenik Schleier* danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre innerhalb unseres Büros. Fabian sei zudem für seine Einführung im Bereich der quantenchemischen Rechnung gedankt und vielen Dank, Domenik, für das Besorgen unseres Klimagerätes! Bloß nicht abgeben, das Ding ist Gold wert!

Besonders danken möchte ich *Florian Hirsch* für das Korrekturlesen dieser Arbeit und unseren lustigen „Road-Trip“ zur Messzeit nach Holland. Unser wissenschaftlicher und freundschaftlicher Austausch auf der Arbeit und im Privaten war mir immer eine Freude, auch wenn du eigentlich nur wegen Jenny's Kochkünsten vorbeigekommen bist!

Meinen Praktikanten und Bacheloranten *Stefan Müller*, *Nicolas Scheuplein* und *Marius Gerlach* möchte ich für ihre Hilfe bei den Xylyl-Experimenten danken. Es war mir eine Ehre, euch betreuen zu dürfen!

Allen aktuellen sowie ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreis Fischer sei an dieser Stelle für die angenehme Stimmung im AK gedankt, insbesondere wegen der 3-Uhr-Kicker-Pause.

Bei allen Mitarbeitern der Feinmechanik und der Elektrowerkstatt des Instituts für Physikalische Chemie möchte ich mich für die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Ihr habt mir immer schnell und kompetent geholfen, sei es bei der Reparatur von Geräten oder auch nur dabei, die passende Schraube zu haben, wenn diese oben mal wieder nicht zur Verfügung stand. Ohne euch würde so manches Experiment des Häufigeren still stehen.

Weiterhin möchte ich meiner Schwiegermutter in spe, Barbara, für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Unterstützung während der Anfertigung danken.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern möchte ich dafür danken, dass sie mein Studium und meine Promotion erst ermöglicht und mich stets unterstützt haben. Ihr seid immer ein großer Rückhalt und habt mich, nicht zuletzt durch mehrfaches Korrekturlesen, bei der Anfertigung dieser Dissertation maßgeblich unterstützt. Liebes Schwesterherz, auch dir danke ich dafür, dass du dir für die Korrektur der Arbeit, insbesondere der Summary, Zeit genommen hast, obwohl diese bei dir aktuell mehr als rar ist. Danke dafür, dass auch du mich immer motiviert und an deinen Bruder geglaubt hast!

„Last but not least“ möchte ich meiner Jenny danken. Du hast mich immer wieder motiviert, wenn etwas schief ging und mich gestützt. Vielen Dank für dein Verständnis, wenn ich mal wieder zu nichts zu gebrauchen war und vom Schreibtisch nicht weg kam! Ohne dich wäre ich beim Schreiben der Dissertation wahrscheinlich mehrfach verhungert. Ohne dein Verständnis und deine Hilfe wäre ich so manches Mal verloren gewesen. Danke!

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation

*„Photodissoziationsreaktionen der Xylyl-Radikale, C_8H_9 ,
und des Benzyl-Radikals, C_7H_7 : Eine Velocity-Map-Imaging-Studie“*

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

M.Sc. Kai Pachner