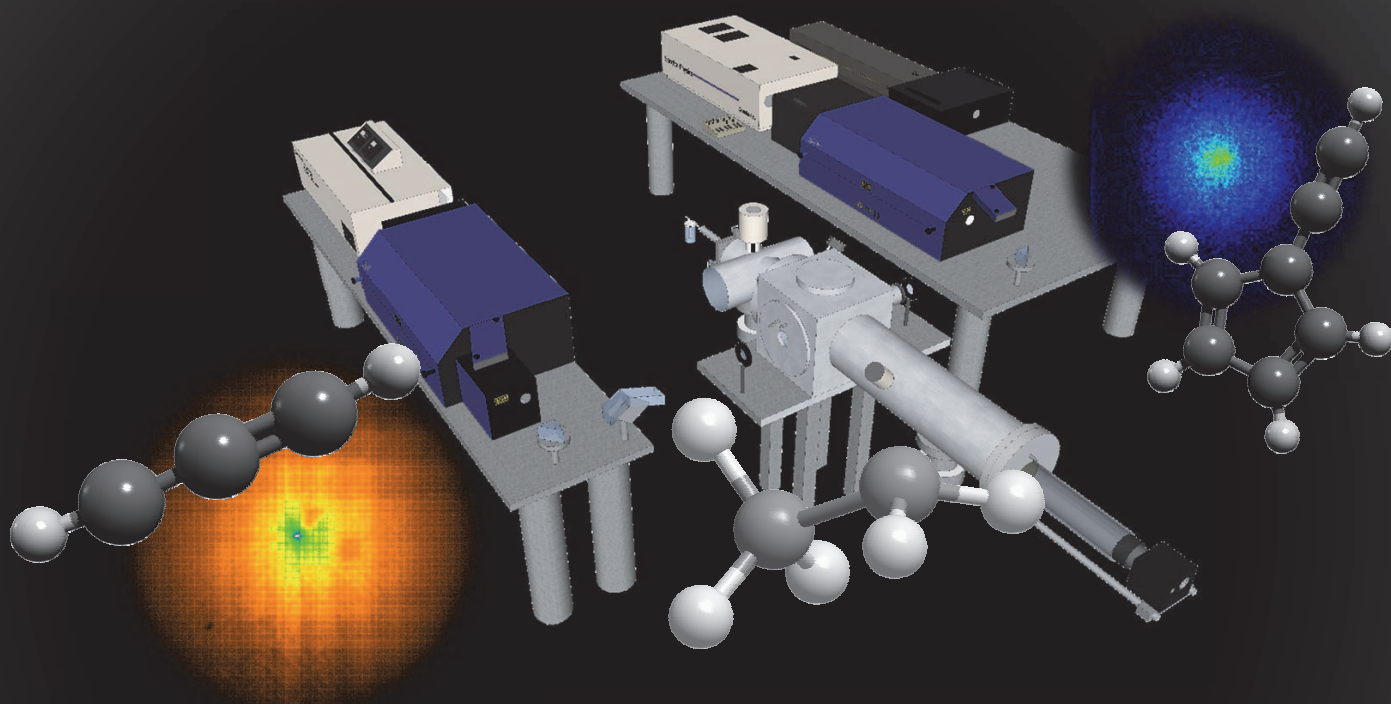




Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl



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

Michael Christoph Steinbauer
geboren in Ingolstadt

Würzburg, November 2012



Eingereicht an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
am 30.11.2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer

2. Gutachter: Prof. Dr. Volker Engel
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer

2. Prüfer: Prof. Dr. Volker Engel

3. Prüfer: Prof. Dr. Christoph Lambert
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 01.02.2013

Doktorurkunde ausgehändigt am:

"Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar nichts." - Robert Wilhelm Bunsen

für Julia

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	D
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Gasphasenspektroskopie	5
2.1.1. Photodissoziation	5
2.1.2. Photoionisation	9
2.1.3. Dissoziative Photoionisation	12
2.2. Ionen-Imaging von Photodissoziationsreaktionen	15
2.2.1. Historie	15
2.2.2. Funktionsprinzip	16
2.2.3. Rekonstruktionsmethoden	18
2.2.4. Vergleich zu anderen Methoden	23
2.3. Elektronen-Imaging mit Synchrotronstrahlung	25
2.3.1. Synchrotronstrahlung	25
2.3.2. PES und Koinzidenz	27
2.3.3. Imaging mit Synchrotronstrahlung	29
2.4. Erzeugung reaktiver Moleküle	30
2.4.1. Pyrolyse	30
2.4.2. Molekularstrahltechnik	31
3. Experiment	34
3.1. Molekularstrahlquelle	34
3.2. Velocity-Map Imaging Apparatur	37
3.2.1. Detektor	37
3.2.2. Ionenoptik	39
3.2.3. Kamera	40
3.2.4. Signalverarbeitung	41
3.3. Laser	43
3.3.1. Lasersysteme	43
3.3.2. Zeitliche Steuerung	46
3.3.3. Wasserstoffdetektion	48
3.3.4. Strommonitor	48

3.4. Synchrotron-Messungen	48
3.4.1. VUV Strahllinie SLS Paul-Scherrer-Institut Villigen	49
3.4.2. DESIRS Paris SOLEIL	52
3.5. Rechnungen und Fit-Modelle	53
3.5.1. Quantenchemische Rechnungen	53
3.5.2. Breakdownfit	54
3.5.3. Franck-Condon Fit	54
3.5.4. Simulation Ionentrajektorien	55
4. Velocity-Map Imaging	57
4.1. Motivation	57
4.2. Kalibrierung Pyrrol	57
4.3. Cycloheptatrien	61
4.3.1. Motivation und Kenntnisstand	61
4.3.2. Doppler-Profile	62
4.3.3. Energieverteilung	63
4.4. Ethyl-Radikal	65
4.4.1. Motivation und Kenntnisstand	65
4.4.2. Synthese Ethylvorläufer	68
4.4.3. Massenspektren und Doppler-Profile	69
4.4.4. Geschwindigkeits- und Energieverteilung	72
4.4.5. Winkelverteilung	77
4.4.6. Dissoziationsraten	78
4.4.7. Diskussion	81
5. Propargylen/Propynyliden	86
5.1. Motivation und Kenntnisstand	86
5.2. Vorläufersynthese	88
5.3. Vorläufer Diazopropin	89
5.3.1. Massenspektren	89
5.3.2. Photoionisation	90
5.3.3. Dissoziative Photoionisation	91
5.4. Photoionisation Propargylen	92
5.5. Diskussion	95
6. Substituierte Methyl-Radikale	98
6.1. Motivation und Kenntnisstand	98
6.2. Cyanomethyl-Radikal	100
6.2.1. Vorläufer Chloracetonitril	100
6.2.2. Cyanomethyl-Radikal	102
6.3. Brommethyl-Radikal	103
6.3.1. Vorläufer Bromnitromethan	103

6.3.2. Brommethyl-Radikal	105
6.4. Diskussion	108
7. Fulvenallen C₇H₆ und Fulvenallenyl C₇H₅	111
7.1. Motivation und Kenntnisstand	111
7.2. Vorläufer	114
7.3. C ₇ H ₆ Fulvenallen	116
7.3.1. Photoionisation	116
7.3.2. Dissoziative Photoionisation	117
7.3.3. Diskussion	118
7.4. C ₇ H ₅ Fulvenallenyl-Radikal	120
7.4.1. Photoionisation	120
7.4.2. Diskussion	121
8. Zusammenfassung	125
Anhang	131
A. C₇H₆ Isomer Phenylcarben	131
B. Kühlbares Probengefäß	135
Abbildungsverzeichnis	c
Literaturverzeichnis	d
Danksagung	t

Abkürzungsverzeichnis

AE	appearance energy, Auftrittenergie
BD	breakdown
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BNC	Bayonet Neill-Concelman; Steckertyp für Wechselspannungen bis 500 V
CCD	charge-coupled Device; Array lichtempfindlicher Fotodioden zur Bildaufnahme
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPI	dissoziative Photoionisation
FC	Franck-Condon
FWHM	full width half maximum, Halbwertsbreite
HOMO	highest occupied molecular orbital, höchstbesetztes Molekülorbital
HV	high voltage, Hochspannung
IC	internal conversion, interne Konversion
IE	ionisation energy, Ionisierungsenergie
iPEPICO	imaging Photoelectron Photoion Coincidence
IVR	intramolecular vibrational energy redistribution, intramolekulare Schwingungs- umverteilung
MCP	microchannelplate, Mikrokanalplatte; zur Verstärkung eines Signals geladener Teil- chen
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat; aktives Festkörper Lasermedium mit einer Fundamental-Wellenlänge von 1064 nm
NMR	nuclear magnetic resonance, Magnetresonanz; analytische Methode zur Struktur- aufklärung
PAK	Polyzyklische armoatische Kohlenwasserstoffe
(p)BASEX	(polar) basis set expansion

PEEK	Polyetheretherketon; hochtemperaturbeständiger thermoplastischer Kunststoff
PES	Photoelektronenspektroskopie bzw. Photoelektronenspektrum
REMPI	resonance enhanced multiphoton ionisation, resonante Multiphotonenionisation
RRKM	Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus; Theorie zur Berechnung von Ratenkonstanten
SHV	safe high voltage; Steckertyp für Hochspannung bis 5 kV
SLS	Swiss Light Source; Synchrotronlichtquelle der Schweiz
TD-DFT	time-dependent density functional theory, zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie; zur Berechnung angeregter elektr. Zustände
TKER	total kinetic energy release, gesamte freigesetzte kinetische Energie
TOF	time-of-flight, Flugzeit
(T)PEPICO	(threshold) photoelectron photoion coincidence
TPES	threshold photoelectron spectrum/spectroscopy, Schwellenphotoelektronenspektrum bzw. Schwellenelektronenspektroskopie
TTL	Transistor-Transistor-Logik; bestimmte Form eines elektrischen Pulses
VMI	velocity-map imaging, Geschwindigkeitskartografie
(V)UV	(Vakuum-)Ultraviolett

Tabelle 0.1.: Energie-Umrechnung

1000 cm ⁻¹	12.0 kJ/mol	124 meV	10000 nm	2.85 kcal/mol
25000 cm ⁻¹	299 kJ/mol	3100 meV	400 nm	71.4 kcal/mol

1. Einleitung

Seit vielen Jahrzehnten synthetisieren Chemiker Moleküle und kontrollieren Reaktionen. Setzen Naturwissenschaftler anfangs noch auf ein Prinzip Versuch und Irrtum, so möchte die moderne Chemie Reaktionen genau vorhersagen und beherrschen. Dazu ist ein grundlegendes Verständnis der Prozesse und Mechanismen notwendig, welche dabei ablaufen. Nur so können Modelle entwickelt werden, um gewollte und ungewollte Reaktionen zu steuern.

Vielen chemischen Reaktionen ist der Verlauf über eine Zwischenstufen gemein, welche als Intermediate bezeichnet werden und unter Standardbedingungen schwer zu isolieren sind.^[1] Eine spezielle Art an Intermediat stellen Kohlenwasserstoffe dar, welche die Oktettregel nicht erfüllen, also formal einen Mangel an Elektronen aufweisen. Unter isolierten Bedingungen sind Radikale und Carbene kinetisch instabil, d.h. sie reagieren ohne oder mit geringer Barriere sehr schnell mit anderen Intermediaten oder Molekülen zu stabilen Produkten. Dabei sind diese Intermediate durchaus thermodynamisch stabil, weshalb es eine sich lohnende Herausforderung darstellt, diese isoliert zu betrachten und zu untersuchen.

Reaktive Intermediate treten in mehreren Gebieten auf: zum einen in Verbrennungsprozessen (z.B. Otto-Motor), in der Atmosphärenchemie der Erde und anderer Planeten (z.B. Saturn-Mond Titan) sowie im interstellaren Raum oder sogar im menschlichen Organismus.^[2] Für letztgenanntes Beispiel sei Vitamin E genannt, welches im menschlichen Organismus auftretende freie Radikale abfangen kann.^[3] Allerdings tritt keines der in dieser Arbeit untersuchten Radikale oder Carbene im menschlichen Körper in Erscheinung.

In Verbrennungsprozessen, bei denen Kohlenwasserstoffe als Treibstoff mit Luftsauerstoff verbrannt werden, häufen sich zwangsläufig reaktive Intermediate an. Durch Spalten langer Kohlenwasserstoffketten und umsetzen mit Sauerstoff letztlich zu CO₂ und Wasser wird die im Treibstoff gespeicherte chemische Energie in Wärme umgewandelt. Jedoch können die Radikale auch untereinander reagieren und wieder zu größeren Molekülen wie Benzol oder die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle Fulvenallen (C₇H₆) oder das Fulvenallenyl-Radikal (C₇H₅) anwachsen. Als dahinterstehender Mechanismus wird der HACA-Mechanismus diskutiert, was für *hydrogen abstraction carbon addition* steht.^[4] Nachdem der erste aromatische Ring entstanden ist, kommt es zur Anlagerung weiterer Fragmente. Letztlich bilden sich Ruß sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), welche verstärkt bei unvollständiger Verbrennung unter Sauerstoffmangel auftreten. Die Bildung von PAK soll vermieden werden, da diese im Verdacht stehen, negative Effekte auf die menschliche Gesundheit zu besitzen. PAK mit Partikelgrößen von 5 µm bewirken beispielsweise beim Einatmen ein erhöhtes Risiko von Brust-, Blasen- und Prostatakrebs.^[5]

Wissenschaftler sind in der Lage, Verbrennungsprozesse direkt in einer Flamme zu untersu-

chen.^[6] Dabei wird ein geeigneter Treibstoff (Methan, Acetylen, Ethylen, Toluol, Cyclopenten und andere)^[7] mit Sauerstoff und in manchen Fällen Argon gemischt und verbrannt^{1.1}.^[8,9] Die Reaktionsprodukte werden ionisiert (z.B. mit Synchrotronstrahlung) und in einem Massenspektrometer in Abhängigkeit ihrer Ionisierungsenergie nachgewiesen.^[6,9-11] Allerdings können manche Isomere nur dann voneinander in der aufgezeichneten Ionenstromkurve unterschieden werden, wenn vorab Informationen über die genaue Ionisierungsenergie der isolierten Spezies vorliegen. Die Anzahl an Isomeren, die in Verbrennungsprozessen vorkommt, nimmt mit der Molekülgröße rapide zu.^[7] Grundlegendes Wissen kann helfen, die Isomere anhand der Ionisierungsenergie oder ihrer dissoziativen Photoionisation zu unterscheiden und kinetische Modelle über die ablaufenden Prozesse zu erstellen. So kann man das Auftreten von PAK verringern oder sogar vermeiden.

Radikale, vor allem das Hydroxyl-Radikal, spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Erdatmosphäre.^[12,13] Die dabei ablaufenden Prozesse tragen zur Bildung, aber auch zum Abbau der uns Menschen vor der UV-Strahlung schützenden Ozonschicht in der Troposphäre bei. Die Atmosphäre kann dabei als ein photochemischer Reaktor angesehen werden, welcher durch die Strahlung der Sonne mit Energie versorgt wird.^[14] Dabei wird aus Disauerstoff durch Photodissoziation Singulett-Sauerstoff erzeugt, welcher in darauf folgenden Reaktionen mit Sauerstoff oder Wasser reagieren kann. Somit setzt sich eine ganze Reaktionskaskade in Gang, die letztlich zum Aufbau oder zum Abbau der schützenden Ozonschicht führen kann (*Chapman-Mechanismus*).^[14] Dieses Gleichgewicht aus Auf- und Abbau kann jedoch durch den anthropogenen Eintrag von Halogenen oder Stickoxiden empfindlich gestört werden, weshalb die Ozonschicht zerstört werden kann oder bereits zerstört worden ist. Daneben spielen Kohlenwasserstoffradikale bei photochemischem Smog eine Rolle, der vor allem im Sommer in Städten auftritt. Dabei bildet sich Ozon in Bodennähe durch UV-Strahlung, welches die Gesundheit beeinträchtigt.^[15]

Als drittes Beispiel sei die Chemie im interstellaren Raum genannt, bei der Radikale und Carbene eine wichtige Rolle spielen. Optische Absorptionsspektroskopie mit Sternen als Lichtquelle zeigt Wasserstoff, Kohlenmonoxid sowie Kohlenwasserstoffe.^[16] Gerade an Staubteilchen oder in der Gasphase finden sich in dichten interstellaren Wolken PAK im Weltall. Durch die geringen Teilchendichten im Weltall besitzen thermodynamisch stabile Radikale und Carbene wie das zyklische C_3H_2 eine ungewöhnlich lange Lebensdauer. Dadurch spielen nicht nur Radikal-Radikal sowie Radikal-Molekülreaktionen eine Rolle, sondern vor allem Ionen-Molekülreaktionen.^[13]

Neben dem interstellaren Raum brachte die Cassini-Huygens-Mission vom Saturn-Mond Titan aufsehenerregende Ergebnisse aus der Atmosphäre eines Mondes eines Planeten unseres Sonnensystems. Dabei fanden sich ebenfalls viele Kohlenwasserstoffe und Intermediate.^[17]

Weiterhin sei noch die Plasma-Chemie sowie die Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Erdö Raffinerien genannt, um zu verdeutlichen, dass Intermediate in vielfältigen Bereichen eine bedeutende Rolle spielen.^[13] Somit liegt es nahe, ein tieferes Verständnis über Entstehung,

^{1.1}Einen guten Überblick über diese Art Verbrennungsforschung bietet^[6] oder^[7].

Reaktionen und Verhalten dieser Moleküle zu gewinnen. Da es bei Radikalen oder Carbenen häufig zu Wechselwirkungen elektronischer Zustände kommt, stellen quantenchemische Rechnungen eine Möglichkeit dar, tieferes Verständnis über diese Systeme zu gewinnen.^[18,19] Oftmals erschweren diese Wechselwirkungen aber genaue Rechnungen. Die Untersuchung mit ultravioletter Strahlung, mit der Valenzelektronen angeregt werden können, ist dagegen eine experimentelle Möglichkeit. Durch geeignete Experimente kann, wie später in dieser Arbeit gezeigt, Einblick in die Photodissoziation, Photoionisation und thermodynamische Größen dieser Spezies gewonnen werden. Letztlich sollen diese Experimente die Voraussetzungen schaffen, geeignete Modelle und ein tieferes Verständnis zu entwickeln, mit der das Auftreten von Intermediaten erklärt oder das Entstehen von Ruß verhindert werden kann.

Eine Möglichkeit, die reaktiven Moleküle genauer zu untersuchen, stellt das *velocity-map imaging* (VMI) dar. Diese vielseitige Technik wurde von *Eppink* und *Parker* 1997 entwickelt.^[20] Dabei werden Prozesse im nanometer bis sub-nanometer Bereich quasi sichtbar, indem ein bildgebender Detektor verwendet wird (siehe Kap. 2.2). In dieser Arbeit wurde das Ethyl-Radikal untersucht, welches nach Anregung um 250 nm in Ethen und ein Wasserstoff-Atom dissoziiert.

VMI lässt sich nicht nur mit Lasern als Lichtquelle nutzen. Die Vielfältigkeit wird auch dadurch deutlich, dass bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Synchrotron-Speicherringen VMI zur Detektion der Photoelektronen genutzt wird. Diese wichtige Verknüpfung ermöglicht es, angeregte Zustände sowohl von Kationen und Intermediat, Bildungsmechanismen, Ionisierungsenergien, Photodissoziationsdynamiken und vieles mehr mit der gleichen zugrundeliegenden Technik des *imaging* zu untersuchen. In einer weiteren Ausbaustufe des Experiments wird Synchrotronstrahlung in einem Doppel-Imaging Experiment genutzt, um sowohl Elektronen als auch Ionen mittels VMI Technik in Koinzidenz zu detektieren.^[21]

Die vorliegende Dissertation beginnt mit einem Grundlagen-Teil (Kap. 2), gefolgt von einem Kapitel, in dem die durchgeführten Experimente beschrieben werden (Kap. 3). Im Anschluss (ab Kap. 4) werden die die durchgeführten Experimente an verschiedenen reaktiven Intermediaten vorgestellt und diskutiert. Dabei handelt es sich um die Radikale Ethyl C_2H_5 , Brommethyl CH_2Br , Cyanomethyl CH_2CN und Fulvenallenyl C_7H_5 , das Carben Propargylen C_3H_2 und das Molekül Fulvenallen C_7H_6 . Die Arbeit wird mit einer Zusammenfassung abgeschlossen.

2. Grundlagen

2.1. Gasphasenspektroskopie

Radikale oder Carbene werden oft in der Gasphase untersucht. Der Grund dafür sind die isolierten Bedingungen bei einer geringen Rekombinationsrate. Da Radikale oder Carbene meist thermodynamisch stabil aber kinetisch instabil sind, führt nahezu jeder Stoß zweier Intermediate ohne große Reaktionsbarriere zur Rekombination. Unter isolierten Bedingungen sind sie auf Grund einer geringeren Stoßwahrscheinlichkeit lange genug stabil, um daran Spektroskopie zu betreiben.^[13]

2.1.1. Photodissoziation

Die Photodissoziationsdynamik untersucht den Bruch von chemischen Bindungen.^[22] Regt man ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand an, kann es zum Bindungsbruch kommen (vgl. Abb. 2.1).^[23]

$$E_{hv} + E_{int}(AB) + E_{trans}(AB) = D_0(A - B) + TKER + E_{int}(A) + E_{int}(B) \quad (2.1)$$

Die Wellenlänge des Dissoziationslasers bestimmt E_{hv} , die innere Energie E_{int} setzt sich dabei aus elektronischer Energie, Vibrations- und Rotationsenergie zusammen.

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.2)$$

Durch die Kühlung im gerichteten Molekularstrahl wird die innere Energie $E_{int}(AB)$ und vor allem die Translationsenergie senkrecht zur Molekularstrahlachse $E_{trans(x/y)}(AB)$ deutlich verringert, selbst wenn die Moleküle durch den Einsatz einer Pyrolyse-Quelle erwärmt werden (siehe Kap. 2.4.1).

Durch die Ionisation des Fragments B bei bekannter Photonenenergie ist dessen innere Energie bekannt. Somit kann durch Bestimmen der insgesamt freigesetzten kinetischen Energie (*total kinetic energy release*, TKER) von Fragment B auch die innere Energie von Fragment A , $E_{int}(A)$ bei bekannter Dissoziationsenergie $D_0(A - B)$ bestimmt werden, da diese auf Grund der Energie- und Impulserhaltung zusammenhängen.

Die TKER teilt sich bei der Photodissoziation auf die beiden Fragmente A und B auf. Unterscheiden sich die Fragmente A und B sehr stark in ihrer Masse, trägt das leichtere Fragment den Großteil des TKER.^[24]

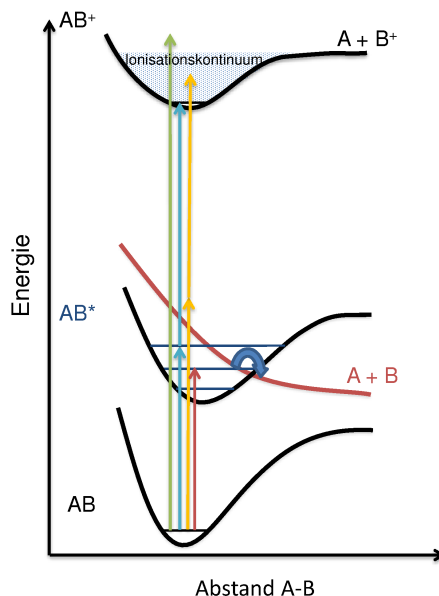


Abbildung 2.1.: Gasphasenspektroskopie und die in dieser Arbeit untersuchten Prozesse der Photodissoziation (rot), Photoionisation (resonant blau, nicht-resonant orange) und dissoziativen Photoionisation (DPI, grün).

$$KER(A) = \frac{m_B}{m_{AB}} \times TKER \quad KER(B) = \frac{m_A}{m_{AB}} \times TKER \quad (2.3)$$

Beispielweise trägt das Wasserstoff-Fragment bei der Dissoziation des Ethyl-Radikals den großen Teil der kinetischen Energie davon (siehe Kap 4.4 auf Seite 65), da das Fragment ~ 28 Mal schwerer ist als das H-Atom. Fragmente mit der gleichen Geschwindigkeit ergeben dabei eine eigene Kugeloberfläche im Geschwindigkeitsraum, welche sich in alle Raumrichtungen gleichmäßig ausbreitet. Diese Verteilung wird als Newtonsphäre bezeichnet, wobei jedes Schwingungs- und Rotationsniveau seine eigene Newtonsphäre aufspannt. Voraussetzung ist, dass der Ursprung der Dissoziation gleich bleibt und die Anfangsgeschwindigkeit von AB gleich null ist (was im Molekularstrahl für die Achsen senkrecht dazu nahezu gegeben und in Molekularstrahlrichtung vernachlässigbar gering ist).

Von Interesse ist bei der Photodissoziation reaktiver Intermediate zum einen die Verteilung des *TKER* der Fragmente aus einer Photodissoziation. Zum anderen ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation interessant, die aus dem Signalanstieg gemessen werden kann, wenn die Zeit zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser variiert wird.^[25] Weiterhin sind die beteiligten Potentialkurven wichtig, die zum Bindungsbruch führen. Um dies herauszufinden, kann man sich zum einen quantenchemischen Rechnungen bedienen. Experimentell bietet sich dafür aber vor allem die Technik des *velocity-map imaging* (VMI) an.

Arten der Photodissoziation

Ein einfacher Fall der Photodissoziation liegt vor, wenn der elektronische Zustand, in welchen das Molekül angeregt wird, nicht-bindender Natur ist (Fall a) in Abb. 2.2). Diese direkte Dis-

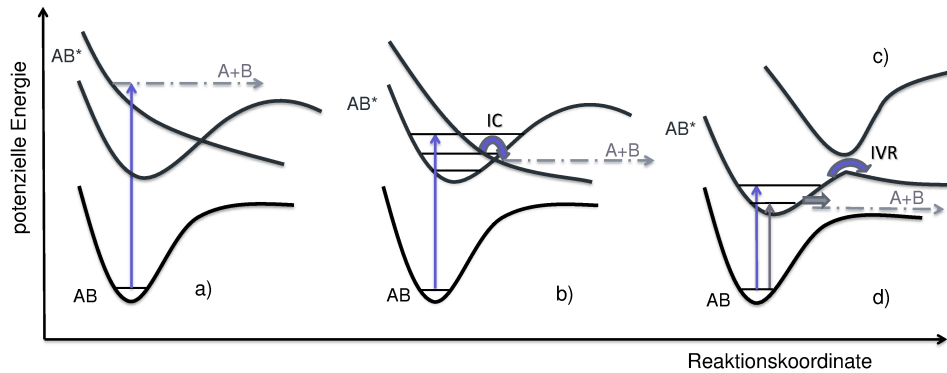


Abbildung 2.2.: Möglichkeiten der Photodissoziation eines Moleküls AB : a) direkte Dissoziation über nicht-bindenden Zustand; b) schwingungsangeregte Prädissoziation nach *internal conversion* (IC); c) elektronische Prädissoziation nach IVR oder durch Tunnelprozess; d) Dissoziation nach Relaxation in den Grundzustand (Abb. nach [26]).

soziation ist in der Regel sehr schnell und bewegt sich im Bereich von Femtosekunden.^[27] Dadurch ergeben sich in der Regel breite und unstrukturierte Absorptionsbanden.

Eine langsame Dissoziation eines Moleküls findet dagegen statt, wenn diese über eine schwingungsangeregte Prädissoziation erfolgt (Fall b) in Abb. 2.2). Dabei wird das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Durch Schwingungen im angeregten Zustand und durch eine interne Konversion (*internal conversion*, IC) erfolgt der Übergang in einen nicht-bindenden Zustand. Diese IC kann im diabatischen Bild durch eine konische Durchschneidung erfolgen.^[26] Dieser Fall wird auch Herzberg Typ I Prädissoziation genannt.^[12] Von einer Herzberg Typ II Prädissoziation spricht man dagegen, wenn eine vermiedene Kreuzung zweier Potentialkurven im adiabatischen Bild vorliegt (Fall c) in Abb. 2.2). Damit das System dissoziiert, muss es eine Barriere überwinden. Dabei kann die notwendige Energie aus intramolekularer Schwingungsumverteilung (*intramolecular vibrational energy redistribution*, IVR) kommen. Eine weitere Möglichkeit stellt ein Tunnelprozess durch die Potenzialbarriere dar. Die Geschwindigkeit der Dissoziation hängt dabei von der Tunnelwahrscheinlichkeit oder der Effizienz der IVR ab.^[27]

Eine weitere wichtige Möglichkeit stellt die Dissoziation im Grundzustand dar (Fall d) in Abb. 2.2). Nach der Anregung in einen energetisch niedrig liegenden elektronischen Zustand, relaxiert das Molekül auf die Potentialfläche des Grundzustands durch IC. Das Molekül im Grundzustand ist hoch rotations- und schwingungsangeregt.^[27,28] Die Zustandsdichte ist bei einer hohen Anregung sehr groß, so dass durch IVR eine Umverteilung der Energie stattfinden kann. Fließt die Energie in eine einzelne Mode passender Symmetrie und ist die im Molekül vorhandene Energie hoch genug, um eine mögliche Reaktionsbarriere zu überwinden, kann es zum Bindungsbruch kommen. Dieser Vorgang ist in der Regel langsam (Piko- bis Nanosekunden). Die Umverteilung der Energie erfolgt dabei, vergleichbar zur Herzberg Typ II Dissoziation, von Schwingungsmoden im Grundzustand in die zur Dissoziation gehörenden Translationsmode.^[12] Der Prozess wird auch als statistische Dissoziation bezeichnet.^[13]

Photodissoziationen, die über einen indirekten Prozess ablaufen (Fall b, c, d in Abb. 2.2), kön-

nen statistische Photodissoziationen darstellen. Die Zeit, welche für die Dissoziation benötigt wird, ist dabei länger als eine vollständige Rotationsperiode des Moleküls. Die Geschwindigkeitsverteilung lässt sich dabei durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung beschreiben.^[12]

Anisotropie

Liegt bei einer Photodissoziation ein indirekter Prozess zu Grunde, ergibt sich oftmals eine räumlich gleichmäßige Verteilung der Fragmente, da das Molekül in der Zeit der Dissoziation eine vollständige Rotationsbewegung durchläuft. Eine Newtonsphäre spannt sich aber nicht immer homogen im Raum auf (isotrop), sondern kann auch mit einer bevorzugten Raumverteilung (anisotrop) beobachtet werden. Diese Winkelverteilung in Photodissoziationsreaktionen kann Auskunft über beteiligte elektronische Zustände sowie die Geschwindigkeit und Art der Photodissoziation geben.^[24] Dabei besteht ein fester Zusammenhang zwischen dem Übergangsdipolmoment μ des Moleküls AB und dem Geschwindigkeitsvektor v der Fragmente A und B . Bei einem zweiatomigen Molekül kommt es dann zur Anregung, wenn der Feldvektor E des Lasers parallel zum Übergangsdipol μ ist.

Um eine Anisotropie in der Fragmentverteilung zu beobachten, ist ein schnell ablaufender Dissoziationsprozess vorauszusetzen (z.B. eine direkte Dissoziation). Nur dann kann der Zusammenhang von Übergangsdipolmoment, dem Geschwindigkeitsvektor der Fragmente und der Polarisationssebene des Dissoziationslaserlichts auch aus der Dissoziation der Fragmente hergestellt werden. Falls aber eine vollständige Rotationsperiode während der Dissoziation abläuft, geht der Zusammenhang zwischen μ und v verloren.^[24]

Wird zur Photodissoziation linear polarisiertes Licht verwendet, kann ein definierter Zusammenhang zwischen dem Übergangsdipolmoment μ und dem Feldvektor E erzwungen werden. Falls ein Molekül beispielsweise senkrecht zum Feldvektor vorliegt, wird es weniger wahrscheinlich angeregt.

Die Abhängigkeit der Signalintensität I in einer Geschwindigkeitsverteilung vom Winkel θ zwischen Übergangsdipolmoment μ und dem Geschwindigkeitsvektor v kann auch durch eine *standard recoil anisotropy function* (Standard Anisotropieverteilungsfunktion) wiedergegeben werden.^[12,24,29]

$$I(\theta) = N \cdot [1 + \beta P_2(\cos(\theta))] \quad (2.4)$$

Das zweite Legendre-Polynom P_2 in Abhängigkeit von $\cos(\theta)$ lautet dabei

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3\cos(\theta)^2 - 1) \quad (2.5)$$

Die Normalisierungskonstante N ist in diesem Fall $\frac{1}{4\pi}$ und θ der Winkel zwischen Feldvektor E des Dissoziationslasers, also dem Übergangsdipolmoment μ und dem Geschwindigkeitsvektor v der Fragmente. Die Signalintensität I hängt somit letztlich nur vom Winkel θ ab.

Der wichtigste Parameter in Gl. (2.4) ist der β Parameter, welcher das Maß der Anisotropie quantifiziert. Dieser nimmt den Wert -1 für senkrechte Übergänge (μ und v senkrecht zueinander)

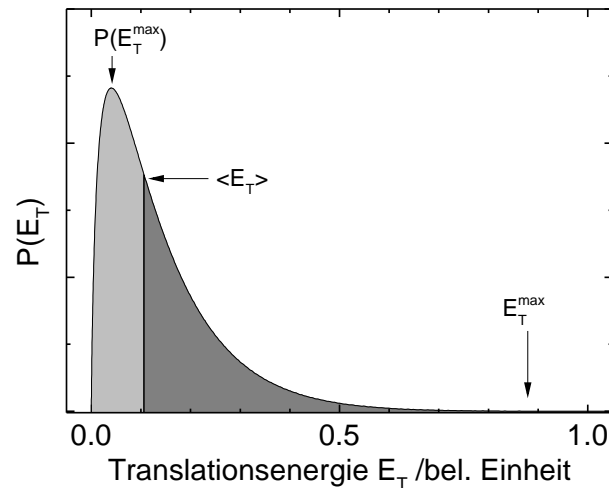


Abbildung 2.3.: Kenngrößen einer Translationsenergieverteilung: a) Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ b) Maximum der Verteilung $P(E_T^{max})$ c) maximale Translationsenergie E_T^{max}

der) und +2 für parallele Übergänge an (μ und ν parallel zueinander). Für isotrope, also winkelunabhängige Prozesse ist er 0. Jedoch kann β in vielen Fällen auch Werte zwischen 0 und -1 bzw. +2 annehmen. Grund dafür kann die Beteiligung elektronischer Zustände unterschiedlicher Symmetrie bei der Dissoziation sein (z.B. *state-Mixing* oder *curve-crossing*), wodurch β als Linearkombination mehrerer Verteilungen anzusehen ist.^[24] Außerdem kann während einer langsamen Dissoziation des Moleküls die Information über die Anisotropie verloren gehen, wodurch Werte für β abweichend von -1 oder +2 erklärt werden können.

Translationsenergieverteilung

Aus VMI-Experimenten kann eine Translationsenergieverteilung gewonnen werden (siehe Abb. 2.3), wobei die Signalintensität über der Translationsenergie aufgetragen wird. Bei dieser interessieren den Experimentator Größen wie der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$, das Maximum der Energieverteilung $P(E_T^{max})$ und die maximale kinetische Energie E_T^{max} .

Unter ersterem versteht man die Flächengleichheit der Kurve, also der Wert der Energie, bei der beide Flächen unter dem Graphen gleich sind. Das Maximum der kinetischen Energieverteilung $P(E_T^{max})$ beschreibt das Maximum der Kurve, die maximale kinetische Energie E_T^{max} dagegen den Maximalwert der kinetischen Energie. Diese Überschussenergie ist nach Gleichung 2.1 die Differenz aus eingestrahelter Energie des Dissoziationslasers und der Bindungsenergie. Der prozentuale Wert der Translationsenergie im Verhältnis zur maximalen Überschussenergie $\langle f_T \rangle = \frac{P(E_T)}{E_T^{max}}$ wird ebenfalls verwendet, um Translationsenergieverteilungen zu beschreiben.

2.1.2. Photoionisation

Radikale oder Carbene besitzen im Vergleich zu geschlossenschaligen Systemen meist niedrige Ionisierungsenergien. Die Ionenzustände sind energetisch günstige geschlossenschalige Systeme, während der Grundzustand ein energetisch ungünstiges offenschaliges System ist.^[13] Die

Ionisierungsenergie (IE) kann helfen, reaktive Moleküle zu charakterisieren und zu identifizieren („Fingerabdruck“). Sie kann aber auch genutzt werden, um Orbitalenergien über Koopmans' Theorem zu bestimmen.^[30] Daneben kann man über die IE zusammen mit anderen Größen Bindungsenergien oder Standardbildungsenthalpien bestimmen.

Zur Ionisation gibt es mehrere Möglichkeiten und Methoden, welche je nach untersuchtem System eingesetzt werden können. Dabei soll die Ionisation mittels Elektronenstoß außer Acht gelassen werden, da es bei dieser oftmals zu Fragmentierungen kommt.^[27]

Um ein Molekül im Labor zu ionisieren, bieten sich bei der Benutzung von intensivem Laserlicht die direkte oder die Multiphotonen-Ionisation an (vgl. Abb. 2.1 auf Seite 6). Bei der direkten Ionisation nutzt man ein Photon, um das Molekül über die Ionisationsschwelle hinweg anzuregen. Dazu benötigt man allerdings oftmals VUV-Strahlung. Diese ist mit Farbstofflasern nicht ohne weiteres durchstimmbare und unter 200 nm zugänglich. Stattdessen kann man sich der Synchrotronstrahlung bedienen (siehe Kap. 2.3.1).

In einem Laserlabor dagegen nutzt man die Intensität des Laserlichts aus und ionisiert ein Molekül über Mehrphotonenprozesse mit leicht zugänglicher ultravioletter Laserstrahlung. Diese Mehrphotonenionisation (MPI) kann dabei nicht-resonant über ein virtuelles Niveau oder resonant verstärkt (*resonance enhanced*, REMPI) über einen rovibronischen Zustand eines elektronisch angeregten Zustandes erfolgen. Vor allem REMPI wird in verschiedenen Kombinationen aus zwei oder drei Photonen gleicher oder unterschiedlicher Energie genutzt.^{2.1 [13]}

Ein REMPI-Detektionsschema bietet den Vorteil, dass man in einem Massenspektrometer Massenselektivität erreichen kann, da die Moleküle ionisiert werden. Außerdem ist die Methode sehr sensitiv, da das Signal resonant verstärkt wird.^[22] Voraussetzung für die Methode ist aber, dass von einem Fragment die Lage der elektronisch angeregten Zustände bekannt sein muss. Es muss weiterhin einen erreichbaren elektronischen Zustand besitzen, welcher im Bezug auf Prädissoziation langlebig ist.^{2.2}

Einen Spezialfall der Photoionisation stellt die rotations-, schwingungs- oder elektronisch angeregte Autoionisation von Molekülen dar.^[32,33] Dabei kann ein Molekül AB in einen Rydbergzustand AB^* oberhalb der Ionisationsschwelle angeregt werden. Im Anschluss kommt es zum strahlungslosen Übergang ins Ionisationskontinuum. Dabei entsteht ein Ion AB^+ und ein Photoelektron, welches die freiwerdende Energie als Translationsenergie davonträgt. Wenn die Autoionisation langsam stattfindet, hat man eine große Lebensdauer und somit scharfe Übergänge im REMPI-Spektrum. Andernfalls kommt es bei einer schnellen Autoionisation zu unstrukturierten Banden.^[32] Die Autoionisation sollte als möglicher Konkurrenz-Prozess bei der Auswertung von Photoelektronenspektren im Hinterkopf behalten werden.

^{2.1}Beispiel: [1+1]-REMPI aus zwei Photonen gleicher Wellenlänge; [2+1']-REMPI aus drei Photonen, wobei die ersten beiden die gleiche Wellenlänge zur Anregung aufweisen.

^{2.2}Beispielsweise besitzt das Methyl-Fragment in der Dissoziation von Jodmethan CH_3I einen prädissoziativen Rydbergzustand. Dadurch kann keine volle Rotationsauflösung erreicht werden, wenn das Methyl-Fragment zum Nachweis in einem VMI-Experiment verwendet wird. Dagegen ist der Rydbergzustand im CD_3 stabil, weshalb oftmals deuteriertes Jodmethan in dieser Art von Experimenten verwendet wurde.^[22] Alternativ kann auch das Jod-Fragment detektiert werden, wie dies auch beim ersten Ionen-Imaging erfolgte.^[31]

Ionisierungsenergie

Bei reaktiven Intermediaten stellt bei der Photoionisation die damit verbundene IE eine wichtige Größe dar.^[13] Dabei muss man zwischen der adiabatischen und der rein empirischen Größe der vertikalen Ionisierungsenergie (IE_{ad}/IE_{vert}) unterscheiden. Erstere beschreibt den Übergang vom Schwingungsgrundzustand $v'' = 0$ in das Schwingungsgrundniveau des kationischen Zustandes $v' = 0$ (siehe Abb. 2.4). Bei manchen Systemen ist diese Ionisierung in einem Photoelektronenspektrum schlecht erkennbar. Der intensivste Übergang ist dagegen die vertikale Ionisation nach dem Franck-Condon Prinzip. Die IE_{ad} stellt somit die energetisch niedrigst mögliche vom Schwingungsgrundzustand ausgehende Ionisierung dar.

Bei der Photoionisation entsteht im einfachsten Fall aus einem neutralem Molekül AB ein Molekülion AB^+ und ein Photoelektron.



Betrachtet man bei diesem Prozess die innere Energie von AB , ergibt sich^[32]

$$E_{hv} + E_{int}(AB) = IE(AB) + E_{kin}(e^-) + E_{int}(AB^+) \quad (2.7)$$

Die innere Energie von AB wird im Normalfall vernachlässigt, da eine Kühlung der Freiheitsgrade des Moleküls im Teilchenstrahl erfolgt, wobei Moleküle im kontinuierlichen Molekularstrahl mit einer Pyrolysequelle deutlich wärmer als 350 K sind.^[34,35] Bei monochromatischer Strahlung ist die Energie des Photons $h\nu$ ebenfalls bekannt. Verwendet man einen Detektor, welcher die freiwerdenden Elektronen nach ihrer kinetischen Energie diskriminieren kann, ist der Term $E_{kin}(e^-)$ ebenfalls bekannt.^[24,32]

Franck-Condon-Faktoren

Das Franck-Condon-Prinzip und die damit verbundenen Franck-Condon-Faktoren erklären die Intensitätsverteilung in einem Photoelektronenspektrum. Die Lage und die kinetische Energie der Kerne ändern sich bei einem vibronischen Übergang nicht, was eine klassische Vereinfachung darstellt. Als Konsequenz ergibt sich in einem Potentialkurven-Schema, wie in Abb. 2.4, ein vertikaler Übergang.^[36]

Die Intensität vibronischer Übergänge folgt dabei dem Betragsquadrat der Übergangsdipolmoments M_{ev} . Das Matrixelement des Übergangs ist definiert als:^[36]

$$M_{ev} = \int \psi'_{ev^+} \mu \psi''_{ev} d\tau_{ev} = \int \int \psi'_e \psi'_{v^+} \mu \psi''_e \psi''_v d\tau_e dr \quad (2.8)$$

Die Trennung der vibronischen Wellenfunktion des Grundzustands ψ''_{ev} und des kationischen Zustands ψ'_{ev^+} (allgemein ein angeregter Zustand) erfolgt unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung in einen Elektronen- und Kernanteil (ψ_e bzw. ψ_v). Das Übergangsdipolmoment hängt somit vom elektrischen Dipoloperator μ ab und lässt sich getrennt über die Elektronenkoordinaten τ_e und den Kernabstand r integrieren.^[36]

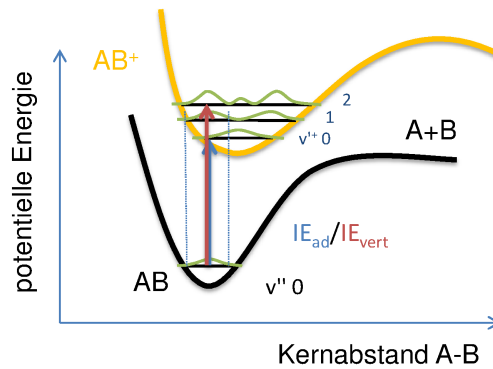


Abbildung 2.4.: Franck-Condon-Prinzip. Die Intensität eines Übergangs hängt vom Überlapp der Schwingungswellenfunktionen ab. Ein senkrechter Übergang folgt aus der Annahme der ruhenden Kerne während des elektronischen Übergangs.

$$M_{ev} = \int \psi_v'^+ M_e \psi_v'' dr \quad (2.9)$$

Dabei ist M_e das Übergangsdipolmoment

$$M_e = \int \psi_e'^+ \mu \psi_e'' d\tau_e \quad (2.10)$$

Auf Grund des konstant angenommenen Kernabstands während des Übergangs kann auch M_e als konstant angenommen (Condon-Näherung) und vor das Integral aus Gleichung 2.9 geschrieben werden^{2,3, [36]}

Somit erhält man

$$M_{ev} = M_e \int \psi_v'^+ \psi_v'' dr \quad (2.11)$$

Dabei wird das Integral in Gleichung 2.11 auch als Überlappintegral bezeichnet, was als Maß des Überlapp beider Schwingungswellenfunktionen von Grund- und Kationenzustand anzusehen ist. Das Quadrat dieses Integrals wird als Franck-Condon-Faktor (FC-Faktor) bezeichnet.

Über die FC-Faktoren lässt sich erklären, welcher Schwingungsübergang der intensivste in einem elektronischen Spektrum ist. Je nach dem, wie sehr sich die Kernabstände von Grund- und angeregtem Zustand unterscheiden, ist der 0-0-Übergang (bei kleiner Geometrieänderung) oder ein Übergang in schwingungsangeregte Niveaus des Kations $v'^+ > 0$ (große Änderung des Kernabstandes) der Intensivste.^[36] Die Berechnung von FC-Faktoren kann in einer harmonischen Näherung erfolgen, was in weiterführender Literatur und in Kap. 3.5.3 beschrieben wird.^[37,38]

2.1.3. Dissoziative Photoionisation

Wenn man die IE eines Moleküls oder reaktiven Intermediats untersucht und die Photonenenergie über die Ionisationsschwelle hinaus erhöht, kann es zur dissoziativen Photoionisation

^{2,3}Unter der Annahme, das Übergangsmoment M_e ist unabhängig vom Kernabstand r .

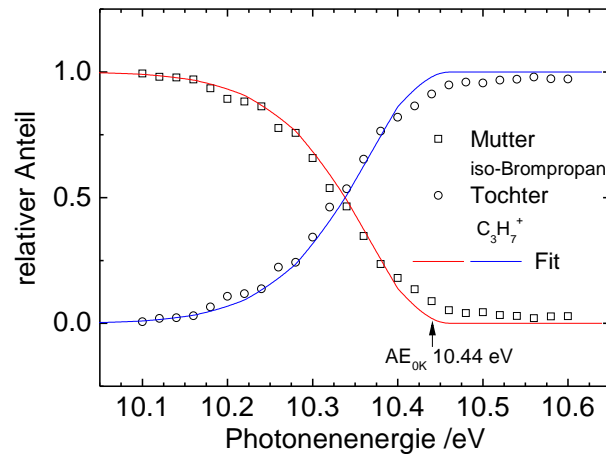


Abbildung 2.5.: Beispielhaftes BD-Diagramm von *iso*-Brompropan mit zugehörigem Fit. Dieser ergibt eine Auftrettsenergie AE_{0K} von 10.44 eV für die DPI zum *iso*-Propylkation.

(DPI) kommen (vgl. Abb. 2.1 auf Seite 6). Dabei entsteht aus dem Mutter-Molekül AB ein neutrales Fragment A , das Kation B^+ (auch als Tochter-Fragment bezeichnet) und ein Elektron e^- , wie in folgender Gleichung dargestellt:



Aus energetischer Sicht stellt sich der Prozess wie folgt dar:

$$E_{h\nu} + E_{int}(AB) = E_{int}(A) + E_{int}(B^+) + E_{kin}(e^-) + IE(AB) \quad (2.13)$$

Die Kenngröße, welche diesen Prozess beschreibt, ist die Auftrettsenergie (AE). Unter der Annahme, dass die innere Energie von $E_{int}(AB) \approx 0$ ist (z.B. durch Kühlung im Molekularstrahl, siehe Kap. 2.4.2) und eine monochromatische Lichtquelle verwendet wird, muss man lediglich die Photonenergie $E_{h\nu}$ so lange erhöhen, bis man Schwellenelektronen ohne kinetische Energie ($E_{kin}(e^-) \approx 0$) sowie das Ionensignal von B^+ beobachtet. Dieser Wert der Photonenergie wird dann als AE_{0K} bezeichnet, die Auftragung der relativen Schwellenelektronensignale von AB^+ und B^+ als Breakdown-Diagramm (BD-Diagramm). In der Praxis, vor allem aber bei der Pyrolysetechnik (siehe Kap. 2.4.1), wird in den seltensten Fällen eine derartig gute Kühlung von AB erreicht. Es wird angenommen, dass die thermische Energie des Grundzustandes durch ein Photon direkt ins Kation überführt wird.^[39] Deshalb beobachtet man nicht einen schlagartigen Anstieg des Signals von B^+ , sondern einen langsamen Abfall von AB^+ und einen dementsprechend langsamen Signalanstieg von B^+ , bis die Energie in AB^+ groß genug ist, um es vollständig in A und B^+ zu dissoziieren (siehe Abb. 2.5).

Die thermische Energieverteilung $P(E)$ kann durch folgende Gleichung berechnet werden, wobei E die innere Energie, $\rho(E)$ die Zustandsdichte, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur beschreibt.^[37,40]

$$P(E) = \frac{\rho(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E) \cdot e^{-\frac{E}{kT}} dE} \quad (2.14)$$

Um den Verlauf der DPI zu modellieren, benötigt man das Schwellenphotoelektronensignal (TPE-Signal) des ursprünglichen Moleküls (in der Literatur als *parent*/Mutter bezeichnet) sowie das TPE-Signal des Fragmentions (*daughter*/Tochter)^{2,4}. Trägt man beide Signale in relativer Intensität gegenüber der Photonenenergie auf, erhält man ein BD-Diagramm (siehe Abb. 2.5). Der eigentliche Fit einer schneller Dissoziation für die Signalintensitäten I im Breakdown-Diagramm erfolgt über folgende drei Gleichungen, wobei AB^+ das Mutter- und A^+ das Tochter-Fragment darstellen.^[37,39,41]

$$I(AB^+) = \int_0^{hv-E(AE)} P(E)dE \quad \text{für } hv < E(AE) \quad (2.15)$$

$$I(A^+) = \int_{hv-E(AE)}^{\infty} P(E)dE \quad \text{für } hv < E(AE)$$

$$I(AB^+) = 0 \quad \text{sowie} \quad I(A^+) = 1 \quad \text{für } hv > E(AE)$$

Die thermischen Energieverteilungen $P(E)$ werden integriert, um die Signalintensität $I(AB^+)$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie minus die Auftretensenergie ($hv - E(AE)$) zu erhalten. Das Signal verläuft dabei sigmoidal von 1 nach 0, wenn eine normierte thermische Energieverteilung genutzt wird. Die AE ist dann erreicht, sobald die Funktion den Wert 0 annimmt. Die zugehörige Photonenenergie entspricht dann der AE_{0K} .

In der beispielhaften Abbildung ist zu erkennen, dass das Mutter-Signal ab 10.1 eV zu sinken beginnt. Gleichzeitig steigt das Tochter-Signal an (beim Molekül im Beispiel handelt es sich um *iso*-Brompropan, welches zum *iso*-Propylkation dissoziiert). Ab 10.45 eV ist das Mutter-Signal bei null Prozent und das Tochter-Signal bei 100 %, die AE_{0K} beträgt somit 10.45 eV. Auf Grund der thermischen Energie der Moleküle erfolgt also der Signalabfall bzw. -anstieg über einen größeren Energiebereich (im Beispiel über 350 meV). Um die AE_{0K} zu bestimmen, benötigt man eine Fit-Funktion, da das Molekül in der Regel auf Grund thermischer Energie nicht im Grundzustand vorliegt. Die Temperatur kann dabei als Fit-Parameter mit einbezogen werden.^[37]

Daneben muss die Dissoziation sehr schnell und ohne Konkurrenzreaktionen erfolgen. Wäre die Dissoziation langsam, würde sie erst auf dem Weg zum Detektor erfolgen und sich als kinetischer Shift zeigen.^[41-43] Dies war bei keinem der untersuchten Moleküle der Fall, da andernfalls Peaks im Massenspektrum verbreitert wären. Ebenso wurde immer nur ein Zerfallskanal betrachtet und keine parallelen oder sequenziellen Dissoziationen beobachtet.^[44]

Die Informationen aus einem Breakdown-Diagramm kann man nutzen, um Daten aus thermodynamischen Kreisprozessen zu gewinnen. Dies wird auch beim Brommethyl-Radikal in Kap. 6.3.2 gezeigt, um die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 oder Bindungsenergien zu bestimmen.

^{2,4}Die Verwendung des Schwellenphotoelektronensignals bewirkt, dass nur die innere Energie betrachtet wird und die kinetische Energie der Elektronen null ist (vgl. Gleichung 2.13).

2.2. Ionen-Imaging von Photodissoziationsreaktionen

2.2.1. Historie

Mit dem Einzug durchstimmbarer Farbstofflaser in die Labore von Physikochemikern in aller Welt wurde die Photodissoziationsdynamik verschiedenster Moleküle und Systeme untersucht. Dadurch war es Ende der 1960er möglich, die elektronischen Zustände von Molekülen zu untersuchen.^[45]

In dieser Zeit (1969) kam auch zum ersten Mal die Photofragment Translationsspektroskopie auf, welche es erlaubte, die Geschwindigkeit der Produkte aus bimolekularen oder Photodissoziationsreaktionen zu untersuchen.^[46,47] Die Flugzeiten der Produkte aus der Dissoziation von Cl_2 wurden, ausgelöst durch einen Photolyselaser bei 347.1 nm, in einem Massenspektrometer gemessen und ergaben so die Geschwindigkeiten dieser Fragmente. Die zum Nachweis notwendige Ionisation erfolgte dabei durch Elektronenbeschuss, wodurch keine quantenzustandselektive Ionisation möglich war.^[24] Durch Variation der Polarisationssebene war es allerdings bereits möglich, die räumliche Verteilung der Fragmente aufzuzeichnen.^[47]

Bereits zuvor konnte 1967 die räumliche Verteilung von elementarem Brom aufgezeichnet werden.^[48] Dazu wurde eine hemisphärische Kugel genutzt, welche auf der Innenseite mit Tellur beschichtet war. Nach der Photolyse ätzten die auftreffenden Bromatome die Telluroberfläche an, wodurch die räumliche Verteilung untersucht werden konnte. Neben Brom und Jod konnten so auch aliphatische Carbonylverbindungen untersucht werden.^[49]

1987 gelang *David Chandler* und *Paul Houston* ein Ionen-Imaging Experiment, bei dem sie die Photodissoziationsdynamik von Jodmethan untersuchten.^[31] Bei einer Wellenlänge von 266 nm dissoziiert dieses in Methyl-Radikale (CH_3) und Jod sowohl im $^2P_{1/2}$ Zustand, als auch im $^2P_{3/2}$ Zustand (letzterer um 0.943 eV energetisch günstiger).^[50] Der Nachweis erfolgte durch ein [2+1]-REMPI des Methyl-Fragment im Schwingungsgrundzustand. Die entstandenen Ionen wurden auf einen MCP-Detektor (*microchannel plate*) beschleunigt und durch ein Leuchten auf einem Phosphorschirm dargestellt (siehe Abb. 2.6 auf Seite 17). Die Verteilung des Leuchtens auf dem Detektor - aufgenommen durch eine Langzeitbelichtung auf Polaroid innerhalb von 4 Minuten - zeigte, dass die Jodatome vorwiegend im Spin-Bahn angeregten $^2P_{1/2}$ Zustand vorlagen. Aus der räumlichen Verteilung der Fragmente zeigte sich, dass der beteiligte Übergang parallel zur Drehachse des Moleküls erfolgte.^[31,45] Durch die gleichzeitige Messung sowohl der inneren Energie, als auch der Geschwindigkeit und räumlichen Verteilung der Fragmente, waren somit detaillierte Einblicke in den Reaktionsmechanismus, beteiligte Potentialkurven und elektronische Zustände möglich.^[24,45,51]

Mit der Entwicklung der Imaging Technik haben viele technische und konzeptionelle Entwicklungen eine Vielzahl verschiedener Anwendungsmöglichkeiten für diese Technik hervorgebracht.^[45,52] Hatte das ursprüngliche Experiment noch eine Auflösung von lediglich 5-10 %, konnte diese durch verschiedenste Weiterentwicklungen verbessert werden.^[24]

Eine wichtige Entwicklung wurde 1997 durch *André Eppink* und *David Parker* mit dem *velocity-map imaging* (VMI) angestoßen.^[20] Dabei wurden drei Elektroden mit offener Geometrie anstel-

le von Gitterelektroden verwendet (siehe Abb. 2.6 auf der nächsten Seite sowie Kap. 3.2.2 auf Seite 39). Dadurch konnte das Verwischen, sog. *blurring* der Ionensignale auf dem Detektor verhindert werden.^[52,53] Im Vergleich zu Gitterelektroden haben offene Elektroden eine größere Durchlässigkeit für Ionen, wodurch mehr Signale den Detektor erreichen.^[45] Der größte Unterschied zum Ion Imaging besteht jedoch darin, dass Ionen unabhängig von ihrem Ionisationsort, lediglich in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit senkrecht zur Molekularstrahlachse im gleichen Abstand zur Detektormitte abgebildet werden.

Diese Geschwindigkeitsfokussierung wird durch die drei verwendeten Elektroden in der Ionenoptik ermöglicht. Auch in einem *Wiley-McLaren* Flugzeitmassenspektrometer (TOF, *time-of-flight*) werden drei Elektroden verwendet. Jedoch ist dabei durch geeignete Wahl der Spannungen nicht eine Geschwindigkeits-, sondern eine Massenfokussierung erwünscht.^{2.5}^[54] Nötig ist die Geschwindigkeitsfokussierung beim VMI auf Grund des nicht unendlich kleinen Ionisationsvolumens im Experiment. Laser können zwar mit Linsen fokussiert werden, dennoch ergeben sich Ionisationsvolumina mit mehreren Millimetern Länge. Außerdem können die Pulsdauern nicht beliebig kurz gewählt werden, da z.B. fs-Pulse durch die spektrale Unschärfe den quantenzustandsselektiven Nachweis der Fragmente verhindern.^[45] Somit ergibt sich der nächste Vorteil, welcher sich in einer besseren Auflösung niederschlägt: Durch die Geschwindigkeitsfokussierung kann man das Ionisationsvolumen größer wählen. Raumladungseffekte durch hohe Teilchendichten am Ionisationsort bewirken andernfalls abstoßende Kräfte durch Coulomb Wechselwirkungen.^[45,52] Somit tragen alle erzeugten Ionen zum Signal bei, da die unterschiedlichen Newtonsphären nun überlagert werden und nicht mehr untereinander verwischen.^[45] Schematisch dargestellt ist das Prinzip des VMI in Abb. 2.7 auf der nächsten Seite.

VMI hat sich durch seine Vorteile schnell verbreitet und die Vorstellung von chemischen Reaktionsabläufen stark verändert, da es eine Momentaufnahme der vollständigen Produktverteilung in einer einzigen Messung ermöglicht.^[53] Daneben wird es nicht nur in der Photodissoziationsdynamik eingesetzt, sondern auch bei bimolekularen Kollisionsexperimenten.^[24]

2.2.2. Funktionsprinzip

Im Folgenden soll genauer auf das Funktionsprinzip der VMI-Technik eingegangen werden. Gegenüber anderen Methoden zeigt die quantenselektive Bestimmung von Winkelverteilung und Translationsenergie eines Fragments große Vorteile, weshalb sich die Technik in den letzten Jahren als sehr vielseitige Methode durchgesetzt hat.

Ein Molekül wird durch einen gepulsten und schmalbandigen Laser dissoziiert. Dies erfolgt zu einem bestimmten Zeitpunkt in einem definiertem Volumen. Ist die Reaktionsbarriere überwunden, breiten sich die Fragmente mit der entsprechenden Überschussenergie in Newtonsphären aus. Die Ionen - kurze Zeit nach der Dissoziation durch den Ionisationslaser erzeugt - werden zum Nachweis in einem positiven elektrischen Feld auf einen Detektor

^{2.5}Die Fokussierung in einem *Wiley-McLaren* TOF entspricht somit einer Zeit-Fokussierung, während in einem VMI-Spektrometer eine x/y-Fokussierung (Detektor-Ebene) erfolgt.

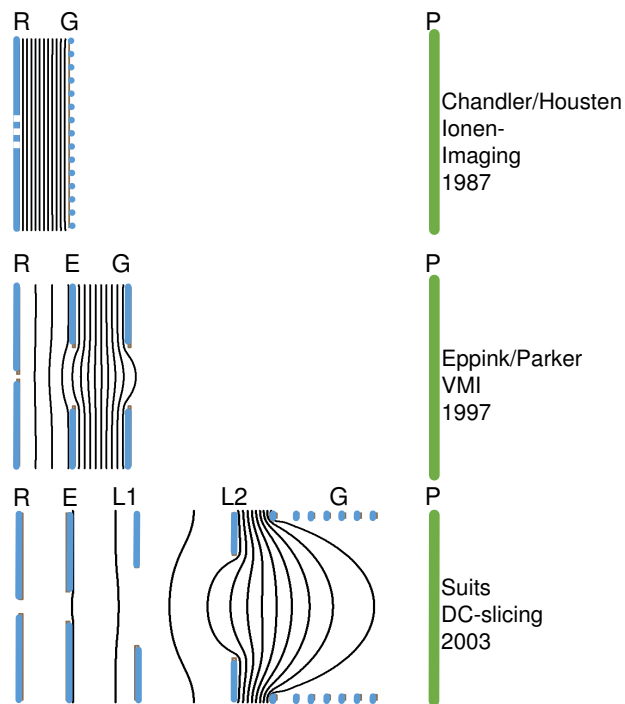


Abbildung 2.6.: Vergleich der Imaging-Methoden, die schwarzen Linien stellen Äquipotentiallinien dar. Oben: Ursprüngliches Ion Imaging Experiment von *Chandler* und *Houston* 1987.^[31] Mitte: VMI von *Eppink* und *Parker* 1997, Ionen gleicher Geschwindigkeit senkrecht zur Flugrichtung werden auf der gleichen Stelle am Detektor abgebildet.^[20] Unten: DC *slicing* von *Suits et al.* 2003, ebenfalls VMI-Bedingungen, jedoch wird die Ionenwolke durch ein schwaches Potenzial zwischen R und E gestreckt. Dadurch wird *slicing* möglich.^[55] R=Repeller, E=Extractor, G=Ground, L1/2=Linse, P=Phosphor-Schirm bzw. Detektor; Ionen-Flugrichtung von links nach rechts.

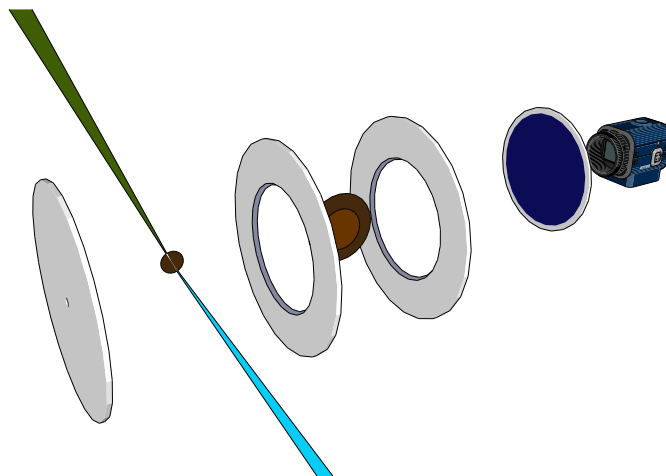


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung des VMI-Experiments: Ein Laserpuls (grün) regt die Moleküle an und bewirkt eine Dissoziation. Die Fragmente werden von einem zweiten Laser (blau) Zustandsselektiv ionisiert. Die Elektroden (von links: Repeller, Extractor, Ground) beschleunigen die Fragmente auf einen positionssensitiven Detektor mittels elektrischer Felder. Das Bild wird von einer Kamera aufgezeichnet.

beschleunigt (MCPs seit 1972^[56]). Im klassischen VMI-Experiment beschleunigen drei Elektroden die geladenen Teilchen, welche in Flugrichtung des Molekularstrahls (Z-Achse) *Repeller*, *Extractor* und *Ground* genannt werden^{2.6}.^[20]

Das Signal der auftreffenden geladenen Teilchen wird durch die MCPs verstärkt. Die sich daraus ergebende Elektronenkaskade wird auf einen Phosphorschirm beschleunigt. Dadurch entsteht an der Stelle, an der das Ion auf die MCP trifft, ein Leuchtpunkt auf dem Schirm. Dieses Leuchten wird über eine Kamera über viele tausende Wiederholungen aufgezeichnet.

Im Abschluss kann das aufgenommene Bild, welches einer zweidimensionalen Darstellung der ursprünglichen Newtonsphäre entspricht, weiterverarbeitet werden. Um die Auflösung in einem VMI-Experiment zu erhöhen, ist es wichtig, möglichst alle Ungenauigkeiten zu minimieren.^[59] Ein limitierender Faktor ist die innere Energie der Muttermoleküle $E_{int}(AB)$ in Gleichung 2.1. Dies kann durch geeignete Methoden, wie der Molekularstrahltechnik (siehe Kap. 2.4.2) verbessert werden.^[60] Eine Rotationsanregung der Moleküle kann aber nicht ausgeschlossen werden. Dadurch ergibt sich für jeden angeregten Rotationszustand eine nicht auflösbare Newtonsphäre.

Weitere Faktoren, die die Auflösung verringern, sind im Setup selbst zu suchen: Inhomogene Abzugsfelder können die Auflösung durch Abbildungsfehler verschlechtern. Raumladungseffekte verringern die Auflösung vor allem bei der Detektion leichter Wasserstoffatome.^[45] Durch geringe Intensitäten des Dissoziationslasers können neben Raumladungseffekten auch Mehrphotonenprozesse vermieden werden.

Ein weiterer limitierender Faktor ist die Auflösung des Detektors. Jedes Ion erzeugt einen Leuchtpunkt auf dem Phosphorschirm, welches als ca. 3×3 großes Pixelfeld in der CCD-Kamera erfasst wird. Echtzeit-Algorithmen können durch Berechnen des Signalmittelpunkts (*Center-of-Gravity*) die Auflösung verbessern. Dieser *centroiding* Algorithmus wurde 1998 von der Gruppe um *Paul Hosten* für VMI vorgeschlagen^[61] und analysiert jeden Leuchtpunkt bereits während der Aufnahme.^[59] Auch die in dieser Arbeit eingesetzte Software enthält einen *centroiding*-Algorithmus (Kap. 3.2.4 auf Seite 41).^[62]

Die Rekonstruktion der Newtonsphäre durch mathematische Algorithmen ist ein weiterer auflösungslimitierender Faktor (siehe Kap. 2.2.3).

2.2.3. Rekonstruktionsmethoden

Da im VMI-Experiment eine dreidimensionale Newtonsphäre auf einen zweidimensionalen bildgebenden Detektor erfasst wird, benötigt man Methoden zur Rekonstruktion, um den vollständigen Informationsgehalt aus dem Bild zu extrahieren. Unter der Voraussetzung, dass die ursprüngliche Newtonsphäre eine Zylindersymmetrie enthält und diese parallel zur Detektorebene ist, lässt sich das Bild rekonstruieren. Dies wird auch als *Inversion* bezeichnet. Andernfalls benötigt man die *forward convolution*.^[24] Auf beide Techniken soll im folgenden eingegangen werden.

^{2.6}Ebenso kann durch Polaritätsumkehr das Experiment genutzt werden, um Photoelektronen zu detektieren. Bei den Synchrotron-Experimenten wird dies bei der Photoionisation genutzt, da die Elektronen die nahezu gesamte Überschussenergie davontragen. Dabei ist auf eine gute Magnetische Abschirmung zu achten.^[20,57,58]

Methoden wie die Rückprojektion oder *onion peeling*, bei der die Geschwindigkeitsverteilung „Schale für Schale“ zurückgerechnet wird, werden an dieser Stelle nicht genauer erläutert. Diese Methoden akkumulieren Rauschen in der Mitte des Bildes. Der geneigte Leser sei hier an die entsprechende Literatur verwiesen,^[24,63] in der sich auch ein ausführlicher Vergleich verschiedener Methoden findet.

Inverse Abel-Transformation und *forward convolution*

Eine der ersten und damit älteste Methode zur Rekonstruktion über eine Inversionsmethode stellt die inverse Abel-Transformation oder auch Abelinversion dar.^[51] Dabei kann die beobachtete Intensitätsverteilung über die folgende Gleichung beschrieben werden.^[24]

$$P(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} i(x, y, z) dz \quad (2.16)$$

Dabei ist $P(x, y)$ die Intensitätsverteilung in der Detektorebene und $i(x, y, z)$ das Zentrum der Photolyse. Um das Image eindeutig rekonstruieren zu können, stellt y die dazu zwingend benötigte Symmetrieachse dar. Z ist die Achse des Molekularstrahls (siehe auch Abb. 3.10 auf Seite 44). Die Intensitätsverteilung in Gl. 2.16 kann auch entsprechend dem aufgenommenen Bild zeilenweise dargestellt werden.

$$f(x) = P(x, y_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(x, z) dz = 2 \int_0^{+\infty} s(x, z) dz \quad (2.17)$$

$$s(x, z) = i(x, y_0, z) \quad (2.18)$$

Die Funktion $s(x, z)$ entspricht dabei einem Schnitt senkrecht zur Symmetrieachse durch die Newtonsphäre in der Zeile y_0 . Die Geschwindigkeitsverteilung kann rekonstruiert werden, indem aus der im Experiment erhaltenen Funktion $f(x)$ die Funktion $s(x, z)$ errechnet wird. Gleichung 2.17 kann auf Grund der zwingend vorausgesetzten Zylindersymmetrie auch in Polarkoordinaten dargestellt werden.

$$f(x) = 2 \int_x^{+\infty} \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.19)$$

Gleichung 2.19 ist als Abel-Transformation bekannt. Um an die ursprüngliche dreidimensionale Newtonsphäre zu gelangen, ist es notwendig, $s(r)$ aus der gemessenen Verteilung $f(x)$ zu berechnen, was durch die inverse Abel-Transformation möglich ist. Dadurch wird für jede Zeile des Bildes $f(x, y_0)$ die Verteilung $s(r, y_0)$ zugänglich. Allerdings birgt die inverse Abel-Transformation den Nachteil, Rauschen in einem Experiment enorm zu verstärken.^[24]

Falls eine inverse Abel-Transformation auf Grund einer fehlenden Zylindersymmetrie nicht möglich ist, kann die *forward convolution* Methode genutzt werden.^[24,57] Dabei wird anfänglich eine Geschwindigkeitsverteilung angenommen, daraus eine zweidimensionale Projektion simuliert und mit dem Experiment verglichen. Die Verteilung wird solange angepasst, bis eine größtmögliche Übereinstimmung erreicht ist. Allerdings benötigt man für eine annehmbar

schnelle Berechnung der Verteilung eine gewisse Kenntnis darüber, wie diese aussehen soll. Die anfänglich angenommene Geschwindigkeitsverteilung muss von guter Qualität sein. Andernfalls ist eine Rekonstruktion über die *forward convolution* sehr langsam.^[45,64]

Basissatz Expansion (BASEX)

Ein Ansatz von *Reisler et al.*^[24,64] baut auf den gezeigten Methoden auf. Dabei wird die durch das Experiment zugängliche zweidimensionale Projektion der Newtonsphären auf einen Satz Basisfunktionen expandiert. Die Methode heißt deshalb auch *basis set expansion* (BASEX). Um das Verhalten der benutzten Funktionen gut abschätzen zu können, werden dabei gaussähnliche Funktionen benutzt. Die Koordinaten r und y beschreiben die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung, wobei die y -Achse mit der zwingend vorausgesetzten Symmetrieachse der Photodissoziation (Zylindersymmetrie) übereinstimmt.

Das Abel-Integral 2.20 projiziert dabei die Geschwindigkeitsverteilung $I = I(r, y)$ in die Detektorebene (x, y) .^[64]

$$P(x, y) = 2 \int_{|x|}^{+\infty} \frac{rI(r, y)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.20)$$

Da im Experiment eine Kamera mit CCD-Chip verwendet wird und dieser Chip das Bild in $N_x \times N_y$ Pixeln ausgibt, lässt sich daraus eine Projektionsfunktion \mathbf{P} bestimmen.^[64]

$$\mathbf{P}_{ij} = 2 \int h(x - x_i, y - y_j) dx dy \int_{|x|}^{+\infty} \frac{rI(r, y)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.21)$$

Die Eigenschaften des Kamerachips werden in der Instrumentalfunktion $h(x, y)$ berücksichtigt. Der Ansatz des BASEX Verfahrens zur Rekonstruktion der Newtonsphäre ist, die Funktion \mathbf{P}_{ij} mittels einer bekannten Funktion aus Projektionsbasissätzen darzustellen bzw. zu expandieren. Dadurch wird die Geschwindigkeitsverteilung $I(r, y)$ durch einen Satz von Basisfunktionen $\{f_k(r, y)\}$ ersetzt.^[64] Die Newtonsphäre lässt sich beschreiben, falls sich der gewählte Satz von Basisfunktionen eignet, die Projektionsfunktion \mathbf{P} darzustellen und sich das Abel-Integral exakt lösen lässt. Damit kann sowohl die Geschwindigkeitsverteilung im dreidimensionalen Raum als auch deren zweidimensionale Projektion auf dem Detektor als Expansion des Basissatzes beschrieben werden. Die dazu nötigen Expansionskoeffizienten C_k müssen bekannt sein, um die Newtonsphäre rekonstruieren zu können.^[64]

$$I(r, y) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, y) \quad (2.22)$$

Um die Expansionskoeffizienten C_k zu erhalten, bedient man sich der Tikhonov-Regularisierungsmethode, auf die hier nur verwiesen sei.^[64,65]

Der große Vorteil der BASEX Methode gegenüber einer inversen Abel-Transformation ist, dass Experimente mit schlechtem Signal-Rauschverhältnis gut verarbeitet werden. Allerdings

ist das Rauschen in der Mitte des rekonstruierten Bildes als vertikaler Streifen konzentriert. Dies verhindert eine sinnvolle Auswertung der Winkelverteilung.^[24]

pBASEX

Basierend auf dem gezeigten Ansatz der BASEX Methode werden in der *pBASEX* Methode anstelle kartesischer Koordinaten Polarkoordinaten verwendet.^[66] Damit ist jeder Punkt als Abstand r und Winkel ϕ vom Mittelpunkt definiert. Die Geschwindigkeitsverteilung I ergibt sich analog Gleichung 2.22 in Polarkoordinaten als

$$I(r, \phi) = \sum_{k=0}^{k_{max}} \sum_{l=0}^{l_{max}} c_{kl} f_{kl}(r, \phi) \quad (2.23)$$

Dabei ist f_{kl} definiert als:

$$f_{kl}(r, \phi) = e^{\left\{-(R-R_k)^{2/\sigma} P_l(\cos \phi)\right\}} \quad (2.24)$$

Der Winkel ϕ ist die Differenz aus der Polarisationssebene des Laser. P_l stellt das Legendre-Polynom l -ter Ordnung und R_k das Zentrum der k -ten Gaußfunktion dar.^[24,66,67]

Die Rekonstruktion mit der *pBASEX* Methode bietet den prinzipiellen Vorteil, dass Rauschen im Bild auf einen Pixel im Zentrum konzentriert wird, wodurch die Winkelverteilung ausgewertet werden kann. Außerdem arbeitet die Methode effizient, schnell und ist vielseitig anwendbar.^[68,69] Auf Grund dessen wurde die *pBASEX* Methode auch in dieser Arbeit angewendet.

Slicing

Allen in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten mathematischen Methoden ist gemein, dass sie immer Ungenauigkeiten durch Rauschen ins Experiment bringen. Um dies zu vermeiden, haben Experimentatoren diverse Methoden entwickelt, welche das Ziel haben, die mathematische Rekonstruktion der dreidimensionalen Newtonsphäre zu vermeiden. Dazu ist es bei zylindersymmetrischen Prozessen ausreichend, eine zentrale Scheibe aus der Newtonsphäre herauszuschneiden, da diese Scheibe die gesamte gesuchte Information enthält. Diese Methoden werden unter dem Begriff *slicing* zusammengefasst (siehe Abb. 2.8).

Die große Herausforderung besteht darin, dass Ionen innerhalb einer sehr kurzen Zeit am Detektor ankommen. Die Newtonsphäre wird durch die Geschwindigkeitsfokussierung flachgedrückt auf dem Detektor abgebildet. Typischerweise erreichen die Ionen den Detektor innerhalb von 50 ns oder weniger^{2.7}.^[45] Selbst sehr schnelle Hochspannungstransistorschalter sind dabei nicht in der Lage, eine Scheibe aus der Ionenwolke durch kurzes An- und Abschalten der MCPs herauszuschneiden. Lösungen können darin bestehen, nur eine Scheibe direkt zu

^{2.7}Im Experiment ergab sich ein Zeitfenster von 130 ns für H⁺-Ionen

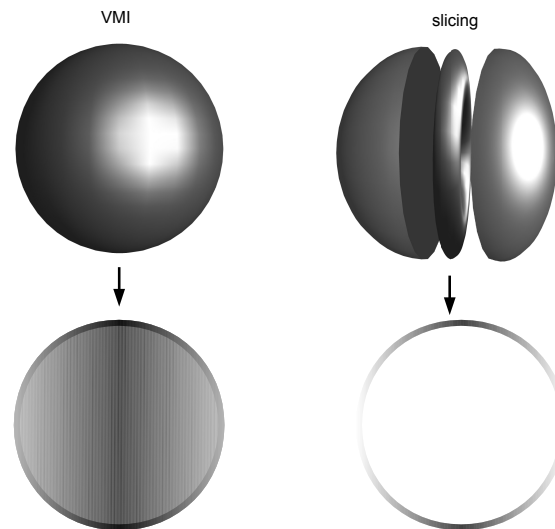


Abbildung 2.8.: Funktionsprinzip des *slicing*: Beim VMI (links) wird die gesamte Newtonsphäre detektiert und abgebildet, die zentrale Scheibe muss rekonstruiert werden. Beim *slicing* (rechts) dagegen sorgt ein schneller Hochspannungsschalter dafür, dass lediglich die zentrale Scheibe der Newtonsphäre detektiert wird.

ionisieren, die Ankunftszeit der Ionen zu verlängern oder die gesamte Newtonsphäre zeitaufgelöst aufzuzeichnen. Mit dieser als 3D-Imaging bekannten Methode ist es möglich, Dissoziationsprozesse ohne Zylindersymmetrie zu untersuchen. Da die Methode in dieser Arbeit nicht verfolgt wurde, sei auf einen Review-Artikel von *A. I. Chichinin et al.* und das Buch *Imaging in Molecular Dynamics* von *B. Whitaker* verwiesen.^[24,52]

Neben den Möglichkeiten des DC-*slicing*^[55,70] und optischem *slicing*^[45] gibt es es einen dazu sehr ähnlicher Ansatz, der von *Theo Kitsopoulos* entwickelt wurde.^[58,71] Dabei wird die Ionenwolke durch eine feldfreie Expansion zeitlich gestreckt. Darauf folgt eine hohe gepulste Abzugsspannung an der Ionenoptik. Zwar wird nur eine Standard-Ionenoptik aus Repeller, Extractor und Ground Elektrode benötigt, allerdings war im ursprünglichen Experiment der Einsatz einer feinen Gitterelektrode beim Extractor notwendig. Im Gegensatz zu offenen Elektroden haben diese zwar ein homogeneres Feld, jedoch verringert sich oftmals die Auflösung durch Abbildungsfehler auf Grund von Streuung der Teilchen am Gitter (*blurring*).^[72] Durch die zeitliche Verzögerung zwischen Ionisation und der Beschleunigung der Ionen auf den Detektor wird die Ionenwolke vergrößert, wodurch das zeitliche Auftreffen verlängert wird. Beispielsweise bewirkt eine Verzögerung von 300 ns ein Auftreffen von Ionen mit einer Geschwindigkeit von 3000 m/s innerhalb eines 800 ns breiten Zeitfensters. Mit einem Hochspannungsschalter, der die MCPs nur für den Bruchteil einer Sekunde anschaltet, ist man in der Lage, lediglich die Mitte der Newtonsphäre zu detektieren. Dadurch wird keine Rekonstruktion benötigt. Ein Nachteil zeigt sich bei leichten Fragmenten wie Wasserstoff, da die zeitliche Streckung oftmals nicht groß genug für *slicing* ausfällt.^[73,74]

2.2.4. Vergleich zu anderen Methoden

Photofragment Translationsspektroskopie und Wasserstoffatom-Rydberg-Tagging

Neben VMI gibt es noch weitere Methoden, Photodissoziationen zu untersuchen. Erwähnt sei die dissoziative Photoabtrennung, welche einen schnellen Molekularstrahl mittels Anionen erzeugt. Dabei werden Anionen aus einem Vorläufer durch Elektronenbeschuss erzeugt und in einem TOF-Massenspektrometer selektiert. Nach der Anregung mit einem Laser in einen angeregten Zustand des neutralen Moleküls wird die Geschwindigkeit langsamer Photoelektronen mittels VMI aufgezeichnet.^[75]

Eine weitere Möglichkeit, die Energieverteilung zu messen, besteht nach *Busch et al.* darin, den Winkel eines Molekularstrahls zur Laserpolarisationsebene zu variieren.^[46] Ein kontinuierlicher und drehbarer Molekularstrahl sorgt dabei dafür, dass die Moleküle in einem diskreten Quantenzustand vorliegen. Durch Kreuzen des Molekularstrahls mit einem Dissoziationslaser definierter Energie werden Fragmente erzeugt, welche in Richtung Detektor driften. Kurz vor Erreichen des Detektors werden sie durch Elektronenbeschuss ionisiert und die Flugzeit gemessen. Aus Flugzeit und der zurückgelegten Strecke kann man auf Geschwindigkeit und somit auf die kinetische Energie E_{kin} rückschließen. Eine räumliche Verteilung der Fragmente erhält man, indem man die Fragmentsignalstärke in Abhängigkeit des Winkels zwischen Molekularstrahl und Laserebene misst.

Trotz einer Vielzahl messbarer Moleküle und Fragmente sind Auflösung und Empfindlichkeit limitiert. Die Gruppe um *Welge* entwickelte deshalb 1990 die empfindlichere Wasserstoffatom-Rydberg-Tagging Methode.^[76,77] Dabei ist die Besonderheit, dass die zu untersuchenden Fragmente nur Wasserstoffatome sein können. Diese werden zum Nachweis aber nicht sofort ionisiert, sondern lediglich „markiert“. Dazu werden sie in einen hoch angeregten neutralen Rydbergzustand knapp unter der Ionisationsschwelle angeregt. In einem Zwei-Photonenprozess wird Wasserstoff in das $n = 2$ Niveau durch 121.6 nm Strahlung angehoben und durch ein weiteres Photon bei 365 nm in das $n \approx 80$ Niveau. Rydbergzustände sind schwach bindend und haben oft prädissoziativen Charakter.^[19] Sie lassen sich somit als Ion mit schwach gebundenem Elektron ansehen. Dadurch erhöht sich die Zustandsdichte an elektronischen Zuständen.

Die markierten Wasserstoffatome bewegen sich unter feldfreien Bedingungen zum Detektor.^[23] Unmittelbar vor dem Detektor erfolgt dann zuletzt die Ionisation durch ein schwaches elektrisches Feld.

Jedoch können nur Fragmente den Detektor erreichen, welche bereits eine Flugrichtung zum Detektor aufweisen. Alle anderen Fragmente gehen für einen Nachweis verloren, was die Empfindlichkeit reduziert. Möchte man die räumliche Auflösung weiter erhöhen, müsste man einen Detektor mit möglichst kleiner Fläche wählen, was wiederum die Empfindlichkeit verringert.^[52] Weiterhin kann durch die Ionisation mit zwei Photonen die Nachweis-Effizienz und die Auflösung sinken, was durch eine Synchrotronlichtquelle vermindert werden kann.^[70]

Mit dieser Methode wurden bereits verschiedene Radikale untersucht. Beispiele sind das Vinyl-Radikal (C_2H_3)^[78], das Propargyl-Radikal (C_3H_3)^[79] oder das Sulvanyl-Radikal (SH).^[80]

Im Vergleich ist die Einsetzbarkeit von VMI allgemein größer (siehe Kap. 4 auf Seite 57) und die Nachweiseffizienz besser. Daneben werden bei VMI sowohl die Geschwindigkeits- als auch die räumliche Verteilung der Fragmente aufgezeichnet. Jedoch ist beim Rydberg-Tagging die erreichbare Auflösung höher, da man Raumladungseffekte vermeidet. Diese entstehen in der Ionisationsregion durch Wechselwirkung von Ionen und Elektronen und limitieren die Auflösung auf bis zu 5 %.^[59] Daneben limitieren im VMI-Experiment die Ionenoptik und die Rekonstruktion der Newtonsphäre die Auflösung.^[23]

Doppler-Fragmentspektroskopie

Die Doppler-Fragmentspektroskopie bzw. kurz Doppler-Spektroskopie ist eine weitere Methode, um Geschwindigkeitsverteilungen von Photofragmenten zu untersuchen. Auf Grund des Doppler-Effekts erfährt ein Fragment, welches sich auf ein Photon zubewegt, eine kürzere Wellenlänge (Abb. 2.9 (1)) als ein Fragment, welches sich senkrecht zur Laser-Achse bewegt (Abb. 2.9 (3)). Dagegen erfährt ein Fragment, welches sich vom Photon wegbewegt, eine größere Wellenlänge (2.9 (2)). Im ersten Fall (1) benötigt man also weniger Energie (negative Doppler-Verschiebung), im letzten Fall (3) dagegen eine höhere Energie (siehe Abb. 2.9). Diese Verschiebung ist abhängig von der Geschwindigkeit des Fragments.^[23] Experimentell nutzt man für die Doppler-Spektroskopie einen Dissoziations- und Ionisationslaser. Ersterer initiiert eine Photodissoziation, letzterer ionisiert das entstandene Fragment. Elektrische Felder beschleunigen die Ionen in ein *Wiley-McLaren* TOF-Spektrometer.^{[54] 2.8}

Aus der Halbwertsbreite und Form des Signals, welches z.B. bei statistischen Dissoziationsprozessen eine gaussförmige Verteilung aufweist, lässt sich auf die Geschwindigkeit der Fragmente rückschließen.^[24] Diese Methode wurde bereits erfolgreich eingesetzt, um die Photodissoziationsdynamik verschiedener Moleküle zu messen. Adenin,^[81] Triethylaluminium^[82] oder Iodethan^[83] sind Beispiele für stabile Spezies. Daneben wurden Radikale wie Allyl-^[25], *iso*-Propyl^[84] bzw. das *tert*-Butyl-Radikal^[85] oder zwei C₃H₂ Carbene mit der Methode untersucht.^[86,87]

Im Vergleich zu VMI weist die Doppler-Spektroskopie aber auch mehrere Nachteile auf. Zum einen ist sie auf leichte Fragmente wie Wasserstoff oder Deuterium beschränkt, da nur dann eine messbare Doppler-Verschiebung zu beobachten ist, falls Nanosekunden-Farbstofflaser genutzt werden.^[52] Außerdem müssen die Fragmente eine ausreichend große Geschwindigkeit im Vergleich zu den Muttermolekülen aufweisen, damit das Signal messbar wird. Die Auflösung wird weiterhin durch den verwendeten Laser (ca. 0.3 cm⁻¹ in der sechsten Harmonischen) und die Feinstrukturaufspaltung des Lyman- α -Übergangs reduziert. Diese beiden Faktoren ergeben bereits eine Ungenauigkeit von $\pm 0.4 - 0.5$ cm⁻¹, was einer Geschwindigkeit von $\pm 1500-1800$ m/s entspricht.^[88] Im Vergleich zu VMI sind Anisotropien in der Geschwindigkeitsverteilung nur schwer zu erkennen, da die Newtonsphäre auf eine Dimension entlang der

^{2.8}In einem TOF-Massenspektrometer geht im Übrigen jegliche Information über den Detektionsort als auch die Detektionszeit verloren. Es kann somit als ein Null-dimensionales Imaging-Experiment angesehen werden.^[52]

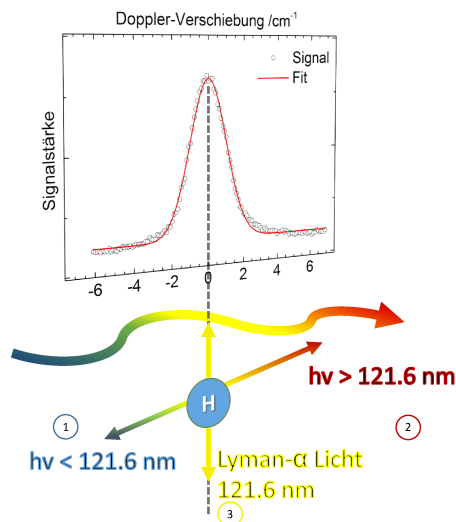


Abbildung 2.9.: Doppler-Profil: H-Atome mit einer Bewegung zum Laser hin (1) werden bei kleinerer Energie ionisiert und umgekehrt (2). Solche mit Bewegungsrichtung senkrecht zum Laser erscheinen beim Lyman- α -Übergang (3). Je breiter das Doppler-Profil, desto größer ist die kinetische Energie des Fragments in Richtung der Laserachse.

Laser-Achse reduziert wird. Somit können verschiedene dreidimensionale Verteilungen hinter den scheinbar gleichen Doppler-Profilen stecken.^[45] Allerdings kann dennoch auf die volle dreidimensionale Verteilung durch Doppler-Spektroskopie geschlossen werden, indem mehrere Spektren bei verschiedenen Polarisationswinkeln aufgenommen werden.^[24]

2.3. Elektronen-Imaging mit Synchrotronstrahlung

2.3.1. Synchrotronstrahlung

Da Radikale oder Carbene nur in geringer Teilchendichte im Molekularstrahl erzeugt werden, ist es von Vorteil, eine Lichtquelle zu benutzen, die eine hohe Photonenenergie zur Ionisation bei gleichzeitig hohem Photonenfluss bietet. Farbstofflaser sind dafür gut geeignet, lassen sich allerdings nur eingeschränkt durchstimmen und setzen außerdem Kenntnis über angeregte Zustände voraus, um damit Moleküle zu ionisieren. Synchrotronstrahlung ist dagegen über einen großen Energiebereich durchstimmbare. Jedoch ist der Bau und Betrieb eines Speicherrings aufwendig und teuer. Synchrotronstrahlung steht somit nur an Großforschungseinrichtungen zur Verfügung. Weiterhin bietet sie eine schlechtere Auflösung und einen deutlich geringeren Photonenfluss als Laserstrahlung, wodurch aber Koinzidenz-Experimente möglich werden (siehe Kap. 2.3.2).

Geladene Teilchen geben elektromagnetische Strahlung ab, sobald sie abgelenkt werden. Diese Strahlung ist für Protonen oder schwerere geladene Teilchen vernachlässigbar gering.^{2,9} Für

^{2,9}Die Teilchenmasse geht reziprok mit der vierten Potenz in die Leistungsbilanz ein, somit geben Protonen ca. 10^{13} mal weniger Strahlung ab als Elektronen.^[89]

Elektronen ist sie erst mess- und nutzbar, wenn diese auf relativistische, also nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Protonen müssten dazu auf mehrere 100 GeV beschleunigt werden, während bei Elektronen einige MeV ausreichen.^[90] Deshalb wurde die Synchrotronstrahlung auch erstmals in den 1940er Jahren entdeckt, als man in der Lage war, Elektronen auf relativistische Geschwindigkeiten zu beschleunigen (70 MeV Synchrotron von *General Electric*, USA).

Eine Wolfram Glühkathode als Elektronenquelle emittiert Elektronen mit niedriger kinetischer Energie (50 keV). In einem Linearbeschleuniger müssen die Elektronen in Paketen (*bunches*) auf hohe Energien beschleunigt werden ($E \approx 200 \text{ MeV}$), da sonst Ablenkmagnete nicht funktionieren können. Im Anschluss erfolgt die weitere Beschleunigung auf nahezu Lichtgeschwindigkeit in einem Synchrotron, welches im Prinzip ebenfalls aus Linearbeschleunigern besteht. Jedoch werden die Elektronen durch Ablenkmagnete auf eine Kreisbahn gebracht, wodurch diese viele Male diesen Beschleuniger-Ring (*booster*) durchlaufen.^[91] Die dabei steigende Energie der Elektronen muss durch synchron ansteigende Magnetfelder ausgeglichen werden, weshalb diese Speicherringe ihren Namen Synchrotron haben.^[89]

Schnell schaltende Magnete, die *Kicker*, bewirken die Einspeisung in den Speicherring.^[90] Im Speicherring werden die Elektronen mit Ablenkmagneten auf einer nahezu kreisförmigen Bahn gehalten. Sehr niedrige Drücke im gesamten Speicherring kleiner 10^{-10} mbar verringern Kollisionen mit Restgas. Quadrupolmagnete kollimieren den Strahl, Sextupolmagnete verringern die Chromatizität. Zum Ausgleich von Strahlungsverlusten werden Mikrowellensender eingesetzt.^[89]

Die Synchrotronstrahlung selbst wird in Dipolmagneten oder *insertion devices* erzeugt. Speicherringe der ersten Generation erzeugten Synchrotronlicht als Nebenprodukt von Teilchenbeschleunigern, während in der zweiten Generation einfache Dipolmagnete eingesetzt wurden. Diese bieten dabei nur einen geringen Photonenfluss, da sie das Licht in einem 5-20 Grad breiten Strahlungsfächer in horizontaler Ebene abstrahlen. Durch notwendige Blenden reduziert sich der nutzbare Teil dieses Strahlungsfächers enorm. In Speicherringen der dritten Generation werden daher *Wiggler* und *Undulatoren* verwendet. Diese bestehen aus periodisch wechselnden magnetischen Feldern, wodurch die Elektronen auf eine sinusförmige Bahn gelenkt werden. Wiggler und Undulatoren unterscheiden sich äußerlich nicht, lediglich die verwendeten Magnete unterscheiden sich in ihrer Stärke. Dabei haben Wiggler stärkere Magnete, wodurch die Strahlungscharakteristik eher einem Ablenkmagneten entspricht, wobei das Licht in einem engeren Strahlungskegel gebündelt ist. In einem Undulator überlagern sich die erzeugten Perioden der Strahlung auf Grund der schwachen Magnetfelder und erzeugen kohärentes Licht hoher Intensität. Allerdings entstehen im Undulator (oder in Ablenkmagneten) auch höher harmonische Wellen (vgl. Kap. 3.4.1 auf Seite 49).^[90]

Da sich selbst durch Fokussiermagnete, komplizierte Steuermechanismen und Ultrahochvakuum Verluste an Elektronen im Speicherring nicht verhindern lassen, werden die Elektronen quasi-kontinuierlich nachgespeist. Dadurch ergibt sich ein konstanter Ringstrom (z.B. von $\pm 1 \%$ bei 400 mA an den Speicherringen SOLEIL und SLS, siehe Kap. 3.4) sowie ein konstanter Photonenfluss. Die Betriebsart wird als *top-up mode* bezeichnet.^[89]

2.3.2. PES und Koinzidenz

In der klassischen Photoelektronenspektroskopie (*PES*) bedient man sich einer monochromatischen Strahlungsquelle (z.B. Helium-I Gasentladungslampe mit einer Photonenenergie von 21.2 eV).^[92] Bestrahlt man damit Moleküle und zeichnet die kinetische Energie der Elektronen auf, kann man aus der Verteilung der kinetischen Energie Informationen über Ionisierungsenergien und Schwingungen im Kation gewinnen.^[93]

$$h\nu = E_I(\alpha^+, \alpha) + (E_{kin}^{\alpha^+, \alpha}) \quad (2.25)$$

Dabei beschreibt $E_I(\alpha^+, \alpha)$ das ionisierte Molekül im Zustand α^+ und das neutrale Molekül im Zustand α . ($E_{kin}^{\alpha^+, \alpha}$) entspricht der zugehörigen kinetischen Energie, die bei der Ionisation freigesetzt wird. Auf Grund der großen Massendifferenz zwischen Molekül und freigesetztem Elektron wird der größte Teil der kinetischen Energie von letzterem abgeführt.

Nachteil ist bei der konventionellen *PES* die feste Wellenlänge des eingestrahlten Lichts und die damit verbundene mögliche Fragmentierung von Molekülen. Außerdem muss man Elektronen mit kinetischen Energie von 10 eV und mehr detektieren, was oftmals die Auflösung von Detektoren übersteigt. Massenselektivität ist ebenfalls nicht möglich.

Synchrotronlicht kann dagegen in allen spektralen Bereichen von Infrarot bis harter Röntgenstrahlung erzeugt werden. Um die Photoionisation von Radikalen oder Carbenen zu untersuchen, wird Vakuum-Ultraviolettes Licht (VUV) benötigt. Somit ist es möglich, Schwellenphotoelektronenspektroskopie (*threshold PES*, (T)PES) zu betreiben. Die Auflösung der 1969 entwickelten *TPES* war deutlich besser als die klassische *PES*.^[93,94] Dabei werden nur Elektronen detektiert, die gerade keine kinetische Energie aufweisen, also an der Schwelle zur Photoionisation erzeugt werden. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen, beispielsweise Kapitel 71 von *Merkt et al.* im *Handbook of High-resolution Spectroscopy* und darin enthaltene Literaturstellen.^[93]

Die fehlende Massenselektivität ist dann ein Störfaktor, falls das zu untersuchende Molekül nicht isoliert dargestellt werden kann. Durch Pyrolyse kann selten eine vollständige Konversion eines Vorläufermoleküls zum Radikal/Carben erzielt werden. Um so verschiedene Moleküle und Fragmente getrennt zu untersuchen, bietet sich die Koinzidenztechnik dar. Die *photoelectron photoion coincidence* (PEPICO) Technik erlaubt es, ein massenselektives PES aufzuzeichnen.^[95] Durch die deutlich geringere Masse des Elektrons wird dieses in einem Flugzeitspektrometer viel schneller (drei Größenordnungen) detektiert als das zugehörige Ion. Das Elektron gibt somit das Startsignal für die Flugzeitmessung des Ions. Sobald das Ion den entsprechenden Ionendetektor erreicht, wird die Flugzeit mit der kinetischen Energie des Elektrons korreliert.^[96,97] Dabei wird eine Lichtquelle fester Wellenlänge mit einem energieauflösendem Detektor eingesetzt.

Kombiniert man diese *PEPICO* Technik mit einer durchstimmbaren Lichtquelle wie Synchrotronstrahlung, gelangt man zur *threshold (T)PEPICO* Technik. Wird ein Übergang resonant angeregt, z.B. an der Ionisationsschwelle, werden Elektronen ohne kinetische Energie erzeugt und detektiert. Diese Schwellenelektronen treffen auf der Detektormitte auf, da sie keine Ge-

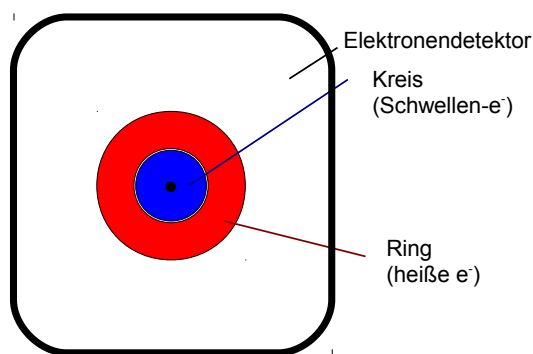


Abbildung 2.10.: Signalverarbeitung zum Abzug von heißen Elektronen. Vom kreisförmig integrierten Signal der Schwellenelektronen (blau, enthält ebenfalls heiße Elektronen) wird ein ringförmig integriertes Elektronensignal (entsprechend den heißen Elektronen, rot) abgezogen. Ein Vorfaktor garantiert dabei Flächengleichheit.

schwindigkeitskomponente senkrecht zur Flugachse aufweisen. Diese Methode ist sensitiver und wird dabei kaum durch Elektronen gestört, die kinetische Energie besitzen. Eine einfache kleine Blende diskriminiert Elektronen mit oder ohne kinetischer Energie. Diese Elektronen ohne E_{kin} können außerdem noch mit einer deutlich höheren Effizienz detektiert werden, wodurch das Signal-Rausch-Verhältnis optimiert wird.^[39]

Die Auflösung wurde dazu noch verbessert, indem Elektronen mit der VMI Technik (Kap. 2.2.2) gemessen werden.^[39] Im ursprünglichen TPEPICO Ansatz ergab sich durch hohe elektrische Felder in der Ionisationsregion eine schlechte Massenauflösung. Mittels VMI erreicht man dagegen eine hohe Massen- und Energieauflösung.

Treffen bei Photonenenergien größer der Ionisierungsenergie Elektronen mit kinetischer Energie zufälligerweise in der Detektormitte auf, werden diese als *hot electrons* (heiße Elektronen) bezeichnet. Diese werden im erhaltenen Elektronenimage ausgewählt und vom TPE-Signal abgezogen. Dies wird durch flächengleiche Integration der Elektronensignale ausgeglichen, wie dies von Sztaray und Baer gezeigt wurde^{2.10}.^[39] In der Praxis wählt man ein Signal der Schwellenelektronen kreisförmig aus der Mitte des Bildes, welches durch heiße Elektronen verfälscht ist und integriert das Signal (siehe Abb. 2.10). Ein ringförmiges Signal der heißen Elektronen wird ebenfalls integriert, mit einem Vorfaktor multipliziert und im Anschluss vom Kreis-Signal abgezogen.

Messbare Größen

In dieser Arbeit wurden reaktive Moleküle mit VUV Licht im Bereich von fünf bis 15 eV untersucht (entsprechend 248 - 82 nm). Dabei werden Valenzelektronen aus dem höchsten besetzten Orbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) angeregt und es kommt zur Photoionisation oder bei höheren Energien zur DPI. Verwendet man dabei die TPEPICO-Technik, kann zum einen die Ionisierungsenergie (IE) bestimmt werden, zum anderen die 0 K Auftretensenergie AE_{0K} .

^{2.10}Werden für eine höhere Auflösung der Elektronen schwache elektrische Felder benutzt, sind heiße Elektronen nicht mehr gleichmäßig über den Detektor verteilt, sondern treffen vermehrt in dessen Mitte auf. Dadurch muss ein Vorfaktor derart gewählt werden, dass sich im Schwellenelektronensignal gerade noch ein positives Signal ergibt.^[98]

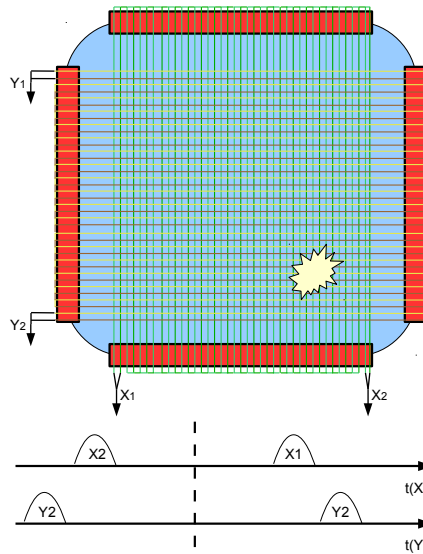


Abbildung 2.11.: Schematischer Aufbau eines Delayline-Detektors. Je ein Draht für die X- und Y-Achse ergeben durch die Signallaufzeiten die Position des Events auf dem Detektor. Ein Zeit-Digitalkonverter bzw. Analog-Digital-Konverter gibt das Signal weiter. Abbildung nach Lit.^[52]

Letztere kann genutzt werden, um thermodynamische Größen zu berechnen. Bei ausreichender Auflösung können außerdem Schwingungsstrukturen im Kation beobachtet werden.

2.3.3. Imaging mit Synchrotronstrahlung

Im Gegensatz zu gepulsten Lasern ist Synchrotronstrahlung im *top-up mode* eine quasi-kontinuierliche Lichtquelle (10 - 100 ps Dauer im Abstand von 2-500 ns) mit einer relativ geringen Anzahl Photonen pro Sekunde ($10^{11} - 10^{12}$ vs. 10^{17} bei Lasern).^[89,99] Als Konsequenz kann man mit Lasern keine Koinzidenzmessungen durchführen, da zu viele Signale pro Puls erzeugt werden und eine Zuordnung unmöglich machen^{2.11}.^[99,101] Zum anderen kann bei der Elektronendetektion nicht auf klassische CCD-Kameras zurückgegriffen werden, da die Bildraten der Kameras sowie die Abklingzeit der Phosphorschirme für die hohe Messrate bei Synchrotron-Experimenten nicht ausreicht.

Stattdessen bietet sich eine Delayline-Anode an. Diese bietet ortsauflösende Eigenschaften, die fein genug für die Porengröße einer MCP sind.^[98,102] Eine Delayline-Anode, wie sie schematisch in Abb. 2.11 dargestellt ist, besteht aus horizontal und vertikal gespannten dünnen Drähten. Trifft ein Signal von der Rückseite der MCP auf den Detektor, ergeben sich vier Signale. Je zwei stellen die horizontale x-Position, zwei weitere die vertikale y-Position dar. Aus den Laufzeitdifferenzen kann sehr schnell die Signalposition errechnet werden.^[52] Außerdem bieten die Detektoren hohe Wiederholraten mit kurzen Totzeiten zwischen zwei Messun-

^{2.11}Eine Ausnahme stellt ein Experiment von *Stolow et al.* dar, welche einen fs-Laser im kHz-Takt für Koinzidenz-Imaging nutzen.^[100] Allgemein sind Laser mit hohen Wiederholraten für Koinzidenzmessungen geeignet.

2.4 Erzeugung reaktiver Moleküle

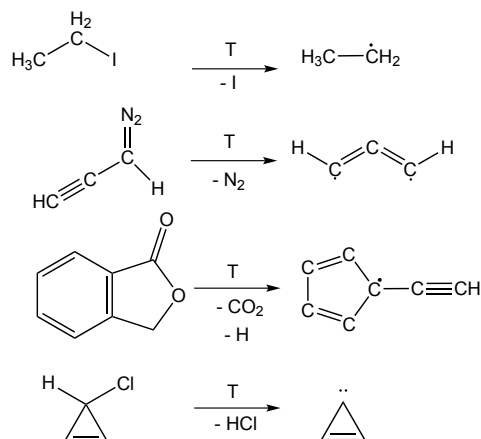


Abbildung 2.12.: Pyrolytische Erzeugung reaktiver Moleküle aus geeigneten Vorläufern. Geeignet sind Kohlenstoff-Halogenbindungen oder die Abspaltung stabiler Moleküle wie N_2 , CO_2 oder HCl .

gen, was sie für *TPEPICO* Messungen mit Synchrotronlicht prädestinieren. Allerdings sind die Delayline-Anoden nicht in der Lage, zwei unterschiedliche Signale an unterschiedlichen Orten zur gleichen Zeit zu detektieren. Da mit Synchrotronlicht nur geringe Teilchendichten erzeugt werden, erweist sich dies nicht als nachteilig.

Eine weitere Besonderheit ergibt sich bei Koinzidenzmessungen mit Synchrotronstrahlung. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Zuordnung von Elektron zu Ion innerhalb eines eingestellten Zeitfensters eindeutig ist, muss die Möglichkeit falscher Koinzidenzen berücksichtigt werden. Diese werden bei der Auswertung dadurch berücksichtigt, dass ein beliebiger, genauso großer Massenbereich wie der des eigentlichen Moleküls integriert und abgezogen wird.^[103] Dies setzt voraus, dass sich die falschen Koinzidenzen über den gesamten Massenbereich gleichmäßig verteilen.

2.4. Erzeugung reaktiver Moleküle

2.4.1. Pyrolyse

Um reaktive Intermediate untersuchen zu können, muss man diese kontrolliert erzeugen können. Bei organischen Molekülen bieten sich stabile Vorläufermoleküle an, welche an definierter Position eine Sollbruchstelle aufweisen. Diese Bruchstelle können im Vergleich zu C-H oder C-C Bindungen schwache Kohlenstoff-Halogen-Bindungen sein. Aber auch stabile Bindungen lassen sich nutzen, falls das abgespaltene Fragment thermodynamisch stabil ist. Zum Beispiel kann man Stickstoff, Kohlendioxid oder HCl als stabile Abgangsgruppen nutzen (siehe Abb. 2.12).

Um eine Bindung im Vorläufer zu spalten, bieten sich Fluorabstraktion, Photolyse, elektrische Entladung oder Pyrolyse an.^[13] Die Fluorabstraktion beruht auf der großen Standardbildungsenthalpie der Wasserstoff-Fluorbindung (wobei auch Chloratome einsetzbar sind). Fluoratome werden aus Fluorgas und elektrischer Entladung in einem Reaktor erzeugt. Die Fluoratome abstrahieren Wasseratome unselektiv vom Vorläufermolekül und erzeugen das Radikal im Reak-

tor. Die Methode ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn im Vorläufermolekül alle Wasserstoffatome äquivalent sind. Außerdem konnte die Methode bislang nicht mit einem Molekularstrahl kombiniert werden.^[13]

Bei der Photolyse erzeugt man den gezielten Bindungsbruch durch einen Photolyaselaser, typischerweise bei Wellenlängen von 266 oder 248 nm.^[13] Dadurch entstehen Radikale oder Carbene, vorausgesetzt es gibt eine Bindung im Molekül, die die eingestrahlte Wellenlänge absorbiert (Kohlenstoff-Jod-Bindung). Allerdings muss der technische und finanzielle Aufwand beim Einsatz eines weiteren Lasers bedacht werden.

Elektrische Entladung lässt sich dagegen auf jedes Molekül anwenden, hat jedoch den Nachteil, Bindungen nicht selektiv zu spalten. Dadurch entstehen neben dem gewünschten auch viele unerwünschte Fragmente.^[13] Ein Vorteil der Technik ist dagegen, dass auch Radikale zugänglich sind, welche thermochemisch ungünstig sind. Die Technik lässt sich außerdem sehr gut mit der Molekularstrahltechnik kombinieren.

Die Methode der Wahl stellt dagegen die Pyrolyse dar, in der viele Intermediate selektiv erzeugt werden können. Dabei kommt es zum Bindungsbruch im Vorläufer-Molekül durch kurzzeitigen Kontakt mit einem bis zu 2000 °C heißen Röhrchen aus Siliciumcarbid SiC oder Zirkonoxid ZrO₂.^[104,105] Der Vorteil dieser Methode gegenüber konventioneller Vakuum-Blitzpyrolyse oder der effusiven Pyrolyse ist die deutlich verkürzte Kontaktzeit und die damit weniger starke Aufheizung des Radikals. Das Pyrolyseröhrchen kann bei diesem Vorgang als eine Art chemischer Reaktor angesehen werden.^[106] Eine Nebenreaktion, die bei der Pyrolyse stattfinden kann, ist die Bildung von Dimeren durch Radikalrekombination. Diesem Prozess kann durch einen gepulsten Molekularstrahl entgegengewirkt werden.^[104] Als Vorläufer bieten sich für die Pyrolyse Substanzen mit Kohlenstoff-Halogen Bindungen, Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen oder andere stabile Abgangsgruppen wie NO₂, CO₂ oder HCl an.

2.4.2. Molekularstrahltechnik

Methoden wie Matrix-Isolation oder Helium-Nanodroplets können eingesetzt werden, um reaktive Moleküle zu untersuchen.^[107] Jedoch kann bei der Matrix-Technik, einer der ersten Techniken Radikale zu untersuchen,^[108] durch die Wechselwirkungen mit der Matrix selbst keine Rotationsauflösung oder Massenselektivität erreicht werden.^[109] Als Matrizen dienen dabei Argon, Neon, Xenon oder Stickstoff bei Temperaturen von 20 K und weniger, wodurch Radikale kinetisch stabilisiert werden und Rotation vollständig unterdrückt wird. Der Aufwand dagegen, um Helium-Nanodroplets herzustellen, ist enorm groß.

Um Moleküle isoliert in der Gasphase untersuchen zu können, ist die Molekularstrahltechnik das Mittel der Wahl.^[110] Da die Moleküle stark in ihrer Rotations- und Vibrationstemperatur gekühlt und somit auf wenige rovibronische Zustände konzentriert werden, sind die Spektren einfacher zu interpretieren. Die Signalintensität bleibt trotz Verdünnungseffekt ausreichend groß. Ebenso werden Linienbreiten verringert, da die Dopplerverbreiterung durch die gerichtete Bewegung minimiert wird. Die drei genannten Methoden können dabei mit der Pyrolyse-Technik gekoppelt werden.

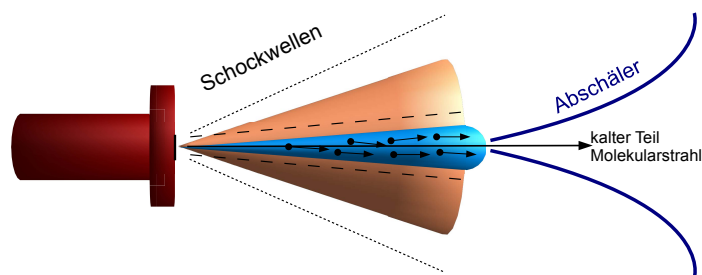


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der Molekularstrahltechnik. Der gepulste Gasstrom mit den zu untersuchenden Molekülen wird über eine Düse (rot) ins Vakuum expandiert. Der Strahl erreicht Überschallgeschwindigkeit, wodurch am Rand eine Zone warmer Moleküle entsteht (orange). Der gewünschte kalte Teil (blau) wird durch einen Abschäler selektiert, bevor der Molekularstrahl in die Hauptkammer durchgelassen wird.

Das Funktionsprinzip beruht auf der adiabatischen Expansion eines Edelgases wie Helium oder Argon in ein Hochvakuum, wobei in diesem Trägergasstrom das zu untersuchende Molekül verdünnt vorliegt. Der Gasstrom wird durch ein Magnetventil gepulst und zeitlich zum Laser synchronisiert expandiert. Die Expansion von Atmosphärendruck auf einen Druck von 1×10^{-5} mbar in der Vakuumvorkammer bewirkt eine Beschleunigung auf Überschallgeschwindigkeit. Deshalb findet sich auch der Begriff Überschallmolekularstrahl. Stöße der Moleküle mit dem Trägergas wandeln Schwingungs- und Rotationstemperatur in Translationsenergie, wobei die ungeordnete Bewegung in eine gerichtete Bewegung umgewandelt wird. Da Edelgase einen großen adiabatischen Koeffizienten κ besitzen, ist die Temperatursenkung besonders groß.

Da der Molekularstrahl Überschallgeschwindigkeit erreicht, kann es zu einer Überexpansion kommen. Der Druck im Molekularstrahl ist dabei geringer als der Umgebungsdruck. Dadurch können sich Schockwellen an den Rändern des Molekularstrahls bilden, was zu einer erneuten Anhebung der Temperatur führen kann.^[110] Diesen Nachteil kann man durch geometrische Kühlung verringern, indem man einen Abschäler (engl. *skimmer*) verwendet.^[111] Ein Kegelmantel aus Nickel mit einem kleinen Loch an der Spitze (typischerweise Durchmesser von 1-2 mm) lässt nur den kalten Teil des Molekularstrahls in die Experimentierkammer durch (siehe Abb. 2.13). Der Abschäler verringert zudem die thermische Bewegung senkrecht zur Molekularstrahlachse.^[111]

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abkühlung im gepulsten Molekularstrahl sehr effizient ist. Am Beispiel von Phenol zeigte sich eine Rotationstemperatur von lediglich 10 K bei gepulstem Betrieb.^[69] Wird die Molekularstrahltechnik dagegen mit der Pyrolyse kombiniert, ergeben sich deutlich höhere Temperaturen. Für CF_3 konnte von *Alcaraz et al.* bei einem kontinuierlichen Molekularstrahl eine Temperatur von 350 K,^[35] für CH_3 sogar von 500 K bestimmt werden.^[34]

Die Molekularstrahltechnik ist insbesondere bei VMI-Experimenten wichtig. Nur so kann sichergestellt werden, dass die Moleküle einen kleinen Geschwindigkeitsvektor senkrecht zur Flugrichtung besitzen.^[45,52] Jedoch weisen die Moleküle wie gezeigt eine nicht unerhebliche Rotationstemperatur auf. Dadurch ergibt sich für jeden angeregten Rotationszustand eine ei-

gene, jedoch nicht auflösbare Newtonsphäre im Bild.^[45]

3. Experiment

3.1. Molekularstrahlquelle

Um reaktive Intermediate in der Gasphase zu erzeugen, wurde die Molekularstrahltechnik zusammen mit Pyrolyse eingesetzt. Die Molekularstrahlquelle besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: Einem Glasgefäß für flüssige Vorläufer, einem Pulsventil bzw. einer Düse bei Synchrotronmessungen sowie einem Pyrolyserohr aus Siliziumcarbid (SiC). Als Glasgefäß wurde ein Kleinflansch aus Borosilikatglas verwendet (beispielsweise von *Quarzglas Heinrich* oder *Glasgerätebau Ochs*). Die Nennweite beträgt 40 mm (DN-40), die Höhe des Gefäßes ca. 120 mm. Die Dichtfläche ist feuerverputzt und 3 mm dick.

In das Glasgefäß füllt man die Vorläufersubstanz und schließt es mit einer Gummidichtung ab. Diese liegt zwischen zwei Teflonstücken. Eine innere zweifach durchbohrte Teflonscheibe verhindert beim Anlegen von Vakuum ein Verrutschen der Gummidichtung nach innen, ein äußerer Teflonring des Herausdrücken beim Anlegen von Überdruck.^[37] Auf die Gummidichtung und die Teflonstücke legt man einen modifizierten DN-40 ISO-KF Blindflansch. In diesen sind zwei 6 mm große Löcher passend zur Teflonscheibe gebohrt. Zwei angeschweißte Metallrohre dienen, versehen mit je einem Absperrhahn, zur Trägergaszufuhr und Weitertransport zur Messung. Je nach Höhe des Flüssigkeitsspiegels der Probe endet das längere Rohr kurz über oder in der Probe, um die Moleküle effizient aus der Flüssig- in die Gasphase zu bringen (siehe Abb. 3.1). An den Absperrhähen sind Adapter von 6 mm *Swagelok* auf O-Ring gedichtete VCO-Anschlüsse angebracht, damit ein schneller Wechsel des Probengefäßes möglich ist. Der gesamte Aufbau wird letztlich über eine Spannkette aus Kunststoff zusammengehalten.^{3.1} Das Probengefäß kann auch als Kühlfalle verwendet werden. Ein Beispiel ist die Synthese von Diazopropargylen (Kap. 5.2 auf Seite 88).

Die durch das Trägergas verdünnt vorliegenden Moleküle werden durch den Gasstrom zum Pulsventil (im Falle der Laser-Experimente) bzw. zur Düse (alle anderen mit Synchrotronlicht gemessenen Moleküle) transportiert. Im ersten Fall wird das Gas im 10 Hz Takt durch ein Magnetventil von *Parker*, Modell *Series 9* gepulst in die Vorkammer expandiert.^{3.2} Dabei passiert das Gas mit dem Vorläufer die Pyrolyse. Das SiC-Röhrchen ist an die Frontplatte angeschraubt. Die Frontplatte selbst ist mit dem Pulsventil und einem Kühlkörper verschraubt (siehe Abb. 3.2 a). Dieser dient dem stabilen Betrieb des Pulsventils und ist wassergekühlt.

Bei Messungen im kontinuierlichen Molekularstrahl mit Synchrotronlicht wurde anstelle des

^{3.1}Verwendet man dagegen Metallspannkette bricht das Glasprobengefäß.

^{3.2}Genaue Bezeichnung: VLV;AXL;0.031";28V;1/4"A-LOK. Vertrieb von First Sensor AG unter dem Artikel 9S1-A1-P1-9B08

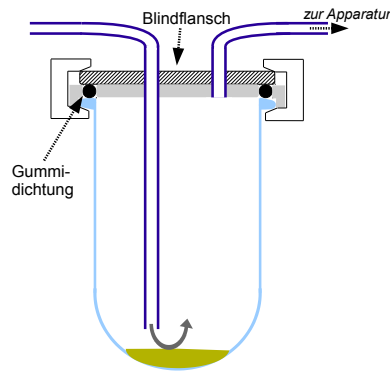
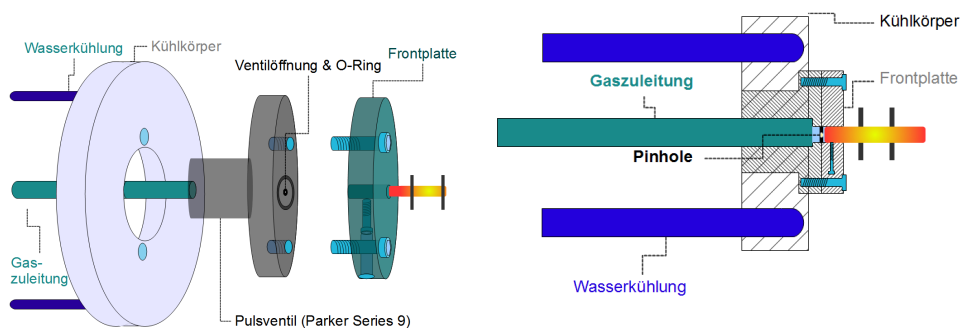


Abbildung 3.1.: Querschnitt des Glasprobengefäßes. Ein DN-40 Kleinflansch aus Glas enthält die Vorläuferprobe, die vom Trägergas umströmt wird. Teflonstücke (hellgrau) halten die Gummidichtung in Position. Ein durchbohrter Blindflansch (schraffiert) schließt nach oben ab. An beiden Enden des Rohres befinden sich Kükenhähne mit Swagelok-VCO-Adapttern (nicht gezeigt).

Ventils eine Düse verwendet (Abb. 3.2 b). Diese Düse besteht aus einem hohlem Körper, der dem Pulsventil nachempfunden ist. Eine Blende aus Platin kann zwischen diesem Körper und der Frontplatte eingespannt werden, was eine kleine Düsenöffnung mit 10 bis 200 μm Durchmesser ermöglicht. Ein Durchmesser von 100 μm hat sich als optimal herausgestellt, da kleinere Düsenöffnungen oftmals verkleben. Eine kleinere Düsenöffnung bewirkt, dass die Moleküle stärker gekühlt werden, da ein höherer Hintergrunddruck angelegt werden kann. Die Blenden mit einem Durchmesser von 3.04 mm, einer Dicke von 0.25 mm und einer Öffnung von 100 μm Durchmesser wurden von *Plano* bezogen (Artikelnummer A0309P).

In beiden Fällen schließt sich an die Frontplatte die Pyrolyse an. Dazu besitzt die Frontplatte eine zentrische Bohrung, in die das SiC-Röhrchen eingespannt und senkrecht dazu mit einer Schraube fixiert werden kann. Die Länge des Röhrchens beträgt ca. 30 mm, der Außendurchmesser 2 mm, der Innendurchmesser 1 mm. Hersteller des Röhrchens ist die Firma *Saint Gobain Keramik* (*Hexoloy SE SiC tube* mit 30 cm Länge, Teilenummer 45155). Der Widerstand beträgt ca. 40 Ω/cm .^{3.3} An das SiC-Röhrchen selbst liegt die Spannung über zwei SiC-Halbmonde an, welche über eine Halterung an das Röhrchen gepresst werden. An die Halterung sind Kupferdrähte festgeschraubt. Der Anschluss an das Gleichspannungsnetzteil erfolgt über Vakuumdurchführungen.

Ein DN-160 ISO-KF Flansch wird an die Vorkammer montiert und bietet Vakuumdurchführungen für Heizung, Pyrolyse, Temperaturfühler oder ähnliches sowie eine Durchführung für die Wasserkühlung. Dabei ist die Molekularstrahlquelle in alle Richtungen verschiebbar. X- und Y-Ausrichtung können zur Signaloptimierung über Schrauben selbst bei angelegtem Vakuum verändert werden.



(a) Pulsventil mit Pyrolyse: Ein Magnetventil (*Parker Series 9*) steuert den Gasstrom und wird durch eine Wasserkühlung temperiert. Die Gaspulse durchströmen das SiC-Röhrchen und der Vorläufer wird pyrolysiert.

(b) Düse mit Pyrolyse: Zwischen die Frontplatte und dem Düsenkörper wird eine kleine Blende eingespannt. In der Frontplatte wird außerdem das SiC-Röhrchen für die Pyrolyse fixiert.

Abbildung 3.2.: Molekularstrahlquelle mit Pulsventil (a) und Düse (b) für Messungen im gepulsten bzw. kontinuierlichen Molekularstrahl.

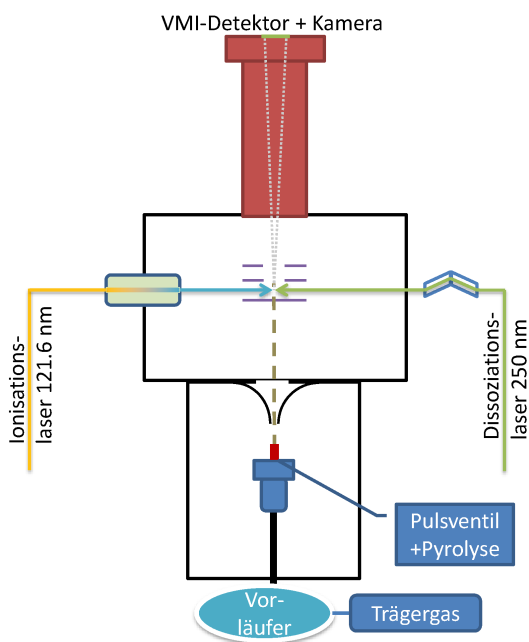


Abbildung 3.3.: VMI-Apparatur schematisch in der Draufsicht. Das Trägergas durchströmt die Probe im Probengefäß, um im Anschluss durch Pulsventil und Pyrolyse einen gepulsten Molekularstrahl des gewünschten Radikals zu erzeugen. Der Dissoziationslaser mit der richtigen Polarisations Ebene (durch den Doppel-Fresnelrhombus) initiiert die Photodissoziation. Der Ionisationslaser erzeugt aus dem Fragment Ionen, welche über die Ionenoptik auf den VMI-Detektor beschleunigt werden. Der Phosphorschirm und eine Kamera erlauben es, die Fragment-Ionen aufzuzeichnen.

3.2. Velocity-Map Imaging Apparatur

3.2.1. Detektor

Für das VMI-Experiment (schematisch in Abb. 3.3) wurde ein kommerziell erhältlicher Detektoraufbau verwendet, der von „tectura Physikalische Instrumente GmbH“ in Frankfurt/Main bezogen wurde. Der Detektor vom Typ *MCP-50-D-L-VF-P43* besteht aus einem CF160 Flansch mit Glasfenster sowie drei Hochspannungsdurchführungen an der Nicht-Vakuum-Seite. Der Detektor ist senkrecht zur Molekularstrahlrichtung (Z-Achse) eingebaut. Dies verringert Messungenauigkeiten durch Geschwindigkeitskomponenten in x- und y-Richtung.^[24]

Auf der Vakuum-Seite besteht der Aufbau aus zwei MCPs, wobei diese im 90° Winkel versetzt zueinander angeordnet sind (sog. *Chevron*-Anordnung).^[112] Diese Anordnung sorgt dafür, dass das Ionen Signal erheblich verstärkt wird. Die Ionenwolke trifft dabei auf die erste geerdete MCP, welche einen Durchmesser von 50 mm (effektiver Durchmesser 46 mm) und eine Dicke von 0.5 mm ± 0.02 mm aufweist. Die auftreffenden Ionen erzeugen eine primäre Elektronen-Kaskade, indem die Ionen Elektronen aus dem MCP-Material (seleniertes Glas) freischlagen. Eine einzelne MCP verstärkt dabei ungefähr um den Faktor 18000. Die feinen Kanäle haben eine Porengröße von 12 ± 0.5 μm und sind im 11°-Winkel zur MCP-Oberfläche angeordnet. Von Porenmitte zu Porenmitte beträgt der Abstand 15 μm. Die hohe Spannung von +1700 V an der zweiten MCP sorgt dabei durch das Potential-Gefälle für eine starke Beschleunigung und eine Verstärkung des Signals um den Faktor 4 × 10⁶.^[113] Diese Sekundärelektronen treffen im Anschluss auf den Phosphor-Schirm, an welchem eine hohe positive Spannung anliegt (+ 4800 V). Die auftreffenden Elektronen bringen das Material P43 - dabei handelt es sich um Gadoliniumsulfoxidat der Zusammensetzung Gd₂O₂S:Tb - zum Leuchten.^{3,4} Die Nachleuchtdauer des P43 beträgt 1.0 - 1.5 ms, bis die Intensität auf 10 % abgesunken ist. Die grüne Farbe des Phosphorschirm entspricht einer Wellenlänge von 545 nm. Wichtig ist bei diesem Detektor, dass er ortsauflösende Eigenschaften besitzt. Das heißt, dass prinzipiell jedes Ion auf der MCP an selbiger Stelle ein Leuchten auf dem Phosphor-Schirm erzeugt.

Je eine SHV-5-Durchführung für die MCPs sowie eine SHV-10-Durchführung für den Phosphor-Schirm ermöglichen die Spannungsversorgung (siehe Abb. 3.4). Die innere, zur Ionenoptik zeigende MCP ist dabei als „MCP-In“ gekennzeichnet und über ein modifiziertes SHV-Kabel an der Apparatur geerdet. Die äußere MCP ist als „MCP-Out“ gekennzeichnet und wird durch ein Mittelspannungsnetzteil mit ca. +1700 V Spannung versorgt. Der Phosphor-Schirm wird durch ein Hochspannungsnetzteil (HV-Netzteil) bei einer Spannung von +4800 V betrieben (siehe Abb. 3.5). Die Möglichkeit des gepulsten Betriebes des Detektors, das sog. *gating*, ist in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 46 beschrieben.

^{3,3}Die SiC-Röhrchen sind mit einer dünnen Graphitschicht versehen, die durch Schleifpapier abgetragen werden kann. Dadurch kann der Widerstand deutlich erhöht werden.

^{3,4}Dennoch wird der Leuchtschirm als „Phosphor“-Schirm bezeichnet.

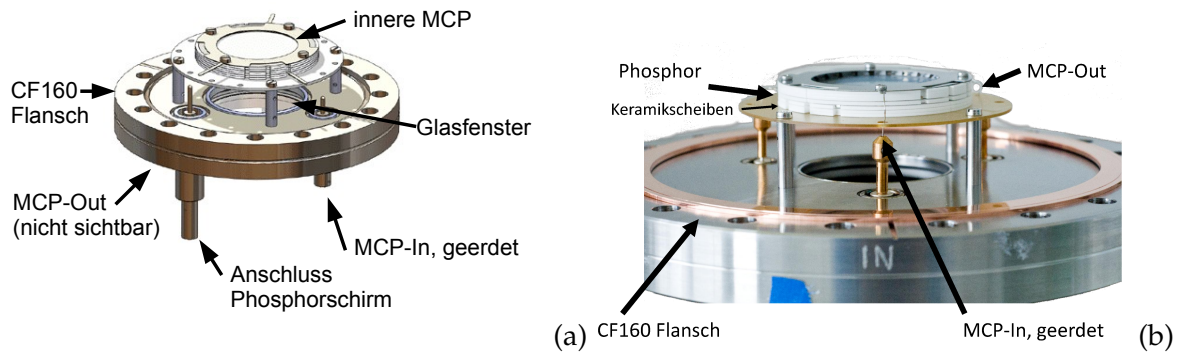


Abbildung 3.4.: Schematische Zeichnung (a) und Foto (b) des Imaging Detektors.^[114]

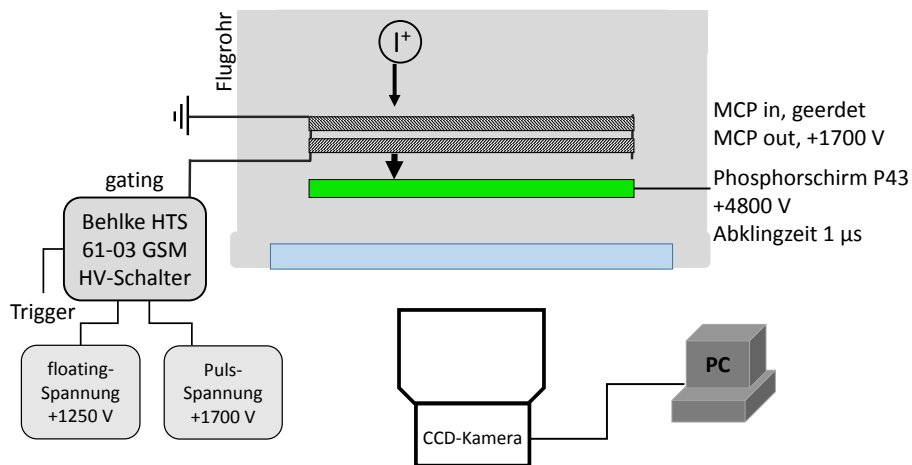


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des Imaging-Detektors. Die innere MCP ist geerdet, die äußere wird bei +1700 V betrieben. Ein HV-Schalter sorgt für Massenselektivität. Der Phosphor-Schirm benötigt +4800 V für den Betrieb. Das Ionensignal wird verstärkt und löst ein Leuchten auf dem Schirm aus. Dort kann es durch ein Glasfenster mittels Kamera aufgezeichnet werden.

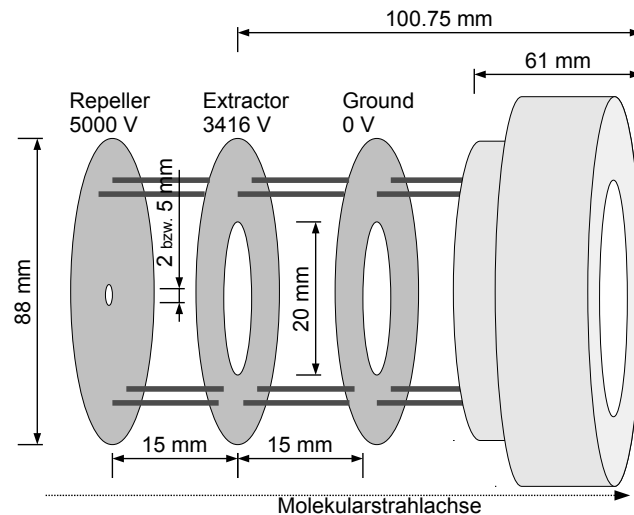


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der Ionenoptik für die Imaging-Apparatur: Drei Platten aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 88 mm sind mit unterschiedlich großen Löchern versehen. Die Repeller-Platte (links) besitzt ein Loch mit 2 oder 5 mm, Extractor (Mitte) und Ground-Platte (rechts) jeweils 20 mm. Die Platten werden von vier Stangen aus PEEK-Kunststoff gehalten. Der Aufsatz wird ans Flugrohr angeschraubt.

3.2.2. Ionenoptik

Die Ionenoptik ermöglicht die Abbildung der Newton-Sphäre auf den bildgebenden Detektor. Die ursprünglich von *Eppink* und *Parker* beschriebene Ionenoptik ähnelt der hier verwendeten sehr stark,^[20] lediglich der Außendurchmesser der Platten unterscheidet sich.

Die Ionenoptik besteht aus drei runden Platten aus Edelstahl und wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Würzburg angefertigt. Die drei Platten haben einen Außendurchmesser von 88 mm. Der Repeller hat ein konzentrisches Loch mit einem Durchmesser von 2 mm, wobei auch ein Repeller mit 5 mm verwendet wurde^{3,5}. Extractor und Ground haben beide eine Bohrung mit 20 mm Durchmesser. Alle drei Platten sind auf vier Stangen montiert, welche aus PEEK-Kunststoff (Polyetheretherketon) gefertigt sind. Dieser Kunststoff zeichnet sich durch seinen niedrigen Dampfdruck im Vakuum aus. Die Platten werden außerdem durch Distanzringe aus PEEK in 15 mm Abstand gehalten. Die genauen Abmessungen sind in Abb. 3.6 ersichtlich. Die vier Haltestangen wiederum sind auf einem Flansch befestigt, welcher auf das Flugrohr mittig aufgeschraubt werden kann.

Um Ionen zu beschleunigen, werden positive Spannungen an die Platten angelegt. Dazu werden Lötflanschen zwischen Platte und Abstandhalter eingespannt und mit isolierten, vakuumtauglichen Kabeln mit Vakuumdurchführungen verbunden. Am Repeller wird dabei die 1.4637-fache Spannung angelegt wie am Extractor. Liegen am Repeller beispielsweise 5000 V an, so muss für VMI-Bedingungen am Extractor eine Spannung von 3416 V angelegt werden. Die Ground-Elektrode ist in allen Messungen geerdet. Dies entspricht somit elektrischen Feld-

^{3,5}Ein kleineres Loch bietet den Vorteil den Molekularstrahl weiter zu kollimieren. Außerdem ist das elektrische Feld homogener. Allerdings setzt ein kleines Loch eine perfekte Ausrichtung von Molekularstrahl-Repeller-Detektor auf einer Achse voraus. Etwas mehr Spielraum bietet dazu das größere Loch in der Repeller-Elektrode.

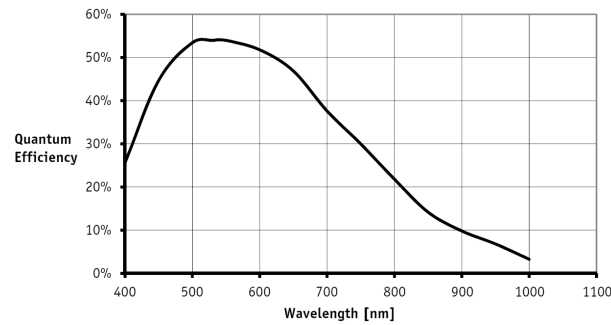


Abbildung 3.7.: Die spektrale Empfindlichkeit der CCD-Kamera hat ihr Maximum bei ca. 520 nm und passt gut zum verwendeten P43 Phosphorschirm, welcher bei 545 nm das Emissionsmaximum aufweist.^[115]

stärken von 1056 bzw. 2277 V/cm. Als HV-Netzteile kommen dabei Netzgeräte der Firma *Stanford Research* zum Einsatz, Modell *PS325* bzw. *PS350* (maximal 2500 bzw. 5000 V). Diese ermöglichen einen leichten Wechsel der Polarität.

3.2.3. Kamera

Die verwendete Kamera beim VMI-Experiment wurde von *AVT* bezogen. Das Modell *PROSILICA GC1380H* besitzt einen ungekühlten monochromen *Progressive-Scan-CCD* Sensor von *Sony* (ICX285AL). 1360 (horizontal) auf 1024 (vertikal) Pixel sind auf einer Diagonalen von $\frac{2}{3}$ Zoll verteilt (ca. 8.77×6.60 mm), wobei jeder Pixel $6.45 \mu\text{m}$ in beiden Dimension misst. Der *Progressive-Scan-CCD* Chip ermöglicht das Auslesen des Signals in Zeilen- und Spalten-Form. Die Kamera mit relativ kompakten Abmessungen von $59 \times 46 \times 43$ mm (Länge, Breite, Höhe inkl. Anschlüsse) besitzt einen C-Mount Objektiv-Anschluss für Standard Film-Objektive. Der Analog-Digital-Wandler ist in der Lage, 12 bit Signaltiefe bei 30 Bildern pro Sekunde zu verarbeiten. Die spektrale Empfindlichkeit der Kamera ist in Abb. 3.7 dargestellt. Als Interface zum Anschluss an einen Computer besitzt die Kamera einen Gigabit-Ethernet Anschluss (GigE-Standard), welcher Standard-RJ45 Patchkabel („Netzwerkkabel“) benötigt. Damit ist die Integration in eine vorhandene Netzwerkinfrastruktur bei Kabellängen bis zu 25 m möglich. Ein Netzteil versorgt die Kamera über einen 12-pin *HIROSE* Anschluss mit Strom, wobei 12 V Spannung und 4 W Leistung bereitgestellt werden müssen.

Die Kamera ermöglicht in Zusammenarbeit mit *LabView* (und der Erweiterung *IMAQ DX*), diverse Funktionen einzustellen und zu steuern, u.a. Region-of-Interest, Verstärkung (0 - 33 dB), Binning (Zusammenfassen mehrerer Pixel), Belichtungszeit ($10 \mu\text{s}$ - 60 s), IP-Adresse der Kamera sowie Trigger-Einstellung. Zum Triggern der Kamera wurde das Anschlusskabel des Netzteils des Distributors *Stemmer-Imaging* so modifiziert, dass ein Anschluss an den Delay-Generator über BNC-Kabel möglich ist. Dabei wurde der schnellere *non-isolated* Trigger-Eingang (Pins 11 und 12) der Kamera verwendet. Durch Standard TTL-Pulse kann die Kamera auf ansteigende oder absteigende Pulsflanke mit $2 \mu\text{s}$ Latenzzeit getriggert werden.

Zusammen mit der Kamera wurde ein Objektiv der Firma *Schneider Kreuznach* verwendet. Das *SKR STD XENON* Objektiv besitzt eine Brennweite von 17 mm bei einer Blendenöffnung

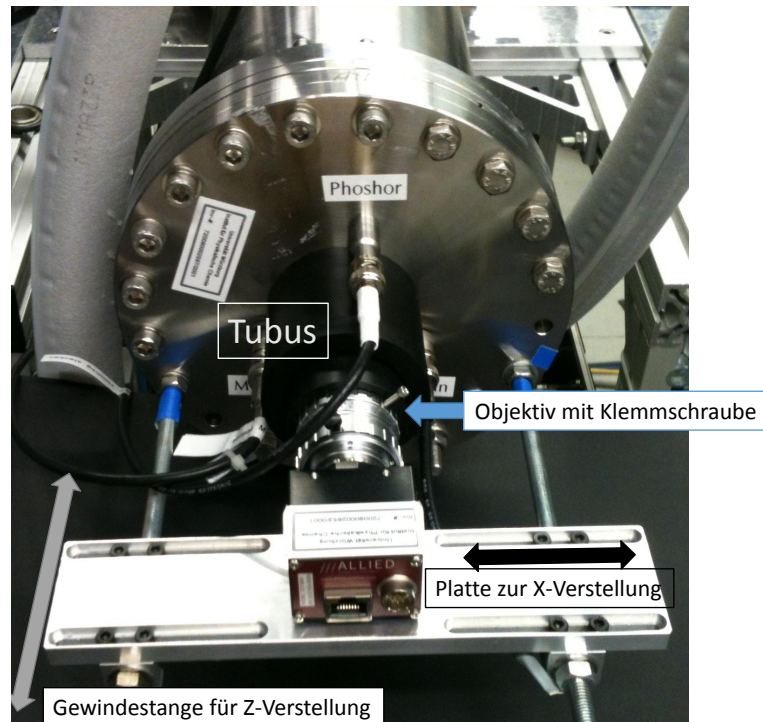


Abbildung 3.8.: Foto der Kamera-Befestigung am Detektorflansch. Ein verschiebbarer Schlitten auf zwei Gewindestangen (z-Richtung) ermöglicht eine zweidimensionale Verstellung der Kamera. Durch Wahl der Schraublöcher lässt sich über die Gewindestangen die vertikale y-Achse verändern. Die Platte, auf der die Kamera festgeschraubt ist, lässt sich in x-Richtung verschieben. Ein schwarzer Kunststofftubus verhindert Streulichteinfall.

von $f = 0.95$. Die Blendenöffnung lässt sich dabei bis $f = 11$ verkleinern. Der maximale Abbildungsmaßstab beträgt 1:7, wobei sich das Motiv mindestens 15 cm vom Objektiv entfernt befinden muss. Das Objektiv hat eine geringe Baulänge von 33 mm und einen Durchmesser von 41 mm. Die maximale Größe des verwendeten CCD-Chips kann $2/3''$ betragen. Die Transmission des verwendeten Glases ist bei einer Wellenlänge von 500 nm maximal. Die Fokussierung erfolgt über einen Stellring am Objektiv und kann durch eine Feststellschraube fixiert werden.

Um Streulichteinfall auf das Objektiv während der Messungen zu verhindern, wurde ein aus schwarzem Kunststoff gefertigter, verschiebbarer Tubus auf das Objektiv gesteckt. Dieser Tubus wurde in der Feinmechanikwerkstatt des Instituts angefertigt. Auf der Flansch-Seite dichtet der Tubus über eine Gummidichtung gegen Lichteinfall ab. Die Kamera samt Objektiv wurde zur Befestigung auf einer verschiebbaren Halterung montiert. Diese ermöglicht das Verschieben der Kamera in der x-Richtung (horizontal). Diese Platte ist auf Aluführungen montiert, welche in Flugrohrrichtung (z-Achse) auf zwei Gewindestangen verschoben werden können. Die Gewindestangen wiederum sind am Detektorflansch befestigt, wodurch sich eine Verschiebbarkeit in y-Richtung ergibt (vertikal). Abb. 3.8 verdeutlicht den Aufbau.

3.2.4. Signalverarbeitung

Das Experiment wird über die Software „*Akquisition(Multithread)v 2.53.vi*“ gesteuert.^[62] Diese ist in der Lage, mehrere tausend Bilder durch die Kamera aufzeichnen zu lassen und die Signale

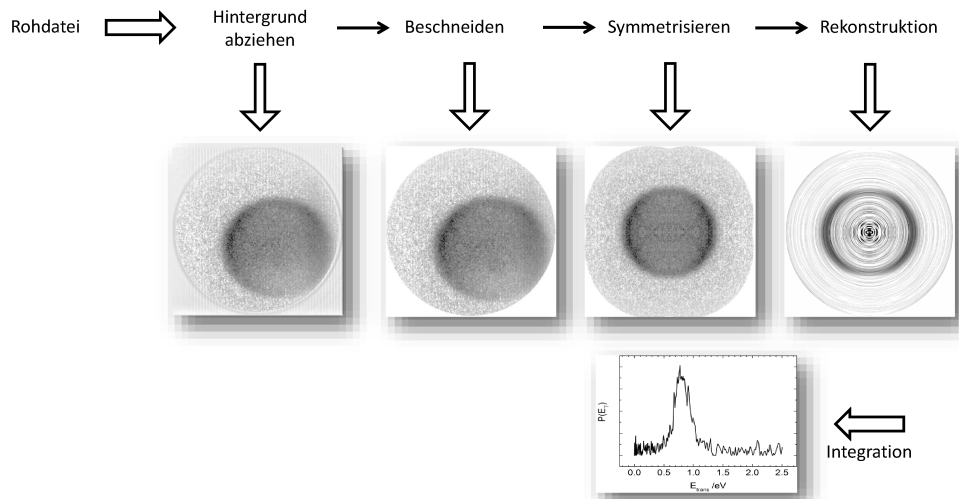


Abbildung 3.9.: Signalverarbeitung der Bilder des VMI-Experiments. Von der Rohdatei aus der Akquisitionsoftware wird der Hintergrund abgezogen und der Detektorrand abgeschnitten. Das symmetrisierte und mit pBASEX rekonstruierte Bild ergibt letztlich die Translationsenergieverteilung.

durch die *event-counting* Methode zu integrieren.^[61] Außerdem kann sie eine Schwellenwertfunktion verwenden, um Signal vom Hintergrund zu diskriminieren (*threshold*). Zusätzlich kann man einen *centroiding* Algorithmus verwenden, um die Auflösung zu steigern.^[59]

Nachdem mindestens 10000 Bildern aufgezeichnet worden sind, erfolgt in einem zweiten Schritt die Aufnahme des Hintergrundsignals ohne Anregungslaser. Die Bilder werden in einer Tabellenform als Text gespeichert. Der Hintergrund wird anschließend vom eigentlichen Signal mit der Software „*png.binär.tab add sub.vi*“ abgezogen (vgl. Abb. 3.9). Das Rauschen ist somit deutlich verringert. Das Bild wird mit der Software „*bildbeschneidungssoftware.vi*“ beschneitten, da der Detektorflansch aus Metall durch das Leuchten des Phosphorschirms angestrahlt wird. Im nächsten Schritt erfolgt eine Symmetrisierung des Bildes mit der Software „*bildviertelersteller.vi*“, da das Bild nicht vollkommen gleichmäßig aufgenommen werden kann, ein Viertel des Bildes aber bereits die vollständige Information enthält^{3.6}.^[24] Dabei ist auf eine sorgsame Wahl des Bildmittelpunkts zu achten, um keine Artefakte zu erzeugen.

Im Anschluss erfolgt die Rekonstruktion der Newtonsphäre durch die pBASEX Methode.^[66] Diese ist neben anderen Rekonstruktionsmethoden in der Software „*Analyse.exe*“ von *Lionel Poisson* und *Gustavo Garcia* enthalten.^[116] Nach der Rekonstruktion wird das Bild als Text-Datei im U32-ASCII-Format exportiert. Abschließend wird das Bild durch das Programm „*Imaging v1.0a - jensedit.llb*“ ausgewertet. Darin kann sowohl das mit *Analyse.exe* rekonstruierte Bild, als auch das unbearbeitete Bild eingelesen werden. Neben der Winkelverteilung kann auch die Geschwindigkeits- und Energieverteilung bestimmt werden. Dafür benötigt man einen Kalibrierfaktor, welcher vorab bestimmt werden muss (siehe Kap. 4.2 auf Seite 57). Als Beispiel sei ein Kalibrierfaktor von $53.133 \text{ m/s} \times \text{Pixel}^{-1}$ für eine Repeller-Spannung von 5000 V genannt. Die Umrechnung von einer Pixel-Verteilung in eine Geschwindigkeits- und letztlich Energieverteilung erfolgt unter Berücksichtigung eines Jacobian-Korrekturfaktors.^[69] Dies bewirkt ei-

^{3.6}Eine Zylindersymmetrie ist für eine Rekonstruktion der Newtonsphäre zwingende Voraussetzung.

ne flächentreue Umrechnung, da Ionen mit geringer kinetischer Energie mit kleinem Radius auf einer kleineren Fläche auftreffen als Ionensignale mit hoher kinetischer Energie am Detektorrand.^[117] Andernfalls wäre die Umrechnung nur innerhalb des kalibrierten Bereichs gültig.

Die radiale Verteilung P erhält man, indem man die Signalintensität $I(r, \theta)$ lediglich in Abhängigkeit des Abstandes r von der Bildmitte bis zum Rand integriert, wobei die Funktion mit einem Jacobian-Wichtungsfaktor $r \cdot \sin \theta$ multipliziert wird.

$$P(r) = 2\pi r \cdot \int_0^{\pi} r \sin \theta \cdot I(r, \theta) d\theta \quad (3.1)$$

Die so erhaltenen Verteilungen können als zweispaltige Textdatei gespeichert und weiter verarbeitet werden. Dabei wird außerdem der Geschwindigkeits- sowie der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ mit gespeichert.

Um die Winkelabhängigkeit, also die Signalstärke in Abhängigkeit der Polarisationssebene des Anregelasers zur Detektorebene zu erhalten, muss man das nicht-rekonstruierte Bild zur Auswertung heranziehen. Bei der Messung der Anisotropie ist es wichtig, dass keine zu hohen Laserintensitäten verwendet werden. Andernfalls werden auch Moleküle dissoziiert, welche eine zur Polarisationssebene des Dissoziationslasers abweichende Ausrichtung aufweisen. Ebenso werden bei hohen Laserintensitäten Multiphotonenprozesse wahrscheinlicher, wodurch andere Reaktionskanäle zugänglich werden.^[45] Die in Abschnitt 2.1.1 gezeigte Gleichung 2.4 benötigt dann Legendre-Polynome höherer Ordnung, wodurch sich weitere Beta-Parameter ergeben.^[24] Um Multiphotonenprozesse auszuschließen, bietet sich an, die Laserintensität zu variieren und die Signalintensität aufzuzeichnen. Weicht diese Abhängigkeit deutlich von einer Linearität ab, finden Multiphotonenprozesse statt (vgl. Kap. 4.3.2).

Die Winkelverteilung erhält man, indem man den Winkel θ zwischen zwei radialen Abständen r_1 und r_2 integriert.

$$P(\theta) = N \cdot \int_{r_1}^{r_2} I(r, \theta) dr \quad (3.2)$$

Durch den in Kap. 2.1.1 gezeigten Fit des so erhaltenen Graphen an die *standard recoil anisotropy function* (Standard Anisotropieverteilungsfunktion)^[29] erhält man den Beta-Parameter β .

3.3. Laser

3.3.1. Lasersysteme

Bei den VMI-Experimenten wurden zwei Laser verwendet. Der Laser, welcher die Moleküle anregt und die Dissoziation initiiert, wird als Anregungs- oder Dissoziationslaser bezeichnet, der zweite Laser ionisiert die Fragmente und wird Ionisations- oder Detektionslaser genannt (siehe Abb. 3.10 sowie Abb. 3.3 auf Seite 36).

Der Dissoziationslaser besteht aus einem *Sirah Cobra Stretch* Farbstofflaser, der von einem Pumplaser der Firma *Spectra Physics*, Modell *GCR-3*,^{3,7} gepumpt wird. Dabei handelt es sich um einen mit vier Blitzlampen im 10 Hz-Takt gepumpten Nd:YAG Festkörperlaser. Die Ausgangsleistung beträgt ca. 400 mJ bei 355 nm, welche durch doppelbrechende Kristalle aus der Fundamentalwellenlänge von 1064 nm erzeugt wird. Der Farbstofflaser kann mit 355 nm oder 532 nm betrieben werden und ermöglicht so ein Wellenlängenspektrum von 215 nm (zweite Harmonische) bis 920 nm (Fundamentale) mit einer Auflösung von 0.08 cm^{-1} bei 570 nm (Gitter mit 2400 Linien/mm) bei horizontal linear polarisiertem Licht. Die Pulslänge beträgt ca. 8 ns. Je nach verwendetem Farbstoff variiert die Konversionseffizienz zwischen 15 und 30 %. Beim Ethyl-Experiment (Kap. 4.4 auf Seite 65) wurde für den Dissoziationslaser Coumarin 307 in Ethanol als Farbstoff verwendet. Dieser hatte eine Haltbarkeit von ca. einer Woche und eine Effizienz von 18 % bei 500 nm.

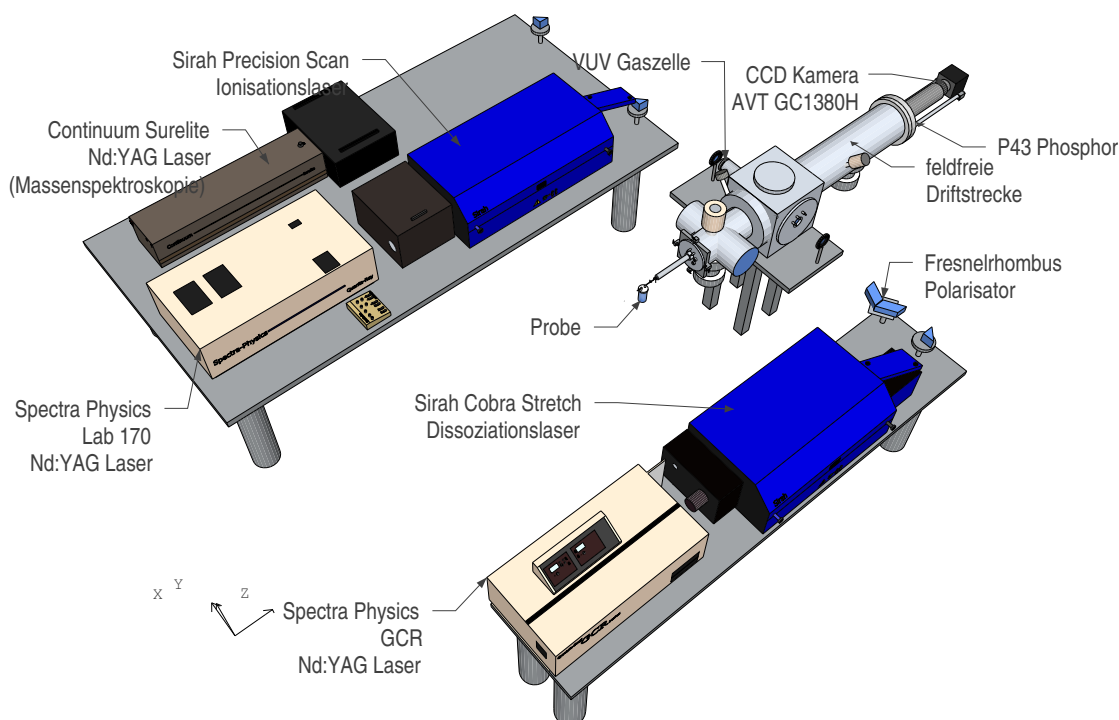


Abbildung 3.10.: Lasersysteme und VMI-Apparatur: Je ein *Spectra Physics* Nd:YAG Laser pumpt einen Farbstofflaser (*Sirah Cobra Stretch* und *Precision Scan*). Beide Laserstrahlen kreuzen senkrecht den Molekularstrahl. Die Polarisationsebene des Anregelasers (*Cobra Stretch*) wird durch einen Doppel-Fresnelrhombus gedreht. Die ionisierten Fragmente werden auf den MCPs und dem Phosphorschirm abgebildet. Eine CCD-Kamera erfasst das Bild und gibt es an einen Messcomputer aus.

Als Ionisationslaser kam ebenfalls ein Farbstofflaser von *Sirah*, Modell *Precision Scan* zum Einsatz. Dieser wird von einem Nd:YAG Festkörperlaser *Spectra-Physics Lab-170* gepumpt. Der Pumplaser wird von zwei Blitzlampen im 10 Hz-Takt gepumpt und bietet eine Leistung von ca. 430 mJ bei 532 nm. Der Farbstofflaser hat ähnliche Spezifikationen wie der *Cobra Stretch*, allerdings ist ein Gitter mit 1800 Linien/mm verbaut. Dadurch beträgt der Wellenlängenbereich 215 bis 760 nm bei einer Auflösung von 0.06 cm^{-1} bei 625 nm. Für den Nachweis von

^{3,7}Dieser Laser wurde aus zwei Lasern zusammengesetzt, einem *DCR* sowie einem *GCR-3*, beide von *Spectra Physics*.



Abbildung 3.11.: Doppel-Fresnelrhombus als $\lambda/2$ -Platte zur Drehung der Polarisations ebene linear polarisierten Lichts. Die beiden Rhomben aus Suprasil Quarzglas sind in optischem Kontakt aufgeklebt und in einen Rotationstisch gespannt. Dies ermöglicht, vertikal linear polarisiertes Licht beim Anregelaser einzustellen.

Wasserstoffatomen im Ethyl-Experiment wurde Pyridin 2 als Farbstoff verwendet, welcher mit 532 nm gepumpt eine Effizienz von maximal 22 % aufweist. Die Haltbarkeit des Farbstoffs beträgt mehrere Wochen.

Die Polarisations ebene wird im Farbstofflaser von vertikaler auf horizontale Ebene gedreht. Allerdings benötigt man bei VMI und insbesondere für die Rekonstruktion der Newtonsphäre erneut vertikal linear polarisiertes Licht beim Dissoziationslaser. Dies ist notwendig, da nur zylindersymmetrische Dissoziationsprozesse die Rekonstruktion der Newtonsphäre über die Abelinversion oder die pBASEX-Methode ermöglichen, welche die Symmetrie als Annahme voraussetzen. Die Zylinderebene muss dabei parallel zur Detektorebene (xy-Ebene) sein.^[24,51,66] Daneben muss vertikal linear polarisiertes Licht zur Dissoziation eingesetzt werden, da andernfalls keine mögliche Anisotropie beobachtet werden kann.^[88]

Auf Grund dessen wurde ein Doppel-Fresnelrhombus verwendet, um die Polarisations ebene zu drehen. Der Rhombus *RFR215* der Firma *Bernhard Halle Nachfl. GmbH* besteht aus zwei Parallelepipeden in optischem Kontakt, welche aus Suprasil Quarzglas gefertigt sind. Durch vierfache Totalreflexion wird so die Schwingungsebene über einen weiten Spektralbereich von 215 bis 450 nm um 90° gedreht. Die nutzbare Öffnung beträgt 9.5 mm und die Auflösung des Drehwinkels von 180° beträgt im Bereich 230 bis 350 nm 3 %. Die Endflächen sind außerdem mit einer einfachen Antireflexschicht überzogen, um so die Reflexionen auf 1.7 % zu reduzieren. Der gesamte Aufbau ist auf eine Grundplatte geklebt, welche wiederum in eine 360-Grad Drehhalterung gespannt ist (siehe Abb. 3.11). Somit kann einfach und schnell die gewünschte Polarisierung eingestellt werden. Dabei ist anzumerken, dass bei einer gewünschten Drehung der Polarisations ebene des Lichts um 90° ein Winkel von 45° an der Halterung eingestellt werden muss.^[69]

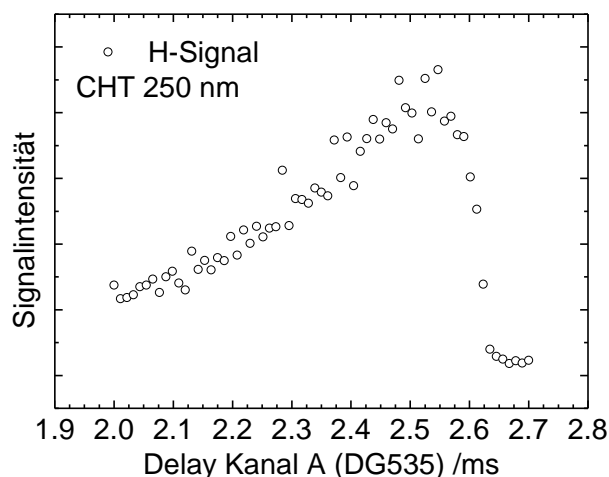


Abbildung 3.12.: Molekularstrahl Delay-Scan mit CHT bei 250 nm Anregung und Helium als Trägergas. Die Intensität des H-Atomsignals steigt bei Zeiten kleiner 2.7 ms steil an und gipfelt im Maximum des kalten Molekularstrahlteils. Anschließend flacht die Intensität zu kleineren Delays langsam wieder ab.

3.3.2. Zeitliche Steuerung

Zur zeitlichen Steuerung des gesamten Experiments werden zwei Delay-Generatoren („Uhr“) von *Stanford Research* eingesetzt. Eine Uhr, Modell DG535, ist dabei die Master-Uhr, welche das gesamte Experiment steuert. Das gesamte Timing mit den exakten Einstellungswerten ist in Abb. 3.13 zusammengefasst.

Im 10 Hz Takt wird ein Startsignal ausgegeben, welches die Blitzlampen des *GCR Nd:YAG* Lasers steuert. Kanal C der gleichen Uhr steuert den *Q-Switch* des Lasers, welcher den Dissoziationslaser pumpt. Kanal A triggert den Molekularstrahl, dabei bedeuten größere Zeiten, dass der Molekülpuls später startet und bei einer fixen Zeit des Laserpuls der kalte frühe Teil des Molekularstrahls getroffen wird. Dies ist bei Helium als Trägergas zu berücksichtigen, da Helium einen schnelleren Molekularstrahl bewirkt (somit größere Zeiten). In Abb. 3.12 ist ein beispielhafter Delay-Scan dargestellt. Dabei wird die Zeit von Kanal A (DG535) relativ zu T_0 variiert und die Intensität des Signals aufgezeichnet.^{3,8} Als Substanz wurde Cycloheptatrien (CHT) eingesetzt, welches nach Anregung bei 250 nm ein H-Atom verliert (siehe Kap. 4.3). Als optimal wäre im Beispiel eine Zeit zwischen 2.5 und 2.6 ms anzusehen.

Kanal B steuert die Blitzlampen des *Lab170 Nd:YAG* Lasers, welcher den Ionisationslaser pumpt. Kanal D steuert dessen *Q-Switch*. Insgesamt wird der Laserpuls des Lab170 später gestartet, da dieser einen kürzeren Weg bis zum Experiment zurücklegen muss.

Die Uhr triggert außerdem die zweite Uhr Modell DG635 von *Stanford Reserach* mit einer zeitlichen Verzögerung von 85 ns (*insertion time*). Diese Uhr steuert wiederum über den Kanal A den Auslöser der Kamera des VMI-Experiments, Kanal B relativ zu A die Belichtungszeit. Kanal C koordiniert den HV-Transistorschalter *Behlke HTS31-06-GSM*, wodurch ein kurzes Ein- und Ausschalten das *gating* des Detektors ermöglicht wird. Kanal D relativ zu Kanal C steuert

^{3,8}Exp. Parameter: Repeller 2.5 kV, MCP 1.80 kV, Druck Exp.-Kammer 1.6E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.0-2.7 ms, Laserverzögerung 20 ns, Anregelaserleistung P(250 nm)=7 mW, Ionisationslaser Leistung P(364.8 nm)=106 mW, Trägergas 1.3 bar (absolut) Helium, 200 Laserschüsse Mittlung/Punkt

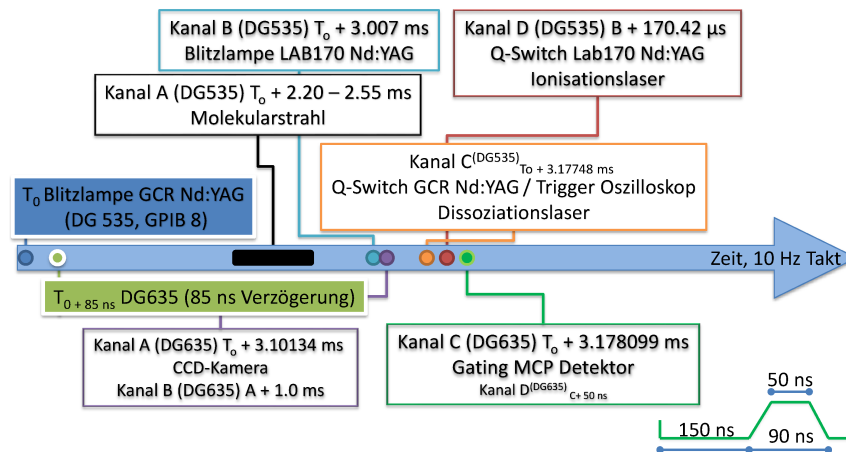


Abbildung 3.13.: Zeitliches Timing des VMI-Experiments über Delay-Generatoren: Die Blitzlampen des GCR Nd:YAG Lasers werden durch das Startsignal T_0 getriggert. Über diese Uhr werden somit beide Nd:YAG-Laser und der Molekularstrahl getriggert. Eine weitere Uhr, Modell DG635, steuert das *gating* des Detektors sowie die Kamera. Dabei wird diese Uhr 85 ns verzögert getriggert. Das Ansprechverhalten des HV-Pulser, welcher den MCP Detektor steuert, ist unten rechts in der Abbildung zu sehen. 150 ns nach dem Trigger erfolgt der Signalanstieg, die Dauer ist minimal 50 ns und der An- bzw. Abstieg der Flanken benötigt je 20 ns.

die zeitliche Dauer dieses Schalters, wobei Zeiten kleiner als 30 ns vom Schalter nicht erkannt werden.

Beim HV-Schalter *Behlke HTS31-06-GSM* handelt es sich um einen sog. *push-pull* HV-Transistorschalter. Dieser ermöglicht das schnelle An- und Abschalten von hohen Spannungen mit bis zu 3 kV. Dadurch ist ein *gating*-Betrieb des Detektors möglich. Somit lassen sich verschiedene Ionen durch ihre Flugzeit diskriminieren, wodurch Massenselektivität im Experiment möglich wird. Ein normaler HV-Transistorschalter dagegen würde dafür sorgen, dass die Spannung schnell ansteigt, dann jedoch sehr langsam wieder abfällt (im Bereich von Millisekunden). Der verwendete *Behlke HTS31-06-GSM* hingegen weist eine Pulslänge von 50 ns auf. Dabei vergehen 150 ns zwischen dem eingehenden Trigger-Puls des Delay-Generators und je 20 ns für den An- und Abstieg des Signals. Zum Betrieb des Schalters wurde von der Elektrowerkstatt des Instituts ein Gehäuse gebaut, welches mit einem 5 V Netzteilanschluss, An-/Ausshalter, SHV-Ein- und Ausgängen und einer BNC-Buchse für den TTL-Trigger-Eingang versehen ist. Eine SHV-Buchse ist mit „Floating Puls“ gekennzeichnet und verbindet den Schalter direkt mit der MCP-Out Buchse des Detektors. An der Buchse „Float Pos“ erfolgt der Anschluss der Grundspannung, welche jederzeit am Detektor anliegt. Typischerweise sind dies +1.25 kV. An die Buchse „Puls“ erfolgt der Eingang der Pulsspannung im Bereich von +1.60 - 1.80 kV. Da bei Elektronenimaging kein *gating* benötigt wird, ist es kein Nachteil, dass der verwendete Schalter nur mit positiven Spannungen genutzt werden kann.

50 ns als Zeitfenster wären für *slicing* (siehe Kap. 2.2.3 auf Seite 21) im Übrigen nur dann ausreichend, wenn die Ionenwolke beim VMI zeitlich gestreckt wird.^[118]

3.3.3. Wasserstoffdetektion

Zum Nachweis von Wasserstoffatomen bedient man sich einem [1+1']-REMPI Schema. Über den Lyman- α -Übergang bei 121.56 nm erfolgt die Anregung in den $^2P_{1/2}$ bzw. $^2P_{3/2}$ -Zustand. Die Fundamente von 364.8 nm ionisiert anschließend den angeregten Wasserstoff. Um Lyman- α -Licht zu erzeugen wurde die Fundamente mit einer Leistung von 12 bis 13 mJ mittels einer Sammellinse (Brennweite $f = 10$ cm) in eine Zelle fokussiert.^[119] In dieser Zelle befindet sich Krypton mit 120 mbar Druck. Durch nichtlineare Frequenzverdreifung wird VUV-Licht erzeugt.^[120] Eine MgF₂-Sammellinse (Brennweite $f = 10$ cm) in der Zelle leitet das Licht mit einer Bandbreite von ca. 0.3 cm^{-1} in die Hauptkammer des Experiments.

Alternativ kann für einfache TOF-Massenspektrometrie auch Licht der Wellenlänge 118.6 nm erzeugt werden (entspricht ca. 10.45 eV). Dazu wird die Gaszelle mit Xenon befüllt. Der Druck beträgt dabei allerdings nur 24 mbar.

Bei der Detektion von Wasserstoffatomen ist es wichtig, den Doppler-Effekt zu berücksichtigen, da dieser bei leichten Fragmenten sehr stark zum Tragen kommt (vgl. Kap. 2.2.4). Somit muss der Ionisationslaser während der VMI-Experimente über ca. $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ gescannt werden.

3.3.4. Strommonitor

Für TOF-Massenspektrometrie konnte ebenfalls der VMI-Detektor verwendet werden. Dazu wurde ein Strommonitor verwendet. Diese elektrische Schaltung ermöglicht es, einen Spannungsunterschied an den MCPs zu messen. Dieser Unterschied entsteht, wenn geladene Teilchen auf dem Detektor auftreffen. Der Strommonitor wird zur Messung zwischen MCP-Out und das HV-Netzteil angeschlossen. Die entstehende Spannungsschwankung wird herausgefiltert und über eine BNC Buchse an ein digitales Speicheroszilloskop (*LeCroy Waverunner LT343*) weitergeleitet. Der genaue Schaltplan des Strommonitors ist u.a. in der Bachelorarbeit von *Jens Giegerich* abgebildet.^[62]

3.4. Synchrotron-Messungen

Die Radikale Cyanomethyl, Brommethyl sowie Fulvenallenyl und das Molekül Fulvenallen wurden an der VUV Strahllinie der *Swiss Light Source* (SLS) am Paul-Scherrer-Institut (PSI) in Villigen/Schweiz gemessen. Die Messungen am Propargylen wurden dagegen an der *DESIRS* Strahllinie des Synchrotron *SOLEIL* in St. Aubin südwestlich von Paris/Frankreich durchgeführt.

An der SLS beträgt die Gesamtenergie 2.4 GeV,^[91] in Frankreich 2.75 GeV.^[121] Beide Speicherringe sind Synchrotrons der dritten Generation und speziell für den Betrieb von Strahllinien mit *insertion devices* ausgelegt.^[122]

Bei allen Messungen wurde die Pyrolysetechnik zur Erzeugung der reaktiven Spezies eingesetzt. Dazu war in Frankreich außerdem eine Wasserkühlung im Einsatz, um Dimerisierung zu verringern. Zur Messung von Fulvenallen(yl) wurde ein Probengefäß benutzt, welches in die Vorkammer eingebaut wird, da der Vorläufer Phthalid ein Feststoff ist. Der schematische

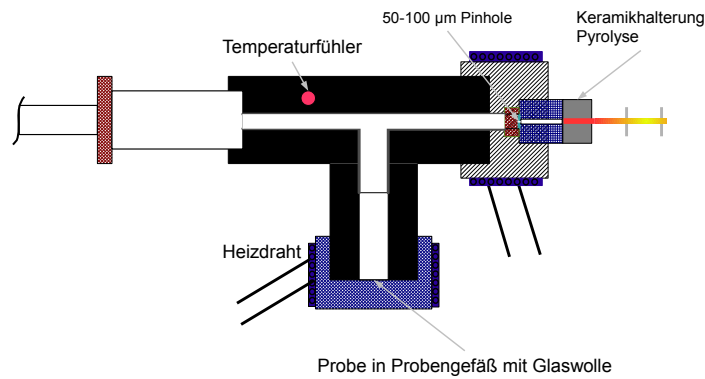


Abbildung 3.14.: Modifiziertes Probengefäß zur Messung von festen Substanzen mit Synchrotronlicht: Ein kontinuierlicher Strom an Trägergas überströmt die feste Probe. Diese befindet sich in einem kleinen Stempel und ist von Glaswolle bedeckt. Von außen kann die Probe kontrolliert beheizt werden. Die mitgerissenen Moleküle durchströmen eine modifizierte 1/2 Zoll VCR Schraubkappe mit eingeschraubtem Pinhole. Beim Verlassen des Probengefäßes wird die Probe pyrolysiert, wobei das SiC-Röhrchen in einen Keramikhalter gesteckt wird. Der Halter selbst ist über drei Schrauben an der Schraubkappe befestigt. (Abb. nach^[123])

Aufbau ist in Abb. 3.14 dargestellt. Das Probengefäß gründet auf einem Entwurf von *Christof Schon* und ist in dessen Dissertation detailliert beschrieben.^[123] In dieser Arbeit wurde es um die Möglichkeit zur Pyrolyse ergänzt, indem ein Röhrchenhalter aus Keramik angeschraubt wurde. Bei den Messungen am Synchrotron hat sich gezeigt, dass die Pyrolyse oftmals Elektronen emittiert, welche die Messungen stören können. Um dies zu vermeiden, wurde eine Art Plattenkondensator auf die Düse montiert (in Abb. 3.14 nicht gezeigt). Ein elektrisches Feld von ca. 20 V/cm konnte die Elektronen ablenken.

3.4.1. VUV Strahllinie SLS Paul-Scherrer-Institut Villigen

Die VUV Strahllinie der SLS am PSI ermöglicht Koinzidenz-Messungen im Energiebereich von 5-30 eV.^[99] Der Ablenkmagnet *X04DB* ist Teil des Speicherrings mit 288 m Umfang und insgesamt 433 Magneten.^[91] Das tangential abgestrahlte Licht mit einer horizontalen Emittanz von 8 mrad enthält dabei neben dem gewünschtem VUV Licht auch energiereiche Röntgenstrahlung in der Ringebene. Eine Bleiabschirmung hält dabei energiereiche Strahlung von der Messstation ab. Die Röntgenstrahlung wird durch einen wassergekühlten horizontalen Stab aus Kupfer herausgefiltert, nachdem der Lichtstrahl die Eingangsblenden passiert hat. Dadurch wird der Verlust an VUV Licht, welches sich in vertikaler Ebene mit $\pm 2 \text{ mrad}$ ausbreitet, auf lediglich 15 % begrenzt. Platinspiegel lenken das Licht anschließend auf einen Monochromator. Dessen Gitter besteht aus beschichtetem Kupfer. Die beugende Silizium-Schicht weist 600 Linien/mm in einem rechteckigen Profil auf (Laminar-Profil) und ermöglicht einen Energiebereich von 5-15 eV. Gitter mit 1200 und 150 Linien/mm stehen ebenfalls zur Verfügung, wurden in dieser Arbeit aber nicht verwendet. Gitter mit weniger Linien bieten einen höheren Photonenfluss bei niedrigerer Auflösung^{3,9}.

Die Selektion der Wellenlänge wird mit der Bragg-Gleichung (Gl. 3.3) beschrieben.^[99]

^{3,9}Das 150 Linien/mm Gitter hat z.B. bei 8 eV einen sechs bis achtmal höheren Photonenfluss als das Gitter mit 600 Linien/mm.^[21]

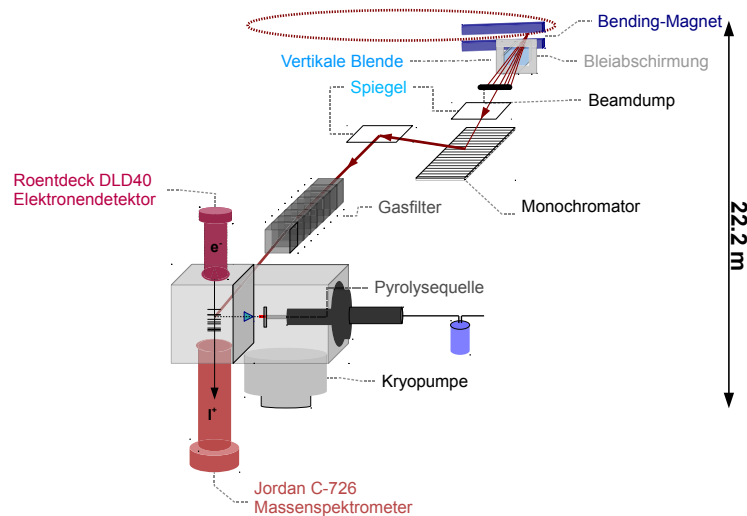


Abbildung 3.15.: Schematische Darstellung des Strahlengangs an der VUV Strahllinie der SLS. Das im Bending-Magnet erzeugte Licht trifft nach Durchtreten einer Bleiabschirmung auf einen Strahlblocker (Beamdump), der einen Großteil hochenergetischer Strahlung zurückhält. Spiegel lenken den Strahl über den Monochromator in den Gasfilter. Dieser besteht aus neun Kammern und filtert höher Harmonische heraus. Im Anschluss werden mit dem VUV Licht in der Experimentierkammer die gewünschten Moleküle untersucht.

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \cos \Theta \cdot \sin \phi \quad (3.3)$$

Die Wellenlänge λ hängt mit der Ordnung m der Strahlung über den zweifachen Gitterlinienabstand d und dem Winkel Θ zusammen, welcher einen konstanten Differenzwinkel darstellt. Durch den Scanwinkel ϕ kann die gewünschte Wellenlänge selektiert werden. Über einen weiteren Spiegel wird das monochromatische Licht in die Apparatur gelenkt.

Das im Monochromator durch das laminaire Gitter erzeugte VUV Synchrotronlicht hat immer Anteile höher harmonischer Strahlung ($\lambda = \lambda_0/|m|$ mit $|m| \geq 2$), wodurch präzise Messungen gestört werden.^{3.10} Zur Filterung bieten sich zwar auch optische Fenster an, allerdings gibt es keine passenden Materialien für Energien größer 10 eV (MgF_2 für $E < 10$ eV). Deshalb bedient man sich einem Gasfilter, welcher über die Ionisation von Edelgasen die höher harmonische Strahlung absorbiert (siehe Abb. 3.15).^[99,124] Neun einzelne Kammern stehen über sehr kleine Öffnungen miteinander in Verbindung, wovon sieben mit einer kleinen Turbomolekularpumpe evakuiert werden. Die Drücke werden von der Mitte des Filters zum Rand immer geringer. In der mittleren Kammer wird das Edelgas je nach Energiebereich eingeleitet. Für Energien kleiner 8 eV ist das eine Mischung von Argon, Neon und Xenon, von 8 bis 15 eV Argon und Neon.

Über Blenden kann im Gasfilter nochmals die Auflösung oder der Photonenfluss eingestellt werden. Bei vollständig geöffneter horizontaler Blende, wie sie bei den Messungen verwendet wurde, ist eine Auflösung $\frac{E}{\Delta E}$ von 1500 erreichbar (gemessen über die Halbwertsbreite (FW-

^{3.10}Laminare Gitter bieten zwar den Vorteil, einen Großteil der Strahlung zweiter Ordnung zu absorbieren. Jedoch ist immer ein nicht zu vernachlässigender Anteil höher harmonische Strahlung enthalten.

HM, full width half maximum) der 11s' und 12s' Autoionisierungslinien von Argon in zweiter Ordnung). Der Photonenfluss beträgt dabei 10^{11} Photonen \cdot s⁻¹ bei 10 eV.^[99,102] Die maximale Größe der Interaktionsregion des Lichts mit dem Molekularstrahl beträgt bei vollständig geöffneten Blenden 2×4 mm².^[21]

Das VUV Licht trifft in der Experimentierkammer auf die zu untersuchenden Moleküle, die in einer Vorkammer mit Molekularstrahl- und Pyrolysetechnik erzeugt werden (siehe Kap. 2.4.2). In der Vorkammer erzeugen neben einer Turbomolekularpumpe auch eine Kryopumpe das nötige Vakuum.^{3.11} Die verwendete Pumpe von *Leybold*, Modell *COOLVAC 5000 CL* hat dabei eine Kapazität von 3000 bar \cdot l Argon und eine Pumpgeschwindigkeit für Argon von 4000 l/s. Der sichtbare Vorteil ist die hohe Pumpgeschwindigkeit, die bei einem kontinuierlichen Molekularstrahl benötigt wird.

Die verwendete Molekularstrahlquelle besteht aus einem Adapter (DN-240 ISO-K auf DN-160 ISO-K) und einem Standardblindflansch. Die Quelle kann über vier Schrauben am Adapter in x- und y-Richtung verschoben werden, um den Molekularstrahl optimal auszurichten. Im Blindflansch befindet sich die Gaszuleitung sowie Bohrungen mit Buchsen zum Anschluss von Heizung, Pyrolyse und Temperaturfühler. An der Gaszuleitung befindet sich auf der Atmosphärenseite das Probengefäß (außer bei nicht-flüssigen Vorläufern). Auf der Vakuumseite befindet sich eine Düse mit einer kleinen Platinblende. Bei Feststoffen ist dieses Pinhole in das Probengefäß eingebaut.

Die so erzeugten Radikale passieren einen Skimmer. Allerdings wurde bei den Messungen in Kap. 7 dieser Skimmer aus dem Molekularstrahl herausbewegt, um die Signalintensität drastisch zu erhöhen. Der Molekularstrahl trat dann durch eine Öffnung mit 15 mm Durchmesser direkt in die Experimentierkammer ein.^[102]

In der Experimentierkammer wird der Molekularstrahl senkrecht dazu mit VUV Licht gekreuzt. Wenn sich dabei Ionen und Photoelektronen bilden, werden diese über elektrische Felder zu den Detektoren beschleunigt. Das gesamte Spektrometer nutzt dabei die *iPEPICO* Technik (*imaging Photoelectron Photoion Coincidence*).^[102] Dabei werden die Elektronen in einem *VMI* Spektrometer zweidimensional abgebildet, die Ionen dagegen in einem *Wiley-McLaren* TOF-Massenspektrometer in Koinzidenz detektiert (siehe Kap. 2.3.2).^[24,54] Die verwendeten Felder in der Ionisationsregion betragen bei den Messungen soweit nicht anders angegeben 120 V/cm. Die Elektronen werden senkrecht nach oben beschleunigt und durchfliegen eine 265 mm lange Röhre. An deren Ende treffen sie mittig den Detektor, welcher aus zwei MCPs mit Delayline-Anode besteht (*Roentdek DLD40* mit 40 mm Durchmesser).

Die Ionen passieren die 550 mm lange feldfreie Flugröhre und werden auf einem *Jordan C-726* Detektor (MCPs mit 40 mm Durchmesser) registriert. Die Daten beider Detektoren werden ohne Trigger kontinuierlich über einen Zeit-Digital-Konverter mit einer Software aufgezeichnet. Erst bei der Prozessierung der Daten erfolgt die Koinzidenz-Zuordnung durch das Programm.^[21]

^{3.11}Diese kondensiert Gase an einer gekühlten Oberfläche (20 K).

3.4.2. DESIRS Paris SOLEIL

Der Speicherring SOLEIL in St. Aubin bei Paris ist ähnlich aufgebaut wie die VUV Strahllinie der SLS. Deshalb wird der Aufbau nicht im Detail beschrieben. Es sei auf die Literatur verwiesen.^[125–128]

Der Speicherring weist einen Umfang von 354 m auf. Die gespeicherte Energie im Ring beträgt 2.75 GeV und damit mehr als an der SLS.^[121] Synchrotronlicht wird an der *DESIRS* Strahllinie über einen Undulator (*OPHELIE2*) erzeugt (siehe Abb. 3.16).^[127] Dieser bietet einen höheren Photonenfluss als ein Ablenkmagnet, jedoch ist der Photonenfluss stark von der Photonenenergie abhängig. Daher muss ein gemessenes Spektrum auf den Photonenfluss mit einer Photodiode normiert werden (*IRD AXUV-100*). Diese sitzt dabei im Strahlengang an der Experimentierkammer, nachdem das Licht das Spektrometer durchtreten hat. Licht höher Harmonischer wird ebenfalls durch einen Gasfilter herausgefiltert.^[124] Dieser besteht aus einer einzelnen Kammer, die mit 25 mbar Argon betrieben wird. Im Unterschied zur SLS ist der Gasfilter im Strahlengang vor dem Monochromator eingebaut. Der Photonenfluss beträgt bei der *DESIRS* Strahllinie $10^{12} \text{ Photonen} \cdot \text{s}^{-1}$ in einem Bereich von 8 bis 12 eV. Das Synchrotronlicht im Energiebereich von 5 - 40 eV wird über einen Monochromator mit 90° Einfallswinkel (*normal incidence*) selektiert, der eine fokale Länge von 6.65 m aufweist.^[125] Der Monochromator besitzt vier verschiedene Gitter, wobei zur Messung von Propargylen (Kap. 5) nur das Gitter mit 200 Linien/mm mit dem größtmöglichen Photonenfluss verwendet wurde. Die Blenden waren dabei auf $100 \mu\text{m}$ geöffnet um einen hohen Photonenfluss bei 9 eV und einer Auflösung von $\frac{E}{\Delta E} = 1800$ zu erreichen.^{3.12}

Das Licht tritt in die Vakuumkammer *SAPHIRS* ein, in der sich das TPEPICO Spektrometer *DELICIOUS II* befindet.^[98] Dieses besteht ebenfalls aus einem VMI Elektronendetektor sowie einem *Wiley-McLaren* TOF-Massenspektrometer.^[101,126] Das Abzugsfeld betrug in der Ionisationsregion 95 V/cm . Eine Besonderheit bietet *DELICIOUS II* dahingehend, dass Ionen ebenfalls zweidimensional detektiert werden können. Dadurch ist man in der Lage, Ionen nach ihrer internen Energie zu selektieren und damit heiße von Schwellenionen zu selektieren. Dies ist bislang allerdings nicht simultan zu Elektronen-VMI möglich. In Zukunft sollen aber sowohl Elektronen als auch Ionen zweidimensional in Koinzidenz selektiert werden (*angle resolved (AR-)PEPICO*).^[98] Dennoch kann man Ionen-Imaging bei der Untersuchung von DPI Prozessen nutzen. Ebenso kann man den Molekularstrahl optimal auf dessen kalten Teil ausrichten. Dazu müssen lediglich die Abzugsfelder umgepolt werden, um die Ionen im VMI-Detektor aufzuzeichnen.

^{3.12}Die maximale Auflösung der Strahllinie beträgt bis zu 10^6 .

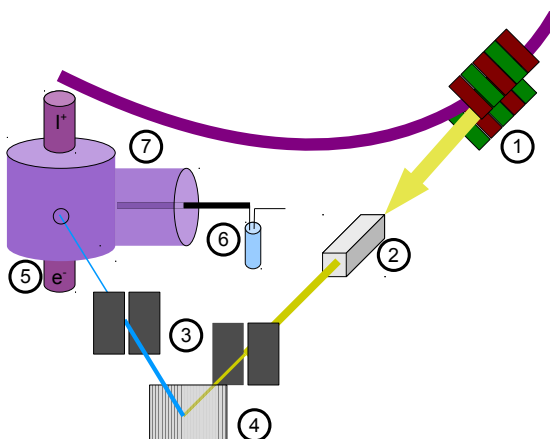


Abbildung 3.16.: Schema der *DESIRS* Strahllinie *SOLEIL* bei Paris: Der Undulator (1) erzeugt das Synchrotronlicht. Auf dem weiteren Weg durchtritt es einen Gasfilter (2) und eine Eingangs- und Ausgangsblende (3). Dazwischen wird die Wellenlänge am Monochromator (4) selektiert. In der Experimentierkammer mit dem *DELICIOUSII* Spektrometer (5) erfolgt die Spektroskopie an den Molekülen, die in der Vorkammer (7) über Probengefäß, Molekularstrahl und Pyrolyse (6) erzeugt werden.

3.5. Rechnungen und Fit-Modelle

3.5.1. Quantenchemische Rechnungen

Um die mit Synchrotronlicht gemessenen Spektren besser interpretieren zu können, wurden zur Unterstützung quantenchemische Rechnungen mit den Programmpaketen Gaussian03^[129] sowie Gaussian09^[130] durchgeführt. Die Moleküle wurden in der Struktur auf ihr Energieminimum hin optimiert. Dazu wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT) angewandt.^[131] Das B3LYP-Funktional^[132] wurde mit dem 6-311++G** Basissatz verwendet.^[133] Dieses Funktional bietet bei einer Skalierung von N^3 (N =Anzahl Atome) Ergebnisse vergleichbar zum MP2-Niveau (einer *ab initio* Methode).^[134] Jedoch sind DFT-Rechnungen allgemein schneller als Hartree-Fock Rechnungen bei Systemen mit mehr als zehn Nicht-Wasserstoffatomen. Weiterhin wurden enge Konvergenzkriterien gesetzt und ein numerisches Integrationsgitter sowie der *GDIIS*-Algorithmus (*geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace*) verwendet,^[135] um das Struktur-Minimum zu bestimmen. Anhand fehlender negativer Frequenzen konnten Sattelpunkte ausgeschlossen werden. Die dazu durchgeführte Frequenzrechnung konnte genutzt werden, um Schwingungsbanden im Spektrum zuzuordnen.

Um die IE_{ad} zu berechnen, wurde der Energieunterschied zwischen Kation und Radikal bzw. Carben bestimmt, wobei jeweils die Summe aus Nullpunktsenergie und elektronischer Energie herangezogen wurde. Um die IE_{vert} zu bestimmen, wurde die Struktur des Radikals/Carbens als Struktur des Kations übernommen und eine Frequenzrechnung durchgeführt.

Die Herausforderung bei Rechnungen an *open-shell* Systemen ist die Spinkontamination. Dies ist bei Triplett-Zuständen (Carbene oder Kationen) und Dublett-Zuständen besonders wichtig, weshalb man auf den Spinerwartungswert $\langle S^2 \rangle$ achten muss. Für organische Moleküle mit Dublett-Zustand ist - als Faustformel - beispielsweise ein Wert von $0.75 \pm 10\%$ als gut anzusehen.^[134]

Neben DFT wurde auch *time-dependent DFT* (TD-DFT) angewendet, um mögliche angeregte Zustände im kationischen Zustand zu erkennen. Hierfür wurde das B3P86-Funktional bei gleichem Basissatz wie bei den zeitunabhängigen DFT-Rechnungen verwendet.^[136,137]

3.5.2. Breakdownfit

Bei der DPI kommt es zur Ionisierung und Dissoziation eines Moleküls (siehe Kap. 2.1.3). Um die Auftrittsenergie AE_{0K} zu bestimmen, bedient man sich einem sogenannten Breakdownfit.^[37] Den Kreuzungspunkt beider Kurven als Maß heranzuziehen ist nicht sinnvoll, da sich dieser bei größeren thermischen Energien zu kleineren Photonenenergien verschiebt. Die thermische Energie ist dabei zur Zustandsdichte proportional. Die Zustandsdichte stellt die Ableitung der Anzahl der Zustände nach der Energie dar. Die Anzahl der Zustände kann durch Zählen der Schwingungszustände in Abhängigkeit von der Energie erhalten werden. Rotationszustände werden über eine Faltung über die Schwingungszustände einbezogen.^[138] Die Schwingungsfrequenzen sowie die Rotationskonstanten können über die DFT-Rechnungen erhalten werden. Mit diesen Daten wird das Programm *rovib_den* ausgeführt.^[139,140]

Der eigentliche Fit des BD-Diagramms erfolgt mit einem LabView Programm von *Patrick Hemberger*.^[37] Dieses passt die Temperatur des untersuchten Moleküls in einem *least-square* Fit an die Messdaten an.^[141,142] Neben den Messdaten wird als Input lediglich die Ausgabe der Zustandsdichte des *rovib_den* Programms benötigt.

3.5.3. Franck-Condon Fit

Wie in Kap. 2.1.2 gezeigt, ist die Intensität eines elektronischen Übergangs abhängig vom Überlapp der Schwingungswellenfunktionen der beteiligten Zustände. Dieses FC-Überlappintegral wiederum ist abhängig von der relativen Verschiebung der beiden Potentialkurven zueinander.^[38,143]

Außerdem sind die Normalkoordinaten des angeregten Zustandes (Kation) und des Grundzustandes über die lineare orthogonale Transformation von *Duschinsky* verbunden.^[143] Durch den rekursiven Zusammenhang, der von *Doktorov et al.* hergestellt wurde, ist es über eine harmonische Näherung möglich, Geometrien des neutralen oder kationischen Zustandes an die relativen Linienintensitäten aus dem Experiment anzupassen.^[144,145] Dazu werden die FC-Faktoren für die Übergänge von Radikal/Carben in den kationischen Zustand berechnet. Die Struktur des Kations oder des Grundzustandes kann dabei an experimentelle Daten angepasst werden. Diese Vorgehensweise wird als FC-Fit bezeichnet, wodurch man Information über die genaue Struktur des Kations oder Grundzustands aus dem Experiment gewinnen kann.

Eine andere Variante ist die FC-Simulation, in der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene Strukturen zur Berechnung der Intensitäten einzelner Schwingungsübergänge herangezogen werden. Beide Möglichkeiten wurden in dieser Arbeit in dem Programm *FCfit* genutzt.^[38]

Für einen FC-Fit benötigt man folglich die Struktur des neutralen und kationischen Zustandes aus quantenchemischen Rechnungen sowie die Schwingungsfrequenzen aus Rechnung

oder Experiment.^{3.13} Außerdem wird in der Eingabe die Intensität der Übergänge vorgegeben. Es können ebenso Kombinationsbanden oder Obertöne berücksichtigt werden. Die Ausgabe des Programms ergibt lediglich Linienspektren. Diese werden mit Gaussfunktionen gefaltet, um das simulierte an das experimentelle Spektrum anzupassen. Dies geschieht mit dem LabView-Programm *FCTool*.^[37]

3.5.4. Simulation Ionentrajektorien

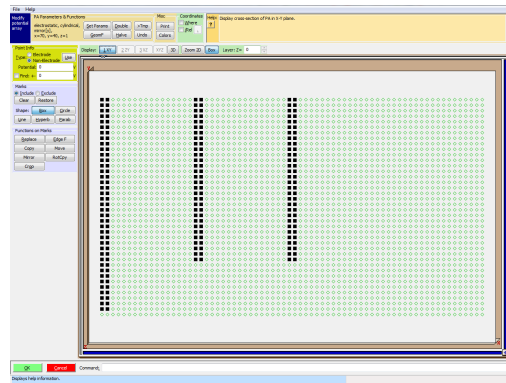
Um eine neue Ionenoptik zu designen und die passenden Dimensionen oder die optimalen Spannungsverhältnisse nicht durch Iteration mühevoll herauszufinden, bietet sich an, vorab eine Simulation durchzuführen. Ein dafür passendes Programm stellt *SimIon* in der Version 8.0.4 von *Scientific Instrument Services, Inc.* dar.^[146]

Mit diesem Programm ist man in der Lage, elektrostatische Linsen zu entwerfen, zu testen und zu optimieren. Dabei können auch magnetische Linsen simuliert und eigene Skripte in der Programmiersprache *Lua* eingebunden werden.

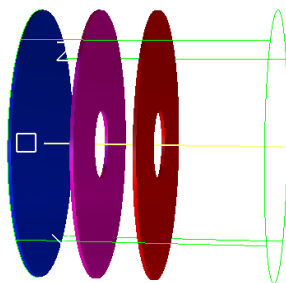
Um eine Ionenoptik konkret zu simulieren, wird diese in einem ersten Schritt im Programm nachgebaut, wobei auch Zeichnungen aus CAD-Programmen importiert werden können (Abb. 3.17 a/b). Im Anschluss erfolgt die Berechnung des Potentials der Optik (im Programm *refine* genannt). Ist dies erfolgt, kann die Ionenoptik in die sog. Werkbank geladen werden (Abb. 3.17 c). Darin erfolgt dann die Simulation mit konkreten Teilchen. Die Anzahl und Eigenschaften der Teilchen sowie der Ort ihres Auftretens können festgelegt werden. Dabei kann auch eingestellt werden, ob Kräfte zwischen den Teilchen (Coulomb-Abstoßung) berücksichtigt werden sollen. Jedoch ist *SimIon* nur dazu in der Lage, diese Wechselwirkungen anzunähern, jedoch nicht exakt zu berechnen.

Die Apparatur sowie die Ionenoptik wurden maßstabsgetreu im Programm gezeichnet (X_{\max} 589 mm, $Y_{\max} \pm 44$ mm, $Z_{\min} \pm 44$ mm). Wasserstoff-Ionen wurden so definiert, dass sie eine kinetische Energie von 1.3 eV aufweisen und sich dabei kugelförmig ausbreiten. In Abb. 3.18 ist ein Schnitt durch die 3D-Isofläche zu sehen. Die Ionenwolke wurde im Zeitabstand von 50 ns aufgezeichnet. Man sieht, dass die kugelförmige Ionenwolke zuerst gestreckt wird. Ionen mit einem Geschwindigkeitsvektor entgegen der Flugrichtung verweilen länger im elektrischen Feld und „überholen“ nach ca. 150 ns die Ionenwolke. In Folge wird die Wolke gestaucht („*pancaking*“). Durch Variieren der Ionenspannungen wurde durch die Simulation ein Verhältnis $r = 1.47$ Repeller/Extractor für VMI-Bedingungen gefunden. Unter der Voraussetzung, dass die äußeren Bedingungen exakt nachgebildet sind, stimmt die Simulation sehr gut mit der Praxis überein (siehe Kap. 3.2.2).

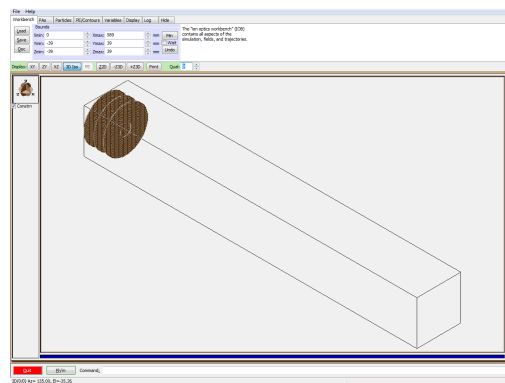
^{3.13} Als Eingabe für das Programm *FCfit* benutzt man das Output-File von *Gaussian09*. Aus diesem muss lediglich die Hess'sche Matrix sowie die optimierte Geometrie extrahiert werden.



(a) Erstellen der Ionenoptik, 2D-Ansicht: Ausnutzen der Zylindersymmetrie



(b) Erstellte Ionenoptik in der 3D-Ansicht (Blau: Repeller, Pink: Extractor, Rot: Ground)



(c) Werkbank-Ansicht, die Begrenzung und die Ionenoptik sind erkennbar.

Abbildung 3.17.: Programmoberfläche von *SimIon 8.0.4*. Bei der Erstellung muss kein Detektor definiert werden, da ein Berühren der Apparatur-Begrenzung als Ereignis gewertet wird.

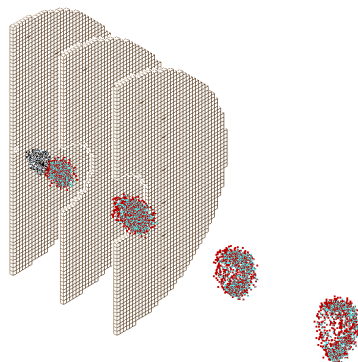


Abbildung 3.18.: Simulation der Ionentrajektorie mit *SimIon*. Wasserstoffionen mit 1.3 eV kinetischer Energie werden durch eine Repeller-Spannung von +2500 V beschleunigt. Die Ionenwolke wird im Flug gestaucht (*pancaking*). Die Simulation ergibt ein Spannungsverhältnis von 1.47 Repeller/Extractor für VMI-Bedingungen.

4. Velocity-Map Imaging

4.1. Motivation

Seitdem die VMI-Technik entwickelt wurde, ist sie bei einer Vielzahl unterschiedlicher Experimente eingesetzt worden. Allerdings wurden damit bislang kaum Radikale oder Carbene auf ihre Photodissoziation untersucht. In der Literatur gibt es nur wenige Beispiele, die den H-Verlust betrachten. Dabei ist dieser Prozess neben dem C-C Bindungsbruch (z.B. im *tert*-Butyl-Radikal)^[85] der wichtigste unimolekulare Dissoziationsprozess bei Radikalen, da dabei ein geschlossenschaliges Molekül entsteht. Die thermodynamische Triebkraft ermöglicht diesen Kanal oftmals bei Photodissoziationsreaktionen von Alkylradikalen.

In der Literatur finden sich Arbeiten zu den Radikalen Chlormethyl CH₂Cl (C-Cl Dissoziation),^[147] Methoxy CH₂OH/D,^[148] Hydroxyl OH/OD,^[149] Sulfanyl SH,^[150] Methoxysulfinyl CH₃OSO (C-O Dissoziation),^[151] Ketenyl HCCO (C-C Dissoziation)^[152], Formyl HCO^[153] und Vinyl C₂H₃-Radikal.^[154] Diese Beispiele zeigen, dass VMI auch genutzt werden kann, C-O oder C-Cl Bindungsbrüche zu untersuchen, da prinzipiell jedes Fragment detektiert werden kann.

In der Arbeitsgruppe wurden Radikale bislang mittels der Doppler-Spektroskopie auf den Wasserstoff-Verlust untersucht. In dieser Arbeit wurde die VMI-Methode eingesetzt, um die ablaufenden Prozesse genauer zu betrachten.

4.2. Kalibrierung Pyrrol

Um beim VMI-Experiment einen Zusammenhang zwischen Auftrittort und Geschwindigkeit des Fragments und letztlich seiner Translationsenergie herzustellen, benötigt man im Vorfeld eine Kalibrierung des Detektors. Dadurch wird festgelegt, welche Geschwindigkeit (senkrecht zur Molekularstrahlachse Z) einem bestimmten Abstand des Leuchtpunktes von der Detektormitte entspricht. Je größer dieser Abstand ist, desto höher ist die Geschwindigkeit v und somit über den Zusammenhang $E_{trans} = \frac{1}{2}mv^2$ die Translationsenergie eines bestimmten Teilchens.

Eine geeignete Substanz zur Kalibrierung sollte möglichst im gleichen Wellenlängenbereich absorbieren und dabei ein Fragment wie das später zu untersuchende Molekül erzeugen (beispielsweise H-Atome). Außerdem muss die Substanz eine direkte und schnelle Dissoziation aufweisen, da nur so ein scharfer Peak in der Geschwindigkeitsverteilung eine genaue Kalibrierung ermöglicht. Zu beachten ist der Umstand, dass die Kalibrierung nur bei gleichbleibender Spannung der Ionenoptik gültig ist. Zwar ist über eine Variation der Spannung ein Vergrößern oder Verkleinern der Abbildung möglich, jedoch wird dann eine erneute Kalibrierung benötigt.

In dieser Arbeit wurde als Kalibriersubstanz das heteroaromatische Pyrrol (C_4H_5N) verwendet. Die Photochemie von Pyrrol wird von zwei Absorptionsbanden bestimmt. Zwischen 165 und 210 nm kommt es zu einer optisch erlaubten Anregung in den 1B_2 Zustand mit $\pi\pi^*$ Charakter. Ein weiterer, hier genutzter Übergang um 240 nm geht in den optisch dunklen, symmetrieverbotenen 1A_2 Zustand mit $^1\pi\sigma^*$ Charakter.^[72] Jedoch erlangt der 1A_2 Zustand durch vibronische Kopplung mit dem energetisch höher liegenden 1B_2 Zustand ausreichende Oszillatorstärke.^[155]

Das Modell von *Jouvet* und *Domcke* ist ein akzeptiertes Modell, um die Photodissoziation von Heteroaromaten erklären zu können.^[156] Darin wird durch theoretische und experimentelle Arbeiten belegt, dass der $^1\pi\sigma^*$ -Zustand durch eine konische Durchschneidung mit dem $^1\pi\pi^*$ -Zustand erreicht werden kann. Dieser Vorgang sorgt für eine schnelle Entvölkerung des optisch aktiven $^1\pi\pi^*$ -Zustands. Der optisch inaktive $^1\pi\sigma^*$ -Zustand durchschneidet aber auch die Grundzustandspotentialfläche bei großem N-H Bindungsabstand und planarer Geometrie, wodurch eine Rückkehr in den S_0 Grundzustand ermöglicht wird. Allerdings kann es bei diesem Reaktionsweg zur Dissoziation des Hetero-H-Atoms kommen, da das σ^* -Orbital an der beteiligten Bindung lokalisiert ist. Durch Energieumverteilung des hochangeregten Pyrrols im Grundzustand kann es zum Bindungsbruch kommen. Der Anteil dieses Kanals nimmt bei steigender Anregungsenergie zu. Die Translationsenergie des entstehenden H-Atoms ist dabei gering. Kommt es dagegen zum H-Verlust im optisch inaktiven $^1\pi\sigma^*$ -Zustand, weisen die H-Atome eine vergleichsweise hohe Translationsenergie auf. Durch die vibronische Kopplung geht aber auch ein Teil der Überschussenergie in Schwingungsenergie des Pyrrolyl-Fragments.^[155]

Temps et al. untersuchten die Photodissoziation von Pyrrol, dessen Bindungsenergie für die N-H Bindung 388 kJ/mol beträgt.^[157] Die Translationsenergieverteilung des H-Atoms wurde mittels VMI aufgezeichnet. Dabei wurde, übereinstimmend zum Modell, ein Dissoziationskanal nach Anregung bei 243.1 nm (492 kJ/mol) beobachtet, der H-Atome mit hohen Translationsenergien (72% der Überschussenergie von 104 kJ/mol) erzeugt. Der Anteil dieses schnellen Kanals betrug 76% und weist außerdem eine anisotrope Winkelverteilung auf. Der zweite Kanal ergab H-Atome mit einer sehr breiten Energieverteilung, die ihr Maximum bei 51 kJ/mol aufwies.^[157]

Eine Arbeit von *Ashfold et al.*, welche Pyrrol mittels Rydberg-Tagging untersuchte, konnte die Ergebnisse bestätigen. Daneben konnte beobachtet werden, dass der Kanal, der schnelle H-Atome ergibt, bei größeren Anregungsenergien unbedeutender wird. Stattdessen dominiert die Dissoziation im Grundzustand, welche H-Atome mit geringer Translationsenergie erzeugt.^[158] Ein weiteres VMI-Experiment wurde von *Kitsopoulos et al.* durchgeführt.^[72] Darin konnten zum einen die Ergebnisse aus Rydberg-Tagging und VMI bestätigt werden, zum anderen wurde die Dissoziation im Pyrrol-Xenon Cluster untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Photodissoziation gänzlich unterdrückt wird.

Die Lebensdauern der beteiligten Zustände wurden durch zeitaufgelöste Spektroskopie bestimmt, nachdem Pyrrol bei 250 nm angeregt wurde.^[159] Eine Zeitkonstante von 0.1 ps konnte für die direkte Dissoziation im $^1\pi\sigma^*$ Zustand bestimmt werden. Eine zweite Zeitkonstante

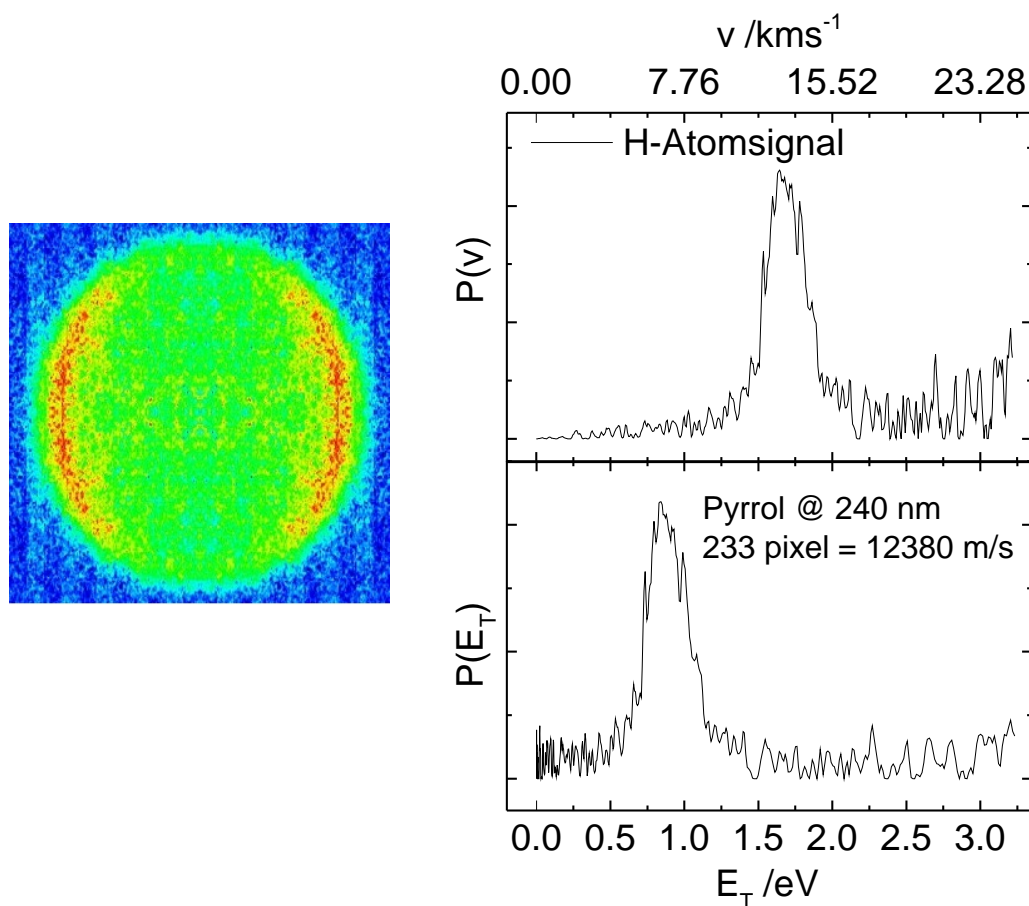


Abbildung 4.1.: Rohbild (links) und Kalibrierung des VMI-Spektrometers mittels Pyrrol bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm. Ein Abstand von 233 Pixeln vom Mittelpunkt in der Geschwindigkeitsverteilung (rechts oben) entspricht 12380 m/s.^[157] Für Wasserstoff-Fragmente entspricht dies einer kinetischen Energie von 800 meV in der Energieverteilung (rechts unten).

von 1.1 ps wurde mit einem indirekten Dissoziationsmechanismus durch Umverteilung von Schwingungsenergie nach einer internen Konversion erklärt, was dem Kanal entspricht, der H-Atome mit geringer Translationsenergie erzeugt.

In Abb. 4.1 ist eine Geschwindigkeits- sowie eine darauf kalibrierte Energieverteilung abgebildet, die mit dem VMI-Experiment aufgezeichnet wurde.^{4.1} Darin sind H-Atome mit einer schmalen Energieverteilung zu erkennen. Auf Grundlage der Daten in der Arbeit von *Temps et al.*^[157] ergibt sich eine Kalibrierung für H-Atome, die im Abstand von 233 Pixeln von der Detektormitte auftreten. Die Geschwindigkeit beträgt für eine Anregung bei 240 nm 12380 m/s. Für Wasserstoffatome entspricht dies einer kinetischen Energie von 801 meV, was 70 % der maximal verfügbaren Überschussenergie ($E_T^{max} = 110 \text{ kJ/mol} = 1.14 \text{ eV}$) bedeutet.^[157] Diese Kalibrierung kann im Programm *Imaging v1.0a - jensedit* eingegeben werden (ref. Pixel „233“, ref. Speed „12380“, mass „1.00“), wobei das Programm für eine korrekte Umrechnung von Geschwindigkeits- auf Energieverteilungen eine Jacobian-Korrektur beinhaltet (siehe

^{4.1}Experimentelle Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.70 kV, Druck Exp.-Kammer 1.3E-6 mbar, Molekularstrahlde- lay 2.55 ms, Laserabstand 20 ns, *gating*-Breite 130 ns, Anregelaserleistung P(240 nm)=3.0 mW, Ionisationslaser Leistung P(364.8 nm)=112 mW, Trägergas 1.6 bar (absolut) Helium, 30000 Laserschüsse Mittlung

Kap. 3.2.4).^[69] Allerdings gilt der Kalibrierfaktor von 53.13 m/s pro Pixel nur für eine Repeller-Spannung von 5000 V sowie einer Extractor-Spannung von 3416 V. Für die halben Spannungen ergibt sich ein Kalibrierfaktor von 36.59 m/s pro Pixel (vgl. Tab. 4.1).

Tabelle 4.1.: Übersicht über Kalibrier-Parameter für VMI

Repeller [V]	Extractor [V]	Ref-Pixel	v [m/s]	Faktor [$\text{m/s} \times \text{Pixel}^{-1}$]
5000 (240 nm)	3416	233	12380	53.13
2500 (245 nm)	1708	319	11672	36.59

Neben der Kalibrierung des VMI-Spektrometers auf Pyrrol wurde die Substanz im Hinblick auf die Anisotropie der Photodissoziation untersucht. Der bestimmte β -Parameter betrug bei einer Anregungswellenlänge von 240 nm $\beta_{fast} = -0.52$ für den schnellen Dissoziationskanal.^{4.2} Für den langsamen, isotropen Kanal beträgt der Wert $\beta_{slow} = -0.03$ (siehe Abb. 4.2). In der Arbeit von *Temps et al.*, welche Pyrrol bei 243.1 nm ebenfalls mit VMI untersuchten, ergaben sich Werte von $\beta_{fast} = -0.37 \pm 0.05$ sowie $\beta_{slow} \approx 0$ bei einer Anregungswellenlänge von 243.1 nm.^[157] In der Arbeit von *Kitsopoulos et al.* ergaben sich bei einer Anregung bei 240 nm von $\beta_{fast} = -0.65$ sowie $\beta_{slow} = -0.034$.^[72] Dies deutet darauf hin, dass der schnelle Dissoziationskanal einem Übergang nahezu senkrecht zur N-H Bindung zu Grunde liegt.

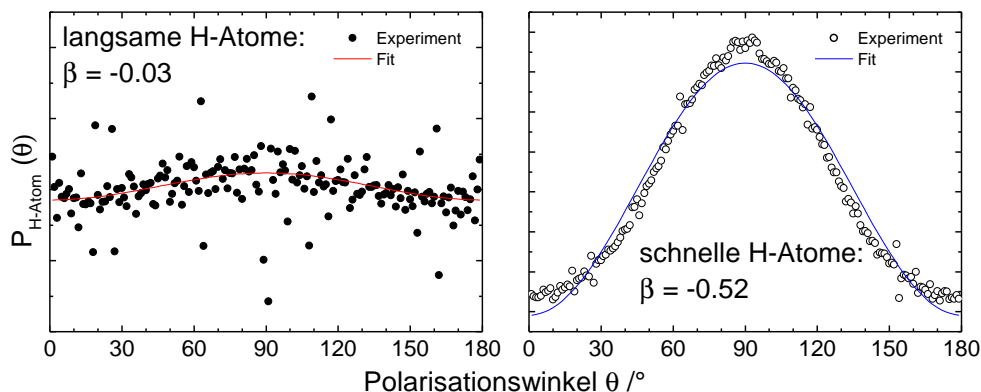


Abbildung 4.2.: Anisotropie der Photodissoziation von Pyrrol. Nach Anregung bei 240 nm ergeben sich für H-Atome aus dem langsamen Dissoziationskanal ein β -Parameter von -0.03 (links in rot), für den schnellen (rechts in blau) ein Wert von -0.52.

^{4.2}Exp. Parameter: Repeller 3.68 kV, MCP 1.7/1.35 kV, Druck Exp.-Kammer 1.0E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, Laserverzögerung 20 ns, *gating*-Breite 120 ns, P(240 nm)=5 mW, P(364.8 nm)=114 mW, 1.6 bar (absolut) Helium, 15000 Laserschüsse Mittlung

4.3. Cycloheptatrien

4.3.1. Motivation und Kenntnisstand

Cycloheptatrien (CHT) ist eines von mehreren C_7H_8 Isomeren, die eine wichtige Rolle in der Verbrennungsforschung spielen.^[9,160–162] Die Photodissoziationsdynamik des Moleküls weist dabei die Besonderheit auf, dass nicht das CHT selbst nach einer Anregung dissoziiert. Stattdessen kommt es zu einer Isomerisierung auf der C_7H_8 Potentialfläche zum Toluol, welches daraufhin zum Benzyl-Radikal und einem Wasserstoffatom dissoziiert.^[163] Das Benzyl-Radikal ist dabei als wichtiges Radikal in Verbrennungsprozessen bekannt. Benzyl-Radikale werden als wichtige Vorstufen zu PAK in Betracht gezogen.^[4]

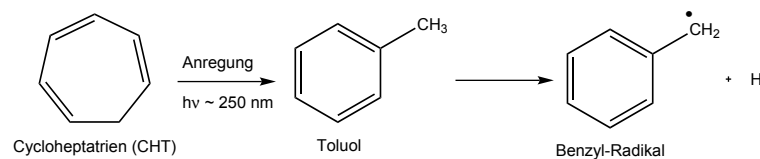


Abbildung 4.3.: Schema der Photodissoziation von Cycloheptatrien. Nach der Anregung isomerisiert CHT zu Toluol, welches dann zum Benzyl-Radikal und ein Wasserstoffatom dissoziiert.

Nach einer Anregung im Bereich um 250 nm kommt es zum $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang. Nach einer internen Konversion erfolgt ein Übergang in einen hoch schwingungsangeregten S_0^* Zustand. Die Barriere zur Isomerisierung zum Toluol kann somit überwunden werden (vgl. Abb. 4.3).^[164] Durch die um 134.0 kJ/mol niedrigere Standardbildungsenthalpie von Toluol wird die Dissoziationsenthalpie des CHT auf 234.5 kJ/mol herabgesenkt.^[165,166] Somit ergibt sich bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm (478.5 kJ/mol) eine maximale Überschussenergie von 244 kJ/mol, wobei davon Anteile von $\langle f_T \rangle = 0.11$ bis 0.12 in die Translation des Wasserstoff-Fragments gehen.^[165] In der Arbeit von *Tsukiyama et al.*, in der das Signal durch laserinduzierte Fluoreszenz detektiert wurde, ist im Übrigen nicht mit einem kalten Überschallmolekularstrahl gearbeitet worden. Stattdessen wurde eine effusive Gaszelle eingesetzt, welche warme CHT-Moleküle in die Gasphase bringt (ca. 293 K). Somit sind Rotationszustände angeregt, was die Ergebnisse beeinflussen kann.

Die Geschwindigkeit der Isomerisierung von CHT zu Toluol und letztlich zum Benzyl-Radikal wurde in mehreren Arbeiten untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Isomerisierung zu Toluol den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.^[166] Bei einer Anregungswellenlänge von 248 nm ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von $1.8 \times 10^8 s^{-1}$ für Umwandlung zu Toluol,^[138] die ebenfalls durch laserinduzierte Fluoreszenz bestimmt wurde. *Tsukiyama et al.* bestimmten bei dieser Wellenlänge eine Geschwindigkeitskonstante von $2.6 \times 10^6 s^{-1}$ für die Dissoziation zum Wasserstoffatom und Benzyl-Radikal.^[165] Bei 250 nm betrug die Geschwindigkeit $5.5 \times 10^6 s^{-1}$,^[167] bei 266 nm dagegen $1.7 \times 10^6 s^{-1}$.^[168] Die Isomerisierung erfolgt damit zwei Größenordnungen schneller als die anschließende Dissoziation.

CHT wurde in der Arbeitsgruppe bereits in einer früheren Arbeiten untersucht.^[168] Ziel in dieser Arbeit war es, Ergebnisse aus dieser Arbeit mit Doppler-Spektren sowie VMI-Experimenten zu vergleichen. Daneben kann mit diesem Experiment die Effizienz der Wasserstoff-

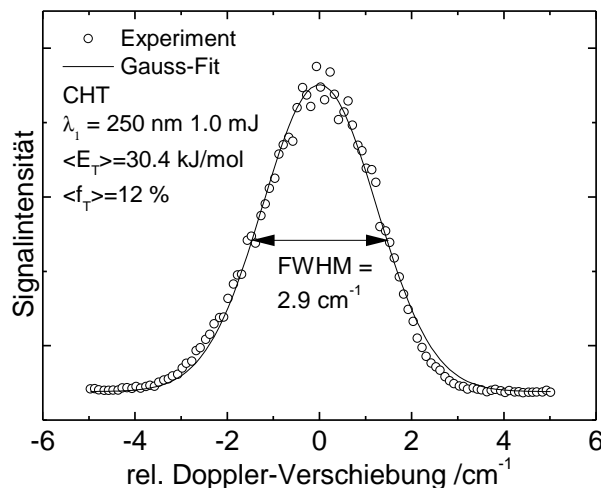


Abbildung 4.4.: Doppler-Profil von Cycloheptatrien (CHT) nach Anregung bei 250 nm. 12 % der verfügbaren Überschussenergie gehen in die Translationsenergie des Wasserstoffatoms.

Detektion sowie der räumliche und zeitliche Überlapp beider Laserstrahlen für nachfolgende Experimente optimiert werden.

4.3.2. Doppler-Profile

Um den Anteil der Überschussenergie zu bestimmen, der in die Translation des Fragments übergeht, bietet sich neben der VMI-Technik die Doppler-Spektroskopie an (vgl. Kap. 2.2.4 auf Seite 24). Eine Anregungswellenlänge von 250 nm initiiert dabei die Photodissoziation. Die entstehenden Wasserstoffatome wurden wie in Kap. 3.3.3 beschrieben nachgewiesen. In Abb. 4.4 ist ein Doppler-Profil der H-Atome abgebildet.^{4.3}

Ein *least square fit* ermöglicht es, über die Halbwertsbreite (FWHM) des gaussförmigen Kurvenverlaufs die Translationstemperatur T_T zu ermitteln, wobei die Lyman- α Feinaufspaltung vernachlässigt wurde.

$$T_T = \frac{c_0^2 \cdot M_H \cdot FWHM^2}{8 \cdot \ln 2 \cdot R \cdot \tilde{\nu}_0^2} \quad (4.1)$$

Dabei ist M_H die molare Protonmasse, R die allgemeine Gaskonstante und $\tilde{\nu}_0$ die Wellenzahl des gemessenen Übergangs.^[88] Über die Translationstemperatur kann letztlich mit der Boltzmannkonstanten k_b der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ bestimmt werden.^[111]

$$\langle E_T \rangle = \frac{3}{2} k_b \cdot T_T \quad (4.2)$$

Dieser beträgt im Experiment für CHT $\langle E_T \rangle = 30.4 \text{ kJ/mol}$, was einem Anteil der Überschussenergie $\langle f_T \rangle$ von 12 % in guter Übereinstimmung zur Literatur entspricht.^[165] Die gaussförmige Verteilung zeigt eine isotrope, statistische Verteilung der Fragmente an. Dies bedeutet,

^{4.3}Exp. Parameter: Repeller 1.7 kV, MCP 1.60 kV, Druck Exp.-Kammer $1.6\text{E-}6$ mbar, Molekularstrahlde- lay 2.25 ms, Laserverzögerung 20 ns, Anregelaserleistung $P(250 \text{ nm})=10$ mW, Ionisationslaser Leistung $P(364.8 \text{ nm})=140$ mW, Trägergas 1.3 bar (absolut) Argon, 150 Laserschüsse Mittlung/Punkt

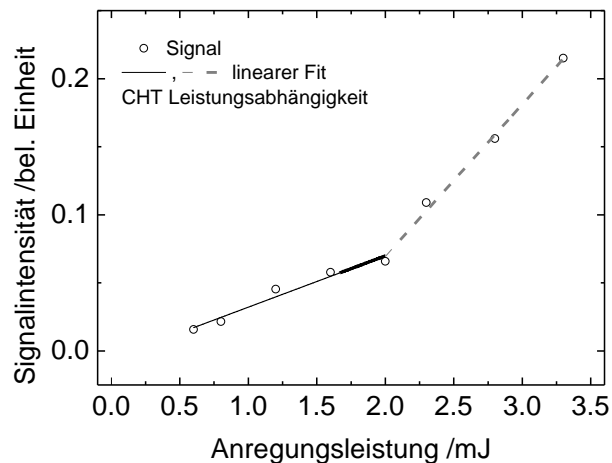


Abbildung 4.5.: Signal-Maxima in Abhängigkeit der Laserintensität für H-Atome aus der Photodissoziation von CHT bei 250 nm. Bis 2 mJ können Zweiphotonenprozesse nahezu ausgeschlossen werden, was an linearen Fits der Punkte (schwarz bzw. graue Striche) erkennbar ist.

dass die Dissoziation mehr als eine Rotationsperiode benötigt, wofür auch der Mechanismus der Isomerisierung zu Toluol spricht.

Um Zwei-Photonenprozesse in der Photodissoziation von CHT auf Grund zu hoher Laserleistung auszuschließen, wurden in Abb. 4.5 die Signal-Maxima aus Doppler-Profilen gegenüber der Laserleistung bei 250 nm Anregungswellenlänge aufgetragen. Zwei lineare Fits zeigen, dass bis zu einer Leistung von 2 mJ pro Laserpuls (schwarze Linie) das Signal langsam ansteigt. Ab 2 mJ dagegen ändert sich die Steigung der Linie (graue gestrichelte Linie), was für einsetzende Zwei-Photonenprozesse spricht. Da das Doppler-Profil mit 1 mJ gemessen wurde, können Zwei-Photonenprozesse ausgeschlossen werden.

4.3.3. Energieverteilung

CHT wurde bislang im Hinblick auf seine Photodissoziationsdynamik lediglich durch Doppler-Spektroskopie untersucht.^[165] Die publizierten Werte stimmen mit dem in dieser Arbeit gemessenen Doppler-Profil überein. Zum Vergleich mit diesen Werten wurde das neu aufgebaute VMI-Experiment mit dieser Substanz getestet. Ein Image von CHT wurde bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm aufgenommen. Das erhaltene Bild der Wasserstoffatome wurde wie in Kap. 3.2.4 beschrieben ausgewertet und ist in Abb. 4.6 dargestellt.^{4.4}

In der Energieverteilung ist ein sehr steiler Anstieg der Signalintensität zu erkennen, welche laut Fit bei einer $E_T = 101$ meV ihr Maximum erreicht (näheres zum Fit in Kap 4.4.4). Der Energieerwartungswert für die Translationsenergieverteilung $\langle E_T \rangle$ der H-Atome aus der Photodissoziation von CHT liegt bei 0.34 eV, was einem Anteil $\langle f_T \rangle = 0.13$ entspricht. Im Rahmen der Messgenauigkeit entspricht dieser Wert dem aus Doppler-Spektren erhaltenen Werte, sowohl in dieser Arbeit (12 %), als auch in der Arbeit von *Tsukiyama et al.* (11 %).^[165] In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Experimente zusammengefasst.

^{4.4}Exp. Parameter: Repeller 2.5 kV, MCP 1.70 kV, Druck Exp.-Kammer 1.6E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.42 ms, Laserverzögerung 200 ns, *gating*-Breite 130 ns, P(250 nm)=10 mW, P(364.8 nm)=90 mW, 1.6 bar (absolut) Argon, 30000 Laserschüsse Mittlung

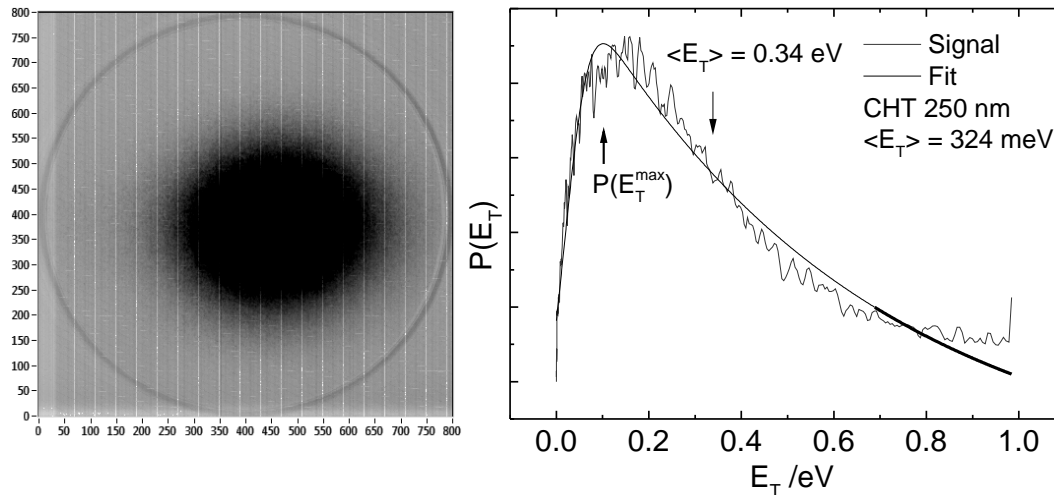


Abbildung 4.6.: Links das Rohbild und rechts die daraus gewonnene Translationsenergieverteilung des Wasserstoff-Fragments aus der Anregung von CHT bei 250 nm. Der Energieerwartungswert $\langle E_T \rangle$ beträgt 0.34 eV, entsprechend 32.8 kJ/mol. Dies entspricht einem Anteil $\langle f_T \rangle = 0.13$, was im Rahmen der Genauigkeit der Messung dem Literaturwert (11 % bei 248 nm) entspricht. ^[165]

Interessanterweise zeigt die Energieverteilung bei hohen Energien einen kleinen Anstieg bzw. geht nicht vollständig auf Null zurück. Letzteres lässt sich durch Hintergrundrauschen erklären, welches sich trotz der Aufnahme und Abzugs einer Hintergrundmessung nicht vermeiden lässt. Daneben lässt sich das Leuchten des Detektorrands nicht vermeiden. Als ein erstes Testmolekül liefert CHT im Vergleich der VMI-Methode mit der in der Arbeitsgruppe etablierten Methode der Doppler-Spektroskopie übereinstimmende Ergebnisse. Dies bestätigt auch die Qualität der VMI-Spektrometerkalibrierung aus dem Pyrrol-Experiment.

Tabelle 4.2.: Übersicht der Ergebnisse bei CHT

250 nm	VMI	Doppler-Spektren	Lit. Doppler (248 nm) ¹⁾
$\langle f_T \rangle$	0.13	0.12	0.11

1) [165]

4.4. Ethyl-Radikal

4.4.1. Motivation und Kenntnisstand

Das Ethyl-Radikal (C_2H_5) spielt eine große Rolle in Prozessen der Erölraffination sowie in Verbrennungsprozessen.^[13,169,170] Es stellt dabei den Prototyp eines primären Alkylradikals dar. Es ist eine wichtige Zwischenstufe bei der Kunststoffproduktion (Polyethen), wobei das Radikal als Zwischenstufe von Ethan zu $C_2H_4 + H$ auftritt.

Das UV-Absorptionsspektrum des Ethyls ist strukturlos und zeigt keine Fluoreszenz.^[171] Es wird im Bereich von 180 bis 300 nm von zwei Übergängen in Rydberg-Zustände dominiert. Die erste Absorptionsbande liegt zwischen 240 und 265 nm, welche einem Übergang vom X^2A' Grundzustand in den A^2A' 3s Rydberg-Zustand zugeordnet wird.^[172] Das Absorptionsmaximum des Übergangs liegt bei 245 nm. Die Lebensdauer des 3s-Zustands wurde durch zeitaufgelöste fs-Photoionisationsstudien zu 20 fs bei 250 nm bestimmt.^[173] Dies unterstützt die beobachteten Absorptionsspektren und deutet auf eine schnelle interne Konversion in den Grundzustand hin, da auch keine anderen elektronischen Zustände in diesem Bereich vorhanden sind und, wie später gezeigt, eine Dissoziation auf einer Nanosekunden Zeitskala stattfindet. Eine zweite Absorptionsbande wurde zwischen 190 und 230 nm beobachtet und einem Übergang vom Grundzustand in den 3p Rydbergzustand zugeordnet.

Der Verlust eines H-Atoms stellt bei vielen Alkylradikalen und beim Ethyl-Radikal den wichtigsten unimolekularen Dissoziationskanal dar. Die Bindungsenergien für den Dissoziationsprozess sind gut untersucht. Die Standardbildungsenthalpie (ΔH_f^0) des Ethyl-Radikals beträgt 120.2 kJ/mol, wodurch sich eine Reaktionsenthalpie für die Reaktion zu Ethen und Wasserstoff von 151.5 kJ/mol ergibt.^[174–176] Es ergibt sich eine Überschussenergie von maximal 316.5 kJ/mol, wenn das Radikal bei 250 nm angeregt wird (= 478.5 kJ/mol). Dabei muss eine Rückbarriere von ca. 10.5 kJ/mol berücksichtigt werden (vgl. Abb. 4.7).^[177] Die Dissoziation zu CH_3 und CH_2 , also ein C-C Bindungsbruch wie beim 1-Propyl-Radikal, ist zwar möglich, aber energetisch ungünstiger.^[84]

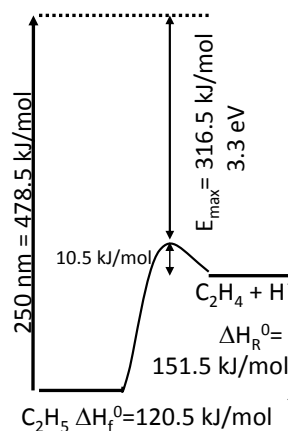


Abbildung 4.7.: Energetik der Dissoziation von Ethyl bei 250 nm. Die maximale Überschussenergie beträgt 3.3 eV.

Die Photodissoziation des Ethyl-Radikals wurde in mehreren Arbeiten untersucht,^[175,178–181] wobei die Translationsenergieverteilung zumeist nach Anregung in den 3s-Zustand experimentell untersucht wurde, unter anderem durch Doppler-Spektroskopie und Photofragment-Translationspektroskopie. In beiden Arbeiten wurde ein statistischer Dissoziationskanal (Kanal Ib und II)^[182] beobachtet, der H-Atome mit einer Translationsenergie im Bereich von 27 % (Doppler-Spektroskopie^[175]) bzw. 35 % der Überschussenergie erzeugt (Photofragment-Translationspektroskopie^[181]). In zweit genannter Arbeit wurde daneben noch ein zweiter Kanal (Kanal Ia) beobachtet. Dieser erzeugt H-Atome, die 78 % der Überschussenergie abführen. Der Anteil an diesem Kanal Ia im Vergleich zu Kanal Ib+II betrug 20 %. Die Anisotropie wurde daneben bestimmt, wobei der β -Parameter für Kanal Ib+II $\beta=0$ und für Kanal Ia $\beta=0.5$ betrug. Dies deutet auf einen langsamen Dissoziationsprozess bei Kanal Ib+II hin.

Neben der Thermochemie wurde die Geschwindigkeit des Wasserstoffatom-Verlustes nach Anregung in den 3s Rydbergzustand betrachtet. Sowohl theoretisch^[177,182–188], als auch experimentell wurden Geschwindigkeitskonstanten für den Prozess von C_2H_5 zu $C_2H_4 + H$ bestimmt.^[175] Die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist dabei unter anderem für Kinetik-Modelle von Verbrennungsprozessen interessant.

Dabei zeigte sich, dass dieser Prozess mit einer Dissoziationsrate im Bereich von $1 \times 10^7 s^{-1}$ für eine statistische Dissoziation ungewöhnlich langsam vonstatten geht.^[175] Diese Ergebnisse, die in einem Wellenlängenbereich von 245 bis 264 nm aufgenommen wurden, stehen dabei im Widerspruch zu den in der Literatur beschriebenen RRKM (*Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus*) Berechnungen. Diese ergaben Raten im Bereich von $1 \times 10^{11} s^{-1}$.^[184,185,189] Für andere Radikale wie das 2-Propyl^[184] oder das *tert*-Butyl Radikal^[85] ergaben sich allerdings ähnlich langsame Raten in Diskrepanz zu RRKM-Rechnungen.

Die langsame Dissoziationsrate deutet, wie schon das Absorptionsspektrum und die fs-Experimente, auf eine schnelle Relaxation über IC in den Grundzustand nach der Anregung hin,^[173] wodurch hoch schwingungsangeregte Ethyl-Radikale im Grundzustand durch diesen statistischen Prozess die Barriere zur Dissoziation überwinden können (Kanal Ib). Der Energieerwartungswert für die H-Atome mit geringer Translationsenergie beträgt nach *ab initio* Berechnungen von *Bach et al.* 74 kJ/mol. In einer diabatischen Dissoziation zum Ethen im Grundzustand können Wasserstoffatome mit großer Translationsenergie entstehen (Kanal Ia). Der Energieerwartungswert beträgt nach den Berechnungen für diesen dominierenden Kanal 182 kJ/mol. 68 % aller berechneten Trajektorien nahmen diesen Dissoziationskanal. Ein dritter Mechanismus ist die adiabatische Dissoziation zu angeregtem Ethen und Wasserstoffatome mit geringer Translationsenergie ($\langle E_T \rangle = 14$ kJ/mol) und wird als Kanal II bezeichnet (vgl. Abb. 4.8).^[182] Dieser Kanal konnte experimentell noch nicht beobachtet werden.

Um die Diskrepanz zwischen Experiment und RRKM-Rechnungen zu klären, zeigten Trajektorien-Berechnungen, dass vermutlich ein dynamisches *Trapping* die kleine Dissoziationsrate im Ethyl-Radikal erklären kann. Dabei fließt der Großteil der vorhandenen Energie nach der Anregung in eine einzelne Schwingungsmode. Dadurch kann die Energie schlecht mit anderen Moden nach IC im Grundzustand koppeln.^[187,188] Eine weitere Hypothese beinhaltet, dass sich

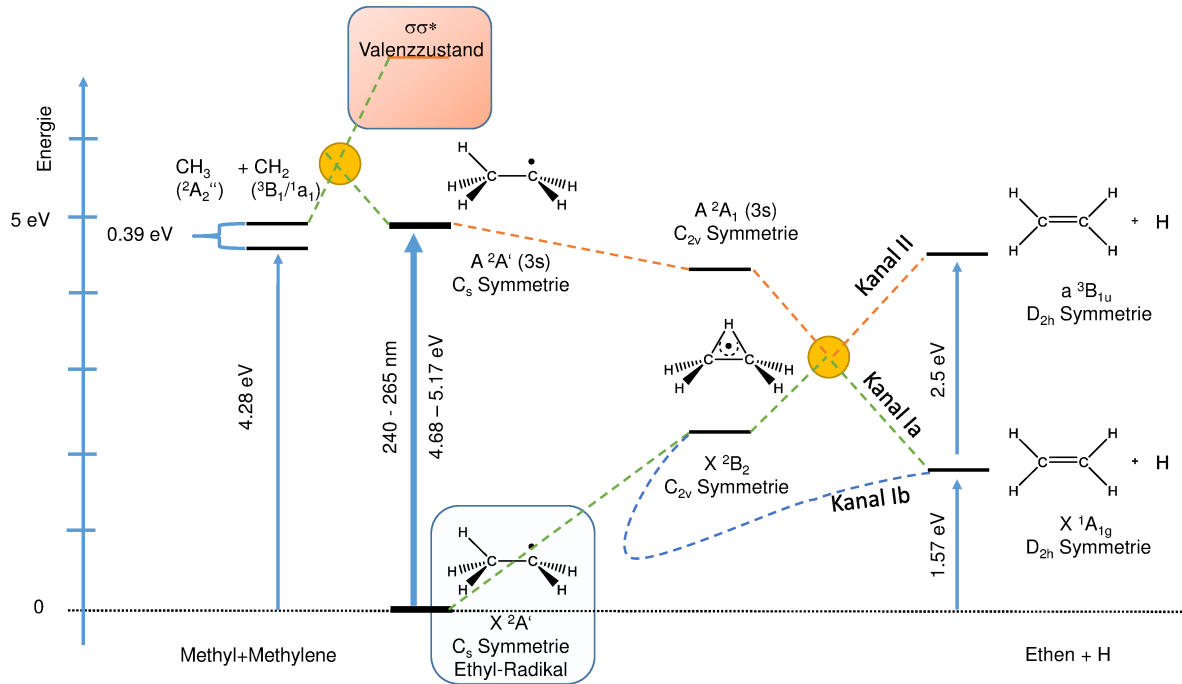


Abbildung 4.8.: Energieschema der Photodissoziation des Ethyl-Radikals. Nach Anregung des Radikals in den 3s Rydbergzustand kann es entweder zur Relaxation in den Grundzustand kommen mit anschließender Dissoziation oder zur Bildung eines verbrückten Radikals mit direkter Dissoziation. Ein energetisch niedrig liegender Valenzzustand könnte die Photodissoziation verkomplizieren. (Abb. in Anlehnung an *Amaral et al.* [181])

nach der Anregung schnell eine nicht-klassische, verbrückte Struktur mit C_{2v} -Symmetrie bildet. Diese dissoziiert anschließend mit der beobachteten langsamen Ratenkonstante zu Ethen im Grundzustand und Wasserstoffatomen mit hoher Translationsenergie (Kanal Ia).^[189] Dieses Modell wurde auch in der experimentellen Arbeit von *Amaral et al.* angeführt.^[181]

Andere theoretische Arbeiten auf niedrigerem Niveau unterstützen dieses Modell.^[190,191] Experimente mit deuterierten Ethyl-Radikalen, die sowohl an der CH_2 -^[175,179] als auch der CH_3 -Gruppe^[179,192] deuteriert waren, zeigen einen Kohlenstoff-spezifischen H-Atom Verlust. Das H-Atom wird dabei bevorzugt von der Methylgruppe abgespalten. Diese Regioselektivität spricht gegen einen verbrückten Übergangszustand, der sich nach der Anregung schnell bilden und so einen Austausch der H-Atome ermöglichen würde^{4.5}.

Verkompliziert wird die Photodissoziation des Radikals durch die Vermutung, dass eine konische Durchschneidung dreier elektronischer Zustände die Photodissoziation von Ethyl dominiert.^[193] Dadurch ist die Photodissoziation des Ethyl-Radikals bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden.

^{4.5}Die Photodissoziation aus dem 3p-Zustand zeigte dagegen einen Austausch der H-Atome. Daneben zeigten die H-Atome eine größere Translationsenergie.^[180]

Folgende Unstimmigkeiten zeigten sich im Zusammenhang mit der Photodissoziation des Ethyl-Radikals aus dem 3s Rydbergzustand in der Vergangenheit:

1. RRKM-Rechnungen ergeben eine Dissoziationsrate, die vier Größenordnungen schneller ist, als die im Experiment beobachteten Raten.
2. Diese beobachteten Raten stehen dabei im Widerspruch zur Beobachtung von H-Atomen mit hoher Translationsenergie (Kanal Ia).
3. Ein verbrückter Übergangszustand mit C_{2v} -Symmetrie, der sich aus dem 3s-Zustand schnell bilden soll, steht im Widerspruch zur beobachteten Regioselektivität des Wasserstoff-Verlusts.

Diese Unstimmigkeiten waren Anlass, das Ethyl-Radikal erneut auf seine Photodissoziation im 3s-Zustand zu untersuchen. Die VMI-Technik erlaubt dabei einen tieferen Einblick in die Photodissoziationsdynamik als Doppler-Spektroskopie bei gleichzeitig höherer Sensitivität als die Photofragment-Translationspektroskopie.

4.4.2. Synthese Ethylvorläufer

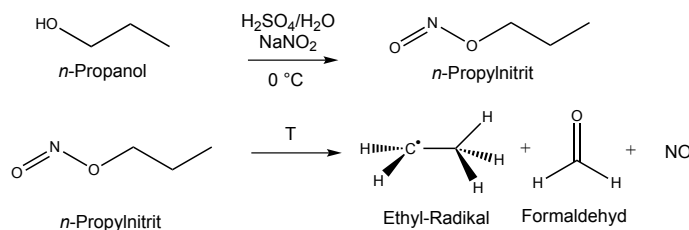


Abbildung 4.9.: *n*-Propylnitrit-Synthese, ein Vorläufer für Ethyl-Radikale.

Neben kommerziell erhältlichem Jodethan kam bei den Messungen des Ethyl-Radikals *n*-Propylnitrit zum Einsatz. Die Synthese geht von *n*-Propanol aus (siehe Abb. 4.9),^[194] welches von der Chemikalienausgabe der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Würzburg bezogen wurde. Ein 250 ml Dreihalskolben ist mit einem Innenthermometer sowie einem Tropftrichter versehen. Zum Rühren wird ein KPG-Rührer verwendet, da bei der Synthese große Mengen Natriumsulfat anfallen. Im Kolben wird eine Mischung von 150 ml Wasser und 38.0 g Natriumnitrit NaNO₂ (1.1 eq, 0.55 mol) vorgelegt. Der Kolben wird durch ein Eis/Salz Kältebad auf 0 °C abgekühlt. Über den Tropftrichter wird eine Mischung aus 10 ml Wasser, 13.6 ml konz. Schwefelsäure (25.0 g) und 37.56 ml 1-Propanol (30.05 g, 500 mmol) so zugetropft, dass die Temperatur im Kolben nicht über 1 °C steigt. Andernfalls bilden sich braune nitrose Dämpfe. Dabei muss die Öffnung des Trichters in der unteren der beiden Phasen bleiben. Die Lösung ändert während der Reaktion die Farbe von grün nach gelb.

Nachdem die Lösung vollständig zugetropft wurde, schaltet man den KPG-Rührer ab und lässt die Mischung so lange im Eisbad ruhen, bis sich der Feststoff absetzt. Die flüssigen Phasen werden vom Natriumsulfat abfiltriert und in einen Scheidetrichter überführt. Die untere

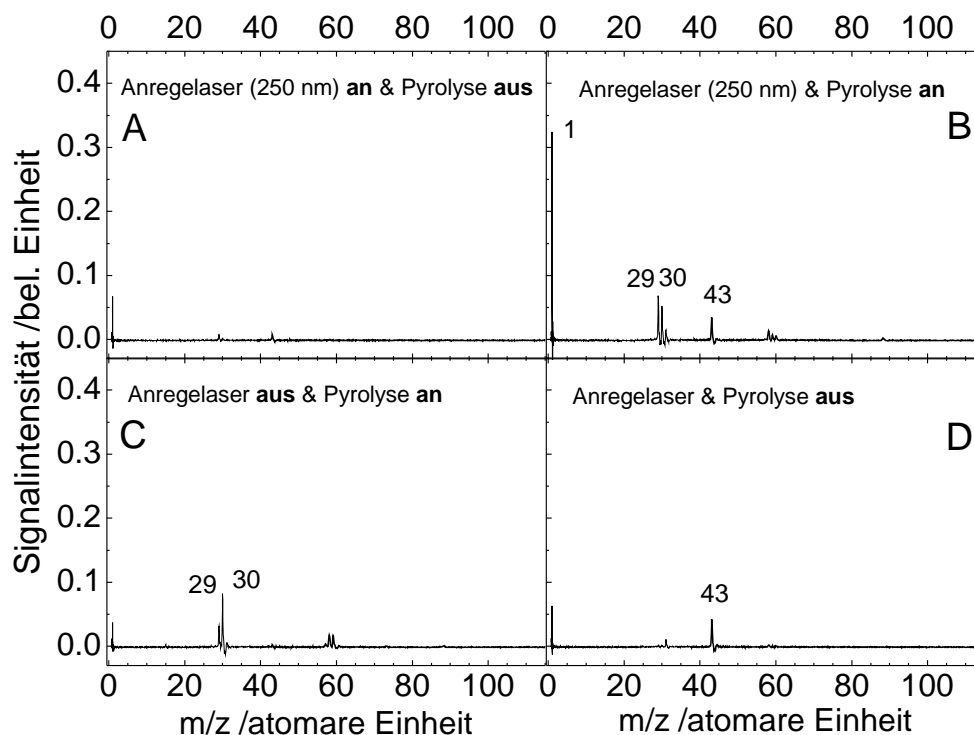


Abbildung 4.10.: Massenspektren bei 121.6 nm sowie mit Anregelaser bei 250 nm (A und B) in Abhängigkeit der Pyrolyse (20 W Leistung, B und C). Der Vorläufer *n*-Propylnitrit ist zur Erzeugung von Ethyl-Radikalen geeignet und erzeugt in Abhängigkeit des Anregelasers Wasserstoffatome.

wässrige Phase wird abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird zwei mal mit einer Mischung von 12 ml Wasser, 0.25 g Natriumhydrogencarbonat und 3.0 g Natriumchlorid gewaschen. Im Anschluss trocknet man die organische Phase über Natriumsulfat.

Das in 73 % Ausbeute (32.68 g, 367 mmol) erhaltene *n*-Propylnitrit ist eine klare bis leicht gelbliche Flüssigkeit. Sie kann im Gefrierfach bei $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ mehr als 2 Jahre ohne signifikante Zersetzung aufbewahrt werden (Probe mittels NMR). Bei Raumtemperatur dagegen zersetzt es sich innerhalb von vier Wochen. Die Substanz verursacht beim Einatmen Kopfschmerzen.^[194]

Ein $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, gemessen im Institut für Organische Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Universität Würzburg (*Bruker AC250 250 MHz*), ergab folgende Peaks:

$$^1\text{H-NMR} \quad (250\text{ MHz, CDCl}_3): \delta [\text{ppm}] = 4.68 - 4.63 (\text{t, 2H}), 1.82 - 1.68 (\text{dt, 2H}), \\ 0.99 - 0.93 (\text{t, 3H})$$

4.4.3. Massenspektren und Doppler-Profile

Um zu prüfen, ob der Vorläufer Ethyl-Radikale erzeugt, wurden Massenspektren aufgenommen. Diese sind in Abb. 4.10 dargestellt. Sie zeigen, dass in Abhängigkeit der Pyrolyse und des Anregelasers Ethyl-Radikale erzeugt werden und die Radikale Wasserstoffatome verlieren.^{4,6}

^{4,6}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.66 kV, Druck Exp.-Kammer $1.1\text{E-}6$ mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, $P(364.8\text{ nm})=114\text{ mW}$, Pyrolyse 20 W

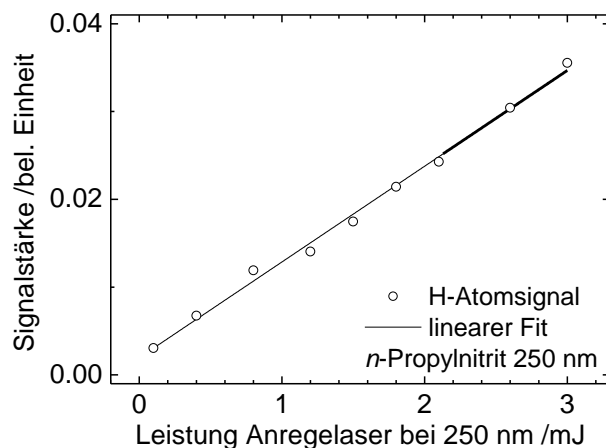


Abbildung 4.11.: Leistungsabhängigkeit des Signals von der Leistung des Anregelasers bei 250 nm. Ein linearer Zusammenhang ist im Bereich von 0.5 bis 3 mJ erkennbar, was gegen Mehrphotonenprozesse spricht.

Fall D in Abb. 4.10 zeigt die Situation, wenn sowohl Pyrolyse als auch Anregelaser ausgeschaltet sind. Der Vorläufer *n*-Propylnitrit selbst ist auf Grund von DPI bei 121.6 nm (entsprechend 10.2 eV) nicht zu beobachten, lediglich ein Peak bei Masse/Ladung 43, was dem *n*-Propyl-Rest entspricht.

Schaltet man die Pyrolyse an (20 Watt Leistung, C in Abb. 4.10) sieht man, dass mehrere zusätzliche Peaks auftreten. Bei $m/z = 29$ ist das gewünschte Radikal zu erkennen. Bei $m/z = 30$ dagegen ist Stickstoffmonoxid mit einer IE von 9.26 eV erkennbar.^[176] Es kann sich nicht um Formaldehyd handeln, da es eine Ionisierungsenergie von 10.88 eV aufweist.^[176] Bei $m/z = 58$ und 60 sind jeweils Dimerisierungsprodukte des Ethyl-Radikals sowie von NO zu erkennen. Wird anstelle der Pyrolyse nur der Anregelaser angeschaltet, kann man prüfen, ob bereits der Vorläufer Wasserstoffatome durch Photodissoziation verliert. Dies würde die Messung am Ethyl-Radikal stören, da die Herkunft des Wasserstoff nicht unterschieden werden kann. In Abb. 4.10 (A) ist zu erkennen, dass das Signal bei $m/z = 1$ im Vergleich zu (D) nur unwesentlich ansteigt. Schaltet man dagegen Pyrolyse und Anregelaser an (in Abb. 4.10 B) sieht man, dass das Signal bei $m/z = 1$ massiv steigt. Obwohl der Kontrast aus an- bzw. ausgeschaltetem Anregelaser stark ist (B und C), wurde bei jeder Messung ein Hintergrundspektrum bei ausgeschaltetem Anregelaser aufgenommen und von der Messung abgezogen.

Um sicherzustellen, dass Wasserstoff nicht durch Mehrphotonenprozesse auf Grund einer zu hohen Laserintensität erzeugt wird, ist in Abb. 4.11 das Wasserstoffatomsignal aus Ethyl in Abhängigkeit von der Leistung des Anregelasers (250 nm) dargestellt.^{4.7} Es ist zu erkennen, dass ein linearer Zusammenhang im gesamten Messbereich besteht. Somit spielen Mehrphotonenprozesse bei einer Anregungsleistung von 1.0 mJ keine Rolle und Wasserstoff wird nur durch die Dissoziation aus dem 3s Rydbergzustand des Ethyl-Radikals erzeugt.

Da *n*-Propylnitrit eingesetzt wurde, stellt sich dabei die Frage, ob das entstehende Form-

^{4.7}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.65 kV, Druck Exp.-Kammer 1.0E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, Laserverzögerung 50 ns, P(364.8 nm)=109 mW, Pyrolyse 10 W, Trägergas 1.8 bar (absolut) Helium, 300 Laserschüsse Mittlung/Punkt

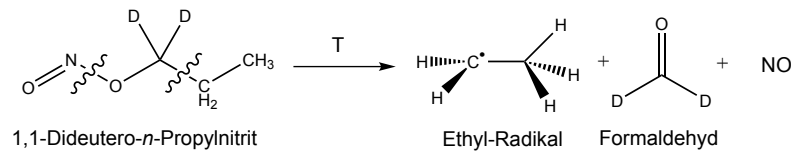


Abbildung 4.12.: Pyrolyse von 1,1-Dideutero-*n*-Propylnitrit. Das entstehende Formaldehyd ist deuteriert und Doppler-Spektren bei einer Anregung bei 250 nm zeigten, dass kein Deuterium freigesetzt wird. Formaldehyd stört die Messungen am Ethyl-Radikal nicht.^[192]

aldehyd Wasserstoff bei 250 nm verlieren kann. In einer früheren Diplomarbeit wurde teil-deuteriertes *n*-Propylnitrit untersucht, das in der Pyrolyse deuteriertes Formaldehyd liefert (Abb. 4.12).^[192] In den Doppler-Spektren war lediglich 10 % Deuterium-Signal zu erkennen. Dies zeigt, dass vernachlässigbar wenig Wasserstoff bzw. Deuterium aus dem entstehenden Formaldehyd abgespalten wird, obwohl es bei 250 nm mit einem Absorptionsquerschnitt von $1.03 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ absorbiert.^[195] Das *n*-Propylnitrit ist somit geeignet, Ethyl-Radikale zu erzeugen, ohne selbst die Messung der Photodissoziation zu stören.

Doppler-Profile Iodethan

Um alte Messdaten zu verifizieren und die Regioselektivität der Dissoziation zu überprüfen, wurden in einem ersten Schritt Doppler-Spektren aufgenommen.^[175,192] In einer früheren Arbeit wurde dazu an der CH₂ Gruppe deuteriertes Jodethan verwendet.^[175] Dabei zeigte sich im Doppler-Profil, dass kein Deuterium durch Photodissoziation freigesetzt wurde, wenn das Radikal bei 250 nm angeregt wurde. Stattdessen wurden H-Atome aus der CH₃-Gruppe frei, die 27 % der Überschussenergie als Translationsenergie abführten. Diese Regioselektivität steht, wie bereits erwähnt, im Widerspruch zur Modellvorstellung, dass sich nach der Anregung ein nichtklassischer verbrückter Übergangszustand bildet.^[181,189,190] Die verbrückte Form würde einen Austausch von Wasserstoff mit Deuterium erlauben, was aber in den Doppler-Profilen nur zum kleinen Teil zu beobachten war.

In Abb. 4.13 ist ein Doppler-Profil abgebildet.^{4,8} Dieses wurde bei 250 nm Anregungswellenlänge aufgenommen, wobei als Vorläufer Jodethan eingesetzt wurde, dessen Ethyl-CH₃ Gruppe vollständig deuteriert war. Zu erkennen sind zwei gaussförmige Signalverläufe. In Rot dargestellt ist das Doppler-Profil des Wasserstoffsignals, in Blau das des Deuteriumsignals. Die Signalintensitäten verhalten sich dabei ca. 1:4 H:D. Das spricht dafür, dass der Verlust von Wasserstoffatomen mit hoher als auch niedriger Translationsenergie beim Ethyl regioselektiv verläuft.

Die FWHM beträgt für Deuterium im abgebildeten Spektrum 4.7 cm^{-1} . Dies entspricht einem Energieerwartungswert von 79.7 kJ/mol, was in Übereinstimmung zu früheren Messungen am CD₂CH₃ (4.8 cm^{-1})^[175] bzw. CH₂CH₃ (4.9 cm^{-1})^[192] steht. Wurde der Zeitabstand zwischen Anrege- und Ionisationslaserpuls von 10 auf 100 ns vergrößert, änderten sich die Doppler-Profile qualitativ bis auf unterschiedliche Signalintensitäten nicht, wie in Abb. 4.13 zu sehen

^{4,8}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.65 kV, Druck Exp.-Kammer 1.1E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, Laserverzögerung 100 ns, P(250 nm)=10 mW, P(364.8 nm)=106 mW, Pyrolyse 20 W, Trägergas 1.6 bar (absolut) Helium, 100 Laserschüsse Mittlung/Punkt

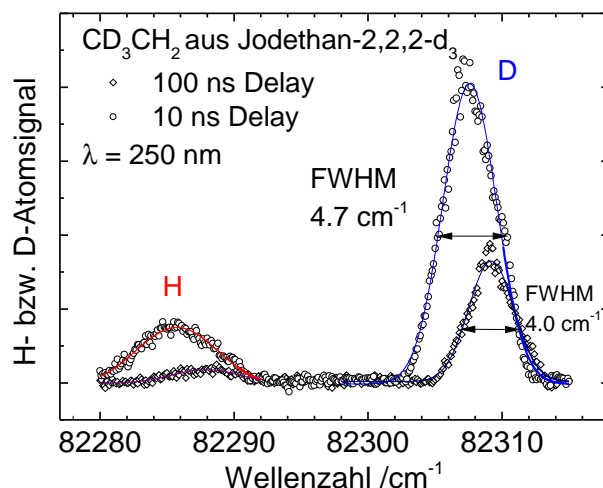


Abbildung 4.13.: Doppler-Profil des Wasserstoff und Deuterium Fragments nach Anregung von CD₃CH₂ aus Jodethan-2,2,2-d₃ bei 250 nm und 10 ns (Kreise) sowie 100 ns Zeitverzögerung (Rauten) zwischen Anrege- und Ionisationslaser. Deuterium entsteht viermal mehr als Wasserstoff. Die FWHM des Deuteriumsignals beträgt 4.7 cm⁻¹ bzw. 4.0 cm⁻¹ bei 100 ns Verzögerung.

ist. Die FWHM für Deuterium beträgt bei 100 ns Zeitverzögerung 4.0 cm⁻¹, die Signalintensität des Deuterium im Vergleich zum Wasserstoff ist ebenfalls ungefähr 4:1. Die Photodissoziation erfolgt für beide Reaktionskanäle regioselektiv von der CH₃-Gruppe.

Da das Ethyl-Radikal jedoch vorrangig mit der VMI-Methode untersucht werden sollte, wurde auf eine genauere Untersuchung mittels Doppler-Spektroskopie sowie eine genauere Auswertung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung des Lyman- α Übergang oder der Laserbandbreite verzichtet.

4.4.4. Geschwindigkeits- und Energieverteilung

Iodethen

Als Vorläufer wurde in früheren und dieser Arbeit Jodethan (C₂H₅I) eingesetzt. Dieser kommerziell erhältliche Vorläufer hat allerdings den Nachteil, dass bei der Pyrolyse zum Ethyl-Radikal auch Jodwasserstoff (HI) aus dem Vorläufer entsteht, was vor allem bei hohen Pyrolyseleistungen der Fall ist.^[192] Deshalb wurde ein Testexperiment mit Jodethan ohne Pyrolyse bei 250 nm^{4,9} durchgeführt (siehe Abb. 4.14).

Da Jodwasserstoff im untersuchten Wellenlängenbereich ebenfalls Wasserstoffatome verliert, kommt dieser Vorläufer nur bedingt in Frage. Im Rohbild der Wasserstoffatome aus der Photodissoziation des Vorläufers nach Anregung bei 250 nm und Ionisation bei 121.6 nm sind mehrere Ringe zu erkennen. Diese sind vermutlich sowohl auf die Spin-Bahn-Aufspaltung von Jod (Spin-Bahnaufspaltung durch Jod im VMI-Experiment ca. 440 m/s), als auch auf die Eigenschaft zurückzuführen, dass Jodwasserstoff bei 121.6 nm absorbiert und dissoziiert, wobei

^{4,9}Exp. Parameter: Repeller 2.5 kV, MCP 1.73/1.25 kV, Druck Exp.-Kammer 1.1E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.55 ms, Laserverzögerung 100 ns, *gating*-Breite 130 ns, P(250 nm)=6 mW, P(364.8 nm)=105 mW, Pyrolyse 30 W, 1.6 bar (absolut) Argon, 50000 Laserschüsse Mittlung

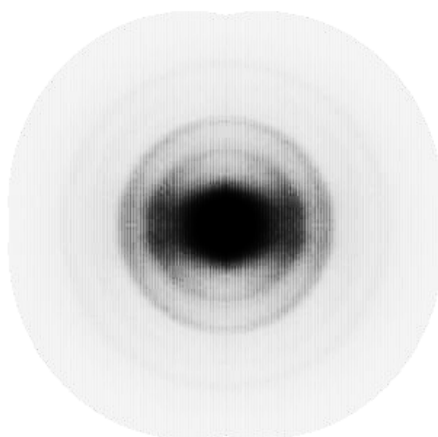


Abbildung 4.14.: Symmetrisiertes Rohbild von Jodethan. Das Bild zeigt mehrere Ringe auf Grund der Photo-Dissoziation von Jodwasserstoff bei 250 nm, welcher in der Pyrolyse des Jodethan entsteht. Da diese Wasserstoffatome nicht von gewünschtem Signal aus Ethyl-Radikalen unterschieden werden können, wurde es nicht weiter ausgewertet.

auch Zwei-Photonenprozesse in Frage kommen.^[24] Alle weiteren gezeigten Energieverteilungen sind deshalb mit dem Vorläufer *n*-Propylnitrit aufgezeichnet worden. Andernfalls kann nicht sichergestellt werden, aus welcher Quelle die Wasserstoffatome stammen, da die Pyrolyse den Vorläufer nicht vollständig zum Radikal umsetzen kann.

n-Propylnitrit

In Abb. 4.15 ist die Energieverteilung der Wasserstoffatome nach Anregung des Vorläufers *n*-Propylnitrit bei 250 nm dargestellt.^{4.10} Das zugehörige Image wurde ohne Pyrolyse aufgenommen und wie beschrieben ausgewertet (Kap. 3.2.4). Der Energieerwartungswert liegt bei $\langle E_T \rangle = 0.96$ eV, das Maximum der Verteilung bei $E_T^{max} = 0.25$ eV. Die zugehörige Winkelverteilung ist in Abb. 4.16 dargestellt. Die räumliche Verteilung ist dem Fit zu Folge völlig isotrop, was am β -Parameter von 0 zu erkennen ist.

Da in der Pyrolyse kein vollständiger Umsatz zum Ethyl-Radikal gewährleistet werden kann, ist immer auch unpyrolysiertes Vorläufer im Molekularstrahl vorhanden. Wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, hat Wasserstoff aus der Photodissoziation des Ethyl-Radikals eine gänzlich andere Energieverteilung. Somit spielt die relativ geringe Photodissoziation des Vorläufers, wie in den Massenspektren zu erkennen war, eine vernachlässigbare Rolle. Daneben wurde für die Photodissoziation des *n*-Propyl-Radikals beobachtet, dass dieses einen C-C Bindungsbruch zeigt,^[68,84] was die hier gezeigten Ergebnisse unterstützt.

Ethyl 250 nm

Um die Photodissoziation des Ethyl-Radikals zu untersuchen, regelt man die Pyrolyse auf 10 bis 15 W Leistung. Das so erzeugte Ethyl-Radikal verliert nach Anregung mit UV-Licht ein

^{4.10}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.7/1.3 kV, Druck Exp.-Kammer 1.5E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.55 ms, Laserverzögerung 50 ns, *gating*-Breite 130 ns, P(250 nm)=5 mW, P(364.8 nm)=115 mW, Pyrolyse 0 W, 1.6 bar (absolut) Helium, 30000 Laserschüsse Mittlung

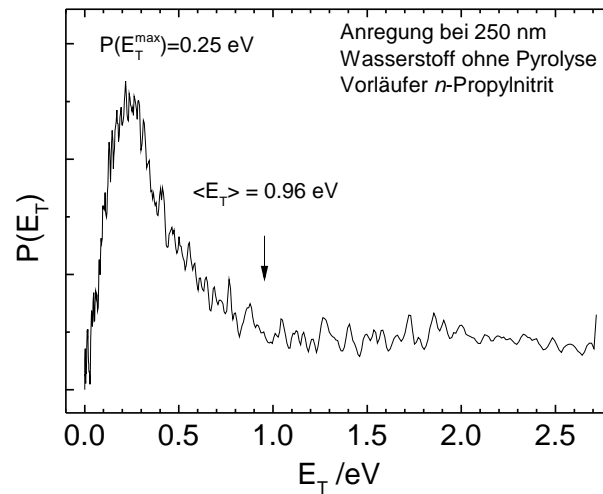


Abbildung 4.15.: Energieverteilung des Ethyl-Vorläufers *n*-Propylnitrit ohne Pyrolyse; H-Atome nach Anregung mit 250 nm. Der Energieerwartungswert beträgt $\langle E_T \rangle = 0.96$ eV und das Maximum liegt bei 0.25 eV. Die Verteilung unterscheidet sich (wie später gezeigt) eindeutig von Wasserstoffatomen aus der Photodissoziation des Ethyl-Radikals.

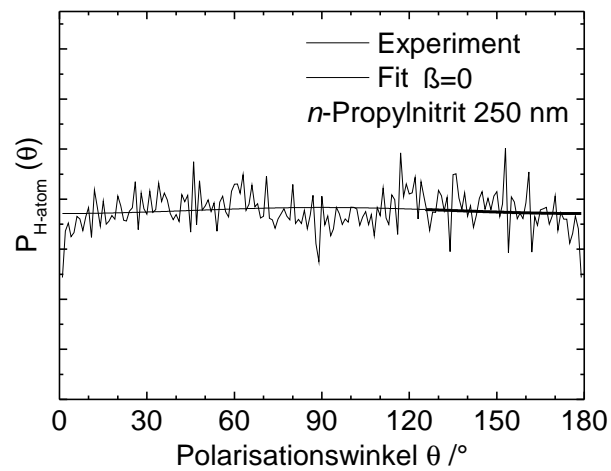


Abbildung 4.16.: Winkelverteilung H-Atome *n*-Propylnitrit nach Anregung bei 250 nm. Die Dissoziation ist isotrop, was am β -Parameter von 0 zu erkennen ist.

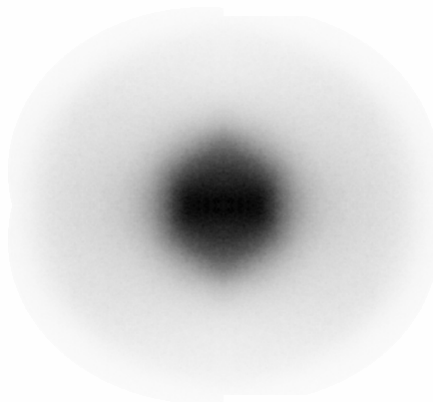


Abbildung 4.17.: Symmetrisiertes Rohbild der Wasserstoffatome aus der Photodissoziation des Ethyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm.

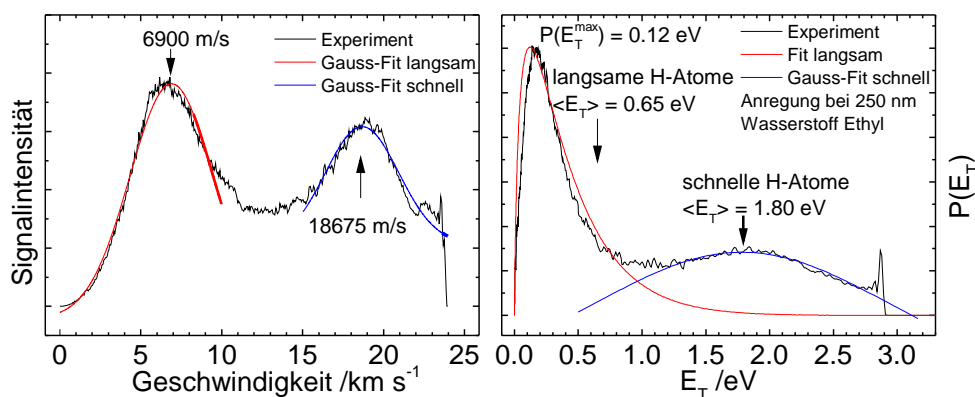


Abbildung 4.18.: Geschwindigkeits- sowie Energieverteilung des Wasserstoffatoms aus der Photodissoziation des Ethyl-Radikals nach Anregung bei 250 nm. In der Geschwindigkeitsverteilung (links) sind zwei Maxima erkennbar. Ein in rot markierter Kanal produziert H-Atome mit einer Geschwindigkeit von ca. 6900 m/s im Maximum. Der in blau markierte Kanal dagegen ergibt Fragmente mit 18675 m/s . Die zugehörige Energieverteilung ist rechts abgebildet und zeigt beide Kanäle erneut, wobei der langsame Kanal (in rot) einer Energie von 0.12 eV entspricht, der schnelle Kanal (in blau) dagegen 1.80 eV . Die Energieerwartungswerte liegen entsprechend bei 0.65 sowie 1.80 eV .

Wasserstoffatom. Dieses Fragment wurde ionisiert und über 30000 Laserschüsse aufgezeichnet.^{4.11} Das erhaltene Bild ist in symmetrisierter Form in Abb. 4.17 dargestellt. Man erkennt mittig eine hohe Signalintensität, welche gleichmäßig zu den Rändern hin abfällt.

Die Geschwindigkeitsverteilung (in Abb. 4.18 links) zeigt einen steilen Anstieg des Signals, um in ein erstes Maximum bei ca. 6900 m/s zu münden. Das Signal steigt im Anschluss erneut an und erreicht ein zweites Maximum bei einer Geschwindigkeit des H-Atoms von 18675 m/s . Am Rand der Verteilung ist ein kleiner Anstieg zu erkennen. Dies lässt sich durch das Leuchten des Detektorrands erklären. Die Verteilung der H-Atome lässt sich nach den Berechnungen von Bach und dem Modell von Sevin^[190] auf mehrere Dissoziationskanäle zurückführen.^[182,187,188] Die langsamen H-Atome mit geringer Translationsenergie sind auf zwei Kanäle zurückzuführen (Kanal Ib und II, siehe Abb. 4.8), die zum einen einer Dissoziation aus dem Grundzustand nach schneller IC entsprechen (Kanal Ib). Zum anderen fragmentiert das Radikal über einen nichtklassischen Übergangszustand zu Ethen im angeregten Zustand und Wasserstoff mit geringer Geschwindigkeit (Kanal II). Die schnellen H-Atome mit hoher Translationsenergie beruhen auf der Dissoziation zu Ethen im Grundzustand, welche ebenfalls über den nichtklassischen verbrückten Übergangszustand verläuft (Kanal Ia).

Die Umrechnung der Geschwindigkeitsverteilung in eine Energieverteilung ergibt das in Abb. 4.18 rechts dargestellte Diagramm. Darin sind beide Kanäle erneut zu erkennen. Der erste Kanal entspricht einer maximalen Energie von $E_T^{\max} = 0.12 \text{ eV}$, während der schnelle Kanal ein Maximum bei $E_T^{\max} = 1.80 \text{ eV}$ aufweist. Um die Energieerwartungswerte für beide Kanäle zu erhalten, bediente man sich zweier Fits. Für den in Abb. 4.18 blau gezeichneten, schnellen Kanal wurde ein Gauss-Fit angewandt, welcher einen Energieerwartungswert von $\langle E_T \rangle = 1.80 \text{ eV}$ ergibt. Allerdings konnten mit dem hier genutzten Setup lediglich H-Atome mit einer maxima-

^{4.11}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.7/1.3 kV, Druck Exp.-Kammer $1.0\text{E}-6 \text{ mbar}$, Molekularstrahldelay 2.56 ms, Laserverzögerung 50 ns, gating-Breite 120 ns, $P(250 \text{ nm})=10 \text{ mW}$, $P(364.8 \text{ nm})=105 \text{ mW}$, Pyrolyse 10 W, 1.8 bar (absolut) Helium, 30000 Laserschüsse Mittelung

len Geschwindigkeit von 24000 m/s bzw. kinetischen Energie von 3.0 eV aufgezeichnet werden. Bei 250 nm können die H-Atome aus der Photodissoziation des Ethyls aber eine Geschwindigkeit von maximal 25500 m/s bzw. eine kinetische Energie von 3.3 eV aufweisen, weshalb die gesamte Energieverteilung nicht aufgezeichnet werden konnte^{4.12}. Allerdings ist zu erkennen, dass die Signalintensität deutlich abfällt, aber nicht auf null zurück geht. Dadurch kann das Ergebnis des Gauss-Fits für die schnellen H-Atome beeinträchtigt werden.

Für die langsamen H-Atome hingegen wurde folgende Gleichung angewendet:^[196]

$$P(E_T) = C \cdot E_T^n \cdot \rho(E_{\text{Überschuss}} - E_T) \quad (4.3)$$

Die Energieverteilung $P(E_T)$ wird über die rovibronische Zustandsdichte ρ des Reaktionsprodukts Ethen beschrieben. $E_{\text{Überschuss}}$ ist die maximale Überschussenergie, also die Differenz aus Anregungsenergie und Dissoziationsenergie. Über den Optimierungsparameter n kann somit die über C normalisierte Energieverteilung angefitet werden. Diese Methode wurde für statistische Dissoziationsprozesse von *Quack et al.* innerhalb eines statistischen adiabatischen Modells vorgeschlagen.^[196] Demnach nimmt der Fitparameter Werte von $0 < n < 3$ an und spiegelt den Charakter des Übergangszustands wieder,^[197] wobei ein Wert von 0.5 einer Prior-Verteilung entspricht. Diese ist für ideal statistische Dissoziationsprozesse gültig, in denen sich die Energie auf alle Freiheitsgrade gleich verteilt.^[198]

Die Zustandsdichte wird in quantenchemischen Rechnungen berechnet. Der Fit (in Abb. 4.18 rechts in rot) wurde mit einem Fitparameter $n = 0.9$ erstellt und stimmt trotz des einfachen Modells gut mit der experimentellen Verteilung überein. Abweichungen des Fits von einer ideal statistischen Verteilung lassen sich durch die kleine Rückbarriere erklären, da die Energie der Rückbarriere bevorzugt in Translationsenergie des Wasserstoff-Fragments übergeht und sich nicht auf alle Freiheitsgrade gleich verteilt.^[22,199] Einen besseren Fit der Daten könnte ein Zwei-Parameter-Modell liefern, wie es von *Lee* vorgeschlagen wurde.^[200]

Aus dem Fit nach Gl. (4.3) erhält man so den Energieerwartungswert für die Fragmente mit geringer Translationsenergie (siehe auch Abb. 2.3). Dieser beträgt bei Ethyl und einer Anregung bei 250 nm $\langle E_T \rangle = 0.65$ eV. Dies entspricht einem Anteil $\langle f_T \rangle = 0.20$ der Überschussenergie für die langsamen und 0.55 für die schnellen Fragmente. Aus einer Integration der beiden Fit-Kurven erkennt man, dass $2/3$ der Wasserstoffatome in den langsamen Kanal und $1/3$ in den schnellen Kanal münden.

Ethyl 245 und 255 nm

Verteilungen der Translationsenergie aus VMI-Experimenten am Ethyl, die bei 245 nm (links) und 255 nm (rechts) aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.19 dargestellt.^{4.13} Eine weitere En-

^{4.12}Dazu wären im vorliegenden Experiment höhere elektrische Felder notwendig, allerdings kam es beim Versuch zu Spannungsüberschlägen und Kurzschlüssen.

^{4.13}Exp. Parameter: Repeller 5.0 kV, MCP 1.7/1.25 kV, Druck Exp.-Kammer 1.0E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, Laserverzögerung 50 ns, *gating*-Breite 120 ns, P(245/255 nm)=30 mW, P(364.8 nm)=80-112 mW, Pyrolyse 11 W, 1.8 bar (absolut) Helium, 30000 Laserschüsse Mittlung

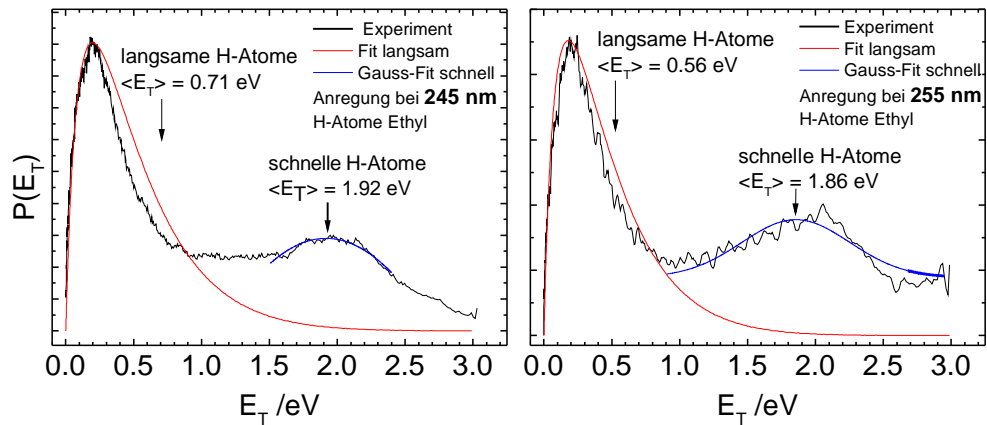


Abbildung 4.19.: Vergleich der Energieverteilung der Wasserstoff-Fragmente aus VMI-Experimenten am Ethyl-Radikal bei 245 und 255 nm Anregungswellenlänge. Qualitativ zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei 250 nm.

ergieverteilung, die bei 260 nm aufgenommen wurde, ist nicht abgebildet, da kein zufriedenstellendes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden konnte. Dies liegt in der sehr geringen Absorbanz des Ethyl-Radikals bei dieser Wellenlänge begründet.

Beide Energieverteilungen weisen einen zu den bereits gezeigten Daten ähnlichen Verlauf auf. Es ist jeweils ein Reaktionskanal zu erkennen, der Wasserstoff-Fragmente mit geringer Translationsenergie (rot) und ein zweiter mit hoher Translationsenergie (blau) erzeugt. Die experimentellen Daten wurden wie zuvor beschrieben gefittet, um die jeweiligen Energieerwartungswerte zu erhalten. Dabei zeigt sich, dass sich die Maxima der Energieverteilungen jeweils proportional zur Anregungsenergie ändern. Der Anteil der Überschussenergie, der in Translation des Wasserstoff-Fragments übergeht, ist dabei weitestgehend konstant. Die Ergebnisse für die Photodissoziation des Ethyl-Radikals sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.: Vergleich der Ergebnisse aus dem VMI-Experiment für Ethyl bei 245, 250 und 255 nm

Anregung λ [nm]	E_T^{max} [eV]	Kanal Ib + II $\langle E_T \rangle$	Kanal Ia $\langle E_T \rangle$	Kanal Ib + II $\langle f_T \rangle$	Kanal Ia $\langle f_T \rangle$	Kanal Ia β
245	3.387	0.71 eV	1.92 eV	0.21	0.57	0.42
245 ^{a)}				0.35	0.78	0.5 ± 0.1
250	3.285	0.65 eV	1.80 eV	0.20	0.55	0.45
255	3.188	0.58 eV	1.86 eV	0.18	0.58	0.35

a) [181]

4.4.5. Winkelverteilung

Zum tieferen Verständnis des Mechanismus, der hinter der Photodissoziation des Ethyl-Radikals bei 250 nm steht, wurde neben der Energieverteilung die Winkelverteilung des Signals untersucht. Die Winkelverteilung, die bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.20 dargestellt.

H-Atome mit geringer Translationsenergie (in Abb. 4.20 links in Rot) zeigen eine räumlich gleichmäßige Verteilung der Wasserstoff-Atome im Raum. Der zugehörige β -Parameter aus

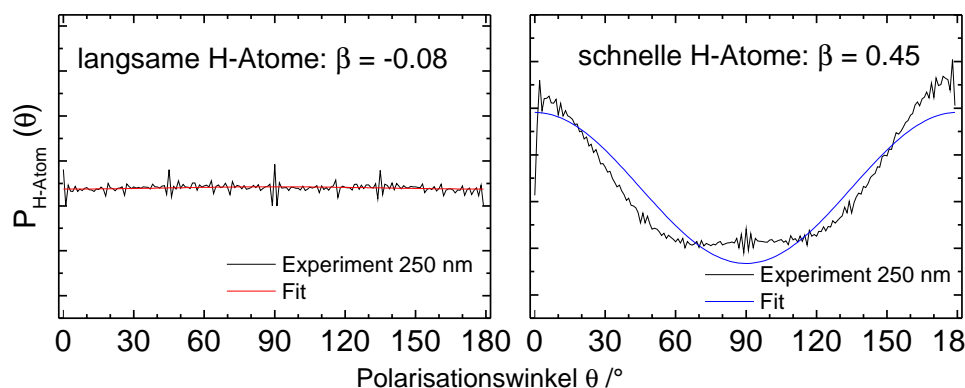


Abbildung 4.20.: Winkelverteilung der Wasserstoff-Fragmente aus dem Ethyl-Radikal nach Anregung bei 250 nm. Der Kanal mit langsamen H-Atomen (links, rot) weist ein isotropes, im Raum gleich verteiltes Signal auf ($\beta = -0.08$), während der schnelle Kanal (rechts, blau) eine Anisotropie zeigt. Aus einem Fit erhält man einen β -Parameter von 0.45.

dem in Kap. 2.1.1 gezeigten Fit ergibt einen Wert von -0.08 , was dem Ideal einer völlig isotropen Verteilung von $\beta = 0$ sehr nahe kommt. Die kleine Abweichung lässt sich durch leichtes Rauschen in der Messung erklären. Für einen statistischen Dissoziationsprozess, wie er für die langsamen H-Atome anzunehmen ist,^[182] kann man vermuten, dass die Dissoziation nicht innerhalb einer Rotationsperiode des Moleküls abgeschlossen ist. Somit ergibt sich eine isotrope Verteilung.

Für den Kanal mit schnellen H-Atomen stellt sich die Situation dagegen gänzlich unterschiedlich dar (Abb. 4.20 rechts in Blau). Ein β -Parameter von 0.45 zeigt eine deutliche Anisotropie, wobei das Signalminimum bei einem Winkel von 90° (zwischen Anregungs- und Ionisationslaser bzw. Detektorebene) eintritt. Die Fit-Funktion weicht allerdings etwas vom Experiment ab. Dennoch ist ein zu in dieser Arbeit ähnlicher Wert von $\beta = 0.5$ für schnelle H-Atome in der Arbeit von *Amaral et al.* beobachtet worden.^[181] Dies bedeutet, dass der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment μ und dem Geschwindigkeitsvektor v des H-Atoms 45° beträgt. Nimmt man einen C_{2v} symmetrischen Übergangszustand an, würde dies bedeuten, dass das H-Atom im 45° Winkel zur C_2 Achse abgeht.^[181,189]

Die Messungen bei 245 sowie 255 nm sind im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch. Abb. 4.21 zeigt die Ergebnisse sowohl für die langsamen H-Atome (in rot) und die schnellen H-Atome (in blau). Der β -Parameter ergibt für die H-Atome mit geringer Translationsenergie eine isotrope Verteilung bei beiden Wellenlängen (-0.02 bzw. -0.01). Für die H-Atome mit hoher Translationsenergie zeigt sich mit $\beta = 0.35$ eine leichte Abweichung bei 255 nm, wobei diese im Rahmen der Messgenauigkeit liegt. Bei 245 nm dagegen ergibt sich ein Wert von 0.42 für β . Die Unabhängigkeit von der Wellenlänge des β -Parameters deutet darauf hin, dass sich der Dissoziationsmechanismus im betrachteten Energiebereich nicht ändert.

4.4.6. Dissoziationsraten

Die Beobachtung eines anisotropen Dissoziationskanals, der schnelle H-Atome aus dem Ethyl-Radikal erzeugt, steht im Widerspruch zur Beobachtung einer früheren Untersuchung des

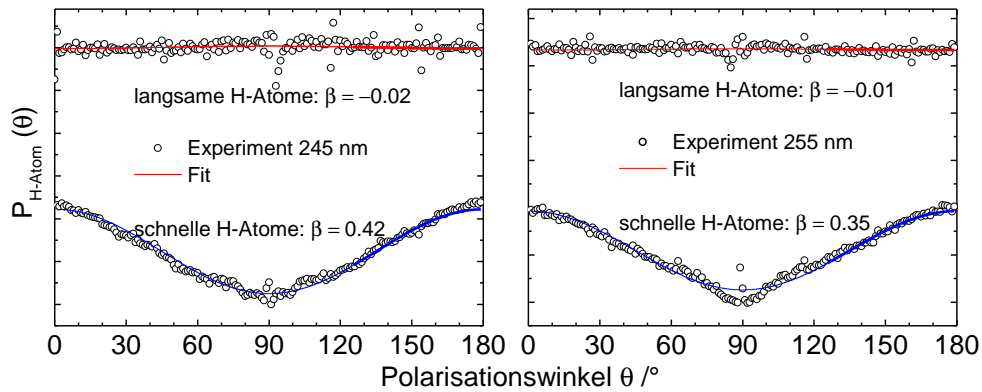


Abbildung 4.21.: Winkelverteilung der Wasserstoff-Fragmente aus dem Ethyl-Radikal nach Anregung bei 245 nm (links) und 255 nm (rechts). Für die langsamen H-Atome (oben, rot) ergibt sich durch den Fit eine isotrope Verteilung ($\beta = -0.02$ bzw. -0.01), während die schnellen H-Atome (unten, blau) eine Anisotropie zeigen. Der β -Parameter weicht für eine Anregungswellenlänge von 255 nm von den Ergebnisse bei 245 und 250 nm mit $\beta = 0.35$ etwas ab.

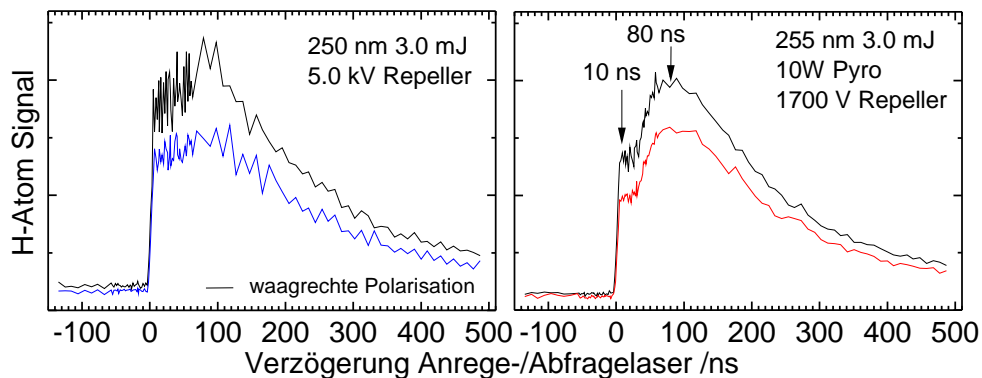


Abbildung 4.22.: Delayscans des Ethyl-Radikals bei 250 nm Anregung und hoher Repeller-Spannung (links) sowie 255 nm und niedriger Repeller-Spannung (rechts). Man erkennt bei beiden Wellenlängen einen ähnlichen Kurvenverlauf, jedoch zeigt sich bei niedriger Spannung der langsame Dissoziationskanal deutlicher. In schwarz ist jeweils die Signalintensität bei waagrechter Polarisation gezeigt, deren Signalverlauf qualitativ übereinstimmt.

Radikals.^[175] Dabei wurde im Wellenlängenbereich von 245 bis 264 nm nur ein langsamer Kanal mittels Doppler-Spektroskopie mit einer Dissoziationsrate von $k_h = 1.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. In Rechnungen ergaben sich jedoch mit $10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ Raten, die bis zu fünf Größenordnungen höher waren als beobachtet. Die schnellen Raten aus RRKM-Rechnungen stehen auch im Einklang mit der beobachteten Anisotropie der H-Atome mit hoher Translationsenergie.^[182,183,185-188] Dies bedeutet, dass die Dissoziation innerhalb einer Rotationsperiode des Radikals abgeschlossen ist. Somit ergibt sich eine Zeitskala von Femto- bis Pikosekunden, die innerhalb des vorgeschlagenen Modells mit Femtosekunden-Experimenten^[173] sowie den unstrukturierten Absorptionsbanden übereinstimmen.^[189,190]

Um diese Widersprüche erneut zu beleuchten, wurden Delayscans durchgeführt. Die Raten der Dissoziation können bestimmt werden, indem der Zeitabstand zwischen Anrege- und Ionisationslaser variiert und die Wasserstoff-Signalstärke aufgezeichnet wird. In Abb. 4.22 ist das Ergebnis aufgetragen.^{4.14} Aus dem Anstieg des Signals lässt sich die Dissoziationsrate bestimm-

^{4.14}Exp. Parameter: Repeller 5.0/1.7 kV, MCP 1.65/1.25 kV, Druck Exp.-Kammer 1.1E-6 mbar, Molekularstrahldelay

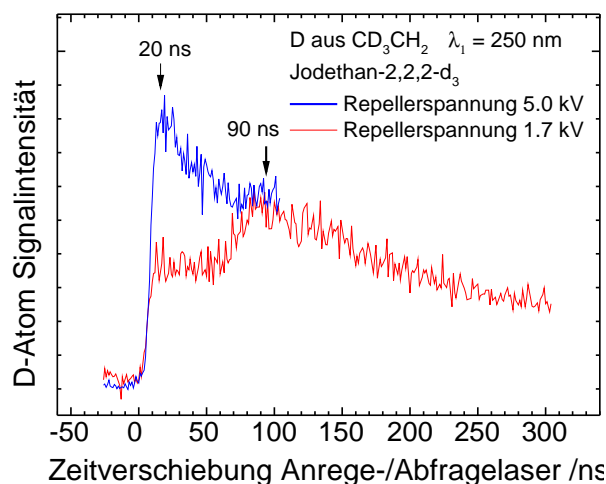


Abbildung 4.23.: Delayscan des Deuteriumsignals nach Anregung des CD_3CH_2 Ethyl-Radikals bei 250 nm. Es sind zwei Dissoziationskanäle erkennbar, ein schneller mit einem Maximum bei 20 ns sowie ein langsamer bei 90 ns, welcher bei niedrigen Repellerspannungen deutlicher zu erkennen ist.

men.^[25,165] Der Signal-Abfall spiegelt wieder, wie schnell sich die H-Atome aus der Ionenregion herausbewegen, was aber auf Grund der VMI-Experimente nicht weiter ausgewertet wurde.

Es ist zu erkennen, dass zwei Ratenkonstanten beim Ethyl-Radikal messbar sind. Der qualitative Signalverlauf ist in beiden Delayscans für beide Anregungswellenlängen mit *n*-Propylnitrit als Vorläufer gleich. Die Polarisation des Anregungslaser zeigt lediglich einen Einfluss auf die Signalintensitäten. Vor allem bei hohen Repeller-Spannungen ist ein sehr schneller Signalanstieg innerhalb weniger Nanosekunden sichtbar, der außerhalb des Auflösungsvermögens des Experiments ist. Das Signalmaximum liegt bei 20 ns. Der langsamere Anstieg ist bei niedrigen Repeller-Spannungen (in Abb. 4.22 rechts) deutlicher erkennbar und erreicht sein Maximum nach 80 ns. Somit liegen mindestens zwei Dissoziationskanäle vor, welche unterschiedlich schnell H-Fragmente ergeben. In den früheren Arbeiten wurde vermutlich nur der Kanal gemessen, der langsame H-Atome mit einer Rate im Bereich von $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ergab.

Eine mögliche Erklärung, warum der schnelle Kanal nicht in früheren Experimenten erkannt wurde, liegt in der hohen Translationsenergie des Fragments begründet. Bei einer Repeller-Spannung von 1700 V können im VMI-Experiment H-Atome mit einer kinetischen Energie von maximal 1.1 eV detektiert werden. In Folge dessen werden beim Ethyl-Radikal in Anbetracht der Ergebnisse aus dem VMI-Experiment sehr starke elektrische Felder in der Ionenoptik benötigt. Andernfalls werden die Ionen nicht stark genug auf den Detektor fokussiert und können nicht detektiert werden. Erst bei einem Feld von 1056 und 2277 V/cm können nahezu alle Fragmente auf dem Detektor abgebildet werden. Eventuell wurden in früheren Experimenten zu geringe elektrische Felder genutzt. In einer früheren Arbeit wurde ein kleiner Signalanstieg mit der Photodissoziation von Jodwasserstoff begründet.^[175] Möglicherweise wurden stattdessen schnelle H-Atome aus dem Ethyl-Radikal gemessen.

2.56 ms, *gating*-Breite 120 ns, $P(250/255 \text{ nm})=30 \text{ mW}$, $P(364.8 \text{ nm})=112\text{-}115 \text{ mW}$, Pyrolyse 10 W, 1.8 bar (absolut) Helium, 150 Schuss/Punkt

Verwendet man anstelle des *n*-Propylnitritvorläufers deuteriertes Jodethan-2,2,2- d_3 und betrachtet den Deuterium-Signalanstieg in Abhängigkeit des Laserdelays, erhält man eine Darstellung wie in Abb. 4.23.^{4.15} Darin sind beide Dissoziationskanäle des Ethyl-Radikals deutlicher erkennbar, da sich die Deuterium-Atome auf Grund der höheren Masse langsamer als H-Atome bewegen. Ein schneller Kanal aus direkter Dissoziation erzeugt bereits innerhalb weniger Nanosekunden ein starkes Deuterium Signal. Dieses flacht schnell wieder ab, da sich die Atome aus der Ionisationsregion herausbewegen. Bei genauerer Betrachtung der blauen Kurve (hohe Repeller-Spannung) in Abb. 4.23 zeigt sich ein kleines Plateau nach ca. 90 ns. Dieses Plateau ist noch deutlicher, sobald die Feldstärke der Ionenoptik stark reduziert wird. Verwendet man geringere elektrische Felder mit 333 und 774 V/cm, erkennt man in der roten Kurve in Abb. 4.23 ein stark ausgeprägtes Plateau nach einem schnellen Anstieg, welches dann in ein Maximum bei 90 ns mündet. Somit ist der Dissoziationskanal, welcher langsame Fragmente erzeugt, ausgeprägter zu erkennen als bei hohen Feldstärken, da ein Großteil der schnelleren H-Atome nicht detektiert werden kann.

Da in Abb. 4.23 allerdings Jodethan verwendet wurde, kommt theoretisch auch Jodwasserstoff als Quelle des Wasserstoff bzw. Deuteriumsignals in Frage. Jedoch ähneln sich die Delay-scans mit beiden Vorläufern, sodass der schnelle Anstieg nicht durch H-Atome aus Jodwasserstoff erklärt werden kann. Betrachtet man die Ergebnisse aus den gezeigten VMI-Experimenten, erscheint die Erklärung über einen vom Polarisationswinkel abhängigen Dissoziationskanal plausibel, dessen H-Atome mit großer kinetischer Energie nur bei sehr hohen Spannungen der Ionenoptik sichtbar werden.

4.4.7. Diskussion

Da vom Ethyl-Radikal noch keine Experimente mit der VMI-Technik zur Photodissoziation durchgeführt wurden, werden die gezeigten Daten mit Ergebnissen aus Doppler-Spektren^[175] und Photofragment-Translationsspektren verglichen.^[181]

In den gezeigten VMI-Experimenten können andere Quellen für Wasserstoffatome als das Ethyl-Radikal ausgeschlossen werden. Das Radikal konnte, wie in den Massenspektren gezeigt, selektiv aus dem Vorläufer *n*-Propylnitrit erzeugt werden. Dadurch kann man vermeiden, Jodethan als Vorläufer einzusetzen. In der Pyrolyse erzeugt dieser Jodwasserstoff, was im Experiment eine Quelle für H-Atome darstellt.

In der Pyrolyse wird aus dem *n*-Propylnitrit Vorläufer neben dem Radikal Formaldehyd freigesetzt. Dieses kann ebenfalls H-Atome verlieren. Jedoch konnte in einer früheren Arbeit gezeigt werden, dass Formaldehyd bei 250 nm das Experiment nicht beeinflusst.^[192] Ebenso könnte aus dem *n*-Propyl-Teil des Vorläufers durch Photodissoziation ein H-Atom abgespalten werden. Allerdings zeigte sich, dass das *n*-Propyl-Radikal bei Wellenlängen um 250 nm zum C-C Bindungsbruch neigt.^[84]

^{4.15}Exp. Parameter: Repeller 5.0/1.7 kV, MCP 1.7/1.25 kV, Druck Exp.-Kammer 1.5E-6 mbar, Molekularstrahldelay 2.56 ms, *gating*-Breite 120 ns, P(250 nm)=20 mW, P(364.8 nm)=114 mW, Pyrolyse 20 W, 1.8 bar (absolut) Helium, 150 Schuss/Punkt

Eine weitere denkbare Quelle für H-Atome stellt das Ethyl-Kation dar. Für dieses konnte aber nur die DPI zu $C_2H_3^+$ und H_2 beobachtet werden, die ab 11.6 eV einsetzt.^[201] Das Produkt aus der Photodissoziation, Ethen C_2H_4 , absorbiert daneben nicht bei Wellenlängen von 245 bis 260 nm.^[176] Mehrphotonenprozesse konnten durch den aufgezeigten linearen Signal-Leistungszusammenhang ausgeschlossen werden. Somit wurde nur Wasserstoff gemessen, der als Fragment aus der Photodissoziation des Ethyl-Radikals aus dem 3s Rydbergzustand entsteht.

Wie in der Arbeit von *Amaral et al.* wurde auch in dieser Arbeit beobachtet, dass bei der Photodissoziation H-Atome mit großer Translationsenergie neben H-Atomen mit geringer Translationsenergie erzeugt werden. Letztere basieren auf der schnellen Desaktivierung aus dem 3s Rydberg-Zustand in den X^2A' Grundzustand des Radikals durch interne Konversion (Kanal Ib in den Rechnungen von *Bach*^[182]). Das so entstehende heiße und hoch schwingungsangeregte Ethyl-Radikal dissoziiert zu Ethen und Wasserstoffatomen, wobei diese einen geringen Teil der Überschussenergie als Translationsenergie davontragen. Nach den Berechnungen von *Bach* könnte daneben noch ein zweiter Kanal vorliegen (Kanal II), der ebenfalls langsame H-Atome aus dem Ethyl-Radikal erzeugt. Allerdings kann dieser Kanal nicht eigenständig erfasst werden, da der Anteil sehr gering ist. Dabei bildet sich nach der Anregung ein nichtklassischer verbrückter Übergangszustand, aus dem angeregtes Ethen und H-Atome mit geringer Translationsenergie entstehen. Eine direkte Dissoziation aus dem 3s-Zustand zu angeregtem Ethen würde H-Atome mit einer Überschussenergie von 0.9 eV ergeben, was nicht zur beobachteten Translationsenergieverteilung passt.

Der beobachtete Anteil der Überschussenergie, der in Translationsenergie geht, beträgt lediglich 18 bis 21 % im Vergleich zu 35 % bei *Amaral*. Die Abweichung lässt sich durch die schlechte Auflösung im *Rydberg-Tagging* Experiment für langsame H-Atome erklären. Die Fragmente dieser langsamen, statistischen Dissoziation sind dabei gleichmäßig im Raum verteilt, was sich übereinstimmend im β -Parameter widerspiegelt (diese Arbeit $\beta = 0.01 - 0.08$, *Amaral* $\beta = 0$). Die Überschussenergie kann sich auf alle Freiheitsgrade verteilen, wobei diese letztlich in eine Mode fließt, die zur Dissoziation führt.

Der Dissoziationskanal mit schnellen Wasserstoff-Fragmenten basiert auf einer direkten Dissoziation, was sich in einer schnellen Dissoziationsrate ebenso wie in einer anisotropen Verteilung der Wasserstoff-Fragmente ($\beta = 0.45$, *Amaral* $\beta = 0.5 \pm 0.1$) widerspiegelt. Zwischen 55 und 58 % der Überschussenergie gehen dabei in die Translationsenergie des Fragments (*Amaral* 78 %). Diese Werte weichen deutlich voneinander ab, da die im VMI-Experiment verwendeten elektrischen Felder lediglich H-Atome mit einer maximalen Translationsenergie von 3.0 eV abbilden konnten. H-Atome mit der maximal möglichen kinetischen Energie von 3.3 eV konnten nicht detektiert werden, was die Ergebnisse verfälscht. Um diese ebenfalls zu beobachten, benötigt man höhere elektrische Felder, einen großflächigeren Detektor oder einen geringeren Abstand zwischen Ionisationsort und Detektor, damit die Newtonsphäre vollständig auf den Detektor abgebildet werden kann. Wie bei *Amaral* wurde auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet, dass ungefähr $2/3$ der H-Atome mit geringer und $1/3$ mit hoher Translationsenergie erzeugt werden (*Amaral* 80/20 %).

Neben dem Umstand, dass die Ergebnisse mit der Literatur übereinstimmen, passen sie auch zu einer statistischen Dissoziation in einem Radikal sowie zu Ergebnissen aus der Doppler-Spektroskopie. Die Messungen mittels Doppler-Spektroskopie wurden reproduziert. Die Halbwertsbreite des Doppler-verbreiterten Deuteriumsignals betrug 4.7 cm^{-1} in dieser Arbeit, während sie in einer früheren Arbeit 4.8 cm^{-1} für H-Atome betrug.^[175] Leichte Abweichungen können damit erklärt werden, dass in früheren Arbeiten vermutlich auf Grund zu geringer Feldstärken in der Ionenoptik nicht zwischen dem schnellen und langsamen Reaktionskanal unterschieden oder der schnelle Kanal erst gar nicht detektiert werden konnte.

Die Diskrepanz aus Theorie und Experiment im Bezug auf die Ratenkonstante der Dissoziation des Ethyl-Radikals konnte in dieser Arbeit näher beleuchtet werden. Wie von *Bach* und *Chen* vorausgesagt konnten zwei Ratenkonstanten beobachtet, jedoch nicht genau bestimmt werden.^[187,188] Vor allem bei geringen Spannungen kann die langsame Rate beobachtet werden, wobei die schnelle Dissoziationsrate außerhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens des Nanosekunden-Setups liegt. Die Beobachtung einer sehr schnellen Rate steht daneben in Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus fs-Experimenten.^[173] Die Lebensdauer von 20 fs schließt einen langlebigen 3s Rydbergzustand als Erklärung der langsamen Ratenkonstante aus. Ein konkreter Zahlenwert konnte für die Ratenkonstanten im VMI-Experiment nicht bestimmt werden. Es ist nicht möglich, die Rate eindeutig einem Reaktionskanal zuzuordnen. Das Modell von *Bach* und *Chen* schlägt ein Trapping für einen Teil der Radikale im Grundzustand vor, wodurch man sowohl eine schnelle als auch eine langsame Dissoziationsrate (auf Grund des Trapping) erwartet. Die Ergebnisse unterstützen dieses Modell,^[182] zumal eine unvollständige IVR bereits in anderen Fällen beobachtet wurde.^[28]

In früheren Arbeiten wurden bereits die Ratenkonstanten bei anderen Kohlenwasserstoffradikalen bestimmt. Für das Propargyl- (C_3H_3)^[197] und Allyl-Radikal (C_3H_5)^[25], beides ungesättigte Alkylradikale, stimmten die RRKM-Rechnungen mit den experimentell bestimmten Werten überein und lagen in der Größenordnung von $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Der Dissoziationsmechanismus konnte durch eine schnelle IC in den Grundzustand mit einer anschließenden Energieverteilung und einer ratenbestimmenden statistischen Dissoziation erklärt werden.^[25,79,197] Die Energieerwartungswerte zeigten, dass bei beiden Radikalen zwischen 20% und 24% der Überschussenergie in Translationsenergie des H-Atoms münden.

Beim 2-Propyl (C_3H_7)^[84] und *tert*-Butyl Radikal (C_4H_9)^[85] wurde dagegen eine Diskrepanz zwischen RRKM-Rechnungen und gemessenen Dissoziationsraten berichtet. Die Rechnungen ergaben Ratenkonstanten, die drei bis vier Größenordnungen größer waren, als sie im Experiment beobachtet wurden. Die Photodissoziationsdynamik im *tert*-Butyl zeigte, dass zwar ebenfalls ein ähnlicher Mechanismus über eine IC in den Grundzustand wie bei den anderen Alkylradikalen vorliegt. Jedoch ändert sich der Mechanismus bei größeren Anregungsenergien ($h\nu < 329 \text{ nm}$), was sich an einer kleineren Ratenkonstante zeigte, die nicht mit RRKM-Rechnungen, aber einer Kopplung zweier Rydberg-Zustände erklärt werden konnte ($2.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 266 nm, $1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ bei 330 nm).^[85] Daneben gingen 38 % der Überschussenergie in die Translation des H-Atoms, wenn das Radikal bei 266 nm angeregt wurde. Beim

2-Propyl wurde vermutet, dass ähnlich wie beim Ethyl^[187] ein dynamisches Trapping der Überschussenergie die Verlangsamung der Dissoziation erklären könnte, da sich die Energie nur langsam auf alle Moden verteilt und damit den ratenbestimmenden Schritt darstellt ($5.8 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ bei 254 nm).^[84]

Wie bereits in Abb. 4.8 auf Seite 67 angedeutet bestehen mehrere mögliche Dissoziationskanäle im Ethyl-Radikal. Die direkte Dissoziation nach Anregung in den 3s Rydbergzustand zu Ethen im $\tilde{a}^3 B_{1u}$ Zustand und Wasserstoff ist energetisch mit 2.5 eV über dem Grundzustand möglich.^[202] Jedoch ist die beobachtete Translationsenergieverteilung damit nicht in Einklang zu bringen, da nur eine maximale Überschussenergie von ~ 0.9 eV möglich wäre. Im VMI-Experiment wurde dagegen ein Maximum in der Translationsenergieverteilung bei 1.8 eV gemessen.

Eine andere mögliche Erklärung ist die Bildung eines verbrückten Übergangszustandes, wie er auch von *Zyubin* und *Amaral* vorgeschlagen und im Ethyl-Ion beobachtet wurde.^[181,189,203] Dieser verbrückte Übergangszustand führt vom angeregten $^2 A_1$ Zustand zu Wasserstoff und Ethen sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand. Im ersten Fall werden H-Atome mit hoher Translationsenergie frei (Kanal Ia), im anderen mit geringer Translationsenergie (Kanal II).

Somit liegt eine konische Durchschneidung nahe, welche einem Teil der Moleküle eine Dissoziation im Grundzustand des Ethyls erlauben würde (mit geringer Translationsenergie, Kanal Ib), während ein anderer Teil zu Ethen und Wasserstoff dissoziiert (Kanal Ia bzw. II). *Amaral et al.* schlugen diese konische Durchschneidung in der Nähe der verbrückten Struktur zur Erklärung vor.^[181] Dieses Modell bleibt dennoch unbefriedigend, wenn man die hohe Regioselektivität der Photodissoziation in Betracht zieht. Isotopen Markierungsexperimente zeigten, dass Wasserstoff fast ausschließlich von der Methyl- und nicht der Methylen-Gruppe abgespalten wird.^[175] Ein verbrückter Übergangszustand würde aber zum Austausch der verbrückenden H/D-Atome führen.

Eine Interaktion von Rydberg- und Valenzzuständen stellt eine weitere mögliche Erklärung dar.^[19] Dieses *Rydberg-Valence mixing* ist bei kleinen Systemen stärker als bei größeren und auch für das Ethyl-Radikal vermutet.^[193] Oftmals führen solche Rydberg-Rydberg oder Rydberg-Valenzzustand-Wechselwirkungen zu mehreren Dissoziationspfaden. Ein Valenzzustand mit σ^* Charakter ist zwar normalerweise energetisch weit von der Gleichgewichtsgeometrie entfernt (7.308 eV im Ethyl-Radikal),^[172] kann jedoch erreicht werden, sobald die Geometrie stark davon abweicht. So wurde beim *tert*-Butyl-Radikal eine Änderung der C-C Koordinate nach elektronischer Anregung berechnet, wobei das *tert*-Butyl-Radikal hinsichtlich der Barriere zum H-Verlust beim Ethyl vergleichbar ist.^[85]

Obwohl noch kein $\sigma\sigma^*$ Valenzzustand im Ethyl-Radikal berechnet oder gar beobachtet wurde, könnte eine konische Durchschneidung eines solchen Zustandes bei verlängertem C-C Bindungsabstand mit dem 3s Rydbergzustand und dem Grundzustand des Radikals die Photodissoziation des Ethyl-Radikals möglicherweise erklären (vgl. Abb. 4.8 auf Seite 67).^[193] Eine solche Wechselwirkung wurde auch beim Chlormethyl-Radikal beobachtet.^[204] Allerdings

wären genaue Rechnungen der C_2H_5 Potentialfläche nötig, um die ablaufenden Prozesse im Ethyl-Radikal zu klären.

5. Propargylen/Propynyliden

5.1. Motivation und Kenntnisstand

Propargylen^{5.1} ist eines von drei Isomeren mit der Summenformel C_3H_2 (siehe Abb. 5.1). Nach dem zyklischen Isomer ist es das zwei stabilste C_3H_2 Isomer (46 kJ/mol).^[7] Es wird vermutet, dass Propargylen bei der Entstehung des ersten aromatischen Rings in Verbrennungsprozessen (z.B. in einer Cyclopentenflamme) eine entscheidende Rolle spielt.^[11,205] Durch die Reaktion mit dem Propargyl-Radikal (C_3H_3) entsteht so ein Phenyl-Radikal, welches einen wichtigen Zwischenschritt bei der PAK Bildung darstellt.^[206] Neben dem Auftreten der Moleküle in Verbrennungsprozessen als reaktive Intermediate, spielen sie eine wichtige Rolle in der Chemie des interstellaren Raums. Das zyklische Isomer ist dabei der häufigste zyklische Kohlenwasserstoff im Weltall.^[207,208] Neben diesem Isomer wurde aber auch das lineare Isomer Propadienyliden im Weltall über Radio- und Mikrowellenspektroskopie nachgewiesen.^[209,210] Da Propargylen dagegen ein vergleichsweise geringes Dipolmoment besitzt, ist es schwer zu entdecken. Dennoch ist davon auszugehen, dass es ebenfalls im Weltall vorhanden ist.^[211]

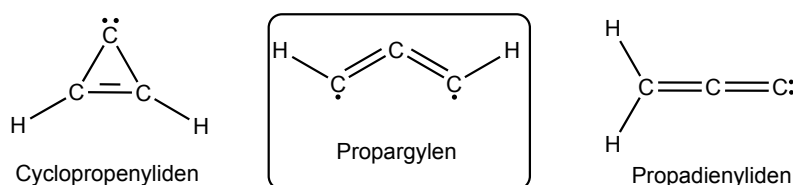


Abbildung 5.1.: Isomere mit der Summenformel C_3H_2 : Das zyklische Cyclopropenyliden links, das lineare Isomer Propadienyliden rechts und das in dieser Arbeit untersuchte Propargylen (Mitte).

Während von den beiden anderen Isomeren Synchrotron-Studien zur Photoionisation durchgeführt^[104,205,212] sowie die Photodissoziation betrachtet wurden,^[86,87] sind von Propargylen bislang nur Matrix-Isolationsstudien oder Flammen-Experimente publiziert.^[104,162,205,213–218] Eine Studie mit Synchrotronstrahlung wurde in der Gruppe von *Taatjes* durchgeführt, in der nach Kollision von Acetylen mit CH die Reaktionsprodukte untersucht wurden. Dabei zeigte sich Propargylen neben dem Cyclopropenyliden.^[219] In Matrixstudien konnte gezeigt werden, dass sich die Isomere ineinander durch Bestrahlung mit UV-Licht umwandeln lassen.^[213,214] Dabei zeigte sich, dass Cyclopropenyliden durch 313 nm in das Propargylen umgewandelt wird.^[214] Viele Matrix-Experimente wurden in der Gruppe um *McMahon* durchgeführt und wurden auch mit anderen Methoden wie Infrarot-Spektroskopie (IR) oder Elektronen-Spinresonanz (ESR) kombiniert.^[215–218] Dabei ging es oftmals darum, die eindeutige Struktur des

^{5.1}Eine weitere Bezeichnung für das Molekül in der Literatur ist *Propynyliden*, wird in dieser Arbeit aber nicht verwendet.

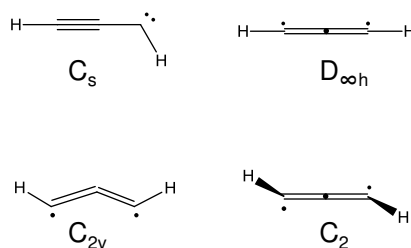


Abbildung 5.2.: Mögliche Strukturen des Propargylen im Grundzustand. Neben einer C_s symmetrischen Struktur mit Singulettzustand kommen noch drei Strukturen mit Triplettzustand in Frage ($D_{\infty h}$, C_{2v} , C_2). Aus Experiment und Theorie zeigt sich, dass es in einer biradikalischen Triplett-Struktur mit C_2 Symmetrie vorliegt.

Propargylen im Grundzustand aufzuklären, wobei ein Vergleich experimenteller Infrarot-Spektren mit Rechnungen eine Struktur mit C_2 Symmetrie ergaben. *Chen et al.* versuchten, das Propargylen im Molekularstrahl mit konventioneller PES zu untersuchen. Dabei konnten aber nur die beiden anderen Isomere beobachtet werden.^[104]

Neben den Experimenten wurden zur Strukturaufklärung viel quantentheoretische Arbeit aufgewendet.^[220–222] Für das Propargylen kommen mehrere Strukturen in Frage (vgl. Abb. 5.2), wobei sich letztlich eine biradikalische Struktur mit C_2 Symmetrie durchgesetzt hat, welche einen Triplett Grundzustand aufweist.^[18,218,220,223–225] Der Energieunterschied zwischen der C_{2v} und C_2 Struktur beträgt dabei allerdings nur 0.7 kJ/mol^[224] bzw. ist kleiner als die Nullpunkt Schwingungsenergie.^[218] In dieser Arbeit wurde von der C_{2v} Struktur ausgegangen, da eigene DFT-Rechnungen diese Struktur ergaben.

Obwohl zu den beiden anderen Isomeren bereits UV/Vis-Spektren bekannt sind,^[217,226] existieren für Propargylen bislang nur Matrixstudien über die Isomerisierung sowie ESR und Infrarotspektren.^[214,215,217,218]

In der Literatur veröffentlicht sind daneben Studien zur Ionisierungsenergie (IE) von *Taatjes et al.* sowie von *Fei Qi et al.* Ersterer konnte die Ionisierungsenergie aus einem Flammenexperiment bestimmen.^[205] Über den Anstieg des Signals in der Ionenstromkurve und einem FC-Fit des C_3H_2 Signals aus der Verbrennung von Cyclopenten konnte eine IE von 8.96 eV erhalten werden. Einen dazu sehr ähnlichen Ansatz nutzten *Qi et al.*, um die Reaktionsprodukte aus der Verbrennung von Toluol zu gewinnen. Die IE von Propargylen wurde mit 9.04 eV gemessen.^[162] Wie bereits angedeutet, wurde ein Fit des Experiments benötigt, um die IE zu bestimmen. Quantenchemische Rechnungen begleiten somit oftmals die Experimente, um die IE (8.987 eV)^[222], Standardbildungsenthalpien (548.4 kJ/mol)^[222] oder Schwingungsfrequenzen mit *ab initio* Methoden zu bestimmen.^[220]

Da sowohl zwischen Theorie und Praxis als auch in verschiedenen experimentellen Arbeiten Diskrepanzen auftraten, sollte die Photoionisation untersucht werden. Dazu sollte die Ionisierungsenergie von isoliert im Molekularstrahl erzeugtem Propargylen mittels Synchrotronstrahlung und der TPEPICO-Methode an der Strahllinie DESIRS des Synchrotron SOLEIL in Frankreich bestimmt werden. Mit diesen Daten können Verbrennungsprozesse besser interpretiert werden, da mit der IE einzelne Isomere identifiziert werden können.

5.2. Vorläufersynthese

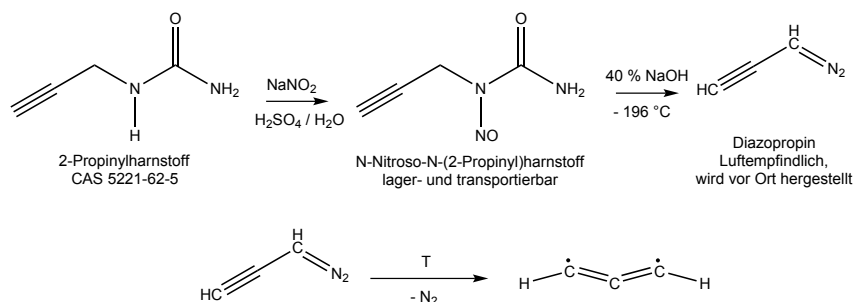


Abbildung 5.3.: Synthese des Propargylenvorläufers Diazopropin und dessen pyrolytische Spaltung zum Propargylen.

Als geeigneter Vorläufer für Propargylen hat sich Diazopropin herausgestellt.^[218] Die Synthese erfolgt dabei analog der Syntheseroute von *Kirmse et al.*^[227] Dabei kommt als Edukt 2-Propynylharnstoff zum Einsatz. Dieser wurde von der Firma *Maybridge* mit 97 % Reinheit bezogen und ohne Reinigung eingesetzt.

Im ersten Schritt erfolgt die Nitrosylierung des Harnstoffderivates. Dazu gibt man 1.0 g des Edukts (10.2 mmol) in 10 ml destilliertes Wasser in einen 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer und Innenthermometer. Die Mischung wird in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Anschließend fügt man eine Mischung aus 1.0 ml destilliertem Wasser und 0.6 ml Schwefelsäure hinzu. Die Mischung kühlt man mit einer Eis/Kochsalzmischung, während eine Mischung aus 0.8 g Natriumnitrit NaNO₂ (1.1 eq, 11.6 mmol) in 2.5 ml Wasser hinzugegeben wird. Dabei muss darauf geachtet werden, nicht zu schnell vorzugehen, da andernfalls die Temperatur stark steigt und braune nitrose Dämpfe aufsteigen. Nachdem die Reaktion beendet ist, saugt man mit einer Fritte ab und wäscht den gelben Filterkuchen mit Eiswasser. Das gelblich gefärbte Filtrat wird aufgehoben, um es im Anschluss dreimal mit je 10 ml Diethylether zu extrahieren. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Ethers erhält man weiteres Produkt, N-Nitroso-N-(2-Propynyl)harnstoff. Zusammen mit dem gewaschenen Filterkuchen wird es im Vakuum getrocknet.

Im zweiten Schritt erfolgt die alkalische Spaltung mit Natriumhydroxid.^[214] Dabei ist unbedingt auf Sauerstoffausschluss zu achten. Mehrfach gab es bei der Synthese Verpuffungen, selbst wenn augenscheinlich kein Diazopropin im Kolben oder Probengefäß zu sehen war.

10 ml einer 40 %igen NaOH-Lösung wird in einen 100 ml Schlenkkolben gegeben. Dieser ist mit dem Probengefäß direkt über ein kurzes Stück PVC-Schlauch verbunden. Das Probengefäß wiederum ist an die Schlenk-Linie angeschlossen. Das Probengefäß wird mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt, um entstehendes Diazopropin aufzufangen. Die Natronlauge wird auf mindestens -70 °C abgekühlt. Im Anschluss gibt man im Argon-Gegenstrom 500 mg (3.93 mmol) des zuvor hergestellten N-Nitroso-N-(2-Propynyl)harnstoff zur festen Natronlauge, verschließt den Kolben und evakuiert die Apparatur. Man lässt die Mischung langsam auftauen, während die Hähne zur Vakuumseite durchgehend geöffnet sind. Nach ca. 40 Minuten bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen. Es ist darauf zu achten, langsam mit Ar-

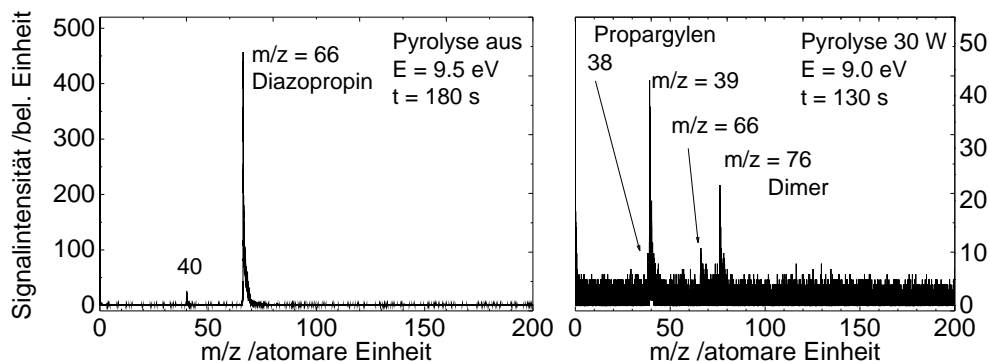


Abbildung 5.4.: Massenspektren des Vorläufers Diazopropin bei 9.5 eV ohne Pyrolyse (links) und bei 9.0 eV mit 30 W Pyrolyse (rechts). Bei eingeschalteter Pyrolyse wird neben Propargylen verstärkt das Propargyl-Radikal erzeugt. Außerdem wird das Dimer beobachtet.

gon zu belüften. Vor allem der Reaktionskolben kann Reste des Produkts enthalten, die sich schlagartig zersetzen können.

Das Produkt kann auch in Diglyme oder Tetraglyme (im Probengefäß vorgelegt) gelöst werden, um es zu stabilisieren.^[104] Andernfalls ist die Substanz in flüssigem Stickstoff bei -196 °C viele Stunden haltbar. Wird Diazopropin mit Trockeneis gekühlt, zersetzt es sich innerhalb ca. acht Stunden.

5.3. Vorläufer Diazopropin

5.3.1. Massenspektren

Im ersten Schritt wurde der Vorläufer Diazopropin auf seine Tauglichkeit überprüft, Propargylen zu erzeugen. Dazu eignen sich Massenspektren sehr gut. In Abb. 5.4 sind zwei Massenspektren abgebildet, links ohne und rechts mit Pyrolyse.

Solange die Pyrolyse ausgeschaltet ist (in Abb. 5.4 links), erkennt man lediglich den Vorläufer mit der Masse 66. Ein kleiner Peak bei 40 ergibt sich aus der Ionisation des Trägergases Argon durch nicht vollständig eliminierte höher Harmonische. Bei einer Photonenenergie von 9.5 eV ist keine DPI oder ein Zersetzungsprodukt des Vorläufers zu erkennen, was auf Grund der kurzen Haltbarkeit der Substanz überrascht.

Wird die Pyrolyse eingeschaltet, erkennt man in Abb. 5.4 rechts im Vergleich dazu mehrere Peaks. Das Massenspektrum ist über eine 50 s kürzere Integrationszeit bei einer geringeren Photonenenergie aufgenommen worden. Durch die Pyrolyse entsteht ein störendes Hintergrundrauschen durch Elektronen aus dem SiC-Röhrchen, welches trotz elektrischer Ablenkfelder nicht vollständig unterdrückt werden konnte. Zum einen ist zu sehen, dass der Peak des Vorläufers bei 66 deutlich kleiner ist, was auf Grund der pyrolytischen Spaltung zu Propargylen erwartet wird. Zum anderen sieht man den größten Peak bei $m/z = 39$, welcher dem Propargyl-Radikal (C_3H_3) zuzuordnen ist. Dieses Radikal ist eine sehr wichtige Vorstufe zu Benzol und größeren aromatischen Verbindungen. Es entsteht vermutlich aus Propargylen durch Rekombination mit Wasserstoffatomen, z.B. aus dem Vorläufer.^[173,201] Der Peak von

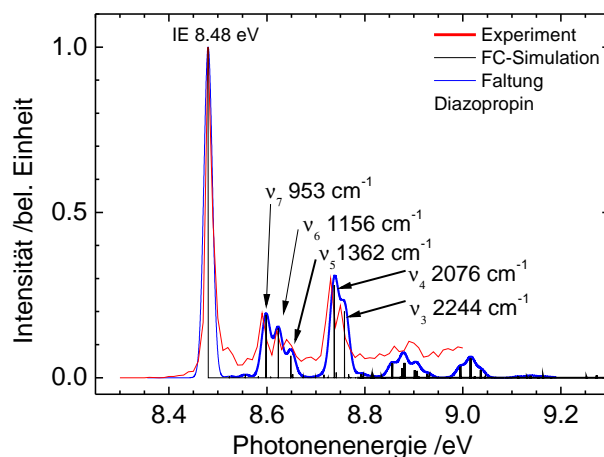


Abbildung 5.5.: Schwellenphotoelektronenspektrum (*threshold photoelectron spectrum*, TPES) des Propargylen-Vorläufers Diazopropin (in Rot). Eine FC-Simulation (schwarz) ermöglicht die Zuordnung von Schwingungsbanden, die mit einer Gauss-Funktion gefaltet das experimentelle Spektrum wiedergibt (blau). Neben dem scharfen Peak bei 8.48 eV (IE) sind mehrere Schwingungsbanden zu erkennen.

Propargylen mit der Masse 38 ist dagegen vergleichsweise klein. Dies kann entweder auf eine zu geringe Photonenenergie zurückzuführen sein (IE bei ca. 9 eV), auf schlechte FC-Faktoren des Carbens oder eine zu geringe Pyrolyseleistung. Jedoch zeigte sich bei höheren Pyrolyseleistungen, dass vermehrt das Propargylen-Dimer bei $m/z = 76$ gebildet wird. Somit musste bei relativ geringen Pyrolyseleistungen von 10 bis 30 W gearbeitet werden, wodurch die vollständige Konversion des Vorläufers zum Carben nicht möglich war.

5.3.2. Photoionisation

Bevor das Carben selbst mittels der TPEPICO Technik untersucht werden soll, muss vorab geklärt sein, ob DPI des Vorläufers als störender Nebenprozess auftritt. Um die IE der Substanz zu bestimmen, wurde Diazopropin ohne Pyrolyse mittels Synchrotronstrahlung im Bereich von 8.3 bis 9.0 eV mittels der TPEPICO Methode charakterisiert. In Abb. 5.5 ist das massenselektive Schwellenelektronensignal in Abhängigkeit der Photonenenergie abgebildet.^{5.2}

Ein erster scharfer Peak bei 8.48 eV spiegelt die adiabatische Ionisierung wider. Die Genauigkeit des Wertes ist auf Grund der Halbwertsbreite von 16 meV, der Schrittweite (10 meV) und Auflösung des Spektrometers (5 meV) auf ± 10 meV festgelegt. Während der Ionisierung kommt es zur Schwingungsprogression einiger Moden (ν_3 - ν_7). Die Zuordnung basiert auf einer FC Simulation, welcher wiederum quantenchemische Rechnungen zu Grunde liegen. Die Lage und Intensität der Banden im Schwellenphotoelektronenspektrum (*threshold photoelectron spectrum*, TPES) werden durch die FC Simulation sehr gut repräsentiert.

Aus DFT-Rechnungen (vgl. Kap. 3.5.1) ist ersichtlich, dass das höchstbesetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) bedeutenden π -Charakter aufweist (siehe Abb. 5.6). Als berechnete Ionisierungsenergie ergibt sich ein Wert von 8.43 eV, also lediglich 50 meV Ab-

^{5.2}Exp. Parameter: Photonenenergie 8.3 - 9.0 eV, dE 10 meV, Blenden 100 μm , Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 30 s, Pyrolyse aus, Pinhole 70 μm , Probertemp. -72 °C

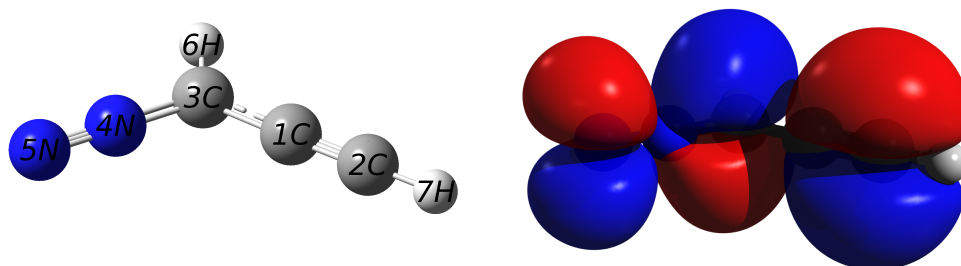


Abbildung 5.6.: Struktur (links) und HOMO (rechts) des Diazopropin aus quantenchemischen Rechnungen. Das HOMO weist gewissen π -Charakter auf, was sich in der Änderung der Bindungslängen bei der Ionisierung zeigt.

weichung vom Experiment. Die Bindungslängen ändern sich bei der Ionisierung, wobei der größte Unterschied bei der Bindung zwischen 3C und 4N deutlich wird. Dessen Bindung verlängert sich von 131.0 pm auf 136.1 pm. Die Bindung zwischen 3C und 1C verkürzt sich von 140.6 auf 136.3 pm. Die Stickstoffdoppelbindung dagegen verkürzt sich von 113.4 auf 111.3 pm, die C-C Dreifachbindung verlängert sich von 120.7 pm auf 122.2 pm. Der Bindungswinkel zwischen 6H-3C-1C vergrößert sich von 123.9° auf 126.2° .

5.3.3. Dissoziative Photoionisation

Die Ionisierungsenergie des Propargylen liegt bei ca. 9 eV. Da die IE des Vorläufers bei 8.48 eV liegt, besteht die Möglichkeit der DPI zum $C_3H_2^+$ Kation, welche das Signal in der Messung des TPES von Propargylen stört. Das Signal aus DPI kann im durchgeführten Experiment nicht vom eigentlichen Signal des Carbens unterschieden werden, falls das entstehende Fragment die selbe Masse wie das Carben aufweist.

Um die DPI zu untersuchen, wurde ein BD-Diagramm aufgezeichnet.^{5.3} In Abb. 5.7 wird das relative Schwellenphotoelektronensignal des Vorläufers gegenüber dem Fragmentensignal $C_3H_2^+$ in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass das Signal des Vorläufers (Mutter, rot) ab einer Energie von 9.0 eV zu sinken beginnt. Im Gegenzug beginnt das Fragmentensignal $C_3H_2^+$ (Tochter, blau) zu steigen, um sich bei einer Energie von 9.15 eV zu kreuzen. Bei 9.25 eV ist die DPI zum Fragment vollständig, sodass kein Schwellenelektronensignal des Vorläufers mehr gemessen werden kann. Unter der Annahme, dass die Dissoziation sehr schnell verläuft, erhält man aus der Fit-Routine eine Auftrittsenergie (0 K) von 9.25 eV und eine Temperatur von 275 K. Allerdings sinkt ab 9.25 eV die Signal-Rausch-Qualität sowohl des Mutter- als auch des Tochtersignals, wodurch die Genauigkeit des Wertes beeinträchtigt werden kann.

Somit liegt lediglich ein Unterschied von 0.52 eV zwischen Ionisierung und beginnender bzw. 0.77 eV und vollständiger DPI des Vorläufers vor.

^{5.3}Exp. Parameter: Photonenenergie 8.8 - 10.0 eV, dE 10 meV, Blenden 100 μm , Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 60 s, Pyrolyse aus, Pinhole 70 μm , Probertemp. -72 °C

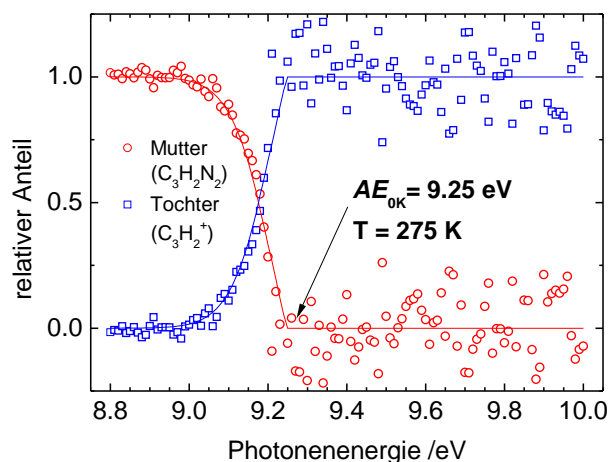


Abbildung 5.7.: BD-Diagramm des Propargylen-Vorläufers Diazopropin. Ab einer Photonenenergie von 9.0 eV beginnt der Vorläufer (Mutter, rot) $C_3H_2N_2$ -Kationen (Tochter, blau) durch DPI zu erzeugen. Ab 9.25 eV ist dieser Prozess vollständig. Somit stört Signal aus DPI ab ca. 9.1 eV massiv die Messung. Ein Fit des BD ergibt eine Temperatur des Molekularstrahls von 275 K und eine Auftrettsenergie von 9.25 eV.

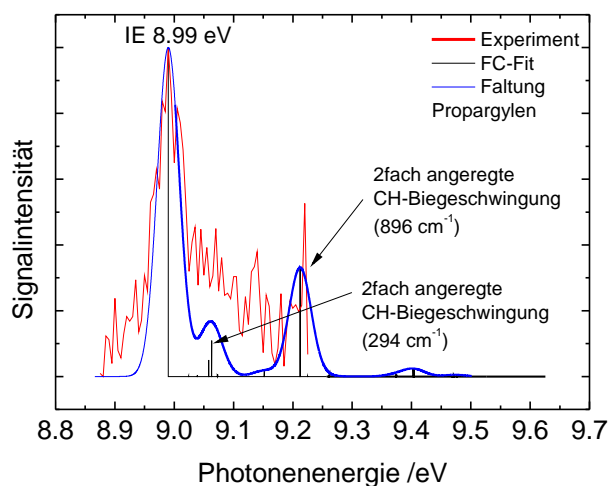


Abbildung 5.8.: TPES von Propargylen, C_3H_2 (rot). Die IE liegt bei 8.99 eV (Spitze des ersten Peaks). Ein FC-Fit (schwarz) zusammen mit einer Faltung (blau) zeigt eine mögliche Zuordnung von Schwingungsbanden.

5.4. Photoionisation Propargylen

Nach Anschalten und Optimieren der Pyrolyse wurde ein TPES von Propargylen im Bereich von 8.875 bis 9.225 eV aufgenommen. Das so erhaltene massenselektive TPES ist in Abb. 5.8 zusammen mit einem FC-Fit dargestellt.^{5.4}

Auf Grund geringer Signalstärken ist das Signal-Rausch Verhältnis nur befriedigend, es konnte jedoch auf Grund der Instabilität des Vorläufers keine längere Mittlungszeit pro Punkt verwendet werden. Auch eine höhere Pyrolyseleistung führte lediglich zu mehr Propargyl-Radikal (Masse 39) oder Bildung des Dimers (Masse 76). Auch der Versuch, mehrere Messungen aufzusummieren, brachte keinen sichtbaren Erfolg.

^{5.4}Exp. Parameter: Photonenenergie 8.875 - 9.225 eV, dE 5 meV, Blenden 100 μm , Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 30 s, Pyrolyse 20 W, Pinhole 70 μm , Probertemp. -73 °C, Ablenkplatten ca. 15 V/cm

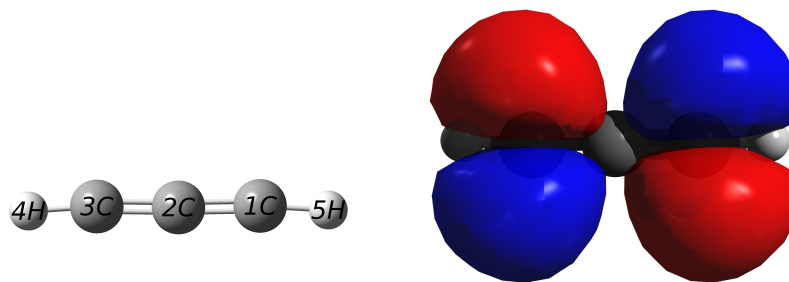


Abbildung 5.9.: Struktur (links) und HOMO (rechts) des Propargylens aus quantenchemischen Rechnungen. Das HOMO besitzt nichtbindenden Charakter, was sich in den sich kaum ändernden Bindungslängen bei der Ionisierung zeigt.

Im TPES ist bei einer Photonenenergie von 8.95 eV ein steiler Signalanstieg zu erkennen, der bei 8.99 eV sein Maximum findet. Dieser Wert entspricht der adiabatischen IE des Propargylens bei einer angenommenen Genauigkeit von 20 meV. Bei höheren Photonenenergien erkennt man kaum eine Schwingungsprogression, was sich im FC-Fit auf Grund der geringen Geometrieänderung im Kation zeigt. Während der Winkel im Carben zwischen den drei Kohlenstoffatomen laut den eigenen Rechnungen 178° beträgt, ist er im Kation nahezu 180° , während Rechnungen auf höherem Niveau sogar eine lineare Struktur im Propargylen-Kation vorschlagen (siehe Abb. 5.9).^[222] Eine Analyse der optimierten Struktur aus dem FC-Fit wird in Tab. 5.2 zusammengefasst. Die Bandenzuordnung und -intensität ist auf Grund der ab 9.1 eV einsetzenden DPI jedoch nicht aussagekräftig.

Die Analyse des HOMO im 3B_1 Grundzustand zeigt, dass ein Elektron aus einem nichtbindenden Orbital entfernt wird. Die Bindungsabstände ändern sich nur im $1/10$ Picometer-Bereich (siehe Tab. 5.2 auf Seite 97). Die berechnete IE beträgt 9.01 eV, weicht mit 20 meV also nur marginal vom gemessenen Wert ab, während die Rechnungen mit *ab initio* Methoden einen Wert von 8.987 eV ergeben und somit übereinstimmen.^[222]

Wegen des schwachen Signal-Rausch-Verhältnisses ist die Zuordnung der aktiven Schwingungen im Kation nur spekulativ. Eine doppelt angeregte CH-Biegeschwingung könnte für den langsamen Signal-Abfall nach dem ersten Peak verantwortlich sein. Der erneute Anstieg am hochenergetischen Rand des TPES in Abb. 5.8 könnte von einer weiteren doppelt angeregten CH-Biegeschwingung herrühren. Allerdings darf man die DPI des Vorläufers nicht außer Acht lassen, da diese wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt, ab 9.0 eV einzusetzen beginnt.

In Abb. 5.10 ist deswegen das TPES aus Abb. 5.8 einem TPES gegenübergestellt, welches den Signalanstieg des C_3H_2 -Kationensignals aus DPI beinhaltet.^{5.5} Es ist zu erkennen, dass die DPI ab einer Photonenenergie von 9.075 eV stört. Bei kleinerer Energie ist das Signal aus DPI nahezu nicht messbar, um dann ab der genannten Schwelle massiv zu steigen. Im Umkehrschluss bedeutet das allerdings auch, dass das Signal im Bereich der Ionisierungsenergie nicht durch DPI gestört wird.

^{5.5}Exp. Parameter wie bei Abb. 5.7 bzw. 5.8

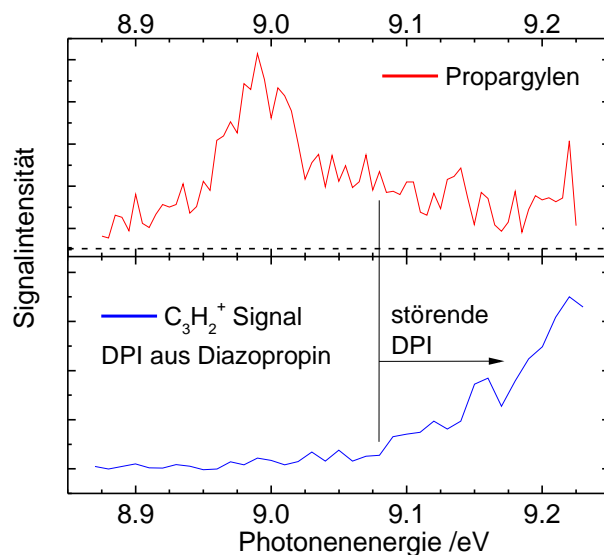


Abbildung 5.10.: TPES von Propargylen (oben, rot) im Vergleich zur DPI des Vorläufers (unten, blau). Ab 9.08 eV stört die DPI die Messung des Propargylens massiv.

Dimer

Wie bereits bei den Massenspektren erwähnt, bildet sich in der Pyrolyse des Diazopropins auch das Dimer des Propargylens. Ein Dimer wurde auch in der Arbeit von *Chen et al.* beobachtet.^[104] Ein TPES konnte durch Integrieren des Massenkanals $m/z = 76$ erhalten werden und ist in Abb. 5.11 abgebildet.^{5,6} Es wurde durch Variation der experimentellen Bedingungen versucht, die Bildung des Dimers zu vermeiden (z.B. geringere Pyrolyseleistung, Wasserkühlung der Düse). Die Dimerbildung zeigt, dass Propargylen für die Entstehung von PAK und Ruß bedeutsam ist.

Die Signalstärke der Schwellenelektronen steigt ab einer Photonenergie von 9.025 eV steil an. Ein erstes Maximum und damit die IE ergibt sich bei 9.085 eV. Der kleine Signalanstieg bei 8.975 eV lässt sich vermutlich durch eine heiße Bande erklären. Als mögliche Strukturen kommen zwei Isomere des C_6H_4 in Frage. Eine Möglichkeit wäre die Bildung des zyklischen Benzins, wenn man von einer diradikalischen Struktur des Propargylens ausgeht (vgl. Abb. 5.2 und Abb. 5.12 links). Dessen IE liegt bei 9.03 eV, allerdings ist im konventionellen PES in der Arbeit von *Zhang* und *Chen* keinerlei Schwingungsstruktur zu erkennen.^[228] Eine andere Möglichkeit stellt die Bildung des linearen Hex-3-en-1,5-diin (vgl. Abb. 5.12 rechts) dar. Dessen Bildung wird leichter verständlich, wenn man von einer C_s symmetrischen Struktur des Propargylens ausgeht. Die Ionisierungsenergie des Moleküls liegt bei 9.07 eV und liegt somit näher am experimentell bestimmten Wert für das Dimer von 9.085 eV. Allerdings kommen bei der vergleichsweise ungünstigen Signalstärke beide Isomere in Frage. Betrachtet man das PES für das lineare Molekül, stimmt die Bandenstruktur eher überein, als dies beim PES des Benzin-Moleküls der Fall ist.^[228]

^{5,6}Exp. Parameter wie bei Abb. 5.8

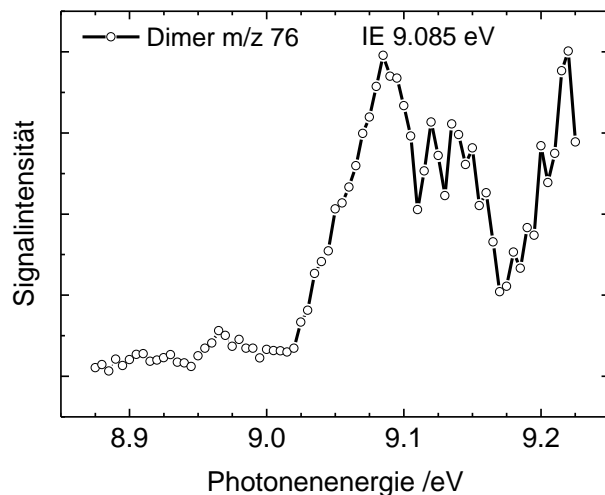


Abbildung 5.11.: TPES des Dimers von Propargylen mit der Masse 76. Die IE beträgt 9.085 eV und entspricht ungefähr dem Hex-3-en-1,5-diin.

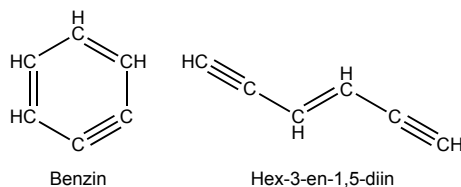


Abbildung 5.12.: Mögliche Strukturen für das Dimer aus Propargylen, das zyklische Benzin und das Hex-3-en-1,5-diin. Beide C_6H_4 Isomere besitzen eine ähnliche IE von 9.03 bzw. 9.07 eV.

5.5. Diskussion

Das Carben Propargylen aus der Familie der C_3H_2 Isomere konnte erfolgreich aus Diazopropin erzeugt werden. Unter Zuhilfenahme der massenselektiven TPEPICO Methode konnte vom Intermediat ein TPES aufgezeichnet und dessen IE_{ad} mit 8.99 eV bestimmt werden. Allerdings war es mit dem Vorläufer Diazopropin nicht möglich, die Schwingungsstruktur im Kation des Propargylens oder dessen DPI zu untersuchen. Der Grund liegt in der niederenergetischen Schwelle zur DPI des Vorläufers zum Propargylen-Kation mit einer AE_{0K} von 9.25 eV. Dieses Signal kann nicht vom eigentlichen Signal des Propargylens unterschieden werden und stört somit die Messungen zur Photoionisation des Carbens. Die Lösung dafür könnte der Wechsel auf einen anderen Vorläufer sein, wobei kein anderes Molekül in der Literatur bekannt ist. Eine andere Möglichkeit wäre das Carben durch eine andere Methode als Pyrolyse zu erzeugen. Da bei der Pyrolyse keine vollständige Konversion zum Carben erzielt wurde, könnte eine Entladungs- oder Photolysequelle eine vollständige Umwandlung bewirken. Vor allem die Photolyse erscheint dabei interessant, da die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung selektiv gespalten werden kann.^[214,218]

Abseits der Nachteile des Vorläufers Diazopropin konnte dessen IE, DPI und Schwingungsstruktur erfolgreich untersucht werden. Die Schwingungsprogression stimmt dabei mit Betrachtungen des beteiligten Molekülorbitals überein. Außerdem zeigte sich an der mit 50 meV geringen Abweichung der berechneten IE vom gemessenen Wert (8.48 eV) die gute Qualität

der quantenchemischen Rechnungen bei geringem Zeitaufwand (vgl. auch Tab. 5.2). Die Auftrittsenergie konnte mit 9.25 eV bestimmt werden. Zusammen mit der IE des Vorläufers ergibt sich eine Bindungsenergie von 74 kJ/mol für die C-N Bindung im Kation:

$$AE(892.5 \text{ kJ/mol}) - IE(818.2 \text{ kJ/mol}) = 74.3 \text{ kJ/mol}$$

In einem TPES des zyklischen C_3H_2 Isomers Cyclopropenyliden konnte eine kleine Bande unterhalb dessen IE bei einer Energie von 9.02 eV beobachtet werden. Während die IE des Moleküls bei 9.17 eV liegt, wurde als Erklärung des Peaks das Propargylen angegeben.^[212] Nimmt man eine Vibrationstemperatur von 500 K in einem kontinuierlichen Molekularstrahl mit Pyrolyse an,^[34] erscheint eine Isomerisierung wahrscheinlich. In Kenntnis des TPES von Propargylen und der IE von 8.99 eV erscheint es sicher, dass die Bande auf dieses Isomer zurückzuführen ist.

Trotz des Vorteils der Massenselektivität zeigt das Experiment am Propargylen die Grenzen der TPEPICO Technik auf. Durch die DPI des Vorläufers kann man die Signale im gleichen Massenkanal nicht unterscheiden. Dies wäre erst durch ein Doppel-Imaging Experiment möglich.^[21] Daneben darf nicht außer Acht gelassen werden, dass in früheren Experimenten mit konventioneller Photoelektronenspektroskopie (Lichtquelle mit fixer Energie) die DPI ebenfalls nicht ausgeschlossen werden kann. So könnte sich erklären, weshalb in einer früheren Arbeit von *Chen et al.* das Propargylen nicht beobachtet werden konnte. Stattdessen wurde bei einer Photonenenergie von 10.49 eV lediglich das lineare Propadienyliden sowie das Cyclopropenyliden beobachtet.^[104]

Tabelle 5.1.: Vergleich der experimentell bestimmten IE des Propargylen

	IE / eV
diese Arbeit	8.99
<i>Taatjes et al.</i> ^[205]	8.96
<i>Qi et al.</i> ^[162]	9.03

Die IE des Propargylens stimmt mit bestehenden Werten gut überein. So ist der in dieser Arbeit gemessene Wert im Vergleich zur Arbeit von *Taatjes et al.* leicht höher (30 meV),^[205] während er im Vergleich zur Arbeit von *Li et al.* etwas niedriger ist (40 meV) (siehe Tab. 5.1).^[162] Ebenfalls stimmen die Messungen mit quantenchemischen Rechnungen in der Literatur als auch eigenen Rechnungen überein, wobei sich die Bindungswinkel teilweise drastisch unterscheiden (siehe Tabelle 5.2).^[222] Vergleicht man die Änderung der Bindungslängen zwischen Carben und Kation, fällt auf, dass sich diese nur geringfügig ändern.

Obwohl mit Diazopropin als Vorläufer die Photoionisation des Propargylen im kontinuierlichen Molekularstrahl nicht vollständig untersucht werden kann, könnte der Vorläufer jedoch in Zukunft genutzt werden, um die Photodissoziation und Dynamik des Carbens mittels VMI Technik zu untersuchen. Dabei käme ein gepulster Molekularstrahl zum Einsatz, der eine bessere Kühlung und geringere Dimerisierungsneigung zeigen könnte.

Tabelle 5.2.: Vergleich der Grundzustandsgeometrien des Propargylen aus verschiedenen Rechnungen.

	Methode/Basis; Symmetrie	C-C [pm]	C-H [pm]	HCC [°]	CCC [°]
diese Arbeit	B3LYP/6-311++G**; C_{2v}	126.9	106.3	175.5	178.3
[220]	QCISD/6-31G* ; C_{2v}	128.5	107.1	157.9	171.0
[224]	CCSD(T)/TZP; C_2	127.9	106.7	156.5	171.9
[221]	B3LYP/6-311G(d,p); C_{2v} singulett	129.0	108.3	127.9	164.2
[229]	CASSCF/BS2; C_2	128.4	107.9	151.7	167.9
[222]	CCSD(T)/6-311G(2df,p); C_2	127.8		161.9	173.4
[225]	G3; C_{2v}	126.6	106.7	162.5	174.9
	Kation FC Fit; C_{2v}	126.1	107.7	176.5	179.4
	Kation B3LYP-Rechnungen; C_{2v}	126.1	107.7	176.5	179.5

6. Substituierte Methyl-Radikale

6.1. Motivation und Kenntnisstand

Methyl-Radikale sind eine der einfachsten Formen von organischen Radikalen.^[34] Sie spielen eine Rolle bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, im interstellaren Raum oder der Erdatmosphäre.^[14,230] In dieser Arbeit wurden die beiden substituierten Methyl-Radikale Brommethyl (CH_2Br , im Folgenden als *BM* abgekürzt) sowie Cyanomethyl (CH_2CN , *CM*) untersucht (vgl. Abb. 6.1).

Das CM-Radikal spielt eine Rolle in der Verbrennung von Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen.^[231] Diese Biokraftstoffe enthalten oftmals stickstoffhaltige Moleküle, wodurch sich in der Verbrennung stickstoffhaltige Zwischenstufen wie das CM-Radikal bilden können. Das CM-Radikal wurde beispielsweise in einer Pyrrol-Flamme nachgewiesen.^[232] Letztlich stellen diese Zwischenstufen eine Quelle für gesundheitsgefährdende Stickoxide (NO_x) dar. Gelangen Stickoxide in die Umwelt, kann sich daraus Salpetersäure und somit saurer Regen bilden. In der Atmosphäre spielt das CM-Radikal eine ebenso wichtige Rolle.^[233] Vor allem in der Troposphäre (0 bis 10 km Höhe) sowie der angrenzenden Stratosphäre (10 bis 50 km) verlaufen Auf- und Abbau der uns schützenden Ozonschicht über radikalische Zwischenstufen.^[230,234] Diese Prozesse können durch anthropogene Substanzen empfindlich gestört werden. Neben der Erdatmosphäre wurde das CM-Radikal auch in der Atmosphäre des kohlenstoffreichen Sterns *IRC+ 10216* entdeckt.^[235,236] Dabei ist das hohe Dipolmoment des Moleküls hilfreich, um es mittels Mikrowellenspektroskopie von der Erde aus zu beobachten.^[237]

Mikrowellen-Spektren von isoliert erzeugtem CM wurden auch bereits im Labor aufgezeichnet.^[237,238] Dabei konnte die Struktur des Radikals geklärt und mit quantenchemischen Rechnungen verglichen werden. Infrarotspektroskopie wurde ebenfalls durchgeführt, allerdings in Matrix, um das reaktive Molekül zu stabilisieren.^[239] Es zeigte sich eine Isomerisierung zum CH_2NC (Isocyanomethyl) über einen zyklischen Übergangszustand, die durch Bestrahlung des Radikals mit einer Quecksilberdampfampe ausgelöst wurde. Die ν_5 Bande, eine CH_2 *wagging* Mode im Radikal, konnte durch *Sumiyoshi et al.* durch Absorptionsspektroskopie rotationsauf-

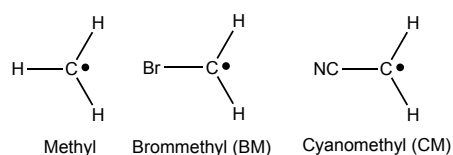


Abbildung 6.1.: Methyl-Radikal sowie die beiden untersuchten substituierten Methyl-Radikale Brommethyl (BM) und Cyanomethyl (CM).

gelöst untersucht werden.^[240] Dabei zeigte sich, dass diese Mode mit zwei weiteren Moden (ν_8 und ν_9) wechselwirkt.

Die Photoionisation des CM-Radikals war bereits vor dieser Arbeit Gegenstand der Forschung. *Holmes et al.* bestimmten die IE mit 9.9 eV und 100 meV Genauigkeit aus einer Ionenstromkurve.^[241] Dabei konnten sie den Einfluss der Cyanogruppe auf die Radikalstabilisierung im Vergleich zum Methyl-Radikal untersuchen. Die Cyanogruppe stabilisiert dabei das Radikal durch Delokalisierung um 243 kJ/mol im Vergleich zu Wasserstoff. Die IE konnte von *Chen et al.* durch konventionelle PES genauer bestimmt werden.^[234] Die Messung ergab dabei einen Wert von 10.30 eV \pm 40 meV, wobei Bromacetonitril als Vorläufer in einer Quelle ähnlich der in dieser Arbeit verwendet wurde. Mehr oder minder bestätigten *Thorn et al.* diesen Wert, wobei das Radikal mit einer Fluorentladungsquelle aus Acetonitril (CH₃CN) erzeugt wurde.^[233] Aus dem Anstieg des Ionen-Signals in einer Ionenstromkurve bestimmten sie die IE des CM-Radikals mit 10.28 eV bei einer optimistischen Unsicherheit von 10 meV. *Baer et al.* konnten mit Literaturwerten von Standardbildungsenthalpien und der Messung der DPI von Jodacetonitril die IE des Radikals mit 10.294 eV bei 10 meV Genauigkeit bestimmen.^[242] Diese Werte weichen von quantenchemischen Rechnungen auf G2-Niveau ab. Rechnungen dieser Art von *Ng et al.* ergaben einen Wert von 10.18 eV.^[243] Rechnungen von *Mayer et al.* dagegen ergaben einen Wert von 10.25 eV mit der *complete basis set* (CBS) Methode.^[244]

Das BM-Radikal spielt ebenso wie das CM-Radikal eine Rolle in der Erdatmosphäre. Insbesondere interagieren beim Auf- und Abbau der Ozonschicht viele Halogenradikale. Im Zusammenspiel mit Wasser reagieren BM- zu OH-Radikalen, welche wiederum mit Sauerstoff zu Ozon und Wasser reagieren.^[230] Ausgehend von Bromoform entsteht in der Reaktion mit OH-Radikalen Wasser sowie das BM-Radikal.^[245]

Vom BM-Radikal wurde ebenso wie vom CM-Radikal ein Mikrowellenspektrum des Grundzustands aufgenommen. Aus den Daten konnte die Struktur des Radikals bestimmt werden.^[246] Quantenchemische Rechnungen stimmen mit den Strukturdaten gut überein (siehe Kap. 6.4).^[247] Aus diesen *UCCSDT/LARGE* Rechnungen konnte eine IE von 8.45 eV bestimmt werden. Dieser Wert wiederum weicht deutlich von experimentellen Daten für die Photoionisation des Radikals ab. Über ein konventionelles PES wurde die IE mit 8.61 eV bei 10 meV Unsicherheit bestimmt.^[248] Dabei wurde das Radikal über Fluorentladung aus Brommethan erzeugt. Dieser Wert konnte von *Ng et al.* in einem ähnlichen Experiment bestätigt werden.^[249] Außerdem wurden G2-Rechnungen durchgeführt, welche eine IE von 8.47 eV ergaben.

In dieser Arbeit sollten die IE beider Radikale sowie die Strukturen der Kationen genau bestimmt werden, indem aus geeigneten Vorläufern das jeweilige Radikal gezielt erzeugt wird. Zuerst sollen die Ergebnisse für das CM-Radikal und anschließend für das BM-Radikal gezeigt werden, die an der VUV Strahllinie der SLS in Villigen/Schweiz erzielt wurden.

6.2. Cyanomethyl-Radikal

6.2.1. Vorläufer Chloracetonitril

Um das CM-Radikal zu erzeugen, wurden zwei kommerziell erhältliche Vorläufer getestet, Jodacetonitril und Chloracetonitril. Dabei lieferte letzteres hinsichtlich der Signalstärken erstaunlicherweise das bessere Ergebnis. Allerdings konnten auch mit Jodacetonitril die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

Chloracetonitril spaltet in der Pyrolyse ein Chloratom ab (vgl. Abb. 6.2). Interessanterweise verliert es dabei nicht das thermodynamisch stabile HCl und erzeugt so das Cyanocarben, obwohl diese Methode zur Erzeugung von Carbenen bereits erfolgreich getestet wurde.^[37,87,212]

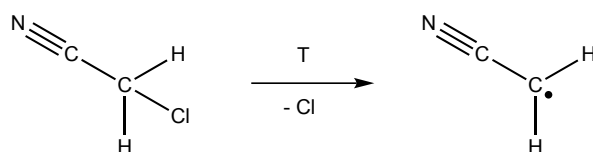


Abbildung 6.2.: Schema der Pyrolyse von Chloracetonitril und Erzeugung des Cyanomethyl-Radikals. Der Vorläufer spaltet kein Chlorwasserstoff sondern lediglich ein Chloratom ab.

Durch Massenspektren wurde die Pyrolyse getestet und optimiert (siehe Abb. 6.3). Dabei zeigte sich, dass vergleichsweise hohe Pyrolyseleistungen von 50 Watt benötigt wurden. Bei ausgeschalteter Pyrolyse (links in Abb. 6.3) ist bei einer Photonenenergie von 12.0 eV lediglich das Signal des Vorläufers (m/z 75 bzw. 77) erkennbar. Durch das natürliche Isotopenverhältnis von ^{35}Cl bzw. ^{37}Cl von ca. 3:1 ergibt sich die Signalverteilung bei m/z 75 zu m/z 77. Außerdem sind weitere kleine Peaks bei den Massen 45, 93 und 95 zu erkennen. Dies ist auf die Verunreinigung mit Bromnitromethan, dem Vorläufer für das BM-Radikal zurückzuführen, da dieses vor dem CM-Radikal gemessen wurde.

Bei eingeschalteter Pyrolyse (in Abb. 6.3 rechts) zeigen sich deutlich mehr Peaks im Massenspektrum. Wie erwartet, reduziert sich die Signalstärke des Vorläufermoleküls deutlich (ähnlich hoher Peak des Vorläufers bei doppelter Mittlungszeit). Außerdem ergibt sich das gewünschte CM-Radikalsignal bei m/z 40. Daneben finden sich Peaks bei den Massen 48/50 und 74/76 (im Verhältnis 3:1, Chlorisotopenmuster). Der Peak mit der geringeren Masse könnte dabei durch das CHCl Carben erklärt werden, welches entsteht, wenn vom Vorläufermolekül Blausäure (HCN) abgespalten wird. Allerdings waren die Signalintensitäten zu gering, um es genauer zu charakterisieren. Die größere Masse lässt sich durch Wasserstoffverlust des Chloracetonitrils erklären, was bei der hohen Pyrolyseleistung trotz der hohen C-H Bindungsenergie möglich erscheint. Ein weiterer Peak bei $m/z = 45$ erscheint in beiden Spektren und lässt sich vermutlich durch Verschmutzungen erklären. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Chloracetonitril das CM-Radikal erzeugt.

Schwellenphotoelektronenspektrum

Vorab wird der Vorläufer auf seine DPI untersucht. Liegt diese im gleichen Energiebereich wie die IE des Radikals, kann das Signal nicht mehr unterschieden werden (vgl. Kap. 2.1.3). In Abb.

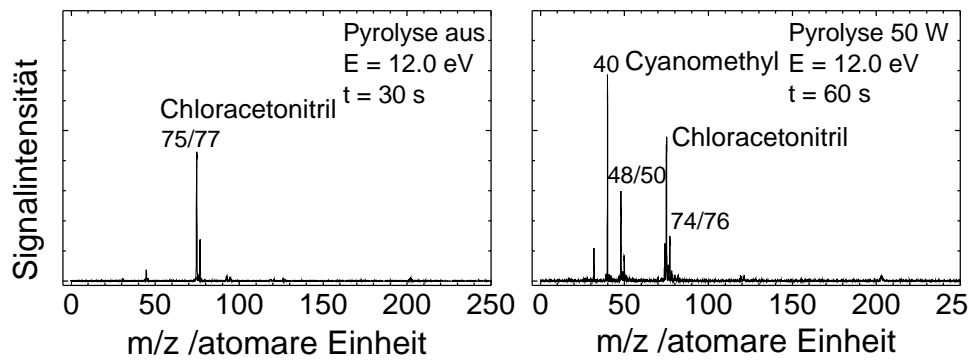


Abbildung 6.3.: Massenspektren von Chloracetonitril bei 12.0 eV und ausgeschalteter Pyrolyse (links) sowie bei 50 Watt Pyrolyseleistung (rechts). Die Integrationszeit ist dabei unterschiedlich. Bei eingeschalteter Pyrolyse wird neben dem CM-Radikal das CHCl Carben und ein Produkt aus Wasserstoffverlust erzeugt, was im Text näher ausgeführt wird.

6.4 ist das TPES des Vorläufers Chloracetonitril dargestellt, welches im Energiebereich von 11.6 bis 12.7 eV in zwei aufeinander folgenden Messungen aufgenommen wurde.^{6.1}

Darin ist zu erkennen, dass die IE_{ad} des Moleküls bei 11.95 eV liegt (Spitze des Peaks), wobei die Halbwertsbreite 30 meV beträgt. Daraus wird eine Genauigkeit von ± 15 meV abgeleitet. Dieser Wert stimmt exakt mit dem Wert überein, der in einer Arbeit von *Beauchamp et al.* durch konventionelle PES bestimmt wurde.^[250] Des Weiteren ist eine Schwingungsprogression erkennbar, welche im Abstand von 75 meV (entspricht 605 cm^{-1}) Signalspitzen im TPES erzeugt. Durch quantenchemische Rechnungen und einer FC-Simulation kann diese Schwingung der CH_2 *wagging*-Mode zugeordnet werden (Rechnung 561 cm^{-1} , ν_{11} , a'' Symmetrie). Ab einer Photonenenergie von 12.2 eV ist erkennbar, dass das Signal unstrukturiert ansteigt und dann langsam abfällt. Dieses Maximum, das in der Energie ungefähr 260 meV höher als die IE des Moleküls liegt und auch im konventionellen PES beobachtet wurde,^[250] könnte entweder durch einen angeregten Zustand im Kation oder der Spin-Bahn-Aufspaltung durch Chlor erklärt werden, da die FC-Simulation diesen Anstieg nicht anzeigt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung bei Chlor beträgt allerdings nur 109 meV.^[251] Eine weitere Möglichkeit des langsamen Signalanstiegs könnte eine niederenergetische Mode (CN-Biegeschwingung im Chloracetonitril-Kation 190 cm^{-1} , entsprechend 23.5 meV) mit schlechten FC-Faktoren sein, welche erst bei höheren Photonenenergien an Intensität gewinnt und nicht vollständig aufgelöst werden kann. Ein Beispiel dafür bietet auch das *tert*-Butyl-Radikal, wo dieser Effekt beobachtet wird.^[37] Jedoch widerspricht die FC-Simulation dieser Annahme. Rechnungen am Chloracetonitril-Kation ergaben einen angeregten Zustand bei 12.43 eV. Dies könnte den Signalanstieg erklären, da selbst eine Abweichung um mehrere zehntel Elektronenvolt möglich ist.

Darüber hinaus ist im Massenspektrum bei einer Photonenenergie von 12.7 eV kein weiterer Peak neben dem Vorläufer zu erkennen. Somit spielt DPI bei Chloracetonitril keine Rolle, wenn man eine IE von 10.3 eV für das CM-Radikal annimmt.

^{6.1}Exp. Parameter: Photonenenergie 11.6 - 12.1 bzw. 11.9 - 12.7 eV, dE 5 meV, Blenden $70 \times 70\ \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 30 bzw. 25 s, Pyrolyse aus, Pinhole $100\ \mu\text{m}$, Trägergas 0.82 bar Argon absolut

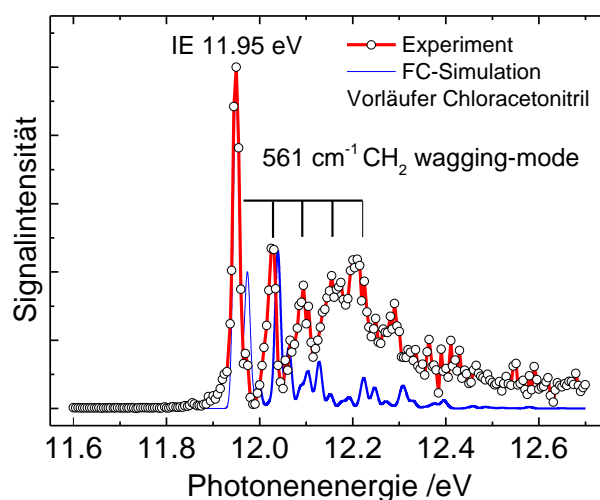


Abbildung 6.4.: TPES von Chloroacetonitril. Die IE liegt bei 11.95 eV, außerdem zeigt eine FC-Simulation (blau) eine deutliche Schwingungsprogression in der CH₂ *wagging*-Mode.

6.2.2. Cyanomethyl-Radikal

Wird im Anschluss an die Charakterisierung des Vorläufers die Pyrolyse eingeschaltet und man zeichnet die Schwellenelektronen in Abhängigkeit der Photonenenergie auf, erhält man das TPES des CM-Radikals durch Integration des zugehörigen Massenkanals. Das Spektrum ist in Abb. 6.5 abgebildet.^{6.2}

Die Signalintensität steigt ab einer Photonenenergie von 10.1 eV steil an, um bei 10.28 eV ein Maximum zu erreichen. Dieser Wert entspricht der adiabatischen Ionisierungsenergie des CM-Radikals, wobei die Halbwertsbreite von 60 meV, die Schrittweite der Messung von 10 meV sowie die maximal erreichbare Auflösung des Setups von 5 meV eine Genauigkeit von ± 20 meV zulässt. Ein weiterer kleiner Signalanstieg ist bei 10.55 eV zu verzeichnen. Anhand einer FC Simulation lässt sich dieser einer Schwingungsbande im Kation zuordnen. Dabei zeigen quantenchemische Rechnungen, dass es sich um die symmetrische C-N Streckschwingung (ν_2) mit einer Energie von 2227 cm^{-1} handelt. Drei weitere kleinere Schwingungsbanden sind in Abb. 6.5 markiert, wobei es sich ausnahmslos um Obertöne handelt. Die Zuordnung ist allerdings auf Grund des schlechten Signal-Rausch Verhältnis und der geringen Signalintensitäten schwierig. Der FC-Simulation zu Folge sind der erste und dritte Oberton einer N-C-C *out-of-plane* Schwingung (26 bzw. 46) sowie der erste Oberton der Streckschwingung (22) zu beobachten.

Zur Simulation der FC-Faktoren wurde die Struktur aus eigenen quantenchemischen Rechnungen herangezogen. Auf Grund des deutlichen Unterschieds bei der N-C Bindungslänge wurde für die FC-Simulation die Grundzustandsgeometrie aus dem Mikrowellenspektrum (vgl. Tab. 6.1 a) und für die Frequenzen die eigene Rechnung genutzt.^[238] Die Rechnungen ergaben außerdem ausgehend vom 2B_1 Grundzustand des Radikals eine IE von 10.33 eV.

^{6.2}Exp. Parameter: Photonenenergie 9.9 - 11.0 eV, dE 10 meV, Blenden $70 \times 70\ \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm Mittlungszeit 300 s, Pyrolyse 50 W, Pinhole $100\ \mu\text{m}$, Trägergas 0.45 bar Argon absolut

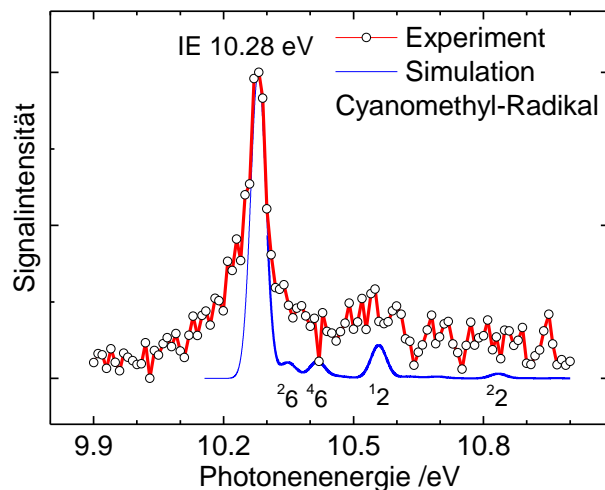


Abbildung 6.5.: TPES des Cyanomethyl-Radikal (rot). Die IE liegt bei 10.28 eV. Außerdem ist eine schwache Schwingungsprogression sichtbar, wie eine FC-Simulation (blau) zeigt.

6.3. Brommethyl-Radikal

6.3.1. Vorläufer Bromnitromethan

Um das BM-Radikal zu erzeugen, wurde der Vorläufer Bromnitromethan verwendet, welcher kommerziell erhältlich ist. Dieses Molekül kann in der Pyrolyse prinzipiell sowohl Brom, als auch die Nitrogruppe abspalten, wobei sich zeigt, dass ausschließlich letztere abgespalten wird (siehe Abb. 6.6).

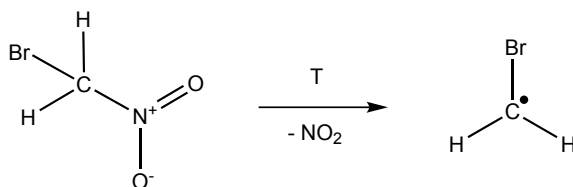


Abbildung 6.6.: Schema der Pyrolyse von Bromnitromethan, um das Brommethyl-Radikal zu erzeugen.

In Abb. 6.7 sind zwei Massenspektren abgebildet. Links ist ein TOF bei 9.0 eV ohne Pyrolyse dargestellt. Dabei fällt auf, dass kein Molekülpeak des Vorläufers mit der Masse 139/141 zu sehen ist (im Intensitätsverhältnis 1:1 auf Grund der natürlichen Brom-Isotopenverteilung von ^{79}Br und ^{81}Br). Auch bei höheren Photonenergien bis 15 eV ist dieser nie zu beobachten. Bei höheren Photonenergien ist lediglich die DPI des Moleküls zu beobachten, sodass kein TPES des Vorläufers aufgezeichnet werden konnte. Mögliche Ursache für diesen Umstand könnte zum einen sein, dass das Kation des Vorläufers nicht stabil ist oder es so ungünstige FC-Faktoren besitzt, dass es nicht detektiert werden kann. Dafür, dass das Kation instabil ist, sprechen auch eigene DFT-Rechnungen. Die IE des Vorläufers liegt demnach bei 10.55 eV, wobei die Bindungsenergie der C-N Bindung lediglich 100 meV beträgt. Wie in Abb. 6.8 zu sehen ist, setzt die DPI des Vorläufers zum BM-Kation bereits bei 10.95 eV ein. Somit zeigt das Molekül erst 500 meV oberhalb der IE messbare Franck-Condon Faktoren. Dabei besitzt das Vorläufer-Kation aber bereits soviel interne Energie, dass es zum BM-Kation dissoziiert.

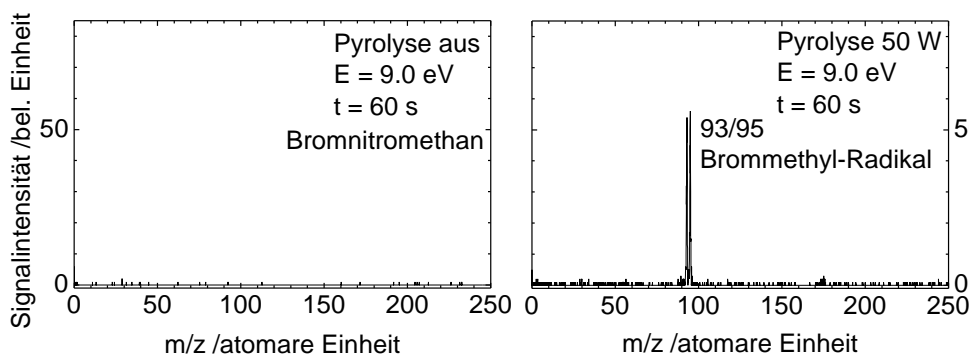


Abbildung 6.7.: Massenspektren des Brommethyl-Radikal Vorläufers, Bromnitromethan. Das Kation ist bei keiner untersuchten Photonenenergie im Massenspektren ohne Pyrolyse zu sehen (links), lediglich das Fragment CH_2Br^+ aus DPI bei höheren Photonenenergien. Bei eingeschalteter Pyrolyse (rechts) ist ein Radikal-Signal messbar.

Schaltet man die Pyrolyse an, benötigt man für hohe Signalintensitäten vergleichsweise hohe Pyrolyseleistungen. Das Massenspektren in Abb. 6.7 rechts wurde bei 50 Watt 60 s lang aufgezeichnet. Es zeigt, dass aus dem Vorläufer bei 9.0 eV lediglich das gewünschte BM-Radikal erzeugt wird. Dennoch konnte nur eine geringe Signalintensität an BM-Radikalen mit der Masse 93/95 erzielt werden. Bei höheren Photonenenergien zeigen sich weitere Peaks bei den Massen 30 sowie 46, welche Stickoxid NO sowie dem NO_2 zugeordnet werden können.

Schwellenphotoelektronenspektrum

Wie bereits erwähnt, konnte vom Vorläufer Bromnitromethan lediglich ein TPES aufgezeichnet werden (Abb. 6.8), welches die DPI des Moleküls H_2CBrNO_2 zum Radikal-Kation CH_2Br^+ zeigt (siehe 6.9).^{6.3} Da bei $m/z = 94$ kein Signal gemessen wurde, konnten für das TPES die Masskanäle von $m/z = 93$ bis 95 zusammen integriert werden, um beide Bromisotope gleichermaßen zu erfassen.

Das Schwellensignal steigt ab einer Photonenenergie von 10.95 eV leicht und ab 11.0 eV steil an. Als Auftrittenergie lässt sich ein Wert von 10.95 eV aus dem Signalanstieg ablesen. Anders als bei einem typischen Breakdowndiagramm lässt sich im Fall des Bromnitromethan ein solches nicht erstellen, da dafür das Signal des Mutter-Moleküls erforderlich ist. Das Kation des Moleküls wird aber wie bereits erwähnt nicht beobachtet. Somit lässt sich die Auftrittenergie AE_{0K} nicht durch einen Fit bestimmen.

^{6.3}Exp. Parameter: Photonenenergie 10.5 - 11.5 eV, dE 5 meV, Blenden $30 \times 20 \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 10 s, Pyrolyse aus, gepulster Betrieb 100 Hz, 500 μs Pulslänge, 760 μm Öffnung, Trägergas 0.63 bar Argon absolut

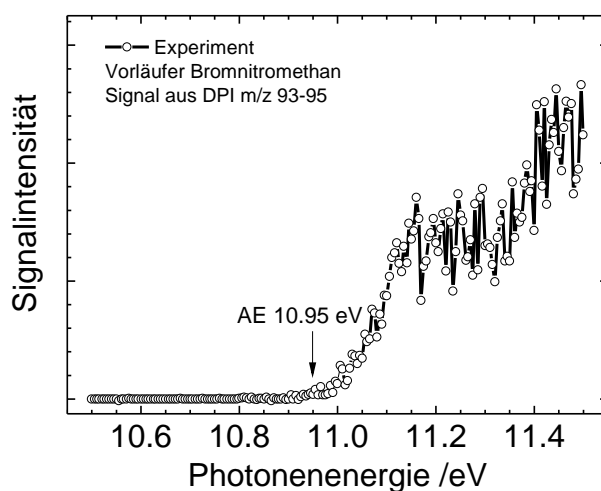


Abbildung 6.8.: TPES des Bromnitromethan bei ausgeschalteter Pyrolyse. Das Signal des Vorläufers (m/z 139 bzw. 141) ist nicht zu messen. Lediglich das Signal aus DPI mit der Masse 93 und 95, welches zusammen integriert wurde, ist ab einer Auftrettsenergie von 10.95 eV messbar.

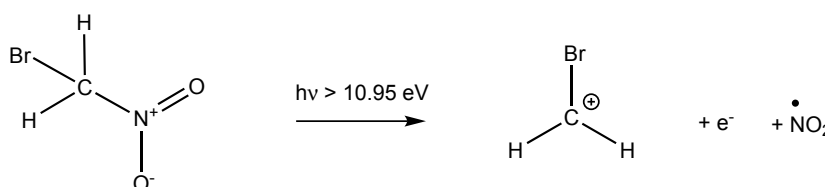


Abbildung 6.9.: Schema der DPI von Bromnitromethan zum Brommethyl-Kation sowie einem Elektron und NO_2 . Dieser Prozess läuft bei Photonenenergien größer 10.95 eV ab.

6.3.2. Brommethyl-Radikal

Photoionisation

Das TPES des BM-Radikals ist in Abb. 6.10 dargestellt, welches mit dem Vorläufer Bromnitromethan durch Pyrolyse erzeugt werden konnte.^{6,4} Darin ist ein starker Signalanstieg sichtbar, der in einem Maximum bei 8.62 eV endet und der adiabatischen IE entspricht. Die Halbwertsbreite des Peaks beträgt lediglich 13 meV, was bei der gegebenen Schrittweite und der mit 5 meV maximal erreichbaren Auflösung eine Genauigkeit von ± 10 meV zulässt. Bei höheren Photonenenergien fällt eine starke Schwingungsprogression auf, welche der C-Br Streckschwingung (ν_3) und den beiden Obertönen dieser Bande zugeordnet werden kann. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass sich diese Bindung bei der Ionisation im Vergleich zum 2B_1 Grundzustand um 10.9 pm erheblich verkürzt und diese a_1 symmetrische Schwingung mit 866 cm^{-1} erkennbar ist (vgl. Tab. 6.1 b). Für den FC-Fit wurde für die Geometrie des Grundzustands die experimentell aus Mikrowellenspektren gewonnene Struktur herangezogen und bei dieser Geometrie eine Frequenzrechnung durchgeführt. Daraus und aus dem Ergebnis der Rechnungen des kationischen Zustandes wurde der FC-Fit erstellt (vgl. 3.5.3).

Daneben kann man mittels einem FC-Fit eine weitere Bande bei 8.78 eV der Fundamentalen

^{6,4}Exp. Parameter: Photonenenergie 8.3 - 9.0 eV, dE 5 meV, Blenden $30 \times 20\ \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder $120\ \text{V/cm}$ Mittelungszeit 60 s, Pyrolyse 50 W, gepulster Betrieb 100 Hz, $500\ \mu\text{s}$ Pulslänge, $760\ \mu\text{m}$ Öffnung, Trägergas 0.64 bar Argon absolut

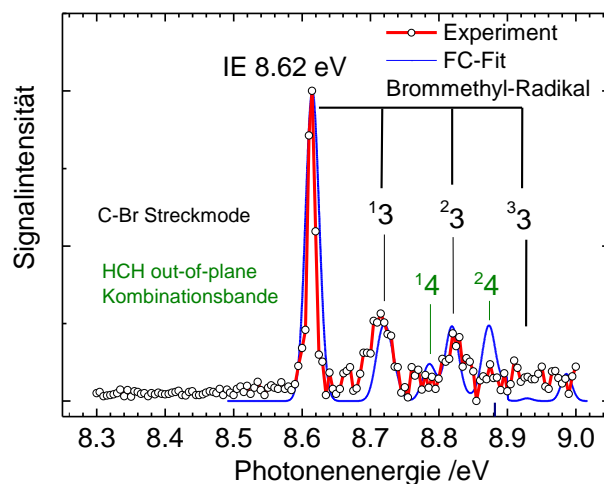


Abbildung 6.10.: TPES des Brommethyl-Radikals (rot), die Ionisierungsenergie beträgt 8.62 eV. Außerdem ist eine Schwingungsprogression der C-Br Streckschwingung sichtbar. Die Zuordnung erfolgt mit Rechnungen und einem FC-Fit (blau), welcher dabei eine Bande zu stark bewertet.

der ν_4 Schwingung zuordnen. Diese H-C-H *out-of-plane* Schwingungsmoden hat laut Rechnungen eine Energie von 1095 cm^{-1} und b_1 Symmetrie. Des Weiteren ist von dieser Schwingung der erste Oberton bei 8.87 eV zu erkennen. Allerdings wird die Intensität der Mode durch den FC-Fit stark überbewertet und konnte auch nicht besser angepasst werden, obwohl bei der nicht total symmetrischen Bande nur der Oberton sichtbar sein sollte. Am Rande des Spektrums zeigt dieser Fit bei 8.98 eV außerdem eine Kombinationsbande an. Diese Bande setzt sich laut Rechnungen aus den beiden bereits genannten Moden zusammen (1^32^4).

Dissoziative Photoionisation

Neben der Photoionisation des BM-Radikals wurde dessen DPI ebenfalls eingehend untersucht. Dabei bildet sich aus dem BM-Radikal das CH_2^+ Kation sowie ein Brom-Atom und ein Elektron. Es zeigte sich allerdings, dass trotz längerer Mittlungszeit das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig blieb. Das so erhaltene BD-Diagramm ist in Abb. 6.11 dargestellt.^{6.5}

Darin ist zu erkennen, dass ab einer Photonenenergie von 13.2 eV die DPI einsetzt. Bei 13.66 eV kreuzen sich beide Signale. Bei 13.9 eV ist der Prozess vollständig, sodass sich nur noch Signal aus dem Tochter-Fragment CH_2 und kein Signal vom BM-Radikal findet. Trotz der schwachen Signalintensitäten konnte das BD-Diagramm mit dem in Kap. 3.5.2 gezeigten Fit modelliert werden. Dabei ergibt sich eine Auftrettsenergie von 13.95 eV bei 0 K sowie eine innere Temperatur der BM-Radikale von 1062 K. Allerdings ist diese Temperatur unrealistisch hoch. In anderen Arbeiten zeigte sich, dass Radikale, die über Pyrolyse in einem kontinuierlichen Molekularstrahl erzeugt werden, typischerweise rovibronische Temperaturen von 500 K aufweisen.^[34] Des Weiteren würde man bei einer solch hohen Temperatur im TPES des Radikals heiße Banden erwarten. Daneben wären im Massenspektrum die Peaks deutlich verbreitert, was im Experiment allerdings nicht beobachtet wurde.

^{6.5}Exp. Parameter: Photonenenergie 13.0 - 15.0 eV, dE 5 meV, Blenden $30 \times 20\ \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder $120\ \text{V/cm}$ Mittlungszeit 80 s, Pyrolyse 50 W, Pinhole $100\ \mu\text{m}$, Trägergas 0.87 bar Argon absolut

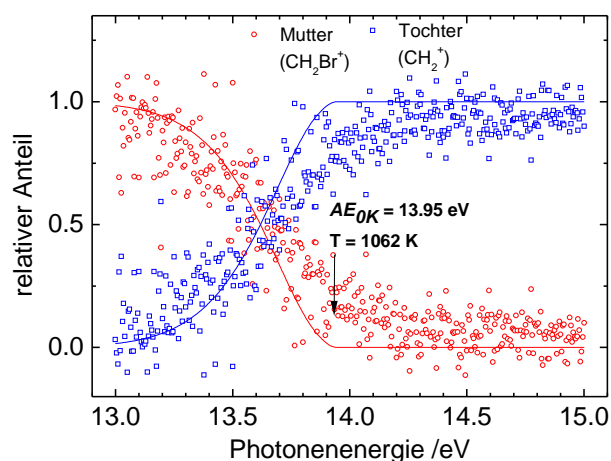


Abbildung 6.11.: BD-Diagramm des Brommethyl-Radikals. Bei einer Photonenenergie von 13.95 eV wird das Radikal (rot) vollständig zum CH_2^+ (blau) dissoziiert. Durch das sehr schwache Signal-Rausch Verhältnis leidet die Qualität des Fits, wodurch sich eine unrealistisch hohe Temperatur von 1062 K ergibt.

Die hohe Temperatur des Fits liegt somit zum einen wie bereits erwähnt an den schwachen Signalen, zum anderen aber auch an der Möglichkeit der DPI des Vorläufers Bromnitromethan (CH_2BrNO_2) zu Brommethylkationen (CH_2Br^+) (siehe Abb. 6.9). Diese Signale können nicht von der DPI des Radikals selbst unterschieden werden. Da die Pyrolyse den Vorläufer vermutlich nicht zu 100 % in das BM-Radikal spaltet, wird das BD-Diagramm durch die DPI des unpyrolysierten Vorläufer gestört.

Die AE des BM-Radikals kann aber auch aus thermodynamischen Größen berechnet werden (siehe folgender Abschnitt).

Standardbildungsenthalpie

Die aus dem Experiment gewonnenen Daten über die IE sowie DPI des Radikals können zur Bestimmung der Bindungsdissoziationsenergien (BDE) genutzt werden. Ebenso kann man die Standardbildungsenthalpien (ΔH_f^0) und die Auftrettsenergie (AE) berechnen. Übersichtlich dargestellt sind die Zusammenhänge in Abb. 6.12.

Aus der im Experiment bestimmten IE des BM-Radikals (Abb. 6.10) lässt sich zusammen mit der von *Baer et al.* bestimmten ΔH_f^0 des BM-Kations die ΔH_f^0 des BM-Radikals ausrechnen.^[252] Als Ergebnis ergibt sich für das BM-Radikal eine $\Delta H_f^0 = 174.5$ kJ/mol. Dieser Wert wird zur Berechnung der AE benötigt und ergibt zusammen mit den ΔH_f^0 für das CH_2 -Kation^[253] und das Brom-Atom^[176] einen Wert von 13.85 eV (orange in Abb. 6.12). Im Vergleich mit der gemessenen DPI des BM-Radikals zeigt sich eine Abweichung von 9.6 kJ/mol. Aus der berechneten AE und der gemessenen IE ergibt sich eine BDE für das BM-Kation zu CH_2^+ und Br von vergleichsweise hohen 505 kJ/mol (grün in Abb. 6.12). Allerdings gilt dies nur unter der wahrscheinlichen Annahme, dass keine Rückbarriere vom BM-Kation zu den Fragmenten besteht. Der hohe Wert für die BDE ist dabei in Übereinstimmung zu quantenchemischen Rechnungen.

Zuletzt lässt sich aus der ΔH_f^0 des BM-Radikals zusammen mit den Standardbildungsenthalpien des CH_2 -Carbens (gemessen von *Merckt et al.*)^[253] und des Brom-Atoms die BDE das

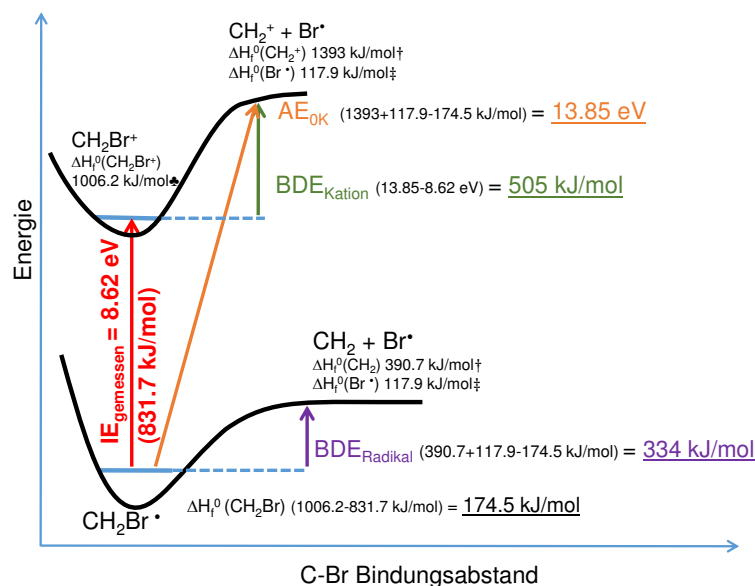


Abbildung 6.12.: Energie-Schema für das System CH₂Br. Aus der gemessenen Ionisierungsenergie lässt sich mit Literaturdaten die Bindungsdissociationsenergie (BDE) für das Radikal (334 kJ/mol, lila) und Kation (505 kJ/mol, grün), die Auftrittsenergie (13.85 eV, orange) sowie die Standardbildungsenthalpie (ΔH_f⁰) des Radikals (174.5 kJ/mol, schwarz) berechnen. (markierte Literaturwerte: †^[253], ‡^[176], ♣^[252])

BM-Radikals berechnen (lila in Abb. 6.12). Dabei ergibt sich ein Wert von 334 kJ/mol, welcher erneut nur unter der Annahme gültig ist, dass keine Rückbarriere existiert.

6.4. Diskussion

Von zwei substituierten Methyl-Radikalen, dem Cyanomethyl-Radikal CH₂CN (CM-Radikal) sowie dem Brommethyl-Radikal CH₂Br (BM-Radikal), konnten die Ionisierungsenergien bestimmt werden (10.28 bzw. 8.62 eV). Dabei konnten die Ergebnisse aus früheren Experimenten und Rechnungen bestätigt und verbessert werden (siehe Tab. 6.1).

Das CM-Radikal konnte aus Chloracetonitril durch Pyrolyse erzeugt werden. Vom Vorläufer wurde ein schwingungsaufgelöstes TPES aufgezeichnet. Die IE_{ad} beträgt 11.95 eV, wobei durch die Geometrieänderung während der Ionisierung die CH₂ *wagging*-Mode im TPES sichtbar wird. Das CM-Radikal selbst besitzt eine IE_{ad} von 10.28 eV und es sind zwei Schwingungsmoden sichtbar. Die im Vergleich zum unsubstituierten Methyl-Radikal hohe IE des CM-Radikals bestätigt die von *Holmes et al.* vorgeschlagene Delokalisierung durch den Cyano-Rest mit seinem -M Effekt im Grundzustand (IE(CH₃) 9.84 eV)^[34], wodurch es zur Verschiebung zu höheren Ionisierungsenergien kommt.^[241] Daneben stimmt die Struktur des Kations mit eigenen und quantenchemischen Rechnungen von *Mayer et al.* überein.^[244]

Beim BM-Radikal hingegen scheint der Brom-Substituent das Radikal weniger gut zu stabilisieren. Die IE_{ad} ist mit 8.62 eV im Vergleich zum Methyl-Radikal um über ein Elektronenvolt verringert. Der elektronegative Brom-Rest scheint das Kation mit seinem +M Effekt durch die freien Elektronenpaare zu einer niedrigeren IE zu verschieben. Dieser Stabilisierungseffekt ä-

Tabelle 6.1.: Vergleich der Rechnungen mit experimentell bestimmten Strukturdaten sowie die IE für das CM (oben) bzw. BM-Radikal (unten).

CM-Radikal (C_{2v})	IE _{ad} [eV]	C-N [pm]	C-C	C-H	HCH [°]
eigene Rechnung/Experiment	10.33/10.28	116.9	137.9	108.2	119.7
Experiment ^[238]		119.9	136.8	108.9	120.2
CBS ^[244]	10.25	118.2	139.9	108.4	120.0
MP2(Full)/6-31G(d) ^[243]	10.18	114.7	141.2		120.4
CM-Kation Rechnung (C_{2v})		117.4	136.6	109.3	119.9
CBS ^[244]		118.9	137.7	109.5	120.2
MP2(Full)/6-31G(d) ^[243]		114.4	138.3		119.6

(a) CM-Radikal CH₂CN

BM-Radikal (C_{2v})	IE _{ad} [eV]	C-Br [pm]	C-H	HCH [°]
eigene Rechnung/Experiment	8.75/8.62	186.4	107.8	124.8
Experiment ^[246]		184.4	108.4	124.5
G2 bzw. Exp. ^[249]	8.47 bzw. 8.61	186.3	107.9	122.6
UCCSDT/LARGE ^[247]	8.45	185.0	107.5	124.1
BM-Kation Rechnungen (C_{2v})		175.5	108.9	121.4
FC-Fit		175.5	108.9	121.4
G2 ^[249]		174.0	108.9	121.6
UCCSDT/LARGE ^[247]		175.0	108.6	121.5

(b) BM-Radikal CH₂Br

bert sich auch in der Verkürzung der C-Br Bindung um mehr als 9 pm. Diese starke Aktivität der C-Br Streckschwingung ist auch im TPES des BM-Radikals deutlich sichtbar. Beim Vergleich der Strukturen von Radikal und Kation zeigt sich weiterhin, dass die eigenen Rechnungen weitestgehend mit den Ergebnissen anderer Rechnungen sowie der Strukturoptimierung im FC-Fit übereinstimmen.

Vom BM-Radikal konnte außerdem die DPI des Radikals zum CH₂-Kation untersucht werden, wobei die Signalintensitäten sehr schwach waren. Durch einen Fit des BD-Diagramms ergab sich eine AE von 13.95 eV, wobei der Wert vermutlich durch die DPI des Vorläufers Bromnitromethan zu höheren Werten verschoben ist. Möglicherweise erfolgt die Dissoziation langsam, sodass der Fit kein richtiges Ergebnis geben kann. Dagegen ergibt sich ein Wert von 13.85 eV für die AE, wenn er über die Standardbildungsenthalpien berechnet wird. Mutmaßlich spielte die DPI des Radikals auch im konventionellen PES von *Dyke et al.* eine Rolle.^[248] Vergleicht man deren PES mit dem TPES in dieser Arbeit, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Bandenintensität. In der zitierten Arbeit stellt die zweite Bande im Spektrum die Intensivste dar. Bei konventioneller PES kann allerdings keine Autoionisation beobachtet werden, was hier als Möglichkeit in Betracht gezogen werden könnte, um die unterschiedliche Bandenintensität zu erklären (siehe Kap. 2.1.2).

Neben den beiden hier gezeigten Radikalen könnte in Zukunft das Cyano-(dimethyl)-Methyl Radikal (CH₃)₂CCN untersucht werden. Ein dafür möglicherweise geeigneter Vorläufer ist der

in der organischen Chemie bekannte Radikalstarter Azo-bis-(isobutyronitril) AIBN. Allerdings ist die Substanz ein explosiver Feststoff. Vor allem die Explosivität macht Experimente an diesem System zur Herausforderung.

7. Fulvenallen C_7H_6 und Fulvenallenyl C_7H_5

7.1. Motivation und Kenntnisstand

Reaktive Moleküle spielen, wie bereits mehrfach erwähnt, unter anderem eine bedeutende Rolle bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Dabei entstehen in den ersten Stufen zuerst kleinere Radikale und Carbene wie Methyl-Radikale (Kap. 6) oder das Propargylen (Kap. 5). Im weiteren Reaktionsverlauf, an dessen Ende die Bildung von PAK und Ruß steht, entstehen daneben auch größere Radikale. Beispiele hierfür sind das Indenyl-Radikal und andere C_9H_7 Isomere sowie das Benzyl-Radikal C_7H_7 .^[254] Ausgehend vom Benzyl-Radikal konnte die Gruppe von *Zhang et al.* mittels Rydberg-Tagging (siehe Kap. 2.2.4) zeigen, dass sich daraus verschiedene C_7H_6 Isomere und Wasserstoff bilden.^[255]

Moleküle der C_7H_6 Familie wurden beispielsweise mehrfach in Flammen-Ionisationsstudien beobachtet^[8,162,256] und als wichtige Vorstufe zur Rußbildung identifiziert.^[10] Bei diesen Experimenten wurden allerdings nur Ionenstromkurven oder Massenspektren aufgezeichnet und keine Schwellenelektronenspektren. Bei der Verbrennung von Toluol bildet sich in einem ersten Schritt das Benzyl-Radikal $C_7H_7 + H$. Im nächsten Schritt entsteht laut Rechnungen durch eine erneute Abspaltung von Wasserstoff das C_7H_6 Isomer Fulvenallen, eines von mehreren C_7H_6 Isomeren (siehe Abb. 7.1).^[256] Dieses Isomer wurde auch in der Arbeit von *Fei Qi et al.* beobachtet.^[162] Über Rechnungen wurde aus mehreren möglichen Signalträgern des C_7H_6 -Massenkanals das Fulvenallen als Verbrennungsprodukt von Toluol identifiziert. Die Isomere wurden dabei in der Flamme durch Synchrotronstrahlung ionisiert und im Massenspektrometer untersucht.

Zu den C_7H_6 Isomeren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, die die Isomerisierung entlang der Potentialfläche untersuchen.^[257-261] Tenor der Arbeiten sind geringe Barrieren, die der Umwandlung von einem zum anderen Isomer im Wege stehen. Dabei sind manche Isomere trotz sehr kleiner Barrieren stabil, so zum Beispiel das Bicyclo[4.1.0]heptatrien (7), das nur mit 8 kJ/mol vom Fulvenallen abgetrennt ist.^[258] Eine Übersicht verschiedener C_7H_6 Isomere und deren Bezeichnungen sind in Abb. 7.1 dargestellt. Dabei sind die Isomere (1), (5), (6) und (7) geschlossenschalige Moleküle und (2), (3), (4) Carbene.

Bei Rechnungen von *da Silva et al.* zeigte sich, dass das Fulvenallen das stabilste Isomer ist und sich mit einer Aktivierungsenthalpie von 356 kJ/mol aus dem Benzyl-Radikal bildet.^[260] In einer früheren Arbeit von *McMahon et al.* wurde dagegen das Cycloheptatrienyliden (2) als stabilstes Isomer angegeben, welches sich in einem Matrix-Isolationsexperiment aus dem Phenylcarben (3) bildete.^[257] Bis zum damaligen Zeitpunkt war angenommen worden, dass beispielsweise beim Verbrennen von Toluol das Benzyl-Radikal entsteht, welches dann Cyclopen-

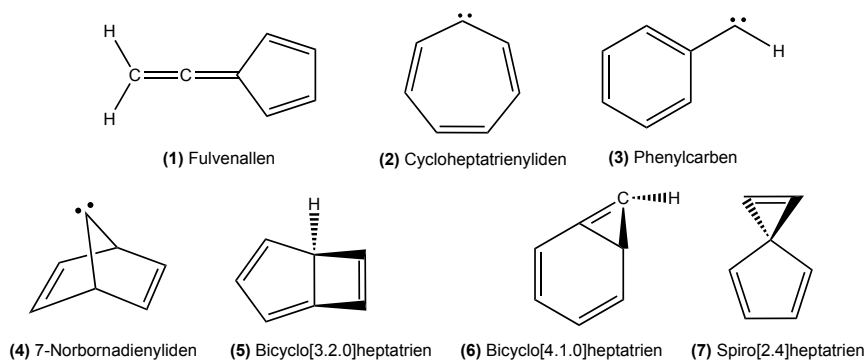


Abbildung 7.1.: Übersicht der C_7H_6 Isomere: (1) Fulvenallen, (2) Cycloheptatrienyliden, (3) Phenylcarben, (4) 7-Norbornadienyliden, (5) Bicyclo[3.2.0]heptatrien, (6) Bicyclo[4.1.0]heptatrien, (7) Spiro[2.4]heptatrien

tadien und Acetylen bildet.^[262] Stattdessen zeigte sich in Rechnungen von *da Silva et al.* und Experimenten von *Vandooren et al.* (Massenspektrometrie sowie Gaschromatographie), dass in einem Zwischenschritt vor allem bei erhöhten Temperaturen^[263] das Fulvenallen gebildet wird.^[256] Der Dissoziationsmechanismus des Benzyl-Radikals war auf Grund der Komplexität neben experimentellen auch Gegenstand mehrerer theoretischer Arbeiten.^[255,260–262,264,265]

Experimentell wurden Isomerisierungen auf der C_7H_6 Potentialfläche durch Matrix-Infrarotexperimente untersucht. Unterstützt durch Rechnungen konnte die Isomerisierung des Phenylcarbena (3) zu Cycloheptatrienyliden (2) sowie Bicyclo[4.1.0]heptatrien (6) an Hand der Infrarot-Intensitäten und den UV/Vis-Spektren verfolgt werden.^[266,267] Durch Bestrahlen mit einem Argon-Ionen-Laser konnte die Isomerisierung initiiert werden. Das Fulvenallen konnte dabei allerdings nicht beobachtet werden. *Schleyer et al.* erzeugten die selben Isomere in einem Kollisionsexperiment, bei dem Kohlenstoffatome mit Benzol reagierten.^[268] Auch in dieser Arbeit wurde das Fulvenallen (1) nicht beobachtet.

Das Phenylcarben (3) wurde lediglich von *Cramer et al.* mittels Rechnungen untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass der Triplett-Grundzustand 18 kJ/mol günstiger ist als ein Singulett-Zustand. In Matrix wurde das Isomer (2) von *Platz et al.* durch Picosekunden-Infrarotspektroskopie nachgewiesen.^[109,269] Dabei konnten sie nur Phenylcarben im Singulett-Grundzustand beobachten. Es zeigte sich, dass sich Phenylcarben (3) nicht in das Isomer (2) umwandelt.

Daneben wurde experimentell die Photoionisation der Moleküle (1), (5) und (6) untersucht. Eine Übersicht über experimentell bestimmte Daten sowie gerechnete Ionisierungsenergien gibt Tab. 7.1. Vom Fulvenallen konnte die IE experimentell durch ein PES bestimmt werden. *Solgadi et al.* ermittelten eine adiabatische IE von 8.22 eV und beobachteten einen angeregten Zustand im Fulvenallen-Kation bei 9.20 eV.^[270] *Mueller et al.* bestimmten die vertikale IE dagegen mit 8.29 eV ebenfalls durch konventionelle PES und ordneten einen angeregten Zustand bei 9.14 eV zu.^[271] Wie bereits erwähnt wurde Fulvenallen sowohl bei der Verbrennung von Toluol, als auch von Cyclopenten identifiziert. Dabei ergaben sich Werte für die IE von 8.20 eV,^[265] 8.27 eV^[162] sowie 8.20 eV (Cyclopenten).^[8] Rechnungen von *da Silva et al.* ergaben eine IE von 8.28 eV für das Fulvenallen,^[272] während Rechnungen von *Fei Qui et al.* eine adiabatische

Tabelle 7.1.: Übersicht von experimentell bestimmten Ionisierungsenergien sowie Literaturwerte und eigene Rechnungen zu C₇H₆ Isomeren.

IE _{ad} /eV	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Exp.	8.20-8.27 [8,162,265,270,271]				8.41 ^[271]	8.82 ^[176]	
Rechn.	8.26 ^[162] , 8.28 ^[272]		5.98 ^[162]			8.84 ^[162]	
eig. Rechn.	7.93	7.19	8.41	6.09	7.61	7.97	7.85

tische IE von 8.26 eV (G3B3 Methode) ergaben.^[162] In der genannten Arbeit wurden außerdem die Ionisierungsenergien des Phenylcarbens (3) (5.98 eV) sowie des Bicyclo[4.1.0]heptatrien (6) (8.84 eV) berechnet.

Neben der Photoionisation wurde vom Fulvenallen ein Mikrowellenspektrum aufgezeichnet.^[273] Aus der daraus gewonnenen Struktur ist ersichtlich, dass die quantenchemischen Rechnungen sehr nah an das Experiment heranreichen (vgl. Tab. 7.2 auf Seite 119). In der bereits erwähnten Arbeit von *Schweig et al.* wurde neben dem Fulvenallen auch das Isomer (5) Bicyclo[3.2.0]heptatrien untersucht und die IE mit 8.41 eV angegeben.^[271]

In der vorliegenden Arbeit wurde angesichts der Vielzahl an C₇H₆ Isomeren der Schwerpunkt auf die ersten drei genannten gelegt, das Fulvenallen (1), Phenylcarben (2) und Cycloheptatrienylyden (3).^{7.1} Allerdings konnte die Photoionisation nur vom Fulvenallen (1) erfolgreich untersucht werden, um die IE zu bestimmen. Versuche zum Cycloheptatrienylyden (3) sind in der Bachelorarbeit von *Fabian Holzmeier* enthalten.^[277] Zu Versuchen zum Phenylcarben sei auf den Anhang verwiesen (Kap. A auf Seite 131).

Die C₇H₅ Isomere erfahren in letzter Zeit vermehrt Aufmerksamkeit, nachdem sich gezeigt hat, dass das Fulvenallenyl-Radikal (C₇H₅) ein sehr stabiles Zwischenprodukt darstellt, welches bei der Verbrennung von Toluol entsteht und den Weg zu großen Molekülen und PAK ermöglicht.^[278] Allerdings ist über dieses Radikal oder andere isomere Formen vergleichsweise wenig bekannt und publiziert.^[265,278–281]

Experimentell beobachtet wurde das C₇H₅ lediglich in einem Flammen-Experiment von *Fei Qi et al.*^[265] Großes Interesse herrscht am C₇H₅, seit sich zeigte, dass aus Toluol über das Benzyl-Radikal zum Fulvenallen ein Kanal zum sehr stabilen C₇H₅ Isomer Fulvenallenyl-Radikal existiert (siehe Abb. 7.2).^[265]

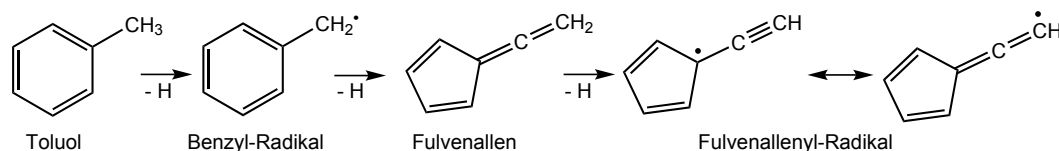


Abbildung 7.2.: Schematische Darstellung, wie aus Toluol über das Benzyl-Radikal und das Fulvenallen letztlich das Fulvenallenyl-Radikal (C₇H₅) entsteht. Dieser Prozess läuft beispielsweise bei der Verbrennung von Toluol bei erhöhten Temperaturen ab.^[265]

^{7.1}Für Phenylcarben bietet sich Phenyldiazomethan als Vorläufer an.^[274] Für Cycloheptatrienylyden wurde ein dazu ähnlicher Versuch unternommen und die Synthese des Diazovorläufers getestet, wie in der Literatur vorgeschlagen.^[267,275,276]

Quantenchemische Rechnungen wurden neben der Gruppe von *da Silva et al.*^[278,282] auch von *Botschwina et al.* durchgeführt.^[281] Letztere berechneten die Struktur des Fulvenallenyl-Kations sowie des Argon-Komplexes davon (siehe Kap. 7.4.2 auf Seite 121), während erstere vor allem die Zerfallsprodukte des Fulvenallens berechneten. Dabei zeigte sich, dass dieses ein wichtiges Intermediat bei Verbrennungsprozessen ist,^[278] das unter anderem zu Diacetylen und Propargyl zerfallen könnte.^[282] Die Gruppe um *Cavallotti et al.* berechneten mehrere Strukturen entlang der C_7H_6 Potentialfläche. Dabei erkannten sie auch einen Kanal, welcher die direkte Bildung des Fulvenallenyl-Radikals mit einer Aktivierungsenergie von 345 kJ/mol aus dem Fulvenallen ermöglicht.^[280] Dieser existiert neben anderen Kanälen mit geringerer Barriere, welche allerdings nicht das C_7H_5 , sondern Cyclopentadienyl (C_5H_4) und Acetylen bilden.

In dieser Arbeit sollte mehr Verständnis über das Fulvenallenyl-Radikal sowie das Fulvenallen gewonnen werden, indem die Photoionisation an der VUV Strahllinie der SLS in Villigen/Schweiz im Detail untersucht wurde. Im Folgenden sollen zuerst die Ergebnisse am C_7H_6 Isomer Fulvenallen vorgestellt und diskutiert werden.

7.2. Vorläufer

Um Fulvenallen und das Fulvenallenyl-Radikal zu untersuchen, wurde als Vorläufer für die pyrolytische Erzeugung im Molekularstrahl kommerziell erhältliches Phthalid (1(3H)-Isobenzofuranon, von *Sigma-Aldrich* bezogen) verwendet. Diese Methode wurde in der Literatur beschrieben und ist schematisch in Abb. 7.3 dargestellt.^[283] Dabei ist zu beachten, dass Phthalid ein Feststoff ist, welcher bei 71-74 °C schmilzt sowie bei 290 °C unter Normalbedingungen siedet. Somit wurde für die Messung an der SLS das Probengefäß für Feststoffe verwendet (siehe Abb. 3.14 auf Seite 49).

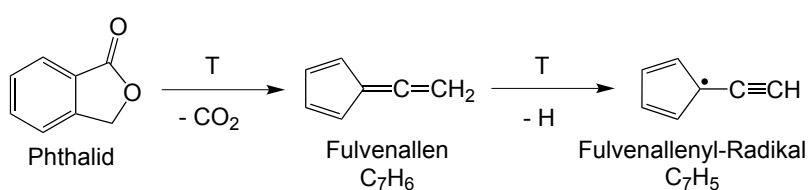


Abbildung 7.3.: Schema der pyrolytischen Erzeugung von Fulvenallen sowie des Fulvenallenyl-Radikals aus Phthalid (1(3H)-Isobenzofuranon). Die kommerziell erhältliche Substanz spaltet in der Pyrolyse im ersten Schritt CO_2 ab, um anschließend das Radikal zu erzeugen, indem ein Wasserstoffatom abgespalten wird. Somit sind im Molekularstrahl immer beide Moleküle vorhanden.

In der Pyrolyse wird aus dem Furanon CO_2 abgespalten. Das so erzeugte Fulvenallen ist ein stabiles Molekül und ließe sich bei tiefer Temperatur isolieren.^[283] Im Molekularstrahl wird in der Pyrolyse daneben auch das C_7H_5 erzeugt. Da das H-Atom an der CH_2 -Gruppe die mit 340 kJ/mol niedrigste Bindungsenergie aufweist, wird beim Verlust eines H-Atoms das Fulvenallenyl-Radikal erzeugt.^[278] Im Experiment sind also immer beide Spezies aufzufinden, was sich auch in den Massenspektren zeigt. Diese sind in Abb. 7.4 (links ohne, rechts mit Pyro-

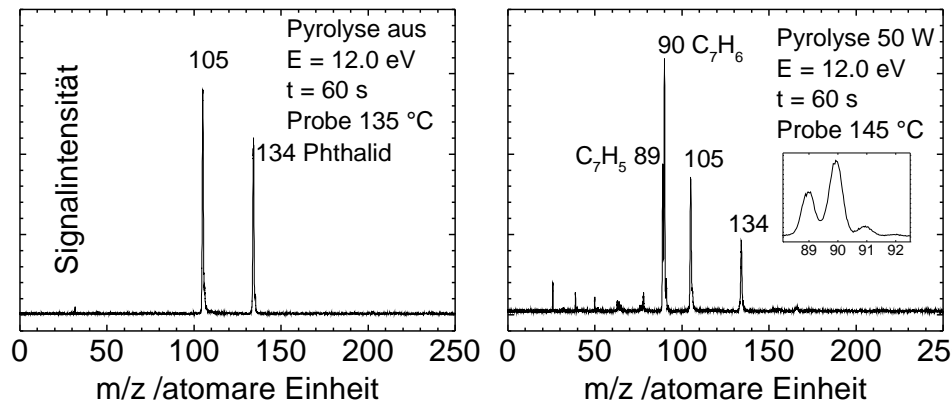


Abbildung 7.4.: Massenspektren von Phthalid ohne (links) und mit Pyrolyse (rechts). Bei 12.0 eV erfährt das Phthalid bereits DPI zur Masse 105 durch Formyl-Verlust. Mit Pyrolyse bilden sich sowohl Fulvenallen als auch das C_7H_5 . Mehrere kleinere Peaks erklären sich unter anderem durch Pyrolyse des Fulvenallenyl-Radikals (siehe Kap. 7.4.2)

lyse) abgebildet.^{7.2}

Bei ausgeschalteter Pyrolyse (Abb. 7.4 links) ist bei einer Photonenenergie von 12.0 eV zu erkennen, dass neben dem Molekülpeak bei $m/z = 134$ ein Peak bei 105 auftritt. Dieser ist durch die DPI des Vorläufers Phthalid zu erklären (Verlust von HCO). Schaltet man die Pyrolyse ein (Abb. 7.4 rechts) und wählt eine hohe Pyrolyseleistung von 50 W, wird das Phthalid zu Fulvenallen ($m/z = 90$) gespalten. Anhand der Signalintensitäten ist zu erkennen, dass die Signalstärken des Vorläufers und dessen Produkts aus DPI bei $m/z = 105$ zurückgehen. Wie in der Vergrößerung des Peaks bei $m/z = 90$ zu erkennen ist, wird ein zweiter Peak bei $m/z = 89$ detektiert. Dieser ist dem C_7H_5 zuzuschreiben. Daneben darf nicht übersehen werden, dass der Peak bei 89 durch die ^{13}C Isotope mit ca. 7.7 % Anteil das Fulvenallen-Signal bei $m/z = 90$ stört. Die Signalintensität des Radikals ist stark von der Pyrolyseleistung abhängig und erst bei hohen Pyrolyseleistungen deutlich erkennbar. Neben den beschriebenen Peaks sind noch weitere im Spektrum sichtbar, auf die in der Diskussion des Fulvenallenyl-Radikals (Kap. 7.4.2) eingegangen wird.

Um abzuklären, ob die beobachtete DPI des Vorläufers Phthalid die Bestimmung der IE der Moleküle von Interesse stört, wurde eine Ionenstromkurve des Phthalids aufgenommen.^{7.3} Diese ist in Abb. 7.5 dargestellt. Da ein TPES auf Grund sehr geringer Signalintensität keine Aussagekraft hätte, wird hierbei die des Intensität Ionensignals in Abhängigkeit der Photonenenergie dargestellt. Um die Signalintensitäten zu steigern, wurden die Messungen sowohl am Phthalid als auch an C_7H_6 und C_7H_5 ohne einen Skimmer durchgeführt.

In der Ionenstromkurve ist zu erkennen, dass das Phthalid-Signal (in Abb. 7.5 blau) ab einer Photonenenergie von 9.5 eV zu steigen beginnt. Die IE des Moleküls liegt somit im Bereich von $9.5 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$. Bei 9.6 eV, also einer 100 meV höheren Photonenenergie, setzt bereits die DPI

^{7.2}Exp. Parameter: Photonenenergie 12.0 eV, Blenden $70 \times 70 \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 60 s, Pyrolyse aus bzw. 50 W, Pinhole $100 \mu\text{m}$, Trägergas 0.08 bzw. 0.09 bar Argon absolut, Proben-temperatur 135 bzw. 145 °C, kein Skimmer

^{7.3}Exp. Parameter: Photonenenergie 9.2 - 13.9 eV, dE 100 meV, Blenden $70 \times 70 \mu\text{m}$, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 60 s, Pyrolyse aus, Pinhole $100 \mu\text{m}$, Trägergas 0.87 bar Argon absolut, Proben-temperatur 190 °C, kein Skimmer

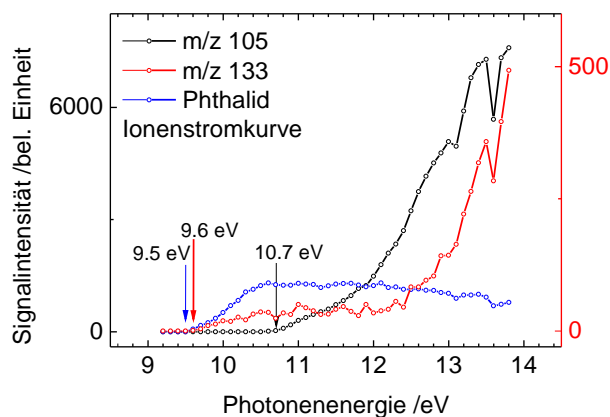


Abbildung 7.5.: Ionenstromkurve des Vorläufers Phthalid ohne Pyrolyse. Das Signal aus dem Phthalid (blau) steigt ab einer Photonenenergie von 9.5 eV an. Die DPI zu $m/z = 133$ (rot, sekundäre Skalierung in rot) setzt bereits ab 9.6 eV schwach ein und steigt ab 12.4 eV stark an. Der Kanal zur Masse 105 (Verlust von Formyl HCO) setzt dagegen erst ab 10.7 eV ein.

zur Masse 133 ein (rot in Abb. 7.5). Dabei wird vom Phthalid ein Wasserstoffatom abgespalten. Der Signalanstieg in diesem Kanal ist allerdings nur sehr schwach ausgeprägt im Vergleich zum Kanal, der zum Verlust von HCO und somit zur Masse 105 führt (schwarz in Abb. 7.5). Bei 10.7 eV ist darin ein steiler Anstieg zu erkennen. Da jedoch keine DPI zur Masse 89 oder 90 zwischen 8 und 13.9 eV beobachtet wurde, stört die DPI des Phthalids die Messungen nicht.

7.3. C₇H₆ Fulvenallen

7.3.1. Photoionisation

Das Fulvenallen wurde wie beschrieben durch Pyrolyse von Phthalid im kontinuierlichen Molekularstrahl erzeugt. Die Ionisation durch Synchrotronstrahlung und der Nachweis von Photoelektronen im TPEPICO Spektrometer ergibt das in Abb. 7.6 dargestellte TPES.^{7.4}

In diesem TPES erkennt man einen steilen Signalanstieg (rot in Abb. 7.6), welcher in der IE_{ad} bei 8.22 eV endet. Die Halbwertsbreite von 13 meV, die Schrittweite von 5 meV und die Auflösung des Spektrometers von 5 meV lassen eine Genauigkeit von ± 10 meV für die IE des Fulvenallen zu. Bei Photonenenergien kleiner 8.1 eV konnte kein Signal gemessen werden. Ebenso spielt DPI des Vorläufers wie gezeigt in diesem Energiebereich keine Rolle. Da sich während der Ionisierung die Struktur ändert, werden mehrere Fundamentalschwingungen im Kation angeregt. Ein FC-Fit (blau in Abb. 7.6) zeigt, dass neben der Ringatmungsmoden eine scheren-artige H-C-H Biegemode der CH₂-Gruppe sowie die C-C Streckschwingung der Allen-Gruppe aktiv sind. Die Ringatmung (ν_{11}) weist nach eigenen quantenchemischen Rechnungen eine Energie von 925 cm⁻¹ sowie a₁ Symmetrie auf (Fulvenallen besitzt einen ¹A₁ Kation-Grundzustand sowie C_{2v} Symmetrie). Die beiden anderen Moden (ν_7 mit 1382 cm⁻¹ bzw. ν_4 mit 1999 cm⁻¹) sind ebenfalls a₁ symmetrisch. Die Lagen der Banden stimmen gut mit

^{7.4}Exp. Parameter: Photonenenergie 8.1 - 10.0 eV, dE 5 meV, Blenden 70×70 μm, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 90 s, Pyrolyse 40-50 W, Pinhole 100 μm, Trägergas 0.09 bar Argon absolut, Proben temperatur 155-180 °C, kein Skimmer

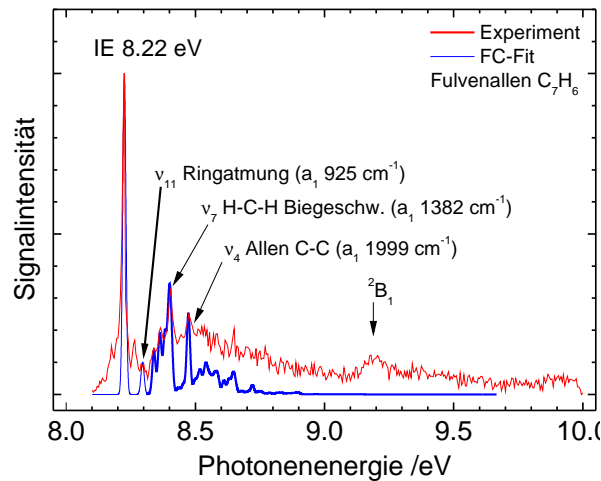


Abbildung 7.6.: TPES des Fulvenallen (C₇H₆, rot). Die IE liegt bei 8.22 eV. Ein FC-Fit (blau) zeigt Schwingungsaktivität im Kation bei der Ionisierung. Die Zuordnung über quantenchemische Rechnungen ergibt eine Ringatmungs-, CH₂- sowie C-C Streckmode. Ein erneuter Signalanstieg bei 9.2 eV lässt einen angeregten Zustand im Kation (²B₁) vermuten.

dem Experiment überein, obwohl für den FC-Fit die Grundzustandsgeometrie aus der Rechnung verwendet wurde. Diese Geometrie stimmt jedoch mit der Struktur gut überein, die aus einem Mikrowellenspektrum bestimmt wurde.^[273] Die Ergebnisse der Rechnungen sowie des FC-Fits sind in Tab. 7.2 auf Seite 119 zusammengefasst. Während der Ionisation ändern sich vor allem die C-C Bindungsabstände im Fünfring. Außerdem vergrößert sich der H-C-H Winkel der CH₂-Gruppe von 117.3° auf 117.7°. Der C-C Bindungsabstand in der Allen-Gruppe verkürzt sich von 130 auf 126 pm. Somit decken sich die beobachteten Schwingungen im TPES mit den quantenchemischen Rechnungen. Das HOMO im Fulvenallen ist über den Fünfring delokalisiert (siehe Abb. 7.7) und bindend entlang der beiden C-C Doppelbindungen. Somit erklärt sich, dass sich die Bindungslängen der Doppelbindungen vergrößern und die der Einfachbindungen bei der Ionisierung verkürzen.

Was neben den Schwingungen im TPES des Fulvenallen auffällt, ist der erneute Signalanstieg bei 9.2 eV. Dies liegt an einem angeregten Zustand im Kation, wie er bereits zuvor in PES an gleicher Stelle beobachtet wurde.^[270,271] Quantenchemische Rechnungen ergeben für den angeregten Zustand eine ²B₁ Konfiguration. Allerdings weicht die mit TD-DFT berechnete Anregungsenergie mit 1.6 eV für den Zustand deutlich vom Experiment ab, ist für diese Art Rechnungen jedoch nicht ungewöhnlich. Dabei erfolgt die Ionisation aus dem HOMO₋₁, also dem zweit-höchstbesetzten Molekülorbital (siehe Abb. 7.7).

7.3.2. Dissoziative Photoionisation

Neben der Photoionisation wurde beim Fulvenallen dessen DPI untersucht. Dazu wurde bei aktiver Pyrolyse das relative Schwellenelektronensignal des Fulvenallen gegenüber dem des Fulvenallenyl-Kation C₇H₅⁺ aufgetragen. Das so erhaltene BD-Diagramm ist in Abb. 7.8 dargestellt, wobei nur der dafür relevante Teil der gesamten Messung der Übersichtlichkeit halber

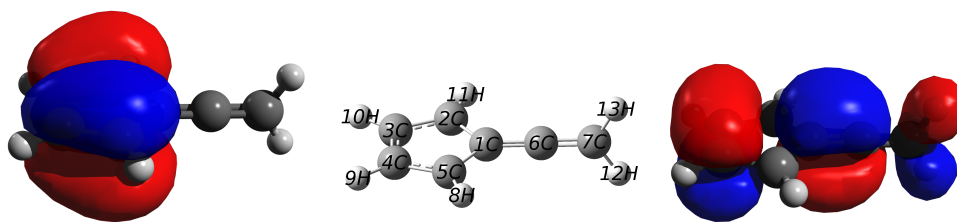


Abbildung 7.7.: HOMO (links) und HOMO₋₁ (rechts) des C₇H₆ Fulvenallen. Während die Elektronendichteverteilung des höchstbesetzten Orbitals auf den Fünfring beschränkt ist, ist die Elektronendichte im HOMO₋₁ auf das gesamte Molekül delokalisiert.

gezeigt wird.^{7.5}

Im BD-Diagramm ist zu erkennen, dass das Signal des Fulvenallen (rot in Abb. 7.8) bereits ab 11.2 eV zu fallen beginnt. Dabei bildet sich durch DPI das Fulvenallenyl-Kation (C₇H₅⁺, blau in Abb. 7.8). Bei einer Photonenenergie von 12.5 eV ist dieser Prozess nahezu vollständig abgeschlossen. Ein Fit ergibt eine AE_{0K} von 12.8 eV. Allerdings ist der Fit vermutlich nicht genau, da die Temperaturverteilung einen Wert von 900 K angibt. Dieser Wert ist, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, deutlich zu hoch (vgl. Kap. 6.3.2 auf Seite 106). Die Gründe dafür werden im folgenden diskutiert.

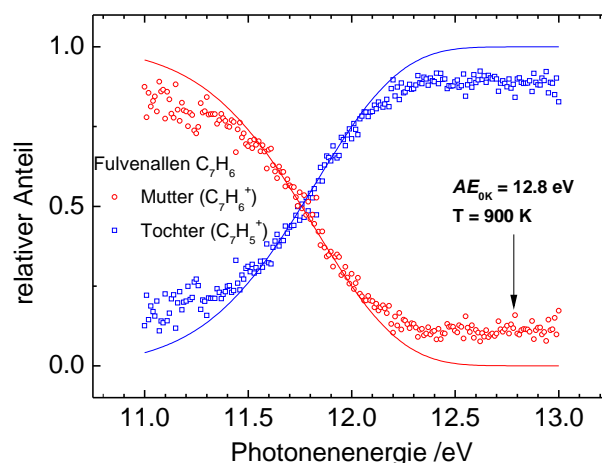


Abbildung 7.8.: DPI des Fulvenallen (C₇H₆, rot) zum Fulvenallenyl-Kation (blau). Ab einer Photonenenergie von 11.2 eV beginnt das Fulvenallen durch DPI das C₇H₅⁺ Kation zu bilden. Das Signal des Fulvenallen fällt bei etwa 12.5 eV auf nahezu 0 ab. Ein Fit ergibt eine AE_{0K} von 12.8 eV. Außerdem ergibt sich eine Temperatur von 900 K.

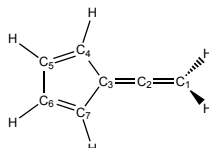
7.3.3. Diskussion

Die Ionisierungsenergie des Fulvenallens konnte im Vergleich zu früheren konventionellen PES mit 8.22 eV bestätigt werden.^[270,271] In diesen früheren PES zeigte sich allerdings - so weit dies die Qualität der Spektren zulässt - dass die Banden des Fulvenallen mit anderer Intensität auftraten als in Abb. 7.6. Ein Grund kann Autoionisation darstellen, welche in konventioneller

^{7.5}Exp. Parameter: Photonenenergie 9.95 - 13.5 eV, dE 10 meV, Blenden 70×70 μm, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 70 s, Pyrolyse 40 W, Pinhole 100 μm, Trägergas 0.08 bar Argon absolut, Proben temperatur 180 °C, kein Skimmer

PES nicht beobachtet werden kann. Allerdings stimmt die FC-Simulation sehr gut mit dem Experiment überein, was Autoionisation ausschließt. Daneben ist das hier aufgenommene TPES massenselektiv und nicht erwähnenswert durch andere Moleküle, wie z.B. das C_7H_5 , gestört. Weiterhin stimmen sowohl die eigenen und von anderen durchgeführten quantenchemischen Rechnungen sowie der FC-Fit mit dem experimentellen Spektrum überein. Diese Faktoren unterstreichen die Qualität des hier gezeigten TPES des Fulvenallens.

Tabelle 7.2.: Übersicht der Struktur-Daten von Fulvenallen und dessen Kation aus eigenen Rechnungen und FC-Fit sowie Vergleich mit Literaturwerten.



Fulvenallen	Grundzustand					Kation	
	B3LYP	[272]	[280]	[258]	Exp. [273]	B3LYP	FC-Fit
C1-C2 /pm	129.9	130	130.4	131.0	130.8	128.6	125.9
C2-C3	131.8	132	132.4	132.7	131.9	133.6	134.4
C3-C4	147.4	147	147.6	146.8	147.0	145.1	145.5
C4-C5	135.5	135	135.9	136.2	135.5	141.6	140.3
C5-C6	146.7	147	146.8	146.3		139.6	142.0
C1-H	108.7		108.8		108.7	108.9	108.7
C4-H	108.0		108.2		107.8	108.2	108.2
C5-H	108.2		108.4		108.8	108.1	108.2
H-C1-C2 /°	121.3		121.3		121.4	121.1	122.3
H-C4-C5	128.2		128.2			126.5	127.0
H-C5-C6	124.7		124.7			126.0	125.2
C1-C2-C3	180.0		180.0		180.0	180.0	180.0
C2-C3-C4	126.8	126.8	126.8	126.4	126.7	127.1	126.8
C3-C4-C5	107.5		107.4	107.2	107.71	108.2	107.9
C4-C5-C6	109.3		109.3			108.9	108.9
		B3LYP/ 6-31G(2df,p)	B3LYP/ 6-31G(d,p)	MP2/ 6-31G*			

Die quantenchemischen Rechnungen (siehe Tab. 7.2) sind sowohl für den Grundzustand als auch für das Kation nicht weit von Rechnungen anderer Gruppen, experimentellen Werten oder den Werten aus dem FC-Fit entfernt. Die berechnete IE_{ad} für Fulvenallen liegt nach eigenen Rechnungen bei 8.17 eV sowie 8.26 eV^[162] bzw. 8.28 eV^[272]. Alle Werte weichen somit weniger als 60 meV vom experimentell bestimmten Wert für die IE ab.

Die DPI des Fulvenallens konnte ebenso erstmals untersucht werden. Dabei zeigt sich, dass bei einer Photonenenergie von 12.8 eV das Fulvenallen zum Fulvenallenyl-Kation dissoziiert. Allerdings wird das Signal dabei möglicherweise dadurch gestört, dass bei der Pyrolyse von Phthalid bereits das Radikal entsteht. Ebenso können Dimere oder ein angeregter Zustand des C_7H_5 die Messung stören. Dimere konnten in den Massenspektren allerdings nicht beobachtet werden. Dagegen ergaben TD-DFT Rechnungen einen 1B_2 Zustand, der laut Rechnung 0.9 eV über der IE des C_7H_5 Radikals liegt. Somit kann im Schwellenelektronensignal nicht zwischen

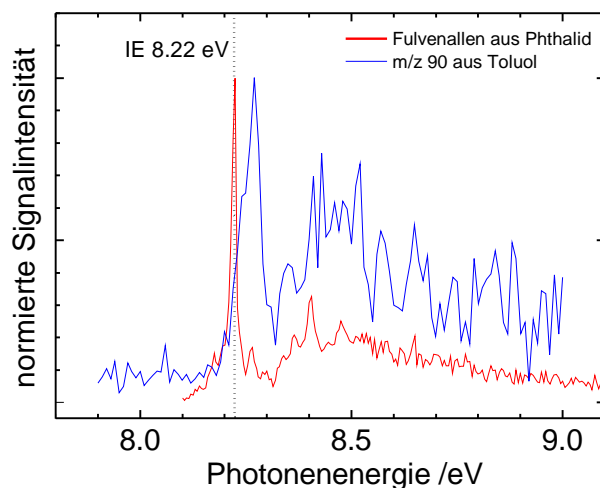


Abbildung 7.9.: Vergleich des Massenkanal 90 bei Pyrolyse von Phthalid (rot) und Toluol (blau). Eine Ähnlichkeit ist deutlich erkennbar und zeigt, dass in der Pyrolyse von Toluol Fulvenallen entsteht.

Signal aus DPI oder dem angeregten Zustand unterschieden werden, wodurch sich auch die hohe Temperatur aus der Fitroutine von 900 K erklären lässt. Dieser Fit ist allerdings auch nur dann sinnvoll, falls die Dissoziation schnell und ohne kinetischen Shift verläuft.

In der Arbeit von *Detilleux et al.* wurde das Fulvenallen als Produkt der Verbrennung von Toluol durch Rechnungen, Gaschromatographie und Massenspektrometrie vorgeschlagen.^[256] In einem früheren Experiment wurde ein TPES der Pyrolyseprodukte von Toluol aufgezeichnet. Darin zeigte sich neben dem Benzyl-Radikal ($m/z = 91$) auch ein Produkt mit der Masse 90, wobei eine sehr hohe Pyrolyseleistung von 70 W erforderlich war, um eine ausreichende Signalstärke für ein TPES zu erhalten. Das zugehörige TPES im Vergleich zum TPES des gezielt erzeugten Fulvenallens ist in Abb. 7.9 normiert dargestellt.

Wie zu erkennen ist, sehen sich die beiden TPES ähnlich. Allerdings ist die Lage des jeweils intensivsten Peaks unterschiedlich. Jedoch ist ein Anstieg des Signals bei 8.22 eV erkennbar. Möglicherweise wurde das Signalmaximum durch die größere Schrittweite bei der Messung mit Toluol verpasst. Da sich außerdem die IE der anderen möglichen C₇H₆ Isomere deutlich vom Fulvenallen unterscheiden (vgl. Tab. 7.1 auf Seite 113), zeigt dies, dass in der Pyrolyse von Toluol ebenfalls das Fulvenallen erzeugt wird.

7.4. C₇H₅ Fulvenallenyl-Radikal

7.4.1. Photoionisation

In der gleichen Messung wurde neben dem TPES des Fulvenallens das Fulvenallenyl-Radikal (C₇H₅) aufgezeichnet, was durch die Massenselektivität der TPEPICO Methode ermöglicht wird. Das so erhaltene Spektrum ist in Abb. 7.10 dargestellt.^{7.6}

^{7.6}Exp. Parameter: Photonenergie 8.1 - 10.0 eV, dE 5 meV, Blenden 70×70 μm, Gitter 600 Linien/mm, Abzugsfelder 120 V/cm, Mittlungszeit 90 s, Pyrolyse 40-50 W, Pinhole 100 μm, Trägergas 0.09 bar Argon absolut, Proben temperatur 155-180 °C, kein Skimmer

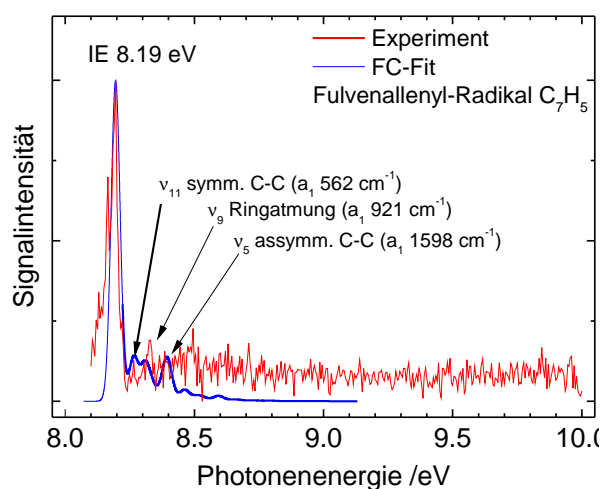


Abbildung 7.10: TPES des Fulvenallenyl-Radikal (C_7H_5 , rot). Die IE liegt bei 8.19 eV. Ein FC-Fit (blau) zeigt wenig Schwingungsaktivität im Kation bei der Ionisierung. Eine Zuordnung der Banden ist nur schwer möglich und hier unter Vorbehalt angegeben.

Es ist zu erkennen, dass das Signal ähnlich wie beim Fulvenallen zu Beginn der Messung stark ansteigt (rot in Abb. 7.10) und sein Maximum bei 8.19 eV erreicht, was somit der IE_{ad} entspricht. Allerdings scheint zuvor ein kleines Maximum bei 8.16 eV zu existieren. An dieser Stelle wurde die Pyrolyseleistung von 50 auf 40 W reduziert, da die höhere Pyrolyseleistung ein zu stark störendes Elektronensignal erzeugte. Da die Signalintensität des Fulvenallenyl-Radikals stark von der Pyrolyseleistung abhängt, war an dieser Stelle ein Signaleinbruch zu verzeichnen, was den Peak erklärt. Im untersuchten Energiebereich konnte daneben keine DPI des Fulvenallenyl-Radikals zu einem Fragment-Kation beobachtet werden.

Die FWHM des ersten Maximums beträgt 47 meV. Zusammen mit der maximalen Auflösung des Spektrometers und der Schrittweite von je 5 meV lässt sich die Genauigkeit der IE mit ± 20 meV angeben. Obwohl das Signal-Rausch-Verhältnis beim C_7H_5 schlechter ist als beim Fulvenallen, wurde in diesem Fall ebenfalls versucht, mögliche Schwingungsbanden über quantenchemische Rechnungen und einen FC-Fit zuzuordnen (blau in Abb. 7.10). Dem Ergebnis des Fits zu Folge sind die drei intensivsten Schwingungen den Fundamentalen der symmetrischen (ν_{11}) wie asymmetrischen C-C (ν_9) sowie der Ringatmungsschwingung (ν_5) im Kation des Fulvenallenyl-Radikals zuzuordnen. Alle Moden sind a_1 symmetrisch. Die ν_{11} Mode besitzt laut eigenen Rechnungen eine Energie von 562 cm^{-1} , die ν_9 921 cm^{-1} und die ν_5 1598 cm^{-1} . Allerdings sind die aktiven Moden ab 8.4 eV nur im FC-Fit erkennbar. Insgesamt ist somit deutlich weniger Schwingungsaktivität im Kation des Fulvenallenyl-Radikals sichtbar als dies beim Fulvenallen der Fall war. Damit stimmen die Ergebnisse mit den quantenchemischen Rechnungen überein (vgl. Tab. 7.3). Diese zeigen nur eine geringe Änderung der Bindungsabstände und -winkel.

7.4.2. Diskussion

Die IE des Fulvenallenyl-Radikals konnte in dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt werden. Die IE für dieses Radikal beträgt 8.19 eV. Das C_7H_5 hat in den letzten Jahren gro-

ßes Interesse geweckt, da es eine stabile Zwischenstufe bei der Bildung von PAK darstellt.^[278] Somit ist es möglich, das Radikal in Flammen zu identifizieren und bei Verbrennungsprozessen anhand der IE zu beobachten.^[162] Das C₇H₅ kann als Cyclopentadienyl substituiertes Propargyl-Radikal angesehen werden, was es als reaktives Intermediat für die Rußbildung prädestiniert.^[282]

Die Ergebnisse dieser Arbeit gingen in zwei Veröffentlichungen ein. *Da Silva et al.* führten zum einen eine Kinetik-Studie durch.^[279] Zum anderen berechneten *Botschwina et al.* die Struktur des Fulvenallenyl-Kation.^[281] In der Kinetik-Studie wurde untersucht, mit welcher Geschwindigkeit Fulvenallen (C₇H₆) in das Fulvenallenyl-Radikal (C₇H₅) zerfällt. Dabei zeigte sich, dass das Fulvenallen mit einer Barriere von 333 kJ/mol das C₇H₅ sowie ein Wasserstoffatom bildet. Diese Reaktion wurde auch bereits zuvor als der energetisch günstigste Reaktionskanal auf der C₇H₆ Potentialfläche durch Rechnungen vorausgesagt.^[280] Das C₇H₅ selbst kann nach den Rechnungen zum Propargyl-Radikal und Diacetylen (C₃H₃ + C₄H₂, *m/z* = 39 bzw. 50) zerfallen, wobei der Anteil dieses Reaktionskanals 80 bis 90 % beträgt.^[279,282] Diese beiden Produkte finden sich auch in den Massenspektren (siehe Abb. 7.11), wobei Diacetylen auf Grund seiner IE von 10.17 eV erst im Massenspektren bei 12.0 eV (rechts in Abb. 7.11) erkennbar ist.^[176]

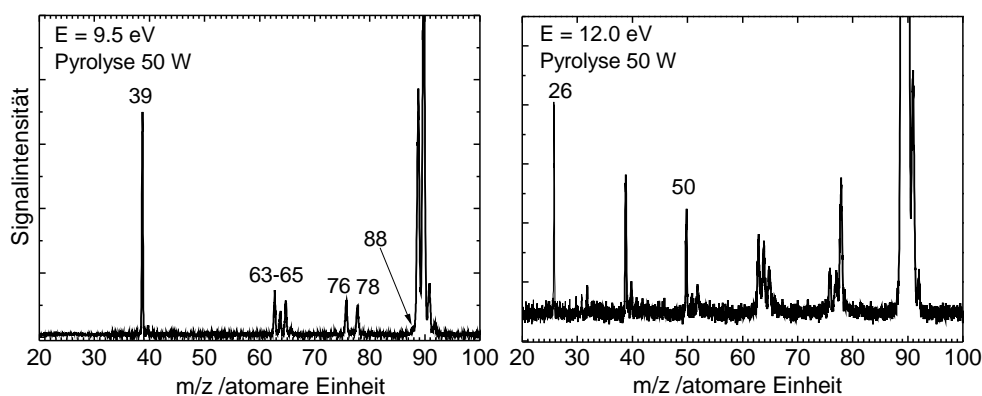
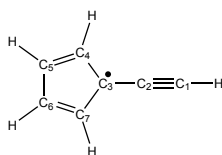


Abbildung 7.11.: Massenspektren der Pyrolyse-Produkte bei 9.5 eV (links) sowie bei 12.0 eV (rechts). Details zu den einzelnen Peaks finden sich im Text.

Der restliche Anteil des C₇H₅ zerfällt nach den Rechnungen und dem Vergleich mit Massenspektren aus dieser Arbeit zu Acetylen (C₂H₂, *m/z* = 26) und dem C₅H₃-Radikal (*i*-C₅H₃ = CH₂CCCCH, *n*-C₅H₃ = CHCCHCCH, *m/z* = 63). Der benachbarte Peak bei *m/z* = 64 ließ sich den Autoren zu Folge auf einen Zerfallskanal im Fulvenallen zurückführen,^[280] wobei auch eine Reaktion mit H-Atomen im Pyrolyserohr möglich ist. Diese H-Atom Anlagerung kann auch das C₅H₅-Signal bei *m/z* = 65 begründen. Nicht eindeutig zuordnen ließen sich dagegen drei Peaks bei *m/z* = 76-78 (vgl. Abb. 7.11). Diese gehören der Masse nach zu Verbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen, also C₆H₄₋₆. Da diese Verbindungen den Autoren nach thermodynamisch aus dem Fulvenallen oder C₇H₅ nicht zu erreichen sind, entstehen sie vermutlich aus dem Vorläufermolekül Phthalid und nicht aus einer direkten Dissoziation des Fulvenallens oder C₇H₅-Radikals selbst, was auch in einer früheren Arbeit von *Wiersum et al.* beobachtet wurde.^[283] Im Modell von *da Silva et al.* wurde als ein weiterer, untergeordneter Zerfallsweg

Tabelle 7.3.: Übersicht der Struktur-Daten des Fulvenallenyl-Radikals und dessen Kation aus eigenen Rechnungen und einem FC-Fit. Ein Vergleich zu Literaturdaten, soweit vorhanden, vervollständigt die Tabelle.



Fulvenallenyl	Radikal		Kation Rechnung		
	B3LYP	<i>da Silva et al.</i> [278]	B3LYP	FC-Fit	<i>Botschwina et al.</i> [281]
C1-C2 /pm	121.4	121.4	121.6	121.6	121.9
C2-C3	139.1	138.8	137.3	137.2	137.4
C3-C4	145.1	145.0	146.7	146.2	146.0
C4-C5	136.3	136.1	134.4	134.4	134.4
C5-C6	147.5	147.6	153.6	151.4	152.7
C1-H	106.3	106.2	107.0	107.1	
C4-H	107.9	107.9	107.9	107.8	
C5-H	108.1	108.2	108.2	108.1	
H-C1-C2 /°	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H-C4-C5	127.9	128.0	129.0	128.2	127
H-C5-C6	124.9	124.6	124.0	124.4	125
C1-C2-C3	180.0	180.0	180.0	180.0	180
C2-C3-C4	126.0	126.0	125.1	125.7	125
C3-C4-C5	107.3	107.4	106.3	107.1	106
C4-C5-C6	108.7	108.6	108.8	108.6	109

des C_7H_5 vorgeschlagen, dass $C_7H_4^+ + H$ entsteht. Dessen Anteil beträgt demnach nur 0.5 %. Im Massenspektrum ist bei einer Photonenenergie von 9.5 eV ein kleiner Peak bei $m/z = 88$ erkennbar, der dieses Modell unterstützt.^[279]

Botschwina und *Oswald* nutzten die Ergebnisse aus dieser Arbeit hingegen, um quantenchemische Rechnungen am Fulvenallenyl-Kation durchzuführen.^[281] Dabei nutzten sie verschiedene *coupled-cluster* Methoden, um die Struktur des Kations zu berechnen und mit den Ergebnissen aus dem FC-Fit des Kations zu vergleichen. In Tabelle 7.3 sind die Strukturdaten aus eigenen Rechnungen sowie dem FC-Fit für Radikal und Kation zusammengefasst. Dabei zeigt sich, dass die Ergebnisse nur im Zehntel Picometer-Bereich vom Experiment abweichen. Neben einer Strukturoptimierung wurde außerdem eine anharmonische Frequenzrechnung durchgeführt. Dabei geben die Autoren als intensivste Bande die ν_4 -Mode mit 2083 cm^{-1} an. Im TPES des Radikals ist bei einer entsprechenden Photonenenergie von 8.45 eV kein Signalanstieg erkennbar. Da die Struktur des Radikals aus dem FC-Fit und den Rechnungen gut übereinstimmt, verwundert diese Abweichung. Allerdings wurde bei den eigenen Rechnungen nur eine harmonische Frequenzrechnung durchgeführt.

Die eigenen B3LYP-Rechnungen stimmen dabei mit dem Experiment überein und bieten verlässliche Ergebnisse bei akzeptablem Zeitaufwand. Die berechnete IE des Radikals liegt bei 8.17 eV und weicht somit nur um 20 meV vom Experiment ab.

Wie bereits beim Fulvenallen erwähnt, wurden bei Toluol als Vorläufer die Pyrolyseprodukte

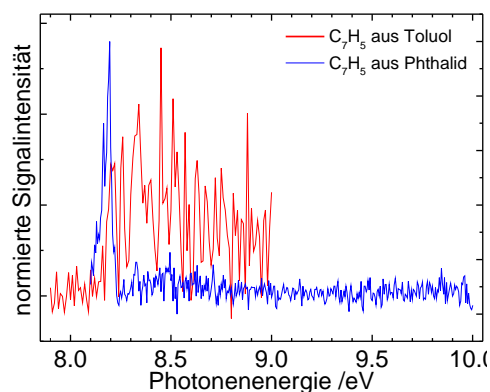


Abbildung 7.12.: Vergleich der TPES für C₇H₅ aus Toluol (rot) sowie aus Phthalid (blau). Das Spektrum für Toluol leidet unter der geringen Signalstärke, jedoch ist die IE des Moleküls bei der gleichen Photonenergie wie für das Fulvenallenyl-Radikal.

untersucht. Neben Peaks bei den Massen 91 und 90 zeigte sich in der selben Messung auch schwach ein Peak bei $m/z = 89$. Von diesem konnte jedoch nur ein verrauschtes TPES aufgenommen werden. Dennoch ist es in Abb. 7.12 in blau dargestellt. Man erkennt eindeutig, dass der erste Signalanstieg bei 8.2 eV detektiert wird. Allerdings ist offensichtlich, dass die Qualität des Spektrums unter der geringen Signalintensität leidet. Wie beim Fulvenallen könnte auch hier das Signalmaximum durch die größere Schrittweite verpasst worden sein. Daneben lässt sich nur schwer erkennen, ob sich mehrere Peaks aus dem Spektrum des Fulvenallenyl-Radikals auch im Toluol-Spektrum wiederfinden. Dennoch ist es auf Grund des Signalanstiegs bei 8.2 eV ersichtlich, dass in der Pyrolyse von Toluol nicht nur das Fulvenallen, sondern auch das Fulvenallenyl-Radikal gebildet wird.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden von verschiedenen reaktiven Kohlenwasserstoffen die Eigenschaften wie Photoionisation, Photodissoziation und dissoziative Photoionisation untersucht. Diese Radikale und Carbene besitzen in mehreren Gebieten eine große Bedeutung: Bei Verbrennungsprozessen im Otto-Motor, beim Raffinationsprozess in Erdölraffinerien, im interstellaren Raum oder in der Chemie der Erdatmosphäre spielen Moleküle, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, eine wichtige Rolle.^[13] Allerdings stellt es eine große Herausforderung dar, solch reaktive Substanzen zu erzeugen und zu handhaben.

Um das Ethyl-Radikal, ein wichtiges Intermediat z.B. in der Erzeugung von Ethylen, zu untersuchen, wurde eine bestehende Apparatur modifiziert. Diese ermöglicht es, die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente (Ionen oder Elektronen) zweidimensional aufzuzeichnen, die nach der Anregung mittels Laserlicht durch Photodissoziation entstehen. Diese *velocity-map imaging* Apparatur wurde in einem ersten Schritt mittels der Photodissoziation von Pyrrol bei 240 nm kalibriert.

Cycloheptatrien konnte erfolgreich auf seine Photodissoziation untersucht werden, was als Test des VMI-Experiment genutzt wurde. Die gewonnenen Ergebnisse stimmten mit Resultaten überein, welche durch Doppler-Fragmentspektroskopie in dieser und früheren Arbeiten gewonnen wurden. Zwischen 11 und 13 % der Überschussenergie gehen dabei in die Translation des H-Atoms.

- Das Ethyl-Radikal zeigte, als das erste mit unserer VMI-Apparatur untersuchte Radikal, eine interessante Photodissoziation: Wird es bei 250 nm angeregt, ergeben sich zwei Dissoziationskanäle, wobei ein bekannter Kanal nach schneller interner Konversion in den Grundzustand Fragmente mit geringer Translationsenergie erzeugt. Der zweite Kanal zeigt anisotropes Verhalten und erzeugt Wasserstoffatome mit hoher Translationsenergie, die mehr als die Hälfte der Überschussenergie abführen. Die Erklärung dieses Prozesses erweist sich schwierig in Anbetracht von durchgeführten Isotopenmarkierungsexperimenten sowie der beobachteten Ratenkonstanten für die Photodissoziation. Eine Interaktion von Valenz- und Rydbergzuständen im Ethyl-Radikal könnte eine Erklärung darstellen.

In Zukunft kann beim VMI-Experiment in Würzburg versucht werden, die Auflösung weiter zu verbessern. Möglichkeiten bestehen dazu im Bereich der Signalverarbeitung (*centroiding*) sowie im Einsatz von *slicing*-Methoden. Ebenso kann man die Kalibrierung des Spektrometers verbessern, indem man beispielsweise anstelle von Pyrrol eine Substanz wie Bromwasserstoff

verwendet.^{8.1} Dabei ergäben sich im Idealfall zwei scharfe Ringe der H-Atome durch die Spin-Bahn-Aufspaltung von Brom, welche eine sehr genaue Kalibrierung ermöglichen.

Neben den Ergebnissen auf dem Gebiet der Photodissoziation, die mit der VMI-Apparatur erzielt wurden, konnten mittels Synchrotronstrahlung und Aufzeichnen der Photoelektronen mittels VMI und der TPEPICO-Technik die folgenden Ergebnisse erhalten werden:

- Von Propargylen, einem von drei C_3H_2 Isomeren, konnte die adiabatische Ionisierungsenergie (IE_{ad}) mit 8.99 eV bestimmt werden. Der Vorläufer Diazopropin, eine sehr instabile Substanz, wurde dazu synthetisiert und mit Synchrotronlicht untersucht. Allerdings war es nicht möglich, die Schwingungen im Kation oder die dissoziative Photoionisation (DPI) des Carbens zu untersuchen, da Diazopropin seinerseits bereits bei Energien von 9 eV durch DPI zerfällt. Allerdings konnte ein Peak im TPES des zyklischen Isomers aus einer früheren Messung eindeutig dem Propargylen zugeordnet werden.

Ein Ausweg die DPI zu umgehen stellt die Verwendung eines anderen Vorläufers dar. Beispielsweise wurde dazu Propargylchlorid (unter Abspaltung von Chlorwasserstoff^[212]) getestet, welches aber nicht das Propargylen erzeugt, sondern das zyklische Isomer Cyclopropenylen. Daneben können durch ein Doppel-Imaging Experiment, bei dem die Ionen genauso wie die Elektronen mit einem bildgebenden Detektor aufgezeichnet werden, Ionen mit kinetischer Energie aus DPI von Ionen aus der Ionisation ohne kinetischer Energie unterschieden werden.^[21,284]

- Von den substituierten Methyl-Radikalen Brommethyl sowie Cyanomethyl konnte die IE_{ad} (8.62 bzw. 10.28 eV) und vom Brommethyl die DPI ($AE_{0K} = 13.95$ eV) bestimmt werden. Daraus konnte der Einfluss der Substituenten auf die IE_{ad} im Vergleich zum Methyl-Radikal ($IE = 9.84$ eV) gezeigt werden.^[34] Das zeigt, dass der Brom-Substituent das Kation, der Cyano-Rest dagegen das Radikal stabilisiert. Ebenso konnten aus den Ergebnissen beim Brommethyl thermodynamische Daten wie die Standardbildungsenthalpie des Radikals ($\Delta H_f^0 = 174.5$ kJ/mol) oder Bindungsenergien gewonnen werden. Letztere betragen 334 kJ/mol für die C-Br Bindung im Brommethyl-Radikal sowie 505 kJ/mol im Kation.
- Das Fulvenallen (C_7H_6) wurde aus Phthalid durch Pyrolyse erzeugt und dessen IE_{ad} mit 8.22 eV bestimmt. Schwingungen konnten im Kation aufgelöst und zugeordnet werden. Außerdem konnte erstmals die IE_{ad} des Fulvenallenyl-Radikals (C_7H_5) mit 8.19 eV festgelegt werden. Im Vergleich zu früheren Messungen zeigte sich, dass aus Toluol in der Pyrolyse ebenfalls die beiden C_7H_5/C_7H_6 Isomere entstehen.

Um verschiedene C_7H_5/C_7H_6 Isomere in einem Verbrennungsprozess zu unterscheiden, wäre es vorteilhaft, experimentell bestimmte Ionisierungsenergien von anderen Isomeren zu kennen. Die dafür nötigen möglichen Vorläufer sind unglücklicherweise mit mehrstufigen aufwendigen Synthesen verbunden.

^{8.1}In dieser Arbeit wurde HBr getestet, allerdings ergaben sich Korrosionsprobleme durch die Substanz, sodass Leitungen und Molekularstrahl angegriffen wurden.

Obwohl das Interesse am Fulvenallenyl-Radikal groß ist, wurde bislang wenig experimentelle Arbeit dazu veröffentlicht. Ein VMI-Experiment würde es erlauben, von diesem Radikal die Photodissoziation zu untersuchen, um kinetische Modelle und Rechnungen zu verifizieren und in Zukunft zu verbessern. Allerdings ist dazu das Wissen über angeregte Zustände nötig.

Insgesamt betrachtet zeigt sich recht eindrucksvoll, wie vielfältig einsetzbar die Technik des Fragmentationen- bzw. Elektronenimaging ist. Ionisierungsenergien, dissoziative Photoionisation, Photodissoziation und weitere Moleküleigenschaften lassen sich damit untersuchen, um die dahinter stehenden Prozesse zu ergründen.

Summary

In the present work several hydrocarbons have been studied for their intrinsic properties like photoionization, photodissociation or dissociative photoionization. These radicals and carbenes are important in several fields of research: combustion processes (Otto engine), refining processes in oil refineries, interstellar space or chemistry in the Earth's atmosphere. Molecules like the ones presented in this work play an important role in all these fields of science.^[13] However, it poses a great challenge to produce and handle such reactive substances.

An apparatus was modified to study the ethyl radical, an important intermediate e.g. in the production of ethylene, in more detail. This experiment allows to record the velocity distribution of the fragment ions, which are produced after excitation with laser light. In a first step this VMI machine was calibrated by the measurement of pyrrol's photodissociation at an excitation wavelength of 240 nm. In a second step the setup was tested with the photodissociation of cycloheptatriene. Results obtained by Doppler fragment spectroscopy in this and older piece of work were confirmed. About 11 to 13 % of the excess energy are converted to translational energy of the H atom.

- The ethyl radical's photodissociation after excitation at 250 nm was quite interesting. This radical, being the first one studied with this VMI apparatus, showed two dissociation channels: One produces slow H-atoms with an isotropic distribution. This channel was known to the literature and explained by a redistribution of energy on the ground state potential energy surface after fast internal conversion. A second dissociation channel was also observed. Fast H atoms with an anisotropic distribution carry away the vast majority of excess energy. Considering some isotopic labeling experiments and rate constants of the dissoziation the explanation of the second channel is quite challenging. An interaction of Rydberg- and valence states could be a possible explanation.

In the future, one can try to improve the resolution of the VMI-experiment in Würzburg further. Possibilities exist to the field of signal processing (centroiding) and in the use of slicing methods. Similarly, one can improve the calibration of the spectrometer, for example, by using a substance such as hydrogenbromide (HBr) instead of pyrrole.^{8.2} In the ideal case, it would result in two sharp rings of the H atoms through the spin-orbit splitting of bromine, which allow a very accurate calibration.

Besides the results obtained with the VMI machine on the photodissociation some more results were obtained with the help of photoelectron VMI, synchrotron radiation and the TPEPICO imaging technique:

^{8.2}HBr was tested in this work, however, some corrosion problems aroused.

-
- The adiabatic ionization energy of propargylene - one of three C_3H_2 isomers - could be determined to be 8.99 eV. Its precursor diazopropyne could be synthesized, but it came out that this substance is very unstable. The experiments were carried out with synchrotron radiation. Because of the precursor's DPI, the vibrations of the propargylene cation could not be resolved. However, one peak could be explained in the threshold electron spectrum of cyclopropenylidene in an earlier experiment, which was assigned the propargylene.

One way to circumvent the DPI is to use a different precursor. Therefore, propargyl chloride was tested. Unfortunately, it produced the cyclic isomer cyclopropenylidene. If a double-imaging experiment would be used, in which ions and electrons are detected by VMI, one could distinguish ions with kinetic energy (by DPI) from those without kinetic energy.^[21,284]

- The IE_{ad} of two substituted methyl radicals could be determined. The cyanomethyl (10.28 eV) and the bromomethyl radical (8.62 eV) showed differences in their photoionization compared to the methyl radical (9.84 eV)^[34]. This shows the stabilization effect of the cyano substituent on the radical and of the bromine on the cation. The DPI of bromomethyl could be allocated to 13.95 eV. This allowed us to calculate thermodynamic data like the radical's heat of formation ($\Delta H_f^0 = 174.5 \text{ kJ/mol}$) or dissociation energies of the C-Br bonding. The latter are 334 kJ/mol in the bromomethyl radical respectively 505 kJ/mol in the cation.
- Fulvenallen (C_7H_6) was produced from phthalide by pyrolysis. The IE_{ad} of the stable species was determined to be 8.22 eV. A vibrational progression of the cation could be resolved and assigned. Furthermore, the IE_{ad} of the radical fulvenallenyl (C_7H_5) could be determined to be 8.19 eV. Compared to earlier results obtained on the pyrolysis products of toluene it showed that both C_7H_5/C_7H_6 isomers are produced.

To distinguish different C_7H_5/C_7H_6 isomers in combustion processes, experimentally determined IEs of other isomers would be useful. Unfortunately, the precursors for these are connected to time-consuming synthesis. Although fulvenallenyl is of great interest for scientists, only little has been published in literature. Besides the photoionization, a VMI-experiment could allow a closer look on the photodissociation of this radical to verify and improve kinetic models and calculations in the near future. However, one has to know the properties of its excited states. Overall it has been proved, how manifold VMI can be used. Ionization energies, dissociative photoionization, photodissociation and other molecule properties can be examined to understand the underlying processes.

Anhang

A. C₇H₆ Isomer Phenylcarben

Synthese Phenyldiazomethan

Um Phenyldiazomethan herzustellen, wurde nach einer Vorschrift von *Creary* gearbeitet.^[274] Eine Übersicht der Synthese gibt Abb. A.1.

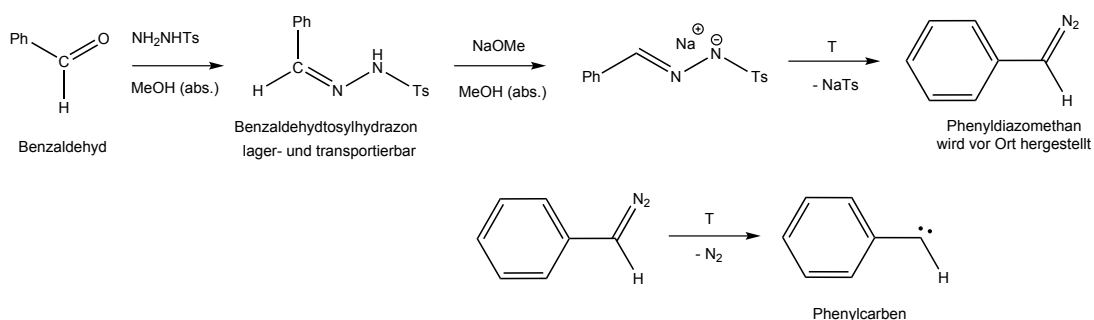


Abbildung A.1.: Synthese des Phenylcarben-Vorläufers Phenyldiazomethan, ausgehend von Benzaldehyd. Über eine Tosylierung und Deprotonierung gelangt man zum Natriumsalz, welches bei Erhitzen die Diazoverbindung freigt.

Im ersten Schritt wird p-Toluolsulfonsäurehydrazid (14.6 g, 78 mmol, 1.1 eq) in 25 ml absolutem Methanol in einem 125 ml Erlenmeyerkolben als Suspension vorgelegt und frisch destillierter Benzaldehyd (7.50 g, 7.14 ml, 71 mmol) unter starkem Rühren zugegeben. Zu Beginn der Reaktion lösen sich alle Stoffe zu einer klaren Lösung. Nach 10 Minuten entsteht schlagartig ein weißer Feststoff und die Lösung wird fest. Der Feststoff wird mittels Büchnertrichter abgesaugt und anschließend mit kaltem Methanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 15.30 g (56 mmol) eines weißen Feststoffes in 78 % Ausbeute (Lit. 87-93 %).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ [ppm] = 7.89 - 7.85 (d, 2H, Phenyl), 7.75 (s, 1H, Aldehyd),
7.67 (s, 1H, Hydrazin), 7.62 - 7.55 (dd, 2H, Ts-Phenyl),
7.40 - 7.28 (m, 5H, Phenyl), 2.42 - 2.39 (s, 3H, Methyl)

Das isolierte Tosylhydrazone wird im nächsten Schritt in absolutem Methanol mit Natrium-methylat deprotoniert. Dazu legt man 0.2 g der Base (3.7 mmol, 1.0 eq) in 5 ml Lösungsmittel vor und gibt 1.0 g (3.7 mmol) des Hydrazons unter Rühren dazu. Die gesamte Apparatur ist dabei wie bei der Synthese des Diazopropins (Kap. 5.2) direkt an ein Probengefäß angeschlossen. Nach ca. 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum für ca. eine Stunde getrocknet.

Im direkten Anschluss erhitzt man das erhaltene Natriumsalz auf ca. 200 °C und fängt das Produkt direkt im Probengefäß bei -196 °C auf. Nach ca. einer Stunde erhält man eine tiefrote

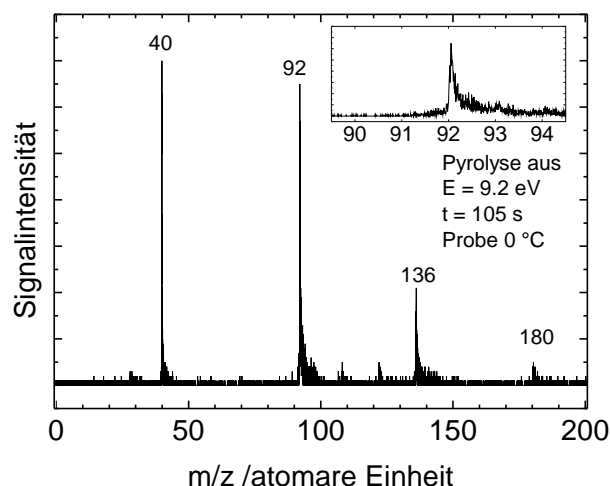


Abbildung A.2.: Massenspektrum von Phenyldiazomethan bei ausgeschalteter Pyrolyse. Neben Argon bei $m/z = 40$ (ionisiert durch höher harmonische Strahlung) finden sich Peaks bei den Massen 136, 92 sowie 180. Von letzteren beiden konnte ein TPES aufgenommen werden.

Substanz, Phenyldiazomethan. Allerdings sind dabei auch größere Mengen Methanol enthalten.

Diazoverbindungen sind generell instabil und neigen zur Verpuffung. Während der Arbeit mit dieser Diazoverbindung konnte eine solche allerdings nicht beobachtet werden, selbst als die Substanz an Luft gebracht wurde. Um sie zu entsorgen, verwendet man Essigsäure in Diethylether, um die Diazoverbindung zu verestern.

Massenspektren

Das Phenylcarben wurde am Synchrotron *SOLEIL* bei Paris untersucht. Ein Massenspektrum bei ausgeschalteter Pyrolyse ist in Abb. A.2 dargestellt.^{A.1}

Im Massenspektren sind mehrere Peaks zu erkennen. Durch höher harmonische Strahlung ergibt sich der Peak bei der Masse 40 durch ionisiertes Argon. Daneben findet sich der zweit intensivste Peak bei $m/z = 92$. Von diesem Massenkanal konnte ein TPES aufgenommen werden, genauso wie vom Peak bei der Masse 180. Ein weiterer Peak findet sich bei $m/z = 136$. Allerdings war es bei diesem Massenkanal nicht möglich, ein TPES aufzunehmen. Daneben findet sich, wie in der Vergrößerung zu sehen ist, kein Peak bei der gesuchten Masse 90. Auch bei höheren Photonenenergien fand sich kein Peak bei 90 durch DPI.

Selbst bei eingeschalteter Pyrolyse ist das Phenylcarben nicht zu erkennen (siehe Abb. A.3).^{A.2} Lediglich ein Peak bei der Masse 91 trat zusätzlich auf. Durch ein TPES dieses Massenkanals bei eingeschalteter Pyrolyse konnte das Benzyl-Radikal anhand der IE (7.24 eV) zugeordnet werden.^[176] Vermutlich zersetzt sich die Substanz zu schnell, als dass sie erfolgreich gemessen werden könnte (siehe Diskussion auf Seite 134).

^{A.1}Exp. Parameter: Photonenenergie 9.2 eV, Blenden $100 \times 200 \mu\text{m}$, Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 105 s, Pyrolyse aus, Pinhole $100 \mu\text{m}$, Probertemperatur 0°C

^{A.2}Exp. Parameter: Photonenenergie 9.2 eV, Blenden $100 \times 200 \mu\text{m}$, Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 240 s, Pyrolyse 30 W, Pinhole $100 \mu\text{m}$, Probertemperatur 0°C

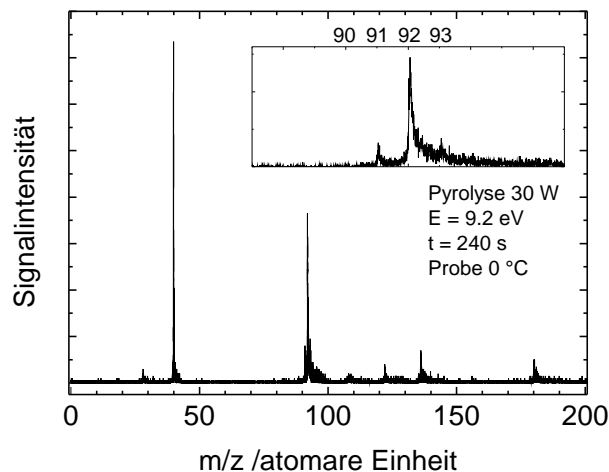


Abbildung A.3.: Massenspektrum des Phenylcarbena bei eingeschalteter Pyrolyse. Neben den bereits bekannten Peaks bei ausgeschalteter Pyrolyse kommt lediglich ein Peak bei $m/z = 91$ hinzu. Ein TPES dieses Kanals ermöglicht eine Zuordnung zum Benzyl-Radikal.

Schwellenphotoelektronenspektrum

Von den beiden bereits erwähnten Peaks bei $m/z = 92$ und 180 konnte ein TPES in ausreichender Signalstärke aufgezeichnet werden. Diese wurden für den Massenkanal 92 bei ausgeschalteter Pyrolyse, bei $m/z = 180$ dagegen bei eingeschalteter Pyrolyse aufgenommen.^{A.3} Beide Messungen sind in der Abb. A.4 dargestellt, links für die Masse 92 und rechts für die Masse 180 .

Das TPES des Massenkanals 92 zeigt einen sehr starken Signalanstieg ab 7.82 eV. Der Peak bei 7.88 eV lässt sich der IE und damit dem 5-Methylen-1,3-cyclohexadien zuordnen, dessen IE bei 7.9 eV liegt.^[285] Ein konventionelles PES zeigt die gleiche Lage der Banden im Spektrum. Diese Zuordnung zum 5-Methylen-1,3-cyclohexadien mag durchaus überraschend sein, da es eher naheliegend erscheint, dass das stabile Toluol entstehen könnte. Offensichtlich zersetzt sich das Phenyl Diazomethan bereits vor der Messung. Andere C_7H_8 Isomere, z.B. Toluol, können auf Grund der Abweichung der IE ausgeschlossen werden.^[176]

Der Peak bei $m/z = 180$ im Massenspektrum lässt vermuten, dass es sich um ein Dimerisierungsprodukt des Phenylcarbena handeln könnte, dessen Masse bei 90 liegt. Das nächstliegende Molekül ist dabei Stilben, wobei zwei Stereoisomere möglich erscheinen. Dabei unterscheiden sich das *E*- und *Z*-Isomer in ihrer IE mit 7.656 eV bzw. 7.80 eV.^[176] Im TPES des 180 er Massenkanals ist jedoch eindeutig ein Signalanstieg ab 7.61 eV auszumachen. Die IE liegt bei 7.63 eV, während bei 7.80 eV das Signal bereits stark angestiegen ist und somit nicht der IE des *Z*-Isomers entsprechen kann. Die anderen möglichen Isomere der Summenformel $C_{14}H_{12}$ kommen als möglicher Träger des Signals wegen der zu stark abweichenden IE nicht in Frage.^[176] Somit bildet sich als Dimerisierungsprodukt das *E*-Stilben.

^{A.3}Exp. Parameter:

$m/z = 92$: Photonenenergie $7.8 - 9.2$ eV, dE 20 meV, Blenden $100 \times 200 \mu m$, Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 60 s, Pyrolyse aus, Pinhole $100 \mu m$, Proben temperatur $0^\circ C$

$m/z = 180$: Photonenenergie $7.6 - 8.0$ eV, dE 10 meV, Blenden $100 \times 200 \mu m$, Gitter 200 Linien/mm, Mittlungszeit 200 s, Pyrolyse 30 W, Pinhole $100 \mu m$, Proben temperatur $0^\circ C$

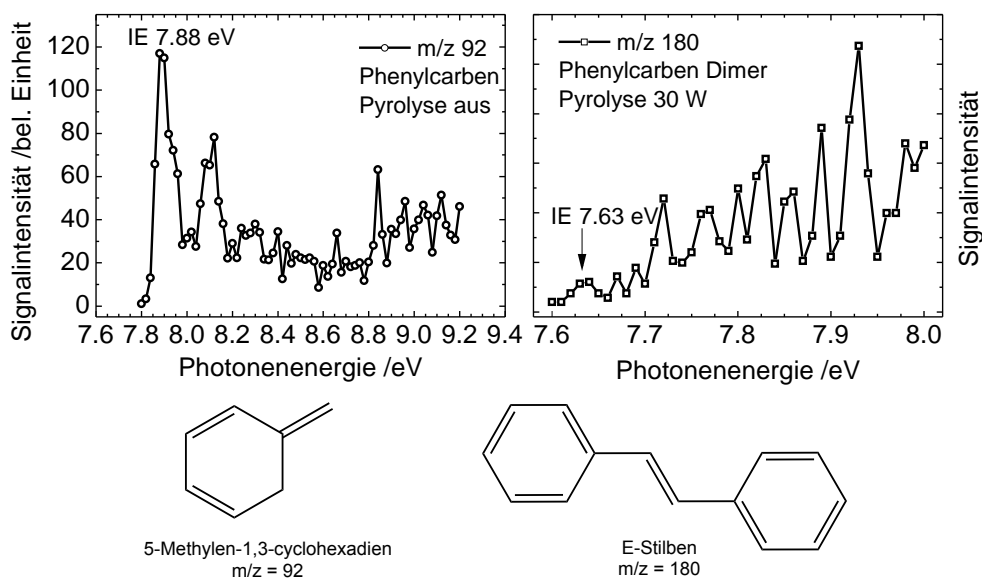


Abbildung A.4.: TPES der beiden Massenkanäle 92 (links) sowie 180 (rechts). Eine Zuordnung ergibt anhand der IE der beiden Moleküle das 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (links) sowie *E*-Stilben (rechts).

Diskussion

Das Auftreten des Dimers, sowohl bei ausgeschalteter, als auch bei eingeschalteter Pyrolyse, deutet darauf hin, dass sich der Vorläufer Phenyldiazomethan schnell zersetzt. Deshalb konnte auch kein ¹H-NMR der Substanz aufgenommen werden. Da die Substanz allerdings der Literatur entsprechend eine rote Farbe aufweist^[274] und sich beim Versetzen mit Essigsäure in Ether wie eine Diazoverbindung verhält, kann ein Misslingen der Synthese ausgeschlossen werden. Dagegen könnte sich die Substanz auf dem Weg vom Probengefäß durch die Molekularstrahlquelle zersetzen. Das Rohr, welches am Synchrotron *SOLEIL* zwischen Probengefäß und Düse eingesetzt wurde, hatte eine Länge von ca. zwei Meter. Auf dieser Strecke erwärmt sich die Substanz mindestens auf Raumtemperatur. Möglicherweise reicht dies bereits aus, dass die Substanz dimerisiert.

Ein Ausweg könnte die Verwendung einer anderen Molekularstrahlquelle darstellen, welche eine kürzere Verbindung von Probengefäß und Düse aufweist. Eine andere Möglichkeit stellt dagegen die Verwendung eines kühlbaren Probengefäßes dar (siehe Kap. B auf der nächsten Seite). Damit wäre zum einen der Weg vom Probengefäß zur Düse auf ein Minimum reduziert, da sich die Probe direkt in der Vakuumkammer befindet. Zum anderen wäre die Probe kühlbar, was die Haltbarkeit entscheidend verlängern könnte. Das Probengefäß müsste lediglich mit einem Pulsventil betrieben werden, da die Substanz andernfalls im Kontakt zur Vakuumapparatur je nach Dampfdruck zu schnell verdampfen könnte.

B. Kühlbares Probengefäß

Auf Grundlage des bestehenden Probengefäßes für schwer flüchtige Substanzen wurde eine überarbeitete Version gebaut.^[37] Ziel war es, Substanzen wie den Vorläufer für das Phenylcarben zu kühlen. Damit sollte sich die Substanz während der Messung nicht mehr zersetzen.

Umgesetzt wurde die Kühlung mittels zweier Hochleistungspeltier-Elemente. Um diese Module zu betreiben, wurde eine Wasserkühlung verwendet, wobei möglichst Eiswasser eingesetzt werden sollte. Dadurch ist es möglich, das Metallprobengefäß ca. 20 K unter Umgebungstemperatur (-20 °C mit Eiswasserkühlung) zu kühlen, wobei eine vergleichsweise große Wärmeverlustleistung von 100 bis 120 Watt abgeführt werden muss. In Abb. B.1 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

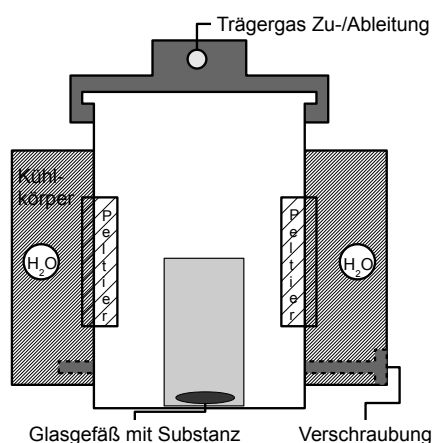


Abbildung B.1.: Kühlbares Probengefäß (im seitlichen Schnitt), basierend auf einem beheizbaren Probengefäß für schwer flüchtige Substanzen zum Einbau in die Vakuumapparatur.^[37] Das Probengefäß wurde zur Aufnahme zweier Peltierelemente ausgefräst und mit einem Alu-Kühlkörper zur Wasserkühlung ummantelt.

Die Peltierelemente sind in das Probengefäß durch eine Vertiefung eingepasst. Die Wärmeübertragung wird durch Wärmeleitpaste verbessert. Die maximale Stromstärke bei den verwendeten Peltier-Modulen beträgt 8 A bei einer Spannung von 15.5 V. Die Wasserkühlung erfolgt über zwei Aluminium-Backen, welche die Peltierelemente fest anpressen und die über durchgehende Bohrungen mit Wasser durchströmt werden. Ein Temperaturfühler kann mittels einer Schraube befestigt werden. Da das Probengefäß zusammen mit einer Düse für Synchrotronmessungen verwendet werden soll, muss beachtet werden, dass die Substanz direkten Kontakt zum Vakuum der Vorkammer aufweist. Falls man keine Vorkehrung trifft, kann die Substanz schnell verdampfen. Eine Möglichkeit kann ein Pulsventil darstellen, das anstelle der Düse verwendet werden kann.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schema Photodissoziation, Photoionisation und dissoziative Photoionisation . . .	6
2.2. Möglichkeiten der Photodissoziation	7
2.3. Kenngrößen Translationsenergieverteilung	9
2.4. Franck-Condon-Prinzip	12
2.5. Beispiel eines BD-Diagramm	13
2.6. Vergleich Imaging-Methoden	17
2.7. Schema <i>velocity-map imaging</i>	17
2.8. Funktionsprinzip Slice-Imaging	22
2.9. Prinzip Doppler-Profil	25
2.10. Korrektur heiße Elektronen	28
2.11. Delayline-Detektor	29
2.12. Vorläufer für Pyrolyse	30
2.13. Molekularstrahltechnik	32
3.1. Querschnitt Glasprobengefäß	35
3.2. Molekularstrahlquelle mit Pulsventil bzw. Düse	36
3.3. VMI-Apparatur schematisch	36
3.4. Imaging-Detektor	38
3.5. Imaging-Detektor schematischer Aufbau	38
3.6. Ionenoptik VMI-Apparatur	39
3.7. Spektrale Empfindlichkeit CCD-Kamera	40
3.8. Kamera-Befestigung	41
3.9. Signalverarbeitung VMI	42
3.10. Imaging-Apparatur mit Lasern schematisch	44
3.11. Doppel-Fresnelrhombus	45
3.12. Molekularstrahl Delay-Scan	46
3.13. Timing VMI-Experiment	47
3.14. Probengefäß kontinuierlicher Molekularstrahl Synchrotron	49
3.15. Schema VUV Strahllinie SLS	50
3.16. Schema DESIRS Strahllinie SOLEIL	53
3.17. Programmoberfläche <i>SimIon 8.0.4</i>	56
3.18. Simulation Iontrajektorie	56
4.1. Geschwindigkeits- und Energieverteilung Pyrrol zur Kalibrierung	59

4.2. Pyrrol Anisotropie 240 nm	60
4.3. Schema Photodissoziation Cycloheptatrien	61
4.4. Doppler-Profil CHT 250 nm	62
4.5. Leistungsabhängigkeit CHT 250 nm	63
4.6. CHT 250 nm VMI Rohbild und Energieverteilung	64
4.7. Energetik Dissoziation Ethyl 250 nm	65
4.8. Energieschema Ethyl-Radikal	67
4.9. Synthese <i>n</i> -Propylnitrit	68
4.10. Massenspektren <i>n</i> -Propylnitrit	69
4.11. Leistungsabhängigkeit Anregelaser Ethyl-Signal	70
4.12. Pyrolyse 1,1-Dideutero- <i>n</i> -Propylnitrit	71
4.13. Doppler-Profil Jodethan-d ₃ 250 nm	72
4.14. VMI Rohbild Jodethan 250 nm	73
4.15. Energieverteilung <i>n</i> -Propylnitrit 250 nm	74
4.16. Winkelverteilung <i>n</i> -Propylnitrit 250 nm	74
4.17. Ethyl-Radikal nach 250 nm Anregung, symmetrisiertes Rohbild	74
4.18. Geschwindigkeits- und Energieverteilung Ethyl 250 nm	75
4.19. Energieverteilung Ethyl Wasserstoff-Fragment 245/255 nm	77
4.20. Winkelverteilung Wasserstoff Ethyl 250 nm	78
4.21. Winkelverteilung Wasserstoff Ethyl 245 / 255 nm	79
4.22. Delayscans Ethyl-Radikal 250/255 nm	79
4.23. Delayscan deuteriertes Jodethan 250 nm	80
5.1. Übersicht C ₃ H ₂ -Isomere	86
5.2. Mögliche Strukturen Propargylen	87
5.3. Synthese Propargylen	88
5.4. Massenspektren Diazopropin	89
5.5. TPES Propargylen-Vorläufer Diazopropin	90
5.6. Struktur und HOMO Diazopropin	91
5.7. BD-Diagramm Diazopropin	92
5.8. TPES Propargylen	92
5.9. Struktur und HOMO Propargylen	93
5.10. TPES Vergleich Propargylen und DPI des Vorläufers	94
5.11. TPES Propargylen-Dimer	95
5.12. Strukturvorschläge Propargylen-Dimer	95
6.1. Strukturen Cyano- und Brommethyl-Radikal	98
6.2. Schema Pyrolyse Chloracetonitril	100
6.3. Massenspektren Chloracetonitril	101
6.4. TPES Chloracetonitril	102
6.5. TPES Cyanomethyl-Radikal	103

6.6. Schema Pyrolyse Bromnitromethan	103
6.7. Massenspektren Bromnitromethan	104
6.8. TPES Bromnitromethan	105
6.9. Schema DPI Bromnitromethan	105
6.10. TPES Brommethyl-Radikal	106
6.11. BD-Diagramm Brommethyl-Radikal	107
6.12. Energie-Schema Brommethyl	108
7.1. Übersicht C ₇ H ₆ Isomere	112
7.2. Schema Erzeugung Fulvenallenyl-Radikal C ₇ H ₅ aus Toluol	113
7.3. Schema pyrolytische Erzeugung von C ₇ H ₅ und C ₇ H ₆ aus Phthalid	114
7.4. Massenspektren Phthalid	115
7.5. Ionenstromkurve Phthalid	116
7.6. TPES Fulvenallen	117
7.7. HOMO und HOMO ₋₁ C ₇ H ₆ Fulvenallen	118
7.8. DPI Fulvenallen	118
7.9. Vergleich Massenkanal 90 Toluol und Phthalid	120
7.10. TPES C ₇ H ₅	121
7.11. Massenspektren Pyrolyseprodukte Phthalid	122
7.12. Vergleich TPES C ₇ H ₅ Toluol und Phthalid	124
A.1. Synthese Phenylcarben-Vorläufer Phenyldiazomethan	131
A.2. Massenspektrum Phenyldiazomethan ohne Pyrolyse	132
A.3. Massenspektrum Phenyldiazomethan mit Pyrolyse	133
A.4. TPES Phenylcarben Massen 92/180	134
B.1. Kühlbares Probengefäß	135

Tabellenverzeichnis

0.1. Energie-Umrechnung	E
4.1. Kalibrierparameter VMI-Experiment	60
4.2. Ergebnisse CHT	64
4.3. Ergebnisse VMI Ethyl 245, 250, 255 nm	77
5.1. Vergleich IE Propargylen	96
5.2. Vergleich Rechnungen Propargylen	97
6.1. Vergleich Rechnungen und Experiment Cyano- / Brommethyl-Radikal	109
7.1. Übersicht IE C ₇ H ₆ Isomere	113
7.2. Struktur-Daten Fulvenallen und Kation	119
7.3. Struktur-Daten Fulvenallenyl-Radikal und Kation	123

Literaturverzeichnis

- [1] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, **22**(11), 757.
- [2] ed. C. Chatgililoglu, A. Studer, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [3] P. B. McCay, *Annu. Rev. Nutr.*, 1985, **5**(1), 323.
- [4] H. Richter, J. B. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2000, **26**(4-6), 565.
- [5] J. K. Merle, C. M. Hadad in *Reviews of Reactive Intermediate Chemistry*, ed. M. S. Platz, R. A. Moss, J. Maitland Jones; John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, USA, 2007.
- [6] C. S. McEnally, L. D. Pfefferle, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2006, **32**(3), 247.
- [7] N. Hansen, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, K. Kohse-Höinghaus, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2009, **35**(2), 168.
- [8] N. Hansen, T. Kasper, S. J. Klippenstein, P. R. Westmoreland, M. E. Law, C. A. Taatjes, K. Kohse-Höinghaus, J. Wang, T. A. Cool, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**(19), 4081.
- [9] Y. Li, L. Zhang, T. Yuan, K. Zhang, J. Yang, B. Yang, F. Qi, C. K. Law, *Combust. Flame*, 2010, **157**(1), 143.
- [10] K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, A. Lamprecht, G. Gonzalez Alatorre, M. Kamphus, T. Kasper, N.-N. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**(11), 2056.
- [11] C. A. Taatjes, N. Hansen, D. L. Osborn, K. Kohse-Höinghaus, T. A. Cool, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**(1), 20.
- [12] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [13] C. Alcaraz, I. Fischer, D. Schröder in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu, A. Studer; John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [14] P. H. Wine, J. M. Nicovich in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu, A. Studer; John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [15] M. Lee, B. G. Heikes, D. W. O'Sullivan, *Atmos. Environ.*, 2000, **34**(21), 3475.

- [16] E. Herbst, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**(3), 168.
- [17] J. H. Waite, H. Niemann, R. V. Yelle, W. T. Kasprzak, T. E. Cravens, J. G. Luhmann, R. L. McNutt, W.-H. Ip, D. Gell, V. De La Haye, I. Müller-Wordag, B. Magee, N. Borggren, S. Ledvina, G. Fletcher, E. Walter, R. Miller, S. Scherer, R. Thorpe, J. Xu, B. Block, K. Arnett, *Science*, 2005, **308**(5724), 982.
- [18] H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer, *Carbenes - a testing ground for electronic structure methods*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
- [19] H. Reisler, A. I. Krylov, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**(2), 267.
- [20] A. T. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(9), 3477.
- [21] A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber, B. Sztaray, *Rev. Sci. Instrum.*, 2012, **83**(8), 083105.
- [22] L. J. Butler, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31), 12801.
- [23] M. N. Ashfold, G. A. King, M. G. Nix, T. A. Oliver in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [24] B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University press, Cambridge, 2003.
- [25] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(3), 1450.
- [26] H. Sato, *Chem. Rev.*, 2001, **101**(9), 2687.
- [27] T. Baer, W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiments*, Oxford University press, New York/Cambridge, 1996.
- [28] M. Gruebele, P. G. Wolynes, *Acc. Chem. Res.*, 2004, **37**(4), 261.
- [29] R. N. Zare, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 1.
- [30] T. Koopmans, *Physica*, 1934, **1**(1-6), 104.
- [31] D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(2), 1445.
- [32] S. T. Pratt in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [33] S. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, **56**(1), 281.
- [34] B. K. Cunha de Miranda, C. Alcaraz, M. Elhanine, B. Noller, P. Hemberger, I. Fischer, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, B. Gans, L. A. Vieira Mendes, S. Boye-Peronne, S. Douin, J. Zabka, P. Botschwina, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(14), 4818.
- [35] H. Dossmann, G. A. Garcia, L. Nahon, B. K. C. de Miranda, C. Alcaraz, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**(20), 204304.

- [36] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1. Auflage, 1995.
- [37] P. Hemberger, *Photoionisationsstudien an Radikalen und Carbenen mit VUV Synchrotronstrahlung*, Dissertation, Universität Würzburg, 2011.
- [38] D. Spangenberg, P. Imhof, K. Kleinermanns, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(12), 2505.
- [39] B. Sztaray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(8), 3763.
- [40] O. A. Mazzyar, T. Baer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 1999, **185-187**, 165.
- [41] T. Baer, B. Sztaray, J. P. Kercher, A. F. Lago, A. Bodi, C. Skull, D. Palathinkal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**(7), 1507.
- [42] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**(1), 191.
- [43] B. Sztray, A. Bodi, T. Baer, *J. Mass. Spectrom.*, 2010, **45**(11), 1233.
- [44] N. S. Shuman, A. Bodi, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(1), 232.
- [45] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wu, D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**(1), 26.
- [46] G. E. Busch, R. T. Mahoney, R. I. Morse, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**(2), 837.
- [47] R. W. Diesen, J. C. Wahr, S. E. Adler, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**(8), 3635.
- [48] J. Solomon, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**(3), 889.
- [49] J. Solomon, C. Jonah, P. Chandra, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**(4), 1908.
- [50] A. T. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(12), 4758.
- [51] A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, **46**(1), 335.
- [52] A. I. Chichinin, K.-H. Gericke, S. Kauczok, C. Maul, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2009, **28**(4), 607.
- [53] C. Vallance, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, **362**(1825), 2591.
- [54] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, **26**(12), 1150.
- [55] D. Townsend, M. P. Minitti, A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(4), 2530.
- [56] D. J. Ruggieri, *IEEE Nucl. Sci.*, 1972, **19**(3), 74.
- [57] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(11), 4084.
- [58] V. Papadakis, T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**(8), 083101.
- [59] W. Li, S. D. Chambreau, S. A. Lahankar, A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(6), 063106.

- [60] M. L. Hause, Y. H. Hoon, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(17), 174309.
- [61] B.-Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser, P. L. Houston, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**(4), 1665.
- [62] J. Giegerich, *Aufbau eines bildgebenden Spektrometers und Programmierung des Auslesesoftware*, Bachelorarbeit, Universität Würzburg, 2010.
- [63] S. Manzhos, H.-P. Looock, *Comput. Phys. Commun.*, 2003, **154**(1), 76.
- [64] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(7), 2634.
- [65] A. N. Tikhonov, *Sov. Math. Dokl.*, 1963, **4**, 1035.
- [66] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11), 4989.
- [67] C. H. Greene, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1982, **33**(1), 119.
- [68] B. Noller, *Excited-State Dynamics of Organic Intermediates*, Dissertation, Universität Würzburg, 2009.
- [69] J. Giegerich, *Photofragment-Imaging des Ethylradikals*, Masterarbeit, Universität Würzburg, 2012.
- [70] D. Townsend, W. Li, S. K. Lee, R. L. Gross, A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**(39), 8661.
- [71] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(10), 3848.
- [72] L. Rubio-Lago, D. Zaouris, Y. Sakellariou, D. Sofikitis, T. N. Kitsopoulos, F. Wang, X. Yang, B. Cronin, A. L. Devine, G. A. King, M. G. D. Nix, M. N. R. Ashfold, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(6), 064306.
- [73] F. Renth, J. Riedel, F. Temps, *Rev. Sci. Instrum.*, 2006, **77**(3), 033103.
- [74] M. Ryazanov, *Design and implementation of an apparatus for sliced velocity map imaging of H atoms*, Dissertation, University of Southern California, Los Angeles, USA, 2012.
- [75] D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**(51), 13287.
- [76] L. Schnieder, W. Meier, K. Welge, M. N. Ashfold, C. M. Western, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(12), 7027.
- [77] M. N. R. Ashfold, I. R. Lambert, D. H. Mordaunt, G. P. Morley, C. M. Western, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(7), 2938.
- [78] K. Xu, J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(9), 3783.

- [79] X. Zheng, Y. Song, J. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(16), 4604.
- [80] W. Zhou, Y. Yuan, S. Chen, J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(5), 054330.
- [81] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**(22), 5178.
- [82] J. L. Brum, S. Deshmukh, B. Koplitz, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **165**(5), 413.
- [83] J. L. Brum, S. Deshmukh, B. Koplitz, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(10), 7504.
- [84] B. Noller, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**(14), 144302.
- [85] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 8125.
- [86] C. Gross, B. Noller, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**(34), 5196.
- [87] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, K. Fischer, I. Fischer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2009, **1**(1), 228.
- [88] M. Schneider, *Elektronische Spektroskopie und Photodissoziationsverhalten von heterocyclischen Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg, 2009.
- [89] J. Falta, T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung - Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*, 1. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2010.
- [90] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen - Eine Einführung*, 2. Auflage, Teubner, Stuttgart, 1996.
- [91] Paul-Scherrer-Institut, About Swiss Light Source - SLS <http://www.psi.ch/sls/about-sls>, 02.07.2012, 13:08.
- [92] J.-C. G. Bünzli, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1975, **273**(5), 359.
- [93] F. Merkt, S. Willitsch, U. Hollenstein in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [94] T. Baer, W. Peatman, E. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **4**(5), 243.
- [95] B. Brehm, E. von Puttkammer, *Z. Naturforschung A Astrophys. Phys. Phys. Chem.*, 1967, **22**, 8.
- [96] J. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics*, 1972, **8**(2), 143.
- [97] T. Baer, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, **200**(1-3), 443.
- [98] G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, L. Nahon, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**(2), 023102.
- [99] M. Johnson, A. Bodi, L. Schulz, T. Gerber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, 2009, **610**(2), 597.

- [100] O. Gessner, E. t.-H. Chrysostom, A. M. D. Lee, D. M. Wardlaw, M.-L. Ho, S.-J. Lee, B.-M. Cheng, M. Z. Zgierski, I.-C. Chen, J. P. Shaffer, C. C. Hayden, A. Stolow, *Faraday Discuss.*, 2004, **127**, 193.
- [101] D. Ceolin, G. Chaplier, M. Lemonnier, G. A. Garcia, C. Miron, L. Nahon, M. Simon, N. Leclercq, P. Morin, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(4), 043302.
- [102] A. Bodi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztaray, T. Baer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**(3), 034101.
- [103] A. Bodi, B. Sztaray, T. Baer, M. Johnson, T. Gerber, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**(8), 084102.
- [104] H. Clauberg, D. W. Minsek, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(1), 99.
- [105] D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**(8), 4003.
- [106] A. Vasiliou, M. R. Nimlos, J. W. Daily, G. B. Ellison, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(30), 8540.
- [107] C. Callegari, W. E. Ernst in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [108] A. Mardyukov, W. Sander in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, ed. C. Chatgililoglu, A. Studer; John Wiley & Sons Ltd., 2012.
- [109] Y. Zhang, G. Burdzinski, J. Kubicki, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(48), 16134.
- [110] T. Häber, K. Kleinermanns in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [111] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 5. Auflage, 2007.
- [112] J. L. Wiza, *Nucl. Instrum. Methods*, 1979, **162**(1-3), 587.
- [113] tectra Physikalische Instrumente GmbH, MCP Detector 50mm 40:1 MCP-50-D-L-VF-P43 Conformance Data Sheet, 2009.
- [114] http://www.tectra.de/_icons/MCP-viewportflange-mounted1.GIF, MCP Detektor Abbildung, mit Genehmigung des Urhebers, 08.05.2012 15:51.
- [115] *Technical Manual V2.0.0*, Allied Vision Technologies Canada, Burnaby, BC/Canada, mit Genehmigung des Urhebers, 2011.
- [116] http://iramis.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=967, LV pBASEX Software, 14.11.2012 10:34.
- [117] L. Poisson, *Image processing for ion/electron imaging*, Vortrag, ICONIC Training School, Freiburg, 2010.

- [118] D. A. Chestakov, S.-M. Wu, G. Wu, D. H. Parker, A. T. J. B. Eppink, T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 8100.
- [119] T. Schüssler, *Photodissoziation und dissoziative Photoionisation von Kohlenwasserstoff-Radikalen*, Dissertation, Universität Würzburg, 2006.
- [120] H. Zacharias, H. Rottke, J. Danon, K. Welge, *Optics Communications*, 1981, **37**(1), 15.
- [121] Synchrotron-Soleil, SOLEIL in 3 questions <http://www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/RessourcesPedagogiques/Soleil3Questions>, 02.07.2012, 13:14.
- [122] H. Baumgärtel, *Chemie in unserer Zeit*, 1994, **28**(1), 6.
- [123] C. Schon, *Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen*, Dissertation, Universität Würzburg, 2011.
- [124] B. Mercier, M. Compin, C. Prevost, G. Bellec, R. Thissen, O. Dutuit, L. Nahon, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, **18**(5), 2533.
- [125] L. Nahon, C. Alcaraz, J.-L. Marlats, B. Lagarde, F. Polack, R. Thissen, D. Lepere, K. Ito, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(2), 1320.
- [126] G. A. Garcia, L. Nahon, C. J. Harding, E. A. Mikajlo, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(5), 053302.
- [127] O. Marcouille, P. Brunelle, O. Chubar, F. Marteau, M. Massal, L. Nahon, K. Tavakoli, J. Vetteran, J.-M. Filhol, *AIP Conf. Proc.*, 2007, **879**(1), 311.
- [128] L. Nahon, N. de Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, F. Polack, *J. Synchrotron Rad.*, 2012, **19**(4).
- [129] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004, 2004.

- [130] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision B.02, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2010, 2010.
- [131] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1964, **136**(3B), B864.
- [132] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**(2), 785.
- [133] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**(1), 650.
- [134] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1. Auflage, 2001.
- [135] P. Cisz, P. Pulay, *J. Molec. Structure*, 1984, **114**, 31.
- [136] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(12), 8822.
- [137] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7), 5648.
- [138] D. C. Astholz, J. Troe, W. Wieters, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**(11), 5107.
- [139] R. G. Ranz, *Infrarotlaserchemie von CF₃I, CF₃CH₂I und C₆F₅I: Kinetische Absorptionsspektroskopie von Iodatomen mit hoher Frequenz- und Zeitauflösung*, Dissertation, ETH Zürich, 1997.
- [140] T. Beyer, D. Swinehart, *Commun. ACM*, 1973, **16**(6), 379.
- [141] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 1944, **2**, 785.
- [142] D. Marquardt, *J. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431.
- [143] R. Brause, D. Krugler, M. Schmitt, K. Kleinermanns, A. Nakajima, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(22), 224311.
- [144] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *J. Mol. Spec.*, 1975, **56**(1), 1.
- [145] E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, *J. Mol. Spec.*, 1977, **64**(2), 302.
- [146] D. J. Manuara, *SIMION Version 8.0 User Manual, Document Revision 4*, Scientific Instrument Services, Inc. 1027 Old York Road, Ringoes, NJ, 2008.

- [147] V. Dribinski, A. B. Potter, A. V. Demyanenko, H. Reisler, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**(16), 7474.
- [148] M. Ryazanov, C. Rodrigo, H. Reisler, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**(8), 084305.
- [149] D. C. Radenovic, A. J. van Roij, S.-M. Wu, J. Ter Meulen, D. H. Parker, M. P. van der Loo, L. M. Janssen, G. C. Groenenboom, *Mol. Phys.*, 2008, **106**(2-4), 557–572.
- [150] R. A. Rose, A. J. Orr-Ewing, C.-H. Yang, K. Vidma, G. C. Groenenboom, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**(3), 034307.
- [151] B. W. Alligood, C. C. Womack, D. B. Straus, F. R. Blase, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**(19), 194304.
- [152] C. Huang, A. D. Estill, A. G. Suits, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(13), 134301.
- [153] J. Riedel, S. Dziarzhyski, A. Kuczmann, F. Renth, F. Temps, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **414**(4-6), 473.
- [154] M. Ahmed, D. S. Peterka, A. G. Suits, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(9), 4248.
- [155] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver, A. G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**(6), 1218.
- [156] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**(7), 1093.
- [157] J. Wei, A. Kuczmann, J. Riedel, F. Renth, F. Temps, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**(2), 315.
- [158] B. Cronin, M. G. D. Nix, R. H. Qadiri, M. N. R. Ashfold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**(21), 5031.
- [159] H. Lippert, H.-H. Ritze, I. V. Hertel, W. Radloff, *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**(9), 1423.
- [160] A. Alexiou, A. Williams, *Combust. Flame*, 1996, **104**(1-2), 51.
- [161] A. D'Anna, A. Violi, A. D'Alessio, *Combust. Flame*, 2000, **121**(3), 418.
- [162] Y. Li, L. Zhang, Z. Tian, T. Yuan, J. Wang, B. Yang, F. Qi, *Energy & Fuels*, 2009, **23**(3), 1473.
- [163] S. H. Luu, K. Glänzer, J. Troe, *Berichte Bunseng. phys. Chemie*, 1975, **79**(10), 855.
- [164] H. Hippler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(11), 6709.
- [165] K. Tsukiyama, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(2), 745.
- [166] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(8), 5700–5708.
- [167] I. Fischer, *Photochemistry of Hydrocarbon Radicals*, Habilitationsschrift, ETH Zürich, 1999.

- [168] M. Zierhut, *Wasserstoffatomdynamik in Radikalen, Clustern und Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg, 2004.
- [169] G. A. Olah, A. Molna, *Hydrocarbon Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1995.
- [170] W. Gardiner, *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer-Verlag, 1999.
- [171] H. R. Wendt, H. E. Hunziker, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(2), 717.
- [172] H. Lengsfeld, P. E. M. Siegbahn, B. Liu, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**(2), 710.
- [173] M. Zierhut, B. Noller, T. Schultz, I. Fischer, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**(9), 094302.
- [174] M. A. Hanning-Lee, N. J. B. Green, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(4), 860.
- [175] T. Gilbert, T. L. Grebner, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(12), 5485.
- [176] <http://webbook.nist.gov/>, NIST Chemistry WebBook, 10.09.2012 09:55.
- [177] W. L. Hase, H. B. Schlegel, V. Balbyshev, M. Page, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(13), 5354.
- [178] G. W. Johnston, S. Satyapal, R. Bersohn, B. Katz, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**(1), 206.
- [179] J. L. Brum, S. Deshmukh, B. Koplitz, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(3), 2200.
- [180] Z. Min, R. Quandt, R. Bersohn, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**(3-4), 372.
- [181] G. Amaral, K. Xu, J. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**(12), 5164.
- [182] J. M. Hostettler, A. Bach, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**(3), 034303.
- [183] W. L. Hase, R. J. Wolf, C. S. Sloane, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**(7), 2911.
- [184] W. L. Hase, R. J. Wolf, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(8), 3809.
- [185] W. L. Hase, R. J. Wolf, C. S. Sloane, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**(5), 2771.
- [186] W. L. Hase, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**(20), 3901.
- [187] A. Bach, J. M. Hostettler, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**(2), 021101.
- [188] A. Bach, J. M. Hostettler, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(2), 024304.
- [189] A. S. Zyubin, A. M. Mebel, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **323**(5-6), 441.
- [190] A. Sevin, H. Yu, E. Evleth, *J. Molec. Structure: THEOCHEM*, 1983, **104**(1-2), 163.
- [191] E. Evleth, H. Cao, E. Kassab, A. Sevin, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**(1), 45.
- [192] K. Fischer, *Untersuchung von Ethyl, Propadienyliden, Aceton und Dichlorcarben [sic] mittels Synchrotron- und Laserstrahlung*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2009.

- [193] S. Matsika, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(15), 6907.
- [194] W. A. Noyes, *Org. Synth.*, 1936, **16**, 7.
- [195] J. D. Rogers, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(10), 4011.
- [196] M. Quack, *Chem. Phys.*, 1980, **51**(3), 353.
- [197] H.-J. Deyerl, I. Fischer, P. Chen, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(8), 3441.
- [198] J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**(3), 1206.
- [199] D. H. Mordaunt, D. L. Osborn, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(6), 2448.
- [200] R. K. Sparks, K. Shobatake, L. R. Carlson, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**(8), 3838.
- [201] T. Schüssler, W. Roth, T. Gerber, C. Alcaraz, I. Fischer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**(5), 819.
- [202] F. Qi, O. Sorkhabi, A. G. Suits, S.-H. Chien, W.-K. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(1), 148.
- [203] H.-S. Andrei, N. Solca, O. Dopfer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **47**(2), 395.
- [204] S. V. Levchenko, A. V. Demyanenko, V. L. Dribinski, A. B. Potter, H. Reisler, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(20), 9233.
- [205] C. A. Taatjes, S. J. Klippenstein, N. Hansen, J. A. Miller, T. A. Cool, J. Wang, M. E. Lawd, P. R. Westmoreland, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**(1), 806.
- [206] J. A. Miller, C. F. Melius, *Combust. Flame*, 1992, **91**(1), 21.
- [207] J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, *Astrophys. J.*, 1987, **314**, 716.
- [208] H. Liszt, P. Sonnentrucker, M. Cordiner, M. Gerin, *Astrophys. J. Lett.*, 2012, **753**(2), L28.
- [209] P. Thaddeus, J. M. Vrtilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.*, 1985, **299**, L63.
- [210] P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, R. Mollaaghababa, J. M. Vrtilek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, **89**(13), 2125.
- [211] M. van Hemert, E. van Dishoeck, *Chem. Phys.*, 2008, **343**(2-3), 292.
- [212] P. Hemberger, B. Noller, M. Steinbauer, I. Fischer, C. Alcaraz, B. K. Cunha de Miranda, G. A. Garcia, H. Soldi-Lose, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(42), 11269.
- [213] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Carsky, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**(17), 5183.
- [214] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Crsky, V. Spirko, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(8), 4763.

- [215] R. A. Seburg, J. T. DePinto, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**(2), 835.
- [216] R. A. Seburg, R. J. McMahon, *Angew. Chem.*, 1995, **107**(18), 2198.
- [217] R. A. Seburg, E. V. Patterson, J. F. Stanton, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**(25), 5847.
- [218] R. A. Seburg, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(26), 9442.
- [219] F. Goulay, A. J. Trevitt, G. Meloni, T. M. Selby, D. L. Osborn, C. A. Taatjes, L. Vereecken, S. R. Leone, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(3), 993.
- [220] R. Herges, A. Mebel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(18), 8229.
- [221] A. M. Mebel, W. M. Jackson, A. H. Chang, S. H. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**(23), 5751.
- [222] K. C. Lau, C. Y. Ng, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2006, **19**(1), 29.
- [223] P. S. Skell, J. Klebe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**(1), 247.
- [224] C. Ochsenfeld, R. I. Kaiser, Y. T. Lee, A. G. Suits, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(10), 4141.
- [225] A. Mohajeri, M. Jenabi, *J. Molec. Structure: THEOCHEM*, 2007, **820**(1-3), 65.
- [226] E. Achkasova, M. Araki, A. Denisov, J. P. Maier, *J. Mol. Spec.*, 2006, **237**(1), 70.
- [227] W. Kirmse, A. Engelmann, J. Heese, *Chem. Ber.*, 1973, **106**(9), 3073.
- [228] X. Zhang, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(8), 3147.
- [229] M. Rubio, J. Stolring, A. Bernhardsson, R. Lindh, B. O. Roos, *Theor. Chem. Acc.*, 2000, **105**(1), 15.
- [230] J.-M. Flaud, J. Orphal in *Handbook of High-resolution Spectroscopy*, ed. M. Quack, F. Merkt; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 2011.
- [231] K. Kohse-Höinghaus, P. Osswald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook, P. R. Westmoreland, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**(21), 3572.
- [232] X. Hong, L. Zhang, T. Zhang, F. Qi, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(18), 5397.
- [233] R. P. Thorn, P. S. Monks, L. J. Stief, S.-C. Kuo, Z. Zhang, S. K. Ross, R. B. Klemm, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(5), 846.
- [234] D. A. Shea, R. J. J. M. Steenvoorden, P. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**(50), 9728.
- [235] M. Agúndez, J. P. Fonfría, J. Cernicharo, J. R. Pardo, M. Guélin, *A&A*, 2008, **479**(2), 493.
- [236] R. Sahai, C. K. Chronopoulos, *Astrophys. J. Lett.*, 2010, **711**(2), L53.

- [237] H. Ozeki, T. Hirao, S. Saito, S. Yamamoto, *Astrophys. J.*, 2004, **617**(1), 680.
- [238] S. Saito, S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(6), 1732.
- [239] H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**(31), 8638.
- [240] Y. Sumiyoshi, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**(5), 1839.
- [241] J. Holmes, F. Lossing, P. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **212**(1-2), 134.
- [242] R. D. Lafleur, B. Szatary, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**(7), 1450.
- [243] K.-C. Lau, W.-K. Li, C. Y. Ng, S.-W. Chiu, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**(17), 3330.
- [244] P. M. Mayer, M. S. Taylor, M. W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**(35), 7074.
- [245] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, T. J. Wallington, M. Dill, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1996, **28**(6), 433.
- [246] S. Bailleux, P. Drean, Z. Zelinger, S. Civis, H. Ozeki, S. Saito, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**(13), 134302.
- [247] J. Moc, *Chem. Phys.*, 1999, **247**(3), 365.
- [248] L. Andrews, J. M. Dyke, N. Jonathan, N. Keddar, A. Morris, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(10), 1950.
- [249] Z.-X. Ma, C.-L. Liao, C. Y. Ng, N. L. Ma, W.-K. Li, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(9), 6470.
- [250] R. H. Staley, J. E. Kleckner, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**(8), 2081.
- [251] P. C. Samartzis, B. L. G. Bakker, T. P. Rakitzis, D. H. Parker, T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(11), 5201.
- [252] A. F. Lago, J. P. Kercher, A. Bodi, B. Sztray, B. Miller, D. Wurzelmann, T. Baer, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**(9), 1802.
- [253] S. Willitsch, L. L. Imbach, F. Merkt, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(5), 1939.
- [254] P. Hemberger, M. Steinbauer, M. Schneider, I. Fischer, M. Johnson, A. Bodi, T. Gerber, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **114**(14), 4698.
- [255] Y. Song, X. Zheng, M. Lucas, J. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(18), 8296–8305.
- [256] V. Detilleux, J. Vandooren, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(41), 10913.
- [257] R. J. McMahon, C. J. Abelt, O. L. Chapman, J. W. Johnson, C. L. Kreil, J. P. LeRoux, A. M. Mooring, P. R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**(8), 2456.
- [258] M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**(20), 7022.
- [259] E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**(13), 4398.

- [260] G. da Silva, J. A. Cole, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(1), 6111.
- [261] M. Derudi, D. Polino, C. Cavallotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(48), 21308.
- [262] J. Jones, G. B. Bacskay, J. C. Mackie, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**(38), 7105.
- [263] G. da Silva, J. A. Cole, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(6), 2275.
- [264] C. Cavallotti, M. Derudi, R. Rota, *Proc. Combust. Inst.*, 2009, **32**(1), 115.
- [265] T. Zhang, L. Zhang, X. Hong, K. Zhang, F. Qi, C. K. Law, T. Ye, P. Zhao, Y. Chen, *Combust. Flame*, 2009, **156**(11), 2071.
- [266] S. Matzinger, T. Bally, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**(6), 1535.
- [267] S. Matzinger, T. Bally, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**(16), 3544.
- [268] I. Hahndorf, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, P. R. Schreiner, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, H. F. S. III, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**(8), 3248.
- [269] C. J. Cramer, F. J. Dulles, D. E. Falvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**(21), 9787.
- [270] R. Botter, J. Jullien, J. Pechine, J. Piade, D. Solgadi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1978, **13**(2), 141.
- [271] C. Mueller, A. Schweig, W. Thiel, W. Grahn, R. G. Bergman, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**(19), 5579.
- [272] G. da Silva, E. E. Moore, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(38), 10264.
- [273] T. Sakaizumi, F. Katoh, O. Ohashi, I. Yamaguchi, *J. Mol. Spec.*, 1993, **159**(1), 112.
- [274] X. Creary, *Org. Synth.*, 1986, **64**, 207.
- [275] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**(12), 3069.
- [276] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**(23), 6391.
- [277] F. Holzmeier, *Synthese von Diazo-2,4,6-cycloheptatrien und spektroskopische Untersuchung der Pyrolyseprodukte*, Bachelorarbeit, Universität Würzburg, 2010.
- [278] G. da Silva, J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(44), 12045.
- [279] G. da Silva, A. J. Trevitt, M. Steinbauer, P. Hemberger, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **517**(4-6), 144 – 148.
- [280] D. Polino, A. Famulari, C. Cavallotti, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**(27), 7928.
- [281] P. Botschwina, R. Oswald, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**(13), 3448.
- [282] G. da Silva, A. J. Trevitt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**(19), 8940.

- [283] U. E. Wiersum, T. Nieuwenhuis, *Tetrahedron Lett.*, 1973, **14**(28), 2581.
- [284] X. Tang, X. Zhou, M. Niu, S. Liu, J. Sun, X. Shan, F. Liu, L. Sheng, *Rev. Sci. Instrum.*, 2009, **80**(11), 113101.
- [285] T. Bally, D. Hasselmann, K. Loosen, *Helv. Chim. Acta*, 1985, **68**(2), 345.

Danksagung

Das Gelingen dieser Arbeit wäre ohne Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen.

Ich möchte meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer* danken, der mit seiner offenen Art und Bürotüre immer unterstützend mit Rat und Tat zur Seite stand. Vielen Dank für das Vertrauen und die Möglichkeit, dieses spannende Thema zu bearbeiten. Die vielen Forschungsaufenthalte im Ausland waren eine tolle Erfahrung. Danke für die Schoppen Wein nach den Schwanbergläufen, Wettschulden sind bekanntermaßen Ehrenschulden.

Meinem Bürokollegen und Nachbarn *Jens Giegerich* danke ich für deine Hilfe im Labor, gemeinsam konnten wir das VMI-Experiment in Betrieb nehmen. Ohne deine Software und die vielen „Links des Tages“ wäre das nicht möglich gewesen.

Vielen Dank an *Dr. Patrick Hemberger* für deine Hilfe in allen wissenschaftlichen Fragen, die ich seit meinem F-Praktikum hatte. Daneben hast du mich zum Kaffeetrinker gemacht und meine Freude an Sport, Apple und Technik als guter Freund geteilt.

Kathrin Fischer, ein „frängisches Orichinaal“, hat mit mir zur Diplomarbeit angefangen. Vielen Dank für wissenschaftliche Diskussionen und lustige Unterhaltungen, wo manchmal Worte wie „ummandeln“ ein Geheimnis blieben.

Dr. Juliane Köhler danke ich für gemeinsame Läufe durch den Alandsgrund und die Osterei-Suche am Synchrotron SOLEIL in Frankreich.

Melanie Lang hat immer wieder Farbakzente im Arbeitskreis gesetzt. Was alles zu Ketchup passt, habe ich von dir bei gemeinsamen Messzeiten in Frankreich und in der Schweiz gelernt.

Dem Rennradler *Fabian Holzmeier* danke ich für deinen Rat und deine Hilfe auch abseits der Messzeit in der Schweiz in Sachen Rennrad. Das Rad hat nach dem Kettenwechsel leider nicht mehr lange gehalten.

Dem zukünftigen akademischen Rat *Jörg Herterich* danke ich für deine leckeren Cookies und dem Spaß beim Rennradfahren in deinen coolen Outfits. *Thiemo Gerbig*, dem ersten Physiker in der Gruppe, sei gedankt für viele lustige Tischkicker-Spiele. Des weiteren Danke ich den derzeitigen AK Mitgliedern *Hans-Christian Schmitt*, *Philipp Constantinidis* und *Matthias Kastner*. Außerdem möchte ich meinem Bachelor-Arbeiter *Patrick Clark* für seine Hilfe im Labor danken.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis möchte ich ebenso meinen Dank aussprechen. Insbesondere *Dr. „Officer“ Christof Schon*, meinem ehemaligen Nachbarn, sei gedankt für viele Fotos und deine Hilfe im Labor. Ohne deine Expertise hätte manches länger gedauert. *Dr. Markus Margraf* hat mich mit Fachgesprächen über Fotografie erheitert. Ein großes Dankeschön geht an *Dr. Michael Schneider*, du hast mit der Entwicklung der Software einen großen Anteil am Gelingen des VMI-Experiments erbracht. Aber auch viele witzige Unterhaltungen bei dem ein oder anderen Bier(-Eis) haben großen Spaß gemacht.

Neben den Mitgliedern des Arbeitskreises Fischer möchte ich der Arbeitsgruppe Hertel für die harmonische Koexistenz auf dem zweiten Stockwerk danken. Ein großes Dankeschön geht an die Werkstätten des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie. Meine Wünsche wurden immer schnell und kompetent erledigt. *Reiner Eck* aus der Elektrowerkstatt konnte des Öfteren den Fehler in der Elektronik finden.

Bei Messungen in Frankreich war *Dr. Christian Alcaraz* immer mit Material und Rat zur Stelle, in der Schweiz *Dr. Andras Bödi* mit seiner ruhigen Art immer mit dem richtigen Riecher dem Fehler auf der Spur.

Meinen ehemaligen „Erstis“ *Nicole, Nicolas, Stefan* und *Thomas* möchte ich ebenfalls danken. Mit euch war es im Studium und in Praktika immer lustig und unterhaltsam.

Am Ende meines Studiums möchte ich mich bei meiner Familie, vor allem meinen Eltern bedanken. Eure Unterstützung war eine tolle Erfahrung für mich. Ihr habt mich bei meiner Entscheidung bestärkt, Chemiker und nicht Zahnarzt zu werden.

Zum Abschluss möchte ich meiner Frau *Julia* danken. Du begleitest mich seit dem ersten Semester und konntest mich an so manchem Tag während des Studiums oder der Promotion motivieren.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „*Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl*“ 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 30.11.2012

Dipl.-Chem. Michael Steinbauer