

**Untersuchungen zur Photodissoziation von
substituierten Nitrosobenzolen und
Pyrrol-Ammoniak-Clustern**

Untersuchungen zur Photodissoziation von substituierten Nitrosobenzolen und Pyrrol-Ammoniak-Clustern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von

Christian Greil

aus Runding

September 2014

Promotionsgesuch eingereicht am: 09.09.2014

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Photodissoziation | 5 |
| 2.1 | Photodissoziation von Molekülen | 5 |
| 2.2 | Dissoziationsmechanismen | 6 |
| 2.3 | Vektorkorrelationen | 7 |
| 2.3.1 | \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation | 7 |
| 2.3.2 | \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{J} -Korrelation | 11 |
| 2.3.3 | \vec{v} - \vec{J} -Korrelation | 11 |
| 3 | Ion Imaging – Historische Entwicklung und Messmethoden | 13 |
| 3.1 | Molekularstrahlen | 13 |
| 3.1.1 | Vorteile | 13 |
| 3.1.2 | Herstellung von Molekularstrahlen | 14 |
| 3.1.3 | Kühlung großer Moleküle | 16 |
| 3.2 | Grundlagen und Entwicklung der Ion-Imaging-Technik | 17 |
| 3.3 | Velocity-Map-Ion-Imaging | 19 |
| 3.4 | REMPI-Spektroskopie | 21 |
| 3.4.1 | Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI) | 21 |
| 3.4.2 | 3D-REMPI-Spektroskopie | 23 |
| 4 | Apparativer Aufbau, Messablauf und Datenerfassung | 27 |
| 4.1 | Apparativer Aufbau | 27 |
| 4.1.1 | Vakuumkammern und Pumpensysteme | 27 |
| 4.1.2 | Probengefäß und Düse | 29 |
| 4.1.3 | Ionenoptik | 29 |
| 4.1.4 | Detektoreinheit | 30 |
| 4.1.5 | Optischer Aufbau | 31 |
| 4.2 | Messablauf und Datenerfassung | 31 |
| 5 | Datenanalyse | 35 |
| 5.1 | Bestimmung des Mittelpunktes eines Ion Images | 35 |
| 5.2 | Offset-Korrektur | 37 |
| 5.3 | Rekonstruktion der 3D-Fragmentverteilung | 37 |
| 5.3.1 | Abel-Transformation | 37 |
| 5.3.2 | Matrix-Methode | 38 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.3.3 | Fit der Verteilungsfunktionen | 39 |
| 5.4 | Verteilungsfunktionen | 40 |
| 5.5 | 3D-REMPI-Spektren | 41 |
| 5.6 | (1+1)-REMPI-Prozess des Stickstoffmonoxids | 43 |
| 6 | Photodissoziation von Pyrrol | 49 |
| 6.1 | Photophysikalische Eigenschaften von Pyrrol | 49 |
| 6.2 | Pyrrol-Ammoniak-Cluster | 59 |
| 6.3 | Auswirkungen der Deuterierung | 63 |
| 6.4 | Durchführung der Experimente | 64 |
| 6.5 | Auswertung der Messungen an Pyrrol | 66 |
| 6.6 | Auswertung der Messungen an Pyrrol-Ammoniak-Clustern | 71 |
| 7 | Photodissoziation von Nitrosobenzolen | 91 |
| 7.1 | Photophysikalische Eigenschaften von Nitrosobenzol und substituier- ten Nitrosobenzolen | 91 |
| 7.2 | Synthese substituierter Nitrosobenzole | 96 |
| 7.3 | Durchführung der Experimente | 96 |
| 7.4 | Auswertung | 98 |
| 7.4.1 | Nitrosobenzol | 98 |
| 7.4.2 | 4-Chlor-Nitrosobenzol | 106 |
| 7.4.3 | 4-Brom-Nitrosobenzol | 111 |
| 7.5 | Vergleich | 113 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 119 |
| 8.1 | Pyrrol-Ammoniak-Cluster | 119 |
| 8.2 | Nitrosobenzole | 120 |
| A | Pyrrol | 123 |
| A.1 | Massenspektren | 123 |
| B | Nitrosobenzole | 127 |
| B.1 | NMR-Spektren | 127 |
| B.2 | Quantenchemische Rechnungen | 129 |
| B.3 | Linienpositionen der rovibronischen Übergänge im NO-Fragment . . . | 133 |
| B.4 | Auswertung der Ion Images | 134 |
| B.5 | Auswertung der Ion Maps | 137 |
| | Literatur | 143 |
| | Danksagung | 155 |

1

Einleitung

Das Zusammenspiel zwischen Licht und Materie ist für das Verständnis chemischer und biologischer Prozesse von elementarer Bedeutung. Die Untersuchung photochemischer Reaktionen hat sich deshalb im Laufe der Zeit zu einem wichtigen Teilgebiet der Chemie entwickelt.

Es wurden viele spektroskopische Verfahren entwickelt, um den Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf Atome und Moleküle zu erforschen. Dabei wurden für alle Wellenlängenbereiche, von sehr langwelliger Strahlung bei der Kernresonanzspektroskopie (NMR), bis zu sehr kurzwelliger Strahlung bei der Gammaskopie, Methoden entwickelt, mit deren Hilfe sich die verschiedensten Eigenschaften der Materie untersuchen lassen.

Für chemische Bindungen und das Verhalten von Molekülen ist dabei insbesondere der UV/Vis- und der Infrarot-Bereich von Bedeutung. Durch die Entwicklung leistungsstarker Farbstofflaser steht für den sichtbaren und den UV-Bereich eine sehr gute Photonenquelle zur Verfügung, mit deren Hilfe photochemische Reaktionen detailliert untersucht werden können. Dazu wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Techniken entwickelt, die mit Hilfe von Laserstrahlung funktionieren, wie z. B. die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF), die kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuungs-Spektroskopie (CARS), die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisations-Spektroskopie (REMPI) oder die dopplerfreie Sättigungsspektroskopie.

Die Velocity-Map-Ion-Imaging-Methode, die in dieser Arbeit angewendet wird, eignet sich besonders gut, um einen detaillierten Überblick über die Dynamik von Photodissoziationsprozessen zu erhalten. Dabei kombiniert man die bereits zuvor bekannten Verfahren zur Erzeugung von Molekularstrahlen, zur Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS), zur orts aufgelösten Detektion von Fragmenten auf einer Mikrokanalplatte

(micro-channel plate, MCP) und zur zustandsselektiven Ionisation der Fragmente mittels REMPI. Eine ausführliche Beschreibung der Ion-Imaging-Technik und der verwendeten Apparatur findet sich in den Kapiteln 3 und 4.

Ziel der Arbeit ist es, die Photodissoziation von Pyrrol-Ammoniak-Clustern, mit Hilfe der Ion-Imaging-Technik zu untersuchen und den Dissoziationsmechanismus zu ergründen. In der Literatur existieren bereits Messungen dazu, welche allerdings unterschiedliche Dissoziationsmechanismen nahelegen. Es stehen drei Mechanismen zur Diskussion [24, 131]:

1. Die N–H-Bindung des Pyrrols dissoziiert wie im freien Molekül. Das Wasserstoffatom stößt anschließend mit dem Stickstoffatom des nächsten Ammoniak-Moleküls, welches zuvor über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Pyrrol verbunden war. Dieser Mechanismus wird als „impulsive mechanism“ (IM) bezeichnet.
2. Nach elektronischer Anregung des Clusters findet ein durch Ladungstransfer induzierter Protonentransfer statt, wodurch ein $\text{Py}^{\bullet} \cdots \bullet \text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster entsteht, der anschließend zerfällt. Dieser Mechanismus wird als „electronic mechanism“ (EM) bezeichnet.
3. Nach elektronischer Anregung des Clusters findet ein Protonentransfer mit gleichzeitiger Verlagerung eines Rydberg-Orbitals vom Pyrrol zum Ammoniak statt. Anschließend kann der Komplex über eine konische Durchschneidung entweder in den Ausgangszustand übergehen oder es bildet sich ein Triplett-Radikal-Paar, welches in der Folge dissoziiert. Dieser Mechanismus wird als „Rydberg center shift mechanism“ (RCS) bezeichnet.

Um diese Widersprüche zu klären, werden neue Experimente durchgeführt, die zwischen diesen Hypothesen unterscheiden können. Dazu werden sowohl deuteriertes als auch nicht deuteriertes Pyrrol, und die entsprechenden Pyrrol-Ammoniak-Cluster untersucht und die Ergebnisse werden mit den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen verglichen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente an Pyrrol-Ammoniak-Clustern zeigen, dass ein impulsiver Mechanismus, wie er in der Literatur postuliert wird, nicht mit den erhaltenen Messdaten vereinbar ist. Es ist davon auszugehen, dass ein langlebiger Übergangszustand existiert. Die gemessenen kinetischen Energien der Fragmente deuten allerdings auf einen komplizierteren Dissoziationsmechanismus hin, der sich auch nicht als elektronischer Mechanismus im Sinne der zweiten Hypothese beschreiben lässt.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Dissoziation der C–N-Bindung von Nitrosobenzol und substituierten Nitrosobenzolen. Dabei soll vor allem der

Einfluss der Substituenten auf den Dissoziationsprozess untersucht werden. Die Ergebnisse werden mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten und Literaturdaten zum Nitrosobenzol verglichen und diskutiert.

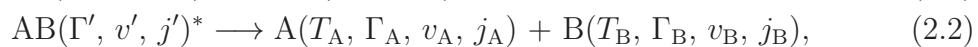
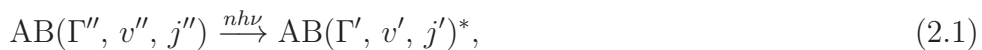
Die Photodissoziation von Nitrosobenzol wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Die mit Hilfe der 3D-REMPI-Spektroskopie gewonnenen Daten ermöglichen jedoch erstmals eine vollständige Analyse der dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente an 4-Chlor-Nitrosobenzol und 4-Brom-Nitrosobenzol sind neu. Die unterschiedlichen Substituenten führen zu einer deutlichen Veränderung der Massenverhältnisse der beiden entstehenden Fragmente. Man stellt jedoch fest, dass die Halogen-Substituenten in *para*-Position keine signifikanten Auswirkungen auf die Photodissoziation der Nitrosobenzol-Derivate haben.

2

Photodissoziation

2.1 Photodissoziation von Molekülen

Moleküle können mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung in höhere Zustände überführt werden. Diese angeregten Zustände sind nicht stabil und die Energie kann vom Molekül auf mehrere Arten wieder abgegeben werden. Dies kann sowohl durch Emission von Photonen (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz), als auch strahlungslos, z. B. durch innere Konversion (IC) oder Intersystem Crossing (ISC), geschehen. Eine weitere Möglichkeit ist der Bruch von Bindungen im Molekül. Falls die absorbierte Energie größer ist als die Bindungsenergie einer Bindung im Molekül, kann diese brechen. Die überschüssige Energie (Exzessenergie, E_+) verteilt sich auf die kinetische Energie der Fragmente, elektronische Anregung der Fragmente (Γ), sowie deren Schwingungs- (v) und Rotationsfreiheitsgrade (j). Für eine unimolekulare Reaktion eines Moleküls AB gilt



d. h. die eingestrahlte Energie $E_{\text{Ph}} = nh\nu$ wird vom Molekül absorbiert, woraufhin sich die Quantenzahlen der inneren Freiheitsgrade ändern. In einem zweiten Schritt zerfällt das Molekül in zwei Fragmente, wobei sowohl die Gesamtenergie, als auch der Impuls erhalten bleiben muss. Für ein Molekül mit der Dissoziationsenergie D_0 gilt deshalb:

$$E_{\text{kin}}^{\text{AB}} + E_{\text{int}}^{\text{AB}} + E_{\text{Ph}} - D_0 = E_{\text{kin}}^{\text{A}} + E_{\text{int}}^{\text{A}} + E_{\text{kin}}^{\text{B}} + E_{\text{int}}^{\text{B}}, \quad (2.3)$$

$$E_{\text{kin}}^{\text{A}} + E_{\text{kin}}^{\text{B}} = \left(1 + \frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{B}}}\right) E_{\text{kin}}^{\text{A}}. \quad (2.4)$$

E_{int} setzt sich aus der elektronischen Anregungsenergie, der Schwingungsenergie und der Rotationsenergie des Fragments zusammen. Der Term $E_{\text{int}}^{\text{AB}}$ kann im Falle einer effektiven Kühlung der Moleküle, z. B. in einem Molekularstrahl, vernachlässigt werden. Durch die definierte Ausbreitungsrichtung eines Molekularstrahls bei Ion-Imaging-Experimenten (vgl. Abschnitt 3.1) kann auch die kinetische Energie des Ausgangsmoleküls $E_{\text{kin}}^{\text{AB}}$ vernachlässigt werden, da diese in Ausbreitungsrichtung als konstant und senkrecht dazu als null genähert werden kann.

2.2 Dissoziationsmechanismen

Bei der Dissoziation von Molekülen kann man mehrere Mechanismen unterscheiden (vgl. Abbildung 2.1). Dazu kann man zuerst eine grobe Unterteilung in direkte und indirekte Dissoziationsmechanismen vornehmen. Bei der direkten Dissoziation (vgl. Abbildung 2.1a) wird das Molekül aus einem gebundenen elektronischen Zustand, meist aus dem Grundzustand, in einen Zustand angeregt, der entlang der Dissoziationskoordinate ein rein repulsives Potential aufweist. Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist abhängig von der Steigung der Potentialfläche in der Franck-Condon-Region. Je steiler die Potentialkurve abfällt, desto schneller ist die Dissoziation [98]. In der Regel sind direkte Dissoziationsprozesse sehr schnell und der größte Teil der Energie wird in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Ein weiterer direkter Dissoziationsmechanismus ist die Anregung in ein rovibronisches Niveau des elektronischen Grundzustands, das über der Dissoziationsschwelle liegt (vgl. Abbildung 2.1e).

Im Gegensatz dazu regt man bei den indirekten Dissoziationsmechanismen in einen gebundenen Zustand an. Bei der elektronischen Prädissoziation (vgl. Abbildung 2.1b) erfolgt aus dem angeregten, gebundenen Zustand ein strahlungsloser Übergang (rt) in einen entlang der Dissoziationskoordinate rein repulsiven Zustand. Bei der vibronischen Prädissoziation (vgl. Abbildung 2.1c) wird eine Barriere entlang der Dissoziationskoordinate durch intramolekularen Schwingungsenergieübertrag (internal vibrational energy redistribution, IVR) oder durch Tunnelprozesse (tn) überwunden. Darüber hinaus kann die Dissoziation auch nach einer inneren Konversion in den Grundzustand stattfinden, sofern die Anregungsenergie über der Dissoziationsschwelle des Grundzustands liegt (vgl. Abbildung 2.1d). Ein Beispiel hierfür ist das in dieser Arbeit untersuchte Nitrosobenzol. Allen indirekten Dissoziationsprozessen ist gemeinsam, dass die Dissoziationsdauer deutlich länger ist als bei den direkten Prozessen und von der Effizienz der Umwandlungsprozesse bzw. von der Tunnelrate abhängt.

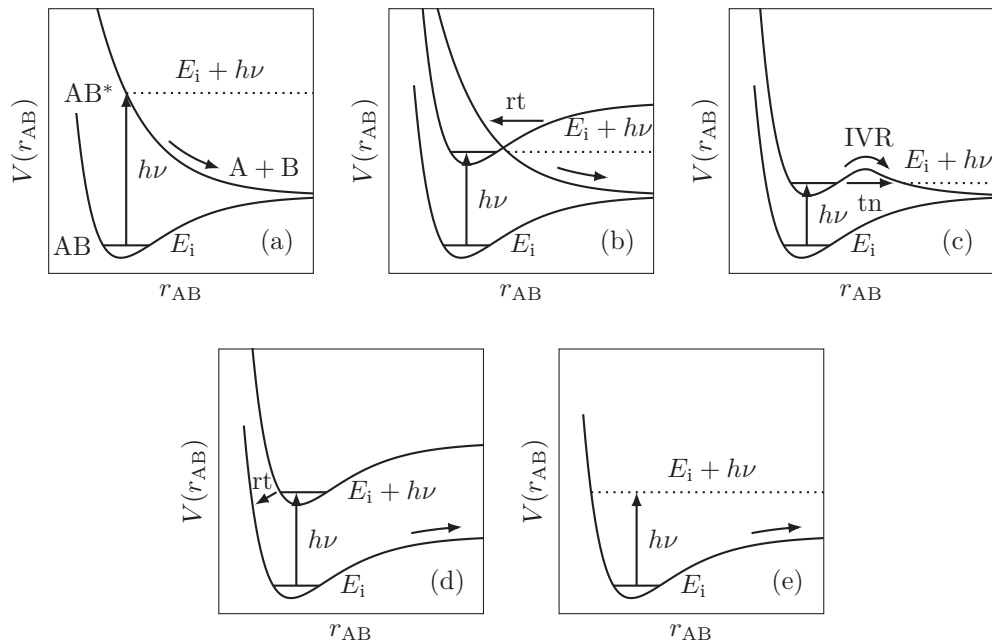


Abbildung 2.1: (a) Direkte Dissoziation, (b) elektronische Prädissoziation, (c) vibronische Prädissoziation, (d) Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand, (e) Dissoziation nach Anregung des Grundzustandes über die Dissoziationsschwelle.

2.3 Vektorkorrelationen

Während die in Abschnitt 2.1 beschriebene Energiebilanz eines Dissoziationsprozesses nur einen groben Überblick über das Geschehen gibt, kann man durch Betrachtung der richtungsbehafteten Größen, wie z. B. der Geschwindigkeit \vec{v} , des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$, des Feldvektors \vec{E} des polarisierten Lasers oder des Drehimpulsvektors \vec{J} und deren gegenseitigen Korrelationen weitere wichtige Informationen über den Ablauf der Dissoziation gewinnen. Die wichtigsten Vektorkorrelationen werden im Folgenden näher erläutert.

2.3.1 \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation

Bei einer schnellen Photodissoziation, d. h. einer Dissoziation, bei der die Rotationsperiode des Moleküls groß ist im Vergleich zur Dissoziationszeit, kann man aus den Flugbahnen der Fragmente Rückschlüsse auf die ursprüngliche Orientierung des Moleküls ziehen [128]. Die räumliche Verteilung der Fragmente ist in solchen Fällen nicht isotrop, da die Absorptionswahrscheinlichkeit für ein Photon vom Winkel des

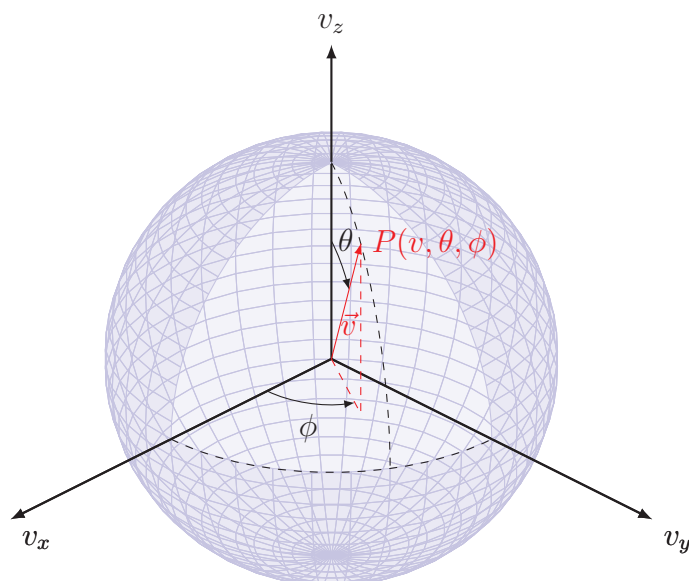


Abbildung 2.2: Zur Beschreibung der Fragmentverteilung werden Kugelkoordinaten verwendet. Ein Punkt P kann durch den Betrag der Geschwindigkeit v , sowie den Azimutwinkel ϕ und den Polarwinkel θ beschrieben werden.

Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ zum elektrischen Feldvektor \vec{E} des Lichts abhängt:

$$\vec{\mu}_{ab} = \langle a | \vec{\mu} | b \rangle, \quad (2.5)$$

$$P_{ab} \propto |\vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E}|^2. \quad (2.6)$$

Dadurch werden mit linear polarisiertem Licht bevorzugt Moleküle angeregt, deren Feldvektor parallel zum Übergangsdipolmoment ist und die entstehende Fragmentverteilung zeigt eine Zylindersymmetrie bezüglich der Achse des Feldvektors, welche im folgenden als z -Achse des Laborkoordinatensystems bezeichnet wird (vgl. Abbildung 2.2). Daraus ergibt sich eine isotrope Verteilung bezüglich des Azimutwinkels ϕ und eine Verteilung

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left(1 + \sum_n a_{2n} \mathcal{P}_{2n}(\cos \theta) \right) \quad (2.7)$$

für den Polarwinkel, der gleichzeitig dem Winkel zwischen \vec{E} und \vec{v} entspricht. $\mathcal{P}_{2n}(\cos \theta)$ ist dabei das entsprechende Legendre-Polynom. Dadurch ergibt sich für eine Einphotonen-Dissoziation ($n = 1$) eine Fragmentverteilung von

$$I(\theta) = \frac{1}{2} (1 + \beta \mathcal{P}_2(\cos \theta)), \quad (2.8)$$

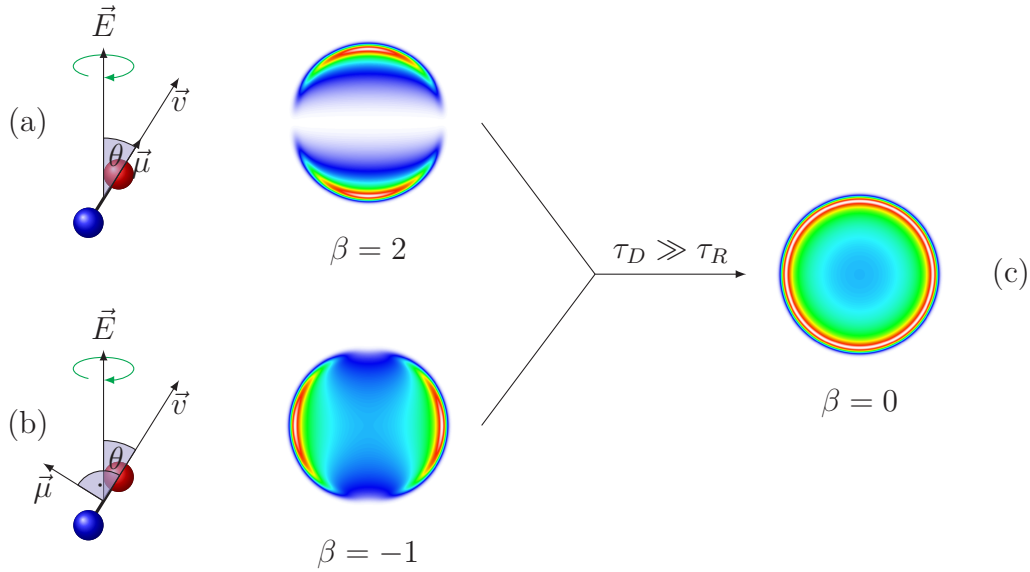


Abbildung 2.3: Simulierte Ion Images für die beiden Grenzfälle des Anisotropieparameters β : (a) parallele Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{v} und (b) senkrechte Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{v} . (c) Für langsame Dissoziationsprozesse (Dissoziationszeit τ_D sehr viel größer als die Rotationsperiode τ_R) ergibt sich in beiden Fällen ein isotropes Image mit $\beta = 0$.

wobei

$$\mathcal{P}_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (2.9)$$

ist. Der Parameter a_2 wird meist als Anisotropieparameter β bezeichnet. Dieser Parameter kann Werte zwischen -1 und 2 annehmen und ist bei instantanen Dissoziationsprozessen abhängig vom Winkel χ zwischen \vec{v} und $\vec{\mu}$ (vgl. Abbildung 2.3):

$$\beta = \beta_0 = 2 \mathcal{P}_2(\cos \chi). \quad (2.10)$$

In der Literatur finden sich auch zeitabhängige Beschreibungen für β . Busch und Wilson [16] gehen von einem monoexponentiellen Zerfall des Moleküls aus. Für eine mittlere Lebensdauer τ_D ergibt sich eine Verteilung der Lebensdauern von

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_D}\right). \quad (2.11)$$

Dadurch ergibt sich für den zeitabhängigen Anisotropieparameter

$$\beta(\tau) = 2 \mathcal{P}_2(\cos \chi) \frac{1 + \omega^2 \tau_D^2}{1 + 4\omega^2 \tau_D^2}, \quad (2.12)$$

wobei ω die Kreisfrequenz der Rotation des Moleküls und χ der Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{v} ist [48]. Es fällt auf, dass dieses Modell zwar für eine instantane Dissoziation

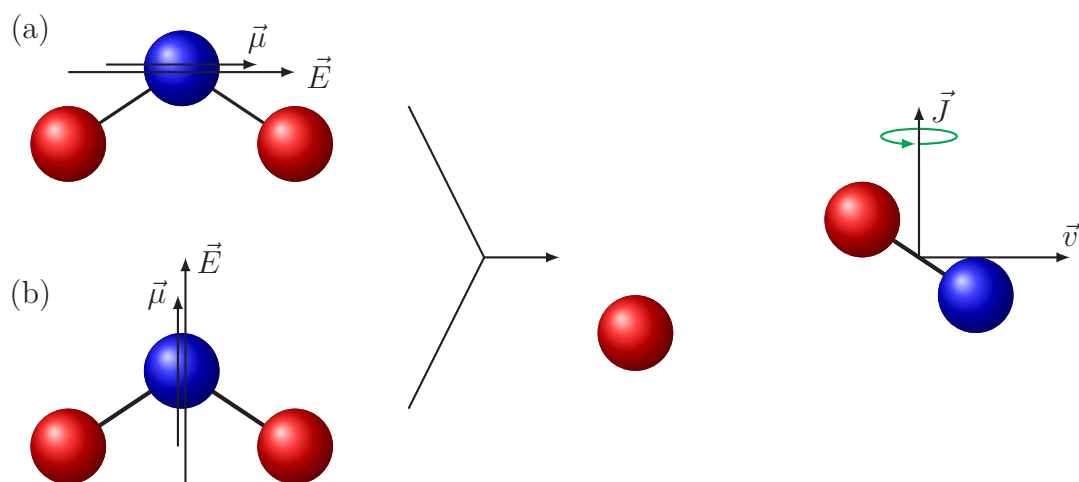


Abbildung 2.4: Beispiel der \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{J} - und \vec{v} - \vec{J} -Korrelation eines dreiatomigen Moleküls. Das Übergangsdipolmoment und der elektrische Feldvektor können entweder (a) senkrecht oder (b) parallel zu \vec{J} ausgerichtet sein. Der Drehimpulsvektor \vec{J} ist in diesem Fall senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet. Das Beispiel zeigt eine senkrechte Orientierung von \vec{v} und \vec{J} , was zu einer Rotation des Fragments in der Ebene des dreiatomigen Moleküls führt.

den richtigen Wert liefert, aber für eine unendlich langsame Dissoziation ist der Anisotropieparameter immer noch $\beta = 0.25\beta_0$. Oberhuber *et al.* [84] nehmen hingegen ein exponentielles Abklingen der Anisotropie mit der Zeit t an. Daraus ergibt sich der zeitabhängige Anisotropieparameter

$$\beta(t) = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right), \quad (2.13)$$

wobei τ_R eine charakteristische Zeitkonstante für die Rotation darstellt. Für den zeitlich gemittelten Anisotropieparameter ergibt sich folglich

$$\beta = \beta_0 \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R}\right)^{-1}. \quad (2.14)$$

Dieses Modell liefert auch für unendlich langsame Dissoziationsprozesse einen physikalisch sinnvollen Anisotropieparameter. Der zeitlich gemittelte Wert kann mit Hilfe von Ion Images bestimmt werden. Da der Anisotropieparameter für die instantane Dissoziation β_0 nur vom Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{v} abhängt, kann man ihn mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen abschätzen und so aus dem gemessenen Anisotropieparameter Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Dissoziation ziehen [83, 84].

2.3.2 \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{J} -Korrelation

Die \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{J} -Korrelation beschreibt eine Beziehung zwischen dem Übergangsdipolmoment und dem Drehimpulsvektor \vec{J} der Photolysefragmente und wird auch als Alignment bezeichnet. Eine ausführliche theoretische Behandlung dieses Phänomens geben Greene und Zare [43]. Man betrachte ein dreiatomiges Molekül, das zum Zeitpunkt der Dissoziation in einer gewinkelten Struktur vorliegt (vgl. Abbildung 2.4). Beim Bruch einer Bindung erhält das molekulare Fragment einen Drehimpuls, der zu einer Rotation um eine Achse senkrecht zur gebrochenen Bindung führt [47]. Der feste geometrische Zusammenhang zwischen der Bindungsachse und dem Übergangsdipolmoment bewirkt, dass auch $\vec{\mu}$ und \vec{J} korrelieren. Durch den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen \vec{E} und $\vec{\mu}$ ergibt sich für schnelle Dissoziationsprozesse eine \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{J} -Korrelation. Dies führt dazu, dass das molekulare Fragment bevorzugt Licht einer bestimmten Polarisation absorbiert [43, 47]. Diese Korrelation erlaubt, analog zur Anisotropie, Rückschlüsse über die Dissoziationszeit und die Lage des Übergangsdipolmoments im Molekül.

2.3.3 \vec{v} - \vec{J} -Korrelation

Bei dreiatomigen Molekülen mit großem \vec{J} steht \vec{J} immer senkrecht auf der Molekülebene und \vec{v} liegt in der Ebene (vgl. Abbildung 2.4). Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass der Bindungsbruch immer in einer Ebene stattfinden muss und folglich auch die auf die Fragmente wirkenden Kräfte in dieser Ebene liegen. Der Geschwindigkeitsvektor \vec{v} liegt ebenfalls in dieser Ebene. Der Drehimpuls muss deshalb senkrecht zu dieser Ebene stehen. Für größere Moleküle gilt dies allerdings nicht mehr [47]. Die \vec{v} - \vec{J} -Korrelation ist unabhängig vom Laborkoordinatensystem, da sie erst im Moment der Dissoziation auftritt. Deshalb lassen sich daraus Informationen über den Übergangszustand des Moleküls ableiten. Auch eine lange Dissoziationszeit des Ausgangsmoleküls kann diese Korrelation nicht unterbinden, weshalb sie vor allem bei Molekülen mit indirekten Dissoziationsprozessen sehr aufschlussreich sein kann.

3

Ion Imaging – Historische Entwicklung und Messmethoden

3.1 Molekularstrahlen

3.1.1 Vorteile

Absorptionsspektren von Molekülen werden meist in Lösung oder in der Gasphase bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei stark verbreiterte Spektren entstehen, bei denen meist keine Rotations- und Vibrations-Struktur aufgelöst werden kann. Dieses Problem kann durch die Verwendung von Molekularstrahlen zur spektroskopischen Untersuchung von Molekülen umgangen werden. Molekularstrahlen bringen folgende Vorteile mit sich [26]:

1. Die Dopplerverbreiterung lässt sich durch Verwendung kollimierter Molekularstrahlen stark reduzieren.
2. In Molekularstrahlen mit geringer Teilchendichte können freie Moleküle – ungestört durch Wechselwirkungen mit anderen Atomen bzw. Molekülen – untersucht werden.
3. In Überschalldüsenstrahlen können die Moleküle durch adiabatische Expansion ins Vakuum auf Temperaturen bis unter 1 K abgekühlt werden, wodurch die Liniendichte im Absorptionsspektrum erheblich verringert werden kann.

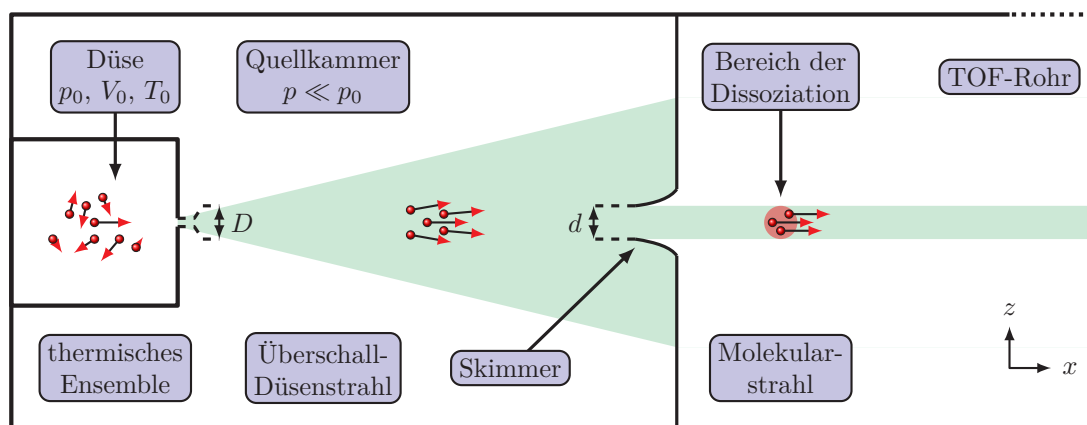


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Entstehung von Molekularstrahlen. Ein Gas wird aus einem Reservoir durch eine Düse mit Düsendurchmesser D in eine Vakuumkammer (Quellkammer) mit $p \ll p_0$ expandiert und dadurch abgekühlt. Der Düsenstrahl wird durch einen Skimmer mit Durchmesser d kollimiert. Der daraus resultierende Molekularstrahl wird für die Dissoziationsexperimente verwendet.

3.1.2 Herstellung von Molekularstrahlen

Der nachfolgende Abschnitt orientiert sich an den Artikeln von Smalley *et al.* [106], Levy [63] und Kapitel 9 aus dem Buch von Demtröder [26]. Da der Anteil an zu untersuchenden Molekülen im Verhältnis zum Trägergas sehr gering ist, wird dieser Anteil bei der folgenden Beschreibung der Herstellung eines Überschalldüsenstrahls vernachlässigt. Für das Trägergas wird ideales Verhalten angenommen [26, 106].

Überschalldüsenstrahlen stellt man durch Expansion eines Gases aus einem Reservoir durch eine Düse ins Vakuum her. Dabei muss der Düsendurchmesser D sehr viel größer sein als die mittlere freie Weglänge λ_0 , welche über den Gasdruck eingestellt werden kann [63]. Dadurch findet beim Austritt des Gases aus der Düse eine hydrodynamische Expansion statt, bei der die Enthalpie der zufälligen Teilchenbewegung in einen gerichteten Massenfluss entlang der x -Achse umgewandelt wird. Dadurch erhöht sich die Massenfluss-Geschwindigkeit u und die Temperatur T sinkt (vgl. Abbildung 3.1).

Die Gesamtenergie des Gases, welche die Summe von innerer Energie

$$U = U_{\text{trans}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{rot}}, \quad (3.1)$$

Kompressionsenergie pV und Strömungsenergie $Mv^2/2$ ist, bleibt erhalten. Daraus ergibt sich

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{Mv_0^2}{2} = U + pV + \frac{Mv^2}{2}. \quad (3.2)$$

Dabei sind T_0 , p_0 und V_0 die Temperatur, der Druck und das Volumen im Reservoir (Düse) und T , p und V die entsprechenden Größen im Düsenstrahl.

Unter der Voraussetzung, dass die durch die Öffnung abfließende Gasmenge viel kleiner ist als die Gesamtmenge im Reservoir, kann man für das Reservoir ein thermisches Gleichgewicht annehmen, weshalb $v_0 = 0$ ist. Der Druck in der Vakuumkammer kann näherungsweise null gesetzt werden, weshalb sich Gleichung 3.2 zu

$$U_0 + p_0V_0 = U + \frac{Mv^2}{2} \quad (3.3)$$

vereinfachen lässt. Man kann erkennen, dass die innere Energie der Moleküle im Düsenstrahl minimal wird, wenn die Strömungsgeschwindigkeit maximiert wird.

Für ein ideales Gas ist die Schallgeschwindigkeit definiert als

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k_B T}{m}}, \quad (3.4)$$

wobei γ das Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (3.5)$$

ist. Man kann erkennen, dass bei sinkender Temperatur die Schallgeschwindigkeit abnimmt und die Machzahl

$$\mathcal{M} = \frac{v}{a} \quad (3.6)$$

folglich ansteigt. Um die niedrigste erreichbare Temperatur zu berechnen, betrachtet man eine adiabatische, reversible Expansion. Dies führt zu der vereinfachenden Annahme einer isentropischen Expansion und man erhält

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1)\mathcal{M}^2}. \quad (3.7)$$

Dabei ist ρ_0 die Teilchenzahldichte im Reservoir und ρ die Teilchenzahldichte im Düsenstrahl. Die Machzahl kann näherungsweise nach der Methode der Charakteristiken berechnet werden, wobei man einen kontinuierlichen Gasfluss annimmt. Dies entspricht jedoch nicht genau den realen Bedingungen, da eine gepulste Düse mit einer Frequenz von 5–10 Hz und einer Öffnungszeit von ca. 300 μs verwendet wird. Es ergibt sich für Abstände, die größer sind als ein paar Düsendurchmesser die

Machzahl

$$\mathcal{M}(x) = A \left(\frac{x}{D} \right)^{\gamma-1}, \quad (3.8)$$

wobei x der Abstand zur Düsenöffnung, D der Düsendurchmesser und A eine von γ abhängige Konstante ist. Für ein monoatomares Gas ergibt sich ein Wert von $A = 3.26$ [63]. Die aus der Expansion resultierende Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Düsenstrahl ist in Abbildung 3.2 qualitativ dargestellt. Es handelt sich um eine eindimensionale Maxwell-Boltzmann-Verteilung in x -Richtung

$$f_v(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{m(v_x - \bar{v}_x)^2}{2k_B T} \right), \quad (3.9)$$

bei der die gekühlten Moleküle um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v}_x verteilt sind. Die Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (3.10)$$

ist für die tiefe Temperatur im Düsenstrahl sehr viel geringer als im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur [106]. Um den Teil des Strahls auszuwählen, in dem die Moleküle die geringsten Geschwindigkeitskomponenten in y - bzw. z -Richtung besitzen, wird noch ein Skimmer entlang der x -Achse angebracht (vgl. Abbildung 3.1). Der kollimierte Strahl hat senkrecht zur Ausbreitungsrichtung nun eine vernachlässigbare Geschwindigkeit und wird als Molekularstrahl bezeichnet.

3.1.3 Kühlung großer Moleküle

Eine effektive Kühlung großer organischer Moleküle erreicht man, indem man diese dem Trägergas zu einem geringen Stoffmengenanteil ($x \approx 10^{-4}$ – 10^{-2}) beimischt. Dies geschieht meist dadurch, dass man das Trägergas über die in einem Ofen erhitzte Probe führt. Der Anteil an Probemolekülen im Gemisch wird dann durch den Dampfdruck der Substanz bei der eingestellten Ofentemperatur kontrolliert. Diese Methode bezeichnet man als Seeded-Beam-Technik. Die Abkühlung der Moleküle ist dabei in den verschiedenen Freiheitsgraden unterschiedlich. Experimentell findet man die Reihenfolge

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}. \quad (3.11)$$

Für schwere Moleküle kann man dabei je nach Wahl des Trägergases, des Stagnationsdruckes, etc., Temperaturen von $T_{\text{rot}} < 5$ K bzw. $T_{\text{vib}} < 50$ K erreichen [1]. Wird die Differenz zwischen den molaren Massen des Trägergases und des zu un-

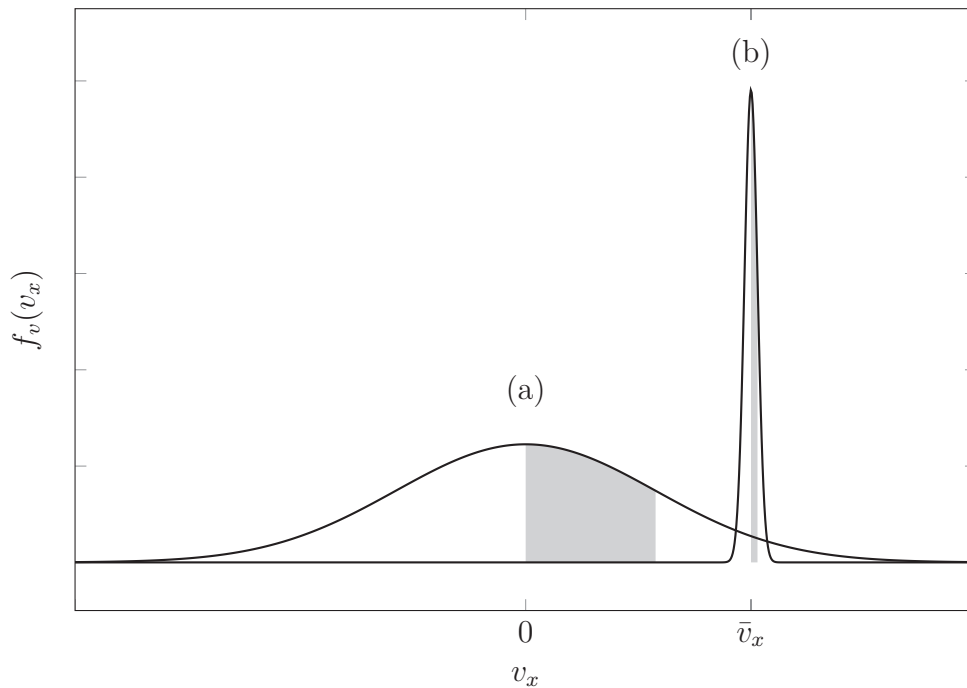


Abbildung 3.2: Vergleich der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilungen eines Gases bei Raumtemperatur (a) und eines Gases im Überschalldüsenstrahl bei einer Translationstemperatur von 1 K (b). Die entsprechenden Standardabweichungen σ sind als graue Flächen dargestellt.

tersuchenden Moleküls größer, so verringert sich auch die Effizienz der Kühlung, was auf den sog. Velocity-Slip-Effekt zurückzuführen ist [19, 61]. Dies kann durch Verwendung schwererer Edelgase wie Neon oder Argon kompensiert werden. Durch die effektive Kühlung, die v. a. durch schwere Edelgase erreicht wird, können sich jedoch relativ leicht van-der-Waals-Komplexe aus Edelgasatomen und den großen organischen Molekülen bilden, welche wiederum meist unerwünscht sind. Um solche Cluster zu verhindern, wurde für alle hier durchgeführten Messungen ein spezielles Helium-Neon-Gemisch verwendet (30 % Helium, 70 % Neon), welches unter den gegebenen Bedingungen sowohl eine gute Kühlung als auch eine starke Verringerung der Clusterbildung bewirkt.

3.2 Grundlagen und Entwicklung der Ion-Imaging-Technik

Die Ion-Imaging-Technik lässt sich in vier wichtige Schritte aufteilen [3]. Zuerst wird eine Newton-Kugel erzeugt (vgl. Abbildung 3.3). Dies geschieht in der Regel durch Photodissoziation eines Moleküls mit linear polarisierten Lasern, wodurch sich

um den Photolyseort eine zylindersymmetrische Verteilung der Fragmente bildet, welche sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit von diesem Ort entfernen (vgl. Abschnitt 2.3). Diese Kugel aus Photofragmenten muss nun im zweiten Schritt ionisiert werden. Dafür eignet sich besonders die REMPI-Technik, da auf diese Weise Fragmente zustandsselektiv detektiert werden können. Die Ionen werden mittels verschiedener Elektroden in Richtung eines ortsauflösenden Detektors beschleunigt und erzeugen dort eine zweidimensionale Projektion der Newton-Kugel. Aus dieser Projektion kann durch mathematische Methoden die dreidimensionale Verteilung rekonstruiert werden. Alternativ kann auch nur ein schmaler Teil aus der Mitte der Newton-Kugel detektiert werden (Slice-Imaging), wodurch man die gewünschten Informationen direkt erhält. Eine detaillierte Beschreibung der Messmethode findet sich in Abschnitt 3.3.

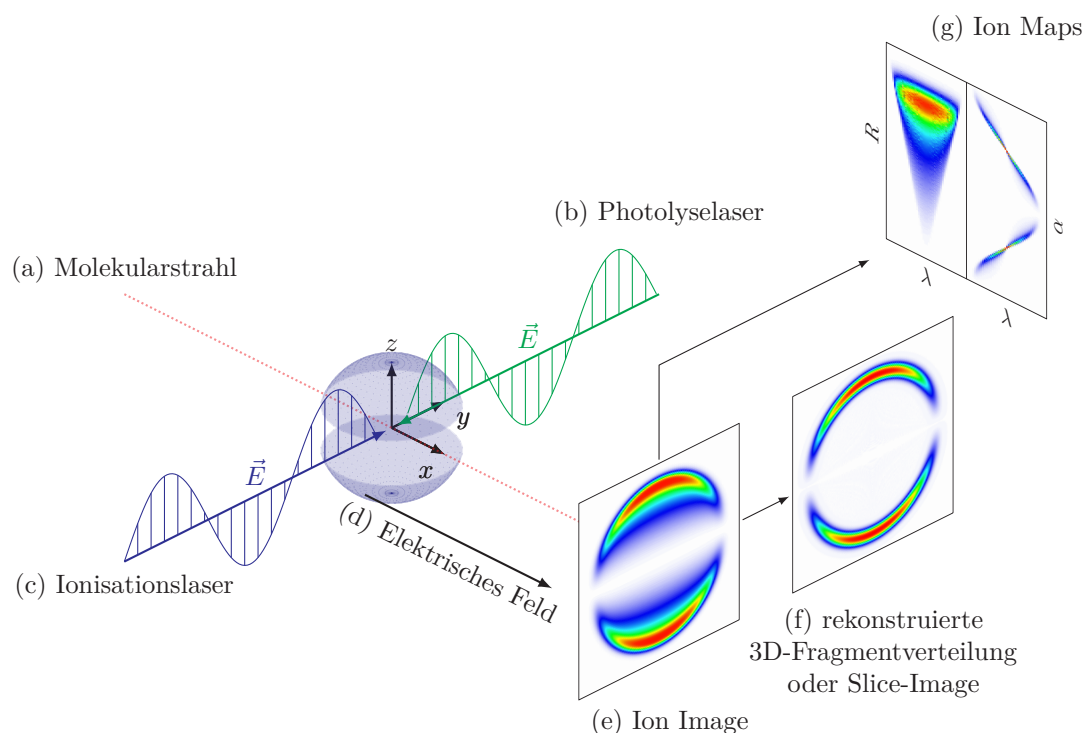


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Ion-Imaging-Experiments. Probenmoleküle im Molekularstrahl (a) werden mit einem Laser (b) photolysiert, wodurch sich eine dreidimensionale Fragmentverteilung (Newton-Kugel) bildet. Diese wird mit dem zweiten Laser (c) mittels REMPI zustandsselektiv ionisiert und die Ionen werden mit einem elektrostatischen Feld (d) in Richtung des Detektors beschleunigt. Das erhaltene Bild (e) kann auf unterschiedliche Arten (f, g) analysiert werden.

Die Grundlagen für die Ion-Imaging-Technik wurden von Chandler und Houston [17] gelegt. Dazu wurden die bereits bekannten Verfahren zur Erzeugung von Molekularstrahlen, zur Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS), zur ortsauflösenden

Detektion von Fragmenten auf einer Mikrokanalplatte (micro-channel plate, MCP) und zur zustandsselektiven Ionisation der Fragmente mittels REMPI miteinander kombiniert. Die verwendete Wiley-McLaren-Ionenoptik [122] hat jedoch den Nachteil, dass sie auf eine hohe Massenauflösung hin optimiert ist, d. h. alle entstehenden Ionen mit gleicher Masse, Ladung und Geschwindigkeit sollen unabhängig von ihrem Entstehungsort und der anfänglichen Flugrichtung möglichst gleichzeitig am Detektor ankommen. Für Ion-Imaging-Experimente ist jedoch eine möglichst gute Ortsauflösung notwendig, d. h. alle entstehenden Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor sollen am gleichen Ort auf dem Detektor abgebildet werden. Mit Hilfe einer weiteren Elektrode, der sog. Einzellinse, gelang es Eppink und Parker [33] die gewünschte Ortsauflösung zu erreichen. Es werden offene Linsen ohne Gitter, die die Flugbahn der Ionen stören könnten, verwendet. Durch ein größeres Anregungsvolumen kann man mit niedrigeren Ionendichten arbeiten, was störende Raumladungseffekte reduziert [3]. Dieses Verfahren wird als Velocity-Map-Ion-Imaging (VMI) bezeichnet und wird auch in dieser Arbeit angewendet. Chang *et al.* [18] benutzten das Event-Counting-Verfahren, um die Ortsauflösung zu erhöhen. Aus jedem detektierten Ion wird dabei ein Event, dem als Ort das lokale Maximum des typischerweise mehrere Pixel umfassenden Signals für dieses Ion zugeordnet wird. Zudem wird auch das Hintergrundrauschen vermindert. Zur einfacheren Unterscheidung der beiden Verfahren werden in dieser Arbeit Ion Images, die ohne Event-Counting aufgenommen wurden, als konventionelle Ion Images bezeichnet. Eine weitere Verfeinerung der Messmethode ist die 3D-REMPI-Spektroskopie [99, 101], bei der das detektierte Bild für jede Wellenlänge mittels Koordinatentransformation in sog. Ion Maps umgewandelt wird, wodurch man die gleichen Informationen erhält, als wenn man für jeden Übergang im REMPI-Spektrum ein Ion Image aufnehmen würde.

3.3 Velocity-Map-Ion-Imaging

Eine Velocity-Map-Ion-Imaging-Apparatur kann man in mehrere Bereiche unterteilen, deren Bedeutung für das Experiment im Folgenden erläutert werden soll. Zur Erzeugung des kalten Molekularstrahls wird eine gepulste Düse benutzt, welche ein Gasgemisch adiabatisch in eine Vakuumkammer expandiert (vgl. Abbildung 3.4). Der Überschalldüsenstrahl wird durch einen Skimmer kollimiert, wodurch nur der kälteste Teil des Strahls in den Bereich der Ionenoptik gelangt.

Die Ionenoptik besteht aus vier Elektroden (Repeller-, Extractor-, Lens- und Ground-Elektrode) und sorgt für eine scharfe Abbildung der entstehenden Fragmentverteilungen auf dem Detektor. Die Photolyse findet zwischen der Repeller- und der Extractor-Elektrode statt. Dazu wird ein linear polarisierter Laser verwendet, welcher mit Hilfe einer Linse auf den Molekularstrahl fokussiert wird. Durch den polarisierten Laser wird eine dreidimensionale, zylindersymmetrische Fragmentverteilung erzeugt

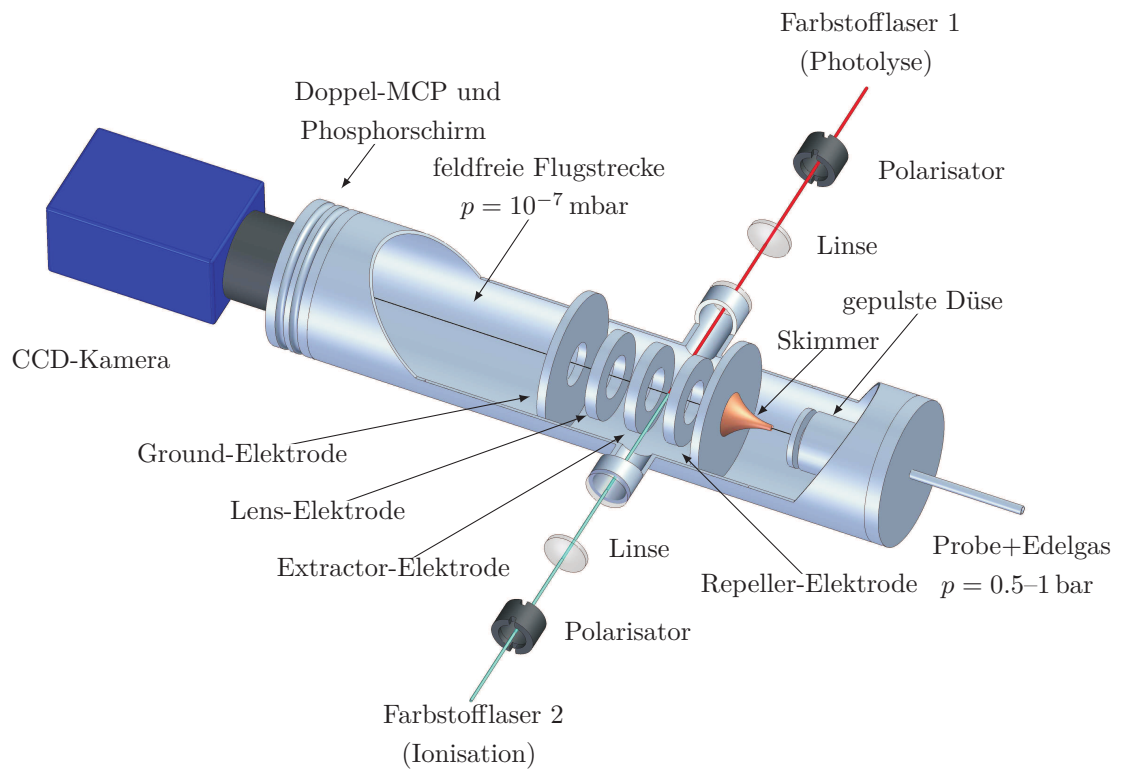


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau einer Velocity-Map-Ion-Imaging-Apparatur.

(vgl. Abschnitt 2.3). Alle Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit befinden sich auf der Oberfläche einer Kugel, deren Mittelpunkt sich am Ort der Photolyse befindet. Diese Kugel wird auch als Newton-Kugel bezeichnet. Mittels resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation (vgl. Abschnitt 3.4.1) werden die neutralen Fragmente zustandsselektiv ionisiert. Dies erfolgt mit einem zweiten Laser, welcher zu einem bestimmten Zeitpunkt nach dem Photolyselaserpuls die Newtonkugel erreicht. Die genaue Zeitdifferenz muss bei jedem Experiment individuell angepasst werden.

Die entstandene Ionenwolke wird dann durch die an den Elektroden angelegten Spannungen in Richtung des Detektors beschleunigt. Durch die Ionenoptik wird gewährleistet, dass alle Ionen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor, unabhängig vom Entstehungsort im endlichen Photolysevolumen, auf dem gleichen Punkt am Detektor abgebildet werden. Durch die feldfreie Flugstrecke kann die Newton-Kugel weiter expandieren und trifft nach einer gewissen Flugzeit auf dem Doppel-MCP-Detektor mit Phosphorschirm auf. Eine CCD-Kamera fotografiert die von den auftreffenden Ionen erzeugten Leuchtflecke auf dem Phosphorschirm und das erhaltene Bild kann ausgewertet werden.

3.4 REMPI-Spektroskopie

3.4.1 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI)

Zur Ionisation der nach der Photolyse entstehenden Fragmente wird auf die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI) zurückgegriffen (vgl. Abbildung 3.5). Die benötigte Anzahl an Photonen und die Wellenlänge ist vom zu untersuchenden Fragment abhängig. In Tabelle 3.1 sind einige wichtige REMPI-Prozesse aufgelistet. Entscheidend ist, dass ein Energieniveau im Fragment resonant angeregt werden kann. Von diesem Zwischenzustand werden in einem zweiten Schritt ein oder mehrere weitere Photonen absorbiert, so dass die Energie ausreicht, um das Fragment zu ionisieren. Die Schreibweise $(x+y)$ REMPI soll verdeutlichen, dass x Photonen absorbiert werden müssen, um das Fragment in den Zwischenzustand anzuregen und weitere y Photonen benötigt werden, um es zu ionisieren. Im Idealfall sollten so alle Fragmente, unabhängig vom Ausgangszustand und ihrer Geschwindigkeit und ohne Veränderung der Geschwindigkeit ionisiert werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, da das austretende Elektron eine gewisse Rückstoßgeschwindigkeit auf das Fragment überträgt (vgl. Tabelle 3.1). Dies führt zu einer Verringerung der Geschwindigkeitsauflösung des Ion Images [111]. Darüber hinaus kommt es aufgrund der Anregung in einen gebundenen Zwischenzustand zu einer Dopplerverbreiterung der Absorptionslinie. Die Kreisfrequenz ω für ein Fragment mit der Geschwindigkeit \vec{v} hängt mit der Kreisfrequenz ω_{Laser} und dem

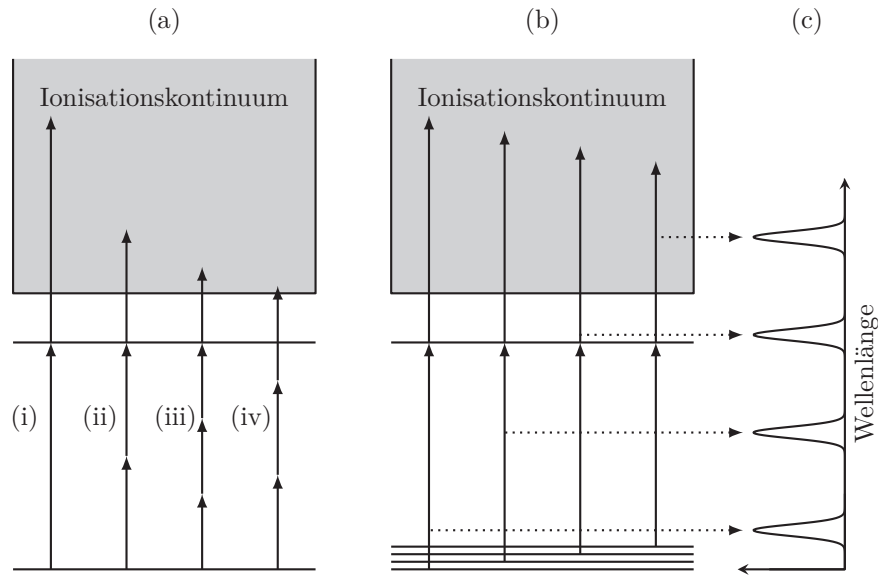


Abbildung 3.5: (a) Mehrphotonenionisation: (i) (1+1) REMPI, (ii) (2+1) REMPI, (iii) (3+1) REMPI, (iv) nichtresonante Mehrphotonenionisation. (b) Fragmente in unterschiedlichen rovibronischen Niveaus eines elektronischen Zustandes werden mittels (1+1) REMPI ionisiert. Das resultierende REMPI-Spektrum ist in (c) dargestellt.

Wellenvektor \vec{k} des Lasers im Laborkoordinatensystem folgendermaßen zusammen:

$$\omega = \omega_{\text{Laser}} - \vec{k} \cdot \vec{v}. \quad (3.12)$$

Damit das Molekül mit seiner Eigenfrequenz ω_0 angeregt werden kann, muss

$$\omega_{\text{Laser}} = \omega_0 + \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.13)$$

gelten. Da \vec{k} im gewählten Laborkoordinatensystem parallel zur y -Achse liegt, gilt für das Skalarprodukt

$$\vec{k} \cdot \vec{v} = k_y v_y = \frac{\omega_{\text{Laser}} v_y}{c}. \quad (3.14)$$

Es ergibt sich folglich eine geschwindigkeitsabhängige Ionisationswellenlänge

$$\lambda(v_y) = \lambda_0 \left(1 - \frac{v_y}{c} \right), \quad (3.15)$$

weshalb der Ionisationslaser zur Detektion der kompletten Fragmentverteilung immer über die gesamte Dopplerbreite eines Übergangs durchgescannt werden muss.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung wichtiger REMPI-Prozesse, sowie der benötigten Wellenlängen λ und der Rückstoßgeschwindigkeiten v für verschiedene Fragmente [3, 111].

| Fragment | Schema | λ/nm | $v/\text{m s}^{-1}$ |
|----------|--------|---------------------|---------------------|
| H | 2+1 | 243 | 425 |
| | 3+1 | 364.7 | 22 |
| O | 2+1 | 226 | 20 |
| NO | 1+1 | 226 | 14 |
| Br | 2+1 | 260 | 6.5 |
| I | 2+1 | 271 | 5 |

3.4.2 3D-REMPI-Spektroskopie

Bei der Aufnahme eines Ion Images wird gewöhnlich die Dopplerbreite des entsprechenden Peaks abgescannt und das Image enthält keine Informationen mehr über die Wellenlängenabhängigkeit der einzelnen Events. Bei einem mit einem gewöhnlichen Photomultiplier aufgenommenen REMPI-Spektrum hingegen geht die Ortsinformation der auftreffenden Ionen verloren. Bei der 3D-REMPI-Spektroskopie wird das erhaltene Bild mit den Informationen über die Geschwindigkeitskomponenten (v_y, v_z) in Polarkoordinaten (R, α) transformiert und mit der entsprechenden Ionisationswellenlänge λ ergibt sich eine Intensitätsfunktion $I(R, \alpha, \lambda)$, aus der sich durch Variation der Wellenlänge über mehrere Übergänge die gleichen Informationen gewinnen lassen, als wenn man für jeden Übergang einzeln ein Ion Image aufnehmen würde.

Die Dopplerverbreiterung der Übergänge sorgt dafür, dass ein Laser mit infinitesimal kleiner Linienbreite bei einer bestimmten Wellenlänge nur Fragmente ionisiert, für die Gleichung 3.15 erfüllt ist. Daraus ergibt sich eine direkte Korrelation zwischen der Ionisationswellenlänge und der Geschwindigkeit der Fragmente entlang der y -Achse.

Zur graphischen Darstellung der Informationen eignen sich die sog. Ion Maps (vgl. Abbildung 3.6), welche durch eine Integration über den Winkel oder den Radius berechnet werden können [99]:

$$I(R, \lambda) = \int_0^{2\pi} I(R, \alpha, \lambda) d\alpha, \quad (3.16)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_0^{\infty} I(R, \alpha, \lambda) dR. \quad (3.17)$$

Summiert man die Intensitätswerte der einzelnen Spalten der Ion Maps, so erhält

man das konventionelle REMPI-Spektrum. Die Laserlinienbreite ist in der Praxis nicht vernachlässigbar, weshalb man die Faltung der simulierten Linienform mit der Linienform des Lasers detektiert. Dies muss bei der Auswertung entsprechend berücksichtigt werden. Des Weiteren ist es möglich die konventionellen Ion Images der einzelnen Peaks mit der Formel

$$I(R, \alpha) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I(R, \alpha, \lambda) d\lambda \quad (3.18)$$

zu berechnen. Ein ausführlichere Darstellung der 3D-REMPI-Spektroskopie findet sich in Referenz [99]. Im Vergleich mit konventionellen Ion Images oder REMPI-Spektren besitzt die 3D-REMPI-Spektroskopie mehrere Vorteile. Zum einen ist es häufig möglich, spektral überlappende Übergänge zu trennen und einzeln auszuwerten (vgl. Abbildung 3.7). Zum anderen entspricht die Messzeit für ein 3D-REMPI-Spektrum der Messzeit für ein REMPI-Spektrum, die gesammelten Informationen entsprechen aber den Informationen, die man aus den konventionellen Ion Images aller Peaks im Spektrum entnehmen kann.

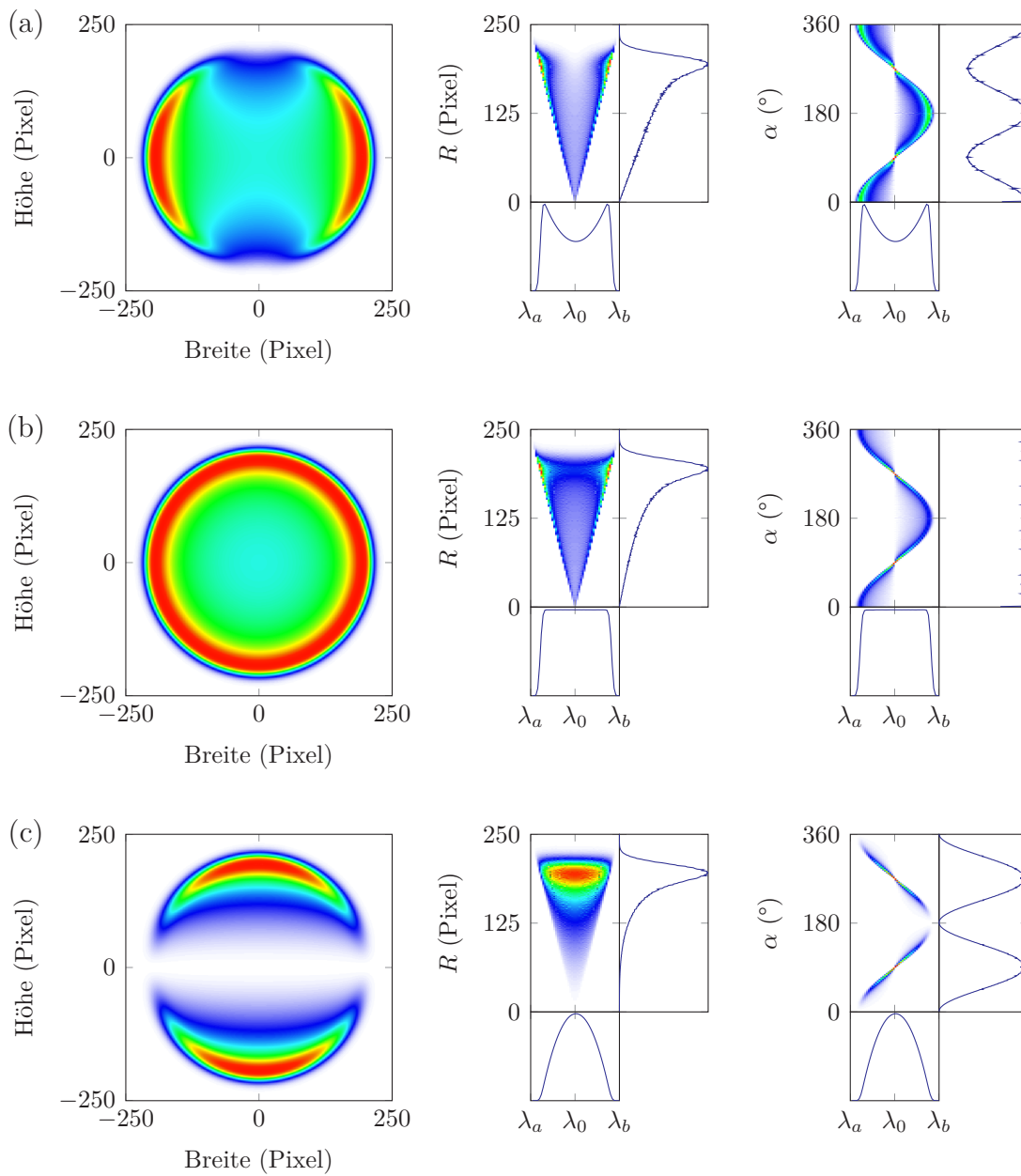


Abbildung 3.6: Simulierte Ion Images (Event-Counting-Verfahren, links), zugehörige R - λ -Maps (Mitte) und α - λ -Maps (rechts) für (a) $\beta = -1$, (b) $\beta = 0$ und (c) $\beta = 2$. Die Laserlinienbreite wurde dabei als vernachlässigbar klein angenommen. Die Intensitätsskala reicht von weiß (niedrig) über blau, grün und gelb nach rot (hoch). Die Summe über die Spalten der Ion Maps entspricht dem Dopplerprofil während die Summe über die Zeilen die Intensitätsverteilung abhängig vom Radius bzw. Winkel darstellt.

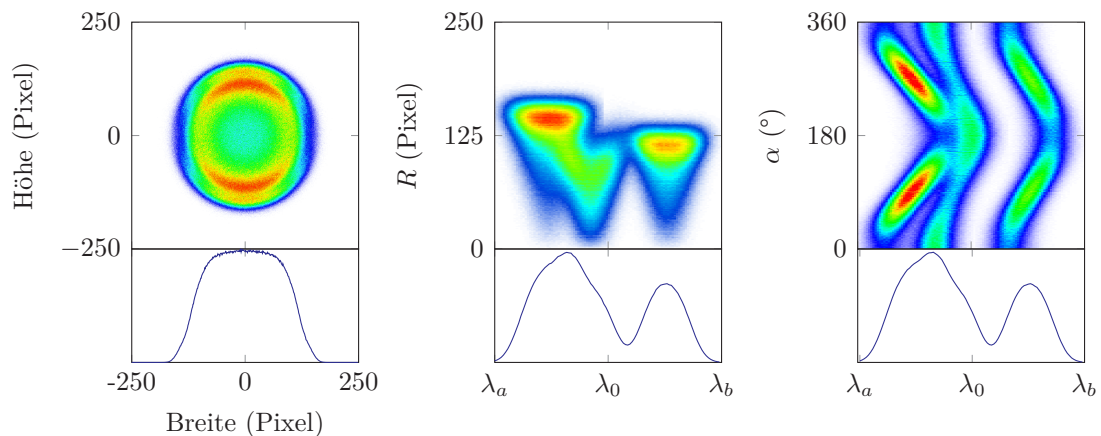


Abbildung 3.7: Simuliertes Ion Image (Event-Counting-Verfahren, links), zugehörige R - λ -Map (Mitte) und α - λ -Map (rechts) für einen REMPI-Peak bestehend aus drei Übergängen mit nur geringfügig unterschiedlichen Wellenlängen. Die Signale sind in den Ion Maps deutlich besser voneinander zu unterscheiden als im konventionellen Ion Image. Die Intensitätsskala reicht von weiß (niedrig) über blau, grün und gelb nach rot (hoch). Die Summe über die Spalten der Ion Maps entspricht der Peakform, die aus der Überlappung der drei Dopplerprofile entsteht.

4

Apparativer Aufbau, Messablauf und Datenerfassung

4.1 Apparativer Aufbau

4.1.1 Vakuumkammern und Pumpensysteme

Die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Apparatur war bereits vorhanden und wurde in ihrer aktuellen Form von Dr. Wenge und Dr. Kensy konstruiert [120]. Die verwendete Vakuumkammer (vgl. Abbildung 4.1) wurde speziell für Ion-Imaging-Experimente (vgl. Referenzen [83, 99, 120]) konstruiert und soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Die große zylindrische Kammer, die die Düse und den Skimmer enthält wird als Quellkammer bezeichnet. Die Kammer mit dem Elektrodensatz wird als TOF-Rohr und die Kammer vor dem Detektor als Detektorkammer bezeichnet. Die Quellkammer wird mit drei Pumpen evakuiert, und zwar einer Drehschieberpumpe (P1, Edwards E2M40), einer Wälzkolbenpumpe (P2, Edwards EH250) und einer Öldiffusionspumpe (Edwards DI3000). Dadurch kann ein Druck von $p = 10^{-7}$ mbar erreicht werden. Durch ein Magnetschieberventil (V1, VAT DN250 ISO-K) kann die Quellkammer von den Pumpen getrennt werden. Eine wassergekühlte Schalendampfsperre (Leybold DN250 ISO-K) verhindert, dass Öl in die Quellkammer eintritt und die Probe verunreinigt. Das TOF-Rohr wird durch eine Turbomolekularpumpe (T1, Edwards EXT255H) und eine Drehschieberpumpe (P3, Edwards RV5) evakuiert und ist durch einen Skimmer (BeamDynamics) aus Nickel mit einem Durchmesser von 2 mm mit der Quellkammer verbunden. Ein weiteres Schieberventil (V2, Edwards GVC025 P) trennt das TOF-Rohr von der Detektorkammer. Diese wird mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (T2, Edwards EXT70H) und einer Drehschieberpumpe (P4, Leybold TRIVAC D40B) evakuiert. Im TOF-Rohr und in der Detektorkammer lässt sich so ein Enddruck von $p = 5 \times 10^{-8}$ mbar erreichen. Der Druck im Inneren der

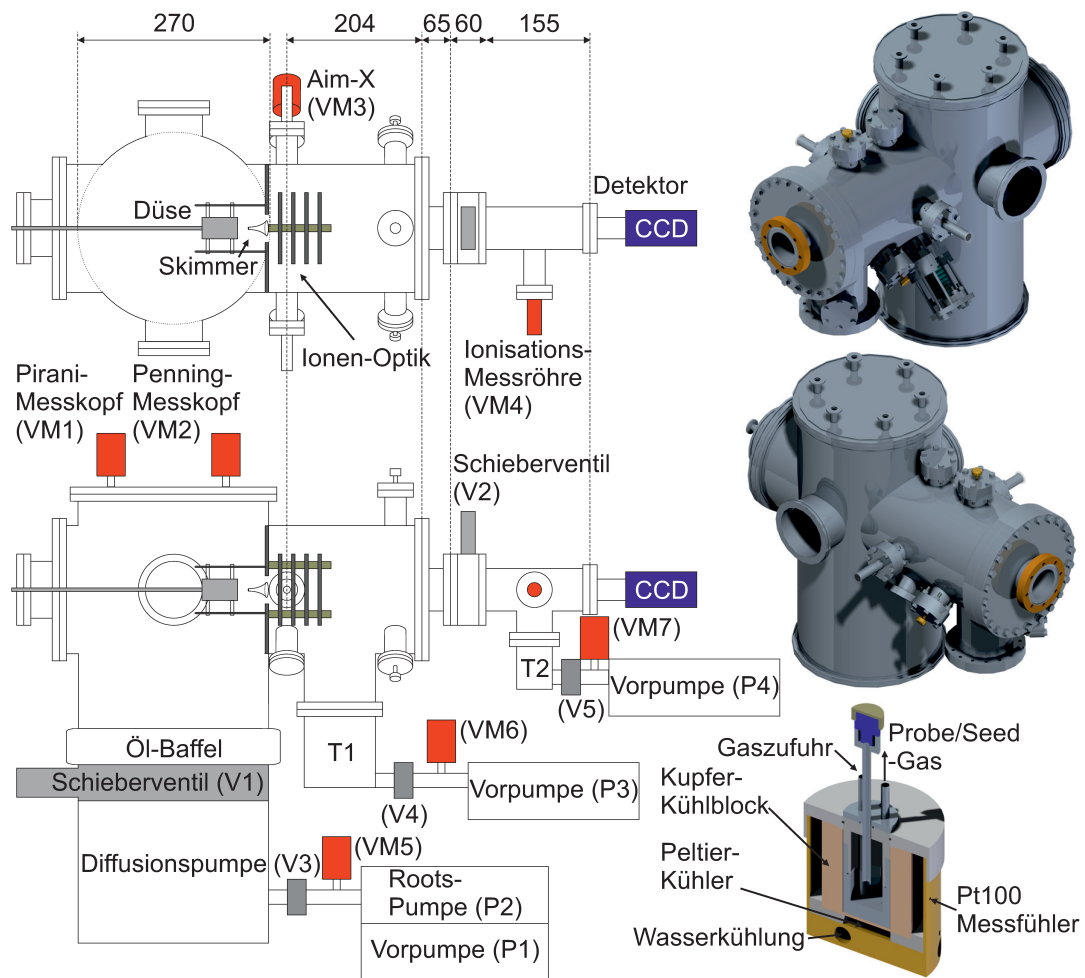


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Vakuumkammern mit maßstabsgetreuem 3D-Modell (übernommen aus Referenz [120]).

Kammern wird durch eine Reihe von Vakuum-Messröhren überwacht (Quellkammer: Pirani-Röhre (VM1, Edwards APG-M) und Penning-Röhre (VM2, Edwards AIM-S), TOF-Rohr: Penning-Röhre (VM3, Edwards AIM-X), Detektorkammer: Ionisationsmessröhre (VM4, Edwards)). Der Druck an den Vorpumpen (P1–P4) wird durch Pirani-Röhren (Edwards APG-M) kontrolliert und die erfassten Daten werden in zwei Vakuum-Kontrollgeräte eingespeist. Ein Steuergerät überwacht die Einhaltung der Sollwerte und kann bei Störungen die einzelnen Teile der Apparatur durch die eingebauten Ventile abtrennen, damit die Apparatur keinen Schaden nimmt. Der Aufbau des Steuergerätes ist in Referenz [99] detailliert beschrieben.

4.1.2 Probengefäß und Düse

Zur Erzeugung des Überschalldüsenstrahls wird eine gepulste Düse (Parker General Valve Series 9) mit einem Düsendurchmesser von 0.5 mm verwendet. Die Dauer der Düsenöffnung und der Öffnungszeitpunkt können mit Hilfe einer Düsensteuerung (Parker Iota One) eingestellt werden. Diese kann auch extern getriggert werden, um sie in den Messablauf einzubinden. Zum verschließen der Düsenöffnung werden Dichtelemente (Poppets) aus Polyetheretherketon (PEEK) verwendet. Die Düse und der vor der Düse angebrachte Ofen zur Sublimation von Feststoffen können mit Hilfe eines Mantelheizleiters beheizt werden. Die Temperatur wird mit einem PID-Temperaturregler (Eurotherm 2132) eingestellt. Die Düse ist durch vier Edelstahlstifte gehalten und kann in x -Richtung verschoben werden, um den Abstand zwischen Düse und Skimmer einzustellen (Optimum: 3 cm).

Für flüssige Proben wird ein Probengefäß verwendet (vgl. Abbildung 4.1), welches von Raumtemperatur auf bis zu -12°C gekühlt werden kann. Dadurch kann die Probenkonzentration über den Dampfdruck eingestellt oder eine thermische Zersetzung des Moleküls unterdrückt werden. Das Trägergas wird in den inneren Behälter aus Edelstahl und durch die flüssige Probe geleitet und von dort weiter zur Düse. Zur Kühlung ist der innere Behälter von einem Kupferblock umgeben, der von einem Peltier-Element gekühlt wird, welches wiederum wassergekühlt wird. Ein PID-Temperaturregler (Eurotherm 2132) sorgt für die gewünschte konstante Temperatur des Probengemisches.

4.1.3 Ionenoptik

Die Ionenoptik besteht aus vier Elektroden (vgl. Abbildung 4.2): der Repeller-, der Extractor-, der Lens- und der Ground-Elektrode. Diese sind rotationssymmetrisch zur Achse des Molekularstrahls (x -Achse) und darauf optimiert, Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} , die an leicht unterschiedlichen Orten im Molekularstrahl entstehen, auf den gleichen Ort am Detektor abzubilden. Des Weiteren wird eine möglichst scharfe Abbildung für alle Geschwindigkeiten angestrebt. Genaue Konstruktionspläne und detaillierte Informationen zu den Eigenschaften der verwendeten Ionen-Optik finden sich in Referenz [120]. Die Ionisation der Probe findet genau in der Mitte zwischen der Repeller- und der Extractor-Elektrode statt. Die Spannungsverhältnisse zwischen den Elektroden wurden durch Messungen an NO_2 optimiert und mit Hilfe eines Spannungsteilers bei Werten von $U_{\text{R}}/U_{\text{E}} = 1.23$ und $U_{\text{E}}/U_{\text{L}} = 2.95$ festgehalten [10]. Die Geschwindigkeit eines Ions kann aus dem Radius R ermittelt

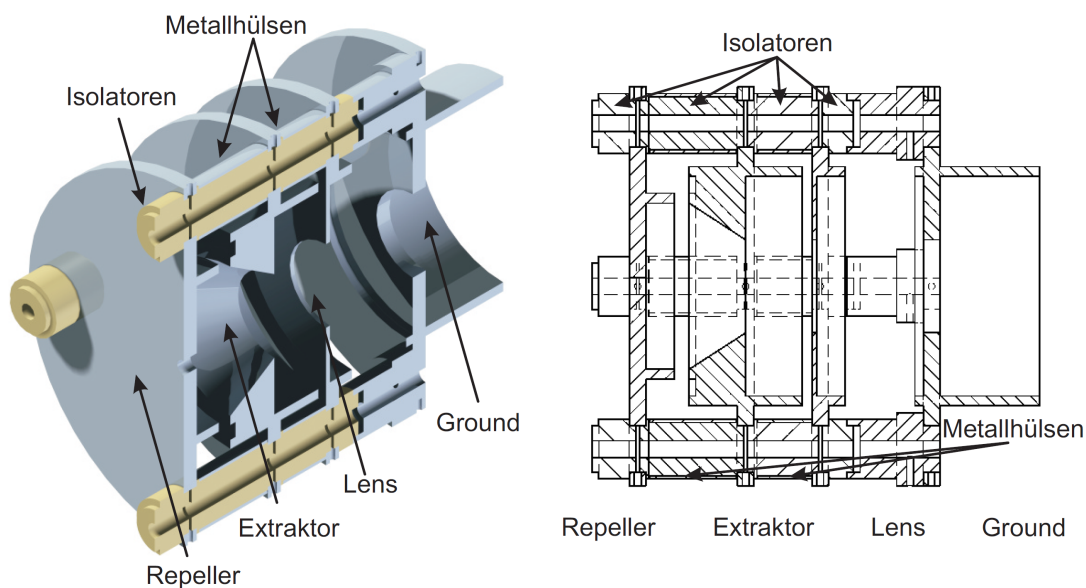


Abbildung 4.2: 3D-Modell (links) und Konstruktionszeichnung (rechts) der Ionen-Optik (übernommen aus Referenz [120]).

werden:

$$v = kR\sqrt{\frac{zU_R}{M}}. \quad (4.1)$$

U_R ist die an der Repeller-Elektrode angelegte Spannung, z die Zahl der Ladungen und M die molare Masse des Ions. Für die Gerätekonstante k ergibt sich ein Wert von

$$k = 0.913(7)\sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}}\text{Pixel}^{-1}, \quad (4.2)$$

wobei davon ausgegangen wird, dass diese Konstante für alle Radien des Bildes gilt.

4.1.4 Detektoreinheit

Die Detektoreinheit besteht aus zwei hintereinander geschalteten Mikrokanalplatten und einem Phosphorschirm (Proxitronic OD4061Z-V) mit einem nutzbaren Durchmesser von 40 mm. Ionen, die auf der ersten MCP auftreffen, lösen eine bestimmte Anzahl an Primärelektronen aus, welche wiederum mit einer Spannung von $U_{\text{MCP}} \approx 1.6 \text{ kV}$ zur zweiten MCP hin beschleunigt werden, und dort eine Sekundärelektronenlawine auslösen. Dadurch ergibt sich eine Verstärkung des Signals um den Faktor 10^5 . Die so erzeugten Elektronen treffen auf den Phosphorschirm und werden mit Hilfe einer CCD-Kamera (LaVision Imager 3LS) detektiert. Durch zeitabhängige Schaltung

mit Hilfe eines schnellen Hochspannungsschalters (Behlke, 40 ns) können die Ionen massenabhängig erfasst werden. Dazu wird die Spannung an der MCP nach einer bestimmten Zeit (Delay) nach dem Triggerpuls für den Laser bzw. nach dem Laserpuls eingeschaltet. Nach einer eingestellten Zeit (Gate) wird die Spannung wieder auf Erdpotential gesetzt. Somit lassen sich Delay-Zeiten von 0.40–2621.75 μs und Gate-Zeiten von 0.04–2621 μs einstellen. Der Fehler beträgt hierbei ca. $\pm 0.04 \mu\text{s}$.

4.1.5 Optischer Aufbau

Zur Erzeugung der benötigten Laserstrahlung werden XeCl-Excimerlaser (Lambda Physik Lextra 100 und Lextra 200, $\lambda = 308 \text{ nm}$) eingesetzt, welche je einen Farbstofflaser (Lambda Physik LPD 3000 und FL 3002) pumpen (vgl. Abbildung 4.3). Bei Bedarf kann der erzeugte Laserpuls mittels BBO- oder KDP-Kristallen frequenzverdoppelt werden. Die Fundamentalwellenlänge kann dann mit Hilfe eines Pellin-Broca-Prismensatzes abgetrennt werden. Durch mehrere Umlenkprismen wird der Laser parallel zur y - und senkrecht zur x -Achse ausgerichtet. Ein Glan-Polarisator (Thorlabs GLB5) sorgt für einen linear polarisierten Laserstrahl mit definierter Polarisationsachse. Diese kann durch Entfernen des Prismas 3 bzw. 9 und leichtes verschieben des Prismas 4 bzw. 10 um 90° gedreht werden. Zur Fokussierung auf den Ort der Photolyse bzw. Ionisation werden plankonvexe Quarzlinen (Linios, $f = 400 \text{ mm}$) verwendet. Zur Messung der relativen Laserintensität wird ein kleiner Teil des Lichts mittels Strahlteilerplatten ausgekoppelt und auf Photodioden (Thorlabs FGAP71) gelenkt. Somit lässt sich auch die Zeitdifferenz zwischen den beiden Lasern messen und einstellen. Die Schwankungen in der Zeitdifferenz (Jitter) zwischen den beiden Laserpulsen liegen im Bereich von 10–20 ns.

4.2 Messablauf und Datenerfassung

Die Steuerung der verschiedenen Komponenten und deren Einbindung in den Messablauf ist von entscheidender Bedeutung für die Datenaufnahme und soll im Folgenden erläutert werden (vgl. Abbildung 4.4). Ein zentraler Messrechner, auf dem ein speziell auf die verwendeten Komponenten zugeschnittenes Messprogramm läuft, erlaubt die Eingabe der benötigten Messparameter und gibt diese an die entsprechenden Geräte weiter. Das Messprogramm wurde von Dr. Schmaunz mit Hilfe der Entwicklungsumgebung LabVIEW 7.1 erstellt und erlaubt die Aufnahme von Ion Images, 3D-REMPI-Spektren, Produktausbeutespektren, Massenspektren, sowie der zeitlichen Profile des Düsenstrahls. Eine überarbeitete Version dieses Programms, bei der einige Programmierfehler behoben wurden, wurde zur Aufnahme der Messdaten verwendet. Der von Dr. Kensy programmierte Laser-Server übernimmt die

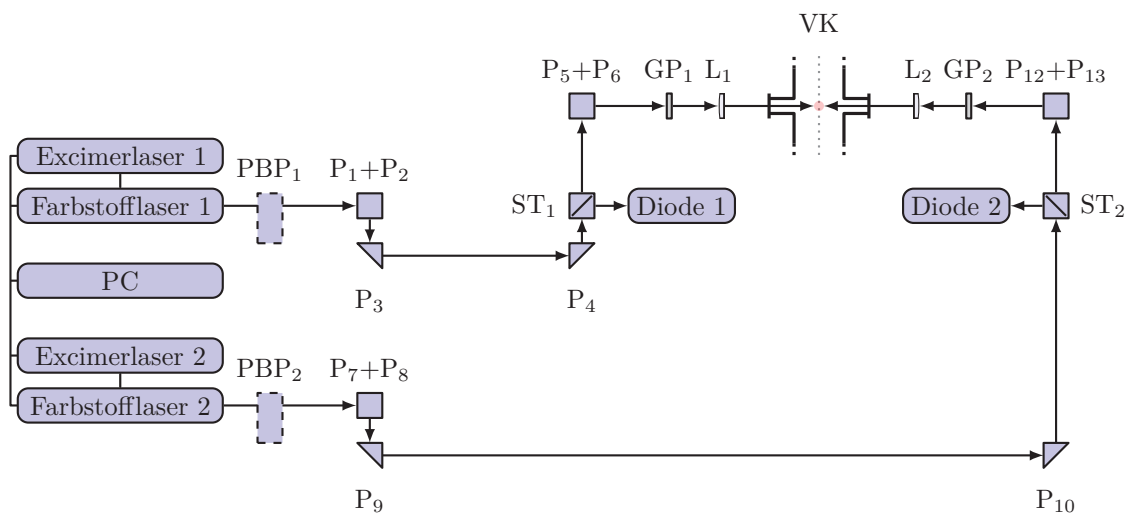


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus und des Strahlenganges. Abkürzungen: PBP=Pellin-Broca-Prismensatz (optional), P=Prisma, ST=Strahlteilerplatte, L=Linse, GP=Glan-Polarisator, VK=Vakuumkanal mit Molekularstrahl (grau gepunktet).

Kommunikation mit den verschiedenen Lasern sowie die Erfassung der Signale des Analog-Digital-Wandlers (SR245) und wird vom zentralen Messprogramm gesteuert. Die Kommunikation erfolgt über TCP/IP. Die Ablaufsteuerung, die den Ablauf der Messung durch eine zeitlich genau festgelegte Abfolge von Steuersignalen bestimmt, wird mittels USB vom Messprogramm angesprochen. Ein schematisches Beispiel der benötigten Steuersignale findet sich in Abbildung 4.5. Entscheidend ist hierbei die Zeitdifferenz Δt_{DL} zwischen dem Triggerpuls für die Düse und dem Photolyselaser. Diese muss bei jedem Experiment optimiert werden, um artefaktfreie Daten zu erhalten. Um die richtige zeitliche Abfolge der Laserpulse einzustellen, können diese zusätzlich manuell verzögert werden. Die Zeitdifferenz Δt_{LL} kann also je nach Bedarf eingestellt werden und liegt im Normalfall bei 20–50 ns. Die MCP-Steuerung kann sowohl mit einem der Triggerpulse für die Laser, als auch mit einem vom Excimerlaser beim Schuss erzeugten Signal getriggert werden. Die Aufnahme der Kamera wird ebenfalls über die Ablaufsteuerung geregelt. Die CCD-Kamera übermittelt das aufgenommene Bild nach einer vorher festgelegten Zahl N von Laserschüssen an den Messrechner, wo es mit Hilfe der Software DaVis weiterverarbeitet werden kann. So können gleichzeitig konventionelle Ion Images und mit Hilfe des Event-Counting-Verfahrens erhaltene Ion Images aufgenommen werden, oder 3D-REMPI-Spektren aus den Messdaten erzeugt werden. Die Aufnahme der an den Dioden gemessenen Laserintensitäten erfolgt mit Hilfe von Boxcar-Integratoren (Stanford Research Systems SR250). Das Signal wird vom Analog-Digital-Wandler an den Laser-Server weitergegeben, von dort an den Messrechner übertragen und über die Anzahl der Laserschüsse bei gleicher Wellenlänge gemittelt.

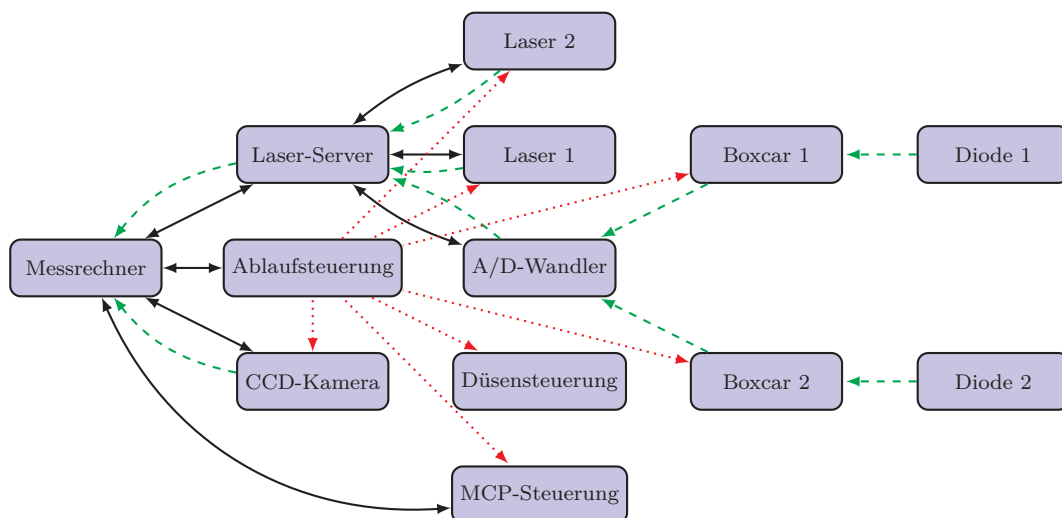


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Ablaufsteuerung. Die schwarzen Pfeile symbolisieren Gerätekommunikation, die grünen, gestrichelten Pfeile die Weiterleitung von Messdaten und rote, gepunktete Pfeile stellen die Triggerpulse dar.

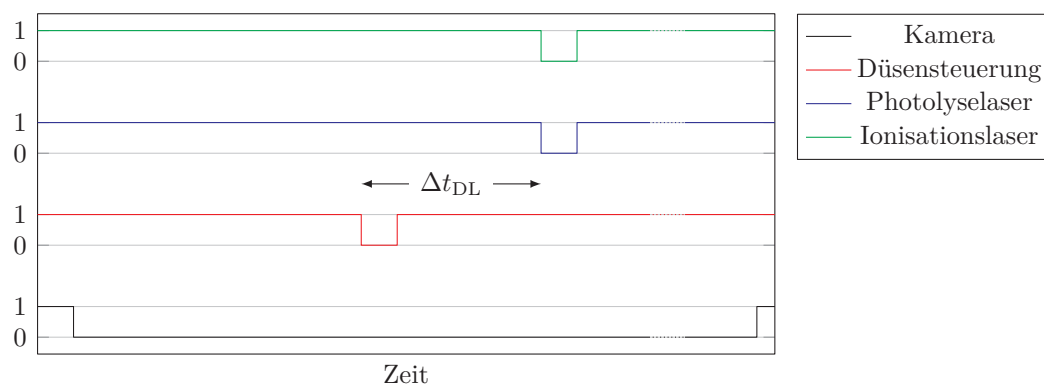


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der zeitlichen Abfolge der Triggerpulse. Der Triggerpuls für den Photolyselaser kann gleichzeitig auch als Triggerpuls für die Boxcar-Integratoren und die MCP-Steuerung verwendet werden.

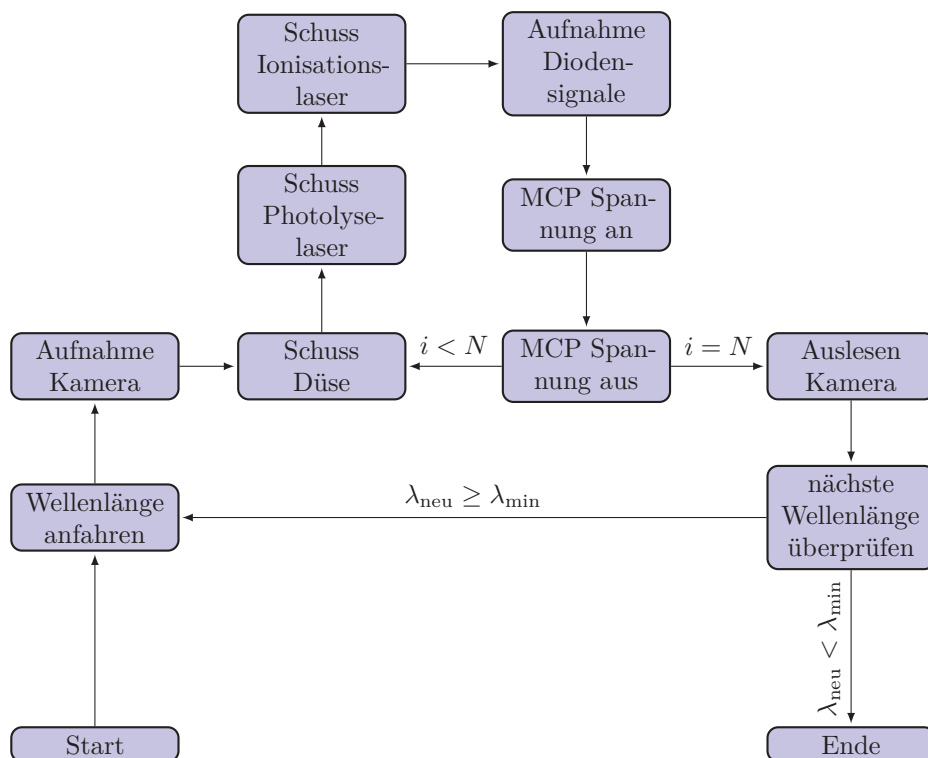


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung eines Messzyklus für ein Ion Image oder ein 3D-REMPI-Spektrum.

Ein typischer Messzyklus zur Aufnahme eines Ion Images oder eines 3D-REMPI-Spektrums ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Zuerst wird die größte Wellenlänge im gewählten Bereich angefahren. Dann wird die Kamera durch ein Trigger-Signal in den Aufnahme-Modus versetzt. Als nächstes wird die Düse getriggert und der entstehende Molekularstrahl wird anschließend vom Photolyse- und danach vom Ionisationslaser beschossen. Die Laserintensität wird aufgezeichnet und die Spannung an der MCP wird für eine kurze Zeit angeschaltet, um die gewünschten Ionen zu detektieren. Nachdem die Düse N mal geöffnet wurde wird das Bild an der Kamera ausgelesen. Als nächstes wird eine neue, um ein voreingestelltes Inkrement geringere Wellenlänge angefahren und die Prozedur wird so lange bei kleineren Wellenlängen wiederholt, bis die eingestellte Endwellenlänge λ_{\min} erreicht ist.

5

Datenanalyse

5.1 Bestimmung des Mittelpunktes eines Ion Images

Der Mittelpunkt eines Ion Images entspricht, selbst bei sehr guter Justage der Apparatur, nicht genau dem Mittelpunkt des von der Kamera aufgenommenen Bildes. Da der korrekte Mittelpunkt des Ion Images aber sowohl für die Analyse der Ion Images, als auch bei der Festlegung des Ursprungs für die Koordinatentransformation bei der Aufnahme von 3D-REMPI-Spektren entscheidend ist, muss dieser möglichst genau bestimmt werden. Bereits bei geringen Abweichungen vom korrekten Mittelpunkt treten bei der Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung nicht vernachlässigbare Fehler auf (vgl. Abbildung 5.1). Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die angenommene Zylindersymmetrie nur für den korrekten Mittelpunkt M gilt.

Die computergestützte Optimierung des Mittelpunkts, welche von Dr. Schmaunz in die Analysesoftware implementiert wurde [99], erfolgt mit Hilfe der Polarkoordinatendarstellung des Bildes. Dazu werden die kartesischen Koordinaten (y : Breite, z : Höhe) folgendermaßen transformiert:

$$R = \sqrt{y^2 + z^2}, \quad (5.1)$$

$$\alpha = \begin{cases} \arccos\left(\frac{y}{R}\right) & \text{für } z \geq 0, \\ 2\pi - \arccos\left(\frac{y}{R}\right) & \text{für } z < 0, \end{cases} \quad (5.2)$$

$$dA = R dR d\alpha. \quad (5.3)$$

Dadurch werden aus den kreisförmigen Intensitätsprofilen der kartesischen Darstel-

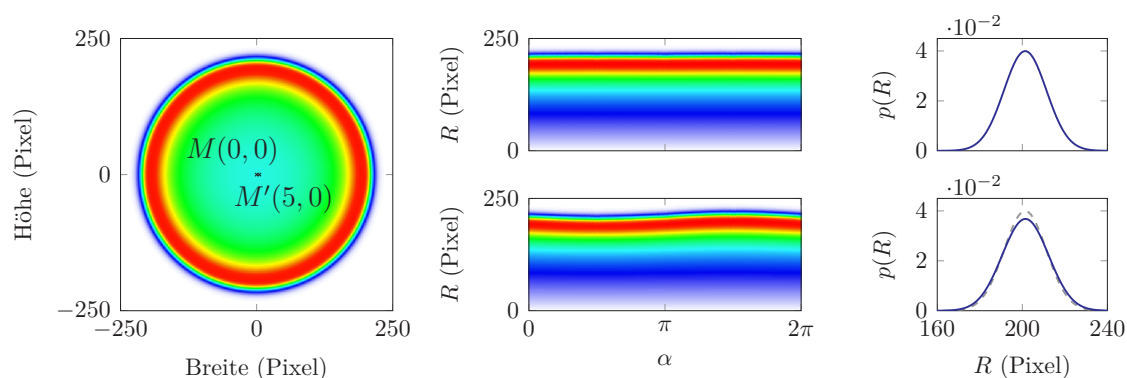


Abbildung 5.1: Das Ion Image wird mit dem korrekten Mittelpunkt M (obere Zeile) und dem um fünf Pixel in y -Richtung verschobenen Mittelpunkt M' in Polarkoordinaten transformiert. An den daraus resultierenden Darstellungen (Mitte) kann man für M' (unten) bereits deutliche Abweichungen erkennen. Ein falscher Mittelpunkt führt selbst bei geringen Abweichungen zu einer Verbreiterung der durch Abel-Inversion bestimmten Radialverteilung (rechts).

lung horizontale Intensitätsprofile, wenn der Mittelpunkt exakt bestimmt wurde. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu wellenförmigen Verzerrungen des Bildes (vgl. Abbildung 5.1). Dieses Verhalten macht man sich zu Nutze, um iterativ den Bildmittelpunkt zu bestimmen. Für jede Spalte des Bildes wird der Maximalwert I_{\max} bestimmt. Von diesen Maximalwerten wird wiederum die Standardabweichung σ_I berechnet. Um das Rauschen abzutrennen kann ein Schwellwert S angegeben werden, der dazu führt, dass für die Berechnung der Standardabweichung nur Werte mit $I > S$ berücksichtigt werden. Befinden sich im Bild mehrere Verteilungen, so kann der Radienbereich ebenfalls auf ein bestimmtes Intervall eingeschränkt werden. Der exakte Mittelpunkt ergibt sich dann aus dem globalen Minimum für die gewichtete Standardabweichung

$$\sigma_w = \frac{\sigma_I}{N_I}. \quad (5.4)$$

In der Praxis wird nicht jeder Punkt des gesamten Bildes überprüft, sondern es wird ein ungefährender Mittelpunkt definiert und die Suche auf ein Rechteck um diesen Punkt herum beschränkt. Diese Methode erweist sich als sehr zuverlässig und liefert auch bei geringer Signalintensität gute Ergebnisse [99, 120].

5.2 Offset-Korrektur

Bei der Aufnahme konventioneller Ion Images haben auch die äußeren Bereiche des von der Kamera aufgezeichneten Bildes einen gewissen, von null verschiedenen Intensitätswert. Dies ist auf den Dunkelstrom der Kamera zurückzuführen und muss bei der Auswertung des Bildes berücksichtigt werden. Diese Offset-Korrektur kann entweder vor oder direkt während der eigentlichen Rekonstruktion der Fragmentverteilung erfolgen. Zur Korrektur kann dabei die Intensität im Randbereich des Phosphorschirms herangezogen werden, sofern dort die Signalintensität vernachlässigbar klein ist. Dann lässt sich der Offset mit Hilfe der Formel

$$I_{\text{Offset}} = \frac{1}{N_P} \sum_{\alpha} I(R_P, \alpha) \quad (5.5)$$

berechnen. Es werden die Intensitätswerte aller Pixel aufsummiert, die auf einem Radius R_P um den Mittelpunkt herum liegen. Den Mittelwert für den Offset erhält man dann, indem man durch die Anzahl dieser Punkte N_P teilt. Der Offset-Wert kann anschließend von jedem Pixel des Bildes subtrahiert werden und das korrigierte Bild kann ausgewertet werden.

5.3 Rekonstruktion der 3D-Fragmentverteilung

5.3.1 Abel-Transformation

Die zweidimensionale Projektion einer dreidimensionalen Verteilung $f(x, y, z)$ auf die yz -Ebene ist durch

$$g(y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx \quad (5.6)$$

gegeben. Betrachtet man nur eine Zeile mit $z = z_0$, so kann man Gleichung 5.6 umschreiben zu

$$g(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dx. \quad (5.7)$$

Diese Gleichung ist für alle Zeilen gültig und kann unter Berücksichtigung der Zylindersymmetrie der Verteilung zu

$$g(y) = 2 \int_0^{\infty} s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) dx \quad (5.8)$$

umgeschrieben werden, wobei $f(x, y)$ durch eine Funktion $s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right)$ substituiert wird. Die Transformation von kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten mit

$$r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (5.9)$$

liefert den Ausdruck

$$g(y) = 2 \int_y^{\infty} s(r) \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr. \quad (5.10)$$

Diese Transformation wird auch als Abel-Transformation bezeichnet. Zur Rückgewinnung der dreidimensionalen Fragmentverteilung aus der Projektion $g(y)$ dient die inverse Abel-Transformation

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{dg}{dy} \frac{1}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy. \quad (5.11)$$

Diese Methode der Rücktransformation hat den Nachteil, dass sie bei $r^2 = y^2$ nicht definiert ist und dazu tendiert, das Rauschen zu verstärken [109]. Auch handelt es sich bei den Messergebnissen nicht um eine kontinuierliche Funktion, sondern um diskrete Datenpunkte. Folglich müsste die Ableitung

$$\frac{dg}{dy} \quad (5.12)$$

numerisch bestimmt werden.

5.3.2 Matrix-Methode

Es existieren mehrere Methoden, welche eine Rekonstruktion der Fragmentverteilung ermöglichen. Dazu gehören zum Beispiel die pBASEX-Methode [37] oder die Maximum-Entropy-Rekonstruktion [28]. Die Matrix-Methode ist einfach zu programmieren und wurde deshalb als Vergleichsmethode in das Analyseprogramm eingebaut [99]. Sie soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Mit Hilfe der Matrix-Methode [91] kann man die ursprüngliche Fragmentverteilung

für diskrete Daten rekonstruieren. Dies geschieht Zeilenweise, d. h. für jeden z -Wert wird ein Schnitt durch die Fragmentverteilung senkrecht zu z betrachtet. Diese zweidimensionale Verteilung $s(r)$ wird in N konzentrische Kreisringe mit äußerem Radius r_{k-1} und innerem Radius r_k und $k = 1, 2, \dots, N$ unterteilt. Die Projektion auf die Detektorebene erhält man für einen bestimmten Wert von k aus der Gleichung

$$g_k = \sum_{i=1}^k 2 \left(\sqrt{r_{i-1}^2 - r_k^2} - \sqrt{r_i^2 - r_k^2} \right) s_i = \sum_{i=1}^k a_{ki} s_i. \quad (5.13)$$

Es ergibt sich für die N möglichen Werte von k ein lineares Gleichungssystem mit N unbekanntem. Die Abel-Transformation einer Zeile lässt sich deshalb in der Matrixdarstellung kompakt als

$$\vec{g} = \mathbf{A} \vec{s} \quad (5.14)$$

schreiben. Das Problem der Abel-Inversion reduziert sich damit auf die Inversion der Matrix \mathbf{A} , da

$$\vec{s} = \mathbf{A}^{-1} \vec{g}. \quad (5.15)$$

Da \mathbf{A} eine untere Dreiecksmatrix ist, kann man \vec{s} aber auch durch sukzessive Substitution berechnen. Es ergibt sich die allgemeine Formel

$$s_k = \frac{1}{a_{kk}} \left(g_k - \sum_{i=1}^{k-1} a_{ki} s_i \right), \quad (5.16)$$

die sich für $k = 1$ einfach lösen lässt und für größere k nur von s_k -Werten abhängt, die zuvor schon berechnet wurden.

5.3.3 Fit der Verteilungsfunktionen

Ein weiteres Verfahren zur Rekonstruktion der ursprünglichen Fragmentverteilung basiert auf der Annahme, dass die Radialverteilung $J(r)$ für jede Komponente des Ion Images als Gaußfunktion beschrieben werden kann. Somit lässt sich jede Fragmentverteilung als Summe von N Produkten einer Gaußfunktion und der zugehörigen Winkelverteilung $I(\theta)$ (vgl. Gleichung 2.8) schreiben:

$$F(r, \theta) = \sum_{i=1}^N J_i(r) I_i(\theta) = \sum_{i=1}^N A_i \exp \left(-\frac{(r - r_{i,0})^2}{2\sigma_i^2} \right) (1 + \beta_i \mathcal{P}_2(\cos \theta)). \quad (5.17)$$

Jede Komponente wird dabei durch den Parameter A_i , das Maximum $r_{i,0}$, die Standardabweichung σ_i und den Anisotropieparameter β_i beschrieben. Man kann damit

auch bei mehreren überlappenden Verteilungen genaue Werte für die Anisotropieparameter der einzelnen Komponenten erhalten.

Von einer Startfunktion $F(r, \theta)$ wird dann mit Hilfe der Abel-Transformation die Projektion P_{test} auf die yz -Ebene berechnet und mit den experimentellen Daten P_{exp} verglichen und die Parameter werden mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus optimiert [62, 76]. Dadurch entsteht eine neue Testfunktion, die iterativ so lange verbessert wird, bis sich

$$\chi = \|P_{\text{exp}} - P_{\text{test}}\| \quad (5.18)$$

im Vergleich zum vorherigen Schritt nicht mehr merklich verändert. Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus setzt eine Normalverteilung des Messfehlers voraus. Dies ist allerdings bei Ion Images, die mit dem Event-Counting-Verfahren aufgezeichnet wurden, nicht der Fall. Man muss eigentlich von einer Poisson-Verteilung der Messfehler ausgehen. Bei einer großen Zahl an Events kann man allerdings näherungsweise auch eine Normalverteilung annehmen. Die Poisson-Verteilung kann bei der Analyse berücksichtigt werden. Hierbei wird zur Optimierung der Parameter ein modifizierter Simplex-Algorithmus verwendet. Auch die Annahme einer Gaußfunktion für $J_i(r)$ ist eigentlich nur für sehr langsame Photolyseprozesse erfüllt. Die Kurvenform hängt bei schnellen Photolyseprozessen von der Potentialfläche und der Geometrie des angeregten Zustandes ab. In der Praxis zeigt sich aber, dass eine gaußförmige Verteilung trotzdem eine gute Näherung darstellt.

5.4 Verteilungsfunktionen

Die rekonstruierte Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ kann wegen der Zylindersymmetrie auf einen Schnitt $f(y, z)$ der Fragmentverteilung reduziert werden, wobei die z -Achse in der Schnittebene liegen muss. Nach Umrechnung in Polarkoordinaten mit Hilfe der Formeln

$$y = r \cos \theta \quad (5.19)$$

$$z = r \sin \theta \quad (5.20)$$

erhält man die Verteilungsfunktion $f(r, \theta)$. Da r direkt proportional zur Geschwindigkeit der Fragmente ist, kann man diese Funktion auch als $f(v, \theta)$ ausdrücken (vgl. Gleichung 4.1). Die Verteilungsfunktionen für die Geschwindigkeit bzw. den Winkel erhält man durch Integration über die jeweils andere Variable:

$$I(v) = \int_0^{\pi} 2\pi v^2 \sin \theta f(v, \theta) d\theta \quad (5.21)$$

$$I(\theta) = \int_0^{\infty} 2\pi v^2 \sin \theta f(v, \theta) dv \quad (5.22)$$

Der Faktor $2\pi v^2 \sin(\theta)$ ergibt sich aus der Transformation der ursprünglichen Verteilungsfunktion $f(x, y, z)$ in Kugelkoordinaten und der Tatsache, dass diese Verteilung zylindersymmetrisch ist, d. h. unabhängig von ϕ (vgl. Abbildung 2.2). Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit ist durch das Maximum der Verteilungsfunktion $I(v)$ (vgl. Gleichung 5.21) gegeben. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} und die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit v_{rms} lassen sich wie folgt berechnen:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v I(v) dv, \quad (5.23)$$

$$v_{\text{rms}} = \left(\int_0^{\infty} v^2 I(v) dv \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.24)$$

Die Verteilung der kinetischen Energie lässt sich aus $I(v)$ berechnen:

$$\tilde{I}(E) dE = I(v) dv, \quad (5.25)$$

$$dv = \frac{dE}{mv}, \quad (5.26)$$

$$\tilde{I}(E) = \frac{I(v)}{mv}. \quad (5.27)$$

5.5 3D-REMPI-Spektren

Der folgende Abschnitt beschreibt die Gleichungen, auf denen das von Prof. Dick geschriebene Fit-Programm für die 3D-REMPI-Spektren basiert. Analog zur Auswertung der Ion Images wird für die Geschwindigkeitsverteilung eine Gaußfunktion angenommen, so dass man für jede Komponente i der Fragmentverteilung eine Funktion der Form

$$I(v_i, \theta, \phi) = A_i \exp \left(-\frac{(v_i - v_{i,0})^2}{2\sigma_i^2} \right) (1 + \beta_i \mathcal{P}_2(\cos \theta)) \quad (5.28)$$

erhält. Eine Transformation in kartesische Koordinaten mit

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}, \quad (5.29)$$

$$\mathcal{P}_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \quad (5.30)$$

ergibt eine Verteilungsfunktion

$$I(v_x, v_y, v_z) = A \exp \left(- \frac{\left(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - v_0 \right)^2}{2\sigma^2} \right) \left(1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \right). \quad (5.31)$$

Der Index i für die einzelnen Komponenten wurde weggelassen, um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Analog zu den vorherigen Abschnitten ist v_z parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} des Photolyselasers und v_y parallel zum Wellenvektor \vec{k} des Ionisationslasers. Für die Verteilungsfunktionen der Ion Maps ergeben sich somit folgende Gleichungen:

$$I(R, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_y)) \delta(g(R)) dx dy dz, \quad (5.32)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_y)) \delta(h(\alpha)) dx dy dz, \quad (5.33)$$

mit

$$f(v_y) = \lambda - \lambda_0 \left(1 - \frac{v_y}{c} \right), \quad (5.34)$$

$$g(R) = R - \sqrt{v_y^2 + v_z^2}, \quad (5.35)$$

$$h(\alpha) = \alpha - \left(\operatorname{sgn}(v_z) + 1 - |\operatorname{sgn}(v_z)| \right) \arccos \left(\frac{v_y}{\sqrt{v_y^2 + v_z^2}} \right). \quad (5.36)$$

Nach Linearisierung der Gleichungen 5.34–5.36 an den Nullstellen

$$v_{y,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right), \quad (5.37)$$

$$v_{z,0} = \sqrt{R^2 - v_{y,0}^2}, \quad (5.38)$$

$$v_{z,0} = v_{y,0} \tan \alpha, \quad (5.39)$$

ergibt sich für die R - λ -Map

$$I(R, \lambda) = \frac{2Rc}{\lambda_0 \sqrt{R^2 - v_{y,0}^2}} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_{y,0}, v_{z,0}) dv_x \quad (5.40)$$

und für die α - λ -Map

$$I(\alpha, \lambda) = B \left| \frac{cv_{y,0}}{\lambda_0 \cos^2 \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_{y,0}, v_{z,0}) dv_x \right|. \quad (5.41)$$

Dabei ist $I(\alpha, \lambda)$ für $\alpha = 90^\circ$ und 270° nicht definiert. Der Vorfaktor B berücksichtigt die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Richtung des Wellenvektors \vec{k} des Ionisationslasers bezüglich der y -Achse (parallel oder antiparallel):

$$B = H(\pm(\lambda - \lambda_0) \cos \alpha). \quad (5.42)$$

H ist dabei die Heaviside-Funktion, das Plus-Zeichen gilt für die parallele und das Minus-Zeichen für die antiparallele Ausrichtung von \vec{k} und \vec{y} . Jede Komponente kann also durch fünf Parameter beschrieben werden, nämlich durch die Amplitude A , die Geschwindigkeit v_0 , die Standardabweichung σ , den Anisotropieparameter β und die Wellenlänge des betrachteten Übergangs λ_0 . Die Auswertung erfolgt analog zur Auswertung der Ion Images durch einen stark modifizierten Levenberg-Marquardt-Algorithmus.

5.6 (1+1)-REMPI-Prozess des Stickstoffmonoxids

Das Stickstoffmonoxid wird in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Dissoziation von Nitrosobenzol und substituierten Nitrosobenzolen verwendet. NO ist ein Radikal und besitzt einen Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$. Dies hat zur Folge, dass es zwei mögliche Orientierungen bezüglich der Molekülachse gibt ($\Sigma = \pm\frac{1}{2}$). Die Projektion des elektronischen Drehimpulsvektors auf die Verbindungsachse der beiden Atomkerne ergibt für den elektronischen Grundzustand $\Lambda = 1$. Es ergeben sich aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ die beiden Konfigurationen ${}^2\Pi_{1/2}$ (F_1) und ${}^2\Pi_{3/2}$ (F_2). Der F_2 -Zustand hat dabei eine um ca. 123 cm^{-1} höhere Energie als der F_1 -Zustand. Für kleine Rotationsquantenzahlen j trifft auf den Grundzustand des NO der Hundsehe Kopplungsfall (a) zu, d. h. der Drehimpuls \vec{L} ist stark mit der Kern-Kern-Verbindungsachse gekoppelt und \vec{S} und \vec{L} sind durch Spin-Bahn-Kopplung gekoppelt. Die Wechselwirkung der Molekülrotation und der Elektronenbewegung ist hingegen schwach. Für die Rotationsquantenzahl ergeben sich daraus Werte von

$$j = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (5.43)$$

Eine Berücksichtigung der schwachen Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und dem Drehimpulsvektor hat zur Folge, dass jedes dieser Niveaus in zwei Niveaus unterschiedlicher Symmetrie (+ und -) aufspaltet (vgl. Abbildung 5.2). Diese Aufspaltung wird als Λ -Splitting bezeichnet und wird mit zunehmender Rotations-

energie größer. In der Punktgruppe C_s können die beiden Niveaus den irreduziblen Darstellungen A' bzw. A'' zugeordnet werden. Liegt das einfach besetzte π -Orbital in der Symmetrieebene, so ergibt sich ein A' -Zustand, liegt es senkrecht dazu, ergibt sich ein A'' -Zustand.

Im ersten angeregten Zustand (${}^2\Sigma^+$) ist der Hundsche Kopplungsfall (b) maßgeblich. In diesem Fall ist der Spinvektor \vec{S} weitgehend von der Molekülachse entkoppelt. \vec{L} und der Moleküldrehimpuls \vec{N} addieren sich zu einem Vektor \vec{K} , welcher wiederum mit \vec{S} addiert wird. Dies ergibt den Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Die Rotationsquantenzahl j kann folgende Werte annehmen:

$$j = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|. \quad (5.44)$$

Für NO heißt das, dass jeder Wert von K , außer $K = 0$, zwei Zustände mit gleicher Symmetrie, nämlich $j = K + \frac{1}{2}$ und $j = K - \frac{1}{2}$ ergibt (vgl. Abbildung 5.2). Ausführliche Darstellungen zu den Energieniveaus des Stickstoffmonoxids finden sich in den Büchern von Herzberg [44] und Zare [129].

Nach den Auswahlregeln für elektronische Ein-Photonen-Anregungen ($\Delta j = 0, \pm 1$, Symmetrieänderung) ergeben sich zwölf Rotationszweige. Es gibt dabei aber vier Zweige, bei denen sich je zwei Rotationszweige spektral überlagern, wodurch bei der im Experiment erreichten Auflösung effektiv nur acht Zweige im REMPI-Spektrum des NO beobachtbar sind (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Aus dem $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ -Übergang resultierende Rotationszweige des Stickstoffmonoxids, sowie die abgefragten Spin-Bahn- und Λ -Dublett-Zustände.

| Rotationszweig | Spin-Bahn-Zustand | Λ |
|-----------------------------------|-------------------|-----------|
| P ₁₁ | ${}^2\Pi_{1/2}$ | A' |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | ${}^2\Pi_{1/2}$ | A'' |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | ${}^2\Pi_{1/2}$ | A' |
| R ₂₁ | ${}^2\Pi_{1/2}$ | A'' |
| P ₁₂ | ${}^2\Pi_{3/2}$ | A' |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | ${}^2\Pi_{3/2}$ | A'' |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | ${}^2\Pi_{3/2}$ | A' |
| R ₂₂ | ${}^2\Pi_{3/2}$ | A'' |

Der Absorptionsquerschnitt für den Übergang in den ${}^2\Sigma^+$ -Zwischenzustand beträgt $\sigma_{2\Sigma^+} \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$ und die Lebensdauer des Zustandes $\tau \approx 200 \text{ ns}$ [11, 46, 126]. Der Ionisationsquerschnitt dieses Zwischenzustandes beträgt $\sigma_I \approx 7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [125, 127]. Der große Unterschied in den beiden Absorptionsquerschnitten kann zu einer

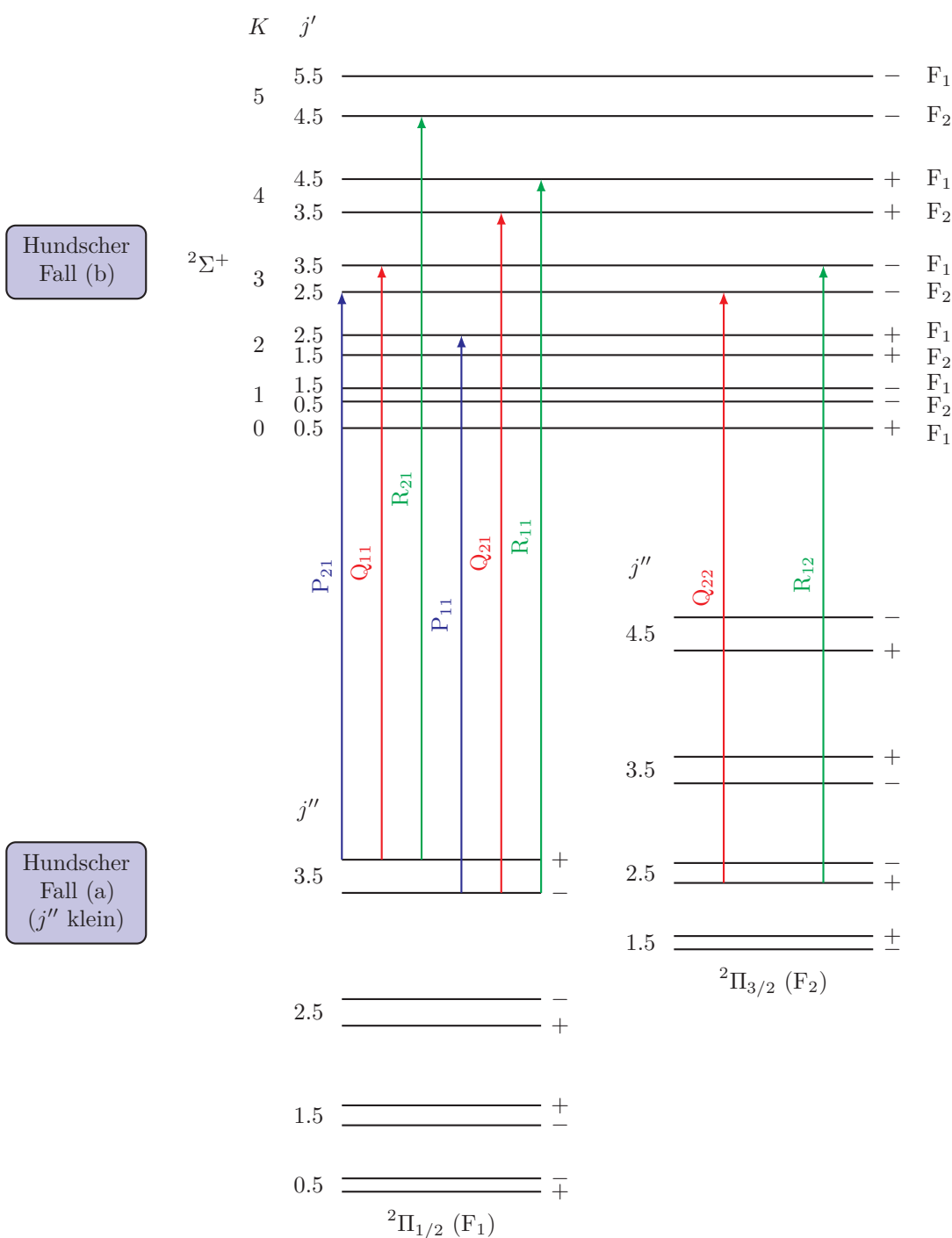


Abbildung 5.2: Energieniveau-Schema von Stickstoffmonoxid. Aus den elektronischen Zuständen ${}^2\Pi_{1/2} (F_1)$ und ${}^2\Pi_{3/2} (F_2)$ erfolgt beim (1+1) REMPI-Prozess eine Anregung in den ${}^2\Sigma^+$ -Zwischenzustand. Zur Veranschaulichung sind einige mögliche Übergänge eingezeichnet. Die Ionisation erfolgt mit einem zweiten Photon der gleichen Energie.

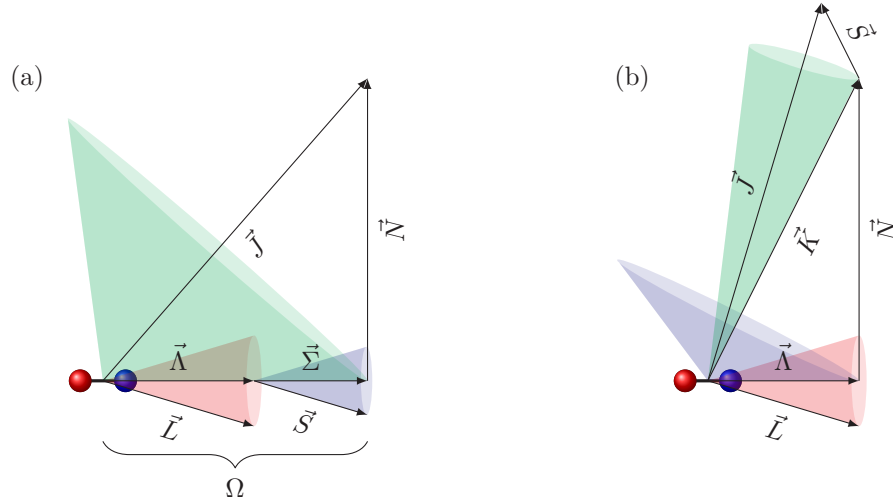


Abbildung 5.3: Vektordiagramme für die Hundschens Kopplungsfälle (a) und (b).

Teilsättigung des ersten Schrittes führen. Dies kann entweder durch Verwendung eines (1+1') REMPI-Prozesses unterbunden werden, oder durch vollständige Sättigung mittels hoher Laserintensitäten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Laserintensitäten zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Laserintensität und der Signalintensität, weshalb man von einer vollständigen Sättigung ausgehen kann. Damit ist die Intensität einer Linie im REMPI-Spektrum proportional zur Besetzungszahl des Ausgangszustandes $N(v'', j'')$, zur Photolyse- und Ionisationslaserintensität:

$$I_{\text{REMPI}}(v'', j'') \propto N(v'', j'') I_{\text{PL}} I_{\text{IL}} \quad (5.45)$$

Auf eine Korrektur der Intensitäten der verschiedenen Peaks mit den dazugehörigen Rotationsübergangswahrscheinlichkeiten $S_{j''}^{j''}$ (Hönl-London-Faktoren) kann aufgrund der Sättigung ebenfalls verzichtet werden.

Die innere Energie der detektierten NO-Fragmente lässt sich mit Hilfe der folgenden Formeln berechnen [44, 59, 129]:

$$E_{\text{int}}^{\text{NO}} = E_{\text{vib}}^{\text{NO}} + E_{\text{rot}}^{\text{NO}}, \quad (5.46)$$

$$E_{\text{vib}}^{\text{NO}}(v'') = \bar{\nu} \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu} x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \bar{\nu} y_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 - E_{\text{vib}}^{\text{NO}}(0), \quad (5.47)$$

$$E_{\text{rot}}^{\text{NO}}(v'', j'') = B_v \left(\left(j'' - \frac{1}{2} \right) \left(j'' + \frac{3}{2} \right) \pm \frac{1}{2} X \right), \quad (5.48)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right), \quad (5.49)$$

$$X = \left(4 \left(j'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)} \left(\frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)} - 4 \right) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.50)$$

Um die beiden Spin-Bahn-Zustände mit einer Formel beschreiben zu können, wird der Energienullpunkt genau in die Mitte zwischen F₁- und F₂-Zustand gelegt. Daraus folgt, dass bei der Berechnung der Rotationsenergie des F₁-Zustands der X-Term in Gleichung 5.48 subtrahiert werden muss, während er bei der Berechnung der Rotationsenergie des F₂-Zustands addiert werden muss. Dadurch ergeben sich formell negative Rotationsenergien für die untersten Rotationszustände des F₁-Zustandes. Ist dies nicht gewünscht, so kann man durch Addition von 59.82 cm⁻¹ zu den Rotationsenergien den Nullpunkt auf den untersten F₁-Zustand legen. Zur Berechnung der inneren Energie der NO-Fragmente wurden in dieser Arbeit die in Tabelle 5.2 aufgeführten Werte verwendet.

Tabelle 5.2: Konstanten zur Berechnung der inneren Energie der NO-Fragmente.

| Parameter | Wert |
|----------------------------|--------------------------|
| $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ | 1903.5 |
| x_e | 7.3391×10^{-3} |
| y_e | 6.33042×10^{-7} |
| B_e/cm^{-1} | 1.7046 |
| α_e/cm^{-1} | 0.0178 |
| A_v/cm^{-1} | 123.03716 |

6

Photodissoziation von Pyrrol

6.1 Photophysikalische Eigenschaften von Pyrrol

Pyrrol ist ein Heteroaromat und als solcher interessant als Modell für viele komplexere organische Moleküle, die in der Biochemie bzw. Biologie eine wichtige Rolle spielen. Pyrrol-Ringe finden sich z. B. in Porphyrinen, welche wichtige Funktionen im menschlichen Stoffwechsel übernehmen, wie z. B. den Transport von Sauerstoff durch Hämoglobin. Die Häm-Gruppe enthält ein Eisenion mit einem Porphyrinring als Ligand. Auch Chlorophylle, die eine zentrale Rolle bei der Photosynthese spielen, enthalten einen substituierten Porphyrinring. Deshalb wurden die Eigenschaften von Pyrrol in einer großen Anzahl an Publikationen sowohl experimentell als auch theoretisch sehr detailliert untersucht [2, 3, 5–7, 9, 13, 15, 20–22, 24, 27, 31, 34, 38, 39, 60, 65–67, 71, 77, 78, 85–87, 89, 90, 93–96, 104, 105, 107, 108, 114, 115, 118, 119, 124, 130]. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse und legt den Schwerpunkt dabei auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Pyrrol. Des Weiteren sollen Widersprüche herausgearbeitet werden, um zu zeigen, welche Aspekte noch weiterer Untersuchungen bedürfen.

Das Pyrrol ist planar und besitzt eine C_{2v} -Symmetrie [94]. Die Benennung der Orbitale folgt der von Palmer *et al.* [85] und bezieht sich auf Pyrrol, dessen Ring in der yz -Ebene liegt, mit der z -Achse als zweizähliger Drehachse (vgl. Abbildung 6.1). Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und je ein p -Elektron der Kohlenstoffatome bilden ein konjugiertes 6π -Elektronensystem, das dem Pyrrol seinen aromatischen Charakter verleiht.

Durch Photoelektronenspektroskopie und theoretische Berechnungen wurden die höchsten besetzten Orbitale im Pyrrol als π -Orbitale $1a_2$ und $2b_1$ identifiziert [2, 27,

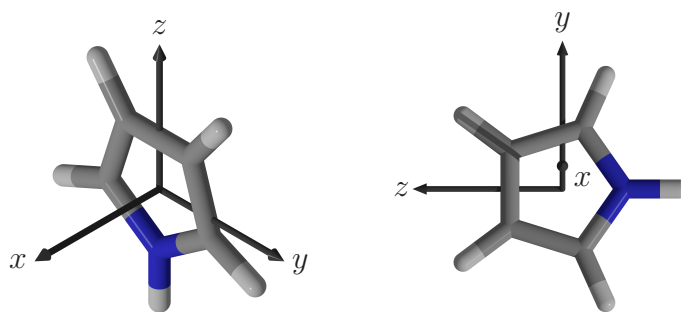


Abbildung 6.1: Stäbchenmodell des Pyrrols (C_{2v} -Symmetrie) mit eingezeichnetem Koordinatensystem nach Palmer *et al.* [85]. Die x -Achse zeigt beim rechten Bild aus der Papierebene (yz -Ebene) heraus.

85]. Des Weiteren existieren zwei energetisch niedrig liegende π^* -Orbitale, nämlich das $3b_1$ - und das $2a_2$ -Orbital [85]. Dadurch ergeben sich vier mögliche angeregte $\pi\pi^*$ -Zustände, jeweils zwei A_1 - und B_2 -Zustände. Auch niederenergetische Rydberg-Zustände beeinflussen die photophysikalischen Eigenschaften von Pyrrol. Das UV-Spektrum von Pyrrol (vgl. Abbildung 6.2) zeigt im niederenergetischen Bereich eine breite Absorptionsbande, deren Mitte bei ca. 6 eV (207 nm) liegt [9, 94, 119]. Roos *et al.* [94] weisen diese Absorptionsbande mit Hilfe von Ab-Initio-Rechnungen (CASPT2) dem ${}^1B_2 \leftarrow X^1A_1$ Übergang zu ($\pi\pi^*$ -Übergang), obwohl auch noch andere Übergänge in diesem Bereich liegen. Der niederenergetischste Übergang ist auf einen Rydberg-Zustand zurückzuführen. Es handelt sich um den ${}^1A_2(3s)$ -Zustand [85, 94]. Einphotonen-Übergänge vom Grundzustand in diesen Zustand sind in der Punktgruppe C_{2v} verboten (vgl. Tabelle 6.1), weshalb der Übergang im UV-Spektrum nur einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten aufweist. Dieser kommt durch vibronische Kopplung an den 1B_2 -Zustand über Deformationsschwingungen (out-of-plane-Schwingungen) [22, 94] zustande. Zwischen diesen beiden Zuständen liegt laut Roos *et al.* [94] noch der 2A_1 -Zustand. Die Oszillatorstärke der Anregung in diesen Zustand ist aber deutlich geringer, als die der Anregung in den 1B_2 -Zustand, weshalb dieser Übergang nur wenig zur Absorptionsbande beiträgt [94]. Die nächsten berechneten Zustände sind der verbotene 2A_2 -Zustand, sowie der 1B_1 -Zustand und der 2B_2 -Zustand. Dabei handelt es sich ebenfalls um Rydberg-Zustände. Palmer *et al.* [85] berechnen einen weiteren 1B_1 -Zustand, der auf eine $3s(a_1) \leftarrow \pi(2b_1)$ Anregung zurückzuführen ist und eine ähnliche Energie aufweist wie der 1B_2 -Zustand. Auch Sobolewski *et al.* [108], Vallet *et al.* [114], Barbatti *et al.* [7], Poterya *et al.* [90] und Lan *et al.* [60] beschreiben diesen Zustand, dessen Energie niedriger liegt, als die des 1B_2 -Zustands.

Die niederenergetischen Rydberg-Zustände des Pyrrols (vgl. Tabelle 6.2) haben großen Einfluss auf die Photodissoziation der N–H-Bindung. Diese wurde experimentell mit Hilfe von Photofragment-Translational-Spectroscopy (PTS) [13, 21, 22], Photoelektronen-Imaging [15], Electron-Energy-Loss-Spectroscopy (EEL) [85] und

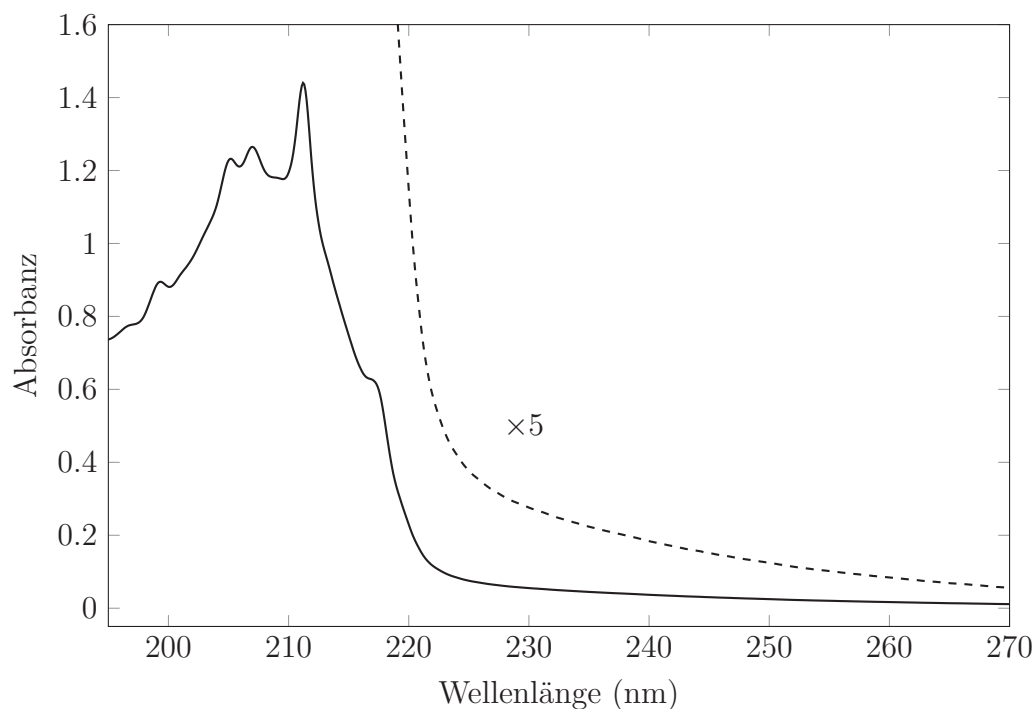


Abbildung 6.2: UV-Spektrum von gasförmigem Pyrrol aufgenommen in einer 1 cm-Küvette bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Linie entspricht einer Vergrößerung um den Faktor 5. Die breite Absorptionsbande wird überlagert durch scharfe Peaks bei 211.2 nm, 207 nm, 205.1 nm und 199.2 nm. Im langwelligeren Bereich ist eine Schulter bei 217 nm zu erkennen.

Ion-Imaging [66, 87, 95, 96, 118, 119], sowie durch unterschiedliche theoretische Methoden [7, 20, 34, 60, 85, 86, 90, 107, 114, 115] untersucht. Cronin *et al.* [21] bestimmten die Dissoziationsenergien der N–H-Bindung von Pyrrol und der N–D-Bindung von Pyrrol- d_5 durch Rydberg-Tagging-Experimente (vgl. Tabelle 6.3):

$$D_0(\text{Pyrrol}) = 32\,850.0(40) \text{ cm}^{-1}, \quad (6.1)$$

$$D_0(\text{Pyrrol-}d_5) = 33\,590.0(50) \text{ cm}^{-1}. \quad (6.2)$$

Dabei wird für den Peak mit der höchsten kinetischen Energie angenommen, dass dieser durch ein Wasserstoffatom und ein Pyrrolyl-Fragment im elektronischen Grundzustand ohne Schwingungsanregung entsteht. Trägt man nun die Energie dieses Peaks gegen die Photolyseenergie auf, so kann man unter der Annahme, dass das Pyrrol vor der Photolyse keine innere Energie besitzt, durch Extrapolation der Messpunkte auf den Schnittpunkt mit der x -Achse die Dissoziationsenergie bestimmen.

Die Verteilung der kinetischen Energie der Wasserstoffatome aus der Photodissoziation von Pyrrol ist bimodal. Es tritt jeweils eine schnelle Komponente mit ausgeprägter

Tabelle 6.1: Charaktertafel der Punktgruppe C_{2v}

| C_{2v} | E | C_2 | $\sigma_v(xz)$ | $\sigma'_v(yz)$ | $h = 4$ |
|----------|-----|-------|----------------|-----------------|--------------------|
| a_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | z, x^2, y^2, z^2 |
| a_2 | 1 | 1 | -1 | -1 | xy, R_z |
| b_1 | 1 | -1 | 1 | -1 | x, xz, R_y |
| b_2 | 1 | -1 | -1 | 1 | y, yz, R_x |

Anisotropie und eine langsame, isotrope Komponente auf [22, 66, 87, 95, 96, 118, 119]. Die schnelle Komponente wird von allen Autoren der direkten Dissoziation der N–H-Bindung zugeordnet und entsteht durch Dissoziation auf der 1^1A_2 -Potentialfläche. Bei Photolysewellenlängen von $\lambda < 222$ nm wird überwiegend der 1^1B_2 -Zustand angeregt. Aus diesem erfolgt ein schneller, strahlungsloser Übergang in den dissoziierenden 1^1A_2 -Zustand. Allerdings steigt auch die relative Anzahl an langsamen H-Atomen an, was auf eine konische Durchschneidung (CI) mit der Grundzustand-potentialfläche hindeuten könnte [21]. In den Rydberg-Tagging-Experimenten und in Slice-Imaging-Experimenten kann die Bande der schnellen Komponente noch weiter aufgelöst werden [21, 96]. Dadurch kann man Informationen über die Schwingungen im Pyrrolyl-Fragment gewinnen. Cronin *et al.* [21] stellen fest, dass der Anisotropieparameter β variiert, je nachdem, welche Schwingung im Pyrrolyl-Fragment angeregt wird. Für die meisten Schwingungen ist β negativ und liegt im Bereich von $\beta \approx -0.4$, wobei es für den Peak ohne Schwingungsanregung im Gegenfragment gegen -1 geht.

Für die langsame Komponente hingegen werden unterschiedliche Mechanismen postuliert. Cronin *et al.* [21] vermuten eine Anregung in den 1^1B_2 -Zustand mit anschließender innerer Konversion in den Grundzustand X^1A_1 über eine konische Durchschneidung. Die Dissoziation findet dann aus dem Grundzustand statt. Sobolewski und Domcke [107] schlagen aufgrund von theoretischen Berechnungen einen anderen Mechanismus vor. Dabei werden zwei konische Durchschneidungen betrachtet; eine zwischen der 1^1B_2 - und der 1^1A_2 -Potentialfläche und eine weitere zwischen der 1^1A_2 - und der X^1A_1 -Potentialfläche. Die langsame Komponente entsteht demnach durch zwei aufeinander folgende innere Umwandlungen. Williams *et al.* [123] führen die langsame Komponente bei der Photodissoziation von Pyrazol auf Multiphotonenionisation des Ausgangsmoleküls und anschließende Dissoziation des Ions zurück. Theoretische Berechnungen von Barbatti *et al.* [7] legen nahe, dass ein weiterer Mechanismus existiert, der langsame Wasserstoffatome produzieren kann. Dieser beruht auf einer out-of-plane-Deformation des Pyrrol-Rings. Entlang dieser Koordinate finden sich sowohl konische Durchschneidungen des 1^1B_2 -Zustandes mit den beiden $\pi\sigma^*$ -Zuständen, als auch mit dem Grundzustand. Außer den langsamen Wasserstoffatomen sollten in diesem Fall auch noch HCN- und CNH₂-Fragmente auftreten.

Tabelle 6.2: Experimentelle und theoretische Werte für die vertikalen Anregungsenergien und Oszillatorstärken f der vier niederenergetischsten Zustände des Pyrrols (F: dipolverboteener Übergang) [34].

| | | S ₀ | S ₁ | S ₂ | S ₃ | S ₄ |
|---------------------------------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Serrano-Andrés <i>et al.</i> [104] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ | A ₁ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*(3s)$ | $\pi\sigma^*(3p_y)$ | $\pi\sigma^*(3p_x)$ | Valenz |
| | E_v/eV^a | | 5.08 | 5.72 | 5.95 | 7.22 |
| | f | | F | 0.0239 | 0.0399 | 0.0195 |
| Palmer <i>et al.</i> [85] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₂ | A ₁ | B ₂ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*(3s)$ | $\pi\sigma^*(3p_x)$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\pi^*$ |
| | E_v/eV^b | | 4.806 | 5.912 | 6.672 | 6.769 |
| | f | | | | 0.000 | 0.071 |
| Christiansen <i>et al.</i> [20] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ | A ₁ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\pi^*$ |
| | E_v/eV^c | | 5.17 | 5.88 | 6.01 | 6.55 |
| | f | | F | 0.0245 | 0.0617 | 0.0007 |
| Roos <i>et al.</i> [94] | Symm. | A ₁ | A ₂ | A ₁ | B ₂ | B ₁ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*(3s)$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\sigma^*(3p_y)$ |
| | E_v/eV^d | | 5.22 | 5.82 | 5.87 | 5.87 |
| | f | | F | 0.036 | 0.209 | 0.026 |
| Vallet <i>et al.</i> [114] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ | A ₁ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\pi^*$ |
| | E_v/eV^a | | 4.45 | 5.3 | | |
| Barbatti <i>et al.</i> [7] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₁ | B ₂ | A ₁ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\sigma^*$ | $\pi-3p_x$ | $\pi\pi^*$ |
| | E_v/eV^e | | 5.09 | 5.86 | 5.94 | 6.39 |
| Faraji <i>et al.</i> [34] | Symm. | A ₁ | A ₂ | B ₁ | A ₁ | B ₂ |
| | | S ₀ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\sigma^*$ | $\pi\pi^*$ | $\pi\pi^*$ |
| | E_v/eV^e | | 5.33 | 6.12 | 6.55 | 6.75 |
| | f | | F | 5.8×10^{-4} | 0.005 | 0.212 |
| Experiment [20, 86] | E/eV | | 5.081 | 6.221 | | 5.91 |
| | E/eV | | 5.221 | | | 6.2–6.41 |

^a CASSCF ^b MRD-CI ^c CCSD ^d CASPT2 ^e MRCI+Q

Tabelle 6.3: Dissoziationsenergie der N–H-Bindung von Pyrrol

| Quelle | D_0/cm^{-1} |
|---|----------------------|
| Wei <i>et al.</i> [118] | 32 400(400) |
| Wei <i>et al.</i> [119] | 31 000(500) |
| Blank <i>et al.</i> [13] | 30 800(700) |
| Cronin <i>et al.</i> [22] | 32 850(40) |
| Bacsokay <i>et al.</i> [5] ^t | 33 160 |

^t theoretisch berechneter Wert

Die Rolle von Pyrrol-Clustern und gemischten Pyrrol-Argon-Clustern [90] sowie Pyrrol-Xenon-Clustern [66, 96] bei der Entstehung der langsamen Komponente wurde ebenfalls untersucht. Poterya *et al.* [90] stellen dabei fest, dass der Anteil der langsamen Komponente deutlich ansteigt, wenn man die mittlere Clustergröße erhöht. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die konische Durchschneidung zwischen den $\pi\sigma^*$ -Zuständen und dem Grundzustand entlang der N–H-Streckkoordinate nicht mehr vorhanden ist, da die Energie der $\pi\sigma^*$ -Zustände bei großen N–H-Abständen wieder ansteigt. Dadurch fällt der N–H-Bindungsbruch, der hauptsächlich für die Produktion von schnellen H-Atomen verantwortlich ist, weg. Ein ähnliches Bild ergibt sich für Pyrrol-Xenon-Cluster. Durch die Cluster wird der N–H-Bindungsbruch effektiv gequench und bei Wellenlängen über $\lambda = 240$ nm ist kein Wasserstoff-Signal detektierbar [66, 96].

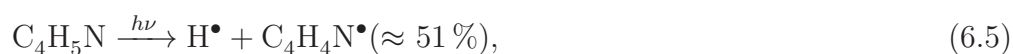
Lippert *et al.* [67] haben mit Hilfe von Pump-Probe-Experimenten mit Femtosekunden-Laserpulsen die Signalanstiegszeiten

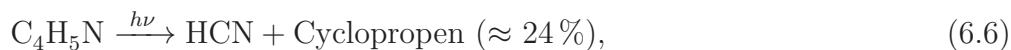
$$\tau_1 = 0.11(8) \text{ ps}, \quad (6.3)$$

$$\tau_2 = 1.1(5) \text{ ps} \quad (6.4)$$

des Wasserstoff-Ionen-Signals in einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) bestimmt. τ_1 wurde dabei der direkten Dissoziation der N–H-Bindung zugeordnet, während τ_2 auf einen indirekten Dissoziationsmechanismus mit Schwingungsumverteilung (IVR) im Grundzustand zurückgeführt wurde. Die Signalanstiegszeit für die schnelle Komponente konnte auch theoretisch durch Faraji *et al.* [34] reproduziert werden.

Zusätzlich zum N–H-Bindungsbruch wurden auch Hinweise auf weitere Dissoziationsmechanismen bei Pyrrol gefunden. Nach Photodissoziation bei $\lambda = 193$ nm kann das Pyrrol folgendermaßen dissoziieren [13]:





Dabei teilt sich der Anteil der Wasserstoffatome aus Reaktionsgleichung 6.5 wiederum in eine schnelle und eine langsame Komponente auf. Für Reaktion 6.6 wird ein Wasserstofftransfer vom Stickstoffatom zum übernächsten C-Atom (3H-Pyrrol) vorgeschlagen. Diesem folgt eine Isomerisierung zum verbrückten 3H-Pyrrol. Anschließend brechen zwei C–C-Bindungen und es entsteht HCN und Cyclopropen. Die Reaktion 6.7 läuft über ein N=CH–CH=CH–CH₂-Diradikal ab, welches anschließend fast barriereelos zu HCN und Vinylmethylen zerfällt. Ein kleiner Anteil der Pyrrol-Moleküle zerfällt nach Gleichung 6.8. Dabei kommt es zuerst zu einer Ringöffnung am Stickstoff-Atom und es bildet sich das NH–CH=CH–CH=CH-Diradikal. Ein weiterer N–C-Bindungsbruch führt dann zu den angegebenen Reaktionsprodukten.

Bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ finden Blank *et al.* [13] nur Wasserstoffatome als Reaktionsprodukte. Es treten ebenfalls die beiden in Gleichung 6.5 zusammengefassten N–H-Kanäle auf, allerdings mit einem höheren Anteil von ca. 89%. Des Weiteren kann noch ein dritter Dissoziationskanal beobachtet werden, dem ein C–H-Bindungsbruch in einem elektronisch angeregten Zustand zugrunde liegt:



Dieser Reaktionskanal wird auch von Wei *et al.* [119] bei der Photolyse von Pyrrol-d₁ mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 243 \text{ nm}$ gefunden. Die aus Ein-Laser-Experimenten gewonnenen D-Ion-Images zeigen ebenfalls eine schnelle und eine langsame Komponente für die Dissoziation der N–D-Bindung. Zusätzlich können aber auch H-Ion-Images detektiert werden, die einer Dissoziation nach Gleichung 6.9 zugeordnet werden. Hier fällt allerdings auf, dass die Verteilung im Gegensatz zu der von Blank *et al.* [13] bimodal ist. Die Autoren vermuten, dass die schnellen H-Atome auf die direkte Dissoziation einer C–H-Bindung im 1^1A_2 -Zustand oder einen schnellen, teilweisen Isotopenaustausch im angeregten Zustand mit anschließender Dissoziation der N–H-Bindung zurückzuführen sind. Allerdings kann auch ein Isotopenaustausch vor der Anregung mit Licht nicht ganz ausgeschlossen werden.

Cronin *et al.* [22] können bei ihren Rydberg-Tagging-Experimenten mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ aber keine Hinweise auf einen C–H-Dissoziationskanal finden. Durch die hohe Auflösung ihrer Experimente ergibt sich allerdings ein genaueres Bild der an der Photodissoziation beteiligten Schwingungen des Pyrrols und der Schwingungen des Pyrrolyl-Fragments. Die 24 Normalschwingungen des Pyrrols transformieren gemäß

$$\Gamma_{\text{vib}} = 9a_1 \oplus 3a_2 \oplus 4b_1 \oplus 8b_2 \quad (6.10)$$

und die 21 Normalschwingungen des Pyrrolyl-Fragments gemäß

$$\Gamma_{\text{vib}} = 8a_1 \oplus 3a_2 \oplus 3b_1 \oplus 7b_2. \quad (6.11)$$

Dafür wurden Total-Kinetic-Energy-Release-Spektren (TKER) ausgewertet, die bei Wellenlängen von $\lambda > 248$ nm, also nahe des elektronischen Ursprungs des $1^1A_2 \leftarrow X^1A_1$ -Übergangs, aufgenommen wurden. Es zeigen sich vorwiegend Schwingungen des Pyrrolyl-Fragments (ν_9 und ν_{20} nach der Konvention von Herzberg [45]), die mit Schwingungen des Pyrrols (ν_{10} und ν_{22}) korrelieren, welche dem dipol-verbotenen Übergang eine vibronische Übergangswahrscheinlichkeit verleihen [22, 94].

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Blank *et al.* [13] und in Übereinstimmung mit vielen anderen Messungen an Pyrrol zeigen fast alle Peaks im Spektrum einen negativen Anisotropieparameter β [87, 90, 95, 96, 118, 119]. Eine Ausnahme bildet die Schwingung ν_9 , die wie a_2 transformiert. Bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 244$ nm weist diese Schwingung einen Anisotropieparameter $\beta \approx 1$ auf. Für einen elektronischen Übergang von $1^1A_2 \leftarrow X^1A_1$ ergibt sich für das vibronische Übergangsmoment eine A_1 -Symmetrie, d. h. es ist parallel zur C_2 -Achse und damit auch zur N–H-Achse, entlang derer der Bindungsbruch stattfindet. Der Peak, der durch Pyrrolyl-Fragmente im Schwingungsgrundzustand ($\nu = 0$) zustande kommt, zeigt in der Regel die negativste Anisotropie. Die von Cronin *et al.* [21] aus TKER-Spektren von Pyrrol- d_5 gewonnenen Anisotropieparameter sind zwar vom Betrag her kleiner, zeigen aber ansonsten die gleichen Tendenzen. Die Ion-Imaging-Experimente bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 243$ nm von Wei *et al.* [119] können die Schwingungsstruktur nicht auflösen. Für die schnelle Komponente ergibt sich ein Anisotropieparameter von $\beta = -0.37$ für Pyrrol, $\beta = -0.43$ für Pyrrol- d_1 und jeweils eine isotrope langsame Komponente. Bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 217$ nm ergeben sich Werte von $\beta \approx -1$. Papadakis und Kitsopoulos [87] erhalten nach Photolyse von Pyrrol bei $\lambda = 243$ nm Anisotropieparameter von $\beta = -0.33(5)$ für die schnelle und $\beta = -0.008(2)$ für die langsame Komponente. Die Slice-Imaging-Experimente von Rubio-Lago *et al.* [96] bestätigen die Ergebnisse von Cronin *et al.* [22]. Die schnellsten H-Atome im TKER-Spektrum weisen die negativste Anisotropie auf. Diese nimmt immer mehr ab, je langsamer die untersuchten H-Atome sind und geht für ganz langsame Atome gegen null. Auffällig ist, dass sich der Schwerpunkt der schnellen Bande kaum ändert, wenn man kürzere Photolysewellenlängen verwendet ($E_{\text{max}}^{\text{TKER}} \approx 7000 \text{ cm}^{-1}$) [22, 119]. Cronin *et al.* [22] argumentieren deshalb, dass dieses Verhalten zusammen mit der Peak-Abhängigkeit des Anisotropieparameters darauf hindeutet, dass sich die Gerüstschwingungen des Pyrrols beim N–H-Bindungsbruch adiabatisch zu den entsprechenden Grundzustandsschwingungen des Pyrrolyl-Fragments entwickeln.

Für die theoretisch vorhergesagte Rolle des zweiten $1B_1$ -Zustands ($\pi\sigma^*$) bei der Photodissoziation fehlen bisher experimentelle Belege [22, 96, 119]. Die berechnete Potentialfläche entlang der N–H-Koordinate ist der Potentialfläche des $1A_2$ -Zustandes

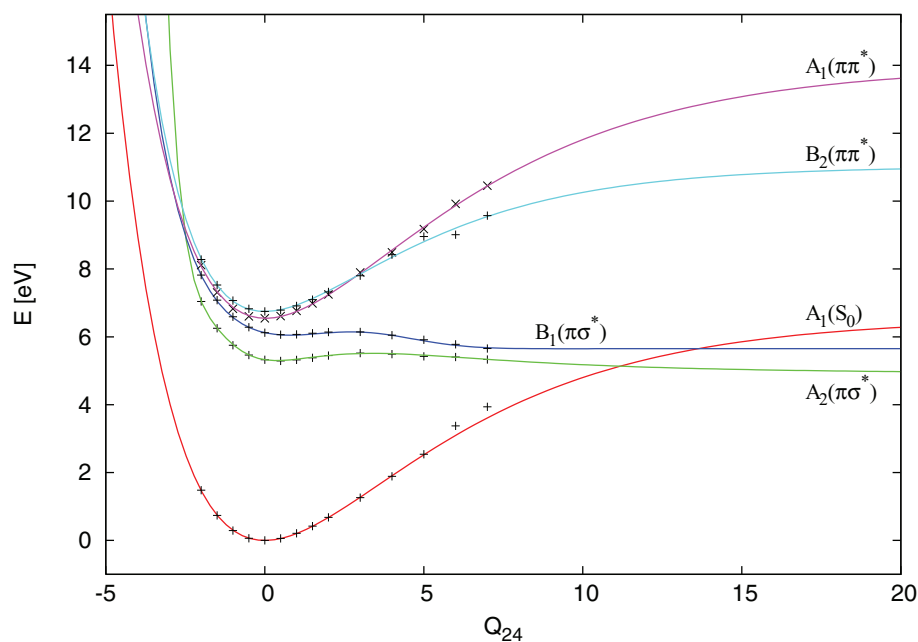


Abbildung 6.3: Anharmonische Potentialenergiekurven für die Zustände S_0 bis S_4 von Pyrrol entlang der Normalkoordinate Q_{24} (N–H-Streckschwingung). Die eingezeichneten Punkte entsprechen berechneten Ab-Initio-Datenpunkten, die analytischen Kurven sind das Resultat eines Fits. Die Abbildung wurde von Faraji *et al.* [34] übernommen.

sehr ähnlich, liegt aber energetisch um ca. 0.8 eV höher (vgl. Tabelle 6.2). Dies ermöglicht die Bildung des Pyrrolyl-Fragments im angeregten Zustand [114]. Die Barriere für die Abspaltung von Wasserstoff ist mit 0.26 eV etwas geringer als im 1A_2 -Zustand (0.4 eV). Für beide Zustände finden Vallet *et al.* [114] und Barbatti *et al.* [7] eine konische Durchschneidung mit dem Grundzustand, wobei die N–H-Koordinate als Kopplungskordinate dient. Sehr ähnliche Potentialkurven finden auch Faraji *et al.* [34]. Die Koordinate Q_{24} entspricht dabei der N–H-Streckschwingung (vgl. Abbildung 6.3).

Die Photoionisationsstudie von Brom *et al.* [15] zeigt, dass das Pyrrol mit zwei Photonen der Wellenlänge $\lambda = 243$ nm ionisiert werden kann, was einer Energie von $E_{\text{phot}} = 10.2$ eV entspricht. Aus dem Photoelektronenspektrum kann man schließen, dass das $C_4H_5N^+$ -Ion sowohl im 2A_2 -Grundzustand, als auch im ersten angeregten Zustand (A^2B_1) entstehen kann. Dieses Verhalten passt zu den gemessenen Ionisationsenergien von $E_{i,1} = 8.20$ eV und $E_{i,2} = 9.16$ eV [31, 124]. Darüber hinaus ist eine Schwingungsstruktur erkennbar, welche der $(n\nu_1 + \nu_{22})$ -Progression im 2A_2 -Zustand zugeordnet wird. Untersuchungen im TOF-Massenspektrometer zeigen H^{+-} , C^{+-} , C_2^{+-} , CH_2N^{+-} , C_3^{+-} , $C_3H_3^{+-}$ und $C_4H_5N^+$ -Ionen, wobei die H^+ -Ionen aus einer nichtresonanten Ionisation neutraler H-Fragmente oder einer dissoziativen Ionisation des Pyrrol-Kations stammen müssen. Die weiteren Fragmente werden von Brom *et al.*

[15] auf den Bruch von zwei C–C-Bindungen gemäß



bzw.



zurückgeführt. Kleinere Fragmente entstehen wahrscheinlich durch Dissoziation von C_3H_3^+ -Ionen nach Absorption eines weiteren Photons.

Abschließend werden noch die Ergebnisse aus thermischen Zersetzungsstudien am Pyrrol wiedergegeben, welche von Mackie *et al.* [71] und Lifshitz *et al.* [65] durchgeführt wurden.

Die Shock-Tube-Experimente von Lifshitz *et al.* [65] ergaben zwei bedeutende Reaktionswege:

1. Gleichzeitiger Bruch der 1-5- und 1-2-Bindung und Wasserstofftransfer, gefolgt von
 - Isomerisierung zu *cis*-Crotonitril, oder
 - Dissoziation zu $\text{HCN} + \text{C}_3\text{H}_4$ (hauptsächlich Propin), oder
 - Isomerisierung zu 3-Butennitril.
2. Dissoziation zu Ethin (Acetylen) und $\text{CH}_2=\text{C}=\text{NH}$.

Mackie *et al.* [71] schlagen einen etwas anderen Mechanismus vor. Dabei findet ein erster, reversibler H-Shift vom Stickstoffatom zum benachbarten C_2 -Atom statt, gefolgt von einer Ringöffnungsreaktion, die zur Bildung des $\bullet\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\bullet$ -Diradikals führt. Aus diesem kann sich dann entweder *cis*-Crotonitril oder 3-Butennitril durch einen weiteren H-Shift bilden. HCN und Propin entstehen demnach aus einem Übergangszustand, in welchem das Diradikal einen Cyclopropenyl-Ring bildet und anschließend HCN abspaltet. Nach einem 1,3-H-Shift im Diradikal kann Ethin eliminiert werden und das verbleibende Fragment lagert sich zu Acetonitril um. Die Abspaltung von Wasserstoffatomen ist bei der Pyrolyse im Gegensatz zur Photodissoziation ein relativ unwahrscheinlicher Prozess [71]. HCN wurde auch von Blank *et al.* [13] bei der Photodissoziation mit $\lambda = 193 \text{ nm}$ gefunden. Auf den ersten Blick erscheinen die anderen Reaktionsprodukte nicht mit denen aus der thermischen Dissoziation vereinbar. Die Cyclopropen- und Vinylmethylen-Fragmente würden allerdings unter den Reaktionsbedingungen der Pyrolyse-Studien hauptsächlich zu Propin isomerisieren [13].

Die in diesem Kapitel vorgestellten Publikationen stellen nur einen kleinen Teil der Veröffentlichungen zu Pyrrol dar. Ein Überblick über die gesamte Literatur ist aufgrund des Umfangs nicht möglich, weshalb nur die für diese Arbeit relevantesten Ergebnisse vorgestellt wurden. Es ist allerdings auffällig, dass trotz der Vielzahl an Experimenten und Berechnungen die elektronische Struktur von Pyrrol und die Prozesse, die zur Entstehung der Photofragmente führen, noch nicht abschließend geklärt sind.

6.2 Pyrrol-Ammoniak-Cluster

Die Frage, ob und wie sich die Photochemie von Pyrrol durch Cluster-Bildung ändert wurde bereits von Poterya *et al.* [90] an Pyrrol-Argon- und von Rubio-Lago *et al.* [96] an Pyrrol-Xenon-Clustern experimentell und theoretisch untersucht (vgl. Abschnitt 6.1). Ein bisher noch nicht geklärtes Problem stellt hingegen der Mechanismus dar, nach dem die Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Stickstoffatom des Pyrrols zu einem Ammoniakmolekül funktioniert. Es stehen drei Mechanismen zur Diskussion [24, 131]:

1. Die N–H-Bindung des Pyrrols dissoziiert wie im freien Molekül. Das Wasserstoffatom stößt anschließend mit dem Stickstoffatom des nächsten Ammoniak-Moleküls, welches zuvor über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Pyrrol verbunden war. Dieser Mechanismus wird als „impulsive mechanism“ (IM) bezeichnet (vgl. Abbildung 6.4).
2. Nach elektronischer Anregung des Clusters findet ein durch Ladungstransfer induzierter Protonentransfer statt, wodurch ein $\text{Py}^{\bullet} \cdots \bullet \text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster entsteht, der anschließend zerfällt. Dieser Mechanismus wird als „electronic mechanism“ (EM) bezeichnet (vgl. Abbildung 6.4).
3. Nach elektronischer Anregung des Clusters findet ein Protonentransfer mit gleichzeitiger Verlagerung eines Rydberg-Orbitals vom Pyrrol zum Ammoniak statt. Anschließend kann der Komplex über eine konische Durchschneidung entweder in den Ausgangszustand übergehen oder es bildet sich ein Triplett-Radikal-Paar, welches in der Folge dissoziiert. Dieser Mechanismus wird als „Rydberg center shift mechanism“ (RCS) bezeichnet.

David *et al.* [24] haben mit zwei unterschiedlichen Experimenten die Eigenschaften von Pyrrol-Ammoniak-Cluster untersucht. Mit Hilfe von Farbstofflasern, deren Pulsdauer im Nanosekundenbereich liegt, wurden die Cluster zuerst angeregt und nach einem Delay von 1 ps wurden die Ammoniak-Cluster ionisiert und anschließend in einem TOF-MS untersucht. Dabei stellt man fest, dass man in einem Ein-Laser-

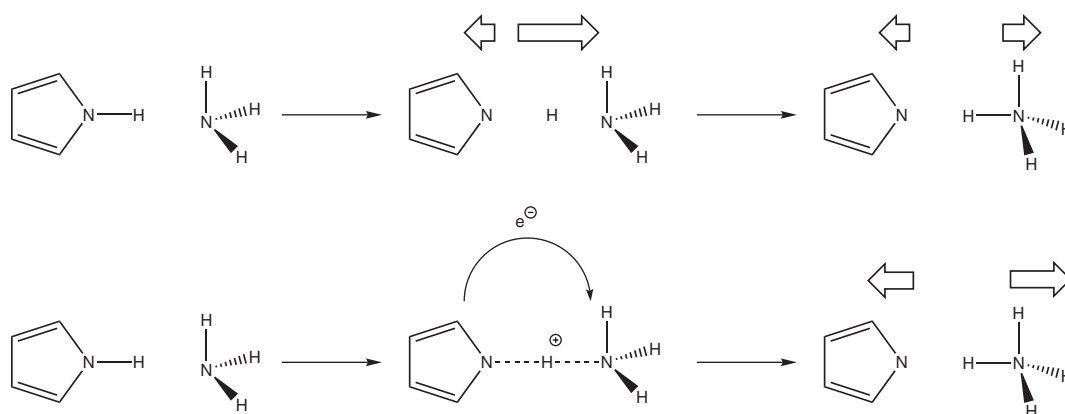


Abbildung 6.4: Mögliche Mechanismen, die zur Bildung von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Radikalclustern führen. Beim impulsiven Mechanismus (oben) dissoziiert das Pyrrol wie im freien Molekül. Das entstandene schnelle Wasserstoffatom trifft anschließend auf das nächste Ammoniak-Molekül. Der elektronische Mechanismus ist unten dargestellt. Nach einem konzertierten Protonen- und Elektronentransfer zerfällt der Komplex.

Experiment bei $\lambda = 266$ nm durch Zwei-Photonen-Ionisation $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n$ -Cluster-Ionen erzeugen kann, aber keine $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster. Bei Anregung und Ionisation mit $\lambda = 225$ nm können auch Reaktionsprodukte im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die für die Reaktion notwendige Energie muss also zwischen 4.66 eV und 5.51 eV liegen. Durch den zeitlich verzögerten zweiten Laser kann das Cluster-Signal deutlich verbessert werden. Darüber hinaus kann durch das große Delay das Signal, das von einem Laser stammt, von dem Signal, das durch Ionisation mit dem zweiten Laser verursacht wird, unterschieden werden. Da bei einer Ionisationswellenlänge $\lambda = 266$ nm das $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m^+$ -Cluster-Signal deutlich ansteigt, kann man davon ausgehen, dass es durch Ionisation von neutralen $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Clustern entsteht. Daraus kann man schlussfolgern, dass die Reaktion bereits bei Clustern mit $n = 2$ stattfindet. Die Tatsache, dass auch mit Ein-Laser-Experimenten $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m^+$ -Cluster entstehen, zeigt, dass die Reaktion innerhalb einer Pulsdauer des Farbstofflasers ($t_{\text{puls}} \approx 10$ ns) abläuft.

Die zweite Messreihe haben David *et al.* [24] mit Picosekunden-Laserpulsen durchgeführt und dabei im Massenspektrometer die Abhängigkeit des Signals von der Zeitdifferenz zwischen Anregungs- und Ionisationslaser bei verschiedenen Massen gemessen. Es wurden sowohl die Lebenszeiten verschiedener Pyrrol-Ammoniak-Cluster, als auch die Signalanstiegszeiten für die $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster gemessen (vgl. Tabelle 6.4). Dabei zeigt sich, dass eine Pump-Wellenlänge von $\lambda < 235$ nm notwendig ist, um ein Signal zu beobachten. Außerdem kann die kinetische Energie für die Fragmente mit $m = 2, 3$ und 4 bestimmt werden. Es ergeben sich Werte von

$$E_2 = 0.52(10) \text{ eV}, \quad (6.14)$$

$$E_3 = 0.64(7) \text{ eV} \quad (6.15)$$

und

$$E_4 = 0.60(5) \text{ eV}, \quad (6.16)$$

bei einer verfügbaren Energie von ca. 1.5 eV. Betrachtet man nun die Werte, die sich unter Annahme des IM für die Geschwindigkeiten der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster bei einer Überschussenergie von 1.5 eV und einer Umwandlung von 73 % dieser Energie in kinetische Energie des H-Atoms ergeben, so stellt man fest, dass diese für Cluster mit $m = 2-4$ im Bereich von $v = 140-290 \text{ m s}^{-1}$ liegen sollten [119]. Die gemessenen Geschwindigkeiten liegen aber weitaus höher. Aus den Messungen und der Betrachtung der Geschwindigkeiten der entstandenen Fragmente schließen David *et al.* [24], dass der Wasserstofftransfer in Pyrrol-Ammoniak-Clustern nach dem elektronischen Mechanismus (excited state proton transfer, ESPT) stattfindet. Die Reaktion läuft über einen relativ langlebigen Übergangszustand (10–30 ps) ab. Mit Hilfe von CASSCF-Rechnungen wird folgender Mechanismus postuliert: zuerst kommt es zu einer Verkürzung des N...N-Abstandes und zur Schwingung der N–H-Bindung. Ist der N...N-Abstand klein genug, so erfolgt ein Elektronentransfer vom Pyrrol zum Ammoniak-Cluster, unmittelbar gefolgt von einem Protonentransfer. Es bildet sich ein Radikalpaar mit einer diffusen Rydberg-Elektronenwolke um das NH_4 . Die starke elektronische Abstoßung sorgt für einen Zerfall des Radikalpaares, was sich in der hohen kinetischen Energie der Fragmente widerspiegelt.

Tabelle 6.4: Lebensdauern τ der angeregten Pyrrol-Ammoniak-Cluster bzw. Signalanstiegszeiten τ' für deren Dissoziationsprodukte [24].

| Apparatur | Molekül | τ bzw. τ' /ps |
|--------------------|---|-------------------------|
| Orsay | Py–NH ₃ | 10.5(22) |
| | Py–(NH ₃) ₂ | 13(3) |
| | Py–(NH ₃) ₃ | 24(8) |
| Universität Tohoku | Py–NH ₃ | 9.5(15) |
| | Py–(NH ₃) ₂ | 12.1(15) |
| | Py–(NH ₃) ₃ | 15.3(20) |
| | NH ₄ (NH ₃) ₃ | 18(6) |
| | NH ₄ (NH ₃) ₄ | 22(6) |

Rubio-Lago *et al.* [95] kommen mit Hilfe von Velocity Map Imaging zu einem anderen Ergebnis. Das Ion Image des $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Fragments zeigt, dass die Verteilung der kinetischen Energie bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda = 226 \text{ nm}$ ein Maximum bei ca. 0.01 eV aufweist und bei etwa 0.12 eV auf null abfällt. Dieser Wert ist deutlich niedriger als die von David *et al.* [24] gemessenen 0.52 eV und deutet auf eine Dissoziation gemäß dem impulsiven Mechanismus hin. Auch die Existenz eines langlebigen Übergangszustandes schließen Rubio-Lago *et al.* [95] deshalb aus. Die Reaktion findet

erst bei Photolysewellenlängen von $\lambda < 236.6$ nm statt. Alle Ion Images, die im Bereich zwischen $\lambda = 199$ – 234 nm aufgenommen wurden, können laut den Autoren mit dem IM erklärt werden [93, 95]. Allerdings werden in den Massenspektren keine Hinweise auf Wasserstoffatome aus der Dissoziation von Pyrrol gefunden, obwohl bei den niedrigen Wellenlängen alle Zerfallsmechanismen möglich sein sollten. Die statistischen Zerfallskanäle sind anscheinend unter den Messbedingungen von Rodríguez *et al.* [93] gequench.

Die Struktur in der Verteilung der kinetischen Energie der $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Cluster wird von den Autoren auf Schwingungen im Pyrrolyl-Gegenfragment zurückgeführt. Die Schwingungsenergien passen zu den Schwingungen ν_{12} und ν_{14} , welche auch in den TKER-Spektren von Cronin *et al.* [22] auftauchen.

Zilberg *et al.* [131] postulieren einen weiteren Mechanismus, den sogenannten „Rydberg center shift mechanism“ (RCS). Mit Hilfe von CASSCF-Rechnungen wird ein Protonentransfer bei gleichzeitigem Verlagern eines Rydberg-Orbitals vom Pyrrol zum Ammoniak vorgeschlagen. Der Zustand, bei dem das Rydberg-Orbital auf dem Pyrrol lokalisiert ist, liegt dabei 4.73 eV über dem Grundzustand des PyH-NH_3 -Clusters. Der auf dem NH_4 lokalisierte Rydberg-Zustand liegt 4.06 eV über dem Grundzustand und entspricht dem globalen Minimum der S_1 -Potentialfläche. Dies widerspricht der Erklärung von David *et al.* [24], wonach dieser Komplex wegen der elektronischen Abstoßung zerfällt. Entlang der Dissoziationskoordinate wird eine konische Durchschneidung zwischen dem S_0 und dem S_1 mit einer Energie von 4.24 eV berechnet. Darüber kann der Komplex entweder wieder in den Ausgangszustand übergehen, oder es bildet sich das Triplett-Radikal-Paar, das anschließend zerfällt. Größere Ammoniak-Cluster begünstigen diese Reaktion, da das NH_4 in den Clustern stabilisiert wird. Darüber hinaus wird auch noch ein Dissoziationsmechanismus beschrieben, bei dem der Cluster in drei Fragmente zerfällt: ein Pyrrolyl-Fragment, ein Wasserstoffatom und Ammoniak. Bei diesem muss allerdings eine relativ große Energiebarriere von 0.75 eV überwunden werden, weshalb die Dissoziation bevorzugt nach dem RCS Mechanismus abläuft.

Experimente am 1:1-Cluster konnten bisher nicht durchgeführt werden, da die Lebenszeit des NH_4 -Radikals mit etwa $\tau = 13$ ps sehr kurz ist [35]. Die Lebenszeiten der größeren Cluster liegen dagegen im Mikrosekundenbereich und auch die Ionisationspotentiale sinken mit steigender Clustergröße von 4.62 eV für NH_4 auf 3.88 eV für $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ und auf 1.33 eV für sehr große Cluster, was dem Ionisationspotential von flüssigem Ammoniak entspricht [36]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Gellene und Porter [40]. Für ND_4 bestimmen sie ein untere Grenze der Lebenszeit von 2.3 μs , wobei andere experimentelle Befunde auf eine Lebenszeit von $\tau > 20$ μs hindeuten. Auch die größeren Cluster mit vollständig deuteriertem Ammoniak haben längere Lebenszeiten als die entsprechenden Cluster mit ^1H -Atomen [40]. Für Messungen an einem 1:1-Cluster muss deshalb auf deuterierten Ammoniak zurückgegriffen werden.

6.3 Auswirkungen der Deuterierung

Eine Deuterierung der Ammoniak-Cluster wirkt sich abhängig vom Mechanismus der Reaktion auf unterschiedliche Weise auf die kinetische Energie der Cluster aus. Geht man von einem impulsiven Mechanismus aus, so ergibt sich für die kinetische Energie des Wasserstoffisotops $X = \text{H, D}$ folgende Gleichung:

$$E_{\text{tr}}(X) = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{Py}X}} \gamma_X (E_{\text{photo}} - D_0^X). \quad (6.17)$$

Dabei ist γ der Anteil der Exzessenergie, der in kinetische Energie des Wasserstoffisotops umgewandelt wird. Nimmt man nun für die Reaktion des Wasserstoffisotops mit dem Ammoniak-Cluster einen inelastischen Stoß gemäß

$$m_X v_X + m_{(\text{NX}_3)_n} v_{(\text{NX}_3)_n} = m_{\text{NX}_4(\text{NX}_3)_{(n-1)}} v_{\text{NX}_4(\text{NX}_3)_{(n-1)}} \quad (6.18)$$

an, so erhält man unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit des Ausgangsclusters $v_{(\text{NX}_3)_n} = 0$ ist und keine inneren Freiheitsgrade des Clusters angeregt werden, die kinetische Energie des Clusters:

$$E_{\text{tr}}(\text{NX}_4(\text{NX}_3)_m) = \frac{m_X}{m_{\text{NX}_4(\text{NX}_3)_m}} E_{\text{tr}}(X). \quad (6.19)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Dissoziationsenergien und die Anteile der Exzessenergie, die in kinetische Energie des Wasserstoffisotops umgewandelt werden, für beide Isotope in etwa gleich sind, d. h.

$$\gamma_{\text{H}} (E_{\text{photo}} - D_0^{\text{H}}) \approx \gamma_{\text{D}} (E_{\text{photo}} - D_0^{\text{D}}), \quad (6.20)$$

ergibt sich für das Verhältnis der kinetischen Energien der Wasserstoff- zu den Deuterium-Clustern ein Wert von

$$\eta_{\text{m}}^{\text{IM}} = \left(\frac{E_{\text{tr}}^{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}}{E_{\text{tr}}^{\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m}} \right)_{\text{IM}} = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m}}{m_{\text{D}} m_{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}}. \quad (6.21)$$

Handelt es sich um einen elektronischen Mechanismus (ESPT), so ergibt sich eine maximal mögliche kinetische Energie von

$$E_{\text{tr}}(\text{NX}_4(\text{NX}_3)_m) = \frac{m_{\text{Py}}}{m_{\text{Py}X-(\text{NX}_3)_n}} (E_{\text{photo}} - D_0^X). \quad (6.22)$$

Die Annahme, dass die Dissoziationsenergien für Wasserstoff und Deuterium ungefähr gleich sind führt zu einem Verhältnis von

$$\eta_{\text{m}}^{\text{ESPT}} = \left(\frac{E_{\text{tr}}^{\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m}}{E_{\text{tr}}^{\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m}} \right)_{\text{ESPT}} = \frac{m_{\text{PyD}-(\text{ND}_3)_n}}{m_{\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n}}. \quad (6.23)$$

Ein Isotopenaustausch sollte also bei einem impulsiven Mechanismus zu einer deutlichen Zunahme der kinetischen Energie des deuterierten Clusters führen, während sich hingegen die kinetische Energie bei einem ESPT leicht verringern sollte. Ein Vergleich der theoretisch berechneten Verhältnisse $\eta_{\text{m}}^{\text{ESPT}}$ und $\eta_{\text{m}}^{\text{IM}}$ für verschiedene Clustergrößen und der experimentell erhaltenen Werte findet sich in Tabelle 6.11.

6.4 Durchführung der Experimente

Zur Vorbereitung der Experimente an Pyrrol-Ammoniak-Clustern wurden Experimente an reinem Pyrrol und Pyrrol versetzt mit D₂O (Isotopenreinheit 99.9 %, Deutero GmbH) durchgeführt. Das Pyrrol (Reinheit 98 %, Sigma-Aldrich) wurde durch Destillation so lange gereinigt, bis die Flüssigkeit farblos war. Das D₂O wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Experimente wurden mit einem polarisierten Laser durchgeführt, der sowohl zur Photolyse als auch zur Ionisation mittels (2+1)-REMPI (vgl. Tabelle 3.1) diente. Als Laserfarbstoff wurde Coumarin 102 (Radiant Dyes) verwendet. Der Laserpuls wurde anschließend mittels eines BBO-I-Kristalls frequenzverdoppelt. Der linear polarisierte Laserstrahl war in allen Experimenten parallel zur Detektorebene orientiert. Der Ofen und die Düseninheit wurden bei Raumtemperatur betrieben. Als Trägergas wurde jeweils ein Helium-Neon-Gemisch (30 % He, 70 % Ne) mit einem Stagnationsdruck von $p = 500$ mbar verwendet, welches durch das mit Pyrrol bzw. dem Pyrrol/D₂O-Gemisch befüllte Probengefäß (vgl. Abbildung 4.1) und anschließend in die Düseninheit geleitet wurde.

Die Experimente an Pyrrol-Ammoniak-Clustern wurden ebenfalls mit gereinigtem Pyrrol durchgeführt. Ammoniak (Reinheit 99.98 %, Linde) und Ammoniak-d₃ (99 At-% D) wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Alle Experimente mit Pyrrol-Ammoniak-Clustern wurden mit Hilfe von zwei polarisierten Lasern durchgeführt. Dazu wurden die Laserfarbstoffe BiBuQ, Coumarin 120, Coumarin 307 und Rhodamin 101 (Radiant Dyes) verwendet. Der erhaltene Laserpuls wurde anschließend mittels BBO-I- bzw. KDP-Kristallen frequenzverdoppelt. Der mit Hilfe des BiBuQ-Farbstoffs erhaltene Laserpuls konnte ohne Frequenzverdoppelung verwendet werden. Zur Photolyse wurden Wellenlängen $\lambda_{\text{photo}} = 222\text{--}232$ nm verwendet. Das linear polarisierte Licht des Photolyselasers war in allen Experimenten parallel zur Detektorebene orientiert. Für die Experimente an den PyH-(NH₃)_n-Clustern wurde ein Teil des Pumplaserstrahls (FL 3002) ausgekoppelt und zur Ionisation verwendet.

Um eine zeitliche Überlappung des Photolyse- und des Ionisationslasers, welche beide vom gleichen Pumplaser erzeugt werden, zu verhindern, wurde hierfür eine optische Verzögerungsstrecke vom $\Delta l = 6$ m in den Strahlengang integriert. Die anderen Experimente wurden mit zwei unterschiedlichen Pumplasern und einer elektronisch eingestellten zeitlichen Verzögerung von $\Delta t \approx 30$ ns durchgeführt. Der Ofen und die Düseneinheit wurden auf Temperaturen von 30°C erhitzt. Als Trägergas wurde jeweils ein Helium-Neon-Gemisch (30 % He, 70 % Ne) versetzt mit Ammoniak bzw. Ammoniak- d_3 (1.25–5 %, vorgemischt) mit einem Stagnationsdruck von $p = 1200$ mbar verwendet. Das Gas wurde durch das Probengefäß (vgl. Abbildung 4.1) mit Pyrrol und anschließend in die Düseneinheit geleitet. Bei den Messungen an $\text{PyD}-(\text{ND}_3)_n$ -Clustern wurden jeweils zwei Sequenzen aufgenommen, eine mit Photolyse- und Ionisationslaser und eine, in der nur der Photolyselaser schoss. Die Intensität des Photolyselasers wurde sehr gering eingestellt, um störende Beiträge aus Mehrphotonenprozessen weitgehend zu unterdrücken. Restliche Signalbeiträge, die aus der Ionisation der Fragmente mit dem Photolyselaser stammen, konnten durch die Messung mit zwei Sequenzen eliminiert werden.

6.5 Auswertung der Messungen an Pyrrol

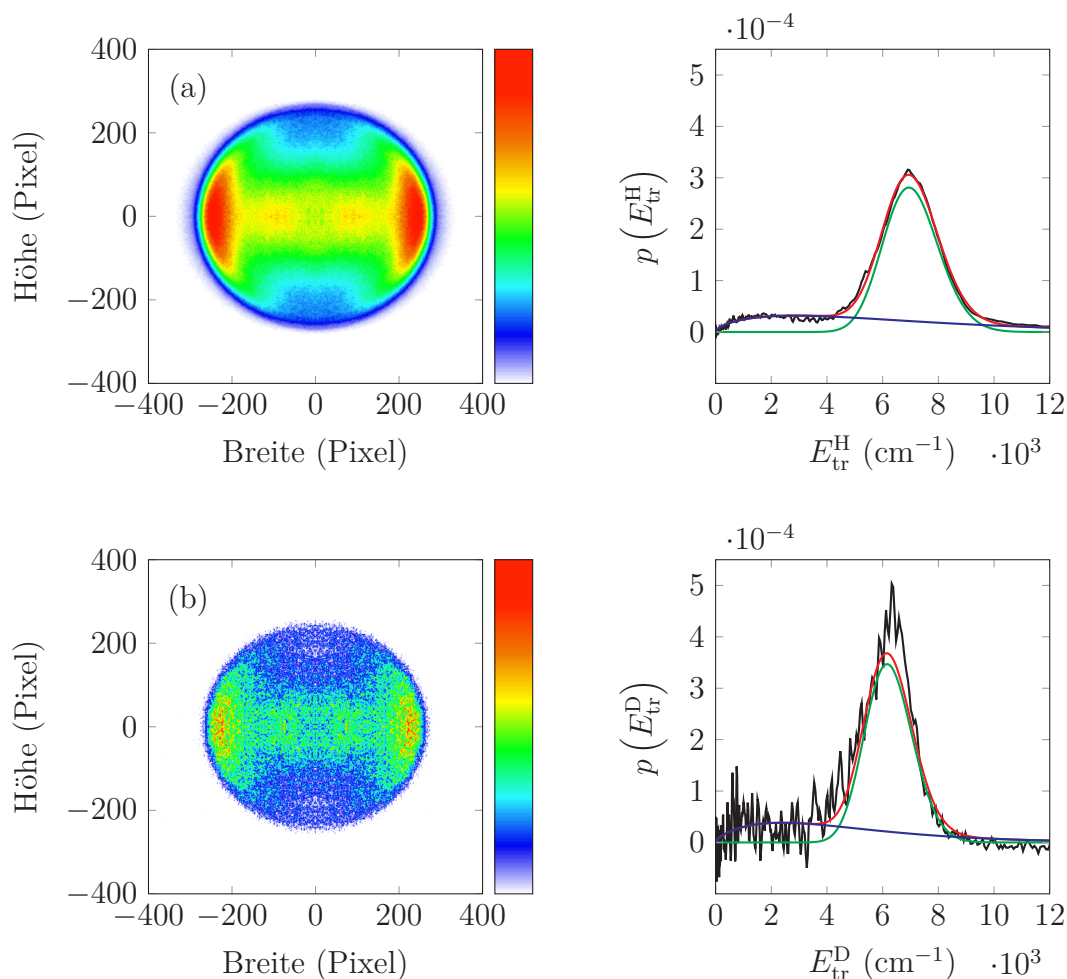


Abbildung 6.5: Konventionelle Ion Images des H- bzw. D-Atoms (links) aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 243 \text{ nm}$) von Pyrrol (a) bzw. Pyrrol-d₁ (b). Die Verteilungen der kinetischen Energie aus der direkten Abel-Inversion (schwarz) bzw. aus dem Fit mit zwei Komponenten (gesamt: rot, Komponente 1: grün, Komponente 2: blau) sind jeweils auf der rechten Seite dargestellt. Zur Ionisation wurde der (2+1)-REMPI-Prozess bei $\lambda_{\text{ion}} \approx 243.1 \text{ nm}$ verwendet. Die Ion Images wurden über die vier Quadranten gemittelt.

Zur Photolyse des Pyrrols und zur anschließenden Ionisation des Wasserstoffatoms wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{photo, ion}} \approx 243.1 \text{ nm}$ verwendet. Zur Messung der Ion Images wurde der Laser über die Dopplerbreite (ca. 6 cm^{-1}) des Zweiphotonenübergangs ($2s^2S \leftarrow 1s^2S$) durchgestimmt, um alle Wasserstoffatome, unabhängig von ihrem Geschwindigkeitsvektor, zu ionisieren. Die Messungen an reinem Pyrrol (vgl. Abbildung 6.5a) zeigen eine bimodale Verteilung der kinetischen Energie der Wasserstoffatome. Es sind, wie in Abschnitt 6.1 bereits beschrieben, zwei Komponenten sichtbar, von denen die schnelle Komponente (hier als Komponente K1

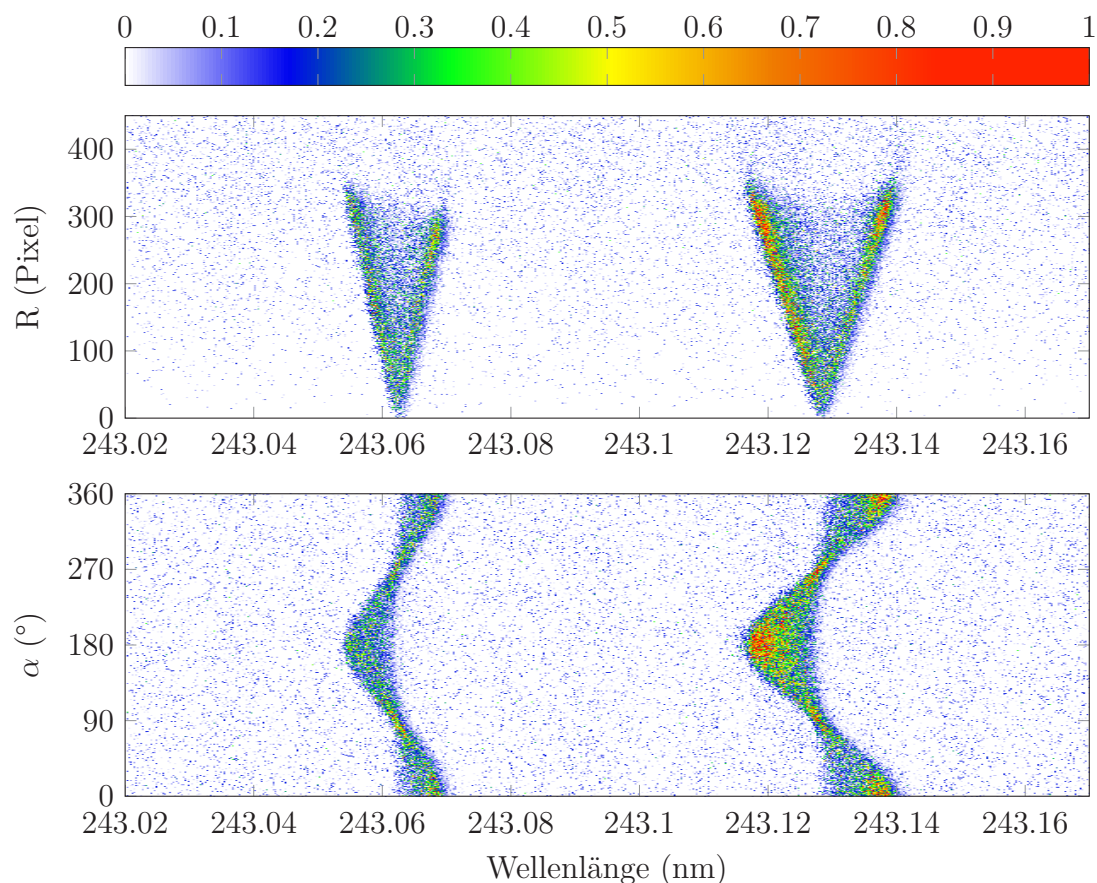


Abbildung 6.6: Ion Maps aus der Photolyse von Pyrrol-d₁ (Ein-Laser-Experiment, $\lambda_{\text{photo}} = \lambda_{\text{ion}} \approx 243.1 \text{ nm}$). Die beiden Isotope (D: links, H: rechts) können mit Hilfe des (2+1)-REMPI-Prozesses effektiv unterschieden und eindeutig zugeordnet werden.

bezeichnet, welche mit einem Anteil y_1 auftritt), der direkten Dissoziation der N–H-Bindung entspricht. Zur Auswertung nach der Fit-Methode mussten daher jeweils zwei Gaußfunktionen verwendet werden. Die nachfolgende Interpretation der Ergebnisse geht nur auf die Komponente 1 ein, da diese den für den impulsiven Mechanismus bei der Dissoziation der Pyrrol-Ammoniak-Cluster relevanten Reaktionskanal beschreibt. Die Ergebnisse der Fit-Methode sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Der Anteil der Exzessenergie, der in kinetische Energie umgewandelt wird, ist sehr groß. Legt man die von Cronin *et al.* [22] bestimmte Dissoziationsenergie zugrunde, so ergibt sich ein Anteil von 84–85 % der Exzessenergie, der in kinetische Energie des Wasserstofffragments umgewandelt wird. Dieser Wert ist deutlich höher als der von Wei *et al.* [119] angegebene Wert, was aber vor allem auf die unterschiedlichen Werte für die Dissoziationsenergie der N–H-Bindung zurückzuführen ist. Die Absolutwerte für die Maxima der Geschwindigkeitsverteilungen stimmen gut mit den Werten von Wei *et al.* [119] überein. Der Anteil der schnellen H-Atome liegt bei 70–88 % und ist damit gut mit den Literaturdaten vereinbar. Die Abweichungen der Anisotropie von

den Literaturangaben werden im weiteren Verlauf des Textes noch näher betrachtet.

Das mit D_2O versetzte Pyrrol tauscht das H-Atom am Stickstoff leicht gegen ein D-Atom aus. Dadurch kann die Dissoziation der N–D-Bindung ebenfalls untersucht werden. Dass es sich bei den untersuchten Atomen tatsächlich um Deuterium-Atome handelt, wurde sowohl über die Flugzeit in der Apparatur, als auch über die leicht höhere Resonanzenergie der Lyman- α -Linie sichergestellt. Die in Abbildung 6.6 dargestellten Ion Maps zeigen sowohl die Radien- und Winkelverteilung der Deuterium- als auch der Wasserstoffatome. Um dies zu ermöglichen wurde die Gate-Zeit am MCP so groß gewählt, dass Massen im Bereich von 1–2 u detektiert werden konnten. Die relativ große Geschwindigkeit der Wasserstoffatome hat auch deutlich sichtbare Auswirkungen auf die Breite der REMPI-Bande. Durch den Dopplereffekt ergibt sich für die langsameren Deuteriumatome ein schmalerer REMPI-Peak als für die Wasserstoffatome. Die resonanten Übergänge liegen bei $\bar{\nu}_H = 82\,259\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\bar{\nu}_D = 82\,282\text{ cm}^{-1}$ [50] und können mit den verwendeten Lasersystemen trotz der relativ großen Dopplerverbreiterung problemlos voneinander getrennt werden.

Für das Deuteriumatom ergeben sich etwas geringere mittlere kinetische Energien als für das H-Atom, was auf die höhere Dissoziationsenergie der N–D-Bindung und die Impulserhaltung bei der Dissoziation zurückzuführen ist. Legt man die von Cronin *et al.* [22] bestimmte N–D-Dissoziationsenergie für Pyrrol- d_5 zugrunde, so errechnet sich ein Anteil von ca. 82 % der Exzessenergie, der in kinetische Energie des Deuteriums umgewandelt wird. Der Fit an die Messdaten (vgl. Abbildung 6.5b) zeigt im Bereich der schnellen Komponente leichte Abweichungen von der mit Hilfe der Matrix-Methode erhaltenen Kurve.

Tabelle 6.5: Anisotropieparameter und kinetische Energien aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 243.1\text{ nm}$) von Pyrrol bzw. Pyrrol- d_1 aus konventionellen und mit Hilfe von Event-Counting aufgenommenen Ion Images.

| Methode | Isotop | K | $\frac{A_K}{A_{\text{ges}}}$ | $v_{\text{rms}}^{\text{H/D}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{H/D}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|---------|--------|---|------------------------------|---|---|--|---------|
| konv. | H | 1 | 0.70 | 12 920 | 7028 | 107 | −0.91 |
| | H | 2 | 0.30 | 12 460 | 6538 | 100 | −0.88 |
| | D | 1 | 0.74 | 8600 | 6228 | 190 | −0.83 |
| | D | 2 | 0.26 | 7520 | 4755 | 145 | −1.00 |
| EC | H | 1 | 0.88 | 12 860 | 6968 | 106 | −1.00 |
| | H | 2 | 0.12 | 7780 | 2547 | 39 | −1.00 |
| | D | 1 | 0.74 | 8580 | 6197 | 189 | −0.75 |
| | D | 2 | 0.26 | 7990 | 5367 | 164 | −0.96 |

Die Anisotropieparameter sind sowohl für Pyrrol, als auch für Pyrrol-d₁ deutlich negativer als in der Literatur beschrieben (vgl. Tabelle 6.6). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Newtonkugel aufgrund der hohen Geschwindigkeiten der Fragmente nicht vollständig ionisiert wird. Fragmente, die sich entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers bewegen, werden mit höherer Wahrscheinlichkeit ionisiert als Fragmente, deren Geschwindigkeitsvektor eine Komponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung aufweist. Dies führt für Prozesse mit negativem Anisotropieparameter dazu, dass die Intensität der Ion Images im Bereich der Pole geringer ist, als dies eigentlich der Fall sein müsste. Um dieses Problem zu verringern müsste der Strahldurchmesser des Lasers vergrößert werden. Dies könnte man z. B. mit Hilfe einer Linse mit größerer Brennweite ($f \approx 1$ m) erreichen, was beim vorhandenen Messaufbau aber durch den Aufbau des Strahlengangs nicht möglich war. Somit erhält man ein Ion Image, welches an den beiden Polen eine zu geringe Intensität aufweist, da die entsprechenden H-Atome nicht oder nur zum Teil ionisiert werden konnten. Dadurch ergibt sich bei der Auswertung mit Hilfe der Fit-Methode ein zu niedriger Anisotropieparameter β . Eine ausführliche Beschreibung dieser Problematik findet sich in Referenz [10].

Zur genauen Berechnung der Dissoziationsenergie ist die Kenntnis der inneren Energie des Pyrrolyl-Fragments erforderlich. Diese kann jedoch mit der Ion-Imaging-Technik nicht gemessen werden. Geht man allerdings davon aus, dass die innere Energie im Gegenfragment null ist, wenn die Verteilungsfunktion der kinetischen Energie auf einen Wert von einem Prozent des Maximalwertes abgefallen und somit die gesamte Exzessenergie in kinetische Energie umgewandelt worden ist, so lässt sich die Dissoziationsenergie abschätzen:

$$D_0 \approx E_{\text{photo}} - E_{\text{tr,max}}. \quad (6.24)$$

Die so berechneten Dissoziationsenergien finden sich in Tabelle 6.7. Dabei wurde nur die Verteilungsfunktion der schnellen Komponente berücksichtigt. Die Dissoziationsenergien für Pyrrol sind etwas niedriger als die von Wei *et al.* [119] und Cronin *et al.* [22] bestimmten Energien. Für den N–D-Bindungsbruch in Pyrrol-d₁ ist eine höhere Energie nötig. Die berechneten Energien liegen zwischen den in der Literatur angegebenen Werten für Pyrrol-d₁ [119] und Pyrrol-d₅ [21]. Die Tendenz, dass die N–D-Bindung stabiler ist als die N–H-Bindung, ist aus der Literatur bekannt und die Werte stimmen insgesamt gut überein, so dass man davon ausgehen kann, dass die Annahmen weitgehend zutreffen.

Der zur Ionisation verwendete (2+1)-REMPI-Prozess sorgt für eine große Rückstoßgeschwindigkeit des H-Atoms (vgl. Tabelle 3.1), wodurch die Verteilungsfunktion der kinetischen Energie signifikant verbreitert wird. Somit ist für die Messungen am H-Atom ein größerer Fehler zu erwarten als beim schwereren D-Atom. Dieses Problem kann durch einen (3+1)-REMPI-Prozess umgangen werden, da hier die Energie nur knapp über der Ionisationsschwelle des Wasserstoffs liegt. Dies ist aber nur in einem

Zwei-Laser-Experiment möglich, weshalb in dieser Arbeit darauf verzichtet wurde.

Tabelle 6.6: Vergleich der Ergebnisse aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 243.1 \text{ nm}$) von Pyrrol bzw. Pyrrol-d₁ mit anderen Arbeiten.

| | Methode | Isotop | $\frac{E_{\text{tr}}^{\text{Isotop}}}{E_+}$ | D_0/cm^{-1} | y_1 | β |
|-------------------------|---------|--------|---|----------------------|-------|---------|
| Eigene Messungen | konv. | H | 0.67 | 30 667 | 0.74 | -0.91 |
| | | D | 0.67 | 31 831 | 0.74 | -0.83 |
| | EC | H | 0.59 | 29 362 | 0.88 | -1.00 |
| | | D | 0.69 | 32 145 | 0.74 | -0.75 |
| Wei <i>et al.</i> [119] | EC | H | 0.68 | 31 030 | 0.78 | -0.42 |
| | | D | 0.72 | 31 491 | 0.67 | -0.46 |
| Wei <i>et al.</i> [118] | EC | H | – | 32 400 | 0.76 | -0.37 |

Tabelle 6.7: Aus den Verteilungsfunktionen der kinetischen Energien berechnete Dissoziationsenergien der N–H-Bindung von Pyrrol bzw. der N–D-Bindung von Pyrrol-d₁.

| Methode | Isotop | D_0/cm^{-1} |
|---------|--------|----------------------|
| konv. | H | 30 667 |
| | D | 31 831 |
| EC | H | 29 362 |
| | D | 32 145 |

Die Ergebnisse der Messungen an Pyrrol und Pyrrol-d₁ zeigen, dass der Anteil der Exzessenergie, der in kinetische Energie der atomaren Fragmente umgewandelt wird, sich beim Austausch von Wasserstoff durch Deuterium kaum ändert. Dies ist vor allem im Hinblick auf die in Abschnitt 6.3 beschriebenen Auswirkungen der Deuterierung auf Pyrrol-Ammoniak-Cluster von Bedeutung. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die Annahmen, welche zu den Gleichungen 6.21 und 6.23 führen, zutreffend sind.

6.6 Auswertung der Messungen an Pyrrol-Ammoniak-Clustern

Zur Identifizierung der Cluster und zur Überprüfung der Zusammensetzung und Isotopenreinheit des Molekularstrahls wurde eine Reihe von Flugzeit-Massenspektren bei verschiedenen Abzugsspannungen aufgenommen. Dazu wurde die Delay-Zeit $\Delta t_{\text{Laser-MPC}}$, nach der die Spannung am MCP eingeschaltet wird, bei der kleinstmöglichen Gate-Zeit schrittweise erhöht (vgl. Abschnitt 4.1.4). Das erhaltene Bild wurde nach dem Event-Counting-Verfahren ausgewertet und die Anzahl an detektierten Ionen wurde gegen die eingestellte Delay-Zeit aufgetragen. Die Kalibrationsfunktion für die verwendete Apparatur wurde von Wenge [120] bestimmt. Der Zeitnullpunkt musste aufgrund der Abhängigkeit von der Signalquelle, welche zur Triggerung des Hochspannungsschalters am MCP verwendet wird, individuell angepasst werden. Die Zuordnung der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Cluster erfolgte anhand der in Abbildung 6.7 gezeigten TOF-Massenspektren.

Unter den gegebenen Messbedingungen erhält man vor allem PyD-ND_3 -Cluster. Im mit einem Laser aufgenommenen Massenspektrum (vgl. Abbildung 6.7a) sind Cluster bis zu einer Größe von $n = 3$ deutlich erkennbar. Dabei wurde allerdings eine hohe Laserintensität verwendet, sodass Mehrphotonenprozesse auftreten, welche eine Ionisation der $\text{PyD-(ND}_3)_n$ -Cluster ermöglichen. Gleichzeitig kann dadurch die Verteilung der Clustergrößen verzerrt werden, da durch die große Überschussenergie nach der Ionisation die $(\text{ND}_3)_m$ -Cluster auseinanderbrechen können [93]. Ein längeres Massenspektrum, das den Massenbereich von 0–150 u zeigt, findet sich im Anhang in Abbildung A.2. Zum Vergleich ist dort auch ein Massenspektrum von reinem Pyrrol gezeigt (vgl. Abbildung A.1). Eine genauere Betrachtung der beiden Massenspektren zeigt, dass die Peaks im Bereich von 12–68 u zum größten Teil auf Fragmente zurückzuführen sind, die bei der Mehrphotonenionisation und der anschließenden Dissoziation von Pyrrol entstehen (vgl. Abschnitt 6.1).

Die Photolyseenergie wurde deshalb zur Bestimmung der Clustergrößenverteilung mit zwei Lasern auf das zur Messung absolut notwendige Maß reduziert. Bei der Ionisation der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Cluster mit einem zweiten Laserpuls nach einem Delay von $\Delta t = 30$ ns, erhält man ein Massenspektrum, in dem Cluster bis zu einer Größe von $m = 5$ identifiziert werden können (vgl. Abbildung 6.7b). Der Peak, der dem $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_4$ -Cluster zugeordnet werden kann, wird durch einen weiteren Peak überlagert. Die Verteilung der Clustergrößen ist bimodal mit einem Maximum bei $m = 0$ und einem bei $m = 2$. Eine genaue Zuordnung der Peaks ist im Massenbereich $M > 70$ u aufgrund der zu niedrigen Massenauflösung der verwendeten Apparatur nicht mehr möglich, weshalb von Clustern mit $m > 2$ keine Ion Images mehr aufgenommen wurden.

Des Weiteren wurde jeweils die Signalintensität in Abhängigkeit von der Ionisationswellenlänge gemessen (vgl. Abbildungen 6.11, 6.12 und 6.13). Die Signalintensität wurde im Hinblick auf die sich über die relativ großen Wellenlängenbereiche ändernde Ionisationslaserintensität korrigiert.

Anhand der Ionisierungsenergie konnte sichergestellt werden, dass es sich tatsächlich um die gewünschten Cluster handelt. Ein Vergleich der Spektren mit den von Fuke *et al.* [36] bestimmten Ionisationspotentialen ($IP_{\text{ND}_4} = 4.60 \text{ eV}$, $IP_{\text{ND}_4\text{ND}_3} = 3.851 \text{ eV}$), welche Wellenlängen von $\lambda_{\text{ion}} = 269.5 \text{ nm}$ für ND_4 bzw. $\lambda_{\text{ion}} = 322.0 \text{ nm}$ für ND_4ND_3 entsprechen, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Für den $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ -Cluster ist kein genauer Wert bekannt. Der Wert für den entsprechenden H-Cluster liegt bei $\lambda_{\text{ion}} = 374.6 \text{ nm}$. Das Ionisationspotential für den deuterierten Cluster sollte etwas geringer sein. Die experimentell beobachtete Wellenlänge von $\lambda_{\text{ion}} \approx 377 \text{ nm}$ stimmt gut mit dieser Vorhersage überein, weshalb man bei allen drei Clustern davon ausgehen kann, dass die Zuordnung korrekt ist. Das Spektrum (vgl. Abbildung 6.13) ist im Bereich von 372–376 nm stark verrauscht, was auf die oben erwähnte Korrektur des Signals aufgrund der sich ändernden Laserintensität zurückzuführen ist. Der verwendete BiBuQ-Laserfarbstoff weist in diesem Bereich ein Emissionsminimum auf [14], welches in Kombination mit den geringen Count-Zahlen, und trotz einer Mittelung über 60 Laserschüsse, zu einer deutlichen Verstärkung des Rauschens führt. Zur genauen Bestimmung der Ionisationswellenlänge müsste also über eine viel größere Zahl von Laserschüssen gemittelt werden. Da dies nicht das primäre Ziel der Arbeit war, wurde im Hinblick auf die sehr lange Messdauer darauf verzichtet. Andere Laserfarbstoffe stehen für diesen Wellenlängenbereich auch nicht zur Verfügung, weshalb das Rauschen mit vertretbarem Aufwand nicht weiter verringert werden konnte.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die nicht deuterierten Cluster. In den TOF-Massenspektren (vgl. Abbildung 6.8a), die mit einem Laser aufgenommen wurden, können $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n$ -Cluster bis zu einer Größe von $n = 6$ zugeordnet werden. Ein längeres Spektrum findet sich im Anhang (vgl. Abbildung A.3). Zur Photolyse und Ionisation wurde ein Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda = 226 \text{ nm}$ und einer Energie von ca. $100 \mu\text{J}$ verwendet. Aufgrund der hohen Laserenergie können hier ebenfalls die oben beschriebenen Mehrphotonenprozesse und Verzerrungen der Clustergrößenverteilung auftreten.

Verwendet man zwei Laser mit einem Delay von $\Delta t = 15 \text{ ns}$, so kann man die $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster mit $m = 1-7$ erkennen. NH_4 -Radikale haben eine sehr kurze Lebenszeit und können deshalb nicht untersucht werden. Des Weiteren ist die verwendete Ionisationswellenlänge für NH_4 -Radikale nicht ausreichend. Die Clustergrößenverteilung hat unter den eingestellten Messbedingungen ein Maximum bei $m = 4$. Durch die hohe Energie des Ionisationslasers sind im Spektrum bei den Massen 67 u und 134 u die Peaks des Pyrrol-Kations und des Pyrrol-Dimer-Kations erkennbar, welche durch Mehrphotonenionisation mit dem Ionisationslaser entstehen. Weiterhin kann

Tabelle 6.8: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$) von Pyrrol-Ammoniak-Clustern aus konventionellen und mit Hilfe von Event-Counting aufgenommenen Ion Images.

| Methode | Cluster | $v_{\text{rms}}^{\text{Cluster}} / \text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Cluster}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}} / \text{cm}^{-1}$ | β |
|---------|------------------------------|---|---|--|---------|
| konv. | ND_4 | 815 | 612 | 204 | -0.09 |
| | ND_4ND_3 | 414 | 302 | 192 | 0.01 |
| | $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ | 279 | 202 | 190 | -0.01 |
| | NH_4NH_3 | 414 | 252 | 134 | -0.08 |
| | $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ | 287 | 180 | 142 | -0.03 |
| EC | ND_4 | 755 | 525 | 175 | -0.11 |
| | ND_4ND_3 | 377 | 250 | 159 | 0.01 |
| | $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ | 276 | 198 | 186 | 0.03 |
| | NH_4NH_3 | 404 | 240 | 127 | -0.08 |
| | $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ | 286 | 178 | 140 | -0.02 |

man im Massenbereich von 17–20 u einen geringen Anteil an Dissoziationsprodukten erkennen, welche aus dem Zerfall der Pyrrol-Kationen entstehen.

Dass es sich bei den gemessenen Fragmenten um Produkte aus der Photodissoziation von Pyrrol-Ammoniak-Clustern handelt, wurde überprüft, indem der Photolyselaser blockiert wurde. Daraufhin konnten keine Ionen mehr detektiert werden. Somit wurde sichergestellt, dass es sich nicht um Mehrphotonenprozesse des Ionisationslasers handelt. Auch eine Ionisation von reinen $(\text{ND}_3)_n$ - bzw. $(\text{NH}_3)_n$ -Clustern durch den Ionisationslaser kann dadurch ausgeschlossen werden. Durch die geringe Intensität des Photolyselasers ($< 10 \mu\text{J mm}^{-2}$) in den Zwei-Laser-Messungen wurde zudem das Abdampfen einzelner Ammoniak-Moleküle von den Ausgangs-Clustern minimiert.

Auch ein Abdampfen nach der Ionisation kann weitgehend ausgeschlossen werden, da andernfalls die Ionisationsenergien (vgl. Abbildungen 6.11, 6.12 und 6.13) nicht mit den in der Literatur angegebenen Werten übereinstimmen würden. Dies gilt insbesondere für kleine Cluster mit $m < 3$, da sich hier die Ionisationsenergien von $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ - und $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{m+1}$ -Clustern deutlich unterscheiden. Für die Ionisation eines $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{m+1}$ -Clusters ist eine deutlich geringere Energie nötig. Ein Abdampfen einer ND_3 -Einheit nach der Ionisation würde dazu führen, dass die Ionisationskurve für den $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Cluster nicht gegen null geht, sondern dass auch bei Energien, die kleiner sind als die Ionisationsenergie des $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Clusters, ein deutlich von null verschiedenes Signal vorhanden ist. Die aus den Daten ermittelten Ionisationswellenlängen von $\lambda_{\text{ion}}^{\text{ND}_4} = 268.1 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{ion}}^{\text{ND}_4\text{ND}_3} = 322.7 \text{ nm}$ stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Deshalb kann man davon ausgehen, dass ein

Abdampfen einzelner Ammoniak-Moleküle von größeren Cluster-Ionen höchstens in vernachlässigbarem Umfang stattfindet.

In Abbildung 6.9 sind die konventionellen Ion Images der $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Cluster ($m = 1-3$), sowie die daraus erhaltenen Verteilungen der kinetischen Energien gezeigt. Zur Photolyse wurde eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$ benutzt. Zur Ionisation wurde ein um $\Delta t = 30 \text{ ns}$ verzögerter Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ion}} = 265 \text{ nm}$ verwendet. Die Ion Images sind näherungsweise isotrop und zeigen eine Verteilung, deren Intensitätsmaximum in der Mitte des Ion Images liegt. Die Verteilungen lassen sich sehr gut mit Hilfe der in Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Fit-Methode reproduzieren. Dazu wird lediglich eine Gaußfunktion benötigt. Die aus dem Fit erhaltenen Werte für die Anisotropieparameter und die mittleren kinetischen Energien der verschiedenen Cluster sind in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Man kann erkennen, dass die mittlere kinetische Energie mit der Größe der Cluster abnimmt. Nur ein kleiner Teil der Überschussenergie wird in kinetische Energie des Ammoniak-Clusters umgewandelt. Die Dissoziationsenergie für den N–D-Bindungsbruch in Pyrrol- d_1 ist nicht genau bekannt. Die in Tabelle 6.9 angegebenen Werte stammen aus Ion-Imaging-Experimenten (vgl. Abschnitt 6.5) und wurden zur Abschätzung der Geschwindigkeiten benutzt. Es zeigt sich, dass die gemessenen Geschwindigkeiten deutlich kleiner sind, als man bei einem impulsiven Mechanismus erwarten würde. Dies trifft selbst dann noch zu, wenn man die deutlich höhere Dissoziationsenergie $D_0(\text{Pyrrol-}\text{d}_5) = 33\,590.0(50) \text{ cm}^{-1}$ der N–D-Bindung des Pyrrol- d_5 [21] zur Berechnung der Geschwindigkeiten heranzieht.

Fragmente mit höheren kinetischen Energien, wie sie von David *et al.* [24] berechnet werden, hätten unter den eingestellten Messbedingungen ebenfalls detektiert werden können. Eine gründliche Analyse der Ion Images ergibt jedoch keine Hinweise auf weitere Komponenten, so dass die Existenz einer Komponente mit einer mittleren kinetischen Energie im Bereich von 0.5 eV mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Zum Vergleich mit den deuterierten Clustern wurden Ion Images von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Clustern mit $m = 1$ und 2 aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.10 und Tabelle 6.8 zusammengefasst. Die Photolysewellenlänge betrug $\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$ und zur Ionisation wurde ein um $\Delta t = 15 \text{ ns}$ verzögerter Laserpuls mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{ion}} = 308 \text{ nm}$ verwendet. Die Ion Images sind nahezu isotrop und zeigen eine monomodale Geschwindigkeitsverteilung. Folglich benötigt man zur Simulation der Verteilung mit Hilfe der Fit-Methode nur eine Gaußfunktion. Das Intensitätsmaximum der Ion Images liegt bei der Geschwindigkeit $v = 0 \text{ m s}^{-1}$. Die in den Tabellen angegebenen Geschwindigkeiten bzw. Energien dienen zur quantitativen Beschreibung der Reaktion. Die bisher in der Fachliteratur veröffentlichten Ion Images [93, 95] enthalten keine Angaben zu diesen Werten. Die Ion Images wurden ebenfalls auf die Existenz einer schnelleren Komponente hin untersucht, wobei keine Hinweise darauf entdeckt werden konnten.

Die Geschwindigkeit der Fragmente liegt in dem Bereich, der auch für einen impulsiven Mechanismus zu erwarten wäre (vgl. Tabelle 6.9). Dies entspricht auch den Beobachtungen von Rubio-Lago *et al.* [95], aufgrund derer sie ihre Hypothese aufstellen.

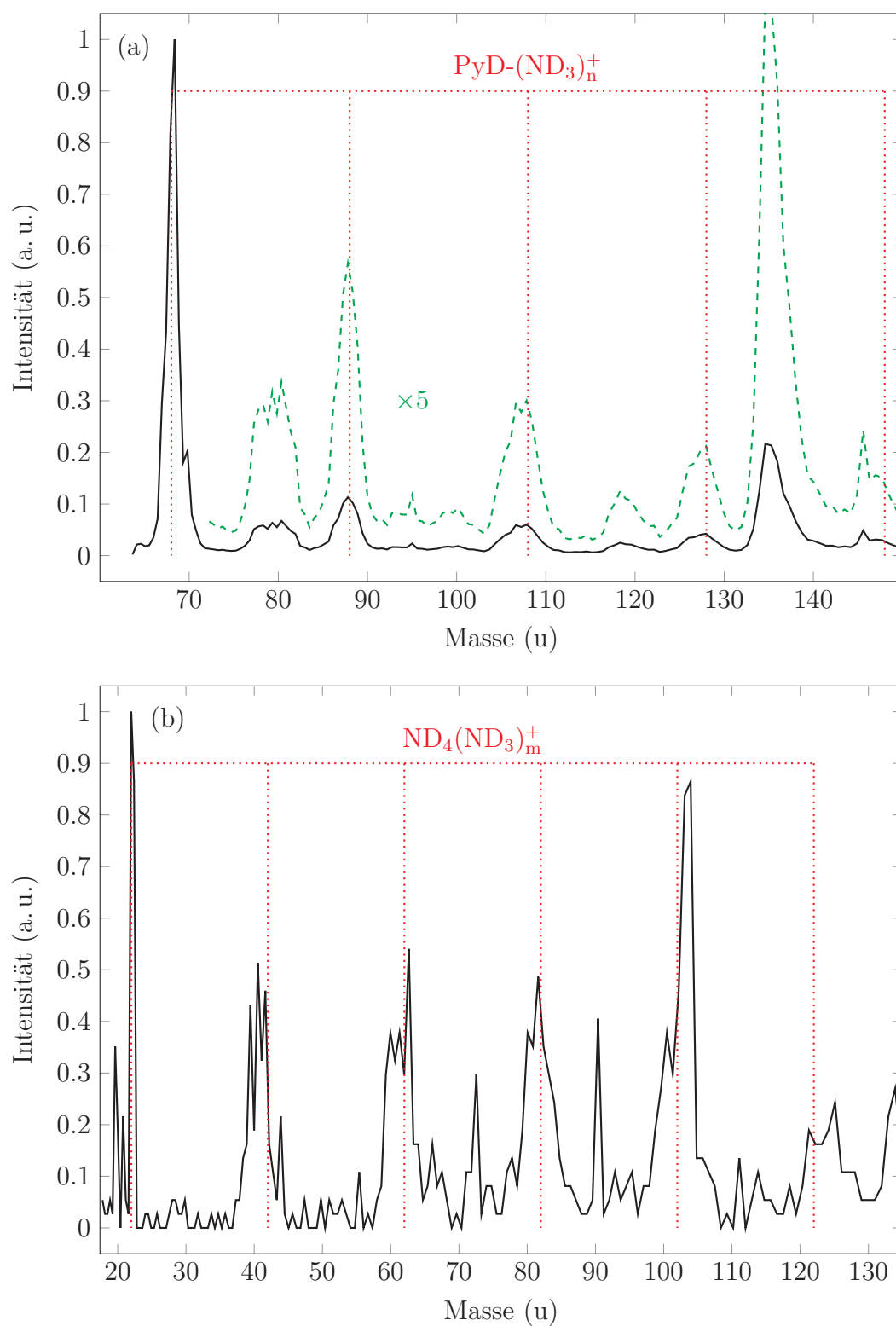


Abbildung 6.7: TOF-Massenspektren der Pyrrol- $(\text{ND}_3)_n$ -Cluster und der entsprechenden Fragmente, aufgenommen mit (a) einem Laser ($\lambda = 232 \text{ nm}$) und (b) zwei Lasern ($\lambda_{\text{photo}} = 232 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ion}} = 260 \text{ nm}$) und einem Delay von $\Delta t = 30 \text{ ns}$.

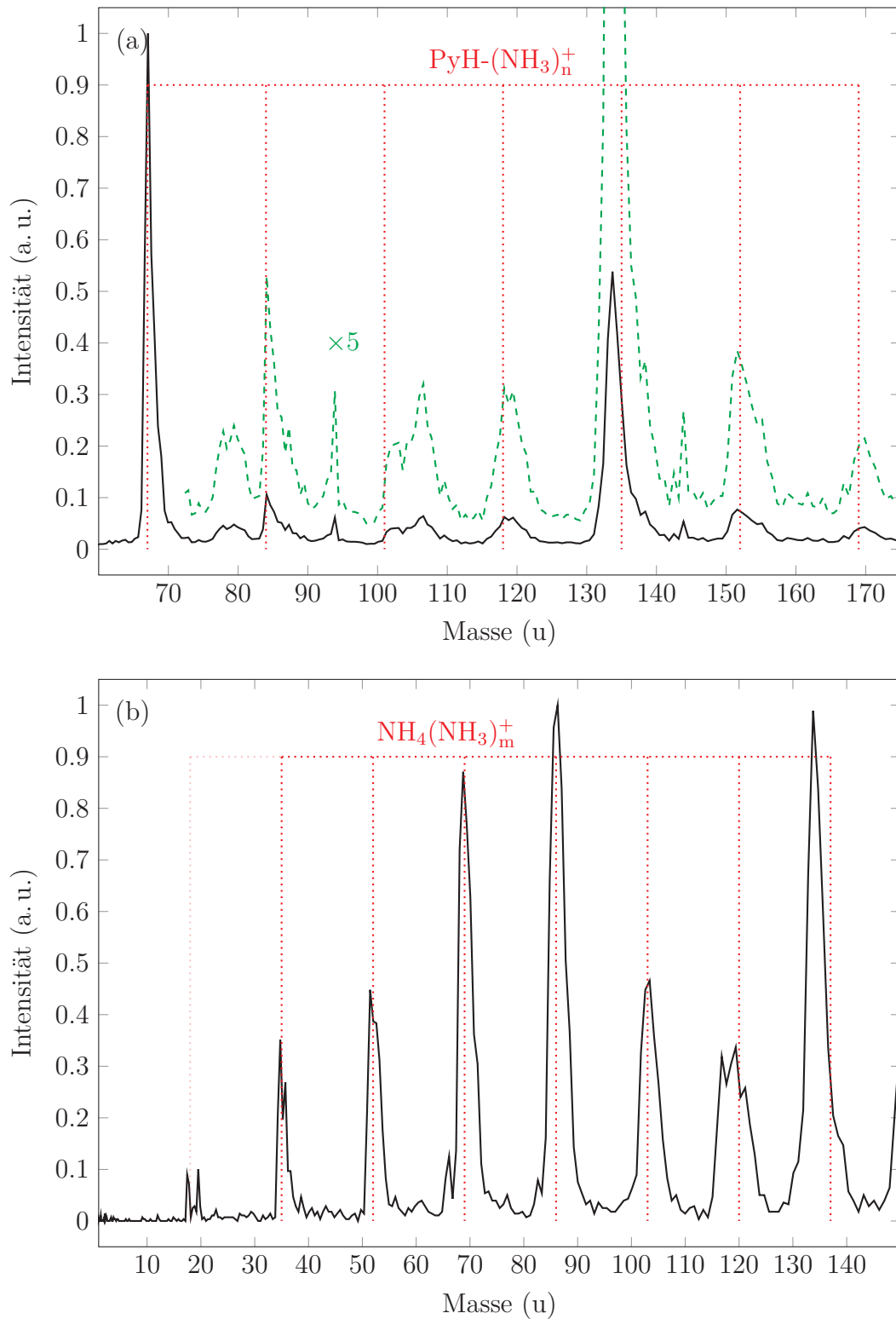


Abbildung 6.8: TOF-Massenspektren der Pyrrol- $(\text{NH}_3)_n$ -Cluster und der entsprechenden Fragmente, aufgenommen mit (a) einem Laser ($\lambda = 226 \text{ nm}$) und (b) zwei Lasern ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ion}} = 308 \text{ nm}$) und einem Delay von $\Delta t = 15 \text{ ns}$.

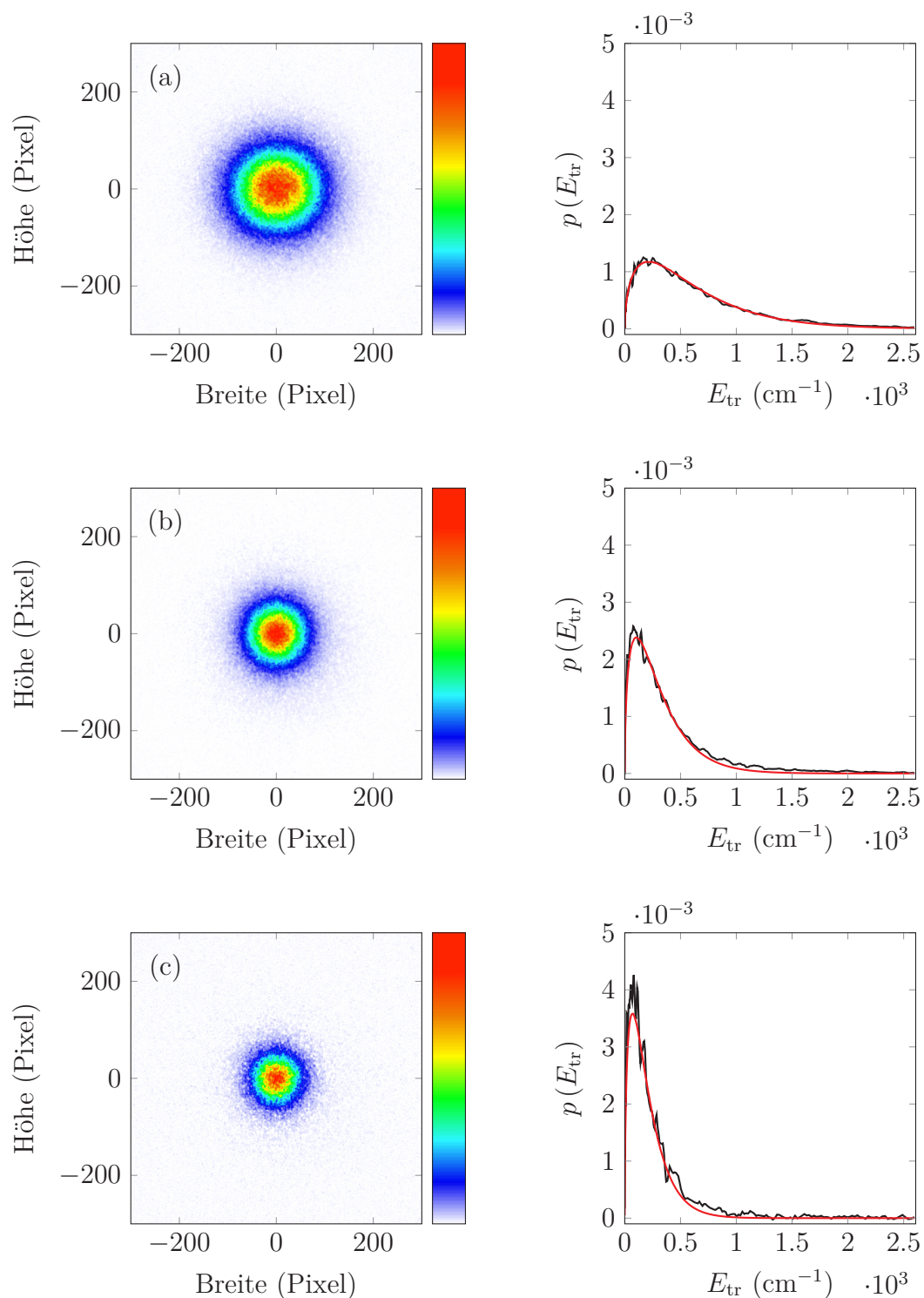


Abbildung 6.9: Konventionelle Ion Images (links) von $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_m$ -Clustern aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$) von $\text{PyD}-(\text{ND}_3)_n$ -Clustern und Verteilungen der kinetischen Energie (rechts) aus der direkten Abel-Inversion (schwarz) bzw. aus dem Fit (rot): (a) $m = 0$, (b) $m = 1$, (c) $m = 2$.

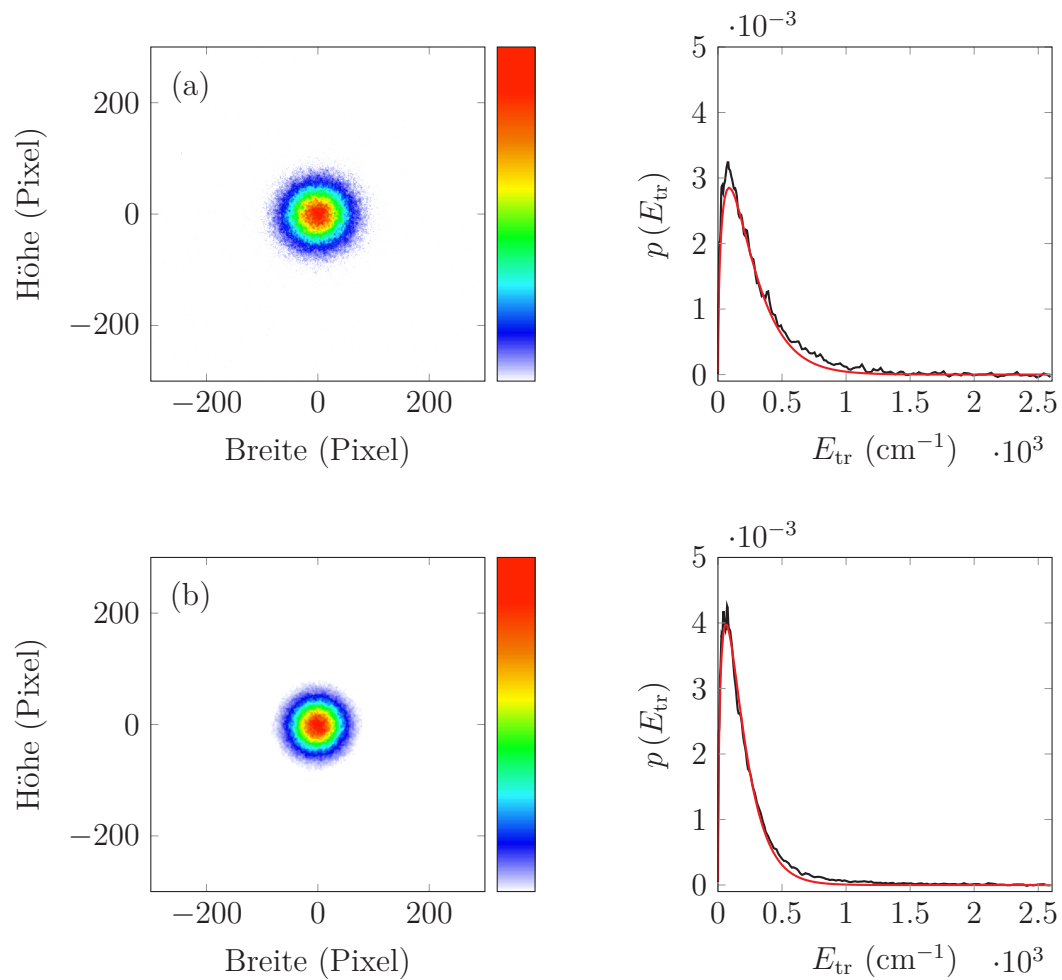


Abbildung 6.10: Konventionelle Ion Images von $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Clustern aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$) von Pyrrol- $(\text{NH}_3)_n$ -Clustern: (a) $m = 1$, (b) $m = 2$. Rechts ist jeweils die entsprechende Verteilung der kinetischen Energie des $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Clusters aus der direkten Abel-Inversion der Messdaten (schwarz) und die mit der Fit-Methode erhaltene Verteilung (rot) aufgetragen.

Tabelle 6.9: Vergleich der nach dem impulsiven Mechanismus aus den Ergebnissen der H- bzw. D-Ion-Images von Pyrrol berechneten Geschwindigkeiten der verschiedenen Cluster mit den experimentell auf den $\text{NX}_4(\text{NX}_3)_m$ -Ion-Images bestimmten Geschwindigkeiten ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$).

| | X | D_0/cm^{-1} | E_{tr}^X/E_+ | $v_{\text{rms}}^{\text{NX}_4(\text{NX}_3)_m}/\text{m s}^{-1}$ | | |
|-------------------------|---|----------------------|-----------------------|---|-------|-------|
| | | | | m = 0 | m = 1 | m = 2 |
| Wei <i>et al.</i> [119] | H | 31 030 | 0.68 | 814 | 418 | 282 |
| | D | 31 491 | 0.72 | 953 | 499 | 338 |
| Ion Images Pyrrol | H | 30 667 | 0.67 | 820 | 422 | 259 |
| | D | 31 831 | 0.67 | 907 | 475 | 322 |
| Ion Images Cluster | H | – | – | – | 414 | 287 |
| | D | – | – | 815 | 414 | 279 |

Abbildung 6.14 zeigt die Verteilungen der kinetischen Energie der ND_4 -Fragmente bei verschiedenen Photolysewellenlängen. Die schrittweise Erhöhung der Exzessenenergie um insgesamt ca. 1600 cm^{-1} sollte im Falle eines impulsiven Mechanismus zu einer leichten Erhöhung der mittleren kinetischen Energie des ND_4 -Fragments führen, während die Erhöhung bei einem ESPT wesentlich größer sein sollte (vgl. Gleichungen 6.19 und 6.22). Die aus dem Fit erhaltenen Werte sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst und lassen keine deutliche Zunahme der kinetischen Energie erkennen. Auch die überlagerte Darstellung der Verteilungen der kinetischen Energien (vgl. Abbildung 6.15) ergibt keine Hinweise auf eine Verbreiterung der Verteilung bei kleineren Wellenlängen. Die zusätzliche Energie wird praktisch vollständig in innere Energie der Fragmente umgewandelt. Die sichtbare Struktur in den Verteilungen nimmt hingegen bei kleineren Wellenlängen ab. Eine Variation der Photolysewellenlänge bei den nicht deuterierten Clustern führt zu vergleichbaren Ergebnissen, wobei in den Ion Images von Rubio-Lago *et al.* [95] eine leichte Verbreiterung der Verteilung bei höherer Exzessenenergie erkennbar ist. Der dabei betrachtete Wellenlängenbereich ist deutlich größer als in dieser Arbeit, so dass der Effekt auch für den Fall, dass nur ein sehr kleiner Bruchteil der Exzessenenergie in kinetische Energie des Clusters umgewandelt wird, sichtbar wird. Genaue Werte für die Breite der Verteilung werden nicht genannt, weshalb ein quantitativer Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten nicht möglich ist. Eine weitere Erhöhung der Exzessenenergie führt laut Rodríguez *et al.* [93] aber wieder zu einer Abnahme der Breite. Auch hierfür werden keine quantitativen Werte angegeben.

Die relativ geringe kinetische Energie der Cluster widerspricht der von David *et al.* [24] bestimmten kinetischen Energie von $4200\text{--}5200 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht bei der verwendeten Photolysewellenlänge etwa 30% der Exzessenenergie. Wie bereits

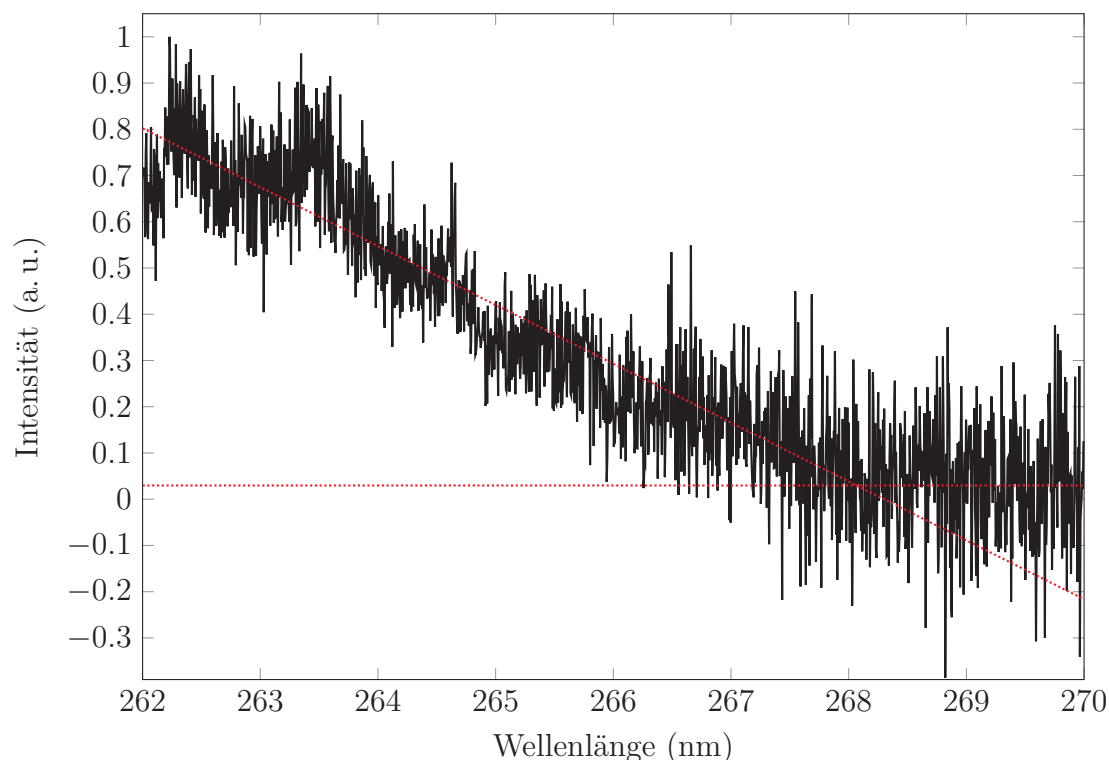


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der Signalintensität des ND_4 -Signals von der Wellenlänge des Ionisationslasers. Die Werte wurden im Hinblick auf die Ionisationslaserintensität korrigiert. Der Schnittpunkt der roten Geraden dient zur näherungsweisen Bestimmung der Ionisationswellenlänge und liegt bei $\lambda_{\text{ion}} \approx 268.1$ nm.

erwähnt sollte dies im Falle einer Erhöhung der Photolyseenergie zu einer deutlichen Zunahme der mittleren kinetischen Energie der Cluster führen, wenn man davon ausgeht, dass ein konstanter Bruchteil der Exzessenergie in kinetische Energie umgewandelt wird. Auch hierfür finden sich in den in dieser Arbeit gezeigten Spektren keine Anhaltspunkte. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch in den von Rodríguez *et al.* [93] und Rubio-Lago *et al.* [95] aufgenommenen Ion Images für Photolysewellenlängen von 199–234 nm. Die Verteilungen der ND_4 -Fragmente zeigen allerdings auch noch bei Energien, die größer sind als die nach Gleichung 6.19 berechneten maximalen kinetischen Energien ($E_{\text{tr, max}}^{\text{ND}_4} = 1160 \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$), eine nicht vernachlässigbare Wahrscheinlichkeit. Erst bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{tr}}^{\text{ND}_4} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ fällt die Verteilungsfunktion aus Abbildung 6.9 unter 1% des Maximalwertes. Diesen Widerspruch, welcher auch in den Ion Images von Rodríguez *et al.* [93] und Rubio-Lago *et al.* [95] auftritt, erklären die Autoren mit der zusätzlichen inneren Energie aus dem Ammoniakcluster. Dabei wird vor allem ein Quant einer intermolekularen Schwingung mit $\bar{\nu} = 452 \text{ cm}^{-1}$ für die zusätzliche Energie in Betracht gezogen [93]. Diese Schwingung wurde von Nonose *et al.* [82] für den Grundzustand des NH_4NH_3 -Clusters theoretisch berechnet. Es handelt sich um eine N–H–N-Deformationsschwingung, weshalb diese Erklärung für die ND_4 -Fragmente

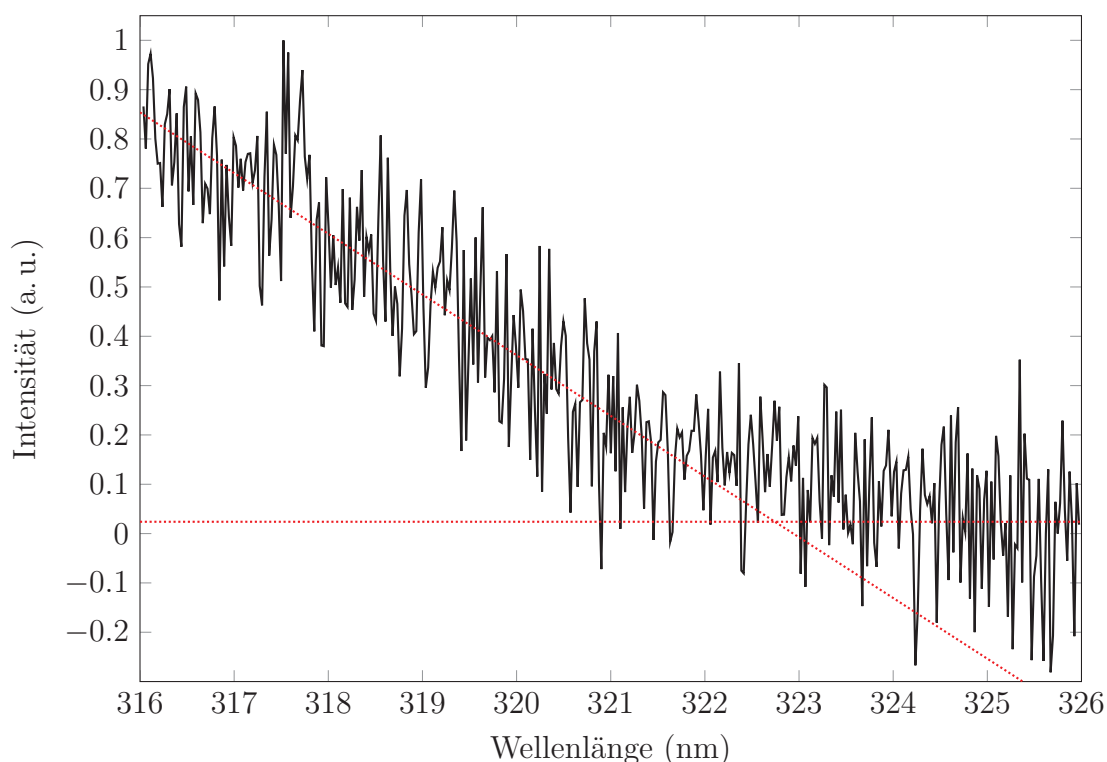


Abbildung 6.12: Abhängigkeit der Signalintensität des ND_4ND_3 -Signals von der Wellenlänge des Ionisationslasers. Die Werte wurden im Hinblick auf die Ionisationslaserintensität korrigiert. Der Schnittpunkt der roten Geraden dient zur näherungsweisen Bestimmung der Ionisationswellenlänge und liegt bei $\lambda_{\text{ion}} \approx 322.7 \text{ nm}$.

nicht zutreffen kann, da diese Schwingung erst bei größeren Clustern existiert.

Die fast isotrope Verteilung spricht für einen Übergangszustand, dessen Lebensdauer länger als eine Rotationsperiode ist. Diese wurde von David *et al.* [24] abgeschätzt und liegt für den $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_3$ -Cluster in der Größenordnung von 1 ps. Eine direkte Dissoziation, wie die der N–H-Bindung des Pyrrols, läuft hingegen deutlich schneller ab und es ergibt sich ein Anisotropieparameter von $\beta \approx -0.4$. Deshalb würde man bei einem impulsiven Mechanismus auch eine anisotrope Fragmentverteilung erwarten. Durch die zweite Reaktion des Wasserstoffisotops mit dem Ammoniak-Cluster kann diese Anisotropie allerdings deutlich verringert werden.

Geht man davon aus, dass es sich bei der Fragmentverteilung um eine Gaußverteilung mit einem Mittelpunkt bei $v = 0 \text{ m s}^{-1}$ handelt, so lässt sich zeigen, dass aus der Abel-Inversion dieser Funktion wiederum eine Gaußfunktion mit gleicher Standardabweichung resultiert [84]. Da diese Bedingung bei allen gemessenen Ion Images gut erfüllt ist, wurde die Auswertung für die mit der Event-Counting-Methode aufgenommenen Ion Images zusätzlich noch nach dieser Methode durchgeführt. Es

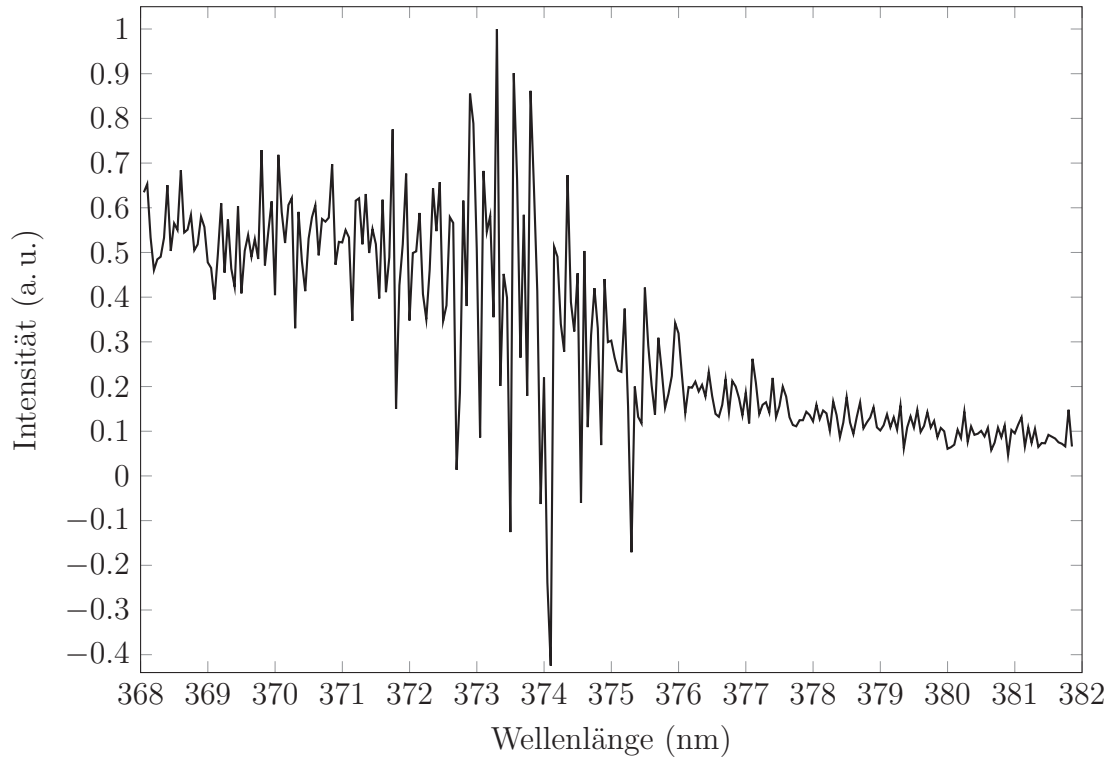


Abbildung 6.13: Abhängigkeit der Signalintensität des $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ -Signals von der Wellenlänge des Ionisationslasers. Die Werte wurden im Hinblick auf die Ionisationslaserintensität korrigiert.

gilt:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3}\sigma, \quad (6.25)$$

$$E_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2. \quad (6.26)$$

Um einen direkten Fit an die Ion Images zu ermöglichen, wurden jeweils alle Events einer Zeile bzw. einer Spalte aufsummiert und an die erhaltene eindimensionale Kurve wurde eine Gaußfunktion der Form

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left(-2\left(\frac{x - x_c}{w}\right)^2\right) \quad (6.27)$$

mit der Breite $w = 2\sigma$ und den Parametern y_0 als Offset, x_c als Mittenposition und A als Fläche unter der Kurve angefitet. Zur iterativen Kurvenanpassung wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Abbildung 6.16 zeigt dies am Beispiel des ND_4 -Fragments. Alle Events einer Spalte wurden aufsummiert und gegen die Spaltennummer aufgetragen (schwarze Kurve). Die angefitete Gaußfunktion mit den Parametern $y_0 = 8.96$, $x_c = 436$, $w = 105$ und $A = 390000$ ist als rote Kurve

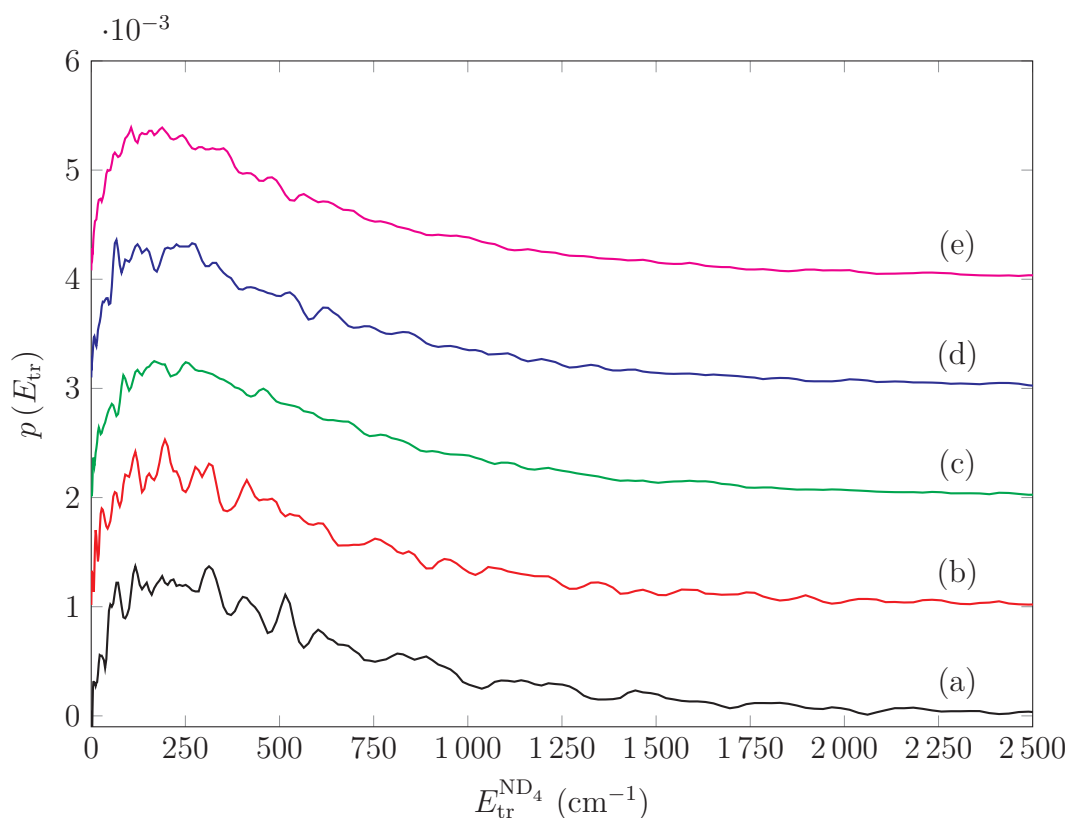


Abbildung 6.14: Verteilungsfunktionen der kinetischen Energie der ND₄-Fragmente bei verschiedenen Photolysewellenlängen. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit im Vergleich zur vorherigen Kurve jeweils um den Wert 0.001 nach oben verschoben. (a) $\lambda_{\text{photo}} = 230$ nm, (b) $\lambda_{\text{photo}} = 228$ nm, (c) $\lambda_{\text{photo}} = 226$ nm, (d) $\lambda_{\text{photo}} = 224$ nm, (e) $\lambda_{\text{photo}} = 222$ nm.

dargestellt. Man sieht, dass der Fit sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für die Summation der Zeilen und alle übrigen oben besprochenen Ion Images.

Aus der erhaltenen Standardabweichung wurde dann mit Hilfe der Gleichungen 6.25 und 6.26 die mittlere kinetische Energie des Clusters bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte (vgl. Tabellen 6.12 und 6.13) unterscheiden sich nur geringfügig von denen aus der Fit-Methode (vgl. Tabellen 6.8 und 6.10). Die Auswertung der Summation aller Zeilen ergibt leicht unterschiedliche Werte als die aller Spalten, was auf die leicht von null abweichenden Anisotropieparameter der Ion Images zurückzuführen ist.

Für die Verteilungsfunktion der kinetischen Energie ergibt sich somit eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung [84], der gemäß

$$E_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2}k_B T_{\text{tr}} \quad (6.28)$$

Tabelle 6.10: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von PyD–ND₃-Clustern, erhalten aus konventionellen und mit Hilfe von Event-Counting aufgenommenen Ion Images bei verschiedenen Photolysewellenlängen.

| Methode | $\lambda_{\text{photo}}/\text{nm}$ | $v_{\text{rms}}^{\text{ND}_4}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{ND}_4}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|---------|------------------------------------|--|--|--|---------|
| konv. | 222 | 784 | 567 | 189 | −0.13 |
| | 224 | 785 | 568 | 190 | −0.12 |
| | 226 | 815 | 612 | 204 | −0.09 |
| | 228 | 790 | 576 | 192 | −0.09 |
| | 230 | 802 | 594 | 198 | −0.11 |
| EC | 222 | 790 | 576 | 192 | −0.14 |
| | 224 | 776 | 556 | 186 | −0.13 |
| | 226 | 755 | 525 | 175 | −0.11 |
| | 228 | 798 | 587 | 196 | −0.11 |
| | 230 | 811 | 607 | 203 | −0.11 |

Tabelle 6.11: Auswirkungen des Wasserstoff-Deuterium-Austausches auf die kinetischen Energien der verschiedenen Cluster unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Dissoziationsenergien. Die experimentellen Werte beziehen sich auf die Photolyse bei $\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$.

| m | $\eta_{\text{m}}^{\text{IM}}$ | $\eta_{\text{m}}^{\text{ESPT}}$ | $\eta_{\text{m}}^{\text{exp, konv}}$ | $\eta_{\text{m}}^{\text{exp, EC}}$ |
|---|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 0.62 | 1.05 | | |
| 1 | 0.61 | 1.07 | 0.83 | 0.96 |
| 2 | 0.61 | 1.09 | 0.89 | 0.90 |

eine Translationstemperatur T_{tr} zugeordnet werden kann. Die Temperaturen der Cluster nehmen analog zu den mittleren Energien, die mit Hilfe der Fit-Methode erhalten wurden, mit der Clustergröße ab. Die Temperaturen für die deuterierten Cluster sind jeweils leicht höher als die Temperaturen für die entsprechenden $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_m$ -Cluster. Es ergeben sich Verhältnisse für die mittleren kinetischen Energien von $\eta_1^{\text{exp, EC, direkt}} = 0.94$ und $\eta_2^{\text{exp, EC, direkt}} = 0.89$, welche gut mit den Werten aus Tabelle 6.11 übereinstimmen.

Der Reaktionsmechanismus sollte aus den oben aufgeführten Gründen einen relativ langlebigen Zwischenzustand aufweisen. Dadurch kann sich die verfügbare Exzessenergie auf alle Freiheitsgrade umverteilen. Ein impulsiver Mechanismus, wie er von Rubio-Lago *et al.* [95] vorgeschlagen wurde, scheint aufgrund der in dieser

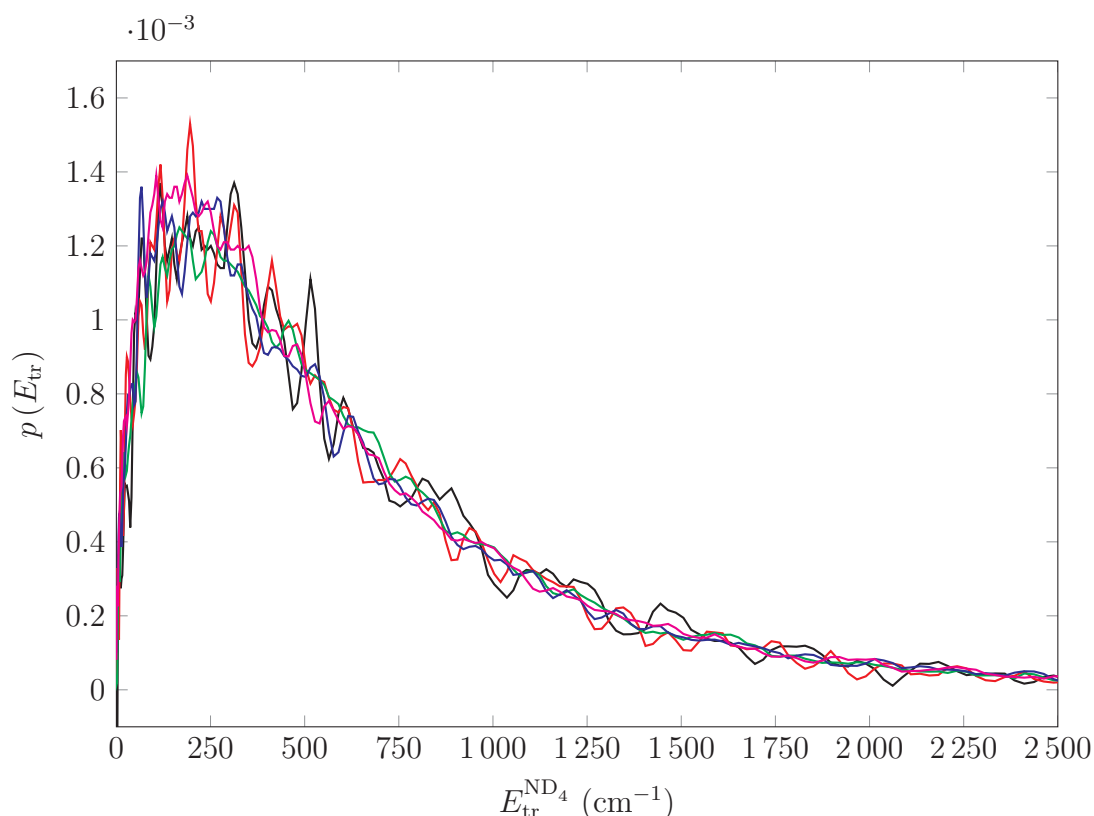


Abbildung 6.15: Verteilungsfunktionen der kinetischen Energie der ND_4 -Fragmente bei verschiedenen Photolysewellenlängen. $\lambda_{\text{photo}} = 230$ nm (schwarz), $\lambda_{\text{photo}} = 228$ nm (rot), $\lambda_{\text{photo}} = 226$ nm (grün), $\lambda_{\text{photo}} = 224$ nm (blau), $\lambda_{\text{photo}} = 222$ nm (magenta).

Arbeit erhaltenen Daten für die deuterierten Cluster ausgeschlossen. Ein elektronisch angeregter Übergangszustand hingegen muss beim Zerfall in zwei Fragmente dem Impulserhaltungssatz gehorchen, weshalb die Geschwindigkeit des Pyrrolyl-Gegenfragments aus der Geschwindigkeit des Clusters berechnet werden kann. Die in den Tabellen angegebenen kinetischen Energien für die Gegenfragmente $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}$ sind deshalb nur für diesen Fall gültig.

Da die kinetische Energie der Cluster weitgehend unabhängig von der zur Verfügung stehenden Exzessenergie ist, muss bei einer Erhöhung die zusätzliche Energie praktisch vollständig in innere Energie der Cluster bzw. des Pyrrolyl-Gegenfragments umgewandelt werden. Es lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit ausschließen, dass eine Erhöhung der Exzessenergie auch zu einer Erhöhung der kinetischen Energie führt, da der gemessene Bereich nur einer Erhöhung um ca. 10 % entspricht und der Messfehler in einer ähnlichen Größenordnung liegt.

Die Tatsache, dass bei der Ionisation anders als z. B. beim NO-Fragment kein REMPI-Prozess genutzt wird, macht eine genaue Bestimmung des Quantenzustandes des

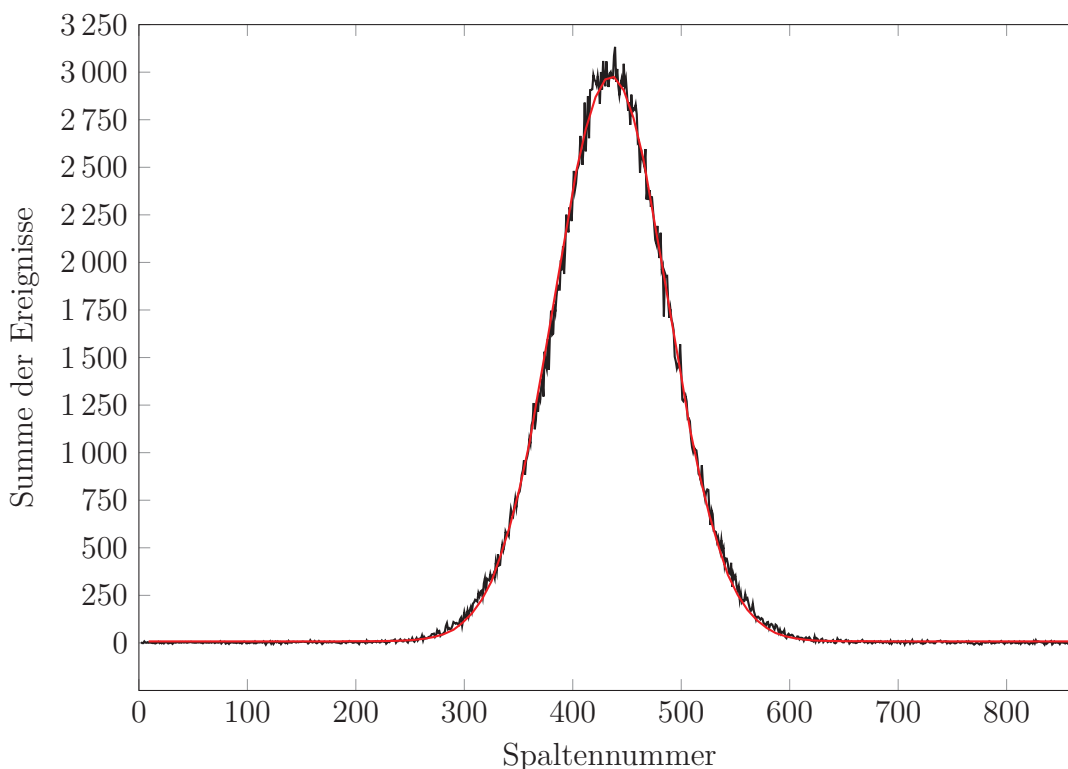


Abbildung 6.16: Direkte Auswertung der aufsummierten Ereignisse der Spalten (schwarze Kurve) des Ion Images (EC) von ND_4 und die dabei erhaltene Gaußfunktion mit den Parametern $y_0 = 8.96$, $x_c = 436$, $w = 105$ und $A = 390000$ (rot).

Clusters unmöglich. Es kann weder die Verteilung der Rotationszustände noch die der Vibrationszustände bestimmt werden. Somit ist auch eine Berechnung der inneren Energie der Fragmente und eine Betrachtung der Variation mit der Photolysewellenlänge nicht möglich. Eine weitere Erhöhung der Exzessenergie ist aber mit den hier zur Verfügung stehenden Lasersystemen und Verdopplerkristallen nicht mehr möglich, so dass diese Frage nicht abschließend geklärt werden kann.

Wendet man die Fit-Methode auf simulierte Ion Images mit einem Rauschen, wie es typisch für die in dieser Arbeit aufgenommenen Ion Images ist, an, so ergeben sich Fehler von ca. 1 % für die quadratisch gemittelten Geschwindigkeiten der Teilchen. Für die kinetischen Energien muss man also von einem Fit-Fehler von mindestens 2 % ausgehen. Hinzu kommen weitere Fehler, wie z. B. kleine Abweichungen bei der Bestimmung des Bildmittelpunktes oder bei der Offset-Korrektur, so dass man für die Werte der kinetischen Energien einen Fehler von ca. 5 % berücksichtigen muss. Insgesamt ergeben sich für die Verhältnisse η_{exp} also maximale Fehler von etwa 10 %. Auch unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen ergeben sich keine Werte, die sich eindeutig einem der beiden Mechanismen zuordnen lassen.

Tabelle 6.12: Kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse ($\lambda_{\text{photo}} = 226 \text{ nm}$) von Pyrrol-Ammoniak-Clustern aus der direkten Auswertung der mit Hilfe von Event-Counting aufgenommenen Ion Images.

| Cluster | $E_{\text{tr, Spalten}}^{\text{Cluster}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr, Zeilen}}^{\text{Cluster}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr, Mittel}}^{\text{Cluster}}/\text{cm}^{-1}$ | T_{tr}/K |
|------------------------------|--|---|---|--------------------------|
| ND_4 | 572 | 492 | 532 | 509 |
| ND_4ND_3 | 257 | 270 | 263 | 252 |
| $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ | 195 | 212 | 203 | 195 |
| NH_4NH_3 | 260 | 234 | 247 | 237 |
| $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ | 183 | 178 | 180 | 173 |

Tabelle 6.13: Kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von PyD-ND_3 -Clustern aus der direkten Auswertung der mit Hilfe von Event-Counting aufgenommenen Ion Images bei verschiedenen Photolysewellenlängen.

| $\lambda_{\text{photo}}/\text{nm}$ | $E_{\text{tr, Spalten}}^{\text{ND}_4}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr, Zeilen}}^{\text{ND}_4}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr, Mittel}}^{\text{ND}_4}/\text{cm}^{-1}$ | T_{tr}/K |
|------------------------------------|---|--|--|--------------------------|
| 222 | 640 | 510 | 575 | 551 |
| 224 | 610 | 502 | 556 | 533 |
| 226 | 572 | 492 | 532 | 510 |
| 228 | 646 | 548 | 597 | 573 |
| 230 | 709 | 579 | 644 | 618 |

Beide Mechanismen erklären die experimentellen Daten nur unzureichend. Vor allem der impulsive Mechanismus stellt einen Extremfall dar, da hierbei die Wasserstoffbrückenbindung des Ammoniakclusters an das Wasserstoffatom des Pyrrols nicht berücksichtigt wird. Es wird von zwei isolierten Molekülen ausgegangen, nämlich einem Pyrrol-Molekül und einem $(\text{NH}_3)_n$ -Cluster. Des Weiteren wird der Einfluss des Ammoniakclusters auf die Dissoziationsenergie der N–H-Bindung des Pyrrols vernachlässigt. Wie bereits von David *et al.* [24] angemerkt, ist unklar, wie ein Wasserstoffatom mit einer Geschwindigkeit von $v_{\text{rms}} > 10\,000 \text{ m s}^{-1}$ von einem Ammoniak-Cluster eingefangen und stabilisiert werden kann.

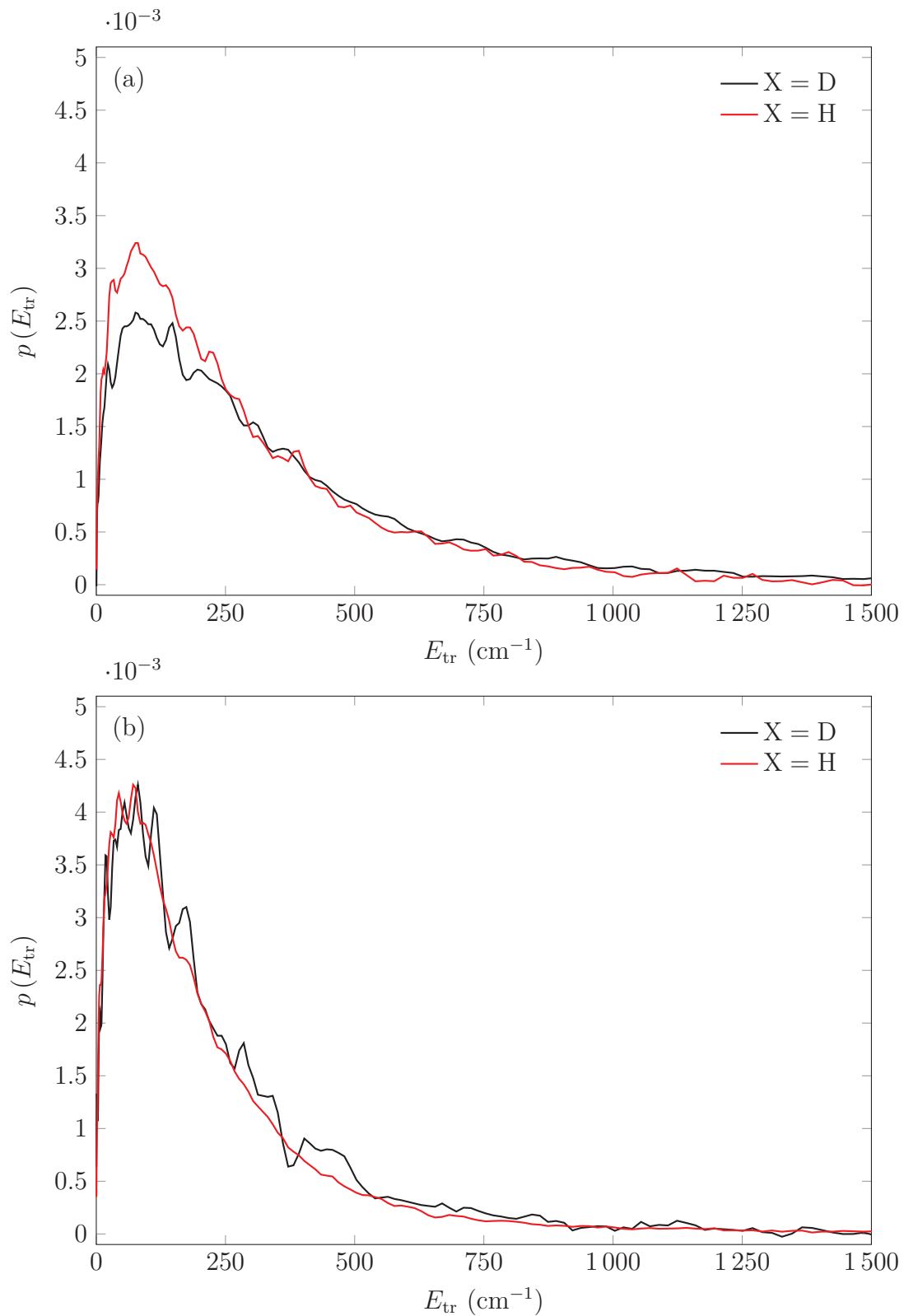


Abbildung 6.17: Vergleich der Verteilungsfunktionen der kinetischen Energien: (a) NX_4NX_3 -Cluster, (b) $\text{NX}_4(\text{NX}_3)_2$ -Cluster.

7

Photodissoziation von Nitrosobenzolen

7.1 Photophysikalische Eigenschaften von Nitrosobenzol und substituierten Nitrosobenzolen

Das aromatische Nitrosobenzol und dessen Derivate (vgl. Abbildung 7.1) besitzen eine sehr langwellige Absorptionsbande, die durch einen $n\pi^*$ -Übergang verursacht wird. Das Zentrum der Bande liegt in *n*-Hexan bei etwa 760 nm (vgl. Abbildung 7.2 und Nakamoto und Rundle [79]) und besitzt einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon \approx 40 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund dieser Absorptionsbande erscheinen die Monomere der Nitrosobenzole blau. Für Nitrosobenzol liegt der Ursprung des S_1 -Übergangs in der Gasphase bei $11\,506 \text{ cm}^{-1}$ [12]. Eine Anregung in den S_1 -Zustand führt nicht zur Dissoziation der C–N-Bindung. Park *et al.* [88] bestimmen mit Hilfe von FTIR-Spektren aus der Pyrolyse von Nitrosobenzol die Dissoziationsenergie $D_0 = 18\,957.0(175) \text{ cm}^{-1}$. Daraus folgt, dass eine Dissoziation bei den Nitrosobenzolen erst nach Anregung in den S_2 -Zustand möglich ist. Dieser liegt im UV-Bereich und variiert je nach Substituent (vgl. Abbildung 7.3), wobei ein bathochromer Effekt der Halogensubstituenten deutlich wird. Es handelt sich um einen $\pi\pi^*$ -Übergang mit Extinktionskoeffizienten im Bereich von $\epsilon \approx 5000\text{--}9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, abhängig vom jeweiligen Substituenten [110]. Der Ursprung des S_2 -Übergangs von Nitrosobenzol wurde mit Hilfe von Produktausbeutespektren im Düsenstrahl bei einer Wellenzahl von $31\,248 \text{ cm}^{-1}$ gefunden [53]. Aus der homogenen Linienbreite des 0-0-Übergangs kann eine Lebensdauer von 60–90 fs für den S_2 -Zustand des Nitrosobenzols berechnet werden [53]. Ein ähnlicher Wert findet sich auch für Nitrosobenzol in einer Argon-Matrix [32].

Die theoretische Geometrieoptimierung mittels Dichtefunktionaltheorie (B3LYP, cc-pVDZ) an Nitrosobenzol ergibt für den Grundzustand eine planare Struktur

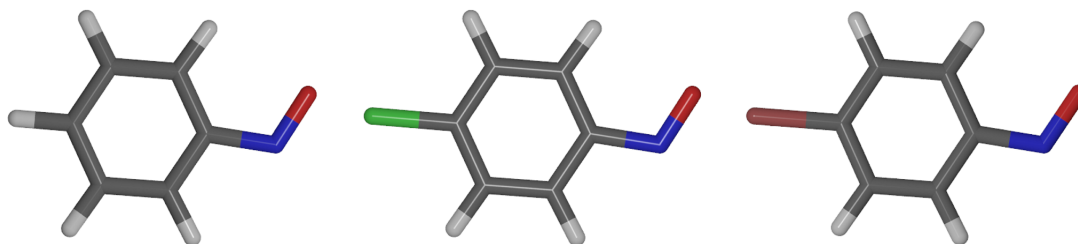


Abbildung 7.1: Stäbchenmodell des Nitrosobenzols (links), des 4-Chlor-Nitrosobenzols (Mitte) und des 4-Brom-Nitrosobenzols (rechts).

Tabelle 7.1: Bindungslängen und -winkel der Nitrosogruppe aus den optimierten Geometrien (C_S -Symmetrie, cc-pVTZ-Basis) der Grundzustände der verschiedenen Nitrosobenzole. Alle Berechnungen erfolgten mit dem Firefly QC Programm [42], welches teilweise auf dem GAMESS (US) Quellcode [102] basiert.

| Substituent | Methode | $\angle(\text{CNO})/^\circ$ | $d(\text{CN})/\text{\AA}$ | $d(\text{NO})/\text{\AA}$ |
|-------------|-------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| H | MP2 | 114.29 | 1.441 | 1.227 |
| Cl | MP2 | 114.24 | 1.439 | 1.227 |
| Br | MP2 | 114.23 | 1.439 | 1.227 |
| H | DFT (B3LYP) | 115.52 | 1.440 | 1.211 |
| Cl | DFT (B3LYP) | 115.47 | 1.438 | 1.211 |
| Br | DFT (B3LYP) | 115.45 | 1.438 | 1.211 |

mit einem $C_{\text{ipso}}\text{-N-O}$ -Bindungswinkel von $\angle(\text{CNO}) = 115^\circ$ und Bindungslängen von $d(\text{CN}) = 1.446 \text{ \AA}$ und $d(\text{NO}) = 1.216 \text{ \AA}$ [97]. Das Nitrosobenzol gehört zur Punktgruppe C_S . Für 4-Chlor- und 4-Brom-Nitrosobenzol ergeben sich jeweils ein $C_{\text{ipso}}\text{-N-O}$ -Bindungswinkel von $\angle(\text{CNO}) = 114.9^\circ$ und Bindungslängen von $d(\text{CN}) = 1.444 \text{ \AA}$ und $d(\text{NO}) = 1.217 \text{ \AA}$ [97]. Hartree-Fock-Rechnungen (6-31G**) von Huang *et al.* [49] sowie DFT-Rechnungen (B3LYP, 6-31+G(d)) von Tseng *et al.* [113] liefern sehr ähnliche Bindungslängen bzw. -winkel. Eine Geometrieoptimierung (MP2 bzw. DFT mit B3LYP-Funktional, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) der verschiedenen Nitrosobenzole mit Hilfe des Quantenchemie-Programms Firefly [42], welches teilweise auf dem GAMESS (US) Quellcode [102] basiert, liefert die in Tabelle 7.1 zusammengefassten Werte.

Eine weitere interessante Eigenschaft von C-Nitroso-Verbindungen ist, dass sie in festem Zustand häufig nicht als Monomere, sondern als Dimere vorliegen, obwohl die Monomere die Oktettregel erfüllen [68, 69]. Die dabei entstandene N=N-Doppelbindung führt dazu, dass *cis*- und *trans*-Isomere vorliegen können. Bei Nitrosobenzol liegt nur die sterisch anspruchsvollere *cis*-Form vor [29, 41, 68], während 4-Brom-Nitrosobenzol in der *trans*-Form vorliegt [23]. Das Gleichgewicht liegt in den meisten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder in gasförmigem Zustand bei den meisten C-Nitroso-

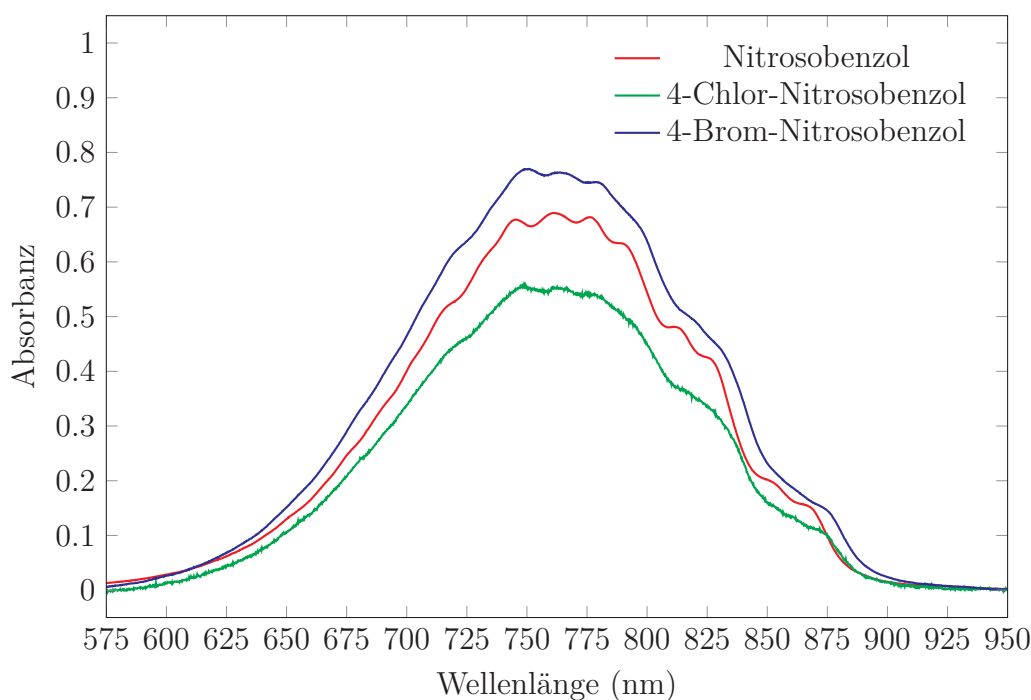


Abbildung 7.2: S_1 -Übergänge ($n\pi^*$) von Nitrosobenzol und substituierten Nitrosobenzolen aufgenommen in einer 1 cm-Küvette bei Raumtemperatur in *n*-Hexan (Uvasol).

Verbindungen auf Seiten der Monomere. Nur bei sehr hohen Konzentrationen oder einer sehr niedrigen Temperatur von $\theta \approx -60^\circ\text{C}$ sind Lösungen der Dimere thermisch stabil [4].

Die Photodissoziation von Nitrosobenzol wurde mit Hilfe zahlreicher experimenteller Verfahren, wie z. B. LIF-Spektroskopie [52–54, 64, 103], Ion Imaging [83, 84], REMPI-Spektroskopie [81] und TOF-MS [49] untersucht. Aufgrund der kurzen Lebensdauer des S_2 -Zustandes erwartet man eine schnelle Dissoziation der C–N-Bindung und eine anisotrope Verteilung der resultierenden Fragmente. Messungen der laserinduzierten Fluoreszenz der NO-Fragmente [54, 64] und Ion Images [8, 83, 84] zeigen allerdings, dass eine langsame Dissoziation mit thermischer Verteilung der Energie auf die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des NO vorliegt. Dies wird auf einen indirekten Dissoziationsmechanismus zurückgeführt. Es findet eine innere Umwandlung in den Grundzustand statt und die eigentliche Dissoziation erfolgt dann auf der Grundzustandspotentialfläche (vgl. Abbildung 2.1d).

Die Dissoziationsuntersuchungen von Niles und Wight [81] an Nitrosobenzol in der Gasphase bei 300 K ergaben keinen eindeutig belegbaren Dissoziationsmechanismus. Die bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{\text{photo}} \approx 225\text{ nm}$ aufgenommenen (1+1) REMPI-Spektren ergaben eine bimodale Besetzungsverteilung der Rotationszustände, die weder zu einer direkten, noch zu einer indirekten Dissoziation mit

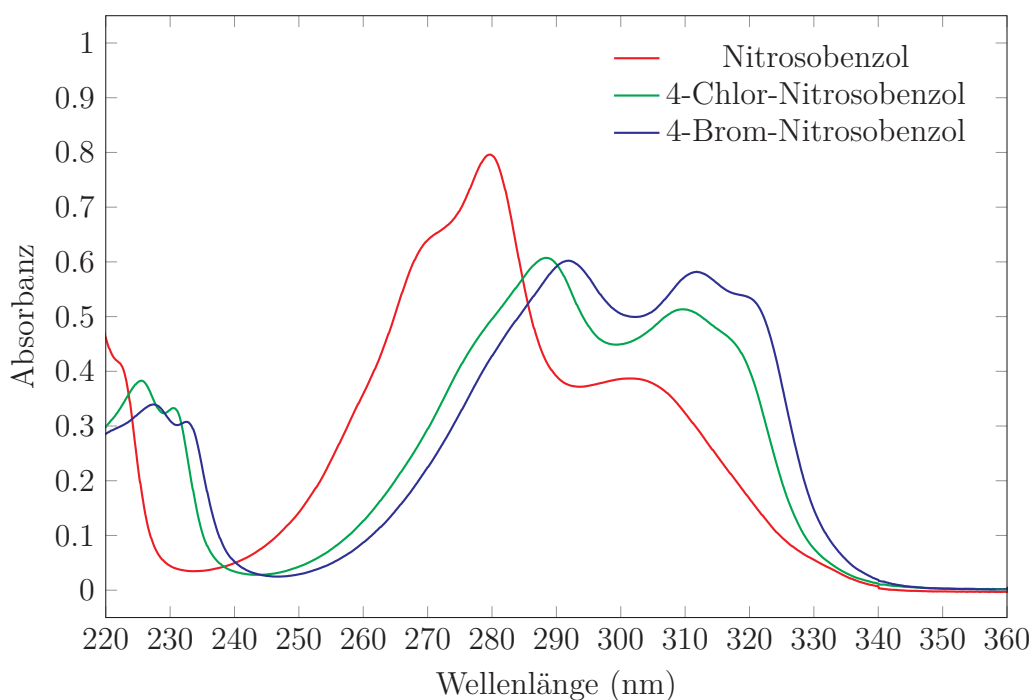


Abbildung 7.3: UV-Spektrum von Nitrosobenzol und substituierten Nitrosobenzolen aufgenommen in einer 1 cm-Küvette bei Raumtemperatur in *n*-Hexan (Uvasol). Die S_1 -Übergänge ($n\pi^*$) liegen bei höheren Wellenlängen und sind im Spektrum nicht gezeigt.

thermischer Verteilung der inneren Energie im Ausgangsmolekül passt. Für niedrige Rotationsquantenzahlen ergibt sich eine Boltzmann-Verteilung, die einer Temperatur von ca. 1100 K entspricht. Für große Rotationsquantenzahlen ergeben sich aber deutliche Abweichungen, welche auf eine deutlich höhere Temperatur hindeuten. Aus diesem Grund schlagen die Autoren eine Kombination aus einem direkten und einem indirekten Mechanismus vor.

Die von Li *et al.* [64] analysierten LIF-Spektren aus der Dissoziation ($\lambda_{\text{photo}} = 266 \text{ nm}$) von Nitrosobenzol in einer Gaszelle weisen auch bei höheren Rotationsenergien statistische Verteilungen auf, die sich mit Temperaturen von 2400 K, 1400 K, 1300 K und 700 K für die Schwingungsquantenzahlen $v'' = 0-4$ beschreiben lassen. Die Exzessenenergie verteilt sich dabei zu 27 % auf die Translationsenergien der Fragmente, zu 10 % auf die Schwingungsenergie und zu 8 % auf die Rotationsenergie des NO-Fragments. Die innere Energie des Gegenfragments beträgt folglich 55 % der Exzessenenergie.

Die Überschall-Düsenstrahl-Experimente von Keßler *et al.* [54] ergaben ebenfalls Rotationsverteilungen, die mit einer statistischen Verteilung der Energie in Einklang gebracht werden können. Es wurden vier verschiedene Photolysewellenlängen verwendet ($\lambda_{\text{photo}} = 255 \text{ nm}, 290 \text{ nm}, 308 \text{ nm}$ und 320 nm). Die Dopplerprofile lassen sich

mit einer Gaußkurve beschreiben. Es wurde keine $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation beobachtet und die Geschwindigkeitsverteilung ist statistisch. Die bevorzugte Besetzung der A'' -Zustände des Λ -Dubletts deutet auf eine $\vec{v}-\vec{J}$ -Korrelation hin und könnte eine Folge der A' -Symmetrie des angeregten S_2 -Zustandes sein. Das NO-Fragment müsste dann bevorzugt um eine Achse rotieren, die in der Ebene des Phenylrings liegt, wenn man davon ausgeht, dass die Symmetrie erhalten bleibt. Der Anteil der Exzessenergie, der bei der Photolyse bei 255 nm in kinetische Energie umgewandelt wird, ist mit 8 % deutlich kleiner als der von Li *et al.* [64] ermittelte Wert. Die statistischen Besetzungen der Rotations- und Schwingungszustände und der geringe Anteil an Translationsenergie sprechen für einen indirekten Mechanismus, d. h. der ursprünglich angeregte Zustand geht durch innere Umwandlung in den Grundzustand über und dissoziiert anschließend.

Huang *et al.* [49] berechnen aus ihren PTS-Daten hingegen einen Anisotropieparameter von $\beta = -0.64(10)$ für die Photolyse bei 266 nm. Die Exzessenergie wird zu 29 % in kinetische Energie umgewandelt. Aufgrund dieser Ergebnisse schlagen die Autoren als Mechanismus eine vibronische Prädissoziation im S_2 -Zustand vor oder einen strahlungslosen Übergang in den T_1 - oder S_1 -Zustand und anschließende Dissoziation aus dem entsprechenden Zustand.

Aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse haben Oberhuber *et al.* [84] die Photodissoziation von Nitrosobenzol bei Photolysewellenlängen von 226 nm und 290.5 nm mittels Velocity-Map-Ion-Imaging untersucht. Die Ion-Images waren isotrop und konnten mit Hilfe von Gaußfunktionen beschrieben werden. Der Anteil der Exzessenergie, der bei der Photolyse bei 290.5 nm in kinetische Energie umgewandelt wird, liegt je nach Rotationsquantenzahl des beobachteten NO-Fragments bei 6–11 %.

Tseng *et al.* [113] bestimmen für die Photolysewellenlängen 193 nm und 248 nm mittels Multimass-Ion-Imaging [112] die Anisotropieparameter in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Fragmente. Langsame Fragmente zeigen dabei einen Anisotropieparameter $\beta \approx 0$, welcher bei zunehmender kinetischer Energie positiv wird.

Bartz *et al.* [8] bestätigen die von Keßler *et al.* [54] vorgeschlagene propellerartige Rotation des NO-Fragments nach der Dissoziation durch Bestimmung der $\vec{v}-\vec{J}$ -Korrelation bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{\text{photo}} = 305$ nm. Dazu wurden bei einem Übergang vier Ion Images aufgenommen, bei denen die zwei linear polarisierten Laser jeweils entweder senkrecht oder parallel zum Detektor ausgerichtet waren. Zur Quantifizierung der $\vec{v}-\vec{J}$ -Korrelation wurde der von Dixon [30] eingeführte Parameter $\beta_0^0(22)$ bestimmt. Hierfür ergab sich ein Wert von $\beta_0^0(22) = 0.15$. Anhand von TDDFT-Berechnungen kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand stattfinden muss.

7.2 Synthese substituierter Nitrosobenzole

Die Synthese der substituierten Nitrosobenzole (vgl. Abbildung 7.4) folgt der Anleitung von Defoin [25]. 4-R-Anilin (20 mmol, Sigma-Aldrich) wurde in 6 ml MeOH gelöst. Anschließend wurden H_2O_2 (11 ml, 80 mmol) und H_2O (9 ml) zugegeben und die Lösung wurde gerührt, wobei das 4-R-Anilin feinkristallin ausfiel. MoO_3 (0.288 g, 2 mmol) und KOH (2 ml, 2.4 mmol, $\rho = 67.3 \text{ g l}^{-1}$) wurden zugegeben. Die Lösung färbte sich zuerst braun und später gelblich, wobei ein Feststoff ausfiel. Nach der angegebenen Reaktionszeit (6 h für $\text{R}=\text{Cl}$, 43 h für $\text{R}=\text{Br}$) wurde die Lösung filtriert und mit H_2O ($2 \times 20 \text{ ml}$) und MeOH (10 ml) gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Produkte wurde mittels Vakuum-Sublimation bei 60°C gereinigt. Die frisch abgeschiedenen Kristalle zeigten die typische blau-grüne Färbung der Nitrosobenzol-Monomere. Nach einiger Zeit war nur noch die gelbliche Farbe der kristallisierten Dimere zu erkennen. Es wurden sowohl UV-, als auch NMR-Spektren aufgenommen. Diese stimmten mit den Literaturangaben [25, 110] überein (vgl. Abbildungen B.1 und B.2).

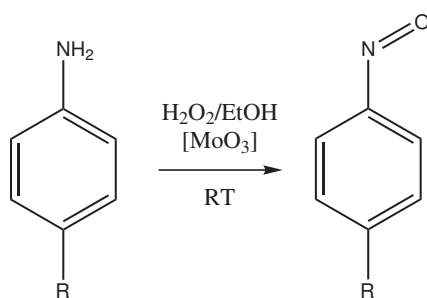


Abbildung 7.4: Reaktionsschema zur MoO_3 -katalysierten Darstellung substituierter Nitrosobenzole aus den entsprechenden Anilinen nach Defoin [25].

Nitrosobenzol (Reinheit $\geq 97\%$) wurde von Sigma-Aldrich gekauft und mittels Vakuum-Sublimation bei 60°C gereinigt.

7.3 Durchführung der Experimente

Alle Experimente an den substituierten Nitrosobenzolen wurden mit Hilfe von zwei polarisierten Lasern durchgeführt. Dazu wurden die Laserfarbstoffe Coumarin 120 und Sulforhodamin B verwendet. Der erhaltene Laserpuls wurde mittels BBO-I- bzw. KDP-Kristallen frequenzverdoppelt. Zur Photolyse wurden die Wellenlängen $\lambda_{\text{photo}} = 308 \text{ nm}$ für Nitrosobenzol und 4-Chlor-Nitrosobenzol bzw. $\lambda_{\text{photo}} = 311.5 \text{ nm}$

für 4-Brom-Nitrosobenzol verwendet. Dabei wurde für die Experimente am 4-Chlor-Nitrosobenzol ein Teil des Pumplaserstrahls (LPD 3000) ausgekoppelt und zur Photolyse verwendet. Um eine zeitliche Überlappung des Photolyse- und des Ionisationslasers zu verhindern, wurde hier eine optische Verzögerungsstrecke von $\Delta l = 6$ m in den Strahlengang integriert. Die anderen Experimente wurden mit einer zeitlichen Verzögerung von $\Delta t \approx 30\text{--}40$ ns durchgeführt. Der Ofen und die Düseneinheit wurden auf Temperaturen von 35°C bzw. 50°C für Nitrosobenzol und 4-Chlor-Nitrosobenzol bzw. 4-Brom-Nitrosobenzol erhitzt, um einen ausreichenden Anteil an Probemolekülen im Molekularstrahl zu gewährleisten. Als Trägergas wurde jeweils ein Helium-Neon-Gemisch (30 % He, 70 % Ne) mit einem Stagnationsdruck von $p = 500$ mbar verwendet. Zur Detektion der NO-Fragmente wurde der in Abschnitt 5.6 beschriebene (1+1)-REMPI-Prozess benutzt. Für jedes der untersuchten Moleküle wurde ein 3D-REMPI-Spektrum gemessen und es wurden Ion Images von NO-Fragmenten mit unterschiedlichen Rotations- und Schwingungsniveaus aufgenommen. Es wurden jeweils zwei Sequenzen aufgenommen, eine mit Photolyse- und Ionisationslaser und eine, in der nur der Ionisationslaser schoss. Dadurch konnten Signalbeiträge, die aus der Photolyse mit dem Ionisationslaser stammten, eliminiert werden.

7.4 Auswertung

7.4.1 Nitrosobenzol

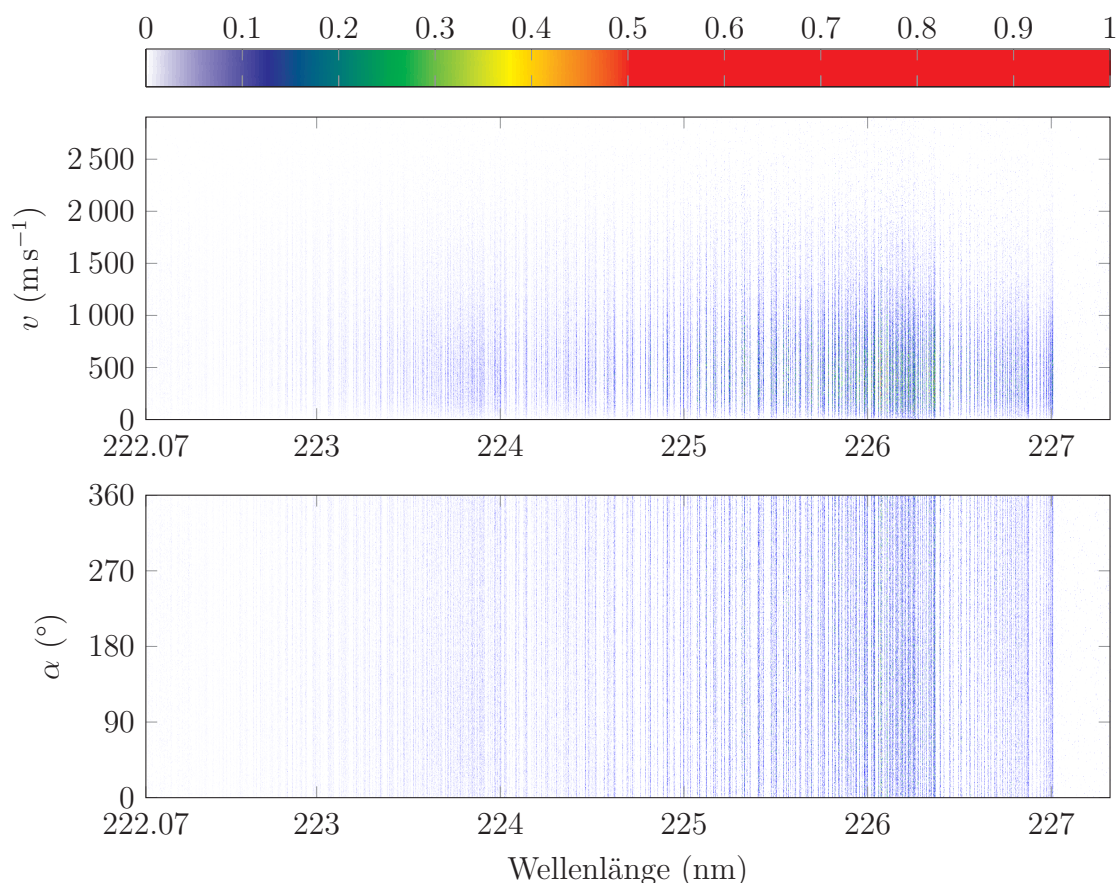


Abbildung 7.5: Ion Maps des NO aus der Photolyse von Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 308 \text{ nm}$.

Die experimentell erhaltenen 3D-REMPI-Spektren des Nitrosobenzols sind als v - λ - und als α - λ -Maps in Abbildung 7.5 dargestellt. Durch Addition aller Werte einer Spalte dieser zweidimensionalen Matrizen erhält man das konventionelle REMPI-Spektrum, welches in Abbildung 7.6 gezeigt ist. Als resonanter Zwischenzustand dient im gemessenen Wellenlängenbereich der $A^2\Sigma^+$ -Zustand (vgl. Abschnitt 5.6). Bei den gemessenen Übergängen ändert sich die Schwingungsquantenzahl der NO-Fragmente nicht.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass der Hauptteil der NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet wird (im Bereich zwischen $225 \text{ nm} \leq \lambda \leq 227.1 \text{ nm}$,

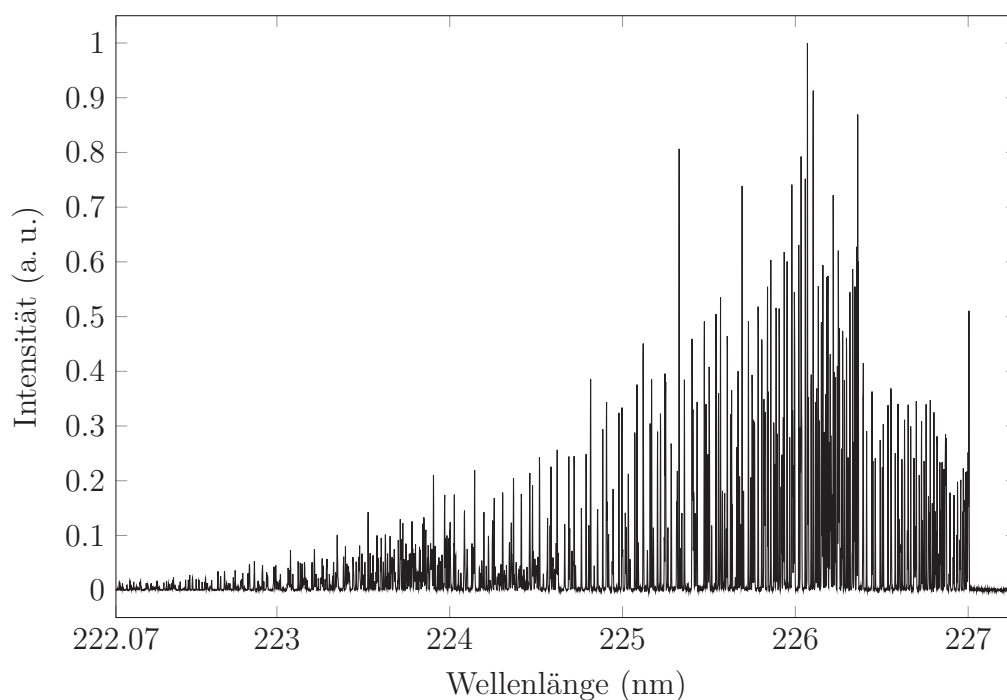


Abbildung 7.6: Normiertes REMPI-Spektrum von NO aus der Photolyse von Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 308 \text{ nm}$. Das REMPI-Spektrum wurde durch Addition aller Werte in der jeweiligen Spalte der v - λ -Map berechnet.

vgl. Abbildung B.3). Übergänge mit $v'' > 1$ konnten aufgrund der sehr geringen Signalintensität nicht mehr detektiert werden. Das Maximum der Besetzung liegt bei einer Rotationsquantenzahl von $j'' \approx 13.5$. Weiterhin lässt sich aus der α - λ -Map eine fast vollständig isotrope Verteilung der NO-Fragmente ablesen.

Detailliertere Informationen lassen sich durch einen Fit der v - λ -Map mit einem von Prof. Dr. B. Dick entwickelten Programm gewinnen. Dieses ermittelt aus den Messdaten mit Hilfe der in Abschnitt 5.5 beschriebenen Methode die Besetzungszahl, Geschwindigkeit und Breite für jede Rotationsquantenzahl j'' der detektierten NO-Fragmente. Als Anisotropieparameter wurde ein fester Wert von $\beta = 0$ für alle Übergänge angenommen. Um eine Auswertung nach dem thermischen Modell vorzunehmen wurde für alle Gaußfunktionen der Wert $v_{i,0} = 0 \text{ m s}^{-1}$ gesetzt. Die Besetzungszahlen wurden für alle vier gleichen Rotationsquantenzahlen der vier Rotationszweige eines Spin-Bahn-Zustandes gemeinsam ermittelt. Die jeweilige Besetzungszahl der einzelnen j'' der Rotationszweige wurde mit einem globalen Skalierungsfaktor angepasst. Eine Auswertung mit einer Gaußfunktion ergab die in Abbildung 7.7 gezeigte Besetzungsverteilung. Der Schwingungszustand $v'' = 1$ weist mit durchschnittlich 14% der Population des Schwingungsgrundzustandes eine höhere Besetzung auf als dies in den Messungen von Keßler *et al.* [54] der Fall war. Des Weiteren ist die Besetzung der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände gegenüber den energetisch höher gelegenen ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zuständen um einen Faktor von ungefähr zwei bevorzugt. Die Vertei-

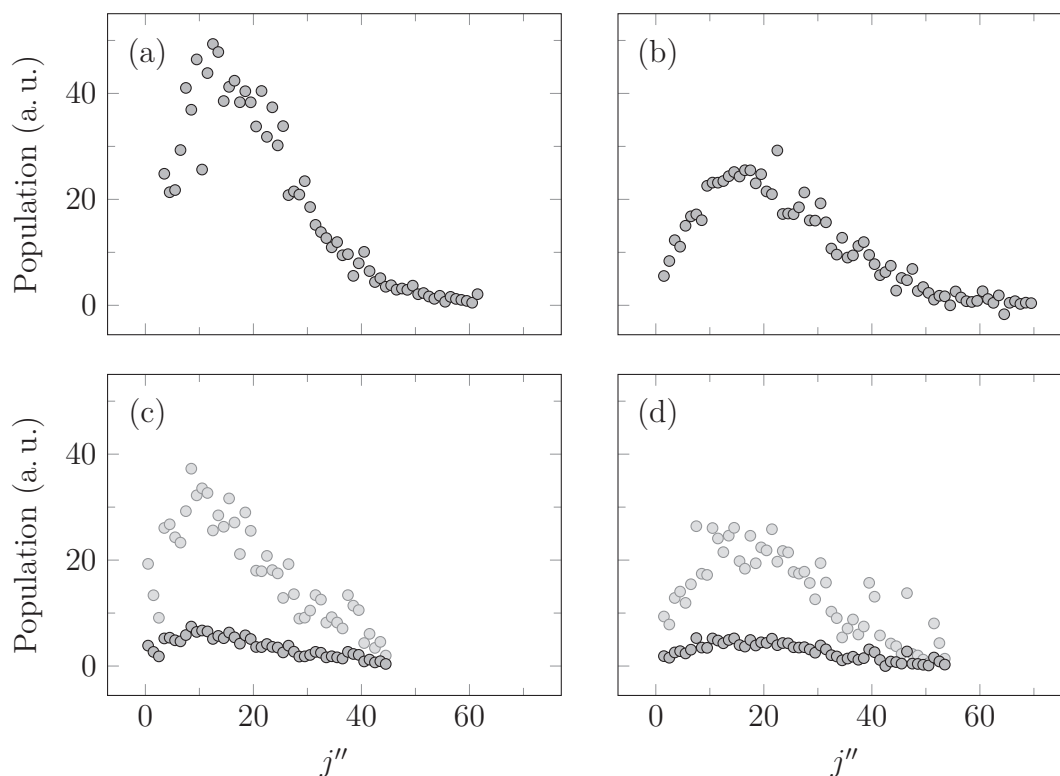


Abbildung 7.7: Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente aus der Photolyse von Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Besetzungszahlen für die schwingungsangeregten Zustände mit dem Faktor 5 multipliziert (hellgraue Punkte).

lung ist weitgehend monomodal und lässt sich für niedrige Rotationsquantenzahlen gut durch eine Temperatur beschreiben (vgl. Tabelle 7.2). Die Besetzung hoher Rotationsquantenzahlen weicht jedoch vom thermischen Modell ab (vgl. Abbildung 7.8). Die Rotationstemperaturen sind im ersten angeregten Schwingungszustand kleiner als im Schwingungsgrundzustand und die ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustände haben jeweils eine höhere Temperatur als die ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände. Die aus dem Fit erhaltenen Temperaturen für den Schwingungsgrundzustand sind deutlich höher als der von Keßler *et al.* [54] berechnete Mittelwert von $T = 865$ K. Aus den Fit-Daten geht weiterhin hervor, dass die Breite der Gaußfunktionen mit steigender Rotationsquantenzahl ebenfalls steigt.

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Breite σ und der mittleren kinetischen Energie E_{tr} der Fragmente:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3}\sigma, \quad (7.1)$$

$$E_{\text{tr}} = \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2. \quad (7.2)$$

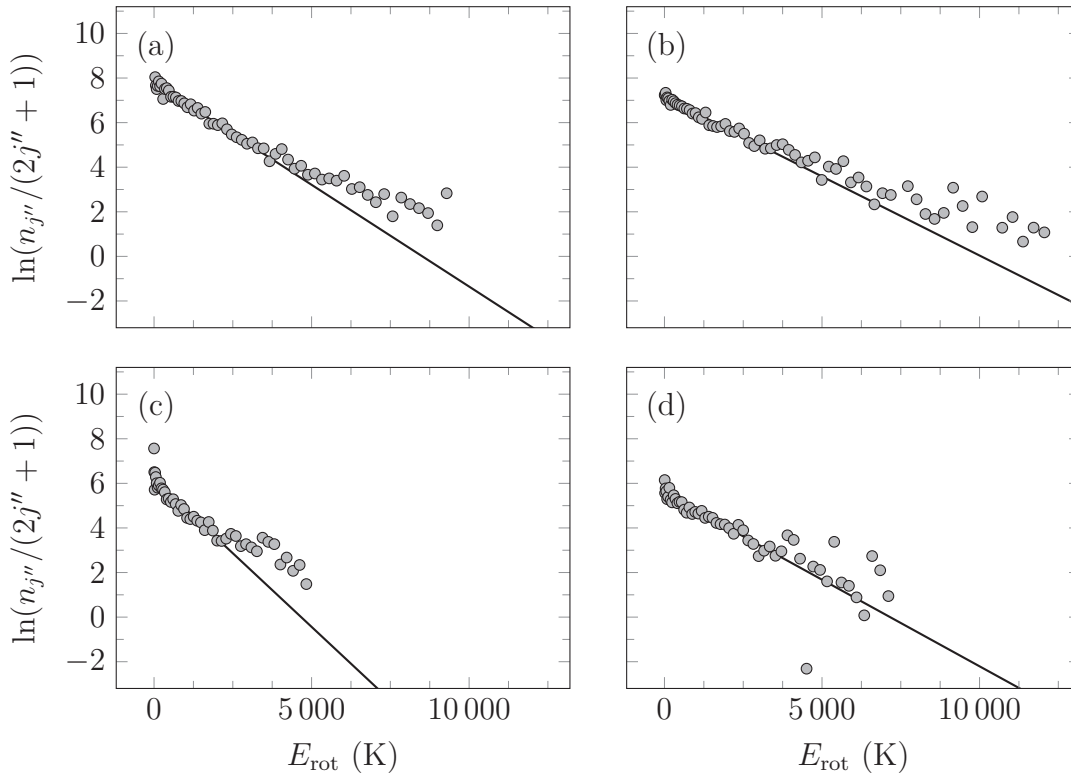


Abbildung 7.8: Boltzmann-Plot der Besetzungszahlen für Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$. Die Fitkurven ergeben sich aus einem linearen Fit der Rotationsniveaus mit $j'' \leq 30.5$ (vgl. Tabelle 7.2).

Daraus folgt, dass auch die mittlere kinetische Energie der NO-Fragmente mit der Rotationsquantenzahl steigt. Bei kleinen Rotationsquantenzahlen liegt sie im Bereich von $E_{\text{tr}} = 250\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ und steigt bei hohen Rotationsquantenzahlen auf Werte über 1000 cm^{-1} an. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Obernhuber [83] und Seiler und Dick [103]. Die Exzessenergie von

$$E_+ = E_{\text{photo}} - D_0 = 32\,468\text{ cm}^{-1} - 18\,957\text{ cm}^{-1} = 13\,511\text{ cm}^{-1} \quad (7.3)$$

wird also nur zu einem geringen Teil auf die inneren Freiheitsgrade des NO-Fragments übertragen. Auch der Anteil der Exzessenergie, der in kinetische Energie umgewandelt wird, ist mit 5–10 % relativ gering. Der Hauptteil bleibt als innere Energie im Gegenfragment.

Aus den Ion Images ergeben sich die in Tabelle 7.3 aufgeführten Werte. Die mit dem Event-Counting-Verfahren ermittelten Werte finden sich in Tabelle B.7. Die Geschwindigkeiten sind um 2–3 % kleiner als die Geschwindigkeiten der konventionellen Ion Images. Es zeigt sich, dass diese Werte im Vergleich mit den aus dem Fit des 3D-REMPI-Spektrums erhaltenen Werten tendenziell etwas größer sind. Sie zeigen aber ebenfalls die oben angeführte Tendenz, mit der Rotationsquantenzahl

Tabelle 7.2: Fitparameter und daraus resultierende Temperaturen für die verschiedenen Spin-Bahn- und Schwingungszustände des Nitrosobenzols. Für den Fit mit der Funktion $f(x) = A + Bx$ wurden nur Rotationszustände mit $j'' \leq 30.5$ berücksichtigt.

| Zustand | A | B/K^{-1} | T/K |
|--------------------------|--------|--------------------------|--------------|
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$ | 7.7772 | -9.1315×10^{-4} | 1095 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$ | 7.1315 | -7.0927×10^{-4} | 1410 |
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$ | 6.1673 | -1.3207×10^{-3} | 757 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$ | 5.5652 | -7.7715×10^{-4} | 1287 |

anzusteigen.

Den Fragmenten lässt sich gemäß

$$T_{\text{tr}} = \frac{2}{3k_B} \approx 0.959 \text{ K cm} \cdot E_{\text{tr}} \quad (7.4)$$

eine Translationstemperatur zuordnen. Vergleicht man diese mit den Rotationstemperaturen der entsprechenden Fragmente, so fällt auf, dass die Translationstemperaturen zwar in der gleichen Größenordnung liegen, aber bei kleinen Rotationsquantenzahlen doch erheblich von den Rotationstemperaturen abweichen. Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung ergibt sich aufgrund der Massenverhältnisse für die entsprechenden Phenylradikale eine wesentlich geringere Translationstemperatur.

Im Vergleich zu den von Oberhuber [83] gemessenen quadratisch gemittelten Geschwindigkeiten aus der Photolyse bei $\lambda_{\text{photo}} = 290.5 \text{ nm}$ sind die Werte bei der hier verwendeten Wellenlänge von $\lambda_{\text{photo}} = 308 \text{ nm}$ geringer. Dies ist auf die geringere Exzessenergie zurückzuführen. Der prozentuale Anteil an der Exzessenergie ist hingegen in etwa gleich. Die Analyse der Dopplerprofile der NO-Fragmente im Düsenstrahl durch Keßler [52] ergab bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{\text{photo}} = 255 \text{ nm}$ einen Anteil der kinetischen Energie von 7.5% der Exzessenergie. Die Werte aus den Ion Images und dem 3D-REMPI-Spektrum sind somit mit früheren Messungen am Nitrosobenzol konsistent. Durch das 3D-REMPI-Spektrum sind nun die kinetischen und inneren Energien aller im gemessenen Wellenlängenbereich detektierbaren NO-Fragmente zugänglich.

Ein Blick auf die aus den Ion Images gewonnene Energieverteilung (vgl. Abbildung 7.9) zeigt, dass ein Fit mit einer Gaußfunktion keine perfekte Übereinstimmung mit der aus der direkten Abel-Inversion der Messdaten erhaltenen Verteilung ergibt. Eine sehr ähnliche Kurvenform zeigen jedoch auch die von Oberhuber *et al.* [84] bestimmten Geschwindigkeitsverteilungen. Die Position des Maximums und die Halbwertsbreite werden aber bis auf geringe Abweichungen korrekt wiedergegeben. Ein möglicher

Tabelle 7.3: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von Nitrosobenzol, erhalten aus konventionellen Ion Images verschiedener NO-Fragmente.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 649 | 529 | 206 | -0.09 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 659 | 545 | 212 | -0.09 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 724 | 658 | 256 | -0.10 |
| R ₂₁ | 0 | 12.5 | 691 | 598 | 233 | -0.11 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 715 | 642 | 250 | -0.13 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 740 | 687 | 267 | -0.05 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 814 | 831 | 323 | -0.06 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 748 | 702 | 273 | -0.10 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 21.5 | 800 | 802 | 312 | -0.03 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 26.5 | 814 | 831 | 323 | -0.14 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 888 | 990 | 385 | -0.09 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 894 | 1003 | 390 | -0.04 |

Grund hierfür könnte die nicht ganz exakte Offset-Korrektur sein (vgl. Abschnitt 5.2), wodurch die Verteilung bei hohen Energien nicht genau auf null zurück geht. Da bei den mit Hilfe der Event-Counting-Methode aufgezeichneten Images keine Offset-Korrektur durchgeführt werden muss, sollte dieser Effekt in den so gewonnenen Ion Images nicht auftreten. Die Abbildung zeigt, dass der Effekt weniger ausgeprägt, aber dennoch sichtbar ist. Das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis ist auf die relativ große Fläche des Ion Images zurückzuführen.

Die Event-Counting-Methode hat bei Fragmentverteilungen mit relativ großer Halbwertsbreite den Nachteil, dass die für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis notwendige Ionenanzahl sehr groß sein muss. Dadurch erhöht sich die Messzeit für die Ion Images stark. Das Fit-Programm ergibt für die mittels Event-Counting aufgenommenen Ion Images bei einer geringen Gesamtzahl an Events tendenziell schlechtere Werte, als bei den korrespondierenden konventionellen Ion Images. Aus diesem Grund ist ein genauer Vergleich zwischen beiden Images nicht möglich, weshalb der Einfluss der Offset-Korrektur auf das Fit-Ergebnis nicht genau bestimmt werden kann. Da das Maximum der Intensität genau in der Mitte des Ion Images liegt, entstehen bei der Ionisation der NO-Fragmente viele Ionen auf relativ kleinem Raum, weshalb auch eine Verbreiterung der Verteilung durch Coulomb-Abstoßung der Ionen untereinander nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Um diesen Effekt zu minimieren wurde bei der Aufnahme der Ion Images darauf geachtet, dass die Zahl der Ionen pro Laserschuss nicht über einen Wert von ca. 20 steigt. Eine weitere Absenkung der Ionenanzahl ist

aufgrund der dafür nötigen Messzeit nicht mehr möglich. Des Weiteren treten bei sehr langen Messzeiten andere Effekte auf, die die Genauigkeit der Messung ebenfalls vermindern können. Dazu gehören z. B. Schwankungen der Umgebungstemperatur, welche den Strahlengang und somit den Überlapp der beiden Laser in der Apparatur negativ beeinflussen können. Auch tritt abhängig vom verwendeten Laserfarbstoff eine mehr oder weniger deutliche Abnahme der Laserintensität auf, die vor allem auf eine Zersetzung des Laserfarbstoffs zurückzuführen ist. Mögliche Verzerrungen der Geschwindigkeitsverteilungen können deshalb nicht ganz ausgeschlossen, aber auch nicht verhindert bzw. quantifiziert werden. Darüber hinaus kommt es auch durch den vom Elektron bei der Ionisation auf das NO-Fragment übertragenen Rückstoß zu einer Änderung der Fragmentgeschwindigkeit um 14 m s^{-1} (vgl. Tabelle 3.1). Dadurch wird die ursprüngliche Form der Energieverteilungskurve verzerrt und es kommt zu Abweichungen von der idealen Kurvenform.

Theoretisch können Ion Images, die sich durch eine zweidimensionale Gaußverteilung beschreiben lassen, auch direkt ausgewertet werden, da die Abel-Inversion einer Gaußfunktion wieder eine Gaußfunktion mit identischer Standardabweichung ergibt [83, 84]. Dazu addiert man entweder alle Werte einer Spalte des Ion Images oder alle Werte einer Zeile und fittet an das so erhaltene Profil eine Gaußkurve an (vgl. Abschnitt 6.5). Die beiden erhaltenen Standardabweichungen sollten den gleichen Wert aufweisen und mit den aus dem Fit erhaltenen Werten übereinstimmen. Dies ist im Rahmen der Messungenauigkeit der Fall. Für das in Abbildung 7.9a dargestellte Ion Image ergibt sich beispielsweise ein Mittelwert für die Geschwindigkeit der NO-Fragmente von $v_{\text{rms}} = 750 \text{ m s}^{-1}$, was einer Abweichung von 1.4% vom Wert des Fits entspricht (vgl. Tabelle 7.3).

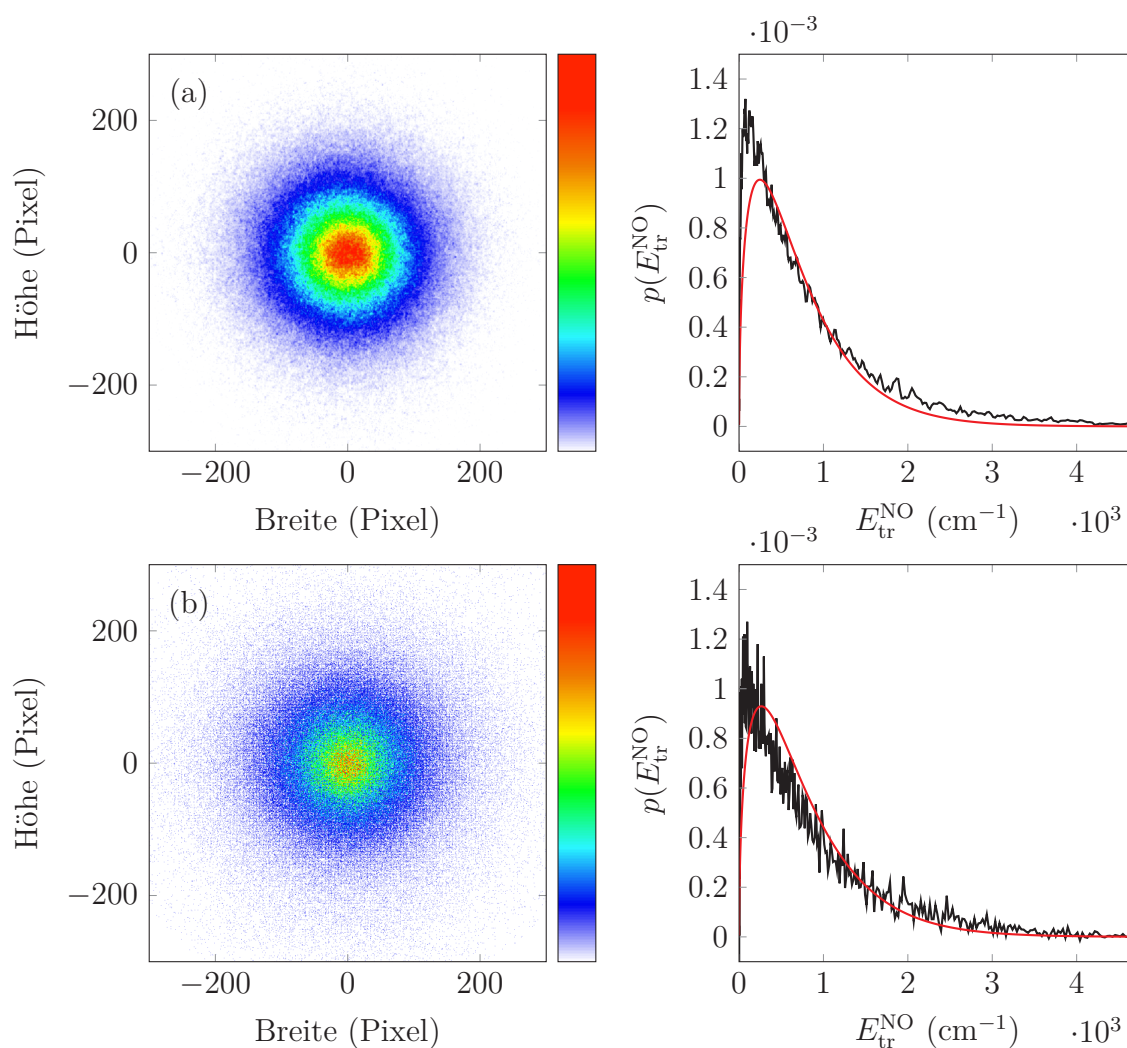


Abbildung 7.9: Konventionelles (a) und mittels Event-Counting erhaltenes (b) Ion Image des NO-Fragments ($^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, $j'' = 16.5$, Q_{11} , P_{21}) aus der Photolyse von Nitrosobenzol ($\lambda_{\text{photo}} = 308$ nm). Rechts ist jeweils die zugehörige Verteilung der kinetischen Energie des NO-Fragments aus der direkten Abel-Inversion der Messdaten (schwarz) und die mit der Fit-Methode erhaltene Verteilung (rot) aufgetragen.

7.4.2 4-Chlor-Nitrosobenzol

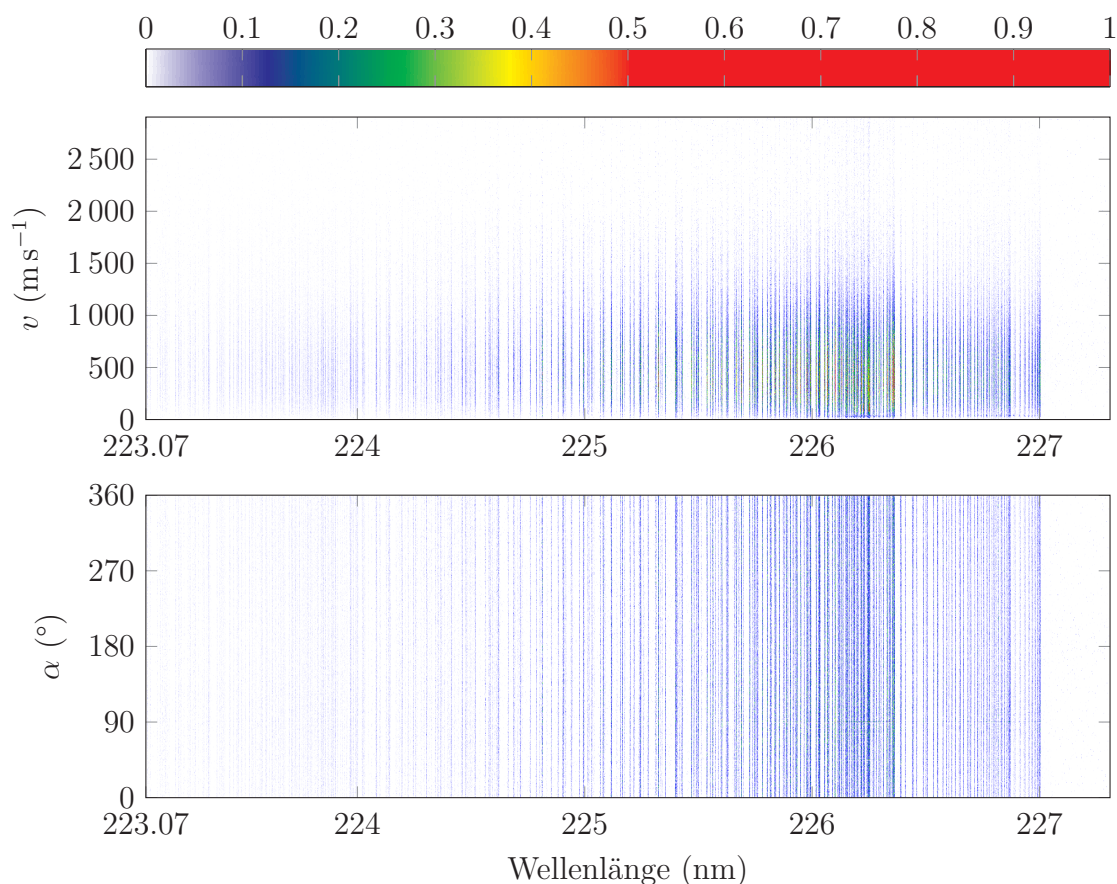


Abbildung 7.10: Ion Maps von NO aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 308 \text{ nm}$.

In Abbildung 7.10 ist das 3D-REMPI-Spektrum von 4-Chlor-Nitrosobenzol zu sehen. Die Auswertung der v - λ -Map erfolgte analog zur Auswertung für das Nitrosobenzol. Das daraus erhaltene konventionelle REMPI-Spektrum ist in Abbildung 7.11 zu sehen. Es ergibt sich ein Spektrum, welches dem des Nitrosobenzols sehr ähnlich ist. Der Hauptteil der NO-Fragmente wird im Schwingungsgrundzustand gebildet und die Fragmentverteilung ist isotrop. Der Anisotropieparameter ist folglich null, was an den vertikalen, gleichmäßig intensiven Linien in der α - λ -Map deutlich wird. Übergänge mit $v'' > 1$ konnten aufgrund der geringen Signalintensität nicht mehr aufgenommen werden. Das Maximum der Besetzungsverteilung liegt bei einer Rotationsquantenzahl von $j'' \approx 14.5$ (vgl. Abbildung 7.12). Der Schwingungszustand $v'' = 1$ der NO-Fragmente ist mit durchschnittlich nur 6% der Besetzung des Schwingungsgrundzustandes deutlich schwächer besetzt als dies beim Nitrosobenzol der Fall ist. Des Weiteren ist die Besetzung der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände gegenüber den energetisch höher gelegenen ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zuständen um einen Faktor von ungefähr zwei bevorzugt. Die Besetzungsvertei-

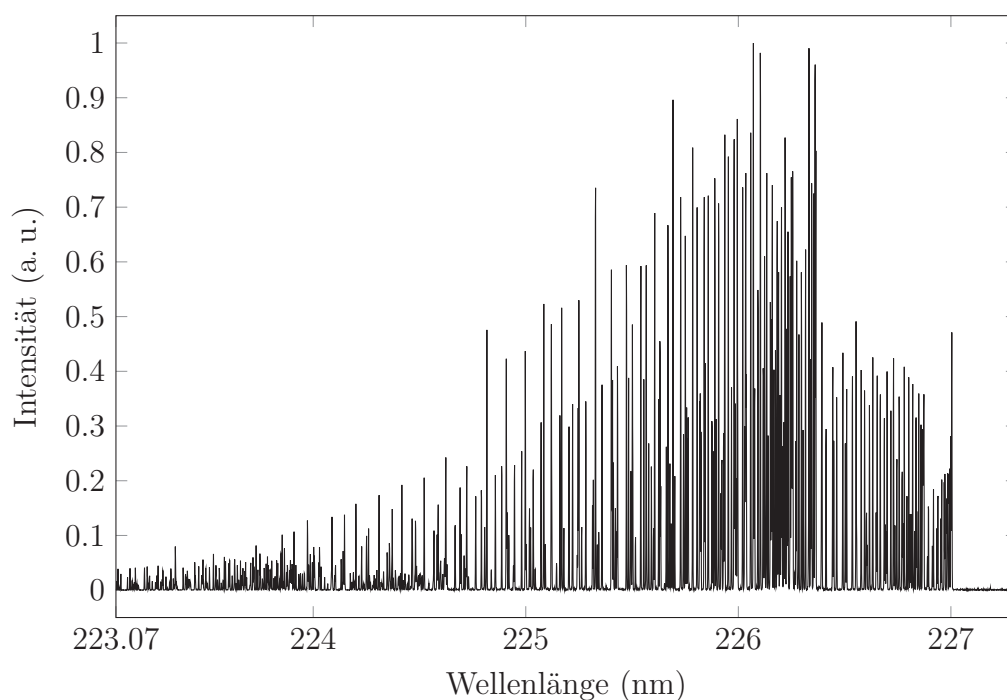


Abbildung 7.11: Normiertes REMPI-Spektrum von NO aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 308$ nm. Das REMPI-Spektrum wurde durch Addition aller Werte in der jeweiligen Spalte der v - λ -Map berechnet.

lung ist weitgehend monomodal und lässt sich für niedrige Rotationsquantenzahlen gut durch eine Rotationstemperatur beschreiben, welche vom Spin-Bahn- und vom Schwingungszustand abhängig ist (vgl. Tabelle 7.4). Die Besetzung hoher Rotationsquantenzahlen zeigt jedoch auch beim 4-Chlor-Nitrosobenzol leichte Abweichungen vom thermischen Modell (vgl. Abbildung 7.13). Die Rotationstemperaturen sind im ersten angeregten Schwingungszustand kleiner als im Schwingungsgrundzustand und die ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustände haben jeweils eine höhere Temperatur als die ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände. Sowohl die Schwingungs- als auch die Rotationstemperaturen liegen niedriger als beim Nitrosobenzol.

Die Ion Images zeigen analog zu den Ion Maps eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung, wobei das Intensitätsmaximum jeweils im Zentrum der Ion Images liegt. Die Auswertung wurde ebenfalls mit Hilfe der Fit-Methode durchgeführt, wobei zum Fit der Verteilungsfunktion eine Gaußfunktion verwendet wurde. Die dabei ermittelten mittleren kinetischen Energien und damit auch die Translationstemperaturen der NO-Fragmente (vgl. Tabellen 7.5 und B.8) steigen mit der Rotationsquantenzahl an. Rotations- und Translationstemperaturen stimmen nicht genau überein, die Abweichungen sind jedoch geringer als beim Nitrosobenzol. Die Geschwindigkeiten sind etwas größer als beim unsubstituierten Nitrosobenzol. Die erhaltenen Anisotropieparameter schwanken leicht um einen Wert von $\beta \approx 0$. Insgesamt zeigen sich im Vergleich mit den Ion Images des Nitrosobenzols keine auffälligen Abweichungen.

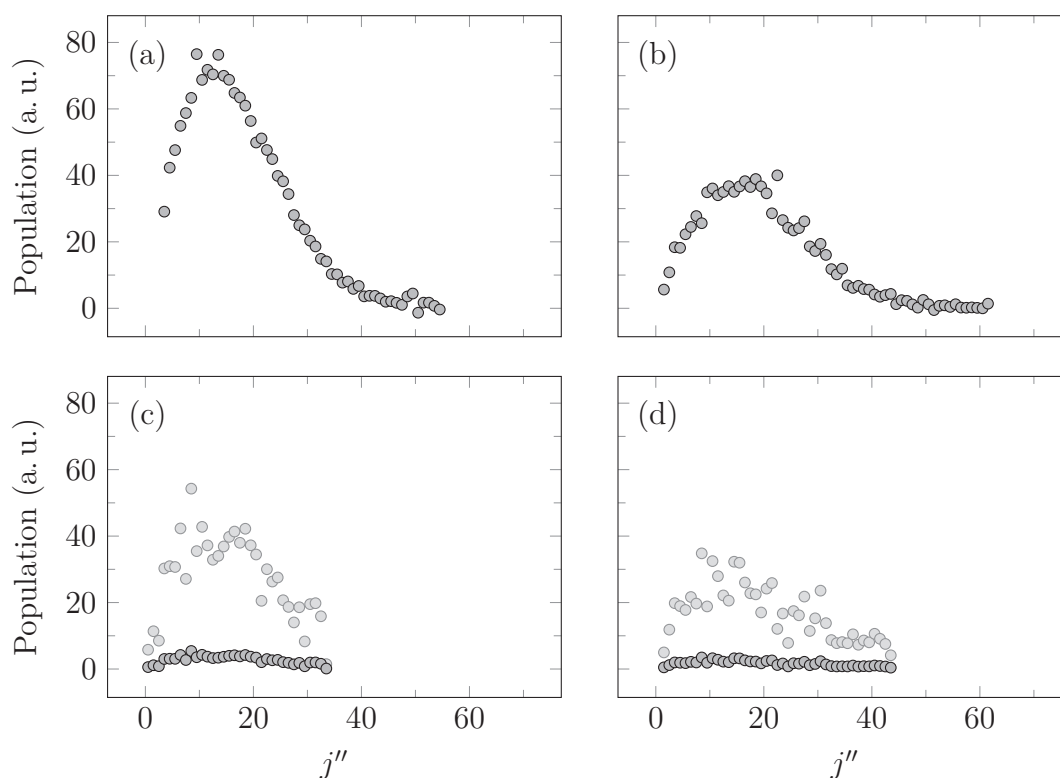


Abbildung 7.12: Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Besetzungszahlen für die schwingungsangeregten Zustände mit dem Faktor 10 multipliziert (hellgraue Punkte).

Die angefitzten Verteilungsfunktionen der kinetischen Energien der NO-Fragmente zeigen ähnliche Abweichungen von den Messdaten wie die des Nitrosobenzols.

Die genaue Dissoziationsenergie des 4-Chlor-Nitrosobenzols ist bisher nicht bekannt. Jedoch ist aufgrund der sehr ähnlichen Bindungslängen der C–N-Bindung (vgl. Tabelle 7.1) keine große Abweichung vom Wert für das Nitrosobenzol zu erwarten. Kennt man die innere Energie des Gegenfragments, so ist es möglich, die Dissoziationsenergie genau zu berechnen (vgl. Abschnitt 2.1). Bei Molekülen wie z. B. N-Nitrosopyrrolidin [120, 121] oder *tert*-Butylthionitrit [99, 100] lässt sich die Dissoziationsenergie abschätzen, indem man annimmt, dass bei einer kinetischen Energie von

$$E_{\text{tr,max}} = E_{\text{tr}}^{\text{max}} + 1.5\Delta E_{\text{tr}} \quad (7.5)$$

keine innere Energie mehr im Gegenfragment vorhanden ist. Dazu verwendet man die Energie am Maximum der Verteilung $E_{\text{tr}}^{\text{max}}$ und die Halbwertsbreite ΔE_{tr} . Alternativ kann man auch annehmen, dass dies der Fall ist, wenn die Verteilungsfunktion unter 1% des Maximalwertes abgefallen ist (vgl. Abschnitt 6.5). Dann ergibt sich als obere

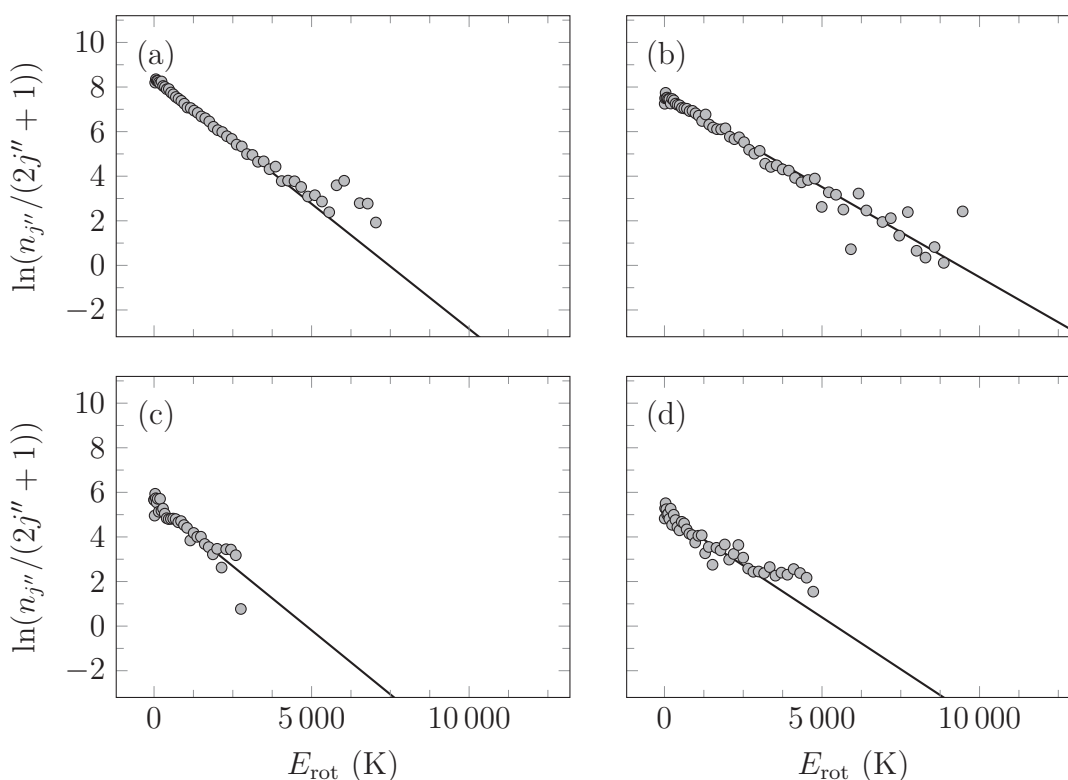


Abbildung 7.13: Boltzmann-Plot der Besetzungszahlen für 4-Chlor-Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$. Die Fitkurven ergeben sich aus einem linearen Fit der Rotationsniveaus mit $j'' \leq 30.5$ (vgl. Tabelle 7.4).

Schranke für die Dissoziationsenergie

$$D_{0,\max} = E_{\text{photo}} - E_{\text{tr},\max} - E_{\text{int}}(\text{NO}). \quad (7.6)$$

Es zeigt sich allerdings, dass die Annahmen für das 4-Chlor-Nitrosobenzol nicht zutreffen. Die erhaltenen Werte für die Dissoziationsenergie schwanken sehr stark, weshalb eine sinnvolle Bestimmung der Dissoziationsenergie mit dieser Methode nicht möglich ist. Eine genaue Auswertung im Hinblick auf die Verteilung der Exzessenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade ist deshalb nicht möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die prozentualen Werte in einem sehr ähnlichen Bereich liegen als beim Nitrosobenzol.

Tabelle 7.4: Fitparameter und daraus resultierende Temperaturen für die verschiedenen Spin-Bahn- und Schwingungszustände des 4-Chlor-Nitrosobenzols. Für den Fit mit der Funktion $f(x) = A + Bx$ wurden nur Rotationszustände mit $j'' \leq 30.5$ berücksichtigt.

| Zustand | A | B/K^{-1} | T/K |
|--------------------------|--------|--------------------------|--------------|
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$ | 8.3728 | -1.1224×10^{-3} | 891 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$ | 7.5589 | -8.0872×10^{-4} | 1237 |
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$ | 5.5616 | -1.1498×10^{-3} | 870 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$ | 5.0460 | -9.3059×10^{-4} | 1075 |

Tabelle 7.5: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol, erhalten aus konventionellen Ion Images verschiedener NO-Fragmente.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 689 | 595 | 160 | 0.00 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 5.5 | 656 | 541 | 145 | -0.03 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 720 | 651 | 175 | 0.00 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 7.5 | 662 | 550 | 148 | 0.00 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 786 | 775 | 209 | -0.02 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 808 | 819 | 220 | 0.03 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 808 | 819 | 220 | 0.02 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 959 | 1154 | 310 | 0.06 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 17.5 | 734 | 676 | 182 | 0.00 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 18.5 | 732 | 672 | 181 | 0.02 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 895 | 1004 | 270 | 0.03 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 20.5 | 860 | 927 | 249 | 0.00 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 1010 | 1279 | 344 | 0.08 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 1046 | 1372 | 369 | 0.09 |
| P ₁₁ | 0 | 35.5 | 1088 | 1486 | 400 | 0.08 |

7.4.3 4-Brom-Nitrosobenzol

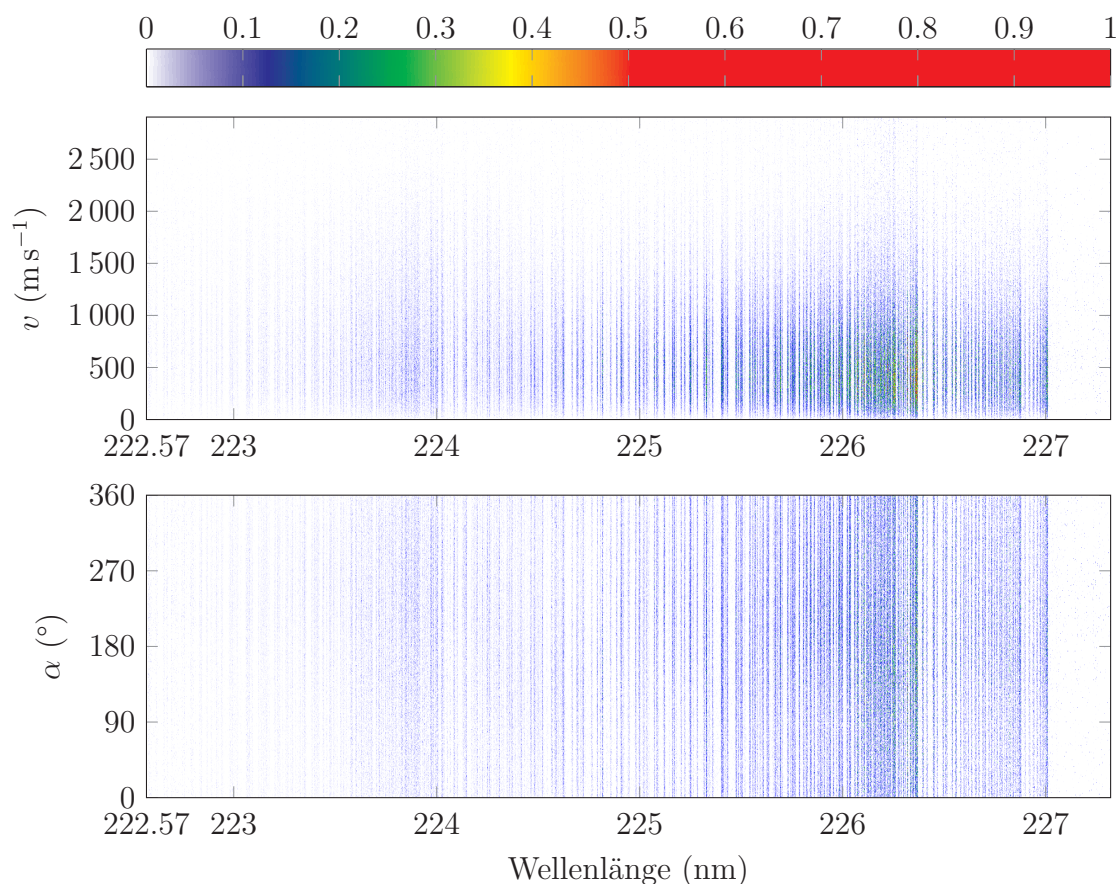


Abbildung 7.14: Ion Maps von NO aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 311.5 \text{ nm}$.

Abbildung 7.14 zeigt das 3D-REMPI-Spektrum von 4-Brom-Nitrosobenzol. Die Auswertung der v - λ -Map erfolgte analog zur Auswertung für das Nitrosobenzol. Das konventionelle REMPI-Spektrum ist in Abbildung 7.15 dargestellt. Insgesamt ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den beiden anderen Nitrosobenzolen. Der Hauptteil der NO-Fragmente wird im Schwingungsgrundzustand gebildet und die Fragmentverteilung ist isotrop. NO-Fragmente mit $v'' > 1$ konnten aufgrund der geringen Signalintensität nicht mehr detektiert werden. Das Maximum der Besetzung liegt bei einer Rotationsquantenzahl von $j'' \approx 13.5$ (vgl. Abbildung 7.16). Der Schwingungszustand $v'' = 1$ weist durchschnittlich eine Besetzung von 10% des Schwingungsgrundzustandes auf. Des Weiteren ist die Besetzung der ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustände ähnlich wie bei den anderen Nitrosobenzolen gegenüber den energetisch höher gelegenen ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zuständen um einen Faktor von ungefähr zwei bevorzugt. Die Verteilung ist weitgehend monomodal und lässt sich für niedrige Rotationsquantenzahlen gut durch eine Rotationstemperatur beschreiben (vgl. Tabelle 7.6). Die

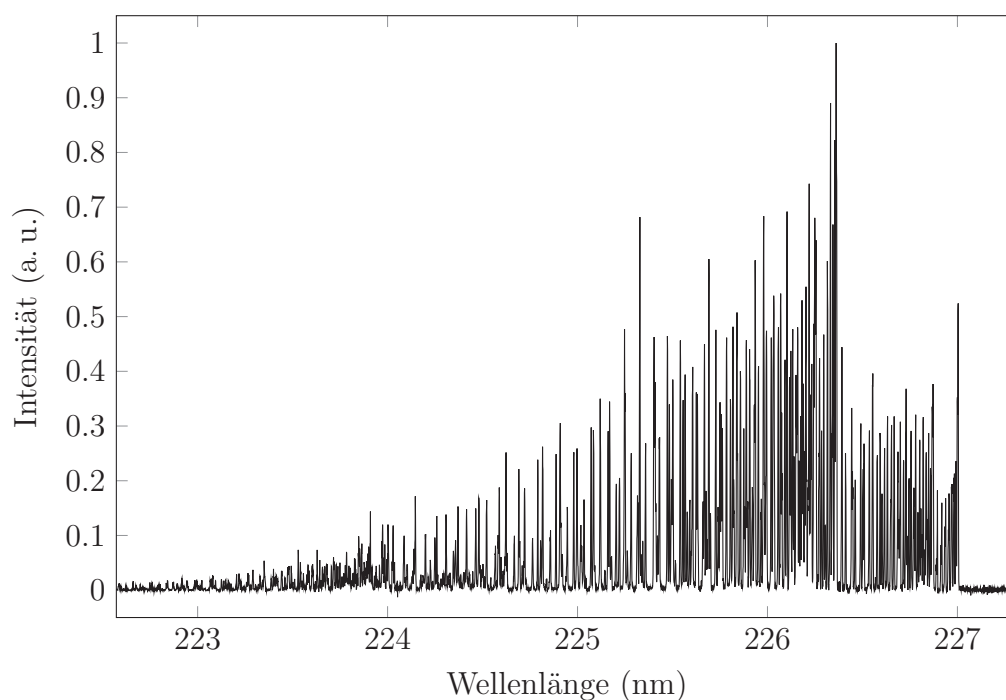


Abbildung 7.15: Normiertes REMPI-Spektrum von NO aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol bei $\lambda_{\text{photo}} = 311.5 \text{ nm}$. Das REMPI-Spektrum wurde durch Addition aller Werte in der jeweiligen Spalte der ν - λ -Map berechnet.

Besetzung hoher Rotationsquantenzahlen weicht auch beim 4-Brom-Nitrosobenzol vom thermischen Modell ab (vgl. Abbildung 7.17). Die Rotationstemperaturen sind im ersten angeregten Schwingungszustand kleiner als im Schwingungsgrundzustand und die $^2\Pi_{3/2}$ -Zustände haben jeweils eine höhere Temperatur als die $^2\Pi_{1/2}$ -Zustände. Sowohl die Schwingungs- als auch die Rotationstemperaturen liegen niedriger als beim Nitrosobenzol.

Die Ion Images der NO-Fragmente weisen in Übereinstimmung mit den Ion Maps eine isotrope Geschwindigkeitsverteilung auf, wobei das Intensitätsmaximum jeweils in der Mitte der Ion Images liegt. Zur Auswertung wurde ebenfalls die Fit-Methode verwendet, wobei zum Fit der Verteilungsfunktion jeweils eine Gaußfunktion benötigt wurde. Die dabei ermittelten mittleren kinetischen Energien der NO-Fragmente (vgl. Tabellen 7.7 und B.9) steigen mit der Rotationsquantenzahl an. Die aus den mittleren kinetischen Energien abgeleiteten Translationstemperaturen sind geringer als die entsprechenden Rotationstemperaturen. Die erhaltenen Anisotropieparameter sind annähernd null, aber alle leicht negativ. Insgesamt zeigen sich im Vergleich mit den Ion Images des Nitrosobenzols keine auffälligen Abweichungen. Die angefitzten Verteilungsfunktionen der kinetischen Energien der NO-Fragmente zeigen ähnliche Abweichungen von den Messdaten wie die des Nitrosobenzols.

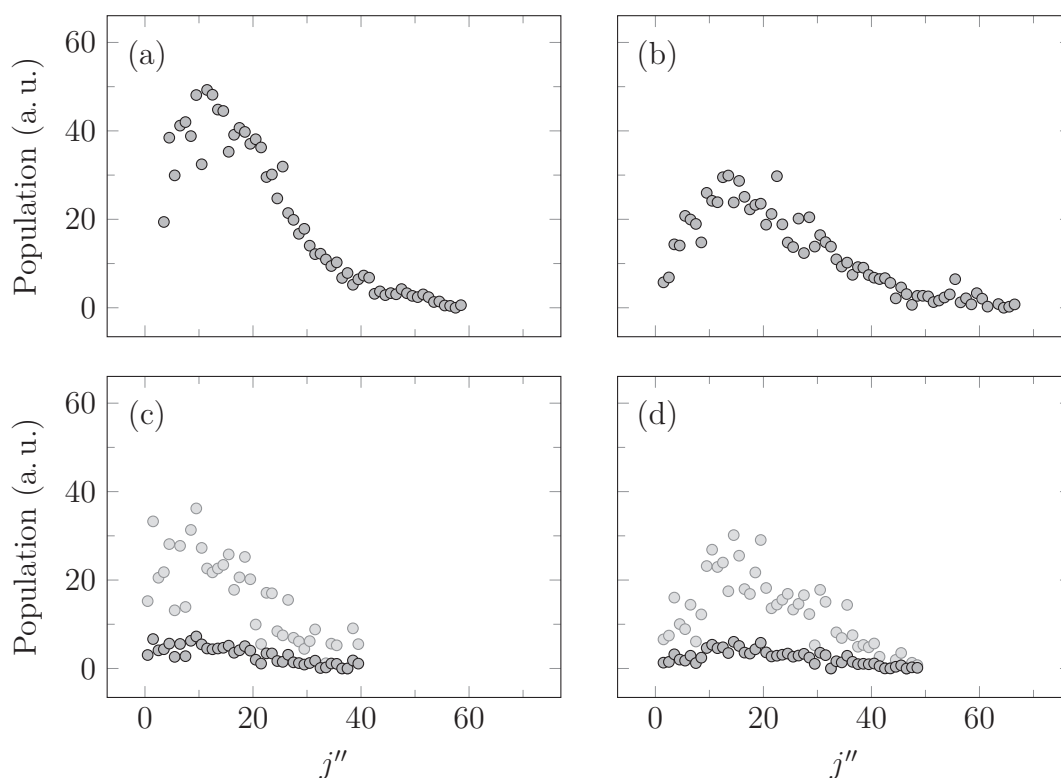


Abbildung 7.16: Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$. Zur besseren Sichtbarkeit wurden die Besetzungszahlen für die schwingungsangeregten Zustände mit dem Faktor 5 multipliziert (hellgraue Punkte).

7.5 Vergleich

Ein Vergleich der Messdaten verdeutlicht die Auswirkungen der verschiedenen Substituenten auf die Stabilität und den Dissoziationsmechanismus der C–N-Bindung. Aufgrund der theoretischen Berechnungen der Grundzustandsgeometrie (vgl. Tabelle 7.1) kann man bereits vermuten, dass die *para*-Substitution bei den Nitrosobenzolen keine sehr großen Auswirkungen auf die Photolyse haben sollte. Sowohl der Winkel $\angle(\text{CNO})$ als auch die Bindungslänge $d(\text{C–N})$ ändern sich kaum.

Zur Photolyse wurden die Moleküle jeweils in den S_2 -Zustand ($\pi\pi^*$ -Übergang) angeregt. Die nachfolgende Dissoziation wurde erstmals mit Hilfe der 3D-REMPI-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Ion Maps und die daraus berechneten konventionellen REMPI-Spektren weisen keine großen Unterschiede auf. Die Besetzung der schwingungsangeregten Zustände des NO-Fragments variiert leicht.

Ein Vergleich der aus den Ion Images der NO-Fragmente gewonnenen Daten (vgl.

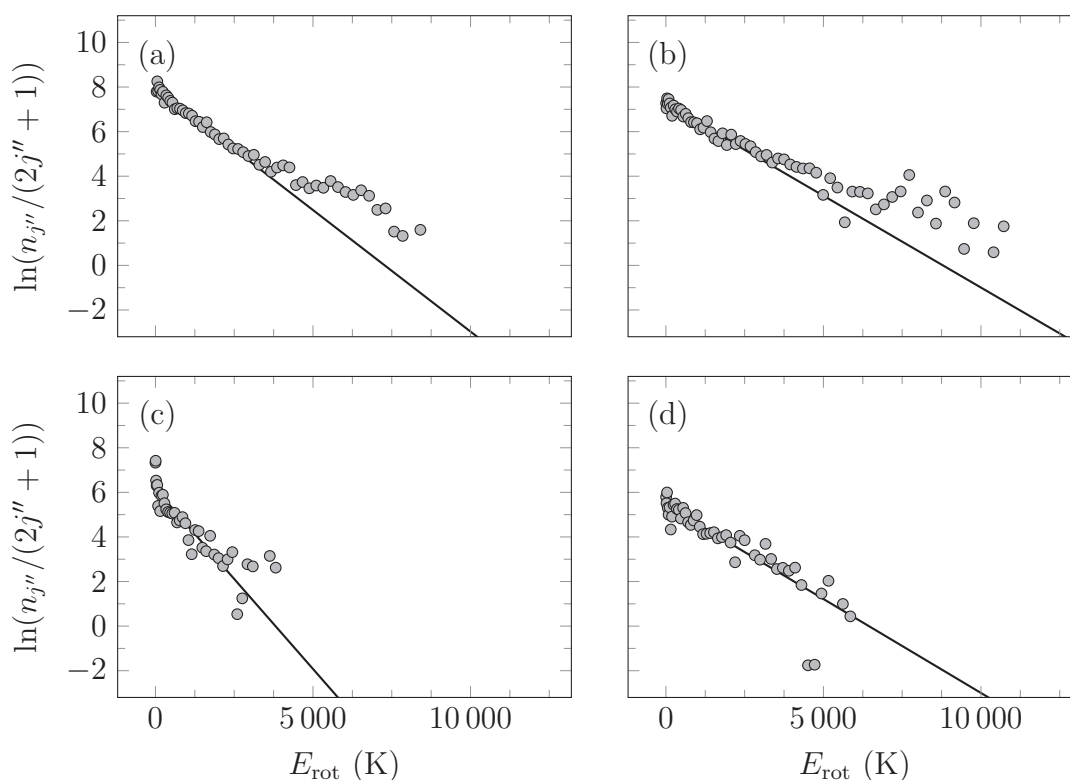


Abbildung 7.17: Boltzmann-Plot der Besetzungszahlen für 4-Brom-Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$. Die Fitkurven ergeben sich aus einem linearen Fit der Rotationsniveaus mit $j'' \leq 30.5$ (vgl. Tabelle 7.6).

Abbildung 7.18) zeigt, dass sich die verschiedenen substituierten Nitrosobenzole kaum unterscheiden. Bei der Verteilung der Exzessenergie auf die inneren Freiheitsgrade bzw. auf die kinetische Energie der Fragmente fällt auf, dass mit zunehmender innerer Energie auch die mittlere kinetische Energie zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass diese beiden Freiheitsgrade nicht statistisch unabhängig sind und wurde im Zusammenhang mit dem Nitrosobenzol auch schon in früheren Arbeiten festgestellt [83, 103]. Eine \vec{v} - \vec{J} -Korrelation wurde beim Nitrosobenzol auch von Bartz *et al.* [8] experimentell beobachtet.

Die absoluten Werte für die mittlere kinetische Energie liegen beim 4-Brom-Nitrosobenzol etwas tiefer als bei den beiden anderen Molekülen. Dies ist vor allem auf die etwas geringere Anregungsenergie zurückzuführen.

Die Anisotropieparameter liegen bei allen untersuchten Molekülen annähernd bei null. Der von Tseng *et al.* [113] für das Nitrosobenzol beschriebene Trend, dass die Anisotropieparameter mit steigender kinetischer Energie positiver werden, lässt sich anhand der Ion Images nicht nachvollziehen (vgl. Abbildung 7.19). Für eine direkte Dissoziation nach einem $\pi\pi^*$ -Übergang würde man hingegen ein deutlich positives β

Tabelle 7.6: Fitparameter und daraus resultierende Temperaturen für die verschiedenen Spin-Bahn- und Schwingungszustände des 4-Brom-Nitrosobenzols. Für den Fit mit der Funktion $f(x) = A + Bx$ wurden nur Rotationszustände mit $j'' \leq 30.5$ berücksichtigt.

| Zustand | A | B/K^{-1} | T/K |
|--------------------------|--------|--------------------------|--------------|
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$ | 7.9329 | -1.0903×10^{-3} | 917 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$ | 7.2425 | -8.2373×10^{-4} | 1214 |
| ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$ | 6.1499 | -1.6143×10^{-3} | 619 |
| ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$ | 5.4296 | -8.4277×10^{-4} | 1187 |

Tabelle 7.7: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol, erhalten aus konventionellen Ion Images verschiedener NO-Fragmente.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 629 | 496 | 95 | -0.07 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 687 | 593 | 114 | -0.06 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 719 | 649 | 125 | -0.08 |
| R ₂₁ | 0 | 12.5 | 727 | 663 | 127 | -0.04 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 757 | 719 | 138 | -0.04 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 771 | 745 | 143 | -0.05 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 775 | 754 | 145 | -0.06 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 775 | 754 | 145 | -0.07 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 21.5 | 769 | 741 | 143 | -0.06 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 26.5 | 819 | 842 | 162 | -0.04 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 805 | 813 | 156 | -0.07 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 836 | 877 | 169 | -0.02 |
| P ₁₁ | 0 | 35.5 | 815 | 834 | 160 | -0.04 |

erwarten.

Die isotropen Ion Images lassen sich direkt durch Gaußfunktionen fitten (vgl. Gleichung 6.27). Die dabei erhaltenen Werte für die kinetischen Energien stimmen gut mit den aus der Fit-Methode (vgl. Abschnitt 5.3.3) erhaltenen Werten überein überein. Diese Tatsache unterstreicht die Gültigkeit des thermischen Modells für die Dissoziation der Nitrosobenzole.

Die genaue Dissoziationsenergie der substituierten Nitrosobenzole ist nicht bekannt

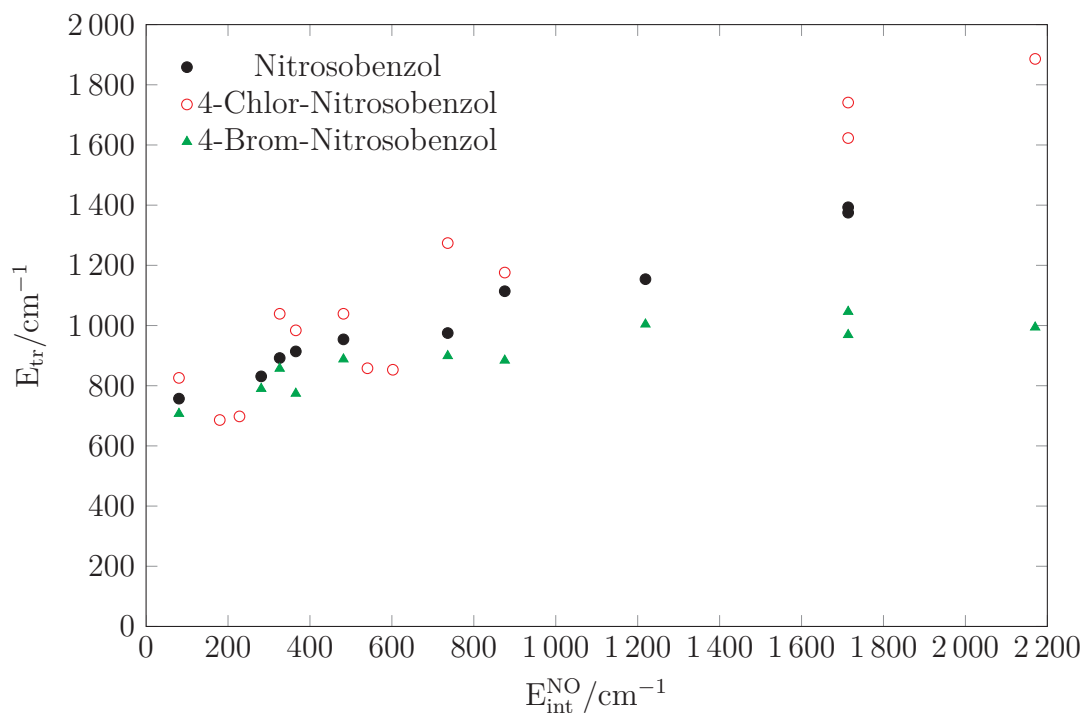


Abbildung 7.18: Auftragung der gesamten kinetischen Energie der Fragmente gegen die innere Energie des NO-Fragments. Die Werte (vgl. Tabellen 7.3, 7.5 und 7.7) stammen aus den konventionellen Ion Images ($v'' = 0$).

und konnte anhand der Ion Images nicht zuverlässig ermittelt werden, da die erhaltenen Werte zu stark voneinander abwichen. Aufgrund der theoretisch berechneten Bindungslängen ist jedoch keine große Abweichung vom Wert für das Nitrosobenzol zu erwarten.

Die Dissoziation erfolgt analog zu der des Nitrosobenzols. Nach Anregung in den S_2 -Zustand erfolgt eine innere Umwandlung. Die Anregungsenergie wird gleichmäßig auf die verschiedenen Freiheitsgrade umverteilt und die Dissoziation findet auf der Grundzustandspotentialfläche statt. Dieser indirekte Mechanismus sorgt für eine weitgehend isotrope Fragmentverteilung.

Die Messungen stehen damit im Einklang mit den aus der Literatur bekannten Eigenschaften des Nitrosobenzols. Die Substituenten, die die Masse des Gegenfragments beeinflussen, haben somit keinen entscheidenden Einfluss auf die Stabilität der C–N-Bindung und den Dissoziationsmechanismus.

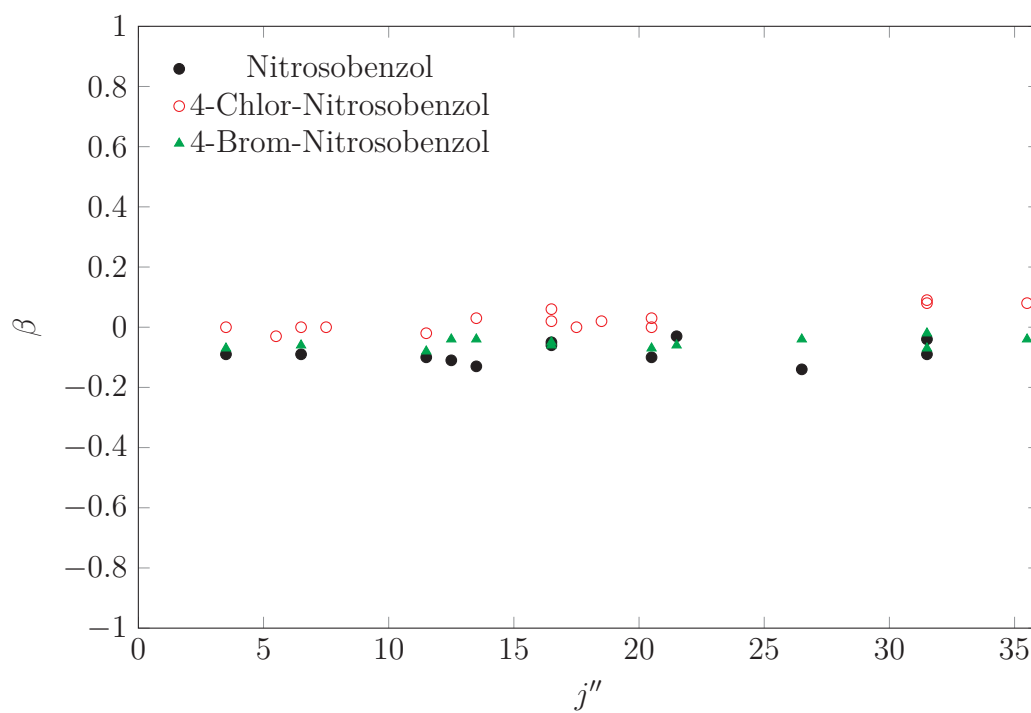


Abbildung 7.19: Anisotropieparameter β aufgetragen gegen die Rotationsquantenzahl j'' . Die Werte wurden mit Hilfe der Fit-Methode aus den konventionellen Ion Images erhalten (vgl. Tabellen 7.3, 7.5 und 7.7).

8

Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Pyrrol-Ammoniak-Cluster

Die Frage, welcher Mechanismus der Dissoziation von Pyrrol-Ammoniak-Clustern zugrunde liegt, wurde mit Hilfe der Ion-Imaging-Methode untersucht. Insbesondere wurden die Auswirkungen einer Deuterierung auf die kinetischen Energien der Cluster gemessen. Die Ion Images der deuterierten Cluster wurden erstmals gemessen und analysiert. Im Gegensatz zu den Messungen an $\text{PyH}-(\text{NH}_3)_n$ -Clustern konnte im Falle der $\text{PyD}-(\text{ND}_3)_n$ -Cluster auch der 1:1-Cluster gemessen werden.

Durch die in dieser Arbeit neu durchgeführten Experimente zeigt sich, dass ein impulsiver Mechanismus, wie er von Rubio-Lago *et al.* [95] und Rodríguez *et al.* [93] vorgeschlagen wird, nicht plausibel ist. Aufgrund der isotropen Ion Images ist davon auszugehen, dass der von David *et al.* [24] beschriebene langlebige Übergangszustand existiert. Die gemessenen kinetischen Energien widersprechen allerdings den von David *et al.* [24] erhaltenen Ergebnissen und stehen weitgehend im Einklang mit denen von Rubio-Lago *et al.* [95] und Rodríguez *et al.* [93].

Für ein besseres Verständnis der Reaktion sind weitere theoretische Rechnungen notwendig. Die Berechnungen von Zilberg *et al.* [131] für $\text{PyH}-\text{NH}_3$ -Cluster lassen sich experimentell nicht überprüfen, so dass eine theoretische Berechnung für $\text{PyD}-\text{ND}_3$ -Cluster zum Vergleich und zur Ergänzung der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen sinnvoll wäre, um den Dissoziationsmechanismus endgültig zu klären.

Unimolekulare Reaktionen der Form



lassen sich durch die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie (RRKM-Theorie) beschreiben [51, 55–58, 72–75, 92, 116, 117]. Mit Hilfe theoretischer Rechnungen und den in dieser Arbeit gesammelten experimentellen Daten wäre es möglich, die unimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_{EJ} zu berechnen. Darüber hinaus wäre dadurch ein genauere Beschreibung des Reaktionsmechanismus möglich.

8.2 Nitrosobenzole

Ziel der Messungen an substituierten Nitrosobenzolen war es, die Photodissoziation von Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen, sowie den Einfluss der verschiedenen Substituenten auf diese Bindungen zu untersuchen. Dazu wurden 3D-REMPI-Spektren sowie Ion Images des NO-Fragments aufgenommen, welches nach Anregung in den S_2 -Zustand von Nitrosobenzol, 4-Chlor-Nitrosobenzol und 4-Brom-Nitrosobenzol entsteht. Die Photodissoziation von Nitrosobenzol wurde bereits von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an 4-Chlor-Nitrosobenzol und 4-Brom-Nitrosobenzol sind hingegen neu. Die unterschiedlichen Substituenten führen zu einer deutlichen Veränderung der Massenverhältnisse der beiden entstehenden Fragmente.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messungen an Nitrosobenzol zeigt, dass sich der Dissoziationsmechanismus durch die Substitution in der *para*-Position nicht signifikant ändert. Die aus den Ion Maps gewonnenen Besetzungsverteilungen der Rotationszustände des NO-Fragments zeigen alle ein monomodales Verhalten mit einem Maximum im Bereich von $j'' = 13.5$ – 14.5 . Im Schwingungsgrundzustand sind die Rotationszustände bis zu einer Rotationsquantenzahl von $j'' \approx 50$ deutlich zu erkennen, wobei auch noch höhere Zustände zugeordnet werden können. Eine quantitative Auswertung wird allerdings mit zunehmender Rotationsquantenzahl schwieriger, da die Intensität der Peaks immer kleiner wird und somit auch die erhaltenen Fit-Werte weniger aussagekräftig sind. Die schwingungsangeregten Zustände sind deutlich geringer besetzt, weshalb nur der Zustand mit $v'' = 1$ experimentell beobachtet werden konnte. Wie man anhand der Abbildungen 7.7, 7.12 und 7.16 sehen kann, lassen die Besetzungsverteilungen für die Zustände mit $v'' = 1$ aufgrund der geringen Intensität der Peaks eine weniger ausgeprägte Kurvenform erkennen, als dies im Schwingungsgrundzustand der Fall ist.

Die Anisotropieparameter sind in allen Ion Maps und Ion Images nahezu null, was auf eine langsame Dissoziation hindeutet. Analog zum Nitrosobenzol kann man

deshalb davon ausgehen, dass nach der Anregung in den S_2 -Zustand eine innere Umwandlung in den Grundzustand stattfindet. Die Dissoziation erfolgt dann auf der Grundzustandspotentialfläche.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Halogen-Substituenten in *para*-Position keine signifikante Auswirkung auf die Photodissoziation der Nitrosobenzol-Derivate haben. Die Dissoziationsenergie der C–N-Bindung ändert sich nur geringfügig.

Um den Dissoziationsmechanismus der Nitrosobenzole noch genauer zu untersuchen, könnte man z. B. die Anzahl der Freiheitsgrade im Gegenfragment erhöhen, indem man 4-Nitrosotoluol oder ähnliche Moleküle verwendet. Somit könnte auch ein eventuell vorhandener Einfluss der Schwingungsfreiheitsgrade auf den Dissoziationsmechanismus aufgeklärt werden.

A

Pyrrol

A.1 Massenspektren

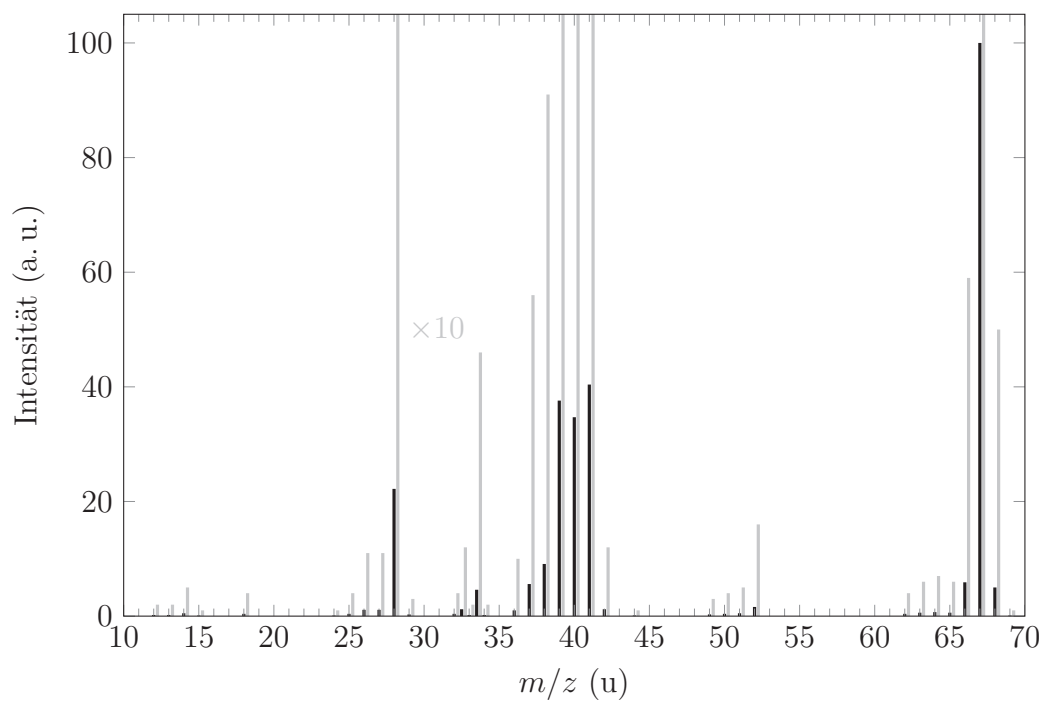


Abbildung A.1: Massenspektrum von Pyrrol (EI, 75 eV). Die grauen Balken stellen eine zehnfache Vergrößerung der Werte dar und sind zur besseren Übersichtlichkeit um 0.25 u nach rechts verschoben. Quelle: [80].

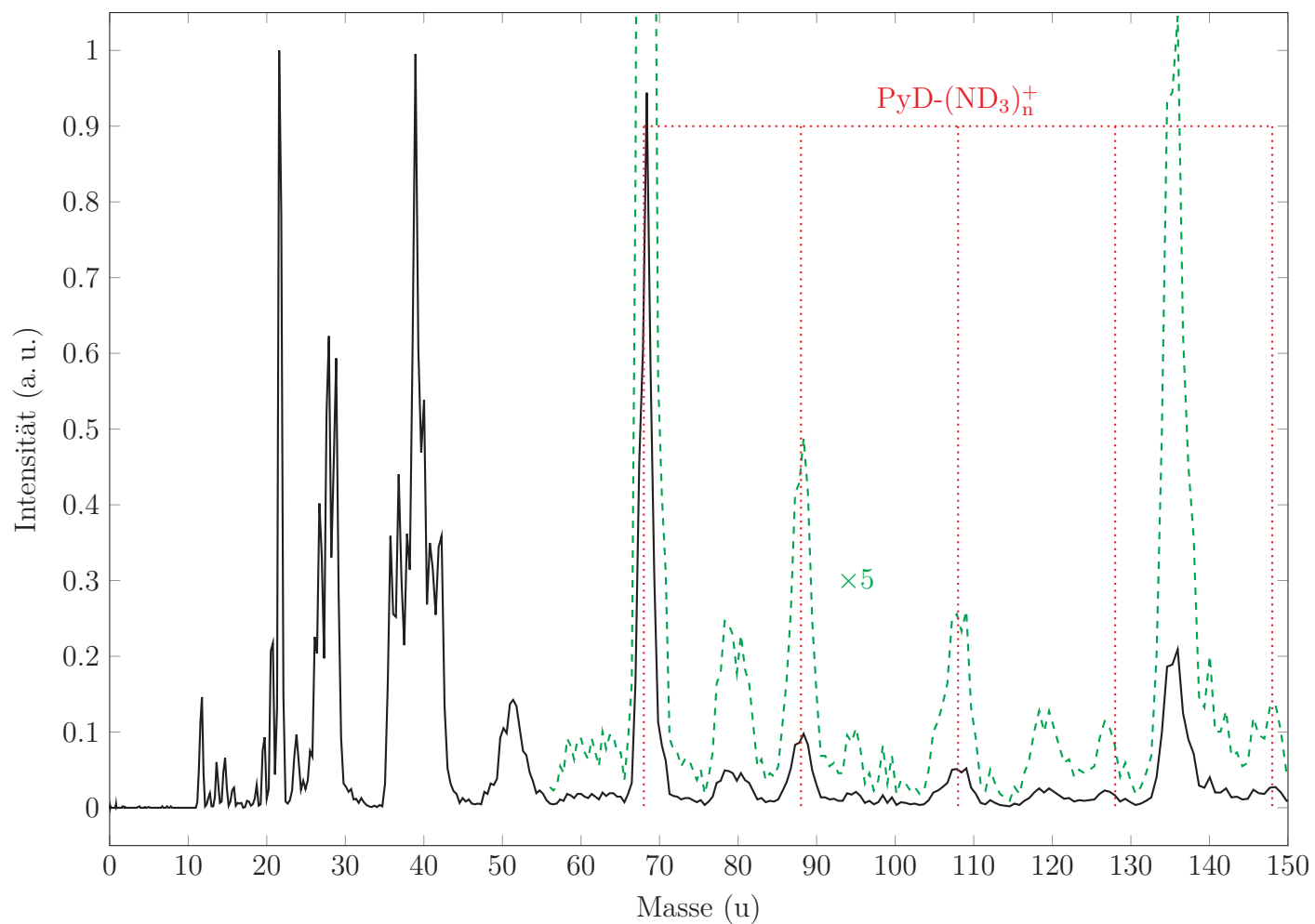


Abbildung A.2: Massenspektrum der Pyrrol-(ND₃)_n-Cluster aufgenommen mit einem Laser ($\lambda = 232$ nm). Durch die hohe Laserintensität treten Mehrphotonenprozesse auf, die zu einer Fragmentierung des Pyrrols führen. Die entsprechenden Produkte sind im Bereich von 12–68 u erkennbar.

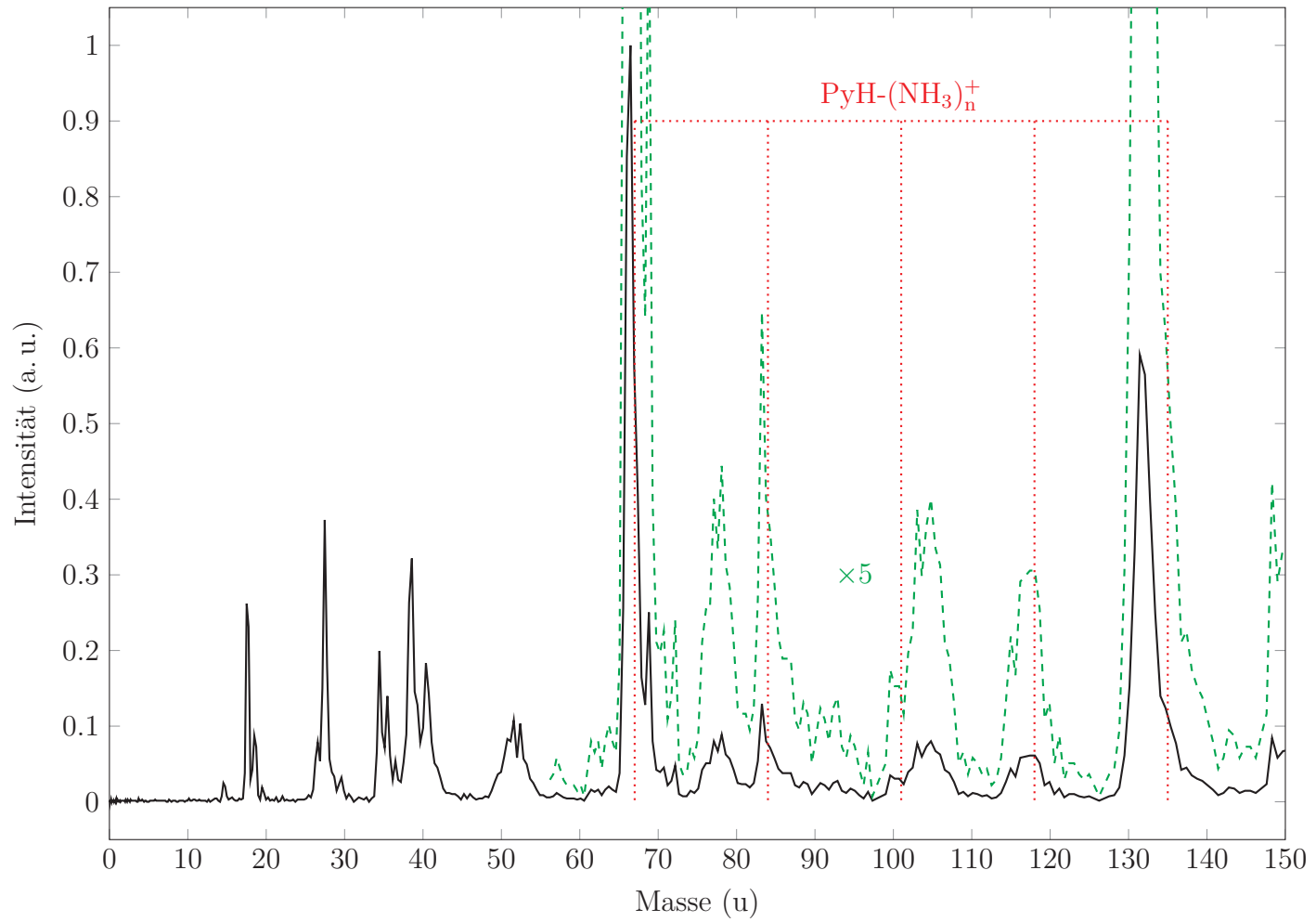


Abbildung A.3: Massenspektrum der Pyrrol-(NH₃)_n-Cluster aufgenommen mit einem Laser ($\lambda = 226$ nm). Durch die hohe Laserintensität treten Mehrphotonenprozesse auf, die zu einer Fragmentierung des Pyrrols führen. Die entsprechenden Produkte sind im Bereich von 12–67 u erkennbar.

B

Nitrosobenzole

B.1 NMR-Spektren

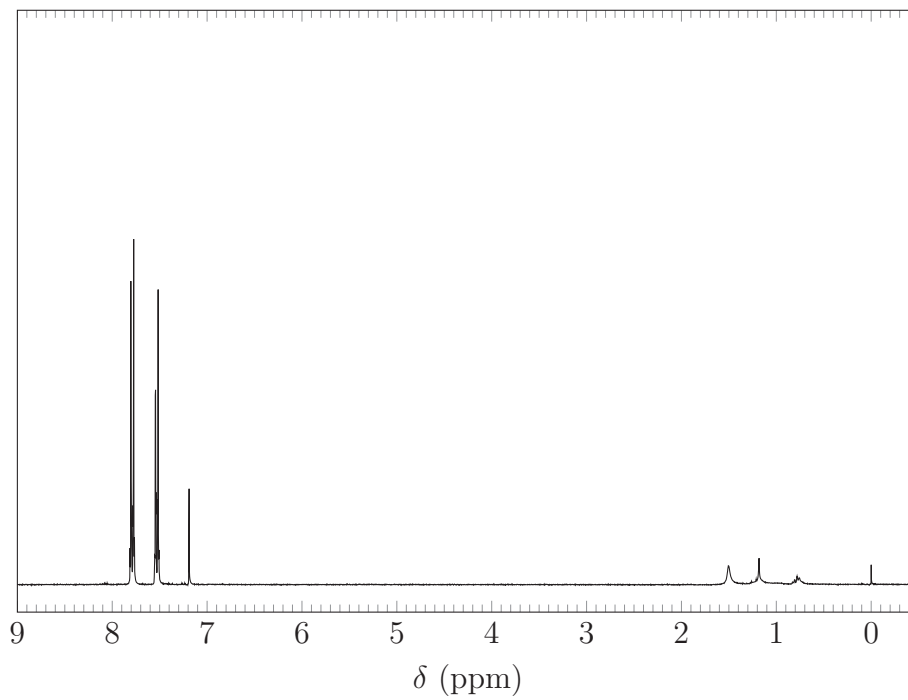


Abbildung B.1: NMR-Spektrum von 4-Chlor-Nitrosobenzol in CDCl_3 .

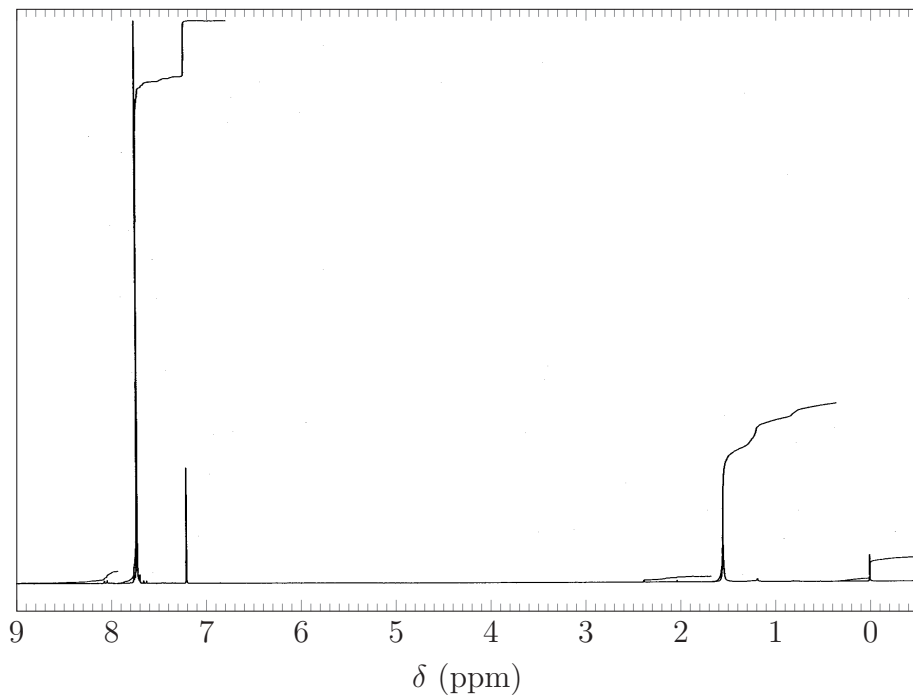


Abbildung B.2: NMR-Spektrum von 4-Brom-Nitrosobenzol in CDCl₃.

B.2 Quantenchemische Rechnungen

Tabelle B.1: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (MP2, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von Nitrosobenzol. Alle Berechnungen erfolgten mit dem Firefly QC Programm [42].

| Atom | $x/\text{Å}$ | $y/\text{Å}$ | $z/\text{Å}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -0.491 821 221 5 | -0.219 867 363 7 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.396 365 426 3 | -1.292 296 424 6 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.765 178 571 7 | -1.043 673 747 2 | 0.000 000 000 0 |
| C | 2.227 639 948 5 | 0.270 875 924 5 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.325 804 924 5 | 1.338 974 240 1 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.041 401 325 0 | 1.100 475 354 4 | 0.000 000 000 0 |
| N | -1.885 027 808 4 | -0.588 286 832 1 | 0.000 000 000 0 |
| O | -2.658 572 820 3 | 0.363 558 366 0 | 0.000 000 000 0 |
| H | 3.291 143 605 9 | 0.467 090 191 2 | 0.000 000 000 0 |
| H | 1.696 344 657 9 | 2.354 789 472 3 | 0.000 000 000 0 |
| H | -0.763 402 267 0 | 1.904 486 237 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | 2.467 418 332 3 | -1.865 423 451 9 | 0.000 000 000 0 |
| H | -0.005 211 126 9 | -2.296 476 850 1 | 0.000 000 000 0 |

Tabelle B.2: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (DFT, B3LYP, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von Nitrosobenzol.

| Atom | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -0.492 783 352 5 | -0.215 502 037 1 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.393 031 123 0 | -1.289 215 081 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.760 568 350 4 | -1.048 992 389 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | 2.227 247 511 7 | 0.260 874 490 6 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.333 364 357 4 | 1.334 521 802 6 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.029 962 412 7 | 1.101 682 631 7 | 0.000 000 000 0 |
| N | -1.888 447 482 9 | -0.571 317 215 7 | 0.000 000 000 0 |
| O | -2.663 832 874 3 | 0.358 470 850 3 | 0.000 000 000 0 |
| H | 3.292 094 277 3 | 0.451 644 810 9 | 0.000 000 000 0 |
| H | 1.710 561 335 1 | 2.348 187 246 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | -0.748 281 258 9 | 1.908 982 055 4 | 0.000 000 000 0 |
| H | 2.458 561 384 6 | -1.874 600 280 0 | 0.000 000 000 0 |
| H | -0.011 134 882 5 | -2.292 400 539 8 | 0.000 000 000 0 |

Tabelle B.3: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (MP2, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von 4-Chlor-Nitrosobenzol.

| Atom | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -1.469 053 352 2 | -0.216 988 974 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.689 048 377 1 | -1.370 639 030 7 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.696 404 954 7 | -1.267 475 913 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.274 729 220 1 | -0.000 060 062 4 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.495 383 246 2 | 1.160 067 577 7 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.886 173 950 6 | 1.050 844 849 7 | 0.000 000 000 0 |
| N | -2.889 997 814 3 | -0.443 296 239 3 | 0.000 000 000 0 |
| O | -3.563 449 693 2 | 0.582 245 241 7 | 0.000 000 000 0 |
| Cl | 2.997 040 601 9 | 0.144 560 490 7 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.978 738 832 0 | 2.126 335 620 0 | 0.000 000 000 0 |
| H | -1.521 128 166 4 | 1.925 361 332 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | 1.325 264 489 5 | -2.145 587 302 1 | 0.000 000 000 0 |
| H | -1.183 803 210 3 | -2.332 321 969 0 | 0.000 000 000 0 |

Tabelle B.4: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (DFT, B3LYP, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von 4-Chlor-Nitrosobenzol.

| Atom | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -1.472 172 967 7 | -0.215 465 739 5 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.689 054 307 3 | -1.366 019 766 4 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.693 672 065 8 | -1.264 574 204 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | 1.269 933 079 5 | 0.000 162 774 3 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.493 412 521 8 | 1.160 958 063 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.883 075 183 3 | 1.050 610 306 2 | 0.000 000 000 0 |
| N | -2.892 974 466 3 | -0.435 596 444 6 | 0.000 000 000 0 |
| O | -3.575 067 028 3 | 0.565 007 145 9 | 0.000 000 000 0 |
| Cl | 3.006 927 859 5 | 0.145 805 370 2 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.975 704 617 8 | 2.127 326 562 5 | 0.000 000 000 0 |
| H | -1.518 079 128 3 | 1.925 012 928 1 | 0.000 000 000 0 |
| H | 1.319 175 157 4 | -2.144 509 848 4 | 0.000 000 000 0 |
| H | -1.181 625 357 5 | -2.328 789 894 0 | 0.000 000 000 0 |

Tabelle B.5: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (MP2, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von 4-Brom-Nitrosobenzol.

| Atom | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -2.252 864 616 1 | -0.214 901 988 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | -1.494 645 618 8 | -1.382 957 505 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.106 964 617 6 | -1.306 083 375 0 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.495 305 292 0 | -0.049 089 610 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.262 720 871 1 | 1.125 844 397 9 | 0.000 000 000 0 |
| C | -1.646 601 495 2 | 1.041 847 813 8 | 0.000 000 000 0 |
| N | -3.678 069 838 6 | -0.414 655 184 4 | 0.000 000 000 0 |
| O | -4.331 990 993 5 | 0.623 492 988 4 | 0.000 000 000 0 |
| Br | 2.376 906 489 6 | 0.073 271 635 2 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.233 783 417 1 | 2.085 426 206 1 | 0.000 000 000 0 |
| H | -2.265 210 479 9 | 1.928 139 396 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.501 004 496 3 | -2.198 806 032 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | -2.007 335 298 9 | -2.335 344 319 9 | 0.000 000 000 0 |

Tabelle B.6: Kartesische Koordinaten der optimierten Geometrien (DFT, B3LYP, cc-pVTZ-Basis, C_S -Symmetrie) des Grundzustandes von 4-Brom-Nitrosobenzol.

| Atom | $x/\text{\AA}$ | $y/\text{\AA}$ | $z/\text{\AA}$ |
|------|------------------|------------------|-----------------|
| C | -2.259 246 441 1 | -0.212 514 530 1 | 0.000 000 000 0 |
| C | -1.498 650 629 6 | -1.377 764 899 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.113 492 358 2 | -1.302 861 626 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | 0.486 273 797 9 | -0.049 384 245 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | -0.267 343 375 2 | 1.126 117 203 8 | 0.000 000 000 0 |
| C | -1.646 392 285 1 | 1.041 912 213 7 | 0.000 000 000 0 |
| N | -3.684 649 129 9 | -0.405 354 944 4 | 0.000 000 000 0 |
| O | -4.346 792 489 0 | 0.608 346 065 9 | 0.000 000 000 0 |
| Br | 2.385 902 967 9 | 0.072 967 318 3 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.228 637 555 5 | 2.085 374 615 8 | 0.000 000 000 0 |
| H | -2.264 327 945 1 | 1.928 550 890 2 | 0.000 000 000 0 |
| H | 0.490 587 145 3 | -2.197 485 059 6 | 0.000 000 000 0 |
| H | -2.009 319 748 2 | -2.331 145 885 3 | 0.000 000 000 0 |

B.3 Linienpositionen der rovibronischen Übergänge im NO-Fragment

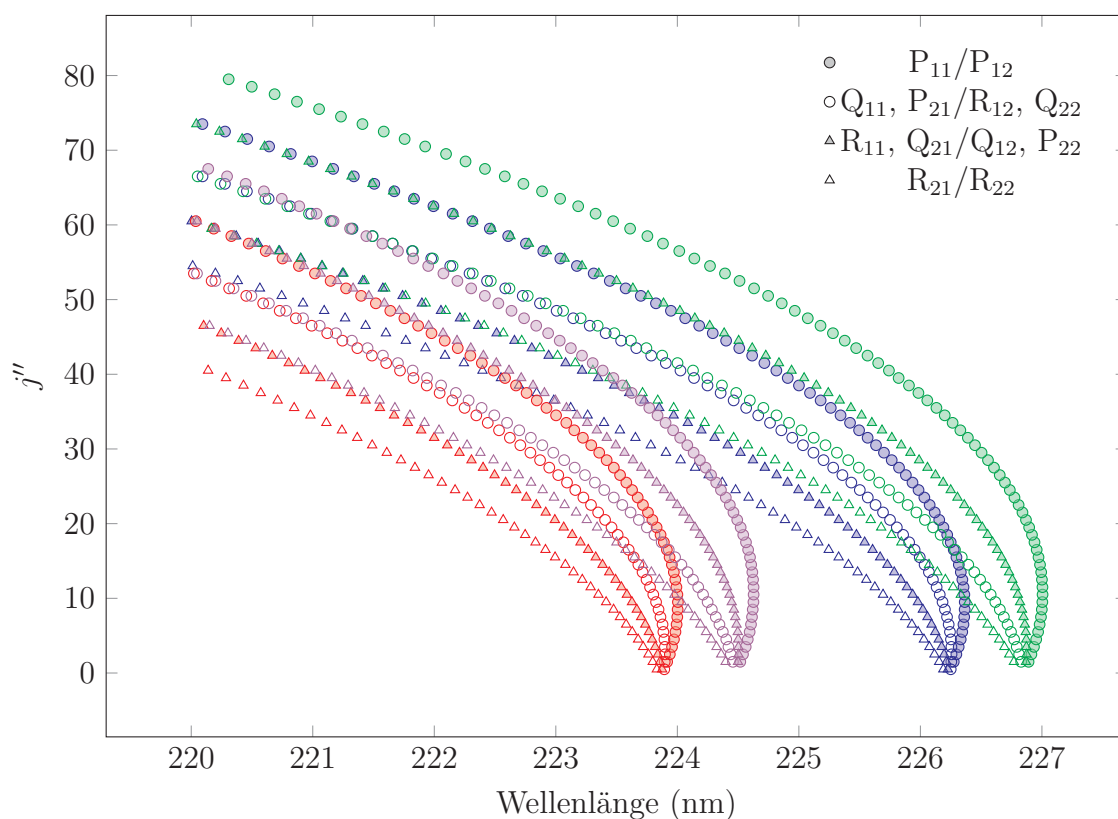


Abbildung B.3: Mit LIFBASE berechnete Linienpositionen der verschiedenen rovibronischen Übergänge im NO-Fragment. Die grünen Punkte entsprechen dem $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 0)$ Übergang, die blauen dem $A^2\Sigma^+(v' = 0) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 0)$ Übergang, die violetten dem $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(v'' = 1)$ Übergang und die roten dem $A^2\Sigma^+(v' = 1) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(v'' = 1)$ Übergang [70].

B.4 Auswertung der Ion Images

Tabelle B.7: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von Nitrosobenzol, erhalten aus Ion Images verschiedener NO-Fragmente. Zur Aufnahme wurde das Event-Counting-Verfahren angewendet.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 640 | 513 | 200 | -0.08 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 662 | 549 | 214 | -0.09 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 720 | 651 | 253 | -0.08 |
| R ₂₁ | 0 | 12.5 | 722 | 654 | 255 | -0.13 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 707 | 627 | 244 | -0.12 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 750 | 706 | 275 | -0.09 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 796 | 795 | 309 | -0.04 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 753 | 712 | 277 | -0.11 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 21.5 | 812 | 827 | 322 | -0.07 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 26.5 | 833 | 871 | 339 | -0.18 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 885 | 982 | 382 | -0.10 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 925 | 1073 | 418 | -0.07 |

Tabelle B.8: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol, erhalten aus Ion Images verschiedener NO-Fragmente. Zur Aufnahme wurde das Event-Counting-Verfahren angewendet.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 578 | 419 | 112 | 0.00 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 5.5 | 672 | 566 | 152 | -0.06 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 711 | 635 | 171 | -0.01 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 7.5 | 659 | 545 | 146 | -0.03 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 817 | 838 | 225 | -0.03 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 798 | 798 | 215 | 0.03 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 801 | 805 | 217 | 0.01 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 897 | 1010 | 272 | 0.02 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 17.5 | 753 | 711 | 191 | 0.00 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 18.5 | 734 | 676 | 182 | 0.00 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 20.5 | 855 | 916 | 246 | 0.02 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 895 | 1004 | 270 | 0.03 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 985 | 1217 | 327 | 0.08 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 970 | 1179 | 317 | 0.04 |
| P ₁₁ | 0 | 35.5 | 1049 | 1380 | 371 | 0.04 |

Tabelle B.9: Anisotropieparameter und kinetische Energien der verschiedenen Fragmente aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol, erhalten aus Ion Images verschiedener NO-Fragmente. Zur Aufnahme wurde das Event-Counting-Verfahren angewendet.

| Rotationszweig | v'' | j'' | $v_{\text{rms}}^{\text{NO}}/\text{m s}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{NO}}/\text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{tr}}^{\text{Rest}}/\text{cm}^{-1}$ | β |
|-----------------------------------|-------|-------|--|--|--|---------|
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 1 | 3.5 | 584 | 427 | 82 | -0.09 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 6.5 | 670 | 563 | 108 | -0.08 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 0 | 11.5 | 695 | 605 | 116 | -0.12 |
| R ₂₁ | 0 | 12.5 | 722 | 653 | 126 | -0.09 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 13.5 | 745 | 696 | 134 | -0.06 |
| R ₁₂ , Q ₂₂ | 1 | 16.5 | 736 | 679 | 131 | -0.07 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 16.5 | 751 | 708 | 136 | -0.07 |
| R ₂₁ | 0 | 20.5 | 760 | 725 | 139 | -0.10 |
| Q ₁₂ , P ₂₂ | 0 | 21.5 | 749 | 703 | 135 | -0.09 |
| Q ₁₁ , P ₂₁ | 0 | 26.5 | 799 | 800 | 153 | -0.08 |
| R ₂₁ | 0 | 31.5 | 799 | 801 | 154 | -0.07 |
| R ₁₁ , Q ₂₁ | 0 | 31.5 | 819 | 842 | 162 | -0.08 |
| P ₁₁ | 0 | 35.5 | 815 | 834 | 160 | -0.07 |

B.5 Auswertung der Ion Maps

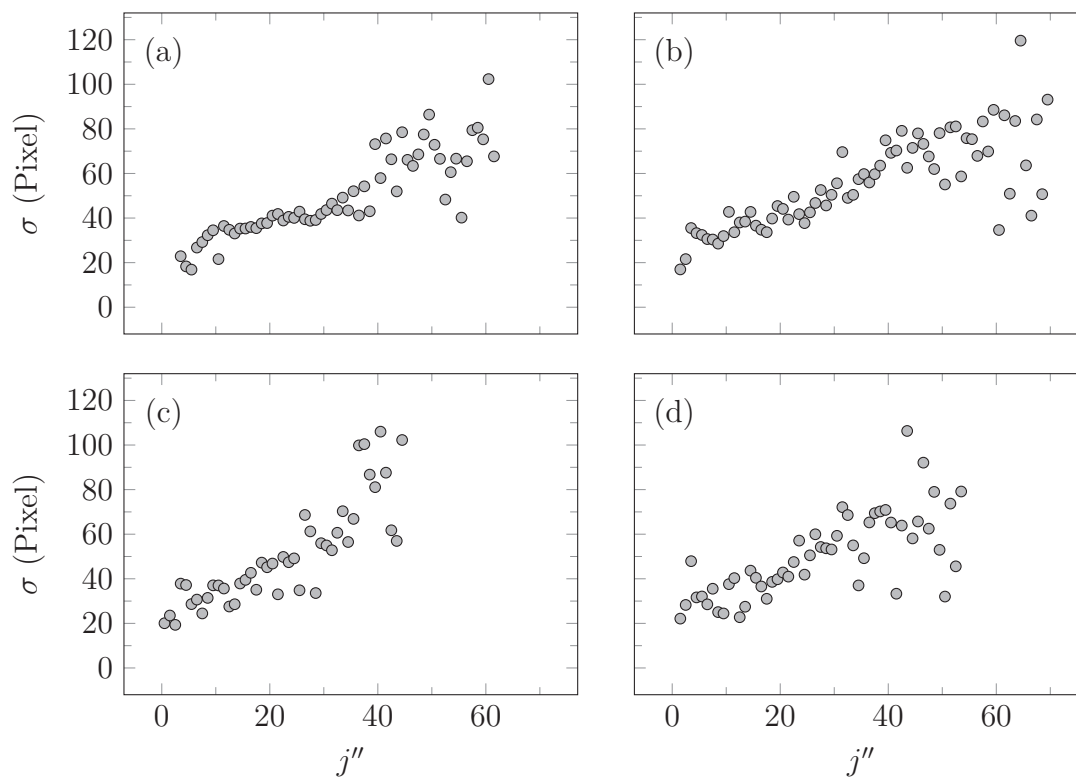


Abbildung B.4: Breiten σ aus der Auswertung der R - λ -Map aus der Photolyse von Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$.

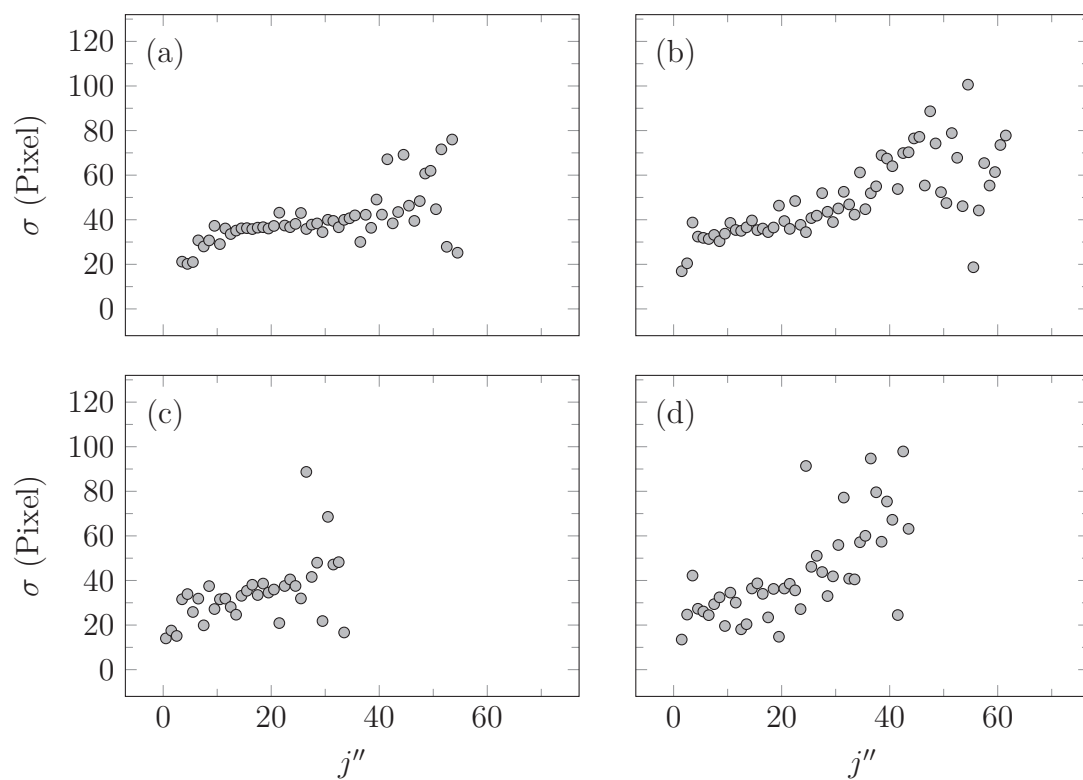


Abbildung B.5: Breiten σ aus der Auswertung der R - λ -Map aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol: (a) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 0$, (b) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 0$, (c) ${}^2\Pi_{1/2}$, $v'' = 1$, (d) ${}^2\Pi_{3/2}$, $v'' = 1$.

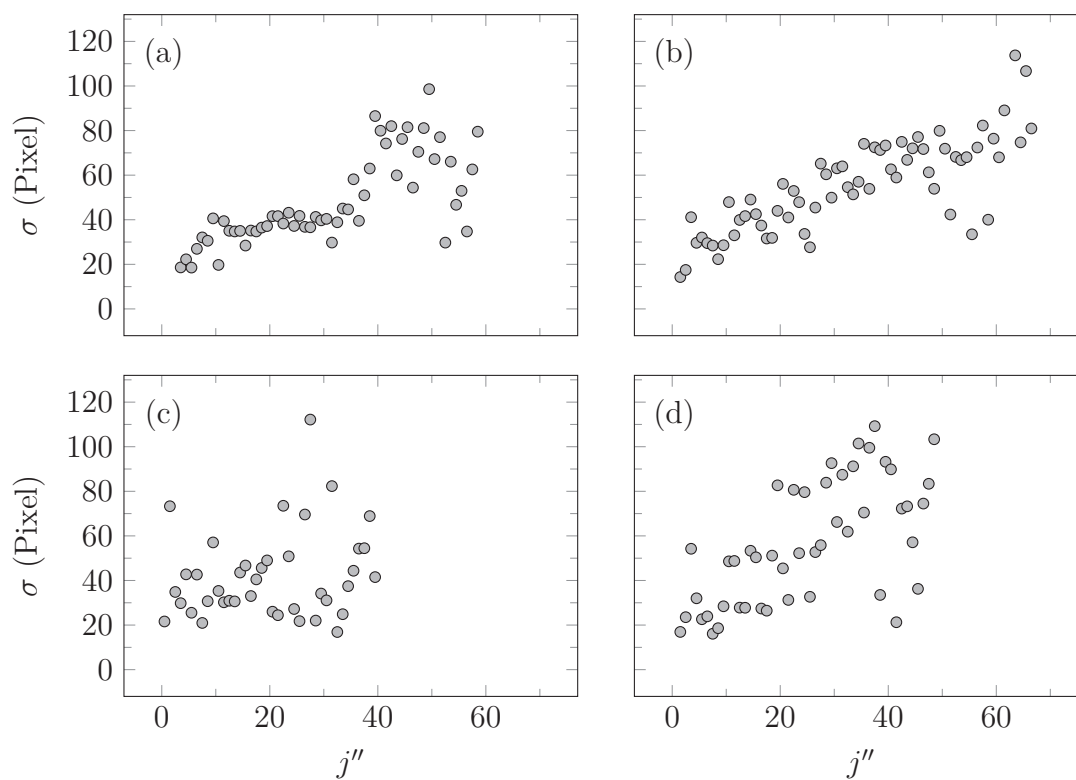


Abbildung B.6: Breiten σ aus der Auswertung der R - λ -Map aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol: (a) $^2\Pi_{1/2}, v'' = 0$, (b) $^2\Pi_{3/2}, v'' = 0$, (c) $^2\Pi_{1/2}, v'' = 1$, (d) $^2\Pi_{3/2}, v'' = 1$.

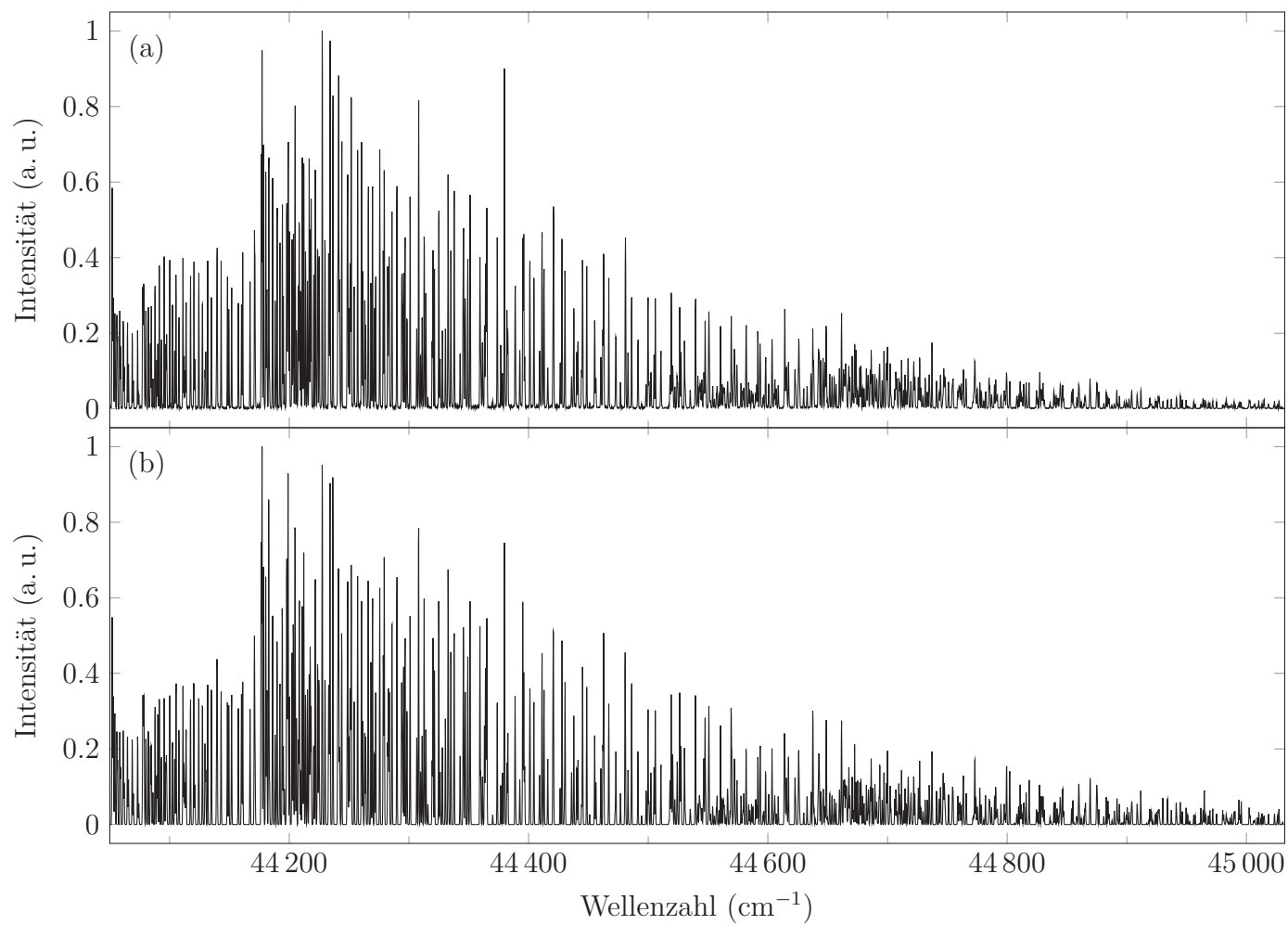


Abbildung B.7: Normierte REMPI-Spektren von NO aus der Photolyse von Nitrosobenzol bei $\lambda = 308$ nm: (a) berechnet aus der v - λ -Map, (b) berechnet aus der simulierten v - λ -Map.

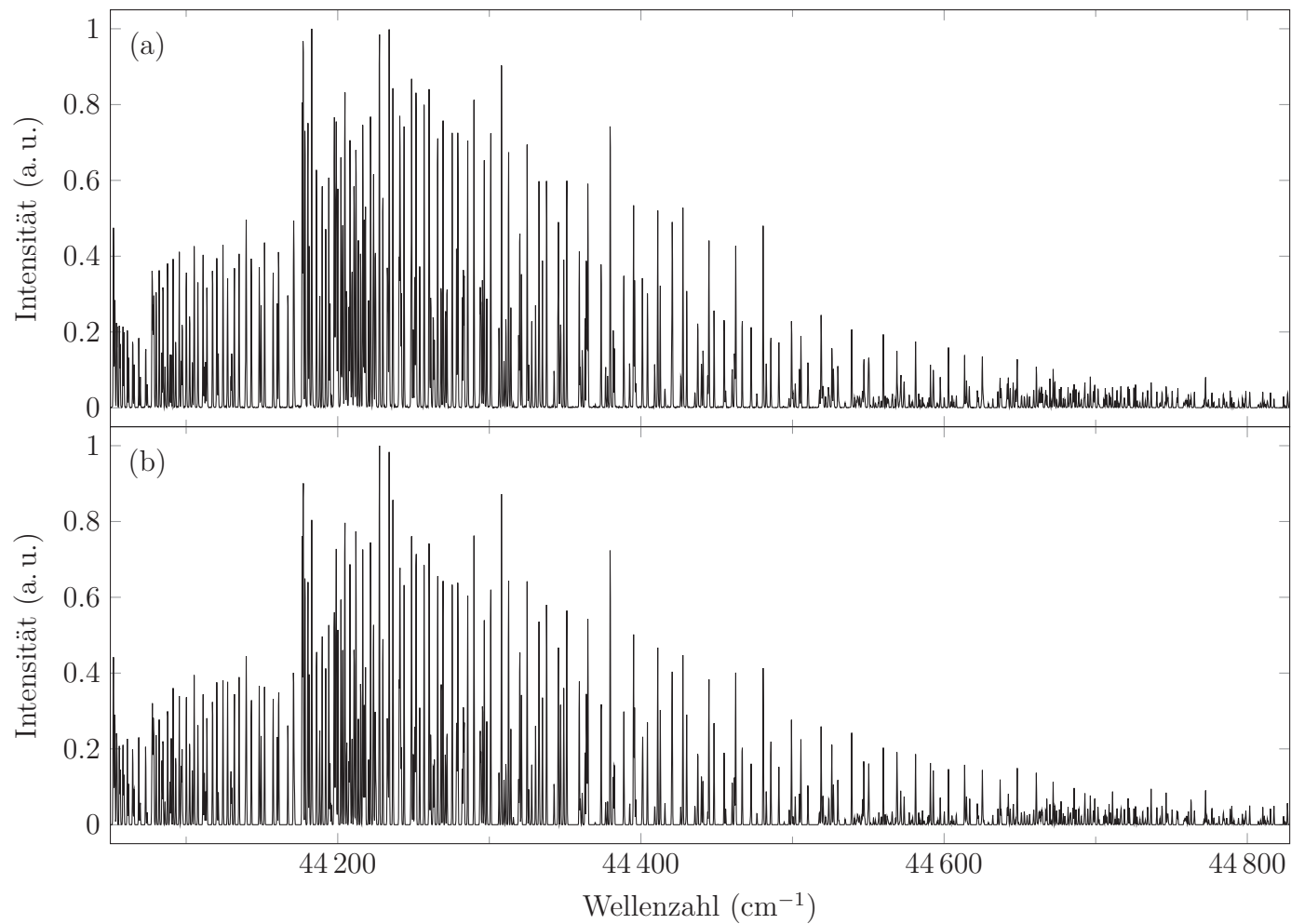


Abbildung B.8: Normierte REMPI-Spektren von NO aus der Photolyse von 4-Chlor-Nitrosobenzol bei $\lambda = 308$ nm: (a) berechnet aus der v - λ -Map, (b) berechnet aus der simulierten v - λ -Map.

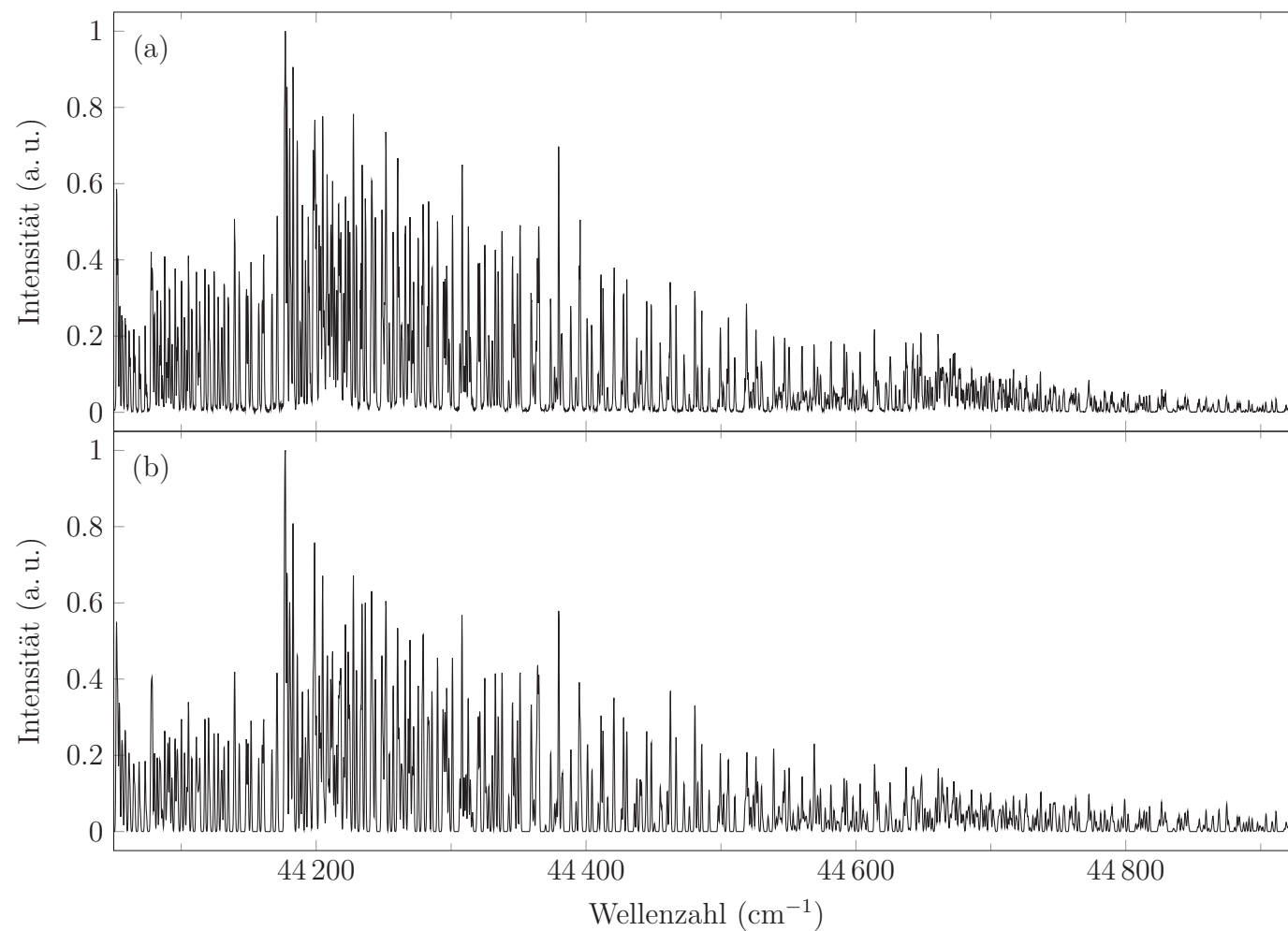


Abbildung B.9: Normierte REMPI-Spektren von NO aus der Photolyse von 4-Brom-Nitrosobenzol bei $\lambda = 311.5$ nm: (a) berechnet aus der ν - λ -Map, (b) berechnet aus der simulierten ν - λ -Map.

- [1] A. AMIRAV, U. EVEN und J. JORTNER. „Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams“. In: *Chemical Physics* 51 (1980), S. 31–42.
- [2] L. ÅSBRINK, C. FRIDH und E. LINDHOLM. „Interpretation of electron spectra I. Spectra of furan, pyrrole and cyclopentadiene, studied with HAM/3“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 16 (1979), S. 65–76.
- [3] M. ASHFOLD, B. CRONIN, A. DEVINE, R. DIXON und M. NIX. „The role of $\pi\sigma^*$ excited states in the photodissociation of heteroaromatic molecules“. In: *Science* 312 (2006), S. 1637–1640.
- [4] M. AZOULAY und E. FISCHER. „Low-temperature Proton Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Absorption Spectra and Photochemistry of the System Nitrosobenzene-Azodioxybenzene and its Methyl Derivatives“. In: *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions 2* 6 (1982), S. 637–642.
- [5] G. B. BACSKAY, M. MARTOPRAWIRO und J. C. MACKIE. „An ab initio quantum chemical study of the electronic structure and stability of the pyrrolyl radical: Comparison with the isoelectronic cyclopentadienyl radical“. In: *Chemical Physics Letters* 290 (1998), S. 391–398.
- [6] G. B. BACSKAY, M. MARTOPRAWIRO und J. C. MACKIE. „The thermal decomposition of pyrrole: an ab initio quantum chemical study of the potential energy surface associated with the hydrogen cyanide plus propyne channel“. In: *Chemical Physics Letters* 300 (1999), S. 321–330.
- [7] M. BARBATTI, M. VAZDAR, A. J. AQUINO, M. ECKERT-MAKSIĆ und H. LISCHKA. „The nonadiabatic deactivation paths of pyrrole“. In: *The Journal of Chemical Physics* 125 (2006), S. 164323.
- [8] J. A. BARTZ, S. C. EVERHART und J. I. CLINE. „Determination of the v - j vector correlation in the photodissociation of nitrosobenzene at 305 nm“. In: *Journal of Chemical Physics* 132 (2010), S. 074310.
- [9] M. BAVIA, F. BERTINELLI, C. TALIANI und C. ZAULI. „The electronic spectrum of pyrrole in the vapour and crystal“. In: *Molecular Physics* 31 (1976), S. 479–489.
- [10] N. BERNER. „VMII und 3D-REMPI Spektroskopie: Einführung von Mehr-Laser-Experimenten zur Photodissoziationsuntersuchung von Stickstoffdioxid“. Masterarbeit. Universität Regensburg, 2011.

- [11] G. W. BETHKE. „Oscillator Strengths in the Far Ultraviolet. I. Nitric Oxide“. In: *Journal of Chemical Physics* 31 (1959), S. 662–668.
- [12] V. V. BHUJLE, C. N. R. RAO und U. P. WILD. „Vapour phase electronic absorption spectrum of nitrosobenzene in the 750 nm region“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 70 (1974), S. 1761–1766.
- [13] D. A. BLANK, S. W. NORTH und Y. T. LEE. „The ultraviolet photodissociation dynamics of pyrrole“. In: *Chemical Physics* 187 (1994), S. 35–47.
- [14] U. BRACKMANN. *Lambdachrome Laser Dyes*. 2. Auflage. Göttingen: Lambda Physik GmbH, 1997.
- [15] A. J. VAN DEN BROM, M. KAPELIOS, T. N. KITSOPOULOS, N. H. NAHLER, B. CRONIN und M. N. ASHFOLD. „Photodissociation and photoionization of pyrrole following the multiphoton excitation at 243 and 364.7 nm“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2005), S. 892–899.
- [16] G. E. BUSCH und K. R. WILSON. „Triatomic Photofragment Spectra. II. Angular Distributions from NO₂ Photodissociation“. In: *Journal of Chemical Physics* 56 (1972), S. 3638–3654.
- [17] D. W. CHANDLER und P. L. HOUSTON. „Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization“. In: *Journal of Chemical Physics* 87 (1987), S. 1445–1447.
- [18] B.-Y. CHANG, R. C. HOETZLEIN, J. A. MUELLER, J. D. GEISER und P. L. HOUSTON. „Improved two-dimensional product imaging: The real-time ion-counting method“. In: *Review of Scientific Instruments* 69 (1998), S. 1665–1670.
- [19] C. CHIDIAC, M. Y. PERRIN und J. P. MARTIN. „Influence of velocity slip and temperature difference on internal relaxation in diatomic–monatomic mixture free-jet expansion“. In: *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 3 (1991), S. 1991–1999.
- [20] O. CHRISTIANSEN, J. GAUSS, J. F. STANTON und P. JØRGENSEN. „The electronic spectrum of pyrrole“. In: *The Journal of Chemical Physics* 111 (1999), S. 525.
- [21] B. CRONIN, A. L. DEVINE, M. G. NIX und M. N. ASHFOLD. „Near ultraviolet photolysis of deuterated pyrrole“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006), S. 3440–3445.
- [22] B. CRONIN, M. G. NIX, R. H. QADIRI und M. N. ASHFOLD. „High resolution photofragment translational spectroscopy studies of the near ultraviolet photolysis of pyrrole“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 6 (2004), S. 5031–5041.
- [23] C. DARWIN und D. C. HODGKIN. „Crystal Structure of the Dimer of *para*-Bromonitrosobenzene“. In: *Nature* 160 (1950), S. 827–828.

- [24] O. DAVID, C. DEDONDER-LARDEUX, C. JOUVET, H. KANG, S. MARTRENCARD, T. EBATA und A. SOBOLEWSKI. „Hydrogen transfer in excited pyrrole–ammonia clusters“. In: *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), S. 10101.
- [25] A. DEFOIN. „Simple Preparation of Nitroso Benzenes and Nitro Benzenes by Oxidation of Anilines with H₂O₂ Catalysed with Molybdenum Salts“. In: *Synthesis* 35 (2004), S. 706–710.
- [26] W. DEMTRÖDER. *Laserspektroskopie*. 5. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [27] P. DERRICK, L. ÅSBRINK, O. EDQVIST, B.-Ö. JONSSON und E. LINDHOLM. „Rydberg series in small molecules: XII. Photoelectron spectroscopy and electronic structure of pyrrole“. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 6 (1971), S. 191–202.
- [28] B. DICK. „Inverting ion images without Abel inversion: maximum entropy reconstruction of velocity maps“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), S. 570–580.
- [29] D. A. DIETERICH, I. C. PAUL und D. Y. CURTIN. „Structural studies on nitrosobenzene and 2-nitrosobenzoic acid. Crystal and molecular structures of *cis*-azobenzene dioxide and *trans*-2,2'-dicarboxyazobenzene dioxide“. In: *Journal of the American Chemical Society* 96 (1974), S. 6372–6380.
- [30] R. N. DIXON. „The determination of the vector correlation between photofragment rotational and translational motions from the analysis of Doppler-broadened spectral line profiles“. In: *Journal of Chemical Physics* 85 (1986), S. 1866–1879.
- [31] J. ELAND. „Photoelectron spectra of conjugated hydrocarbons and heteromolecules“. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 2 (1969), S. 471–484.
- [32] J. M. ENGERT, A. SLENCZKA, U. KENSY und B. DICK. „Visible and Near UV Absorption Spectrum of Nitrosobenzene Isolated in Solid Argon: Maximum Entropy Analysis, Homogeneous Line Width of S₂, and Semiempirical Electronic Structure Calculations“. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), S. 11883–11892.
- [33] A. T. J. B. EPPINK und D. H. PARKER. „Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen“. In: *Review of Scientific Instruments* 68 (1997), S. 3477–3484.
- [34] S. FARAJI, M. VAZDAR, V. S. REDDY, M. ECKERT-MAKSIC, H. LISCHKA und H. KOEPEL. „Ab initio quantum dynamical study of the multi-state nonadiabatic photodissociation of pyrrole“. In: *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011), S. 154310.

- [35] K. FUKE und R. TAKASU. „Ultrafast Photochemistry of Ammonia Clusters: Formation and Decay of Hypervalent Molecular Clusters Containing the NH_4 Radical“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 68 (1995), S. 3309–3318.
- [36] K. FUKE, R. TAKASU und F. MISAIZU. „Photoionization of hypervalent molecular clusters: electronic structure and stability of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ “. In: *Chemical Physics Letters* 229 (1994), S. 597–603.
- [37] G. A. GARCIA, L. NAHON und I. POWIS. „Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion“. In: *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), S. 4989–4996.
- [38] E. GEIDEL und F. BILLES. „Vibrational spectroscopic study of pyrrole and its deuterated derivatives: comparison of the quality of the applicability of the DFT/Becke3P86 and the DFT/Becke3LYP functionals“. In: *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 507 (2000), S. 75–87.
- [39] G. I. GELLENE, D. A. CLEARY und R. F. PORTER. „Stability of the ammonium and methylammonium radicals from neutralized ion-beam spectroscopy“. In: *The Journal of Chemical Physics* 77 (1982), S. 3471.
- [40] G. I. GELLENE und R. F. PORTER. „An experimental study of hypervalent molecular clusters by neutralized ion beam spectroscopy: ammonium-ammonia ($\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$) and deuterated ammonium-ammonia ($\text{ND}_4(\text{ND}_3)_n$)“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), S. 6680–6684.
- [41] B. G. GOWENLOCK und W. LÜTTKE. „Structure and properties of C-nitroso-compounds“. In: *Quarterly Reviews, Chemical Society* 12 (1958), S. 321–340.
- [42] A. A. GRANOVSKY. *Firefly (Version 8.0.0)*. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (besucht am 09.09.2013).
- [43] C. H. GREENE und R. N. ZARE. „Determination of product population and alignment using laser-induced fluorescence“. In: *Journal of Chemical Physics* 78 (1983), S. 6741–6753.
- [44] G. HERZBERG. *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company New York, 1950.
- [45] G. HERZBERG. *Molecular spectra and molecular structure. Vol. III: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*. Van Nostrand, 1966.
- [46] M. HIPPLER und J. PFAB. „Detection and probing of nitric oxide (NO) by two-colour laser photoionisation (REMPI) spectroscopy on the $A \leftarrow X$ transition“. In: *Chemical Physics Letters* 243 (1995), S. 500–505.
- [47] P. L. HOUSTON. „Vector correlations in photodissociation dynamics“. In: *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987), S. 5388–5397.

- [48] V. P. HRADIL, T. SUZUKI, S. A. HEWITT, P. L. HOUSTON und B. J. WHITAKER. „An investigation of the 355 nm photodissociation of NO₂ by state-resolved photofragment imaging“. In: *Journal of Chemical Physics* 99 (1993), S. 4455–4463.
- [49] J.-H. HUANG, G.-J. WANG, X.-B. GU, K.-L. HAN und G.-Z. HE. „Photodissociation of Nitrosobenzene (C₆H₅NO) at 266 nm“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 104 (2000), S. 10079–10084.
- [50] U. D. JENTSCHURA, S. KOTOCHIGOVA, E. O. LEBIGOT, P. J. MOHR und B. N. TAYLOR. *Energy Levels of Hydrogen and Deuterium (Version 2.1)*. National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg, MD. 2005. URL: <http://physics.nist.gov/HDEL> (besucht am 13.05.2014).
- [51] L. S. KASSEL. „Studies in Homogeneous Gas Reactions I“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 32 (1928), S. 225–242.
- [52] A. KESSLER. „Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl“. Dissertation. Universität Regensburg, 1998.
- [53] A. KESSLER, U. KENSY und B. DICK. „NO product yield excitation spectrum of the S₀ → S₂ transition of nitrosobenzene in a supersonic jet“. In: *Chemical Physics Letters* 289 (1998), S. 516–520.
- [54] A. KESSLER, A. SLENCZKA, R. SEILER und B. DICK. „The UV-photodissociation of jet-cooled nitrosobenzene studied by fluorescence excitation spectroscopy of the NO fragment.“ In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), S. 2819–2830.
- [55] S. J. KLIPPENSTEIN. „An Efficient Procedure for Evaluating the Number of Available States within a Variably Defined Reaction Coordinate Framework“. In: *Journal of Physical Chemistry* 98 (Nov. 1994), S. 11459–11464.
- [56] S. J. KLIPPENSTEIN und R. A. MARCUS. „High pressure rate constants for unimolecular dissociation/free radical recombination: Determination of the quantum correction via quantum Monte Carlo path integration“. In: *The Journal of Chemical Physics* 87 (1987), S. 3410–3417.
- [57] S. J. KLIPPENSTEIN und R. A. MARCUS. „Unimolecular reaction rate theory for highly flexible transition states. 2. Conventional coordinate formulas for the various possible fragment combinations. Miscellaneous topics“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 5412–5417.
- [58] S. J. KLIPPENSTEIN und R. A. MARCUS. „Unimolecular reaction rate theory for highly flexible transition states. Use of conventional coordinates“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), S. 3105–3109.
- [59] H. W. KROTO. *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley and Sons, London, 1975.

- [60] Z. LAN, A. DUPAYS, V. VALLET, S. MAHAPATRA und W. DOMCKE. „Photoinduced multi-mode quantum dynamics of pyrrole at the $^1\pi\sigma^*$ - S_0 conical intersections“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 190 (2007), S. 177–189.
- [61] R. A. LARSEN, S. K. NEOH und D. R. HERSCHBACH. „Seeded supersonic alkali atom beams“. In: *Review of Scientific Instruments* 45 (1974), S. 1511–1516.
- [62] K. LEVENBERG. „A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares“. In: *Quarterly of Applied Mathematics* 2 (1944), S. 164–168.
- [63] D. H. LEVY. „Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 31 (1980), S. 197–225.
- [64] Y.-M. LI, J.-L. SUN, K.-L. HAN und G.-Z. HE. „Internal-state distribution and polarization in nascent NO $X^2\Pi$ from the photodissociation of C_6H_5NO “. In: *Chemical Physics Letters* 338 (2001), S. 297–302.
- [65] A. LIFSHITZ, C. TAMBURU und A. SUSLENSKY. „Isomerization and decomposition of pyrrole at elevated temperatures: studies with a single-pulse shock tube“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), S. 5802–5808.
- [66] M. L. LIPCIUC, F. WANG, X. YANG, T. N. KITSOPOULOS, G. S. FANOURGAKIS und S. S. XANTHEAS. „Cluster-Controlled Photofragmentation: The Case of the Xe–Pyrrole Cluster“. In: *ChemPhysChem* 9 (2008), S. 1838–1841.
- [67] H. LIPPERT, H.-H. RITZE, I. HERTEL und W. RADLOFF. „Femtosecond Time-Resolved Hydrogen-Atom Elimination from Photoexcited Pyrrole Molecules“. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 1423–1427.
- [68] LÜTTKE. „Schwingungsspektrum und Struktur von Bisnitroso-methan und Bisnitroso-benzol.“ In: *Angewandte Chemie* 68 (1956), S. 417.
- [69] W. LÜTTKE, P. SKANCKE und M. TRÄTTEBERG. „On the dimerization process of nitroso compounds“. In: *Theoretica Chimica Acta* 87 (1994), S. 321–333.
- [70] J. LUQUE und D. CROSLY. *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.0.64)*. SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [71] J. C. MACKIE, M. B. COLKET, P. F. NELSON und M. ESLER. „Shock tube pyrolysis of pyrrole and kinetic modeling“. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 23 (1991), S. 733–760.
- [72] R. A. MARCUS. „On the theory of the state distribution of the reaction products and rates of unimolecular dissociations“. In: *Chemical Physics Letters* 144 (1988), S. 208–214.
- [73] R. A. MARCUS. „Product quantum state distributions in unimolecular reactions involving highly flexible transition states“. In: *The Journal of Chemical Physics* 85 (1986), S. 5035–5040.

- [74] R. A. MARCUS. „Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions“. In: *Journal of Chemical Physics* 20 (1952), S. 359–364.
- [75] R. A. MARCUS und O. K. RICE. „The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms.“ In: *The Journal of Physical Chemistry* 55 (1951), S. 894–908.
- [76] D. W. MARQUARDT. „An Algorithm for Least-Squares Estimation of Non-linear Parameters“. In: *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11 (1963), S. 431–441.
- [77] M. MARTOPRAWIRO, G. B. BACSKAY und J. C. MACKIE. „Ab initio quantum chemical and kinetic modeling study of the pyrolysis kinetics of pyrrole“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999), S. 3923–3934.
- [78] Y. MATSUMOTO und K. HONMA. „Hydrogen-bonded structures of pyrrole-solvent clusters: Infrared cavity ringdown spectroscopy and quantum chemical calculations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 130 (2009), S. 054311.
- [79] K. NAKAMOTO und R. E. RUNDLE. „Spectroscopic Study of the Monomer and the Dimer in Nitrosobenzene Derivatives“. In: *Journal of the American Chemical Society* 78 (1956), S. 1113–1118.
- [80] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. URL: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=481 (besucht am 23.05.2014).
- [81] S. NILES und C. A. WIGHT. „Photofragment spectroscopy of nitrosobenzene“. In: *Chemical Physics Letters* 154 (1989), S. 458–462.
- [82] S. NONOSE, T. TAGUCHI, F. CHEN, S. IWATA und K. FUKU. „Electronic Spectra and Structures of Solvated NH_4 Radicals, $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ ($n = 1-8$)“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 5242–5248.
- [83] T. J. OBERNHUBER. „Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit“. Dissertation. Universität Regensburg, 2003.
- [84] T. J. OBERNHUBER, U. KENSY und B. DICK. „Velocity-map ion-imaging of the NO fragment from the UV-photodissociation of nitrosobenzene“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 2799–2806.
- [85] M. H. PALMER, I. C. WALKER und M. F. GUEST. „The electronic states of pyrrole studied by optical (VUV) absorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations“. In: *Chemical Physics* 238 (1998), S. 179–199.

- [86] M. H. PALMER und P. J. WILSON. „The singlet electronic states of pyrrole: a theoretical study by both ab initio multi-reference configuration interaction methods and time-dependent density functional theory and a reconsideration of the experimental VUV spectral data“. In: *Molecular Physics* 101 (2003), S. 2391–2408.
- [87] V. PAPADAKIS und T. N. KITSOPOULOS. „Slice imaging and velocity mapping using a single field“. In: *Review of Scientific Instruments* 77 (2006), S. 083101.
- [88] J. PARK, I. DYAKOV, A. MEBEL und M. LIN. „Experimental and theoretical studies of the unimolecular decomposition of nitrosobenzene: High-pressure rate constants and the CN bond strength“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997), S. 6043–6047.
- [89] M. PASTORE, C. ANGELI und R. CIMIRAGLIA. „The vertical electronic spectrum of pyrrole: A second and third order n -electron valence state perturbation theory study“. In: *Chemical Physics Letters* 422 (2006), S. 522–528.
- [90] V. POTERYA, V. PROFANT, M. FÁRNÍK, P. SLAVÍČEK und U. BUCK. „Experimental and theoretical study of the pyrrole cluster photochemistry: Closing the $\pi\sigma^1$ dissociation pathway by complexation“. In: *The Journal of Chemical Physics* 127 (2007), S. 064307.
- [91] G. PRETZLER, H. JÄGER, T. NEGER, H. PHILIPP und J. WOISETSCHLÄGER. „Comparison of Different Methods of Abel Inversion Using Computer Simulated and Experimental Side-On Data“. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 47a (1992), S. 955–970.
- [92] O. K. RICE und H. C. RAMSPERGER. „Theories of Unimolecular Gas Reactions at Low Pressures“. In: *Journal of the American Chemical Society* 49 (1927), S. 1617–1629.
- [93] J. D. RODRÍGUEZ, M. G. GONZÁLEZ, L. RUBIO-LAGO und L. BAÑARES. „Photodissociation of pyrrole-ammonia clusters below 218 nm: Quenching of statistical decomposition pathways under clustering conditions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 137 (2012), S. 094305.
- [94] B. O. ROOS, P.-Å. MALMQVIST, V. MOLINA, L. SERRANO-ANDRÉS und M. MERCHÁN. „Theoretical characterization of the lowest-energy absorption band of pyrrole“. In: *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002), S. 7526.
- [95] L. RUBIO-LAGO, G. AMARAL, A. OLDANI, J. RODRÍGUEZ, M. GONZÁLEZ, G. PINO und L. BAÑARES. „Photodissociation of pyrrole–ammonia clusters by velocity map imaging: mechanism for the H-atom transfer reaction“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 1082–1091.
- [96] L. RUBIO-LAGO, D. ZAOURIS, Y. SAKELLARIOU, D. SOFIKITIS, T. KITSOPOULOS, F. WANG, X. YANG, B. CRONIN, A. DEVINE, G. KING *et al.* „Photofragment slice imaging studies of pyrrole and the $\text{Xe} \cdots \text{pyrrole}$ cluster“. In: *The Journal of Chemical Physics* 127 (2007), S. 064306.

- [97] N. SADLEJ-SOSNOWSKA und T. M. KRYGOWSKI. „Substituent effect on geometry of the NO and N(CH₃)₂ groups in *para* substituted derivatives of nitrosobenzene and N,N-dimethylaniline“. In: *Chemical Physics Letters* 476 (Juli 2009), S. 191–195.
- [98] R. SCHINKE. „Photodissociation Dynamics“. In: *Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics 1*. Hrsg. von A. DALGARNO, P. L. KNIGHT, F. H. READ und R. N. ZARE. Cambridge University Press, 1993. Kap. Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules.
- [99] A. SCHMAUNZ. „Untersuchung der Photodissoziation von NO₂ und *t*-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie“. Dissertation. Universität Regensburg, 2010.
- [100] A. SCHMAUNZ, U. KENSY, A. SLENCZKA und B. DICK. „Photolysis of *tert*-Butylthionitrite via Excitation to the S₁ and S₂ States Studied by 3d-REMPI Spectroscopy“. In: *Journal of Physical Chemistry A* 114 (2010), S. 9948–9962.
- [101] A. SCHMAUNZ, U. KENSY, A. SLENCZKA und B. DICK. „Velocity resolved REMPI spectroscopy: a new approach to the study of photodissociation dynamics“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), S. 7115–7119.
- [102] M. W. SCHMIDT, K. K. BALDRIDGE, J. A. BOATZ, S. T. ELBERT, M. S. GORDON *et al.* „General atomic and molecular electronic structure system“. In: *Journal of Computational Chemistry* 14 (1993), S. 1347–1363.
- [103] R. SEILER und B. DICK. „Alignment and velocity distribution of the NO fragments from the UV photodissociation of jet-cooled nitrosobenzene studied by LIF and Doppler profile measurements“. In: *Chemical Physics* 288 (2003), S. 43–50.
- [104] L. SERRANO-ANDRÉS, M. MERCHÁN, I. NEBOT-GIL, B. O. ROOS und M. FÜLSCHER. „Theoretical study of the electronic spectra of cyclopentadiene, pyrrole, and furan“. In: *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993), S. 6184–6197.
- [105] P. SLAVÍČEK und M. FÁRNÍK. „Photochemistry of hydrogen bonded heterocycles probed by photodissociation experiments and ab initio methods“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 12123–12137.
- [106] R. E. SMALLEY, L. WHARTON und D. H. LEVY. „Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets“. In: *Accounts of Chemical Research* 10 (1977), S. 139–145.
- [107] A. L. SOBOLEWSKI und W. DOMCKE. „Conical intersections induced by repulsive ¹πσ* states in planar organic molecules: malonaldehyde, pyrrole and chlorobenzene as photochemical model systems“. In: *Chemical Physics* 259 (2000), S. 181–191.

- [108] A. L. SOBOLEWSKI, W. DOMCKE, C. DEDONDER-LARDEUX und C. JOUVET. „Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002), S. 1093–1100.
- [109] A. G. SUITS und R. E. CONTINETTI. *Imaging in Chemical Dynamics*. ACS Symposium Series 770 American Chemical Society, 2001.
- [110] K. Tabei und S. NAGAKURA. „Near and Vacuum Ultraviolet Absorption Spectra and Electronic Structures of Nitrosobenzene and Its Derivatives“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965), S. 965–971.
- [111] R. TOOMES, P. SAMARTZIS, T. RAKITZIS und T. KITSOPOULOS. „Slice imaging of H-atom photofragments: effects of the REMPI detection process on the observed velocity distribution“. In: *Chemical Physics* 301 (2004), S. 209–212.
- [112] S.-T. TSAI, C.-K. LIN, Y. T. LEE und C.-K. NI. „Multimass ion imaging detection: Application to photodissociation“. In: *Review of Scientific Instruments* 72 (2001), S. 1963–1969.
- [113] C.-M. TSENG, Y. M. CHOI, C.-L. HUANG, C.-K. NI, Y. T. LEE und M. C. LIN. „Photodissociation of Nitrosobenzene and Decomposition of Phenyl Radical“. In: *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004), S. 7928–7935.
- [114] V. VALLET, Z. LAN, S. MAHAPATRA, A. L. SOBOLEWSKI und W. DOMCKE. „Photochemistry of pyrrole: Time-dependent quantum wave-packet description of the dynamics at the $^1\pi\sigma^*$ - S_0 conical intersections“. In: *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), S. 144307.
- [115] M. VAZDAR, M. ECKERT-MAKSIĆ, M. BARBATTI und H. LISCHKA. „Excited-state non-adiabatic dynamics simulations of pyrrole“. In: *Molecular Physics* 107 (2009), S. 845–854.
- [116] D. M. WARDLAW und R. A. MARCUS. „RRKM reaction rate theory for transition states of any looseness“. In: *Chemical Physics Letters* 110 (1984), S. 230–234.
- [117] D. M. WARDLAW und R. A. MARCUS. „Unimolecular reaction rate theory for transition states of partial looseness. II. Implementation and analysis with applications to NO_2 and C_2H_6 dissociations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985), S. 3462–3480.
- [118] J. WEI, A. KUCZMANN, J. RIEDEL, F. RENTH und F. TEMPS. „Photofragment velocity map imaging of H atom elimination in the first excited state of pyrrole“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003), S. 315–320.
- [119] J. WEI, J. RIEDEL, A. KUCZMANN, F. RENTH und F. TEMPS. „Photodissociation dynamics of pyrrole: Evidence for mode specific dynamics from conical intersections“. In: *Faraday Discussions* 127 (2004), S. 267–282.

- [120] A. M. WENGE. „Photodissoziationsdynamik (an)organischer Nitrosyle“. Dissertation. Universität Regensburg, 2010.
- [121] A. M. WENGE, U. KENSY und B. DICK. „The photodissociation dynamics of N-nitrosopyrrolidine from the first and second excited singlet states studied by velocity map imaging“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 4644–4655.
- [122] W. C. WILEY und I. H. MCLAREN. „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“. In: *Review of Scientific Instruments* 26 (1955), S. 1150–1157.
- [123] C. A. WILLIAMS, G. M. ROBERTS, H. YU, N. L. EVANS, S. ULLRICH und V. G. STAVROS. „Exploring Ultrafast H-Atom Elimination versus Photo-fragmentation Pathways in Pyrazole Following 200 nm Excitation“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 116 (2011), S. 2600–2609.
- [124] A. D. WILLIAMSON, R. COMPTON und J. ELAND. „Accurate photoionization thresholds by multiphoton ionization: Pyrrole“. In: *The Journal of Chemical Physics* 70 (1979), S. 590–591.
- [125] H. ZACHARIAS, F. DE ROUGEMONT, T. HEINZ und M. LOY. „Ionization probabilities of A $^2\Sigma^+$ ($v' = 0, 1, 2$) and B $^2\Pi$ ($v' = 0, 2$) states of NO“. In: *The Journal of Chemical Physics* 105 (1996), S. 111.
- [126] H. ZACHARIAS, J. B. HALPERN und K. H. WELGE. „Two-photon excitation of NO($A^2\Sigma^+$; $v' = 0, 1, 2$) and radiation lifetime and quenching measurements“. In: *Chemical Physics Letters* 43 (1976), S. 41–44.
- [127] H. ZACHARIAS, R. SCHMIEDL und K. H. WELGE. „State Selective Step-Wise Photoionization of NO with Mass Spectroscopic Ion Detection“. In: *Applied Physics* 21 (1980), S. 127–133.
- [128] R. N. ZARE und D. R. HERSCHBACH. „Doppler line shape of atomic fluorescence excited by molecular photodissociation“. In: *Proceedings of the IEEE* 51 (1963), S. 173–182.
- [129] R. N. ZARE. *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley and Sons, 1988.
- [130] C.-G. ZHAN und D. A. DIXON. „Electronic excitations in pyrrole: A test case for determination of chromophores in the chromogenic effects of neurotoxic hydrocarbons by time-dependent density functional theory and single-excitation configuration interaction methods“. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* 216 (2002), S. 81–89.
- [131] S. ZILBERG, A. KAHAN und Y. HAAS. „The photo-dissociation of the pyrrole–ammonia complex—the role of hydrogen bonding in Rydberg states photochemistry“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), S. 8836–8841.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. B. Dick danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Dr. U. Kensy danke ich für seine Unterstützung bei technischen Fragen.

Bei Herrn Dr. A. Wenge und Herrn Dr. A. Schmaunz möchte ich mich besonders für die Tips zum Umgang mit der Ion-Imaging-Apparatur bedanken.

Herrn M. Schneider und Frau N. Berner danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und die interessanten Diskussionen.

Bei allen weiteren Angehörigen des Lehrstuhls möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima bedanken: Herrn Prof. Dr. A. Slenczka, Frau A. Nömeier, Herrn U. Faltermeier, Herrn F. Brandl, Frau K. Magerl, Herrn T. Premke, Frau E. Wirths, Herrn I. Stambolic, Herrn J. Herman, Frau M. von Sanden, Herrn K. Ziereis sowie Herrn Prof. Dr. H. Yersin und seinen Mitarbeitern.

Der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Herbert Tischhöfer und der elektronischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Peter Fuchs danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft und die hervorragende Arbeit.

Herrn M. Gruber danke ich für die Anregungen zum Layout der Dissertation.

Ein besonderer Dank gilt meiner Freundin Annika und meinen Eltern für die persönliche Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit.