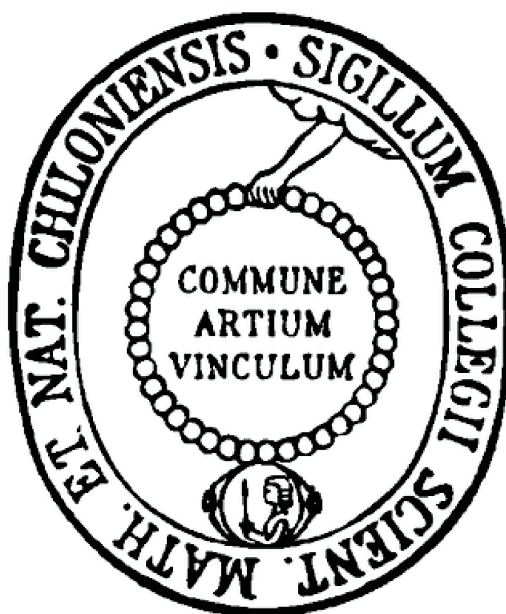


**Photofragment-
Geschwindigkeitskartographie an fluorierten
Acetonen sowie Aufbau und Anwendung des
Slice-Imaging-Verfahrens**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Thomas Michalak

aus Posen

Kiel 2013

Erster Gutachter

Prof. Dr. Friedrich Temps

Zweiter Gutachter

Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer

Tag der mündlichen Prüfung

28. Mai 2013

Zum Druck genehmigt

28. Mai 2013

gez. Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang J. Duschl, Dekan

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das wellenlängenabhängige Photodissoziationsverhalten von 1,1,1-Trifluoraceton (TFA), 1,1-Difluoraceton (DFA) und 1-Monofluoraceton (MFA) nach Anregung in den S_1 -Zustand untersucht. Dazu wurde die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) verwendet. Detektiert wurde das CH_3 -Fragment im Schwingungsgrundzustand. Bei der Photolyse der F-Acetone wird analog zum Aceton eine der beiden α -CC Bindungen homolytisch gespalten, wobei der CF_3 -, CHF_2 - bzw. CH_2F -Produktkanal jeweils einen leichten energetischen Vorteil besitzt. Der dominierende Produktkanal für das CH_3 -Fragment verläuft nach einem Intersystem Crossing (ISC) und dem anschließendem Überwinden einer energetischen Barriere über die T_1 -Potentialenergiehyperfläche. Das $COCH_xF_y$ -Fragment geht dabei ebenso schwingungsangeregt aus dem Prozess hervor, wie das $COCH_3$ -Fragment aus dem parallelen Photolysekanal. Mit kürzeren Photolysewellenlängen nimmt die interne Energie dieser Fragmente weiter zu. Schließlich kommt es zum unimolekularem Zerfall der angeregten Acetylene und es resultiert eine zusätzliche CH_3 -Quelle. Innerhalb der Reihe der fluorierten Acetone konnten einige Tendenzen festgestellt werden: Durch die sukzessive Fluorierung nimmt die Stärke beider α -CC-Bindungen zu. Die Höhe der T_1 -Potentialbarriere sinkt in derselben Reihenfolge. In Kombination dieser beiden Effekte wird der T_1 -Kanal in der Sequenz $MFA \rightarrow DFA \rightarrow TFA$ erst bei kürzeren Photolysewellenlängen geöffnet.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung des VMI durch die Anwendung des Slice-Imaging-Verfahrens (SI). Während beim VMI die 3D-Information aufwendig aus der 2D-Projektion reproduziert werden muss, entfällt dieser Schritt beim SI, da dort der wichtige mittlere Teil der 3D-Ionenwolke direkt detektiert wird. Dazu muss die Detektionsspanne möglichst kurz und die Ankunftszeit der Ionenwolke am Detektor möglichst lang sein. Zur Streckung der Ionenwolke wurden zwei Ansätze verwirklicht: Beim DCSI (von engl. direct current slice imaging) erfolgt die Streckung durch eine langsamere Beschleunigung mit zusätzlichen Elektroden, beim DPFE (von engl. delayed pulsed field extraction slice imaging) erfolgt die Streckung durch ein zur Ionisation verzögertes Anschalten der Beschleunigungsspannung. Die Leistungsfähigkeit beider Methoden wurde an Testmolekülen vorgeführt. Dabei konnten sämtliche Literaturwerte reproduziert werden.

Abstract

This work is concerned with the investigation of the wavelength dependent photodissociation of 1,1,1-trifluoroacetone (TFA), 1,1-difluoroacetone (DFA) and 1-monofluoroacetone (MFA) after excitation to the S_1 electronic state. For this purpose the method of velocity map imaging (VMI) was applied and the CH_3 fragments were detected in their vibrational ground state. In analogy to acetone, one of the α -CC bonds breaks homolytically after photoexcitation, where the channel leading to CF_3 , CHF_2 , CH_2F fragments, respectively, is energetically slightly favoured. The dominating pathway giving CH_3 takes place from the T_1 potential energy surface after an intersystem crossing (ISC) from the S_1 state and the surmounting of an energetic barrier. The $COCH_xF_y$ fragments, as well as the $COCH_3$ fragments, which are formed in the parallel dissociation channel, are vibrationally excited by the dissociation process. This internal energy increases with shorter photolysis wavelengths. Finally the amount of internal energy leads to a unimolecular decay, and a second CH_3 source arises. Comparing the photolysis of the fluoroacetones, several tendencies could be discovered: Most importantly, the strength of both α -CC bonds increases by successive fluorination. The barrier on the T_1 surface decreases in the same order. In combination of these two effects, the T_1 channel opens at shorter photolysis wavelengths in the sequence $MFA \rightarrow DFA \rightarrow TFA$.

The second part of this work is concerned with the improvement of the VMI setup by the application of the Slice Imaging (SI) technique. While in VMI the 3D-information has to be reconstructed from the 2D-projection, this timeconsuming and error prone step is omitted doing SI, where only the interesting middle slice of the 3D ion sphere is detected. For SI, the detector gate has to be chosen preferably small, and the arrival time span of the ion cloud at the detector has to be increased. The temporal elongation of the ion cloud was realized in two different manners: In DCSI (direct current slice imaging), the acceleration of the ion cloud is done in a much slower way by the introduction of additional electrodes. In DPFESI (delayed pulsed field extraction slice imaging), the stretching is achieved by a time delay between the ionization and the acceleration step. The performance of both methods was tested on several molecules. In each case the literature values could be reproduced.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund, Aufbau und Durchführung der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie	22
2.1	Prinzip der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie	25
2.1.1	Auswerteverfahren der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie	26
2.1.2	Prinzip des Slice-Imaging	32
2.1.3	Informationen aus der Geschwindigkeitsverteilung	38
2.1.4	Informationen aus der Winkelverteilung	40
2.2	Experimenteller Aufbau	43
2.2.1	Vakuumkammer und Molekularstrahlvorrichtung	43
2.2.2	Optischer Aufbau	44
2.2.3	Verwendete Ionenoptik	45
2.2.4	Detektorsystem	53
2.2.5	Zeitliche Steuerung der Experimente	54
2.3	Durchführung der Experimente	55
2.3.1	Verwendete Substanzen	55
2.3.2	Vorbereitende Messungen	56
2.3.3	Fehlerbetrachtung	63
2.4	Verwendete quantenchemische Methoden	66
3	Ergebnisse und Diskussion	76
3.1	Untersuchung der Photodissoziation von 1-,1-,1-Trifluoraceton	76
3.1.1	Einleitung	79
3.1.2	Experimenteller Aufbau	82

3.1.3	Ergebnisse	83
3.1.4	Diskussion	94
3.1.5	Zusammenfassung	114
3.2	Untersuchung der Photodissoziation von 1-,1-Difluoraceton und 1-Monofluoraceton	118
3.2.1	Einleitung	121
3.2.2	Experimenteller Aufbau	123
3.2.3	Ergebnisse	124
3.2.4	Diskussion	136
3.2.5	Zusammenfassung	154
3.3	Aufbau und Anwendung des Slice-Imaging-Verfahrens	158
3.3.1	Kurzzusammenfassung	159
3.3.2	Einleitung	160
3.3.3	Experimenteller Aufbau	165
3.3.4	Ergebnisse	172
3.3.5	Diskussion und Vergleich des DC- und des DPFE-Slice-Imaging mit der konventionellen Photofragment-Geschwindigkeitskartographie .	179
3.3.6	Zusammenfassung	192
4	Zusammenfassung	198
	Abkürzungsverzeichnis	201
	Anhang	202
	Danksagung	204
	Eidesstattliche Erklärung	207

Abbildungsverzeichnis

1.1	Potentialhyperflächen des Acetons	9
2.1	Schema eines Molekularstrahlexperiments	23
2.2	Projektion der Newton-Sphäre im Laborkoordinatensystem	26
2.3	Prinzip des VMI und des optischen Schneiden	33
2.4	Prinzip des DPFESI	35
2.5	Prinzip des DCSI	37
2.6	Optischer Aufbau des VMI-Experiments.	45
2.7	Simulationen zur Ortsfokussierung des konventionellen VMI	46
2.8	Ionenoptik für das konventionelle VMI	48
2.9	Beispiele für nicht gelungene SI-Messungen	52
2.10	REMPI-Spektrum des I-Atoms aus der Photolyse von CHF_2I	59
2.11	Auftragung der Kalibrierungsfunktion	64
2.12	VMI-Messung von MeI	64
2.13	Literaturvergleich der quantenchemischen Rechnungen für Aceton	71
3.1	Schema der vermuteten Potentialhyperflächen für TFA	81
3.2	UV-Spektrum von TFA und Aceton	83
3.3	REMPI-Spektrum des CH_3 -Fragments aus der Photolyse von TFA	84
3.4	VMI-Messungen von TFA im Bereich $\lambda_{\text{Phot.}} = 310 - 285 \text{ nm}$	85
3.5	VMI-Messungen von TFA im Bereich $\lambda_{\text{Phot.}} = 275 - 250 \text{ nm}$	86
3.6	β -Parameter von TFA	88
3.7	G4-Strukturen des S_0 - und T_1 -Zustandes von TFA	91
3.8	DFT-Potentialverläufe von TFA	91
3.9	G4-Struktur des Übergangszustands von TFA	92

3.10	Auftragung der TKER-Maxima über der Photolysewellenlänge für TFA . . .	95
3.11	Schematische Auftragung zur Verdeutlichung der Bestimmung von D_0 . . .	101
3.12	Auftragung der TKER-Maxima über der Photolysewellenlänge für TFA inklusive unimolekularem Zerfall	103
3.13	Literaturvergleich für TFA	107
3.14	Schematische Potentialhyperflächen von TFA	113
3.15	UV-Spektren der F-Acetone	124
3.16	VMI-Messungen von DFA im Bereich $\lambda_{Phot.} = 320 - 290$ nm	125
3.17	VMI-Messungen von DFA im Bereich $\lambda_{Phot.} = 283 - 245$ nm	126
3.18	VMI-Messungen von MFA	127
3.19	β -Parameter von DFA und MFA	129
3.20	G4-Strukturen des S_0 - und T_1 -Zustandes von DFA	130
3.21	G4-Strukturen des S_0 - und T_1 -Zustandes von MFA	130
3.22	DFT-Potentialverläufe für DFA	132
3.23	DFT-Potentialverläufe für MFA	132
3.24	G4-Strukturen des Übergangszustands von DFA und MFA	133
3.25	G4-Strukturen der $COCH_xF_y$ -Fragmente	133
3.26	G4- und CCSD(T)-Werte für D_0	134
3.27	Gemeinsame Auftragung aller TKER-Profile von MFA	137
3.28	Auftragung der TKER-Maxima über der Photolysewellenlänge für DFA . .	138
3.29	Auftragung der TKER-Maxima über der Photolysewellenlänge für MFA . .	139
3.30	Vergleich für $D_{0\ Xa}$	147
3.31	Vergleich für $D_{0\ Xb}$	149
3.32	Vergleich für $E_{B\ Xa}$	150
3.33	Vergleich der TKER-Profile aller F-Acetone bei $\lambda_{Phot.} = 290$ nm	151
3.34	Tendenzen der F-Acetone auf der Potentialhyperfläche	153
3.35	Ionenoptik beim DCSI	166
3.36	Vergleich der Spannungsgradienten beim VMI und DCSI	167
3.37	Simulation der Trajektorien für das DCSI	167
3.38	Auftragung der simulierten Ankunftszeit über der Beschleunigungsspan- nung beim DCSI	168
3.39	Ionenoptik beim DPFESI	169

3.40 Auftragung der simulierten Ankunftszeit über der Verzögerungszeit beim DPFESI	170
3.41 DCSI-Messungen von MeI mit variablen Detektionszeiten	172
3.42 DCSI-Messungen von MeI	173
3.43 DCSI-Messungen von Aceton	174
3.44 DPFESI-Messungen von MeI	175
3.45 Auswertung des β -Parameters von MeI	176
3.46 DPFESI-Messungen von HBr	177
3.47 Messungen des PER-Effektes	177
3.48 Auftragung der DCSI-Auflösung über der Beschleunigungsspannung	182
3.49 Auftragung der DPFESI-Auflösung über der Verzögerungszeit	185

1 Einleitung

Sichtbares Licht und vor allem das noch energiereichere UV-Licht sind in der Lage, Atombindungen zu brechen und damit chemische Reaktionen zu initiieren. Photochemische Reaktionen wie die Norrish-Reaktion, die Paterno-Büchi-Reaktion, die Photolithographie oder lichtinduzierte Radikalreaktionen und Polymerisationen erreichen zwar in ihrer Gesamtheit keine ebenso große technische Relevanz wie thermische Reaktionen, in der Natur sind photochemische Reaktionen dagegen unabdingbar. So wird vermutet, dass die ersten organischen Biomoleküle und damit die Bausteine des Lebens überhaupt erst durch UV-Licht erzeugt wurden [1]. Ohne die Photosynthese, die jährlich 105 Pg Kohlenstoff umsetzt [2] und dabei ein Energieäquivalent von 1×10^{18} kJ erzeugt [3], wäre das heutige höhere Leben auf der Erde überhaupt nicht denkbar. In der Erdatmosphäre sind photochemische Prozesse schließlich die deutlich vorherrschenden Vorgänge.

Große Vorteile von Photoreaktionen gegenüber thermisch gesteuerten Reaktionen liegen für den Chemiker in der Möglichkeit, die Reaktion lokal zu begrenzen und einen definierten zeitlichen Abbruch herbeizuführen. Sobald etwaige Aktivierungsbarrieren im elektronisch angeregten Zustand niedriger als im Grundzustand sind, kann der Verlauf der Photoreaktion zudem ökonomischer gestaltet werden. Die größte Überlegenheit der photochemischen Reaktionen ist jedoch unbestritten ihre hohe Selektivität: Während bei thermisch gesteuerten Reaktionen stets eine Vielzahl von Freiheitsgraden statistisch angeregt wird, können Photoreaktionen durch die gezielte Anregung bestimmter Freiheitsgrade über wenige diskrete Niveaus verlaufen. Der Photochemiker hat damit die Möglichkeit, die Reaktion direkt zu steuern. Die Herausforderung besteht nun darin, durch die Wahl geeigneter Lichtparameter die gewünschte Zielverbindung, die nicht notwendigerweise auch die thermodynamisch stabilste sein muss, in einer möglichst großen Ausbeute zu erhalten. Erste wichtige Schritte in diese Richtung zeigen bereits, dass mit Hilfe von Licht der Zustand eines Reaktionspartners beeinflusst oder direkt in die Reaktion eingegriffen werden

kann. So ist es z.B. bereits gelungen, Übergangsmetall-Komplexe zwischen verschiedenen Spinzuständen [4–6] oder Moleküle zwischen verschiedenen Konfigurationen, hin- und herzuschalten [7–10]. Beide Konzepte konnten außerdem erfolgreich miteinander kombiniert werden [11–13]. Fernziele sind hier, neben der lichtgesteuerten Synthese, lichtbetriebene molekulare Maschinen oder eine lichtinduzierte gerichtete Fortbewegung von Molekülen. Das offensichtlichste Werkzeug, das dem Photochemiker zur Steuerung einer Reaktion zur Verfügung steht, ist die Wahl der Wellenlänge. Daneben gibt es jedoch eine Vielzahl weiterer Parameter, wie die Intensität des eingestrahlt Lichtes oder die Belichtungsdauer. Die modernsten Verfahren nutzen sehr kurze Lichtpulse im Femtosekunden-Bereich, die spezifisch in Länge und Gestalt geformt sind. Mit diesen Pulsen ist es möglich, das thermodynamische Gleichgewicht einer Reaktion zu Gunsten des gewünschten Produktes zu verschieben [14–16].

Die Grundlagen vieler photochemischer Prozesse sind inzwischen aufgeklärt und haben Eingang in den chemischen Alltag gefunden, wie z.B. die oben aufgeführten Namensreaktionen. Eine deutlich größere Anzahl von Vorgängen ist dagegen noch nicht verstanden. Im besten Fall gelingt zwar die gewünschte Reaktion, die ablaufenden Mechanismen bleiben jedoch ungeklärt, im anderen Fall funktioniert noch nicht einmal das Prinzip. Beide Zustände sind für den Wissenschaftler höchst unbefriedigend, so dass auf dem Gebiet der Photochemie aktuell ein großer methodischer Aufwand betrieben wird.

Für das Verständnis photochemischer Prozesse ist mindestens ein Einblick in den molekularen Ablauf einer Reaktion notwendig. Nicht selten muss jedoch eine noch tiefere Ebene beleuchtet werden, da oft die Besetzung bestimmter elektronischer Zustände oder Schwingungsniveaus entscheidend für den Verlauf der Reaktion ist. Dementsprechend müssen photochemische Untersuchungsmethoden in der Lage sein, einen solchen Einblick liefern zu können. Für das Ablaufen einer chemischen Reaktion ist das Brechen einer Bindung notwendig. Da sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung eben dieses elementaren Schrittes beschäftigt, werden im Folgenden Untersuchungsmethoden vorgestellt, die sich speziell mit Photodissoziationsreaktionen auseinandersetzen. Ziel ist es stets, Eigenschaften wie z.B. die Struktur oder den Quantenzustand der Produkte oder, wenn möglich, auch der kurzlebigen Zwischenstufen zu bestimmen, um daraus möglichst viele Informationen über den Ablauf der Reaktion zu erlangen. Zur Untersuchung von Photolysereaktionen wurden zahlreiche Methoden entwickelt, eine Übersicht findet sich z.B. in Ref. [17, 18].

Klassische Verfahren sind die Absorptions- und Emissionsspektroskopie, je nach spezieller Fragestellung wird dabei der passende Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums verwendet. Heutzutage werden fast ausschließlich Laser als Lichtquelle eingesetzt. Die Photolyse wird dabei für gewöhnlich von der Detektion getrennt. Ein erster Laserstrahl führt zur gewünschten Reaktion, im Falle von Photodissoziationen also zum Bindungsbruch (Anregungsstrahl), ein zweiter Laserstrahl fragt dann Eigenschaften der Produkte ab, z.B. auch wieder über Absorptions- oder Emissionsmessungen (Abfragestrahl). Eine weitverbreitete Methode ist die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [19, 20], die Informationen über die Schwingungsniveaus des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes liefern kann. Durch einen dritten Laserstrahl kann zusätzlich ein beliebiger Ausgangszustand angeregt werden, diese Methode wird Stimuliertes Emissions-Pumpen genannt (SEP) [21]. Ergänzend zu spektroskopischen Verfahren können zur Detektion zahlreiche massenspektrometrische Methoden verwendet werden. Notwendigerweise muss das Produkt-Teilchen dazu zunächst ionisiert werden. Detektiert werden dann entweder die Ionen selbst (Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI)¹ [22], Massenaufgelöste Schwellenionisation (MATI)² [23]) oder die herausgeschlagenen Elektronen (Photoelektronenspektroskopie von Schwellenelektronen (ZEKE³) [24]). Aus der Kombination der Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF)⁴ mit einem Pump-Probe-Verfahren wurde die Photofragment-Translationsspektroskopie (PTS) entwickelt [25, 26]. Hier wird die Flugzeit der gebildeten Ionen detektiert. Da die Produkte verschiedener Dissoziationskanäle eine unterschiedlich große kinetische Energie erhalten, kann aus solch einem Flugzeitspektrum auf die zugrundeliegenden Photolyseprozesse zurückgeschlossen werden. Zusätzlich kann durch Drehung der Polarisationssebene des Laserlichts mit der PTS eine Winkelverteilung der Produkte erhalten werden. Eine moderne Variante der PTS ist das sog. Rydberg-tagging [27]. Dabei durchfliegen die Fragmente die Flugstrecke als neutrale Teilchen und werden erst kurz vor der Detektion durch Feldionisation aus den zuvor angeregten Rydberg-Zuständen ionisiert. Diese Methode liefert im Vergleich zur PTS eine hervorragende Geschwindigkeitsauflösung, konnte aber bisher bis auf sehr wenige Ausnah-

1 von engl. **R**esonance **E**nhanced **M**ulti **P**hoton **I**onization

2 von engl. **M**ass **A**nalyzed **T**hreshold **I**onization

3 von engl. **Z**ero-**E**lectron **K**inetic **E**nergy

4 von engl. **T**ime **O**f **F**light

men nicht für die Detektion von schwereren Fragmenten als D-Atomen verwendet werden. Keine der genannten Methoden bietet allerdings die Möglichkeit, die Winkelverteilung parallel zur Geschwindigkeitsverteilung der entstandenen Fragmente zu detektieren. Für die Aufklärung von Photodissoziationsreaktionen sind diese Verteilungen jedoch besonders wichtig.

Eine weitere experimentelle Methode zur Untersuchung von Photodissoziationsprozessen ist die in dieser Arbeit verwendete Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI)⁵. Dieses Verfahren arbeitet sowohl massen- als auch energie- und orts aufgelöst und liefert damit sowohl Informationen über die Geschwindigkeits- als auch über die Winkelverteilung der entstandenen Fragmente. Grundsätzlich kann mit diesem Experiment die Anzahl und Art der Dissoziationskanäle sowie die gesamte Energetik der Photodissoziation, also die Verteilung der inneren und der kinetischen Energie auf die Fragmente, aufgeklärt werden. Eine Übersicht über die historische Entwicklung des VMI findet sich in Ref. [18, 28, 29]. Das Grundprinzip dieser Methode wurde bereits 1963 von Zare und Herschbach [30], sowie 1967 von Solomon [31] vorhergesagt und das erste Mal 1971 von Solomon und Bersohn *et al.* [32, 33] verwirklicht. Dabei wurde festes Me₂Cd oder eine aliphatische Carbonylverbindung im Zentrum einer Glashalbkugel mit polarisiertem Licht photolysiert. Innerhalb der Glashalbkugel herrschte ein geringer Druck, die Innenseite des Glases war mit Tellur beschichtet. Die Produkte setzten sich an der Telluroberfläche ab, so dass man ihre räumliche Verteilung erhalten konnte. Aufgrund der Ortsinformation wurde diese Methode als „Photolysis Mapping“ bezeichnet. Eres *et al.* [34] setzten zur Untersuchung von Photodissoziationsprozessen 1984 erstmals die Vorstufe eines ortsauslösenden Detektors ein, außerdem konnten sie, im Gegensatz zu ihren Vorgängern, nun auf Laserlicht zurückgreifen. In ihrer Arbeit wurden die entstandenen Photolyseprodukte in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben und die Fluoreszenz dieses Zustandes mit einer Matrix von Sekundärelektronenvervielfachern orts aufgelöst detektiert. Houston und Chandler konnten 1987 die Qualität des Photolysis Mapping wesentlich verbessern, indem sie zur Detektorkombination aus Mikrokanalplatte (MCP)⁶ und Kamera einen Phosphoreszenzschirm hinzufügten [35]. Dieses Grundkonzept wird bis heute zur Detektion in VMI-Experimenten verwendet. Zur Beschleunigung der nach der Photolyse in einem

5 von engl. **V**elocity **M**ap **I**maging

6 von engl. **M**icro **C**hannel **P**late

zweiten Schritt gebildeten Ionen setzten sie zudem erstmals eine Ionenoptik ein. Diese bestand aus einer Repellerelektrode und geerdeten Gitterelektroden. Damit konnte die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der entstandenen Fragmente simultan in einem Experiment gemessen werden. Dieses Verfahren ist seitdem als „Ion Imaging“ bekannt. Der letzte Schritt zum heutigen Velocity Map Imaging erfolgte 1997 durch Parker und Eppink [36], die eine Ionenoptik mit offenen Elektroden verwendeten. Durch ein geschickt gewähltes Spannungsverhältnis kann durch diese Elektrodenanordnung eine Ortsfokussierung erreicht werden. Dadurch konnte die Auflösung der sog. „Geschwindigkeitskarten“ deutlich verbessert werden, so dass mit dieser Methode tatsächlich erstmals Photodissoziationsprozesse aufgeklärt werden konnten.

Obwohl sich das VMI hervorragend zur Untersuchung von Photodissoziationsprozessen eignet, hat es doch eine intrinsische Schwäche. So ist es notwendig, die erhaltenen Geschwindigkeitskarten mathematisch zu bearbeiten, um aus der 2D-Projektion die 3D-Information zurückzuerhalten. Dieses Problem konnte mit der Einführung des sog. Slice-Imaging (SI) von Suits (2003) [37] und Kitsopoulos (2004) [38] umgangen werden, bei dem nur der für die Auswertung wichtige, mittlere Teil der Fragmentwolke detektiert wird. Neben dem VMI wurden innerhalb dieser Arbeit auch zwei SI-Verfahren aufgebaut und angewandt.

Wie bereits angeklungen, spielen photochemische Prozesse in der Atmosphäre eine überaus wichtige Rolle. Das zur Photoreaktion benötigte Licht wird dabei seit Milliarden von Jahren von der Sonne bereitgestellt. Das Emissionsspektrum der Sonne beinhaltet neben dem gesamten sichtbaren Bereich auch Strahlung bis weit in den UV-C-Bereich. Wellenlängen $\lambda \geq 280$ nm können dabei bis auf die Erdoberfläche gelangen. Eine Wellenlänge von $\lambda = 280$ nm entspricht einer Energie von 427 kJ/mol. Da diese deutlich über der Stärke einer kovalenten CC-Bindung von etwa 350 kJ/mol liegt, folgt daraus, dass organische Moleküle in der Atmosphäre leicht photolytisch gespalten werden können.

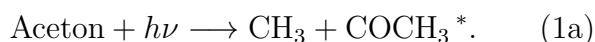
Obwohl organische Moleküle in der Atmosphäre nur zu einem prozentual sehr kleinen Anteil vorkommen, beeinflussen sie deren Chemie dennoch grundlegend, wie am Beispiele von Methan (Anteil von 1,78 ppm [39]) oder den FCKW (die häufigsten haben Anteile von 500 – 200 ppt [40]) bekannt sein dürfte. Die große Bedeutung von kleinen Ketonen für die Atmosphärenchemie wurde spätestens erkannt, nachdem sie 2001

in großen Mengen in der Troposphäre gefunden wurden [41–43]. Das einfachste Keton, Aceton, ist gleichzeitig das häufigste. Es erreicht bei einem jährlichen globalen Ausstoß von 40 – 60 Tg [43] Atmosphärenanteile von 500 ppt [42]. Der Abbau von Aceton und den in dieser Arbeit untersuchten fluorierten Acetonen erfolgt entweder durch Reaktion mit OH-Radikalen oder vor allem durch Photolyse [44]. Bei der Photodissoziation von Aceton werden COCH_3 -Radikale gebildet. Diese können mit O_2 in mehreren Reaktionsschritten letztendlich zu O_xH -Radikalen ($x = 1 - 2$) reagieren [45, 46]. Daraus erwächst für Aceton eine immense Bedeutung für die Atmosphärenchemie, da die OH-Radikale als „Reinigungsmittel“ von großer Bedeutung für die Atmosphärenchemie sind und den Hauptanteil am Abbau von Luftverunreinigungen tragen. In trockenen Atmosphärengebieten ist Aceton sogar als wichtigste OH-Radikalquelle nachgewiesen worden [42]. Alternativ können die COCH_3 -Radikale in Gegenwart von Stickstoffdioxid auch zu Peroxyacetylnitrat (PAN) oxidiert werden [42, 43], das neben Ozon den Hauptbestandteil des photochemischen Smogs darstellt.

Diese Folgereaktionen stehen allerdings in Konkurrenz zum unimolekularen Zerfall des COCH_3 -Radikals. Die Geschwindigkeit des unimolekularen Zerfalls hängt dabei von der Menge an interner Energie ab, die das COCH_3 -Radikal bei der Photolyse des Acetons erhält, ein Parameter der sich hervorragend mit dem hier verwendeten VMI messen lässt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Photolyse von Aceton für das Verständnis der chemischen Prozesse in der Atmosphäre von großer Bedeutung ist.

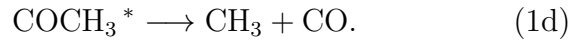
Zur Photodissoziation von Aceton liegen daher nicht ohne Grund zahlreiche experimentelle [47–50] und theoretische Arbeiten vor [51–54], so dass der Photolysemechanismus als weitestgehend aufgeklärt gilt. Das UV-Absorptionsspektrum von Aceton zeigt im Bereich bis $\lambda = 190$ nm zwei Banden. Von $\lambda = 220$ nm bis $\lambda = 330$ nm reicht die S_1 -Bande ($n\pi^*$ -Zustand), bei $\lambda = 200$ nm beginnt die deutlich intensivere S_2 -Bande ($\pi\pi^*$ -Zustand) [48]. Die irreduzible Darstellung der S_1 -Bande ist A_2 , damit ist dieser Übergang in der C_{2v} -Punktgruppe des Acetons symmetrieverboten. Durch vibronische Herzberg-Teller Kopplung erhält der $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ -Übergang dennoch etwas Intensität vom benachbarten $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ -Übergang. An dieser Stelle soll allerdings nur die Photolyse des Acetons nach Anregung in den S_1 -Zustand diskutiert werden, da die S_2 -Anregung in der Atmosphäre keine Rolle spielen sollte.

Nach Anregung in den S_1 -Zustand kann es entweder zu einem Desaktivierungsprozess oder zu einer Dissoziation nach dem Norrish-Typ-1-Muster kommen. Die troposphärischen Bedingungen werden am besten durch Untersuchungen bei geringem Druck oder im Molekularstrahl wiedergegeben, daher sollen hier vor allem diese Arbeiten in Betracht gezogen werden. Für die Molekularstrahlexperimente kann Stoßrelaxation ausgeschlossen werden. Außerdem ist die Fluoreszenzquantenausbeute sehr niedrig (Ref. [55] und Tab. 1.1), so dass vor allem strahlungslose Prozesse eine Rolle spielen. Bei einem Großteil der angeregten Aceton-Moleküle bricht eine der α -CC-Bindungen homolytisch, wobei ein CH_3 - und ein COCH_3 -Radikal entsteht



Die aus thermodynamischen Daten berechnete Dissoziationsenergie beträgt $D_{01a} = 29\,166 \text{ cm}^{-1}$ [56, 57]. Die Phosphoreszenzquantenausbeute ist um über eine Potenz höher als die Fluoreszenzquantenausbeute (Ref. [58–60] sowie Tab. 1.1), so dass ein effektives Intersystem Crossing (ISC) vorliegen muss. Es konnte gezeigt werden, dass die Dissoziation nach einem ISC aus dem S_1 - zum T_1 -Zustand und dem Überwinden einer Barriere E_{B1a} auf der T_1 -Potentialfläche stattfindet (Abb. 1.1). Dieser sehr effiziente Dissoziationskanal ist ab einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{\text{Phot.}} = 305,3 \text{ nm}$ offen, die Höhe der Potentialbarriere über der Dissoziationsschwelle beträgt $E_{B1a} = 3\,534 \text{ cm}^{-1}$. Diese Befunde resultieren vor allem aus den LIF-Untersuchungen von Zuckermann *et al.* [49, 61–63]. In diesen Arbeiten wird außerdem vermutet, dass es bereits unterhalb der Barriere zum ISC kommt. Wird die Barriere energetisch überschritten, nimmt die Kopplung des S_1 -Zustandes zum T_1 -Zustand allerdings nochmals stark zu, da dessen Zustandsdichte an dieser Stelle deutlich anwächst. Die hohe Effizienz des prinzipiell verbotenen ISC wird dabei mit der hohen Zustandsdichte des T_1 -Zustandes bereits auf Höhe des S_1 -Ursprungs begründet. Zwar gilt dies für den S_0 -Zustand umso mehr, allerdings ist die Kopplung zwischen S_1 - und T_1 -Zustand deutlich größer [49]. Mit Hilfe von PTS-Experimenten [50, 64] konnte ferner gezeigt werden, dass die Fragmentverteilung isotrop ist. Das ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Lebensdauern des angeregten Zustandes von etwa $\tau = 2 \text{ ns}$ [65], da es innerhalb dieser langen Zeitspanne zwischen Anregung und Bindungsbruch zu Rotationen kommen kann, die eine etwaige Anisotropie verwischen.

Mit kürzer werdenden Wellenlängen wird immer mehr Überschussenergie in die interne Energie des entstehenden COCH₃-Fragments transferiert. Ab einer bestimmten Schwelle setzt schließlich der unimolekulare Zerfall des angeregten COCH₃-Fragments ein



Die Detektion einer hohen Rotationsanregung im CO-Fragment [66, 67] führte zu der Annahme, dass es in einem stufenweisen Prozess entstehen muss [50, 68]. Die energetische Barriere, die das COCH₃-Fragment vor dem Zerfall überwinden muss, wurde von North *et al.* [69] zu $E_{B1d} = 5\,945 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die genaue energetische Position der Kanalöffnung zum unimolekularen Zerfall konnte dagegen nicht exakt formuliert werden, da die Überschussenergie der Primärdissoziation auf die kinetischen und internen Energien von beiden Fragmenten verteilt wird. Bei der Photolyse mit $\lambda_{\text{Phot.}} = 266 \text{ nm}$ konnte kein Folgezerfall des COCH₃-Fragments nachgewiesen werden [64], während bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 248 \text{ nm}$ 30 % zerfallen [50]. In Übereinstimmung damit zeigen die Untersuchungen von Somnitz *et al.* [70], dass der unimolekulare Zerfall bei etwa $\lambda_{\text{Phot.}} = 259 \text{ nm}$ einsetzt und für $p = 3 \text{ mbar}$, den kleinsten von Somnitz untersuchten Druck, bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 238 \text{ nm}$ komplett abgeschlossen ist. Abbildung 1.1 zeigt die Potentialenergiehyperflächen des Acetons schematisch für die niedrigsten elektronischen Zustände und fasst die wichtigsten experimentell ermittelten Werte zusammen.

Dieses abgeschlossene Bild wurde mit dem Aufkommen der Femtosekunden-Spektroskopie Ende der 90er Jahre in Frage gestellt. Neben dem oben erwähnten Dissoziationsverlauf konnte ein paralleler, sehr schneller Kanal ($< 200 \text{ fs}$) bei kurzen Wellenlängen nachgewiesen werden [71–74]. Daher wurde vermutet, dass die Dissoziation auch direkt aus dem S₁-Zustand stattfinden kann, wenn eine Potentialbarriere auf diesem Zustand überschritten wird. Da die Potentialfläche dazu nicht gewechselt werden muss, verläuft diese Dissoziation deutlich schneller, so dass der Triplett-Kanal oberhalb der S₁-Barriere kaum noch eine Rolle spielt. Liu *et al.* [75] hat die Schwellenenergie zur S₁-Kanalöffnung mit der CASPT2-Methode bei 44843 cm^{-1} ($\cong 223 \text{ nm}$) berechnet. Für die in dieser Arbeit verwendeten Photolysewellenlängen hat dieser Kanal damit keine Bedeutung.

Zusätzlich wurde 2008 von Goncharov *et al.* [76] der „roaming“-Mechanismus (von engl. herumwandern), der zuvor bereits bei Formaldehyd [77] und Acetaldehyd [78] entdeckt wurde, auch bei Aceton nachgewiesen. Allerdings wurde der Kanal erst bei sehr kurzen

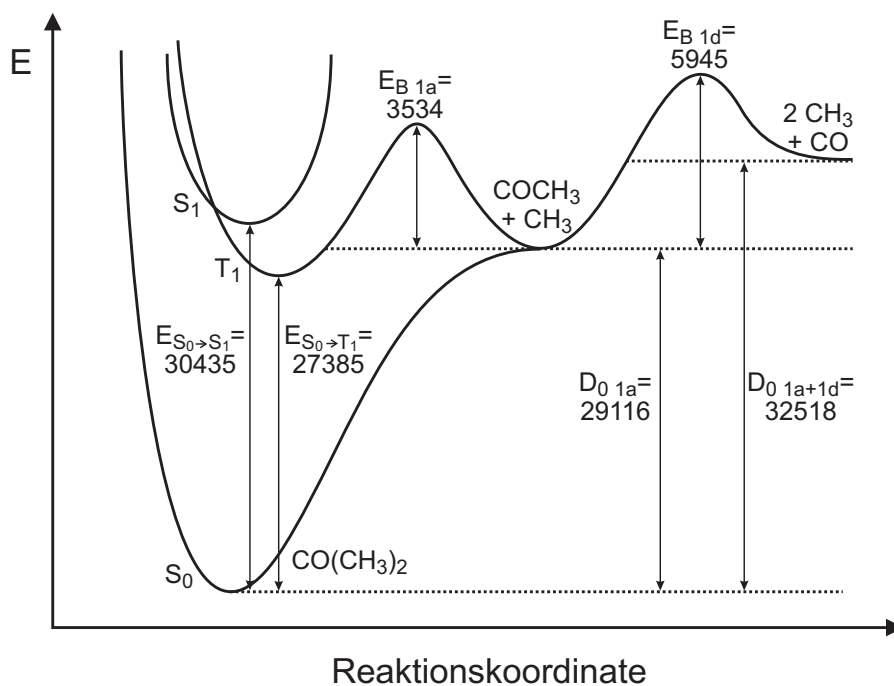


Abbildung 1.1: Potentialhyperflächen des Acetons für die niedrigsten elektronischen Zustände mit den experimentell bestimmten Energiewerten. Alle Angaben in cm^{-1} .

Wellenlängen von $\lambda_{\text{phot.}} = 230 \text{ nm}$ sichtbar und besaß auch dort nur einen geringen Anteil von 15 %. Beim roaming-Mechanismus wird eine der α -CC-Bindungen stark gestreckt und die Methyl-Gruppe wandert um das Molekül herum, um auf der gegenüberliegenden Seite an die andere Methyl-Gruppe zu binden. Folglich entsteht bei diesem Kanal Ethan und CO. Im Gegensatz zum CO aus dem unimolekularen Zerfall wird das CO beim roaming-Mechanismus nicht zu starken Rotationen angeregt. Stattdessen erhält das Ethan viel Streckenschwingungsenergie, die sogar ausreicht, um es wieder in die Radikale zu spalten. Dies ist vermutlich der Grund, warum dieser Kanal erst so spät entdeckt wurde.

In unserem Labor wurden unter Verwendung der VMI-Methode ebenfalls Untersuchungen an Aceton durchgeführt [48]. Diese konnten die experimentellen Befunde wie Triplett-Kanalöffnung, Potentialhöhe, Isotropie der Fragmente, Dissoziationsenergie etc. bestätigen. Das Einsetzen des unimolekularen Zerfalls der COCH_3 -Fragmente konnte bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{phot.}} = 261 \text{ nm}$ zum ersten Mal nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Photodissoziationsmechanismen weiterer kleiner Ketone, können sich diese trotz minimaler struktureller Unterschiede zum Aceton deutlich von dessen Photolyse unterscheiden. So verläuft die Photolyse von Methylethylketon (MEK) nach einem Diradikalmechanismus [79]. Nach Anregung in den S_1 -Zustand erfolgt ein

H-Atom-Transfer von der Ethylgruppe zum Sauerstoffatom. Daraufhin durchläuft das Molekül eine Innere Konversion (IC)⁷ in die hoch angeregten Schwingungsniveaus des S_0 -Zustandes, auf dieser Potentialhyperfläche findet dann der Bindungsbruch statt, der zu COCH_3 und einem Alkylrest führt. Für Aceton konnte dieser Mechanismus aufgrund berechneter CASPT2-Potentialflächen ausgeschlossen werden [51]. Auch durch die Einführung eines Chloratoms ändert sich der Photolysemechanismus grundlegend. In diesem Fall verändert sich sogar das UV-Absorptionsspektrum [80], das nun eine zusätzliche Bande zeigt. Der wahrscheinlichste Photolyse-Kanal für 1-Monochloraceton (MCA) ist der β -Bindungsbruch und die Abspaltung des Chloratoms (etwa 90 %) [81, 82], dieser verläuft ohne Beteiligung von Triplett-Zuständen. Es ist daher nicht notwendigerweise davon auszugehen, dass andere kleine Variationen am Aceton, wie die Einführung von Fluoratomen, den Photolysemechanismus unverändert lassen.

Durch die Fluorierung des Acetons wird die Energie, die nötig ist, um den S_1 -Zustand zu erreichen, leicht abgesenkt, infolgedessen kann fluoriertes Aceton (F-Aceton) in einem größeren UV-Lichtbereich angeregt werden. Auch wenn der Ausstoß der F-Acetone auf natürlichen oder anthropogenen Wegen vernachlässigbar klein ist, kommt es doch zu einer signifikanten Anhäufung der F-Acetone in der Atmosphäre. Diese resultiert aus der Oxidation von FCKW, das ja in vergleichsweise großen Mengen in der Atmosphäre vertreten ist (siehe oben). Zum einen ist also viel F-Aceton vorhanden, zum anderen kann dieses in einem größeren Wellenlängenbereich angeregt werden. Dieser Argumentation folgend könnten die F-Acetone sogar eine noch wichtigere Rolle für die Atmosphärenchemie spielen als das Aceton. Carr *et al* [44]. fanden zudem heraus, dass die Photolyse der Hauptabbauweg von F-Acetonen in der Troposphäre ist, insofern ist die Untersuchung ihrer Photodissoziation für die Atmosphärenchemie von höchstem Interesse.

Zu den F-Acetonen findet sich allgemein deutlich weniger Literatur als zum Aceton. Einige Veröffentlichungen setzen sich mit der stabilsten Struktur der F-Acetone und mit der Frage auseinander, zu welchem Anteil sie als Enole vorliegen können. Die meisten davon beruhen auf quantenchemischen Rechnungen [83–86]. Außerdem gibt es experimentelle Befunde für 1-,1-,1-Trifluoraceton (TFA) durch Rotationsspektroskopie von Evangelisti

7 von engl. Internal Conversion

et al. [87], für 1-Monofluoraceton (MFA) durch IR-Untersuchungen von Durig *et al.* [88] und für MFA und 1,1-Difluoraceton (DFA) durch NMR-Messungen von Abraham *et al.* [85]. Die stabilsten Rotamere sind in Abb. 3.7, 3.20 und Abb. 3.21 aufgeführt. In den Spektren wurde jeweils kein Beitrag der Enol-Form beobachtet.

Im Gegensatz zur Photolyse von Aceton sind auch die Photodissoziationsmechanismen der F-Acetone noch nicht ausführlich untersucht worden, obwohl erste Untersuchungen zum Dissoziationsverhalten von TFA bereits in den Jahren 1954-56 in der Gruppe von Calvert stattfanden [89, 90]. Als primären Dissoziationskanal bestimmten sie $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$. Erst Dawidowicz *et al.* fand 1964 dann den eigentlichen Hauptkanal der zu $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ führt [91]. Hackett und Phillips befassten sich 1973 mit dem Schicksal des TFA und MFA nach Anregung in den S_1 -Zustand [92–94]. Sie bestimmten die Fluoreszenzlebensdauern, sowie Fluoreszenzausbeuten und Werte für die 0-0-Übergänge vom S_0 - in den S_1 -Zustand. Die erhaltenen Resultate können Tabelle 1.1 entnommen werden. Wie man sieht, sind die Werte denen von Aceton sehr ähnlich. Es wurden außerdem UV-Spektren von MFA und TFA aufgenommen [94, 95], die außer einer kleinen Rotverschiebung ebenfalls eine große Übereinstimmung mit dem Spektrum des Acetons zeigten. Die S_1 -Bande ($n\pi^*$ -Anregung) reicht von jeweils etwa $\lambda = 225$ nm bis $\lambda = 340$ nm, das Maximum liegt um $\lambda = 275 - 290$ nm.⁸ Außerdem ist in Tab. 1.1 die Phosphoreszenzlebensdauer und Quantenausbeute von TFA angegeben [96]. Das Vorhandensein der Phosphoreszenz prognostiziert die Existenz eines ISC. Phosphoreszenzmessungen von Beavan 1975 *et al.* [100] zeigten, dass das ISC beim TFA sehr effektiv sein muss. Dementsprechend ist die Fluoreszenz beim TFA relativ schwach (Tab. 1.1). In Übereinstimmung damit ist das Emissionsspektrum von TFA, aber auch das von MFA, zu mehr als 2/3 von der Phosphoreszenz geprägt [93]. Drei Jahre später war es erneut die Gruppe um Beavan, die zum ersten Mal eine energetische Schwelle auf der Triplett-Potentialhyperfläche propagierte, über der das TFA dissoziiert und unter der es zu Phosphoreszenz kommt [101]. Die Höhe wurde dort allerdings nicht angegeben. Stattdessen berichteten Gandini *et al.* [96] von Schwellenenergien für die Öffnung der Kanäle zu den Fragmenten $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ ($E_S = 32\,871$ cm⁻¹ ($\cong 304$ nm)) und zu den Fragmenten $\text{CO} + \text{CF}_3 + \text{CH}_3$ ($E_S = 34\,276$ cm⁻¹ ($\cong 292$ nm)). Eine Schwellenenergie für den $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ -Kanal ist dagegen bis heute unbekannt.

⁸ Selbst aufgenommene UV-Spektren aller vier Moleküle finden sich in Abb. 3.15.

Tabelle 1.1: Experimentell bestimmte Daten für die Lebensdauern (τ), Quantenausbeuten (Φ), sowie die $S_0 \rightarrow S_1$ 0-0-Übergänge (in cm^{-1}) der F-Acetone aus [93–97] im Vergleich zu Aceton [51, 55, 58, 59, 98, 99]. Die Anregungswellenlänge lag jeweils zwischen $\lambda = 310$ nm und $\lambda = 337$ nm, die Temperaturen lagen bei $T = 21 - 40$ °C und die Drücke bei $p = 267 - 271$ mbar.

Substanz	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow T_1$	Φ_F	τ_F in ns	Φ_P	τ_P in μs
TFA	29 500	26 200	0,0010 ^a	4,0	$\simeq 0,06^b$	260 ^b
DFA	-	-	-	-	-	-
MFA	29 800	25 800	0,0011	$2,3 \pm 1$	-	-
Aceton	30 435	27 385 ^c	0,0012	2,4	0,018	170 ± 10

^a Abweichend davon findet sich in Ref. [95] auch ein Wert von 0,009.

^b Werte bei $p = 0$ mbar.

^c Quantenchemisch berechneter Wert [51].

Dies liegt nicht zuletzt an der Schwierigkeit, die beiden letztgenannten Kanäle experimentell voneinander zu unterscheiden, da bekannt ist, dass das COCF_3 -Fragment nicht stabil ist und in CO und CF_3 zerfällt [102]. Erstaunlich ist, dass Gandini *et al.* [96] und Beavan *et al.* [100] für TFA bereits nach Anregung bei $\lambda = 335$ nm bzw. $\lambda = 337$ nm ($\hat{=} 29\,842$ cm^{-1} bzw. $\hat{=} 29\,665$ cm^{-1}) Phosphoreszenz beobachten konnten, was ja impliziert, dass das ISC zum Triplett-Zustand bereits bei dieser geringen Energie erfolgt. Stimmt die Angabe in Tab. 1.1 ist bei dieser Wellenlänge die Energie gerade einmal hoch genug für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang in der Ursprungsbande. Wahrscheinlicher ist daher, dass es sich hierbei um Anregung durch mehr als ein Photon handelt. Betrachtet man die im Vergleich zum Aceton, für das eine Mehrphotonenanregung aus Photolyse-Experimenten bekannt ist, fast doppelt so lange Fluoreszenzlebensdauer von $\tau_F = 4$ ns, erscheint dieser Prozess selbst bei moderaten Intensitäten nicht unwahrscheinlich. Eine sehr aktuelle Veröffentlichung von Levis *et al.* [14] beschäftigt sich mit der selektiven Dissoziation einer der α -CC-Bindungen des TFA durch einen sehr starken Femtosekunden-Laserpuls. Je nach Pulsform kann vermehrt das CF_3 - oder das CH_3 -Radikal erhalten werden. Gründe dafür sowie eine systematische Aufklärung des Dissoziationsprozesses werden allerdings nicht genannt. Quantenchemische Rechnungen zu den F-Acetonen beschäftigten sich neben der Aufklärung der genauen Struktur vor allem mit der Frage welcher Dissoziationskanal der

energetisch günstigste ist. 2004 berechnete Anand *et al.* [103] die Energie beider konkurrierenden Dissoziationskanäle des TFA mit der CBS-Q//B3-Methode und erhielt einen Vorteil von $\Delta D_0 = 1\,254\text{ cm}^{-1}$ zu Gunsten des $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ -Kanals.

Darüber hinaus sind, gerade zum DFA und MFA, keine weiteren Untersuchungen durchgeführt worden. Das bedeutet z.B. auch, dass bisher keine Molekularstrahlexperimente und damit Untersuchungen von isolierten Molekülen vorliegen. Damit ergeben sich noch zahlreiche offene Fragestellungen: Welche elektronischen Zustände sind an der Photodissoziation beteiligt? In welchem Wellenlängenbereich herrscht welcher Photodissoziationsmechanismus vor? Gibt es tatsächlich eine energetische Schwelle auf der Triplett-Hyperfläche und falls ja, wie hoch ist diese? Diese ungelösten Fragen sollen in dieser Arbeit ausgeräumt werden. Außerdem sollen etwaige Tendenzen aufgezeigt und gedeutet werden, da diese Arbeit erstmals alle auf einer Seite fluorierten Acetone systematisch behandelt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Untersuchungen zur Photodissoziation der F-Acetonen im Vergleich zu den Untersuchungen am Aceton deutlich lückenhafter sind. Da aber bereits kleine Änderungen am Molekül einen komplett anderen Photodissoziationsmechanismus hervorrufen können, wie es für den Fall des MEK und des MCA geschildert wurde, soll die vorhandene Wissenslücke mit der vorliegenden Arbeit beseitigt werden. Zur Aufklärung der Photolysemechanismen wird die Methode des VMI verwendet. Im folgenden Kapitel 2 werden daher die Grundlagen und der Aufbau des VMI-Experiments dargestellt. Im Ergebnisteil in Kapitel 3 werden zunächst die Resultate für TFA vorgestellt, deren Interpretation im Hinblick auf die Photolysemechanismen die eindeutigsten Ergebnisse liefert. Im anschließenden Kapitel sollen die Ergebnisse für MFA und DFA gemeinsam auf analoge Weise vorgestellt und diskutiert werden. Dabei wird der Schwerpunkt auf Tendenzen innerhalb der Fluorierungsabfolge gelegt.

Wie bereits erwähnt, bietet das SI einige Vorteile gegenüber dem konventionellen VMI. Das letzte Kapitel dieser Arbeit widmet sich daher dem Aufbau dieser modernen Methode. Es wurden zwei verschiedene Varianten des SI konzipiert, das DCSI⁹ und das DPFESI¹⁰. Mit dem DCSI wurde zu Testzwecken MeI und Aceton vermessen, für das DPFESI wurden MeI und HBr verwendet. Außerdem wurde mit dem DPFESI Glyoxal vermessen, die Ergebnisse dieser Experimente sind allerdings innerhalb einer anderen Arbeit veröffentlicht worden [104].

9 von engl. **D**irect **C**urrent

10 von engl. **D**elayed **P**ulsed **F**ield **E**xtraction

Literatur

- [1] Miller, S. L.; Urey, H. C. *Science* **1959**, *130*, 245-251.
- [2] Field, C. B.; Behrenfeld, M. J.; Randerson, J. T.; Falkowski, P. *Science* **1998**, *281*, 237-240.
- [3] Strasburger, E. *Lehrbuch der Botanik für Hochschulen*; Spektrum, Akad. Verl.: Heidelberg, 1999.
- [4] Bannwarth, A.; Schmidt, S. O.; Peters, G.; Sönnichsen, F. D.; Thimm, W.; Herges, R.; Tucek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 2776-2783.
- [5] Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tucek, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6364-6366.
- [6] Thies, S.; Bornholdt, C.; Köhler, F.; Sönnichsen, F.; Näther, C.; Tucek, F.; Herges, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074-10083.
- [7] Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594-15595.
- [8] Bahrenburg, J.; Röttger, K.; Siewertsen, R.; Renth, F.; Temps, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1210-1219.
- [9] Siewertsen, R.; Schonborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054-1063.
- [10] Siewertsen, R.; Renth, F.; Temps, F.; Sönnichsen, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5952-5961.
- [11] Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tucek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, *331*, 445-448.

- [12] Thies, S.; Sell, H.; Schütt, C.; Bornholdt, C.; Näther, C.; Tuczec, F.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243-16250.
- [13] Thies, S.; Sell, H.; Bornholdt, C.; Schütt, C.; Köhler, F.; Tuczec, F.; Herges, R. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358-16368.
- [14] Levis, R. J.; Menkir, G. M.; Rabitz, H. *Science* **2001**, *292*, 709-713.
- [15] Brixner, T.; Damrauer, N. H.; Niklaus, P.; Gerber, G. *Nature* **2001**, *414*, 57-60.
- [16] Assion, A.; Baumert, T.; Bergt, M.; Brixner, T.; Kiefer, B.; Seyfried, V.; Strehle, M.; Gerber, G. *Science* **1998**, *282*, 919-922.
- [17] Butler, L. J.; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12801-12816.
- [18] Whitaker, B. J. *Imaging in molecular dynamics: Technology and applications*; Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- [19] Sabety-Dzvonik, M. J.; Cody, R. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 125-135.
- [20] Cody, R. J.; Sabety-Dzvonik, M. J.; Jackson, W. M. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2145-2152.
- [21] Kittrell, C.; Abramson, E.; Kinsey, J. L.; McDonald, S. A.; Reisner, D. E.; Field, R. W.; Katayama, D. H. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2056-2059.
- [22] Held, B.; Mainfray, G.; Manus, C.; Morellec, J.; Sanchez, F. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *30*, 423-426.
- [23] Zhu, L.; Johnson, P. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5769-5771.
- [24] Schlag, E.; Peatman, W.; Mueller-Dethlefs, K. *J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom.* **1993**, *66*, 139-149.
- [25] Busch, G. E.; Mahoney, R. T.; Morse, R. I.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 449-450.
- [26] Busch, G. E.; Cornelius, J. F.; Mahoney, R. T.; Morse, R. I.; Schlosser, D.; Wilson, K. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1970**, *41*, 1066-1073.

- [27] Schnieder, L.; Meier, W.; Welge, K. H.; Ashfold, M. N. R.; Western, C. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 7027-7037.
- [28] Eppink, A. T. J. B. *Photodissociation of CH₃I and O₂ studied by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Universität Nimwegen, 1999.
- [29] Riedel, J. *Untersuchung photoinduzierter molekularer Zerfallsprozesse mittels Photofragment Geschwindigkeitskartographie*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2006.
- [30] Zare, R.; Herschbach, D. *Proc. IEEE* **1963**, *51*, 173-182.
- [31] Solomon, J. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 889-895.
- [32] Solomon, J.; Jonah, C.; Chandra, P.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1908-1914.
- [33] Jonah, C.; Chandra, P.; Bersohn, R. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1903-1907.
- [34] Eres, D.; Gurnick, M.; McDonald, J. D. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5552-5558.
- [35] Chandler, D. W.; Houston, P. L. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1445-1447.
- [36] Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3477-3484.
- [37] Townsend, D.; Minitti, M. P.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2530-2539.
- [38] Chestakov, D. A.; Wu, S.-M.; Wu, G.; Parker, D. H.; Eppink, A. T. J. B.; Kitsopoulos, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8100-8105.
- [39] Zellner, R. *Chemie über den Wolken*; Wiley VCH: Weinheim, 2011.
- [40] Salby, M. L. *Physics of the atmosphere and climate*; Cambridge University Press: Cambridge, 2012.
- [41] Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature* **2001**, *410*, 1078-1081.
- [42] Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J.; Jacob, D. J. *Nature* **1995**, *378*, 50-54.

- [43] Singh, H. B.; O Hara, D.; Herlth, D.; Sachse, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 1805-1819.
- [44] Carr, S.; Shallcross, D. E.; Canosa-Mas, C. E.; Wenger, J. C.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J. J.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3874-3883.
- [45] Jaegle, L.; Jacob, D. J.; Brune, W. H.; Wennberg, P. O. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 469-489.
- [46] Maranzana, A.; Barker, J. R.; Tonachini, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4129-4141.
- [47] Haas, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 6-16.
- [48] Dziarzhyski, S. *Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2008.
- [49] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4083-4091.
- [50] North, S. W.; Blank, D. A.; Gezelter, J. D.; Longfellow, C. A.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4447-4460.
- [51] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1841-1845.
- [52] Diau, E. W.-G.; Koetting, C.; Zewail, A. H. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 273-293.
- [53] Sakurai, H.; Kato, S. *J. Mol. Struct.* **1999**, *461-462*, 145-152.
- [54] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *Adv. Phys. Chem.* **2012**, *2012*, 1-13.
- [55] Halpern, A. M.; Ware, W. R. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1271-1276.
- [56] Fogleman, E. A.; Koizumi, H.; Kercher, J. P.; Sztaray, B.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5288-5294.
- [57] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. "Key Values for Thermodynamics Hemisphere", N. Y. 1989.
- [58] Heicklen, J. *J. Amer. Chem.Soc.* **1959**, *81*, 3863-3866.

- [59] Heicklen, J.; Noyes, W. A. *J. Amer. Chem.Soc.* **1959**, *81*, 3858-3863.
- [60] Borkman, R. F.; Kearns, D. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 945-949.
- [61] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4835-4837.
- [62] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 323-327.
- [63] Anner, O.; Zuckermann, H.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1336-1339.
- [64] Waits, L. D.; Horwitz, R. J.; Guest, J. A. *Chem. Phys.* **1991**, *155*, 149-156.
- [65] Breuer, G. M.; Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 989-990.
- [66] Woodbridge, E. L.; Fletcher, T. R.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5387-5393.
- [67] Donaldson, D. J.; Leone, S. R. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 817-824.
- [68] Trentelman, K. A.; Kable, S. H.; Moss, D. B.; Houston, P. L. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7498-7513.
- [69] North, S.; Blank, D. A.; Lee, Y. T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 38-42.
- [70] Somnitz, H.; Fida, M.; Ufer, T.; Zellner, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3342-3352.
- [71] Buzza, S. A.; Snyder, E. M.; A. W. Castleman, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5040-5047.
- [72] Zhong, Q.; Poth, L.; A. W. Castleman, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 192-196.
- [73] Owrutsky, J. C.; Baronavski, A. P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11206-11213.
- [74] Chen, W.-K.; Ho, J.-W.; Cheng, P.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6805-6817.
- [75] Liu, D.; Fang, W.-H.; Fu, X.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 86-92.
- [76] Goncharov, V.; Herath, N.; Suits, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9423-9428.

- [77] Townsend, D.; Lahankar, S. A.; Lee, S. K.; Chambreau, S. D.; Suits, A. G.; Zhang, X.; Rheinecker, J.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *Science* **2004**, *306*, 1158-1161.
- [78] Houston, P. L.; Kable, S. H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 16079-16082.
- [79] Nadasdi, R.; Zügner, G. L.; Farkas, M.; Dobe, S.; Maeda, S.; Morokuma, K. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 3883-3895.
- [80] Burkholder, J.; Gilles, M. K.; Gierczak, T.; R., R. A. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*, 3/1-4.
- [81] Allgood, B. W.; Straus, D. B.; Butler, L. J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 034302/1-8.
- [82] Shen, L.; Liu, L.; Cao, J.; Fang, W.-H. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 194305/1-10.
- [83] Bogdanov, B.; McMahon, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 593-613.
- [84] Choi, S. C.; Boyd, R. J. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 836-842.
- [85] Abraham, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M. A.; Rittner, R.; Tormena, C. F. *J. Chem. Soc.* **1996**, *4*, 533-539.
- [86] Rosenberg, R. E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5562-5567.
- [87] Evangelisti, L.; Favero, L. B.; Maris, A.; Melandri, S.; Vega-Toribio, A.; Lesarri, A.; Caminati, W. *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *259*, 65-69.
- [88] Durig, J.; Hardin, J.; Phan, H.; Little, T. *Spectrochim. Acta, Part A* **1989**, *45*, 1239-1255.
- [89] Sieger, R.; Calvert, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5197-5201.
- [90] Smith, R. M.; Calvert, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2345-2351.
- [91] Dawidowic, E. A.; Patrick, C. R. *J. Chem. Soc.* **1964**, *11*, 4250-4254.
- [92] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Photochem.* **1973**, *2*, 325-328.
- [93] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 665-671.

- [94] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 671-678.
- [95] Metcalfe, J.; Phillips, D. *J. Chem. Soc.* **1975**, *72*, 1574-1583.
- [96] Gandini, A.; Hackett, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6195-6205.
- [97] Gandini, A.; Whytock, D. A.; Kuscke, K. O. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 296-301.
- [98] Baba, M.; Hanazaki, I. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *103*, 93-97.
- [99] Miller, J. C.; Borkman, R. F. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3727-3729.
- [100] Beavan, S. W.; Phillips, D. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 542-544.
- [101] Beavan, S. W.; Inoue, H.; Phillips, D.; Hackett, P. A. *J. Photochem.* **1978**, *8*, 247-261.
- [102] Amphlett, J. C.; Whittle, E. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 80-90.
- [103] Anand, S.; Zamari, M. M.; Menkir, G.; Levis, R. J.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3162-3165.
- [104] Winter, B. *Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von Glyoxal, Carbonylsulfid und Oxalylchlorid mittels Photofragment-Geschwindigkeitskartographie*, Diplomarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2010.

2 Theoretischer Hintergrund, Aufbau und Durchführung der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

Die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) ist im Prinzip die Kombination eines Molekularstrahl-experiments, einer resonanten Mehrphotonenionisation und eines Flugzeitspektrometrie-Experiments. Auf diese essentiellen Bestandteile soll zunächst kurz eingegangen werden.

Bei der Molekularstrahltechnik wird die zu messende Substanz zusammen mit einem einatomigen Badgas etwa im Verhältnis 1/20 aus einem unter hohem Druck stehenden Reservoir (üblicherweise $p = 1 - 5$ bar) über eine gepulste Düse in einen Bereich sehr niedrigen Druckes (in vorliegendem Fall $p = 10^{-10}$ bar) überführt. Dieser Prozess führt zu einer gerichteten Bewegung der Moleküle in eine vorgegebene Richtung, wobei ein hinter der Düse angebrachter Abschäler diesen Effekt weiter verstärkt. Außerdem wird die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle um ein Vielfaches verengt. Zum anderen werden die Moleküle durch die hohe Anzahl der Stöße mit dem Badgas adiabatisch abgekühlt, so dass nur wenige oder gar keine inneren Freiheitsgrade angeregt bleiben. Aufgrund des größeren Wirkungsquerschnitts werden Rotationsfreiheitsgrade leichter abgekühlt als Schwingungsfreiheitsgrade. In einem Molekularstrahl kommt es damit zu einer Umverteilung von Rotations- und Schwingungsenergie in Translationsenergie. Typischerweise werden dabei Temperaturen von $T_{trans} = 1$ K, $T_{rot} = 5 - 10$ K und $T_{vib} = 50 - 100$ K erreicht. Außerdem kommt es durch das Anwenden der Molekularstrahltechnik zu einer deutlichen Reduktion der Dopplerbreite.

Die folgende Abb. 2.1 verdeutlicht das Prinzip des Molekularstrahls. Die beste Abkühlung der Teilchen erfolgt im hinteren Teil des Molekularstrahls, allerdings kommt es in diesem Teil des Strahls durch die effektive Kühlung auch vermehrt zur Clusterbildung. Will man die Detektion der Cluster vermeiden, muss also ein Kompromiss gefunden werden. Die Steuerung, welcher Teil des Molekularstrahls photolysiert wird, erfolgt dabei über den Zeitpunkt der Düsenöffnung. Weitere Parameter, die die Abkühlung beeinflussen können, sind die Größe der Düsenöffnung, der Hintergrunddruck und die Wahl des Badgases. Dabei gilt, dass eine kleinere Düsenöffnung, ein höherer Hintergrunddruck und ein schwereres Badgas jeweils eine stärkere Abkühlung bewirken. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer bestimmt, welcher Anteil des Molekularstrahls abgeschält wird, und hat damit Einfluss auf die Auflösung, da die Ortsfokussierung der Ionenoptik (Abschnitt 2.2.3) exakt nur auf einen einzigen Ionisationspunkt zutrifft.

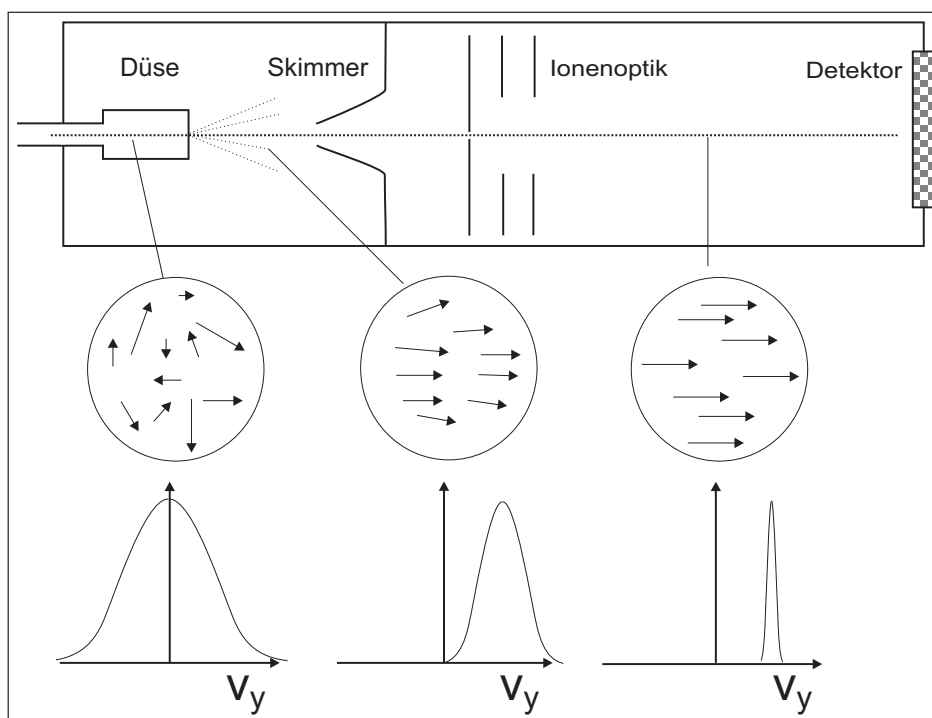


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau eines Molekularstrahlexperiments (oben) und Prinzip der Verengung der Geschwindigkeitsverteilung (unten) sowie der Ausrichtung der Flugrichtung (mitte).

Die resonante Mehrphotonenionisation (REMPI) ist eine hervorragende Methode zur zustandsselektiven Detektion. Im Gegensatz zur gewöhnlichen Mehrphotonenionisation wird das Molekül beim REMPI-Prozess mit einem oder auch mit mehreren Photonen zunächst auf einen diskreten Zustand angeregt. Erst das nächste Photon (die nächsten Photonen) bringt (bringen) dann die Energie auf, um die Ionisationsschwelle zu überwinden. Da der resonante Zustand im Gegensatz zu einem virtuellen Zustand bei der MPI eine gewisse Lebensdauer hat, die mitunter sogar die Pulslänge des Lasers übersteigen kann, wird die Ionisationswahrscheinlichkeit um ein Vielfaches erhöht. Hervorgerufen durch die von der Photolyse verursachte Ausbreitung der Fragmente in verschiedene Raumrichtungen kommt es zur Dopplerverbreiterung. In Fällen, in denen diese größer als die Bandbreite des REMPI-Lasers wird, muss der Laser während der VMI-Messungen über die gesamte Dopplerbreite abgefahren.

Bei Flugzeitspektrometrie-Experimenten (TOF) werden verschieden schwere Ionen aufgrund ihrer verschiedenen Flugzeiten voneinander getrennt. In einem elektrischen Feld werden sie durch das Potentialgefälle beschleunigt, so dass kinetische Energie ($E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$) und potentielle Energie ($E_{pot} = qU$) gleichgesetzt werden können. Daraus erhält man den Zusammenhang $t \propto \sqrt{\frac{m}{q}}$, woraus man erkennt, dass die Flugzeit sich nach dem Masse/Ladungs-Verhältnis richtet. In TOF-Experimenten werden die Ionen mit einer Wiley-McLaren-Ionenoptik beschleunigt. Die erste Elektrode (Repeller) bestimmt dabei die Flugzeit. Die zweite Elektrode (Extraktor) sorgt für eine Fokussierung. Die dritte Elektrode ist geerdet und verhindert das Durchschlagen des elektrischen Feldes auf die dahinter liegende feldfreie Flugstrecke.

2.1 Prinzip der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

Das VMI ist eine Kombination der zuvor beschriebenen Methoden: In einer Hochvakuumkammer werden die Teilchen eines abgeschalteten Molekularstrahls von einem Laserpuls photolysiert, ein zweiter REMPI-Laserpuls sorgt für eine zustandsselektive Ionisation eines der Fragmente. Eine Ionenoptik beschleunigt die gebildeten Ionen Richtung Detektor, dabei sorgt die spezielle Anordnung der Elektroden und deren Spannungsverhältnis für eine Ortsfokussierung auf dem Detektor, so dass gleich schnelle Teilchen unabhängig von ihrer ursprünglichen Flugrichtung und ihrem Entstehungsort an derselben Stelle (bzw. im selben Radius) am Detektor ankommen. So bildet jedes Fragment mit einer bestimmten kinetischen Energie eine 3D- sog. Newton-Sphäre aus. Die vergleichsweise lange feldfreie Flugstrecke hinter der letzten Elektrode sorgt für eine zeitliche Trennung verschiedener Massen. Auf dem Detektor, der im wesentlichen aus einem Phosphorschirm, mit einer zur Verstärkung vorgeschalteten MCP besteht, erzeugt jedes auftreffende Ion einen phosphoreszierenden Punkt, dieses Bild wird von einer dahinter angebrachten CCD-Kamera aufgenommen. Die Aufsummierung mehrerer tausend solcher Vorgänge führt schließlich zu einem für jede Dissoziationsreaktion charakteristischen Bild. Solch eine sog. Geschwindigkeitskarte liefert eine Geschwindigkeitsverteilung. Aus der Geschwindigkeitsverteilung kann man Informationen über die kinetische und interne Energieverteilung in den Fragmenten und z.B. Werte wie die Dissoziationsenergie erhalten. Verwendet man im Experiment linear polarisiertes Licht in einer Schwingungsebene parallel zum Detektor, erhält man außerdem eine Winkelverteilung. Die Winkelverteilung gibt Auskunft über den angeregten Zustand, so z.B. über dessen Lebensdauer oder die Lage des Übergangsdipolmoments und gibt damit Hinweise auf die Struktur des Übergangszustandes. Bevor allerdings Informationen aus den Geschwindigkeitskarten extrahiert werden können, müssen diese invertiert werden. Im Folgenden wird zunächst beschrieben, warum diese Inversion notwendig ist und auf welche Weise sie durchgeführt werden kann. Anschließend wird konkret erläutert, wie die Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen zu Stande kommen und wie daraus relevante Informationen gewonnen werden können.

2.1.1 Auswerteverfahren der

Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

Beim VMI wird die 3D-Ionenwolke auf einen 2D-Detektor projiziert. Um den damit einhergehenden Informationsverlust rückgängig zu machen, ist der erste Schritt der Auswertung die Rekonstruktion der 3D-Verteilung aus der 2D-Projektion. Der Zusammenhang zwischen Projektion $P(x, z)$ und Verteilung $I(x, y, z)$ lautet

$$P(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dy, \quad (2.1)$$

wobei y die Flugrichtung ist. Um aus der Winkelverteilung Informationen erhalten zu können, muss beim VMI die Polarisationssebene des eingestrahlten Lichtes parallel zur Ebene des Detektors sein (Abschnitt 2.1.4). Daraus ergibt sich für die Newton-Sphären eine Zylindersymmetrie um z , die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes (Abb. 2.2).

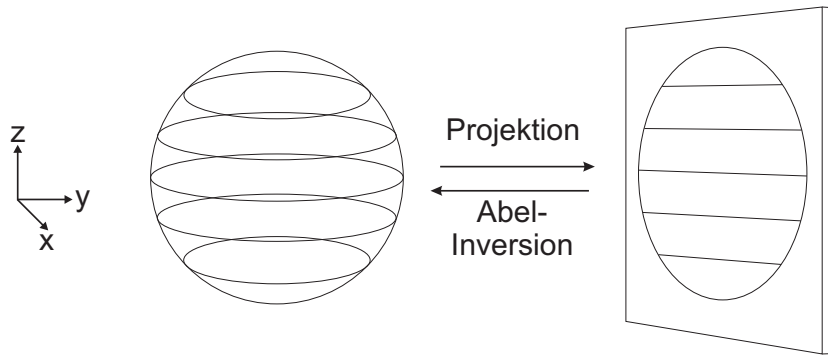


Abbildung 2.2: 2D-Projektion $P(x,z)$ der 3D-Verteilung $I(x,y,z)$ im Laborkoordinatensystem.

Daher kann man Gl. 2.1 in Zylinderkoordinaten ausdrücken und erhält¹

$$P(x, z) = 2 \int_x^{\infty} \frac{I(r, z)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr. \quad (2.2)$$

¹ mit: $r = \sqrt{(x^2 + y^2)}$; $dy = \frac{r}{\sqrt{(r^2 - x^2)}} dr$

Diese Gleichung bezeichnet man als Abel-Transformation von $I(r, z)$. Um aus $P(x, z)$ die 3D-Verteilung wiederzuerlangen, muss deshalb die inverse Abel-Transformation angewandt werden

$$I(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{\partial P(x, z)/\partial x}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx. \quad (2.3)$$

Nach der Inversion wird der meridionale Schnitt, also ein Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung in der x, z -Ebene an der Stelle der größten Ausdehnung, aufgetragen. Aufgrund der Zylindersymmetrie der Ionenwolke enthält dieser Schnitt die gesamte Information über die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Photodissoziationsprodukte.

Die Anwendung der direkten inversen Abel-Transformation nach Gl. 2.3 ist zwar formal korrekt und einfach durchzuführen (Ref. [1]), bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Durch die Ableitung im Zähler wird das experimentelle Rauschen in der Rekonstruktion deutlich verstärkt. Ferner kommt es an der unteren Integrationsgrenze zu einer Singularität, diese erzeugt entlang der Bildmitte ein artifizielles Intensitätsmaximum (sog. „center-line“-Rauschen). Außerdem kommt es zu Problemen durch die endliche Größe des Detektors und die diskrete Intensitätsverteilung.

Zur Umgehung dieser intrinsischen Schwachpunkte wurden zahlreiche Methoden eingeführt, eine Übersicht findet sich in Ref. [2–4]. Die dort aufgeführten Inversionsmethoden können die beschriebenen Probleme verschieden gut beheben, teilweise zum Preis neuer Fehler. In dieser Arbeit wurden zwei dieser Inversionsmethoden verwendet, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden. Alternativ zur Inversion kann in einem experimentell aufwendigerem Verfahren ein meridionaler Schnitt der 3D-Ionenwolke direkt gemessen, und die nachträgliche Inversion damit komplett vermieden werden. Dieses sog. Slice-Imaging-Verfahren (SI) wurde in dieser Arbeit aufgebaut. Die zu Grunde liegende Theorie des SI ist in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, der Aufbau und die Anwendung finden sich in Abschnitt 3.3.

2.1.1.1 Inversion mit pBASEX

Das Programm pBASEX (Polar Basis Function Expansion) wurde 2004 von Garcia *et al.* vorgestellt [5]. Es ist eine Erweiterung des BASEX Programmcodes von Dribinski *et al.* [6]. Beide Programme basieren auf der Idee, die Projektion $P(x, z)$ mit einem Satz von Basisfunktionen anzupassen. Als Basissätze werden dabei ausschließlich Funktionen

gewählt, deren inverse Abel-Transformation bereits bekannt ist, üblicherweise werden z.B. Gauss-Funktionen verwendet. Die inverse Abel-Transformation wird als Matrixgleichung geschrieben, die Inversion beruht nun auf dem Auffinden der Entwicklungskoeffizienten c_{kl} in dieser Matrix. Diese Methodik wird als Inversion durch Basissatzentwicklung bezeichnet. In Ref. [6] wurden zur Beschreibung der Projektion 1D-Funktionen für jedes Pixel verwendet. Die grundlegende Verbesserung in pBASEX beruht auf dem Verwenden von 2D-Funktionen im Polarkoordinatensystem. Die 3D-Verteilung $I(R, \Theta)$ wird als Entwicklung von Legendre-Polynomen formuliert. Zur Modellierung der Verteilung wird eine diskrete Anzahl von k Gauss-Funktionen verwendet:

$$I(R, \Theta) = \sum_{k=0}^{k=k_{max}} \sum_{l=0}^{l=l_{max}} c_{kl} P_l(\cos \Theta) e^{-(R-R_k)^2/\sigma}. \quad (2.4)$$

In dieser Gleichung beschreibt P_l ein Legendre-Polynom l -ter Ordnung, R_k entspricht dem Zentrum und σ der Breite der Gauss-Funktionen. Die Abel-Transformation in Gl. 2.2 kann ebenfalls in Kugelkoordinaten ausgedrückt werden²

$$P(R', \Theta') = 2 \int_0^{\infty} \frac{I(R, \Theta) r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr. \quad (2.5)$$

Die mit einem Prime markierten Koordinaten beziehen sich dabei jeweils auf die Projektion. Aus der Kombination von Gleichung 2.4 und 2.5 erhält man für die Basisfunktionen g_{kl} im Projektionsraum

$$g_{kl}(R', \Theta') = 2 \int_0^{\infty} \frac{P_l(\cos \Theta) e^{-(R-R_k)^2/\sigma} r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr. \quad (2.6)$$

Die Projektion $P(R', \Theta')$ kann nun durch eine Reihenentwicklung der Basisfunktionen dargestellt werden

$$P(R', \Theta') = \sum_{k=0} \sum_{l=0} c_{kl} g_{kl}(R', \Theta'). \quad (2.7)$$

Die numerische Rekonstruktion erfolgt durch eine Matrixinversion mit Hilfe der Singulärwertzerlegung. Dabei erfolgt die Darstellung der zu invertierenden Matrix als Produkt dreier spezieller Matrizen. Das intuitive Verwenden der Kugelkoordinaten statt kartesischen Koordinaten verhindert das „center-line“-Rauschen und akkumuliert es stattdessen auf die Mitte der Geschwindigkeitskarten, die für die Auswertung keine Rolle spielt. Zwar

² mit: $x = R' \sin \Theta'$; $r = R \sin \Theta$

kommt es bei der Transformation der kartesischen Koordinaten in Polarkoordinaten zu einer Glättung und damit zu optisch schöneren Geschwindigkeitskarten, faktisch geht damit aber ein Auflösungsverlust einher. Ein kleiner weiterer Nachteil des Programms ist, dass die Geschwindigkeitsverteilungen normiert erhalten werden, so dass kein Intensitätsvergleich verschiedener Messungen möglich ist.

2.1.1.2 Inversion mittels iterativer Regularisierung

Das Programm zur Inversion mit iterativer Regularisierung wurde in unserer Arbeitsgruppe von Renth *et al.* entwickelt [4]. Es verwendet den Richardson-Lucy Algorithmus. Dabei wird die Inversion der aufgenommenen Geschwindigkeitskarte iterativ angepasst. Artificielle Intensitätsmaxima jeglicher Art werden dadurch vermieden. Zur Simulation des experimentellen Bildes wird, wie bei pBASEX, ebenfalls eine Linearkombination von 2D-Basisfunktionen $F(x, z)$ verwendet, deren inverse Abel-Transformation bekannt ist, wobei in diesem Fall kartesische Koordinaten verwendet werden. Das Programm vereint also die Konzepte der Basissatzentwicklung und der iterativen Vorwärtsfaltung. Für jede Iteration l werden die Entwicklungskoeffizienten a_{kl} der inversen Abel-Transformation erhalten. Experimentelle Nebenbedingungen wie die zweifaltige Symmetrie und der Ausschluss negativer Werte, dienen als Regularisierungsparameter und erleichtern das Auffinden der Koeffizienten. Der Zeitpunkt des Abbruchs der Iterationen wird über Kreuzvalidierung eines der Bildviertel mit den andern drei Vierteln erreicht. Betrachtet man die rauschfreie Geschwindigkeitskarte, sollten diese Viertel einander nämlich identisch sein. Diese Art der Regulierung der Iterationsrate bietet einen großen Fortschritt gegenüber früheren Methoden, bei denen die Regularisierungsparameter willkürlich gesetzt werden. Außerdem wird als Startwert eine komplett flache Verteilung angenommen, während bei früheren Methoden eine Anfangsverteilung willkürlich festgelegt werden musste. Beide Einschränkungen hatten in den vorhergehenden iterativen Methoden Einfluss auf die invertierten Karten. Zusätzlich wird bei der hier verwendeten Methode das statistische Hintergrundrauschen durch die Addition der Poisson-Rauschstatistik $N(x, z)$ berücksichtigt. Damit erhält man für die Projektion

$$P(x, z) = \sum_{k=1}^M a_k F_k(x, z) + N(x, z). \quad (2.8)$$

Dabei gibt M die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen an. Typische Werte sind etwa 20 – 100 Iterationsschritte und eine Anzahl von 226 Basisfunktionen bei einer Geschwindigkeitskarte von 501×501 Pixeln.

2.1.1.3 Vergleich der verwendeten Inversionsmethoden

Ein ausführlicher Vergleich der beiden Methoden findet sich in Ref. [7]. pBASEX bietet vor allem den Vorteil, dass die Inversion um ein Vielfaches schneller verläuft. Auch große Geschwindigkeitskarten wurden innerhalb weniger Sekunden ausgewertet. Der große Nachteil ist, dass nur sehr begrenzt in den Ablauf der Auswertung eingegriffen werden kann. Während man bei der iterativen Regularisierung z.B. die Breite der Gauss-Funktionen bestimmen kann, ist dies bei pBASEX nicht möglich. So kann es dazu kommen, dass bei pBASEX breite Ringe in artifizielle Unterringe gegliedert werden, wodurch es zu einer veräuschten Struktur kommen kann. Die Ursache hierfür sind vermutlich Mängel bei den Auswahlkriterien, welche Singularwerte bei der Rekonstruktion nicht berücksichtigt werden. Bei der iterativen Inversion wird dagegen die Breite der Gauss-Banden an die Erfordernisse angepasst. Für sehr schmale Ringe wie sie bei kleinen Molekülen auftreten wurden Breiten von 0,8 Pixel verwendet, breitere Banden, wie bei den F-Acetonen, wurden dagegen mit Gauss-Breiten von 2 – 4 Pixeln invertiert. Allerdings ist die Inversion mit iterativer Regularisierung, wie erwähnt, deutlich zeitaufwendiger. Der Aufwand nimmt dabei mit schmaler werdenden Gauss-Funktionen zu. Geschwindigkeitskarten mit der Größe 501×501 Pixel und einer Gauss-Breite von 0,8 Pixel benötigten etwa 10 min. Kleinere Karten wurden schneller invertiert, allerdings bildeten sich an den Rändern Artefakte, wenn das Kartenende zu nah an die Signalkomponenten heranreichten. Aus diesem Grund wurden zur Auswertung immer Geschwindigkeitskarten mit einer Minimalgröße von 401×401 Pixeln verwendet.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Geschwindigkeitskarten für eine qualitative Übersicht bzw. Vorauswahl zunächst mit pBASEX invertiert. Für eine genauere Analyse wurde dann gegebenenfalls die Inversion mittels iterativer Regularisierung herangezogen. Alle in dieser Arbeit verwendeten und abgebildeten invertierten Schnitte und Profile sind damit mit dieser Methode ausgewertet worden.

2.1.1.4 Auswertung von REMPI-Messungen

Die VMI-Apparatur erlaubte auch die Aufnahme von REMPI-Spektren. REMPI-Messungen mussten nicht invertiert werden, da die Ortsinformation in diesem Fall unbedeutend ist. Bei ihnen erfolgte die Detektion der Ereignisse (Auftreffen eines Ions auf der MCP) in Abhängigkeit der Wellenlänge, so dass das REMPI-Spektrum direkt erhalten werden konnte.

2.1.2 Prinzip des Slice-Imaging

Für die Auswertung des VMI ist die Rückgewinnung der 3D-Information aus der 2D-Projektion notwendig. Wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt ist diese zwar prinzipiell möglich, der Prozess beinhaltet allerdings einige Fehlerquellen und ist zeitaufwendig. Außerdem ist die verwendete inverse Abel-Transformation auf eine ideale axiale Zylindersymmetrie der Ionenwolke bezüglich der Detektorfläche angewiesen. VMI-Experimente von ausgerichteten Molekülen oder von gekreuzten Molekularstrahlen sind daher nicht ohne Weiteres möglich. Da die Beschränkung des vertikal polarisierten Laserlichts beim SI aufgehoben ist, können auch Messungen mit horizontal polarisiertem Licht durchgeführt werden. Diese können hilfreich sein, um nur bestimmte Übergänge zu erfassen und eine komplizierte Geschwindigkeitskarte zu vereinfachen.

Aus dieser Motivation heraus wurde das SI entwickelt, das aus dem VMI hervorgegangen ist und eine Modifikation dieser Methode darstellt. Beim SI wird nur der mittlere Teil der Ionenwolke detektiert. Da dieser mittlere Schnitt die gesamte benötigte Information beinhaltet, bietet das SI den großen Vorteil, dass keine nachträgliche Inversion der Karten benötigt wird und alle Informationen direkt aus der Geschwindigkeitskarte erhalten werden können.

Eine Übersicht über die verschiedenen SI-Verfahren bietet Ref. [8], die hier gezeigten Abbildungen sind an diese Veröffentlichung angelehnt. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, einzig die Mitte der Newton-Sphäre zu extrahieren. Entweder es wird nur der mittlere Teil der Fragmentwolke ionisiert und damit Richtung Detektor beschleunigt oder die gesamte Sphäre trifft am Detektor auf, aber nur der mittlere Teil wird detektiert. Dazu muss die Ankunftszeit der Ionenwolke möglichst lang und der Detektionszeitraum möglichst kurz sein. Beide hier angewendeten SI-Verfahren beruhen auf dem letztgenannten Prinzip. Der Unterschied der beiden Methoden liegt in der Art und Weise, wie die Ionenwolke gestreckt wird.

2.1.2.1 Prinzip des Optischen Slice-Imaging

Der einfachste, intuitivste und daher auch älteste Ansatz zum SI ist das optische Schneiden. Es basiert auf einer zeitlichen und räumlichen Verzögerung zwischen Dissoziations- und Ionisationspuls. Im Gegensatz zum herkömmlichen VMI bei der beide Laserstrahlen

fast zeitgleich auf den Molekularstrahl treffen (es wird lediglich eine minimale Verzögerung von 20 ns verwendet), haben die Fragmente beim optischen SI einige Zeit ($\leq 1 \mu\text{s}$) sich auszubreiten, bevor sie vom zweiten Laserpuls ionisiert werden. Da die Fragmentwolke jedoch bereits um ein Vielfaches größer ist als der Laserfokus, kann dabei explizit nur der mittlere Teil der Fragmentwolke ionisiert werden. Entsprechend wird nur dieser Teil zum Detektor beschleunigt und damit detektiert. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die Idee des optischen SI im Vergleich zum konventionellen VMI.

Optisches SI wurde erstmals 1994 von Tonokura *et al.* [9] angewendet. Anstatt sphärischen Linsen nutzte Tonokura zylindrische Fokuslinsen, so dass das resultierende Laserprofil stabförmig geformt war. Es hatte Ausmaße von $0,3 \times 4,5 \text{ mm}$, so dass es bestens für die Ionisation des mittleren Teils der Wolke geeignet war. In Kombination mit einer

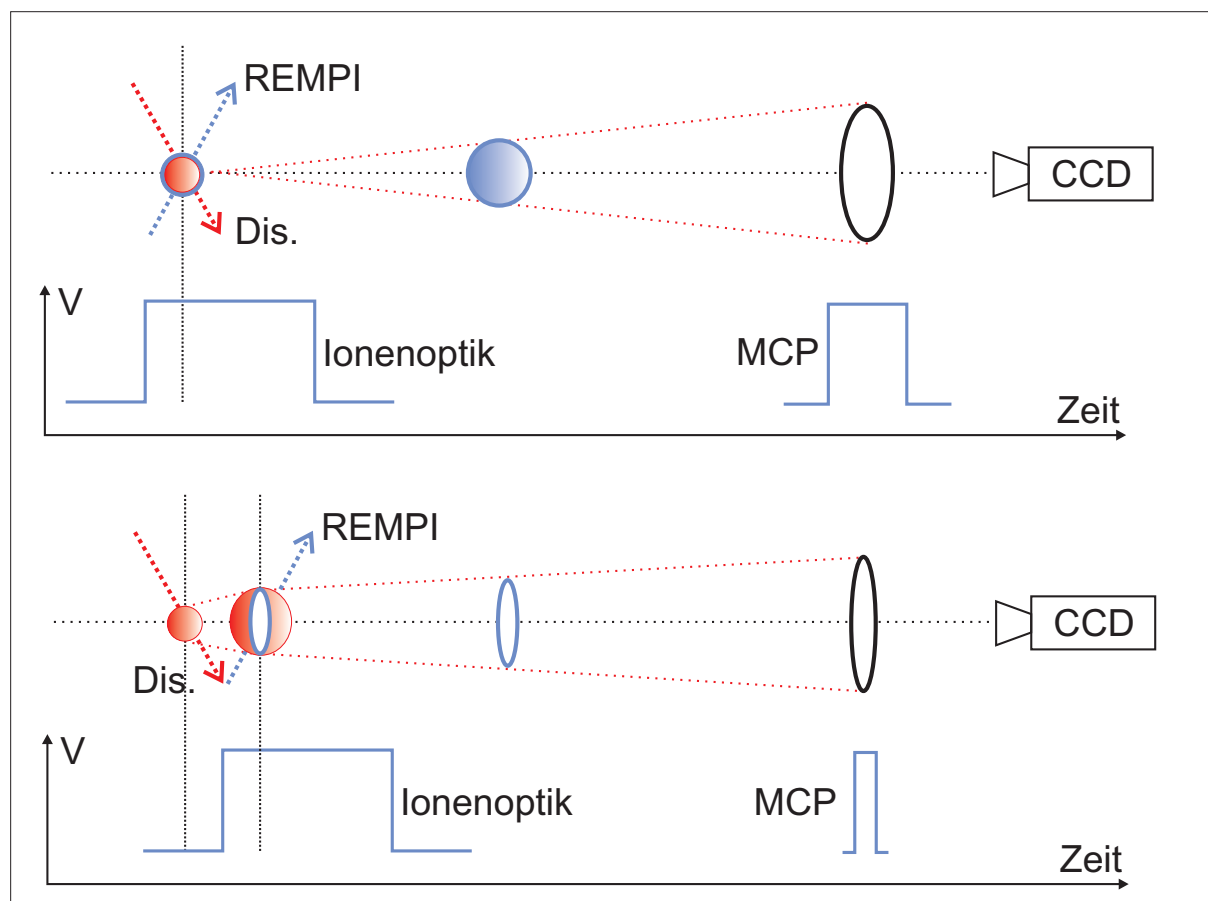


Abbildung 2.3: Prinzip des optischen Schneiden im Vergleich zum konventionellen VMI. Beim konventionellen VMI (oben) erfolgt die Dissoziation und Ionisation fast zeitgleich. Beim optischen SI (unten) liegt dagegen zwischen den Pulsen eine Verzögerung vor. Nur der mittlere Teil der Ionenwolke wird ionisiert, beschleunigt und schließlich detektiert.

zeitlichen Verzögerung des Ionisationspulses von 700 ns konnten lediglich 1,5 % der 2 mm breiten Fragmentwolke ionisiert werden.

Die Qualität der Ergebnisse konnte 2003 von Townsend *et al.* [10] deutlich verbessert werden. Statt eines stabförmigen Laserprofils wurde ein punktförmiger Laserfokus verwendet. Aufgrund der Größe der Fragmentwolke musste dieser Laser jedoch während der Messung rauf und runter gefahren werden, um die gesamte Fragmentwolke abzudecken. Daher wird dieses Verfahren auch als Raster-Slicing bezeichnet. Die Qualität der Ergebnisse war zwar exzellent, aber durch das Abfahren der Fragmentwolke stieg die Aufnahmezeit um ein Vielfaches an. Außerdem ergab ein Messzyklus nun keine vollständige Messung mehr, wie es zuvor gewesen ist. Chestakov *et al.* [11] kombinierten 2004 beide Methoden und verwendeten einen stabförmigen Dissoziationslaserfokus und einen punktförmigen Ionisationslaserfokus und erzielten damit ebenfalls gute Resultate.

Der Vorteil des optischen SI ist zum einen die Reduktion von Raumladungseffekten, da die Ionen in einem größeren Abstand voneinander gebildet werden und sich weniger beeinflussen. Zum anderen sind Sättigungseffekte im stabförmigen Laserprofil aufgrund der niedrigeren Photonendichte geringer. Beide Effekte verbessern die Auflösung. Außerdem ist im Vergleich zum VMI keine Variation des Aufbaus, z.B. der Ionenoptik, notwendig. Obwohl diese Methode hervorragende Ergebnisse liefert, wird sie dennoch kaum angewandt. Ein Grund dafür ist die schwierige praktische Durchführung und Justierung. Ein Problem ist dabei z.B., dass das stabförmige Profil, das ja eine Größenordnung von mehreren mm besitzt, unbedingt homogen sein muss, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen.

Eine Variation des optischen SI ist das Doppler- oder 1D-SI. Bei dieser Methode liegt der Ionisationslaser parallel zur Flugrichtung des Molekularstrahls, so dass nur Fragmente mit genau dieser Flugrichtung ionisiert werden. Der Aufbau ist ebenfalls nicht trivial da die Düse und der Detektor dem Laser eigentlich im Weg stehen. Arikawa *et al.* [12] umgingen dieses offensichtliche Problem, indem sie den Detektor leicht versetzten. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass er leichter mit Streuexperimenten kombiniert werden kann. 2001 kombinierten Lorenz *et al.* [13] das Doppler-SI erstmals mit gekreuzten Molekularstrahlen. In ihrem Aufbau liegen die beiden Molekularstrahlen senkrecht zur Detektoroberfläche, wobei der Ionisationslaser auf den Detektor gerichtet ist und kurz vor dem Auftreffen durch einen kleinen Spiegel abgelenkt wird. Notwendigerweise verdeckt der Spiegel eine Stelle des Detektors, so dass man einen blinden Fleck auf der Geschwindigkeitskarte er-

hält. Das 1D-SI bietet bezüglich der Raumladung dieselben Vorteile wie das klassische optische SI. Darüber hinaus hat es den offensichtlichen Vorteil, dass ein Doppler-Scan unnötig wird.

2.1.2.2 Prinzip des Delayed Pulsed Field Extraction Slice-Imaging (DPFESI)

Wie in Abschnitt 2.1.2 erwähnt, beruht der zweite SI-Ansatz auf einer Streckung der Ionenwolke, so dass die Ankunftszeit Δt am Detektor möglichst groß wird (beim konventionellen VMI beträgt sie etwa $\Delta t \approx 50$ ns). Ist die Ankunftszeit lang genug, kann ein entsprechend kurzer Detektorpuls nur den mittleren Teil der Sphäre detektieren. Im Prinzip gibt es zwei verschiedene Wege, die Ionenwolke zu strecken. Beim DPFESI beruht die Streckung auf einem verzögertem Anschalten des elektrischen Beschleunigungsfeldes. Das Prinzip ist in Abb. 2.4 dargestellt.

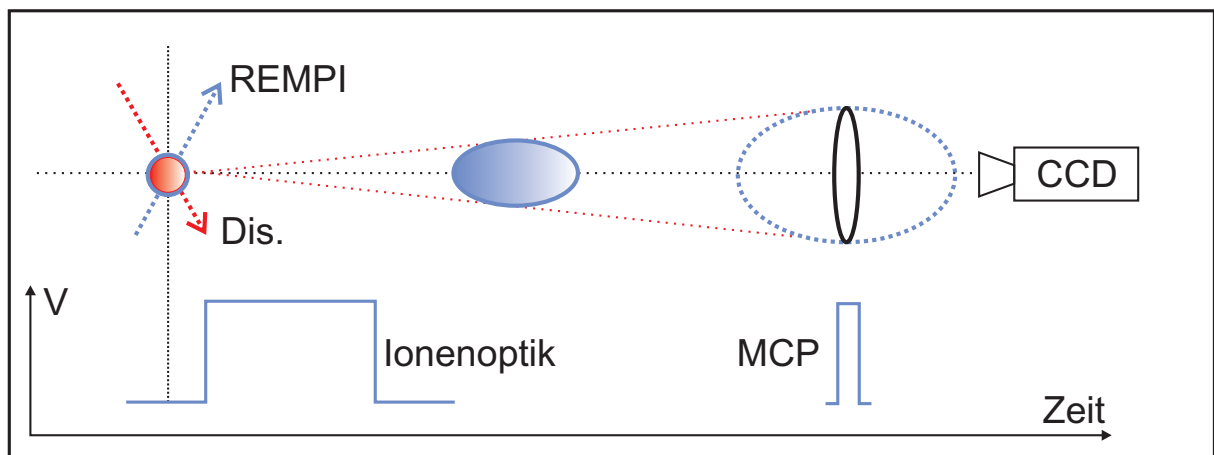


Abbildung 2.4: Prinzip des DPFESI. Das Anschalten des elektrischen Beschleunigungsfeldes wird verzögert, dadurch wird eine Streckung der Ionenwolke erreicht. An der MCP erfolgt nur die Detektion des meridionalen Schnittes.

Wie beim optische Schneiden expandiert die Newton-Sphäre, bevor es zur Beschleunigung kommt. Während im ersten Fall jedoch der Zeitpunkt der Ionisation verzögert wird, liegt beim DPFESI eine Verzögerung der Beschleunigung durch ein verspätetes Anschalten des elektrischen Feldes an der Ionenoptik vor. Von immenser Bedeutung bei dieser Methode ist, dass durch das Anschalten des Feldes keine Inhomogenitäten des elektrischen Feldes auftreten. Dieses Problem wurde 2001 erstmals von Gebhardt *et al.* [14] gelöst, indem

eine zusätzliche Elektrode mit einem geerdeten Gitter verwendet wurde. Zwar konnten dadurch Probleme mit Inhomogenitäten umgangen werden, durch das Einführen des Gitters hatte man nun jedoch eine neue Störquelle. 2004 präsentierten Chestakov *et al.* [11] eine gitterfreie Ionenoptik, bei dieser mussten jedoch Repeller und Extraktor unabhängig voneinander angeschaltet werden, was den Aufwand beim Justieren deutlich erhöhte. 2006 wurde von Papadakis *et al.* eine Ionenoptik vorgestellt, die aus nur zwei Elektroden bestand [15], wobei nur an eine davon eine Spannung angelegt wurde. Diese Elektroden waren allerdings nicht flach, sondern besaßen speziell geformte Kanten. Allerdings war bei dieser Ionenoptik erneut ein Gitter notwendig. Die beiden letztgenannten Ionenoptiken bieten den Vorteil, dass mit ihnen auch konventionelles VMI betrieben werden kann. Alle drei genannten Arbeiten stammen aus der Arbeitsgruppe von Kitsopoulos.

Um nur den mittleren Teil der Newton-Sphäre zu detektieren, muss der Detektor schnell schaltbar sein. Dies ist allerdings kein besonders limitierender Faktor, da moderne Detektoren heutzutage für 20 ns angeschaltet werden können. Ein großer Vorteil des DPFESI ist, dass die Ionisation feldfrei stattfindet. Das erlaubt prinzipiell die Möglichkeit von Reaktionen mit Ionen oder geladenen Radikalen.

Das DPFESI wurde innerhalb dieser Arbeit aufgebaut und die Leistungsfähigkeit an Testmolekülen vorgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abschnitt 3.3 wiedergegeben.

2.1.2.3 Prinzip des Direct Current Slice-Imaging (DCSI)

Eine weitere Möglichkeit zur Streckung der Ionenwolke besteht in der Verminderung der Beschleunigungsspannung durch eine Verlängerung der Beschleunigungsstrecke mit zusätzlichen Elektroden. Eine langsame Beschleunigung gibt der Ionenwolke mehr Zeit, sich auszudehnen. Durch mindestens eine zusätzliche Elektrode wird außerdem die Beschleunigung räumlich von der Fokussierung getrennt. Das Prinzip des DCSI ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt.

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Methoden kommt es beim DCSI zu keiner zeitlichen Verzögerung (daher der Name „direkt“). Aufgrund des statischen homogenen elektrischen Feldes werden keine störenden Gitter benötigt.³ Wie bei der DPFESI-Methode

³ In Ref. [16] wird zwar ein Gitter verwendet, dieses liegt allerdings kurz vor dem Detektor und ist für das Prinzip des DCSI nicht wesentlich.

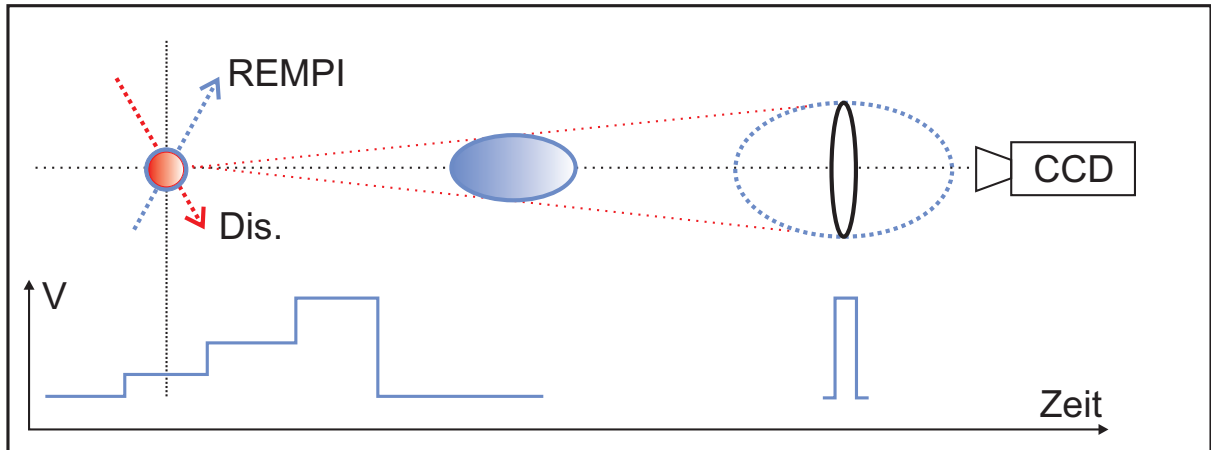


Abbildung 2.5: Prinzip des DCSI. Durch zusätzliche Elektroden erfolgt die Beschleunigung sanfter, dadurch wird eine Streckung der Ionenwolke erreicht. An der MCP erfolgt nur die Detektion des meridionalen Schnittes.

wird auch beim DCSI nur der mittlere Teil der Ionenwolke mit einem schnell schaltbaren Detektor herausgeschnitten. Die erste Arbeit mit dieser Methode veröffentlichte Townsend *et al.* 2003 [10], sie stammt aus der Arbeitsgruppe von Suits. In dieser Veröffentlichung wurden neben dem Repeller 12 weitere Elektroden verwendet, wobei an drei von ihnen eine Spannung angelegt war, während die übrigen geerdet waren. Lin *et al.* [16] aus der Arbeitsgruppe von K. Liu verwendeten in ihrer fast zeitgleich erschienen Arbeit sogar 29 Elektroden, auch hier war der Großteil von ihnen geerdet. Aus Simulationen von Trajektorien erhält man den Zusammenhang $\Delta t \propto \frac{\sqrt{E_{kin}}}{V_R}$. Eine möglichst lange Streckung wird somit durch niedrige Beschleunigungsspannungen erreicht. Das Herabsenken der Repeller-Spannung ist allerdings begrenzt durch die endliche Größe des Detektors und durch eine minimale kinetische Energie der Fragmente, die zur Detektion nötig ist. Der Hauptnachteil des DCSI ist, dass es für sehr leichte Fragmente, wie H^+ oder auch e^- , kaum anwendbar ist, da die Fragmentwolke nicht in einem ausreichendem Maße gestreckt werden kann. Für die zuvor beschriebenen Methoden gibt es dagegen keine Massenbeschränkung. Ein großer Vorteil gegenüber des DPFESI ist der Einsatz homogener elektrischer Felder was die Durchführung enorm erleichtert.

2.1.3 Informationen aus der Geschwindigkeitsverteilung

Für eine einfache Photodissoziationsreaktion



lautet die Energiebilanz

$$h\nu + E_{int}(AB) + E_{kin}(AB) = D_0 + E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{kin}(A) + E_{kin}(B), \quad (2.10)$$

wobei D_0 die Energie der zu brechenden Bindung darstellt. Da die Muttermoleküle im Molekularstrahl adiabatisch abgekühlt werden, ist $E_{int}(AB)$ sehr klein und kann gewöhnlich vernachlässigt werden. $E_{kin}(AB)$ ist nahezu Null, da die Muttermoleküle nur eine Flugrichtung frontal zum Detektor haben und keine Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zu dieser Flugrichtung besitzen. Übrig bleibt

$$h\nu = D_0 + E_{int}(A) + E_{int}(B) + E_{kin}(A) + E_{kin}(B). \quad (2.11)$$

Die kinetischen Energien werden zur TKER⁴ zusammengefasst

$$\text{TKER} = E_{kin}(A) + E_{kin}(B), \quad (2.12)$$

sie ist letztendlich die Größe, die direkt aus den Geschwindigkeitskarten erhalten werden kann. Aus Gl.2.11 wird damit

$$h\nu = D_0 + E_{int}(A) + E_{int}(B) + \text{TKER}, \quad (2.13)$$

wobei die interne Energie eines der Fragmente durch die zustandsselektive Detektion bekannt ist. Falls es sich bei dem Co-Fragment um ein Atom handelt, das keine interne Energie enthält, kann mit dem VMI auf einfache Weise die Dissoziationsenergie D_0 bestimmt werden, denn sie bleibt die einzige Unbekannte in Gl. 2.13. Handelt es sich beim Co-Fragment nicht um ein Atom, können nur noch näherungsweise Angaben über die Dissoziationsenergie gemacht werden (Abschnitt 3.1.4.2). Da die Muttermoleküle zum Zeitpunkt der Dissoziation außerdem einen vernachlässigbaren Impuls besitzen, kann für die Impulserhaltung geschrieben werden

$$m(A)v(A) + m(B)v(B) = 0 \quad (2.14)$$

⁴ von engl. **T**otal **K**inetic **E**nergy **R**elease

bzw.

$$m(A)v(A) = m(B)v(B), \quad (2.15)$$

daraus wird⁵

$$\frac{m(A)}{m(B)} = \frac{v(B)}{v(A)} = \frac{E_{kin}(B)}{E_{kin}(A)}. \quad (2.16)$$

Löst man das Energie/Masse-Verhältnis nach $E_{kin}(B)$ auf, setzt $E_{kin}(B)$ in Gl. 2.12 ein und klammert aus, erhält man

$$\text{TKER} = \left(1 + \frac{m(A)}{m(B)}\right)E_{kin}(A) \quad (2.17)$$

und schließlich

$$\text{TKER} = \frac{m(A) + m(B)}{m(B)}E_{kin}(A), \quad (2.18)$$

bzw. umgestellt

$$E_{kin}(A) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)}\text{TKER} \quad (2.19)$$

und

$$E_{kin}(B) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)}\text{TKER}. \quad (2.20)$$

Das bedeutet, dass man die kinetische Energie des gesamten Systems durch Bestimmung der kinetischen Energie nur einer Komponente erhalten kann, da die Fragmente über die Erhaltungssätze miteinander korreliert sind. Die dazu notwendigen Massen können auf einfachste Weise mit Hilfe der VMI-Apparatur über die Flugzeiten der Fragmente bestimmt werden.

Nach der Inversion der konventionell aufgenommenen Geschwindigkeitskarten erhält man eine Geschwindigkeitsverteilung in Pixeln. Bei den SI-Experimenten erhält man diese dagegen direkt über eine Integration über jeden Detektorradius. Über die Größe der Pixel und einen zu bestimmenden Kalibrierungsfaktor (Abschnitt 2.3.2.4) erhält man in beiden Fällen die tatsächliche Verteilung in Meter. Über die Masse des detektierten Ions und die gemessene Flugzeit bekommt man anschließend direkt die kinetische Energie. Üblicherweise wird in Darstellungen der Energieverteilung die TKER aus Gl. 2.12 aufgetragen. Ist D_0 bekannt, kann nach Gl. 2.13 die maximale kinetische Energie berechnet werden.

⁵ Gleichung 2.15 mit $\frac{1}{2}v(A)v(B)$ erweitert liefert das Geschwindigkeits/Energie-Verhältnis.

Der Abstand der Energieprofile zu diesem Wert gibt dann direkt die innere Energie des korrelierten Co-Fragments wieder. Damit kann durch ein VMI-Experiment die gesamte Energetik eines Photodissoziationsprozesses nach Gl. 2.9 erhalten werden. Ebenso schnell kann aus den Flächen der Banden in den Geschwindigkeitsprofilen das Produktverhältnis verschiedener Kanäle herausgelesen werden.

2.1.4 Informationen aus der Winkelverteilung














Neben den Radien der Ringe liefert auch die winkelabhängige Intensitätsverteilung wertvolle Informationen. Diese Anisotropie wird allerdings nur sichtbar, wenn die Polarisationssebene der eingestrahlten Laserpulse parallel zur Detektoroberfläche ist. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden anhand des einfachsten Falles eines zweiatomigen Moleküls erklärt werden. Licht kann nur mit Molekülen in Wechselwirkung treten, wenn das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ eines betreffenden Überganges parallel zur Polarisationssebene \vec{E} des eingestrahlten Lichtes liegt. Da die Lage der Teilchen im Molekularstrahl statistisch verteilt ist, wird es immer Moleküle geben, die mit dem Licht wechselwirken können und anschließend dissoziieren. Die Flugrichtung \vec{v} der Fragmente liegt dabei stets parallel zur gebrochenen Bindung. Die Wahrscheinlichkeit P , dass ein Fragment nach erfolgter Dissoziation in einem bestimmten Winkel Θ in Bezug auf \vec{E} davonfliegt, beträgt

$$P(\Theta) = \frac{1}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\beta(3 \cos^2 \Theta - 1) \right\}. \quad (2.21)$$

β ist dabei der Anisotropieparameter, der Werte zwischen -1 und 2 annehmen kann. Für den Fall, dass die Flugrichtung des Fragments parallel zu \vec{E} und $\vec{\mu}$ ist, hat β den Wert 2, so dass eine $\cos^2(\Theta)$ -Abhängigkeit resultiert. Man spricht in diesem Fall auch von einem parallelen Übergang. Im anderen Extremfall, wenn \vec{v} senkrecht zu \vec{E} und $\vec{\mu}$ ist, kommt es dagegen zu einer $\sin^2(\Theta)$ -Verteilung, es handelt sich dann um einen senkrechten Übergang. Bei $\beta = 0$ entfällt der winkelabhängige Term und man erhält eine isotrope Verteilung. Tabelle 2.1 stellt diese Zusammenhänge zusammen. Es wird zudem deutlich, woher die Bedingung resultiert, dass das Photolyselicht \vec{E} parallel zum Detektor polarisiert sein muss: Nur in diesem Fall kann man eine anisotrope Verteilung erhalten.

Auch wenn die Lage des Übergangsdipolmoments zu anisotropen Bildern führen müsste, kann aus dem Experiment dennoch eine isotrope Verteilung resultieren. Dies geschieht beispielsweise, wenn die Dissoziation langsam verläuft und dadurch Rotationen vor dem

Tabelle 2.1: Korrelation zwischen der Polarisationssebene des Photolyselichtes \vec{E} , der Lage des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ und der daraus resultierenden Flugrichtung der Fragmente \vec{v} . Man erkennt, dass nur bei parallel zur Detektorfläche eingestrahltm Laserlicht Informationen über die Winkelverteilung aus den Geschwindigkeitskarten gewonnen werden können.

\vec{E}	Lage des Moleküls	$\vec{\mu}$	$\vec{\mu}$ relativ zu \vec{v}	2D-Karte	Kombination
\updownarrow		\updownarrow	\parallel		
\updownarrow		\updownarrow	\perp	\cdot	} 
\updownarrow		\updownarrow	\perp		
\leftrightarrow		\leftrightarrow	\perp		} 
\leftrightarrow		\leftrightarrow	\perp		
\leftrightarrow		\leftrightarrow	\parallel	\cdot	\cdot

Bindungsbruch möglich sind. Ein Grund für eine langsame Dissoziation kann z.B. eine vorhergehende Schwingungsverteilung sein. Auf repulsiven Potentialhyperflächen wird die Dissoziation dagegen schnell erfolgen. Daher ist es möglich, aus einer vorhandenen Anisotropie auf die maximale Lebensdauer τ des angeregten Zustandes zu schließen. Es gilt der Zusammenhang

$$\beta = 2P_2(\cos \Theta) \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1}. \quad (2.22)$$

Dabei ist ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation und P_2 das Legendre-Polynom 2. Ordnung. Außerdem kann die Anisotropie verwischen, wenn mehrere Zustände gleichzeitig an-

geregt werden, in einem solchen Fall spiegelt β die Symmetrie aller Zustände wieder. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Pulsbreiten sollte es allerdings nicht zur gleichzeitigen Anregung mehrerer Zustände kommen.

Nach der Inversion einer konventionellen Geschwindigkeitskarte mit der Hilfe der iterativen Regularisierung erhält man direkt eine Auftragung des β -Parameters über dem Detektorradius. Im Falle der SI-Experimente müssen die Roh-Geschwindigkeitskarten dazu über jeden Winkel integriert werden. Den β -Parameter erhält man dann, wenn man diese winkelabhängige Intensitätsverteilung mit Gl. 2.21 für den gewünschten Radiusabschnitt anpasst.

2.2 Experimenteller Aufbau

2.2.1 Vakuumkammer und Molekularstrahlvorrichtung

Das Experiment wurde in einer Hochvakuumkammer aus Edelstahl durchgeführt. Die Kammer war zweigeteilt: Im vorderen Teil befand sich die Düse, im hinteren Teil die Ionenoptik und nach einer längeren Flugstrecke⁶ das Detektorsystem. Getrennt wurden die Kammern durch eine Platte, auf der sich als einziger Durchlass ein Nickelskimmer befand. Die vordere Kammer wurde von einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 361, Firma Leybold) mit einer Saugleistung von 400 l/s evakuiert,⁷ die hintere Kammer wurde von einer Turbomolekularpumpe (Turbovac 151, Firma Leybold) mit einer Saugleistung von 145 l/s gepumpt. Damit konnten Drücke von $p = 4 \times 10^{-7}$ mbar bzw. $p = 1 \times 10^{-8}$ mbar erreicht werden. Wurde die Düse geöffnet, stiegen diese auf $p = 5 \times 10^{-5}$ mbar und $p = 1 \times 10^{-7}$ mbar. Das Vorvakuum von $p = 5 \times 10^{-4}$ mbar wurde durch eine Pfeiffer DUO 20 und eine Adixen-Drehschieberpumpe erreicht. Die gesamte Druckkontrolle erfolgte über ein Leybold-Messsystem: Die Drücke im Hochvakuum wurden über zwei Heißkathodenmessköpfe (ITR 100) und der Vordruck über zwei Pirani-Messköpfe (Thermovac Transmitter TTR 211 S) gemessen, die Steuerung erfolgte über zwei digitale Anzeigergeräte (Combivat IT 23). Die Vakuumkammer ließ sich durch zwei pneumatische UHV-Schieber der Firma VAT von den Pumpen abtrennen.

Die Düse (Iota One, General Valve) besaß eine Öffnung von 0,5 mm und hatte eine Öffnungszeit von 180 – 400 μ s. Die Öffnung des Skimmers betrug ebenfalls 0,5 mm. Typischerweise wurde die Düse 400 μ s vor dem Laserpuls für 220 μ s geöffnet, wobei der Jitter der Düse bei 10 μ s lag. Sowohl die vertikale, als auch die horizontale Position der Düse vor dem Skimmer konnte von außerhalb der Kammer verändert werden und wurde jeweils auf das optimale Signal eingestellt. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer konnte ebenfalls von außen variiert werden. Er betrug je nach den Erfordernissen an die Bedingungen des Molekularstrahls zwischen 0,5 cm und 2 cm. Die Laser wurden durch 3 mm starke Suprasil-UVFS-Fenster in die Kammer eingekoppelt.

⁶ Abhängig von der verwendeten Ionenoptik ergaben sich verschiedene feldfreie Flugstrecken: VMI 35, 3 cm, DCSI 32, 8 cm und DPFESI 28, 9 cm.

⁷ Ersatzweise wurde mehrmals eine Turbomolekularpumpe (TPH 520, Firma Pfeiffer) mit einer Saugleistung von 520 l/s verwendet.

2.2.2 Optischer Aufbau

Im Laufe der Arbeit wurden insgesamt drei verschiedene Pumplaser verwendet: 1.) YAG-Laser Spitlight 1200 der Firma Innolas, mit dem je nach Aufbau bei $\lambda = 532$ nm oder $\lambda = 355$ nm gepumpt wurde. Die maximalen Intensitäten betragen 300 mJ/Puls ($\lambda = 532$ nm) und 200 mJ/Puls ($\lambda = 355$ nm), die Pulslänge betrug jeweils 7 ns. 2.) Excimer-Laser EMG 201 der Firma Lambda Physics, der mit einer XeCl-Gasmischung betrieben wurde und folglich eine Wellenlänge von $\lambda = 308$ nm hatte. Die Pulslänge betrug 10 ns. 3.) YAG-Laser Powerlite Precision II der Firma Continuum, der ausschließlich bei $\lambda = 532$ nm betrieben wurde. Hier betrug die Intensität 550 mJ/Puls, die Pulslänge betrug ebenfalls 7 ns.

Um aus der Pumpwellenlänge die benötigte Wellenlänge zu erhalten, wurden zwei Lambda Physics FL3002 Farbstofflaser verwendet. Wurde der Farbstofflaser mit $\lambda = 355$ nm gepumpt, so musste die Polarisation des Pumpstrahls durch eine $\lambda/2$ -Platte vor der Einkopplung in den Farbstofflaser gedreht werden. Durch die Wahl des richtigen Farbstoffes und des Winkels des Beugungsgitters konnten Wellenlängen zwischen $\lambda = 375$ nm und $\lambda = 680$ nm erzeugt werden. Dazu wurden verschiedene Coumarin-, Rhodamin-, DCM- und Exalite-Farbstoffe der Firma Radiant Dyes verwendet. Die Bandbreite der Laserstrahlung lag bei $\Delta\tilde{\nu} = 0,4$ cm^{-1} und konnte bei Bedarf mit einem Etalon auf $\Delta\tilde{\nu} = 0,04$ cm^{-1} abgesenkt werden. Die Pulslänge des Farbstofflaserstrahls lag bei 10 ns. Der Jitter lag bei ± 5 ns, die Puls-zu-Puls-Schwankungen der Intensität bei 8 %. Für einen Großteil der Experimente wurden die Wellenlängen mit einem KDP- oder BBO-Kristall verdoppelt, so dass auch der Wellenlängenbereich bis $\lambda = 230$ nm abgedeckt werden konnte. Die Kristalle befanden sich dabei innerhalb der Farbstofflaser und wurden auch über diese angesteuert und mit einer Kristallheizung auf einer konstanten Temperatur gehalten. Die Intensität eines solchen verdoppelten Laserstrahls lag üblicherweise bei bis zu 1 mJ/Puls, gemessen wurde sie mit einem pyroelektrischem Detektionsgerät (Ophir, PE 50BB-DIF). Bei Zweifarben-Experimenten wurde die Intensität des REMPI-Lasers so weit abgesenkt, dass sie ohne Photolyselaser keinen eigenen Beitrag lieferte. Bei starkem Signal musste außerdem die Intensität so weit abgesenkt werden, dass in einem Aufnahmezyklus weniger als 20 Ereignisse stattfanden, da die entstehenden Ionen sonst aufgrund von Coulomb-Abstoßung ihre Flugbahnen gegenseitig beeinflusst hätten. Die genaue Wel-

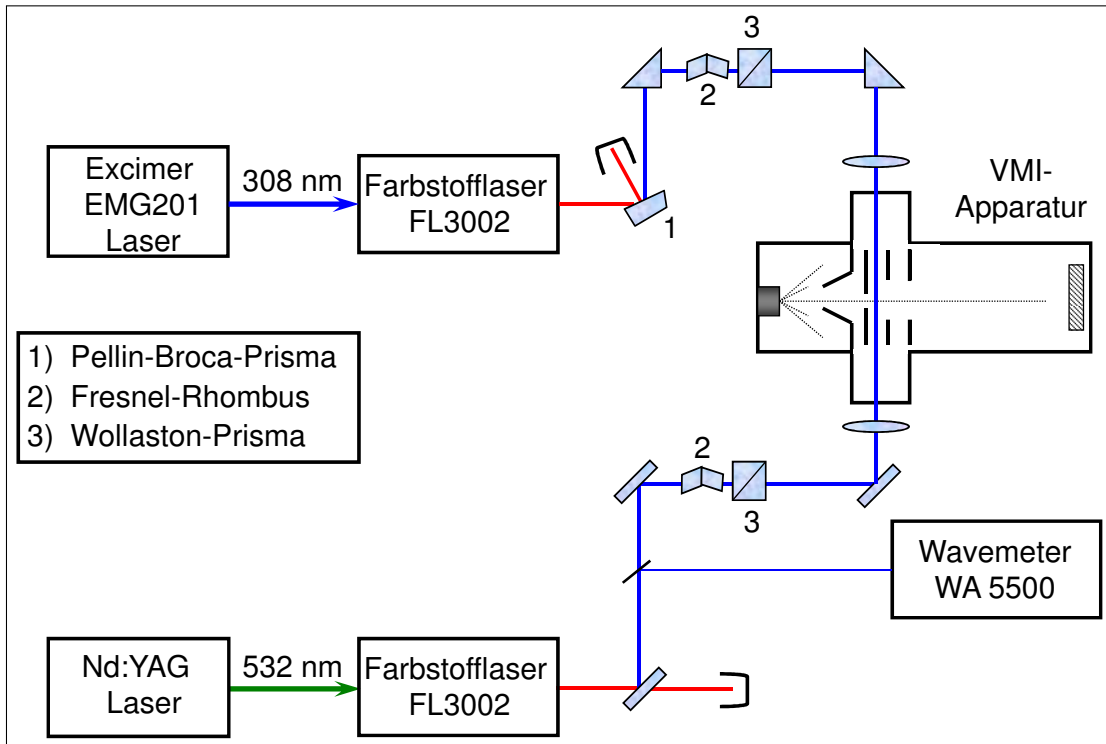


Abbildung 2.6: Optischer Aufbau des VMI-Experiments.

lenlänge wurde mit einem Burleigh WA 5500-Wavemeter auf die dritte Nachkommastelle kontrolliert. Da die Verdopplung der Fundamentalwellenlänge nicht vollständig war, musste sie von der verdoppelten Wellenlänge abgetrennt werden. Dies wurde entweder mit dielektrischen Spiegeln oder mit einem Pellin-Broca-Prisma bewerkstelligt. Damit die Schwingungsebene des eingestrahnten Lichtes parallel zur Detektoroberfläche lag, musste die Polarisation des verdoppelten Strahls um 90° gedreht werden. Zur Drehung wurde ein Fresnel-Rhombus verwendet, ein dahinter liegendes Wollaston-Prisma trennte daraufhin die vertikale Polarisation von der verbliebenen senkrechten (etwa 5 %) ab. Direkt vor der Vakuumkammer wurden die Strahlen fokussiert, für den Dissoziationslaser wurde eine $f = 30$ cm und für den REMPI-Laser eine $f = 50$ cm Fokuslinse verwendet. Abhängig von der Wellenlänge ergaben sich damit am Ort des Molekularstrahls Laserprofile mit einer Größe von etwa $10 - 30 \mu\text{m}$.

2.2.3 Verwendete Ionenoptik

Abbildung 2.8 zeigt die schematische Darstellung einer verwendeten Ionenoptik. Die Elektroden der Ionenoptik bestanden aus Edelstahl und wurden vor der ersten Verwendung

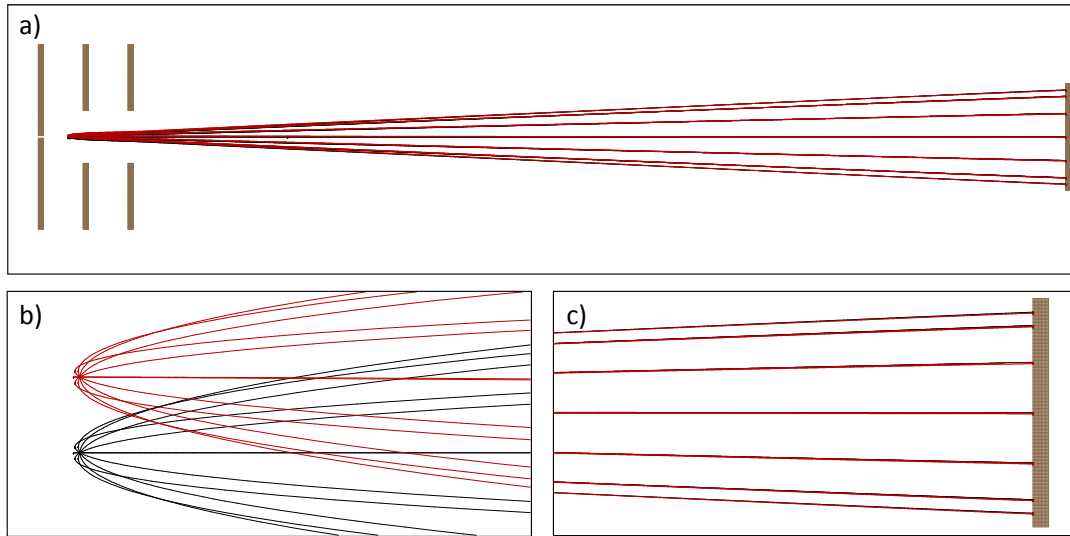


Abbildung 2.7: Ergebnisse einer Simulation mit SimIon8 für das konventionelle VMI.⁸a) zeigt die gesamte Apparatur mit Ionenoptik und Detektor sowie die Trajektorien der Ionen. b) ist eine Vergrößerung der Startpunkte. Die Distanz zwischen den beiden Ionisationspunkten beträgt 0,5 mm und ist damit um eine Potenz größer als das experimentelle Laserprofil. Wie c) zeigt, gelingt es dennoch die Ionen mit demselben Ursprungswinkel jeweils auf derselben Stelle landen zu lassen.

elektropoliert, um jegliche Unebenheiten zu beseitigen. Die Elektrodenanordnung wurde durch vier Metallgewindestäbe getragen, die in die Skimmer-Trennwand eingeschraubt waren. Die Stäbe ragten durch Bohrungen in den Elektroden, die möglichst weit an ihrem äußeren Rand lagen. Um einen definierten Abstand der Elektroden voneinander zu gewährleisten und einen elektrischen Kontakt der Elektroden miteinander zu vermeiden, wurden passende Distanzstücke hergestellt, die die Metallstäbe ummantelten. Sie bestanden aus Polyetheretherketon (PEEK), das sowohl sehr stabil, als auch ein hervorragender Isolator ist. Das genaue Design der Ionenoptiken, also Durchmesser, Abstände etc. wurde mit dem Programm SimIon8 [17] simuliert. Der kritische Parameter war dabei ein möglichst gleicher Auftreffpunkt von Ionen, die in verschiedene Richtungen auseinander fliegen und/oder an leicht unterschiedlichen Orten gebildet werden (Abb. 2.7). Dazu wurde neben dem Design der Ionenoptik auch die anliegende Spannung und der Ionisationspunkt variiert. Das Prinzip, die Ionen auf demselben Punkt abzubilden, wird Ortsfokussierung genannt. Nach dem Anfertigen der Ionenoptik dienten Simulationen mit SimIon8 außer-

⁸ Die Simulationsparameter waren $M = 15$ u, $V_R = 2\,000$ V, $V_E = 1\,415$ V, $E_{kin} = 15\,000$ cm⁻¹ und Abstand des Ionisationsortes vom Repeller $x = 10$ mm.

dem dazu, Versuchsparameter wie die Flugzeit vorherzusagen und damit die Signalsuche zu erleichtern. Außerdem waren sie hilfreich bei der Frage, welcher Parameter einen wie großen Einfluss auf die Qualität der Geschwindigkeitskarten ausübt. Für den Startpunkt der Simulationen wurden jeweils zwölf Ionen verwendet, die sich in verschiedenen Winkeln im Abstand von 30° ausbreiten (Abb.2.7 b).

Je nach Experiment wurden verschiedene Ionenoptiken verwendet. Dabei wurden für die SI-Experimente viele verschiedene Optiken getestet, hier sollen aber jeweils nur die Optiken aufgelistet werden, die für die finalen Messungen verwendet wurden.

2.2.3.1 Ionenoptik beim konventionellen VMI

Eine klassische Wiley-McLaren-Ionenoptik, wie sie beim konventionellen VMI verwendet wurde, besteht aus drei Elektroden, dem Repeller (R), dem Extraktor (E) und einer dritten geerdeten Elektrode (G). Am Repeller liegt die höchste Spannung an. In seiner Mitte befindet sich ein 1 – 2 mm großes Loch, durch das der Molekularstrahl in das Innere der Ionenoptik gelangt. Zwischen den ersten beiden Elektroden werden die Moleküle dissoziiert und ionisiert, d.h. ab diesem Punkt (beim konventionellen VMI $x = 10$ mm vom Repeller entfernt) beginnen die Fragmente, sich auszudehnen. Folglich müssen alle weiteren Elektroden jeweils deutlich größere Öffnungen enthalten (20 mm). Die für eine Ortsfokussierung optimalen Abstände der Elektroden und deren Spannungsverhältnis wurden, wie erwähnt, mit dem Programm SimIon8 [17] ermittelt. Die beste Fokussierung konnte für das konventionelle VMI mit den in Abb. 2.8 gezeigten Maßen erreicht werden. Im Unterschied zu der VMI-Ionenoptik, die in der Vergangenheit für die Messungen verwendet wurde [3, 18], hatten die Elektroden statt 0,5 mm nun eine Stärke von 2 mm. Das gewährleistete eine höhere Planarität der Elektroden, die bei den dünneren Exemplaren nicht immer gegeben war und zu einer Verzerrung des elektrischen Beschleunigungsfeldes führen konnte. Daraus resultierten zwei notwendige Anpassungen: Zum einen musste die Länge der Distanzstücke mit SimIon8 [17] angepasst werden, zum anderen wurden Metall- statt Plastikstäbe verwendet, um die nun schwerere Konstruktion zu befestigen. Zur Isolation wurden die Metallstäbe mit einem Polyolefin-Schrumpfschlauch ummantelt. Zusätzlich sorgten die Distanzstücke für eine Abschirmung elektrischer Felder.

Das optimale Spannungsverhältnis betrug für die Messungen mit der konventionellen Optik $V_E = 0,7075 \times V_R$, was bedeutet, dass sich für eine Repellerspannung von

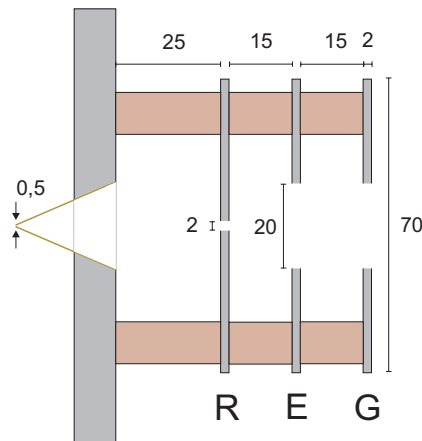


Abbildung 2.8: Maße der Ionenoptik für das konventionelle VMI. Die Elektroden sind in grau, die Distanzstücke in dunkelbeige wiedergegeben. R steht für Repeller, E für Extraktor und G bezeichnet die geerdete Elektrode. Zusätzlich ist auf der linken Seite die Trennwand mit dem Skimmer abgebildet. Alle Angaben in mm.

$V_R = 2\,000\text{ V}$, die beim konventionellen VMI fast ausschließlich verwendet wurde, eine Extraktorspannung von $V_E = 1\,415\text{ V}$ ergab. Die Spannungsversorgung der Elektroden wurde über Kabel realisiert, die, genauso wie die Anschlüsse, zusätzlich mit einem Schrumpfschlauch isoliert waren.

Bei Bedarf, d.h. bei merklichem Untergrundsignal, wurde eine Kühlfalle verwendet, die man mit flüssigem Stickstoff befüllen konnte. Die Kühlfalle war ringförmig gebaut und umschloss damit die Ionenoptik. An der Stelle, an der der Laser eingekoppelt wurde, befand sich eine 2 cm große Öffnung. Die Kühlfalle wurde vor allem bei Experimenten mit der Detektion von kleinen Fragmenten (H^+) verwendet.

2.2.3.2 Ionenoptik beim DPFESI

Wie im Theorieteil beschrieben, beruht das SI im Wesentlichen auf einer langsameren Beschleunigung der Ionenwolke, daher ist die grundlegende Variation zum VMI die Verwendung einer anderen Ionenoptik. Obwohl es im Prinzip eine Möglichkeit gibt, DPFESI mit einer gewöhnlichen Wiley-McLaren-Ionenoptik durchzuführen (Ref. [11]), wird üblicherweise eine modifizierte Ionenoptik verwendet, da die Qualität der Resultate ansonsten äußerst dürftig ist und das elektrische Feld mehr als einer Elektrode geschaltet werden muss. Die Ursache für die schlechte Qualität sind Inhomogenitäten durch das An- und Abschalten des elektrischen Feldes. Will man negative Auswirkungen auf die Auflösung ver-

meiden, muss der Bereich des geschalteten Feldes begrenzt werden. Der markanteste Unterschied zur Ionenoptik des VMI ist daher, wie oben bereits erwähnt, die Notwendigkeit eines Gitters. Nach der Repellerplatte folgt beim DPFESI somit die das Gitter enthaltende und geerdete Extraktorelektrode. Papadakis *et al.* [15] benutzte darüber hinaus keine weiteren Elektroden. Die verwendeten sind allerdings nicht flach, sondern besitzen besonders geformte Kanten. Die Ortsfokussierung dieser Ionenoptik konnte mit den SimIon8-Simulationen allerdings nicht reproduziert werden. Obwohl dieses Zweielektroden-SI konzeptionell einfach aussieht, hat es den Nachteil, dass der universelle Einsatz der flachen Elektroden verloren geht, da die speziell geformten Kanten nicht für beliebige Moleküle einsetzbar sind. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode wurde daher eine Ionenoptik nach dem Bauprinzip von Gebhardt *et al.* [14] verwendet, die zur Fokussierung hinter dem geerdeten Extraktor eine Einzel-Linsen-Anordnung (EL), bestehend aus drei Linsen vorsieht. Die genauen Maße der Ionenoptik können der Zeichnung in Abb. 3.39 entnommen werden.

Am Repeller wurde meist eine Spannung von $V_R = 2\,000\text{ V}$ angelegt, die Spannung der mittleren Einzel-Linse betrug dann $V_{EL} = 500 - 700\text{ V}$, je nach Verzögerungszeit zwischen Ionisation und Anschalten des elektrischen Beschleunigungsfeldes. Alle weiteren Elektroden waren geerdet. Den Angaben in Ref. [14] folgend wurde zunächst mit einer niedrigen V_{EL} gearbeitet. Allerdings erwiesen sich im späteren Verlauf der Experimente höhere V_{EL} Spannungen als günstiger. Typische Verzögerungszeiten waren $150 - 750\text{ ns}$.

Da das Prinzip des SI darauf beruht, die Ionenwolke möglichst zu verlangsamen und zu strecken, ist der Einfluss durch störende elektrische Felder entsprechend viel größer als beim VMI. Speziell beim DPFESI ist die Phase der Ausdehnung der Ionen nach erfolgter Dissoziation, aber noch vor dem Einschalten des elektrischen Feldes, besonders kritisch. Infolgedessen wurden zu Beginn der DPFESI-Experimente oft unsymmetrische und verzerrte Bilder erhalten. Um dem entgegenzuwirken, mussten im Vergleich zur VMI-Ionenoptik weitere Änderungen vorgenommen werden. Bereits erwähnt wurden die 2 mm starken Elektroden, die beim DPFESI erstmals verwendet und dann für das konventionelle VMI übernommen wurden. Außerdem wurden größere Elektroden mit einem Durchmesser von 100 mm verwendet. Um Inhomogenitäten des elektrischen Feldes zu vermeiden, wurden die Befestigungsstäbe der Ionenoptik bei diesen Elektroden außerdem weiter nach außen versetzt, so dass der Abstand der Stäbe zur Elektrodenmitte nun 34 mm statt

25 mm betrug. Abbildung 2.9 c) zeigt, wie sich die ehemalige Position der Halterungsstäbe auf die Qualität einer Geschwindigkeitskarte mit stark ausgedehnter Ionenwolke auswirken kann.

Um die optimalen Parameter für die Durchführung des DPFESI zu bestimmen, wurden zahlreiche Simulationen mit SimIon8 durchgeführt. Da bei SimIon8 die Verzögerung des Beschleunigungspulses nicht simuliert werden kann, wurde den Ionen eine halbkreisförmige Startposition vorgegeben. Der Radius des Halbkreises richtete sich dabei nach der kinetischen Energie, mit welcher die Fragmente das Muttermolekül verließen. Sieben Ionen lagen in einem Abstand von 30° auf der Halbkreislinie. Beispielsweise wurde CH_3I bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{phot.}} = 286,3 \text{ nm}$ ($\cong 34\,918 \text{ cm}^{-1}$) dissoziiert, so dass die CH_3 -Ionen nach Bindungsbruch ($D_0 = 19\,358 \text{ cm}^{-1}$) theoretisch eine Geschwindigkeit von $v = 4\,944 \text{ m/s}$ erreichen konnten. Das entspricht bei einer Verzögerungszeit von 50 ns einem Radius des Halbkreises von $r = 0,25 \text{ mm}$. Wie in Abschnitt 2.1.2.2 beschrieben, wurde für die DPFESI-Ionenoptik zusätzlich ein Hochspannungsschalter und ein Gitter benötigt. Diese beiden Komponenten sollen in den folgenden Absätzen beschrieben werden.

Hochspannungsschalter Wesentlich für die DPFESI-Technik ist ein zum Ionisationszeitpunkt zeitlich verzögerter Hochspannungspuls, der die Beschleunigung der Fragmente auslöst. Es ist damit ein Hochspannungsschalter notwendig, der die Repellerelektrode in einer möglichst kurzen Zeit (wenige ns) von $V_R = 0 \text{ V}$ auf $V_R = 1\text{-}3 \text{ kV}$ bringt. Als wichtigste Eigenschaft sollte der Schalter somit über eine kurze innere Verzögerung und vor allem über eine möglichst kurze Anklingzeit verfügen. Schließlich wurde für diese Aufgabe ein Behlke-Hochspannungsschalter vom Typ MOFSET push-pull HTS 31-03-GSM verwendet. Dieser Schalter wies laut zugehörigem Datenblatt eine Anlauf- bzw. Abklingzeit von höchstens 21 ns und eine intrinsische Verzögerung von 80 ns auf.

Die Länge der Verzögerung beim DPFESI ist von sehr großer Bedeutung und sollte daher möglichst genau gemessen werden. Da sowohl der Hochspannungsschalter als auch alle möglichen Kabel und Zuführungen über eine eigene interne Verzögerung verfügen (etwa 5 ns pro m), konnte die Zeit nicht einfach am Pulsgenerator abgelesen werden. Daher wurde die Verzögerung mit dem Oszilloskop (LeCroy 9354A, 500 MHz) gemessen. Als Trigger wurde dabei das mit einer Photodiode kurz hinter der Reaktionskammer detektier-

te Laserlicht verwendet. Die Spannung wurde mit einem Hochspannungstastkopf direkt am Eingang zur Kammer abgegriffen. Außerdem reduzierte der Tastkopf die Hochspannung um einen Faktor 1000, so dass man sie problemlos auf dem Oszilloskop verbildlichen konnte.

Gitter Beim DPFESI wird das Extraktorloch mit einem Gitter abgedeckt. Die Wahl der Gitterparameter ist dabei äußerst kritisch, da ein zu grobes Gitter keine Homogenität des Beschleunigungsfeldes zwischen Repeller und Extraktor gewährleistet, zu dicke Gitterstäbe die Flugbahn der Ionen signifikant beeinflussen und ein zu feines Gitter keine ausreichende Transparenz zulässt. Es zeigte sich, dass die Beschaffenheit und Glattheit des Gitters sogar der wichtigste Parameter für die Qualität beim DPFESI war. Sämtliche verwendeten Gitter stammten von der Firma Thin Metal Parts und bestanden aus Nickel. Abbildung 2.9 zeigt einen Vergleich von Messungen mit Gittern verschiedener Spezifikationen. Auf dem linken Bild a) ist noch deutlich die Struktur des Gitters erkennbar, bei b) ist diese nur noch zu erahnen. Die eigentlichen Messungen wurden schließlich mit einem noch feinerem Gitter mit 400 Stäben pro Inch durchgeführt (Stabdicke $142,24 \mu\text{m}$, Lochdurchmesser $492,76 \mu\text{m}$, Transparenz 60 %).

Ferner war die Befestigung des Gitters an der Extraktorelektrode nicht trivial, da jede Unebenheit die Homogenität des Beschleunigungsfeldes stört. Die Symmetrie der Newton-Sphäre geht dadurch verloren und die Auflösung der Geschwindigkeitskarte wird herabgesetzt. So kann es passieren, dass beispielsweise der obere Teil der Newton-Sphäre vor dem unterem Teil am Detektor ankommt, weil bestimmte Bereiche der Ionenwolke eine längere bzw. kürzere Beschleunigungsstrecke erfahren. Im Extremfall kann ein gewelltes Gitter zu Doppelbildern, bzw. zu überlagerten Bildern führen (Abb. 2.9 d). Zunächst wurde versucht, das sehr dünne und dadurch flexible Gitter mit Klebern zu fixieren. Dabei wurden bevorzugt leitende Kleber verwendet (z.B. 3880 Adhesive Electrically Conductive der Firma Henkel), da das Gitter wie die Elektrode geerdet sein musste. Das Kleben des Gitters erwies sich jedoch als schwierig, da es sich leicht wellte und es nicht möglich war, es in eine perfekt planare Lage zu bringen. Den besten Erfolg garantierte schließlich ein kleberfreies Verfahren, bei dem das Gitter über die Öffnung der Elektrode gelegt wurde. Um die Position zu fixieren wurde darüber eine zurechtgeschnittene Folie gelegt. Die Folie war ebenso groß wie die Elektrode, der Durchmesser der inneren Öffnung betrug einige

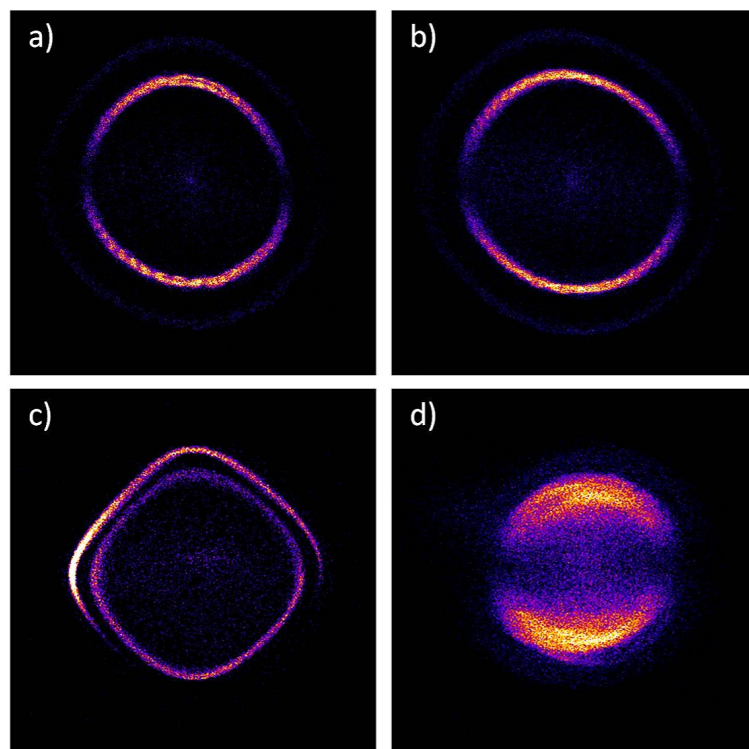


Abbildung 2.9: Beispiele für SI-Messungen schlechter Qualität. a) und b) zeigt einen Vergleich von Messungen mit verschiedenen Gittern. Während bei a) die Gitterstruktur deutlich zu erkennen ist, ist sie bei b) nur noch schwach erkennbar. Die relevanten Messungen in Abschnitt 3.3.4.2 wurden letztlich mit einem weit besserem Gitter durchgeführt. c) zeigt deutlich den Einfluss der Halterungsstäbe auf die Homogenität des elektrischen Feldes. Um diese zu beheben, wurden die Stäbe weiter nach außen versetzt, die Beschleunigungsspannung erhöht und beim DPFESI die Verzögerungszeit verkürzt. In d) ist das Gitter gewellt. Man kann eine Doppelstruktur erkennen. Außerdem ist die Auflösung sehr schlecht. Dagegen gibt Abb. 2.12 ein Beispiel für eine Messung mit sehr guter Qualität wieder.

Millimeter mehr als die Öffnung der Elektrode. Am äußeren Rand waren die Folie und die Elektrode mit mehreren Kunststoffklammern zusammengeheftet, so dass das Gitter an die Elektrode gepresst wurde.

2.2.3.3 Ionenoptik beim DCSI

Beim DCSI werden der konventionellen Ionenoptik weitere Elektroden hinzugefügt, um den Spannungsgradienten der Ionenoptik herabzusetzen. Das Einführen einer weiteren Elektrode (L) war bereits ausreichend, um SI-Experimente durchführen zu können. Daher wurde in dieser Arbeit eine Vierelektrodenanordnung verwendet, die Abstände und Maße der Elektroden sind in Abb. 3.35 dargestellt.

Auch beim DCSI wurden zunächst größere Elektroden mit 100 mm Durchmesser verwendet, die Messungen erfolgten letztendlich aber mit den kleineren Exemplaren, da der positive Effekt vernachlässigbar war. Für die Repellerspannung V_R wurden, je nach gewünschter Größe der Geschwindigkeitskarte, Spannungen zwischen $V_R = 1\,200 - 4\,000$ V verwendet. Das Spannungsverhältnis zu den übrigen Elektroden war dabei stets konstant und betrug $V_E = 0,88 \times V_R$ und $V_L = 0,78 \times V_R$.

2.2.4 Detektorsystem

Das Detektorsystem der VMI-Experimente setzte sich im wesentlichen aus drei Bauteilen zusammen: 1.) Zwei MCP in Chevron-Anordnung, 2.) einem Phosphorschirm und 3.) einer CCD-Kamera.

1.) Die Poren der MCP (Firma Photec Limited) hatten einen Durchmesser von $10\ \mu\text{m}$. Der Abstand ihrer Zentren lag bei $12\ \mu\text{m}$. Insgesamt hatte die MCP einen Durchmesser von 4 cm. Die an die MCP angelegte Spannung betrug $V_{MCP} = 1\,700$ V. Um möglichst wenig Hintergrundrauschen zu detektieren, wurde diese Spannung allerdings nur kurzzeitig angelegt. Um die gesamte Ionenwolke zu detektieren, betrug die Detektionszeit beim VMI 150 ns. Um nur den mittleren Teil der Ionenwolke herauszuschneiden, betrug sie beim SI 30 ns. Den kurzen Spannungspuls stellte ein MOSFET push-pull HTS 31-03-GSM Hochspannungsschalter der Firma Behlke sicher (Abschnitt 2.2.3.2). Die Spannung wurde an die hintere Platte der MCP angelegt, so dass sie zur feldfreien Flugstrecke hin abgeschirmt wurde. Mit der verwendeten Spannung löste ein Ion eine Kaskade von $10^5 - 10^6$ Elektronen aus.

2.) Der Phosphorschirm der Firma Photec Limited bestand aus P43 (Gadoliniumoxisulfid), er hatte eine Relaxationszeit von 0,6 ms - 1 ms. Es wurde eine Spannung von $V_{PS} = 4\,500$ V angelegt.

3.) Die CCD-Kamera der Firma La Vision wurde über das Programm DaVis angesteuert. Der CCD-Chip hatte 640×480 Pixel, wobei jedes Pixel eine Kantenlänge von $84,5\ \mu\text{m}$ besaß. Um Hintergrundrauschen zu minimieren, wurde die Kamera während des Betriebes mit einem Peltier-Element auf $T = -15\ \text{°C}$ gekühlt. Für die Aufnahme von Geschwindigkeitskarten wurde das Macro „PeakDetectingSumming“, bei Aufnahme von REMPI-Messungen das Macro „User_Works: SIC_Spectrum2“ verwendet.

Für die Bearbeitung der Rohdaten wurde ein Zentrierungs-Algorithmus und das Einzelereignis-Zählverfahren (engl.: event counting) [19] angewendet. Dabei wurde zunächst der durch jedes Ereignis hervorgerufene Klecks (ein auftreffendes Photon erzeugt auf dem CCD-Chip ein etwa 3×3 Pixel großes Signal) auf einen einzigen mittleren Pixel zurückgeführt. Anschließend wurden alle diese Pixel, sobald sie eine Intensitätsschwelle überschritten, gleich Eins, und alle übrigen Pixel auf Null gesetzt. Das Aufsummieren von 36 000 bis 144 000 solcher Aufnahmen lieferte dann die Geschwindigkeitskarte. Durch die verwendeten Algorithmen wurden ungleichmäßige Empfindlichkeiten der einzelnen Pixel behoben und das Hintergrundrauschen reduziert.

Um genau festzustellen, welche Geschwindigkeit ein Pixel repräsentiert, musste die VMI-Apparatur einmalig mit einer literaturbekannten Substanz kalibriert werden. Die vorgenommene Kalibrierung wird in Abschnitt 2.3.2.4 beschrieben. Die Kalibrierung ist nicht abhängig vom untersuchten Molekül oder detektiertem Fragment, sondern gilt universell. Bei einer veränderten Ionisationsposition, einer anderen Beschleunigungsspannung oder einem neuen Spannungsverhältnis muss sie dagegen wiederholt werden.

2.2.5 Zeitliche Steuerung der Experimente

Die zeitliche Steuerung aller Geräte erfolgte mit zwei Pulsgeneratoren der Firma Stanford Research. Ein neueres Modell DG645 wurde intern mit $\nu = 20$ Hz getriggert. Dieser Pulsgenerator triggerte die Pumplaser, den Behlke-Schalter für die MCP, beim DPFESI zusätzlich den Schalter für den Repeller, sowie den zweiten Pulsgenerator DG535. Dieser triggerte wiederum die Düse und die Kamera. Die Flugzeit der Fragmente lag bei kleinen Massen (H^+) und hohen Spannungen bei $TOF = 0,7 \mu s$ und konnte im entgegengesetzten Fall (I^+) bis zu $TOF = 10 \mu s$ betragen. Entsprechend musste die Öffnungszeit der MCP auf die richtige Masse eingestellt werden. Der optimale Zeitabstand zwischen den Laserpulsen lag bei 20 ns [18] und wurde über eine Photodiode und ein Oszilloskop kontrolliert. Der Zeitabstand zwischen zwei Messzyklen beträgt bei einer Frequenz von $\nu = 20$ Hz 50 ms, so dass das angeschlossene Rechnersystem schnell genug sein muss, um die Daten auslesen und nach dem oben beschriebenen Schema bearbeiten zu können.

2.3 Durchführung der Experimente

2.3.1 Verwendete Substanzen

Alle vermessenen Substanzen wurden käuflich erworben und gegebenenfalls durch mehrmaliges Ausfrieren gereinigt. Die verwendeten Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 2.2: In dieser Arbeit verwendete Substanzen, ihre Reinheit und ihre kommerziellen Quellen.

Substanz	Quelle	Reinheit
Methyliodid	Acros	99 %
Bromwasserstoff	Air Liquide	99,995%
Aceton	Merck	99,9 %
TFA	Sigma-Aldrich	97 %
Trifluormethyliodid	ABCR	99 %
DFA	Apollo Scientific	97 %
Difluormethyliodid	ABCR	97 %
MFA	Apollo Scientific	99 %

Es bestanden prinzipiell zwei Möglichkeiten, die jeweiligen Verbindungen für die Messungen bereitzustellen. Entweder wurde die Substanz in ein Glas- oder Metallreservoir gefüllt und das Badgas Helium (99,996 %) durch das Reservoir geleitet oder die Mischung wurde vor dem Experiment in einem Gasballon mit Helium angesetzt. Im ersten Fall wurde das Mischungsverhältnis über die Temperatur des Reservoirs gesteuert. Im zweiten Fall lag eine Mischung mit gleichbleibenden Anteilen vor. Wurde der Heliumstrom durch das Reservoir geleitet, war es möglich, den Hintergrunddruck auf bis zu $p = 15$ bar einzustellen. Die vorgelegte Mischung im Glasballon erlaubte dagegen nur den Einsatz von $p = 1$ bar. Der geringe Druck konnte im letztgenannten Fall unter Umständen dazu führen, dass die adiabatische Abkühlung im Molekularstrahl nicht vollständig erfolgte. Für das Metallreservoir ergab sich allerdings der Nachteil, dass die Mischungsverhältnisse je nach

Außentemperatur schwankten. Das Einstellen einer konstanten Temperatur über einen längeren Zeitraum war mit den verwendeten Eis/Salz-Mischungen kaum möglich, was die Reproduktion eines exakten Verhältnisses erschwerte. Die Änderung der Außentemperatur um $\Delta T = 1 \text{ C}^\circ$ bewirkte bereits eine Änderung des Verhältnisses um 0,2 %. Letztendlich wurden in beiden Fällen Gasmischungen mit Anteilen von 3 – 5 % der jeweils untersuchten Verbindung verwendet. Die Substanzbehälter waren über Teflonschläuche mit dem Stahlanschluss der Düse verbunden. Der stete Zufluss eines frischen Substanzgemisches wurde durch einen Druckgradienten über eine angeschlossene Vorpumpe gewährleistet.

2.3.2 Vorbereitende Messungen

2.3.2.1 Vorbereitende UV-Messungen

Bevor mit den VMI-Messungen begonnen werden konnte, mussten zunächst einige vorbereitende Experimente durchgeführt werden. Vor allem musste die Wellenlänge der Laser festgelegt werden. Abbildung 3.15 zeigt daher die UV-Spektren der S_1 -Bande für die untersuchten F-Acetone und das unsubstituierte Aceton. Diese Spektren wurden in der Gasphase mit dem UV-Messgerät 2401 PC der Firma Shimadzu bei Zimmertemperatur gemessen. Für jede Substanz wurden mindestens drei Messungen bei Drücken zwischen $p = 5 - 100 \text{ mbar}$ durchgeführt. An allen Spektren wurde eine Basislinienkorrektur vorgenommen. Die Länge der Gasküvette betrug $l = 10 \text{ cm}$, die Auflösung des Gerätes betrug $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$.

Man erkennt in Abb. 3.15, dass sich die Spektren von Aceton und MFA kaum voneinander unterscheiden. Die Bande liegt jeweils zwischen $\lambda = 220 \text{ nm}$ und $\lambda = 330 \text{ nm}$, die Maxima liegen bei etwa $\lambda = 275 \text{ nm}$. Die Spektren von DFA und TFA zeigen dagegen eine leichte Rotverschiebung der Bande um etwa $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$. Während das Maximum für TFA bei $\lambda = 285 \text{ nm}$ liegt, wird es im Falle des DFA bei $\lambda = 290 \text{ nm}$ beobachtet. Nicht in den UV-Spektren gezeigt ist der Bereich jenseits von $\lambda = 220 \text{ nm}$. Im Falle des Acetons beginnt dort bei $\lambda = 200 \text{ nm}$ die S_2 -Bande. Für die F-Acetone ist diese Bande zu kürzeren Wellenlängen verschoben, so dass sie im Messbereich bis $\lambda = 190 \text{ nm}$ kaum noch in Erscheinung tritt. Die für Aceton beobachtete S_2 -Bande ist deutlich intensiver als die S_1 -Bande, da es sich hier um einen erlaubten $\pi\pi^*$ -Übergang handelt. Im Gegensatz dazu ist der $n\pi^*$ -Übergang der S_1 -Bande verboten, entsprechend klein ist ϵ ($14 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Einzig die vibronische Herzberg-Teller-Kopplung führt dazu, dass dieser Übergang Intensität von der benachbarten S_2 -Bande erhält und infolgedessen auch im UV-Spektrum beobachtet werden kann. Symmetriebetrachtungen spielen für die F-Acetone im Gegensatz zum unfluorierten Aceton keine Rolle, da in der vorliegenden C_S -Punktgruppe (Aceton: C_{2v}) alle elektronischen Übergänge erlaubt sind. Die S_1 -Banden der F-Acetone wurden in der vorliegenden Arbeit in einem Bereich von $\lambda = 235$ nm bis $\lambda = 333,5$ nm in Schritten von $\Delta\lambda = 5 - 10$ nm mit dem VMI untersucht.

2.3.2.2 Vorbereitende REMPI-Messungen

Bei der Wahl der Ionisationswellenlänge musste zunächst die Entscheidung getroffen werden, welches Fragment detektiert werden sollte. Wie in Abschnitt 3.2.3.2 dargestellt, wurde berechnet, dass für die Abspaltung des CH_xF_y -Radikals jeweils $\Delta D_0 = 826$ cm^{-1} (MFA) bis $\Delta D_0 = 1\,728$ cm^{-1} (TFA) weniger Energie nötig ist als für die Abspaltung der CH_3 -Gruppe. Daher sollte die Detektion der CH_xF_y -Fragmente jeweils eine größere Ausbeute liefern als die Detektion des CH_3 -Radikals. Die Arbeitsgruppe um Hudgens hat bereits REMPI-Spektren des CF_3 - [20], des CHF_2 - [21] und des CH_2F -Radikals [22] aufgenommen. Allerdings wurde das jeweilige Radikal in fast allen Fällen nicht durch Photolyse, sondern durch H-Abstraktion im Strömungsreaktor ($F + CH_2F_2 \rightarrow HF + CHF_2$; $F + CH_3F \rightarrow CH_2F + HF$) oder durch thermischen Zerfall (CF_3 aus CF_3I) erzeugt. Allein das CF_3 -Radikal konnte durch eine IR-Multiphotonendissoziation von CF_3I , CF_3Br oder Hexafluoraceton erhalten werden [20]. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst versucht, das REMPI-Spektrum des CF_3 -Radikals nach Photolyse von CF_3I sowie das REMPI-Spektrum des CHF_2 -Radikals nach Photolyse von CHF_2I zu erhalten. In beiden Fällen konnte ein Signal beobachtet werden, dieses war jedoch nicht wellenlängenabhängig. Somit handelte es sich in beiden Fällen mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine nicht-resonante Mehrphotonenionisation.

Die REMPI-Aufnahmen wurden entweder über einen möglichst breiten Wellenlängenbereich, wie ihn der verwendete Farbstoff ohne Effizienzverlust hergab ($\Delta\lambda \sim 10$ nm), oder in einem engen Bereich um eine vermutete REMPI-Bande herum ($\Delta\lambda \sim 1 - 2$ nm) durchgeführt. Neben dem 0_0^0 -Übergang wurden vor allem intensive Banden aus den Literaturspektren untersucht. Zusätzlich wurden REMPI-Banden ausgewählt, von denen zu erwarten war, dass sie nach erfolgter Dissoziation angeregt sind, wie z.B. die Bande der

Regenschirm-Mode. Wie bereits erwähnt, war die Suche nach resonanten Zuständen nicht erfolgreich. Zur Überprüfung der Messparameter wurden daher VMI-Experimente mit Detektion des I-Atoms durchgeführt. Für die Photolyse des CF_3I lagen dafür bereits Literaturdaten vor [23]. Diese konnten erfolgreich reproduziert werden. Im Falle des CHF_2I -Moleküls wurden die I-Fragmente dagegen erstmals mittels VMI untersucht. Außerdem wurden erstmals VMI-Messungen dieser Moleküle mit Detektion der CH_xF_y -Fragmente durchgeführt. Als Ionisationswellenlängen wurden dabei die aus der Literatur stammenden REMPI-Übergänge verwendet. Auf eine Interpretation dieser Ergebnisse wurde im Zuge der vorliegenden Arbeit allerdings verzichtet.

Im Folgenden sollen mögliche Ursachen dafür diskutiert werden, dass es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, die wellenlängenabhängigen REMPI-Spektren der CF_3 - und CHF_2 -Radikale aufzunehmen. So ist es z.B. denkbar, dass eine sofortige Fragmentierung der bei der Photolyse gebildeten CF_3 - und CHF_2 -Radikale stattfand und eine Detektion dieser Radikale daher verhinderte. Dagegen spricht allerdings, dass die Massen $M = 51$ u (CHF_2) und $M = 69$ u (CF_3) in einem zusätzlich durchgeführten TOF-Experiment eindeutig beobachtet werden konnten, während mögliche Zerfallsprodukte dagegen kaum registriert wurden. Auch eine Variation der Photolyseintensität änderte nichts an dieser Tatsache. Theoretisch könnte es bei den untersuchten Verbindungen nach Photoanregung, noch vor der eigentlichen Photolyse, zunächst zu einer Ionisation gekommen sein. Dagegen spricht allerdings, dass ein eindeutiges Zweifarbensignal erhalten wurde, d.h. ohne Photolysepuls wurde ebenso wenig ein Signal detektiert wie ohne Ionisationspuls. Auch eine zu breite Laserbandbreite für die relativ nah beieinander liegenden REMPI-Linien ($\geq 100 \text{ cm}^{-1}$) konnte ausgeschlossen werden, da die REMPI-Messungen des I-Atoms problemlos verliefen und Spektren in hervorragender Qualität erhalten wurden (Abb. 2.10). Außerdem hätte die routinemäßige Überprüfung der Wellenlänge mit dem Etalon des Wavemeters eine ungewöhnlich hohe Laserbandbreite ($\Delta\tilde{\nu} > 1,5 \text{ cm}^{-1}$) aufgedeckt. Andererseits hätte aber auch die Breite der REMPI-Linien, hervorgerufen durch mögliche Verbreiterungsmechanismen, deutlich breiter als im Literaturspektrum ausfallen können. Auch dagegen spricht die Aufnahme der REMPI-Spektren von I- und CH_3 -Fragmenten nach Photolyse von CH_3I , die mit dem identischem Aufbau gelang.

Ein weiterer Grund, für die nicht mögliche Aufnahme der REMPI-Spektren, lag möglicherweise darin, dass die gebildeten Radikale nach der Dissoziation sehr viel innere Ener-

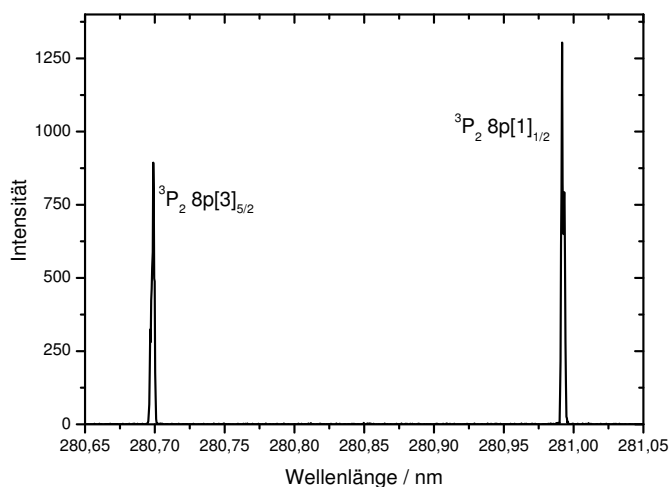


Abbildung 2.10: REMPI-Spektrum des I-Atoms aus der Photolyse von CHF_2I . Die Messung wurde als Einfarben-Experiment durchgeführt. Die angegebenen Elektronenkonfigurationen beziehen sich auf die resonante Zwischenstufe. Die Qualität des Spektrums ist hervorragend, dennoch gelang es nicht, das REMPI-Spektrum des CHF_2 -Radikals mit demselben Aufbau zu erhalten.

gie besitzen konnten. Daher wurden Versuche unternommen, die Photolyse direkt vor der Düse und somit in der vorderen Kammer stattfinden zu lassen. Die gebildeten, intern angeregten Radikale sollten durch die zahlreichen Stöße, die in diesem Bereich noch stattfinden, heruntergekühlt werden. Die Düse wurde dazu bis auf 0,5 cm an den Skimmer herangefahren. Zur Photolyse wurde direkt ein KrF-Excimerlaser (COMPEX 102, Lambda Physics) verwendet. Damit konnte problemlos mit Intensitäten von bis zu 100 mJ/Puls photolysiert werden. Um ein größeres Laserprofil und eine höhere Überlappung mit dem Molekularstrahl zu erreichen, konnte bei diesen hohen Leistungen außerdem mit einer geringeren Fokussierung gearbeitet werden (Laserprofil $\sim 1 \times 2$ mm). Zwar konnten mit diesem Aufbau erneut REMPI-Spektren der CH_3 - und I-Fragmente aus der Photolyse von CH_3I gemessen werden. Das eigentliche Ziel, REMPI-Spektren der CHF_2 - und der CF_3 -Radikale zu erhalten, wurde jedoch auch mit dieser Anordnung nicht erreicht. Neben der Photolyse direkt vor der Düse wurde außerdem versucht, die interne Energie der Muttermoleküle durch eine möglichst gute Kühlung zu minimieren. Dafür wurde der Anteil des Badgases in der vorgelegten Mischung deutlich erhöht. Auch diese Maßnahme führte nicht zum gewünschten Erfolg.

Der wahrscheinlichste Grund dafür, dass eine Aufnahme der REMPI-Spektren nicht möglich war, könnte die geringe Linienstärke der untersuchten REMPI-Übergänge

gewesen sein. Während in dieser Arbeit die Molekularstrahltechnik angewendet wurde, verwendeten Hudgens *et al.* Strömungsreaktoren [21, 22], in denen sich deutlich höhere Teilchendichten erzeugen lassen. Die hohen Teilchendichten könnten daher in diesem Fall die geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der REMPI-Linien ausgleichen haben. So wird die Radikaldichte in Ref. [21] beispielsweise auf 10^{10} cm^{-3} geschätzt. Dem gegenüber steht eine Teilchendichte von $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ in der Photolyseregion des hier verwendeten Aufbaus, wobei erschwerend hinzukommt, dass nicht alle dieser Teilchen zu Radikalen photolysiert werden. Es wurde versucht, diesen Nachteil durch eine höhere REMPI-Laserintensität und ein höheres Substanzverhältnis in der Gasmischung auszugleichen, allerdings blieben auch diese Ansätze erfolglos.

Schlussendlich wurde auf die Detektion der CH_xF_y -Fragmente zugunsten des CH_3 -Radikals verzichtet. Zur Detektion des CH_3 wurden zwei REMPI-Übergänge verwendet: Der $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 4p \ ^2A_2''$ -Übergang bei $\lambda_{Ion.} = 286,3 \text{ nm}$ und der $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$ -Übergang bei $\lambda_{Ion.} = 333,5 \text{ nm}$ (beide $v = 0$, Q-Zweig, beide 2+1 Übergänge). Da der letztgenannte Übergang eine höhere Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, wurde er für die meisten Messungen ausgewählt. Außerdem liegt er am Rand der S_1 -Absorptionsbande der F-Acetone (Abb. 3.15), was nahezu ausschließt, dass er selbst zur Photolyse beiträgt. Außerdem wurde es grundsätzlich bevorzugt mit weniger energiereichen Wellenlängen gearbeitet, um ungewollte Photodissoziationen und damit mögliche Hintergrundsignale zu vermeiden. Ein REMPI-Spektrum des CH_3 -Radikals aus der Photolyse von TFA bei $\lambda_{Phot.} = 290 \text{ nm}$ ist in Abb. 3.3 stellvertretend für alle anderen REMPI-Spektren der F-Acetone dargestellt, da die Spektren weder wellenlängen- noch substanzabhängig waren. Infolge des Photolyseprozesses fliegen die Fragmente in entgegengesetzte Richtungen, es kommt daher zu einer Dopplerverbreiterung. Aus diesem Grund musste der Laser in einem Bereich von etwa $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ um den Ursprung des REMPI-Überganges gescannt werden, die Schrittweite betrug dabei $0,001 \text{ nm}$.

2.3.2.3 Vorbereitende Slice-Imaging-Messungen

Im Vergleich zum konventionellen VMI bewegen sich die Ionen beim SI deutlich langsamer und sind dadurch viel anfälliger für Störfelder. Aus diesem Grund wird eine gute Abschirmung äußerer Felder eminent wichtig. Besonders kritisch ist der Einfluss, wie erwähnt,

beim DPFESI im Zeitraum zwischen der Ionisation und dem Einschalten des elektrischen Feldes. Die ersten gemessenen SI-Schnitte waren dementsprechend allesamt unrund und verzerrt. Daher wurde zu Beginn der Messungen eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, die das Ziel hatten, die Ursache dieser Verzerrungen aufzudecken. Im Folgenden sollen zunächst die Punkte genannt werden, deren negativer Einfluss ausgeschlossen werden konnte.

Keinen negativen Einfluss hatten magnetische Felder. Dies wurde überprüft, indem Messungen durchgeführt wurden bei denen ein starker Magnet an verschiedenen Positionen direkt an der Hochvakuumkammer befestigt war. In keiner dieser Messungen war ein Einfluss durch den Magneten zu erkennen. Sobald mit geerdeten Kabeln für die Spannungszufuhr der Elektroden gearbeitet wurde, anstatt wie zunächst mit glasisolierten Kupferdrähten, hatte die Position dieser Kabel ebenfalls keinen Einfluss mehr auf die Qualität der Messungen. Dennoch wurde versucht, die Kabel möglichst kurz zu halten und sie an den Stellen mit den Elektroden zu befestigen, an denen sie durch die Halterungsstäbe vom Innenraum der Ionenoptik abgeschirmt waren. Ebenfalls keinen Einfluss hatte die Hochspannung der MCP. Da diese Spannung stets an die hintere MCP-Platte angelegt wurde, machte sie sich auf der Flugstrecke der Ionen nicht bemerkbar. Dies wurde überprüft, indem kurz vor der MCP ein geerdetes Gitter befestigt wurde. Die Installation dieses Gitters bewirkte keinen Unterschied für die Geschwindigkeitskarten. Ferner wurde mit einem μ -Metallschild gearbeitet, um die Flugstrecke noch besser gegen äußere magnetische Störfelder abzuschirmen. Allerdings brachte auch diese Variation keine Veränderung. Ebenfalls keinen Einfluss hatten die Kathodenspannungen der ITR-Druckmesser, die direkt innerhalb der Kammer liegen.

Der letztendlich erfolgreiche Aufbau und die Anwendung der SI-Technik wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 3.3 ausführlich beschrieben. Einige für das SI eingeführte Maßnahmen, wie stärkere Elektroden und ein größerer Abstand der Halterungsstäbe zum Ionisationspunkt, konnten dabei auf das konventionelle Imaging übertragen werden und führten auch dort zu einer Verbesserung der Ergebnisse.

Für die Durchführung des SI ergaben sich im Vergleich zum konventionellen VMI zusätzlich einige spezielle Anforderungen. Alle Bestandteile der Ionenoptik (Elektroden, Befestigungsstäbe, Distanzstücke und die dazugehörigen Muttern und Schrauben) mussten vor jedem Einsetzen in die Vakuumkammer besonders sorgfältig mit Aceton gereinigt wer-

den. Jede Verschmutzung, insbesondere Fingerabdrücke, hätte ansonsten zu einer lokalen statischen Aufladung und damit einer Störung der Flugbahnen sorgen können. Weiterhin durfte der Laserstrahl während der Justierung nicht auf die Elektrodenoberfläche treffen, da dies zu Materialablation und, damit verbunden, zu weiteren Störfeldern geführt hätte, welche bis zu mehreren Tagen anhalten konnten. Dieser Effekt war beim konventionellen VMI deutlich kleiner.

2.3.2.4 Kalibrierung der Messapparatur mit Methyljodid

Da bei der Photodissoziation von Methyljodid (MeI) eines der Fragmente ein Atom und der Absorptionskoeffizient von MeI über einen weiten Wellenlängenbereich sehr hoch ist, eignet sich diese Verbindung hervorragend für die Kalibrierung der Apparatur. Die Photochemie von MeI ist außerdem sehr gut untersucht [24, 25]. Nach Anregung in den 1Q_1 -Zustand kommt es zu einer Dissoziation auf drei repulsiven Potentialhyperflächen, die in zwei unterschiedliche Produktkanäle mündet: Das I-Fragment kann entweder im Grundzustand (I) oder im Spin-Bahn-angeregten Zustand entstehen (I^{*}). Entsprechend liefert ein VMI-Experiment mit der Detektion von CH₃-Fragmenten zwei Ringe in den Geschwindigkeitskarten. Das Intensitätsverhältnis spiegelt dabei direkt das Produktverhältnis wieder. Dieses variiert mit der Photolysewellenlänge, liegt aber bei fast allen Wellenlängen auf der Seite des I^{*}-Kanals.

Um den Kalibrierungsfaktor der verwendeten Apparatur zu erhalten, wurde MeI bei verschiedenen Wellenlängen zwischen $\lambda_{Phot.} = 240$ nm und $\lambda_{Phot.} = 333$ nm photolysiert und das CH₃-Fragment detektiert. Da es sich beim Co-Fragment um ein Atom handelt, erhält man sehr schmalen Ringe und damit eine sehr schmale Energieverteilung. Um den Kalibrierungsfaktor zu bestimmen, wird die theoretisch zu erwartende Geschwindigkeit benötigt. Diese Geschwindigkeit erhält man folgendermaßen: Zunächst muss von der Photolyseenergie die aufgebrauchte Dissoziationsenergie bzw. beim I^{*}-Kanal zusätzlich die Spin-Bahn-Kopplungsenergie subtrahiert werden.⁹ Damit erhält man die theoretisch zu erwartende TKER, denn weder das I-Fragment noch das detektierte CH₃-Fragment besitzen interne Energie. Die Überschussenergie wird folglich komplett in kinetische Energie umgewandelt. Aus der TKER lässt sich dann mit dem Masseverhältnis die maximal mögliche

⁹ Für die Rechnung wurden die Literaturwerte $D_0 = 19\,438$ cm⁻¹ und Spin-Bahn-Kopplung $E_{SB} = 7\,606$ cm⁻¹ verwendet [25].

kinetische Energie des CH_3 -Fragments berechnen und aus dieser wiederum erhält man direkt die theoretisch mögliche Höchstgeschwindigkeit. Die berechnete Geschwindigkeit liefert einen theoretischen Ringradius,¹⁰ der leicht vom experimentellem Radius abweicht. Die Größe dieser Abweichung ist per Definition der gesuchte Kalibrierungsfaktor. Es werden also, wie in Abb. 2.11 zu sehen ist, sowohl der experimentelle als auch der theoretisch berechnete Ringradius über der theoretischen Geschwindigkeit aufgetragen. Der Quotient der beiden Steigungen liefert letztendlich den Kalibrierungsfaktor. Dieser beträgt für den vorliegenden Aufbau mit den üblicherweise verwendeten Parametern ($V_R = 2\,000\text{ V}$, $V_E = 1\,415\text{ V}$, $x = 10\text{ mm}$) $\frac{m_{theo.}}{m_{exp.}} = 0,8953$.

Die Breite der Ringe im MeI-Experiment wird nicht von physikalischen Parametern, sondern allein vom Auflösungsvermögen der Apparatur bestimmt. In der Abb. 2.12 beträgt diese lediglich 3 Pixel, daraus lässt sich die Geschwindigkeitsauflösung der verwendeten VMI-Apparatur berechnen. Sie beträgt $\Delta v/v = 1,9\%$.

Auch bei den SI-Experimenten musste der Versuchsaufbau zunächst kalibriert werden, dies geschah ebenfalls mit MeI. Einzelheiten dazu und die Kalibrierungsfaktoren finden sich in Abschnitt 3.3.

2.3.3 Fehlerbetrachtung

Zum Abschluss dieses Kapitels soll der Einfluss von verschiedenen Messparametern auf die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse diskutiert werden, dabei werden die Parameter in aufsteigender Bedeutung genannt.

Die Photolysewellenlänge wurde mit einem Wavemeter auf die vierte Nachkommastelle überprüft. Da Veränderungen von $\Delta\lambda \sim 0,2\text{ nm}$ keine Auswirkungen auf die Energieprofile hatten, kann eine abweichende Wellenlänge als Fehlerquelle jedoch ausgeschlossen werden. Das Spannungsverhältnis konnte auf 1 V genau abgelesen werden. Auch hier fielen erst äußerst unwahrscheinliche Abweichungen von über 5 V ins Gewicht, so dass dieser Parameter ebenfalls keinen Fehler herbeiführen sollte. Ein weiterer, für die Fehlerbetrachtung vernachlässigbarer Parameter war das Timing der Düse. Zwar erhielt man bei der Dissoziation im vorderen Teil des Molekularstrahls mehr Fragmente aus Clustern und damit

¹⁰ Für die Rechnung wird eine Pixelgröße von $84,5\ \mu\text{m}$ und die aus der SimIon8 Simulation erhaltene Flugzeit von $\text{TOF} = 2,985\ \mu\text{s}$ verwendet.

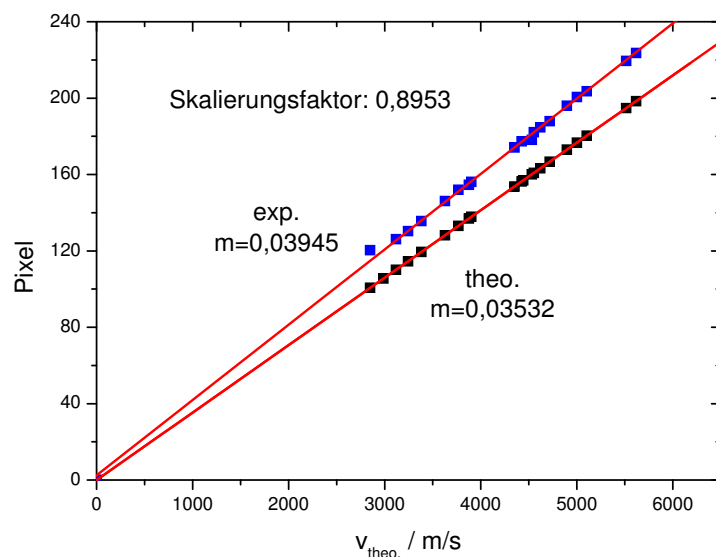


Abbildung 2.11: Kalibrierung der VMI-Apparatur mit MeI. Gezeigt ist der Graph für theoretisch errechnete Radien und für die experimentell bestimmten Werte bei verschiedenen Wellenlängen. Der Quotient der Steigungen ergibt den Skalierungsfaktor. Dieser beträgt für das konventionelle VMI mit der üblicherweise verwendeten Spannung von $V_R = 2000 \text{ V}$ $\frac{m_{theo.}}{m_{exp.}} = 0,8953$.

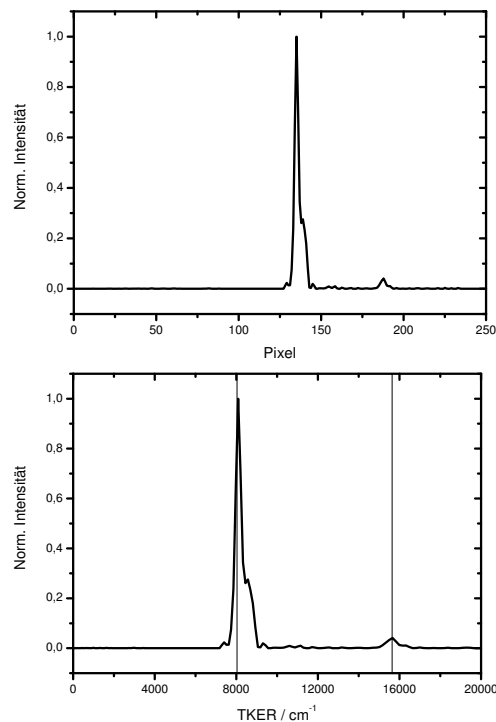
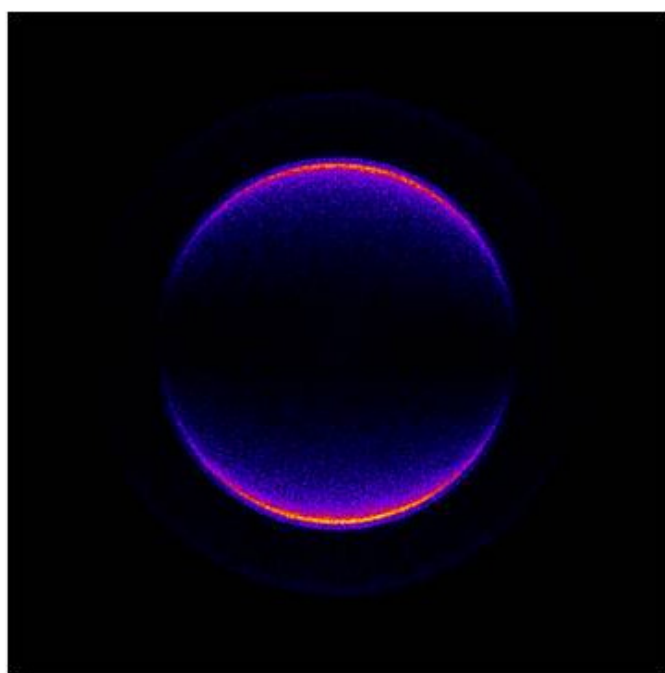


Abbildung 2.12: Messung von MeI mit Photolyse bei $\lambda_{phot.} = 285 \text{ nm}$ und Detektion des CH_3 -Fragments zur Bestimmung der Auflösung der VMI-Apparatur. Gleichzeitig diente diese Messung zur Kalibrierung. Man erkennt, dass die Banden des TKER-Profiles mit dem erhaltenen Skalierungsfaktor exakt auf den durch die Literaturwerte vorgegebenen Linien liegen.

eine qualitativ andere Geschwindigkeitskarte, die Veränderungen beschränkten sich allerdings nur auf die Mitte der Geschwindigkeitskarten. Auf die Position der äußeren Banden hatte das Düsentiming jedoch keinen Einfluss. Eine Variation von bis zu $30 \mu\text{s}$ machte sich dabei überhaupt nicht bemerkbar. Weiterhin war das Einstellen der zeitlichen Aufeinanderfolge der Laserstrahlen keine relevante Fehlerquelle. Ein Abweichen vom idealen Timing um 10 ns verschob die Banden um $0,25 \text{ Pixel}$, das entspricht bei den F-Acetonen etwa 18 cm^{-1} . Eine so große Abweichung wäre allerdings durch einen Intensitätsverlust des Signals aufgefallen. Der Einfluss des Hintergrunddrucks und eine damit einhergehende unterschiedlich große adiabatische Abkühlung der Messsubstanz wird in Abschnitt 3.1.4 genauer diskutiert. Bei großen Druckunterschieden von mehreren bar kann es zu einer Bandenverschiebung von bis zu 100 cm^{-1} kommen, bei den überwiegend verwendeten Reservoirs mit vorgelegten Mischungen sind signifikante Druckänderungen allerdings unwahrscheinlich. Ein Unterschied von 1% im Substanzverhältnis innerhalb der Mischung hätte zu einem Fehler von $0,75 \text{ Pixeln}$ geführt. Die verwendeten Druckmessgeräte erlaubten allerdings eine Einstellung des Substanzgemisches auf $0,1 \%$, so dass auch dieser Fehler ausgeschlossen werden konnte.

Wichtig war dagegen die Genauigkeit beim Justieren der Laserpositionen. Die Spannungsverhältnisse der Ionenoptik sind auf einen definierten Ionisationspunkt optimiert. Jenseits dieses Punktes stimmt die Ortsfokussierung nicht mehr exakt und es kommt zu Auflösungsverlusten. Wurde die Ionisationsposition um 1 mm verändert, kam es zu einer Bandenverschiebung von 1 Pixel . Da es vielfach erforderlich war, die Laser nachzujustieren und eine Reproduktion derselben Ionisationsposition nicht garantiert werden konnte, ist jeder experimentell bestimmte Wert mit dieser Unsicherheit behaftet. Insgesamt wird daher von einer experimentellen Fehlergrenze von $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ ausgegangen.

Als sehr einflussreiche Komponente erwies sich zudem die exakte Zentrierung des Bildes vor der Inversion. Das falsche Zentrieren um 1 Pixel konnte bereits zu einer Verschiebung der Bandenmaxima um $0,5$ bis 1 Pixel führen. Daher wird die experimentelle Fehlergrenze zu einem erwartenden Gesamtfehler der quantitativen Werte von $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ergänzt.

Der Anisotropieparameter ist von alledem jedoch nicht betroffen. Der einzige experimentelle Faktor, der auf diesen Parameter einen signifikanten Einfluss hat, ist ein zu eng gewählter Doppler-Scanbereich, dieser Fehler kann allerdings nahezu ausgeschlossen werden.

2.4 Verwendete quantenchemische Methoden

Zur Unterstützung der experimentellen Befunde wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei ging es vorrangig um folgende Ziele:

- Um herauszufinden, welcher Dissoziationskanal ab welcher Wellenlänge offen ist, wurden die Dissoziationsenergien der verschiedenen, möglichen Dissoziationskanäle berechnet. Dafür wurden G4-, sowie MP2- und CCSD(T)-Rechnungen verwendet.
- Die S_0 - und T_1 -Potentialverläufe entlang der brechenden Bindung wurden gerechnet, indem die zu brechende Bindung konsekutiv verlängert wurde und nach jeder Verlängerung Einzelpunktrechnungen durchgeführt wurden. Diese Berechnungen wurden mit der DFT- und der MP2-Methode vorgenommen.
- Um die Höhe der Energiebarriere auf dem Potentialenergieverlauf des T_1 -Zustandes genauer zu verifizieren, wurden Einzelpunktrechnungen im Grundzustand, im Übergangszustand und für die Fragmente vorgenommen. Diese Rechnungen wurden mit der CCSD(T)-Methode durchgeführt.
- Die S_1 -Potentialverläufe wurden analog zu den S_0 - und T_1 -Potentialverläufen gerechnet. Da es sich hierbei allerdings um einen angeregten Zustand handelt, mussten andere Methoden benutzt werden. Für diese Fragestellung wurden TDDFT- und CIS-Rechnungen herangezogen.

Der Basissatz für die aufgezählten Rechenmethoden war aug-cc-pVTZ, da sich Rechnungen mit dem VQZ-Basissatz als zu zeitaufwendig erwiesen. Alle den Grundzustand betreffenden Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09 [26] durchgeführt. Rechnungen der angeregten Zustände wurden mit Gaussian09 und dem Programm Turbomole [27] durchgeführt. Die aus den Gaussian09-Rechnungen erhaltenen Ergebnisse sind elektronische Energien und geben nicht direkt die thermodynamischen Werte wieder. Stattdessen müssen diese zunächst nach der Anleitung in Ref. [28] mit Hilfe der gerechneten Energien der Atome und ihren Literaturwerten in thermodynamisch relevante Werte umgerechnet werden. Alle in dieser Arbeit angegebenen Werte beziehen sich, falls nicht abweichend angegeben, auf $T = 0$ K. Wenn nötig, wurde eine counterpoise-Korrektur (CPC) durchgeführt. Außerdem wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, um Nullpunktkorrekturen

vornehmen zu können. Im Folgenden soll die konkrete Anwendung der verwendeten Methoden kurz erläutert werden.

DFT Bei der Dichtefunktionaltheorie (DFT) werden alle Moleküleigenschaften auf die Elektronendichte zurückgeführt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist daher nicht nötig und es resultiert ein vergleichsweise geringer Rechenaufwand. Deswegen wurde die DFT-Methode oft verwendet, um Strukturen für spätere, aufwendigere Rechnungen vorzuoptimieren. Für das DFT-Austausch-Korrelations-Funktional wurde in dieser Arbeit das Hybrid-Funktional B3LYP [29] oder das *meta*-GGA-Funktional TPSS verwendet [30]. Im Vergleich zu allen anderen in dieser Arbeit verwendeten Methoden ergeben die DFT-Rechnungen außerdem die beste Reproduktion experimenteller Schwingungsfrequenzen. Für das TPSS-Funktional wird für die Frequenzen z.B. ein durchschnittlicher absoluter Fehler von lediglich 30 cm^{-1} angegeben [30].

Wie oben bereits erwähnt, wurden DFT-Rechnungen der Potentialenergieverläufe durchgeführt, indem die zu brechende CC-Bindung sukzessive verlängert wurde. Diese Rechnungen wurden bis zu einer Bindungslänge von etwa 5 \AA durchgeführt, was faktisch einer gebrochenen Bindung entspricht. Um die bei der DFT bekannten Dissoziationsprobleme zu beheben, wurden alle Berechnungen der Potentialenergieverläufe „unrestricted“ gerechnet. Das bedeutet, dass jedem Elektron eine eigene Orbitalenergie zugeordnet wurde. Außerdem musste bei Rechnungen der Potentialverläufe von Singulett-Zuständen eine mögliche Spinkontamination berücksichtigt werden, da die Fragmente nach dem homolytischen Bindungsbruch je ein ungepaartes Elektron enthalten und in Kombination ein Triplett-System ergeben. Aufgrund dessen würde eine Potentialenergieverlaufsrechnung des Singulett-Zustandes nach dem Bindungsbruch nicht die Energien der Fragmenten ergeben, sondern in einem höheren Wert resultieren, der die Spinpaarungsenergie enthält. Dieses Problem wurde mit dem keyword „guess=(mix,always)“ umgangen, das die Berechnung von Mischzuständen im Bereich zwischen Singulett-Edukt und Triplett-Produkten zulässt. Die Schrittweiten der Rechnungen der Potentialverläufe betragen $\leq 0,5 \text{ \AA}$. Etwaige Übergangszustände auf den Potentialverläufen wurden ebenfalls berechnet und durch Frequenzrechnungen überprüft. Die Schrittweite der Rechnungen in der Nähe der Übergangszustände wurde auf $0,1 - 0,2 \text{ \AA}$ minimiert.

MP2 Im Unterschied zur DFT mit den hier verwendeten Funktionalen handelt es sich bei der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP) [31, 32] um eine reine *ab initio* Methode. Sie bietet eine grundlegend andere Herangehensweise an chemische Fragestellungen, so fußt sie z.B. nicht auf dem Variationsprinzip. Durch die MP2-Rechnungen sollte gewährleistet werden, dass die qualitativen DFT-Rechenergebnisse nicht auf Fehlern in der Methodentheorie beruhen.

G4 G4 ist eine Kompositmethode, die besonders für die Berechnung thermodynamischer Daten geeignet ist. Die durchschnittliche Abweichung zum Experiment wird in der Literatur mit nur 290 cm^{-1} angegeben [33]. Strenggenommen gilt die genaue Berechnung der thermodynamischen Daten mit der G4-Methode allerdings nur für einen ausgewählten Testsatz von etwa 450 Molekülen. Darunter befinden sich nur wenige Moleküle mit Halogenatomen: Nur etwa 10 % der Moleküle enthalten ein F-Atom und nur 2 % sind Fluor-Kohlenwasserstoffe. Ob der angegebene Fehler also bei der Berechnung von fluorierten Molekülen noch gilt, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden. Dennoch ist die G4-Methode hervorragend geeignet, um z.B. Energieunterschiede ähnlich stabiler Strukturen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Daher wurden mit dieser Methode verschiedene Strukturisomere wie Rotationsisomere oder Keto-Enol-Tautomere berechnet, um jeweils die tatsächlich stabilsten Strukturen zu erhalten.

CCSD(T) Die rechenintensive CCSD(T)-Methode [34] liefert sehr genau Ergebnisse und wurde daher für die Berechnung exakter Energien verwendet. Allerdings ist die Methode rechnerisch so aufwendig, dass keine Geometrieoptimierungen für die vorliegenden Moleküle durchgeführt werden konnten. Als Ausweg ist es üblich, Einzelpunktrechnungen auf den DFT-optimierten Strukturen durchzuführen. Dieser Weg wurde auch in dieser Arbeit besprochen. Außerdem konnten für größere Strukturen (ab etwa vier Schwera-tomen) keine Frequenzrechnungen mehr durchgeführt werden. Um dennoch eine Nullpunktskorrektur vornehmen zu können, wurde der Mittelwert der aus den G4- und DFT-Rechnungen erhaltenen Nullpunktsenergien verwendet. Ein Vergleich mit den CCSD(T)-Frequenzrechnungen der kleinen Fragmente zeigte, dass der hierbei erzeugte Fehler unter 100 cm^{-1} liegt.

TDDFT Die zeitabhängige DFT (TDDFT)¹¹ [35, 36] bietet die Möglichkeit, angeregte Zustände zu berechnen. Diese Methode liefert qualitativ verlässliche Resultate zu einem, für Rechnungen des angeregten Zustandes, relativ geringen Aufwand. Bei den Berechnungen der S_1 -Potentialenergieverläufe konnten dabei die sechs untersten angeregten Zustände berücksichtigt werden, ohne dass bei der Rechnung Konvergenzprobleme auftraten.

CIS Mit den CIS-Rechnungen [37] sollten die Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen reproduziert und Potentialverläufe für höhere angeregte Zustände durchgeführt werden. Die CIS-Methode ist eine der schnellsten Methoden, um angeregte Zustände zu berechnen. Das macht es möglich, in eine Rechnung mehrere angeregte Zustände einzubeziehen und damit das Ergebnis zu verbessern. Üblicherweise wurden in dieser Arbeit die zwölf untersten angeregten Zustände in einer CIS-Rechnung berücksichtigt. Dieser Vorteil rechtfertigt den Einsatz der CIS-Methode trotz der bekannten intrinsischen Schwächen.

Evaluierung der verwendeten Rechenmethoden durch einen Literaturvergleich für Aceton

Um die Qualität der erhaltenen quantenchemisch berechneten Werte einschätzen zu können, wurden die hier verwendeten Rechenmethoden auch für Aceton angewandt, für das, im Gegensatz zu den behandelten F-Acetonen, zahlreiche experimentelle Literaturdaten vorliegen. In Tab. 2.3 und Abb. 2.13 sind die Ergebnisse der verschiedenen Methoden neben den Literaturwerten dargestellt. Die Literaturangaben für die Dissoziationsenergien des Acetons setzen sich aus den thermodynamischen Daten in Ref. [38] und Ref. [39] zusammen, die Höhe der Potentialbarriere stammt aus Ref. [40].

Die experimentellen Dissoziationsenergien können am besten durch die MP2-Rechnungen reproduziert werden. Dieses Ergebnis ist etwas überraschend, da MP2-Rechnungen ansonsten nicht dafür bekannt sind, chemisch exakte Werte liefern zu können. Daher sind die Resultate der MP2-Rechnungen durchaus mit Vorsicht zu genießen, da sie auf Fehlerkompensation beruhen könnten. Ein Hinweis darauf könnte die schlechte Übereinstimmung bei der Berechnung der Höhe der Potentialbarriere sein.

¹¹ von engl. **T**ime **D**ependent **D**FT

Tabelle 2.3: Vergleich zwischen den quantenchemisch berechneten Werten für die Höhe der Potentialbarriere $E_{B\ 1a}$ und die Dissoziationsenergien D_0 mit Werten aus der Literatur für Aceton [38–40]. Eine Auftragung dieser Werte zeigt Abb. 2.13. Alle Angaben in cm^{-1} .

	Literatur	G4	CCSD(T)	DFT	MP2
$D_{0\ 1a}$ ($\text{CH}_3 + \text{COCH}_3$)	29166	28503	28012	26357	29198
$D_{0\ 1d}$ ($2\ \text{CH}_3 + \text{CO}$)	32518	31585	30842	30613	32740
$E_{B\ 1a}$	3534	4507	4337	4401	6701

Eine, im Rahmen der literaturbekannten Fehler der Methode, gute Übereinstimmung mit dem Experiment, sowohl für die Dissoziationsenergien als auch für die Potentialhöhe, zeigen die G4-Rechnungen. In der Literatur wird der G4-Fehler mit nur $290\ \text{cm}^{-1}$ angegeben [33]. Dabei handelt es sich allerdings um die mittlere Abweichung zu den experimentellen Daten von Molekülen eines Testsatzes. Daneben gibt es mit der G4-Methode aber auch Ausreißer, die bis zu $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ neben dem experimentellem Wert liegen. Obwohl Aceton Teil des Testsatzes ist, bekommt man für die Dissoziationsenergie des CO-Kanals dennoch eine Abweichung zum Literaturwert von etwa $930\ \text{cm}^{-1}$. Dies ist allerdings immer noch eine akzeptable Diskrepanz. Der Vergleich für Aceton belegt damit, dass die Methode aussagekräftige Werte liefert. Trotzdem kann diese Erkenntnis nicht direkt auf die Ergebnisse der F-Acetone übertragen werden. Zum einen trägt jedes zusätzliche Schweratom zu einem größeren Fehler der Rechnung bei. Zum anderen ist bekannt, dass besonders die quantenchemische Berechnung von Molekülen mit F-Atomen Schwierigkeiten mit sich bringt. Die Hartree-Fock-Methode versagt bei der Berechnung eines F_2 -Moleküls und liefert dort negative Bindungsenergien. Man würde damit Energie erhalten, wenn die Bindung gebrochen wird, was gegenüber dem Experiment eine mehr als drastische Abweichung darstellt. Für Berechnungen von F-haltigen Molekülen wird dieser Hartree-Fock-Fehler zwar kleiner, er bleibt aber stets präsent. In allen Methoden, die, wie G4, die Hartree-Fock-Theorie beinhalten wird dieser Fehler fortgepflanzt. Quantitativ kann er jedoch nicht beziffert werden. Der G4-Testsatz (G3/05) beinhaltet von 454 untersuchten Molekülen lediglich 41 Verbindungen mit F-Atomen und lediglich 10 davon sind wiederum Kohlenwasserstoffe. Dennoch kann den G4-Werten von allen verwendeten Methoden das größte Vertrauen geschenkt werden.

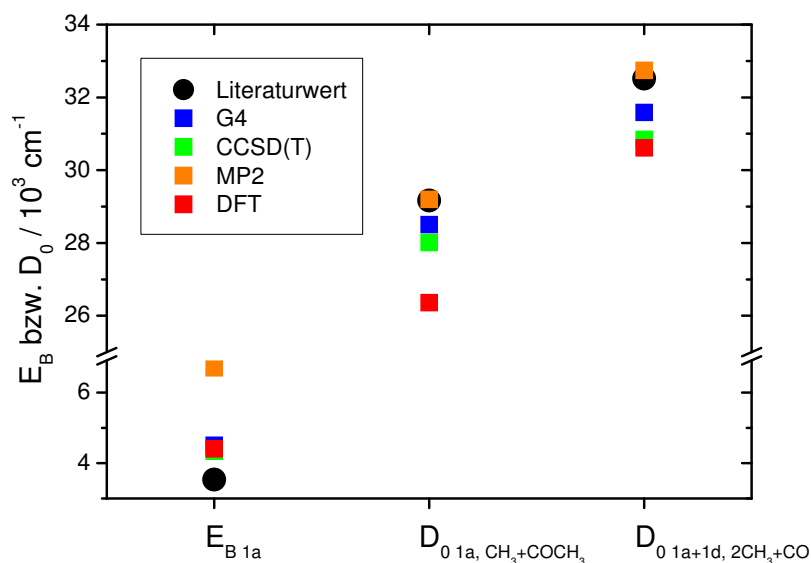


Abbildung 2.13: Vergleich der quantenchemisch berechneten Werte aus dieser Arbeit (Quadrate) und der experimentellen Literaturwerte (Kreise) für die Höhe der Potentialbarriere E_B und die Dissoziationsenergien D_0 der beiden Photolysekanäle des Acetons. Die Literaturwerte stammen aus den Referenzen [38, 39] und [40]. Die exakten Werte sind in Tab. 2.3 aufgelistet.

Etwas enttäuschend sind die Resultate der sehr aufwendigen CCSD(T)-Rechnungen. Es wurde erwartet, dass sie die genauesten Werte liefern. Stattdessen sind die Abweichungen vergleichbar oder sogar leicht größer als bei den G4-Rechnungen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund des hohen Rechenaufwands keine CCSD(T)-Geometrieoptimierungen durchgeführt werden konnten, sondern die Energien als Einzelpunktrechnungen auf den DFT-Geometrien durchgeführt wurden. In Anbetracht dessen liefern die CCSD(T)-Rechnungen dennoch sehr gut vertretbare Werte.

Von den vier hier durchgeführten Methoden sind die DFT-Rechnungen die unaufwendigsten. Sie wurden vor allem durchgeführt, um den qualitativen Verlauf der Potentialenergien entlang der Reaktionskoordinate und möglichst gute Schwingungsfrequenzen zu erhalten. Quantitativ exakte Werte wurden nicht erwartet. Dennoch liegt der DFT-Wert der Potentialhöhe sehr nah am Literaturwert [40].

Zusammenfassend kann man damit festhalten, dass sich die G4- sowie CCSD(T)- und insbesondere die MP2-Methode am besten für die Berechnung von Dissoziationsenergien eignen. Für die Berechnung der Potentialbarrieren eignen sich dagegen die G4-, CCSD(T)- und DFT-Methode in etwa gleichwertig.

Literatur

- [1] Bracewell, R. N. *The Fourier transform and its applications*; Boston Mass: Boston, 2000.
- [2] Whitaker, B. J. *Imaging in molecular dynamics: Technology and applications*; Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- [3] Riedel, J. *Untersuchung photoinduzierter molekularer Zerfallsprozesse mittels Photofragment Geschwindigkeitskartographie*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2006.
- [4] Renth, F.; Riedel, J.; Temps, F. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 033103/1-12.
- [5] Garcia, G. A.; Nahon, L.; Powis, I. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989-4996.
- [6] Dribinski, V.; Ossadtchi, A.; Mandelshtam, V. A.; Reisler, H. *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 2634-2642.
- [7] Studzinski, H. *Ultrafast Radiationless Dynamics of Selected Electronically Excited Aromatic Molecules by Femtosecond Time-Resolved Mass Spectrometry and Photoelectron Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2007.
- [8] Ashfold, M. N. R.; Nahler, N. H.; Orr-Ewing, A. J.; Vieuxmaire, O. P. J.; Toomes, R. L.; Kitsopoulos, T. N.; Garcia, I. A.; Chestakov, D. A.; Wu, S.-M.; Parker, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 26-53.
- [9] Tonokura, K.; Suzuki, T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 1-6.
- [10] Townsend, D.; Minitti, M. P.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2530-2539.
- [11] Chestakov, D. A.; Wu, S.-M.; Wu, G.; Parker, D. H.; Eppink, A. T. J. B.; Kitsopoulos, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8100-8105.

- [12] Kinugawa, T.; Arikawa, T. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4801-4804.
- [13] Lorenz, K. T.; Chandler, D. W.; Barr, J. W.; Chen, W.; Barnes, G. L.; Cline, J. I. *Science* **2001**, *293*, 2063-2066.
- [14] Gebhardt, C. R.; Rakitzis, T. P.; Samartzis, P. C.; Ladopoulos, V.; Kitsopoulos, T. N. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3848-3853.
- [15] Papadakis, V.; Kitsopoulos, T. N. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 083101/1-5.
- [16] Lin, J. J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2495-2500.
- [17] Manura, D. J.; Dahl, D. A. "SIMION software", Version 8.0, 2008.
- [18] Dziarzhyski, S. *Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2008.
- [19] Chang, B.-Y.; Hoetzlein, R. C.; Mueller, J. A.; Geiser, J. D.; Houston, P. L. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 1665-1670.
- [20] Duignan, M. T.; Hudgens, J. W.; Wyatt, J. R. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4156-4161.
- [21] Dearden, D. V.; Hudgens, J. W.; Johnson, R. D.; Tsai, B. P.; Kafafi, S. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 585-594.
- [22] Hudgens, J. W.; Dulcey, C. S.; Long, G. R.; Bogan, D. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4546-4558.
- [23] Aguirre, F.; Pratt, S. T. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1175-1183.
- [24] Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4758-4767.
- [25] Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 832-844.
- [26] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.;

- Montgomery, J. A.; Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, V. N.; Staroverov, R. K.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, J. C. B.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, J. B. F.; Ortiz, J. V.; Fox, D. J. "Gaussian 09, Revision A.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [27] Ahlrichs, R.; Baer, M.; Haeser, M.; Horn, H.; Koelmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [28] Ochterski, J. W. "Thermochemistry in Gaussian", Gaussian Inc. 2000.
- [29] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [30] Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401/1-4.
- [31] Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275-280.
- [32] Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281-289.
- [33] Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084108/1-12.
- [34] Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
- [35] Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 7433-7447.
- [36] Furche, F.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 12772-12773.
- [37] Foresman, J. B.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135-149.
- [38] Fogleman, E. A.; Koizumi, H.; Kercher, J. P.; Sztaray, B.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5288-5294.

- [39] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. “Key Values for Thermodynamics Hemisphere”, N. Y. 1989.
- [40] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4083-4091.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchung der Photodissoziation von 1-,1-,1-Trifluoraceton

Abstract

Although there is a huge amount of references concerning the photodissociation of acetone, publications about its fluorinated analogues are rare. Since they are permanently formed by oxidation of fluorinated hydrocarbons, their photochemistry is of great relevance for atmospheric chemistry. Here we present a thorough examination of the photodissociation of 1,1,1-trifluoroacetone (TFA) after excitation into the S_1 ($n\pi^*$) state using the velocity map imaging method. While the dissociation laser was set between $\lambda_{Phot.} = 235$ nm and $\lambda_{Phot.} = 333.5$ nm, a second laser was set on the 2+1 REMPI $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$ ($v = 0$) transition of the CH_3 fragment at $\lambda_{Ion.} = 333.5$ nm. The experimental results were assisted by quantum chemical G4, DFT, MP2, CIS and CCSD(T) calculations.

As a result, the dissociation scheme of TFA can be divided into three ranges. In the wavelength range up to $\lambda_{Phot.} \geq 295.8$ nm, the velocity maps give a broad and structureless band. Here dissociation takes place by the absorption of more than one photon. The yield of CH_3 in this region is quite low. At $\lambda_{Phot.} \leq 295.8$ nm, a strong ring-like feature dominates the velocity maps. This ring gains intensity when going to shorter wavelengths and grows in size. The origin of this ring is the surmounting of an energetical barrier on the T_1 potential energy surface, which is populated after a very efficient ISC from the S_1 state. The minimum value for the barrier height could be evaluated to $E_{B\ 2a} \geq 2250$ cm^{-1} . For the CH_3-COCF_3 dissociation energy a maximum value of $D_{0\ 2a} \leq 32\ 449$ cm^{-1} could be found. At wavelengths smaller than $\lambda_{Phot.} \leq 264.2$ nm the ring starts to disappear and is superimposed by a another broad and structureless band arising from the secondary dissociation of the $COCH_3$ fragment, which is generated in a parallel channel. In summary, the photodissociation mechanism of TFA is very similar to that of acetone and differs considerably from that of other related molecules like monochloroacetone or methyl ethyl ketone.

Kurzzusammenfassung

Obwohl es eine Fülle von Arbeiten zur Photodissoziation von Aceton gibt, sind Veröffentlichungen zur Photolyse der fluorierten Analoga selten. Da diese Moleküle jedoch durch die Oxidation von fluorierten Kohlenwassertoffen in der Troposphäre ständig nachgebildet werden, ist ihre Photolyse für die Atmosphärenchemie überaus wichtig. Die vorliegende Arbeit stellt daher die erste wellenlängenabhängige Untersuchung der Photodissoziation von 1-,1-,1-Trifluoraceton (TFA) nach Anregung in den S_1 -Zustand ($n\pi^*$) dar. Dafür wurde die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie verwendet. Die Dissoziation erfolgte zwischen $\lambda_{Phot.} = 235$ nm und $\lambda_{Phot.} = 333.5$ nm, die Ionisationswellenlänge wurde auf den $2p^2 A_2'' \rightarrow 3p^2 A_2'' (v = 0)$ 2+1 REMPI-Übergang des CH_3 -Fragments bei $\lambda_{Ion.} = 333,5$ nm eingestellt. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch quantenchemische G4-, DFT-, MP2-, CIS- und CCSD(T)-Rechnungen unterstützt.

Als Ergebnis kann das Dissoziationsschema in drei Wellenlängenbereiche eingeteilt werden. Für große Wellenlängen $\lambda_{Phot.} \geq 295,8$ nm erhält man in den Geschwindigkeitskarten eine breite und strukturlose Bande. In diesem Bereich erfolgt die Dissoziation des TFA durch mehr als ein Photon. Die CH_3 -Ausbeute bei diesen Wellenlängen ist gering. Ab $\lambda_{Phot.} \leq 298,5$ nm beginnt eine ringförmige Komponente die Geschwindigkeitskarten zu dominieren. In Richtung kürzerer Wellenlängen wird der Ring intensiver und größer. Die Ursache dieser Komponente ist das Überwinden einer energetischen Barriere auf der T_1 -Potentialhyperfläche, die über ein sehr effizientes ISC zum S_1 -Zustand bevölkert wird. Die Mindesthöhe dieser Potentialbarriere konnte zu $E_{B_{2a}} \geq 2\,250$ cm^{-1} bestimmt werden. Für die Dissoziationsenergie der CH_3-COCF_3 -Bindung wurde ein Maximalwert von $D_{0_{2a}} \leq 32\,449$ cm^{-1} gefunden. Für kürzere Wellenlängen als $\lambda_{Phot.} \leq 264,2$ nm wird der Ring allmählich von einer weiteren breiten strukturlosen Bande mit kleinem Radius überlagert. Der Ursprung dieser weiteren Komponente ist der unimolekulare Zerfall des $COCH_3$ -Fragments, das im parallelen Reaktionskanal gebildet wird. Damit ähnelt die Photolyse von TFA derjenigen von Aceton, unterscheidet sich jedoch deutlich von weiteren ähnlichen Molekülen wie 1-Monochloraceton oder Methylethylketon.

3.1.1 Einleitung

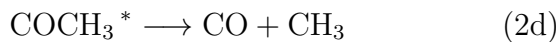
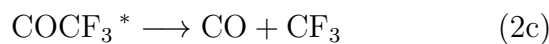
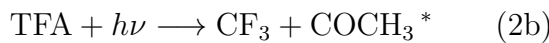
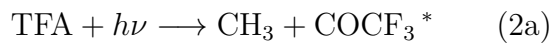
Ultraviolettes Licht dissoziiert einfache Ketone wie Aceton unter Bruch einer α -CC-Bindung homolytisch nach dem Norrish-Typ I-Mechanismus. Die gebildeten Methyl- und Acetyl-Radikale können durch Stöße mit anderen Partikeln oder untereinander Folgereaktionen eingehen. So führt z.B. die Rekombination von zwei Methyl-Radikalen zu Ethan. Durch Reaktionen des Acetyl-Radikals mit O_2 können OH-Radikale gebildet werden [1]. Bei der Reaktion mit Stickstoffdioxid entsteht Peroxyacetylnitrat (PAN), ein Hauptbestandteil des photochemischen Smogs [2, 3]. In Konkurrenz zu diesen Reaktionen steht der unimolekulare Zerfall des Acetyls, der unter Abgabe von CO wieder Methyl-Radikale liefert. Da alle diese Prozesse und ihre Produkte eine hohe Relevanz für die Atmosphärenchemie aufweisen, erwächst daraus eine große Motivation, die Photochemie dieser einfachen Ketone zu studieren.

Während die Photochemie des Acetons weitestgehend untersucht und verstanden ist [4–12], sind für alkyliertes oder chloriertes Aceton noch einige Fragen offen. Erkenntnisse zu den fluorierten Analoga fehlen dagegen nahezu vollständig. Dabei werden sie in der Troposphäre durch die Oxidation der ubiquitären fluorierten Kohlenwasserstoffe ständig neu gebildet. Bekannt ist lediglich, dass die Photolyse der Hauptabbauweg der atmosphärischen F-Acetone ist [13]. In dieser Arbeit soll daher das Photodissoziationsverhalten von 1-,1-,1-Trifluoraceton (TFA) nach Anregung in den S_1 -Zustand ($\lambda = 235 - 333$ nm) mit Hilfe der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) untersucht werden. Diese Methode ist besonders gut für die Aufklärung von Photolysemechanismen geeignet, da sie neben Informationen über Art und Anzahl der Reaktionskanäle den Betrag der internen Energie der erhaltenen Fragmente liefern kann. Diese interne Energie ist im Falle der Acetyl-Fragmente von Bedeutung, da sie die unimolekulare Zerfallsrate diktiert, die ja in Konkurrenz zu den oben genannten Reaktionen durch Stöße steht.

Im Gegensatz zum Aceton sind Veröffentlichungen zum TFA rar, eine ausführliche Übersicht findet sich in Kapitel 1. Einige Arbeiten beschäftigten sich mit der stabilsten Struktur des TFA. Quantenchemische Rechnungen [14, 15] und Mikrowellenspektren [16] zeigten, dass die Struktur mit der CO-Gruppe und einer der CF-Bindungen in *cis*-Position zueinander die stabilste Form darstellt (Abb. 3.7). TFA besitzt damit C_s -Symmetrie. Die Enol-Form konnte in der Gasphase bisher nicht beobachtet werden.

UV-Absorptionsspektren und Emissionsspektren wurden von Hackett *et al.* [17], Metcalfe *et al.* [18] und Beavan *et al.* [19] aufgenommen. Die S₁-Bande hat ein Maximum bei $\lambda = 286$ nm und erstreckt sich von $\lambda = 235$ nm bis $\lambda = 333$ nm. Beim Übergang zum S₁-Zustand handelt es sich um einen $n\pi^*$ -Übergang. Dies ist ein verbotener Übergang, was sich in der relativ schwachen Absorption im Vergleich zur benachbarten S₂-Bande ab $\lambda = 190$ nm widerspiegelt.

Analog zur Photolyse von Aceton werden für TFA die folgenden Reaktionskanäle prognostiziert:



Die ersten Untersuchungen zur Photolyse von TFA nach Anregung in den S₁-Zustand beschäftigten sich mit der Frage, welche von diesen Produkten tatsächlich primär gebildet werden. Zunächst wurde der Kanal zu $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ (Reaktion 2a) als Hauptkanal identifiziert [20, 21], später wurde jedoch der Kanal zu $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ (Reaktion 2b) als Hauptproduktkanal erkannt [22]. Außerdem wurde gezeigt, dass es zu einem Folgezerfall beider Acetyl-Fragmente kommen kann, so dass letztlich die Produkte CH_3 , CF_3 und CO entstehen (Reaktion 2c und 2d). Da das COCF_3 -Fragment bei Zimmertemperatur nicht stabil ist [23], fiel es schwer, die beiden letztgenannten Kanäle zu unterscheiden. Eine quantenchemische Arbeit von Anand *et al.* [24] gibt für den CF_3 -Produktkanal (2b) einen Energievorteil von $\Delta D_{0\ 2a-2b} = 1\ 254\ \text{cm}^{-1}$ gegenüber dem CH_3 -Produktkanal (2a) an.

Neben den UV-Spektren veröffentlichten die Gruppen um Hackett und Metcalfe Quantenausbeuten, Lebensdauern und Anregungsenergien der ersten angeregten Zustände (Tab. 1.1). Die Fluoreszenzlebensdauer ist mit $\tau_F = 4$ ns [25] fast doppelt so lang wie die des Acetons, die Fluoreszenzquantenausbeute ist mit einem Wert von $\Phi_F = 0,0010$ dagegen ähnlich niedrig. Die Quantenausbeute der Phosphoreszenz ist dafür mit etwa $\Phi_P = 0,06$ (bei $\lambda = 310$ nm Anregung) bis fast $\Phi_P = 1$ (bei $\lambda = 330$ nm Anregung) deutlich höher [26]. Alle diese Angaben sprechen also für ein effektives ISC zur T₁-Potentialhyperfläche. Gandini *et al.* [26] waren die Ersten, die vermuteten, dass die Dissoziation ähnlich wie beim Aceton von dieser Potentialenergiehyperfläche stattfindet.

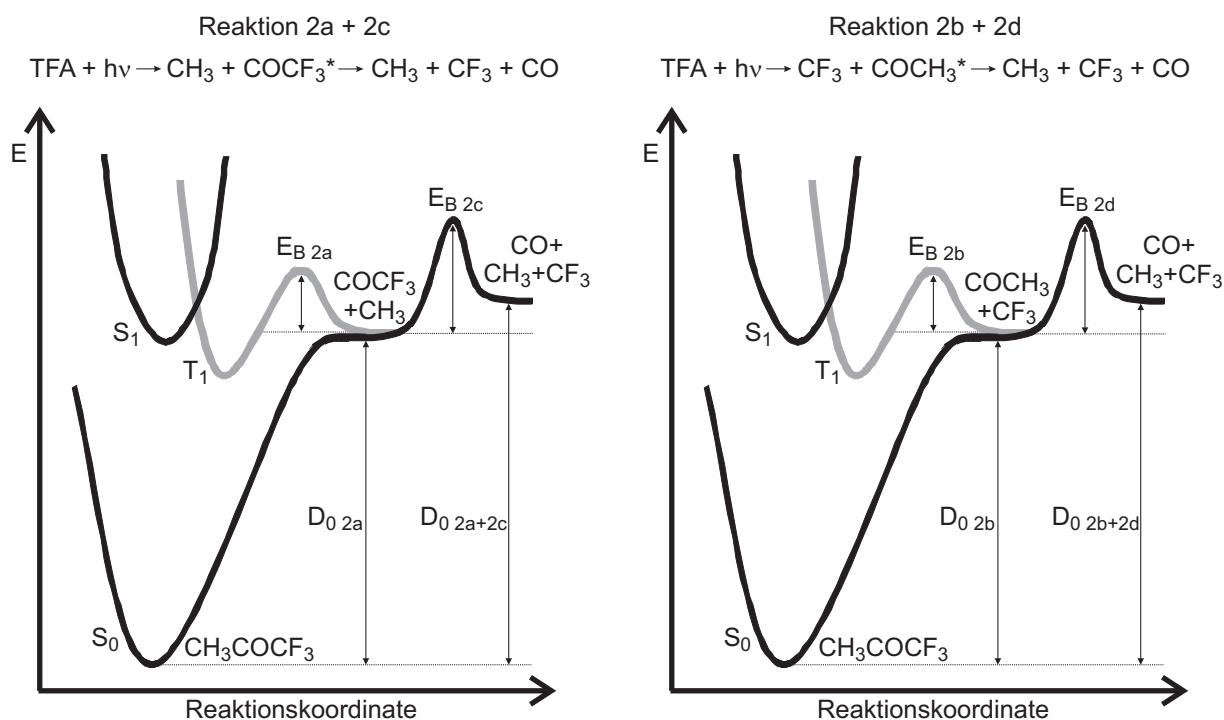


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der in Anlehnung an Aceton vermuteten Potentialhyperflächen der untersten elektronischen Zustände von TFA für die zwei möglichen Reaktionswege. Angegeben sind die für diese Arbeit relevanten Variablen, von denen bisher allein $E_{B\ 2d}$ bekannt ist.

Allerdings muss auf der T_1 -Potentialfläche zunächst eine energetische Schwelle überwunden werden, andernfalls relaxiert das Molekül unter Strahlungsabgabe [19]. Die energetische Höhe des Barrierenscheitels E_S relativ zum Grundzustand wurde für den CF_3 -Produktkanal mit $E_{S\ 2b} = 32\ 877\ \text{cm}^{-1}$ angegeben [26], die Höhe der Schwelle für den CH_3 -Produktkanal ist dagegen bis heute unbekannt. In Anlehnung an die Potentialhyperflächen von Aceton sind in Abb. 3.1 die vermuteten Potentialhyperflächen von TFA für Reaktion 2a + 2c und 2b + 2d wiedergegeben.

Darüber hinaus sind keine weiteren Untersuchungen zur Aufklärung des Photodissoziationsprozesses erfolgt. So ist z.B. die Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse von TFA völlig unbekannt. Ein Beweis über die Beteiligung des Triplett-Zustandes steht ebenso aus wie Informationen über die Höhe der energetischen Schwelle auf der T_1 -Potentialfläche des CH_3 -Dissoziationskanals ($E_{B\ 2a}$). Diesen offenen Fragestellungen soll in dieser Arbeit nachgegangen werden. Dafür wird die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie verwendet. Detektiert wird dabei das CH_3 -Fragment, so dass die Kanäle 2a und 2d direkt beobachtet werden können.

3.1.2 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau der VMI-Apparatur ist bereits ausführlich in Abschnitt 2.2 beschrieben worden, hier sollen nur die wesentlichen Details genannt werden. Eine Mischung aus 5 % TFA und 95 % He wurde bei $p = 1$ bar Hintergrunddruck durch eine Düse (General Valve, Iota One, Düsenöffnung 0,5 mm) in einen evakuierten Edelstahl-Tank geleitet. Der Tank war durch eine Skimmerplatte in einen Niedrig- und einen Hochvakuumbereich geteilt. Nach dem Durchfliegen der 0,5 mm breiten Skimmeröffnung gelangten die Moleküle in eine Wiley-McLaren Ionenoptik. Zwischen der Repellerplatte und dem Extraktor wurden sie zunächst von einem Photolyselaser dissoziiert und 20 ns später von einem REMPI-Laser ionisiert. Für die Erzeugung der Nanosekunden-Pulse wurde je ein YAG-Pumplaser (Firma Innolas, Typ Spitlight 1200) und ein Excimer-Pumplaser (Firma Lambda Physics, Typ EMG 201) verwendet. Als Farbstofflaser wurde in beiden Fällen ein Typ FL 3002 (Firma Lambda Physics) verwendet. Nach Verdopplung mit einem KDP- oder BBO-Kristall wurden bis zu 1 mJ Leistung bei einer Bandbreite von $\Delta\tilde{\nu} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Die Photolyse erfolgte innerhalb der elektronischen S_1 -Bande von $\lambda_{Phot.} = 235 \text{ nm}$ bis $\lambda_{Phot.} = 320 \text{ nm}$ in 5 nm Schritten. Der Ionisationslaser hatte eine Wellenlänge von $\lambda_{Ion.} = 333,5 \text{ nm}$, um den $3p^2A_2'' 2+1$ REMPI-Übergang des CH_3 -Fragments zu treffen. Dieser Laser wurde soweit abgeschwächt, dass er ohne Photolyselaser kein eigenes Signal liefern konnte. An den Repeller wurde eine Spannung von $V_R = 2000 \text{ V}$ und an den Extraktor eine Spannung von $V_E = 1415 \text{ V}$ angelegt. Nach einer Flugstrecke von 35,3 cm trafen die gebildeten Ionen auf dem ortsauflösenden Detektor auf. Dieser bestand aus zwei MCPs in Chevron-Anordnung, einem dahinter geschalteten Phosphorschirm und einer CCD-Kamera. An die hintere Wand der MCP wurde eine Spannung von $V_{MCP} = 1700 \text{ V}$ und an den Phosphorschirm eine Spannung von $V_{PS} = 4500 \text{ V}$ angelegt. Die Kalibrierung der Apparatur erfolgte mit Methyljodid. Die Geschwindigkeitskarten wurden per Inversion mit iterativer Regularisierung ausgewertet [27]. Das Experiment wurde bei $\nu = 20 \text{ Hz}$ betrieben. Je nach Position auf der Absorptionsbande waren 72000 bis 144000 Laserpulse für eine komplette Messung nötig.

Zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse wurden quantenchemische DFT- (B3LYP-Funktional), MP2-, CCSD(T)-, CIS- (alle mit aug-cc-pVTZ Basissatz) und G4-Rechnungen durchgeführt. Dafür wurde das Programm Gaussian09 [28] verwendet. Alle

elektronischen Energien wurden nullpunktskorrigiert und der Basissatzüberlagerungsfehler mit der counterpoise correction-Methode (CPC) behoben.

3.1.3 Ergebnisse

3.1.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Vor den eigentlichen VMI-Experimenten mussten die genauen Photolyse- und Ionisationswellenlängen festgelegt werden. Dazu wurde das UV-Absorptionsspektrum von TFA (Abb. 3.2) und das REMPI-Spektrum des CH_3 2+1-Übergangs ($2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$) (Abb. 3.3) aufgenommen.

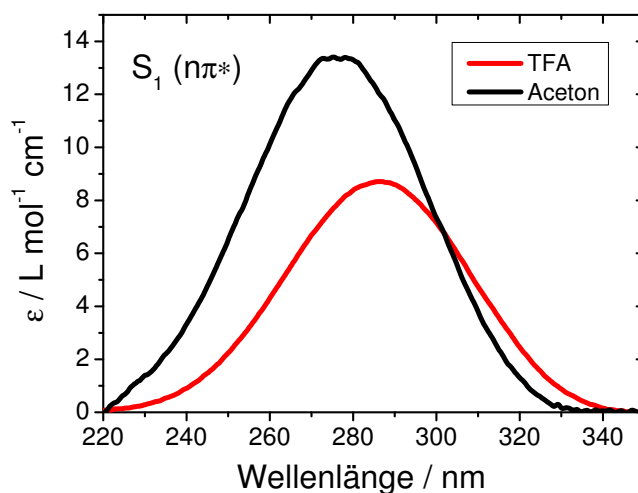


Abbildung 3.2: UV-Absorptionsspektrum der S_1 -Bande von TFA. Zum Vergleich ist das Spektrum von Aceton ebenfalls abgebildet. Da es sich um einen $n\pi^*$ -Übergang handelt, ist ϵ (Basis e) relativ klein.

In dieser Arbeit wurde das CH_3 -Radikal im Schwingungsgrundzustand ($v = 0$) detektiert. Durch den Bruch der CC-Bindung ist allerdings davon auszugehen, dass ein großer Anteil der CH_3 -Radikale schwingungsangeregt vorliegt. Insbesondere die Anregung der Regenschirm-Mode ($v_2 = 1, 2, 3, \dots$) ist sehr wahrscheinlich. Die Detektion dieses Fragments hätte also die Signalstärke im Experiment erhöhen können. Allerdings ist der REMPI-Übergang für die 2_1^1 -, 2_2^2 - und 2_3^3 -Übergänge deutlich schwächer als der hier ver-

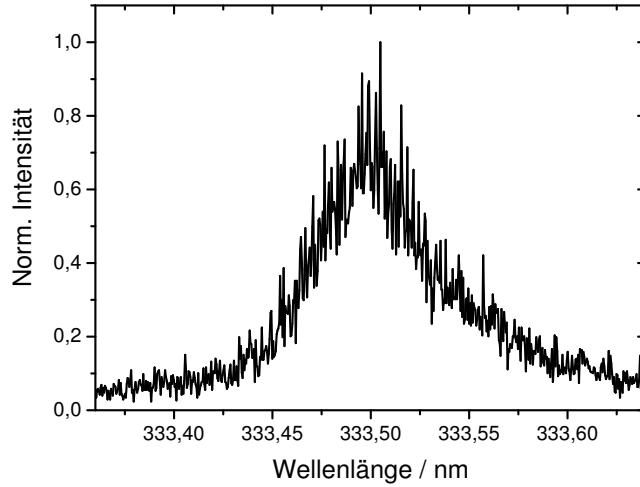


Abbildung 3.3: REMPI-Messung des 2+1-Übergangs ($v = 0; 2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$) des CH_3 -Radikals nach Photodissoziation bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 290 \text{ nm}$. Spektren bei verschiedenen Photolysewellenlängen unterschieden sich nicht voneinander, so dass dieses Spektrum stellvertretend für alle anderen REMPI-Messungen betrachtet werden kann.

wendete 0_0^0 -Übergang, was diesen Vorteil wieder zunichte gemacht hätte. Daher wurde auf die Detektion des schwingungsangeregten CH_3 -Fragments verzichtet.

Die experimentellen Ergebnisse der VMI-Messungen sind in Abb. 3.4 und 3.5 in der folgenden Form wiedergegeben: Auf der linken Seite finden sich jeweils die rohen Geschwindigkeitskarten, daneben sind die invertierten meridionalen Schnitte abgebildet. Auf der rechten Seite ist das jeweils dazugehörige TKER-Profil gezeigt. In den Energieprofilen $\lambda_{\text{Phot.}} \geq 270 \text{ nm}$ finden sich vertikale Linien, die den Punkt der maximalen kinetischen Energie für den $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ -Produktkanal (2a) markieren, d.h. die energetische Position angeben, an der die gesamte Überschussenergie in kinetische Energie transferiert wurde und die gebildeten Fragmente keine interne Energie erhalten. Laut Gl. 2.13 ergibt sich für diese maximale kinetische Energie daher

$$E_{\text{max}} = h\nu - D_{0\ 2a}. \quad (3.1)$$

Der Abstand etwaiger TKER-Banden zu dieser Linie zeigt damit anschaulich, wie viel interne Energie das Co-Fragment besitzt. Bei der Berechnung wurde eine mögliche interne Anregung der TFA-Muttermoleküle berücksichtigt, indem eine Schwingungsanregung bei Zimmertemperatur angenommen wurde (Abschnitt 3.1.4.1). Für $D_{0\ 2a}$ wurde der gerechnete G4-Wert aus Tab. 3.1 verwendet, da in der Literatur keine Informationen über diesen Wert vorhanden sind. Die Intensität der TKER-Profile ist in Abb. 3.4 und Abb. 3.5

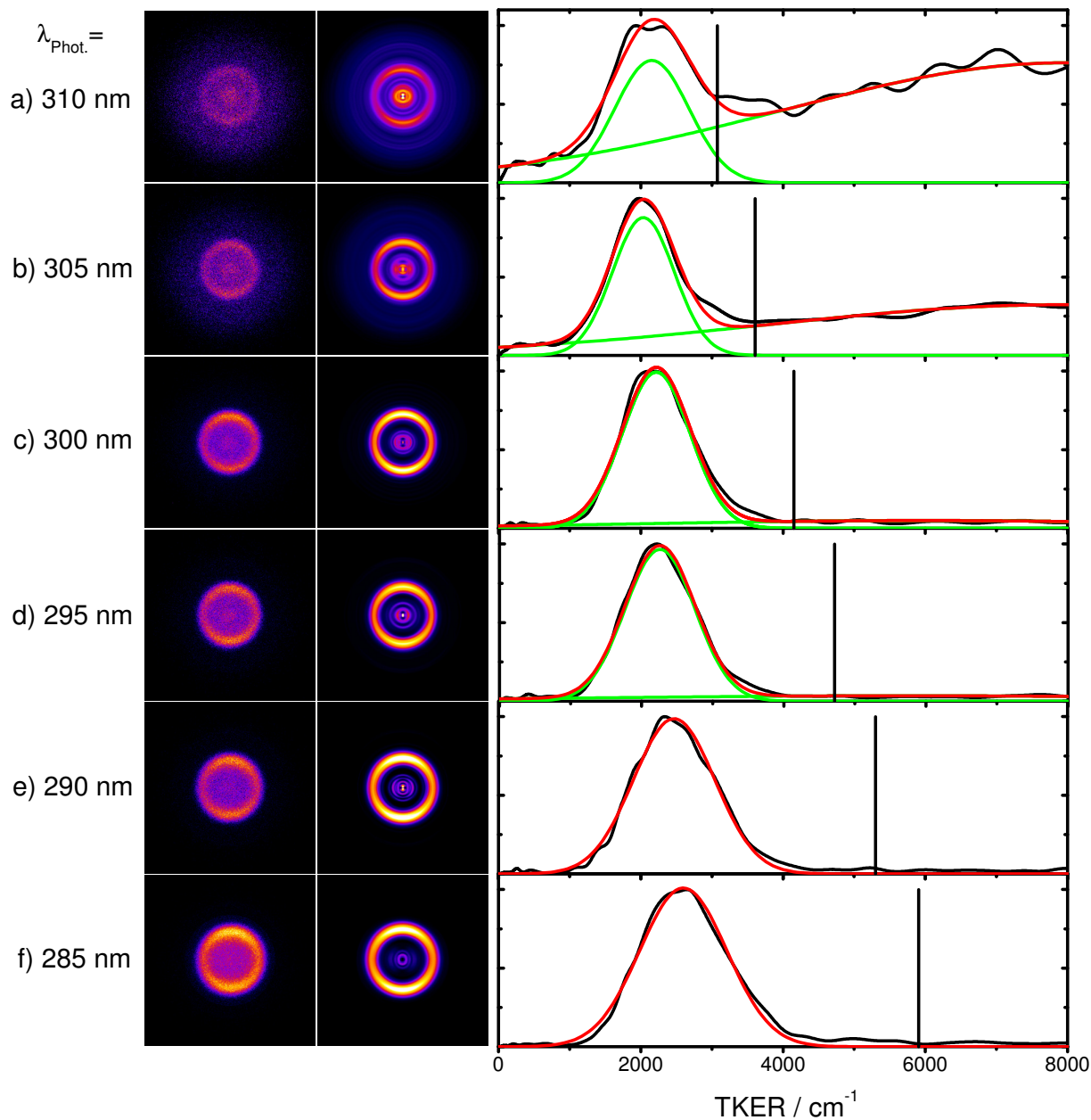


Abbildung 3.4: Rohkarten (links), invertierte Karten (mitte-links) und TKER-Profile (rechts) für TFA nach Dissoziation bei $\lambda_{Phot.} = 310 - 285$ nm. An die TKER-Profile wurde(n) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine oder zwei Gauss-Bande(n) angepasst. Dabei geben die grünen Linien die einzelnen Banden und die rote Linie das resultierende Gesamtprofil wieder. Die Intensitäten der TKER-Profile sind auf 1 normiert. Die vertikale Linie gibt die maximal mögliche kinetische Energie für den $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ -Produktkanal (2a) an.

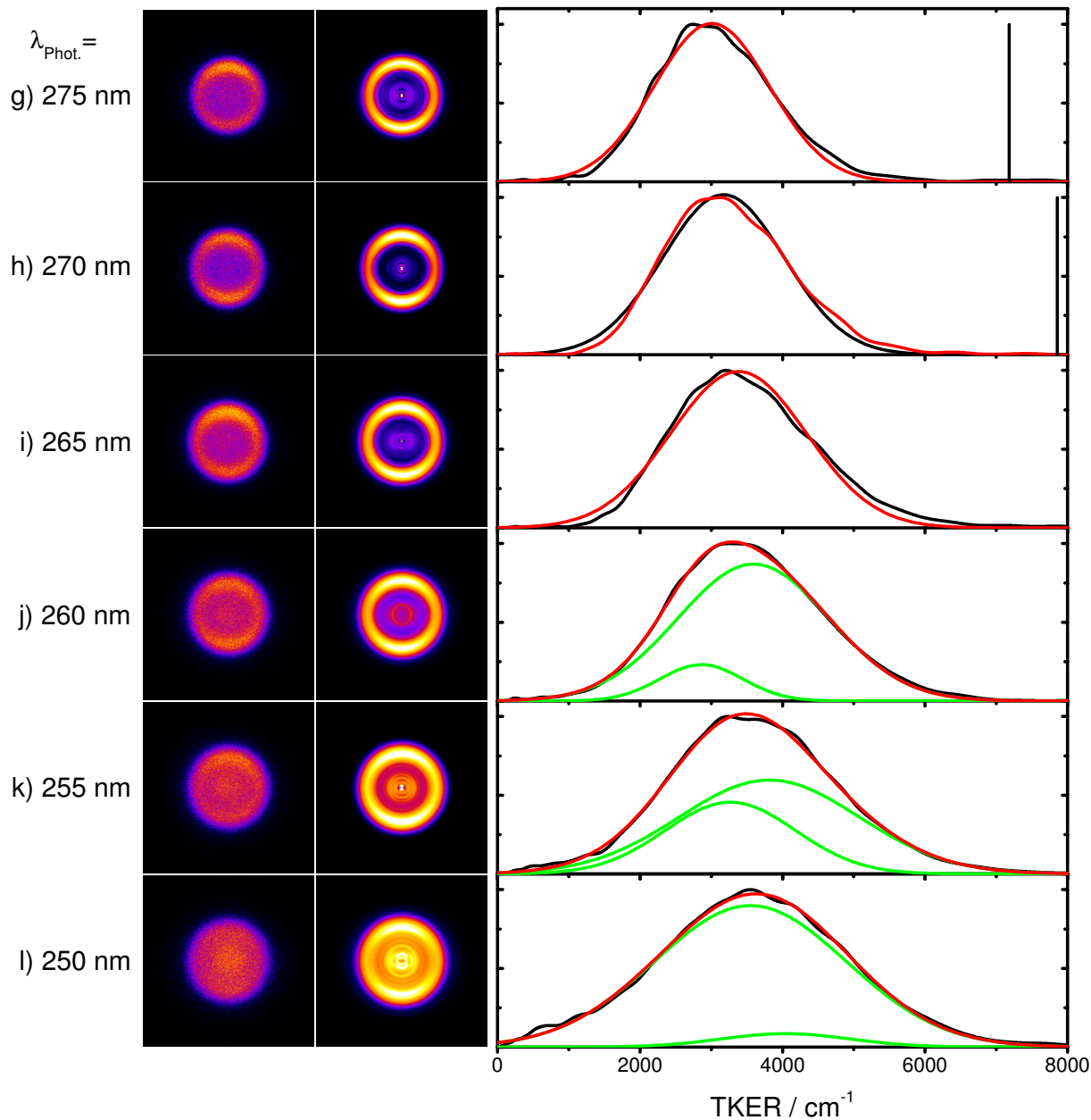


Abbildung 3.5: Rohkarten (links), invertierte Karten (mitte-links) und TKER-Profile (rechts) für TFA nach Dissoziation bei $\lambda_{Phot.} = 275 - 250$ nm. An die TKER-Profile wurde(n) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine oder zwei Gauss-Bande(n) angepasst. Dabei geben die grünen Linien die einzelnen Banden und die rote Linie das resultierende Gesamtprofil wieder. Die Intensitäten der TKER-Profile sind auf 1 normiert. Die vertikale Linie gibt die maximal mögliche kinetische Energie für den $CH_3 + COCF_3$ -Produktkanal (2a) an.

zur besseren Vergleichbarkeit und Unterscheidung von verschiedenen Dissoziationskanälen auf 1 normiert. Die tatsächlichen Höhen der TKER-Profile unterscheiden sich dagegen teilweise enorm, wie sich auch an den unterschiedlichen Intensitäten der Geschwindigkeitskarten erahnen lässt. Mit kürzeren $\lambda_{Phot.}$ steigt die Ausbeute der CH_3 -Fragmente stetig an. Diese Tendenz wird erst bei sehr kurzen $\lambda_{Phot.} \leq 240$ nm, weit am Rand der S_1 -Absorptionsbande, umgekehrt. Vergleicht man Messungen mit gleicher Messzeit, kann man jeweils bei $\lambda_{Phot.} = 295$ nm und bei $\lambda_{Phot.} = 265$ nm andeutungsweise eine sprunghafte Erhöhung der Intensität beobachten. Da sich allerdings die exakten Messbedingungen, wie etwa die Überlappung der Laser, schwer reproduzieren lässt, wird auf eine Darstellung der TKER-Profile mit nicht normierten Intensitäten verzichtet.

Die TKER-Energieprofile wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Gauss-Funktionen angepasst, um die einzelnen Dissoziationskanäle zu erhalten. Entsprechend der Anzahl der erkennbaren Komponenten in den Geschwindigkeitskarten wurden im Bereich bis $\lambda_{Phot.} \geq 295$ nm zwei Gauss-Banden, im Bereich $290 \text{ nm} \geq \lambda_{Phot.} \geq 265$ nm eine Gauss-Bande und ab $\lambda_{Phot.} \leq 260$ nm wieder zwei Gauss-Banden zur Anpassung verwendet.

Über fast die gesamte Absorptionsbande ist in den Geschwindigkeitskarten ein gemeinsames Muster zu erkennen: Schon bei $\lambda_{Phot.} = 310$ nm (Abb. 3.4 a) erkennt man schemenhaft einen Ring, der allerdings durch eine sehr breite und diffuse Komponente weitestgehend überlagert wird. Während diese breite Komponente zu kürzeren Wellenlängen immer schwächer wird und bei $\lambda_{Phot.} = 300$ nm (Abb. 3.4 c) überhaupt nicht mehr zu erkennen ist, wächst die Intensität des Ringes, so dass er sich ab dieser Photolysewellenlänge als einziges vorhandenes Element deutlich abzeichnet. Darüber hinaus gibt es bis einschließlich $\lambda_{Phot.} = 305$ nm (Abb. 3.4 b) eine weitere Komponente, die allerdings relativ intensitätsarm ist und sich auf die Mitte der Geschwindigkeitskarte beschränkt. Ab etwa $\lambda_{Phot.} = 290$ nm (Abb. 3.4 e) wird der Ring breiter und der Radius größer, eine Tendenz, die vorher nicht zu erkennen war. Schließlich kommt ab etwa $\lambda_{Phot.} = 260$ nm (Abb. 3.5 j) zum Ring eine weitere Komponente hinzu, die allmählich das Ringinnere ausfüllt. Diese sehr breite Komponente wird zum blauen Ende der Absorptionsbande immer stärker, ein Ring ist daher ab $\lambda_{Phot.} = 250$ nm (Abb. 3.5 l) kaum noch zu erkennen.

Die hier nicht gezeigten Geschwindigkeitskarten jenseits dieser Photolysewellenlängen, und damit weit am Rand der S_1 -Absorptionsbande, zeigen keine klaren Strukturen. Bei $\lambda_{Phot.} = 315$ nm ist der Ring nur noch sehr schwach zu erkennen, bei $\lambda_{Phot.} = 333$ nm ist er vollkommen verschwunden und es ist nur noch die breite strukturlose Komponente zu erkennen. Die Karten jenseits von $\lambda_{Phot.} = 250$ nm unterscheiden sich kaum voneinander. Es ist jeweils keine ringförmige Komponente mehr vorhanden, während die Mitte der Geschwindigkeitskarten noch leicht Intensität auf Kosten des Randes dazugewinnt.

Der Verlauf des Anisotropieparameters für die jeweiligen Banden ist in Abb. 3.6 dargestellt, er ist über alle Photolysewellenlängen hinweg nicht besonders stark ausgeprägt.

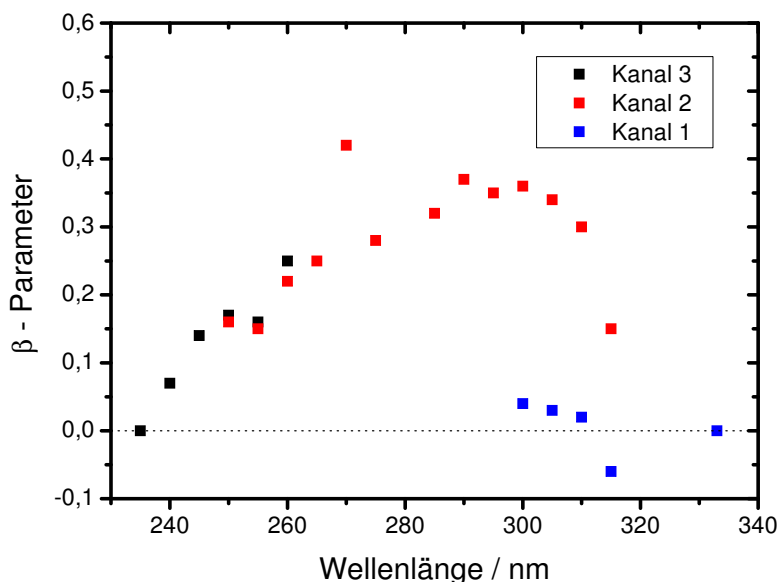


Abbildung 3.6: Die Abhängigkeit des Anisotropieparameters β von der Photolysewellenlänge für die einzelnen Dissoziationskanäle. Da die Ursache der verschiedenen Photolysekanäle erst in Abschnitt 3.1.4 diskutiert wird, werden sie an dieser Stelle zunächst mit Ziffern versehen. Kanal 1 (blau) weist überhaupt keine Anisotropie auf, bei Kanal 2 (rot) gibt es im Bereich von $\lambda_{Phot.} = 295$ nm eine schwache Anisotropie von $\beta = 0,4$. Diese fällt zu kürzeren Wellenlängen ab. Der β -Parameter von Kanal 3 (schwarz) unterscheidet sich kaum von Kanal 2.

Da eine Interpretation der Ursachen für die verschiedenen Banden an dieser Stelle noch aussteht, werden die Kanäle hier zunächst mit Ziffern versehen. Die breiten und diffusen Banden, die nur bei Wellenlängen $\lambda_{Phot.} \geq 305$ nm deutlich zu sehen waren (Kanal 1, blaue Punkte), haben eine vollständig isotrope Intensitätsverteilung. Die ringförmige

Komponente (Kanal 2, rote Punkte) weist eine leichte Anisotropie zwischen $\beta = 0,15$ und $\beta = 0,40$ auf. Damit handelt es sich hierbei um einen Kanal mit leicht parallelem Charakter. Die Anisotropie des dritten Kanals $\lambda_{Phot.} \leq 260$ nm (schwarze Punkte) sinkt mit kürzeren Wellenlängen von $\beta = 0,25$ auf $\beta = 0$. Da sich die Banden des 2. und des 3. Kanals fast vollständig überlagern, könnte die Anisotropie des 3. Kanals auch auf Spuren des 2. zurückzuführen sein.

3.1.3.2 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Die ersten quantenchemischen Rechnungen wurden mit der G4-Kompositmethode unternommen. Diese Methode ist bekannt dafür, dass sie genaue thermodynamische Werte liefert. In der Abb. 3.7 sind die stabilsten errechneten Strukturen der S_0 - und T_1 -Zustände von TFA gezeigt. Die Struktur des S_1 -Zustandes ist fast identisch mit derjenigen des T_1 -Zustandes, auf eine Abbildung wurde daher verzichtet. Durch die elektronische Anregung findet eine Rotation der beiden Methyl-Gruppen statt. Außerdem wird die Planarität des Molekül-Grundgerüsts aufgehoben, die CO-Gruppe steht nun um etwa 40° hervor. Berechnet man mit der G4-Methode die Dissoziationsenergien der beiden CC-Bindungen (Tab. 3.1 und Abb. 3.13), erhält man $D_{0\ 2a} = 30\ 105\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $D_{0\ 2b} = 28\ 924\ \text{cm}^{-1}$ und damit einen Energieunterschied von $\Delta D_{0\ 2a-2b} = 1\ 181\ \text{cm}^{-1}$ zugunsten des CF_3 -Produktkanals (2b). Weitere Dissoziationskanäle, wie die Abstraktion des H- oder des F-Atoms, hatten weit höhere Dissoziationsenergien ($D_0 > 60\ 000\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $D_0 > 45\ 000\ \text{cm}^{-1}$) und mussten daher nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 3.1: Quantenchemisch berechnete Dissoziationsenergien D_0 und Höhen der Potentialbarrieren E_B für verschiedene Produktkanäle des TFA. Alle Werte in cm^{-1} . Eine Auftragung dieser Werte zusammen mit den experimentellen Werten zeigt Abb. 3.13.

		G4	CCSD(T)	DFT	MP2
$D_{0\ 2a}$	$\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$	30 105	29 750	28 196	31 100
$D_{0\ 2b}$	$\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$	28 924	28 700	25 815	29 531
$D_{0\ 2a+2c}$	$\text{CF}_3 + \text{CH}_3 + \text{CO}$	32 007	31 531	30 071	33 074
$E_{B\ 2a}$	$\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$	2 355	2 394	2 167	4 497
$E_{B\ 2b}$	$\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$	3 242	3 664	3 740	6 775

Ausgehend von den berechneten Grundzustandsstrukturen wurden Potentialenergien entlang der zu brechenden CC-Bindung berechnet, indem diese sukzessive verlängert wurde, während alle anderen Parameter keinen Restriktionen unterlagen. Diese Rechnungen wurden neben dem S_0 - und T_1 - zusätzlich für den S_1 -Zustand durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.4 erläutert, wurden etwaige Spinkontaminationen bei den Rechnungen

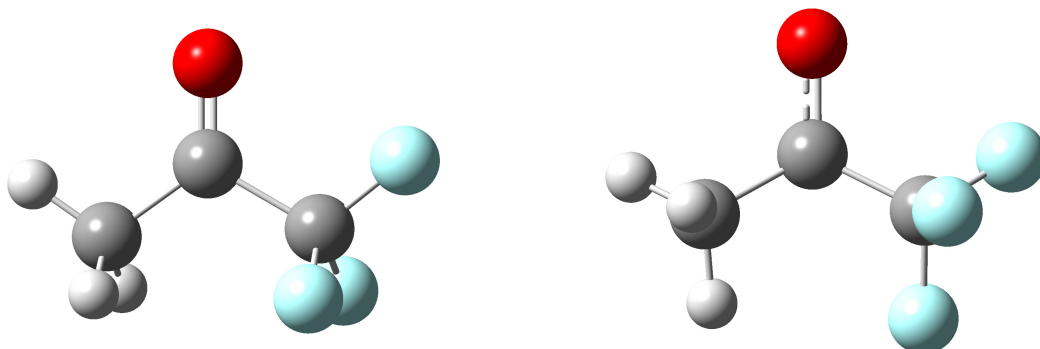


Abbildung 3.7: Mit der G4-Methode berechnete Strukturen des S_0 - und des T_1 -Zustandes von TFA. Eine Auflistung der genauen Strukturparameter findet sich im Anhang.

berücksichtigt. Abbildung 3.8 zeigt die Ergebnisse der DFT-Rechnungen bzw. TDDFT-Rechnungen. Die Energie der vertikalen Anregung in den S_1 -Zustand beträgt laut DFT-Rechnung $E_{S_0 \rightarrow S_1} = 30\,665\text{ cm}^{-1}$ ($\cong 326,1\text{ nm}$). Qualitativ erhält man für den Verlauf der Potentialenergien das folgende Resultat: Der S_0 - und T_1 -Zustand korrelieren mit dem Grundzustand der Fragmente, der S_1 -Zustand scheint dagegen gebunden zu sein. Der Verlauf der T_1 -Potentialenergie gibt außerdem eine Barriere wieder. Diese Rechnungen

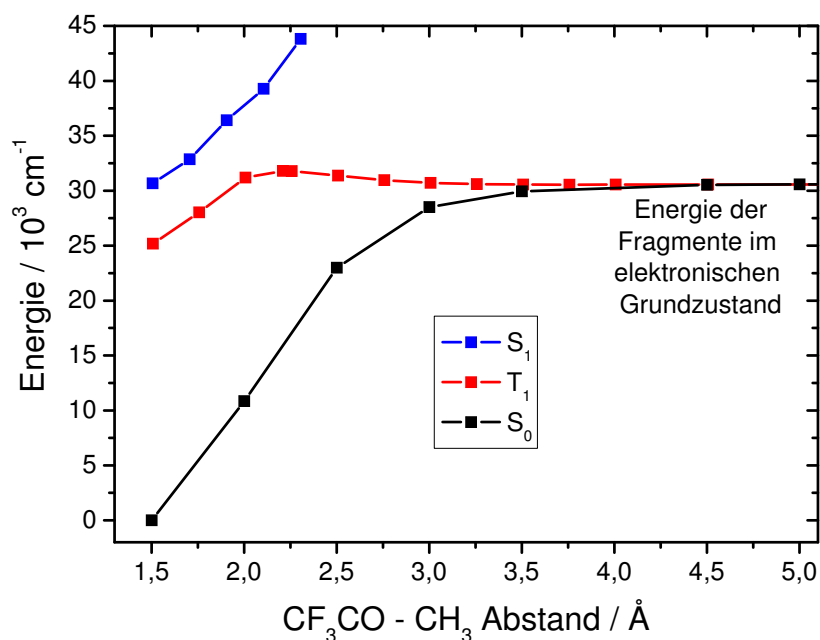


Abbildung 3.8: Mit der DFT- und TDDFT-Methode gerechnete Potentialenergien bei Verlängerung des Abstandes der zu brechenden $\text{CH}_3\text{-COCF}_3$ -Bindung für die ersten elektronischen Zustände von TFA. Sowohl der S_0 - als auch der T_1 -Zustand korrelieren mit dem elektronischen Grundzustand der Fragmente.

wurden für die S_0 - und T_1 -Zustände mit der MP2- und G4-Methode und für den S_1 -Zustand mit der CIS-Methode wiederholt. Der Verlauf der Potentialenergien entlang der brechenden Bindung, sowie das Vorhandensein der Barriere (E_{B2a}), wurden in jedem Fall bestätigt. Außerdem wurden CIS-Rechnungen für höhere angeregte Zustände durchgeführt. Sowohl der S_2 -, der S_3 - als auch der T_2 -Zustand waren in diesen Rechnungen gebunden. Führt man die Berechnungen des Potentialenergieverlaufs für den konkurrierenden Kanal zum CF_3 -Fragment (2b) durch, ergibt sich qualitativ ebenfalls dasselbe Bild. Auch hier weist der Verlauf der T_1 -Potentialenergie eine Barriere (E_{B2b}) auf.

Um die genauen Höhen der Potentialbarrieren zu bestimmen, wurden für die optimierten DFT-Strukturen außerdem CCSD(T)-Einzelpunktrechnungen durchgeführt. Da sich Frequenzrechnungen mit der CCSD(T)-Methode als zu aufwendig erwiesen, wurden die Nullpunktskorrekturen der DFT- und G4-Rechnungen übernommen. In Testrechnungen konnte gezeigt werden, dass diese fast identisch sind. Alle erhaltenen Werte für die Potentialbarrieren E_B und die Dissoziationsenergien D_0 sind in der Tab. 3.1 zusammengefasst. Die Höhe der Potentialbarriere bezieht sich hier und im Folgenden auf die Differenz zur Summe der Grundzustandsenergien der Fragmente.

Außerdem wurde der Übergangszustand auf dem Verlauf der T_1 -Potentialenergie berechnet, die Struktur ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die gestrichelte Linie markiert die Blickrichtung für die mittlere Struktur (b), die nur das $COCF_3$ -Fragment im TFA-Übergangszustand zeigt. Zum Vergleich ist daneben das $COCF_3$ -Fragment im Grund-

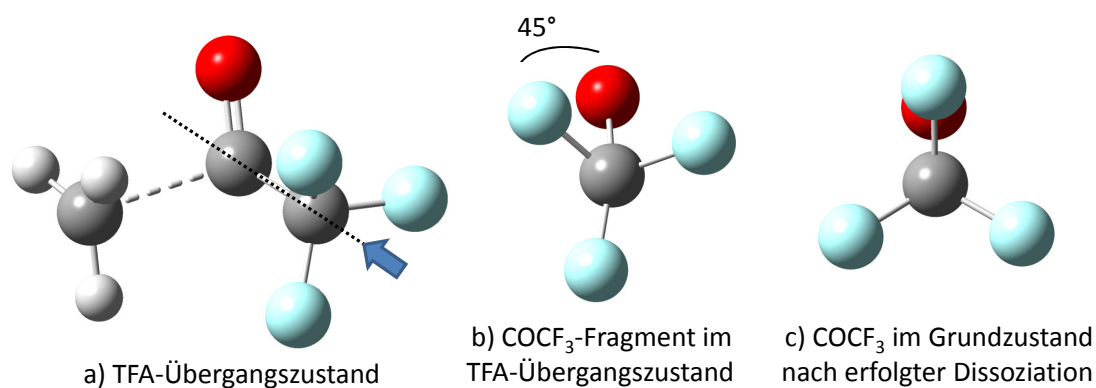


Abbildung 3.9: Mit der G4-Methode berechnete Struktur des TFA-Übergangszustandes (a), des $COCF_3$ -Fragments in diesem Übergangszustand (b) und des $COCF_3$ -Fragments im Grundzustand (c). Der blaue Pfeil in a) markiert den Blickwinkel für die beiden folgenden Strukturen. Der OCCF-Diederwinkel ist der einzige Parameter der sich von a)/b) zu c) wesentlich ändert. Eine Auflistung aller Strukturparameter findet sich im Anhang.

zustand gezeigt (c). Im Wesentlichen ändert sich nur ein Strukturparameter grundlegend. Dies ist der OCCF-Diederwinkel, der um 45° abnimmt. Aufgrund dieser starken Änderung des Winkels ist davon auszugehen, dass viel interne Energie in diesen Freiheitsgrad transferiert wird. Die OCCF-Deformationsschwingung wird also der Hauptgrund dafür sein, dass die CH_3 -Fragmente die maximale kinetische Energie nicht erreichen können (vertikale Linie in Abb. 3.4 und 3.5). Die Änderungen aller anderen Winkel und Bindungslängen liegen unterhalb $0,02 \text{ \AA}$ und 3° und können daher vernachlässigt werden. Eine Auflistung sämtlicher Strukturparameter für alle Strukturen findet sich im Anhang am Ende dieser Arbeit.

3.1.4 Diskussion

Bevor auf die Deutung der VMI-Experimente eingegangen werden kann, muss zunächst die Frage geklärt werden, in welcher Struktur das TFA-Molekül vorliegt und wie wahrscheinlich die möglichen Isomere oder Rotamere sind. Für Aceton ist eine Keto-Enol-Tautomerie zwar bekannt, allerdings liegt das Gleichgewicht weit auf Seiten der Keto-Form. In der Gasphase beträgt der Unterschied der Freien Enthalpien zwischen den Tautomeren beim Aceton $\Delta G^\circ = 4\,897\text{ cm}^{-1}$ [29–31]. Die in dieser Arbeit mit der G4-Methode berechnete Differenz beträgt $\Delta G^\circ = 4\,600\text{ cm}^{-1}$ zu Gunsten der Keto-Form. Dieser Unterschied ist beim TFA mit $\Delta G^\circ = 3\,777\text{ cm}^{-1}$ ähnlich hoch, daher ist nicht davon auszugehen, dass die Enol-Form für TFA einen relevanten Beitrag liefert. Dies steht im Einklang mit den G2(MP2)-Rechnungen von Rosenberg *et al.* [32], die einen Enthalpieunterschied von $\Delta H^\circ = 3\,323\text{ cm}^{-1}$ hervorgesagt haben,¹ und Evangelistis kürzlich gemessenen Rotationspektren [16], in denen kein Beitrag der Enol-Form beobachtet werden konnte. Eigene TDDFT-Rechnungen zeigten zudem, dass der Energieunterschied für den ersten angeregten Zustand noch deutlich größer wird, so dass die Wahrscheinlichkeit für die Enol-Form im S_1 -Zustand noch kleiner ist. Neben der in Abb. 3.7 gezeigten Grundzustandsstruktur des TFA, in der die CO-Gruppe und die CF-Bindung in *cis*-Stellung zueinander stehen, gibt es auf der Potentialhyperfläche des Grundzustandes keine weiteren Minima. Da Alternativen zur Struktur in Abb. 3.7 nun ausgeschlossen werden können, kann im Folgenden auf die Ergebnisse der VMI-Messungen eingegangen werden.

Trägt man in einem Diagramm die Maxima der TKER-Energieprofile aus Abb. 3.4 und 3.5 gegen die Photolysewellenlänge auf, erhält man den Graphen in Abb. 3.10. Man kann deutlich drei verschiedene Bereiche voneinander unterscheiden. Bei langen Photolysewellenlängen $\lambda_{Phot.} \geq 295,8\text{ nm}$ ändert sich die Position der Bande im TKER-Profil und damit die Ringgröße (schwarze Punkte) praktisch nicht, wobei sich die Grenzwellenlänge von $\lambda = 295,8\text{ nm}$ aus dem Schnittpunkt der linearen Regressionen dieses und des folgenden Bereichs ergibt. Zusätzlich zum Ring zeigen die Geschwindigkeitskarten in diesem Photolysebereich eine zweite, breite und diffuse Bande. Diese wurde bei der Auftragung in Abb. 3.10 nicht berücksichtigt, auf ihre Ursache wird in Abschnitt 3.1.4.1 eingegangen. Im Bereich $295,8\text{ nm} \geq \lambda_{Phot.} \geq 264,2\text{ nm}$ erhielt man in den Geschwindigkeitskar-

¹ Ein Vergleich von ΔH° und ΔG° ist an dieser Stelle gerechtfertigt, da ΔS° vernachlässigbar klein ist.

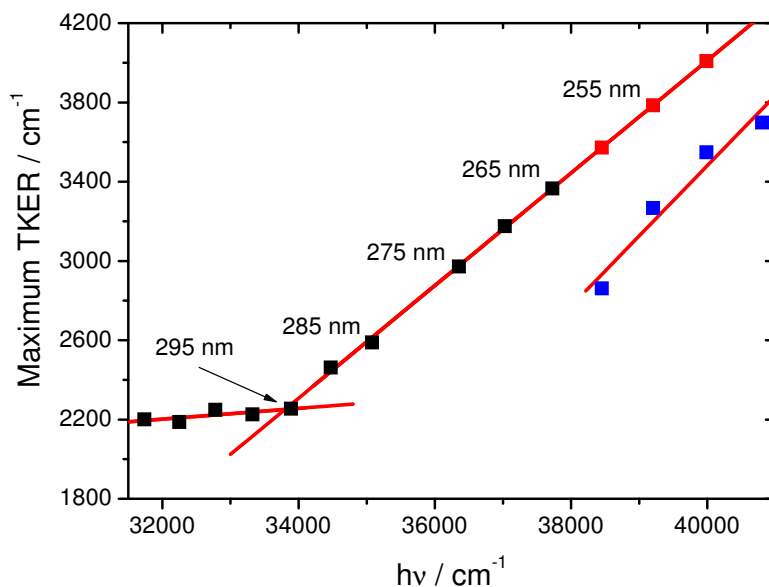


Abbildung 3.10: Auftragung der Maxima der TKER-Energieprofile gegen die Photolysewellenlänge für TFA. Die schwarzen Punkte geben die Banden der ringförmigen Komponente wieder. Bei kurzen Wellenlängen wurden die TKER-Profile mit zwei Banden angepasst: Die roten Punkte geben die festgehaltene Position des Ringkanals wieder, die blauen Punkte zeigen die Maxima der neuen Komponente an, die die Ringmitte allmählich ausfüllt.

ten als einzige Komponente einen ausgeprägten Ring (ebenfalls schwarze Punkte). Die Energieprofile konnten folglich mit nur einer einzelnen Gauss-Bande modelliert werden. Wie der Graph in Abb. 3.10 verdeutlicht, steigt das Maximum dieser Bande linear mit der Photolysewellenlänge an. Ab $\lambda_{Phot.} = 264,2$ nm änderte sich das Erscheinungsbild der Geschwindigkeitskarten erneut und es kommt eine neue Komponente hinzu, die die Mitte der Karten ausfüllt (blaue Punkte). Folglich werden zwei Gauss-Funktionen zur Anpassung der TKER-Profile benötigt, es tauchen daher zwei Energieprofilmaxima in der Auftragung 3.10 auf. Auch der neue Kanal steigt dabei linear mit etwa derselben Steigung in Abhängigkeit der Photolysewellenlänge an. Der Wert von $\lambda = 264,2$ nm ergibt sich wenn man die TKER-Profile statt mit zwei mit nur einer Gauss-Funktion anpasst (Abb. 3.12). Man bekommt dann genau bei $\lambda_{Phot.} = 264,2$ nm eine Abweichung von dem zuvor linearen Verhalten. Im Folgenden werden die drei Wellenlängenbereiche einzeln besprochen und interpretiert. Außerdem wird gezeigt, wie aus den Geschwindigkeitskarten im jeweiligen Bereich explizite Werte für D_0 und E_B erhalten werden können.

3.1.4.1 Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{Phot.} \geq 295,8 \text{ nm}$

In diesem Wellenlängenbereich bleibt die Ringgröße konstant und sinkt nicht mit längeren Wellenlängen (und damit weniger Überschussenergie), wie es intuitiv zu erwarten gewesen wäre. Das dadurch entstehende Plateau in Abb. 3.10 kann allein durch eine zu überwindende Barriere erklärt werden. Nur wenn die Photonenenergie hoch genug ist, um diese energetische Potentialbarriere zu überwinden, kann es zur Dissoziation kommen. Dies ist ab $\lambda_{Phot.} \leq 295,8 \text{ nm}$ der Fall. Die Tatsache, dass man bei längeren Wellenlängen dennoch einen Ring beobachten kann, ist darauf zurückzuführen, dass nicht die gesamte interne Energie der Muttermoleküle durch den Molekularstrahl abgekühlt wurde. Zusammen mit der Photonenenergie reicht diese Energie dann aus, um die Barriere zu überwinden. Die Anzahl der Moleküle, die dafür genug interne Energie mitbringen, wird zum roten Rand der Absorptionsbande immer kleiner. Als Folge wird der Ring in den Geschwindigkeitskarten immer schwächer. Für Moleküle ohne oder nicht genug interner Energie bleibt der Dissoziationskanal dagegen verschlossen.

Diese Moleküle können aber dennoch dissoziieren, wenn sie von einem weiteren Photon getroffen werden. Die Mehrphotonendissoziation ist die Ursache für die breite und diffuse TKER-Bande, die in diesem Wellenlängenbereich (Abb. 3.4 a+b) auftritt. Ein Beleg für einen Mehrphotonenprozess ist die Tatsache, dass ein Großteil dieser Bande die Linie der maximalen kinetischen Energie weit überschreitet. Diese zusätzlich vorhandene Energie kann nur durch ein zusätzliches Photon erklärt werden. Die relativ lange Fluoreszenzlebensdauer im S_1 -Zustand von $\tau_F = 4 \text{ ns}$ [25] lässt solch einen Mehrphotonenprozess als wahrscheinlich erscheinen.

Die dritte, relativ schwache Komponente, die allein auf die Ringmitte limitiert ist, beruht auf der Detektion von CH_3 -Radikalen aus TFA-Clustern. Den Beweis dafür liefert die experimentelle Temperatur- und Hintergrunddruckabhängigkeit dieser Komponente. Durch diese beiden Parameter wird die adiabatische Abkühlung im Molekularstrahl direkt beeinflusst. Eine niedrige Temperatur des Reservoirs und ein hoher Hintergrunddruck gewährleisten eine gute Abkühlung. Infolgedessen können sich vermehrt Cluster ausbilden und CH_3 -Fragmente aus diesen Clustern detektiert werden. Für keinen der anderen Kanäle tritt diese Abhängigkeit in Erscheinung. Da die CH_3 -Fragmente aus Clustern viele Desaktivierungsmöglichkeiten haben, bleibt nur wenig kinetische Energie übrig, so dass die

Fragmente konzentriert um die Detektormitte herum auftreffen. Die Intensitätsverteilung dieses Kanals ist ebenso wie die Verteilung bei der Mehrphotonendissoziation vollständig isotrop.

Die Diskussion zu diesem Photolysebereich soll mit folgender energetischen Betrachtung abgeschlossen werden: Selbst bei $\lambda_{Phot.} = 315 \text{ nm}$ ($\hat{=} 31\,746 \text{ cm}^{-1}$) ist in den Geschwindigkeitskarten immer noch ein leichter Ring zu erkennen. Auch bei dieser langen Wellenlänge müssen also immer noch Moleküle über die Barriere gelangen, die bei $\lambda = 295,8 \text{ nm}$ ($\hat{=} 33\,800 \text{ cm}^{-1}$) liegt. Diese Moleküle müssen somit $2\,054 \text{ cm}^{-1}$ an innerer Energie mitbringen. Bei Zimmertemperatur ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) hat TFA eine mittlere Schwingungsenergie von $\langle E_{vib} \rangle = 899 \text{ cm}^{-1}$.² Es ist also durchaus möglich, dass einige Moleküle mehr als das Doppelte der mittleren Energie von $E_{int} = 899 \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Entsprechend dem schwachen Ring wird ihre Anzahl aber nur gering sein. Vergleicht man die Bandenflächen der beiden Kanäle im TKER-Profil miteinander, erhält man daraus direkt das Kanalverhältnis. Bei $\lambda_{Phot.} = 315 \text{ nm}$ kommt man für den Ring auf einen Anteil von 16 %, der in Anbetracht der oben aufgeführten Werte einen sehr realistischen Prozentsatz darstellt.

3.1.4.2 Interpretation des Photolysebereichs $295,8 \text{ nm} \geq \lambda_{Phot.} \geq 264,2 \text{ nm}$

Ab $\lambda_{Phot.} \leq 295,8 \text{ nm}$ reicht die Photonenenergie aus, um die energetische Barriere für die Dissoziation des TFA auf der T_1 -Potentialhyperfläche zu überwinden. Ab dieser Wellenlänge erfolgt eine sehr effiziente Dissoziation. Wird die Photolyseenergie weiter erhöht, ist automatisch mehr Überschussenergie vorhanden. Als Konsequenz wächst der Ringradius in den Geschwindigkeitskarten (Abb. 3.4/3.5 d-i und 3.10). Aufgrund der höheren Überschussenergie können außerdem mehr Freiheitsgrade im Co-Fragment angeregt werden. Das äußert sich in den breiter werdenden kinetischen Energieverteilungen und vor allem darin, dass der Abstand der TKER-Bande zur Linie der maximalen kinetischen Energie immer weiter zunimmt. Dieser Abstand ist bei allen Geschwindigkeitskarten oberhalb der Barriere vorhanden. Das spricht dafür, dass selbst knapp über der Schwelle bereits interne Energie im COCF_3 -Co-Fragment landet. Wie in Abschnitt 3.1.3.2 berech-

² Für ν wurden die experimentellen Schwingungsfrequenzen von Durig *et al.* [33] verwendet. Da die Kühlung der Rotationsanregung im Molekularstrahl sehr effektiv ist, kann bei dieser Betrachtung $\langle E_{rot} \rangle(\text{TFA}) = 0 \text{ cm}^{-1}$ angenommen werden.

net, wird dabei neben der Regenschirm-Mode des CH_3 -Fragments vor allem die OCCF-Deformationsschwingung angeregt.

Der in diesem Wellenlängenbereich vorliegende Hauptdissoziationskanal des TFA ist so effektiv, dass neben dem Ring keine weiteren Komponenten in den Geschwindigkeitskarten enthalten sind. Die Dissoziation über diesen Kanal ist die einzige, die eine leicht anisotrope Fragmentverteilung aufweist. Es handelt sich dabei um einen Übergang mit parallelem Charakter, dessen Anisotropie allerdings, vermutlich durch Rotationen im angeregten Zustand vor dem Zerfall, verwischt wird.

Bestimmung von $E_{B\ 2a}$ Der Graph in Abb. 3.10 liefert einen signifikanten Punkt: Bei $h\nu = 33800\text{ cm}^{-1}$ (das entspricht $\lambda = 295,8\text{ nm}$) geht das Plateau in den linearen Anstieg über. Ab dieser Wellenlänge ist die Photonenenergie also hoch genug, um die Potentialbarriere zu überwinden. Daher müsste man aus diesem Punkt die Höhe der Potentialbarriere experimentell bestimmen können. Wie im Folgenden gezeigt werden wird, ist dies jedoch ohne weitere Informationen nicht möglich. Einzig eine untere Schranke für die Höhe der Potentialbarriere kann exakt formuliert werden.

Ist die Photolysewellenlänge allein nicht hoch genug, um die Barriere zu überwinden, kann es, wie oben erläutert, dennoch zu einer Dissoziation über die Potentialbarriere hinweg kommen. Eine Voraussetzung dafür sind Moleküle, deren angeregte Schwingungszustände durch den Molekularstrahl nicht entvölkert wurden und daher genügend interne Energie besitzen. Der Radius des Ringes auf der Geschwindigkeitskarte kann bei diesen Wellenlängen allerdings nicht größer werden als die energetische Höhe der Potentialbarriere. Würde das COCF_3 -Fragment durch die Dissoziation keine interne Energie erhalten, entspräche der Ringradius also exakt der Höhe der Energiebarriere. Da das COCF_3 -Fragment durch den Photodissoziationsprozess interne Energie erhält, allerdings nicht bekannt ist, wie groß deren Betrag ist, kann aus den vorliegenden Daten nur eine untere Schranke für die Barriere angegeben werden. Die minimale Höhe der Potentialbarriere kann damit am Schnittpunkt der beiden linearen Regressionen an der Ordinate abgelesen werden, sie beträgt

$$E_{B\ 2a} \geq 2\ 250\text{cm}^{-1}. \quad (3.2)$$

Dieser Wert bezieht sich auf die Barriere aus Richtung der Fragmente und nicht auf die Höhe der Potentialbarriere vom T_1 -Ursprung. Die Potentialbarrierehöhe vom T_1 -

Ursprung kann in diesem Versuch nicht bestimmt werden, da die genaue Position des T₁-Ursprungs nicht bekannt ist. Allerdings ist die Höhe dieser Potentialbarriere für den Photodissoziationsprozess auch nicht von Interesse.

Bestimmung von $D_{0\ 2a}$ Darüber hinaus können auch Informationen über die Dissoziationsenergie der CH₃-COCF₃-Bindung erhalten werden. Am signifikantem Punkt gilt

$$h\nu + E_{int}(\text{TFA}) = E_{B\ 2a} + D_{0\ 2a}, \quad (3.3)$$

das bedeutet

$$D_{0\ 2a} = 33\ 800\ \text{cm}^{-1} + E_{int}(\text{TFA}) - E_{B\ 2a}. \quad (3.4)$$

Die exakten Werte der beiden verbleibenden Parameter sind unbekannt, es können allerdings Grenzen bzw. Bereiche formuliert werden. Wie oben beschrieben, beträgt die Höhe der Potentialbarriere auf der T₁-Potentialfläche mindestens $E_{B\ 2a} \geq 2\ 250\ \text{cm}^{-1}$. $E_{int}(\text{TFA})$ beträgt im Extremfall der perfekten Kühlung $0\ \text{cm}^{-1}$ und im Fall, dass durch den Molekularstrahl überhaupt keine Kühlung stattfindet, $899\ \text{cm}^{-1}$ (Abschnitt 3.1.4.1). Mit diesen Werten erhält man eine maximale Dissoziationsenergie von

$$D_{0\ 2a} \leq 32\ 449\ \text{cm}^{-1}. \quad (3.5)$$

Eine konkrete untere Schranke kann auf diese Weise nicht angegeben werden, da nicht bekannt ist, wie hoch die Barriere tatsächlich ist, bzw. wieviel interne Energie das COCF₃-Co-Fragment erhält. Der Mindestwert für $D_{0\ 2a}$, der eine perfekte Kühlung im Molekularstrahl voraussetzt, beträgt

$$D_{0\ 2a\ min} = 31\ 550\ \text{cm}^{-1} - E_{int}(\text{COCF}_3). \quad (3.6)$$

$E_{int}(\text{COCF}_3)$ kann grob abgeschätzt werden: Betrachtet man den Abstand des Bandenmaximums von der Linie der maximalen kinetischen Energie bei $\lambda_{Phot.} = 295\ \text{nm}$ (Abb. 3.4 d), also einer Photolysewellenlänge, die etwa der energetischen Position der Überwindung der Barriere entspricht, erhält man einen Wert von $E_{int}(\text{COCF}_3) = 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$. Diese interne Energie würde den Wert der minimalen Dissoziationsenergie auf $D_{0\ 2a} \geq 29\ 150\ \text{cm}^{-1}$ herabsenken. Eine weitere Schätzung für $E_{int}(\text{COCF}_3)$ erhält man, wenn man die hier nicht gezeigte Auftragung der internen Energie des COCF₃-Fragments bei $\lambda_{Phot.} = 295\ \text{nm}$ betrachtet. Diese zeigt eine relativ schmale

Verteilung mit einem Maximum bei $1\,575\text{ cm}^{-1}$. Das entspräche einer Potentialbarriere von $E_{B\,2a} = 3825\text{ cm}^{-1}$ und einer Dissoziationsenergie von $D_{0\,2a} = 29975\text{ cm}^{-1}$. Bei beiden Gedankengängen muss allerdings beachtet werden, dass sowohl die Linie der maximalen kinetischen Energie als auch die Auftragung von $E_{int}(\text{COCF}_3)$ auf dem quantenchemisch berechnetem $D_{0\,2a}$ -Wert (G4-Rechnung) beruhen und damit sicherlich fehlerbehaftet sind.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass aus dem Photolysebereich von $\lambda_{Phot.} = 295,8\text{ nm}$ bis $\lambda_{Phot.} = 264,2\text{ nm}$ die Werte

$$E_{B\,2a} \geq 2\,250\text{ cm}^{-1} \quad (3.7)$$

$$D_{0\,2a} \leq 32\,449\text{ cm}^{-1} \quad (3.8)$$

extrahiert werden können.

Diskussion alternativer Möglichkeiten zur Bestimmung von D_0 Darüber hinaus gibt es keine weiteren Möglichkeiten, $D_{0\,2a}$ und $E_{B\,2a}$ des $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ -Produktkanals zu bestimmen. Die intuitive Methode die lineare Regression des Hauptdissoziationskanals in Abb. 3.10 auf die Abszisse zu extrapolieren bietet nur wenig Informationsgehalt. Sie liefert einen Wert von $25\,873\text{ cm}^{-1}$, dieser Wert entspricht jedoch lediglich einer unteren Grenze für $D_{0\,2a}$, wie mit Hilfe der Abb. 3.11 erklärt werden soll. Im Graph gibt die rote Gerade den bereits bekannten Zusammenhang zwischen Ringradius im TKER-Profil und Photolysewellenlänge wieder (Abb. 3.10). Die Abhängigkeit verhält sich zwar linear, die Steigung m hat aber nicht den Wert 1. Der Grund dafür ist die interne Energie, die das Co-Fragment durch die Photodissoziation erhält. Diese interne Energie wird mit abnehmender Photolyseenergie kleiner, in der Abb. 3.11 ist diese interne Energie durch die schwarzen Pfeile angedeutet. Daraus resultiert der angesprochene lineare Zusammenhang mit $m < 1$. Ohne interne Energie würde die Steigung $m = 1$ betragen (blaue Gerade). Solch eine Situation liegt z.B. vor, wenn das Co-Fragment ein Atom ist, wie es bei den Kalibrierungsmessungen mit Methyljodid der Fall war. Dort kann D_0 direkt am Abszissenabschnitt abgelesen werden. Folglich gibt der Abszissenabschnitt der roten Gerade für TFA in Abb. 3.11 lediglich eine untere Schranke von $D_{0\,2a}$ an. Da nicht bekannt ist, wieviel interne Energie im Co-Fragment landet, kann $D_{0\,2a}$ auf diese Weise nicht exakt ermittelt werden. Unterhalb des Schnittpunktes der beiden Geraden, der die Wellenlänge darstellt bei der keine interne Energie mehr in das Co-Fragment transferiert wird, hat die rote

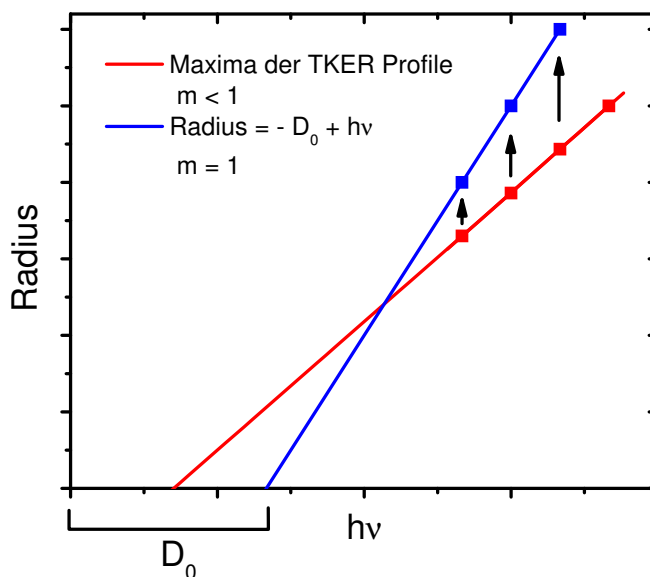


Abbildung 3.11: Schematische Auftragung des Ringradius über der Photolysewellenlänge zur Veranschaulichung der aus dem Graphen extrahierbaren und nicht extrahierbaren D_0 -Werte. Die rote Gerade gibt die Extrapolation der Auftragung aus Abb. 3.10 wieder, die blaue Gerade zeigt eine hypothetische Auftragung der Maxima ohne interne Energie im Co-Fragment. Die schwarzen Pfeile symbolisieren den Betrag dieser inneren Energie. Zur näheren Erläuterung des Graphen siehe Text.

Gerade keine physikalische Bedeutung mehr. Es kann zwar vermutet werden, dass im Fall von TFA der Schnittpunkt unterhalb der Barriere liegt, da das COCF_3 -Fragment selbst bei direktem Überschreiten der Barriere bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 295,8 \text{ nm}$ bereits interne Energie enthält, quantitative Aussagen können aber nicht gemacht werden.

Unter der Annahme, dass die Abkühlung der Muttermoleküle im Molekularstrahl vollständig war, entspricht die blaue Gerade in Abb. 3.11 dem hochenergetischen Ende der Bande im TKER-Profil. Dieses Ende der Bande kann allerdings in den experimentellen Energieprofilen nicht exakt definiert werden. Ein Ende bei 99,99 % der Bandenfläche unterscheidet sich erheblich von einem Ende bei 99,999 % der Fläche, damit bleibt dieser Ansatz hypothetisch. Hinzu kommt, dass die Annahme der vollständigen Abkühlung sicherlich falsch ist. Die blaue Gerade würde sich damit um die Anregung der Muttermoleküle verschieben. Folglich müsste der erhaltene Abszissenabschnitt ebenfalls um diese Anregung korrigiert werden, um den exakten Betrag von $D_{0,2a}$ zu erhalten. Aus den oben genannten Gründen ist die triviale Bestimmung von D_0 , wie sie z.B. in Ref. [5] vorgenommen wurde, nicht möglich. Es bleibt damit bei den in Gleichung 3.7 und 3.8 angegebenen Extremwerten.

Diskussion des möglichen Reaktionsweges Der hier behandelte Dissoziationskanal 2a, der ab $\lambda_{Phot.} \leq 295,8$ nm offen ist und über fast die gesamte S_1 -Absorptionsbande dominiert, führt mit einiger Sicherheit über die T_1 -Potentialfläche. Dafür sprechen mehrere Gründe. Zum einen ähneln die Geschwindigkeitskarten des TFA denen von Aceton (Abschnitt 3.1.4.5), für das ein Dissoziationsweg über die Triplett-Potentialfläche als erwiesen gilt. Die Wahrscheinlichkeit, dass es beim TFA zu einem eigentlich verbotenen ISC kommt, dürfte aufgrund der schwereren Atome und der damit verbundenen höheren Spin-Bahn-Kopplung sogar noch größer sein. Außerdem zeigen die TDDFT-Rechnungen des Potentialverlaufs entlang der brechenden CC-Bindung für den S_1 -Zustand, dass dieser Zustand gebunden ist. Der Knick bzw. das Plateau in Graph 3.10 kann ebenfalls schwer erklärt werden, ohne den T_1 -Zustand hinzuzuziehen. Ein weiterer Hinweis auf die Dissoziation von der Triplett-Potentialfläche ist die fast vollständige Isotropie des Geschwindigkeitskarten. Da es sich beim ISC mit Zeitspannen von 10^{-9} bis 10^{-3} s um einen eher langsamen Prozess handelt, kann das angeregte Molekül mehrmals rotieren, bevor es zerfällt. Damit würde eine mögliche Anisotropie verwischt (Abschnitt 2.1.4). Bei einer direkten Dissoziation aus dem S_1 -Zustand würde man dagegen eine anisotrope Produktverteilung erwarten. Die bisherigen Experimente an TFA belegen zudem, dass es effektive Phosphoreszenz gibt, somit muss der Triplett-Zustand gezwungenermaßen zumindest zeitweise bevölkert sein.

3.1.4.3 Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{Phot.} \leq 264,2$ nm

Parallel zu dem hier untersuchten $CH_3 + COCF_3$ -Produktkanal (2a) findet die Dissoziation zu $CF_3 + COCH_3$ (2b) statt. Ab $\lambda_{Phot.} \leq 264,2$ nm landet nun genug Überschussenergie im $COCH_3$ -Fragment, so dass dieses unimolekular zerfällt. In diesem Photolysewellenlängenbereich gibt es somit einen zweiten, konkurrierenden Prozess, der zu CH_3 -Fragmenten führt. Da es sich dabei um einen statistischen Vorgang handelt, ist die Fragmentverteilung dieses Kanals entsprechend erneut vollständig isotrop.

Bestimmung von $D_{0\ 2b}$ Abbildung 3.12 zeigt analog zu Abb. 3.10 eine Auftragung der TKER-Bandenmaxima über der Photolysewellenzahl. Im Unterschied zur vorherigen Auftragung ist nun für lange Wellenlängen zusätzlich der Verlauf des Gesamtmaximums eingetragen (grüne Punkte). Die lineare Regression dieser Punkte ergibt genau an der

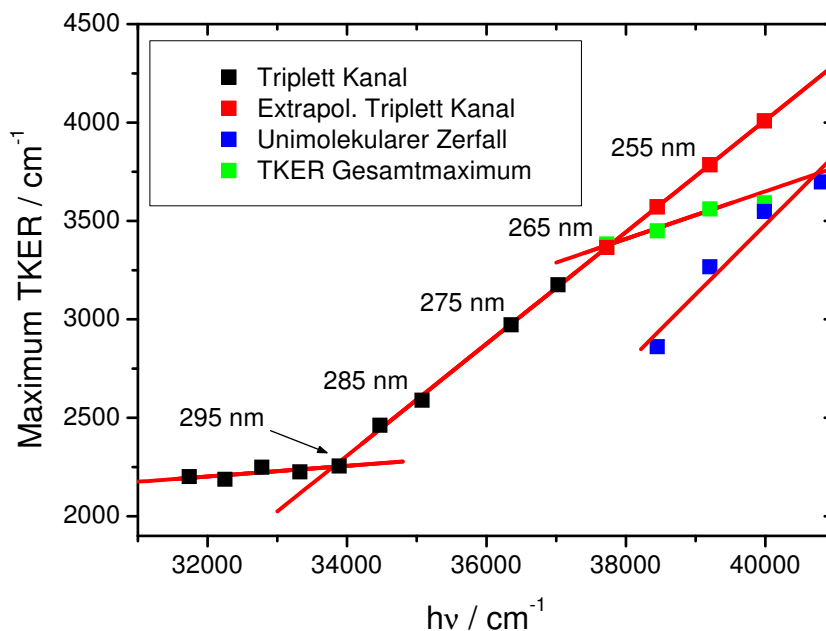


Abbildung 3.12: Auftragung der Bandenmaxima der TKER-Energieprofile gegen die Photolysewellenlänge für TFA. Im Gegensatz zu Abb. 3.10 wird hier für den Photolysekanal bei kurzen Wellenlängen auch das nicht modellierte Gesamtmaximum aufgetragen (grüne Punkte). Die roten Punkte geben die erwarteten Bandenmaxima an, falls kein neuer Kanal hinzukommen würde, die blauen Punkte resultieren aus der zweiten neuen Gauss-Bande. Die schwarzen Punkte stehen nach wie vor für die Maxima der Ringbanden.

Stelle einen Schnittpunkt mit der linearen Regression des Triplett-Kanals, an der sich das lineare Verhalten der TKER-Maxima ändert. Dieser Punkt gibt somit die Öffnung des neuen Kanals an, der CH_3 -Fragmente aus dem unimolekularen Zerfall des COCH_3 liefert. Er liegt bei $h\nu = 37\,845\text{ cm}^{-1}$ ($\cong 264,2\text{ nm}$). Man erkennt in Abb. 3.12 außerdem, dass sich das Gesamtmaximum allmählich vom Triplett-Kanal zur Bande des unimolekularen Zerfalls verschiebt, da der prozentuale Anteil des CH_3 , das aus dem unimolekularen Zerfall des COCH_3 stammt, immer höher wird. Dies ist ein experimenteller Beleg dafür, dass vermehrt der primäre Bindungsbruch zum CF_3 -Fragment stattfindet und so mehr COCH_3 -als CH_3 -Radikale gebildet werden.

In Abwandlung von Gleichung 3.3 kann Gleichung 3.9 aufgestellt werden

$$\begin{aligned}
 h\nu + E_{int}(\text{TFA}) &= D_{0\,2b}(\text{CF}_3 + \text{COCH}_3) + E_{int}(\text{COCH}_3) \\
 &+ E_{int}(\text{CF}_3) + \text{TKER}_{2b}(\text{CF}_3 + \text{COCH}_3).
 \end{aligned}
 \tag{3.9}$$

Die angegebenen Werte für $D_{0\,2b}$ oder TKER_{2b} beziehen sich nun allerdings nicht auf den experimentell beobachteten Kanal 2a, sondern auf den Parallelkanal 2b, bei dem COCH_3

entsteht. Die Höhe der Potentialbarriere E_{B2d} , die zu CO und CH₃ führt, kann mit der inneren Energie des COCH₃ gleichgesetzt werden, da es zum unimolekularen Zerfall des angeregten Fragments kommt, sobald diese Energie überschritten wird. Aus Gl. 3.9 erhält man so

$$D_{02b} = h\nu + E_{int}(\text{TFA}) - E_{B2d} - E_{int}(\text{CF}_3) - \text{TKER}_{2b}. \quad (3.10)$$

Im Unterschied zu Gl. 3.3 stehen in Gl. 3.9 zusätzlich die Terme $E_{int}(\text{CF}_3)$ und TKER_{2b} . Diese sind notwendig, da der Prozess des unimolekularen Zerfalls nicht direkt an der Potentialbarriere einsetzt. Erst wenn das COCH₃-Fragment genug Energie besitzt, um die Barriere zu überwinden, kommt es zur Bildung von CH₃. Die Überschussenergie der Primärdissoziation wird aber auf die kinetische und interne Energie beider Fragmente verteilt. Im Gegensatz zu Gl. 3.4 ist die Energie der Potentialbarriere nun allerdings bekannt, sie beträgt $E_{B2d} = 5\,945\text{ cm}^{-1}$ [34]. Für $E_{int}(\text{TFA})$ wird der Maximalwert von 899 cm^{-1} eingesetzt (Abschnitt 3.1.4.1). Für die Dissoziationsenergie kann damit geschrieben werden

$$D_{02b} = 37\,845\text{ cm}^{-1} + 899\text{ cm}^{-1} - 5\,945\text{ cm}^{-1} - E_{int}(\text{CF}_3) - \text{TKER}_{2b} \quad (3.11)$$

und man erhält

$$D_{02b} \leq 32\,799\text{ cm}^{-1}. \quad (3.12)$$

Damit beträgt die Dissoziationsenergie des CF₃ + COCH₃-Produktkanals (2b) maximal $32\,799\text{ cm}^{-1}$. Die beiden verbleibenden Variablen sind dagegen nicht bekannt. In einer groben Näherung kann allerdings angenommen werden, dass $E_{int}(\text{CF}_3) = 0$ ist, wie es auch beim detektierten CH₃-Fragment der Fall war. Für die TKER kann dann die gemessene TKER des parallelen Produktkanals zu CH₃ + COCF₃ (2a) verwendet werden. Diese wird in Abb. 3.10 auf Höhe des Schnittpunktes an der Ordinate abgelesen und beträgt $\text{TKER}_{2a\,264,2\text{nm}} = 3\,390\text{ cm}^{-1}$. Auf diese Weise gelangt man zu einem angenäherten Wert von $D_{02b} = 29\,409\text{ cm}^{-1}$, der erstaunlich gut zu den gerechneten Werten passt (Abschnitt 3.1.4.4 und Abb. 3.13).

Diskussion des Betrags von $E_{int}(\text{TFA})$ Eine wichtige Information zur genaueren Berechnung der beiden Dissoziationsenergien wäre der Betrag an interner Energie im TFA. Da die Messungen bei einem Hintergrunddruck von $p = 1\text{ bar}$ durchgeführt wurden, ist zwar davon auszugehen, dass die Depopulation der Rotationsniveaus vollständig erfolgte,

Schwingungen werden jedoch mit ziemlicher Sicherheit noch angeregt gewesen sein. Darauf weisen Testmessungen hin, die bei höheren Drücken durchgeführt wurden. Messungen mit $p = 10$ bar Hintergrunddruck führten zu TKER-Banden, die 100 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} schmaler waren. Dadurch verschob sich auch das Maximum um etwa 50 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} zu kleineren Energien. Die Schwankung der Werte lässt sich durch experimentelle Schwierigkeiten erklären, die auftraten, wenn man bis auf den Hintergrunddruck alle Parameter wie Düsenöffnungszeit oder prozentuales Verhältnis des TFA im Molekularstrahl konstant halten wollte. Der Effekt ist allerdings signifikant größer als übliche experimentelle Schwankungen (Abschnitt 2.3.3). Dass die Moleküle im Molekularstrahl aber zumindest teilweise abgekühlt waren, beweist detektiertes CH_3 aus der Photolyse von TFA-Clustern. CH_3 aus Clustern war immer präsent, sobald im hinteren Bereich des Molekularstrahls dissoziiert wurde. Bis auf die Messungen bei langen Wellenlängen (Abb. 3.4 a+b) konnte die Detektion von CH_3 -Fragmenten aus Clustern durch das entsprechende zeitliche Anpassen der Düsenöffnungszeit allerdings vermieden werden.

Quantitativ kann dagegen keine genaue Aussage über die Abkühlung gemacht werden, so dass bei der Rechnung allein auf die oben genannten Extremwerte $E_{int} = 0\text{ cm}^{-1}$ (vollständige Abkühlung aller Freiheitsgrade) und $E_{int} = 899\text{ cm}^{-1}$ (keine Abkühlung der Schwingungen) zurückgegriffen werden konnte. Auch wenn sich die Banden bei einer besseren Abkühlung im Molekularstrahl leicht verschieben, erwartet man qualitativ natürlich dennoch dasselbe Ergebnis wie z.B. dieselben Grenzen für die jeweiligen Photolysebereiche. Bei einer effizienteren Abkühlung würde es allerdings weniger Moleküle geben, die die Barriere auf der T_1 -Potentialfläche auch ohne genügend Photonenenergie überschreiten können und damit das Plateau in Abb. 3.10 erzeugen. Das Beobachten der Öffnung des effektiven Dissoziationskanals über die Triplet-Potentialfläche wäre damit deutlich erschwert. Daneben ist das Vorhandensein des Plateaus ein erneuter Hinweis auf eine nicht vollständige Abkühlung der Muttermoleküle.

3.1.4.4 Vergleich der experimentell erhaltenen Werte für TFA mit gerechneten Werten und Literaturangaben

Im folgenden Abschnitt sollen die experimentell bestimmten Werte

$$D_{0\ 2a} \leq 32\ 449\ \text{cm}^{-1} \quad (3.13)$$

$$D_{0\ 2b} \leq 32\ 799\ \text{cm}^{-1} \quad (3.14)$$

$$E_{B\ 2a} \geq 2\ 250\ \text{cm}^{-1} \quad (3.15)$$

mit Werten aus den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen oder etwaigen Literaturwerten verglichen werden. Wie bereits in der Einleitung geschildert, sind Arbeiten zur Photolyse von TFA bisher allerdings sehr selten. Anand *et al.* [24] beschäftigten sich mit der genauen Energie der Photolysekanäle und führten dazu quantenchemische Rechnungen durch. Sie benutzten die aufwendige CBS-Q//B3-Methode, mit der sie die Dissoziationsenergie des Acetons auf $\Delta D_0 = 49\ \text{cm}^{-1}$ genau reproduzieren konnten. Der Vergleich mit den hier verwendeten quantenchemischen Methoden für TFA in Abb. 3.13 zeigt, dass die G4-Rechnungen ($\Delta D_0 = 1\ 100 - 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$) und die MP2-Rechnungen ($\Delta D_0 \leq 500\ \text{cm}^{-1}$) die kleinsten Abweichungen zu den CBS-Q//B3-Werten aufweisen. Sie sollten also tatsächlich am besten geeignet sein, die Dissoziationsenergien der F-Acetone zu berechnen.

Vergleich und Diskussion für $D_{0\ 2b}$ Im Gegensatz zu experimentellen Angaben zur Dissoziationsenergie oder der Höhe der Triplett-Potentialbarriere des CH_3 -Produktkanals (2a), sind Informationen zur Dissoziationsenergie des Parallelkanals (2b) und dessen Folgezerfalls (2d) zumindest indirekt vorhanden. Gandini *et al.* [26] geben Schwellenwerte E_S für die Öffnung dieser Kanäle an, die zu $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ (2b) und zu $\text{CO} + \text{CF}_3 + \text{CH}_3$ (2b + 2d) führen (Tab. 3.2). Sie wurden mit Phosphoreszenzmessungen des TFA und Fluoreszenzmessungen des CO-Produktfragments bestimmt. Gandinis Werte geben also nicht die reinen Dissoziationsenergien an, sondern setzen sich aus mehreren energetischen Komponenten zusammen. Für den Primärkanal zum $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ (2b) ist das z.B. die Summe

$$E_{S\ 2b} = D_{0\ 2b} + E_{B\ 2b}. \quad (3.16)$$

Die von Gandini ebenfalls ermittelte Energieschwelle $E_{S\ 1a}$ für die Öffnung des $\text{CH}_3 + \text{COCH}_3$ -Produktkanals bei der Photolyse von Aceton (Tab. 3.2) unterscheidet sich

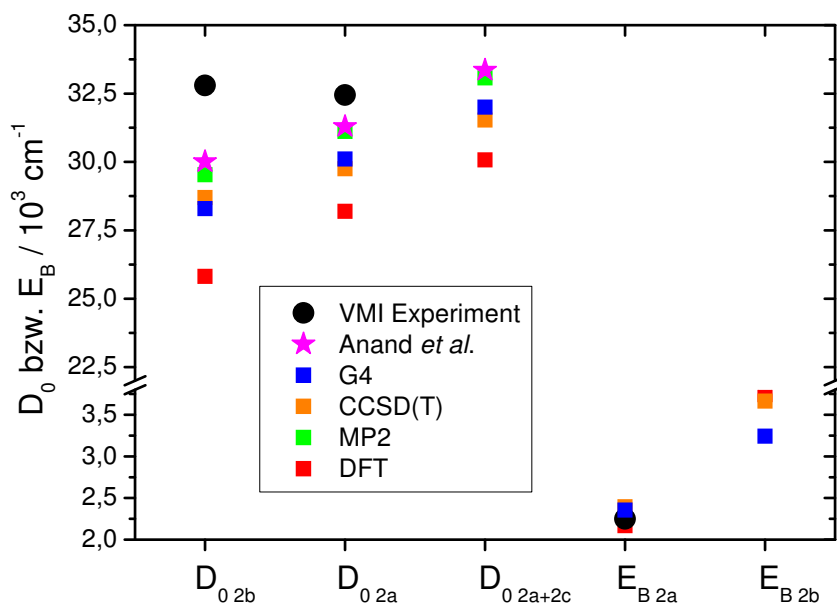


Abbildung 3.13: Vergleich zwischen den berechneten Werten für die Energiebarrieren E_B und Dissoziationsenergien D_0 der verschiedenen quantenchemischen Methoden (Quadrate) mit den experimentell ermittelten Minimal- und Maximalwerten (Kreise) und den gerechneten Werten aus der Literatur (Sterne; nur für D_0 vorhanden) für TFA. Auf eine Darstellung der deutlich abweichenden MP2-Werte für E_B wurde verzichtet. Die eigenen berechneten Werte zur Abbildung stammen aus Tab. 3.1, die gerechneten Literaturwerte von Anand *et al.* aus Ref. [24].

kaum von dem in Tab. 2.3 genannten Literaturwert (Abweichung von $\Delta E_{S_{1a}} = 527\text{ cm}^{-1}$), dem in unseren VMI-Messungen [5] bestimmten Wert (Abweichung von $\Delta E_{S_{1a}} = 472\text{ cm}^{-1}$) oder dem hier berechneten G4-Wert (Abweichung von $\Delta E_{S_{1a}} = 217\text{ cm}^{-1}$). Es kann also davon ausgegangen werden, dass Gandinis Ansatz für den Primärkanal verlässliche Werte liefert. Anders verhält es sich mit Gandinis Schwellenenergie im Falle des Folgezerfalls für Aceton zum $\text{CO} + 2\text{ CH}_3$ (1d). Der Wert von $E_{S_{1d}} = 36375\text{ cm}^{-1}$ weicht um 1939 cm^{-1} vom Wert der Kanalöffnung in Ref. [5] ab. Die Ursache liegt vermutlich in Gandinis Annahme eines direkten Zerfalls des Acetons in die drei Produkte, der sich etwa 20 Jahre nach Gandinis Arbeit als falsch erwiesen hat und durch den Nachweis eines stufenweisen Prozesses widerlegt wurde [6, 35]. Aus demselben Grund weicht vermutlich auch Gandinis Schwellenwert zum $\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CF}_3$ -Produktkanal beim TFA ($E_{S_{2d}}$) weit von dem hier ermittelten Wert ab (Tab. 3.2). Gandinis Schwellenwert würde bedeuten, dass die zweite CH_3 -Quelle beim TFA schon ab $\lambda_{\text{Phot.}} = 291\text{ nm}$ offen ist, eine Tatsache, die den gemessenen Geschwindigkeitskarten definitiv widerspricht. Diese Abweichung liefert einen indirekten Beweis, dass die Dissoziation zu drei Fragmenten beim TFA, wie beim

Tabelle 3.2: Vergleich der experimentellen Schwellenenergien zur Kanalöffnung E_S von Gandini *et al.* [26] mit den hier erhaltenen Werten. Experimentelle Daten für Aceton stammen aus Ref. [5], die berechneten Werte aus Tab. 3.1 und Tab. 2.3. Alle Angaben in cm^{-1} .

Kanal	Wert von	Wert aus dieser Arbeit	Δ
	Gandini <i>et al.</i>	Experiment/CCSD(T)/G4	Experiment/CCSD(T)/G4
$E_{S\ 1a}$	33 227	32 755 / 32 349 / 33 010	472 / 878 / 217
$E_{S\ 1a+1d}$	36 375	38 314 / $-^a$ / $-^a$	1 939 / - / -
$E_{S\ 2b}$	32 877	32 651 ^b / 32 364 / 32 166	226 / 513 / 711
$E_{S\ 2b+2d}$	34 276	37 850 / $-^a$ / $-^a$	3 574 / - / -

a Die hierfür benötigte TKER kann nicht auf triviale Weise berechnet werden.

b Näherung gleicher TKER für Kanal 2a und 2b verwendet, siehe Text.

Aceton, ebenfalls stufenweise erfolgt. Ein Vergleich mit Gandinis TFA-Daten kann also nur für den $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ -Produktkanal (2b) erfolgen.

Die in dieser Arbeit experimentell bestimmte maximale Dissoziationsenergie des $\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$ -Produktkanals (2b) beträgt $D_{0\ 2b} \leq 32\ 799\ \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich zu den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen in Tab. 3.1 ist dieser Wert etwa $\Delta D_{0\ 2b} = 4\ 500\ \text{cm}^{-1}$ (G4) oder $\Delta D_{0\ 2b} = 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (MP2) zu hoch (Abb. 3.13). Diese Abweichung kommt durch die unbekannte TKER zustande, die noch vom Maximalwert subtrahiert werden muss (Gl. 3.11). Behilft man sich mit der Näherung, die experimentell ermittelte TKER des $\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$ -Produktkanals (2a) zu verwenden, landet man bei einem um $3\ 390\ \text{cm}^{-1}$ tieferen Wert von $D_{0\ 2b} = 29\ 409\ \text{cm}^{-1}$. Im Rahmen der intrinsischen quantenchemischen Rechenfehler ergibt das eine beachtliche Übereinstimmung mit den gerechneten Werten. Ein Vergleich von Gandinis Schwellenwert von $E_{S\ 2b} = 32\ 877\ \text{cm}^{-1}$ (Tab. 3.2) mit dem hier erhaltenem Maximalwert von $E_{S\ 2b\ max} = 36\ 041\ \text{cm}^{-1}$, in dem jetzt die experimentelle $D_{0\ 2b\ max}$ ($32\ 799\ \text{cm}^{-1}$) und die gerechnete G4-Potentialbarrierenhöhe $E_{B\ 2b}$ ($3242\ \text{cm}^{-1}$, Tab. 3.1) zusammengefasst sind (Gl. 3.16), zeigt eine Diskrepanz von $\Delta E_{S\ 2b} = 3\ 164\ \text{cm}^{-1}$, erwartungsgemäß ist der hier experimentell ermittelte Maximalwert erneut höher. Der angenäherte Schwellenwert von $E_{S\ 2b} = 32\ 651\ \text{cm}^{-1}$ unterscheidet sich dagegen nur um $226\ \text{cm}^{-1}$ von Gandinis Wert. Damit erhält man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Gandinis Schwellenwert und den hier gerechneten Werten, sowie mit

dem hier experimentell ermitteltem Schwellenwert, wenn die Näherung verwendet wird. Außer Gandinis und Anands Ergebnissen werden in der Literatur keine weiteren experimentellen oder gerechneten Werte zur Photolyse von TFA genannt, so dass bei einem Vergleich allein auf die eigenen Rechnungen zurückgegriffen werden kann.

Vergleich und Diskussion für $D_{0\ 2a}$ Der experimentell ermittelte Wert der Dissoziationsenergie für den CH_3 -Produktkanal (2a) beträgt $D_{0\ 2a} \leq 32449\ \text{cm}^{-1}$. Im Vergleich dazu ergab die G4-Rechnung einen Wert von $D_{0\ 2a} = 30105\ \text{cm}^{-1}$ und die MP2-Rechnung einen Wert von $D_{0\ 2a} = 31100\ \text{cm}^{-1}$ (Tab. 3.1), Anands Wert liegt bei $D_{0\ 2a} = 31295\ \text{cm}^{-1}$ [24]. Alle gerechneten Werte sind damit in Anbetracht der bekannten Rechenfehler, der aus den Aceton-Rechnungen bekannten Tendenz leicht zu niedrig gerechneter Werte (Abschnitt 2.4), und der Tatsache, dass es sich beim experimentellem Resultat um einen Maximalwert handelt, in Übereinstimmung mit diesem.

Vergleich und Diskussion für $E_{B\ 2a}$ Die quantenchemisch berechnete Höhe der Potentialbarriere $E_{B\ 2a}$ für den CH_3 -Produktkanal (2a) schwankt zwischen $E_{B\ 2a} = 2167\ \text{cm}^{-1}$ (DFT) und $E_{B\ 2a} = 4497\ \text{cm}^{-1}$ (MP2), wobei der dazwischen liegenden G4-Rechnung ($E_{B\ 2a} = 2355\ \text{cm}^{-1}$) das meiste Vertrauen geschenkt werden kann. Es fällt auf, dass fast alle berechneten Werte der Potentialbarriere, wie auch schon beim Aceton, und im Gegensatz zu den gerechneten Dissoziationsenergien, über dem experimentellen Wert liegen. Im hier durchgeführten Experiment ergab sich eine Mindesthöhe der Potentialbarriere von $E_{B\ 2a} \geq 2250\ \text{cm}^{-1}$. Damit kommt es zwischen Rechnung und Experiment zumindest nicht zu einem Widerspruch. Genauere Aussagen können jedoch nicht gemacht werden, da es sich beim experimentellen Wert, wie erwähnt, um einen Minimalwert handelt. Die in Abschnitt 3.1.4.2 vorgenommene Schätzung der internen Energie des $\text{COCF}_3\text{-Co}$ -Fragments auf $E_{int}(\text{COCF}_3) = 2400\ \text{cm}^{-1}$ oder $E_{int}(\text{COCF}_3) = 1575\ \text{cm}^{-1}$ würde eine Höhe der Potentialbarriere von $E_{B\ 2a} = 4650\ \text{cm}^{-1}$ bzw. $E_{B\ 2a} = 3825\ \text{cm}^{-1}$ ergeben. Diese Angaben sind allerdings mit Vorsicht zu genießen, da sie letztendlich auf den $D_{0\ 1a}$ -Werten der G4-Rechnungen basieren (Abschnitt 3.1.4.2). Ein deutlich höherer, experimenteller Wert könnte allerdings zu dem Schluss führen, dass außer der Barriere eine weitere Ursache für die Öffnung des Kanals verantwortlich ist. Tatsächlich gibt es mit dem ISC theo-

retisch einen solchen Faktor. Im folgenden Absatz soll begründet werden, warum diese Möglichkeit allerdings sehr unwahrscheinlich ist.

Neben der Barriere auf der Triplett-Potentialfläche könnte die energetische Position des ISC zwischen dem S_1 - und dem T_1 -Zustand die entscheidende Rolle für die Öffnung des CH_3 -Produktkanals (2a) spielen. Liegt das ISC energetisch höher als die Potentialbarriere, wird deren Höhe für den Dissoziationsprozess unbedeutend. Das Plateau und der erste Schnittpunkt in Graph 3.10 würden entsprechend durch das ISC gebildet und Anhaltspunkte über dessen Position enthalten, anstatt Informationen über die Potentialbarrierehöhe zu liefern. Allein aufgrund der VMI-Experimente kann keine Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten getroffen werden. In Kombination mit den Daten der quantenchemischen Rechnungen lässt sich allerdings annehmen, dass die Energiebarriere der entscheidende Faktor für die Kanalöffnung ist. Während man beim experimentellem Wert nicht zwischen den zwei Ursachen unterscheiden kann, beziehen sich die Berechnungen allesamt allein auf die Barriere auf der Triplett-Potentialfläche. Eine quantenchemische Berechnung des ISC wäre dagegen nicht trivial. Würde das ISC energetisch über dem Barrierenscheitel liegen, würde man im Vergleich zu den Rechnungen einen höheren experimentellen Wert erwarten. Das Gegenteil ist der Fall, alle berechneten Werte (bis auf den DFT-Wert) liegen über dem experimentellem Resultat, damit würde die Position der Kanalöffnung durch die Potentialbarrierehöhe, und nicht durch das ISC bestimmt werden. Bei dieser Argumentation muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Rechnungen intrinsische Fehler beinhalten, und vor allem, dass es sich beim experimentell ermitteltem Wert lediglich um eine untere Schranke handelt, der tatsächliche Wert also durchaus höher liegen kann.

Aus der Literatur lässt sich allerdings ein weiteres Argument dafür ableiten, dass das ISC energetisch unterhalb der T_1 -Barriere liegt. Hackett *et al.* [17] gibt für den $S_0 \rightarrow S_1$ 0-0-Übergang einen Wert von $E_{S_0 \rightarrow S_1} = 29\,500\text{ cm}^{-1}$ an, für den $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang bestimmte er eine Energie von $E_{S_0 \rightarrow T_1} = 26\,200\text{ cm}^{-1}$. Die experimentelle Schwelle zur Kanalöffnung liegt bei $E_{S_{2a}} = 33\,800\text{ cm}^{-1}$ (was $\lambda_{Phot.} = 295,8\text{ nm}$ entspricht) und damit $4\,300\text{ cm}^{-1}$ bzw. $7\,600\text{ cm}^{-1}$ über dem Ursprung der jeweiligen Zustände. Insbesondere im T_1 -Zustand dürfte die Dichte der Schwingungs-Rotations-Zustände, und damit die Wahrscheinlichkeit eines ISC, auf Höhe der Potentialbarriere damit beträchtlich hoch sein. Dies spricht dafür, dass es bereits unterhalb des Barrierenscheitels zu einem ISC zwischen den

S₁- und T₁-Zuständen kommt. Aus derselben Argumentation heraus wird in Ref. [4, 36] für Aceton eine analoge Reihenfolge vermutet. In diesen Arbeiten wird außerdem die These aufgestellt, dass die Kopplung zwischen T₁- und S₁-Zustand deutlich stärker ist, als zwischen T₁- und S₀-Zustand. Durch die dreifache Fluorierung dürfte die Wahrscheinlichkeit eines ISC durch die höhere Spin-Bahn-Kopplung zudem steigen. Außerdem sinkt der Ursprung des T₁-Zustandes relativ zum S₀, wie Ref. [17] experimentell belegt und die hier durchgeführten Rechnungen bestätigen konnten. Dies hat wiederum eine Erhöhung der Zustandsdichte und eine größere Wahrscheinlichkeit für das ISC zur Folge. Stimmt die vorgeschlagene Reihenfolge beim Aceton, wird diese auf TFA umso mehr zutreffen. Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits unterhalb des Energiemaximums der Potentialbarriere zu einem ISC kommt.

3.1.4.5 Vergleich der Photolyse von TFA und Aceton

Im Vergleich zum Aceton, das auch mit der VMI-Methode in unserem Labor untersucht wurde [5], scheint die Photodissoziation des TFA nach Anregung in den S₁-Zustand recht ähnlich zu verlaufen. Die Geschwindigkeitskarten zeigen prinzipiell dieselben Komponenten. Im roten Bereich der Absorptionsbande ist beim Aceton nur eine breite, strukturlose Bande vorhanden, ab $\lambda_{Phot.} \leq 305,3$ nm erscheint dann zusätzlich ein Ring der zu kürzeren Wellenlängen größer und breiter wird. Im mittleren Bereich der Absorptionsbande ist dieser Ring die einzige Komponente der Geschwindigkeitskarten. Ab $\lambda_{Phot.} \leq 261$ nm wird der Ring zu Gunsten einer neuen, breiten Komponente wieder schwächer. Das Maximum der neuen Bande liegt nah an der Mitte der Geschwindigkeitskarten. Die Anisotropie ist ähnlich wie beim TFA nicht stark ausgeprägt, allein für den Ring gibt es mit $\beta = 0,2$ eine deutlichere Abweichung von Null. Unterschiede zu den Untersuchungen an TFA zeigten sich allerdings in der Signalintensität, die für Aceton deutlich höher war. Die ϵ -Werte (Basis e) beider Substanzen (Abb. 3.2) sind sich jedoch recht ähnlich. Der Unterschied der Intensitäten beruht vielmehr darauf, dass der CF₃ + COCH₃-Produktkanal (2b) beim TFA energetisch leichter zugänglich ist. Es ist davon auszugehen, dass mehr als die Hälfte der TFA-Moleküle nach diesem Mechanismus dissoziiert, beim Aceton fehlt dagegen solch ein konkurrierender Kanal.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit der VMI-Ergebnisse ist stark davon auszugehen, dass der Dissoziationsmechanismus für TFA in den drei Bereichen jeweils der gleiche ist. Damit

können die gut belegten Befunde der Photolyse von Aceton auf die Photodissoziation des TFA übertragen werden.

2008 wurde für die Photodissoziation von Aceton bei niedrigen Wellenlängen ($\lambda_{Phot.} = 230$ nm) ein weiterer Produktkanal entdeckt, der zu CO und Ethan führt und zu einem Anteil von 15 % vorliegt [37]. Bei diesem Kanal wird eine der Bindungen zum CH₃ sehr weit gestreckt, allerdings bricht sie nicht vollständig. Stattdessen wandert die CH₃-Gruppe um das Molekül herum und abstrahiert auf der anderen Seite des Moleküls die andere CH₃-Gruppe, so dass letztlich CO und hoch schwingungsangeregtes Ethan entstehen



Aus diesem Grund wird der Kanal als „roaming“-Kanal (von engl. herumwandern) bezeichnet, er wurde erstmals 2004 bei der Photolyse von Formaldehyd beobachtet [38] und ist seitdem auch für Acetaldehyd [39] nachgewiesen worden. Bei der Photodissoziation von TFA müsste bei einem roaming-Mechanismus entsprechend CH₃CF₃ gebildet werden. Da dieses Produkt bisher nicht beobachtet wurde, ist nicht davon auszugehen, dass der roaming-Kanal bei der Photolyse von TFA existiert. Mit der hier durchgeführten Detektion von CH₃-Fragmenten kann dieser Kanal jedoch nicht nachgewiesen werden und damit experimentell auch nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend zeigt Abb. 3.14 die schematischen Potentialhyperflächen der untersten drei elektronischen Zustände für TFA, wie sie sich aus den hier durchgeführten Messungen und quantenchemischen Rechnungen ergeben. Qualitativ sind diese Potentialflächen identisch mit denen des Acetons, die vermuteten Potentialflächen aus Abb. 3.1 konnten somit experimentell und mit quantenchemischen Rechnungen bestätigt werden. Die rot-gestrichelten Linien suggerieren die energetischen Grenzen der drei Dissoziationsbereiche. Neben diesen qualitativen Ergebnissen konnten sowohl für die Barriere $E_{B\ 2a}$ als auch für die Dissoziationsenergie $D_{0\ 2a}$ (CH₃+COCF₃) und $D_{0\ 2b}$ (CF₃+COCH₃) quantitative Aussagen gemacht werden (Abb. 3.13). In einer nachfolgenden Arbeit (Abschnitt 3.2) werden nun die einfach und doppelt fluorierten Acetone untersucht, um zu überprüfen, ob die Photolyse demselben Mechanismus folgt und um darüber hinaus mögliche Tendenzen bezüglich der Dissoziationsenergien, Potentialbarrieren etc. innerhalb der Reihe der F-Acetone herauszuarbeiten.

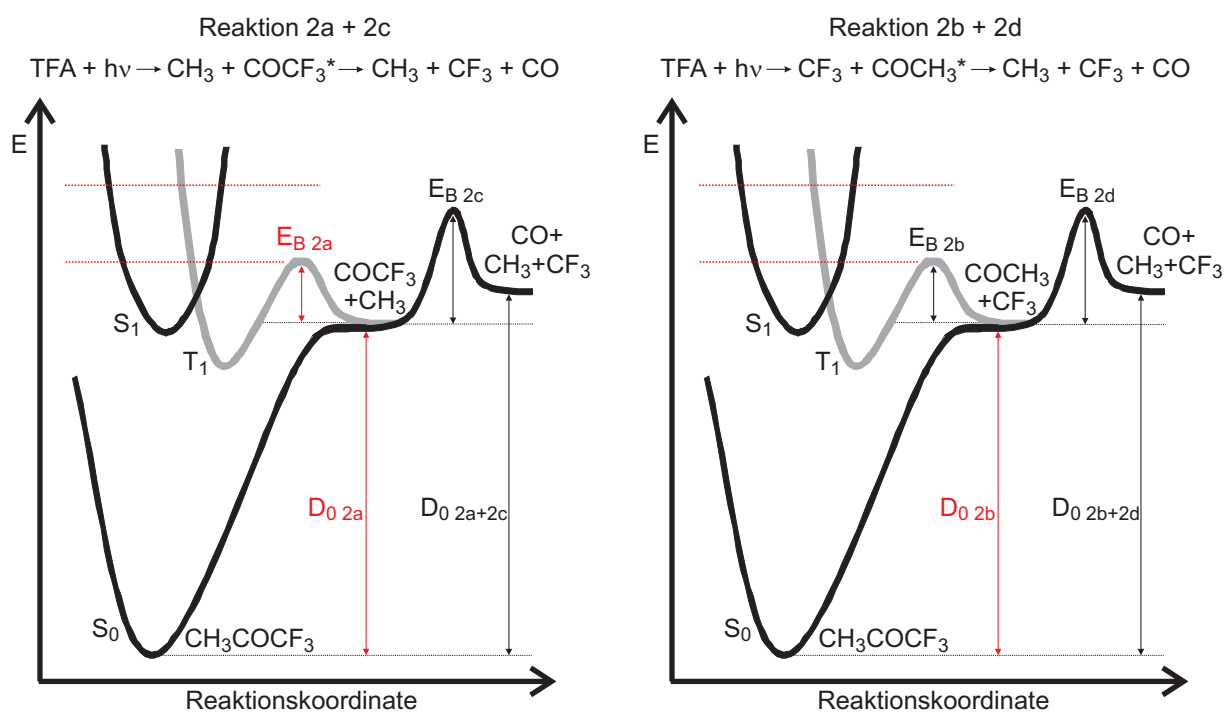


Abbildung 3.14: Schematische Potentialhyperflächen der untersten elektronischen Zustände von TFA, wie sie sich aus den experimentellen und gerechneten Daten dieser Arbeit ergeben. Die gestrichelten roten Linien grenzen die drei ermittelten Dissoziationsbereiche ab. Die rot eingefärbten Variablen konnten in dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt werden.

3.1.5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmals das Photodissoziationsverhalten von TFA nach Anregung in die S_1 -Bande ($\lambda = 235 - 333$ nm) untersucht. Dafür wurde die Methode der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie verwendet, wobei das CH_3 -Fragment detektiert wurde. Der Hauptdissoziationskanal für dieses Produkt öffnet ab $\lambda_{\text{Phot.}} \leq 295,8$ nm, sobald eine energetische Barriere überschritten ist, die auf der T_1 -Potentialfläche liegt (Kanal 2a). Ein großer Anteil der frei werdenden Überschussenergie wird in die innere Energie des COCF_3 -Fragments, und dort besonders in die OCCF-Deformationsschwingung, übertragen. Als Beleg für den Weg über die Triplett-Potentialfläche wurden die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen, die geringe Anisotropie und die große Ähnlichkeit der Geschwindigkeitskarten mit denen des Acetons herangezogen. Unterhalb der Barriere können die Moleküle nur durch die Anregung mit mehr als einem Photon dissoziieren oder indem sie bereits genügend interne Energie mitbringen. Beide Prozesse sind jedoch bei weitem nicht so effizient wie der Triplett-Kanal. Für die Barriere konnte experimentell eine untere Schranke von $E_{B\,2a} \geq 2\,250$ cm^{-1} ermittelt werden. Ab $\lambda_{\text{Phot.}} \leq 264,2$ nm entstehen zusätzlich CH_3 -Fragmente durch die unimolekulare Folgedissoziation des schwingungsangeregten COCH_3 -Radikals (Kanal 2d). Dieses stammt aus dem parallelen Reaktionskanal, der zu CF_3 und COCH_3 führt (Kanal 2b). Für die Dissoziationsenergie des CH_3 -Produktkanals konnte ein Maximalwert von $D_{0\,2a} \leq 32\,449$ cm^{-1} und für den CF_3 -Kanal ein Maximalwert von $D_{0\,2b} \leq 32\,799$ cm^{-1} ermittelt werden. Zu allen drei Werten lagen in der Literatur bisher keine experimentellen Ergebnisse vor.

Damit ähnelt der Photodissoziationsprozess dem von Aceton oder Hexafluoraceton, und unterscheidet sich deutlich von der Photolyse anderer ähnlicher einfacher Ketone wie dem Methylethylketon oder von 1-Monochloraceton.

Literatur

- [1] Maranzana, A.; Barker, J. R.; Tonachini, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4129-4141.
- [2] Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J.; Jacob, D. J. *Nature* **1995**, *378*, 50-54.
- [3] Singh, H. B.; O Hara, D.; Herlth, D.; Sachse, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 1805-1819.
- [4] Haas, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 6-16.
- [5] Dziarzhyski, S. *Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2008.
- [6] North, S. W.; Blank, D. A.; Gezelter, J. D.; Longfellow, C. A.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4447-4460.
- [7] Diau, E. W.-G.; Koetting, C.; Zewail, A. H. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 273-293.
- [8] Zhong, Q.; Poth, L.; A. W. Castleman, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 192-196.
- [9] Chen, W.-K.; Ho, J.-W.; Cheng, P.-Y. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6805-6817.
- [10] Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1841-1845.
- [11] Blitz, M. A.; Heard, D. E.; Pilling, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6742-6756.
- [12] Liu, D.; Fang, W.-H.; Fu, X.-Y. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 86-92.
- [13] Carr, S.; Shallcross, D. E.; Canosa-Mas, C. E.; Wenger, J. C.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J. J.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3874-3883.

- [14] Bogdanov, B.; McMahon, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 593-613.
- [15] Choi, S. C.; Boyd, R. J. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 836-842.
- [16] Evangelisti, L.; Favero, L. B.; Maris, A.; Melandri, S.; Vega-Toribio, A.; Lesarri, A.; Caminati, W. *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *259*, 65-69.
- [17] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 665-671.
- [18] Metcalfe, J.; Phillips, D. *J. Chem. Soc.* **1975**, *72*, 1574-1583.
- [19] Beavan, S. W.; Inoue, H.; Phillips, D.; Hackett, P. A. *J. Photochem.* **1978**, *8*, 247-261.
- [20] Sieger, R.; Calvert, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5197-5201.
- [21] Smith, R. M.; Calvert, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2345-2351.
- [22] Dawidowic, E. A.; Patrick, C. R. *J. Chem. Soc.* **1964**, *11*, 4250-4254.
- [23] Amphlett, J. C.; Whittle, E. *Trans. Faraday Soc.* **1967**, *63*, 80-90.
- [24] Anand, S.; Zamari, M. M.; Menkir, G.; Levis, R. J.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3162-3165.
- [25] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 671-678.
- [26] Gandini, A.; Hackett, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6195-6205.
- [27] Renth, F.; Riedel, J.; Temps, F. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 033103/1-12.
- [28] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, V. N.; Staroverov, R. K.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, J. C. B.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.;

- Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; O. Farkas, J. B. F.; J. V. Ortiz, J. C.; Fox, D. J. "Gaussian 09, Revision A.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [29] Kaweetirawatt, T.; Yamaguchi, T.; Higashiyama, T.; Sumimoto, M.; Hori, K. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 1097-1104.
- [30] Pollack, S. K.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4845-4846.
- [31] Chiang, Y.; Kresge, A. J.; Schepp, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3977-3980.
- [32] Rosenberg, R. E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5562-5567.
- [33] Durig, J.; Church, J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36*, 957-964.
- [34] North, S.; Blank, D. A.; Lee, Y. T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 38-42.
- [35] Trentelman, K. A.; Kable, S. H.; Moss, D. B.; Houston, P. L. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7498-7513.
- [36] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4083-4091.
- [37] Goncharov, V.; Herath, N.; Suits, A. G. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9423-9428.
- [38] Townsend, D.; Lahankar, S. A.; Lee, S. K.; Chambreau, S. D.; Suits, A. G.; Zhang, X.; Rheinecker, J.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *Science* **2004**, *306*, 1158-1161.
- [39] Houston, P. L.; Kable, S. H. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 16079-16082.

3.2 Untersuchung der Photodissoziation von 1-,1-Difluoraceton und 1-Monofluoraceton

Abstract

The investigation of the photodissociation of 1-monofluoroacetone (MFA) and 1,1-difluoroacetone (DFA) is the missing link between the well known photolysis of acetone [1–3] and our recent study on 1,1,1-trifluoroacetone (TFA) [4]. Like TFA, both molecules can be formed in the atmosphere by oxidation of fluorinated hydrocarbons and therefore are of great relevance for atmospheric chemistry. This work is concerned with the photolysis of MFA and DFA after excitation to the S_1 electronic state. The mechanism of the photolysis was investigated by the technique of velocity map imaging (VMI). After photolysis with a first laser pulse ($\lambda_{Phot.} = 235 - 333$ nm), a second laser pulse ionizes the resulting CH_3 fragment inside a Wiley-McLaren ion optic, using the $2p^2A_2'' \rightarrow 3p^2A_2''$ ($v = 0$) transition ($\lambda_{Ion.} = 333.5$ nm). The CH_3 ions are then accelerated towards a position-sensitive detector. After an inverse Abel transformation [5], the 3D-information can be recovered from the 2D-projection giving the velocity and angular distributions.

Results show that the mechanism of the photolytical dissociation for both molecules is very similar to the photolysis of TFA and acetone. Above $\lambda_{Phot.} \geq 300$ nm there is no efficient dissociation channel. However, there still can be dissociation, either by a multi-photon process or by molecules which have much internal energy. Around $\lambda_{Phot.} = 300$ nm, the photon energy is high enough to surmount an energetic barrier. Now the dissociation takes place from the triplet surface after an ISC. This channel is very efficient and signal intensity is high. A large percentage of the excess energy is transferred to the internal energy of the acetyl co-fragment. Above around $\lambda_{Phot.} \leq 270$ nm, it comes to the unimolecular decay of the excited acetyl, which is formed in the parallel dissociation channel, resulting in an additional CH_3 source.

In the acetone \rightarrow TFA series, the dissociation energy leading to CH_3 rises continuously with increasing number of F-atoms in the molecule. In contrast, the barrier height decreases and has the lowest value for TFA. However the increase of the dissociation energy is higher, so that the dissociation channel opens later for higher fluorinated acetones. Accordingly, the internal energy of the acetyl fragment, at a given wavelength, is lower, and the unimolecular decay starts at shorter wavelengths. For each fluorinated acetone, the dissociation from the triplet surface is the dominating channel.

Kurzzusammenfassung

Die Untersuchung der Photodissoziation von 1-Monofluoraceton (MFA) und 1,1-Difluoraceton (DFA) ist das fehlende Bindeglied zwischen der gut untersuchten Photolyse von Aceton [1–3] und unserer kürzlich erfolgten Arbeit zu 1,1,1-Trifluoraceton (TFA) [4]. Genau wie TFA werden beide untersuchten Moleküle in der Atmosphäre durch die Oxidation von fluorierten Kohlenwasserstoffen ständig nachgebildet und sind daher für die Atmosphärenchemie von großer Relevanz. Diese Arbeit setzt sich mit der Photolyse von MFA und DFA nach Anregung in den S_1 -Zustand auseinander. Der Photolysemechanismus wurde mit der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie untersucht. Nach der Photolyse durch einen ersten Laserpuls ($\lambda_{Phot.} = 235 - 333$ nm), ionisiert ein zweiter Laserpuls die entstehenden CH_3 -Fragmente innerhalb einer Wiley-McLaren Ionenoptik über den $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$ -Übergang ($v = 0$; $\lambda_{Ion.} = 333,5$ nm). Die gebildeten CH_3 -Ionen werden daraufhin auf einen ortsauflösenden Detektor beschleunigt. Nach einer inversen Abel-Transformation [5] wird die 3D-Information aus der 2D-Projektion und damit die Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung erhalten.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Photolysemechanismus für beide Moleküle dem von Aceton und TFA sehr ähnlich ist. Unterhalb $\lambda_{Phot.} = 300$ nm liegt kein effizienter Dissoziationskanal vor. Es kann allerdings durch einen Mehrphotonenprozess oder durch schwingungsangeregte Moleküle dennoch zu einer Dissoziation kommen. Ab $\lambda_{Phot.} = 300$ nm ist die Photonenenergie schließlich hoch genug um eine energetische Barriere zu überwinden. Nun findet eine sehr effiziente Dissoziation nach einem ISC vom S_1 -Zustand auf der T_1 -Potentialfläche statt. Ein großer Prozentsatz der Überschussenergie gelangt als innere Energie in das Acetyl-Fragment. Für kürzere Wellenlängen kommt es schließlich zum unimolekularen Zerfall dieser angeregten Acetyls und es resultiert eine zweite CH_3 -Quelle.

In der Reihe Aceton \rightarrow TFA steigt die Dissoziationsenergie, die zum CH_3 -Fragment führt, mit der Anzahl der F-Atome im Molekül. Im Gegensatz dazu sinkt die Höhe der Potentialbarriere und hat für TFA den niedrigsten Wert. Da jedoch die Erhöhung der Dissoziationsenergie größer ist, resultiert eine spätere Öffnung des effektiven T_1 -Dissoziationskanals für höher fluoridierte Acetone. Entsprechend ist die interne Energie des Acetyl-Fragments bei einer gegebenen Wellenlänge niedriger und der unimolekulare Zerfall setzt erst bei kürzeren Wellenlängen ein.

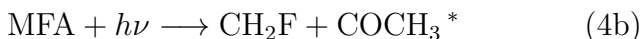
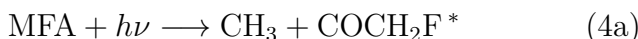
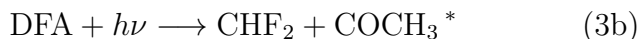
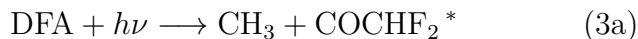
3.2.1 Einleitung

Nach der von unserer Gruppe durchgeführten Untersuchung der wellenlängenabhängigen Photodissoziation von Aceton in Ref. [3] und 1-,1-,1-Trifluoraceton (TFA) in Abschnitt 3.1 soll mit dieser Arbeit die Lücke in der Fluorierungsabfolge durch die Untersuchung von 1-Monofluoraceton (MFA) und 1-,1-Difluoraceton (DFA) geschlossen werden. Während sich über die Photochemie des Acetons viele Literatureinträge finden, sind es im Fall von TFA nur einige wenige. Kenntnisse zur Photolyse von MFA und DFA sind dagegen so gut wie gar nicht existent. So sind weder Informationen über mögliche Produktkanäle und ihre Dissoziationsenergien, noch über die beteiligten elektronischen Zustände vorhanden. Dabei spielen die Photodissoziationsprodukte der fluorierten Acetone (F-Acetone), die durch Oxidation der in der Troposphäre omnipräsenten fluorierten Kohlenwasserstoffe kontinuierlich gebildet werden, eine große Rolle in der Atmosphärenchemie. Darüber hinaus ist allein bekannt, dass die Photolyse der Hauptabbauweg für atmosphärische F-Acetone sind [6]. Die Untersuchung der wellenlängenabhängigen Photolyse von DFA und MFA ist damit mehr als überfällig.

Zur Photolyse von MFA gibt es bisher lediglich einen Literatureintrag. Pritchard *et al.* [7] dissoziierten MFA bei $\lambda_{phot.} = 313$ nm, allerdings unter Normaldruckbedingungen, so dass keine Unterscheidung verschiedener Radikalkanäle möglich war. Hackett *et al.* [8–10] sowie Metcalfe *et al.* [11] nahmen Absorptions- und Emissionsspektren des MFA auf und bestimmten die Fluoreszenzlebensdauer (Tab. 1.1). Hackett bestimmte für MFA außerdem die Energien des $S_0 \rightarrow S_1$ - und des $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs [8] (ebenfalls Tab. 1.1). Zur Photochemie des DFA gibt es dagegen überhaupt keine Literaturangaben, so ist bisher noch nicht einmal das UV-Spektrum dieser Verbindung bekannt.

Die Photolyse des TFA und des Acetons verläuft prinzipiell ähnlich, in beiden Fällen wird zunächst eine der beiden α -CC-Bindungen homolytisch gebrochen. Zum Verständnis sind in Abb. 3.1 die Potentialflächen für die Reaktionskoordinate der Bindungsbrüche schematisch dargestellt. Der Dissoziationskanal führt nach dem Überwinden einer energetischen Barriere E_B über die Triplett-Potentialfläche. Das $COCH_3$ - oder $COCF_3$ -Fragment geht schwingungsangeregt aus diesem Prozess hervor. Ab einer bestimmten Wellenlänge wird die interne Energie so hoch, dass es zu einem unimolekularem Folgezerfall kommt. Für die Photolyse des MFA und DFA wird aufgrund der großen strukturellen Gemein-

Samkeiten zwischen TFA und Aceton ebenfalls ein ähnlicher Mechanismus erwartet, dass bedeutet das nach einem Bindungsbruch auf der Triplett-Potentialfläche die primären Produktkanäle $\text{CH}_3 + \text{COCH}_x\text{F}_y$ und $\text{CH}_x\text{F}_y + \text{COCH}_3$ erwartet werden:



Allerdings kann nicht *per se* von einem analogem Dissoziationsprozess ausgegangen werden, da die Photodissoziation sehr ähnlicher Moleküle wie Methylethylketon oder 1-Monochloraceton nach einem völlig anderem Mechanismus verläuft. Neben der Aufklärung des Photodissoziationsprozesses sollen in dieser Arbeit zusätzlich vor allem Tendenzen in der Photochemie der F-Acetone erforscht werden. Zur Aufklärung der Photolysemechanismen wird in dieser Arbeit die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) verwendet. Detektiert wird dabei das CH_3 -Fragment, so dass Kanal 3a/4a und 3d/4d direkt beobachtet werden können.

3.2.2 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des VMI wurde bereits in Abschnitt 2.3 und Abschnitt 3.1 beschrieben, hier sollen einzig die wichtigsten Komponenten genannt werden. Beim VMI-Experiment gelangen die Moleküle in einer 5 %-Mischung mit Helium durch eine Molekularstrahlvorrichtung in eine evakuierte Edelstahlkammer und von dort durch einen Skimmer in das Innere einer Wiley-McLaren-Ionenoptik. Zwischen den ersten beiden Elektroden werden die Moleküle anschließend von einem Nanosekunden-Laser photolytisiert ($\lambda_{Phot.} = 235$ nm bis $\lambda_{Phot.} = 333$ nm). 20 ns später wird eines der Fragmente am selben Ort mit einem zweiten Laser zustandsselektiv ionisiert. In dieser Arbeit wurde das CH_3 -Fragment über den 2+1 REMPI-Übergang $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$ ($v = 0$) ionisiert ($\lambda_{Phot.} = 333,5$ nm). Die benötigten Wellenlängen wurden erzeugt, indem ein YAG-Laser (Firma Innolas, Typ Spitlight 1200) und ein Excimer-Laser (Firma Lambda Physics, Typ EMG 201) durchstimmbare Farbstofflaser (Firma Lambda Physics, Typ FL 3002) pumpten. Die Wellenlänge der Laserstrahlen wurde mit einem BBO- oder KDP-Kristall verdoppelt, so dass schließlich eine Leistung von jeweils 1 mJ/Puls vorhanden war. Der REMPI-Laser wurde dabei so weit abgeschwächt, dass er allein kein Signal mehr lieferte. Durch ein zuvor mit SimIon8 [12] Simulationen bestimmtes Spannungsverhältnis werden die Ionen in Richtung eines ortsauflösenden Detektors beschleunigt, auf dem sie letztendlich auftreffen. Der Detektor besteht aus zwei MCPs (Photec Limited) in Chevron-Anordnung, einem dahinter liegenden Phosphorschirm und einer CCD-Kamera (La Vision) die den Phosphorschirm abfotografiert. Bei einer Frequenz des Experiments von $\nu = 20$ Hz, erhält man nach 72 000 bis 144 000 Durchgängen eine vollständige Geschwindigkeitskarte. Über eine inverse Abel-Transformation wird aus dieser 2D-Projektion die 3D-Information zurückgewonnen. Dafür wurde in dieser Arbeit die Methode der Inversion mit iterativer Regularisierung verwendet [5]. Zur Verifizierung der experimentellen Resultate wurden quantenchemische DFT- (B3LYP-Funktional), CCSD(T)-, MP2- (alle mit aug-cc-pVTZ Basissatz) und G4-Rechnungen durchgeführt. Dafür wurde das Programm Gaussian09 [13] verwendet. Alle berechneten Energien wurden mit Nullpunktskorrekturen versehen, der Basissatzüberlagerungsfehler wurde mit der CPC-Methode behoben.

3.2.3 Ergebnisse

3.2.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Vor den eigentlichen VMI-Messungen wurden die UV-Absorptionsspektren der zu untersuchenden Substanzen aufgenommen. In Abb. 3.15 sind sie zusammen mit den Spektren des TFA und des Acetons dargestellt. Die Messung von DFA ist dabei die erste jemals durchgeführte. Man erkennt, dass die S_1 -Banden der gemessenen Moleküle sowohl eine ähnliche Position (etwa $\lambda = 230 - 330$ nm) als auch einen ähnlichen ϵ -Wert (Basis e) aufweisen. Für die VMI-Experimente erfolgte die Photolyse innerhalb dieser S_1 -Banden in Schritten von $\lambda = 5$ nm bis 10 nm.

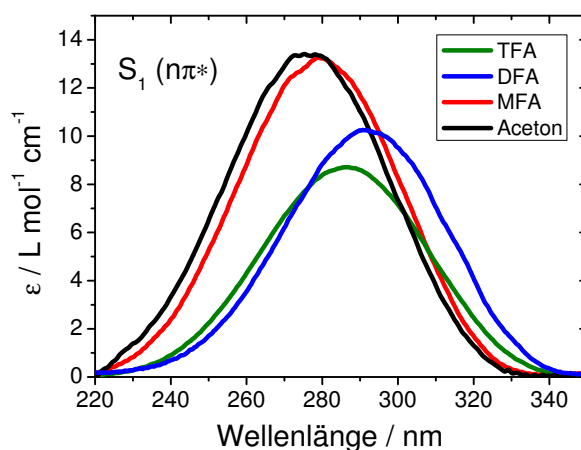


Abbildung 3.15: UV-Absorptionsspektren der S_1 -Bande für die untersuchten F-Acetone und das unsubstituierte Aceton, gemessen in der Gasphase. Da es sich um einen verbotenen $n\pi^*$ -Übergang handelt, ist ϵ (Basis e) relativ klein.

Die Ergebnisse der VMI-Experimente von DFA werden in Abb. 3.16 sowie 3.17 und für MFA in Abb. 3.18 analog zu denen des TFA in Abschnitt 3.1 dargestellt: Auf der linken Seite finden sich die Geschwindigkeitskarten der Rohmessungen, daneben die mittleren Schnitte durch die invertierten 3D-Verteilungen, und auf der rechten Seite befinden sich die dazugehörigen TKER-Profile. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist die Höhe der TKER-Profile normiert. Die vertikalen Linien in den TKER-Profilen geben die maximale kinetische Energie nach Formel 3.1 an. An dieser Stelle ist somit die gesamte Überschussenergie in kinetische Energie transformiert worden und die entstandenen Fragmente besitzen kei-

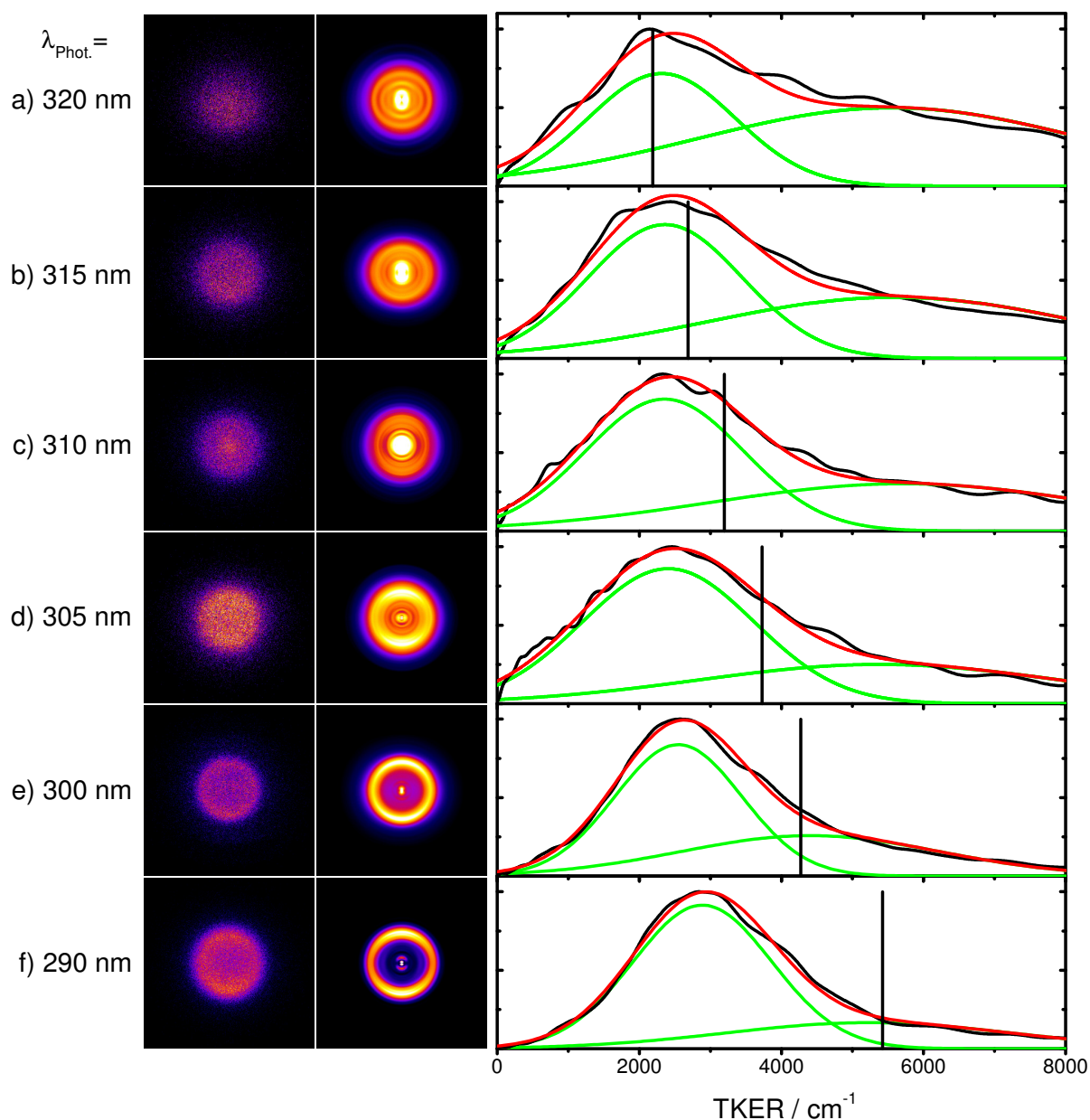


Abbildung 3.16: Rohkarten (links), invertierte Karten (mitte-links) und TKER-Profile (rechts) für DFA nach Dissoziation bei $\lambda_{Phot.} = 320$ nm bis $\lambda_{Phot.} = 290$ nm. Die TKER-Profile wurden mit jeweils zwei Gauss-Banden angepasst, dabei geben die grünen Linien die einzelnen Banden und die rote Linie das resultierende Gesamtprofil wieder. Die Intensitäten der TKER-Profile sind auf 1 normiert. Die vertikale Linie gibt die maximal mögliche kinetische Energie für den $\text{CH}_3 + \text{COCHF}_2$ -Produktkanal (3a) an.

nerlei interne Energie. Der Abstand zu dieser Linie spiegelt folglich die interne Energie des Co-Fragments wieder. Im vorliegenden Fall der CH_3 -Detektion ist dies also jeweils die innere Energie des COCH_xF_y -Radikals. Die für die Berechnung der Linien verwendeten Dissoziationsenergien wurden aufgrund fehlender Literaturdaten aus den G4-Rechnungen

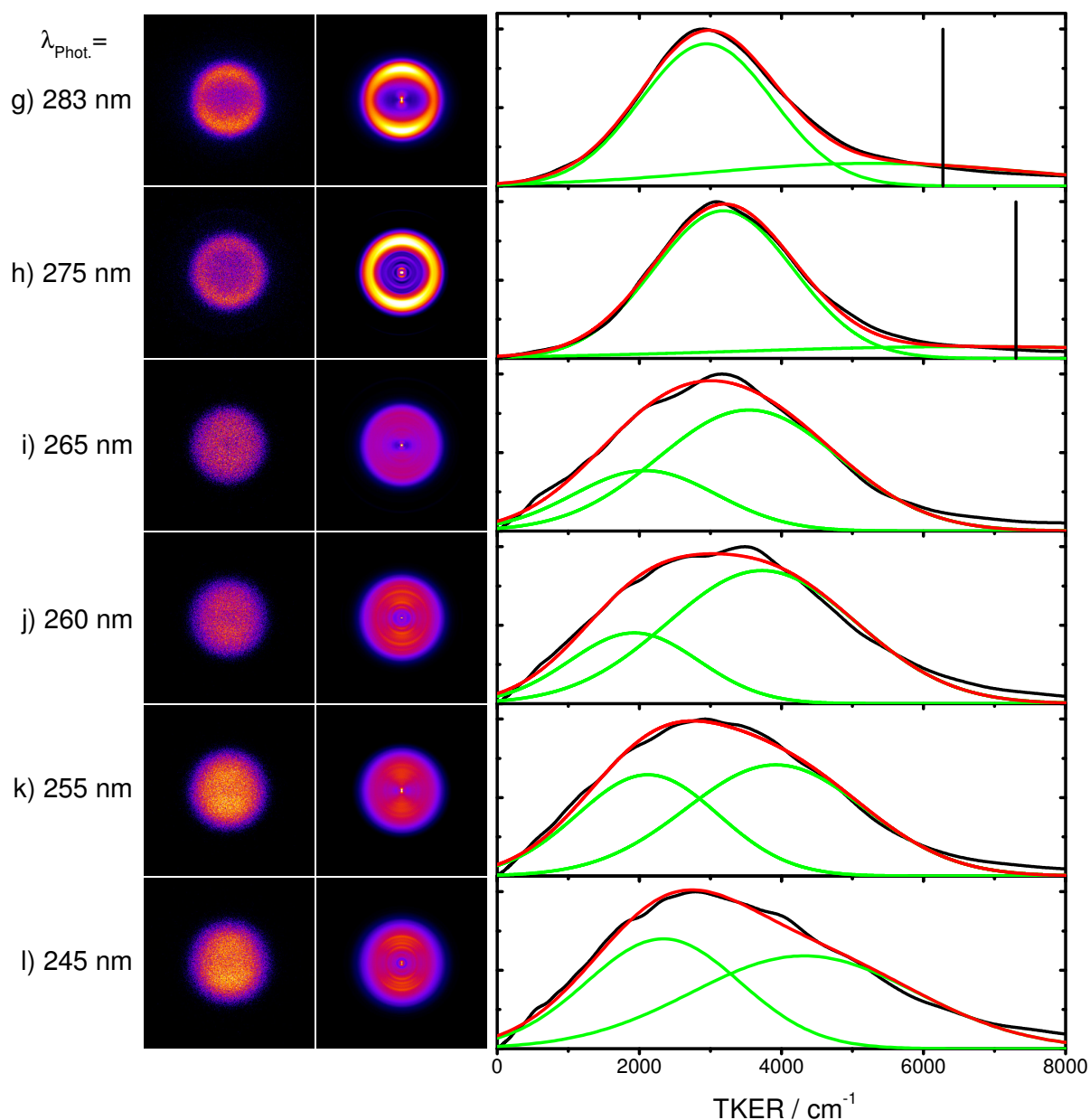


Abbildung 3.17: Rohkarten (links), invertierte Karten (mitte-links) und TKER-Profile (rechts) für DFA nach Dissoziation bei $\lambda_{Phot.} = 283$ nm bis $\lambda_{Phot.} = 245$ nm. Die TKER-Profile wurden mit jeweils zwei Gauss-Banden angepasst, dabei geben die grünen Linien die einzelnen Banden und die rote Linie das resultierende Gesamtprofil wieder. Die Intensitäten der TKER-Profile sind auf 1 normiert. Die vertikale Linie gibt die maximal mögliche kinetische Energie für den $\text{CH}_3 + \text{COCHF}_2$ -Produktkanal an (3a).

entnommen. Eine mögliche innere Energie der Muttermoleküle wurde ebenfalls berücksichtigt. Die TKER-Profile wurden mit Gauss-Funktionen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Die Anzahl der verwendeten Funktionen ergab sich dabei aus der Anzahl der Komponenten in den Geschwindigkeitskarten.

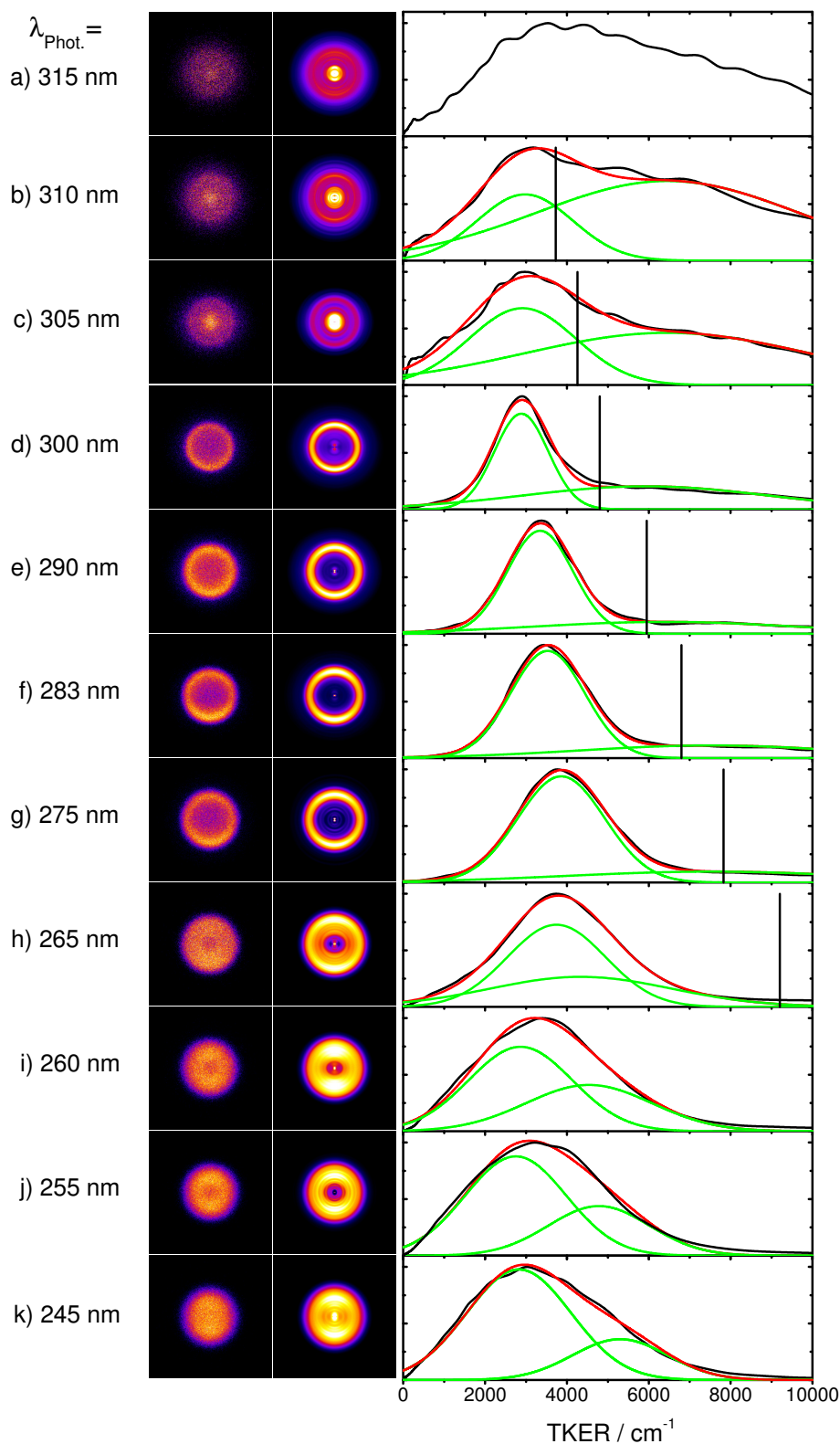


Abbildung 3.18: Rohkarten (links), invertierte Karten (mitte-links) und TKER-Profile (rechts) für die Photolyse von MFA. In den TKER-Profilen sind die Rohdaten in schwarz, die angepassten Gauss-Banden in grün und das resultierende Gesamtprofil in rot wiedergegeben. Die Intensitäten sind auf 1 normiert. Die vertikale Linie gibt die maximal mögliche kinetische Energie für den $\text{CH}_3 + \text{COCH}_2\text{F}$ -Produktkanal an (4a).

Die Ergebnisse beider Substanzen sind sich einander sehr ähnlich. Im Bereich der stärksten Absorption um etwa $\lambda_{Phot.} = 280$ nm werden die Geschwindigkeitskarten von einer ringförmigen Struktur dominiert, die zu kürzeren Wellenlängen größer und breiter wird (Abb. 3.16/3.17 f-h und Abb. 3.18 e-g). Dieser Ring zeichnet sich beim MFA klarer ab als beim DFA. Der Abstand der TKER-Ringbande zur Linie der maximalen kinetischen Energie deutet an, dass ein erheblicher Anteil der Überschussenergie in der internen Energie der $COCH_xF_y$ -Fragmente landet. Ab etwa $\lambda_{Phot.} \leq 265$ nm (Abb. 3.17 i und Abb. 3.18 h) wird der inzwischen sehr breite Ring in beiden Fällen zugunsten einer neuen Komponente, die die Mitte der Geschwindigkeitskarten ausfüllt, allmählich immer schwächer. Aus diesem Grund wurden die Energieprofile in diesem Wellenlängenbereich mit zwei Gauss-Banden angepasst, wobei die Position der äußeren Bande auf der Extrapolation des erwarteten Ringradius festgehalten wurde. Spätestens bei $\lambda_{Phot.} = 245$ nm (Abb. 3.17 l und Abb. 3.18 k) dominiert die neue Komponente die Karten deutlich. Der hier nicht gezeigte Vergleich zwischen den Energieprofilen von DFA und MFA bei dieser Wellenlänge offenbart außerdem, dass diese einander identisch sind.

In Richtung längerer Wellenlängen schwindet der Ring ebenfalls allmählich zu Gunsten einer viel breiteren strukturlosen Komponente. Für DFA wird der Ring zuletzt bei $\lambda_{Phot.} = 300$ nm (Abb. 3.16 e) beobachtet, für MFA ist er auch bei $\lambda_{Phot.} = 305$ nm (Abb. 3.18 c) noch schwach zu erkennen. Dennoch geben die Gauss-Anpassungen auch unterhalb dieser Wellenlängen eine dem Ring entsprechende Bande wieder. Für DFA ist dies selbst bei $\lambda_{Phot.} = 320$ nm (Abb. 3.16 a) und für MFA zuletzt bei $\lambda_{Phot.} = 310$ nm (Abb. 3.18 b) noch der Fall. Erst danach liegt allein die breite und strukturlose Komponente vor. Für MFA können ab $\lambda_{Phot.} \geq 315$ nm (Abb. 3.18 a) keine sinnvollen Anpassungen mehr durchgeführt werden. Betrachtet man den hier nicht gezeigten Vergleich zwischen den MFA und DFA TKER-Profilen bei $\lambda_{Phot.} = 333$ nm, erkennt man, dass diese ebenfalls nahezu identisch sind. Es fällt auf, dass ein Großteil dieser breiten Bande jenseits der Linie für die maximale kinetische Energie liegt. Außerdem sieht man in den Geschwindigkeitskarten, dass diese breite Bande auch oberhalb von $\lambda_{Phot.} = 300$ nm noch stets parallel zum Ring vorliegt, wenn auch zu einem immer geringerem Anteil.

Abbildung 3.19 gibt die β -Parameter für alle Photolysewellenlängen wieder. Die Winkelverteilung für beide Moleküle zeigt in keinem der Fälle eine ausgeprägte Anisotropie. Da eine Interpretation der Ursachen der verschiedenen TKER-Banden an dieser Stelle

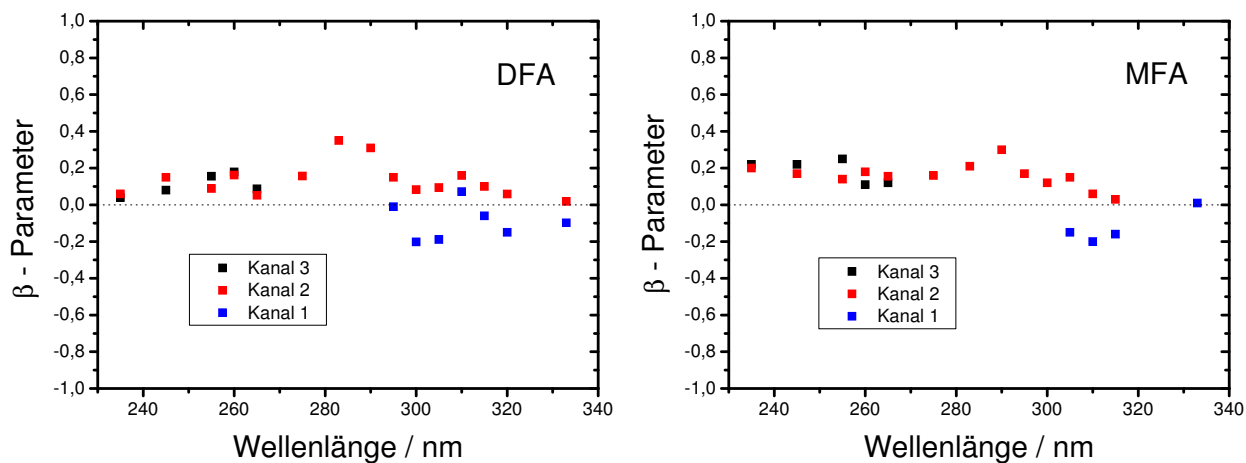


Abbildung 3.19: Auftragung der β -Parameter über der Photolysewellenlänge für DFA (links) und MFA (rechts). Für alle Kanäle ergeben sich nahezu isotrope Geschwindigkeitskarten. der Hauptdissoziationskanal scheint als einziger eine leichte Anisotropie aufzuweisen die um $\lambda_{Phot.} = 290$ nm maximal $\beta = 0,4$ erreicht.

noch aussteht, werden die Kanäle zunächst mit Ziffern versehen. Der Hauptkanal, der in den Geschwindigkeitskarten durch den Ring wiedergegeben wird (in der Abb. 3.19 Kanal 2), hat einen Wert der um $\beta = 0,20$ schwankt und bei etwa $\lambda_{Phot.} = 285$ nm ein leichtes Maximum von $\beta = 0,35$ aufweist. Der sich bei etwa $\lambda_{Phot.} = 265$ nm öffnende Photodissoziationskanal (Kanal 3) zeigt keine Abweichungen zum Hauptkanal. Der nur im roten Absorptionsbereich vorhandene Kanal (Kanal 1) hat einen leicht negativen β -Parameter von etwa $-0,15$.

3.2.3.2 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Entsprechend dem Vorgehen in Abschnitt 3.1 wurden zunächst G4-Rechnungen durchgeführt, um genaue thermodynamische Informationen und die stabilsten Strukturen zu erhalten. Die erhaltenen Strukturen für den S_0 - und den T_1 -Zustand sind in Abb. 3.20 und Abb. 3.21 dargestellt. Den markantesten Unterschied zwischen den S_0 - und T_1 -Strukturen bildet die Drehung beider Methyl-Gruppen um bis zu 100° . Außerdem ist die Planarität des CCCO-Grundgerüsts aufgehoben, so dass das O-Atom nun in einem Winkel von etwa 40° hervorsteht. Auf eine Abbildung der S_1 -Strukturen wurde verzichtet, da sie denen des T_1 -Zustandes stark ähneln. Die G4-Dissoziationsenergien für die möglichen Kanäle sind zusammen mit den in Abschnitt 2.4 gerechneten Werten für Aceton und den in Abschnitt 3.1 gerechneten Werten für TFA in Tab. 3.3 aufgelistet.

Mit Hilfe von DFT- und TDDFT-Rechnungen wurden außerdem die Potentialverläufe der untersten elektronischen Zustände berechnet. Die zu brechende $\text{CH}_3\text{-COCH}_x\text{F}_y$ -

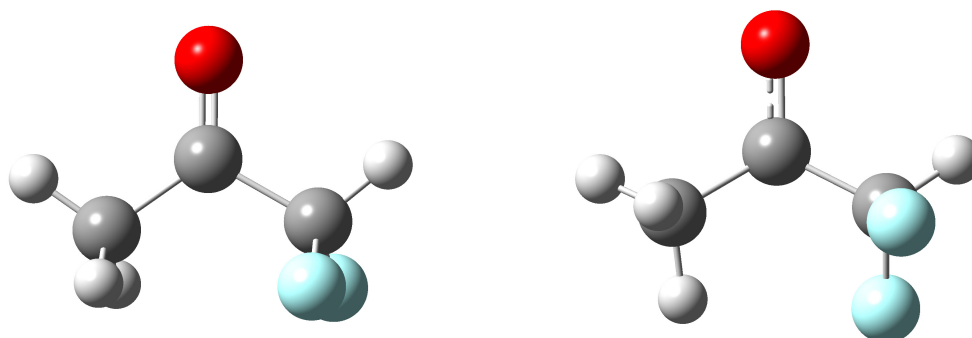


Abbildung 3.20: Mit der G4-Methode berechnete stabilste Strukturen des S_0 - und des T_1 -Zustandes von DFA. Eine Auflistung der genauen Strukturparameter findet sich im Anhang.

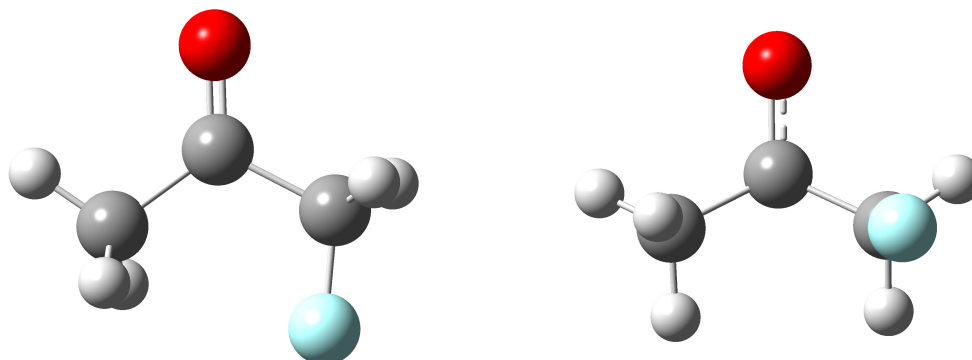


Abbildung 3.21: Mit der G4-Methode berechnete stabilste Strukturen des S_0 - und des T_1 -Zustandes von MFA. Eine Auflistung der genauen Strukturparameter findet sich im Anhang.

Tabelle 3.3: Quantenchemisch berechnete Werte für die Dissoziationsenergien D_0 und Potentialhöhen E_B aller F-Acetone und für Aceton. Die Werte für Aceton und TFA sind Abschnitt 2.4 und Abschnitt 3.1.3.2 entnommen. Alle Angaben in cm^{-1} .

Substanz	Wert	G4	CCSD(T)	DFT	MP2
TFA	$D_{0\ 2a}$ ($\text{CH}_3 + \text{COCF}_3$)	30 105	29 750	28 196	31 100
	$D_{0\ 2b}$ ($\text{CF}_3 + \text{COCH}_3$)	28 924	28 700	25 815	29 531
	$D_{0\ 2a+2c}$ ($\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{CF}_3$)	32 007	31 531	30 071	33 074
	$E_{B\ 2a}$	2 355	2 394	2 167	4 497
DFA	$D_{0\ 3a}$ ($\text{CH}_3 + \text{COCHF}_2$)	29 873	29 218	28 014	30 676
	$D_{0\ 3b}$ ($\text{CHF}_2 + \text{COCH}_3$)	28 145	27 689	25 193	28 610
	$D_{0\ 3a+3b}$ ($\text{CO} + \text{CHF}_2 + \text{CH}_3$)	31 227	30 520	29 448	32 154
	$E_{B\ 3a}$	2 485	2 501	2 091	4 239
MFA	$D_{0\ 4a}$ ($\text{CH}_3 + \text{COCH}_2\text{F}$)	29 130	28 515	27 183	29 845
	$D_{0\ 4b}$ ($\text{CH}_2\text{F} + \text{COCH}_3$)	28 304	27 804	25 712	28 939
	$D_{0\ 4a+4c}$ ($\text{CO} + \text{CH}_2\text{F} + \text{CH}_3$)	31 387	30 634	29 967	32 481
	$E_{B\ 4a}$	3 648	3 650	3 304	5 554
Aceton	$D_{0\ 1a}$ ($\text{CH}_3 + \text{COCH}_3$)	28 503	28 012	26 357	29 198
	$D_{0\ 1a+1d}$ ($\text{CO} + 2 \text{CH}_3$)	31 585	30 842	30 613	32 740
	$E_{B\ 1a}$	4 507	4 337	4 401	6 701

Bindung (Kanal 3a bzw. 4a) stellte dabei die Reaktionskoordinate dar, d.h. sie wurde sukzessive verlängert bis faktisch ein Bindungsbruch vorlag. Die Resultate sind für DFA in Abb. 3.22 und für MFA in Abb. 3.23 aufgetragen. Beide Moleküle zeigen das gleiche Verhalten, sowohl der S_0 - als auch der T_1 -Zustand korrelieren mit dem Grundzustand der Fragmente, der S_1 -Zustand ist dagegen, zumindest bis zu einem CC-Abstand von etwa 2 Å, gebunden. In beiden Fällen ergibt sich für die T_1 -Potentialenergien entlang der brechen- den Bindung eine Potentialbarriere. Qualitativ zeigten durchgeführte MP2-Rechnungen identische Ergebnisse. Da es sich bei der MP2-Methode um ein Verfahren handelt, dass auf einer völlig anderen Theorie basiert als die DFT, können dadurch methodische Fehler ausgeschlossen werden.

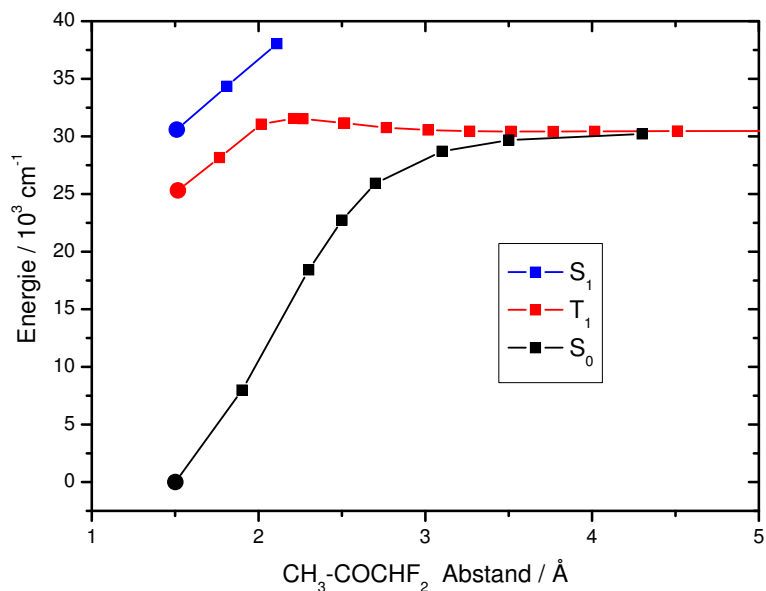


Abbildung 3.22: Mit der DFT- und TDDFT-Methode gerechnete Potentialenergien bei Verlängerung des Abstandes der zu brechenden $\text{CH}_3\text{-COCHF}_2$ -Bindung (Kanal 3a) für DFA. Der S_0 - und der T_1 -Zustand laufen ein Plateau an, dass der Grundzustandsenergie der Fragmente entspricht.

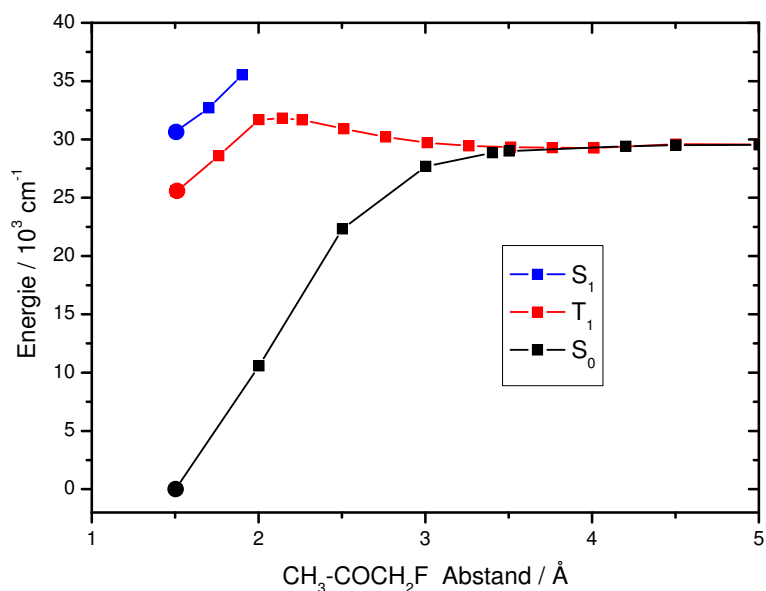


Abbildung 3.23: Mit der DFT- und TDDFT-Methode gerechnete Potentialenergien bei Verlängerung des Abstandes der zu brechenden $\text{CH}_3\text{-COCH}_2\text{F}$ -Bindung (Kanal 4a) für MFA. Der S_0 - und der T_1 -Zustand laufen ein Plateau an, dass der Grundzustandsenergie der Fragmente entspricht.

Der Übergangszustand entlang der Triplett-Potentialenergien wurde ebenfalls mit mehreren Methoden berechnet, die aber alle qualitativ dieselben Ergebnisse lieferten. In Abb. 3.24 sind die entsprechenden optimierten G4-Strukturen dargestellt. Vergleicht man die Struktur der COCH_xF_y -Fragmente innerhalb des T_1 -Übergangszustandes mit ihren Strukturen im Grundzustand (Abb. 3.25), so fällt vor allem der stark veränderte OCCF-Diederwinkel auf. Die Änderung des Winkels zwischen den beiden Strukturen beträgt beim DFA 69° und beim MFA sogar 137° . Die Änderungen aller anderen Strukturparameter sind dagegen kleiner als 5° und $0,02 \text{ \AA}$.

Um die Höhe der beobachteten Potentialbarrieren E_B festzustellen und um die G4-Dissoziationsenergien ebenfalls mit einer weiteren Methode zu verifizieren, wurden CCSD(T)-Einzelpunktrechnungen auf den optimierten DFT-Strukturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 3.3 aufgeführt. Die Höhe der Potentialbarriere bezieht sich dabei erneut auf die energetische Differenz vom Barrierenscheitel zur Grundzustands-

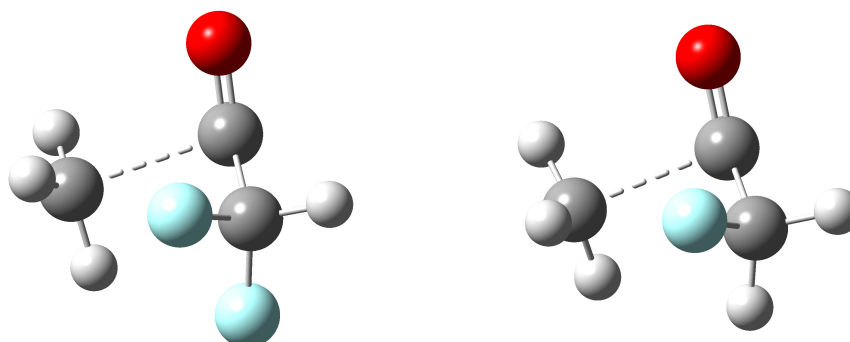


Abbildung 3.24: G4-Strukturen von DFA und MFA im Übergangszustand auf der Triplett-Barriere. Die gestrichelte Linie deutet den Bindungsbruch an. Der OCCH -Winkel im COCHF_2 -Fragment beträgt 69° , der OCCF -Winkel im COCH_2F -Fragment 43° . Eine Auflistung aller Strukturparameter findet sich im Anhang.

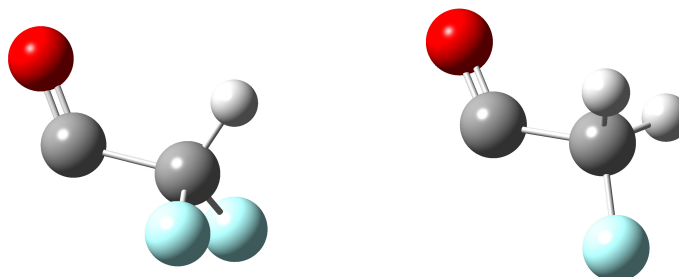


Abbildung 3.25: G4-Strukturen von COCHF_2 und COCH_2F im Grundzustand. Im COCHF_2 beträgt der OCCH -Winkel genau 0° , der OCCF -Winkel im COCH_2F beträgt genau 180° . Eine Auflistung aller Strukturparameter findet sich im Anhang.

energie der Fragmente. Die CCSD(T)-Methode ist sehr rechenintensiv, daher war es nicht möglich Frequenzrechnungen für größere Fragmente als das COCH_3 -Radikal durchzuführen. Um dennoch die Nullpunktkorrekturen zu erhalten, wurde der Mittelwert aus den DFT- und den G4-Rechnungen erhaltenen Werten verwendet. Eine Überprüfung für die kleineren Fragmente zeigte, dass der dadurch erzeugte Fehler sehr gering ausfällt und stets unter 100 cm^{-1} liegt.

Alle verwendeten quantenchemischen Methoden geben für den Bruch der CC-Bindung zur CH_xF_y -Gruppe (Kanal 2-4 b) eine kleinere Dissoziationsenergie an als für den Bindungsbruch zur CH_3 -Gruppe (Kanal 2-4 a). Allerdings ist der Unterschied zwischen den konkurrierenden Kanälen jeweils nicht sehr groß. Bei DFA ist er stets am größten ($\Delta D_{0\ 3a-3b} = 1452 \text{ cm}^{-1} - 2821 \text{ cm}^{-1}$) und bei MFA ist er bei allen Methoden am kleinsten ($\Delta D_{0\ 4a-4b} = 634 \text{ cm}^{-1} - 1471 \text{ cm}^{-1}$). Aus den Literaturvergleichen in Abschnitt 2.4 ist bekannt, dass sich für die hier behandelten Systeme die G4-, die CCSD(T)- und die MP2-Methode besonders bei der Berechnung von Dissoziationsenergien bewähren. Ein Vergleich von G4- und CCSD(T)-Resultaten ist in Abb. 3.26 gezeigt. Der Abstand zwischen dem $\text{CH}_x\text{F}_y + \text{COCH}_3$ (3b bzw. 4b) und dem $\text{CH}_3 + \text{CH}_x\text{F}_y + \text{CO}$ -Produktkanal (3a + 3c bzw. 4a + 4c) liegt in der Abbildung jeweils konstant bei $\Delta D_0 = 3082 \text{ cm}^{-1}$ (G4) bzw. $\Delta D_0 = 2830 \text{ cm}^{-1}$ (CCSD(T)). Dieser Abstand gibt automatisch die Dissoziationsenergie des COCH_3 -Fragments wieder. Eine Zusammenfassung der Dissoziationsenergien

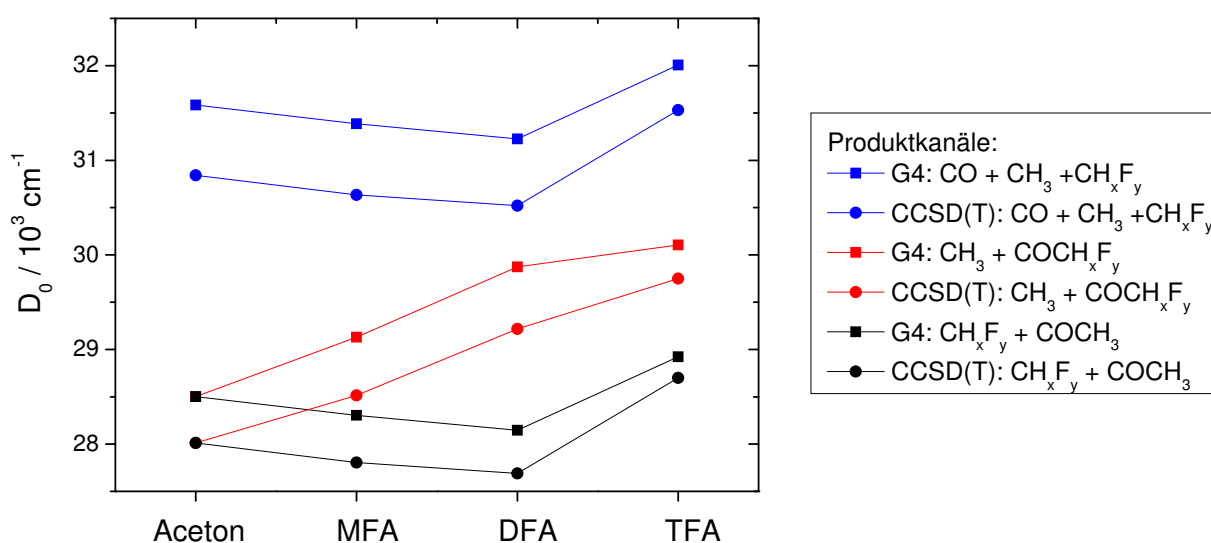


Abbildung 3.26: Mit der G4- und CCSD(T)-Methode berechnete Dissoziationsenergie der verschiedenen Kanäle für Aceton und die fluorierten Acetone.

aller COCH_xF_y -Fragmente zeigt Tab. 3.4. Bei der Berechnung der Energiebarrieren erwiesen sich besonders die G4- und die CCSD(T)-Methoden als geeignet, ein Vergleich der Resultate ist gemeinsam mit den experimentellen Werten in Abb. 3.32 gezeigt. Eine Auflistung der Energien der Potentialbarrieren bei der Dissoziation der COCH_xF_y -Radikale ist ebenfalls in Tab. 3.4 dargestellt. Hierbei handelt es sich um die energetischen Barrieren aus Richtung der Edukte.

Tabelle 3.4: Quantenchemisch berechnete Werte für die Dissoziationsenergien D_0 und Potentialbarrieren E_B aller Acetyl-Radikale. Alle Angaben in cm^{-1} .

Substanz	Wert	G4	CCSD(T)	DFT	MP2
COCF_3	$D_{0\ 2c}$	1 902	1 781	1 875	1 974
	$E_{B\ 2c}$	3 682	3 641	3 168	4 956
COCHF_2	$D_{0\ 3c}$	1 354	1 302	1 434	1 478
	$E_{B\ 3c}$	3 579	3 422	3 067	4 778
COCH_2F	$D_{0\ 4c}$	2 257	2 119	2 784	2 636
	$E_{B\ 4c}$	4 743	4 504	4 626	6 100
COCH_3	$D_{0\ 1-4d}$	3 082	2 830	4 256	3 542
	$E_{B\ 1-4d}$	5 476	5 140	5 972	7 006

3.2.4 Diskussion

Bevor auf die Resultate der VMI-Messungen eingegangen werden kann, muss zunächst die Frage geklärt werden in welcher Struktur die untersuchten Moleküle vorliegen. Die stabilste Grundzustandsstruktur des DFA ist in Abb. 3.20 gezeigt, sie wurde mit der G4-Methode berechnet. Die CO- und die CH-Bindung stehen dabei in *cis*-Position zueinander, diese Struktur hat C_S -Symmetrie. Dieses Resultat ist in Einklang mit den Hartree-Fock-Rechnungen von Choi *et al.* [14] und den NMR- und IR-Untersuchungen von Abraham *et al.* [15]. Abraham gibt für die *cis*-Struktur in der Gasphase einen Enthalpievorteil von $\Delta H^\circ = 280 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der nächst stabileren Konfiguration an, bei der es sich um eine *gauche*-Anordnung mit einem Diederwinkel von 108° handelt.³

Die Grundzustandsstruktur des MFA ist in Abb. 3.21 dargestellt. In der Gasphase ist diese Konfiguration, bei der die CO- und CF-Bindung in *trans*-Stellung zueinander stehen um etwa $\Delta H^\circ = 601 \text{ cm}^{-1}$ (IR Untersuchungen von Durig *et al.* [16]), $\Delta H^\circ = 769 \text{ cm}^{-1}$ (NMR Untersuchungen von Abraham *et al.* [15]) oder $\Delta H^\circ = 659 \text{ cm}^{-1}$ (eigene G4-Rechnungen) stabiler als die *cis*-Struktur. Die Symmetrie ist ebenfalls C_S . Die Enol-Form ist dagegen laut Bogdanovs MP2-Rechnungen [17] um $\Delta H^\circ = 4\,442 \text{ cm}^{-1}$ instabiler als die Keto-Form und sollte keine Rolle spielen. Im Folgenden können nun die Ergebnisse der VMI-Experimente diskutiert werden.

In Abb. 3.27 sind die TKER-Profile für MFA gruppenweise in gemeinsamen Graphen aufgetragen. Im Hinblick auf die Veränderung der Energieprofile lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Auf der roten Seite der Absorptionsbande kommt es mit kürzeren Wellenlängen zu einer starken Verschmälerung der Profile, das Maximum verschiebt sich zu kleineren TKER-Werten (a). Im mittleren Bereich der Absorptionsbande liegt eine schmale Bande vor, die zu kürzeren Wellenlängen ihr Maximum in einer linearen Abhängigkeit zu höheren TKER-Werten verschiebt und sich dabei leicht verbreitert (b). Zum blauen Rand der Absorptionsbande wird der Trend der Verschiebung umgekehrt und die Profile werden wieder deutlich breiter (c). Die Profile von DFA zeigen das gleiche Muster und werden daher nicht dargestellt.

³ Statt ΔG° wird in dieser und den folgenden Veröffentlichungen ΔH° als Stabilitätskriterium angegeben. Dieser Unterschied ist jedoch letztlich irrelevant da die Entropieänderung ΔS° zwischen den jeweiligen Strukturen für diese Systeme vernachlässigbar klein ist.

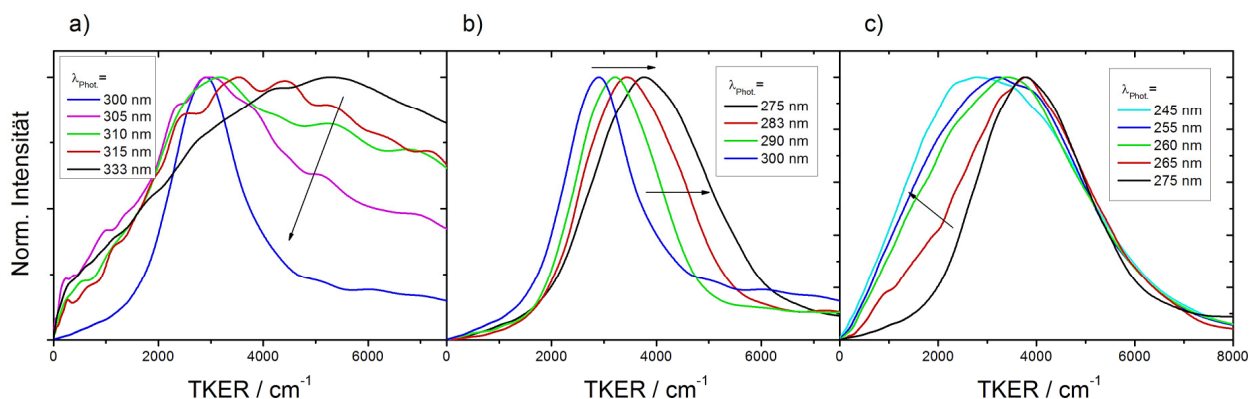


Abbildung 3.27: Gruppenweiser Vergleich der TKER-Profile des MFA bei verschiedenen Photolysewellenlängen. Die schwarzen Pfeile geben die Veränderung der Profile in Richtung kürzerer Wellenlängen wieder. Bei a) ist eine deutliche Verschmälerung erkennbar. In b) nimmt die Breite leicht zu, das Maximum verschiebt sich zu höheren Energien. Bei c) ist diese Tendenz umgekehrt, die Profile werden nun im niederenergetischen Bereich wieder deutlich breiter.

Trägt man die Maxima der angepassten Gauss-Banden aus den TKER-Profilen (Abb. 3.16-3.18) über der Photolysewellenlänge auf, kann man die Grenzen der drei Dissoziationsbereiche bestimmen. Sie ergeben sich durch die Abweichung vom linearen Verhalten der dominierenden Bande im mittleren Wellenlängenbereich. Die Auftragung ist für DFA in Abb. 3.28 und für MFA in Abb. 3.29 dargestellt. In beiden Fällen lassen sich die drei Bereiche deutlich voneinander unterscheiden. Im mittleren Teil der Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von etwa $300 \text{ nm} \geq \lambda_{Phot.} \geq 275 \text{ nm}$ zeigen die Geschwindigkeitskarten neben dem Ring (schwarze Punkte) keine weitere bedeutende Komponente. In diesem Bereich wächst der Ringradius, wie erwähnt, linear mit der Photolyseenergie an. Unterhalb von $\lambda_{Phot.} = 300 \text{ nm}$ ändert sich dieses lineare Verhalten. Beim DFA wird ein Plateau angelaufen, während ein solches beim MFA nur andeutungsweise zu erkennen ist. Für MFA kehrt sich die Steigung des Gesamtprofils (blaue Punkte) dagegen um und der Ringradius wächst nun mit sinkender Photolyseenergie. Oberhalb von etwa $\lambda_{Phot.} = 275 \text{ nm}$ kommt in den Geschwindigkeitskarten beider Substanzen zum Ring eine weitere Komponente hinzu, die allmählich dessen jeweilige Mitte ausfüllt. Daher wurde dieser Bereich mit zwei Gauss-Banden angepasst. Die Position einer Bande ergab sich durch den Ring und verhält sich daher notwendigerweise weiterhin linear zur Pho-

tolyseenergie (rote Punkte). Da dieser Ring immer schwächer wird, verschiebt sich das Gesamtmaximum der Profile zu kleineren TKER-Werten (ebenfalls blaue Punkte). Diese drei Wellenlängenbereiche sollen nun für MFA und DFA explizit diskutiert werden.

3.2.4.1 Photolyse von DFA

Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{Phot.} \geq 300$ nm In diesem Bereich haben die Geschwindigkeitskarten (Abb. 3.16 a-e) keine hervorstechende Struktur, sie sind alle isotrop und weisen zudem lediglich eine geringe Intensität auf. Die Profile lassen sich gut mit zwei Gauss-Banden wiedergeben. Die erste Bande hat ein etwa gleichbleibendes Maximum bei $2\,500\text{ cm}^{-1}$. Die zweite Bande ist deutlich breiter und verliert zu kürzeren Wellenlängen zunehmend an Flächenanteilen, ihr Maximum liegt bei etwa $6\,000\text{ cm}^{-1}$ und damit deutlich jenseits der Linie für die maximale kinetische Energie. Auf die Auftragung dieser Bande wurde in Abb. 3.28 verzichtet, da sie nicht zur Definition der Grenzen der Dissoziationsbereiche beiträgt. Die Ursache für diese breite Bande muss eine Dis-

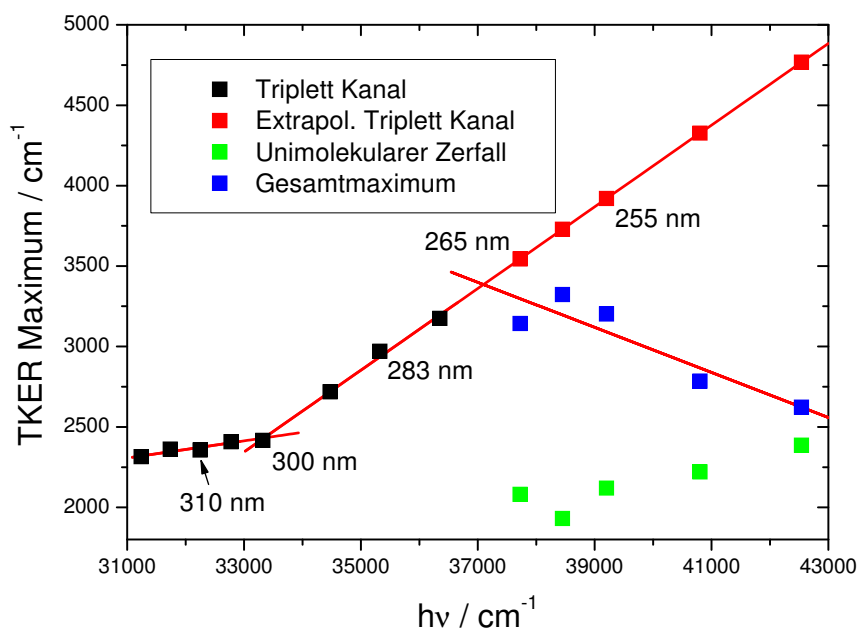


Abbildung 3.28: Auftragung der Maxima der TKER-Energieprofile gegen die Photolysewellenlänge für DFA. Die schwarzen Punkte geben die Position der ringförmigen Komponente an. Für lange Wellenlängen wurden zwei Gauss-Banden für die Anpassung verwendet. Die Position der äußeren Bande wurde dabei auf der Extrapolation der ringförmigen Komponente festgehalten (rote Punkte). Die grünen Punkte geben die Position der neuen Bande an. Die blauen Punkte geben die Gesamtmaxima der nicht modellierten Profile an.

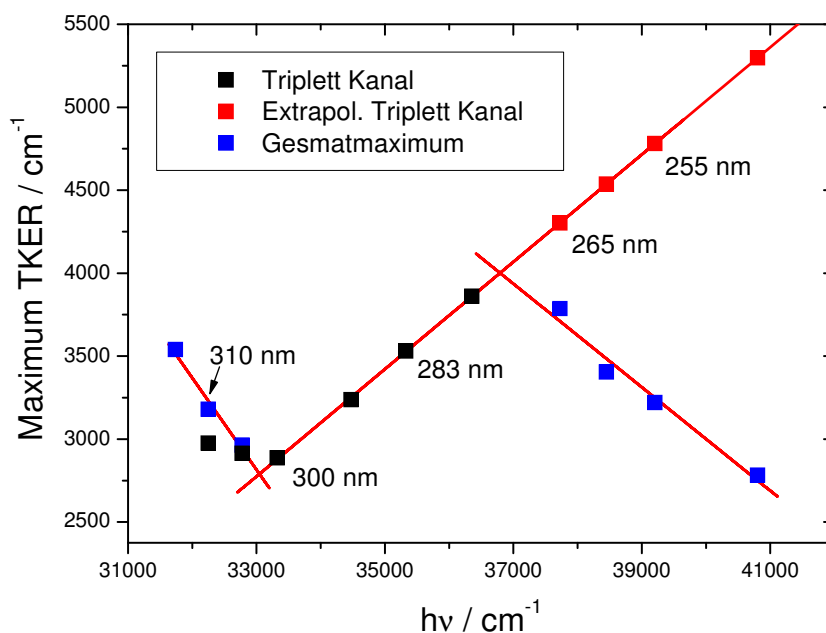


Abbildung 3.29: Auftragung der Maxima der TKER-Energieprofile gegen die Photolysewellenlänge für MFA. Die schwarzen Punkte geben die Position der ringförmigen Komponente an. Für lange Wellenlängen wurden zwei Gauss-Banden für die Anpassung verwendet, dort wurde die Position der äußeren Bande auf der Extrapolation der ringförmigen Komponente festgehalten (rote Punkte). Die blauen Punkte geben jeweils die Maxima der nicht modellierten Profile an.

soziation infolge eines Mehrphotonenprozesses sein. Da für diese Photolyseenergien kein effizienter Dissoziationskanal offen und der angeregte Zustand langlebig genug ist, gibt es eine relevante Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül von einem zweiten Photon getroffen werden kann und dann schließlich aus einem hoch angeregten elektronischen Zustand dissoziiert. Aufgrund dieses vergleichsweise langsamen Prozesses sind die resultierenden Geschwindigkeitsverteilungen vollständig isotrop. Auch wenn konkrete Literaturangaben zur Lebensdauer des S_1 -Zustandes fehlen, kann der beschriebene Prozess aufgrund der großen Ähnlichkeit der Geschwindigkeitskarten mit denen des Acetons und des TFA als gesichert gelten.

Entsprechend den Untersuchungen zu Aceton und TFA ist die Ursache der ersten Bande eine Dissoziation von der T_1 -Potentialfläche. Nach einem ISC vom S_1 -Zustand und dem Überwinden einer Barriere auf dieser Potentialhyperfläche öffnet ein sehr effizienter Photolysekanal. Für DFA reicht die Photonenenergie $\lambda_{Phot.} \geq 300$ nm allerdings noch nicht aus, um die energetische Barriere zu überwinden, daher bleibt dieser Ka-

nal sehr schwach, was sich in der sehr geringen Intensität der Geschwindigkeitskarten unterhalb von $\lambda_{Phot.} = 300$ nm widerspiegelt. Außerdem ist der Ring in den Rohkarten überhaupt nicht sichtbar und in den invertierten Schnitten nur schwach zu erkennen. Dass es überhaupt zu einer Dissoziation kommt, liegt an der inneren Energie, die von den DFA-Muttermolekülen in die Energiebilanz eingebracht wird. Für die im Experiment vorliegenden Molekularstrahlbedingungen ist zwar von einer vollständigen Kühlung der Rotationsanregung auszugehen, Schwingungen dürften allerdings weiterhin angeregt sein. Geht man vom Extremfall aus, dass überhaupt keine Kühlung stattgefunden hat, die Substanz also bei Zimmertemperatur vorliegt, kommt man auf eine mittlere Schwingungsenergie von $\langle E_{vib} \rangle = 807 \text{ cm}^{-1}$.⁴ Nur infolge einer Kombination dieser inneren Energie und der Photonenenergie können die Moleküle die Barriere zum Triplett-Dissoziationskanal überwinden. Die Anzahl der Moleküle, die diese Energie aufbringen können, sinkt mit steigender Wellenlänge. Dementsprechend sinkt die Intensität der Geschwindigkeitskarten und der Anteil der Mehrphotonenbande nimmt zu. Dieser Argumentation folgend dürfte sich die Position der Triplett-Bande unterhalb der Barriere nicht mehr ändern. Tatsächlich ist aber eine leichte Verschiebung zu erkennen. Dies ist darin begründet, dass dieser Kanal immer schwächer und damit neben der breiten Mehrphotonenbande auch schwerer mit Gauss-Banden anzupassen ist.

Auch der Triplett-Kanal überschreitet in Richtung langer Wellenlängen in einem zunehmendem Maße die Linie der maximalen kinetischen Energie. Die Ursache liegt darin, dass diese Linien auf den mit der G4-Methode gerechneten Dissoziationsenergien basieren und damit leicht fehlerbehaftet sind.

Der Triplett-Kanal ist der einzige Kanal der eine signifikante Anisotropie aufweist, allerdings ist diese auch hier nicht stark ausgeprägt. Der maximale Wert beträgt $\beta = 0,4$. Damit handelt es sich um einen Übergang mit parallelem Charakter. Vermutlich wird die Anisotropie durch Rotationen vor dem Bindungsbruch zu einem Großteil verwischt.

⁴ Angesichts fehlender experimenteller Schwingungsenergien wurden diese mit der DFT-Methode und dem TPSS-Funktional berechnet. Aufgrund eines Vergleiches dieser Rechenmethode für Aceton, TFA und MFA ist allerdings nicht davon auszugehen, dass der Fehler für $\langle E_{vib} \rangle$ dabei größer als 70 cm^{-1} ist.

Interpretation des Photolysebereichs $300 \text{ nm} \geq \lambda_{\text{Phot.}} \geq 269,5 \text{ nm}$ Für die Messung bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 300 \text{ nm}$ (Abb. 3.16 e) taucht das erste Mal eine deutliche ringförmige Komponente in den Roh-Geschwindigkeitskarten auf, die bei dieser Wellenlänge allerdings noch nicht sehr stark ausgeprägt ist. Die Energie der Photonen reicht nun aus, um die Barriere zu überwinden. Das macht sich auch in einer deutlich höheren Intensität der Geschwindigkeitskarten bemerkbar. Allerdings ist diese nicht so hoch wie beim TFA, der Triplet-CH₃-Produktkanal (3a) scheint beim DFA demzufolge nicht ebenso effizient zu sein. Das erkennt man auch an dem verbleibenden Beitrag des Mehrphotonenkanals, der bei den TFA-Messungen sofort verschwunden war, sobald die Barriere überschritten wurde. Der Grund dafür ist vermutlich der energetische Unterschied der Dissoziationsenergien für die beiden konkurrierenden Primärkanäle, der von allen F-Acetonen beim DFA am größten ist, wie man an den berechneten Dissoziationsenergien in Tab. 3.3 und Abb. 3.26 erkennen kann.

Bei kürzeren Wellenlängen verschiebt sich die Position des Ringmaximums zu höheren TKER-Werten, außerdem wird die entsprechende Bande breiter. Das ist im Einklang mit der Vorstellung, dass die CH₃-Fragmente mit zunehmender Photolyseenergie immer mehr kinetische Energie erhalten. Außerdem wird ein immer größerer Teil der steigenden Überschussenergie in die interne Energie des COCHF₂-Co-Fragments übertragen. Das erkennt man, außer an der stetig zunehmenden Breite, auch am wachsenden Abstand dieser TKER-Bande zur Linie der maximalen kinetischen Energie. Wie die Strukturen der Übergangszustände in Abb. 3.24 zeigen, wird ein Hauptteil der inneren Energie dabei in die Deformationsschwingung der OCCF-Achse gelangen, da dieser Parameter die größte Veränderung erfährt.

In Abb. 3.28 geben die linearen Regressionen der ersten beiden Dissoziationsbereiche einen Schnittpunkt bei $33\,350 \text{ cm}^{-1}/2\,434 \text{ cm}^{-1}$ wieder. Analog zur Argumentation in Abschnitt 3.1 kann man schlussfolgern, dass der Ordinatenabschnitt von $2\,434 \text{ cm}^{-1}$ die minimale Höhe der Potentialbarriere $E_{B\,3a}$ wiedergibt, da der Ringradius an der Schwelle zur Öffnung des Kanals nicht größer sein kann als die Barriere. Mit Hilfe der Gleichung

$$h\nu + E_{\text{int}}(\text{DFA}) = E_{B\,3a} + D_{0\,3a}(\text{CH}_3 + \text{COCHF}_2), \quad (3.18)$$

lässt sich daraus eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie der CH₃-COCHF₂-Bindung (Kanal 3a) berechnen. Dieser Wert beträgt für DFA $D_{0\,3a} \leq 31\,723 \text{ cm}^{-1}$.

Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{Phot.} \leq 269,5$ nm Bei $\lambda_{Phot.} = 265$ nm (Abb. 3.17 i) ist der Ring in den Roh-Geschwindigkeitskarten verschwunden. Stattdessen dominiert oberhalb dieser Wellenlänge wieder eine breite strukturlose Komponente, die sich allerdings gut mit zwei Gauss-Banden anpassen lässt. Legt man die Position der äußeren Bande auf die Extrapolation des Triplett-Kanals fest, kann man deutlich erkennen, dass diese im Verhältnis abnimmt, während die neue Bande mehr Anteile erhält. Die Position für beide Banden freizulassen, wie es im Bereich unterhalb $\lambda_{Phot.} \geq 300$ nm praktiziert wurde, war hier aufgrund des nahezu gaussförmigen Gesamtprofils nicht möglich. Ebenso gut ließen sich die Profile daher mit nur einer Bande modellieren, das Erscheinungsbild der Geschwindigkeitskarten impliziert jedoch definitiv mehr als eine Komponente. Dennoch gestaltete sich das Anpassen der Gauss-Banden für den Übergangsbereich vom Triplett-Kanal zum neuen Dissoziationsbereich für DFA, und auch für MFA, als schwierig. In Graph 3.28 ist die neue Bande grün eingefärbt, Blau gibt das Maximum des Gesamtprofils an. Da die neue Komponente mehr und mehr Anteile erhält, kommen sich die mit grünen und blauen Punkten gekennzeichneten Maxima immer näher. Da die neue Bande die Mitte der Geschwindigkeitskarten ausfüllt, besitzt sie ein Maximum bei deutlich niedrigerer Energie. Mit höherer Photolyseenergie ist eine leichte Verschiebung zu höheren TKER-Energien zu verzeichnen.

Die Ursache der neuen Bande sind CH_3 -Fragmente, die aus dem unimolekularen Zerfall des COCH_3 -Fragments stammen (Kanal 3d), welches im CHF_2 -Produktkanal (Kanal 3b) parallel gebildet wird. Die Geschwindigkeitskarten bei $\lambda_{Phot.} = 255$ nm und $\lambda_{Phot.} = 245$ nm (Abb. 3.17 k+l) sind, obwohl sie bereits am Rand der Absorptionsbande liegen, intensiver als bei den zuvor besprochenen Wellenlängen. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass beim DFA zunächst hauptsächlich die CC-Bindung zum CHF_2 -Produkt (3b) gespalten wird und das CH_3 -Fragment erst vermehrt durch den unimolekularen Zerfall des verbleibenden COCH_3 -Fragments (3d) gebildet wird. Dieser unimolekulare Zerfall setzt nach der Auftragung in Abb. 3.28 bei $\lambda_{Phot.} = 269,5$ nm ($\hat{=} 37\,099$ cm^{-1}) ein. Aus diesem signifikantem Punkt lässt sich mit der Formel

$$\begin{aligned} h\nu + E_{int}(\text{DFA}) &= D_{0\,3b}(\text{CHF}_2 + \text{COCH}_3) + E_{int}(\text{COCH}_3) \\ &+ E_{int}(\text{CHF}_2) + \text{TKER}_{3b}(\text{CHF}_2 + \text{COCH}_3), \end{aligned} \quad (3.19)$$

analog zum Vorgehen in Abschnitt 3.1.4.3 ein Maximalwert für die Dissoziationsenergie des $\text{COCH}_3 + \text{CHF}_2$ -Produktkanals (3b) berechnen. Dabei entspricht die innere Energie

des COCH₃-Fragments der zu überwindenden Potentialbarriere $E_{B\ 3d}$, da das Fragment diese Energie besitzen muss, damit es zum unimolekularen Zerfall kommt und CH₃ gebildet werden kann. Aufgelöst erhält man für die Dissoziationsenergie

$$D_{0\ 3b} = h\nu + E_{int}(\text{DFA}) - E_{B\ 3d} - E_{int}(\text{CHF}_2) - \text{TKER}_{3b}. \quad (3.20)$$

Für die Höhe der Potentialbarriere des COCH₃-Fragments kann der Literaturwert von $E_{B\ 3d} = 5\ 945\ \text{cm}^{-1}$ [18] verwendet werden, für $E_{int}(\text{DFA})$ wird der größtmögliche Wert von $807\ \text{cm}^{-1}$ eingesetzt (Abschnitt 3.2.4.1). Damit erhält man

$$D_{0\ 3b} = 37\ 099\ \text{cm}^{-1} + 807\ \text{cm}^{-1} - 5\ 945\ \text{cm}^{-1} - E_{int}(\text{CF}_3) - \text{TKER}_{3b}. \quad (3.21)$$

Daraus ergibt sich für die Dissoziationsenergie ein Maximalwert von

$$D_{0\ 3b} \leq 31\ 961\ \text{cm}^{-1}. \quad (3.22)$$

Die beiden übrigen fehlenden Variablen bleiben unbekannt. In einer groben Näherung kann man vermuten, dass $E_{int}(\text{CF}_3) = 0$ ist, wie es bei der Detektion des CH₃-Fragments der Fall war, und die TKER der beiden parallelen Kanäle gleichsetzen. Die TKER des parallelen Kanals zu CH₃ + COCHF₂ (3a) kann auf einfache Weise in Abb. 3.28 auf Höhe des Schnittpunktes an der Ordinate abgelesen werden, sie beträgt $\text{TKER}_{3a\ 269,5\text{nm}} = 3\ 387\ \text{cm}^{-1}$. In diesem Fall ergibt sich ein angenäherter Wert von $D_{0\ 3b} = 28\ 574\ \text{cm}^{-1}$. Bestehen bleibt die Unsicherheit durch die nicht genau bekannte innere Energie des DFA. Außerdem zeigt sowohl der Verlauf des Gesamtprofilmaximums, als auch der Verlauf des Maximums beim Kanal für den unimolekularen Zerfall in Abb. 3.28 bei $\lambda_{\text{phot.}} = 265\ \text{nm}$ eine kleine Abweichung. Damit ergab die lineare Regression ein niedrigeres Bestimmtheitsmaß R^2 , als alle anderen erhaltenen linearen Regressionen, die die Lage der Punkte ansonsten sehr gut wiedergaben. In der Folge ist dieser Schnittpunkt und damit der Öffnungspunkt des neuen Dissoziationskanals leicht fehlerbehaftet.

Auch der unimolekulare Zerfall ist ein vergleichsweise langsamer Prozess. Als Folge ist die erhaltene Bande fast vollständig isotrop.

3.2.4.2 Photolyse von MFA

Prinzipiell ist das Aussehen der Geschwindigkeitskarten von DFA und MFA sehr ähnlich. Daher soll in den folgenden Absätzen vor allem auf die Unterschiede eingegangen werden.

Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{Phot.} \geq 302,6 \text{ nm}$ Im Vergleich zu DFA wird die Barriere zum Triplett-Kanal beim MFA schon früher überwunden. Zum einen zeigt die Lage des signifikanten Punktes bei 33043 cm^{-1} in Abb. 3.29. Zum anderen ist für MFA, im Gegensatz zum DFA, bei $\lambda_{Phot.} = 305 \text{ nm}$ (Abb. 3.18 c) in der invertierten Karte noch ein deutlicher Ring zu erkennen. Der Intensitätsabfall zum roten Rand der Absorptionsbande macht sich beim MFA weitaus deutlicher bemerkbar, bei $\lambda_{Phot.} = 320 \text{ nm}$ konnte schließlich keine Messung mehr durchgeführt werden. Abbildung 3.29 zeigt außerdem, dass sich das Maximum der modellierten Triplett-Bande für geringere Photolyseenergien leicht zu höheren Werten verschiebt. Dies steht jedoch der physikalischen Erwartung und den Beobachtungen für die übrigen F-Acetone entgegen. Vermutlich ist dies ein Fehler der Gauss-Anpassung, die auf die Intensitätsschwäche der Triplett-Bande bei diesen Wellenlängen zurückzuführen ist. Infolgedessen konnte bei $\lambda_{Phot.} = 315 \text{ nm}$ (Abb. 3.21 a) keine Triplett-Bande mehr angepasst werden. Bei dieser Wellenlänge findet die Dissoziation somit allein durch Mehrphotonenanregung statt. So ist zwischen den TKER-Profilen bei $\lambda_{Phot.} = 315 \text{ nm}$ und $\lambda_{Phot.} = 333 \text{ nm}$ auch kein Unterschied mehr zu erkennen, da sie demselben Prozess zugrunde liegen. Da die Gauss-Anpassungen in diesem Bereich kein ausgeprägtes Plateau ergeben, wurde in Abb. 3.29 für die Bestimmung des Öffnungspunktes des Triplett-Kanals zusätzlich das Gesamtmaximum aufgetragen (blaue Punkte) und der Schnittpunkt dessen linearer Regression mit dem Triplett-Kanal als Öffnungspunkt definiert. Eine Ursache für das Fehlen eines ausgeprägten Plateaus könnte die niedrigere interne Schwingungsenergie der MFA-Muttermoleküle sein. Während man beim TFA und DFA auf Werte von $\langle E_{vib} \rangle = 899 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 807 cm^{-1} kommt, sind es beim MFA nur noch $\langle E_{vib} \rangle = 582 \text{ cm}^{-1}$. Vermutlich aus demselben Grund konnte man beim Aceton in Ref. [3] ($\langle E_{vib} \rangle = 534 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls kein Plateau beobachten.

Ein detaillierter Blick auf die Geschwindigkeitskarten enthüllt eine weitere schwache Komponente in der Mitte der Geschwindigkeitskarten. Dieses detektierte CH_3 stammt aus MFA-Clustern, die viele Desaktivierungsmöglichkeiten haben und daher wenig kinetische Energie erhalten. Der Anteil der CH_3 -Fragmente aus Clustern ist allerdings so gering, dass er sich ohne weitere Restriktionen nicht vernünftig modellieren ließ. Da dieser Kanal jedoch auf die Mitte der Karten beschränkt ist, nimmt er keinen Einfluss auf die weiteren TKER-Banden. Clusterbildung ist keine spezifische Eigenschaft des MFA, sondern ist auch für TFA bekannt (Abschnitt 3.1.4.1) und kann in der Messung mit $\lambda_{Phot.} = 310 \text{ nm}$

(Abb. 3.16 c) auch bei DFA beobachtet werden. Die Detektion von CH_3 aus Clustern ist stark von den Versuchsbedingungen abhängig [3]. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde versucht, die Detektion der Cluster so gut wie möglich zu vermeiden. Sobald die Signalintensität, wie im Falle des MFA bei langen Wellenlängen, allerdings sehr gering wurde, fiel das zunehmend schwerer. Daher machen sich die Cluster besonders bei den MFA-Messungen am roten Ende der Absorptionsbande bemerkbar.

Interpretation des Photolysebereichs $302,6 \text{ nm} \geq \lambda_{\text{Phot.}} \geq 271,8 \text{ nm}$ Für MFA ist bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 300 \text{ nm}$ (Abb. 3.21 d) im Gegensatz zu DFA bereits ein sehr deutlicher Ring zu erkennen. Dieser bleibt innerhalb des gesamten diskutierten Photolysebereichs intensiver und auch schmaler als für DFA bei entsprechender Photolyseenergie. Daneben gibt es keine weiteren Unterschiede: Ebenso wie beim DFA wächst mit kürzeren Wellenlängen der Ringradius und die Ringbreite, außerdem existiert erneut ein größer werdender Abstand zwischen Bande und der Linie der maximalen kinetischen Energie. Aus dem Schnittpunkt der beiden linearen Regressionen in Abb. 3.29 ergibt sich eine minimale Höhe der Energiebarriere von $E_{B_{4a}} \geq 2790 \text{ cm}^{-1}$ und nach Formel 3.18 eine maximale Dissoziationsenergie von $D_{0_{4a}} \leq 30835 \text{ cm}^{-1}$.

Interpretation des Photolysebereichs $\lambda_{\text{Phot.}} \leq 271,8 \text{ nm}$ Im blauen Bereich der Absorptionsbande fällt als erster Unterschied die viel schwächer ausgeprägte Progression in den TKER-Profilen auf: Der Anteil der Triplett-Bande nimmt kaum ab. Entsprechend sind alle Geschwindigkeitskarten für MFA in diesem Bereich sehr ähnlich. Das Anpassen des Energieprofils bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 265 \text{ nm}$ (Abb. 3.21 h) war problematisch. Bei festgehaltener Triplett-Bandenposition erhielt man stets eine sehr breite Komponente, die kaum dem tatsächlichen Triplett-Kanal entspricht. Das Gesamtprofil bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 265 \text{ nm}$ ähnelt weder dem von $\lambda_{\text{Phot.}} = 260 \text{ nm}$ (Abb. 3.18 i) noch dem bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 275 \text{ nm}$ (Abb. 3.18 g), diese Wellenlänge markiert somit genau den Übergang der Dissoziationsbereiche. Der Schnittpunkt bei 36791 cm^{-1} liefert für den $\text{COCH}_3 + \text{CH}_2\text{F}$ -Produktkanal (4b) nach Formel 3.19 und 3.20 eine maximale Dissoziationsenergie von $D_{0_{4b}} \leq 31428 \text{ cm}^{-1}$. Die Näherung gleicher TKER für beide Dissoziationskanäle auf MFA angewendet ($\text{TKER}_{4a, 271,8\text{nm}} = 4004 \text{ cm}^{-1}$), ergibt eine Dissoziationsenergie von $D_{0_{4b}} = 27424 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.4.3 Vergleichende Diskussion der Photolyse der F-Acetone

Die experimentellen Ergebnisse der VMI-Untersuchungen sind sowohl für DFA und MFA, als auch für TFA (Abschnitt 3.1) und Aceton (Ref. [3]) sehr ähnlich. Das Erscheinungsbild der Geschwindigkeitskarten ist über alle drei Dissoziationsbereiche nahezu identisch. Die berechneten Potentialverläufe entlang der brechenden Bindung weisen ebenfalls große Gemeinsamkeiten auf. Daher ist davon auszugehen, dass die zugrunde liegenden Photolysemechanismen dieselben sind. Unterschiedlich sind lediglich die Dissoziationsenergien $D_{0\ Xa}$ bzw. $D_{0\ Xb}$ und Höhen der Potentialbarrieren $E_{B\ Xa}$, und somit die Grenzen der Dissoziationsbereiche. Nachdem der Mechanismus der Photodissoziation bereits in Abschnitt 3.1 ausführlich diskutiert wurde, soll hier auf Tendenzen innerhalb der F-Acetone eingegangen werden. Tabelle 3.5 und die Abb. 3.30 - 3.32 fassen die experimentellen Werte zusammen.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der experimentell bestimmten Werte für Aceton und die fluorierten Analoga. Alle Werte in cm^{-1} , nm Angaben in Klammern.

Substanz	Beginn Triplet- Kanal	Beginn unimolekularer Zerfall	Minimale exp. $E_{B\ Xa}$	Max. $D_{0\ Xa}$ CH ₃ - Kanal	Max. $D_{0\ Xb}$ CH _x F _y - Kanal
TFA ^a	33 800 (295,8)	37 845 (264,2)	2 250	32 449	32 799
DFA	33 350 (300,0)	37 099 (269,5)	2 434	31 723	31 961
MFA	33 043 (302,6)	36 791 (271,8)	2 790	30 835	31 428
Aceton ^b	32 755 (305,3)	38 314 (261,0)	3 534 ^c	29 166 ^c	(29 166 ^c)

^a Werte aus Abschnitt 3.1.

^b Werte aus Ref. [3, 19–21]

^c Exakte Werte, keine Schranken.

Vergleich von $D_{0\text{Xa}}$ Wie aus Abb. 3.30 ersichtlich ist, nimmt die Energie zur Abspaltung der CH_3 -Gruppe (Kanal Xa) mit der Anzahl der F-Atome in der gegenüberliegenden F-Methylgruppe zu. Diese Tendenz wird durch die gerechneten Dissoziationsenergien bestätigt. Da es sich bei den experimentellen Werten um obere Schranken handelt, kann kein konkreter Fehler zwischen Rechnung und Experiment definiert werden. Es kann lediglich festgestellt werden, dass sich Rechnung und Experiment in diesem Punkt nicht widersprechen. Eine Ausnahme bildet Aceton, für dessen Dissoziationsenergie Literaturwerte bekannt sind. Hier stimmen die Rechnungen auf $\Delta D_{0\text{1a}} = 32 \text{ cm}^{-1}$ (MP2) und $\Delta D_{0\text{1a}} = 663 \text{ cm}^{-1}$ (G4) mit der Literaturangabe von $D_{0\text{1a}} = 29\,166 \text{ cm}^{-1}$ überein, der sich aus thermodynamischen Werten zusammensetzt [19, 20]. Von solch einem geringen Fehlerwert kann für die F-Acetone allerdings nicht ausgegangen werden, da sie mehr Schweratome beinhalten, was den Fehler jeder quantenchemischen Rechnung vergrößert. Zusätzlich ergeben sich speziell bei der Berechnung von Molekülen mit F-Atomen Schwierigkeiten (Abschnitt 2.4).

Die Tendenz der stärker werdenden Bindung kann mit einer relativ einfachen Vorstellung erklärt werden. In der Reihe Aceton \rightarrow MFA \rightarrow DFA \rightarrow TFA werden beim Bruch der $\text{CH}_3\text{-COCH}_x\text{F}_y$ -Bindung jeweils instabilere COCH_xF_y -Radikale gebildet. Am zentralen C-Atom liegt in den Radikalen stets ein Elektronenmangel vor, dieser kann

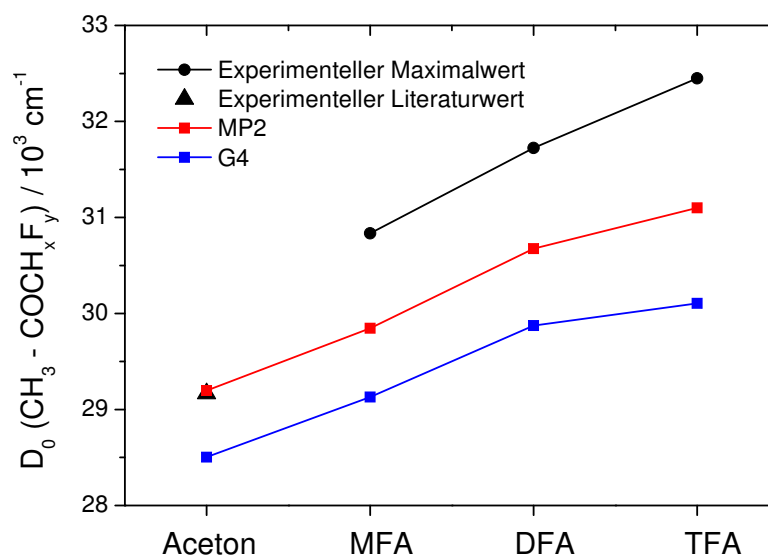


Abbildung 3.30: Vergleich der experimentell bestimmten Maximalwerte für die Dissoziationsenergie des $\text{CH}_3 + \text{COCH}_x\text{F}_y$ -Produktkanals (Xa) mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen. Die experimentellen Werte sind in Tab. 3.5, die gerechneten in Tab. 3.3 aufgelistet.

im COCH_3 -Radikal durch den schwach elektronenschiebenden Effekt der CH_3 -Gruppe teilweise kompensiert werden. Die sukzessive immer stärker elektronenziehenden CH_xF_y -Gruppen sorgen dagegen für eine zusätzliche Destabilisierung des Radikals.

Vergleich von $D_{0\text{Xb}}$ Auch wenn für die Dissoziationsenergie des CH_xF_y -Produktkanals (Kanal Xb) experimentell erneut nur Maximalwerte angegeben werden können, so ist eine Tendenz in Abb. 3.31 dennoch erkennbar. Mit zunehmender Fluorierung wird auch die Energie zur Abspaltung des CH_xF_y -Fragments immer höher. Damit muss für ein höher fluoriertes Aceton sowohl für die Abspaltung der CH_3 -, als auch für die Abspaltung der CH_xF_y -Gruppe mehr Energie aufgewendet werden als für ein weniger fluoriertes Aceton. Durch die Substitution mit F-Atomen kommt es also zu einer Stabilisierung beider α -CC-Bindungen. Die Rechnungen geben den experimentellen Trend hier nur eingeschränkt wieder (Abb. 3.31). Zwar ist die Dissoziationsenergie beim TFA stets deutlich höher als beim Aceton, die Energien der beiden anderen Moleküle liegen dagegen tiefer als beim Aceton. Allerdings sind die experimentellen und auch berechneten Werte enger beieinander als im Falle des CH_3 -Produktkanals (Xa) (Abb. 3.30), so dass faktisch in beiden Fällen andere Reihenfolgen vorliegen könnten als der Graph in Abb. 3.31 suggeriert. Bei den Rechnungen fällt jedoch auf, dass beide Methoden (und auch die nicht gezeigten CCSD(T)- und DFT-Rechnungen) dieselbe Reihenfolge aufweisen, obwohl sie auf grundsätzlich verschiedenen Theorien beruhen. Wie bereits erwähnt, ist zu erwarten, dass die TKER der beiden parallelen Primärkanäle bei derselben Photolysewellenlänge einander ähnlich sein wird. Unter Berücksichtigung dieser Näherung erhält man für die Dissoziationsenergien des $\text{CH}_x\text{F}_y + \text{COCH}_3$ -Produktkanals (Xb) Werte von: $D_{0\text{Xb}} = 29\,409\text{ cm}^{-1}$ (TFA), $28\,574\text{ cm}^{-1}$ (DFA) und $27\,424\text{ cm}^{-1}$ (MFA). Die Werte für TFA und DFA sind damit fast identisch mit den gerechneten MP2-Werten, wie es auch schon für die beiden Dissoziationsenergien des Acetons der Fall war. Das zeigt zum einen, dass die Rechnungen nah an die Literaturwerte herankommen, und zum anderen, dass die vorgenommene Näherung gerechtfertigt ist. Für MFA kommt es allerdings zu einer Abweichung von $\Delta D_{0\text{4b}} = 880\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta D_{0\text{4b}} = 1\,515\text{ cm}^{-1}$ zu den aus den G4- und MP2-Rechnungen erhaltenen Werten. Diese Abweichungen sind durch die bekannten Rechenfehler zwar im akzeptablen Bereich, zeigen aber, dass die Näherung gleicher TKER auf die Photolyse von

MFA nicht voll zutrifft. Das könnte daran liegen, dass beim TFA und DFA das F-haltige Fragment jeweils das schwerere ist, während dies beim MFA nicht der Fall ist.

Ähnlich der Argumentation im vorhergehenden Absatz kann die höher werdende Bindungsstärke in der Reihe Aceton \rightarrow TFA mit immer instabiler werdenden Produktradikalen erklärt werden. Allerdings ist die hier heranzuziehende Stabilitätsabfolge der CH_xF_y -Radikale in der Literatur nicht völlig eindeutig, siehe dazu Ref. [22] und die Referenzen darin. Zwar ist in jedem Fall das CF_3 das unstabilste Radikal, die Reihenfolge der übrigen drei Radikale variiert dagegen, wobei die Werte stets nah beieinander liegen. Das hat mit zwei gegenläufigen Effekten zu tun: Zum einen werden die CH_xF_y -Radikale durch den -I-Effekt der F-Atome destabilisiert, gleichzeitig wechselwirkt aber ein freies Elektronenpaar des F-Atoms mit dem einfach besetzten Orbital des radikalischen C-Atoms, fungiert also als π -Donor und stabilisiert damit das Radikal [23]. Diese Konkurrenz führt zu geringen Stabilitätsunterschieden, die sich auch in den hier durchgeführten Rechnungen niedergeschlagen. Zusammenfassend kann man feststellen, dass die CH_xF_y - COCH_3 -Bindung im TFA definitiv die stärkste ist, während die Bindungen der übrigen F-Acetone etwa ähnlich stark sind.

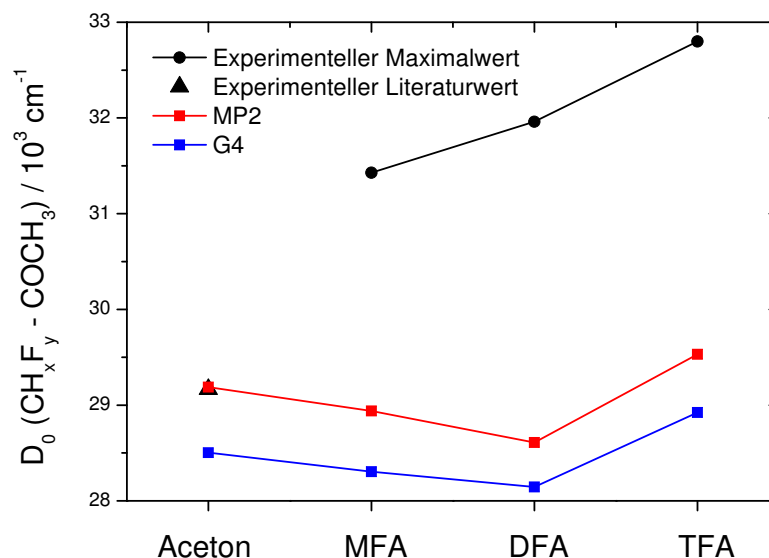


Abbildung 3.31: Vergleich der experimentell bestimmten Maximalwerte für die Dissoziationsenergie des $\text{CH}_x\text{F}_y + \text{COCH}_3$ -Produktkanals (Xb) mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen. Die experimentellen Werte sind in Tab. 3.5, die gerechneten in Tab. 3.3 aufgelistet.

Vergleich von $E_{B\ X\alpha}$ Für die Höhe der energetischen Barriere ergibt sich experimentell ein zu den Dissoziationsenergien entgegengesetztes Bild (Abb. 3.32). Bei MFA ist die Barriere unter den F-Acetonen am höchsten und fällt in Richtung TFA um etwa 500 cm^{-1} ab. Allerdings handelt es sich hier wiederum um keine exakten Werte sondern um untere Schranken, nur der aus der Literatur stammende Wert für Aceton beträgt genau $E_{B\ 1\alpha} = 3534\text{ cm}^{-1}$ [21] und passt damit hervorragend in die Tendenz der F-Acetone. Die Rechnungen geben denselben Trend wieder, quantitative Abweichungen können allerdings nicht beziffert werden da es sich bei den experimentellen Daten um Minimalwerte handelt. Wie erwähnt bezieht sich die Höhe der Potentialbarriere jeweils auf die Differenz zwischen Übergangszustand des Muttermoleküls und die Grundzustandsenergien der Fragmente. Die Ursache für die sinkende Energiebarriere liegt daher in der oben beschriebenen steigenden Dissoziationsenergie. Diese führt zu einem Anheben der Grundzustandsenergien der Fragmente relativ zum S_0 -Ursprung und zum T_1 -Übergangszustand. Effektiv sinkt dadurch die Potentialbarriere (Abb. 3.34). In den Geschwindigkeitskarten äußert sich die kleiner werdende Barriere in der Reihe Aceton \rightarrow TFA durch einen kleiner werdenden Radius der Ringe, wie in Abb. 3.33 ersichtlich wird.

Die Öffnung des Triplett-Kanals für $\text{CH}_3 + \text{COCH}_x\text{F}_y$ (Xa) wird durch die Kombination von Dissoziationsenergie $D_{0\ X\alpha}$ und Energiebarriere $E_{B\ X\alpha}$ bestimmt. Die sinkende

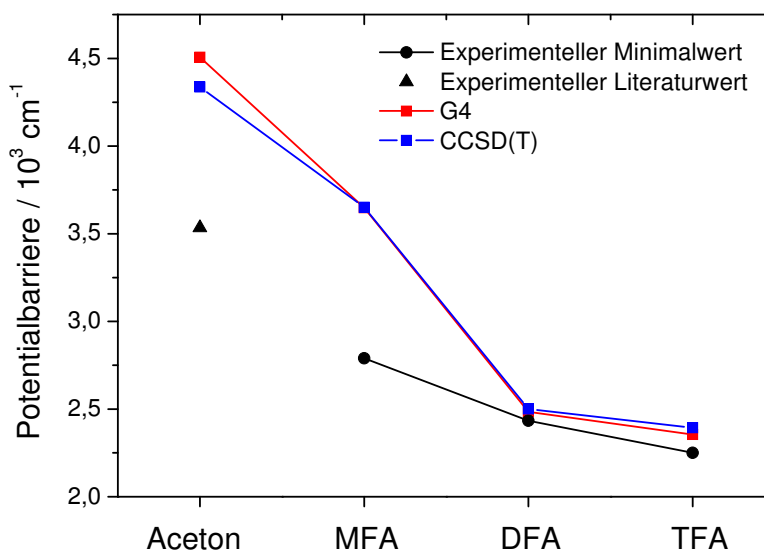


Abbildung 3.32: Vergleich der experimentell bestimmten Minimalwerte für die Höhe der Potentialbarriere $E_{B\ X\alpha}$ mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen. Die experimentellen Werte sind in Tab. 3.5, die gerechneten in Tab. 3.3 aufgelistet.

Höhe der Energiebarriere in der Reihe Aceton \rightarrow TFA kann allerdings die Tendenz von $D_{0, Xa}$ nicht ausgleichen, so dass der Kanal beim Aceton bereits bei $\lambda_{Phot.} = 305,3$ nm, und beim TFA erst bei $\lambda_{Phot.} = 295,8$ nm öffnet. Die Werte der beiden anderen F-Acetone liegen entsprechend dazwischen. Das Einsetzen des unimolekularen Zerfalls geschieht in derselben Reihenfolge, allerdings mit der Ausnahme von Aceton, dessen $COCH_3$ -Fragment erst ab $\lambda_{Phot.} = 261$ nm zerfällt. So kommt es, dass der Bereich, in dem der effiziente Triplett-Kanal für die Dissoziation verantwortlich ist, bei allen F-Acetonen etwa 30 nm beträgt, während es beim Aceton 44,3 nm sind.

Offen ist noch die Frage, ob die Barriere auf der T_1 -Potentialfläche tatsächlich der limitierende Faktor für die Öffnung des Triplett-Kanals ist, oder ob womöglich das ISC zwischen S_1 - und T_1 -Zustand energetisch über der Barriere liegt und damit für den Öffnungspunkt verantwortlich ist. Die chemische Intuition suggeriert, dass die energetische Position des ISC durch die sukzessive Fluorierung in der Reihe Aceton \rightarrow TFA sinkt, da mehr Schweratome vorhanden sind und dadurch die Spin-Bahn-Kopplung zunimmt. Tatsächlich geben die experimentellen Ergebnisse genau diesen Trend wieder (Abb. 3.32). Außerdem zeigt die Abbildung auch, dass die Resultate der Rechnungen, die ja tatsächlich nur die Höhe der Potentialbarriere berechnen, eine sehr ähnliche Tendenz aufweisen. Das deutet darauf hin, dass gerechnetes und experimentelles Ergebnis auf demselben Prozess

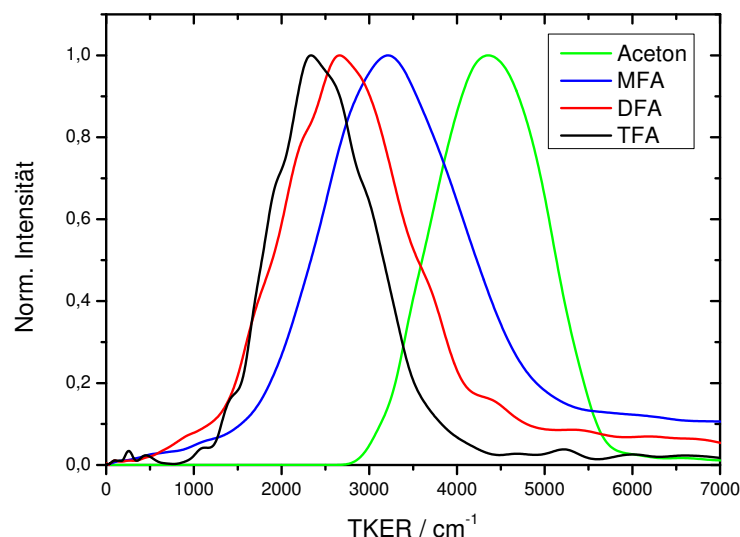


Abbildung 3.33: Vergleich der TKER-Profile von Aceton und den F-Acetonen bei Photolyse mit $\lambda_{Phot.} = 290$ nm. In der Reihe Aceton \rightarrow TFA ist der kleiner werdende Radius aufgrund der geringeren Höhe der Potentialbarriere deutlich zu erkennen.

beruhen. Liegt das ISC beim Aceton unterhalb des Barrierenscheitels, wie es z.B. von Haas *et al.* [1, 21] vermutet wird, so ist davon auszugehen, dass auch bei den F-Acetonen das ISC energetisch unterhalb der Barriere liegt. Dafür spricht außerdem, dass die Minima der Potentialtöpfe der T_1 -Zustände bei allen F-Acetonen deutlich tiefer liegen als die Minima der S_1 -Zustände. Je nach Quelle erhält man Energiedifferenzen von $4\,000\text{ cm}^{-1}$ (MFA, experimentelle Werte aus Ref. [8]) oder $5\,600\text{ cm}^{-1}$ (MFA, eigene DFT-/TDDFT-Rechnung) bzw. $5\,800\text{ cm}^{-1}$ (DFA, ebenfalls eigene Rechnungen). Bereits unterhalb des Barrierenscheitels dürfte die Zustandsdichte des T_1 -Zustandes damit hoch genug sein, um zu einem ISC zu führen. Mit der hohen Zustandsdichte wird beim Aceton auch das vermehrte Vorkommen des eigentlich verbotenen ISC gegenüber der IC zurück in den S_0 -Grundzustand begründet [1, 21]. Diese Argumentation dürfte für die F-Acetone noch viel eher zutreffen.

Abbildung 3.34 zeigt schematisch die Potentialhyperflächen der ersten drei elektronischen Zustände für Aceton und die F-Acetone. Die Reaktionskoordinate ist hierbei die $\text{CH}_3\text{-COCH}_x\text{F}_y$ -Bindung. Die roten Pfeile fassen die aufgeführten Tendenzen in der Reihe Aceton \rightarrow TFA zusammen, die expliziten Werte finden sich in Tab. 3.5. Da die experimentellen S_0 - S_1 - und S_0 - T_1 -Abstände nicht innerhalb dieser Arbeit bestimmt wurden, sind die Pfeile gestrichelt wiedergegeben, die Daten stammen aus Ref. [8]. Sowohl die Dissoziationsenergie $D_{0\text{Xa}}$ als auch der Scheitelpunkt zur Öffnung des Triplett-Kanals werden mit zunehmender Fluorierung relativ zum S_0 -Ursprung energetisch angehoben. Die größere Veränderung erfährt dabei die Dissoziationsenergie, die sich um etwa $3\,300\text{ cm}^{-1}$ ändert, was durch den längeren Pfeil wiedergegeben wird. Effektiv sinkt dadurch die Potentialbarriere $E_{B\text{Xa}}$. Bei der gezeigten Darstellung gilt die kleine Einschränkung, dass es sich bei den Werten für Aceton, im Gegensatz zu den Werten für die F-Acetone um konkrete Angaben handelt. In den Geschwindigkeitskarten äußern sich die genannten Befunde in der Reihe Aceton \rightarrow TFA durch erst bei kürzeren Wellenlängen auftretende, oder im Falle eines Plateaus, durch erst bei kürzeren Wellenlängen wachsende Ringe. Außerdem haben die Ringe in der Reihe Aceton \rightarrow TFA jeweils einen kleineren Radius bei identischer Wellenlänge (Abb.3.33).

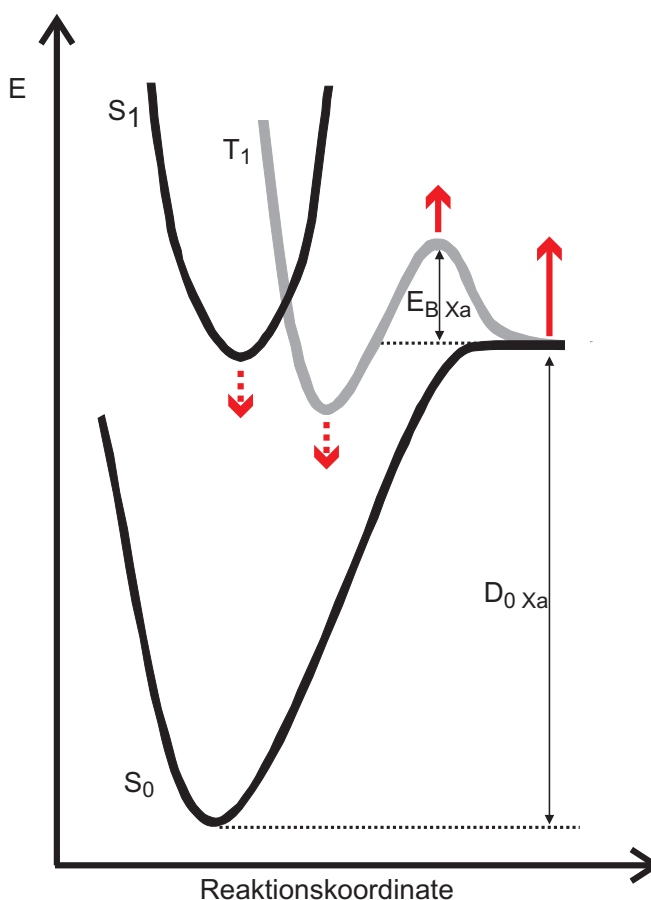


Abbildung 3.34: Schematische Potentialhyperflächen des Acetons und der F-Acetone für die Reaktionskoordinate der brechenden $\text{CH}_3\text{-COCH}_x\text{F}_y$ -Bindung. Die roten Pfeile geben die in dieser Arbeit ermittelten Veränderungen infolge der Fluorierung von Aceton zu TFA wieder. $E_{B\text{Xa}}$ gibt die Höhe der Energiebarriere, $D_{0\text{Xa}}$ die Dissoziationsenergie wieder.

3.2.5 Zusammenfassung

Die vorliegende Untersuchung beschäftigte sich mit der wellenlängenabhängigen Photodissoziation von DFA und MFA nach Anregung in den elektronischen S_1 -Zustand. Dafür wurde die VMI-Methode verwendet, wobei das CH_3 -Fragment detektiert wurde. Parallel zum energetisch leicht günstigeren CH_xF_y -Produktkanal (Xb) kann für beide Moleküle über die gesamte Absorptionsbande das CH_3 -Radikal als Produkt erhalten werden. Im roten Bereich der Absorptionsbande ist allerdings kein effizienter Dissoziationskanal offen. Die Ausbeute an CH_3 -Fragment ist gering, sie stammt aus der Dissoziation von schwingungsangeregten Muttermolekülen oder aus einer Mehrphotonenphotolyse. Ab etwa $\lambda_{\text{Phot.}} \leq 300$ nm (exakte Auflistung findet sich in Tab. 3.5) reicht die Photonenenergie aus, um eine energetische Barriere auf der Triplet-Potentialfläche zu überwinden. Fortan ist ein sehr effizienter Dissoziationskanal offen, der nach einem ISC vom S_1 -Zustand und dem Überwinden der angesprochenen Barriere auf der T_1 -Potentialfläche stattfindet (Kanal Xa). In den Geschwindigkeitskarten äußert sich dieser Kanal als Ring mit einer deutlich erhöhten Intensität. Ein signifikanter Anteil der Überschussenergie wird bei diesem Photolyseprozess in die interne Energie des COCH_xF_y - bzw. $\text{COCH}_3\text{-Co}$ -Fragments transferiert. Ab etwa $\lambda_{\text{Phot.}} \leq 270$ nm kommt es zu einem unimolekularen Zerfall dieser angeregten Acetyl-Fragmente und man erhält eine zweite CH_3 -Quelle (Xd). In den Geschwindigkeitskarten wird nun die Mitte des Ringes ausgefüllt, sie erhalten nochmals mehr Intensität. Damit ähnelt der Photolysemechanismus demjenigen von TFA und Aceton, und unterscheidet sich von weiteren ähnlichen Molekülen wie 1-Monochloraceton oder Methylethylketon. Innerhalb der Reihe der F-Acetone unterscheidet sich der Mechanismus allein durch die Grenzen der genannten Photolysebereiche.

Neben den genauen Grenzen der Dissoziationsbereiche konnten Informationen über die Dissoziationsenergien $D_{0\text{ Xa}}$ bzw. $D_{0\text{ Xb}}$ und Höhen der Potentialbarrieren $E_{B\text{ Xa}}$ gewonnen werden (ebenfalls in Tab. 3.5 aufgelistet). In der Reihe Aceton \rightarrow TFA nimmt die Bindungsstärke der CC-Bindung zur CH_3 -Gruppe zu. Die Höhe der Potentialbarriere $E_{B\text{ Xa}}$ folgt dagegen dem umgekehrten Trend. Da allerdings das Ausmaß geringer ist erhält man in Kombination einen sich immer später öffnenden Triplet-Kanal. Entsprechend setzt der unimolekulare Zerfall des Acetyl-Fragments ebenfalls später ein, da erst bei einer kürzeren Wellenlänge genug interne Energie dazu vorhanden ist. Bei allen drei F-Acetonen beträgt

der Bereich vom Öffnen des Triplett-Kanals bis zum Beginn des unimolekularen Zerfalls etwa 30 nm.

Literatur

- [1] Haas, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 6-16.
- [2] North, S. W.; Blank, D. A.; Gezelter, J. D.; Longfellow, C. A.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4447-4460.
- [3] Dziarzhyski, S. *Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2008.
- [4] Michalak, T.; Temps, F., zur Veröffentlichung bestimmt.
- [5] Renth, F.; Riedel, J.; Temps, F. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 033103/1-12.
- [6] Carr, S.; Shallcross, D. E.; Canosa-Mas, C. E.; Wenger, J. C.; Sidebottom, H. W.; Treacy, J. J.; Wayne, R. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3874-3883.
- [7] Pritchard, G. O.; Thomarsson, R. L. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1674-1682.
- [8] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 665-671.
- [9] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 671-678.
- [10] Hackett, P. A.; Phillips, D. *J. Photochem.* **1973**, *2*, 325-328.
- [11] Metcalfe, J.; Phillips, D. *J. Chem. Soc.* **1975**, *72*, 1574-1583.
- [12] Manura, D. J.; Dahl, D. A. "SIMION software", Version 8.0, 2008.
- [13] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.;

- Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, V. N.; Staroverov, R. K.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, J. C. B.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, J. B. F.; Ortiz, J. V.; Fox, D. J. "Gaussian 09, Revision A.02", Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [14] Choi, S. C.; Boyd, R. J. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 836-842.
- [15] Abraham, R. J.; Jones, A. D.; Warne, M. A.; Rittner, R.; Tormena, C. F. *J. Chem. Soc.* **1996**, *4*, 533-539.
- [16] Durig, J.; Hardin, J.; Phan, H.; Little, T. *Spectrochim. Acta, Part A* **1989**, *45*, 1239-1255.
- [17] Bogdanov, B.; McMahon, T. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 593-613.
- [18] North, S.; Blank, D. A.; Lee, Y. T. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 38-42.
- [19] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. "Key Values for Thermodynamics Hemisphere", N. Y. 1989.
- [20] Fogleman, E. A.; Koizumi, H.; Kercher, J. P.; Sztaray, B.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5288-5294.
- [21] Zuckermann, H.; Schmitz, B.; Haas, Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4083-4091.
- [22] Dolbier, W. R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1557-1584.
- [23] Studer, A. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9082-9090.

3.3 Aufbau und Anwendung des Slice-Imaging-Verfahrens

Abstract

Velocity Map Imaging (VMI) is a powerful method to study photodissociation processes of molecules. Unfortunately, it has some major drawbacks as the measured images have to be inverse Abel transformed to obtain the valuable information. This inversion is not only time consuming but also introduces artificial noise. Furthermore, it is limited to images with cylindrical symmetry. Since the invention of the Slicing technique at the beginning of the century, any subsequent mathematical treatment of the image is no longer necessary and the information can be directly extracted from the velocity maps.

Therefore, the aim of this work was to set up two Slice Imaging methods: the DCSI (= direct current) and the DPFESI (= delayed pulsed field extraction) Slice Imaging. In both cases, the ion sphere is stretched along the TOF axis, so that the arrival time at the detector is increased. Then, only the middle part of this ion cloud is detected, since it contains all required information as angular and velocity distributions. The stretching is achieved either by a smoother acceleration with additional electrodes (DCSI) or by a delay between ionization and acceleration of the ions (DPFESI).

Both methods were tested on a series of molecules: DC slices were measured with methyl iodide and acetone, and DPFESI experiments were performed also on methyl iodide and on hydrogen bromide. As quality criteria the resolution of the velocity maps, the branching ratio of different product channels and their anisotropy parameter were investigated. In each case the resolution of the VMI method could be at least reproduced, the branching ratios and anisotropy parameters proved to be in accordance with literature. In addition the influence of various parameters like ionization point or voltage ratio was also investigated. Comparing the two methods with each other, the DCSI shows some advantages which are easier application and alignment, however it does not work for light masses like H atoms. Yet, the somehow more advanced DPFESI method could close this gap.

3.3.1 Kurzzusammenfassung

Die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) ist eine hervorragende Methode, um die Photolysemechanismen von Molekülen zu untersuchen. Allerdings besitzt die Methode einen intrinsischen Nachteil, da an den aufgenommenen Daten zunächst die inverse Abel-Transformation durchgeführt werden muss, bevor die Informationen zugänglich werden. Dieser Schritt ist nicht nur zeitaufwendig, sondern führt außerdem zu einem artifiziellen Rauschen. Zudem setzt die Inversion eine Zylindersymmetrie voraus, die nicht immer gegeben oder gewollt ist. Mit der Erfindung der Slicing-Technik zu Beginn des Jahrtausends wurde eine nachträgliche mathematische Bearbeitung der Aufnahmen überflüssig, und die Informationen können nun direkt aus der Messung erhalten werden.

Daher war es das Ziel dieser Arbeit zwei Varianten der Slicing-Methode aufzubauen: Das DC- (von engl.: direct current) und das DPFE- (von engl.: delayed pulsed extraction field) Slice-Imaging (SI). In beiden Fällen wird die Ionenwolke räumlich entlang der Flugrichtung gestreckt, so dass am Detektor eine längere Ankunftszeit resultiert. Durch einen kurzen Detektorpuls wird allein der mittlere Teil der Ionenwolke detektiert, dieser enthält bereits sämtliche relevanten Informationen wie die Geschwindigkeits- und die Winkelverteilung. Die Streckung der Ionenwolke erfolgt entweder durch eine sanftere Beschleunigung mit Hilfe zusätzlicher Elektroden (DCSI) oder durch eine Verzögerung zwischen Ionisation und Beschleunigung der Ionen (DPFESI).

Die Leistungsfähigkeit beider Methoden wurde an einer Reihe von Molekülen demonstriert: DCSI wurde an Methyljodid und Aceton getestet, DPFESI-Experimente wurden ebenfalls mit Methyljodid und zusätzlich mit Bromwasserstoff durchgeführt. Als Qualitätskriterium diente die Auflösung der Geschwindigkeitskarten, das Verhältnis verschiedener Produktkanäle und deren Anisotropieparameter. In allen Fällen konnte die Auflösung des konventionellen VMI reproduziert oder übertroffen werden, die Produktverhältnisse und Anisotropieparameter waren stets in Einklang mit Literaturangaben. Zusätzlich wurde der Einfluss verschiedener Parameter wie Ionisierungsort oder Spannungsverhältnis der Elektroden auf die Qualität der Geschwindigkeitskarten untersucht. Im Vergleich der beiden Methoden bewährte sich das DCSI durch eine leichtere Justierung und Anwendung, es kann allerdings nicht für kleine Massen wie H-Atome angewandt werden. Das experimentell anspruchsvollere DPFESI kann diese Lücke dagegen schließen.

3.3.2 Einleitung

Die Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) ist eine hervorragende Methode, um Photodissoziationsprozesse zu studieren [1–3]. Beim VMI wird die zu untersuchende Substanz in einem Molekularstrahl photolysiert und anschließend eines der Fragmente zustandsselektiv ionisiert. Die gebildeten Ionen werden durch eine Ionenoptik (bestehend aus Repeller (R), Extraktor (E) und Masseplatte (G)) auf einen ortsauflösenden Detektor fokussiert. Allerdings hat die Methode einige intrinsische Schwächen. Um aus der 2D-Projektion die 3D-Informationen zurück zu gewinnen, ist eine Inversion der Geschwindigkeitskarten notwendig. In den häufigsten Fällen wird dafür die inverse Abel-Transformation aus Gl. 3.23 verwendet

$$I(r, z) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{\partial P(x, y)/\partial x}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx. \quad (3.23)$$

Die Inversion führt allerdings zu artifiziellem Rauschen, das die Auflösung beeinträchtigt. So sorgt etwa die Singularität bei $x = r$ für ein Intensitätsmaximum in der mittleren Ebene der Geschwindigkeitskarte (sog. „center-line“ Rauschen). Außerdem ist die Inversion auf VMI-Messungen beschränkt, bei denen die Ionenwolke zylindrische Symmetrie bezüglich einer Achse in der Detektionsebene besitzt, diese ist gezwungenermaßen bei Experimenten mit Vororientierung der Moleküle oder bei gekreuzten Molekularstrahl-Versuchen nicht gegeben. Zwar wird in unserem Labor für die Auswertung eine iterative Inversion [4] verwendet, die mehrere der oben genannten Probleme beheben kann, dieses ist allerdings nur auf Kosten einer erhöhten Inversionszeit möglich. Zusätzlich erfordert die Zylindersymmetrie die Verwendung von vertikal polarisiertem Licht. Mit horizontal polarisiertem Licht hätte man dagegen die Möglichkeit, allein die senkrechten Übergänge im Photolyseprozess zu erfassen (Tab. 2.1). Damit wäre die Möglichkeit gegeben, struktureiche Geschwindigkeitskarten zu vereinfachen [5]. Außerdem kann solch eine Messung als Normierungsmessung verwendet werden, um etwaige Inhomogenitäten des Detektors zu beheben. Zusätzlich wird durch die Normierung der Doppler-Scan überflüssig [6].

Aus diesen Gründen gibt es intensive Bestrebungen, die nachträgliche Inversion zu vermeiden und gänzlich ohne mathematischer Nachbearbeitung auszukommen, d.h. die Information direkt aus den Geschwindigkeitskarten zu erhalten. Der experimentell vielversprechendste Ansatz dabei ist das Slice-Imaging (SI). Aufgrund der zylindrischen Symmetrie, beinhaltet der mittlere Schnitt durch die 3D-Ionenwolke alle relevanten Informationen wie

Geschwindigkeits- und Winkelverteilung. Ziel ist es also, anstatt der gesamten Ionenwolke ausschließlich diesen mittleren Teil zu detektieren. Dabei müssen zwei Richtungen verfolgt werden: i) Zum einen muss die Öffnungszeit des Detektors verkürzt werden. Beim VMI sind gewöhnlich 150 ns ausreichend, um die gesamte Newton-Sphäre zu detektieren. Mit den in unserem Labor verwendeten Pulsgeneratoren und Hochspannungsschaltern war es möglich, die Öffnungszeit auf 30 ns zu reduzieren. Obwohl es prinzipiell möglich ist, diese Zeit noch weiter herabzusetzen [2, 7, 8] wurde dieser Weg in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. ii) Für das SI ist es außerdem notwendig, die Ionenwolke in die Länge zu ziehen, um ihre Ankunftszeit am Detektor (Δt) zu verlängern.

Die Ausdehnung der Ankunftszeit kann auf zwei verschiedenen Wegen bewerkstelligt werden. Zum einen kann man durch das Herabsenken der Beschleunigungsspannung (V_R) die Ionenwolke länglich ausdehnen, da gilt

$$\Delta t \propto \frac{\sqrt{E_{kin}}}{V_R}. \quad (3.24)$$

Allerdings ist die Reduzierung der Beschleunigungsspannung aus mehreren Gründen nur begrenzt möglich: Um eine Elektronenkaskade an der MCP auszulösen, brauchen die Ionen eine kinetische Mindestenergie, die bei niedrigen Spannungen nicht mehr erreicht wird. Je größer und langsamer die Ionenwolke wird, umso anfälliger ist sie für elektrische Störfelder, die zu Verzerrungen und unrunder Geschwindigkeitskarten führen. Und zuletzt kann das Ausmaß der Newton-Sphäre bei geringer Beschleunigungsspannung die Größe des Detektors übertreffen.

Durch den Einsatz von zusätzlichen Elektroden (L) kann die Beschleunigungsstrecke vergrößert werden, so dass Δt verlängert wird, ohne V_R stark reduzieren zu müssen. Die genannten Probleme treten somit nicht auf. Dieses Prinzip wird als DCSI (von engl. **d**irect **c**urrent **s**lice **i**maging) bezeichnet und wurde erstmals von Suits *et al.* [9] sowie von K. Liu *et al.* [10] 2003 verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde eine DCSI-Ionenoptik mit vier Elektroden erstellt. Die vierte zusätzliche Elektrode war dabei bereits ausreichend, um die Ionenwolke so lang zu strecken, dass allein ihr mittlerer Teil detektiert werden konnte.

Eine weitere Möglichkeit die Ionenwolke zu verlängern ist eine zeitliche Verzögerung zwischen Ionisation und dem Einsetzen der Beschleunigung durch die Ionenoptik. Die Photodissoziation und die Ionisation finden dabei in einem feldfreiem Raum statt.

Erst nach einer Zeitspanne von etwa 100 ns bis 1 μ s, innerhalb der sich die ionisierten Fragmente bereits ausdehnen, wird das elektrische Feld angeschaltet. Die Folge ist wiederum eine in die Länge gezogene Ionenwolke. Dieses Prinzip wird als DPFESI (von engl. **d**elayed **p**ulsed **f**ield **e**xtraction **s**lice **i**maging) bezeichnet [11–13], es wurde 2001 in der Arbeitsgruppe von Kitsopoulos entwickelt. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren angewandt, das dem von Gebhardt *et al.* [13] ähnelt. Dabei werden prinzipiell nur zwei Elektroden benötigt, der Repeller und der Extraktor, an dem nun allerdings keine Spannung angelegt und über dessen Öffnung stattdessen ein Gitter angebracht ist. Das Gitter ist notwendig, um Inhomogenitäten durch das An- und Ausschalten des elektrischen Feldes auf den Bereich zwischen Repeller und Extraktor zu begrenzen. Zur Fokussierung der Ionen wird außerdem eine hinter dem Extraktor liegende Einzel-Linsen-Anordnung (EL) benötigt. Der Vorteil dieser Methode liegt vor allem darin, dass auch kleine Fragmente wie H^+ detektiert werden können, die mit dem DCSI nicht zugänglich sind, da ihre Flugzeiten sehr kurz sind und sich entsprechend schwierig strecken lassen.

Um die Qualität der aufgebauten SI-Methoden zu testen, wurde mit beiden Methoden jeweils Methyljodid (MeI) vermessen. MeI dient bei VMI-Experimenten oft als Test- oder Kalibriersubstanz [14–17], da zum einen die Photochemie bereits gut untersucht und sie außerdem nicht sehr kompliziert ist. Wird, wie auch in dieser Arbeit, das CH_3 -Fragment detektiert, kann man sehr schmale Verteilungen erhalten, da das Co-Fragment ein I-Atom ist und damit keine interne Energie besitzt. Die Breite der TKER-Bande wird also allein durch apparative Parameter beeinflusst und spiegelt somit die Auflösung der verwendeten Methode wieder. MeI wurde bei $\lambda_{Phot.} = 286,3$ nm dissoziiert, da diese Wellenlänge gleichzeitig auf dem 2+1 REMPI-Übergang ($v = 0; 2p \ ^2A_2'' \rightarrow 4p \ ^2A_2''$) des CH_3 -Fragments liegt. Bei dieser Wellenlänge findet eine Anregung in die A-Bande statt, die von etwa $\lambda = 210$ nm bis $\lambda = 320$ nm reicht. Ein nicht bindendes p-Elektron wird dabei in ein anti-bindendes Orbital angehoben ($n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang). Das I-Fragment wird in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen gebildet. Entweder es gelangt nach einem senkrechten Übergang in den Grundzustand $^2P_{3/2}$ (I-Kanal) oder es landet nach einem parallelen Übergang im Spin-Bahn-angeregten $^2P_{1/2}$ -Zustand (I*-Kanal). Das Produktverhältnis $I^* : I$ bei $\lambda_{Phot.} = 286,3$ nm beträgt für das detektierte CH_3 -Fragment im

Schwingungsgrundzustand ($v = 0$)⁵ 1 : 0,05 zu Gunsten des I*-Kanals [14]. Die Dissoziationsenergie der CH₃-I-Bindung beträgt $D_0 = 19438 \text{ cm}^{-1}$ [15], die Spin-Bahn-Aufspaltung des I-Atoms $E_{SB} = 7606 \text{ cm}^{-1}$ [14]. In den Geschwindigkeitskarten werden also zwei schmale Ringe erwartet, die um den letztgenannten Betrag getrennt sind und von denen der innere deutlich intensiver sein sollte. Letzterer sollte einen Anisotropieparameter von $\beta = 2$ haben, während der äußere Ring $\beta = 1,8$ besitzt [14]. Allerdings ist der Wert von $\beta = 1,8$ für den I-Kanal aufgrund der geringen Ausbeute bei $\lambda_{Phot.} = 286,3 \text{ nm}$ gezwungenermaßen mit einem großen Fehler behaftet.

Um zu belegen, dass sich das aufgebaute DCSI auch auf größere Moleküle anwenden lässt, wurden Messungen an Aceton durchgeführt. Diese wurden als Zweifarben-Experimente durchgeführt, wobei der REMPI-Laser auf den 2+1-Übergang des CH₃-Radikals bei $\lambda_{Ion.} = 333,5 \text{ nm}$ ($v = 0$; $2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$) eingestellt war. Die Dissoziation erfolgte bei $\lambda_{Phot.} = 269,5 \text{ nm}$ und somit innerhalb der S₁-Bande ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang), die von $\lambda = 230 \text{ nm}$ bis $\lambda = 320 \text{ nm}$ reicht. Die Photodissoziation nach Anregung in diese Bande wurde bereits gründlich untersucht [16, 18]. Der effizienteste Kanal durchläuft ein ISC auf die T₁-Potentialenergiehyperfläche, die Dissoziation findet dann nach dem Überwinden einer energetischen Barriere auf dieser Potentialfläche statt. Dieser Kanal ist ab $\lambda_{Phot.} \leq 305,3 \text{ nm}$ offen, somit erwartet man ab dieser Wellenlänge einen einzelnen Ring, der allerdings durch die interne Energie des Acetyl-Co-Fragments wesentlich breiter ausfällt als bei den MeI-Messungen. Außerdem besitzt der Ring eine nahezu isotrope Intensitätsverteilung. Die Dissoziationsenergie für die α -CC-Bindung kann mit thermodynamischen Daten zu $D_{01a} = 29166 \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden [19, 20].

Ein Nachteil des DCSI gegenüber dem DPFESI ist, wie oben erwähnt, die Beschränkung auf große Massen. Um die gesamte Anwendungsbandbreite des hier aufgebauten DPFESI zu belegen, wurde daher die Photolyse von Bromwasserstoff (HBr) untersucht und dabei das H-Fragment detektiert. Da HBr in zwei Atome dissoziiert, sind die zugrundeliegenden Dissoziationsmechanismen ebenfalls entsprechend einfach. Die Photolyse ist gut untersucht [21–23], u.a. auch bereits mit dem SI [5, 24, 25]. Die erste elektronische

⁵ In dieser Arbeit wurde allein das CH₃($v = 0$)-Fragment untersucht, alle Produktverhältnisse beziehen sich also auf dessen Co-Fragment. Für ein allgemeines Produktverhältnis und den entsprechenden Literaturvergleich müssten zusätzlich Messungen mit der Detektion von $v = 1, 2, \dots$ vorgenommen werden.

Bande hat ein Maximum bei $\lambda = 185$ nm, ist ansonsten aber sehr breit und strukturlos. Sie beinhaltet die Übergänge zu den elektronischen Zuständen $^1\Sigma_{0+} \rightarrow ^1\Pi_1, ^3\Pi_1$ und $^3\Pi_0$. Bei der verwendeten Wellenlänge von $\lambda_{Phot./Ion.} = 243,1$ nm wird das H-Atom ausschließlich im elektronischen Grundzustand gebildet ($^2S_{1/2}$), das Br-Atom ist entweder ebenfalls im Grundzustand ($^2P_{3/2}$; Br-Kanal) oder Spin-Bahn-angeregt ($^2P_{1/2}$; Br*-Kanal), analog zum I-Fragment bei der Photolyse von MeI. Allerdings beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung mit $E_{SB} = 3686$ cm $^{-1}$ [26] bei Br nur noch etwa die Hälfte des Wertes von I. Die Dissoziationsenergie beträgt $D_0 = 30\,210$ cm $^{-1}$ [23]. Da die Dissoziation nach der Photoanregung sehr schnell stattfindet ($\simeq 5$ fs), kann es nicht zu einer vorherigen Rotation des Muttermoleküls ($\simeq 500$ fs [24]) kommen. Daher werden die Extremwerte des β -Anisotropieparameters erreicht, d.h. $\beta = -1$ für den Br- und $\beta = 2$ für den Br*-Kanal. Der Produktanteil des Br-Kanals wird mit Werten zwischen 89 % [24] und 80 % [27] angegeben.

Bei der Untersuchung der Photolyse von HBr mit dem VMI kann zudem der Effekt des Photoelektronen-Rückstoßes (PER) sichtbar gemacht werden. Formal tritt dieser Effekt bei jeder Photoionisation auf: Den Ionisationsprozess kann man sich als Dissoziation in ein Elektron und ein Ion vorstellen, dabei gilt wie für jede gewöhnliche Photodissoziation auch die Impulserhaltung (Gl. 2.15). Aufgrund des sehr hohen Masse-Unterschiedes zwischen Ion und Elektron hat das wegfliegende Elektron normalerweise keine Auswirkung auf die Bewegung des Ions. Handelt es sich beim Ion allerdings um ein H $^+$, erfährt es einen geringen, aber messbaren Rückstoß. Zusätzlich muss bei der Betrachtung des PER noch die Winkelverteilung der Photoelektronen berücksichtigt werden. Für die Ionisation mit einem Photon aus dem resonanten 2s-Orbital und mit parallel zur Detektoroberfläche polarisiertem Licht ergibt sich eine Verteilung in Form eines p_z -Orbitals. Da aber nur der Br*-Kanal eine Intensitätsverteilung in der vertikalen Ebene besitzt wird der PER nur für diesen Produktkanal sichtbar. Der Effekt des PER äußert sich in der Geschwindigkeitsverteilung des Br*-Kanals in einem Doppelring, da es H-Atome gibt die leicht in Ausbreitungsrichtung beschleunigt oder abgebremst werden, so dass aus dem Ionisationsprozess zwei eng beieinander liegende Newton-Sphären hervorgehen. Die tatsächliche kinetische Energie des H-Fragments ergibt sich dann aus dem Mittelwert dieser beiden Ringe. Bei der Auswertung der Geschwindigkeitskarten durch Inversion mit iterativer Regularisierung [4] kann der PER berücksichtigt werden, so dass man automatisch den richtigen Wert erhält.

3.3.3 Experimenteller Aufbau

Im Vergleich zum konventionellen VMI, dessen Aufbau z.B. in Abschnitt 3.1 beschrieben wird, unterscheidet sich das SI vor allem durch die Ionenoptik. Außerdem wird die Spannung an der MCP lediglich für 30 ns statt für 150 ns angelegt, was allerdings mit dem verwendeten Pulsgenerator (Stanford Research DG 645) und Hochspannungsschalter (Behlke HTS 31-03-GSM) problemlos möglich war. Die Eigenschaften der Ionenoptiken, wie die Maße und Abstände der Elektroden, wurden vor der Anfertigung zunächst mit dem Programm SimIon8 simuliert [28]. Außerdem wurde das Programm verwendet, um unbekannte Parameter wie die Flugzeit oder die Größe der Newton-Sphäre bei der Signalsuche einzugrenzen. Die Inversion der VMI-Messungen erfolgte mit einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methode, die die Konzepte der Basissatzentwicklung und der iterativen Vorwärtsfaltung miteinander kombiniert [4] (Abschnitt 2.1.1.2). Die SI-Messungen wurden mit dem Programm `angular_dist_fp_v4` [29] über alle Winkel und mit dem Programm `velocity_dist_fp_v5` [30] über alle Radian integriert.

3.3.3.1 Aufbau des DC-Slice-Imaging

Abbildung 3.35 zeigt die Maße der verwendeten DCSI-Ionenoptik. Mit dieser Elektrodenanordnung ergaben die Simulationen mit SimIon8 die bestmögliche Auflösung. Die Dissoziation und Ionisation fand dabei $x = 7$ mm von der Repellerelektrode entfernt statt. Im Gegensatz zur VMI-Ionenoptik ist mit dieser Ionenoptik eine sanftere Beschleunigung (Abb. 3.36) und das Verwenden niedriger Spannungen möglich (Abb. 3.37). Die Simulationen mit SimIon8 haben außerdem gezeigt, dass eine veränderte Repellerspannung V_R , ebenso wie beim VMI, keine Anpassung des Spannungsverhältnisses erfordert. Die besten Auflösungen konnten stets mit einem Verhältnis $V_R : V_E : E_L$ von $1 : 0,88 : 0,78$ erreicht werden. Für die Repellerspannung wurden üblicherweise $V_R = 4\,000$ V bis $V_R = 1\,000$ V verwendet, was entsprechend unterschiedlich lange Ankunftszeiten zur Folge hatte, wie der folgende Graph 3.38 verdeutlicht. In dem Graph ist auch zu erkennen, warum es nicht möglich ist, das DCSI auf H-Fragmente anzuwenden. Selbst bei Beschleunigungsspannungen von $V_R = 500$ V, die man gerade noch verwenden könnte, beträgt die Ankunftszeit noch nicht einmal $\Delta t = 100$ ns. Beim konventionellen VMI waren Spannungen unterhalb $V_R = 1\,500$ V dagegen bereits zu gering, um die gesamte Ionenwolke auf dem Detektor abzubilden.

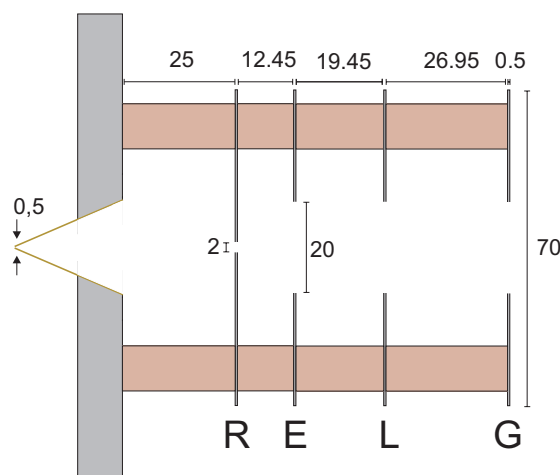


Abbildung 3.35: Maße der Ionenoptik des DCSI, auf der linken Seite ist zusätzlich die Trennwand mit Skimmer abgebildet. Die Elektroden sind in grau, die Distanzstücke in dunkelbeige wiedergegeben. R steht für Repeller, E für Extraktor, L für die zusätzliche Elektrode und G bezeichnet die geerdete Elektrode. Alle Angaben in mm.

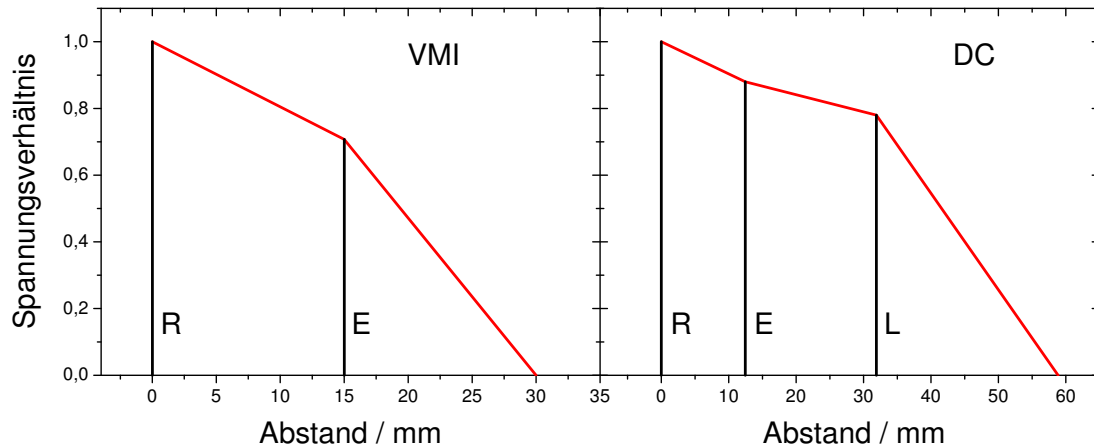


Abbildung 3.36: Schematischer Vergleich der Beschleunigungsspannungen bei der VMI- und der DCSI-Ionenoptik, die vertikalen Linien geben dabei die Elektrodenposition an. Man erkennt, dass der Spannungsgradient bei der DCSI-Methode deutlich flacher verläuft.

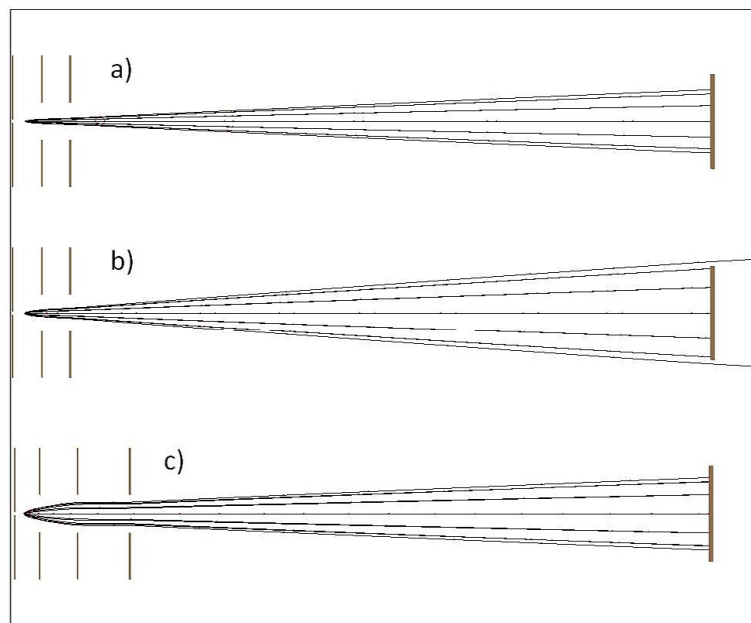


Abbildung 3.37: Simulation der Trajektorien der VMI- und der DCSI-Ionenoptik für das CH_3 -Fragment. a) stellt die VMI-Ionenoptik dar, die bei $V_R = 2\,000\text{ V}$ betrieben wird, man erhält $\Delta t = 35\text{ ns}$. Verringert man die Beschleunigungsspannung auf $V_R = 750\text{ V}$ (b), erhöht sich Δt zwar auf 93 ns , die Dimension der Geschwindigkeitskarte übersteigt allerdings die Detektorgröße. Erst das Anwenden der DCSI-Ionenoptik (c) erlaubt niedrige Spannungen ($V_R = 750\text{ V}$) bei gleichzeitig geringer Kartengröße, und führt dennoch zu langen Ankunftszeiten ($\Delta t = 235\text{ ns}$). Die Trajektorien wurden bei einem Repellerabstand von $x = 6\text{ mm}$ und einer kinetischen Energie der Fragmente von $E_{kin} = 15\,490\text{ cm}^{-1}$ simuliert.

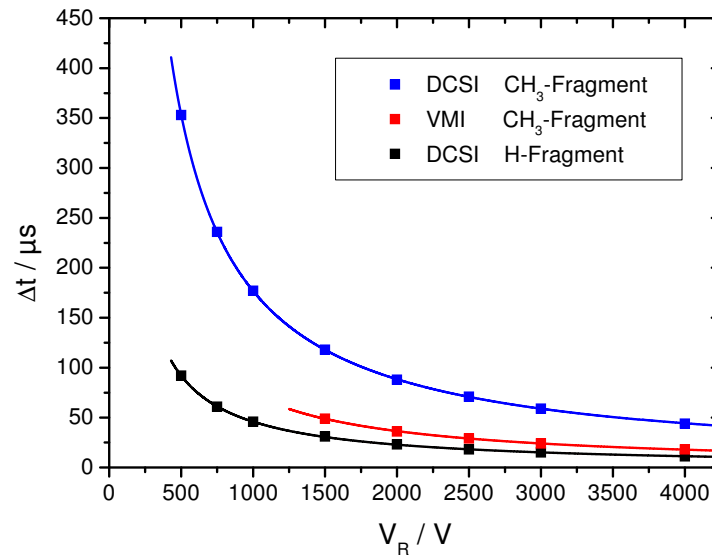


Abbildung 3.38: Simulationen mit SimIon8 für die Ankunftszeit der Ionenwolken Δt für die verwendeten DCSI- und VMI-Ionenoptiken. Unterhalb von $V_R = 1\,500\text{ V}$ werden die VMI-Geschwindigkeitskarten teilweise nicht mehr vollständig auf dem Detektor abgebildet. Gut zu erkennen ist, dass die Ankunftszeit Δt für das CH_3 -Fragment hervorragend verlängert werden kann, dieses aber für das H-Fragment nur bedingt möglich ist.

Da die Ortsfokussierung der Ionen bei dem gegebenen Spannungsverhältnis vorhanden ist, kann die Ionenoptik ohne Probleme auch für konventionelle VMI-Messungen genutzt werden. Dazu muss allein die Öffnungszeit am Detektor verlängert werden, gegebenenfalls auch über die üblichen 150 ns hinaus.

3.3.3.2 Aufbau des DPFE-Slice-Imaging

Abbildung 3.39 zeigt die Maße der verwendeten DPFESI-Ionenoptik. Mit dieser Elektrodenanordnung ergaben die SimIon8-Simulationen die bestmögliche Auflösung. An den

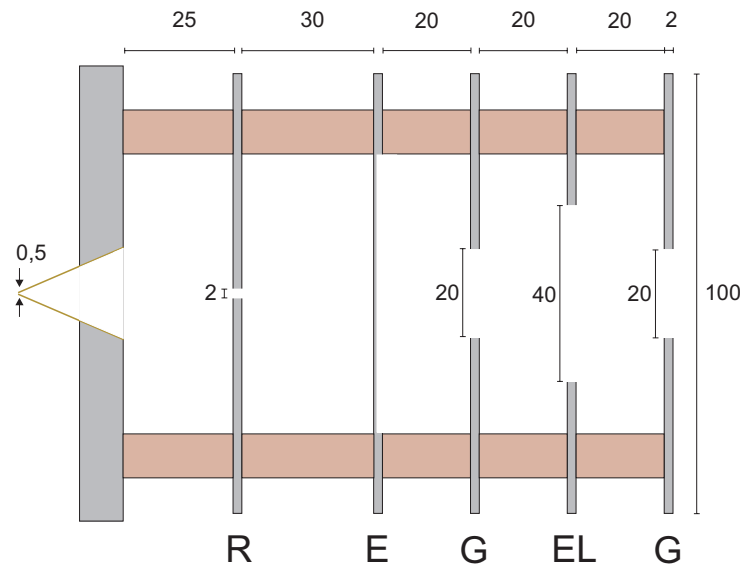


Abbildung 3.39: Maße der Ionenoptik des DPFESI. Auf der linken Seite befindet sich die Trennwand mit Skimmer, rechts daneben folgen die Elektroden. Sie sind in grau wiedergegeben. R steht dabei für den Repeller, E für den Extraktor, G bezeichnet die geerdeten Elektroden und EL symbolisiert die Einzel-Linse. Die Öffnung von E ist mit einem Gitter bedeckt. Die Distanzstücke sind in dunkelbeige eingezeichnet. Alle Angaben in mm.

Extraktor ist über die Öffnung ein Nickelgitter angebracht (Firma Thin Metal Parts, Stabdicke $142,24 \mu\text{m}$, Lochdurchmesser $492,76 \mu\text{m}$, Transparenz 60 %). Wurde bei dieser Ionenoptik das Anschalten des elektrischen Feldes verzögert, konnten deutlich verlängerte Ankunftszeiten am Detektor erreicht werden, wie in Abb. 3.40 zu sehen ist. Wesentlich für die Größe der Radien der Geschwindigkeitskarten war die Repellerspannung V_R , eine Erhöhung der Verzögerungszeit sorgte dagegen einzig für eine längliche Streckung der Ionenwolke und damit eine längere Ankunftszeit Δt . Über die in der Abb. 3.40 gezeigten Zeiten hinaus wurden für das CH_3 -Fragment Verzögerungen bis $1,1 \mu\text{s}$ verwendet. Die Ionenwolke des H-Fragments erreicht dagegen bei Verzögerungen ab 200 ns bereits die Dimension der Elektrodenöffnungen, so dass keine längeren Verzögerungen verwendet wurden. Die Repellerspannung wurde zwischen $V_R = 1\,000 \text{ V}$ und $V_R = 2\,500 \text{ V}$

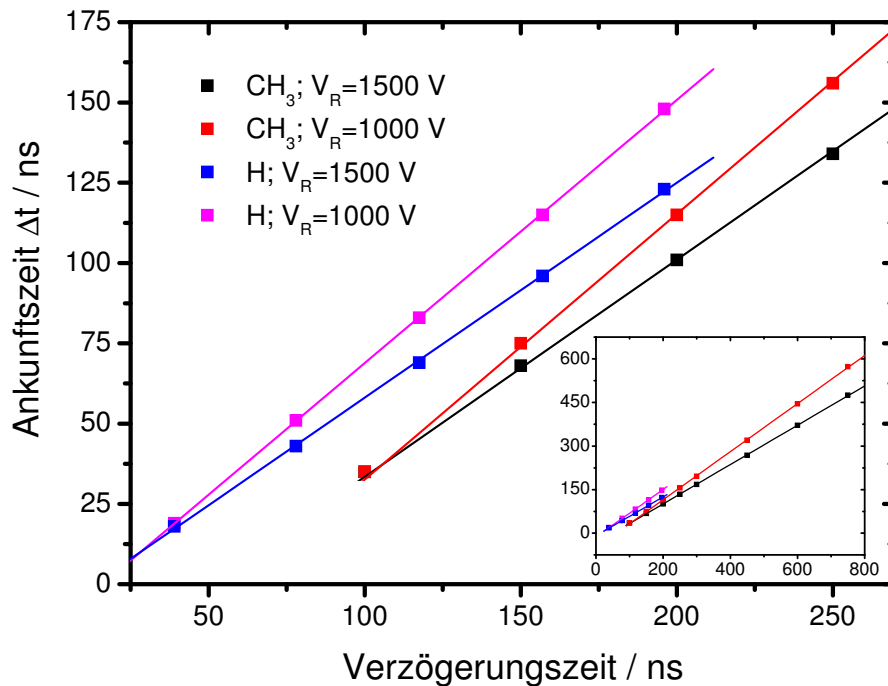


Abbildung 3.40: Der Graph verdeutlicht das Prinzip des DPFESI. Durch eine Verzögerung zwischen Ionisation und Beschleunigung wird die Ankunftszeit Δt am Detektor verlängert. Der Graph wurde bei einem Ionisationspunkt $x = 8$ mm vom Repeller entfernt mit SimIon8 simuliert. Zwischen Δt und Verzögerungszeit gibt es einen linearen Zusammenhang, der für sehr kurze Verzögerungszeiten allerdings nicht mehr exakt gilt.

variiert. Entsprechend musste die Spannung V_{EL} angepasst werden. Je nach Verzögerung wurde ein Verhältnis $V_R : V_{EL}$ zwischen $1 : 0,48$ und $1 : 0,57$ verwendet. Der Ionisationspunkt lag zwischen $x = 5$ mm und $x = 18$ mm vom Repeller entfernt. Ähnlich wie bei der Methode von Chestakov *et al.* [12] war es mit dieser Ionenoptik möglich, konventionelle VMI-Messungen durchzuführen, sobald auf eine Verzögerung der Beschleunigung verzichtet wurde. Dazu musste lediglich das Spannungsverhältnis neu angepasst und die Detektionszeit an der MCP verlängert werden.

3.3.3.3 Allgemeiner experimenteller Teil

MeI wurde bei $\lambda_{Phot.} = 286,3 \text{ nm}$ ($\cong 34928 \text{ cm}^{-1}$) dissoziiert und das CH_3 -Fragment durch den 2+1 REMPI-Übergang ($2p \ ^2A_2'' \rightarrow 4p \ ^2A_2''$) gleichzeitig ionisiert. Als Laserfarbstoff wurde Coumarin 153 verwendet. MeI wurde in einem Glasreservoir vorgelegt und auf $T = -18^\circ\text{C}$ gekühlt. He wurde bei einem Hintergrunddruck von $p = 1,5 \text{ bar}$ durch das Reservoir geleitet, so dass eine Mischung mit 5 % MeI gebildet wurde.

Aceton wurde bei $\lambda_{Phot.} = 269,5 \text{ nm}$ ($\cong 37106 \text{ cm}^{-1}$) dissoziiert und das entstehende CH_3 -Fragment bei $\lambda_{Ion.} = 333,5 \text{ nm}$ über den 2+1 REMPI-Übergang ($2p \ ^2A_2'' \rightarrow 3p \ ^2A_2''$) ionisiert. Als Farbstoffe wurden dafür Coumarin 153 und DCM verwendet. Aceton lag in einem Glasreservoir vor und wurde auf $T = -10^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei einem Hintergrunddruck von $p = 1,4 \text{ bar}$ wurde He durch das Reservoir geströmt, so dass eine Mischung mit etwa 4 % Aceton erhalten wurde.

HBr wurde bei $\lambda_{Phot.} = 243,1 \text{ nm}$ ($\cong 41142 \text{ cm}^{-1}$) in einem Einfarben-Experiment dissoziiert. Diese Wellenlänge liegt gleichzeitig auf dem 2+1 REMPI-Übergang ($1s \ ^2S_{1/2} \rightarrow 2s \ ^2S_{1/2}$) des H-Atoms. Aufgrund des Doppler-Effektes musste der Laser allerdings in einem Bereich von $\Delta = 0,035 \text{ nm}$ und einer Schrittweite von $0,0001 \text{ nm}$ um den Mittelwert gescannt werden. Als Laserfarbstoff wurde Coumarin 102 verwendet. HBr wurde in einer 5–7 %-Mischung mit He als Badgas in die Apparatur eingelassen. Um die Metallbestandteile vor dem korrosiven Gas zu schützen, wurde es in einem Teflonschlauch direkt vor die Düsenöffnung geleitet. Eine Vorpumpe im Dauerbetrieb gewährleistete, dass nicht verwendete Substanz sofort abgepumpt wurde.

3.3.4 Ergebnisse

3.3.4.1 Messungen mit dem DC-Slice-Imaging-Verfahren

Ergebnisse des DC-Slice-Imaging für Methyljodid Wie bereits erwähnt war die Vierelektrodenanordnung schon ausreichend, um die Ionenwolke des CH_3 -Fragments über einen weiten Bereich zu strecken. In der folgenden Abb. 3.41 wurde die Ionenwolke abgefahren, indem die Detektionszeit für jede Messung leicht verändert wurde. Die zeitliche Ausdehnung der Ionenwolke ist deutlich erkennbar. Außerdem ist zu erkennen, dass die Schnitte durch die 3D-Sphäre in der Mitte den größten Radius und die feinste Struktur aufweisen. Zum Rand der Ionenwolke wird der Radius kleiner und der Ring erkennbar breiter.

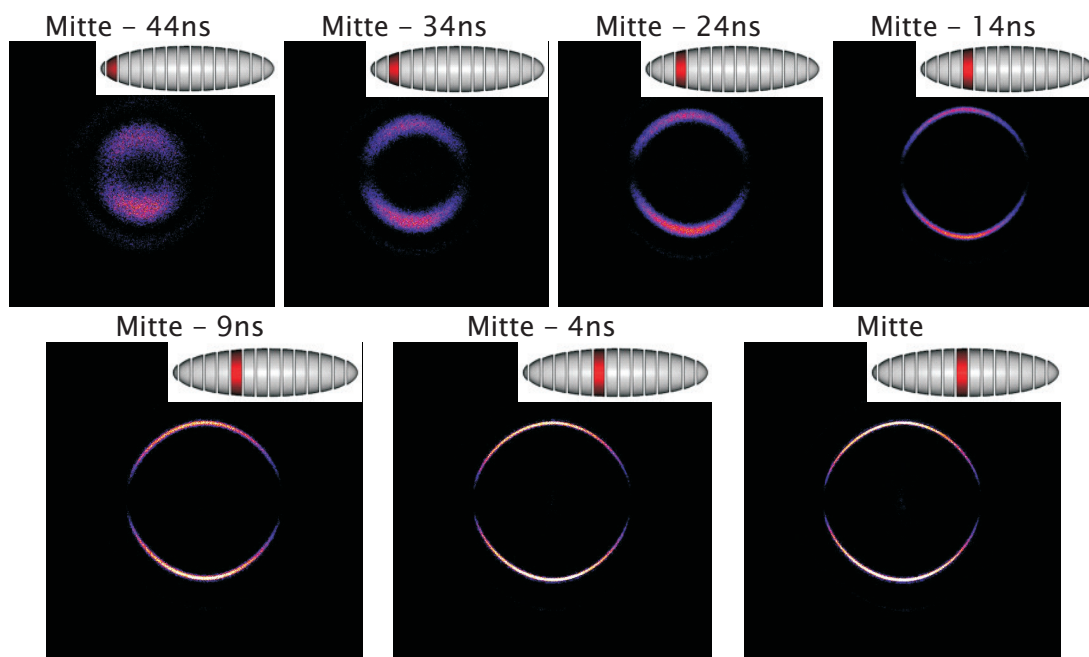


Abbildung 3.41: DCSI-Messungen von MeI bei der Photolyse mit $\lambda_{\text{Phot./Ion.}} = 286,3 \text{ nm}$ bei leicht veränderten Detektionszeiten. Die Streckung der ellipsenförmigen Ionenwolke ist deutlich zu erkennen.

Abbildung 3.42 zeigt einen Vergleich der Messung von MeI mit der DCSI- (a) und der VMI-Methode (b). Für das konventionelle VMI ist außerdem der invertierte meridionale Schnitt (c) abgebildet, für das DCSI erübrigt sich die Inversion. Die vertikalen Linien im TKER-Profil (d) geben die erwarteten Bandenpositionen von $15\,490 \text{ cm}^{-1}$ und $7\,884 \text{ cm}^{-1}$, unter Berücksichtigung der Literaturwerte für die Dissoziationsenergie

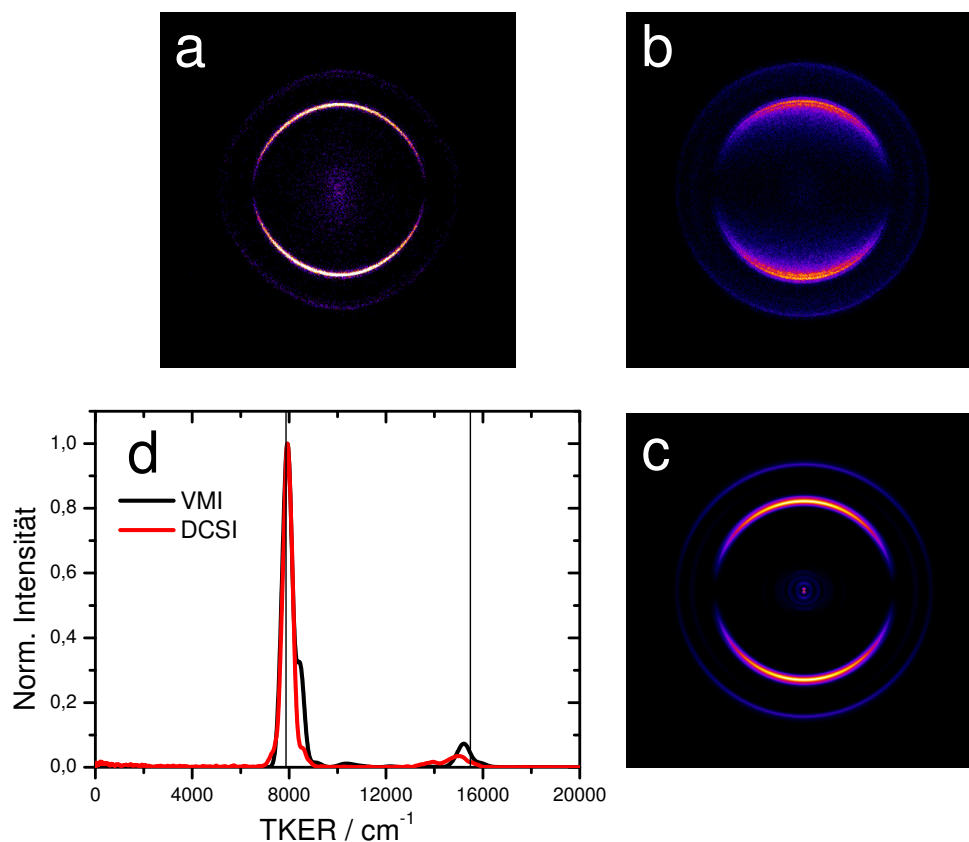


Abbildung 3.42: Vergleich der konventionellen VMI- und der DCSI-Methode für eine MeI-Messung bei $\lambda_{Phot./Ion.} = 286,3$ nm. a) zeigt den DCSI-Schnitt, b) und c) zeigen die VMI-Rohmessung und die invertierte Karte, während d) den Vergleich beider TKER-Profile zeigt. Man kann erkennen, dass das DCSI leicht schmalere Banden liefert. Die leichte Schulter in der VMI-Messung wird durch CH_3 -Fragmenten aus nicht vollständig abgekühlten MeI-Muttermolekülen verursacht.

und die Spin-Bahn-Kopplung, an. Der DCSI-Schnitt wurde mit einer Repellerspannung von $V_R = 1\,275$ V gemessen. Mit dieser Spannung konnten die qualitativ besten Ergebnisse erzielt werden. Als Kriterium für die Qualität einer Geschwindigkeitskarte wurde, wie in der Literatur üblich, die Auflösung $\Delta v/v$ der Hauptbande aus der Geschwindigkeitsverteilung verwendet. Für Δv wurde die Halbwertsbreite eingesetzt. Mit der oben angegebenen Spannung und dem erwähnten Spannungsverhältnis konnte eine optimale Auflösung von $\Delta v/v = 2,9$ % erreicht werden, was im Vergleich zur VMI-Messung eine leichte Verbesserung bedeutet. An den Geschwindigkeitskarten lässt sich allerdings auch erkennen, dass der DCSI-Schnitt durch die erfolgte Streckung und Detektion nur der Mitte der Ionenwolke gezwungenermaßen intensitätsärmer ist.

Ergebnisse des DC-Slice-Imaging für Aceton Die folgende Abb. 3.43 zeigt einen Vergleich der beiden Methoden mit Photolyse bei $\lambda_{Phot.} = 269,5 \text{ nm}$. Der DCSI-Schnitt wurde bei $V_R = 1\,300 \text{ V}$ aufgenommen, diese Repellerspannung erwies sich für das vorliegende Experiment als optimal. Die VMI-Messung wurde Ref. [16] entnommen. Wie zu erkennen ist, ist die Auflösung ähnlich der des VMI-Experiments. Im Vergleich zu den Messungen des MeI sind die Ringe und TKER-Banden gezwungenermaßen jeweils deutlich breiter.

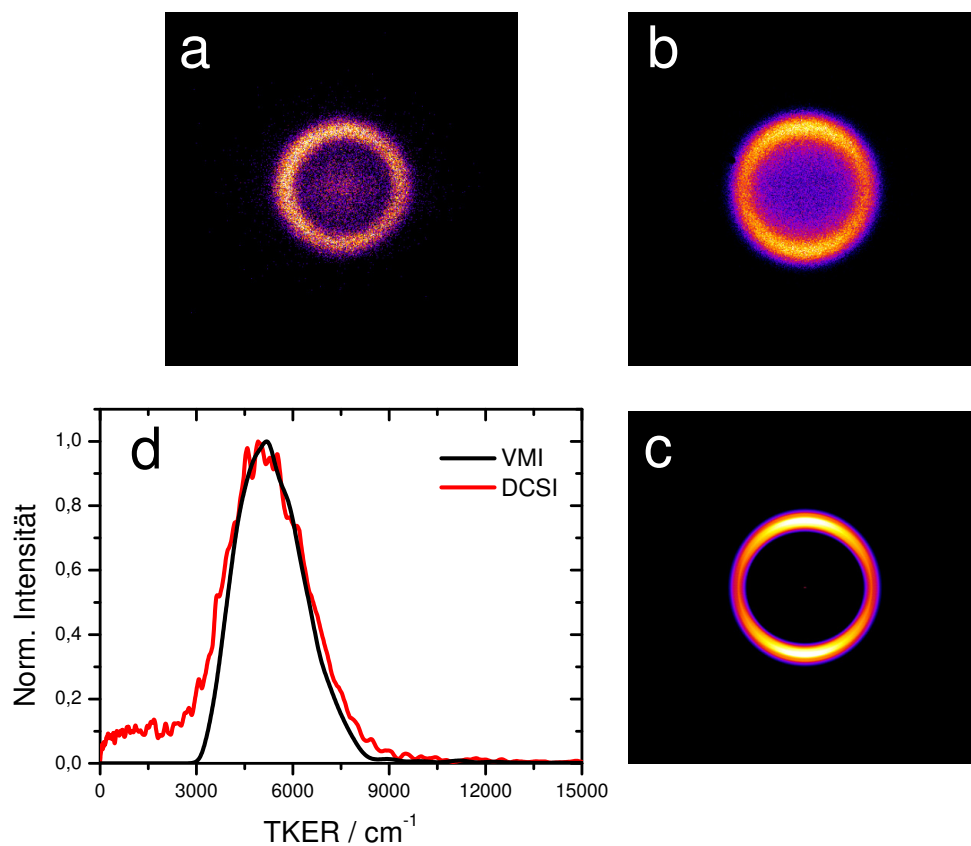


Abbildung 3.43: Vergleich der konventionellen VMI- und der DCSI-Methode für eine Messung von Aceton bei einer Photolysewellenlänge von $\lambda_{Phot.} = 269,5 \text{ nm}$. a) zeigt den DCSI-Schnitt, b) die VMI-Messung und c) deren Inversion. d) vergleicht die TKER-Profile miteinander. Die Auflösung der VMI-Methode ist minimal besser.

3.3.4.2 Messungen mit dem DPFE-Slice-Imaging-Verfahren

Ergebnisse des DPFE-Slice-Imaging für Methyljodid Abbildung 3.44 zeigt den Vergleich der Messungen des VMI und des DPFESI bei $\lambda_{Phot./Ion.} = 286,3 \text{ nm}$. Der DPFESI-Schnitt wurde mit den Spannungen $V_R = 1\,250 \text{ V}$ und $V_{EL} = 660 \text{ V}$, einem Ionisationspunkt $x = 5 \text{ mm}$ entfernt vom Repeller und einer Verzögerung von 450 ns gemessen. Mit

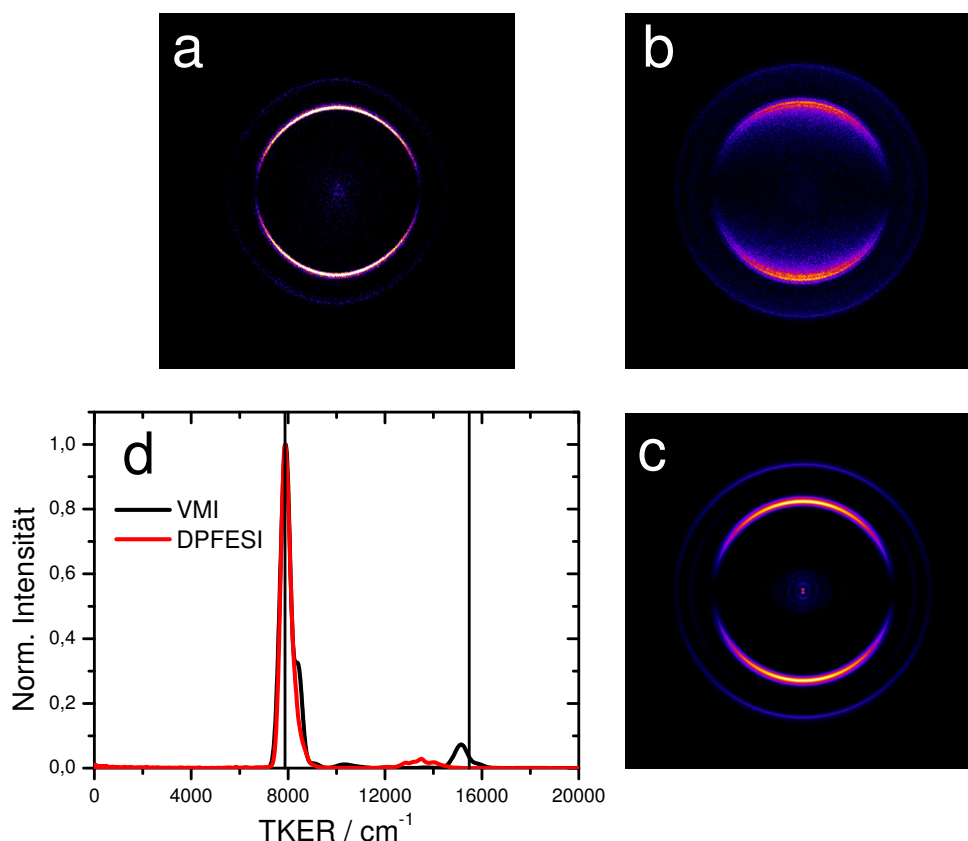


Abbildung 3.44: Vergleich der MeI-Messungen mit dem konventionellen VMI und dem DPFE-SI bei $\lambda_{Phot./Ion.} = 286,3 \text{ nm}$. a) zeigt den DCSI-Schnitt, b) und c) zeigen die VMI-Rohmessung und die invertierte Karte, während d) den Vergleich beider TKER-Profile zeigt. Die Auflösungen der beiden Methoden sind nahezu identisch.

diesen optimalen Parametern ließ sich eine Auflösung von $\Delta v/v = 3,0 \%$ erreichen. Wie man sieht, ist die Auflösung beim VMI-Experiment annähernd identisch.

Abbildung 3.45 zeigt stellvertretend für alle anderen Messungen die Auswertung des Anisotropieparameters β . Die Abbildung zeigt eine Integration der Geschwindigkeitskar-

ten über den radialen Winkel für den I*- (a) und den I-Kanal (b). Der β -Parameter ergibt sich aus der Anpassung der Funktion 2.21 an diese Kurven.

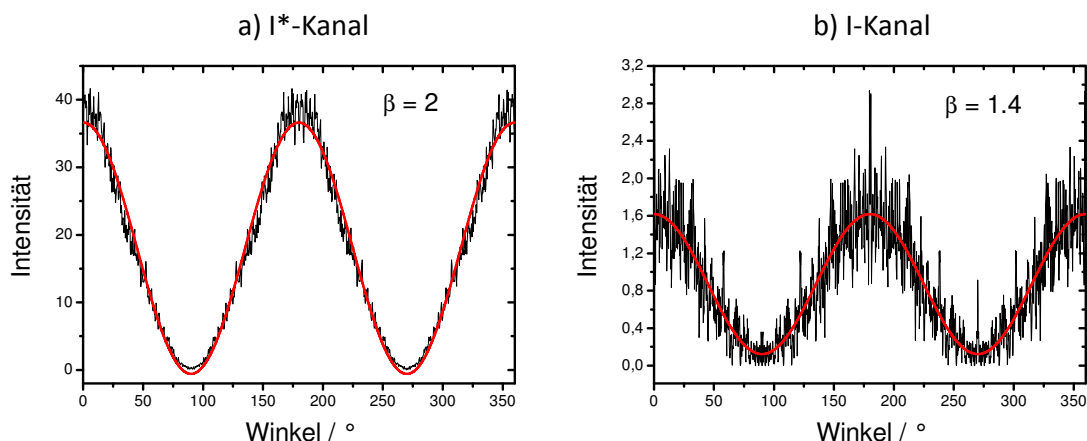


Abbildung 3.45: Auswertung des β -Parameters für die DPFESI-Messung von MeI bei $\lambda_{Phot./Ion.} = 286,3$ nm. a) gibt die Integration über den Winkel für den I*-Kanal und b) für den I-Kanal wieder. Den β -Parameter erhält man aus der Anpassung mit der Funktion 2.21. Er beträgt für den I*-Kanal $\beta = 2,0$ und für den I-Kanal $\beta = 1,4$. Man kann erkennen, dass der I-Kanal aufgrund der geringeren Intensität deutlich verrauschter ist.

Ergebnisse des DPFE-Slice-Imaging für Bromwasserstoff Abbildung 3.46 zeigt einen Vergleich zwischen der Messung mit dem konventionellen VMI und dem DPFESI. Die Messung mit dem VMI wurde Ref. [31] entnommen. Die besten Ergebnisse konnten mit einer Verzögerung von 200 ns, einem Ionisationspunkt $x = 6$ mm vom Repeller entfernt und Spannungen von $V_R = 1\,350$ V und $V_{EL} = 550$ V erzielt werden. Die Auflösung lag bei $\Delta v/v = 2,5$ % und übertraf damit die Auflösung des VMI. Die vertikalen Linien im TKER-Profil geben die erwarteten Bandenpositionen von $10\,932$ cm^{-1} und $7\,246$ cm^{-1} , unter Berücksichtigung der Literaturwerte für die Dissoziationsenergie und die Spin-Bahn-Kopplung, an.

Abbildung 3.47 zeigt Bildausschnitte aus der Messung mit dem konventionellem VMI und dem DPFESI zur Verdeutlichung des PER-Effektes. Bei der Inversion der VMI-Geschwindigkeitskarte wurde der PER-Effekt diesmal also nicht berücksichtigt. Die vertikalen Linien im TKER-Profil geben die erwarteten Positionen der aufgespaltenen Bande bei $7\,721$ cm^{-1} und $6\,786$ cm^{-1} wieder, diese ergeben sich aus der Überschuss-

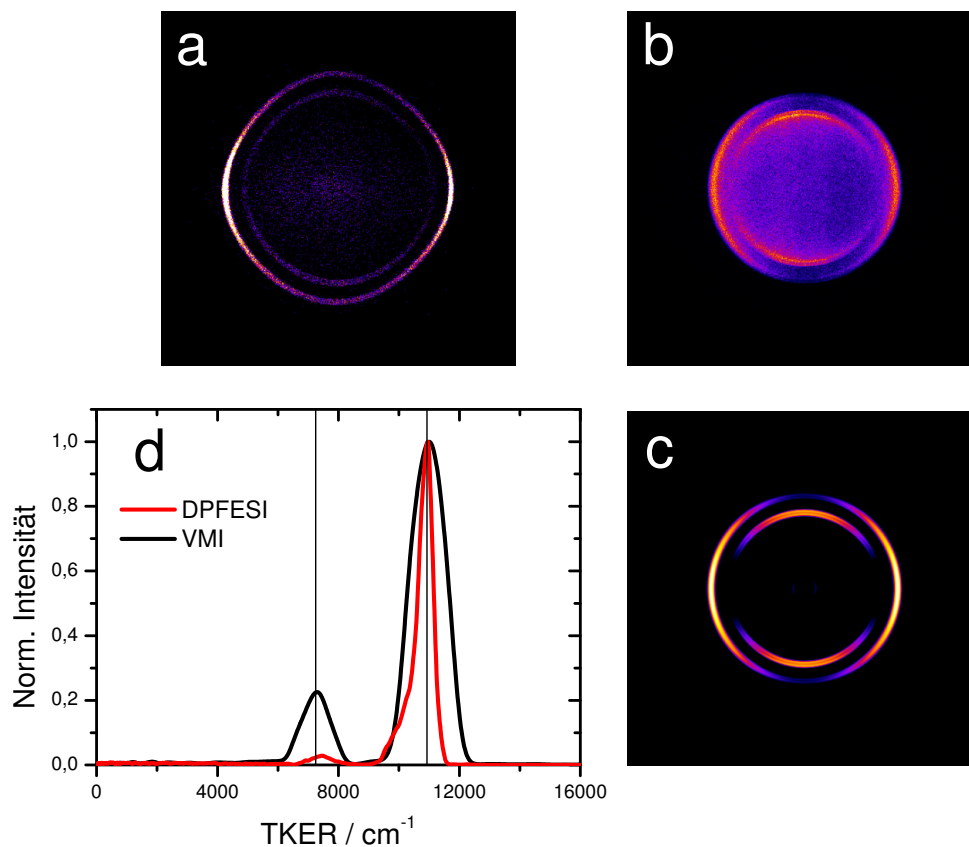


Abbildung 3.46: Vergleich der Messungen von HBr mit dem konventionellen VMI und dem DPFESI bei einer Wellenlänge von $\lambda_{Phot./Ion.} = 243,1$ nm. a) zeigt den DPFESI-Schnitt, b) die VMI-Rohmessung und c) den invertierten Schnitt. Der Vergleich der Energieprofile d) zeigt, dass die Auflösung beim DPFESI deutlich besser ist. Allerdings wird ein anderes Bandenverhältnis wiedergegeben.

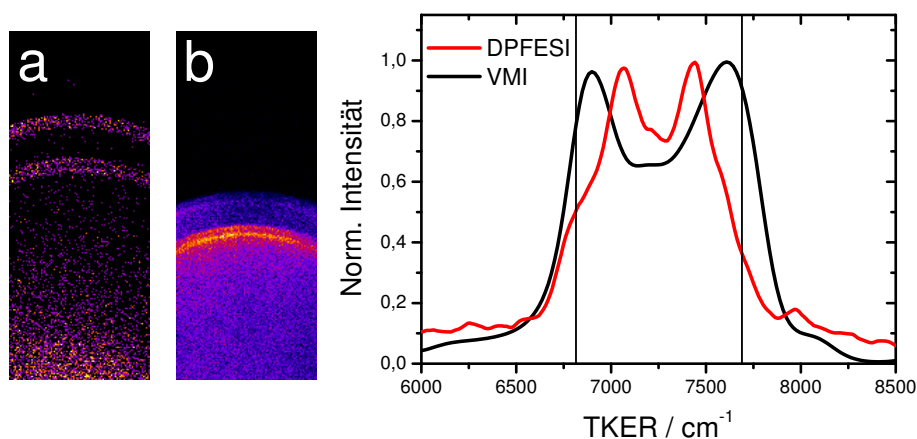


Abbildung 3.47: Vergleich des PER-Effektes bei der Photolyse von HBr, gemessen mit dem DPFESI (a) und dem VMI (b). Mit beiden Methoden kann die Aufspaltung der Bande reproduziert werden. Allerdings wird die erwartete Aufspaltung (schwarze Linien) durch die VMI-Messungen besser wiedergegeben.

energie des Ionisierungsschrittes. Aus der Überschussenergie wird mit Hilfe der Impulserhaltung (Gl. 2.16) die zusätzliche Beschleunigung des H-Atoms ausgerechnet. Diese beträgt in Übereinstimmung mit der Literatur $v_{PER} = 422$ m/s [32, 33]. Für die Berechnung wurde für das H-Atom eine Ionisierungsenergie von $109\,678$ cm^{-1} verwendet [34]. Mit beiden Messmethoden ist die Aufspaltung sowohl in den Geschwindigkeitskarten als auch in den TKER-Profilen gut zu erkennen. Allerdings wird der PER-Effekt durch die VMI-Messung quantitativ deutlich besser wiedergegeben. Die zu erwartende Aufspaltung beträgt $\Delta E_{PER} = 935$ cm^{-1} , mit dem VMI bekommt man einen Wert von $\Delta E_{PER} = 715$ cm^{-1} , während das DPFESI einen abweichenden Wert von $\Delta E_{PER} = 374$ cm^{-1} liefert.

3.3.5 Diskussion und Vergleich des DC- und des DPFE-Slice-Imaging mit der konventionellen Photofragment-Geschwindigkeitskartographie

In der folgenden Tabelle 3.6 werden die Auflösungen ($\Delta v/v$), Produktverhältnisse ($\Gamma = \frac{\sigma(I^*)}{\sigma(I) + \sigma(I^*)}$) und Anisotropieparameter (β) von MeI aus den Messungen mit dem SI-Verfahren mit Werten aus eigenen VMI-Messungen und Messungen aus der Literatur verglichen. Die Auflösung der VMI-Messungen konnte für MeI in beiden Fällen übertroffen

Tabelle 3.6: Vergleich der mit den verschiedenen Imaging-Methoden durchgeführten Messungen von MeI mit Angaben aus der Literatur. Die Photolyse erfolgte jeweils bei $\lambda_{Phot.} = 286,3$ nm.

Methode	$\Delta v/v$ in %	Γ in %	β -Parameter (I^* ; I)
VMI Ref. [14]	-	95	2,0 ; 1,8
VMI	3,2	94	2,0 ; 1,8
DCSI	2,9	92	2,0 ; 1,4
DPFESI	3,0	94	2,0 ; 1,6

werden. Die Anisotropieparameter konnten reproduziert werden, wobei die Literaturangabe für den β -Wert des I-Kanals, wie in der Einleitung erwähnt, aufgrund der geringen Ausbeute dieses Kanals bei $\lambda_{Phot.} = 286,3$ nm, stark fehlerbehaftet ist. Aus demselben Grund ergeben sich auch minimale Abweichungen beim Produktverhältnis. Bei Eppink *et al.* [14] beträgt das Kanalverhältnis für das detektierte CH_3 -Fragment ($v = 0$) 95 % zugunsten des I^* -Kanals, während die vorliegenden SI-Experimente Werte von 94 – 92 % lieferten. Die einzige Arbeit, bei der MeI ebenfalls mit dem SI (DPFESI-Methode) vermessen wurde, findet dagegen einen noch höheren Wert von 97 % [35]. In der zitierten Arbeit wird auf die Angabe des β -Parameters für den I-Kanal aufgrund der geringen Ausbeute daher sogar vollständig verzichtet.

Für Aceton konnte mit einer Auflösung von $\Delta v/v = 27$ % der Wert des VMI-Experiments von $\Delta v/v = 25$ % nahezu erreicht werden. Es wurden sogar Messungen durchgeführt, die die Auflösung des VMI unterschritten. Vermutlich aufgrund eines fehlerhaften Laserpro-

files wurde bei diesen Messungen allerdings die Anisotropie falsch wiedergegeben. Daher wurden diese Geschwindigkeitskarten und Energieprofile bei dem hier vorgenommenen Vergleich nicht berücksichtigt. Der mit den gelungenen Messungen ermittelte Anisotropieparameter für den einzigen Kanal beträgt $\beta = 0,0$, während er beim VMI mit $\beta = 0,18$ leicht höher ausfällt [16].

In Tabelle 3.7 sind die Resultate für die Messungen des HBr, in ähnlicher Form wie für MeI, gegenübergestellt. Das Produktverhältnis wird hier in der Form $\Gamma = \frac{\sigma(\text{Br}^*)}{\sigma(\text{Br}) + \sigma(\text{Br}^*)}$ angegeben. Die Auflösung des VMI-Experiments konnte deutlich übertroffen werden. In

Tabelle 3.7: Vergleich der mit den verschiedenen Imaging-Methoden durchgeführten Messungen von HBr mit Angaben aus der Literatur. Die Photolyse erfolgte jeweils bei $\lambda_{\text{Phot.}} = 243,1$ nm.

Methoden	$\Delta v/v$ in %	Γ in %	β -Parameter (Br*; Br)
Literatur [24, 27]	-	11-20	1,5-2 ; -1,0
VMI	6,6	16	2,0 ; -0,8
DPFESI	2,5	8	0,5 ; -1,0

Abweichung zur Literatur wird mit dem DPFESI allerdings ein anderes Produktverhältnis gemessen. Zwar schwanken die Angaben in der Literatur zwischen 11 % [24], 17 % [23] und 20 % [27] in einem relativ großem Bereich, diese Werte liegen jedoch stets über dem hier ermitteltem Wert. Interessanterweise wurde der niedrigste Literaturwert von 11 % Ausbeute für den Br*-Kanal, ebenfalls mit einem SI-Verfahren gemessen. Die Abweichungen der Produktverhältnisse werden weder bei Ref. [23] noch bei Ref. [27] diskutiert. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann auch hier nicht gegeben werden. Da der Br*-Kanal beim DPFESI sehr schwach dargestellt wird, ergibt sich damit auch ein fehlerbehafteter Anisotropieparameter von $\beta = 0,5$, wobei die Angaben in der Literatur ebenfalls eine relativ große Schwankung aufweisen. Aus demselben Grund kann vermutlich die Aufspaltung der Br*-Bande durch den PER-Effekt nicht quantitativ reproduziert werden. Es gelingt zwar eine Aufspaltung zu erzeugen, aufgrund der schwachen Intensität dieses Produktkanals ist diese jedoch stark fehlerbehaftet.

3.3.5.1 Diskussion der Ergebnisse des DC-Slice-Imaging

Mit der Vierelektrodenanordnung ließ sich die Ionenwolke des CH_3 -Fragments unter Beibehaltung der optimalen Auflösung auf $\Delta t \simeq 140$ ns strecken (siehe dazu auch Abb. 3.41). Detektiert wurde mit einer MCP-Öffnungszeit von 30 ns, so dass etwa 21 % der Ionenwolke detektiert wurden. Dieser noch relativ große Ausschnitt genügte bereits, um die Auflösung der VMI-Experimente zu reproduzieren.

Das optimale Spannungsverhältnis wurde mit den Simulationen mittels SimIon8 zu $1 : 0,88 : 0,78$ bestimmt und experimentell bestätigt. Ebenso wie beim VMI, kann beim DCSI die Repellerspannung V_R beliebig verändert werden, dennoch wird man mit dem einmal festgelegtem Verhältnis stets die bestmögliche Ortsfokussierung und damit Auflösung erhalten. Die Repellerspannung V_R wurde in der vorliegenden Arbeit, wie in Abb. 3.48 gezeigt, in einem Bereich von $V_R = 1\,000$ V bis $V_R = 4\,000$ V variiert. In Einklang mit Formel 3.24 verbessert sich mit sinkender Spannung die Auflösung, da durch die längere Ankunftszeit Δt ein kleinerer Prozentteil der Ionenwolke ausgeschnitten werden kann. Beim MeI ist diese Tendenz in Abb. 3.48 deutlich zu erkennen. Beim Aceton verhält sich die Auflösung aufgrund der sehr breiten TKER-Bande in der Geschwindigkeitsverteilung unregelmäßiger, der Trend ist aber ebenfalls zu erkennen. Die Verbesserung der Auflösung ist auf diese Weise allerdings nicht beliebig fortsetzbar. Ab einer bestimmten optimalen Repellerspannung V_R verschlechtert sich die Auflösung wieder, der Knick im Graph bei $V_R = 1\,275$ V ist für das MeI deutlich zu erkennen. Die Ursache hierfür liegt in der nun sehr großen Dimension der Ionenwolke. Durch die Halterungsstäbe der Ionoptik verursachte Inhomogenitäten des elektrischen Feldes machen sich nun bemerkbar. Zusätzlich ist die große und nun auch sehr langsame Ionenwolke allgemein viel anfälliger für Störfelder jeglicher Art, so dass es zu Verzerrungen und Abweichungen von der runden Form der Geschwindigkeitskarten kommt. Diese Probleme sind keine Eigenart des (DC-) SI, sondern kommen auch beim VMI vor. Da sich die Ionen beim SI allerdings deutlich langsamer fortbewegen, fällt dieser Effekt entsprechend stärker ins Gewicht. Beim Aceton lässt sich in Abb. 3.48 im Gegensatz zu MeI kein Umkehrpunkt erkennen. Die Ursache hierfür ist die geringere kinetische Energie der CH_3 -Fragmente. Bedingt durch die deutlich höhere Dissoziationsenergie verbleibt weniger Überschussenergie in den Fragmenten (beim Aceton $7\,940\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu $15\,490\text{ cm}^{-1}$ beim MeI). Im Gegensatz zum

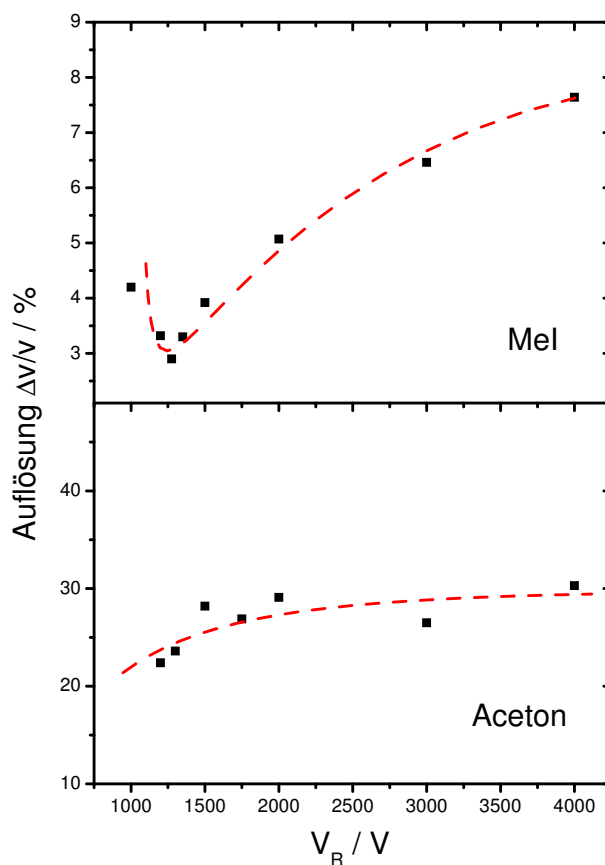


Abbildung 3.48: Vergleich der erhaltenen Auflösungen bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen mit dem DCSI, wobei das Spannungsverhältnis stets bei $1 : 0,88 : 0,78$ lag. Für MeI wurde der I^* -Kanal gewählt. Die roten Linien sind keine tatsächlichen mathematischen Anpassungen, sondern dienen nur dazu, die jeweilige Tendenz zu veranschaulichen.

MeI-Experiment kann und wird die Überschussenergie zusätzlich auf die interne Energie des Co-Fragments (Acetyl) verteilt, so dass sich die maximale kinetische Energie weiter erniedrigt. Die Ionenwolke der bei der Photolyse von Aceton gebildeten CH_3 -Fragmente ist damit kompakter und verlässt den homogenen Bereich des elektrischen Feldes erst bei niedrigeren V_R . Es ist also mit großer Sicherheit davon auszugehen, dass es für Aceton ebenfalls eine optimale untere Grenze für die Repellerspannung V_R gibt.

Ist man an einer guten Auflösung eines bestimmten Bildbereichs interessiert, spielen äußere Verzerrungen allerdings keine Rolle, da sie den mittleren Teil der Geschwindigkeitskarte nicht beeinflussen. Dies stellt einen Vorteil gegenüber dem konventionellen VMI dar, bei dem die Inversion kreisrunde Strukturen in den Geschwindigkeitskarten voraussetzt. Bei dieser Betrachtung muss allerdings berücksichtigt werden, dass jede Spannungsänderung eine Veränderung der Flugbahnen der Ionen hervorruft und daher jeweils eine neue

Kalibrierung des Detektors erfordert. Kleine Variationen des Spannungsverhältnisses wirken sich jedoch nicht dramatisch auf die Qualität der Ergebnisse aus. Erst ab einer Abweichung von 10 V kommt es zu einem signifikanten Auflösungsverlust von $\Delta\Delta v/v = 0,5\%$ und in den TKER-Profilen zu einer Bandenverschiebung von $\Delta r = 1$ Pixel, wobei $r = 1$ Pixel bei den Messungen des MeI in Nähe der Bandenmaxima etwa 135 cm^{-1} und bei den Messungen des Aceton etwa 125 cm^{-1} entspricht. Da die Spannungsversorgung auf 1 V genau eingestellt werden konnte, kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Dagegen spielt der Ionisationspunkt beim DCSI eine einflussreiche Rolle für die Qualität der Ergebnisse. Eine Verschiebung des Ionisationspunktes um $\Delta x = 1\text{ mm}$ bewirkt eine Änderung der Bandenposition um $\Delta r = 2$ Pixel und eine Verschlechterung der Auflösung um $\Delta\Delta v/v = 0,5\%$.

Eine längere zeitliche Streckung der Ionenwolke kann durch eine Ionenoptik mit weiteren zusätzlichen Elektroden erreicht werden [9, 10]. Für die vorliegenden Experimente ist allerdings nicht davon auszugehen, dass die Auflösung dadurch weiter verbessert werden kann. Während bei den Aceton-Experimenten auch höhere Beschleunigungsspannungen V_R und damit kürzere Ankunftszeiten Δt zu beinahe derselben Auflösung führten (Abb. 3.48), ist beim MeI mit einer Bandenbreite von lediglich $\Delta r = 3,5$ Pixeln (FWHM) anscheinend eine untere Auflösungsgrenze erreicht. Wie die DPFESI-Messungen im folgenden Abschnitt zeigen, ließ sich auch mit einer erheblich größeren Ankunftszeit am Detektor keine weitere Auflösungsverbesserung der Geschwindigkeitskarten mehr erreichen. Nach Ref. [36] kann selbst der perfekte Versuchsaufbau per Definition keine Bandenbreite unter $\Delta r = 2$ Pixeln liefern, ein Wert der beim vorliegenden DCSI-Experiment fast erreicht wurde.

3.3.5.2 Diskussion der Ergebnisse des DPFE-Slice-Imaging

Die Streckung der Ionenwolke war beim DPFESI, im Vergleich zum DCSI, auf eine viel längere Ankunftszeit Δt möglich, wie schon der Vergleich der Ankunftszeiten in Abb. 3.38 und Abb. 3.40 zeigt. Für die hier gewählten Versuchsparameter lag die Ankunftszeit bei etwa $\Delta t = 225$ ns (MeI) und $\Delta t = 110$ ns (HBr), so dass 14 % bzw. 27 % der Ionenwolke ausgeschnitten werden konnten. Durch Variation der Versuchsparameter konnte das H-Fragment experimentell ebenfalls auf $\Delta t = 220$ ns gestreckt werden, allerdings kam es dann zu Auflösungsverlusten des äußeren Ringes durch die bei der Diskussion des DCSI bereits genannten Probleme. Für das CH₃-Fragment konnte die Ankunftszeit Δt ebenfalls noch deutlich länger gestreckt werden. Allerdings ergab sich dadurch keine weitere Verbesserung der Auflösung, allein die Intensität der Karten nahm weiter ab. Ein idealer Schnitt beinhaltet nur den mittleren, langgestreckten Abschnitt der Ionenwolke. Die Bereiche davor und dahinter, bei denen die Krümmung der ellipsenförmigen Ionenwolke einsetzt, verbreitern dagegen den Schnitt und verschlechtern die Auflösung. Im Falle des CH₃-Fragments aus MeI reicht für einen optimalen Schnitt offensichtlich schon das Ausschneiden der mittleren 21 % der Ionenwolke, wie er beim DCSI erreicht wurde. Dieses mittlere Fünftel der Ionenwolke ragt somit noch nicht in den gekrümmten Bereich der Ionenwolke hinein.

Den experimentellen Zusammenhang von Auflösung $\Delta v/v$ und Verzögerungszeit gibt Abb. 3.49 wieder. Tendenziell ergibt eine längere Verzögerungszeit eine bessere Streckung und damit eine bessere Auflösung. Der Ausreißer in der Auftragung der Auflösungen von Messungen mit $V_R = 1\,250$ V zeigt, wie kompliziert es beim DPFESI war, alle Parameter optimal einzustellen. Im Gegensatz zum DCSI muss beim DPFESI nämlich das Spannungsverhältnis V_R/V_{EL} meist nach jeder Änderung von V_R neu angepasst werden, um die Ortsfokussierung wiederzuerlangen. Außerdem ergaben sich auch für jede neue Verzögerungszeit oder jeden Ionisationsort x verschiedene optimale Spannungskombinationen. Tabelle 3.8 fasst die Spannungskombinationen mit den besten Auflösungen bei dem am häufigsten verwendeten Ionisationspunkt von $x = 5$ mm (CH₃-Detektion) bzw. $x = 6$ mm (H-Detektion) vom Repeller entfernt zusammen. Bereits kleine Abweichungen von diesen optimalen Spannungskombinationen um 10 V führten bei den Messungen des HBr zu Verschiebungen der Banden um etwa $\Delta r = 1$ Pixel und bei den Messungen des

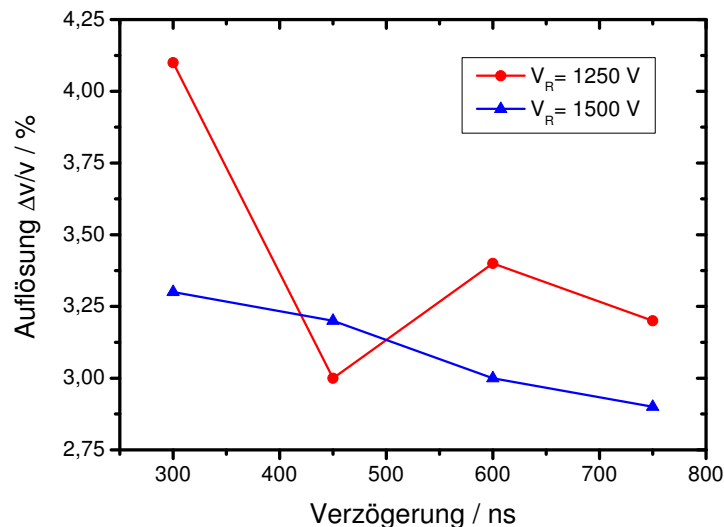


Abbildung 3.49: Experimentelle Auflösungen für verschiedene Beschleunigungsspannungen V_R und Verzögerungen für das CH_3 -Fragment. Die Tendenz besserer Auflösungen bei längerer Verzögerungszeit ist deutlich erkennbar. Allerdings zeigt der Ausreißer bei 1250 V und 450 ns, wie kompliziert es beim DPFESI war, alle Parameter optimal einzustellen.

Tabelle 3.8: Übersicht der optimalen Spannungen der Einzel-Linse V_{EL} bei gegebener Verzögerungszeit und Repellerspannung V_R . Der Ionisationspunkt liegt bei den MeI-Messungen $x = 5$ mm, und bei den HBr-Messungen $x = 6$ mm vom Repeller entfernt.

Fragment	V_R in V	Verzögerungszeit in ns	V_{EL} in V	$\Delta v/v$ in %
CH ₃	2500	750	1211	4,5
	1 500	450-750	792	2,9-3,2
	1 500	300	855	3,3
	1 250	450-750	660	3,0-3,4
	1 250	300	660	4,1
	1 000	450-750	528	3,0-3,6
	1 000	300	570	3,3
H	2 000	200	650	3,4
	1 350	200	550	2,5

MeI zu Verschiebungen von $\Delta r = 2$ Pixel. Dabei entspricht $r = 1$ Pixel bei den Messungen des MeI, wie bereits erwähnt, einer Bandenverschiebung von etwa 135 cm^{-1} und bei den Messungen des HBr einer Verschiebung von etwa 170 cm^{-1} in den Energiepro-

filen. Die Auflösung verschlechterte sich ab einer Abweichung von 50 V merklich (um $\Delta\Delta v/v = 0,5 \%$).

Ein weiterer wichtiger Faktor beim DPFESI ist der exakte Ionisationspunkt. Werden die anderen Parameter konstant gehalten, führt ein Abweichen des Ionisationsortes von $\Delta x = 1$ mm zu einer Verschlechterung der Auflösung um etwa $\Delta\Delta v/v = 0,5 \%$ und zu einer Verschiebung der Bandenmaxima von $\Delta r = 1 - 3$ Pixeln. Allgemein gilt, dass Messungen, die mit Ionisationsorten nah am Repeller durchgeführt wurden, zwar eine bessere Ortsfokussierung, dafür aber eine geringere Ankunftszeit Δt aufweisen. Verlängert man die Verzögerungszeit, um diesem Effekt entgegenzuwirken, verschlechtert sich die Ortsfokussierung. Da beide Parameter einen gegenläufigen Einfluss auf die Auflösung haben, musste für beide Experimente jeweils ein Kompromiss zwischen Ionisationspunkt und Verzögerungszeit gefunden werden. In allen Fällen muss nach der Veränderung eines der Parameter (Spannung, Verzögerungszeit, Ionisationsort) eine neue Kalibrierung des Detektors durchgeführt werden. Außerdem ist die Flugzeit beim DPFESI besonders empfindlich gegenüber Verschiebungen des Ionisationspunktes, die richtige Öffnungszeit muss damit ebenfalls bei jeder Verschiebung neu eingestellt werden (Abschnitt 3.3.5.3).

3.3.5.3 Allgemeine Diskussion und Vergleich der Methoden

Im folgenden abschließendem Abschnitt werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Qualität der Ergebnisse diskutiert. Zuletzt werden die Imaging-Methoden miteinander verglichen. Die folgende Tabelle 3.9 fasst die Ergebnisse verschiedener Arbeitsgruppen zusammen, die das SI verwenden. Allerdings ist der Vergleich mit anderen Molekülen

Tabelle 3.9: Vergleich der Auflösungen von verschiedenen SI-Experimenten. Allgemein gilt, dass für schwere Fragmente aus kleinen Molekülen die beste Auflösung erreicht werden kann.

Methoden	Arbeit	Muttermolekül / $\lambda_{Phot.}$ in nm	detektiertes Fragment	Auflösung $\Delta v/v$ in %
DCSI	Townsend <i>et al.</i> 2003 [9]	Cl ₂ / 355	Cl	2,8
	Li <i>et al.</i> 2005 [36]	DBr / 193	D	0,5 ^a
	Lipciuc <i>et al.</i> 2005 [8]	CD ₃ I / 266	CD ₃	2,7
	Lipciuc <i>et al.</i> 2006 [37]	CD ₃ I / 266	CD ₃	0,2 ^a
	Diese Arbeit	MeI / 286	CH ₃	2,9
DPFESI	Rubio-Lago <i>et al.</i> 2011 [38]	MeI / 304	CH ₃	2,8
	Diese Arbeit	MeI / 286	CH ₃	3,0
	Papadakis <i>et al.</i> 2006 [11]	HBr / 243	H	~5 ^b
	Toomes <i>et al.</i> 2004 [5]	HBr / 243	H	2,3 ^c
	Diese Arbeit	HBr / 243	H	2,5
VMI	Riedel 2006 [31]	HBr / 243	H	6,6
	Dziarzhyski 2008 [16]	MeI / 286	CH ₃	3,3
	Diese Arbeit	MeI / 286	CH ₃	3,2

^a Nachträgliche Bearbeitung mit Centroiding-Algorithmus, Verwendung eines verbesserten Detektors und eines rückstoßarmen REMPIs.

^b In der Veröffentlichung wird eine Auflösung von $\Delta v/v = 1$ % angegeben. Diese Aussage resultiert aus der Möglichkeit das PER aufzulösen, faktisch liegt die Geschwindigkeitsauflösung allerdings bei etwa $\Delta v/v = 5$ %.

^c Statt dem zumeist, und auch in dieser Arbeit, verwendetem 2+1 REMPI bei $\lambda_{Ion.} = 243,1$ nm wird in der zitierten Referenz das 3+1 REMPI bei $\lambda_{Ion.} = 364,7$ nm verwendet. Durch den kleineren PER bei dieser Wellenlänge kann damit eine höhere Auflösung von $\Delta v/v = 1,5$ % erreicht werden.

und Fragmenten nur bedingt aussagefähig, da jede Photodissoziationsreaktion eines Moleküls bei einer bestimmten Wellenlänge eine spezifische Geschwindigkeitsverteilung liefert. So kann allein die Änderung der Photolysewellenlänge eine Verbesserung der Auflösung hervorrufen. Andererseits gibt es eine intrinsische Bandenbreite, die auch mit der besten Auflösung nicht unterschritten werden kann. Allgemein gilt, dass schwere Fragmente aufgrund ihrer längeren Flugzeit zeitlich leichter auszudehnen sind und daher einfacher gute Auflösungen erhalten werden können. Besonders schmale Banden werden zudem erreicht, wenn es sich beim Co-Fragment um ein Atom handelt. Der Vergleich in Tab. 3.9 dient somit allein dazu, die Qualität der hier erhaltenen Ergebnisse grob einordnen zu können. Dabei ist zu erkennen, dass die in dieser Arbeit aufgebauten SI-Verfahren mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen gut konkurrieren können. Methodisch liefern die DCSI-Messungen im Schnitt die besten Resultate. Mit einer nachträglichen Bearbeitung der Geschwindigkeitskarte, wie in Ref. [36, 37] beschrieben, sind sogar deutlich bessere Auflösungen als beim VMI möglich. Allerdings wird das Prinzip des SI, die Verteilungen direkt ohne mathematischer Bearbeitung zu erhalten, dabei verletzt. Die Auflösung des DPFESI ist dagegen nur leicht besser als beim VMI.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den SI-Methoden die Ergebnisse des VMI reproduziert oder übertroffen werden konnten, ohne die erhaltenen Geschwindigkeitskarten nachträglich zu bearbeiten. Dadurch entfallen die oben genannten Nachteile der inversen Abel-Transformation, wie etwa der zusätzliche Zeitaufwand oder das artifizielle Rauschen.

Allerdings war der experimentelle Aufwand dafür zumindest beim DPFESI erheblich größer. Während es beim VMI mit dem Spannungsverhältnis nur einen variablen experimentellen Parameter gibt, kommen beim DPFESI und DCSI die richtige Öffnungszeit der MCP und beim DPFESI zusätzlich die Wahl der Verzögerungszeit und der Ionisationsposition hinzu. Die Auswirkung dieser Parameter soll nachfolgend diskutiert werden.

Die Ionisationsposition wird für gewöhnlich zu Beginn eines DPFESI-Experiments festgelegt und fortan nicht mehr verändert. Kommt es dennoch zu einer unbeabsichtigten leichten Verschiebung, z.B. durch eine andere Laserstrahlfokussierung, wirkt sich das beim DPFESI wesentlich deutlicher aus als beim VMI, da beim DPFESI die Ortsfokussierung nur in einem kleineren Bereich gewährleistet ist.

Auch das Spannungsverhältnis bleibt nach erfolgter Optimierung beim VMI und DCSI, wie oben bereits erwähnt, konstant, da nur dieses einzige Verhältnis eine ideale Ortsfokussierung gewährleistet. Ist dieses Verhältnis also einmal festgelegt, kann die Repellerspannung V_R prinzipiell beliebig variiert werden. Beim DPFESI muss das Spannungsverhältnis dagegen für jede Spannung, jede neue Ionisationsposition und jede neue Verzögerungszeit neu eingestellt werden. Die Suche nach der geeigneten Kombination aus V_R , V_{EL} und Verzögerungszeit ist zeitaufwendig und daher ein deutlicher Nachteil im Vergleich zum DCSI und VMI. Kommt es doch zu Abweichungen vom optimalen Spannungsverhältnis fallen diese beim DCSI, wie oben bereits erwähnt, allerdings ähnlich drastisch aus wie beim DPFESI und mit Einschränkung auch beim VMI.

Während beim VMI mit einer langen Öffnungszeit von 150 ns die gesamte Newton-Sphäre detektiert wird, ist man beim SI bestrebt, innerhalb von 30 ns nur die Mitte der Ionenwolke zu detektieren. Bei lang gestreckten, also ellipsenförmigen, Ionenwolken ist diese nicht sofort ersichtlich, da sich der Durchmesser in der Nähe der Mitte, wie in Abb. 3.41 zu sehen ist, nicht mehr stark ändert. Um definitiv die Mitte der Ionenwolke zu treffen, müssen Testmessungen bei verschiedenen Öffnungszeiten vorgenommen werden. Die Verluste, die durch eine falsche Öffnungszeit entstehen können, machen sich bis zu einer Abweichung von 5 ns noch nicht stark bemerkbar. Bei einem fehlerhaftem Einstellen von 10 ns verschieben sich die Banden allerdings bereits um mindestens $\Delta r = 1$ Pixel und die Auflösung verschlechtert sich um $\Delta\Delta v/v = 1 - 2$ %. Jenseits der 10 ns werden die Fehler noch deutlich größer. Dies gilt jedoch nicht für Messungen, bei denen die Ionenwolke bereits über das nötige Maß hinaus gestreckt wurde, wie die hier vorliegenden Messungen des MeI mit der DPFESI-Methode zeigen. Bei einer sehr langen Ionenwolke weist der Mittelteil praktisch keine wesentliche Krümmung mehr auf, so dass die detektierten 30 ns nicht exakt in der Mitte liegen müssen. Aus dem umgekehrten Grund wirkt sich ein falsches Einstellen der Öffnungszeit an der MCP beim VMI um mehrere Schritte von 10 ns ebenfalls nicht negativ aus, da die Ankunftszeit beim VMI für CH_3 stets unter $\Delta t = 50$ ns lag und selbst für schwere Massen wie I-Atome $\Delta t = 120$ ns nicht überschritt. Durch eine Änderung von V_R ändert sich gezwungenermaßen die Flugzeit der Ionenwolke. Zusätzlich gibt es, wie erwähnt, leichte zeitliche Verschiebungen bei Änderung des Spannungsverhältnisses (DPFESI), der Verzögerungszeit (DPFESI) oder des Ionisationspunktes (DCSI und

DPFESI). All diese Änderungen erfordern beim SI eine neue Suche nach der zeitlichen Mitte der Ionenwolke.

Betrachtet man die Möglichkeit, das Experiment auf ein anderes Molekül und Fragment umzustellen, ergeben sich ebenfalls Nachteile für das DPFESI. Das optimierte Spannungsverhältnis beim VMI kann universell verwendet werden. Beim DCSI müssen für das Verhältnis nur für sehr hohe kinetische Energien ($E_{kin} > 30\,000\text{ cm}^{-1}$), die in Photodissoziationsexperimenten praktisch nicht vorkommen, kleine Korrekturen vorgenommen werden. Beim DPFESI benötigt dagegen jedes neue Fragment eine spezifische Verzögerung, um die Ionenwolke lang genug strecken zu können. Reicht die Variation der Verzögerung dabei nicht aus, muss zusätzlich der Ionisationsort verändert werden. In beiden Fällen ist zum erneuten Erreichen der Fokussierungsbedingungen eine Anpassung der Spannung der Einzel-Linse V_{EL} notwendig, die, wie bereits erwähnt, mit der Notwendigkeit einer neuen Kalibrierung einhergeht. Das schnelle Umschalten des Experiments auf ein anderes Fragment ist somit nicht ohne Weiteres möglich.

Für alle verwendeten Methoden ist zusätzlich die Wahl der Bildmitte vor der Auswertung eminent wichtig. Das zeigte sich besonders bei den Messungen des PER-Effektes. Bereits das falsche Zentrieren der Geschwindigkeitskarte um einen Pixel ließ den Doppelpeak zu einer einzigen Bande verschmelzen. Allgemein konnte dadurch das Maximum einer Bande um $\Delta r = 0,5 - 1$ Pixel verschoben werden. Die Auflösung konnte sich um bis zu $\Delta\Delta v/v = 2\%$ verschlechtern. Diese Gefahr wurde für die durchgeführten Experimente umgangen, indem die acht möglichen Positionen um die vermeintliche Bildmitte herum ebenfalls ausgewertet wurden, um so die optimale Zentrierung zu ermitteln. Ein Großteil der Zeitersparnis durch die überflüssige Inversion geht dadurch allerdings wieder verloren.

Das in dieser Arbeit angewandte DPFESI kommt nicht ohne Gitter in der Ionenoptik aus, während die beiden anderen Verfahren gitterfrei sind. Dies ist allerdings kein spürbarer Nachteil, sobald das Gitter bestimmte Kriterien, wie etwa sehr feinmaschige Streben, erfüllt (Abschnitt 2.2.3.2). Zum einen konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Auflösung der gitterfreien Methoden auch durch das Verwenden einer Methode mit Gitter reproduziert werden kann. Zum anderen verwenden auch andere Gruppen Gitter, die entweder in der Ionenoptik [11, 13] oder vor dem Detektor [10] eingebaut sind, ohne dass die Auflösung negativ beeinflusst wird [2].

Die ersten Ansätze der SI-Messungen lieferten verzerrte und unrunde Bilder. Bis die Geschwindigkeitskarten eine runde Form und eine gute Auflösung aufwiesen, mussten viele Parameter variiert werden. Das Problem, dass mit dem SI aufgenommene Geschwindigkeitskarten von der perfekten Kreisform abweichen, ist auch aus anderen Veröffentlichungen bekannt, siehe dazu z.B. die Abbildungen in Ref. [39–41]. Teilweise erlaubte die Verzerrung keine quantitative Auswertung [40], oder die Geschwindigkeitskarten wurden vor der Auswertung symmetrisiert [42–45] und somit doch wieder nachträglich bearbeitet. In einigen Fällen konnten die SI-Geschwindigkeitskarten überhaupt nicht verwendet oder ausgewertet werden [46, 47]. Letztendlich konnte das Problem der unrunden Geschwindigkeitskarten in dieser Arbeit allerdings zufriedenstellend gelöst werden.

Vergleicht man die beiden SI-Methoden direkt miteinander, so hat die DPFESI-Methode natürlich den Vorteil, kleine Massen unter $M = 5$ u gut messen zu können. Zusätzlich bietet das DPFESI-Imaging den Vorteil, dass die Ionen sich zunächst feldfrei ausbreiten. Es kann also beispielsweise für Experimente mit gekreuzten Molekularstrahlen eingesetzt werden, bei denen die Edukte geladene Teilchen sind. So können Ionen bereits vor dem Repeller und v.a. vor dem Skimmer erzeugt werden. Darüber hinaus ist das DPFESI allerdings deutlich aufwendiger und gegenüber der leichter anwendbaren DCSI-Methode im Nachteil.

In jedem Fall werden Geschwindigkeitskarten von SI-Messungen stets intensitätsärmer sein als Karten von VMI-Messungen („Ein idealer Schnitt hat eine Intensität von Null“ [48]). Daher sind Messungen von Molekülen mit einer geringen Absorption oder einer kleinen Produktausbeute für SI-Experimente zunächst weniger geeignet. Das ist auch einer der Gründe dafür, dass die Messungen in Abschnitt 3.1 und 3.2 mit dem konventionellen VMI durchgeführt wurden. Es bietet sich grundsätzlich an, zunächst stets VMI-Geschwindigkeitskarten aufzunehmen. Dieser Argumentation folgend ergibt sich für Ionenoptiken, mit denen sowohl das konventionelle VMI als auch das SI durchgeführt werden kann, eine besondere Relevanz. Mit beiden in dieser Arbeit vorgestellten Ionenoptiken ist dieser Vorteil gegeben.

3.3.6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei SI-Verfahren aufgebaut, mit denen es möglich ist, den meridionalen Schnitt einer Newton-Sphäre direkt zu detektieren, so dass die inverse Abel-Transformation des konventionellen VMI überflüssig wird. Beim DCSI wurde die Ionoptik durch eine zusätzliche Elektrode erweitert, um die Ionenwolke durch eine sanftere Beschleunigung zeitlich zu strecken. Mit diesem Aufbau wurden MeI und Aceton vermessen, wobei jeweils das CH_3 -Fragment detektiert wurde. Dabei konnte die Auflösung der VMI-Resultate verbessert bzw. reproduziert werden. Das konzeptionell einfache DCSI hat allerdings den großen Nachteil, dass die Ionenwolken leichter Massen zeitlich nicht lang genug gestreckt werden können. Dieses Problem kann durch das DPFESI behoben werden. Bei diesem Verfahren beruht die Streckung der Ionenwolke auf einer zeitlichen Verzögerung zwischen Ionisationspuls und Anschalten des elektrischen Beschleunigungsfeldes. Mit dem DPFESI wurde ebenfalls MeI und zusätzlich HBr vermessen, wobei das CH_3 - bzw. das H-Fragment detektiert wurde. Dabei konnte die Auflösung des VMI ebenfalls reproduziert und im Falle des sogar HBr unterboten werden. Bei der Photolyse des HBr war es außerdem möglich, die Aufspaltung durch den PER zu beobachten. Allerdings erwies sich das DPFESI als experimentell deutlich aufwendiger.

Literatur

- [1] Ashfold, M. N. R.; Nahler, N. H.; Orr-Ewing, A. J.; Vieuxmaire, O. P. J.; Toomes, R. L.; Kitsopoulos, T. N.; Garcia, I. A.; Chestakov, D. A.; Wu, S.-M.; Parker, D. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 26-53.
- [2] Whitaker, B. J. *Imaging in molecular dynamics: Technology and applications*; Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- [3] Vallance, C. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2004**, *362*, 2591-2609.
- [4] Renth, F.; Riedel, J.; Temps, F. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 033103/1-12.
- [5] Toomes, R.; Samartzis, P.; Rakitzis, T.; Kitsopoulos, T. *Chem. Phys.* **2004**, *301*, 209-212.
- [6] Rakitzis, T. P.; Kitsopoulos, T. N. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9228-9231.
- [7] Lipciuc, L. M.; Janssen, M. H. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3007-3016.
- [8] Lipciuc, M. L.; van den Brom, A. J.; Dinu, L.; Janssen, M. H. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 123103.
- [9] Townsend, D.; Minitti, M. P.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2530-2539.
- [10] Lin, J. J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2495-2500.
- [11] Papadakis, V.; Kitsopoulos, T. N. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 083101/1-5.
- [12] Chestakov, D. A.; Wu, S.-M.; Wu, G.; Parker, D. H.; Eppink, A. T. J. B.; Kitsopoulos, T. N. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8100-8105.
- [13] Gebhardt, C. R.; Rakitzis, T. P.; Samartzis, P. C.; Ladopoulos, V.; Kitsopoulos, T. N. *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3848-3853.

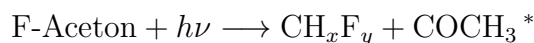
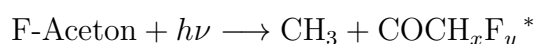
- [14] Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4758-4767.
- [15] Eppink, A. T. J. B.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 832-844.
- [16] Dziarzhyski, S. *Photodissociation Dynamics of Atmospherically Relevant Alkyl Ketones and Methyl Nitrite by Velocity Map Imaging*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2008.
- [17] Chandler, D. W.; Houston, P. L. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1445-1447.
- [18] Haas, Y. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 6-16.
- [19] Fogleman, E. A.; Koizumi, H.; Kercher, J. P.; Sztaray, B.; Baer, T. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5288-5294.
- [20] Cox, J. D.; Wagman, D. D.; Medvedev, V. A. "Key Values for Thermodynamics Hemisphere", N. Y. 1989.
- [21] Xu, Z.; Koplitz, B.; Wittig, C. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5518-5523.
- [22] Xu, Z.; Koplitz, B.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1062-1069.
- [23] Regan, P. M.; Langford, S. R.; Orr-Ewing, A. J.; Ashfold, M. N. R. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 281-288.
- [24] Kinugawa, T.; Arikawa, T. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4801-4804.
- [25] Rakitzis, T.; Samartzis, P.; Toomes, R.; Tsigaridas, L.; Coriou, M.; Chestakov, D.; Eppink, A.; Parker, D.; Kitsopoulos, T. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 115-120.
- [26] Moore, C. E. *Atomic Energy Levels*; Natl. Bur. Stand. U.S. GPO: Washington D. C., 1971.
- [27] Koszinowski, K.; Goldberg, N. T.; Pomerantz, A. E.; Zare, R. N. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133503/1-10.
- [28] Manura, D. J.; Dahl, D. A. "SIMION software", Version 8.0, 2008.
- [29] Renth, F. "angular_dist_fp_v4", 2004.
- [30] Renth, F. "velocity_dist_fp_v5", 2005.

- [31] Riedel, J. *Untersuchung photoinduzierter molekularer Zerfallsprozesse mittels Photofragment Geschwindigkeitskartographie*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2006.
- [32] Parker, D. H.; Delmdahl, R. F.; Bakker, B. B. L. G.; Loock, H.-P. *J. Chin. Chem. Soc.* **2001**, *8*, 327-332.
- [33] Manzhos, S.; Loock, H.-P.; Bakker, B. L. G.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9347-9352.
- [34] Garcia, J. D.; Mace, J. E. *J. Opt. Soc. Am.* **1965**, *55*, 654-661.
- [35] Rubio-Lago, L.; Garcia-Vela, A.; Arregui, A.; Amaral, G. A.; Banares, L. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 174309/1-17.
- [36] Li, W.; Chambreau, S. D.; Lahankar, S. A.; Suits, A. G. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 063106/1-7.
- [37] Lipciuc, M. L.; Buijs, J. B.; Janssen, M. H. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 219-223.
- [38] Rubio-Lago, L.; Rodriguez, J. D.; Garcia-Vela, A.; Gonzalez, M. G.; Amaral, G. A.; Banares, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8186-8194.
- [39] Ram, N. B.; Krishnakumar, E. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 22-27.
- [40] Baklanov, A. V.; Bogdanchikov, G. A.; Vidma, K. V.; Chestakov, D. A.; Parker, D. H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124316/1-11.
- [41] Nandi, D.; Prabhudesai, V. S.; Krishnakumar, E.; Chatterjee, A. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 053107/1-8.
- [42] Schneider, M.; Schon, C.; Fischer, I.; Rubio-Lago, L.; Kitsopoulos, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 6021-6026.
- [43] Wang, F.; Lipciuc, M. L.; Yang, X.; Kitsopoulos, T. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2234-2240.

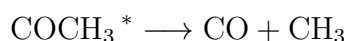
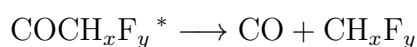
- [44] Rubio-Lago, L.; Zaouris, D.; Sakellariou, Y.; Sofikitis, D.; Kitsopoulos, T. N.; Wang, F.; Yang, X.; Cronin, B.; Devine, A. L.; King, G. A.; Nix, M. G. D.; Ashfold, M. N. R.; Xantheas, S. S. *J.Chem. Phys.* **2007**, *127*, 064306/1-12.
- [45] Townsend, D.; Lahankar, S. A.; Lee, S. K.; Chambreau, S. D.; Suits, A. G.; Zhang, X.; Rheinecker, J.; Harding, L. B.; Bowman, J. M. *Science* **2004**, *306*, 1158-1161.
- [46] Rubio-Lago, L.; Amaral, G. A.; Oldani, A. N.; Rodriguez, J. D.; Gonzalez, M. G.; Pino, G. A.; Banares, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1082-1091.
- [47] Wu, S.-M.; Yang, X.; Parker, D. H. *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 1797-1807.
- [48] Parker, D. H., persönliche Mitteilung.

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das wellenlängenabhängige Photodissoziationsverhalten der fluorierten Acetone (F-Acetone) nach Anregung in die S_1 -Bande untersucht. Dazu wurde die Methode der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie (VMI) verwendet, detektiert wurde jeweils das CH_3 -Fragment. Dieses Produktfragment konnte über die gesamte elektronische Bande erhalten werden. Der Photolysemechanismus aller drei untersuchten F-Acetone ist sehr ähnlich: Im Bereich langer Wellenlängen erfolgt eine ineffiziente Mehrphotonendissoziation. Erst wenn die Energie der Photonen hoch genug ist, um eine energetische Potentialbarriere zu überwinden findet die Dissoziation nach einem ISC auf der T_1 -Potentialfläche statt. In dem Fall, dass die Muttermoleküle eine größere Menge interner Energie mitbringen, kann die Barriere auch schon früher überwunden werden. Der Triplett-Dissoziationskanal ist sehr effizient und bei allen drei F-Acetonen über einen Photodissoziationsbereich von 30 nm der dominierende Kanal. Neben der Dissoziation zu CH_3 findet parallel der Bruch der anderen α -CC-Bindung zu CH_xF_y statt.



Ein signifikanter Teil der Überschussenergie gelangt dabei als interne Energie in das Acetyl-Fragment. Mit kürzeren Wellenlängen wird diese innere Energie immer höher. Ab einer bestimmten Wellenlänge kommt es schließlich zum unimolekularen Zerfall der Acetyl-Fragmente.



Damit entsteht eine zweite CH_3 -Quelle und die Signalausbeute wächst noch einmal an.

Mit höherer Fluorierung bilden sich bestimmte Tendenzen aus: So muss z.B. mehr Energie zum Bruch der $\text{CH}_3\text{-COCH}_x\text{F}_y$ -Bindung aufgewendet werden. Zudem sinkt die Höhe der Potentialbarriere in derselben Reihenfolge. In Kombination dieser beiden Effekte wird der Triplett-Kanal in der Sequenz $\text{MFA} \rightarrow \text{DFA} \rightarrow \text{TFA}$ erst bei kürzeren Wellenlängen geöffnet. Entsprechend setzt der unimolekulare Zerfall der Acetyl-Fragmente auch erst bei kürzeren Wellenlängen ein. Die Dissoziationsenergie zum CH_xF_y -Kanal steigt ebenfalls mit zunehmender Fluorierung an. Genaue Werte können Tab. 3.5 entnommen werden. Das Photodissoziationsverhalten der F-Acetone ist dem des unsubstituierten Acetons sehr ähnlich, die Werte für die Dissoziationsenergie und die Höhe der Energiebarrieren des Acetons passen außerdem hervorragend zu den in dieser Arbeit beschriebenen Tendenzen. Die Dissoziationsenergien, Potentialhöhen und Wellenlängen der Kanalöffnungen der F-Acetone wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals experimentell bestimmt und durch quantenchemische Rechnungen verifiziert. Die vorliegende Arbeit stellt damit die erste systematische Studie zur atmosphärenchemisch hoch relevanten Photolyse der F-Acetone dar.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Aufbau des DCSI- und des DPFESI-Verfahrens. Diese stellen zwei moderne Varianten des VMI dar und wurden im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich für ausgewählte Testsysteme angewandt. Beim SI wird statt der gesamten Newton-Sphäre nur der meridionale Schnitt detektiert. Das erlaubt die direkte Extraktion der Daten aus den Geschwindigkeitskarten und erspart die beim konventionellen VMI nötige inverse Abel-Transformation der 2D-Projektion zur 3D-Sphäre, die mit einigen Problemen verbunden ist. Für das SI muss zum einen das Detektor möglichst kurz gewählt werden, zum anderen muss die Ionenwolke zeitlich gestreckt werden. Dies geschieht beim DCSI durch eine sanftere Beschleunigung mit Hilfe zusätzlicher Elektroden. Beim DPFESI wird die Streckung durch ein verzögertes Anschalten der Beschleunigungsspannung bewirkt. Mit dem DCSI wurden im Rahmen dieser Arbeit MeI und Aceton, und mit dem DPFESI MeI und HBr untersucht. In allen Fällen konnte die Auflösung des konventionellen VMI erreicht und die Ergebnisse aus der Literatur reproduziert werden. In einigen Fällen konnte die Auflösung des VMI sogar übertroffen werden. Mit dem Aufbau beider SI-Varianten kann außerdem konventionelles VMI betrieben werden. Die durchgeführten Veränderungen stellen damit eine deutliche Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten des ursprünglichen VMI-Aufbaus dar.

Abkürzungsverzeichnis

CCSD(T)	Coupled Cluster Single Double (Triple)
CIS	Configuration Interaction Single
DCSI	Direct Current Slice Imaging
DFA	1-,1-Difluoraceton
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPFESI	Delayed Pulsed Field Extraction Slice Imaging
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MATI	Mass Analyzed Threshold Ionization
MCP	Micro Channel Plate; dt.: Mikrokanalplatte
MFA	1-Monofluoraceton
MP2	Møller-Plesset 2
PTS	Photofragment-Translationsspektroskopie
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
SI	Slice Imaging
TDDFT	Time Dependent DFT
TFA	1-,1-,1-Trifluoraceton
TKER	Total Kinetic Energy Resolution; dt.: Gesamte freigesetzte kinetische Energie
TOF	Time of Flight; dt.: Flugzeit
VMI	Velocity Map Imaging; dt.: Photofragment-Geschwindigkeitskartographie
ZEKE	Zero Kinetic Energy

Anhang

Tabelle 4.1: Strukturparameter von TFA und DFA aus den G4-Rechnungen.

Struktur	TFA				DFA			
	S ₀	T ₁ ^a	T ₁ -TS ^b	COCF ₃	S ₀	T ₁	T ₁ -TS ^b	COCHF ₂
Längen in Å								
CO	1,20	1,31	1,19	1,17	1,21	1,30	1,20	1,18
CH ₃ -COCH _x F _y	1,51	1,51	2,22	-	1,51	1,52	2,21	-
CH _x F _y -COCH ₃	1,56	1,51	1,56	1,57	1,54	1,52	1,55	1,56
CH	1,09	1,09	1,08	-	1,09	1,09	1,09	1,09
CF	1,32	1,34	1,33	1,33	1,36	1,36	1,34	1,34
Winkel in °								
CCC	114,7	118,7	95,7	-	115,5	116,8	95,7	-
CCH(H ₂)	109,7	109,7	96,5	-	110,1	110,3	107,0	111,9
CCF	109,8	110,2	107,0	108,4	109,1	111,6	110,7	107,7
C(H ₃)CO	125,8	114,7	103,9	-	125,2	115,9	104,5	-
C(H _x F _y)CO	119,6	114,9	122,1	124,7	119,3	115,3	122,7	124,8
CCCO	180,0	141,1	110,4	-	180,0	141,1	111,3	-
OCCF	0,0	48,2	44,5	0,0	121,2	80,0	50,7	121,0
OCCH(H _x F _y)	-	-	-	-	0,0	41,6	69,0	0,0
OCCH(H ₂)	0,0	52,4	47,0	-	0,0	56,0	55,6	-
CHHH	36,3	35,5	15,4	-	34,4	34,5	15,0	-
CFFF/CHFF	36,2	37,9	36,9	35,6	37,8	39,6	38,1	36,2

^a Keine konvergierte G4-Struktur, daher werden die DFT-Werte verwendet.

^b Alle Übergangszustände haben eine imaginäre Frequenz.

Tabelle 4.2: Strukturparameter von MFA und Aceton aus den G4-Rechnungen.

Struktur	MFA				Aceton			
	S ₀	T ₁ ^a	T ₁ -TS ^b	COH ₂ CF	S ₀	T ₁	T ₁ -TS ^b	COCH ₃
Längen in Å								
CO	1,21	1,31	1,20	1,18	1,21	1,32	1,21	1,18
CH ₃ -COCH _x F _y	1,51	1,51	2,15	-	1,52	1,52	2,10	-
CH _x F _y -COCH ₃	1,53	1,49	1,53	1,53	1,52	1,52	1,53	1,52
CH	1,09	1,09	1,09	1,10	1,09	1,10	1,09	1,09
CF	1,38	1,42	1,38	1,37	-	-	-	-
Winkel in °								
CCC	116,7	121,0	96,7	-	116,2	118,2	99,7	-
CCH(H ₂)	109,7	110,7	110,4	108,2	109,9	111,1	106,2	111,5
CCF	112,2	112,4	113,4	111,0	-	-	-	-
C(H ₃)CO	124,3	151,1	102,2	-	121,9	113,7	124,0	128,3
C(H _x F _y)CO	119,0	116,0	125,2	126,2	-	-	-	-
CCCO	180,0	147,4	110,1	-	180,0	136,5	118,0	-
OCCF	180,0	80,4	43,2	180,0	-	-	-	-
OCCH(H _x F _y)	58,8	39,1	75,7	59,1	-	-	-	-
OCCH(H ₂)	0,0	50,5	35,7	-	0,0	51,3	42,2	0,0
CHHH	36,8	36,1	17,4	-	36,9	36,8	20,3	-
CHHF/CHHH	38,5	42,7	38,9	37,3	36,9	36,6	36,5	36,0

a G4-Struktur hat drei imaginäre Frequenzen, daher werden die DFT-Werte verwendet.

b Alle Übergangszustände haben eine imaginäre Frequenz.

Nicht tabelliert sind die Parameter des freien CH₃-Radikals. Sie betragen: 1,08 Å für die CH-Bindung, 120° für den CHH-Winkel und 0° für den CHHH-Winkel. Außerdem nicht aufgelistet sind die Strukturparameter der S₁-Strukturen. Diese unterscheiden sich jedoch nur bis auf 2° und 0,02 Å von den Werten der T₁-Strukturen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Personen danken, die mir mit Ihrer Unterstützung und Hilfsbereitschaft das Erstellen dieser Arbeit vereinfacht oder überhaupt erst ermöglicht haben.

- An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Friedrich Temps für die Möglichkeit danken, diese interessante Arbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu können. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die hervorragende Lehre bedanken, die mich zu dem Entschluss führte, meine Diplom- und Doktorarbeit in der Physikalischen Chemie anzufertigen.
- Dr. Siarhei Dziarzhyski danke ich für die Einführung in die Welt der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie und in die Räumlichkeiten des Nanosekunden-Laserlabors bedanken. Außerdem danke ich ihm für die sehr schöne Zusammenarbeit zu Beginn meiner Promotion.
- Dr. Joachim Gripp möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft und die Lösung alltäglicher und auch nicht alltäglicher Probleme danken.
- Bei Dr. Hauke Nicken möchte ich mich für die angenehme Atmosphäre im Büro und für die Diskussion zahlreicher experimenteller und theoretischer Rätsel bedanken.
- Dr. Falk Renth danke ich für das Programmieren der Auswertesoftware und für die ausführlichen Diskussionen zu diesem Themengebiet.
- Ole Hüter, Benjamin Winter und insbesondere Dr. Anne Westphal danke ich für das Korrekturlesen und das Setzen etlicher Kommata und Bindestriche.
- Bei Frau von der Heydt, Klaus Warns, Michael Carstens, Uwe Eggers, Herrn Will und dem gesamten Team der Werkstatt möchte ich mich für die Bearbeitung aller Probleme jenseits physikalisch-chemischer Fragestellungen bedanken.
- Meinem Diplomanden Benjamin Winter und meinem Praktikanten Sascha Frick danke ich für die gute Zusammenarbeit.

- Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitskreise Temps und Friedrich danke ich für jegliche Hilfestellung, sowie für die schönen Stunden im und außerhalb des Instituts.
- Meinen Kommilitonen und Freunden Anne, Annette, Benni, Caro, Gretel, Hansi, Hauke, Marta, Saskia, Susi, Thorsten und Tim danke ich für die schöne Kieler Zeit.
- Anne und meiner Familie danke ich für die immerwährende Unterstützung, den Rückhalt und ihre Geduld.

Eidesstattliche Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 01.10.2007 bis zum 27.03.2013 am Institut für Physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Temps verfasst.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch den Betreuer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist und ich dabei keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Sie ist dabei unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Diese Arbeit hat weder in Auszüge noch in ganzer Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Sie wurde weder veröffentlicht noch zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, 27.03.2013

(Thomas Michalak)