

**Photodissoziationsmassenspektren  
und resonante  
Photodissoziationspektroskopie  
ausgewählter Radikalkationen**

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

vorgelegt von  
Hannes Schüttig

Kiel, 2013

Referent: Prof. Dr. Jürgen Grotemeyer  
Koreferent: Prof. Dr. Martin Beyer

Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2013  
Zum Druck genehmigt: 11.07.2013

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

## Kurzzusammenfassung

Die Photodissoziation (PD) von organischen Radikalkationen wurde mit unterschiedlichen experimentellen Aufbauten untersucht. Die PD in einem modifizierten Sektorfeld-MS wurde bei unterschiedlichen Anregungsenergien untersucht, hierbei konnten keinerlei Effekte hinsichtlich Intensität, Identität der Fragmente bzw. Freisetzung kinetischer Energie bei der Dissoziation des Propylbenzol-Radikalkations festgestellt werden.

Weiterhin wurde die PD der durch EI erzeugten Radikalkationen von  $C_2H_5I$ ,  $C_2D_5I$ ,  $1-C_3H_7I$ ,  $2-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$  und  $2-C_4H_9I$  sowie 1-Iodo-2-Methylpropan und  $1-C_5H_{11}I$  durchgeführt. Ebenso wurde der Versuch unternommen, die Radikalkationen von Iodbenzol und Chlorbenzol zu charakterisieren. Diese erfolgte in der zweistufigen Quelle eines Eigenbau Re-TOFMS. Die Ionisation erfolgte durch einen gepulsten Elektronenstrahl. Die Dissoziation wurde mit einem durchstimmbaren Farbstofflaser in den Bereichen  $18500-19700\text{ cm}^{-1}$  und  $13600-15900\text{ cm}^{-1}$  erreicht. Die Photodissoziationsprodukte konnten ohne Störung durch andere Fragmente mittels Auswahl eines geeigneten Reflektorpotentials detektiert werden. Durch Messung der relativen Ionenhäufigkeit in Abhängigkeit der Laserwellenlänge konnten die PD-Spektren der Radikalkationen gemessen werden.

Die PD-Massenspektren der Iodalkane weisen bei der genannten Anregungsenergie nur die entsprechenden Alkylionen der Iodalkane auf. Bei höheren Anregungsenergien und stoßinduzierter Dissoziation treten hingegen  $I^+$  und Fragmente des Alkylrestes auf. Das Erscheinungsbild der PD-Massenspektren wurde unter Berücksichtigung der entsprechenden Auftrittenergien der Fragmentionen betrachtet. Weiterhin konnten die massenselektiven und resonanten PD-Spektren des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  Übergangs von  $C_2H_5I^+$  und  $C_2D_5I^+$  gemessen werden. Dabei konnte der resonante Zweiphotonen-Übergang durch die Energieabhängigkeit der Ionenausbeute verifiziert werden. Die Analyse der beobachteten Schwingungsprogression erfolgte mittels Information über die Grund- und angeregten Zustände des Neutralen und des Molekülions. Der Ursprung des  $\tilde{A}$ -Zustandes wurde zu  $T_0(C_2H_5I) = (13278 \pm 12)\text{ cm}^{-1}$  und  $T_0(C_2D_5I) = (13363 \pm 12)\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Die intensive Progression wird durch die C-I-Streckschwingung hervorgerufen, die Schwingungswellenzahlen betragen  $\tilde{\nu}_{10}(C_2H_5I) = 155\text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_{10}(C_2D_5I) = 145\text{ cm}^{-1}$ . Des Weiteren war es möglich die PD-Spektren von  $1-C_3H_7^+$  und  $1-C_4H_9^+$  aufzunehmen wobei die Verlängerung der Alkylkette zur verstärkten Predissoziation und einer Rotverschiebung des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs führt. Bei diesen Ionen konnten nur wenige Resonanzen eindeutig identifiziert werden. Bei  $2-C_3H_7^+$  und  $2-C_4H_9^+$  konnten allerdings keinerlei vibronische Übergänge identifiziert werden, womit vermutet wird, dass der  $\tilde{A}$ -Zustand antibindende Eigenschaften besitzt. Bei 1-Iodo-2-Methylpropan lässt sich eine strukturelle Umwandlung der Iodbutanradikalkationen vermuten, da hierbei ähnliche Schwingungsübergänge wie bei  $1-C_4H_9I^+$  auftreten. Das PD-Spektrum von  $C_6H_5I^+$  weist wie die 2-Iodalkane nur eine steigende Ionenhäufigkeit auf. Es konnten keine Resonanzen beobachtet werden. Die PD-Spektroskopie von  $1-C_5H_{11}I^+$  weist keinerlei reproduzierbare Struktur auf, ebenso das Spektrum von  $C_6H_5Cl^+$  was auf die Ionenerzeugung durch EI zurückgeführt wird.

## Abstract

The photodissociation of organic radical cations were studied by using laser photodissociation (PD) mass spectrometry (PD-MS) and mass selected resonant (1+1) laser photodissociation spectroscopy (PD-Spectroscopy). The first experiments were performed with a modified sector MS where the energy dependent dissociation of propylbenzene was examined. However no effects could be observed with respect to abundance, identity of the fragmentation products and kinetic energy release of the fragmentation reaction. Therefore, in the following, a different experimental approach was used. The radical cations of interest were iodethane, iodethane-d<sub>5</sub>, 1-iodopropane, 2-iodopropane, 1-iodobutane and 2-iodobutane, 1-iodo-2-methylpropane and 1-iodopentane. Additionally C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I<sup>+•</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sup>+•</sup> were studied. In principle the PD spectrometer is a home build Re-TOF-MS which is equipped with a combined electron ionisation/photo dissociation source. Ion production is achieved in the first acceleration stage by a pulsed electron beam. The molecular ions are then extracted into the second stage of the source. Photodissociation is achieved with a pulsed nanosecond dye laser in the ranges of 18500-19700 cm<sup>-1</sup> and 13600-15900 cm<sup>-1</sup>. The PD products are monitored without any interference from other ions by choosing an appropriate reflectron voltage. PD mass spectra of the homologous iodoalkanes only showed ions of the alkyl moiety and no iodine and iodoalkyl ions were observable within the mentioned excitation energies. Thus monitoring the product ion abundance with respect to the laser wavelength, photodissociation spectra of molecular ions have been recorded. The mass selected (1+1)-photodissociation spectra of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I<sup>+•</sup> and its perdeuterated isotopomer (C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>I<sup>+•</sup>) was studied within the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  absorption band of the molecular ions between 13500-15900 cm<sup>-1</sup>. Within this wavelength region a real two photon absorption process could be verified by a power dependence study. A detailed interpretation of the C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I<sup>+•</sup> and C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>I<sup>+•</sup> spectra were made on the information available for ground and excited neutral states as well as from the ground cationic states. The  $\tilde{A}$  state origins were estimated at  $T_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = (13278 \pm 12) \text{ cm}^{-1}$  and  $T_0(\text{C}_2\text{D}_5\text{I}) = (13363 \pm 12) \text{ cm}^{-1}$ . The most intense progression is formed by the C-I stretching vibrations ( $\nu_{10}$ ) with the harmonic vibration wavenumbers  $\tilde{\nu}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 155 \text{ cm}^{-1}$  and  $\tilde{\nu}_{10}(\text{C}_2\text{D}_5\text{I}) = 145 \text{ cm}^{-1}$ . The progression indicates a large geometry change along the C-I-coordinate accompanied by the  $\sigma^*(\text{C-I}) \leftarrow n(\text{I})$  excitation. Furthermore the resonant photodissociation spectra of 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+•</sup> and 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+•</sup> were obtained. Ascending the alkyl moiety increases predissociation of the excited ions and a red shift of the  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  transition leading to few identifiable resonances. Regarding 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+•</sup> and 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+•</sup> no resonances were observed in the spectra. There is a continuous absorption with continuously increasing fragment ion abundance leading to the conclusion that 2-Iodoalkyl ions dissociate in a repulsive excited state. The PD spectrum of 1-iodo-2-methylpropane shows similar structures as 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I<sup>+•</sup> resulting in the conclusion that ionic structures of iodobutane isomers interconvert. As the 2-iodoalkanes, PD spectroscopy of C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I<sup>+•</sup> within 13200-14400 cm<sup>-1</sup> only shows an increasing ion abundance. The limitations of the method are evident in the spectroscopy of 1-iodopentane and chlorobenzene where no reproducible spectra are obtainable.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	5
2.2. Metastabile Ionen . . . . .	8
2.2.1. Metastabile Ionen im ToF-MS . . . . .	9
2.2.2. Metastabile Ionen im Sektorfeld-MS, MIKES und MIKES-CID . . . . .	11
2.3. Elektronenionisation . . . . .	13
2.4. Photodissoziation . . . . .	16
2.5. Stoßaktivierte Dissoziation . . . . .	20
2.6. Energetik gasförmiger Ionen . . . . .	22
2.7. Molekülspektroskopie . . . . .	25
2.7.1. Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	29
2.8. Photodissoziationspektroskopie . . . . .	31
<b>3. Experiment</b>	<b>35</b>
3.1. Aufbau des modifizierten Sektorfeld-MS . . . . .	35
3.2. Aufbau des modifizierten ToF-MS . . . . .	38
3.2.1. Das Reflektron . . . . .	43
<b>4. Charakterisierung des PD Spektrometers</b>	<b>45</b>
4.1. Molekularstrahl und EI-Quelle . . . . .	45
4.2. Massenseparation . . . . .	53
4.3. Massenbestimmung . . . . .	58
<b>5. Photo- und stoßinduzierte Dissoziation</b>	<b>61</b>
5.1. Photodissoziation im Sektorfeld-MS . . . . .	61
5.2. Photodissoziationsmassenspektrometrie der Iodalkan-Radikalkation	66

5.3. Vergleich von MIKES,CID und PD-MS der Iodalkan-Radikalkation .	73
5.4. Energetik der dissoziierenden Iodalkan-Radikalkationen . . . . .	76
5.5. PD-MS der der Radikalkationen von Chlorbenzol und Iodbenzol . .	80
5.5.1. Chlorbenzol-Radikalkation . . . . .	80
5.5.2. Iodbenzol-Radikalkation . . . . .	82
<b>6. Photodissoziationspektroskopie</b>	<b>85</b>
6.1. PD-Spektroskopie von Iodethan und Iodethan-d <sub>5</sub> . . . . .	85
6.1.1. Leistungsabhängigkeit der Ionenhäufigkeit . . . . .	89
6.1.2. Vergleich mit He-I-PES . . . . .	90
6.1.3. Schwingungsanalyse . . . . .	92
6.2. PD-Spektroskopie Iodpropan, Iodbutan, 1-Iodo-2-Methylpropan . .	96
6.3. PD-Spektroskopie von 2-Iodpropan und 2-Iodbutan . . . . .	101
6.4. PD-Spektroskopie von Iodpentan . . . . .	103
6.5. PD-Spektroskopie von Chlorbenzol und Iodbenzol . . . . .	106
6.5.1. Chlorbenzol-Radikalkation . . . . .	106
6.5.2. Iodbenzol-Radikalkation . . . . .	107
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
7.1. Zusammenfassung . . . . .	109
7.2. Ausblick . . . . .	111
<b>A. Anhang</b>	<b>I</b>
A.1. PGopher-Parameter für die Simulation der Rotationskonturen . . .	I
A.2. Thermodynamische Referenzdaten . . . . .	III
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XV</b>
<b>Publikation, Poster, Vortrag</b>	<b>XVII</b>
<b>Danksagung</b>	<b>XIX</b>
<b>Erklärung</b>	<b>XXI</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1. EI-MS von $C_4H_9I$ . . . . .	1
2.1. Metastabile Ionen im ToF-MS . . . . .	10
2.2. Schematisches Diagramm der Elektronenionisation . . . . .	15
2.3. EI/PD-MS Zeittafel . . . . .	16
2.4. Photodissoziationslandschaften . . . . .	19
2.5. Illustration der Stevenson Regel . . . . .	24
2.6. Schematisches Diagramm des Franck-Condon-Prinzips . . . . .	26
2.7. Spin-Bahn-Kopplung in Molekülen . . . . .	30
2.8. Photodissoziationspektroskopie . . . . .	32
3.1. Schematischer Aufbau des Sektorfeld-MS ZAB-2f . . . . .	36
3.2. Photodissoziation im Sektorfeld-MS ZAB-2f . . . . .	37
3.3. Aufbau des ToF-MS . . . . .	38
3.4. Aufbau der ToF-MS Ionenquelle . . . . .	40
3.5. Triggerpulsdiagramm zur zeitlichen Steuerung des ToF-MS . . . . .	42
4.1. Geschwindigkeitsverteilung bei der adiabatischen Expansion . . . . .	47
4.2. Stabilität der EI-Quelle . . . . .	48
4.3. Bandenbreite bei unterschiedlichen Ventilverzögerungen . . . . .	49
4.4. Rotationstemperatur von $CH_3I^{+\bullet}$ . . . . .	50
4.5. Effekt der Laserverzögerung. . . . .	52
4.6. EI-Massenspektrum von 1-Iodpropanclustern . . . . .	53
4.7. Schematisches Potentialdiagramm von Ionenquelle und Reflektoren . . . . .	54
4.8. EI/PD Massenspektren von $C_2H_5I$ in Abhängigkeit von $U_{ref}$ . . . . .	56
4.9. EI/PD-MS und PD-MS von Iodethan . . . . .	57
4.10. PD-MS einer Iodalkan-Mischung . . . . .	58
4.11. Autoionisation von hochangeregten Ar-Atomen . . . . .	59

5.1. Zerfallsreaktion des Phenylpropan-Radikalkations . . . . .	62
5.2. EI-MS und EI/PD-MS von $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ . . . . .	63
5.3. MIKES von $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ . . . . .	64
5.4. MIKES und PD-MIKES von $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ . . . . .	65
5.5. PD-MS von $CH_3I^{+\bullet}$ . . . . .	68
5.6. PDMS von $C_2H_5I^{+\bullet}$ . . . . .	70
5.7. PDMS von $C_3H_7I^{+\bullet}$ . . . . .	71
5.8. MIKES und CID der Iodalkane . . . . .	75
5.9. PD-MS Spektrum von $C_6H_5Cl^{+\bullet}$ . . . . .	81
5.10. PD-MS von $C_6H_5I^{+\bullet}$ . . . . .	82
6.1. PD-Spektren von $C_2H_5I^{+\bullet}$ und $C_2D_5I^{+\bullet}$ . . . . .	87
6.2. PD-Spektren von $C_2D_5I^{+\bullet}$ . . . . .	88
6.3. Leistungsabhängigkeit der Ionenhäufigkeit . . . . .	89
6.4. Vergleich von He-I-PES und PD-Spektroskopie . . . . .	91
6.5. Schwingungsanalyse . . . . .	94
6.6. Bestimmung der Dissoziationsenergie . . . . .	95
6.7. PD-Spektrum von $1-C_3H_7I^{+\bullet}$ . . . . .	97
6.8. PD-Spektrum von $1-C_4H_9I^{+\bullet}$ . . . . .	99
6.9. PD Spektrum von 1-Iodo-2-Methylpropan . . . . .	100
6.10. Vergleich von 1-Iodo-2-Methylpropan und 1-Iodbutan . . . . .	101
6.11. PD Spektrum von $2-C_3H_7I^{+\bullet}$ und $2-C_4H_9I^{+\bullet}$ . . . . .	102
6.12. PD-Massenspektrum des 1-Iodpentan-Radikalkations . . . . .	104
6.13. PD Spektrum des 1-Iodpentan-Radikalkations . . . . .	105
6.14. PD-Spektrum von $C_6H_5Cl^{+\bullet}$ . . . . .	106
6.15. PD-Spektrum des Iodbenzol-Radikalkations . . . . .	108

# Abkürzungen

PD	Photodissoziation
EI	Elektronenionisation
MS	Massenspektrometrie/ Massenspektrum
ToF-MS	Time of Flight Mass Spectrometer, Flugzeitmassenspektrometer
Re-ToF-MS	Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer
MIKES	Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy, massenselektive Spektroskopie der kinetischen Energie von Ionen
CID	Collision Induced Dissociation, stoßinduzierte Dissoziation
PES	Photoelektronenspektroskopie
REMPI	Resonance Enhanced Multiphoton Ionization, resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
MATI	Mass Analysed Threshold Ionization
ZEKE	Zero Energy Kinetic Electron
ESA	elektrostatischer Analysator
M	Molekül
$M^{+\bullet}$	Radikalkation/Molekülion
$m^+$	Kation/Fragmention
$n^\bullet$	Radikal/neutrales Fragment
<i>AE</i>	Auftrittsenergie
<i>IE</i>	Ionisierungsenergie
<i>U</i>	Spannung
$E_{kin}$	kinetische Energie
$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie



# 1. Einleitung

Massenspektrometrie, insbesondere wenn die Ionen mittels Elektronenionisation (EI) erzeugt wurden, ist charakterisiert durch eine Vielzahl von Fragmentationsprozessen hoch angeregter Ionen. Seit Anbeginn der Massenspektrometrie sind Kinetik, Zerfallsprodukte und andere Eigenschaften der Dissoziationsreaktionen nach der Energieübertragung auf ein gasförmiges Ion wesentlicher Bestandteil massenspektrometrischer Forschung. Die EI-Massenspektrometrie (EI-MS) ist eine häufig eingesetzte Methode der Routineanalytik, denn die charakteristischen Fragmente ermöglichen eine schnelle und meist auch eindeutige Identifikation bekannter und unbekannter organisch-chemischer Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von etwa 1000 Da. [1, 2, 3]

Abbildung 1.1 zeigt beispielhaft ein EI-Massenspektrum des Iodbutans. Dabei zerfällt das hoch angeregte Molekülion ( $M^{+\bullet}$ ,  $m/z=184$ ) unter den Bedingungen der EI. Hier ist die Abspaltung eines geladenen Alkylrestes ( $C_nH_{2n+1}^+$ ) der Bildung eines Iodkations  $I^+$  bevorzugt. Die Zerfallswege des Molekülions und die konsekutiven Zerfallsreaktionen der Fragmente lassen sich mit etablierten Verfahren z.B. Tandem-MS ( $MS^n$ ) ermitteln.[1, 4, 5]

Die direkte Charakterisierung, Aussagen zu den energetischen Zuständen mo-

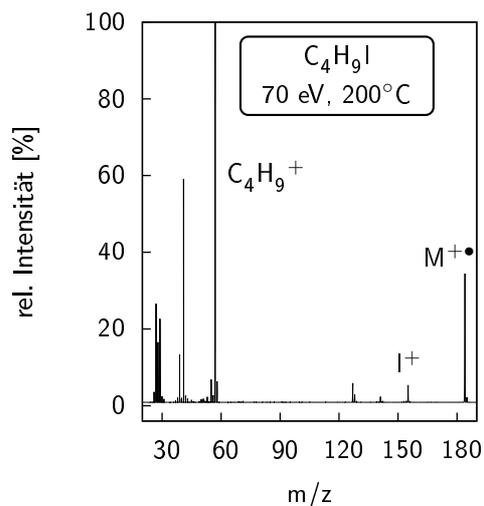


Abbildung 1.1.: EI-MS von C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I

lekularer Ionen, die zur Geometrieänderung, Änderungen der Bindungsverhältnisse und somit zur Eröffnung von Reaktionskanälen und Zerfallsreaktionen führt, ist aus der einfachen Betrachtung der Massenspektren nicht ohne Weiteres möglich.

Die Untersuchung angeregter ionischer Zustände machte mit der Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie (PES) in der 1960er Jahren einen großen Fortschritt. Bei diesem Verfahren werden gasförmige Moleküle mit VUV-Photonen (21.21 eV) bestrahlt, somit ionisiert und die gebildeten Elektronen hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert. Es können so elektronische Zustände oberhalb der ersten Ionisierungsenergie beobachtet werden. Das Auflösungsvermögen typischer PE-Spektrometer ist aber begrenzt (5-100 meV) was zur Entwicklung anderer spektroskopischer Methoden führte.[6, 7]

Hochauflösende Spektroskopie ionischer Zustände ist durch die Entwicklung der ZEKE und MATI-Spektroskopie möglich geworden. Diese Verfahren wurden und werden aber vornehmlich für den vibronischen Grundzustand molekularer Ionen verwendet.[8, 9, 10, 11, 12, 13] Die MATI-Spektroskopie kann aber auch zur Charakterisierung angeregter ionischer Zustände verwendet werden, so z.B. die MATI-Spektroskopie des Chlorbenzolkations im  $\tilde{B}^2B_2$ -Zustand.[14] Neben den genannten Verfahren zur Ionenspektroskopie existieren eine Vielzahl Weiterer, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen wird. [15, 16]

In der vorliegenden Arbeit wurden angeregte ionische Zustände von Radikalkationen mittels Photodissoziation untersucht. Dieses Verfahren wird in Abschnitt 2.8 näher erläutert. Dabei erfolgte der Nachweis eines optischen Übergangs durch die Detektion von Fragmenten. Diese Verfahren verknüpft die spektroskopische Untersuchung mit der Dissoziationsdynamik eines Ions in seinem angeregten Zustand und verbindet die Massenspektrometrie mit der Spektroskopie.

Hierzu eignen sich insbesondere Ionen, die energetisch unterschiedliche Reaktionskanäle aufweisen und selektiv zur Dissoziation angeregt werden können. Es ist gut bekannt, dass die Dissoziation von Phenylalkan-Radikalkationen, bei der die charakteristischen Fragmentionen mit  $m/z=91$  ( $C_6H_5-CH_2^+$ ) und  $m/z=92$  ( $C_6H_5-CH_3^{+\bullet}$ ) gebildet werden, eine starke Energieabhängigkeit besitzen.[17, 18, 19, 20, 21] Erste Versuche wurden in dieser Arbeit mit einem modifizierten Sektorfeld-MS unternommen. Um die Funktionalität des

experimentellen Ansatzes zu untersuchen wird die Energieabhängige Fragmentationenausbeute des Propylbenzol-Radikalkations betrachtet. Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch das Molekülion ( $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ ) soll durch die Änderung der relativen Intensitäten von  $C_6H_5-CH_2^+$  und  $C_6H_5-CH_3^{+\bullet}$  detektiert werden. Ebenso kann eine erhöhte innere Energie nach der Absorption eine erhöhte Freisetzung kinetischer Energie (*kinetic energy release*, KER) bei der Dissoziationsreaktionen hervorrufen. Diese ist ebenfalls experimentell zugänglich.

Weiterhin ist für die Radikalkation der Iodalkane bekannt, dass diese niederenergetische Zustände aufweisen und zumindest das Iodmethan-Radikalkation, als kleinstes homologes der Iodalkane, eine intensive vibronische Struktur in seinem ersten angeregten ionischen Zustand besitzt.[22, 23, 24] Dabei weist das  $CH_3I$ -Kation eine intensive Schwingungsstruktur, Progressionen der drei fundamentalen Schwingungen, auf. Von Bae *et al.* wurden die Strukturen von  $CH_3I^{+\bullet}$  und  $CD_3I^{+\bullet}$  im ersten angeregten ionischen Zustand durch rotationsaufgelöste PD-Spektroskopie bestimmt.[25]

Für die größeren Iodalkane bis zum Iodbutan[26] existieren niedrig aufgelöste He-I-PES Spektren, aus denen sich zumindest die Lage der Ionisierungsenergie und der spektroskopischen Übergänge mit einiger Genauigkeit bestimmen lassen. Auch die Orbitalstrukturen der ionischen Zustände konnten mittels He-I-PES aufgeklärt werden.[27]

Beim Iodalkan,  $C_2H_5I^{+\bullet}$ , sind die Ionisierungsenergien und die Molekülschwingungen des ionischen Grundzustandes mit ZEKE-Spektroskopie bestimmt worden.[28] Im ZEKE Spektrum kann eine Progression von Schwingungen die die C-I-Koordinate enthalten beobachtet werden. Es lässt sich daraus schließen, dass es zu einer wesentlichen Geometrieänderung entlang dieser Koordinate bei der Mehrphotonen-Ionisation kommt.

Allerdings wurde, mit Ausnahme der Untersuchung von Goss *et al.* den größeren Iodalkanen wenig Interesse geschenkt.[22]. Goss *et al.* schlussfolgerte aus seinen Experimenten, dass das Iodmethan-Radikalkation als einziges der Iodalkane eine intensive, vibronische Struktur im  $\tilde{A}$ -Zustand besitzt.

Bei den in dieser Arbeit charakterisierten Iodalkanen handelt es sich um die homologen Alkylverbindungen  $C_2H_5I$ ,  $C_2D_5I$ ,  $1-C_3H_7I$ ,  $2-C_3H_7I$ ,  $1-C_4H_9I$  und  $2-C_4H_9I$  sowie 1-Iodo-2-Methylpropan und Chlorbenzol und Iodbenzol. Es stellt

sich nun die Frage, ob, wie von Goss *et al.* behauptet, das  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  das einzige Homologe der Iodalkane mit einer Schwingungsstruktur in seinem angeregten Zustand ist.

Weiterhin soll gezeigt werden, ob mittels spektroskopischer Methoden isomere Radikalkationen unterschieden werden können.

Die Photodissoziation der Iodalkane im Bereich des sichtbaren Lichts führt zu Massenspektren die im wesentlichen nur das entsprechende Alkylion aufweisen wobei das Erscheinungsbild mit einer Erläuterung der thermochemischen Verhältnisse erklärt werden soll. Des weiteren wird die Photodissoziation mit einer hochenergetischen Aktivierungsmethode, der stoßinduzierten Dissoziation (CID), verglichen.

Die in dieser Arbeit verwendete Kombination von Elektronenionisation und Laser-Photodissoziation wurde bereits von Syage *et al.* zur Spektroskopie des  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  verwendet.[23] Dieser experimentelle Ansatz wird adaptiert und der Versuch unternommen, dieses Konzept für andere Molekülionen zu verwenden. Beispielsweise das Chlorbenzol-Radikalkation bei der Ripoche *et al.* die PD-Spektroskopie von durch REMPI erzeugtem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^{+\bullet}$  demonstriert hat.[29] Es wird daher versucht, den  $(^2B_2) \leftarrow \tilde{X}(^2B_1)$ -Übergang spektroskopisch zu untersuchen wobei die Ionen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$  durch EI erzeugt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel stellt einige notwendigen theoretischen Grundlagen vor. Hierbei wird versucht auf die Eigenschaften der Iodalkan-Radikalkationen im besonderen einzugehen.

Zunächst wird die Flugzeitmassenspektrometrie (ToF-MS) erläutert (Absch 2.1). Möglicherweise auftretende metastabile Ionen, sowohl in Flugzeit- als auch in Sektorfeldmassenspektrometern werden berücksichtigt (Abschnitte 2.2.1 und 2.2.2). Daran schließt sich eine Betrachtung der Elektronenionisation (Absch. 2.3) und der unimolekularen Dissoziationsreaktion, insbesondere der Photodissoziation an (Absch. 2.4). Dann folgt eine kurze Betrachtung der stoßinduzierten Reaktion und eine Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse der Ionisation und Dissoziation molekularer Ionen (Abschn. 2.5 bzw. 2.6). Außerdem wird das Prinzip der Photodissoziationsspektroskopie (PD-Spektroskopie) und einige Grundlagen der Molekülspektroskopie beschrieben (Abschn. 2.8 bzw. 2.7).

### 2.1. Flugzeitmassenspektrometrie

Bei der Flugzeitmassenspektrometrie (time of flight mass spectrometry, ToF-MS) beruht die Iontrennung auf den unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Ionen nach deren Beschleunigung in der Ionenquelle. [30] Die ersten Flugzeitmassenanalysatoren wurden 1953 von Wolf und Stephens entwickelt.[31] und der technologische Fortschritt machte die ToF-MS zu einer leistungsfähigen Methode. Insbesondere aufgrund des theoretisch unbegrenzten Massenbereichs, der schnellen Spektrenakkumulation und der hohen Ionentransmission. Im Folgenden wird ein allgemeiner Formalismus zur Beschreibung der Ionen

in einem ToF-MS dargestellt und auf die Funktionsweise des Reflektor- oder Reflektron-ToF-MS (Re-ToF-MS) wird ebenso eingegangen.

Die Beschleunigung der Ionen erfolgt in einem elektrostatischen Feld, bei der auf alle Ionen die gleiche kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) übertragen wird. Die Beschleunigung im Feld ist massensabhängig, so dass die leichten Ionen den Detektor vor der schweren Ionen erreichen. Zusammenfassend lässt sich somit schreiben:

$$E_{kin} = eU_R = es_1E_1 = \frac{1}{2}mv^2. \quad (2.1)$$

Dabei steht  $e$  für die Elementarladung,  $U_R$  für die Potentiadifferenz bzw.  $E_1$  für die Feldstärke der Beschleunigungstrecke  $s_1$ . Der Term  $\frac{1}{2}mv^2$  ist der bekannte Ausdruck der kinetischen Energie eines Teilchens mit der Masse  $m$  und der Geschwindigkeit  $v$ .

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist mit einer zweistufigen Ionenquelle (vgl. Abb. 3.4) ausgestattet, welche auf den Ideen von Wiley und McLaren basiert.[32] Die Ionen werden also in zwei elektrostatischen Feldern ( $E_1$ ,  $E_2$ ) beschleunigt. Des Weiteren besitzen die Ionen eine anfängliche kinetische Energie  $E_{kin,0}$ , welche durch den Molekularstrahleinlass hervorgerufen wird:

$$\epsilon_k = \epsilon_{k,0} + es_1E_1 + es_2E_2. \quad (2.2)$$

Die zweistufige Ionenquelle hat den Vorteil, dass die anfängliche Verteilung der kinetischen Energie komprimiert wird, wobei durch Variation der Feldstärken  $E_1$ ,  $E_2$  die Position des Ortsfokus<sup>1</sup> verändert werden kann. In einem Re-ToF-MS wird der Ortsfokus an den Eingang des Ionenreflektors gelegt, so dass die Energiedispersion der Ionen gleichen  $m/z$ -Verhältnisses im Reflektron möglichst gering ist.

Nach der Beschleunigung folgt eine feldfreie Driftstrecke, die die Ionen mit einer Geschwindigkeit  $v$  durchqueren. Die Flugzeit setzt sich dabei aus der Flugzeit durch die beiden Beschleunigungstufen der Quelle  $t_q = t_1 + t_2$  und die feldfreie Driftstrecke  $t_{d_1}$  zusammen. Bei dem verwendeten Flugzeitmassenspektrometer handelt es sich um ein Reflektron-ToF-MS womit eine weitere Driftstrecke  $d_2$  und die Durchquerung der Reflektronstrecke,  $d_r$  die Flugzeit vergrößert. Der Nachweis der Ionen erfolgte mit kaskadierten *multi channel pla-*

<sup>1</sup>Der Ortsfokus ist der Punkt in der Bewegungsrichtung der Ionen an dem die Ionen mit gleichem  $m/z$ -Verhältnis zur gleichen Zeit eintreffen.

te (MCP, vgl. Abschnitt 3.2). Dabei erfahren die Ionen eine weitere Beschleunigung und durchqueren diese Strecke in der Flugzeit  $t_D$ . Die Gesamtflugzeit  $t_{total}$  ergibt sich somit zu:

$$t_{total} = t_q + t_{d_1} + t_r + t_{d_2} + t_D. \quad (2.3)$$

In einem zweistufigen Reflekttron werden die Ionen durch zwei Potentiale abgebremst und schließlich zum Stillstand und zur Umkehr gebracht. Die beiden Potentiale,  $U_{ref_1}$  und  $U_{ref_2}$  lassen sich mit den zwei Wegstrecken  $d_{ref_1}$  und  $d_{ref_2}$  innerhalb des Reflektrons in Zusammenhang bringen. Für die Flugzeiten erhält man:

$$t_{r_1} = \frac{md_{ref_1}}{eU_{ref_1}} (v - v_{ref_1}) \quad (2.4)$$

und

$$t_{r_2} = \frac{md_{ref_2}}{qU_r} v_{ref_1}. \quad (2.5)$$

Nach dem Abbremsen werden die Ionen aus dem Reflekttron hinaus beschleunigt, wobei die Gleichungen (2.4) und (2.5) wiederum die Bewegung beschreiben. Für die Aufenthaltszeit im Reflekttron lässt sich zusammenfassend schreiben:

$$t_{ref} = 2 (t_{ref_1} + t_{ref_2}). \quad (2.6)$$

Das Reflekttron lässt sich, ähnlich wie das elektrostatische Sektorfeld zur Analyse der kinetischen Energie der Ionen nutzen. Durch Auswahl entsprechender Reflektorpotentiale bzw. Feldstärken werden die Ionen aufgrund ihrer kinetischen Energie aufgetrennt. Die Ionen mit höherer kinetischer Energie dringen tiefer in den Ionenreflektor ein oder durchdringen ihn sogar, so dass diese nicht mehr nachweisbar sind. Ionen geringerer kinetischer Energie werden hingegen reflektiert.

Für das Auflösungsvermögen eines Flugzeitmassenspektrometers ergibt sich aufgrund der Proportionalitätsbeziehung  $m \propto t^2$  und  $\frac{dm}{dt} = 2At$ , mit der Konstante  $A$ , der Zusammenhang:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (2.7)$$

ergibt. Das endliche Zeitintervall  $\Delta t$  wird im Allgemeinen als Halbwertsbreite des Peaks angenommen. Diese Definition des Auflösungsvermögens entspricht ungefähr dem Doppelten der Auflösung, die durch die 10 %-Tal-Definition beschrieben wird. [33]

Theoretisch wäre das Auflösungsvermögen eines Flugzeitmassenanalysators unendlich hoch. Dies wird aber durch die Coulombabstoßung der ionisierten Moleküle verhindert. Weiterhin hat die Ionenquelle eine gewisse räumliche Ausdehnung und die Ionen besitzen eine Anfangsgeschwindigkeit. Somit entsteht eine räumliche Verteilung, die letztlich eine Verminderung des Auflösungsvermögens zur Folge hat. Die Auflösung lässt sich durch einen geeigneten experimentellen Aufbau erhöhen.[30]

## 2.2. Metastabile Ionen

In einem Massenspektrometer können nach der Ionisation unterschiedliche Ionen vorliegen die aufgrund ihrer kinetischen Stabilität im Bezug auf die massenspektrometrische Zeitskala eingeteilt werden. [34] Dabei sind Ionen mit Zerfallsratenkonstanten von  $k(E) < 10^5 s^{-1}$  als stabil zu bezeichnen, bei  $10^5 s^{-1} < k(E) < 10^6 s^{-1}$  lassen sich metastabile Ionen beobachten, bei Ratenkonstanten von  $k(E) > 10^6 s^{-1}$  zerfallen die Ionen spontan in der Ionenquelle und es lassen sich nur noch deren Reaktionsprodukte beobachten. Die angegebenen Zeitbereiche sind abhängig vom verwendeten Massenanalysator, mit ToF-MS sind kürzere Zeitbereiche zugänglich und in Ionenfallen sind Lebenszeiten im ms-Bereich beobachtet werden.[35]

Das Hauptaugenmerk soll auf die metastabilen Ionen gerichtet werden. Als metastabiles Ion <sup>2</sup> bezeichnet man im Allgemeinen Ionen, die nicht spontan nach der Ionisation und Aufnahme von Überschussenergie in der Quelle fragmentieren, sondern erst nach einer gewissen Zeitspanne einer Zerfallsreaktion unterliegen.[36, 37] Die Ionen können damit bis zu  $10^8$  Schwingungszyklen durchlaufen bevor sie zerfallen.[38] Die Beobachtung metastabiler Ionen unter den experimentellen Bedingungen wie sie in Abschnitt 3 beschrieben werden wird im folgenden erläutert.

---

<sup>2</sup>An ion which is formed with sufficient excitation to dissociate spontaneously during its flight from the ion source to the detector. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* 1991,63,1549

### 2.2.1. Metastabile Ionen im ToF-MS

In einem Flugzeitmassenspektrometer lassen sich neben der spontanen Fragmentierung in der Quelle noch zwei weitere, von den experimentellen Bedingungen vorgegebene Zerfallsregionen unterscheiden: der Zerfall in der Beschleunigungsstrecke der Quelle und der Zerfall in der feldfreien Flugstrecke sowie Dissoziation innerhalb des Ionenreflektors.

Geht man von einer Fragmentierungsreaktion  $M^{+\bullet} \rightarrow m^+ + n^\bullet$  aus, so besitzen die Ionen nach dem Zerfall im Beschleunigungsfeld eine Verteilung an kinetischer Energie ( $E_{kin}(s)ds$ ) in Abhängigkeit vom Zerfallsort  $s$  die sich wie folgt beschreiben lässt:

$$E_{kin}(m^+) = E_{kin}(M^{+\bullet}) - \Delta E_{kin} \left( 1 - \left( 1 - \frac{m}{M} \right) \frac{s}{s_a} \right), \quad (2.8)$$

hierbei entspricht  $s_a$  dem Ionisationsort. Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke verlaufen unter Erhalt der Geschwindigkeit, woraus eine diskrete kinetische Energie der Fragmente resultiert, die aber unabhängig vom Bildungsort ist:

$$E_{kin}(m^+) = E_{kin}(M^{+\bullet}) - \Delta E_{kin} = E_{kin}(M^{+\bullet}) \frac{m}{M} \quad (2.9)$$

Liegt der relative Massenverlust  $\frac{m}{M}$  bzw. der Verlust an kinetischer Energie  $\Delta E_{kin}$  in der Größenordnung des Korrekturbereichs des Reflektors (i. A. 20% der kinetischen Energie der Ionen, bei einen zweistufigen Reflektor [39]), so werden die Produkte der metastabilen Ionen  $m_d$ , sowie die Produkte von Zerfällen im Beschleunigungsraum  $m_a$  bei einer einzigen Flugzeit, zur Flugzeit der in der EI-Quelle, gebildeten Ionen  $m_i$  im Massenspektrum abgebildet. Dies wird durch das schematische ToF-Massenspektrum in Abbildung 2.1 (a) dargestellt. Ist der Massenverlust bei Reaktionen in der Driftstrecke oder im Beschleunigungsraum größer und überschreitet somit den Korrekturbereich des Reflektors, so treten die Signale der verzögert gebildeten Ionen ( $m_a, m_d$ ) vor den prompt gebildeten Ionen  $m_i$  im Flugzeitmassenspektrum auf (Vgl. Abb. 2.1 (b)). Bei größer werdendem Massenverlust wird die kinetische Energie der Fragmente kleiner, so dass diese nicht mehr in das Reflektor eindringen. Der Zerfall im Beschleunigungsfeld führt zur Signalverbreiterung (Gl. 2.8). Wird das Reflektor mit partieller Energiekorrektur betrieben, so werden die prompt ge-

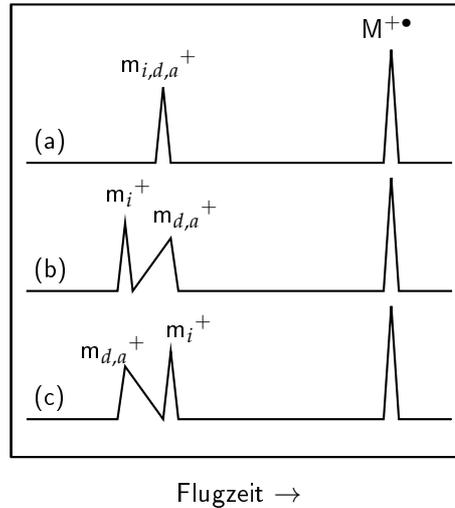


Abbildung 2.1.: Metastabile Ionen im ToF-MS. (a) Massenverlust in der feldfreien Driftsrecke, die Ionen  $m_{i,d,a}^+$  lassen sich nicht unterscheiden. (b) Reflektoren optimiert für Fragmente den Zerfall der metastabilen Ionen in der Driftstrecke. (c) Zerfall im Beschleunigungsfeld, partiell optimiertes Reflektoren.

bildeten Ionen  $m_i$  bei kürzerer und die verzögert gebildeten Ionen bei längerer Flugzeit abgebildet. Die verzögert gebildeten Ionen  $m_{d,a}$  erreichen den Detektor nach längerer Flugzeit und zeigen eine asymmetrische Verbreiterung (Vgl. Abb. 2.1 (c)).

Die Möglichkeit metastabile Ionen mit einem ToF-MS zu untersuchen hängt also von den Eigenschaften des Reflektors ab. Die kinetische Energie des Fragments welches sich in der feldfreien Driftstrecke bildet wird durch Gleichung 2.9 wiedergegeben und mit  $E_{kin} = U_R$  bei konstanter Eindringtiefe in das Reflektoren ergibt sich:

$$U_R(m_d^+) = U_R(M^{+\bullet}) \frac{m}{M} \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $U_R(m_d^+)$  das Reflektorpotential bei dem das Fragment  $m_d$  bei der Flugzeit seines Vorläufers  $M^{+\bullet}$  beobachtet werden kann.

Der experimentelle Beobachtungszeitraum für den Zerfall von metastabilen Ionen ist abhängig von der Aufenthaltszeit in der Driftstrecke, also von des-

sen Länge und der Ionengeschwindigkeit. Durch Auswahl einer entsprechenden Beschleunigungsspannung und der damit anfänglichen kinetischen Energie, können größere Zeitbereiche zugänglich gemacht werden. Das Auftreten metastabiler Ionen im ToF-MS wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurde, wird für eine Beschreibung des experimentellen Verfahrens wird auf die Referenzen [39, 40] verwiesen.

### 2.2.2. Metastabile Ionen im Sektorfeld-MS, MIKES und MIKES-CID

Für die Untersuchung von Zerfallsreaktionen metastabiler Ionen eignen sich in besonderer Weise Sektorfeldmassenspektrometer. Die Kombination von magnetischem und elektrostatischem Sektorfeld ermöglicht es Molekülionen im magnetischen Feld zu selektieren und deren Zerfallsprodukte in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie zu detektieren. Dieses Verfahren wird als MIKE-Spektroskopie bezeichnet (*mass analysed ion kinetic energy spectroscopy*).[41]

Die MIKES-Technik ist nur mit Sektorfeldgeräten mit inverser Geometrie möglich. Das bedeutet, dass die in der Quelle gebildeten Ionen zunächst den magnetischen Sektor und anschließend des elektrostatische Sektorfeld durchlaufen. Der experimentelle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Sektorfeldmassenspektrometers ist in Abschnitt 3.1 gezeigt.

Die Selektion des Vorläuferions  $M^{+\bullet}$  erfolgt anhand seines Impulses[42] und dessen kinetische Energie  $E_{kin}(M^{+\bullet})$  entspricht Gleichung 2.1. Zerfällt das Ion  $M^{+\bullet}$  in der feldfreien Driftstrecke zwischen dem Magnet und dem elektrostatischen Analysator (ESA, Abbildung 3.1), so wird dessen kinetische Energie auf die Fragmentionen  $m^+$  und  $n^\bullet$  verteilt:

$$E_{kin}(m^+) = E_{kin}(M^{+\bullet}) \frac{m}{M} \quad \text{bzw.} \quad E_{kin}(n^\bullet) = E_{kin}(M^{+\bullet}) \left(1 - \frac{m}{M}\right) \quad (2.11)$$

Aus den Gleichungen 2.1 und 2.11 ergibt sich:

$$\frac{E_{kin}(m^+)}{E_{kin}(M^{+\bullet})} = \frac{m}{M} \quad (2.12)$$

Wird nun das elektrostatische Feld verändert, von der Transmission des Vorläufermoleküls bei  $U_{ESA}(M^{+\bullet})$  bis hin zu  $U_{ESA} = 0$ , so werden nach und nach die Fragmente aus Zerfallsreaktionen des vorselektierten Ions transmitt-

tiert. Die Fragmente besitzen eine geringere kinetische Energie als ihr Vorläuferion und durchqueren den elektrostatischen Analytator bei dem geringeren Potential  $U_{ESA}(m)$  (Gl. 2.12).

Aus Gleichung 2.12 lassen sich in einfacher Weise die Massen der Zerfallsprodukte, welche in einem *MIKE*-Spektrum beobachtet werden, zuordnen:

$$m = M \frac{U_{ESA}(m^+)}{U_{ESA}(M^{+\bullet})} \quad (2.13)$$

Die *MIKE*-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass aus der Signalform der *kinetic energy release* (KER) bestimmt werden kann. Um dies zu ermöglichen muss die Breite des Vorläuferionensignals berücksichtigt werden. Diese Signalbreite repräsentiert die Verteilung der kinetischen Energie der in der Quelle gebildeten Ionen. Diese ist abhängig von der thermischen Eigenbewegung und der Ausdehnung des Ionisationsortes sowie weiteren apparativen Details. Die Korrektur der Signalbreite lässt sich wie folgt bewerkstelligen [43]:

$$\Delta E_{kin,k} = e \sqrt{\Delta U_F^2 + \Delta U_V^2}. \quad (2.14)$$

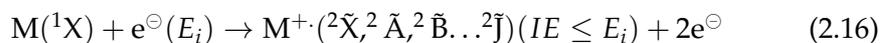
In obiger Gleichung entsprechen  $\Delta U_F$  und  $\Delta U_V$  den Signalbreiten bei halber Höhe (*FWHM*) des Fragment- bzw. Vorläuferions. Diese Art der Signalkorrektur gilt allerdings nur für Gaussförmige Signale. Bei trapezförmigen Signalen (*dished Top, flat top*) soll auf eine Korrektur der Signalbreite verzichtet werden. Mit den so erhaltenen Werten der korrigierten Signalbreite  $\Delta E_{kin,k}$  kann die bei der unimolekularen Dissoziation freigesetzte kinetische Energie *KER* bestimmt werden. Dazu kann man sich folgender Gleichung bedienen, deren ausführliche Ableitung in [41] gezeigt ist.

$$T = \frac{meU_{acc}}{16n} \left( \frac{\Delta E_{kin,k}}{eU_{Signal}} \right)^2. \quad (2.15)$$

In Gleichung 2.15 steht  $U_{acc}$  für das Beschleunigungspotential,  $m$  sowie  $n$  für die Massen der Zerfallsprodukte und  $U_{Signal}$  für die Position des Signals im *MIKE*-Spektrum.

## 2.3. Elektronenionisation

Die Elektronenionisation (EI) ist eine klassische Ionisationsmethode, die bereits im Kindesalter der Massenspektrometrie Anwendung gefunden hat und noch heute für eine Vielzahl von organischen Molekülen verwendet wird.[1, 2, 3] Voraussetzung dafür ist allerdings thermische Stabilität und ausreichende Flüchtigkeit, so ist das Molekulargewicht des Analyten bis auf etwa 1000 Da begrenzt. Bei der EI werden gasförmige Moleküle mit Elektronen, welche meherere zehn eV kinetischer Energie besitzen, bestrahlt. Beim überschreiten der Ionisationsenergie ( $IE$ ) und unter Abgabe eines Elektrons bildet sich für gewöhnlich ein Molekülradikalkation  $M^{+\bullet}$ . Die folgende Gleichung 2.16 stellt den Prozess der EI dar. Die Entfernung eines Elektrons aus dem *closed-shell*-Molekül, einem Molekül in seinem Singulett-Grundzustand ( $^1X$ ), führt zur Bildung eines *open-shell* Molekülions das sich durch das nun ungepaarte Elektron in Dublett-Zuständen befindet ( $^2\tilde{X}$ ,  $^2\tilde{A}$ ,  $^2\tilde{B}$ ...)<sup>3</sup>. Bei den Iodalkanen führt die Entfernung des Elektrons aus einem  $\pi$ -typ "lone-pair"-Orbital zur Bildung eines  $^2\Pi$ -Terms welcher durch Spin-Bahn-Kopplung in zwei Niveaus ( $^2\Pi_{3/2}$  und  $^2\Pi_{1/2}$  bei  $C_{3v}$  und  $^2E_{1/2}$  bzw.  $^2E_{3/2}$  bei  $C_s$ ) aufgespalten wird. Durch die Breite der Energieverteilung der Elektronen können eine Vielzahl dieser vibronischen Zustände populiert werden.



Die obige Betrachtungsweise ist stark vereinfachend und es gibt bis heute keine einheitliche theoretische Betrachtung des Ionisationsvorgangs aufgrund des zugrundeliegenden Dreikörperproblems.[44] Zwei Elektronen und ein sich bildendes bzw. gebildetes Ion stehen dabei in Wechselwirkung. Das zuvor in einem Molekülorbital lokalisierte Elektron geht, so wie das ionisierende Elektron, in einen Kontinuumszustand über. Zur Beschreibung der EI wurden unterschiedliche Theorien entwickelt, die für gewisse Teilbereiche des Ionisationsprozesses ihre Gültigkeit besitzen.[44, 45]

Durch die in der Ionenquelle stark beschleunigten Elektronen kommt es also

<sup>3</sup>Die Bezeichnung der elektronischen Zustände wurde von Turner *et al.* adaptiert.[7] Der molekulare Grundzustand wird mit X bezeichnet. Die ionischen Zustände werden mit einer Tilde gekennzeichnet, der ionische Grundzustand entspricht also  $\tilde{X}$ . Angeregte Ionische Zustände werden in alphabetischer Reihenfolge mit  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{C}$ ... bezeichnet.

zur Energieübertragung auf die Moleküle, wobei die Ionisierung innerhalb von  $10^{-15}$  s stattfindet. Der Zeitbereich der Molekülschwingung liegt dagegen bei  $10^{-13} - 10^{-12}$  s, die EI ist also eine vertikale Anregung. Die Übertragung der Translationsenergie des Elektrons in Abhängigkeit des Ionisationsquerschnitts des Moleküls, führt zur Anregung der Translations-, Rotations- und vibronischen Freiheitsgrade. In den Rotationszustände kann nur relativ wenig Energie deponiert werden allerdings ist die Population von Rotationszuständen nachteilig für die Spektroskopie der angeregten ionischen Zustände (Vgl. Abschnitt 4). Durch Schwingungen und elektronische Anregung können mehrere eV aufgenommen werden. Die Anregung durch die Elektronenionisation ist im Allgemeinen unspezifisch, das heißt das die Moleküle, ausgehend von ihrem neutralen vibronischen Grundzustand  $^1X$ , in alle ionischen elektronischen Zustände  $^2\tilde{X}, ^2\tilde{A}, ^2\tilde{B} \dots$  mit Ionisierungsenergien  $IE$  kleiner bzw. gleich der Elektronenergie  $E_i$  angeregt werden können (Vgl. Gleichung 2.16)<sup>4</sup>. Abbildung 2.2 zeigt schematisch die Anregung in elektronische Zustände des Ions. Untersuchungen zur Anregung von Rotationszuständen durch den EI-Prozess weisen darauf hin, dass die Auswahlregeln für Einphotonen-Übergänge Gültigkeit besitzen, z.B.  $\Delta J = \pm 1$ . [46, 47, 48]

Größere Moleküle weisen aufgrund der entsprechend großen Rotationskonstanten eine geringere Anregung von Rotationsmoden bei Übergängen mit  $\Delta J > 1$  auf.

Die durch den Ionisationsprozess hochangeregten Moleküle können dann auf unterschiedliche Weise relaxieren, was in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist. Der Ionisationsprozess verläuft außerordentlich schnell: Der Zeitbereich der Ionisierung liegt auf der unteren Femtosekunden-Skala, während direkte Bindungsbrüche im Bereich von ps bis mehreren ns liegen. [34] Das angeregte Molekülion ( $^*M$ ) kann nach der Energiegleichverteilung auch durch strahlende Prozesse innerhalb weniger ns relaxieren. Metastabile Ionen dissoziieren innerhalb weniger  $\mu s$ . Die Photodissoziation findet 1 bis 3  $\mu s$  nach der Elektronenionisation statt. Die Molekülionen sollten also alle in ihren elektronischen Grundzustand relaxiert sein.

Bei der EI werden Radikalkationen,  $M^{+\bullet}$ , in angeregten Schwingungszustän-

---

<sup>4</sup>Die Elektronenionisation führt auch zur Anregung von elektronischen Zuständen des neutralen Moleküls, dieser Vorgang soll an dieser Stelle allerdings vernachlässigt werden.

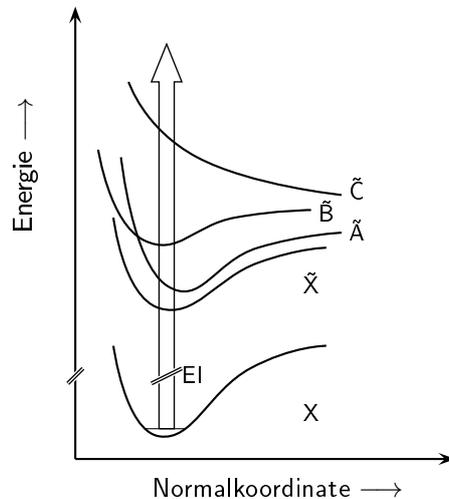


Abbildung 2.2.: Schematisches Diagramm des vibronischen Grundzustandes eines Moleküls (X) und eines Radikalkations ( $\tilde{X}$ ) sowie der angeregten ionischen Zustände ( $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C} \dots$ ). Die Elektronenionisation kann als vertikaler Übergang vom elektronischen Grundzustand in angeregte ionische Zustände verstanden werden.

den gebildet (vertikale Übergänge in Abbildung 2.2). Ist die Schwingungsanregung so groß, dass die Dissoziationsenergie  $D$  überschritten wird, kommt es zur Fragmentierung,  $M^{+\bullet} \rightarrow m^+ + n^\bullet$ . Der beschriebene Vorgang bezieht sich auf einen relativ stabilen angeregten elektronischen Zustand ( $\tilde{X}, \tilde{A}, \tilde{B}$  in Abb. 2.2). Besitzt jedoch das Radikalkation einen sehr schwach bindenden oder gar dissoziativen angeregten Zustand ( $\tilde{C}$  in Abb. 2.2), kommt es zur spontanen Fragmentierung des Moleküls, da es zu wenige oder keine Schwingungszustände besitzt um die aufgenommene Energie zu "speichern". Als Folge dessen lässt sich kein oder nur ein sehr schwaches Signal des Molekülions in den Massenspektren beobachten. Das kann sich nachteilig auswirken bei der Bestimmung der Molekülmasse unbekannter Substanzen sein. Durch die Übertragung der Überschussenergie auf die Moleküle sind die EI-Massenspektren durch das Auftreten zahlreicher Fragmente charakterisiert, dies ist bei der Strukturaufklärung hilfreich.

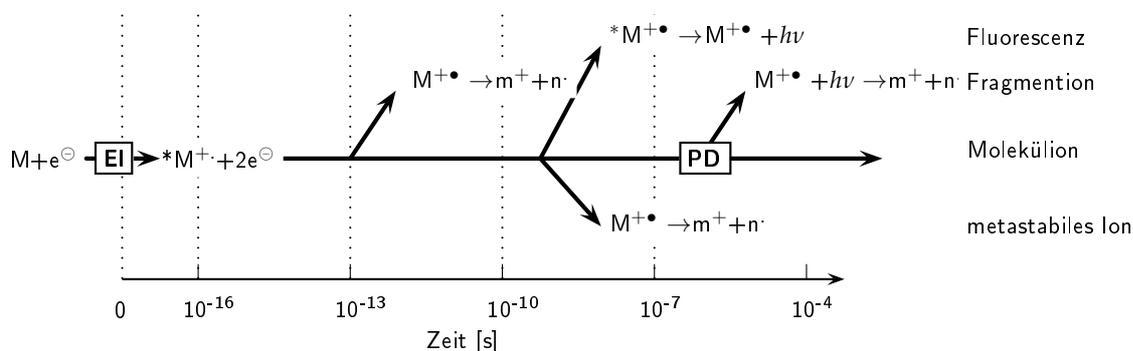


Abbildung 2.3.: EI/PD-MS Zeittafel. Die EI findet innerhalb  $10^{-16}$  s statt und das angeregte Molekülion ( $*M$ ) kann nach der Energiegleichverteilung durch Fragmentierung ( $10^{-13}$ - $10^{-12}$  s), strahlende Prozesse ( $10^{-9}$ - $10^{-7}$  s) oder nichtstrahlende Prozesse ( $10^{-14}$ - $10^{-11}$  s) relaxieren. Metastabile Ionen dissoziieren innerhalb weniger  $\mu$ s. Die Anregung mit dem PD-Laser findet nach 1-3  $\mu$ s nach der Ionisierung statt, die Molekülionen zerfallen dann innerhalb  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  s.

## 2.4. Photodissoziation

Die Photodissoziation im Allgemeinen und die der Iodalkan-Radikalkationen im Besonderen kann mit den bekannten theoretischen Modellen für die unimolekulare Dissoziation von gasförmigen Ionen und Molekülen betrachtet werden. Im besonderen Fall der Photodissoziation wird Energie durch elektromagnetische Strahlung auf das Molekülion übertragen, es kann von einer echten unimolekularen Reaktion ausgegangen werden, da die Energieübertragung nicht durch einen bimolekularen Prozess, z.B. durch Stoßaktivierung, hervorgerufen wird.

Die in den 1950er Jahren entwickelten statistischen Theorien zur Beschreibung der unimolekularen Reaktion sind im die quasiequilibrium Theorie (QET)[49, 50] und die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Theorie (RRKM).[49] Als neuere Theorie wird auf das Modell der statistischen Theorie der adiabatischen Reaktionskanäle (SACM) von Troe *et al.* [51, 52] hingewiesen.

Die für die Massenspektrometrie allgemein anerkannte Theorie ist die QET. [53] Die QET entspricht im Wesentlichen der RRKM-Theorie, wurde aber für gasförmige isolierte Ionen entwickelt und geht von den nahezu gleichen Grundannahmen aus. Beiden Theorien (RRKM,QET) liegt zugrunde, dass die Dissoziationsreaktionen langsam im Vergleich zur Ionisation und Anregung sowie der Energieumverteilung auf die Freiheitsgrade des Moleküls ist. Weiterhin wird von einer statistischen Verteilung der Überschussenergie im angeregten molekularen System ausgegangen:

- es gilt der Gleichverteilungssatz (Äquipartitionstheorem, Verteilung von Energie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls).
- es gilt die Born-Oppenheimer-Näherung, die besagt, dass sich der Anregungsprozess (Ionisationsprozess) von der Kernbewegung sowie der Dissoziation getrennt betrachten lässt.
- es gilt das Franck-Condon Prinzip das besagt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungsprozess von der Überlappung von anfänglicher und endlicher Wellenfunktion des Zustands abhängig ist.
- die Produktbildung erfolgt durch konsekutive bzw. konkurrierende Reaktionen.
- die Quantenzustände sind bezüglich der Boltzmannverteilung besetzt. Somit befinden sich die reagierenden Moleküle in einem internen, statistischen Gleichgewicht.
- die Ratenkonstante ist abhängig von der statistischen Verteilung der Energie und der Wahrscheinlichkeit diese Energie in bestimmten Freiheitsgraden, die einen aktivierten Komplex bilden, zu konzentrieren.

Die QET beschreibt also die Ratenkonstante der Dissoziation von isolierten Ionen als eine Funktion der inneren Energie  $E_{int}$  und der Aktivierungsenergie der Reaktion  $E_0$  und liefert folgenden Ausdruck für die unimolekulare Ratenkonstante  $k(E)$ :

$$k(E) = \int_0^{E-E_0} \frac{\rho^\ddagger(E_0, E_{int}, E_t)}{\rho(E)} dE_t. \quad (2.17)$$

In obiger Gleichung beschreibt  $\rho(E)$  die Zustandsdichte des molekularen Systems mit der inneren Energie  $E_{int}$ ,  $\rho^\ddagger(E_0, E_{int}, E_t)$  die Zustandsdichte des

aktivierten Komplexes und  $E_t$  die Translationsenergie in Richtung der Reaktionskoordinate. Gleichung 2.17 kann vereinfacht werden, wenn alle Schwingungsfreiheitsgrade, sowohl des Eduktions als auch des aktivierten Komplexes, durch  $j$  bzw  $i$  harmonische Oszillatoren, mit der Frequenz  $\nu_j$ , angenähert werden. Die Gesamtheit der Oszillatoren im aktivierten Komplex wird durch den Exponenten  $s$  in Gleichung 2.18 repräsentiert, der um eins (für die brechende Bindung) verringert ist:

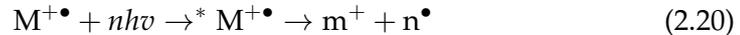
$$k(E) = \left( \frac{E_{int} - E_0}{E_{int}} \right)^{s-1} \frac{\prod_{j=1}^s \nu_j}{\prod_{i=1}^{s-1} \nu_i^\ddagger} \quad (2.18)$$

In der vereinfachten Form kann die Ratenkonstante  $k(E)$  durch

$$k(E) = \nu \left( \frac{E_{int} - E_0}{E_{int}} \right)^{s-1} \quad (2.19)$$

beschrieben werden, in der  $\nu$  einen Frequenzfaktor darstellt, der durch die Anzahl und Dichte der Schwingungsfreiheitsgrade repräsentiert ist.

Im Fall der Photodissoziation wird die Energie  $E_{int}$  des Moleküls bzw. Ions  $M^{+\bullet}$  durch die Bestrahlung mit einem Laser ( $nh\nu$ ) erhöht und dabei in einen angeregten Zustand  $^*M^{+\bullet}$  überführt:



Die sich anschließende Dissoziationsreaktion verläuft unter Energie- und Drehimpulserhaltung. In Abhängigkeit der Dissoziationsenergie verbleibt den Fragmenten die Energie  $\epsilon_e$

$$\epsilon_e = nh\nu - D \quad (2.21)$$

Diese Energie kann auf die Freiheitsgrade der Fragmente verteilt werden, also auf Translation und rovibronische Anregung. Als Beispiel sei genannt, dass bei der Dissoziation von neutralen Iodalkanen zwei energetische Reaktionskanäle auftreten. Dadurch kann das abgespaltene I-Atom im  $^2P_{1/2}$  bzw.  $^2P_{3/2}$ -Zustand auftreten.[54, 55, 56] Diese energetischen Kanäle könnten auch bei der Dissoziation des Moleküliions auftreten.

Die folgende Darstellung 2.4 zeigt schematisch die für die Dissoziation relevanten Anregungsmöglichkeiten. Diese erfolgt durch die Absorption elektro-

magnetischer Strahlung. In Abbildung 2.4 (a) ist der angeregte elektronische

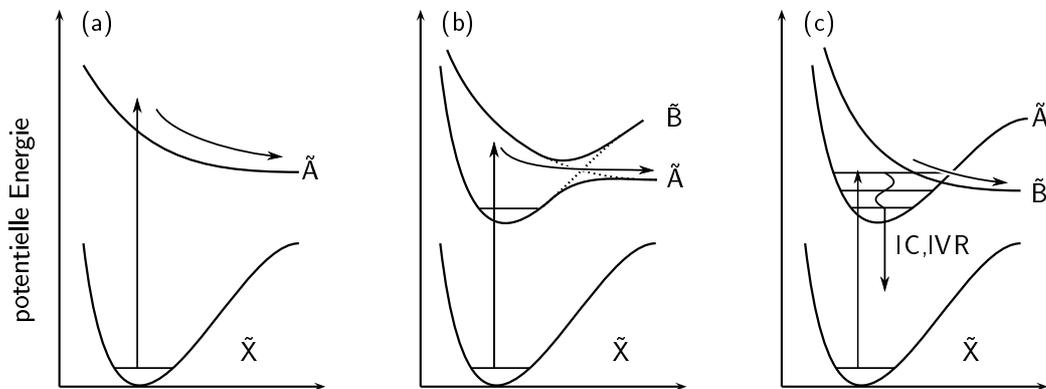


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung von Potentialenergiekurven und die daraus resultierenden Photodissoziationsreaktionen. (a) direkte Dissoziation auf einer repulsiven Fläche, (b) Predissoziation durch Schwingungsanregung (adiabatisch) und (c) Predissoziation durch Überschneidung elektronischer Zustände (diabatisch). Zur Dissoziation konkurrierende Prozesse sind interne Konversion (IC), interne Schwingungsrelaxation (IVR) und strahlende Prozesse (nicht dargestellt).

Zustand repulsiv, so dass die Reaktion sofort erfolgt. Dieser Prozess kann nicht mit den statistischen Theorien für unimolekulare Reaktionen betrachtet werden.[49] Gültig sind diese aber für Prozesse, wie sie in Abbildung 2.4 (b) und (c) dargestellt sind, bei der Energie in Schwingungsmoden untergebracht werden kann (Vgl. Gl. 2.18). Abbildung 2.4 (b) zeigt die Dissoziation nach der vibronischen Anregung. Das Molekül kann sich dann durch die vermiedene Kreuzung bewegen und dissoziieren. Der Prozess ist (elektronisch) adiabatisch, da die Dissoziation vom ursprünglich angeregten Zustand ausgeht. Kreuzen sich der bindende und repulsive Zustand, so kann das Molekül nach der Anregung vom bindenden in den repulsiven Zustand übergehen und zerfallen (Abbildung 2.4 (c)). Prozess (c) ist aufgrund der Zustandskreuzung diabatisch. Zur unimolekularen Dissoziation nach der Photonenabsorption stehen nicht-

strahlende (IC, IVR Abb. 2.4) und strahlende Prozesse in Konkurrenz wobei die Relaxation vom angeregten elektronischen Zustand in einen Schwingungszustand oberhalb der Dissoziationsenergie des Grundzustandes auch zur Dissoziation führt.

## 2.5. Stoßaktivierte Dissoziation

Bei der stoßaktivierten Dissoziation (collision induced dissociation, CID) trifft ein, für gewöhnlich massenselektiertes, Ion  $M^{+\bullet}$  auf ein Atom N. Dabei findet eine Energieübertragung durch inelastische Stöße statt, begleitet durch eine Umwandlung der Translationsenergie in innere Energie. Dabei kann das Ion in einen rovibronisch angeregten Zustand ( $*M^{+\bullet}$ ) überführt werden. Der Stoß eines Ions  $M^{+\bullet}$ , das einige keV an kinetischer Energie besitzt findet innerhalb  $10^{-15}$  s statt wobei die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls nach einer Schwingungsperiode stattfinden kann.[57, 58] Der CID-Prozess,  $M^{+\bullet} + N \rightarrow m^+ + n^\bullet + N$  lässt sich also in zwei Teilprozesse zergliedern:



Nach der bimolekularen Energieübertragung (Gl. 2.22) dissoziiert das Radikalkation  $M^{+\bullet}$  zu den Fragmenten  $m^+$  und  $n^\bullet$  (Gl. 2.23).

Die innere Energie  $E_{*M^{+\bullet}}$  des stoßaktivierten Ions setzt sich aus der Energie vor dem Stoßprozess  $E_{M^{+\bullet}}$  und der durch den Stoßprozess aufgenommenen Energie  $Q$  zusammen:

$$E_{*M^{+\bullet}} = E_{M^{+\bullet}} + Q \quad (2.24)$$

Das Ausmaß der Energieübertragung ist dabei abhängig von der kinetischen Energie der Stoßpartner. Der energieabhängige Stoßquerschnitt  $\sigma(E)$  ergibt sich nach Armentrout *et al.* [59] zu

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0(E - E_0)^n}{E}, \quad (2.25)$$

wobei  $\sigma_0$  dem Stoßquerschnitt harter Kugeln entspricht,  $E$  bezeichnet die relative kinetische Energie der Stoßpartner und  $E_0$  ist die Energiebarriere entlang der

Reaktionskoordinate. Gleichung 2.25 stellt eine verallgemeinerte Form des energieabhängigen Stoßquerschnitts dar.[59, 60] Der Parameter  $n$  wird von Bowers *et al.* als  $n = (\Delta\nu + 2)/2$  identifiziert, wobei  $\Delta\nu$  den Schwingungsfreiheitsgraden bei der Bildung des Übergangszustandes entspricht.[61]

Die Energie vor dem Stoß kann berücksichtigt werden, wenn eine Energieverteilung auf die internen Moden des Moleküls angenommen wird. Durch Summation über die vibronischen Zustände  $i$  mit der Besetzung  $g_i$  ergibt sich für  $\sigma(E)$ :

$$\sigma(E) = \sigma_0 \sum_i g_i \frac{(E + E_M - E_0)^n}{E} \quad (2.26)$$

Gleichung 2.26 spiegelt die Wahrscheinlichkeitsfunktion  $\sigma(E) = \int P_E dE$  für die Energieübertragung durch den Stoßprozess wider.

Wird nun die eigentliche Dissoziationsreaktion in Betracht gezogen (Gl. 2.23), so muss auch die Dissoziationswahrscheinlichkeit  $P_D$  berücksichtigt werden, um einen Reaktionsquerschnitt  $\sigma_R(E)$  zu formulieren. Dieser ergibt sich zu:

$$\sigma_R(E) = \int P_E(E) P_D(E) dE \quad (2.27)$$

Mit obiger Gleichung ist ein statistischer Zusammenhang zwischen Energieübertragung (Stoßprozess) und Dissoziationsreaktionen, sowie dem Ausmaß der Fragmentation gegeben. Das Ausmaß der Fragmentation spiegelt sich im Reaktionsquerschnitt wieder, welcher experimentell bestimmt werden kann.

Die Dissoziationswahrscheinlichkeit im experimentell zugänglichen Zeitbereich  $\tau$  entspricht:

$$P_D(E) = 1 - e^{-k(E)\tau} \quad (2.28)$$

In obiger Gleichung 2.28 steht  $k(E)$  für die Ratenkonstante der unimolekularen Reaktion; diese kann mit den bekannten theoretischen Konzepten behandelt werden (Abschnitt 2.4).

Die Energieübertragung durch den Stoßprozess lässt sich hinsichtlich der Anregung, also Anregung von Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Zuständen kategorisieren. Ersteres findet bei geringen Anregungsenergien und großen, leicht zu polarisierenden Stoßpartnern (z.B. Xe)[62] statt. Die elektronische Anregung des Moleküls (vertikale Übergänge) tritt bei hohen Stoßenergien im keV-Bereich auf – die in dieser Arbeit verwendete Stoßenergie betrug

$eU_0 = 6$  keV. Die maximale Energie, bzw. das Maximum des Reaktionsquerschnittes für die elektronische Anregung eines Ions mit der Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich nach Massey zu[63]:

$$v \approx \frac{aE^*}{h} \quad (2.29)$$

Dabei entspricht  $a$  einem effektiven Stoßquerschnitt,  $E^*$  der übertragenen Energie und  $h$  der Planckschen Konstante. Für die Iodalkan-Radikalkationen mit Massen im Bereich von 156 bis 184 u und einem angenommenen Stoßquerschnitt  $a$  von 600 pm ergibt sich bei einer Beschleunigungsspannung von  $eU_0 = 6$  keV näherungsweise eine Energie von 1.73 bis 1.88 eV. Allerdings können durch Mehrfachstöße wesentlich höhere Energien akkumuliert werden, was unter den in Abschnitt 3.1 beschriebenen experimentellen Bedingungen wahrscheinlich auch stattfindet.

## 2.6. Energetik gasförmiger Ionen

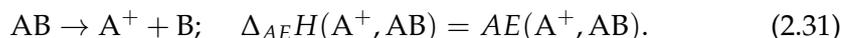
Um das Erscheinungsbild von Massenspektren hochangeregter Ionen zu erklären kann eine Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse herangezogen werden. Im Folgenden wird die Bildungsenthalpie des Elektrons  $\Delta_f H(e^\ominus)$  (z.B. bei der Ionisierung) konventionsgemäß gleich der integrierten Wärmekapazität des Elektrons gesetzt. Damit fällt  $\Delta_f H(e^\ominus)$  bei den Berechnungen der Bildungsenthalpien der Ionen heraus.[64, 65, 66] Dies wird auch als *ion convention* bezeichnet und der Mehrzahl der Massenspektrometriker und gängigen Datenbanken (z.B. NIST) verwendet. So konnte Bartmess *et al.* zeigen, dass bei dieser Annahme Fehler von kleiner 2 kJ/mol (0.021 eV) auftreten.[67]

Die Ionisationsenergie ( $IE$ ) bzw. Enthalpie eines Moleküls  $M$  entspricht der notwendigen Energie zur Entfernung eines Elektrons  $e^-$ , der Reaktion:



Die Auftrittsenergie ( $AE$ ) ist diejenige minimale Energie die aufgewendet werden muss um ein kationisches Fragmentation  $A^+$  aus dem Molekül  $AB$  durch dissoziative Ionisation zu erzeugen. Formal lässt sich das durch folgende Gleichung

chung wiedergeben:



Die Bildungsenthalpie  $\Delta_fH(M^{+\bullet})$  eines gasförmigen Ions  $M^{+\bullet}$  kann prinzipiell aus der thermodynamischen Betrachtung des Ionisationsprozesses abgeleitet werden. Die Bildungsenthalpie eines Radikalkations ergibt sich aus:

$$\Delta_fH(M^{+\bullet}) = \Delta_fH(M) + IE \quad (2.32)$$

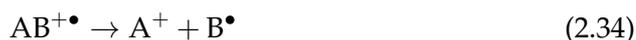
Hierbei steht  $\Delta_fH(M)$  für die Bildungsenthalpie des entsprechenden Moleküls  $M$  und  $IE$  für die Ionisierungsenergie. Dissoziiert das Molekülion nach  $M^{+\bullet} \rightarrow m^+ + n^\bullet$ , so gilt für die Bildungsenthalpie des positiven Fragmentions  $\Delta_fH(m^+)$  in ähnlicher Weise:

$$\Delta_fH(m^+) = \Delta_fH(M) - \Delta_fH(n^\bullet) + AE \quad (2.33)$$

In obiger Gleichung (Gl. 2.33) steht  $AE$  für die Auftrittsentnergie des Fragmentions  $m^+$  und  $\Delta_fH(n^\bullet)$  für die Bildungsenthalpie des neutralen Fragments.

Mit Hilfe von Gleichung 2.33 wurden einige der in Tabelle 5.2 gezeigten Auftrittsentnergien berechnet. Vorausgesetzt ist dabei, dass es keine Energiebarriere in der Reaktionskoordinate gibt, was bei der Dissoziation der C-I Bindung der Iodalkane sicherlich gültig ist.

Betrachtet man Zerfallsreaktionen organischer Radikalkationen  $AB^{+\bullet}$ , so kann beim Zerfall die Ladung an einem der Fragmente, hier A, erhalten bleiben:



Die Ladung am Fragment  $A^+$  bleibt erhalten, wenn die Ionisierungsenergie  $IE$  von A kleiner als die von Fragment B ist. Dieses Kriterium wird auch als Stevenson Regel bezeichnet [68] und wurde zunächst nur für Alkane postuliert. Dessen allgemeine Gültigkeit konnte von Harrison *et al.* aufgezeigt werden.[69] Werden Energiebarrieren in der Reaktionskoordinate vernachlässigt, so spiegelt sich die thermodynamische Stabilität in den Bildungsenthalpien der Fragmente

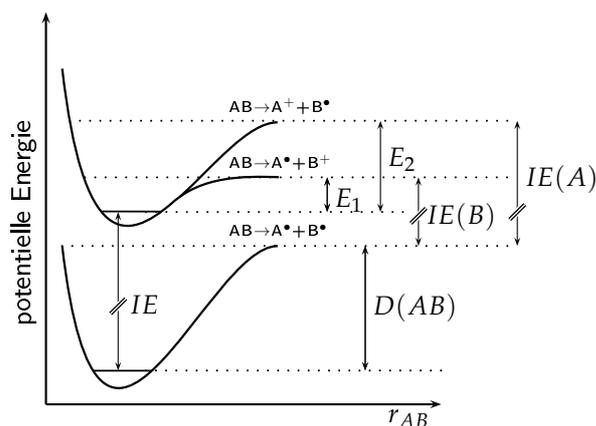


Abbildung 2.5.: Illustration der Stevenson Regel. Ionisierungsenergie des Moleküls  $IE(AB)$ ,  $IE(A)$  und  $IE(B)$ . Ionisierungsenergien der Fragmente A,B sowie  $E_1$  und  $E_2$  als Dissoziationsenergien der entsprechenden Reaktionskanäle. Den Bindungsabstand bezeichnet  $r_{AB}$ .

wider. Der bevorzugte Reaktionskanal wird dann also durch die Differenz der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H$  der entsprechenden Produkte bestimmt:

$$\Delta_f H(A^+, B^\bullet) - \Delta_f H(A^\bullet, B^+) = \Delta E_0 \quad (2.36)$$

Unter Berücksichtigung der Ionisationsenergien ( $IE(A)$ ,  $IE(B)$ ) bzw. der heterolytischen Bindungsdissoziationsenergien ( $E_1$ ,  $E_2$ ) der Fragmente wird Gleichung 2.36 zu

$$\Delta E = IE(A) - IE(B) = E_2 - E_1 \quad (2.37)$$

Die thermochemischen Verhältnisse die der Stevenson Regel zugrunde gelegt werden zeigt Abbildung 2.5, hierbei sind  $IE(A)$  sowie  $IE(B)$  die Ionisierungsenergien der Fragmente A bzw. B. Wenn die homolytische Dissoziationsenergie  $D(A - B)$  und die Bindungsdissoziationsenergien des Moleküls für die Bildung von  $A^+$  bzw  $B^+$  sich stark unterscheiden wird die Bildung des geladenen Fragments  $B^+$  nach Abbildung 2.5 der Bildung von  $A^+$  bevorzugt.

## 2.7. Molekülspektroskopie

In diesem Abschnitt wird eine kurze Einführung in die Molekülspektroskopie gegeben. Im Wesentlichen wird dabei nur auf die Spektroskopie elektronischer Zustände mit deren Schwingungsfeinstruktur eingegangen.

Wird auf ein Molekül bzw. Molekülion Energie, in Form elektromagnetischer Strahlung  $h\nu$ , übertragen so kann es zu einem vibronischen Übergang zwischen elektronischen Zuständen mit den Termwerten<sup>5</sup>  $T_e''$  und  $T_e'$  kommen, wenn gilt:

$$h\nu = T_e' - T_e'' \quad (2.38)$$

Jeder dieser elektronischen Zustände ( $T_e', T_e''$ ) eines Moleküls besitzt eine Vielzahl von Schwingungsniveaus (Rotationszustände werden im folgenden nicht betrachtet). Die Übergänge zwischen den Schwingungszuständen  $G', G''$  der elektronischen Zustände  $T_e'', T_e'$  eines polyatomaren Systems führt zu einem Bandensystem vergleichbar mit einem zweiatomigen Molekül.

Die Intensität eines vibronischen Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments  $|R_{ev}|^2$ , diese ergibt sich zu:

$$R_{ev} = \int \psi'_{ev} * \mu \psi''_{ev} d\tau \quad (2.39)$$

wobei  $\mu$  dem elektrischen Dipolmomentoperator und  $\psi'_{ev}$  und  $\psi''_{ev}$  den vibronischen Wellenfunktionen der entsprechenden Zustände entspricht. Wird die Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung angenommen so vereinfacht sich Gleichung 2.39 zu:

$$R_{ev} = R_e \int \psi'_v * \mu \psi''_v dr \quad (2.40)$$

Das Integral in Gleichung 2.40 entspricht dem Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen im Grund- bzw. angeregten elektronischen Zustand. Sind die internuklearen Abstände im angeregten Zustand größer als die des Grundzustandes ( $r'_e > r''_e$ ), so werden Übergänge in höhere Schwingungsniveaus des angeregten elektronischen Zustands wahrscheinlicher, das Überlappungsintegral wird größer und die Intensität des Übergangs wird größer.

---

<sup>5</sup>Die ein- und zweifach gestrichelten Termwerte repräsentieren den energetisch höhern bzw. niedrigeren Zustand

Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Auswirkung des Franck-Condon-Prinzips für  $r'_e > r''_e$  und das erwartete Erscheinungsbild des Spektrums (Abb. 2.6 (b)). Wie in Abbildung 2.6 (a) dargestellt, ist die Überlappung von  $\psi''_v(v=0)$  und  $\psi'_v(v=3)$  am größten, so dass für diesen Übergang die Intensität im Spektrum am größten ist. Weiterhin sind die Intensitäten der vibronischen Übergänge

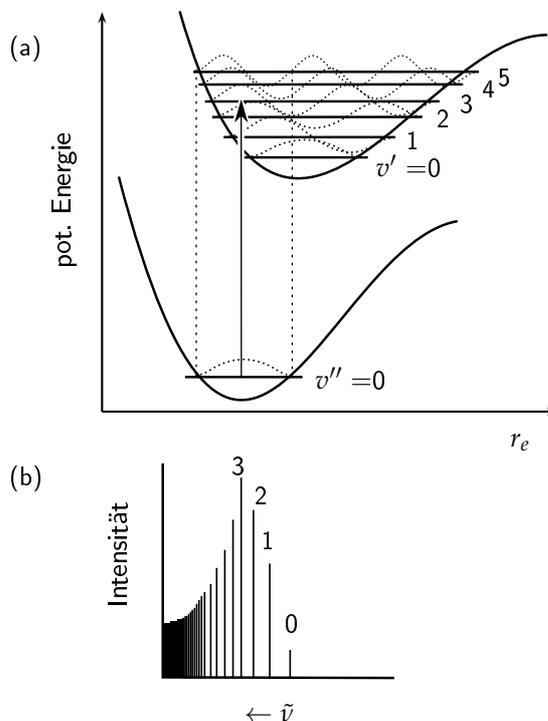


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips für den Fall  $r'_e \gg r''_e$ . Die Übergänge zwischen den vibronischen Zuständen zeigt Teilabbildung (a) und die resultierende Intensitätsverteilung zeigt Teilabbildung (b), wobei die entsprechenden  $v'$  angegeben sind. Die Punktlinien entsprechen  $\psi_v$ .

durch Auswahlregeln bestimmt. Bei nichtlinearen polyatomaren Molekülen gilt im wesentlichen nur die Spin-Auswahlregel  $\Delta S = 0$ <sup>6</sup>. Üblicherweise werden aber die Symmetrieeigenschaften des Orbitalanteils der elektronischen

<sup>6</sup>Streng genommen gilt die Spinauswahlregel bei den Iodalkanen nicht mehr, durch die hohe Kernladung  $eZ$  des Iodatoms kommt es zu Kopplung von Spin und Bahndrehimpuls. Bei Übergängen im Ion bleibt  $\Delta S = 0$  erhalten, es gibt nur Übergänge zwischen doublett-Zuständen.

Wellenfunktion in betracht gezogen. Bei einem erlaubten elektronischen Übergang ist  $|R_{ev}| \neq 0$  und die Symmetriebedingungen dafür sind:

$$\Gamma(\Psi'_e v) \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\Psi_e v'') = A \quad (2.41)$$

Dabei steht  $A$  für die totalsymmetrische Spezies der Punktgruppe. Bezüglich der Iodalkan-Radikalkation mit  $C_s$ -Punktgruppe und  $A'$ - sowie  $A''$ -symmetrischen Spezies folgt aus Gleichung 2.41 für erlaubte Übergänge:

$$\Gamma(\Psi'_e v) \times \Gamma(T_x) \times \Gamma(\Psi_e v'') = A', \quad (2.42)$$

$$\Gamma(\Psi'_e v) \times \Gamma(T_y) \times \Gamma(\Psi_e v'') = A', \quad (2.43)$$

$$\Gamma(\Psi'_e v) \times \Gamma(T_z) \times \Gamma(\Psi_e v'') = A' \quad (2.44)$$

Hierbei steht  $T_x$ ,  $T_y$  und  $T_z$  für Translationen entlang der  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Achse. Mit Ausnahme des  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  und dessen  $C_{3v}$ -Punktgruppe gibt es bei den unsymmetrischen Molekülen wie den größeren Iodalkanen mit  $C_s$ -Symmetrie keine weiteren Restriktionen bei den Auswahlregeln für die vibronischen Übergänge.

Bei der vibronischen Anregung der Iodalkan-Radikalkationen ausgehend vom Spin-Bahn-aufgespaltenen Grundzustand wird die Kopplung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls aufgehoben. Es wird also das nach der Ionisation verbleibende *lone pair* Elektron am I-Atom in ein anderes Orbital angeregt. Diese Annahme und die Betrachtung der PD-Spektren in Abschnitt 6 legt den Schluss nahe, dass es sich um einen  $\sigma^*(\text{C-I}) \leftarrow n(\text{I})$ -Übergang handelt. Die Anregung des *lone pair* Elektrons in das antibindende  $\sigma^*(\text{C-I})$ -Orbital zeigt sich durch eine große Geometrieänderung, die Bindung wird entlang einer Koordinate verlängert.

Die Lage der Schwingungsübergänge  $\nu$  bei einem vibronischen Übergang ergeben sich zu:

$$\nu = T'_e - T''_e + G'(v'_1, v'_2, \dots) - G''(v''_1, v''_2, \dots). \quad (2.45)$$

Der Wert für  $\nu_e = T'_e - T''_e$  entspricht einer Konstante, die als Ursprung des elektronischen Zustandes bezeichnet wird. Geht man nun davon aus, dass nur nichtentartete Schwingungen vorhanden sind, wie es bei unsymmetrischen Molekülen z.B. Iodalkanen, der Fall ist, so lässt sich in Gleichung 2.45  $G(v_1, v_2, \dots)$

durch

$$G(v_1, v_2, \dots) = \sum_i \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (2.46)$$

ersetzen. In Gleichung 2.46 steht  $\omega_i$  für die Normalschwingungsfrequenzen und  $\chi_{ik}$  für die Anharmonizitätskonstanten. Damit ergibt sich Wellenzahl der vibronischen Übergänge:

$$v = v_e + \sum_i \omega_i' \left( v_i' + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik}' \left( v_i' + \frac{1}{2} \right) \left( v_k' + \frac{1}{2} \right) - \sum_i \omega_i'' \left( v_i'' + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_{k \geq i} \chi_{ik}'' \left( v_i'' + \frac{1}{2} \right) \left( v_k'' + \frac{1}{2} \right) \quad (2.47)$$

Bezieht man nun die Termenergie zweckmäßigerweise auf den energetisch niedrigsten Schwingungszustand, so ergibt sich für die Bandenabstände im Schwingungsspektrum des angeregten Zustandes:

$$v = v_{00} + \sum_i \omega_i^{0'} v_i' + \sum_i \sum_{i \geq k} \chi_{ik}^{0'} v_i' v_k' + \dots - \sum_i \omega_i^{0''} v_i'' - \sum_i \sum_{i \geq k} \chi_{ik}^{0''} v_i'' v_k'' \dots \quad (2.48)$$

In Gleichung 2.48 steht  $v_{00}$  für die Wellenzahl des 0–0-Übergangs. Der 0–0-Übergang ist der schwingungslose Übergang zwischen den elektronischen Zuständen und wird auch als Ursprung des Bandensystems bezeichnet.

Kommt es bei der elektronischen Anregung der Iodalkane in ihren  $\tilde{A}$ -Zustand zu einer Änderung der Gleichgewichtsgeometrie entlang einer Normalkoordinate, z. B. der C–I-Koordinate, so wird eine entsprechende totalsymmetrische Schwingung <sup>7</sup> mit angeregt und es kann eine Progression beobachtet werden. Abbildung 2.6 (b) zeigt schematisch das Auftreten einer Progression ausgehend vom vibronischen Grundzustand. Die Schwingungsübergänge mit  $\Delta v=2,3, \dots$  werden aufgrund der Anharmonizität des Schwingungspotentials wahrscheinlicher. Die Anzahl der Schwingungsübergänge einer Progression ist abhängig vom Ausmaß der Geometrieänderung und der Tiefe des Potentials im angeregten Zustand (vergleiche auch Abb. 2.6, oben).

<sup>7</sup>Bei den Iodalkanen mit  $C_s$ -Punktgruppe und somit nur  $A'$ - und  $A''$ -symmetrischen Spezies besitzen *nur* totalsymmetrische Moden, ebenso sind auch alle Kombinationen und Obertöne totalsymmetrisch.

Die Intensität der Schwingungsübergänge unterliegt dem Franck-Condon-Prinzip und ist somit vom Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktion (Gleichung 2.40) im Grund- und angeregten Zustand abhängig. Die Positionen der Banden im Schwingungsspektrum des angeregten Zustands ergeben sich aus Gleichung 2.48 dabei rücken die Banden durch die Anharmonizität mehr und mehr zusammen.

### 2.7.1. Spin-Bahn-Kopplung

Bei der Ionisierung der Iodalkane, der Entfernung eines "lone pair" Elektrons am Iod, kommt es zur Spin-Bahn-Kopplung. Diese Eigenschaft des ionischen Grundzustandes der Iodalkane soll im folgenden beschrieben werden, da bei der spektroskopischen Untersuchung der Iodalkan-Radikalkationen Übergänge zwischen dem Spin-Bahn aufgespaltenen Grundzustand und den angeregten ionischen Zuständen ( $\tilde{A}, \tilde{B}, \dots$ ) auftreten.

Die Spin-Bahn-Kopplung kommt durch Wechselwirkung des Elektronenspins  $S$  mit seinem Bahndrehimpuls  $L$  zustande, dabei koppeln das magnetische Moment des Elektrons (durch seinen Spin) mit dem magnetischen Moment, das durch den Bahndrehimpuls hervorgerufen wird, im elektrostatischen Feld des Kerns.

Bei zweiatomigen oder polyatomaren linearen Molekülen (Punktgruppen  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ) können die Hundschen Kopplungsfälle in Betracht gezogen werden.[70, 71] Bei polyatomaren unsymmetrischen Molekülen lassen sich die Hundschen Kopplungsfälle nicht mehr anwenden[72, 73].

In einem zweiatomigen Molekül bleibt lediglich die Projektion des Bahndrehimpulses  $L$  auf die Kernverbindungsachse bestehen, z.B.  $L_z = \Lambda$ , bei polyatomaren unsymmetrischen Molekülen fällt hingegen auch die Impulserhaltung entlang einer definierten internuklearen Achse weg. Damit wird der Erwartungswert für  $L$  gleich Null - das Drehimpulsmoment wird *quenched* - was aber nicht bedeutet, dass die Spin-Bahn-Aufspaltung verschwindet.

Bei virtuellen oder realen Übergängen zwischen Zuständen unterschiedlicher Orbitalssymmetrie kann eine kurzlebige Ladungsverschiebung auftreten. In Abbildung 2.7 ist die Ladungsverschiebung (a) und die Übergänge (b) beispielhaft dargestellt. Die Orbitalssymmetrie wird im unsymmetrischen Molekül erniedrigt und die Entartung der p-Orbitale wird aufgehoben. Die Ladungsver-

schiebung bzw. das korrespondierende Übergangsdipolmoment verursacht dabei einen Orbitalstrom, welcher ein internes magnetisches Feld erzeugt. Kommt es zur Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem internen magnetischen Feld, so wird die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen.

Im Augenblick des Übergangs findet die Elektronenverschiebung im anisotropen Feld des Moleküls statt (Abb.2.7 (c)). Die für den Übergang notwendige Energie  $\Delta$  ist von der Molekülgeometrie abhängig. Die Spin-Bahn-Kopplung ist damit ebenfalls anisotrop; sie spiegelt die Symmetrie des molekularen Systems wider und ist durch die Punktgruppe des Moleküls bestimmt.[73]

Die Spin-Bahn-Kopplung im Iodmethan (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) führt zur Aufspal-

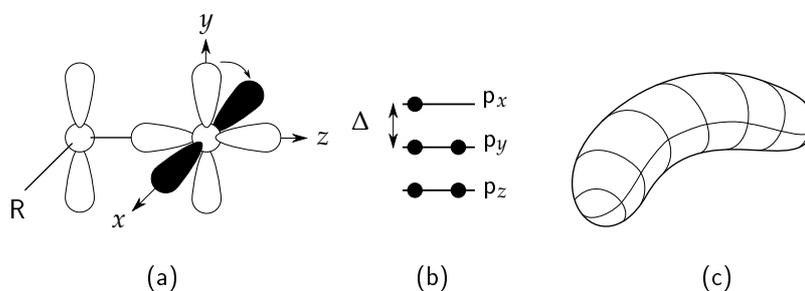


Abbildung 2.7.: Ladungsverschiebung als Ursache der Spin-Bahn-Kopplung in polyatomaren Molekülen. (a) Ladungsverschiebung, (b) virtueller oder realer Übergang, (c) anisotropes Potential des Moleküls. Abbildung nach Ref. [73]

tung des ionischen Grundzustandes  $\tilde{X}$  in zwei Zustände  $\tilde{X}_1 \ ^2\Pi_{1/2}$  und  $\tilde{X}_1 \ ^2\Pi_{3/2}$ . Bei den Iodalkanen niedrigerer Symmetrie ( $C_2H_5I$ ,  $C_3H_7I$ ... , Punktgruppe  $C_s$ ) werden diese Zustände mit  $\tilde{X}_1 \ ^2E_{1/2}$  bzw.  $\tilde{X}_2 \ ^2E_{1/2}$  bezeichnet. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des ionischen Grundzustandes der 1-Iodalkane liegt im Bereich von 0.63 bis 0.55 eV [26] und wird durch Verlängerung des Alkylrestes kaum beeinflusst.[27] Das Orbital, dass durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten wird, ist also sehr stark am Iodatome lokalisiert.

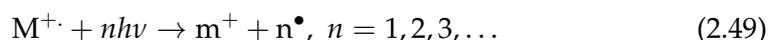
Bei der Anregung in den  $\tilde{A}$ -Zustand wird die Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben ( $\sigma^* \leftarrow n$ -Übergang), allerdings wird bei  $CH_3I^{+\bullet}$  der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf den  $\tilde{A}^2A_1$ -Zustand durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten  $\tilde{B}^2E_{1/2}$  vermutet.[74] Bei den größeren unsymmetrischen Iodal-

kanen wird die Wechselwirkung naheliegender Zustände wahrscheinlicher.

## 2.8. Photodissoziationspektroskopie

Die direkte optische Spektroskopie von gasförmigen Ionen gestaltet sich aufgrund ihrer sehr geringen Dichte ( $<10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) als eine Herausforderung. Eine Möglichkeit dieses Sensitivitätsproblem zu umgehen, ist die Photodissoziationspektroskopie (PD-Spektroskopie).

Bei der PD-Spektroskopie, auch *action spectroscopy*, wird die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch die Häufigkeit eines Dissoziationsprozesses, einer Reaktion, detektiert. Prinzipiell wird dies durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Das Molekülion  $M^{+\bullet}$  absorbiert  $n$  Photonen  $h\nu$  und zerfällt zu den Fragmenten  $m^+$  und  $n^{\bullet}$ . Das Ion  $m^+$  kann dann mit massenspektrometrischen Verfahren detektiert werden. Wird die Häufigkeit von  $m^+$  in Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. Frequenz  $\nu$  gemessen, so erhält man die in Abschnitt 6 gezeigten PD-Spektren. Der optische Übergang kann sowohl durch Detektion der Fragmentationen als auch durch die geringere Molekülionenhäufigkeit nachgewiesen werden.[75]

Dieses Verfahren lässt sich sowohl für den ionischen Grundzustand als auch für angeregte ionische Zustände verwenden, wobei die Absorption von Strahlung im Spektralbereich des sichtbaren Lichts und der UV-Strahlung für gewöhnlich zur elektronischen Anregung und Dissoziation führen.

Für die Spektroskopie des ionischen Grundzustandes bietet sich zum Beispiel die IRMPD-Spektroskopie (*infrared-multiple-photon-dissociation spectroscopy*) an, damit lassen sich Schwingungsspektren gasförmiger Ionen erhalten.[76] Im Folgenden wird aber auf den konzeptionellen Ansatz der PD-Spektroskopie mit VIS/UV-Photonen eingegangen. Die folgende Abbildung (Abb. 2.8) zeigt schematisch die vibronischen Zustände eines Moleküls bzw. Molekülions ( $X, \tilde{X}, \tilde{A}, \dots$ ). Die Ionisierung wurde bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die durch EI erzeugten und in ihren vibronischen Grundzustand relaxierten Ionen können auf unterschiedliche Art zur Dissoziation angeregt werden. Es besteht die Möglichkeit der Einphotonen-Dissoziation (Abb. 2.8 (a)) und der resonan-

ten Zweiphotonen-Dissoziation (Abb. 2.8 (b) ).

Bei der Einphotonen-Dissoziation absorbiert das Molekül ein einziges

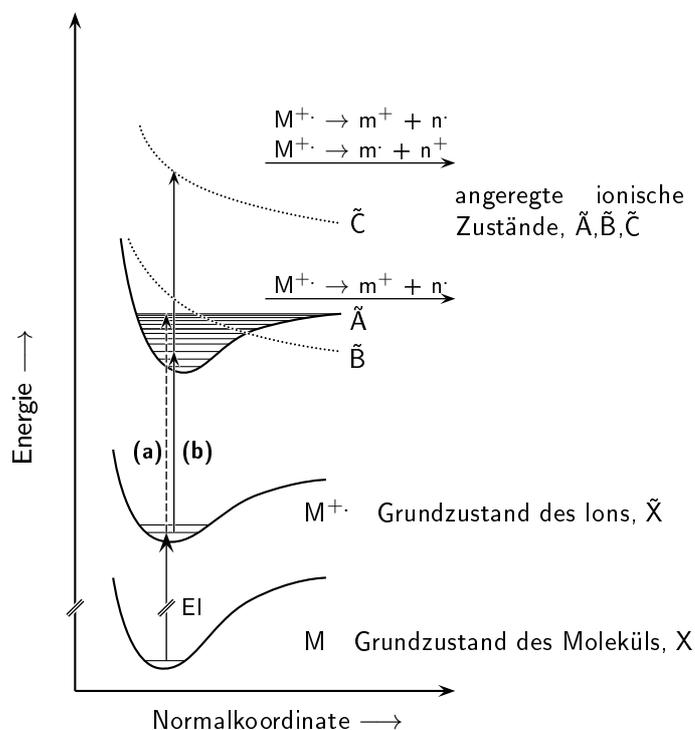


Abbildung 2.8.: Schematisches Diagram der elektronischen Zustände eines Moleküls bzw. Radikalkations. ( $X, \tilde{X}, \tilde{A}, \tilde{B}, \dots$ ) (a) bezeichnet die einphotonen Dissoziation und (b) die zweiphotonen Dissoziation. Punktlinien kennzeichnen höherangeregte (repulsive) Molekülzustände.

Photon, wobei so nur Zustände in der Nähe des Dissoziationskontinuums des  $\tilde{A}$ -Zustandes erreicht werden können.[77] Die Nähe zum Kontinuum ist notwendig, damit die Wahrscheinlichkeit, dass sich das Ion durch den Übergangszustand bewegt, groß ist um Fragmente in ausreichender Häufigkeit zu detektieren. Nachteilig ist allerdings, dass so der Ursprung vibronischer Zustände nicht erreicht werden kann. Weiterhin kann diese Technik nur angewendet werden, wenn ein wesentlicher Beitrag zur Ionenhäufigkeit aufgrund

von Predissoziation ausgeschlossen werden kann.

Bei der resonanten Zweiphotonen-Dissoziation (Abb. 2.8 (b) ) absorbiert das Molekülion zunächst ein Photon und wird beispielsweise in seinen energetisch höheren  $\tilde{A}$ -Zustand angeregt. Wird dann ein weiteres Photon absorbiert und die Dissoziationsenergie überschritten, können Fragmentionen nachgewiesen werden. Das Molekülion kann durch die Zweiphotonen-Dissoziation auch in höhere Zustände angeregt werden, sind diese repulsiv erfolgt auch hier die direkte Dissoziation.

Wird die Anregungswellenlänge für den  $\tilde{A}$ -Zustand kontinuierlich durchgestimmt, so steigt die Fragmentionenausbeute sprunghaft an, wenn eine Resonanz eintritt. Beispielsweise durch Resonanz mit einem Schwingungszustand im  $\tilde{A}$ -Zustand. Im Resonanzfall wird das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen (Vgl.2.40) groß, und somit steigt die Wahrscheinlichkeit das ein weiteres Photon absorbiert wird an. Für einen resonanten zweiphotonen-Übergang gilt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}}$  proportional zum Quadrat der Strahlungsintensität  $I$  ist:

$$P_{\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}} \propto I^2 \quad (2.50)$$

In dieser Arbeit wurden zur resonanten Anregung und Dissoziation jeweils die gleiche Wellenlänge verwendet<sup>8</sup>. Damit können also nur Zustände untersucht werden, die sich unterhalb der halben Dissoziationsenergie des Molekülions befinden.

---

<sup>8</sup>Es würde theoretisch aber auch die Möglichkeit bestehen, in Analogie zur 1+1' REMPI-Spektroskopie (resonance enhanced multiphoton ionization spectroscopy) unterschiedliche Wellenlängen dafür zu verwenden.[78]



## 3. Experiment

Im Folgenden wird der Aufbau der verwendeten Photodissoziationspektrometers vorgestellt. Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Sektorfeldmassenspektrometer (Abschnitt 3.1) und um ein Flugzeitmassenspektrometer (Abschnitt 3.2) bei dem das Reflektron als energiedispersives Element näher erläutert wird (Abschnitt 3.2.1).

### 3.1. Aufbau des modifizierten Sektorfeld-MS

Zur Untersuchung der Zerfallsreaktionen wurde ein Sektorfeld-MS verwendet. Das ZAB-2f-Massenspektrometer (Vacuum Generators) ist ein doppelt fokussierendes Sektorfeldgerät mit inverser Nier-Johnson-Geometrie.[79] Eine detaillierte Beschreibung und Charakterisierung des ZAB-2F Massenspektrometers wurde bereits von Griffiths *et al.* durchgeführt, so dass an dieser Stelle nur eine kurze Erläuterung des Aufbaus erfolgt.[80]

Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Aufgrund der inversen Geometrie eignet es sich für die Spektroskopie der kinetischen Energie von Fragmentationen ( MIKE-Spektroskopie) und zur stoßinduzierten Dissoziation (CID) massenselektierter Ionen. Die magnetischen- und elektrischen Sektoren (B, E) besitzen einen Radius von 30 cm bzw. 38 cm. Die Stabilisierung der Magnetfeldstärke erfolgt mit einer Hall-Sonde. Das ZAB-2f war mit zwei Detektoren ausgestattet. Für einfach fokussierende Messungen wurden die Ionen mit einem Channeltron-Vervielfacher detektiert. Für doppelt fokussierende Messungen steht ein Sekundärelektronenvervielfacher zur Verfügung. Das so erhaltene analoge Spannungssignal kann mit einem Faktor von  $10^{12}$  verstärkt werden. Die Digitalisierung des Signals erfolgt mit einer 16-Bit Digital/Analog-

Wandlertarte und wird mit einem LabView-Programm ausgelesen. [81] Die Steuerung des magnetischen und elektrostatischen Sektorfeldes erfolgt ebenfalls mit diesem Programm.

Die Moleküle wurden über ein evakuierbares Einlasssystem in das MS eingebracht, dabei betrug der Druck in der Ionenquelle  $p_{Quelle} = 1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Die Beschleunigungsspannung betrug bei allen Messungen  $U_{acc} = 6$  kV. Die Elektronenionisation erfolgte mit 70 eV bei einem Ionisationsstrom von  $200 \mu A$ , die Quelltemperatur beträgt  $200^\circ C$ .

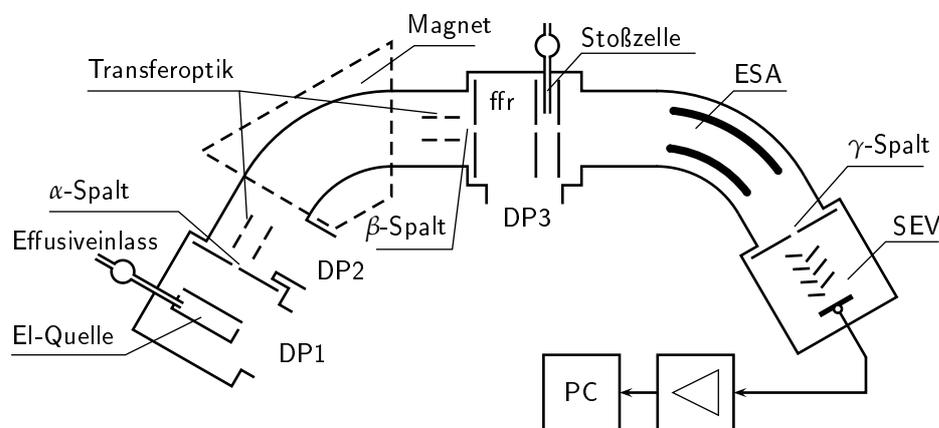


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des Sektorfeld-MS ZAB-2f. Diffusionspumpe (DP), elektrostatischer Analysator (ESA), Sekundärelektronen Vervielfacher (SEV). Der feldfreie Raum ist mit ffr bezeichnet

Für die stoßinduzierte Dissoziation der Radikalkationen wurde Argon als Stoßgas verwendet, wobei der Druckanstieg in der Stoßzelle nur abgeschätzt werden kann da nur der Druckmesskopf am ESA lokalisiert ist. Für eine Reduktion der Vorläuferintensität um 50% betrug der Druck ca.  $p_{ESA} = 2 \cdot 10^{-6}$  mbar. Laut Griffiths *et al.* ist der Druck in der Stoßzelle  $p_{Zelle}$   $10^3$  bis  $10^4$  mal größer als  $p_{ESA}$ . [82] Der Druck in der Stoßzelle liegt somit zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Die Selektion des Vorläuferions erfolgte durch die Einstellung der entsprechenden Magnetfeldstärke.

Die Photodissoziation sollte durch einstrahlen im feldfreien Raum (ffr) erreicht

werden. Dazu wurden die vorhandenen Flansche mit Fenstern (Suprasil,  $d=40$  mm) versehen. Der modifizierte Teilbereich des MS zeigt Abbildung 3.2. Da durch die vorhandenen Spalte der Ionenstrahl eine rechteckige Form erhält ( $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ , bei vollständig geöffneten Spalten) wurde der Laserstrahl durch einen optischen Aufbau mehrfach hindurch geführt um die Ausdehnung des Ionenstrahls abzudecken. Die Multireflection wurde durch zwei zueinander geneigte Spiegel erreicht (Abb. 3.2) wobei ein Leistungsverlust von ca. 10% je Reflektion hervorgerufen wird. Die Photodissoziationsprodukte sollten Anschließend mit Hilfe des ESA identifiziert werden.

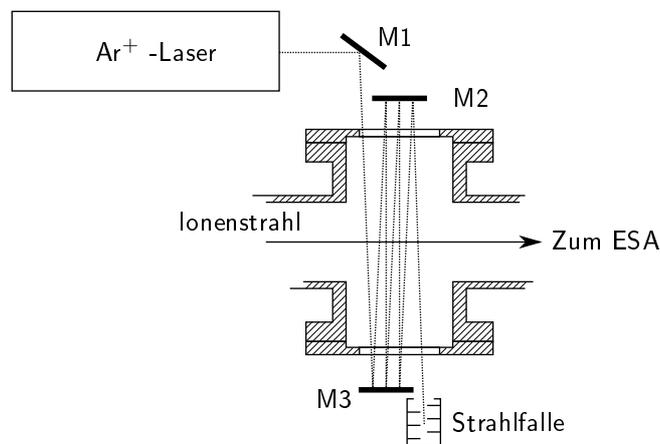


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Modifikation des Sektorfeld-MS ZAB-2f. Mit M1-M3 sind Spiegel bezeichnet. Die Multireflection kann senkrecht bzw. in Richtung des Ionenstrahls erfolgen.

Als Photodissoziationslaser diente ein Argon-Ionenlaser (Coherent, Innova 70) der in unterschiedlichen Modi betrieben wurde. Einerseits wurde die Photodissoziation im multiline-Modus betrieben, dabei emittiert der Laser eine Vielzahl an Wellenlängen. Es wurden aber nur die Linien bei 488.0 nm (2 W), 476.5 nm (0.8 W) und 454.5 nm (0.2 W) zur Photodissoziation verwendet. Im multiline-Modus ist eine Gesamtleistung von 6 W möglich. Durch einsetzen eines Prismas in den Laserresonator konnten diskrete Wellenlängen ausgewählt werden. Die Photodissoziation von Molekülonen im Sektorfeld-MS wurde bereits von Mukhtar *et al.* durchgeführt, das ZAB-2f Massenspektrometer wurde derart

modifiziert, dass der Ionen- und Laserstrahl kollinear ausgerichtet waren.[18] Der hier beschriebene Aufbau unterscheidet sich also maßgeblich von dem in Ref. [18] hinsichtlich des Wechselwirkungsbereichs. Dieser wird im beschriebenen Aufbau im wesentlichen durch die Ausdehnung der Fenster und Spiegel bestimmt. Auf die Funktionalität als PD-Spektrometer wird in Abschnitt 5.1 eingegangen.

### 3.2. Aufbau des modifizierten ToF-MS

Das Photodissoziationsspektrometer (PD-Spektrometer) setzt sich aus einem Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) und einem Farbstofflasersystem zur Photodissoziation zusammen. Das ToF-MS ist mit einem gepulsten Einlasssystem, einer zweistufigen Ionenquelle und einem Ionenreflektor (Reflektron, Re-ToF-MS) ausgestattet. Der Aufbau des PD-Spektrometers ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt und wird im Folgenden detailliert beschrieben. Die

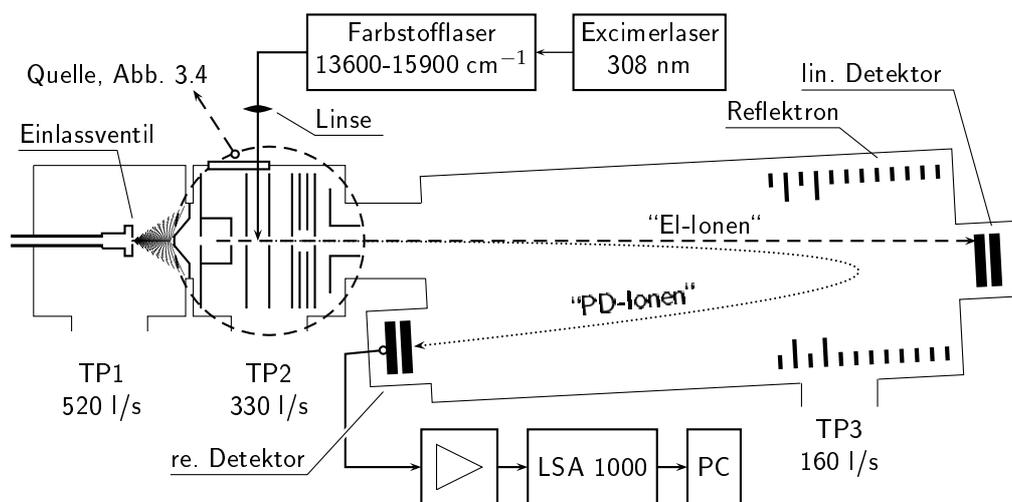


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau des ToF-MS bzw. PD-Spektrometers. TP1-TP3: Turbomolekularpumpen, PC: Computer zur Datenaufnahme und Lasersteuerung. Die Quelle zeigt Abb. 3.4 im Detail.

zweistufige Ionenquelle ist in Abbildung 3.4 genauer dargestellt. Ein Pulsdiagramm zur zeitlichen Steuerung des Experimentes zeigt Abbildung 3.5.

Die Moleküle werden über ein gepulstes Ventil (General Valve, Series 9, 0.8 mm Düsendurchmesser), mit Argon als Trägergas ( $p_{Ar} = 5$  bar), in das Spektrometer eingelassen. Die Steuerung des Ventils erfolgte mit einem Pulsgenerator (Iota One, General Valve) wobei Gaspulse mit Zeitdauern von 150 bis 400  $\mu$ s eingestellt werden können. Der Druck in der Expansionskammer beträgt dabei bis zu  $p_{Ex} = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar und wird von einer Turbomolekularpumpe (Abb. 3.3, TP1, 520 l/s) aufrecht erhalten. Die in der adiabatischen Expansion abgekühlten Moleküle werden durch einen Skimmer mit 0.5 mm Durchmesser abgeschält und gelangen in die Ionenquelle.

Der Quellenraum wird mit einer Turbomolekularpumpe (Abb. 3.3, TP2, 330 l/s) evakuiert, wobei der Druck etwa  $p_S = 3 \cdot 10^{-7}$  mbar beträgt.

In der ersten Stufe der Ionenquelle (vgl. Abb. 3.4) erfolgt die Elektronenionisation durch einen gepulsten Elektronenstrahl, wobei die Pulsdauer  $\Delta t_{EI}$  zwischen 20  $\mu$ s und 40  $\mu$ s variiert werden kann. Dies wird durch ein gepulstes Potential  $U_f$  ermöglicht (vgl. Abb. 3.4). Das Repellerpotential  $U_R$  und Extraktionspotential  $U_{ex}$  sind dabei zunächst gleich womit die Ionisation im feldfreien Raum erfolgt. Die Elektronenenergie beträgt dabei 70 eV ( $U_R - U_{e^\ominus} = 70$  V, vgl. Abb. 3.4) und der Emissionsstrom kann zwischen 30  $\mu$ A und 60  $\mu$ A eingestellt werden. Der Emissionsstrom ist allerdings nicht auf einen konstanten Wert geregelt, so dass bei veränderlicher Teilchendichte im Quellenraum oder Alterung des Filaments manuell nachgeregelt werden muss. Die Extraktion der Ionen aus der ersten Stufe der Ionenquelle erfolgt auf die fallende Flanke des Ionisationstriggerpulses, dabei wird das Potential auf  $U_{ex} = 200$  V durch einen schnellen Hochspannungsschalter (Behlke, HTS 31) innerhalb 1 ns abgesenkt, je nach Größe von  $U_{ex}$  dauert die Aufladung auf das Quellpotential  $U_R \approx U_{ex}$  7-10 ns. Die statischen Potentiale betragen somit  $U_R \approx 525$  V  $U_{ex,\infty} = 520$  V.

Die in die zweite Stufe der Ionenquelle beschleunigten Ionen werden dann, zeitlich verzögert, mit dem Photodissoziationslaser bestrahlt. Die Einstrahlung des Lasers erfolgt im rechten Winkel bezüglich des Elektronenstrahls und der Ionenflugrichtung. Der Laser ist senkrecht zur Ionenflugrichtung polarisiert. Die Verzögerung des Photodissoziationslasers  $\Delta t_{PD}$  lässt sich verändern und ist abhängig von der Masse bzw. Flugzeit der untersuchten Spezies. Beispielsweise

beträgt die Verzögerung des Photodissoziationslasers für das kleinste der untersuchten Ionen, dem Iodmethan-Radikalkation, ungefähr  $\Delta t_{PD} = 1.1 \mu\text{s}$ . Des Weiteren ist die Ionenquelle mit einer Einzel-Linse und  $xx'$ - $yy'$ -Ablenkplatten zur Fokussierung bzw. Ablenkung der Ionenpakete ausgestattet. Diese Bauteile sind in der Abbildung 3.4 gezeigt. Das Linsenpotential  $U_L$  kann zwischen

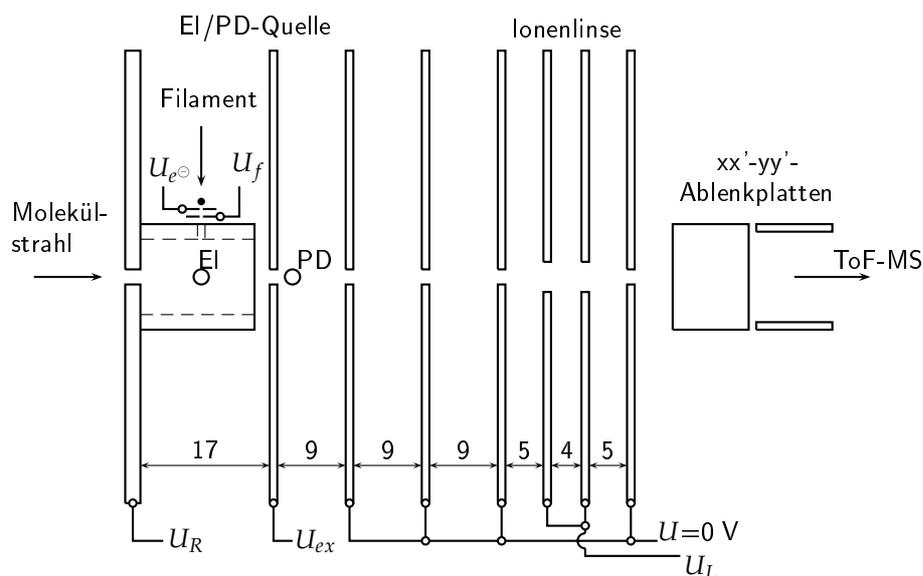


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau der EI/PD-ToF-MS-Ionenquelle die Plattenabstände sind Maßstabgerecht dargestellt (Maße in mm).

0 und 1200 V eingestellt werden. Für die Aufnahme der PD-Massenspektren und für die PD-Spektroskopie beträgt  $U_L=0 \text{ V}$ , so dass die in der EI-Quelle gebildeten Ionen nicht fokussiert werden und die Ionenseparation im Reflektron vereinfacht wird.

Die durch die Photodissoziation erzeugten Ionen werden dann durch das Feld der zweiten Beschleunigungsstufe in die feldfreie Driftstrecke des ToF-MS beschleunigt. Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energien der durch EI bzw. PD erzeugten Ionen, können diese mit Hilfe des Ionenreflektors (Reflektron) separiert werden. Die Ionenseparation wird in Abschnitt 4.2 näher erläutert. Die separierten Ionen werden dann von zwei kaskadierten Mikrokanalplatten (MCP) detektiert, wobei der Detektor mit Potentialen von 1,5 bis 2,4 kV vorgespannt wird und so ein verstärktes Ausgangssignal von 13 bis 200

mV liefert. Der Druck im Flugrohr des Massenanalysators betrug  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar und wird von einer Turbomolekularpumpe (Abb. 3.3, TP3, 160 l/s) aufrecht erhalten.

Das Lasersystem zur Photodissoziation besteht aus einem Excimerlaser der einen Farbstofflaser pumpt. Der Excimerlaser (Lambda Physik, EMG 150) erzeugt bei einer Emissionswellenlänge von 308 nm Pulse von 120 mJ bis 180 mJ mit einer Pulslänge von ca. 10 ns und wird mit kommerziell erhältlichen Gas-mischungen betrieben (premix, Firma Messer Griesheim). Der Farbstofflaser (Lambda Physik, FL 3002) wird mit unterschiedlichen Laserfarbstoffen betrieben um den Spektralbereich von  $13600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $15900 \text{ cm}^{-1}$  abzudecken. Es wurden die Farbstoffe DCM ( $15873\text{-}14706 \text{ cm}^{-1}$ ), Pyridin I ( $14925\text{-}13158 \text{ cm}^{-1}$ ) und Pyridin II ( $14430\text{-}12820 \text{ cm}^{-1}$ ) verwendet wobei die Pulsenergien 1 mJ bis 2.5 mJ bei einer Pulslänge von 10 ns betragen. Die verwendeten Laserenergien sind somit um den Faktor zehn kleiner als bei dem vergleichbaren experimentellen Aufbau von Sage *et al.*[23] Die Laserenergien wurden mit einem pyroelektrischen Detektor (Ophir, PE25-BB) gemessen. Die Wellenlängenkali-bration erfolgte mit einer Ne-Fe Hohlkathodenlampe, wobei die gemessenen Atomresonanzen mit denen aus Ref. [83] verglichen wurden. Damit konnte eine Genauigkeit von  $6 \text{ cm}^{-1}$  für die gemessenen Übergänge erhalten werden. Die Bandbreite des PD-Lasers beträgt im verwendeten Spektralbereich 0.20 bis  $0.36 \text{ cm}^{-1}$  was bei einer Signalbreite der gemessenen Schwingungsübergänge von 6 bis  $12 \text{ cm}^{-1}$  zu vernachlässigen ist. Für die in Abschnitt 6 gezeigten Spektren wurden bis zu 150 Einzelschussspektren summiert dabei betrug die Scanrate  $0.02 \text{ nm/Schritt}$ . Die Wiederholrate des Experimentes betrug 10 Hz. Für die UV-Photodissoziation (308 nm,  $32468 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde der Excimerlaser verwendet. Die Pulsenergie des Excimerlasers wurde dabei mit Hilfe von Strahlteilern auf 5-10 mJ abgeschwächt und mit einem pyroelektrischen Detektor (ED-500, Gentec Electro Optics inc.) gemessen.

Die Datenaufnahme und Steuerung des Farbstofflasers erfolgte mit dem Programm Callisto [84], das an die Erfordernisse des experimentellen Aufbau angepasst wurde. Es konnte hierbei auf die Frequenzverdopplung verzichtet werden, die aber standardmäßig im Programm implementiert war.

Von Boesl *et al.* und Sage *et al.* wurden ähnliche experimentelle Aufbauten zur Ionenspektroskopie verwendet.[85, 23] Bei Boesl *et al.* wurde ebenfalls

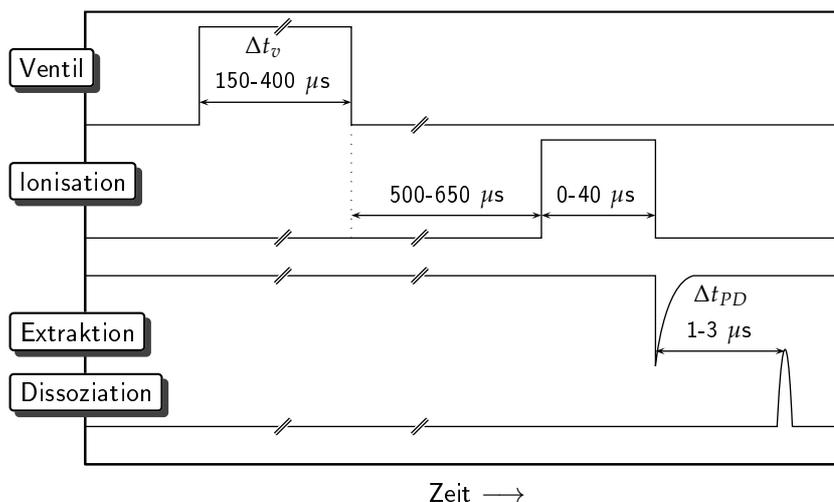


Abbildung 3.5.: Triggerpulsdiagramm zur zeitlichen Steuerung des ToF-MS. Es sind die Triggerpulse und Verzögerungen für das Expansionsventil, die Elektronenionisation dargestellt. Ebenso sind der schematische Spannungspuls für den Ionenabzug und ein schematischer Laserpuls für die Photodissoziation gezeigt.

der Ionenreflektor zu Fragmentseparation verwendet, allerdings erfolgte die Dissoziation der durch REMPI erzeugten Molekülionen nicht innerhalb der Ionenquelle sondern in der feldfreien Driftstrecke.[85] Damit ist die anfängliche Massendispersion durch die Flugzeit aber wesentlich größer als bei dem hier beschriebenen Aufbau. Bei Sage *et al.* erfolgte die Massenseparation der EI- und PD-Ionen in der Ionenquelle. Dazu wurden die initial gebildeten EI-Ionen durch ein, der Beschleunigung ins ToF, entgegengesetztes Potential zurückgedrängt, wodurch eine Flugzeitverzögerung zwischen PD- und EI-Ionen erreicht wurde.[23]

### 3.2.1. Das Reflektron

Das Reflektron oder der Ionenreflektor dient als Bauteil zur Kompensation der Energieverteilung der in der Quelle erzeugten Ionen mittels einem mehrstufigen elektrostatischen Feld. Außerdem kann der Ionenreflektor zur Ionenseparation verwendet werden.[85] Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen kinetischen Energie der Ionen. Der Ionenreflektor besteht aus 17 konzentrischen Edelstahlringen. Das Reflektordesign wurde bereits von Grottemeyer und Uphoff [86, 87] beschrieben. Die ersten drei und letzten 14 sind dabei über  $R=510\text{ k}\Omega$ -Widerstände verbrückt. Die beiden unterschiedlichen Stufen werden mit voneinander unabhängigen Spannungen versorgt, so dass ein bzw. zweistufiger Betrieb möglich ist. Das Reflektron ist gitterlos, was eine erhöhte Ionen-Transmission ermöglicht, aber auch Inhomogenitäten der elektrostatischen Felder verursacht. Dies kann zu einer Defokussierung der Ionenpakete führen, welche durch entsprechende Bauteile in der Ionenquelle ausgeglichen werden muss (Ionenlinse, Abb. 3.4). Die letzte Elektrode ist allerdings mit einem Gitter versehen, so dass bei verringerter Reflektronspannung Ionen hindurch treten können und das Reflektron gegen Felddurchgriffe des linearen Detektors geschützt ist.

Der Potentialverlauf ist in Abbildung 4.7 (Abschnitt 4.2) gezeigt. Zur Aufnahme der PD-Massenspektren wird das Gesamtpotential des Reflektrons schrittweise verringert, das Potentialverhältnis bleibt dabei konstant. Die Massentrennung ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.



# 4. Charakterisierung des PD Spektrometers

Dieses Kapitel beschreibt den Einfluss des verwendeten experimentellen Aufbaus auf die in den Abschnitten 5.2 und 6 dargestellten massenspektrometrischen und spektroskopischen Untersuchungen. Die Auswirkung experimenteller Parameter auf die Kombination von Molekularstrahleinlass und Elektronenionisation wird im folgenden Abschnitt 4.1 betrachtet. Weiterhin wird die Massenseparation zur Aufnahme der PD-Massenspektren und der massenselektiven PD-Spektroskopie (Abschnitt 4.2) sowie die Bestimmung von Fragmentmassen (Abschnitt 4.3) beschrieben.

## 4.1. Molekularstrahl und EI-Quelle

Der folgende Abschnitt soll die Auswirkung der experimentellen Bedingungen auf die in Abschnitten 6 und 5 gezeigten Ergebnisse erläutern. Wie bereits erwähnt, werden die Moleküle durch einen gepulsten Molekularstrahl in das PD-Spektrometer eingebracht. Die Verwendung von gepulsten Ventilen zur Erzeugung von Molekülstrahlen wurde erstmalig von Gentry *et al.* beschrieben [88, 89], die theoretische Betrachtung der Erzeugung von Molekülstrahlen geht auf Kantrowitz und Grey zurück.[90] Dabei expandiert ein Gas oder Gasgemisch unter hohem Druck aus einem Reservoir über eine Düse ins Vakuum. Wenn die Wandstärke der Düse kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist, so erleiden diese sehr viele Stöße mit sich selbst und es kommt zur adiabatischen Abkühlung.

Im thermischen Gleichgewicht, wie es vor der Expansion bei der Temperatur  $T$

im Reservoir vorzufinden ist, lässt sich die Verteilung der Translationsenergie mit einer eindimensionalen Geschwindigkeitsverteilung beschreiben:

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{kT}}. \quad (4.1)$$

Bei der Expansion durch die Düse stoßen die schnelleren Atome oder Moleküle die vor ihnen fliegenden langsamen Atome oder Moleküle. Dabei wird so lange Translationsenergie übertragen bis die Relativgeschwindigkeiten so klein sind, dass weitere Stöße wegen der abnehmenden lokalen Dichte nicht mehr vorkommen. Abbildung 4.1 zeigt die Einengung der Geschwindigkeitsverteilung um die Strömungsgeschwindigkeit  $u$ , diese wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m(v_z-u)^2}{kT}}. \quad (4.2)$$

Bei der Expansion kommt es nicht nur zur Einengung der Geschwindigkeitsverteilung, sondern auch zur Kompression der Besetzungsverteilung auf die energetisch niedrigsten Rotations- und Schwingungsniveaus, so dass die innere Energie aus der Rotation und Schwingung in Translationsenergie umgewandelt wird. Die Abkühlung der Schwingungsenergie ist meistens weniger effektiv als die der Rotationsenergie, da die Wirkungsquerschnitte für die Übertragung der Schwingungsenergie  $\sigma_{vib-trans}$  und  $\sigma_{vib-rot}$  viel kleiner als  $\sigma_{rot-trans}$  sind.

Das als Skimmer bezeichnete Bauteil dient zur Abschälung des Molekülstrahls, so dass die transversale Geschwindigkeitsverteilung verringert wird. Bei einer Molekularstrahl/EI-Kombination wie sie von Amirav *et al.* verwendet wurde zeigte sich eine geringere Fragmentation der Moleküle, hervorgerufen durch die geringere innere Energie der ionisierten Moleküle.[92, 93]

Die in Abschnitt 3.2 beschriebene Ionenquelle des ToF-MS ist im Gegensatz zur EI-Quelle des Sektorfeld-MS nicht stabilisiert. Dies bedeutet, dass der Emissionsstrom des EI-Filaments nicht durch eine Regelschaltung überwacht wird. Bei der Alterung des Filaments oder veränderlichen Teilchendichten im Ionisationsvolumen müsste der Emissionsstrom manuell nachgeregelt werden. Da der Substanzeinlass und die Ionisation gepulst werden, kann es zu großen Schwankungen der Vorläuferintensität kommen, so dass die spektroskopische

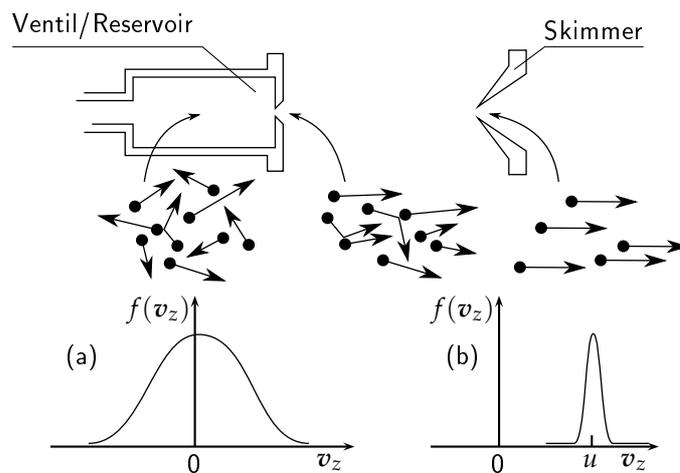


Abbildung 4.1.: Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_z)$  bei der adiabatischen Expansion. (a)  $f(v_z)$  im thermischen Gleichgewicht des Reservoirs und (b)  $f(v_z)$  nach der Expansion und Abschälung des Molekülstrahls. Abbildung nach Ref.[91]

Messung stark beeinflusst wird<sup>1</sup>

Die Stabilität der EI-Quelle des ToF-MS wurde durch Messung der Ionenhäufigkeit von  $\text{Ar}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Abbildung 4.2 zeigt die relative Abweichung von der mittleren Intensität. Die Schwankung der relative Häufigkeit der Trägergasionen liegt bei  $\pm 3\%$ , die von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  anfänglich zwischen  $\pm 5\%$  und fällt dann auf  $\pm 3\%$ . Zu bemerken ist, dass die relative  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ -Häufigkeit wegen der geringer werdenden Konzentration im Trägergas abnimmt. Bei der Photodissoziation der Radikalkationen wird allerdings nur ein kleiner Bereich (Strahlquerschnitt des PD-Lasers) des gesamten Ionisationsvolumens bestrahlt, so dass die Schwankung der Vorläuferhäufigkeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Häufigkeit der Fragmente haben sollte.

Einen viel größeren Einfluss auf die Häufigkeit der Fragmente ist von der Leistungsschwankung des PD-Lasers zu erwarten. Da der Farbstofflaser einen sehr

<sup>1</sup>Angenommen ein PD-Spektrum setzt sich aus 500 Punkten zusammen und das Experiment wird 150 mal bei einer Rate von 10 Hz wiederholt, so beläuft sich die Akkumulationszeit auf mehr als 2 Stunden.

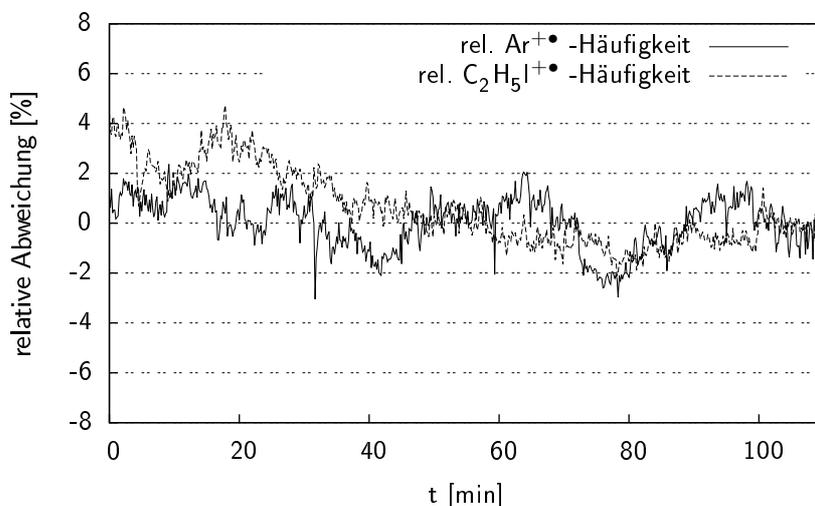


Abbildung 4.2.: Zeitliche Stabilität der relativen Ionenhäufigkeit vom Trägergas  $\text{Ar}^+$  und dem Molekülion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ .

großen Wellenlängenbereich abdeckt, sollte in weiterführenden Experimenten eine kontinuierliche Messung der Laserleistung erfolgen. Womit verlässliche Informationen über die Intensitäten der vibronischen Übergänge (Abschnitt.6.1) erhalten werden können.

Im folgenden wird die Auswirkung der Molekularstrahl/EI-Kombination auf die Ionenspektroskopie betrachtet. In Abbildung 4.3 (a) ist die Ionenausbeute in Abhängigkeit der Ventilverzögerung  $\Delta t_V$  gezeigt. Die Ventilöffnungszeit betrug  $350 \mu\text{s}$  wie an der zeitlichen Breite des ionisierten Gaspulses zu erkennen ist. Im vorderen Teil des Gaspulses befinden sich die am stärksten abgekühlten Moleküle, diese sollten sich in ihrem rovibronischen Minimum befinden. In Abbildung 4.3 (b) ist der  $\tilde{A}^2A_1(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  Übergang des  $\text{CH}_3\text{I}^+$  bei unterschiedlichen Ventilverzögerungen dargestellt. Die PD-Spektroskopie von  $\text{CH}_3\text{I}^+$  bei Ventilverzögerungen von  $70 \mu\text{s}$  und  $110 \mu\text{s}$  zeigt allerdings, dass es zu einer nicht unwesentlichen Verbreiterung der Signale kommt. Die Signalfbreite bei halber Höhe (FWHM) steigt von ca.  $5 \text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $15 \text{ cm}^{-1}$  an. Der zeitliche Unterschied der Ventilverzögerung zwischen  $70 \mu\text{s}$  und  $110 \mu\text{s}$  ist in Anbetracht der Gesamtöffnungszeit von  $350 \mu\text{s}$  nicht sonderlich groß, hat

aber einen großen Einfluss auf die Signaltbreite und somit die spektroskopische Auflösung. Die Ventilverzögerung ist also in dem oben beschriebenen Aufbau ein kritischer Parameter für die PD-Spektroskopie von kalten Ionen. Zusätzlich geht aus Abbildung 4.3 hervor dass die Rotationstemperatur der Moleküle im Molekularstrahl während des EI-Prozesses konserviert und durch die vibronischen Übergängen im Ion wiedergespiegelt wird. Da die Rotationskonstanten für einige Schwingungszustände des ionischen  $\tilde{A}^2A_1$ -Zustandes bekannt sind, konnte die Rotationskontur des gemessenen  $\tilde{A}^2A_1(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$ -Übergangs simuliert werden. Die Rotationskonstanten für den vibronischen Grundzustand des symmetrischen Kreisels  $\text{CH}_3\text{I}^+\bullet$  (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) betragen  $A = 5.2000 \pm 0.0008 \text{ cm}^{-1}$  und  $B = 0.25300 \pm 0.00014 \text{ cm}^{-1}$  [25] wobei die Coriolis Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt worden sind. Die Rotationskonstanten für den angeregten ionischen Zustand  $\tilde{A}^2A_1$  wurden wie in Referenz [25] durch lineare Extrapolation der Rotationskonstanten für die Übergänge  $\tilde{A}^2A_1(0,0,n) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  mit  $n = 9,11,12,13$  erhalten, diese betragen  $A = 4.93850 \pm 0.00205$  und  $B = 0.18469 \pm 0.00052$ . Die

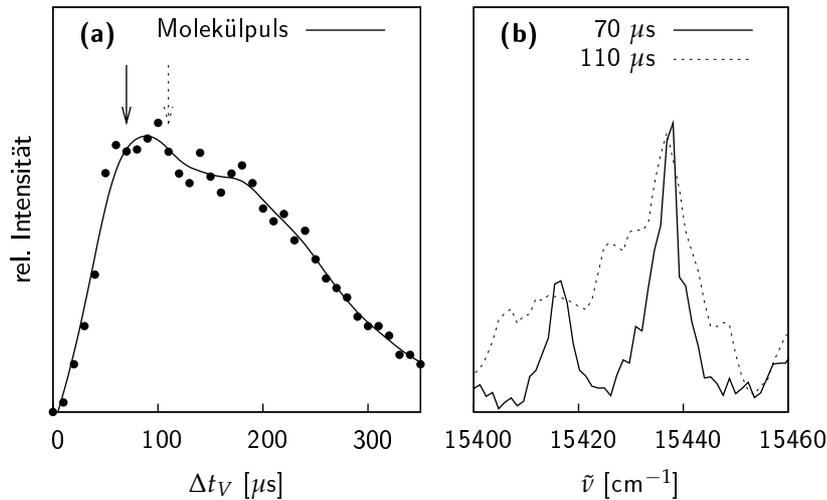


Abbildung 4.3.: Abhängigkeit der Bandenbreite bei unterschiedlichen Ventilverzögerungen (a) von  $70 \mu\text{s}$  und  $110 \mu\text{s}$  (b). Die Unzureichend gekühlten Moleküle im hinteren Teil des Gaspulses verursachen eine Verbreiterung des vibronischen Übergangs im Ion

Simulation wurde mit dem Programm Pgopher Ver. 7.1.108 durchgeführt[94], in Anhang A.1 sind die genauen Simulationsparameter aufgeführt.

Die simulierten Rotationskonturen sind in Abbildung 4.4 für zwei Ventilverzögerungen ( $\Delta t_V = 50 \mu\text{s}$  (a) und  $\Delta t_V = 100 \mu\text{s}$  (b) ) dargestellt. In der Simulation sind die im experimentellen Spektrum auftretenden Banden bei geringeren Wellenzahlen nicht berücksichtigt da diese heißen Banden zugeordnet werden.[95] Als Simulationsparameter diente die Linienbreite (Gauss-Form), die Bandenpo-

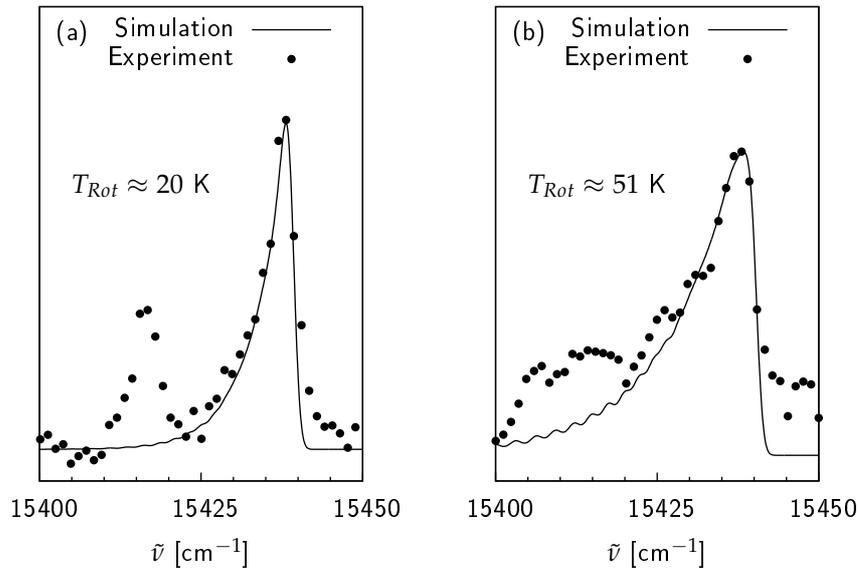


Abbildung 4.4.: Simulationen der Rotationskontur des  $\tilde{A}^2A_1(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$ -Übergangs bei unterschiedlichen Ventilverzögerungen (a)  $\Delta t_V = 50 \mu\text{s}$  und (b)  $\Delta t_V = 100 \mu\text{s}$ .

stion innerhalb des experimentellen Fehlers ( $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ) und im besonderen die Rotationstemperatur  $T_{Rot}$ . Die Bandenbreite (FWHM) vergrößert sich von  $5 \text{ cm}^{-1}$  auf  $18 \text{ cm}^{-1}$  und die Rotationstemperatur beträgt bei einer Ventilverzögerung von  $50 \mu\text{s}$  ungefähr 20 K, bei  $\Delta t_V = 100 \mu\text{s}$  steigt diese auf ca. 50 K an. Unter VUV-MATI- und REMPI-Bedingungen sind Rotationstemperaturen von 2 bis 30 K berichtet worden.[96, 97, 98] Die erhöhte Rotationstemperatur ist auf die unzureichend gekühlten Moleküle und die Anregung durch den Ionisationsprozess zurückzuführen.

Da in dieser Arbeit vibronische Übergänge untersucht wurden, ist die Population von Schwingungszuständen ungünstig, weil sonst Übergänge aus schwingungsangeregten Zuständen möglich sind. Die Schwingungstemperatur ist allerdings um einiges größer als die zuvor ermittelte Rotationstemperatur, wird angenommen das  $T_{vib} = 10 \cdot T_{Rot}$  so würden die Schwingungstemperaturen der Ionen  $T_{vib} = 200 - 500$  K betragen.[91] Dies würde einer Schwingungsenergie von  $140 - 350 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen.

Die niederenergetischste Mode des  $\text{CH}_3\text{I}^+\bullet$  liegen bei  $478 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , C-I-Streckschwingung)[99], die des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+\bullet$  bei  $220 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{11}$ , C-I-Biegeschwingung) und  $238 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{18}$ ,  $\text{CH}_3$ -Torsion).[28] Durch die Anregung im Ionisationsprozess können also Schwingungszustände dieser Molekülonen populiert sein. Bei  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^+\bullet$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^+\bullet$  steigt die Zahl der Biege- und Torsionsmoden. Deren Anregung würde sich nachteilig auf das spektroskopische Verfahren auswirken. Hierbei werden Übergänge aus dem Schwingungsangeregten Grundzustand wahrscheinlicher.

Die zeitliche Steuerung des Einlassventils hat einen großen Effekt auf die Photodissoziationsspektren. Daher wurde auch der Einfluss der Verzögerung des Photodissoziationslasers betrachtet. Die folgende Abbildung 4.5 zeigt den Einfluss der Laserverzögerung relativ zum Zeitpunkt der Ionenextraktion auf die Signalbreite des vibronischen Übergangs. Es wird wiederum der  $\tilde{A}^2A_1(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  Übergang des  $\text{CH}_3\text{I}^+\bullet$  gezeigt. Im Gegensatz zur Verzögerung des Ventils und der damit verbundenen Ionisierung warmer Moleküle hat die Verzögerung des PD-Lasers keinen nennenswerten Einfluss auf die Breite der Bandenkontur des vibronischen  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  Übergangs. Die Eigenschaften des Molekulpulses, die aus der Quelle extrahierten Ionen, werden also bei der EI nicht konserviert und es kommt zur Thermalisierung der Ionen in der EI-Quelle. Es kommt zur statistischen Verteilung der inneren Energie. Konsequenterweise kann daher die Laserverzögerung derart eingestellt werden, dass die Signalintensität maximal wird. Weiterhin konnte von Syage *et al.* gezeigt werden, dass es keinen signifikanten Einfluss der kinetischen Energie der zur EI verwendeten Elektronen gibt. Sie verwendeten Elektronen mit Energien zwischen 20 eV und 100 eV und konnten keine wesentliche Verbreiterung der Rotationskontur des  $\tilde{A}^2A_1(0,1,5) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  Übergangs beim  $\text{CH}_3\text{I}^+\bullet$  feststellen.[23] Durch die verminderte Elektronenenergie sinkt

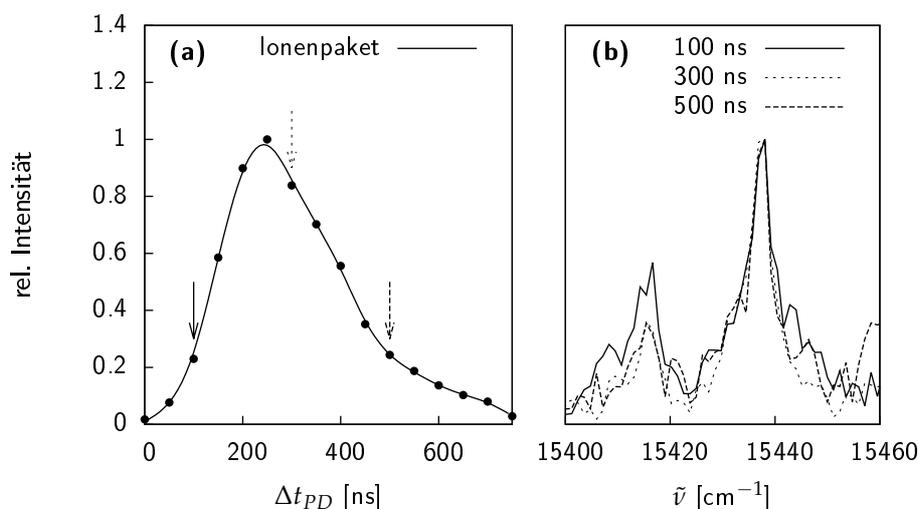


Abbildung 4.5.: Effekt der Laserverzögerung. Die Ionen werden thermalisiert die Eigenschaften des Molekulpulses (Teilabbildung (a)) werden nicht widerspiegelt. Zur Charakterisierung wurde der  $\tilde{A}(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  Übergang des  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  verwendet (Teilabbildung (b)). Die Pfeile repräsentieren die eingestellten Laserverzögerungen

aber die Ausbeute der Vorläuferionen für den PD-Prozess und es kommt zu einer verringerten Sensitivität, so dass die Elektronenenergie bei allen hier vorgestellten Experimenten auf 70 eV eingestellt wurde. Dies ist natürlich ein Ausschlusskriterium für gewisse Substanzen die unter den genannten Bedingungen kein oder nur ein sehr schwaches Molekülion aufweisen. So lässt sich beispielsweise das  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  als interessantes Ion nicht unter den genannten Bedingungen in ausreichender Häufigkeit erzeugen, weil das  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  bei der Ionisierung instantan zerfällt.

Die spektroskopische Auflösung der in dieser Arbeit vorgestellten EI/PD-Spektroskopie beträgt 6 bis  $15 \text{ cm}^{-1}$  und ist vergleichbar mit Verfahren bei denen noch kältere Ionen, mit beispielsweise REMPI, erzeugt werden.[28, 24] Ebenfalls ist es möglich mit der Kombination von kalten Molekülstrahlen und EI Molekülcluster zu erzeugen. Abbildung 4.6 zeigt das EI-Massenspektrum der 1-Iodpropancluster ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$ )<sub>n</sub>,  $n=1\dots 5$  ( $m/z=170, 340, 510, \dots$ ) unter

konventionellen EI-Bedingungen (70 eV). Die Cluster dissoziieren unter Ab-

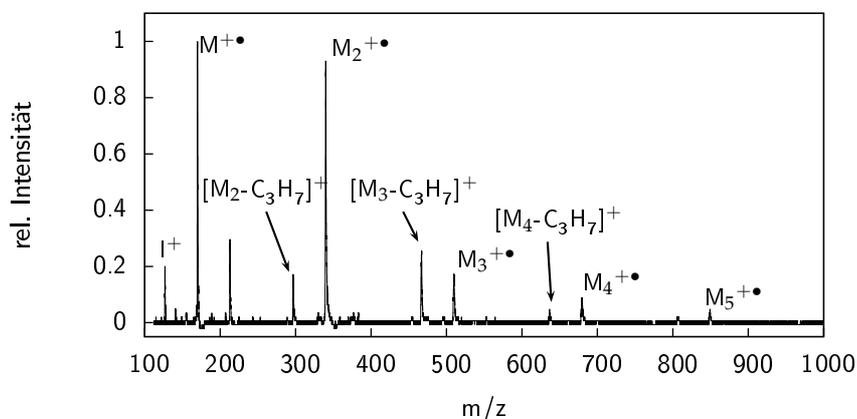


Abbildung 4.6.: EI-Massenspektrum von 1-Iodpropanclustern ( $M_n$ ) die mit der Molekularstrahl/EI-Kombination erzeugt wurden. Die Cluster zerfallen unter Abspaltung von  $C_3H_7^\bullet$ . Die einzelnen Massensignale sind den entsprechenden Clustern zugeordnet

spaltung von  $C_3H_7$ -Radikalen und nicht durch den Bruch der intermolekularen Bindung. Die Clusterbildung findet während der Expansion im Molekularstrahl statt, da hier die Teilchendichten und somit die Wahrscheinlichkeit das die Moleküle miteinander stoßen groß ist. Die Clusterbildung nach der Ionisation ist zum einen wegen der Coulombabstoßung und der viel geringeren Teilchendichten eher unwahrscheinlich. Das Auftreten von ionisierten Molekülclustern ist somit eine zusätzliche Bestätigung, das auch mit EI vibronisch kalte Molekülonen erzeugt werden können.

## 4.2. Massenseparation

Die Verwendung eines Reflektron-ToF-MS (Re-ToF-MS) ermöglicht es Ionen, die durch unterschiedliche Prozesse entstehen, die EI einerseits und die Photo-dissoziation andererseits, zu trennen. Die Ionentrennung ist auch notwendig, um die PD-Fragmentationen zu identifizieren und störende Fragmentationensignale zu unterdrücken.

Das Reflektron dient dabei als energiedispersives Element. Die folgende Abbildung 4.7 zeigt schematisch den Potentialverlauf der Ionenquelle und des

Reflektrons. In der ersten Stufe der Ionenquelle erfolgt die Ionenerzeugung wobei diese Ionen ( $M^{+\bullet}$ ) das gesamte Beschleunigungspotential der Quelle erfahren. Die kinetische Energie  $E_{kin}(M^{+\bullet})$  der Ionen  $M^{+\bullet}$ , die am Ort  $s_1$  gebildet

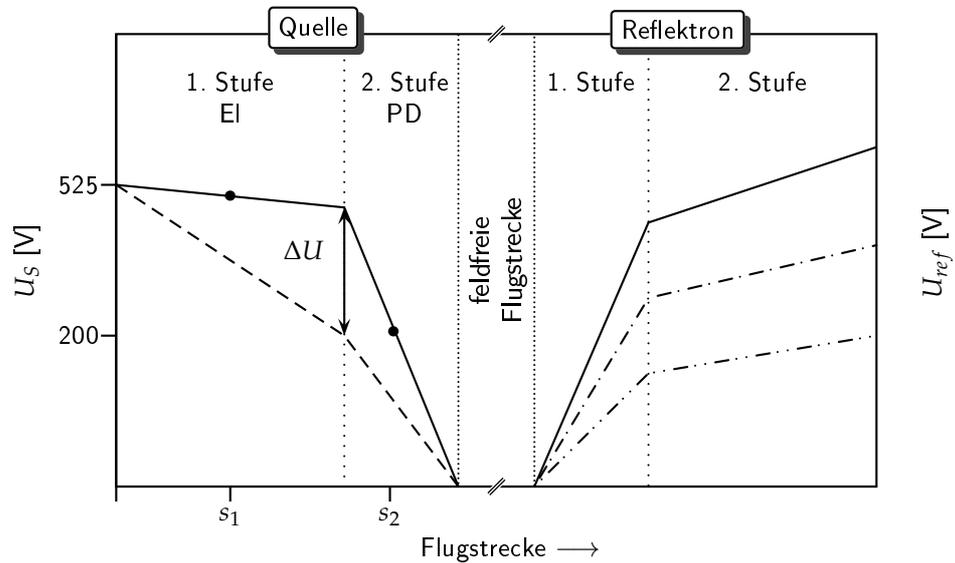
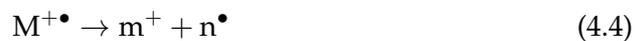


Abbildung 4.7.: Schematisches Potentialdiagramm von Ionenquelle und Reflekttron. Der Ionisierungs- und Dissoziationsort sind mit  $s_1$  bzw.  $s_2$  bezeichnet,  $dU$  entspricht der Potentialdifferenz beim Ionenabzug. Die Strichpunktlinien entsprechen im Reflektronteil der Potentialabsenkung.

werden, beträgt somit:

$$E_{kin}(M^{+\bullet}) = eE_1s_1 + eU_2. \quad (4.3)$$

In Gleichung 4.3 steht  $E_1$  für die elektrische Feldstärke der ersten Beschleunigungsstufe. Dissoziiert nun das Ion  $M^{+\bullet}$ , gemäß der Reaktionsgleichung:



am Ort  $s_2$  so besitzt das Fragmentation  $m^+$  die kinetische Energie  $E_{kin}(m^+)$ :

$$E_{kin}(m^+) = \frac{m}{M}e(E_1s_1 + E_2s_2) + eE_2s_2. \quad (4.5)$$

Das Ion  $M^{+\bullet}$  wird also bis zum Photodissoziationsort  $s_2$  durch die Felder  $E_1$  und  $E_2$  beschleunigt. Bei der Dissoziation überträgt  $M^{+\bullet}$  seine kinetische Energie massenanteilig auf das Fragmention  $m^+$ , dieses wird durch den Massenquotienten  $m/M$  deutlich.

Um nun  $M^{+\bullet}$  und  $m^+$  mittels des Reflektrons voneinander zu separieren sollten erstens die elektrischen Feldstärken  $E_1$  und  $E_2$  sehr unterschiedlich sein. Zweitens sollte der Quotient  $m/M$  klein sein, die Abspaltung eines schweren Neutralteilchens begünstigt also die Massenseparation, so dass:

$$E_{kin}(m^+) \ll E_{kin}(M^{+\bullet}) \quad (4.6)$$

gilt. Wird nun das Potential des Reflektrons verringert so treten die in der EI-Quelle gebildeten Ionen, mit kinetischen Energien  $E_{kin}(M^{+\bullet}) > eU_{ref}$ , durch den Ionenreflektor hindurch und könnten gegebenenfalls dahinter nachgewiesen werden (lineares ToF-MS). Die Ionen, die durch die Photodissoziation in der zweiten Beschleunigungsstufe gebildet wurden, werden allerdings reflektiert und können störungsfrei nachgewiesen werden.

In der folgenden Tabelle sind die elektrischen und geometrischen Parameter der kombinierten EI/PD-Ionenquelle gezeigt. Ebenfalls sind die kineti-

Tabelle 4.1.: Elektrische und geometrische Parameter der kombinierten EI/PD-Ionenquelle, sowie den daraus berechneten kinetischen Energien eines Ions mit  $m = 29$  u das im EI- bzw. PD-Prozess aus einem Molekülion ( $M = 154$ u) gebildet wird.

Repellerpotential, $U_R$	525 V
Extraktionspotential, $U_{ex}$	520 V
Feldstärke, 1. Stufe, $E_1$	2.9 V/cm
Feldstärke, 2. Stufe, $E_2$	577.8 V/cm
$d_1$	1.7 cm
$d_2$	0.9 cm
$s_{EI}$	0.8 cm
$s_{PD}$	0.2 cm
$E_{kin}(M^{+\bullet})$ , Gl. 4.3	522.4 eV
$E_{kin}(m^+)$ , Gl. 4.5	426.6 eV

schon Energien des Fragmentions aus dem PD-Prozess  $E_{kin}(m^+)$  und der EI

$E_{kin}(M^{+\bullet})$  aufgeführt. Aus der relativ simplen Betrachtungsweise und den nach Gleichung 4.3 und 4.5 berechneten kinetischen Energien ergibt sich ein Energieunterschied  $\Delta E_{kin}$  von ca. 100 eV. Dieser Unterschied ist mehr als ausreichend für die Ionenseparation mit dem Reflektron.

Abbildung 4.8 zeigt die schrittweise Verringerung des Reflektorpotentials. Ab

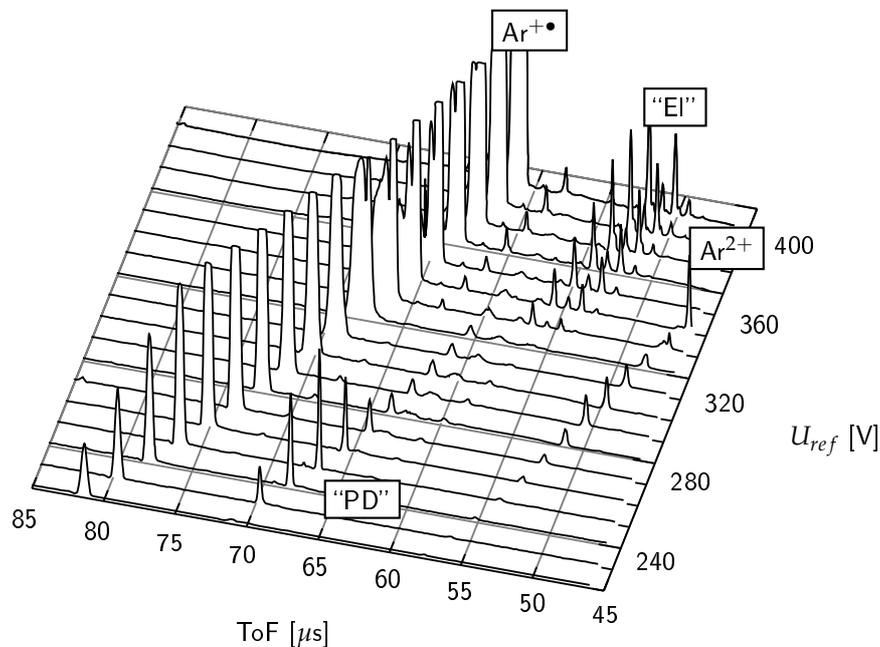


Abbildung 4.8.: Kombinierte EI/PD Massenspektren von  $C_2H_5I$  in Abhängigkeit des Reflektorpotentials. Bei  $U_{ref} = 320$  V werden die durch EI erzeugten Ionen nahezu vollständig diskriminiert.  $Ar^{+\bullet}$  lässt sich aufgrund des großen Überschusses, der Verwendung als Trägergas, nur unzureichend unterdrücken.

einem Reflektorpotential von  $U_{ref} \approx 320$  V werden die EI-Ionen nahezu vollständig diskriminiert. Bei  $U_{ref} \approx 250$  V wirkt die korrigierende Eigenschaft des Reflektrons auf die Ionen, die in der Quasi-Quelle, also in der zweiten Beschleunigungsstufe durch die Photodissoziation gebildet werden. Es zeigt sich, dass nicht nur ein einzelnes Fragment gebildet werden kann sondern auch, dass ein verzögertes Massenspektrum des Iodethans erhalten wird. Dieses ist in Abbildung gezeigt.

Die Massenauflösung der Photodissoziations-Massenspektren beträgt dabei

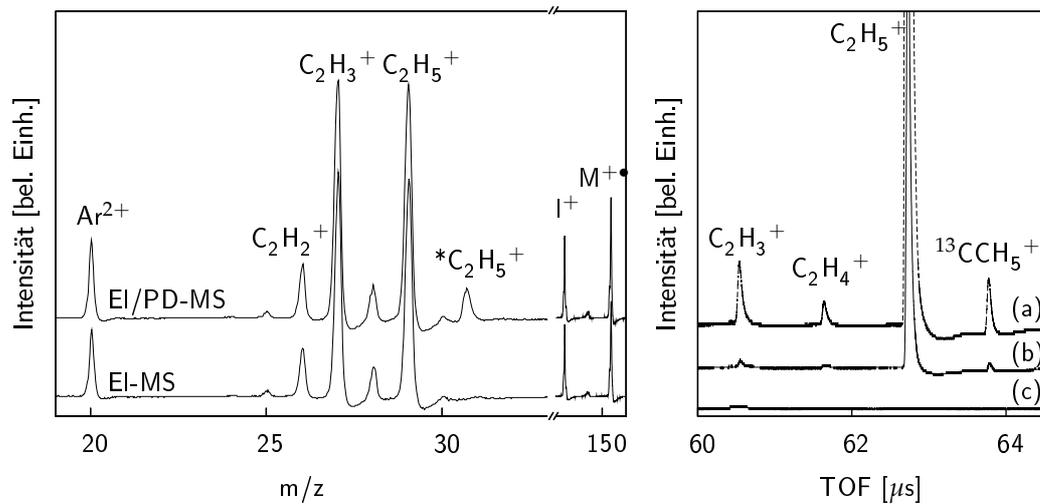


Abbildung 4.9.: EI/PD-MS (links) und PD-MS (rechts) von Iodethan. Bei Verringerung der Reflektorspannung werden die Ionen aus dem EI-Prozess vollständig diskriminiert. (a) und (b) wurden bei unterschiedlichem Detektorpotential gemessen um die weniger häufigen Fragmente zu identifizieren, (c) ohne Laser.

$$R(C_4H_9^+) = 510.$$

Ebenso zeigt sich, dass das ionisierte Trägergas (im vorliegenden Fall Argon) sich nicht vollständig unterdrücken lässt. Der große Überschuss des Trägergases und die dadurch hervorgerufene, breite (räumliche, zeitliche) Verteilung im Ionisationsvolumen verursacht eine große Verteilung der kinetischen Energie der Argonionen, die dann mit dem Reflektron nicht mehr separiert werden können. Das kann sich beispielsweise negativ auswirken, wenn Fragmentionen mit ungefähr  $m/z=40$  betrachtet werden und es somit zur Überlagerung mit  $Ar^{+\bullet}$ -Signal kommt. Es müsste dann ein anderes Trägergas verwendet werden.

### 4.3. Massenbestimmung

Eine korrekte Massenzuordnung und die Bestimmung unbekannter Fragmente ist nur möglich wenn ein PD-Massenspektren mit ausreichender Anzahl an bekannten Massensignalen vorhanden ist. Beispielhaft dazu sei das PD-MS einer Iodalkanmischung in Abbildung 4.10 gezeigt. Aus Abbildung 4.10 wird auch er-

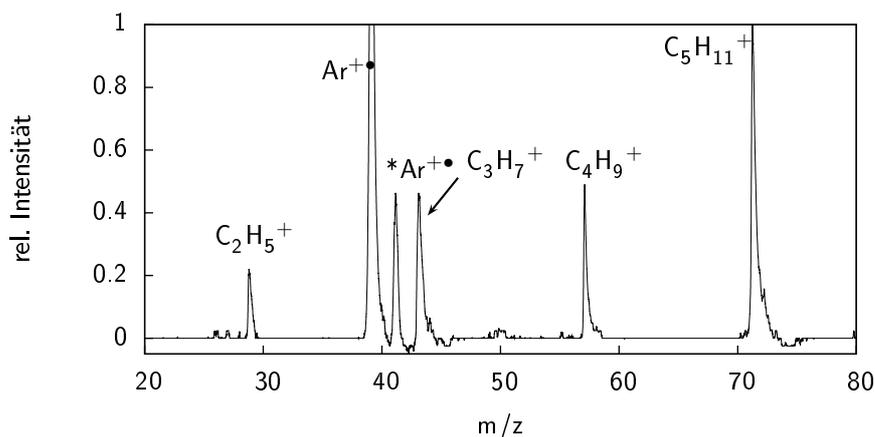


Abbildung 4.10.: PD-MS einer Iodalkan-Mischung (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I und C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>I). Beide Signale um m/z=40 gehören zum Trägergas Argon.

sichtlich, dass eine eindeutige Massenzuordnung zwingend notwendig ist um die Dissoziationsreaktionen richtig zu charakterisieren. Das wird insbesondere an den beiden Signalen des Ar-Trägergases deutlich, eines der Signale (Ar<sup>+</sup>) wird durch das direkt in der EI-Quelle ionisierte Argon hervorgerufen. Das weitere Signal (\*Ar<sup>+</sup>), bei längerer Flugzeit, kommt durch die Autoionisation hochangeregter Ar-Atome zustande. Dieses Signal kann zu einer Fehlinterpretation führen, wenn angenommen wird das die Alkylionen weiteren Fragmentierungsreaktionen durch Photonenabsorption unterliegen. Das Signal könnte dann fälschlicherweise als C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/z=41) identifiziert werden. Die spektroskopische Charakterisierung zeigt die folgende Abbildung (Abb. 4.11).

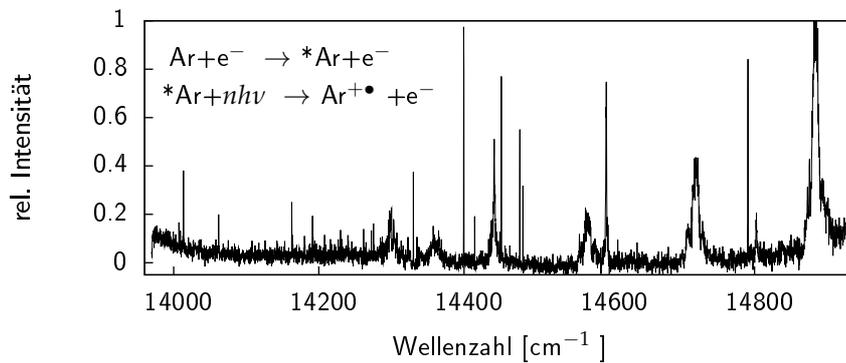


Abbildung 4.11.: Spektroskopie hochangeregter Argon Atome (\*Ar), durch die Bestrahlung mit dem PD-Laser kommt es zur Autoionisation von \*Ar

Im Spektrum der hochangeregten Ar-Atome lassen sich eine Vielzahl an Atomresonanzen erkennen. Die Linienbreite liegt dabei im Bereich der Laserbandbreite von  $0.3$  bis  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Kombination von Massenspektrometrie und Ionenspektroskopie ermöglicht hierbei eine eindeutige identifizierung der einzelnen Ionen in einem Massenspektrometer.



# 5. Photo- und stoßinduzierte Dissoziation

In diesem Kapitel werden die Massenspektren der photo- und stoßinduzierten Zerfallsreaktionen dargestellt (Abschnitt 5.2 und 5.3). Erste Versuche der Photodissoziation wurden mit dem Sektorfeldmassenspektrometer durchgeführt (Abschnitt 5.1). Hierbei sollten zwei Zerfallskanäle des Propylbenzolradikalkations untersucht werden.

Weiterhin wird auf die Photodissoziationsmassenspektren (PDMS) der Iodalkane hinsichtlich der verwendeten Anregungsenergien und auftretenden Fragmentationen eingegangen. Das Erscheinungsbild der PDMS und CID-MS soll unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anregungsenergien und Prozesse mit einer Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse erklärt werden (Abschnitt. 5.4).

## 5.1. Photodissoziation im Sektorfeld-MS

Die Photodissoziation von Molekülionen im Sektorfeldmassenspektrometer wurde bereits von Mukhtar *et al.* durchgeführt, sie modifizierten ein ZAB-2f Massenspektrometer derart, dass der Ionen- und Laserstrahl kollinear ausgerichtet waren.[18] In dieser Arbeit wurde der Laserstrahl rechtwinklig zum Ionenstrahl ausgerichtet (Abb. 3.2) und durch Multirefektion wurde das Ionenstrahlprofil abgedeckt. Die Photodissoziation sollte durch Einstrahlen mit einem Ar-Laser erreicht werden. Dazu wurde der Laser im multiline Modus bei 6 W und bei den diskreten Wellenlängen 488.0 nm (2 W), 476.5 nm (0.8 W) und 454.5 nm (0.2 W) betrieben.

Die Funktionalität des modifizierten ZAB-2f als PD-Spektrometer wurde mittels Untersuchung der Dissoziation des Phenylpropanradikalkations überprüft. Es ist gut bekannt, dass die Dissoziation von Phenylalkanradikalkationen bei der die charakteristischen Fragmentationen mit  $m/z=91$  ( $C_7H_7^+$ ) und  $m/z=92$  ( $C_7H_8^+$ ) gebildet werden, eine starke Energieabhängigkeit besitzen.[17, 18, 19, 20, 21] Abbildung 5.1 zeigt das Reaktionsschema des Phenylpropanradikalkations und die Bildung der charakteristischen Fragmentationen. Die in Abbildung 5.1 angegebenen kritischen Energien  $E_0$  stammen aus Referenz [17]

Die Bildung des Benzylkations ( $m/z=92$ ) findet bevorzugt statt da zum einen die Aromatizität im Übergangszustand erhalten bleibt und zum anderen die Reaktion durch die Bildung des Ethenmoleküls thermodynamisch begünstigt wird. Wenn die Moleküle des Phenylpropans Photonen absorbieren, sollte

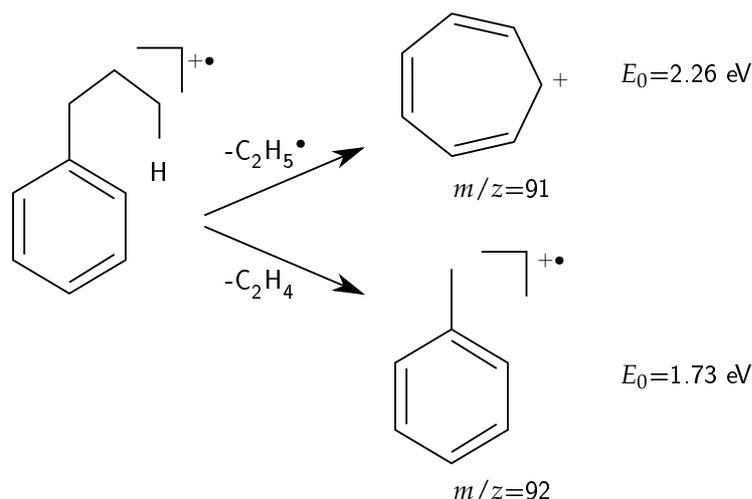


Abbildung 5.1.: Zerfallsreaktion des Phenylpropanradikalkations. Die Abspaltung von Ethen führt zur Bildung des Benzylradikalkations ( $m/z=92$ ) mit einer kritischen Energie von  $E_0=2.26 \text{ eV}$ . Die Abspaltung des Alkylradikals ( $C_3H_6^\bullet$ ) führt zur Bildung des Cycloheptatrienylkations ( $m/z=91$ ). Die kritische Energie beträgt hier  $E_0=1.73 \text{ eV}$ . [17]

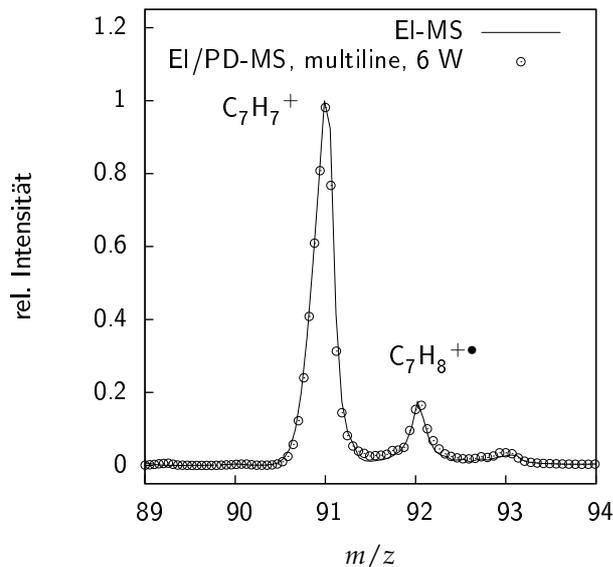


Abbildung 5.2.: EI-MS und EI/PD-MS von  $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ . Das EI-MS ist durch die Linie und das PD/EI-MS durch Punkte dargestellt. Bei der Einstrahlung mit dem Laser lassen sich keinerlei Effekte auf die relative Intensität der Fragmentionen mit  $m/z=91$  und  $m/z=92$  erkennen.

sich dies in einer Veränderung der relativen Intensitäten der Fragmentionen mit  $m/z=91$  und  $m/z=92$  zeigen. Die Bildung des  $C_7H_7^+$  ist bei Anregung der Molekülionen und Population höherenergetischer Zustände bevorzugt, da die Wahrscheinlichkeit für das Überschreiten der größeren Energiebarriere steigt. Das EI Massenspektrum und das kombinierte EI/PD-Massenspektrum im Massenbereich von 89 bis 94 zeigt Abbildung 5.2. Dabei wurde mit maximaler Laserleistung (6 W) im multiline Modus eingestrahlt. Wie aus dem dargestellten Massenspektrum ersichtlich wird, lassen sich keine relativen Intensitätsunterschiede der Ionen  $C_7H_7^+$  und  $C_7H_8^{+\bullet}$  feststellen.

Um ausschließlich die Absorption der Molekülionen und dessen Zerfälle ( $C_9H_{12}^{+\bullet}$ ) zu untersuchen, wurden diese durch Auswahl einer geeigneten Magnetfeldstärke selektiert. Die Zerfallsprodukte wurden dann durch den elektrostatischen Analysator (ESA) hinsichtlich ihrer kinetischen Energie aufgetrennt (siehe Abschnitt 2.2.2, MIKE-Spektroskopie). Somit konnten zunächst

die unimolekularen Zerfälle des Molekülions nachgewiesen werden. Diese zeigen sich im MIKE-Spektrum in Abbildung 5.3. Das metastabile Phenylpropan-Radikalkation zerfällt dabei zu den Kationen  $C_8H_9^+$  und  $C_7H_7^+$ , sowie zu den Radikalkationen  $C_7H_8^{+\bullet}$  und  $C_6H_6^{+\bullet}$ , deren Bildung aber weniger bevorzugt ist (Intensität ca. 15%, relativ zum Häufigsten Fragment).

Da im Vergleich des EI-Massenspektrums zum EI/PD-Massenspektrum keine Unterschiede in den relativen Intensitäten von  $C_7H_7^+$  und  $C_7H_8^{+\bullet}$  auftreten, die Intensitätsschwankungen unabhängiger Messungen betragen hierbei 1-5%, wird im folgenden die Akkumulation von Laserstrahlung hinsichtlich der Freisetzung der kinetischen Energie (KER) untersucht.

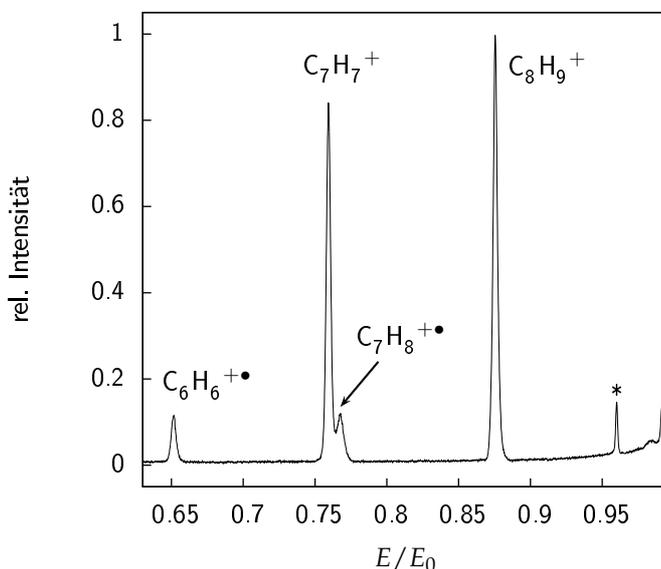


Abbildung 5.3.: MIKES von  $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$ . Das Molekülion zerfällt unimolekular zu  $C_6H_6^{+\bullet}$ ,  $C_7H_7^+$ ,  $C_7H_8^{+\bullet}$  sowie  $C_8H_9^+$ . Die Bildung der Kationen ( $C_7H_7^+$ ,  $C_7H_8^{+\bullet}$ ) findet bevorzugt statt. Der Asterisk steht für ein Artefakt.

Der KER wurde nach Gleichung 2.15 aus der Signalbreite bei halber Höhe aus den MIKE-Spektren berechnet. Dieser beträgt  $T_{0.5}=(0.03\pm 0.01)$  eV und ist wesentlich kleiner als der in Ref.[17]. Das dazugehörige Signal bei 454.5

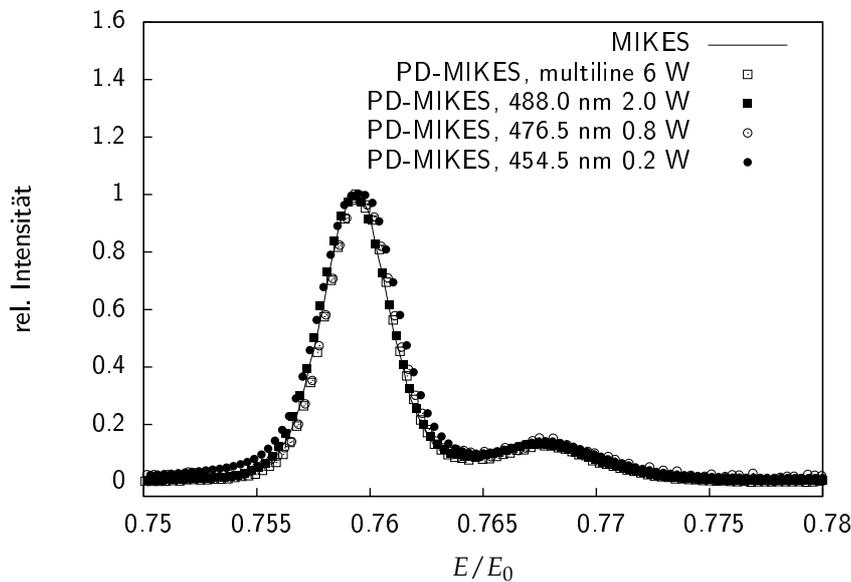


Abbildung 5.4.: MIKES und PD-MIKES von  $C_6H_5-C_3H_7^{+\bullet}$  bei unterschiedlichen Anregungsenergien. Es kann keine signifikante Verbreiterung der Signale festgestellt werden. Die leicht Signalverbreiterung bei 454.5 nm liegt innerhalb des experimentellen Fehlers.

nm weist eine gewisse Verbreiterung auf, allerdings liegt diese im Bereich des Messfehlers für die MIKE-Spektroskopie. Aus den dargestellten PD-MIKE-Spektren bzw. aus dem daraus ermittelten KER wird ersichtlich, dass es zu keiner feststellbaren Änderung der kinetischen Energie der Fragmente kommt und die Molekülonen somit keine Energie aufnehmen. Dies kann unter anderem durch die viel zu geringe Wechselwirkungszeit  $t_{WW}$  der Ionen mit dem Laserstrahl verursacht werden. Die Flugzeit durch das Laserstrahlprofil (max. 7mm) beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV lediglich ca. 71 ns. Im Vergleich mit der Wechselwirkungszeit im  $\mu s$ -Bereich von, beispielsweise Ionenfallen fällt der obige Wert sehr gering aus.[76] Bei den Experimenten von Mukhtar *et al.* können die Ionen in der gesamten Flugstrecke zwischen Magnet und elektrostatischem Analysator Energie aufnehmen.[18] Die Flugzeit zwischen Magnet und ESA beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 6

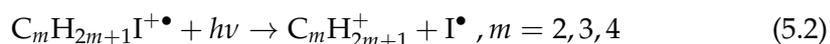
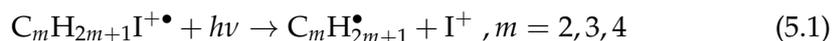
kV ungefähr 5-6  $\mu\text{s}$ , so dass die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme mehrerer Photonen steigt, wenn die Relaxation des Moleküliions langsam ist. Mit den Experimenten von Hwang *et al.* wurde bei der Photodissoziation von  $\text{C}_9\text{H}_{12}^{+\bullet}$  in einem modifizierten Sektorfeld-MS (VG ZAB-E) ein signifikanter Effekt bei der Bestrahlung mit 488.0 nm beobachtet.[17] Dies konnte mit dem hier beschriebenen Aufbau nicht erzielt werden.

In weiterführenden Experimenten sollte der CW-Laserstrahl zerhackt werden, so dass die Detektion der Fragmentationen phasensensitiv erfolgen kann. Mit der phasensensitiven Detektion könnten die Zerfälle der metastabilen Ionen von den photoinduzierten unterschieden werden.

Da der oben beschriebene Versuch der Photodissoziation in dem Sektorfeld-MS nicht gelungen ist wird in den folgenden Abschnitten die Photodissoziation von Radikalkationen in einem Flugzeitmassenspektrometer mit gepulsten Lasern beschrieben.

## 5.2. Photodissoziationsmassenspektrometrie der Iodalkan-Radikalkation

Prinzipiell können die Iodalkanradikalkationen ( $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{I}^{+\bullet}$ ,  $m=2,3,4$ ) zwei Zerfallsreaktionen unterliegen, die beide den Bruch der C-I-Bindung beinhalten. Diese möglichen Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen dargestellt, wobei die Ladung entweder am Alkylrest ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}^{+\bullet}$ ) oder am Iod ( $\text{I}^+$ ) verbleibt:



Das Alkylkation  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}^+$  könnte dann weiter fragmentieren. In den UV-PD-Massenspektren der Iodalkane können die Fragmente  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  und  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  auftreten.[100, 101]

Die Photodissoziationsmassenspektren (PD-MS) von  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  sowie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  zeigen die Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7. Dabei wurden die entsprechenden Molekülionen festfrequent mit dem PD-Laser bestrahlt. Einerseits erfolgte die PD mit Wellenlängen, die Absorption über einen resonanten

Zwischenzustand ermöglichen, andererseits wurden die Molekülonen mit UV-Photonen bestrahlt. Die Pulsenergien bei der resonanten Dissoziation lag zwischen 2-5 mJ. Für die UV-Photodissoziation wurde der Excimerlaser verwendet und die relativ hohe Ausgangsleistung mit Hilfe von Strahlteilern auf ca. 5 mJ reduziert.

Die Reaktionen nach Gleichung 5.1 und 5.2 werden im folgenden unter Berücksichtigung der verwendeten Anregungsenergien betrachtet. Die resonante Anregung des  $\text{CH}_3\text{I}^{\bullet}$  erfolgte über den  $\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1 \leftarrow \tilde{\text{X}}^2\Pi_{1/2}$ -Übergang ( $\tilde{\nu} = 17238\text{cm}^{-1}$ , 2.14 eV), womit der vierte Oberton der C-I-Streckschwingung ( $\nu_3$ ) angeregt wurde.[95] Dabei werden durch die Absorption von zwei Photonen 4.28 eV aufgenommen, wodurch eine Überschussenergie von  $E_{ex}=1.50$  eV über der berichteten Bindungsdissoziationsenergie im  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand von 0.99 eV resultiert.[24] Wie aus dem Spektrum ersichtlich wird, können bei dieser Anregung beide Reaktionskanäle (Gl. 5.1 und 5.2) eröffnet werden. Somit werden  $\text{CH}_3^+$  sowie  $\text{I}^+$  Kationen beobachtet.

Auch bei der Photodissoziation mit UV-Photonen werden beide Reaktionswege beobachtet, wobei durch die Absorption von einem bzw. zwei Photonen Überschussenergien von  $E_{ex}=1.25$  eV und  $E_{ex}=5.27$  eV resultieren. Durch die höhere Überschussenergie könnte erwartet werden, dass bei der UV-Photodissoziation wesentlich mehr Reaktionskanäle eröffnet werden. Allerdings ist dies nicht der Fall, da keine weiteren intensiven Fragmentationensignale zu beobachten sind.

Durch die resonante 2-Photonendissoziation oder die UV-Photodissoziation können höhere ionische Zustände ( $\tilde{\text{B}}, \tilde{\text{C}}, \tilde{\text{D}} \dots$ ) populiert werden. Betrachtet man die Photoelektronenspektren (PE-Spektren) des  $\text{CH}_3\text{I}$ , so ist ersichtlich, dass sowohl die resonante Anregung als auch die UV-Absorption zum Übergang in den  $\tilde{\text{B}}^2\text{E}$ -Zustand führen kann.[7] Die Absorptionsmaxima der  $\tilde{\text{B}}$ -Zustände liegen bei  $36294\text{cm}^{-1}$  und  $41940\text{cm}^{-1}$  (4.5-5.2 eV) oberhalb des ionischen Grundzustandes und der  $\tilde{\text{B}}^2\text{E} \leftarrow \tilde{\text{A}}^2\text{E}_{1/2,3/2}$ -Übergang erfolgt laut Siegbahn *et al.* durch Anregung eines am Iodatome lokalisierten Elektrons in ein pseudo- $\pi$ -Orbital der Methylgruppe ( $n\pi$ -Übergang) wobei die Symmetrie des Ions durch Jahn-Teller-Kopplung zu  $\text{C}_s$  verringert wird.[102] Zerfällt nun das  $\text{CH}_3\text{I}^{\bullet}$  im  $\tilde{\text{B}}^2\text{E}$ -Zustand so ist die Ladung vielmehr am Iodatome lokalisiert, womit  $\text{I}^+$  in den PD-MS beobachtet werden kann (siehe Abbildung 5.5).

Die Photodissoziation von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  wurde durch Einstrahlen bei 15487

$\text{cm}^{-1}$  und  $32468 \text{ cm}^{-1}$  ( $308 \text{ nm}$ ) erreicht. Die resonante Anregung des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  erfolgte über den  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}^2E_{1/2}$ -Übergang wobei der 15. Oberton der C–I-Streckschwingung ( $\nu_{10}$  laut Ref. [28]) angeregt wird. Durch die Absorption von zwei Photonen wird eine Energie von  $30974 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.84 \text{ eV}$ ) aufgenommen. Die Bindungsdissoziationsenergie  $D_0(\text{C} - \text{I})$  im  $\tilde{A}$ -Zustand wurde auf Basis der spektroskopischen Untersuchungen auf  $(7500 \pm 177) \text{ cm}^{-1}$  ( $0.93 \pm 0.02 \text{ eV}$ ) abgeschätzt (Abschnitt.6.1.3). Mit der resonanten Anregung verbleibt also eine Überschussenergie von  $E_{ex}=1.26 \text{ eV}$  über der Bindungsdissoziationsenergie, wobei durch Einphotonen-UV-PD eine Überschussenergie von  $E_{ex}=1.44 \text{ eV}$  über der Bindungsdissoziationsenergie resultiert. Bei der Zweiphotonen-UV-PD würde eine Energie von  $E_{ex}=5.47 \text{ eV}$  im Molekül deponiert. Auch hier kann, wie bei  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ , eine Anregung in höhere ionische Zustände auftreten.[26] Die PD-Massenspektren des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  bei  $15487 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $32468 \text{ cm}^{-1}$  zeigt Abbildung 5.6. Bei der resonanten Dissoziation über den  $\tilde{A}$ -Zustand lässt sich, im Unterschied zu  $\text{CH}_3\text{I}$ , nur das entsprechende Alkylion  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  beobachten.

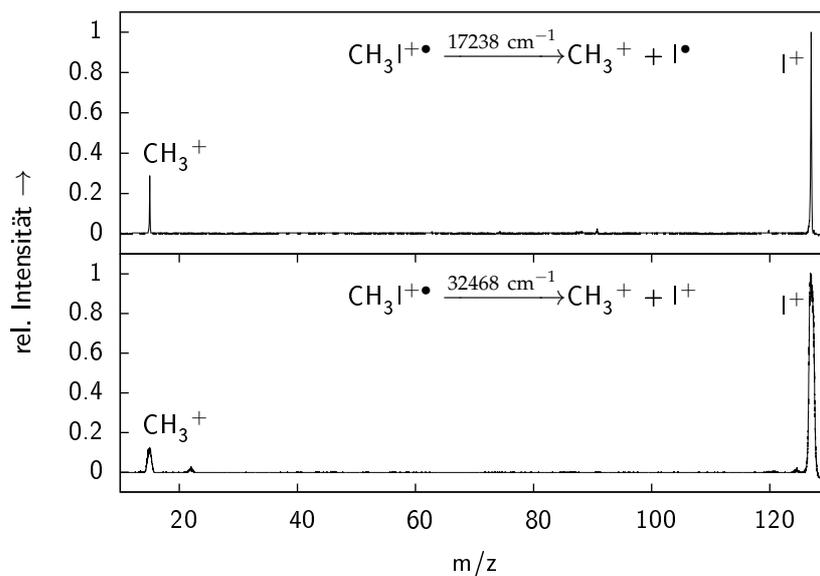


Abbildung 5.5.: PD-MS von  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  bei resonanter Zweiphotonen-Anregung über den  $\tilde{A}^2A_1$  Zustand (oben) und UV-Photodissoziation bei  $32468 \text{ cm}^{-1}$  (unten). Beide Anregungen führen zur Bildung von  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{I}^+$ .

Iodkationen treten erst bei der UV-Photodissoziation auf bei der mehrerer UV-Photonen absorbiert werden müssten. Es wird angenommen, dass der Ladungstransfer auf das elektropositivere Iod erst bei einer Anregung in höhere ionische Zustände auftritt, so wie es auch bei  $\text{CH}_3\text{I}^{\bullet}$  der Fall ist.

Die He-I-PE-Spektren des Iodethans weisen Übergänge zwischen dem ionischen Grundzustand und dem zweiten angeregten Zustand auf ( $\tilde{\text{B}} \leftarrow \tilde{\text{X}}^2E_{1/2,3/2}$ -Übergang).[26] Nach Kimura *et al.* wird beim  $\tilde{\text{B}} \leftarrow \tilde{\text{X}}$ -Übergang das am Iodatomb lokalisierte Elektron in ein am Alkylrest lokalisiertes  $\pi$ -Orbital angeregt.[26] Das Absorptionsmaximum des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes liegt  $23954 \text{ cm}^{-1}$  (2.97 eV) oberhalb  $\tilde{\text{X}}_1^2E_{1/2}$ . Trotzdem wird in den PD-MS bei resonanter Anregung nur  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  beobachtet (vgl. Abb. 5.6, oben). Die resonante Zweiphotonen-Anregung mit  $\tilde{\nu}=15487 \text{ cm}^{-1}$  würde zur Anregung in den (möglicherweise bindenden)  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand führen. Die Dissoziation kann dann erfolgen wenn der  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand ins Dissoziationskontinuum von  $\tilde{\text{A}}$  zerfällt (vgl. Abb. 2.4, Abschnitt 2.4). Die UV-Photodissoziation im  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand kann durch die Absorption mehrerer Photonen erfolgen womit, die Dissoziationsenergie in diesem Zustand überschritten wird. Durch die im elektronischen Übergang erfolgte Ladungsverschiebung ( $n \rightarrow \pi$ ) ist  $\text{I}^+$  in den PDMS zu beobachten (vgl. Abb. 5.6 (unten)).

Des weiteren wurde die resonante Dissoziation von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{\bullet}$  durch Einstrahlen bei  $13538 \text{ cm}^{-1}$  erreicht (Bande 2 Abb. 6.7, Abschnitt 6.2). Die UV-Photodissoziation erfolgte wie in den zuvor beschriebenen Experimenten mit  $32468 \text{ cm}^{-1}$  (308 nm). Aus den in Abschnitt 6.2 dargestellten Spektren ist eine genaue Zuordnung des spektroskopischen Übergangs nicht möglich. Durch die resonanten Zweiphotonen-Absorption kann eine Energie von  $27080 \text{ cm}^{-1}$  (3.35 eV) aufgenommen werden.

Bei der resonanten Anregung über eine Schwingungszustand in  $\tilde{\text{A}}$  wird ein dem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  analoges Verhalten beobachtet, d.h. es tritt nur  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  auf. Die UV-Photodissoziation führt wiederum zur Bildung von  $\text{I}^+$  und  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ . Auch bei  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  können höher energetische Zustände angeregt werden, wie aus He-I-PE-Spektren ersichtlich wird.[26] Das Absorptionsmaximum des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes liegt bei  $21212 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $25648 \text{ cm}^{-1}$  (2.63-3.18 eV) oberhalb der ionischen Grundzustände, trotzdem wird nur  $\text{C}_3\text{H}_7^{\bullet}$  beobachtet. Da der spektroskopische Übergang nicht eindeutig zu identifizieren ist, muss davon ausgegangen werden, dass Übergänge von beiden Grundzuständen möglich sind.

Die Dissoziation des ersten angeregten Zustand des  $C_3H_7I^{+\bullet}$  kann, wie bei  $C_2H_5I^{+\bullet}$ , durch interne Konversion vom  $\tilde{B}$ -Zustand ins Dissoziationskontinuum von  $\tilde{A}$  erreicht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei nieder energetischer Anregung über den resonanten  $\tilde{A}$ -Zustand im wesentlichen nur die entsprechenden Alkylkationen ( $C_mH_{2m+1}^+$ ,  $m = 2, 3, 4$ ) gebildet werden. Das  $CH_3I^{+\bullet}$  bildet dabei eine Ausnahme, da hier sowohl bei resonanter- als auch UV-Photodissoziation beide Reaktionskanäle eröffnet werden. Bei der UV-PD mit  $32468\text{ cm}^{-1}$  tritt allerdings neben dem entsprechenden Alkylkation immer auch das Iodkation auf. Dies ist auch bei den größeren Homologen der Fall. Der Ladungstransfer auf das elektropositive Iod findet also erst bei höheren Anregungsenergien statt. Es kann angenommen werden, dass ausgehend vom ionischen Grundzustand bei der UV-Absorption, die Population höher energetischer ionischer Zustände möglich ist. Allerdings kann auch durch die resonante Anregung ein

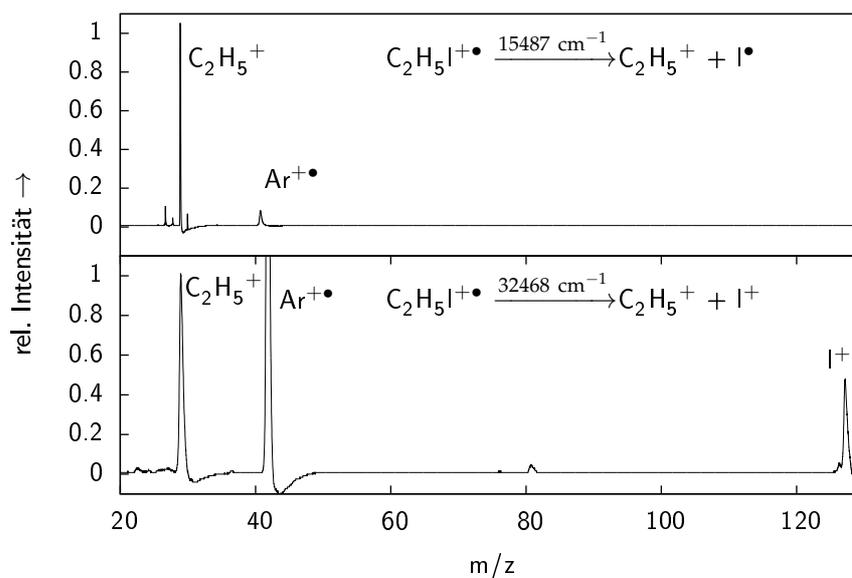


Abbildung 5.6.: PD-MS von  $C_2H_5I^{+\bullet}$  bei resonanter Zweiphotonen-Anregung über den  $\tilde{A}$  Zustand (oben) und UV-Photodissoziation bei  $32468\text{ cm}^{-1}$  (unten). Bei resonanter Anregung tritt nur  $C_2H_5^+$  auf. Die UV-PD führt hingegen zur Bildung von  $C_2H_5^+$  und  $I^+$ .

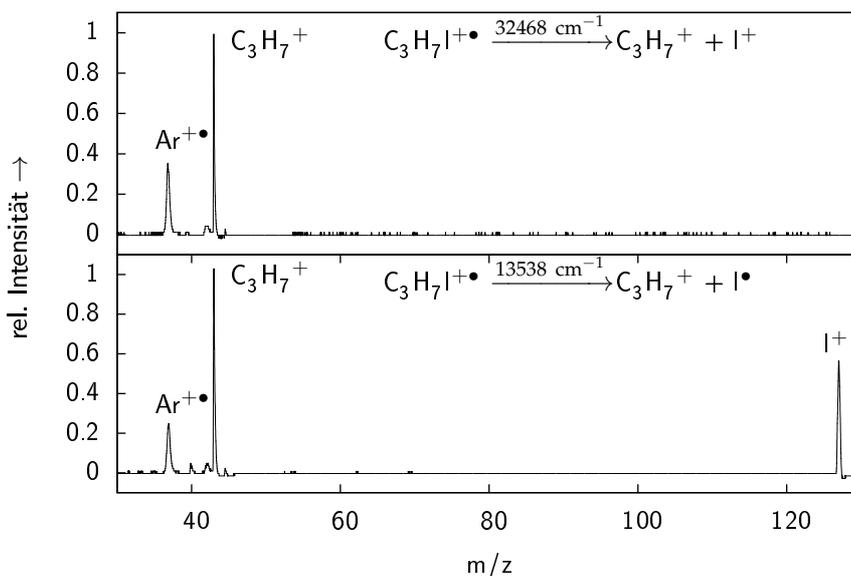


Abbildung 5.7.: PD-MS von  $C_3H_7I^{+\bullet}$  bei resonanter Zweiphotonen-Anregung über den  $\tilde{A}$  Zustand (oben) und UV-Photodissoziation bei  $32468 \text{ cm}^{-1}$  (unten). Bei resonanter Anregung tritt nur  $C_3H_7^+$  auf. Die UV-PD führt hingegen zur Bildung von  $C_3H_7^+$  und  $I^+$ .

$\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  Übergang erfolgen, wobei der  $\tilde{B}$ -Zustand in das Dissoziationskontinuum von  $\tilde{A}$  zerfällt. Dadurch können bei der UV-Absorption die Ionen  $C_2H_5^+$  bzw.  $C_3H_7^+$  auftreten.

Das allgemeine Fragmentierungsverhalten von  $C_mH_{2m+1}^+$ ,  $m = 3, 4$  ist unabhängig von der Isomerie der Iodalkane, so dass diese anhand ihrer Massenspektren nicht unterschieden werden können.

Das Fragmentierungsverhalten der Iodalkane unter den Bedingungen der Mehrphotonenabsorption im UV-Bereich (355 nm, 287 nm) wurde bereits von Kühlewind *et al.* untersucht. In Ihren Messungen zeigten sich zwei konkurrierende Reaktionskanäle bei der Absorption eines UV-Photons durch das Molekülion, welche den in dieser Arbeit dargestellten Reaktionen entsprechen (Vgl. Gleichungen 5.1, 5.2). Das für aromatische Moleküle bekannte ladder switching Modell [103, 104] für die Mehrphotonenionisation/Dissoziation besitzt also auch für die Iodalkane Gültigkeit.[100] Mit dem hier dargestellten

Verfahren können aufgrund des unspezifischen Ionisationsverfahrens keine konformationspezifischen Reaktionen untersucht werden. Von Park *et al.* wurden bei  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  konformationspezifische Reaktionskanäle bei der PD im Wellenlängenbereich von 700-400 nm gefunden.[105] Außerdem konnte gezeigt werden, dass bei der Photodissoziation von  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$ -Isomeren im Bereich 730-560 nm ( $13699\text{-}17857\text{ cm}^{-1}$ ) nur  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  auftreten.[106]

Die Überschussenergie aus der Anregung kann in Translationsenergie (KER) oder vibronische Anregung der Fragmente überführt werden. Die Iodalkane können beispielsweise unter der Abspaltung eines im  $^2P_{1/2}$  und  $^2P_{1/2}$ -Zustand befindlichen I-Atoms<sup>1</sup> zerfallen. [54]Für die Dissoziation der Iodalkan-Radikalkationen kann ähnliches angenommen werden.

Weiterhin ist ersichtlich dass die Massendiskriminierung beim Trägergas Argon aufgrund der großen (räumlichen und zeitlichen) Verteilung in der Ionenquelle nicht ausreicht. Das zeigt sich in den PD-MS ab dem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ . Bei der PD-Massenspektrometrie des  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  lässt sich das ionisierte Trägergas noch diskriminieren da das Reflektorpotential aufgrund der geringen Masse und somit geringen kinetischen Energie des Methyliums sehr stark abgesenkt werden kann (vgl. Gleichung 4.6).

Eine thermodynamische Betrachtung der Dissoziationsreaktionen nach Gleichung 5.1 und 5.2 erfolgt in Abschnitt 5.4. Dazu wurden die entsprechenden Auftrittsennergien ( $AE$ ) und Bildungsenthalpien ( $\Delta_f H$ ) der Fragmentationen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}^+$  und  $\text{I}^+$ ) herangezogen. Die Zahlenwerte für die Ionisierungs- und Auftrittsennergien sind in Tabelle 5.2 gezeigt und wurden im Wesentlichen der Literatur entnommen bzw. entsprechend Abschnitt 2.6 berechnet.

Bei der Photodissoziation der homologen Iodalkan-Radikalkationen können also durch Auswahl der entsprechenden Anregungsenergien Reaktionskanäle selektiv eröffnet werden.

---

<sup>1</sup>Die I-Atome könnten zustandsselektiv ionisiert werden, womit die energetische Verzweigung des Reaktionskanals bestimmt werden kann.

### 5.3. Vergleich von MIKES,CID und PD-MS der Iodalkan-Radikalkation

Im vorangehenden Abschnitt wurden bereits die Zerfallsreaktion der Iodalkane bei unterschiedlichen Anregungsenergien beschrieben. Auffällig war dabei, dass bei der resonanten Zweiphotonen-Dissoziation, abgesehen von  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ , nur der Bruch der C–I-Bindung mit Ladungserhalt am Alkylrest, zu beobachten war und es nicht zu Brüchen von C–C- und C–H-Bindungen kommt.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass bei der Photodissoziation mit  $32468\text{ cm}^{-1}$  neben dem entsprechenden Alkylkation auch das Iodkation auftritt (vgl. Abbildungen 5.6-5.7). Im Folgenden soll daher ein weiterer Vergleich mit einer Methode zur hochenergetischen Aktivierung, der stoßinduzierten Dissoziation, gemacht werden. Damit soll die Frage beantwortet werden ob möglicherweise die gleichen oder weitere Reaktionskanäle auftreten.

Die experimentellen Bedingungen für die Aufnahme der MIKE- bzw. CID-Spektren wurden bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben. Als Stoßgas wurde Argon verwendet und der Druck in der Stoßzelle lag zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar. Bei einem Stoßzellendruck von  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar sind für die relativ kleinen Iodalkane nur Einfachstöße zu erwarten. Wird der Stoßzellendruck vergrößert, so steigt die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstöße an. Bei einer Abschwächung der Vorläuferintensität um 50 % erfahren bis zu 25 % der Ionen zwei Stöße, was in [34, 107] belegt ist.

Die Zerfälle der metastabilen Molekülionen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  sowie  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  zeigt Abbildung 5.8 dabei ist die Häufigkeit der Fragmentionen, die im zweiten feldfreien Raum des MS (vgl. Abb. 3.1) gebildet werden, gegen das Verhältnis  $E/E_0$  aufgetragen. Das Potential  $E$  entspricht dabei der am ESA anliegenden Spannung und bei  $E_0$  wird das Molekülion durch den ESA transmittiert. Untersuchungen der isomeren Verbindungen haben keine Unterschiede im Fragmentationsverhalten gegenüber der n-Alkyl substituierten Iodalkane gezeigt.

Im MIKE-Spektrum des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  sind keine wesentlichen zu Zerfallsreaktionen beobachten. Die schwachen Signale für  $\text{CH}_2\text{I}^+$ ,  $\text{CHI}^{+\bullet}$  und  $\text{I}^+$  werden durch Restgas in der Stoßzelle hervorgerufen und stammen nicht aus dem Zerfall des metastabilen Molekülions. Der Asterisk markiert ein zufällig transmittiertes Ion

das keinem Massenverlust zuzuordnen ist. Bei der Stoßaktivierung (Abb.5.8 (a)) lassen sich die Fragmentationen  $C_2H_4I^+$ ,  $CH_2I^+$ ,  $CHI^{+\bullet}$  und  $I^+$  erkennen, die durch den Zerfall des durch Stöße hoch angeregten Molekülions verursacht werden. Es kommt zur schrittweisen Abspaltung des Alkylrestes. Auffällig ist hierbei, dass es kein Signal für das Ethylion gibt ( $C_2H_5^+$  sollte bei  $E/E_0=0.18$  auftreten). Es wird angenommen, dass dies durch ein experimentelles Problem, einer verminderten Transmission bei geringen kinetischen Energien der Fragmente hervorgerufen wird. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das magnetische Feld zur Vorläuferselektion driftet und so die Vorläuferionenhäufigkeit zu gering ist, um noch dessen Fragmente zu detektieren. Dieses Problem konnte aber durch unabhängige Messungen ausgeschlossen werden. Im MIKE-Spektrum des metastabilen  $C_3H_7I^{+\bullet}$  (Abb.5.8 (d)) lassen sich, wie zuvor beim Iodethan, keine Fragmentationen erkennen. Erst durch Stoßaktivierung (Abb.5.8 (c)) des Molekülions treten Fragmente auf die, durch die schrittweise Abspaltung des Alkylrestes hervorgerufen werden. Somit lassen sich die Ionen  $C_2H_4I^+$ ,  $CH_2I^{+\bullet}$  und  $I^+$  beobachten. Anders als bei  $C_2H_5I^{+\bullet}$  tritt bei der Stoßaktivierung auch das Propylion ( $C_3H_7^+$ ) auf, was im Vergleich zur UV-Photodissoziation auch zu erwarten war. Da auch  $I^+$  in den CID-Spektren auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Molekülionen mehr als einen Stoß erleiden. Für die Iodalkan-Radikalkationen mit Massen im Bereich von 156 bis 184 u und einem angenommenen Stoßquerschnitt  $a$  von 600 pm ergibt sich bei einer Beschleunigungsspannung von  $eU_0 = 6$  keV näherungsweise eine maximale Energie von 1.73 bis 1.88 eV ( $13953-15163$  cm<sup>-1</sup>) die bei einem Stoß aufgenommen werden kann. Da bei den verwendeten Stoßgasdrücken Mehrfachstöße wahrscheinlicher werden, können die Molekülionen wesentlich mehr Energie akkumulieren. Einfachstöße können zur einer Anregung führen, welche Vergleichbar mit der resonanten Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustands der Iodalkanone ist. Um die Energie eines UV-Photons (308 nm, 4.02 eV) zu erreichen muss das Molekülion mindestens dreimal stoßen, dabei stellen die angegebenen Energien Maximalwerte dar.

Aus den Spektren der metastabilen Ionen von  $C_2H_5I^{+\bullet}$ ,  $C_3H_7I^{+\bullet}$  und  $C_4H_9I^{+\bullet}$  geht hervor, dass die entsprechenden Ionen innerhalb des experimentell beobachtbaren Zeitbereichs keine wesentlichen Zerfallsreaktionen erleiden. Die Lebenszeit beträgt  $\tau > 10 - 12$   $\mu$ s (bei einer Beschleunigungsspannung

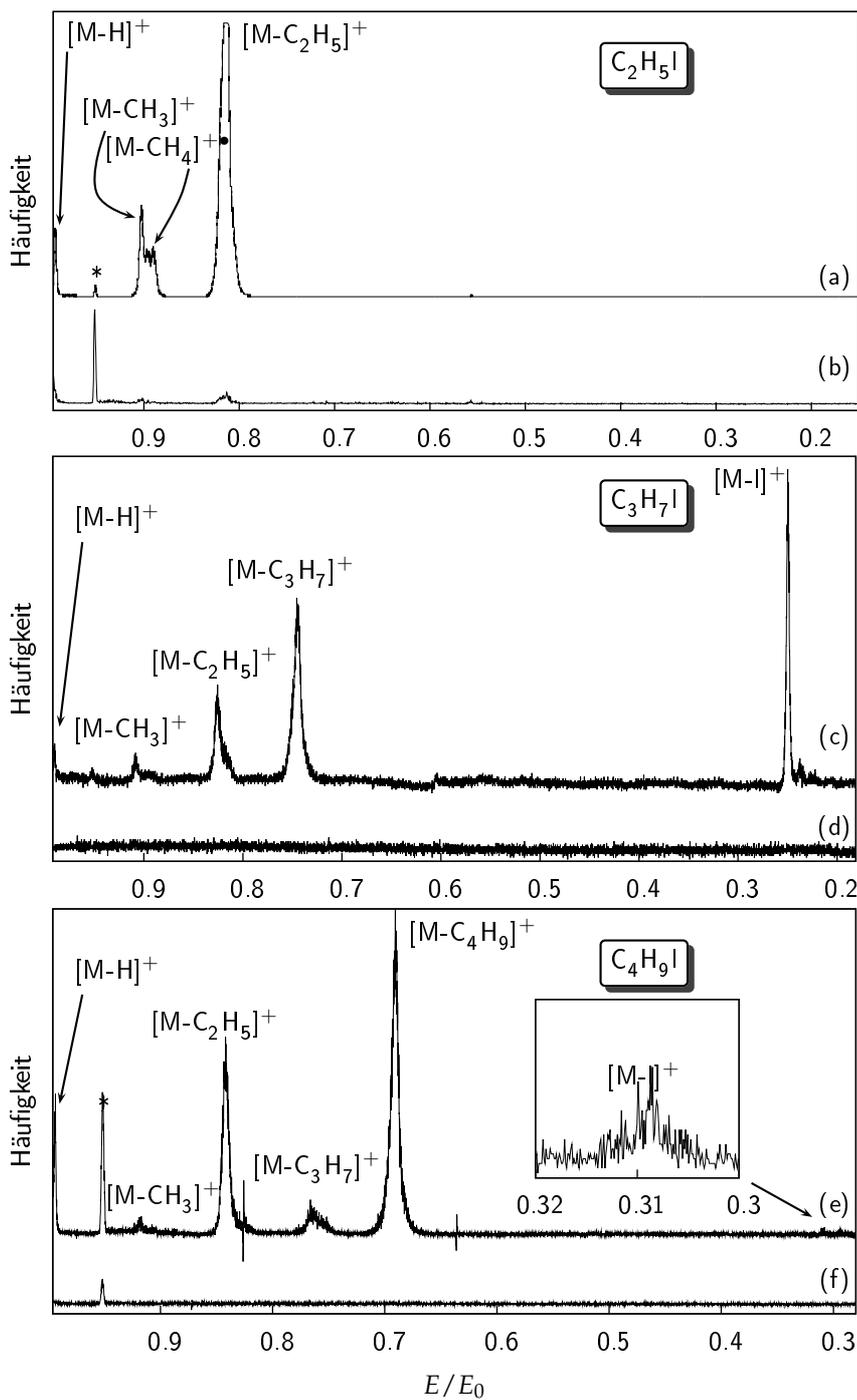


Abbildung 5.8.: MIKES (b,d,f) und CID (a,c,e) der metastabilen Molekülonen von  $C_2H_5I^{\bullet+}$ ,  $C_3H_7I^{\bullet+}$ ,  $C_4H_9I^{\bullet+}$ . Das mit \* markierte Signal entspricht einem Artefakt.

von  $U_{acc} = 6$ ) was die Vermutung nahe legt, dass der initiale Bruch der C-I-Bindung ein schneller Prozess mit einer geringen Energiebarriere ist. Kürzere Lebenszeiten der Molekülonen könnten beobachtet werden wenn Zerfälle im ersten feldfreien Raum des Massenspektrometers untersucht würden. Es kann lediglich die Bildung von Iodalkyl und Iodalkenylionen durch die Stoßaktivierung beobachtet werden. Der Ladungstransfer auf das elektropositivere Iodatome tritt nur bei höheren Anregungsenergien auf, wie es auch bei der UV-PDMS beobachtet wird.

## 5.4. Energetik der dissoziierenden Iodalkan-Radikalkationen

Um das Erscheinungsbild der PD-Massenspektren und CID-Spektren zu erklären wird im Folgenden auf die thermodynamischen Verhältnisse der Dissoziationsreaktionen eingegangen. Dazu werden im Wesentlichen die Ionisierungsenergien der Iodalkane und die Auftrittsenergien ( $AE$ ) der entsprechenden Alkylkationen ( $C_nH_{2n+1}^+$ ) und Iodkationen betrachtet. Des Weiteren werden die Auftrittsenergien des Alkylkations und des Iodkations mit der, durch die Zweiphotonen-Absorption aufgenommene Energie verglichen.

Die Ionisierungsenergien ( $IE$ ) der untersuchten Iodalkane liegen im Bereich von 9.08 bis 9.93 eV[28, 26, 108] und durch die Spin-Bahn-Aufspaltung ergeben sich jeweils zwei erste Ionisierungsenergien die, wenn bekannt, angegeben wurden. Bei Verlängerung der Alkylkette werden die Ionisierungsenergien verringert, um ca. 0.08 eV je eingefügter Methylengruppe. Die Auftrittsenergien der entsprechenden Alkylkationen liegen im Bereich von 12.24 - 9.57 eV wobei diese mit steigender Größe des Alkylrestes also steigender thermodynamischer Stabilität abnimmt. Die  $AE$  der Iodkationen liegen im Bereich von 12.90 - 12.28 eV, wobei für die Dissoziation des Iodethan-Radikalkations eine Auftrittsenergie des  $I^+$  von  $AE(I^+) = 14.08$  eV berichtet wurde.[109] Dieser Wert ist wahrscheinlich nicht korrekt er sollte vielmehr zwischen den Auftrittsenergien des  $I^+$  von  $CH_3I^+$  und  $C_3H_7I^+$  liegen und wurde daher aus Referenzdaten berechnet. Die  $AE(I^+)$  wurde von Williams *et al.* zu  $12.45 \pm 0.05$  eV angegeben wobei dieser Wert auch etwas zu hoch erscheint und ebenfalls berechnet wurde.[110] Weiterhin sind keine experimentellen Werte für die Auftrittsenergien von  $I^+$  des 1-

und 2-Iodpropan sowie des 2-Iodbutans bekannt, diese wurden entsprechend Gleichung 2.33 wie folgt berechnet:

$$AE(I^+) = \Delta_f H(C_m H_{2m+1}^\bullet) - \Delta_f H(C_m H_{2m+1} I) + \Delta_f H(I^+) \quad (5.3)$$

In obiger Gleichungen 5.3 steht  $AE(I^+)$  für die Auftrittsenergie des Iodkations,  $\Delta_f H(C_m H_{2m+1}^\bullet)$  für die Bildungsenthalpie des entsprechenden Alkylrestes und  $\Delta_f H(C_m H_{2m+1} I)$  für die Bildungsenthalpie des neutralen Moleküls. Die zur Berechnung der Auftrittsenergien verwendeten Bildungsenthalpien der Moleküle und Alkylradikale zeigt Tabelle 5.1, wobei alle Werte für eine Temperatur von 298.15 K angegeben werden. Die Bildungswärme des  $I^+$  beträgt  $\Delta_f H(I^+)$

Tabelle 5.1.: Bildungsenthalpien von 1- und 2- $C_3H_7I$  und 2- $C_4H_9I$  sowie den entsprechenden Alkylkationen, alle Werte in eV bei 298.15 K

Molekül	$\Delta_f H(C_m H_{2m+1} I)$	$\Delta_f H(C_m H_{2m+1}^\bullet)$
$C_2H_5I$	$0.102 \pm 0.016^a$	$1.30 \pm 0.02^b$
1- $C_3H_7I$	$-0.337 \pm 0.018^c$	$1.05 \pm 0.01^b$
2- $C_3H_7I$	$-0.39 \pm 0.01^d$	$0.9172 \pm 0.0104^b$
2- $C_4H_9I$	$-0.65 \pm 0.06^e$	$0.74 \pm 0.02^d$

<sup>a</sup> Borkar *et al.* Ref. [111], <sup>b</sup> Bodi *et al.* <sup>b</sup> aus Ref. [112], <sup>c</sup> Lias *et al.* [64], <sup>d</sup> Stevens *et al.* [113], <sup>e</sup> Oliveira *et al.* [114]

= 11.622 eV.[115] Mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Werten ergibt sich eine Auftrittsenergie des  $I^+$  aus  $C_2H_5I^\bullet$  zu  $AE(I^+) = (12.771 \pm 0.025)$  eV. Dieser Wert 2.1 eV kleiner als der von Irsa *et al.*[109] aber Konsistent mit den Auftrittsenergien der anderen Alkylkationen der Iodalkane. Für 1- $C_4H_9I$  wurde die Auftrittsenergie zu  $AE(I^+) = (11.86 \pm 0.06)$  eV berechnet und ist 0.6 eV kleiner als in Ref. [110].

Die Auftrittsenergien des  $I^+$  wurden zu  $AE(I^+) = (12.335 \pm 0.038)$  eV für 1- $C_3H_7I^\bullet$  bzw.  $AE(I^+) = (12.14 \pm 0.02)$  eV für für 2- $C_3H_7I^\bullet$  berechnet. Für 2- $C_4H_9I$  ergibt sich  $AE(I^+) = (11.7 \pm 0.1)$  eV.

Die genauen Zahlenwerte der Ionisierungs- und Auftrittsenergien zeigt Tabelle 5.2 wobei der Vollständigkeit halber  $CH_3I^\bullet$  mit aufgeführt ist. Bei  $CH_3I^\bullet$  beträgt der Unterschied der Auftrittsenergien für die konkurrierenden Reaktionskanäle nach Gleichung 5.1 und 5.2 lediglich 0.8 eV. Vergleicht man die Auftrittsenergien der Fragmentionen  $AE(CH_3^+)$  und  $AE(I^+)$  mit der

Tabelle 5.2.: Ionisierungs- und Auftrittenergien der entsprechenden Alkylkationen und des Iodkations (alle Werte in eV).

Molekül	$IE$	$AE[C_nH_{2n+1}]$	$AE(I^+)$
CH <sub>3</sub> I	9.534±0.005/10.151±0.005 <sup>0</sup>	12.24±0.01 <sup>5</sup>	12.90±0.05 <sup>8</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	9.349±0.006/9.932±0.006 <sup>1</sup>	10.53±0.01 <sup>6</sup>	12.771±0.025 <sup>q</sup>
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	9.27±0.02/9.82±0.02 <sup>2</sup>	9.84±0.01 <sup>7</sup>	12.335±0.038 <sup>q</sup>
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	9.19±0.02 <sup>3,a</sup>	9.77±0.02 <sup>7</sup>	12.14±0.02 <sup>q</sup>
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	9.24±0.02 / 9.79±0.02 <sup>2</sup>	9.74±0.02 <sup>4</sup>	11.86±0.06 <sup>q</sup>
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	9.08±0.01 <sup>4,a</sup>	9.57±0.02 <sup>4</sup>	11.705±0.098 <sup>q</sup>

<sup>0</sup> IE für beide ionische Grundzustände  $\tilde{X}_1 \ ^2E_{3/2}$ ,  $\tilde{X}_2 \ ^2E_{1/2}$  aus Ref. [24], <sup>1</sup> IE für beide ionische Grundzustände  $\tilde{X}_1 \ ^2E_{3/2}$ ,  $\tilde{X}_2 \ ^2E_{1/2}$  aus Ref. [28], <sup>2</sup> IE für beide ionische Grundzustände  $\tilde{X}_1 \ ^2E_{3/2}$ ,  $\tilde{X}_2 \ ^2E_{1/2}$  aus Ref. [26], <sup>3</sup> Brand *et al.* Ref. [116], <sup>4</sup> Oliviera *et al.* Ref. [114], <sup>5</sup> Mintz *et al.* [117], <sup>6</sup> Borkar und Szetáry Ref. [111], <sup>7</sup> Rosenstock *et al.* Ref.[118], <sup>8</sup> Tsuda *et al.* Ref.[119], <sup>q</sup> nach Gleichung 5.3, <sup>a</sup> Nur ein Wert für beide Zustände bekannt

durch die Zweiphotonen-Absorption aufgenommene Energie ( $2 \times 17238 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2h\nu=3.942 \text{ eV}$ , vgl. Abschnitt 5.2), so ist diese um 1.85 bzw. 0.58 eV größer als die entsprechenden  $AE$  wenn vom ionischen Grundzustand ( $\tilde{X}^2E_{3/2}$ ) ausgegangen wird. Bei der UV-PD werden die  $AE$  bei ein- bzw. Zweiphotonen-Absorption um 0.7 bis 5.3 eV überschritten. Unter Berücksichtigung der thermodynamischer Eigenschaften ist so das Auftreten beider Ionen sowohl bei der resonanten Anregung als auch bei der UV-PD ersichtlich (Vgl. Abb. 5.5). Werden nur thermodynamische Größen in Betracht gezogen sollten weitere Fragmente auftreten, z.B. CH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> mit einer Auftrittenergie von  $AE(\text{CH}_2\text{I}^+)$  von (12.78±0.02) eV.[120] welches allerdings nicht beobachtet werden konnte.

Bei der Verlängerung der Alkylkette der Iodalkane steigt der energetische Unterschied der Reaktionskanäle (Gl. 5.1,5.2) bei C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I<sup>+</sup>• auf 2.3 eV an, was zur bevorzugten Bildung von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> bei der resonanten Anregung führt. Durch die Zweiphotonen-Absorption können 3.84 eV ( $2 \times 15487 \text{ cm}^{-1}$ , Abb.5.6) aufgenommen werden, so dass C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> und I<sup>+</sup> in den PD-MS auftreten sollten (vgl. Tab. 5.2). Es wird aber nur C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> beobachtet. Das Iodkation kann aber bei der UV-Photodissoziation gebildet werden. Wie bei CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>• wäre unter Berücksichtigung der  $AE$  auch die Bildung von CH<sub>2</sub>I<sup>+</sup> ( $AE(\text{CH}_2\text{I}^+)=13.7 \text{ eV}$ )[109] möglich, lässt sich aber nicht beobachten.

Bei C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I<sup>+</sup>• und C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I<sup>+</sup>• liegt die Differenz der Auftrittenergien zwischen

2.5 und 2.17 eV (Vgl. Tab. 5.2). Die Bildung der entsprechenden Alkylkationen ist auch in diesen Fällen bei resonanter Anregung bevorzugt. Die resonante Anregung des  $C_3H_7I^{+\bullet}$  erfolgte bei  $13538\text{ cm}^{-1}$  (Bande 2 Abb. 6.7, Abschnitt 6.2) wodurch 3.36 eV aufgenommen werden könnten und beide Auftretensenergien ( $AE(I^+), AE(C_3H_7^+)$ ) überschritten würden. Wiederum tritt kein  $I^+$  auf. Erst bei der UV-Photodissoziation lässt es sich beobachten. Bei der Photodissoziation der Iodbutanisomere im Bereich von 480-700 nm (20834-14286) laut Park *et al.* nur  $C_4H_9^+$  auf.[106]

Bei der Stoßaktivierung der Iodalkan-Radikalkationen bilden sich eine Vielzahl von Fragmentationen (Abschnitt 5.3). Für das Auftreten von  $CH_2I^+$  bei der Dissoziation von  $C_2H_5I^{+\bullet}$  wurde eine Auftretensenergie von  $AE(CH_2I^+)=13.7\text{ eV}$  angegeben.[109] Demnach müsste das Molekülion mindestens drei Stöße erleiden wobei eine maximale Energie von 14.5 eV oberhalb des ionischen Grundzustandes zu akkumuliert werden könnte.

Die Bevorzugung eines Reaktionskanals wird durch die Differenz der Bildungsenthalpien  $\Delta_f H$  der entsprechenden Produkte bestimmt:

$$\Delta_f H(A^+, B^\bullet) - \Delta_f H(A^\bullet, B^+) = \Delta E_0 \quad (5.4)$$

Die Bildungsenthalpien der Alkylkationen sind im Allgemeinen kleiner als die des  $I^+$ , wobei die Energiedifferenz bei  $CH_3I$  mit  $\Delta_f H(I^+)=11.62$  und  $\Delta_f H(CH_3^+)=11.34$  lediglich  $\Delta E_0=0.28\text{ eV}$  beträgt. Bei den anderen Iodalkanen liegt  $\Delta E_0$  zwischen 2.27 eV und 3.79 eV (Referenzdaten in Anhang A.2) womit die Bildung der Alkylionen bevorzugt stattfindet. Trotzdem ist die relative Intensität des  $CH_3^+$  bei der UV-PD mit 15 % relativer Intensität ziemlich klein ist, was aus der thermodynamischen Betrachtungsweise nicht zu erwarten wäre.

Bei den größeren Iodalkanen ( $C_2H_5I, C_3H_7I, C_4H_9I$ ) entsprechen die relativen Intensitäten der Alkylkationen und  $I^+$  dem thermodynamischen Trend, die Intensität von  $I^+$  liegt dabei zwischen 50-60 % der Alkylkationen. Unter den Bedingungen der Stoßaktivierung findet die Bildung des Alkylkations ebenfalls bevorzugt statt, wobei sich dies nur bei  $C_3H_7I^{+\bullet}$  mit Verlässlichkeit abschätzen lässt.

Wie aus der oben ausgeführten Betrachtung ersichtlich wird, lässt sich unter bloßer Berücksichtigung der thermodynamischen Eigenschaften das Erscheinungsbild der PD-Massenspektren nicht vollständig erklären. Obwohl bei der

resonanten Anregung die  $AE$  des  $I^+$  der entsprechenden Iodalkane überschritten wird, lässt sich dieses nur bei  $CH_3I^{+\bullet}$  beobachten. Weiterhin gibt es große Unterschiede hinsichtlich der auftretenden Reaktionskanäle zwischen der resonanten Anregung über den  $\tilde{A}$ -Zustand und der Stoßaktivierung. Bei der Stoßaktivierung wird eine Mannigfaltigkeit von Zuständen angeregt wobei eine Vielzahl von Reaktionskanälen eröffnet werden kann. Hingegen findet bei der resonanten Anregung über einen spezifischen vibronischen Zustand (C-I Streckschwingung bei  $CH_3I^{+\bullet}$  und  $C_2H_5I^{+\bullet}$ ) die Dissoziation bevorzugt entlang dieser Bindung statt. Bei nichtresonanter Anregung, der UV-Photodissoziation oder CID, wird die Energie gleichverteilt, so dass die aus thermodynamischer Sicht möglichen Reaktionskanäle auch auftreten.

## 5.5. Photodissoziationsmassenspektrometrie der Radikalkationen von Chlorbenzol und Iodbenzol

### 5.5.1. Chlorbenzol-Radikalkation

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Photodissoziation von Iodalkan-Radikalkationen mit größer werdendem Molekulargewicht betrachtet. Einerseits weil sich Iodalkane durch ihre niederenergetischen vibronischen Übergänge zur spektroskopischen Charakterisierung eignen und deren energetische Eigenschaften mit vielfältigen Methoden untersucht wurden. Andererseits weil sich das in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Massenseparation bevorzugt anwenden lässt, da das schwere Iodradikal den Großteil der kinetischen Energie mit sich nimmt.

Das Photodissoziationsmassenspektrum von  $C_6H_5Cl^{+\bullet}$  bei einer Anregungsenergie von  $\tilde{\nu}=19231\text{ cm}^{-1}$  (520 nm) zeigt Abbildung 5.9. Hierbei sind sowohl das EI-Massenspektrum als auch das EI/PD-Massenspektrum dargestellt. Im EI/PD-Massenspektrum treten weitere Signale auf, die durch die Bestrahlung des Moleküls bzw. seiner Fragmente hervorgerufen werden, diese sind mit  ${}^*C_6H_5^+$  und  ${}^*C_4H_3^+$  bezeichnet. Das Phenylkation wird durch den Zerfall des Moleküls durch Abspaltung eines Chlorradikals gebildet. Für die Bildung des  ${}^*C_4H_3^+$  könnten unterschiedliche Reaktionswege formuliert werden wobei aber angenommen wird, dass dieses aus dem Zerfall des Phenylkations durch

$C_2H_2$ -Abspaltung entsteht. Dies entspricht den Vorstellungen des *ladder switching*-Modells.[121] Bei der Anregungsenergie von  $\tilde{\nu}=19231\text{ cm}^{-1}$  können nur die für aromatische Molekülonen typischen Fragmente ( $C_6H_5^+$  und  $C_4H_3^+$ ) beobachtet werden wobei die Ladung ausschließlich am aromatischen Rest lokalisiert bleibt. Es kann also kein  $Cl^+$  beobachtet werden. Die Auftrittsenergie von  $C_6H_5^+$  wurde zu  $AE(C_6H_5^+)=12.25\pm 0.04\text{ eV}$  bestimmt. [122] Bei Anregung vom ionischen Grundzustand ( $IE=$ ) mit  $\tilde{\nu}=19231\text{ cm}^{-1}$  wird die Auftrittsenergie des  $Cl^+$  nicht überschritten, allerdings bei der der Absorption von zwei Photonen, so dass sich dieses eigentlich zeigen sollte. Die Massenseparation

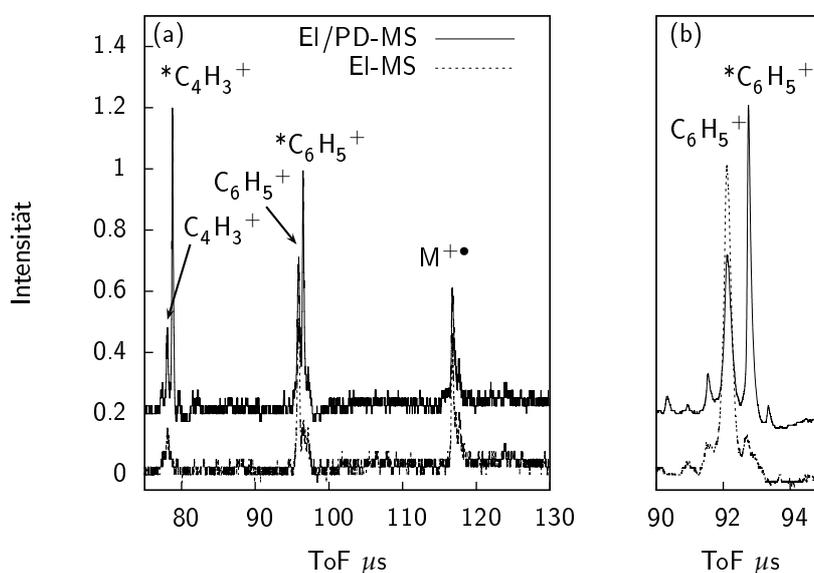


Abbildung 5.9.: PD-Massenspektrum von  $C_6H_5Cl^+\bullet$  (a). Bei der Bestrahlung von  $C_6H_5Cl^+\bullet$  wird das Phenylkation ( $*C_6H_5^+$ ) gebildet, bei der Absorption weiterer Photonen zerfällt dieses zu  $C_4H_3^+$ . Spektrum (b) zeigt die Signale von  $C_6H_5^+$  und  $*C_6H_5^+$  im Detail.

durch Verminderung des Reflektorpotentials (Abschnitt 4.2) ist hier nur unvollständig. Es soll aber als Beispiel für die PD-Massenspektrometrie eines Moleküls dienen bei dem der Massenverlust durch die Abspaltung des Neutralen ( $Cl^{\bullet}$ ) kleiner ist als die Masse des verbleibenden Kations ( $C_6H_5^+$ ). Hierdurch

ist die nach der Reaktion verbleibende kinetische Energie von  $C_6H_5^+$  größer als die des Chlor-Radikals was dazu führt das das Reflektorpotential nicht weit genug abgesenkt werden kann. Wie bereits erwähnt sollte sich bei der Zweiphotonen-Dissoziation auch  $Cl^+$  bilden dessen kinetische Energie ebenfalls zu groß ist um nachgewiesen zu werden. Im PD-Massenspektrum werden somit immer noch EI-Ionen beobachtet. Einerseits kann dies hilfreich bei der Identifikation von PD-Fragmenten sein andererseits führt die Überlagerung von Massensignalen zu einem permanenten Untergrund in der Photodissoziationsspektren.

### 5.5.2. Iodbenzol-Radikalkation

Das PD-Massenspektrum des Iodbenzol-Radikalkation zeigt Abbildung 5.10. Hier wird ein den Alkyljodiden ähnliches Verhalten beobachtet, es wird also im wesentlichen nur das Phenylkation beobachtet. Die Anregung der Molekülionen erfolgte bei  $14084.5\text{ cm}^{-1}$  (710 nm, 1.746 eV). Wie zuvor bei  $C_6H_5Cl^{+\bullet}$  kann das Phenylkation durch Absorption weiterer Photonen unter Abspaltung  $C_2H_2$  zu  $C_4H_3^+$  zerfallen. Weiterhin kann in den PD-Massenspektren kein Iodkation

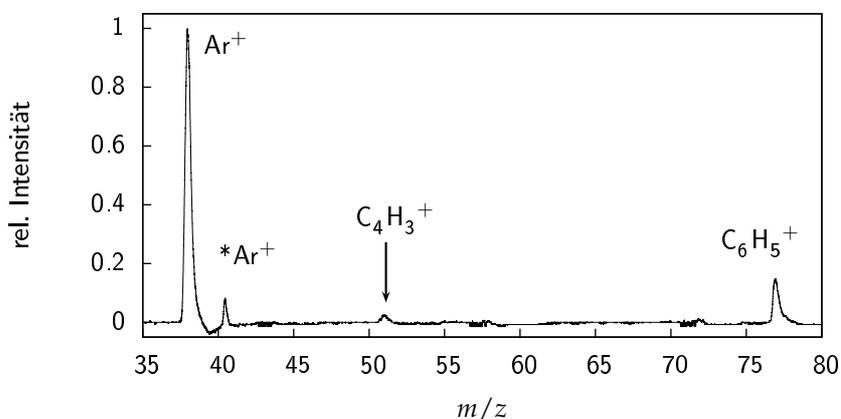


Abbildung 5.10.: PD-MS von  $C_6H_5I^{+\bullet}$ . Das PD-Fragment ist mit  $C_6H_5^+$  bezeichnet.  $Ar^+$  lässt sich nicht vollständig unterdrücken,  $*Ar^+$  entsteht durch Autoionisation.  $C_6H_5^+$  kann durch Absorption weiterer Photonen zu  $C_4H_3^+$  dissoziieren.

beobachtet werden. Die Photodissoziation im Bereich von 552-584 nm ( $18116-17124 \text{ cm}^{-1}$ ) führt, wenn auch mit sehr geringer relativer Intensität zur Bildung von  $\text{I}^+$ , bevorzugt ist der Zerfall zu  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  und  $\text{C}_4\text{H}_3^+$ . [123]

Mit einer Betrachtung der thermodynamischen Verhältnisse kann das PD-MS von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  erläutert werden. Die Auftrittenergie für das Phenylkation liegt bei  $AE(\text{C}_6\text{H}_5^+) = (11.07 \pm 0.07) \text{ eV}$  [124], welches durch Zweiphotonen-Absorption ( $2 \times 14084.5 \text{ cm}^{-1}$ ) um 1.18 eV überschritten wird. Die Auftrittenergie von  $\text{I}^+$  ergibt sich näherungsweise aus den Bildungsenthalpien des Phenylradikals und des Moleküls sowie der Bildungswärme von  $\text{I}^+$  zu  $AE(\text{I}^+) = 13.2 \text{ eV}$ . [64, 125, 115] Diese wird bei der Zweiphotonen-Absorption nicht überschritten.



# 6. Photodissoziationsspektroskopie

Dieses Kapitel zeigt die Photodissoziationsspektroskopie des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs der Iodalkan-Radikalkationen. Die Spektren von  $C_2H_5I^{+\bullet}$  und  $C_2D_5I^{+\bullet}$  weisen eine intensive Schwingungsprogression im angeregten ionischen Zustand auf. Die vibronischen Übergänge konnten als Zweiphotonen-Übergang verifiziert werden und diese werden hinsichtlich ihrer Schwingungsstruktur analysiert (Abschnitt. 6.1.3). Des Weiteren wurden die PD-Spektren der 1- und 2-Isomere von  $C_3H_7I^{+\bullet}$ ,  $C_4H_9I^{+\bullet}$  und 1-Iodo-2-Methylpropan aufgenommen. Diese weisen ebenfalls einige resonante Schwingungsübergänge auf, wobei  $2-C_3H_7I^{+\bullet}$  und  $2-C_4H_9I^{+\bullet}$  und  $1-C_5H_{11}I^{+\bullet}$  keine Schwingungsresonanzen zeigen (Abschn. 6.3). Die PD-Spektroskopie von  $Cl-C_6H_5^{+\bullet}$  und  $I-C_6H_5^{+\bullet}$  ist in Abschnitt 6.5 aufgeführt.

## 6.1. PD-Spektroskopie von Iodethan und Iodethan- $d_5$

In Analogie zu den Zuständen des Iodmethans ( $\tilde{X}^2\Pi_{3/2}, \tilde{X}^2\Pi_{1/2}$ ) führt die Elektronenionisation zur Bildung des Iodethan- bzw. Iodethan- $d_5$  Radikalkations im  $\tilde{X}^2E_{3/2^-}$  und im  $\tilde{X}^2E_{1/2^-}$ -Zustand. Die Spin-Bahn-Aufspaltung des ionischen Grundzustandes beträgt  $4704\text{ cm}^{-1}$ . [28] Unter der Annahme von  $C_s$ -Symmetrie ergeben sich  $a'$  und  $a''$  Orbitale, die im Vergleich zum Iodmethan stärkere Bindungseigenschaften aufweisen.

Im ZEKE-Spektrum der  $\tilde{X}^2E_{3/2,1/2^-}$ -Zustände von Iodethan werden Progressionen von  $\nu_{10}$  und  $\nu_{11}$ , den C-I Streck- und Biegeschwingungen beobachtet. Beide Schwingungen weisen somit eine Änderung der C-I-Koordinate auf. Die erste Ionisierungsenergie für die  $\tilde{X}^2E_{3/2,1/2^-}$  Zustände wurde zu  $75406\text{ cm}^{-1}$  und  $80110\text{ cm}^{-1}$  bestimmt. [28] Die Ionisierung findet durch die Entfer-

nung eines *lone-pair* Elektrons am Iod statt. Dies führt zur besagten Spin-Bahn-Aufspaltung, wobei die Spin Bahn-Kopplung durch Anregung des verbliebenen *lone-pair* Elektrons aufgehoben wird.

Im He-I-PES Spektrum des Iodethans zeigen sich insgesamt 5 vibronische Zustände unterhalb 17 eV.[126, 26] Die große Anzahl der totalsymmetrischen Moden führt zu strukturlosen, sich überlagernden Banden. Das erste Photodissoziationspektrum des Iodethans wurde von Goss *et al.* in einem Coaxialen Laser/Ionstrahl Quadrupol-MS gemessen. Es wurde, im Gegensatz zu  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ , nur ein geringer Hinweis für eine Schwingungsfeinstruktur gefunden und es wurde geschlussfolgert, dass das Iodmethan-Radikalkation der einzige Vertreter seiner Klasse ist, der eine vibronische Struktur im  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand besitzt.[22]

Die PD-Spektren von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{+\bullet}$  zeigen die Abbildungen 6.1 und 6.2, wobei eine intensive Schwingungsstruktur zu beobachten ist. Das Auftreten einer Progression in den PD-Spektren widerspricht den Schlussfolgerungen von Goss *et al.*, auch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  besitzt eine Schwingungsstruktur im  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand. Die in Abbildung 6.1 gezeigten Spektren wurden aus Messungen mit unterschiedlichen Laserfarbstoffen zusammengesetzt (vgl. Abschnitt 3.2). Eine direkte Aussage zu den Intensitäten der vibronischen Übergänge ist nicht möglich, da die Laserintensitäten nicht über den gesamten Spektralbereich verfolgt wurde.

Der mittlere Bandenabstand der Übergänge beträgt  $136\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  und  $123\text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I-d}_5^{+\bullet}$ , womit sich in allererster Näherung eine Schwingungsenergie in dieser Größenordnung ergibt. Die Signalbreite bei halber Höhe (FWHM) liegt zwischen  $5$  bis  $8\text{ cm}^{-1}$ .

Für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  ergeben sich mit  $\text{C}_s$ -Punktgruppe insgesamt 18 Normalschwingungen welche beim vibronischen Übergang mit angeregt werden können. Einige dieser Schwingungen wurden im ZEKE-Spektrum des ionischen Grundzustandes identifiziert, wobei C-I Streck- und Biegeschwingungen in Progressionen auftreten. Die Molekülgeometrie ist also entlang dieser Koordinaten im ionischen Grundzustand verzerrt. Weiterhin konnte bereits in Abschnitt 5.2 gezeigt werden, dass bei der resonanten Anregung über den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand die Dissoziation bevorzugt entlang der C-I-Koordinate stattfindet. Resonanz-Raman Experimente zeigten, dass neutrale Iodalkane ebenfalls Schwingungen entlang der möglichen Dissoziationskoordinaten aufweisen.[127, 128] Die in

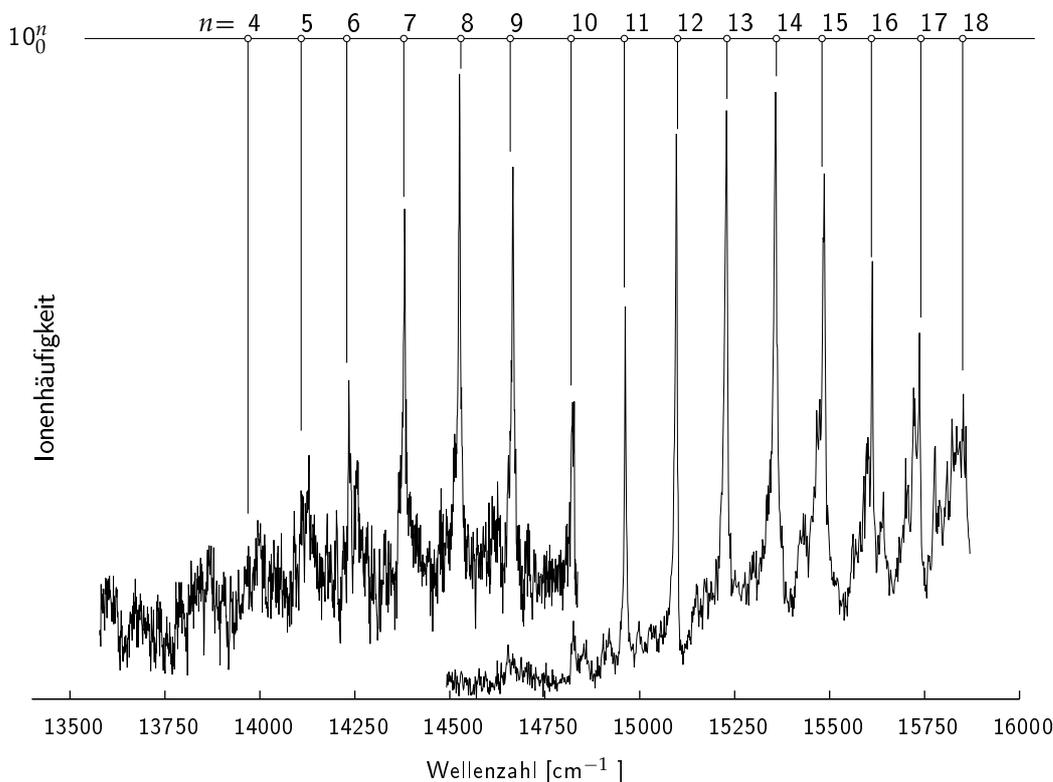


Abbildung 6.1.: Photodissoziationspektren des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}^2E_{1/2}$ -Übergangs von  $C_2H_5I^{\bullet}$ . Das Spektrum ist aus Messungen mit unterschiedlichen Laserfarbstoffen zusammengesetzt. Es sind die entsprechenden Schwingungsquantenzahlen der C–I-Streckschwingung ( $\nu_{10}$ ) eingetragen.

den Spektren des  $C_2H_5I^{\bullet}$  und  $C_2D_5I^{\bullet}$  auftretenden Progressionen werden also der C–I-Streckschwingung zugeschrieben. Weiterhin wird aus dem Vergleich mit  $CH_3I^{\bullet}$  geschlossen, dass der elektronische Übergang zwischen dem energetisch höheren Grundzustand, also  $\tilde{X}^2E_{1/2}$  und dem ersten angeregten ionischen Zustand stattfindet ( $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}^2E_{1/2}$ -Übergang).

Das PD-Spektrum des perdeuterierten Iodethan-Radikalkations zeigt Abbildung 6.2. In Analogie zu  $C_2H_5I^{\bullet}$  wird die im Spektrum beobachtete Progressionen der C–I-Streckschwingung zugeordnet. Ebenso wird angenommen, dass es sich auch um den gleichen elektronischen Übergang handelt ( $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}^2E_{1/2}$ -

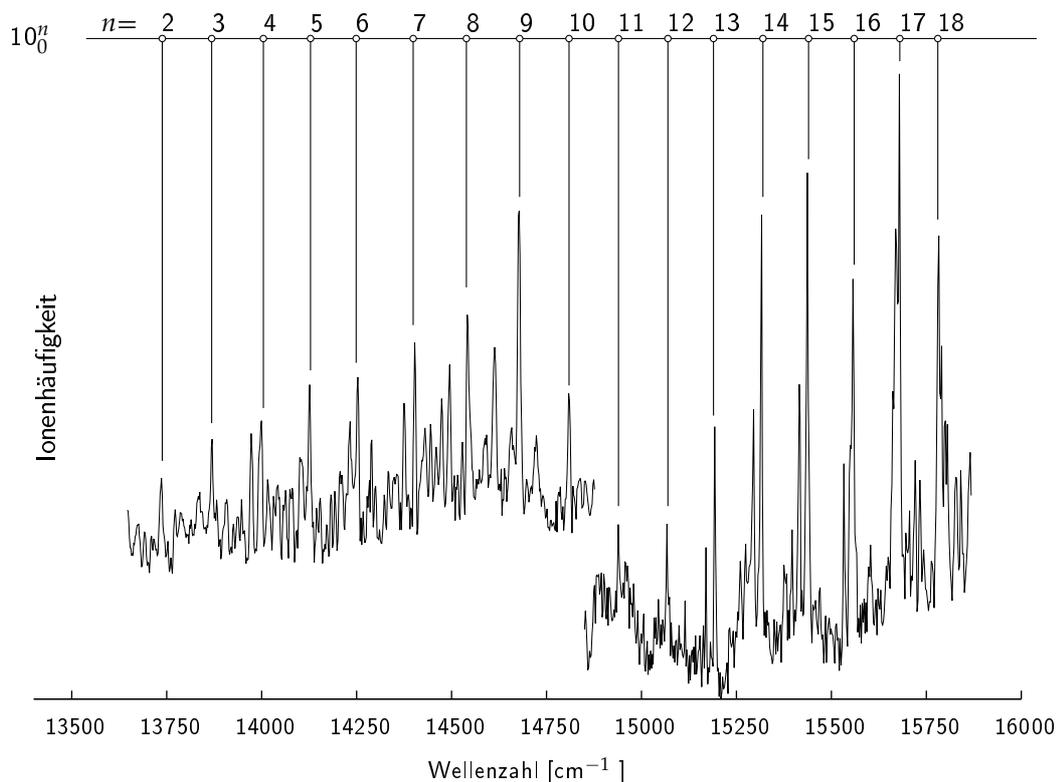


Abbildung 6.2.: Photodissoziationsspektren des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}^2E_{1/2}$ -Übergangs von  $C_2D_5I^{+\bullet}$ . Das Spektrum ist aus Messungen mit unterschiedlichen Laserfarbstoffen zusammengesetzt. Es sind die entsprechenden Schwingungsquantenzahlen der C-I-Streckschwingung ( $\nu_{10}$ ) eingetragen.

Übergang). Im Spektrum des  $C_2D_5I^{+\bullet}$  tritt neben der fundamentalen Progression noch weitere Übergänge auf. Es könnte angenommen werden, dass diese durch Schwingungsübergänge aus dem angeregten ionischen Grundzustand hervorgerufen werden. Möglich wäre auch eine Verunreinigung der Probe was aber mittels Massenspektrometrie ausgeschlossen werden kann. Die relativen Abstände dieser Banden und fundamentalen Obertöne entsprechen dabei nicht der Schwingungsfrequenz im ionischen Grundzustand ( $381\text{ cm}^{-1}$ ). Es wird angenommen, dass die Progression durch eine Schwingung ähnlicher Frequenz hervorgerufen wird, z.B. C-I Biegeschwingungen oder  $CH_3/CH_2$ -Torsionen.

Prinzipiell sollte bei der PD-Spektroskopie von  $C_2H_5I^{+\bullet}$  und  $C_2D_5I^{+\bullet}$  auch der Übergang zwischen dem energetisch niedrigeren Grundzustand ( $\tilde{X}^2E_{3/2}$ ) und dem ersten angeregten Zustand erfolgen. Bei einer Spin-Bahn-Aufspaltung von  $4704\text{ cm}^{-1}$  sollten also resonante Übergänge im Bereich von  $18200\text{--}20700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten sein.

### 6.1.1. Leistungsabhängigkeit der Ionenhäufigkeit

Weiterhin wurde die Leistungsabhängigkeit der Ionenausbeute betrachtet um den resonanten Zweiphotonen-Übergang zu verifizieren. Dazu wurde die Pulsenergie mit einem sättigbaren Absorber (Styryl 9), durch Verringerung der Konzentration schrittweise erhöht. Abbildung 6.3 zeigt die Abhängigkeit der Ionenhäufigkeit von der der Laserpulsenergie.

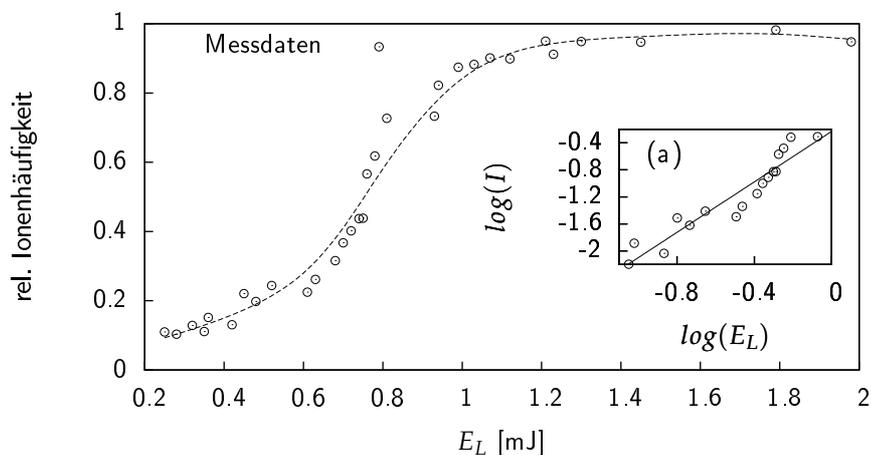


Abbildung 6.3.: Leistungsabhängigkeit der Ionenhäufigkeit bei der resonanten Zweiphotonen-Dissoziation von  $C_2H_5I^{+\bullet}$ . Die Dissoziation erfolgte über den 10. Oberton der C–I Streckschwingung im  $\tilde{A}$ -Zustand. Der Einsatz zeigt die logarithmische Auftragung der Leistungsabhängigkeit.

Bei Energien kleiner 1.5 mJ zeigt sich ein quadratischer Anstieg der Ionenhäufigkeit welche über 1.5 mJ ein Sättigungsverhalten aufweist. Die doppelt logarithmische Auftragung (Abbildung 6.3 (a)) zeigt einen Anstieg von Näherungsweise zwei und bestätigt den mehrphotonen-Dissoziationsprozess.

Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Ionenspektroskopie wurde keine Abhängigkeit der Linienbreite von der Laserleistung festzustellen. Eine Sättigung der vibronischen Zustände kann also ausgeschlossen werden. Es wird vielmehr angenommen, dass das in Abbildung 6.3 dargestellte Sättigungsverhalten dadurch hervorgerufen wird, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit  $P_D$  im Anregungsvolumen gegen eins geht ( $P_D(E) \sim 1$ ) und so alle Ionen im bestrahlten Volumen dissoziieren. Die Molekülionen im Dissoziationslaserquerschnitt werden also nicht transparent sondern sind mengenmäßig limitiert. Die EI-Quelle erzeugt allerdings so viele Ionen, dass die Dissoziation durch den PD-Laser nicht durch eine Verringerung der Vorläuferintensität, z.B. im EI-Massenspektrum beobachtet werden kann.

### 6.1.2. Vergleich mit He-I-PES

Abbildung 6.4 zeigt den bildlichen Vergleich von He-I-PE-Spektroskopie mit der Photodissoziationsspektroskopie von  $C_2H_5I^{+\bullet}$ . Das PES zeigt für den ionischen  $\tilde{A}$ -Zustand nur eine breite strukturlose Bande ohne Schwingungsstruktur wie sie im ionischen Grundzustand ( $\tilde{X}$ ) noch beobachtet werden kann. Diese Beobachtung ist einerseits durch das geringe Auflösungsvermögen der PES bestimmt und andererseits durch die, von der PD-Spektroskopie, grundlegend verschiedene Art der elektronischen Anregung. Die Anregungen in ionische Zustände sind einphotonen Übergänge die vom molekularen Grundzustand ausgehen. Ist die Gleichgewichtsgeometrie im angeregten ionischen Zustand im Vergleich zum molekularen Grundzustand sehr verschieden, so können vibronische Zustände in der Nähe des elektronischen Ursprungs (des angeregten Zustandes) nicht erfasst werden und die Bande wird scheinbar zu höheren Energien verschoben.

Bei der PD-Spektroskopie erfolgt die Ionisierung getrennt von der eigentlichen spektroskopischen Photonenabsorption. Das bedeutet, dass vom ionischen Grundzustand ( $\tilde{X}$ ) ausgegangen wird der andere Bindungsverhältnis-

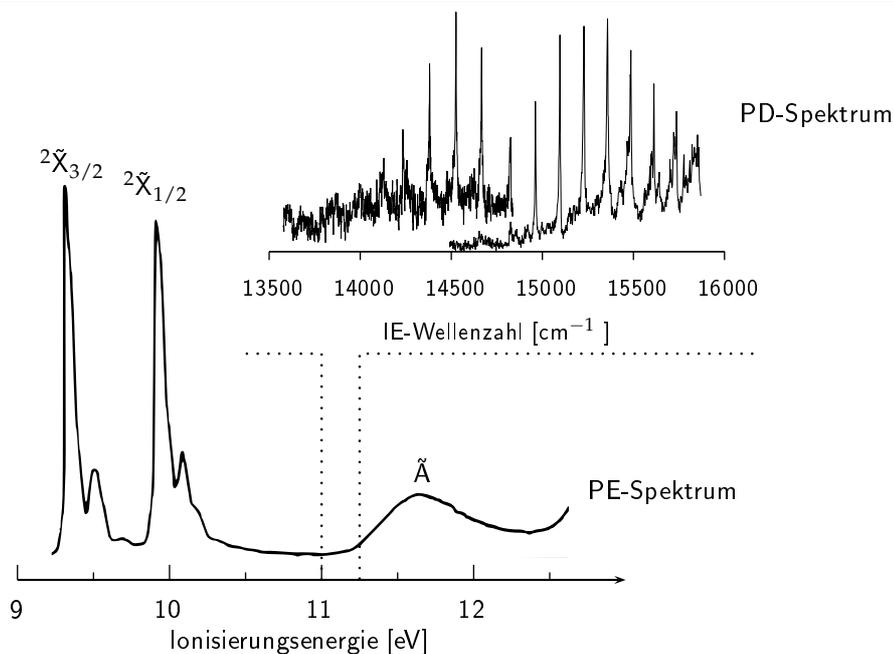


Abbildung 6.4.: Vergleich des He-I-PES Spektrums[126] mit dem Photodissoziationspektrum von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ . Das PES zeigt nur eine strukturlose Bande für den  $\tilde{A}$ -Zustand.

se als der molekulare Grundzustand ( $X$ ) aufweist. Bei der Zweiphotonen-Ionisation kommt es zur einer Änderung der Gleichgewichtsstruktur, die die C-I-Koordinate beinhaltet.[28] Der Überlapp der vibronischen Wellenfunktionen, die Franck-Condon-Faktoren, sind also bei  $\tilde{A} \leftarrow X$  und  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergängen sehr verschieden. Es wird daher angenommen, dass vibronische Zustände nahe des elektronischen Ursprungs (des angeregten Zustandes) mit der konventionellen PES nicht zu erreichen sind. Das wird auch aus dem bildlichen Vergleich ersichtlich wird, wo bereits resonante Absorption im PD Spektrum zu erkennen ist, lässt sich im PES eine Absorption nur erahnen.

### 6.1.3. Schwingungsanalyse

Die in den PD-Spektren von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{\bullet}$  beobachteten Schwingungsprogression lassen sich unter Verwendung einiger vereinfachender Annahmen analysieren. Obwohl bei den unsymmetrischen Molekülen mindestens drei fundamentale Schwingungen existieren müssen, wird bei der nachfolgenden Analyse davon ausgegangen, dass die Iodalkan-Radikalkationen als quasi diatomar betrachtet werden können. Das quasi-zweiatomige Molekül besteht dann aus dem Iodatome und der Alkyleinheit. Diese Annahme wird mit dem Auftreten der Progression nur einer aktiven Schwingung im PD-Spektrum von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{\bullet}$  gerechtfertigt.

Zur Analyse dient die beobachtete Isotopieverschiebung mit der zunächst die korrekte Zuordnung der Quantenzahlen möglich ist. Die Isotopieverschiebung ergibt sich aus der Differenz der Schwingungstermenergien  $\Delta G(v)$  unter Berücksichtigung des Masseneffekts durch die Isotopierung.

Wird nur eine aktive, nichtentartete Schwingung in Betracht gezogen so vereinfacht sich Gleichung 2.46 zu:

$$\Delta G(v) = \omega'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_e \chi'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_e \chi''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (6.1)$$

Weiterhin lässt sich annehmen das für die Normalschwingungsfrequenzen  $\omega_{e,D}, \omega_{e,H}$  der Isotopomere gilt, dass:

$$\omega_{e,D} = \rho \omega_{e,H} \quad (6.2)$$

ist. Wird in Gleichung 6.2  $\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$ , unter der Annahme, dass die Kraftkonstanten  $k$  sich nicht wesentlich unterscheiden, substituiert, erhält man für  $\rho = \sqrt{\mu/\mu_D}$ . Werden nun die Gleichungen 6.1 und 6.2 zusammen geführt er-

gibt sich für die Isotopieverschiebung:

$$\begin{aligned} \Delta G_{iso} = \Delta G(v)_H - \Delta G(v)_D = \\ \left[ \omega'_{e,H} \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega'_{e,H} \chi'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega''_{e,H} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \omega''_{e,H} \chi''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - \\ \left[ \rho \omega'_{e,H} \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \rho \omega'_{e,H} \chi'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \rho \omega''_{e,H} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \rho \omega''_{e,H} \chi''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (6.3)$$

Schließlich ergibt sich für die Isotopieverschiebung:

$$\Delta G_{iso} = (1 - \rho) \left[ \omega'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \omega''_e \right] - (1 - \rho)^2 \left[ \omega'_e \chi'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \omega''_e \chi''_e \right] \quad (6.4)$$

In obiger Gleichung steht  $\rho$  für das Verhältnis der reduzierten Massen des Iodethans bzw. aus dem Abstand der resonanten Schwingungsübergänge kann zunächst ein ungefährender Wert für die Grundswingungsfrequenz  $\omega'_e$  und die Anharmonizitätskonstante  $\omega'_e \chi'_e$  ermittelt werden. Die Schwingungswellenzahl der C–I-Streckschwingung ( $\nu_{10}$ ) beträgt im ionischen Grundzustand  $381 \text{ cm}^{-1}$  [28] wobei die Anharmonizität  $\omega''_e \chi''_e$  vernachlässigt wurde.

Abbildung 6.5 zeigt die initial zugeordneten Quantenzahlen und die aus der Isotopieverschiebung Berechneten, die durch die Ausgleichsgeraden repräsentiert werden. Es zeigt sich, dass bei einer relativen Verschiebung um  $\Delta v' = 7$  die beste Übereinstimmung mit der Ausgleichsgerade erhalten wird. Nach der korrekten Zuordnung der Schwingungsquantenzahl, kann auf den Ursprung des vibronischen Zustandes  $T_0$  extrapoliert werden. Dazu werden die Position der resonanten Schwingungsübergänge gegen die Schwingungsquantenzahl aufgetragen, Abbildung 6.5 (b) zeigt die Bestimmung des vibronischen Ursprungs. Weiterhin kann die Normalschwingungsfrequenz  $\omega_e$  sowie die Anharmonizität der Schwingung bestimmt werden. Die spektroskopischen Konstanten die aus den PD-Spektren von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{\bullet}$  ermittelt wurden fasst Tabelle 6.1 zusammen. Die Dissoziationsenergie  $D_0$  im angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand lässt sich relativ zur Nullpunktsenergie aus der experimentell beobachteten Progression bestimmen. Werden alle anharmonischen Konstanten außer  $\omega_e \chi_e$

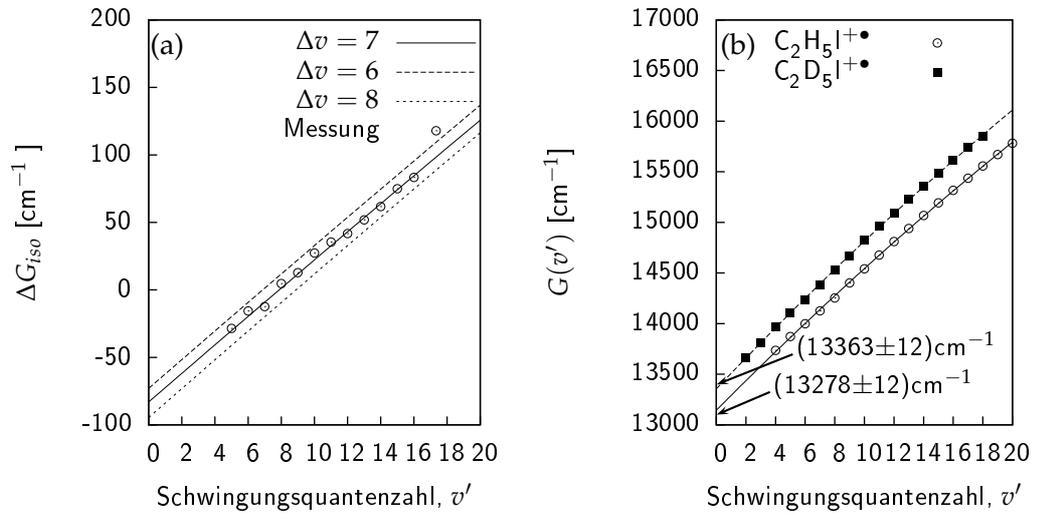


Abbildung 6.5.: Bestimmung der Schwingungsquantenzahl  $v$  für den  $\tilde{A}$ -Zustand von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  bzw.  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{+\bullet}$ , beste Übereinstimmung bei einer relativen Verschiebung der Ausgleichsgerade um  $\Delta v = 7$  (a) und Bestimmung des schwingungslosen Ursprungs für den  $\tilde{A}$ -Zustand von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  bzw.  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{+\bullet}$  (b).

vernachlässigt, so ergibt sich für die relativen Abstände  $\Delta G_{v+1/2}$ :

$$\Delta G_{v+1/2} = G(v+1) - G(v) = \omega_e - \omega_e \chi_e (2v+2). \quad (6.5)$$

Gleichung 6.5 ist somit eine lineare Funktion der Schwingungsquantenzahl  $v$  wobei die Dissoziationsenergie die Fläche unter der Funktion  $\Delta G_{v+1/2}(v)$  bzw.:

$$D_0 = \sum_v \Delta G_{v+1/2} \quad (6.6)$$

darstellt. Die Auftragung von  $\Delta G_{v+1/2}$  gegen  $v$  zeigt Abbildung 6.6 womit  $D_0$  bestimmt werden konnte. Die Bindungsdissoziationsenergie beträgt  $D_0(\text{C-I}) = (7500 \pm 155) \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  und  $D_0(\text{C-I}) = (7010 \pm 191) \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{+\bullet}$ . Aufgrund der Massenabhängigkeit der Normalschwingungsfrequenz  $\omega_e$  (proportional zu  $\mu^{-1/2}$ ) ist auch  $D_0$  massenabhängig was sich auch in den ermittel-

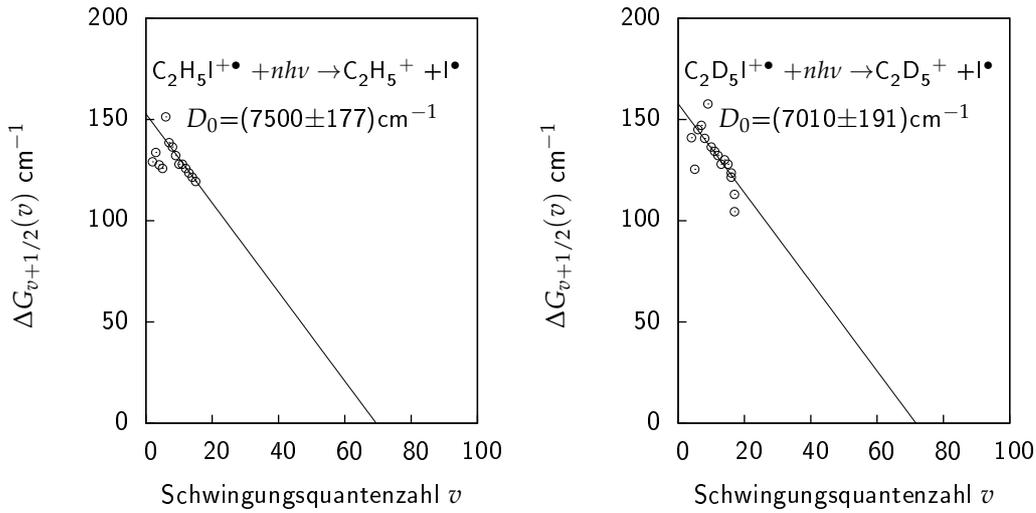


Abbildung 6.6.: Bestimmung der Dissoziationsenergie durch Extrapolation von  $\Delta G_{v+1/2}(v)$  nach 0.

Tabelle 6.1.: Spektroskopische Konstanten für den angeregten ionischen  $\tilde{A}$ -Zustand von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+\bullet$  und  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^+\bullet$ , alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$ .

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+\bullet$	$\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^+\bullet$
$T_0(\text{\AA})$	$(13278 \pm 12)$	$(13363 \pm 12)$
$\nu_{10}, \nu(\text{C-I})$	$(155 \pm 2)$	$(145 \pm 2)$
$\omega_\chi$	$(0.80 \pm 0.10)$	$(0.75 \pm 0.10)$
$D_0(\text{C-I})$	$(7500 \pm 177)$	$(7010 \pm 191)$

ten Dissoziationsenergien der Iodethan-Isotopomere zeigt. Es gilt:

$$D_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) > D_0(\text{C}_2\text{D}_5\text{I}) \quad (6.7)$$

Da es bei großen Schwingungsquantenzahlen  $v$  zu Abweichungen vom linearen Verhalten nach Gleichung 6.5 kommt ist der Wert für die Dissoziationsenergie im  $\tilde{A}$ -Zustand als oberer Grenzwert zu verstehen. Des Weiteren zeigt sich das die Verlängerung der C-I-Bindung einen wesentlichen Einfluss auf die Eröffnung des Reaktionskanals zum Bruch der C-I-Bindung hat.

Vergleicht man den Wert der C-I-Streckschwingung im angeregten ionischen  $\tilde{A}$ -Zustand mit dem ionischen Grundzustand ( $\tilde{X}^2E_{1/2}$ ) von  $381 \text{ cm}^{-1}$  so ist de-

ren starke Verringerung ersichtlich. Die große Verringerung der Schwingungsfrequenz verdeutlicht die durch die Anregung geschwächte C–I-Bindung.

## 6.2. PD-Spektroskopie Iodpropan, Iodbutan, 1-Iodo-2-Methylpropan

Wie bei den kleineren homologen ( $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ ) führt die Elektronenionisation zur Bildung des  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  bzw.  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  in ihren Spin-Bahn aufgespalten Grundzuständen ( $\tilde{X}_1^2E_{1/2}, \tilde{X}_1^2E_{3/2}$ ). Die Spin-Bahn Aufspaltung beträgt  $(4678 \pm 160) \text{ cm}^{-1}$  bei  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  sowie  $(4436 \pm 160) \text{ cm}^{-1}$  bei  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$ . [26] Die Verlängerung des Alkylrestes hat also keinen großen Einfluss auf die Spin-Bahn-Aufspaltung.

Abbildung 6.7 zeigt das PD-Spektrum des 1-Iodpropan und Abbildung 6.8 das des 1-Iodbutans. Im Vergleich mit den kleineren Homologen,  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ , lassen sich im Spektrum des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs nur sehr wenige eindeutige Resonanzen erkennen, die aber im Widerspruch zu den Beobachtungen von Goss *et al.* stehen. [22]

Die Bandenpositionen zeigt Tabelle 6.2 wobei im Spektrum des  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  charakteristische Doublets (Aufspaltung  $21.2$  bzw.  $21.6 \text{ cm}^{-1}$ ) auftreten, die möglicherweise Teil einer Progression sind.

Tabelle 6.2.: Bandenpositionen der vibronischen Übergänge in den PD-Spektren von  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$ . Alle Werte in  $\text{cm}^{-1}$

	$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$
1a	13424	
1b	13446	13275
2	13538	13354
3a	13628	
3b	13649	13388
4		13496
5		13566
6		13638

Auffällig ist auch, dass es ab ungefähr  $13700 \text{ cm}^{-1}$  zu einem starken Anstieg der Ionenhäufigkeit kommt. Die Predissoziation kann unter anderem durch

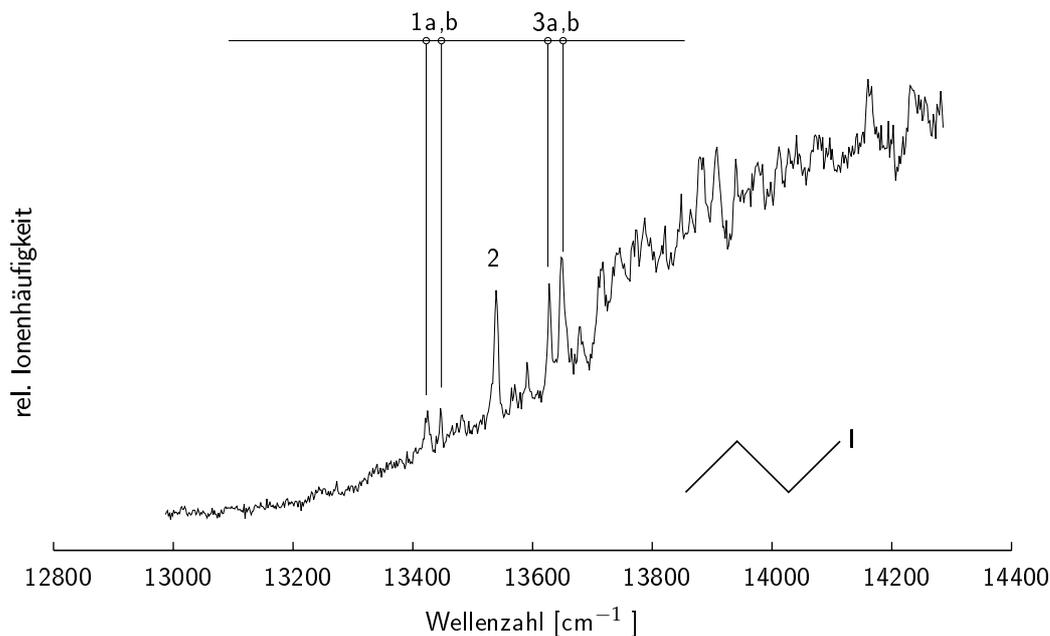


Abbildung 6.7.: PD-Spektrum des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs von  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$ , im Vergleich zu den kleineren Iodalkanen lassen sich nur sehr wenige eindeutige Resonanzen erkennen. Ab  $13600\text{ cm}^{-1}$  wird das Spektrum von der Predissoziation der Molekülionen dominiert. Die Bandenbreite bei halber Höhe (FWHM) beträgt ca.  $6\text{ cm}^{-1}$ .

eine Überlagerung von Schwingungsbanden hervorgerufen werden. Beim Iodpropan sind theoretisch alle vibronischen Übergänge aus Symmetriegründen erlaubt. Ebenso ist auch eine Kopplung der  $3N-6$  Moden möglich, sodass die Zustandsdichte stark ansteigt und das Moleküliion in einen Kontinuumszustand angeregt wird. Der resonante Absorptionsprozess geht in einen nichtresonanten Prozess über. Außerdem führt die Predissoziation zur Verbreiterung der vibronischen Übergänge aufgrund Heisenbergs Unschärferelation. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit muss also viel größer als die Wahrscheinlichkeit für den strahlenden Zerfall sein um eine Zunahme der Linienbreite zu beobachten. Das lässt sich beispielsweise beim  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$  Übergang von  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  erkennen. Die Bandenbreite bei halber Höhe (FWHM) steigt hier auf ca.  $12\text{ cm}^{-1}$  bis  $15\text{ cm}^{-1}$  an. Auch kann die Kreuzung eines bindenden, dem  $\tilde{A}$ -Zustand, und

eines nichtbindenden elektronischen Zustands zur Predissoziation führen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die Molekülonen nicht vollständig in ihren Grundzustand relaxiert sind, allerdings sollten strahlende und nichtstrahlende Prozesse innerhalb der Verzögerung zwischen Ionenerzeugung und der Bestrahlung mit dem PD-Laser ( $1-3\mu\text{s}$ , Abschnitt 3) abgeschlossen sein. Möglich wäre aber ein Beitrag zur stark ansteigenden Ionenhäufigkeit durch den Zerfall von metastabilen Ionen welche Lebenszeiten von einigen  $\mu\text{s}$  besitzen womit die Photodissoziation von metastabilen Ionen durchaus möglich ist. In den MIKE-Spektren von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  lassen sich aber keine Fragmentationen identifizieren, so dass die Dissoziation von metastabilen Molekülonen ausgeschlossen wird. Bei den Untersuchungen von Goss *et al.* wurde geschlussfolgert, dass  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  der einzige Vertreter aus dieser homologen Reihe mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur ist. Die bereits in Abschnitt 6.1 gezeigten PD-Spektren von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  und die hier vorgestellten Spektren von  $1-\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  beweisen allerdings das Gegenteil. Auch größere Iodalkane besitzen in ihren angeregten ionischen Zuständen eine Schwingungsstruktur.

Bei den Radikalkationen von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Neben der Spin-Bahn-Aufspaltung des ionischen Grundzustandes kommt es zusätzlich noch zur Ausbildung von Konformeren die eine weitere Aufspaltung des  $\tilde{X}$ -Zustandes hervorrufen. Durch das unselektive Ionisationsverfahren (EI) werden die Ionen nicht nur in ihren Spin-Bahn-Zuständen, sondern auch in ihren Konformationen gebildet. Somit könnten sowohl  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}_{trans}$  als auch  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}_{gauche}$  Übergänge im PD-Spektrum beobachtet werden.[106] Des weiteren wurde von Park *et al.* behauptet, dass bei den *trans* und *gauche* Konformeren repulsive, angeregte ionische Zustände zwischen  $20834-14286\text{ cm}^{-1}$  (480-700 nm) existieren. Allerdings wird aus dem Spektrum ersichtlich, dass zumindest einige vibronische Zustände existieren und die Photodissoziation bei  $14286\text{ cm}^{-1}$  bereits zur Anregung ins Kontinuum führt. Auch  $1-\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  soll einen repulsiven  $\tilde{A}$ -Zustand besitzen.[106] Die Spektren weisen allerdings einige Resonanzen auf, die die Existenz eines bindenden Zustand belegen. Die stark predissoziativen Eigenschaften können allerdings zu Fehlinterpretation führen.

Weiterhin wurde die PD-Spektroskopie des 1-Iodo-2-Methylpropan-Radikalkat-

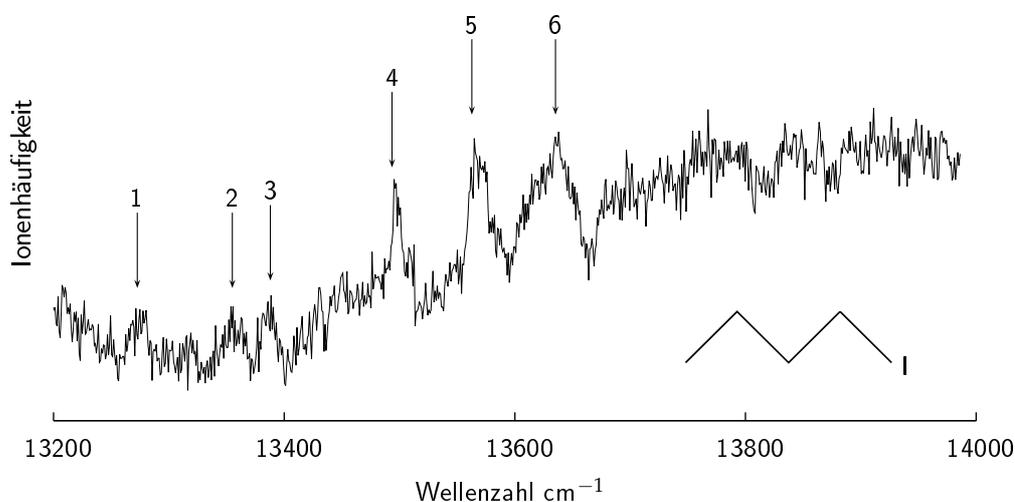


Abbildung 6.8.: PD-Spektrum des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs von  $C_4H_9I^{+\bullet}$ . Die wenigen, eindeutig zu identifizierenden, Banden sind von einem starken Untergrund spontan dissoziierender Ionen überlagert. Die Bandenbreite bei halber Höhe steigt auf 12 bis  $15\text{ cm}^{-1}$  an.

ions versucht. Das Photodissoziationspektrum zeigt Abbildung 6.9. Die Ionenhäufigkeit steigt ab ca.  $13500\text{ cm}^{-1}$  stark an, was auch bei 1-Iodbutan zu beobachten war.

Ein Vergleich der Spektren der Radikalkationen von 1-Iodbutan und 1-Iodo-2-Methylpropan zeigt eine strukturelle Ähnlichkeit. In Abbildung 6.10 ist ein Ausschnitt des PD-Spektrums des von  $1-C_4H_9I^{+\bullet}$  dargestellt, welcher die resonanten Übergänge zeigt. Beim 1-Iodo-2-Methylpropan-Radikalkation sind diese Übergänge, wenn auch sehr stark verrauscht, ebenfalls zu erkennen und wie in Abschnitt 6.2 mit den entsprechenden Nummern gekennzeichnet. Wie bei den zuvor dargestellten Iodalkanisomeren ist die Überlagerung von Pre-dissoziation und resonanten Übergängen feststellbar. Laut Kimura *et al.* findet bei den größeren Homologen der gleiche Übergang wie bei  $CH_3I^{+\bullet}$  und  $C_2H_5I^{+\bullet}$  statt, so dass bei den Iodbutanisomeren mit endständig gebundenen Iodatome die Bindung entlang der C–I-Koordinate geschwächt ist.[26] Die Beobachtung der gleichen vibronischen Übergänge bei 1-Iodo-2-Methylpropan und

1-Iodbutan lässt vermuten, dass es sich um die gleiche Schwingungsmode handelt, wahrscheinlich die C–I-Streckschwingung. Diese bildet vermutlich eine Progression mit einer näherungsweisen Schwingungsfrequenz von  $70\text{ cm}^{-1}$ . Da bei den Konstitutionsisomeren des Iodbutans die gleichen Übergänge zu beobachten sind muss davon ausgegangen werden, dass es bei der Elektronenionisation zur strukturellen Umwandlung kommt. Bei  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{\bullet+}$  müsste dabei die Migration einer Methylgruppe stattfinden, welche aber durch die Bildung eines sekundären Carbokations begünstigt sein könnte. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass es schon bei der Ionisation zu einer strukturellen Umwandlung kommt und somit eine Mischung unterschiedlicher Iodbutan-isomere Vorhanden ist.

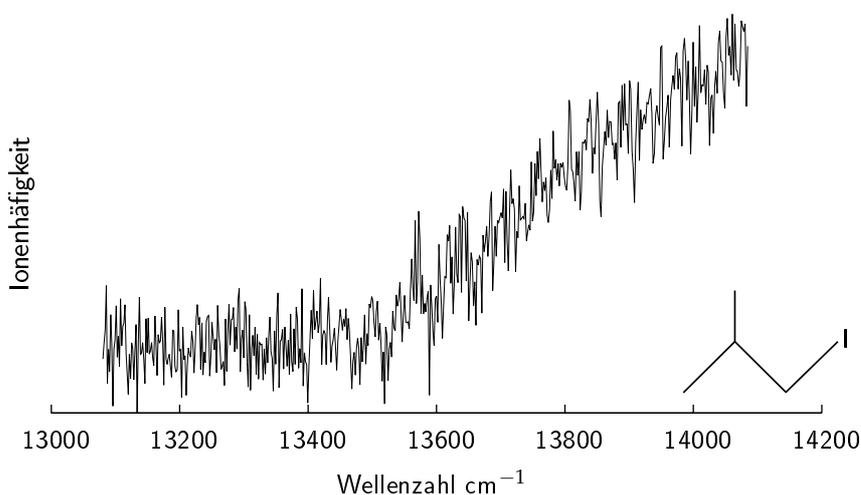


Abbildung 6.9.: PD-Spektrum des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs des Radikalkations von 1-Iodo-2-Methylpropan. Das Spektrum wird durch spontane Dissoziation der Molekülionen dominiert, wobei die Predissoziation ab  $13500\text{ cm}^{-1}$  stark ansteigt.

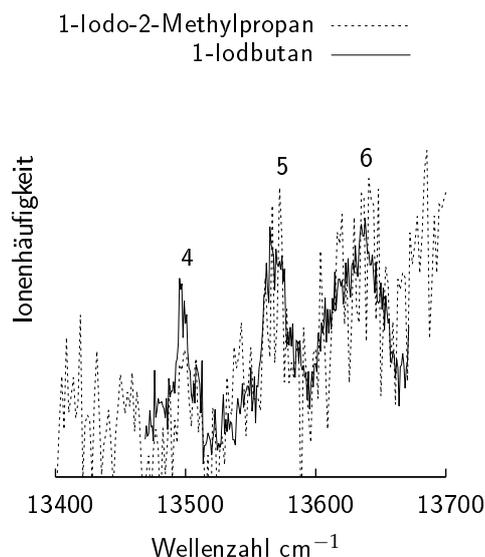


Abbildung 6.10.: PD-Spektrum des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs des Radikalkations von 1-Iodo-2-Methylpropan und 1-Iodbutan. Der Vergleich zeigt das im Spektrum des 1-Iodo-2-Methylpropan dem 1-Iodbutan ähnliche vibronische Übergänge beobachtet werden

### 6.3. PD-Spektroskopie von 2-Iodpropan und 2-Iodbutan

Um die Auswirkung der Konstitutionsisomerie auf die Eigenschaften des ionischen  $\tilde{A}$ -Zustandes zu untersuchen, wurden auch die sekundären Iodalkane 2-Iodpropan und 2-Iodbutan spektroskopiert. Abbildung 6.11 zeigt die PD-Spektren von 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I (a) und 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I (b). Im Gegensatz zu den Spektren der primären Iodalkane 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I und 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I lassen sich hierbei keinerlei resonante vibronische Übergänge identifizieren. Bei den beiden Iodalkanisomeren lässt sich nur eine kontinuierliche Zunahme der Ionenhäufigkeit erkennen. Die Fragmentationenhäufigkeit nimmt bei 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I<sup>+</sup> ab ca. 13600 cm<sup>-1</sup> und bei 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I<sup>+</sup> ab ca. 14000 cm<sup>-1</sup> mit steigender Energie stark zu.

Wie bei den 1-Iodalkanen könnte auch hier die Dissoziation von metastabilen Molekülionen einen Beitrag zur Fragmentationenhäufigkeit leisten, was aber bei Betrachtung der MIKE-Spektren ausgeschlossen werden kann. Des Weiteren wurden bei Untersuchungen der Fragmentationsreaktionen von 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I

mittels iPEPICO keine metastabilen Molekülionen beobachtet.[113] Aus dem Vergleich der Spektren von 1-Iodpropan und 2-Iodpropan sowie 1-Iodbutan und 2-Iodbutan wird ersichtlich, dass trotz der hochenergetischen Ionisierungsmethode, der EI, keine Umwandlung der isomeren Radikalkationen stattfindet. Vermutlich besitzt der ionische  $\tilde{A}$ -Zustand des 2-Iodpropan und 2-Iodbutans stark antibindende Eigenschaften. Aus den Spektren der 1- und 2-

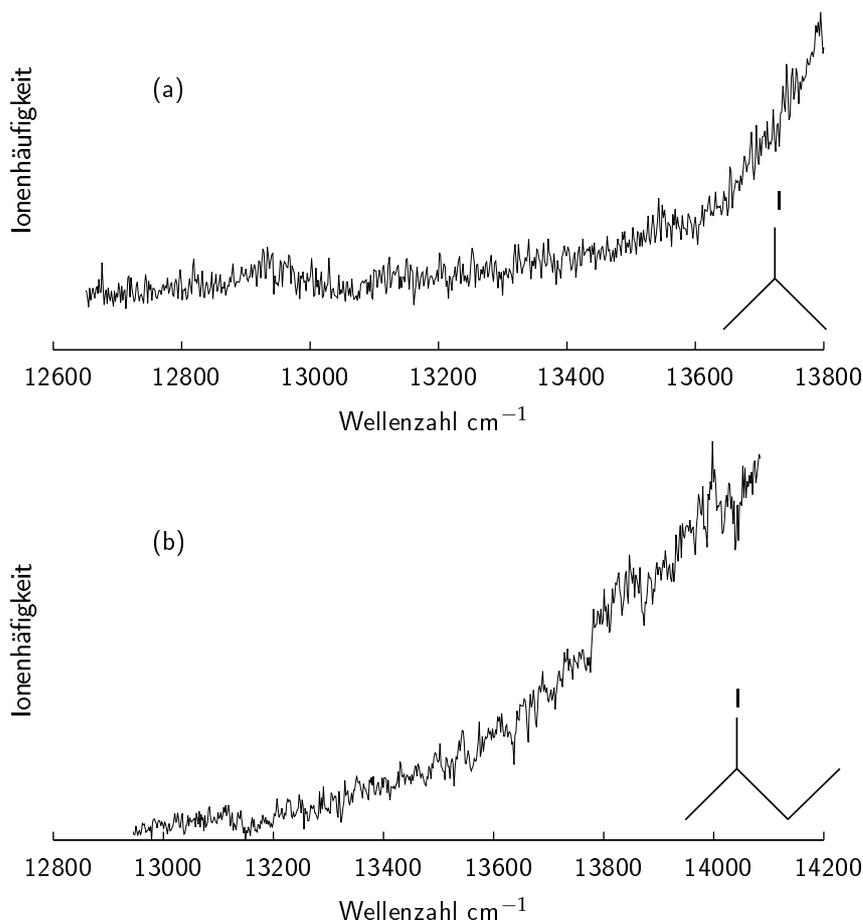


Abbildung 6.11.: PD Spektrum von  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  (a) und  $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  (b).

Isomere von  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  sowie 1-iodo-Methylpropan könnte geschlossen werden, dass es zu einer teilweisen Umwandlung der Isomere durch die Anregung bei der Ionisierung kommt. Die Bildungsenthalpie des 2-Iodpropan-

Radikalkations ist um 0.18 eV kleiner als die des 1-Isomers, thermodynamisch wäre die Bildung von  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  also bevorzugt.

## 6.4. PD-Spektroskopie von Iodpentan

In den vorangehenden Abschnitten 6.1 und 6.2 konnte gezeigt werden das bei zunehmender Größe des Alkylrestes weniger resonante Übergänge auftreten bzw. diese schlechter zu identifizieren sind. Zum einen durch die größer werdende Zahl von Freiheitsgraden, die beim vibronischen Übergang mit angeregt werden können, so dass sich Schwingungsübergänge überlagern und andererseits durch unvollständige Relaxation des Molekülions in seinen Grundzustand. Letzteres kann als Ursache der hochenergetischen Elektronenionisation gesehen werden kann. Die im Folgenden dargestellte PD-Spektroskopie des Iodpentans ist also ein Versuch Molekülionen mit größerem Molekulargewicht zu spektroskopieren. Das Photodissoziationsmassenspektrum zeigt Abbildung 6.12. Wie bei den kleineren homologen tritt bei der niederenergetischen Anregung nur das entsprechende Alkylkation ( $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ ) auf. Die Photodissoziation erfolgte durch Anregung mit  $\tilde{\nu}=13793.3\text{ cm}^{-1}$  (725 nm).

Das  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}^{+\bullet}$  wird durch die Elektronenionisation in beiden Spin-Bahn-Zuständen ( $\tilde{X}_1^2E_{1/2}$ ,  $\tilde{X}_2^2E_{1/2}$ ) gebildet, diese beträgt  $\Delta=4517\text{ cm}^{-1}$  beträgt.[129] Weiterhin zeigt das Photoelektronenspektrum stark verbreiterte und überlagerte Banden, wobei das Bandenmaximum des ersten angeregten ionischen Zustands ( $\tilde{A}$ ) bei  $14921\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $10404\text{ cm}^{-1}$  oberhalb der ionischen Grundzustände liegt.[129] Ausgehend von den dargestellten Spektren von  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  lassen sich bei  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}^{+\bullet}$ , wenn auch stark verbreiterte, wenige resonante Übergänge erwarten. Der Tendenz von  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  folgend sollten diese weiter rotverschoben sein sollte.

Das PD-Spektrum des 1-Iodpentan-Radikalkation zeigt Abbildung 6.13, wobei unabhängige Messungen ein jeweils unterschiedliches Bild liefern und die auftretenden Strukturen sich nicht reproduzieren lassen. Die Ionenhäufigkeit steigt aber mit kleiner werdender Laserwellenlänge.

Die Beobachtete Struktur war in keinem Fall reproduzierbar. Dies wird vornehmlich dem unselektiven Ionisationsverfahren zugeschrieben. Die Molekü-

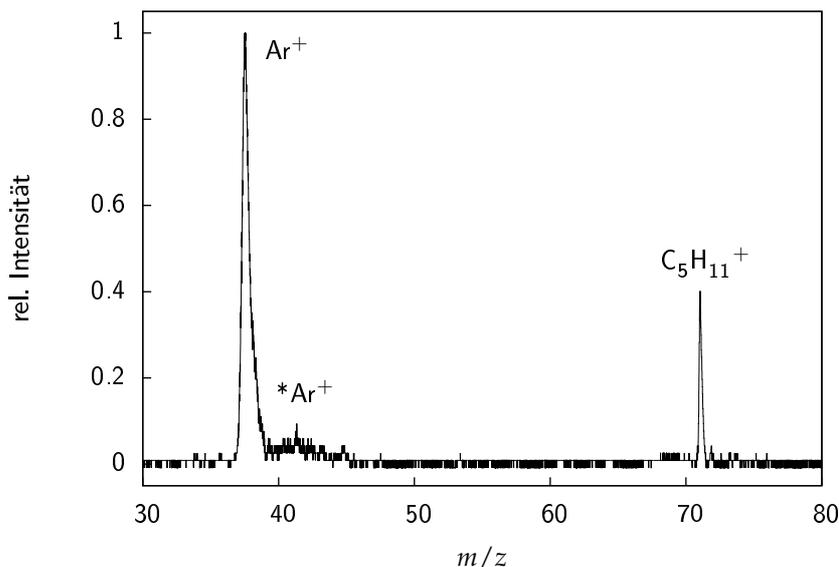


Abbildung 6.12.: PD-Massenspektrum von  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}^+\bullet$  bei einer Anregungswellenlänge von  $\tilde{\nu}=13793.3\text{ cm}^{-1}$ . Es lässt sich nur das entsprechende Alkykation,  $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ , beobachten.

lionen werden sowohl als *trans*- und *gauche*-Konformere als auch in ihren unterschiedlichen Spin-Bahn-Zuständen gebildet. Für  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  wird in flüssiger Phase ein weiteres Konformer vermutet.[130] Dieses Konformer könnte auch in der Gasphase vorhanden sein so das die Spektren der Konformerenmischung noch komplizierter werden. Bei der Photodissoziation wird dann eine Mannigfaltigkeit an Zuständen angeregt welche mit dem hier dargestellten Verfahren nicht mehr auflösen lassen. Außerdem werden bei der EI Molekülonen in einer Vielzahl vibronischer Zustände gebildet, die mehr oder weniger schnell in den Grundzustand relaxieren können.

Bei größere Moleküle können mit ihren vielen Freiheitsgraden wesentlich mehr Energie akkumulieren, womit die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation von metastabilen Ionen steigt.

Für die PD-Spektroskopie von größeren Molekülonen, müsste also ein selektives Verfahren verwendet werden, um Ionen bzw. dessen Konformere in ihrem ionischen Grundzustand zu erzeugen. Mit der Ein- und Mehrphotonenionisation bzw. Feldionisation (MATI) existieren Verfahren mit denen Mole-

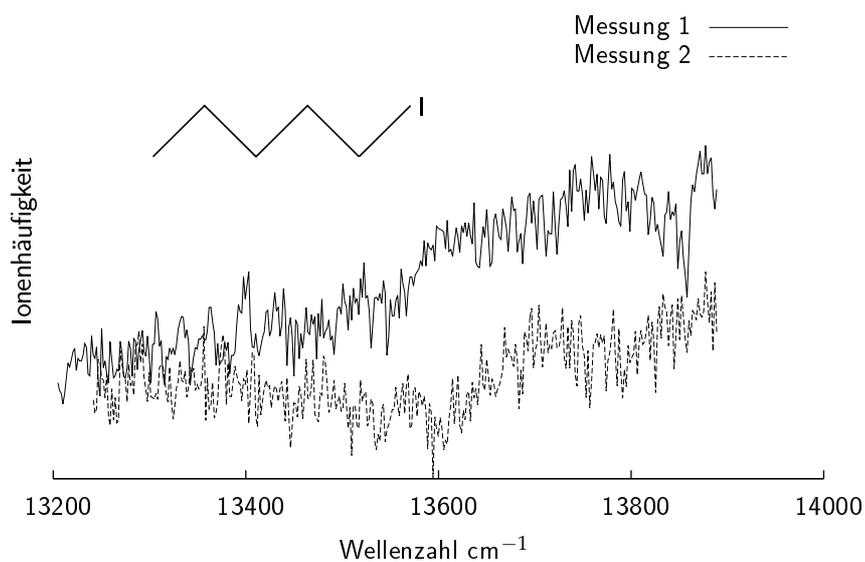


Abbildung 6.13.: PD Spektrum des Radikalkations von 1-Iodpentan im Bereich von 13200 13900  $\text{cm}^{-1}$ . Die voneinander unabhängigen Messungen (1,2) lassen sich nicht reproduzieren.

külionen in ihrem vibronischen Grundzustand erzeugen können. Zukünftige Untersuchungen sollten davon Gebrauch machen, so dass beispielsweise konformerspezifische Spektren von ionischen Zuständen erhalten werden können.

## 6.5. PD-Spektroskopie der Radikalkationen von Chlorbenzol und Iodbenzol

### 6.5.1. Chlorbenzol-Radikalkation

Das PD-Spektrum von  $C_6H_5Cl^{+\bullet}$  zeigt Abbildung 6.14. Es zeigt sich, dass unterschiedliche Messungen zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führen. Hierzu wurde das in Abbildung 5.9 (b) gezeigte Massensignal von  $^*C_6H_5^+$  bei ca. 93  $\mu s$  Flugzeit für die dargestellte Spektroskopie verwendet. Die Photodissozia-

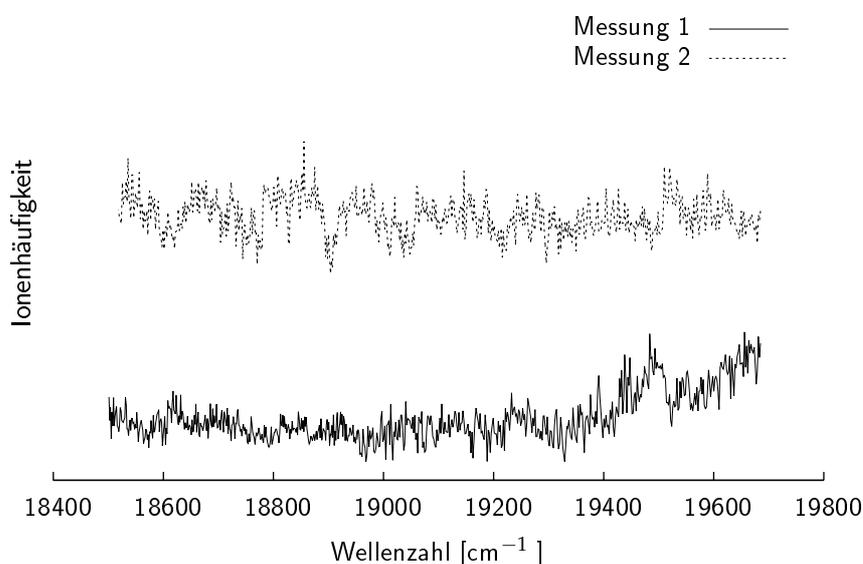


Abbildung 6.14.: PD-Spektrum von  $C_6H_5Cl^{+\bullet}$  im Bereich von 18500-19700  $cm^{-1}$ . Die Beobachteten Strukturen können bei unabhängigen Messungen nicht reproduziert werden.

tionspektroskopie des zweiten angeregten ionischen Zustands ( $\tilde{B}$ ) des Chlorbenzolkations wurde von Ripoche *et al.* durchgeführt, wobei ein schwingungsaufgelöstes Spektrum des verbotenen ( $^2B_2$ ) $\leftarrow$  $\tilde{X}(^2B_1)$ -Übergangs erhalten wurde. Die Radikalkationen wurden dabei durch resonante Multiphotonenionisation (REMPI) erzeugt und die Photodissoziation erfolgte im Bereich von 486-578 nm (20576.4-17301.3  $cm^{-1}$ ). [29] Die von Ripoche *et al.* beobachteten vibronischen Übergänge können allerdings nicht reproduziert werden. Es wird angenom-

men, dass das Ionisationsverfahren einen wesentlichen Einfluss hat, da hierbei warme Molekülonen erzeugt werden. Die durch die EI vibronisch angeregten Molekülonen relaxieren innerhalb der Verzögerung zwischen Ionisation und Dissoziation nur unvollständig.

### 6.5.2. Iodbenzol-Radikalkation

Ein weiterer Versuch der Ionenspektroskopie eines halogenierten Aromaten wurde am Iodbenzol-Radikalkation durchgeführt. Das Photoelektronenspektrum weist eine Feinstruktur des ionischen  $\tilde{B}^2B_2$ -Zustands auf und das Bandenmaximum liegt bei  $14357\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des ionischen Grundzustandes.[7] Der Schwingungslose Übergang in den ionischen Grundzustand liegt bei  $(70638 \pm 5)\text{ cm}^{-1}$  ( $8.7580 \pm 0.0006\text{ eV}$ ).[14]

In dem in dieser Arbeit beobachteten Bereich von  $13200$  bis  $14500\text{ cm}^{-1}$  sollten durchaus vibronische Übergänge zu erwarten sein. Hierbei wird der gleiche Übergang ( $\tilde{B}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_1$ ) wie bei  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^{+\bullet}$  erwartet wobei das Bandenmaximum rotverschoben ist.

Das PD-Spektrum des Iodbenzol-Radikalkations zeigt Abbildung 6.15. Das Spektrum weist ab ca.  $13800\text{ cm}^{-1}$  einen stärkeren Anstieg der Ionenhäufigkeit auf. Weiterhin ist keine Reproduzierbare Feinstruktur zu erkennen. Dunbar *et al.* berichtete von einer Verschiebung des Bandenmaximums zu höheren Energien -  $17341\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $14357\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des ionischen Grundzustandes - im Vergleich zur Elektronenspektroskopie.[131] Da die Franck-Condon-Faktoren für Übergänge aus dem ionischen bzw. neutralen Grundzustand sehr verschieden sind müssen die Übergänge in PES- bzw. PD-Spektren nicht übereinstimmen. Es kann angenommen werden, dass der auftretende Anstieg in Spektrum 6.15 durch die Zweiphotonen-Dissoziation über den angeregten  $\tilde{B}^2B_2$  hervorgerufen wird. Im MATI Spektrum des  $\tilde{B}^2B_2$ -Zustands wird ebenfalls ein strukturloser Anstieg der Ionenhäufigkeit beobachtet, wobei geschlussfolgert wurde das  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  einer schnellen internen Umwandlung in niederenergetische Zustände unterliegt.[14] Allerdings wurde bei der Zweiphotonen-Dissoziation des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  eine vibronische Feinstruktur beobachtet.[29] Es ist also davon auszugehen, dass bei  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$  dies ebenfalls möglich sein sollte.

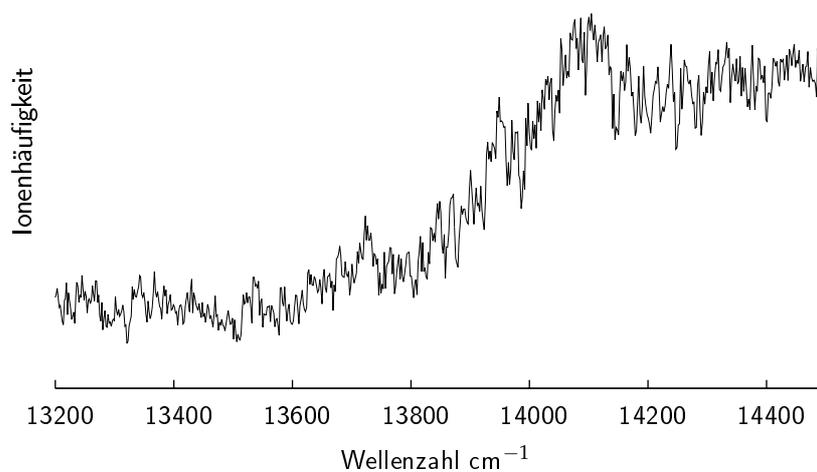


Abbildung 6.15.: PD-Spektrum von  $C_6H_5I^{+\bullet}$ . Es lassen sich keine resonanten Übergänge im Spektrum beobachten. Die Ionenhäufigkeit steigt ab  $13800\text{ cm}^{-1}$  stärker an. Feinstruktur im Spektrum kann nicht reproduziert werden.

# 7. Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1. Zusammenfassung

Erste Versuche der Photodissoziation wurden mit einem modifizierten Sektorfeld-MS durchgeführt (Abschnitt 5.1). Die Photodissoziation erfolgte durch Bestrahlung von Molekülionen mit einem CW-Ar-Laser bei unterschiedlichen Wellenlängen. Die Anregung des Propylbenzol-Radikalkations sollte mittels Veränderung der relativen Intensitäten von  $C_7H_7^+$  und  $C_7H_8^{+\bullet}$  festgestellt werden. Da in den kombinierten EI/PD-MS keine Veränderung hinsichtlich Intensität bzw. neuartiger Fragmentationen auftraten wurde die Freisetzung kinetischer Energie (KER) bei der Bildung von  $C_7H_7^+$  untersucht. Der KER betrug  $T_{0,5}=(0.03\pm 0.01)$  eV und innerhalb des experimentellen Fehlers konnte kein erhöhter KER bei der Bestrahlung der Molekülionen festgestellt werden.

Die Idee der Photodissoziation in einem Sektorfeld-MS mit einem CW-Laser wurde daher verworfen und weitere Experimente mit der Kombinationen eines gepulsten Farbstofflasers und eines Flugzeit-MS fortgeführt. Dazu sollten die Radikalkationen einiger homologer Iodalkane und Halogenbenzole hinsichtlich ihrer Zerfallsreaktionen und spektroskopischer Eigenschaften untersucht werden. Diese eignen sich aufgrund ihrer niederenergetischen elektronischen Übergänge als Prototyp-Ionen, wobei bekannt ist, dass  $CH_3I^{+\bullet}$  intensive vibronische Übergänge aufweist.[24, 22] Der in Abschnitt 3.2 dargestellte experimentelle Aufbau wurde hinsichtlich seiner Verwendung als PD-Spektrometer charakterisiert. Es konnte festgestellt werden, dass es wesentliche Einschränkungen gibt, welche vornehmlich auf das verwendete Ionisationsverfahren zurückgeführt werden können. Die Erzeugung rovibronisch kalter Molekülionen ist mit der EI nicht ohne weiteres möglich. Insbesondere die zeitliche Steuerung

der Molekularstrahl/EI-Quelle ist dabei ein kritischer Parameter (vgl. 4.3). Die EI/PD-Kombination erlaubt es aber Ionen, die durch den EI Prozess gebildet werden, zu untersuchen. Womit auch Rückschlüsse auf den Ionisationsprozess selbst möglich sind.

Die PD-Massenspektren weisen bei der Anregung über den  $\tilde{A}$ -Zustand ( $13600\text{ cm}^{-1}$  bis  $15900\text{ cm}^{-1}$ ) der Molekülionen nur die entsprechenden Alkylkationen auf (Abschnitt 5.2). Eine Ausnahme bildet dabei  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$ , hier lässt sich  $\text{I}^+$  beobachten. Die Dissoziation im UV-Bereich bei  $32468\text{ cm}^{-1}$  (308 nm) führt zur Bildung von  $\text{I}^+$  und den entsprechenden Alkylkationen. Der Ladungstransfer auf das Iodatome findet also bei höheren Anregungsenergien statt. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen der Stoßaktivierung, wobei diese auch zur Bildung von Fragmenten des Alkylrestes führen (Abschnitt 5.3). Zerfälle der metastabilen Molekülionen können im experimentell zugänglichen Beobachtungszeitraum ausgeschlossen werden.

Die ersten Versuche der Ionenspektroskopie an Iodalkanen wurde von Goss *et al.* durchgeführt, wobei diese zu dem Schluss kamen, dass nur  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  eine vibronische Struktur aufweist.[22] Bei der Photodissoziationsspektroskopie des  $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergangs konnte insbesondere beim Iodethan und seinem perdeuterierten Isotopomer eine intensive vibronische Struktur beobachtet werden. Unter Annahme eines vereinfachten Modells konnten einige spektroskopische Konstanten bestimmt werden. Die Schwingungswellenzahl der C-I-Streckschwingung beträgt bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$   $\tilde{\nu}_{10} = 155\text{ cm}^{-1}$  und ist im Vergleich zum ionischen Grundzustand stark vermindert, was auf die schwächere Bindung im angeregten Zustand zurückzuführen ist. Die Bindungsdissoziationsenergien im ersten angeregten ionischen Zustand betragen für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$   $D_0 = (7500 \pm 177)\text{ cm}^{-1}$  bzw. für  $\text{C}_2\text{D}_5\text{I}^{+\bullet}$   $D_0 = (7010 \pm 191)\text{ cm}^{-1}$ .

Bei den größeren 1-Iodalkanen ( $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$ ,  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$ ) konnten ebenfalls resonante vibronische Übergänge beobachtet werden, diese sind allerdings von einer starken Predissoziation überlagert. Park *et al.* geht von einem repulsiven  $\tilde{A}$ -Zustand bei  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  aus.[105] Die bei  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  auftretenden vibronischen Zustände lassen aber auf bindende Eigenschaften bzw. auf eine Kreuzung von Zuständen schließen. Die Predissoziation nimmt mit Verlängerung des Alkylrestes zu. Die Beobachtung resonanter Schwingungsübergänge bei  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^{+\bullet}$ ,  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}^{+\bullet}$  und  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}^{+\bullet}$  steht im Widerspruch zu den Be-

obachtungen von Goss *et al.*, was vermutlich auf ein apparatives Problem, unzureichend gekühlte Moleküle, zurückzuführen ist. Diese Problem zeigt sich auch in dem hier dargestellten experimentellen Aufbau. Da sich die Erzeugung kalter Molekülionen mit größer werdender Zahl an Freiheitsgraden als schwierig erwies. Die PD-Spektren des  $1\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}^{+\bullet}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^{+\bullet}$  zeigen keinerlei reproduzierbare Struktur. Der verwendete experimentelle Aufbau ist eher für kleinere Molekülionen mit höherer Symmetrie geeignet.

## 7.2. Ausblick

Ausblickend lässt sich sagen, dass mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren durchaus Spektroskopie ionischer Zustände durchgeführt werden können. Bei der Betrachtung der experimentellen Bedingungen wurde gezeigt, dass die Erzeugung kalter Molekülionen stark von der zeitlichen Steuerung des gepulsten Ventils abhängig ist (vgl. Abschnitt 4, Abb.4.3). Der experimentelle Aufbau konnte derart modifiziert werden, dass die Ionenerzeugung senkrecht zur Ionenflugrichtung im ToF-MS erfolgt. Damit wäre es möglich nur den kalten Teil des ionisierten Gaspulses zu extrahieren. Durch die orthogonale Extraktion wäre ebenso eine weitere Möglichkeit zur Ionenseparation gegeben. Für weiterführende spektroskopische Experimente sollte aber ein anderes Ionisationsverfahren verwendet werden, z.B. Laserionisation. Womit auch eine zustandsselektive Erzeugung von Vorläuferionen möglich wäre. Bei den Iodalkanen könnten die Ionen dann selektiv in ihren Spin-Bahn-Zuständen erzeugt werden. Das wäre auch hilfreich bei der Spektroskopie der größeren Iodalkane bei denen eine *trans/gauche* Isomerie auftritt. Des weiteren ist so auch eine vollständige Unterdrückung des verwendeten Trägergases möglich und eine irrtümliche Massenzuordnung ausgeschlossen.

Der Vergleich von Photodissoziation und stoßinduzierter Dissoziation könnte derart fortgeführt werden, dass auch Zerfälle im ersten feldfreien Raum des Sektorfeld-MS betrachtet werden oder das Flugzeitmassenspektrometer mit einer Stoßzelle ausgestattet wird. So würden sich die Zeitbereiche von PD, CID und der Untersuchung metastabiler Ionen besser überschneiden.

Die Analyse des PD-Spektren von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und dessen perdeuteriertem Isotopomer basiert auf einigen sehr starken Vereinfachungen insbesondere der

Annahme eines quasidiatomaren Moleküls. Hierbei können möglicherweise quantenmechanische Berechnungen ein besseres Modell liefern.

# A. Anhang

## A.1. PGopher-Parameter für die Simulation der Rotationskonturen

Tabelle A.1 stellt die zur Simulation verwendeten Eingabeparameter dar. Als Veränderliche Parameter für das gemessene Spektrum wurde relative Signalintensität und die Lage der Basislinie angenommen. Das Simulierte Spektrum wurde durch Veränderung der Linienbreite (Gauss-Form), der Bandenposition innerhalb des experimentellen Fehlers ( $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ) und im besonderen die Rotationstemperatur  $T_{Rot}$  erzeugt.

Die Rotationskonstanten für  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  (Punktgruppe  $C_{3v}$ ) im ionischen Grundzu-

Tabelle A.1.: Parameter für die Simulation der Rotationskontur des  $\tilde{A}^2A_1(0,0,4) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$ -Übergangs

Parameter	$\tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$	$\tilde{A}^2A_1(0,0,4)$
$A$	$5.200 \text{ cm}^{-1}$	$4.9385 \text{ cm}^{-1}$
$B$	$0.253 \text{ cm}^{-1}$	$0.1847 \text{ cm}^{-1}$
$T_0$	0	$15437.8 \text{ cm}^{-1}$
$\mu_{rel}$		1
$\Delta\nu_1$	$0.45 \text{ cm}^{-1}$	
$\Delta\nu_2$	$2 \text{ cm}^{-1}$	

stand betragen  $A = (5.2000 \pm 0.0008)\text{cm}^{-1}$  und  $B = (0.2530 \pm 0.0001)\text{cm}^{-1}$  [25], wobei die Coriolis Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung bei der Simulation nicht berücksichtigt wurden. Die Rotationskonstanten für den angeregten ionischen Zustand  $\tilde{A}^2A_1$  wurden wie in Ref. [25] durch lineare Extrapolati-

on der Rotationskonstanten für die Übergänge  $\tilde{A}^2A_1(0,0,n) \leftarrow \tilde{X}^2\Pi_{1/2}(0,0,0)$  mit  $n = 9, 11, 12, 13$  erhalten, diese Betragen  $A = 4.938 \pm 0.002$  und  $B = 0.1846 \pm 0.0005$ .

Der Ursprung  $T_0$  des angeregten ionischen Zustandes liegt bei  $T_0=15437.8 \text{ cm}^{-1}$  .[95] Das relative Übergangsdipolmoment  $\mu_{rel}$  wurde auf 1 gesetzt. Die relative Verschiebung der experimentellen und theoretischen Bande beträgt  $\Delta\nu_1=0.45\text{cm}^{-1}$  und es wurde eine Linienbreite von  $\Delta\nu_2=2 \text{ cm}^{-1}$  für die Rotationsübergänge angenommen.

## A.2. Thermodynamische Referenzdaten

	$\Delta H_f(298.15K)$ [kJ/mol]	$\Delta H_f(298.15K)$ [eV]	Ref.	$AE(C_mH_{2m+1}^+)$ [eV]	Ref.	$AE(I^+)$ [eV]	Ref.
I <sup>•</sup>	106,76±0,04	1,1065 ±0,0004	[115]				
I <sup>+</sup>	1121,35±	11,6220±0,0000	[115]				
CH <sub>3</sub> <sup>•</sup>	145,80±1	1,5111±0,0104	[64]				
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1093,70 ±1,7	11,3354±0,0176	[64]				
CH <sub>3</sub> I	14,50±0,9	0,1503 ±0,0093	[64]				
CH <sub>3</sub> I <sup>+</sup>	943,10	9,7746±0,0000	[132]	12,24±0,01	[117]	12,900±0,05	[119]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>•</sup>	120,70±1	1,2510±0,0104	[112]				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	902,00±4	9,3486±0,0415	[115]				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	9,80±1,5	0,1016±0,0155	[111]				
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I <sup>+</sup>	900,50±2	9,3331±0,0207	[133]	10,44±0,04	[134]	12,771±0,025	Gl.2
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>•</sup>	101,30±1	1,0499±0,0104	[112]				
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	881,00	9,1309±0,0000	[64]				
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	32,50±1,7	0,3368±0,0176	[64]				
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I <sup>+</sup>	862,00	8,9340±0,0000	[64]	9,84±0,01	[118]	12,335±0,038	Gl.2
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>•</sup>	88,50±1	0,9172±0,0104	[112]				
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>	805,9±0,5	8,3526±0,0052	[113]				
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	38,5±0,9	0,3990±0,0093	[113]				
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I <sup>+</sup>	844,00	8,7475±0,0000	[64]	9,77±0,02	[118]	12,140±0,02	Gl.2
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>•</sup>	74,00	0,7670±0,0000	[64]				
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	783,00±2	8,1152±0,0207	[114]				
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	51,00±6	0,5286±0,0622	[114]			11,860±0,06	Gl.2
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I <sup>+</sup>	939,63±6	9,7386±0,0622	Gl.1	9,74±0,02	[114]	12,450±0,05	[110]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>•</sup>	71,00±1,6	0,7359±0,0166	[64]				
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	755,00±2	7,8250±0,0207	[114]				
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	63,00±6	0,6530±0,0622	[114]				
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I <sup>+</sup>	939,08±6	9,7330±0,0622	Gl.1	9,54±0,03	[135]	11,705±0,098	Gl.2

$$\Delta_f H(MI^+) = \Delta_f H(MI^+) + IE(MI^+) \quad (1), \quad AE(I^+) = \Delta_f H(M^{\bullet}) - \Delta_f H(MI) + \Delta_f H(I^+) \quad (2)$$



# Literaturverzeichnis

- [1] J. H. Gross. Mass Spectrometry—A Textbook. Springer, Berlin, 2004
- [2] F. W. McLafferty. Mass Spectrometry of Organic Ions. Academic Press inc., New York, 1963
- [3] C. Dass. Fundamentals of contemporary Mass Spectrometry. Wiley-Interscience, Hoboken, 2007
- [4] S. McLuckey und J. Wells. Mass Analysis at the Advent of the 21st Century. *Chem. Rev.* **101** (2001), 571–606
- [5] D. Favretto und P. Traldi. MS/MS applications in biological problems. *Mass Spectrom. Rev.* **12** (1993), 313–395
- [6] D. Turner und M. Joboury. Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement. *J. Chem. Phys.* **37** (1962), 3007–3009
- [7] D. Turner, C. Baker, A. Baker und C. Brundle. Molecular Photoelectron Spectroscopy - A Handbook of 584 Å Spectra. Wiley-Interscience, London, 1970
- [8] K. Müller-Dethlefs, M. Sander und E. Schlag. A novel method capable of resolving rotational ionic states by the detection of threshold electrons with a resolution of  $1.2 \text{ cm}^{-1}$ . *Z. Naturforsch. A* **39** (1984), 112
- [9] L. Zhu und P. Johnson. Mass analyzed threshold ionization spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 5769–5772
- [10] K. Müller-Dethlefs und E. W. Schlag. High-Resolution Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelectron Spectroscopy of Molecular Systems. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42** (1991), 109–136
- [11] E. W. Schlag. ZEKE Spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge, 1998
- [12] A. Gaber. Laserspektroskopische Untersuchungen an Aromaten und ihren Edelgas-Clustern mittels REMPI- und MATI-Spektroskopie. Dissertation, Universität Kiel (2007)

- [13] M. Riese. Schwingungsaufgelöste Untersuchungen an Azabenzolen mittels Mass-Analyzed-Threshold-Ionization Spektroskopie. Dissertation, Universität Kiel (2006)
- [14] C. H. Kwon, H. Kim und M. S. Kim. Vibrational spectra of halobenzene cations in the ground and  $\tilde{B}^2B_2$  electronic states obtained by one-photon mass-analyzed threshold ionization spectrometry. *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 10361–10372
- [15] T. Miller und V. Bondybey, Hrg.. Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry. North-Holland, Amsterdam, 1983
- [16] T. Baer und R. Dunbar. Ion Spectroscopy: Where Did It Come From; Where is it Now; and Where Is It Going. *J. Am. Chem. Soc.* **21** (2010), 681–693
- [17] W. Hwang, J. Moon, J. Choe und M. Kim. Dissociation Dynamics of n-Propylbenzene Molecular Ion. *J. Phys. Chem. A* **102** (1998), 7512–7518
- [18] E. Mukhtar, I. Griffiths, F. Harris und J. Beynon. Photodissociation of mass-selected ions investigated using a modified ZAB—2F spectrometer. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* **37** (1981), 159–166
- [19] O. Yoon, W. G. Hwang, J. Choe und M. Kim. Internal Energy Content of n-Butylbenzene, Bromobenzene, Iodobenzene and Aniline Molecular Ions Generated by Two-photon Ionization at 266 nm. A Photodissociation Study. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13** (1999), 1515–1521
- [20] S. Oh, J. Choe und M. Kim. Photodissociation Dynamics of n-Butylbenzene Molecular Ion. *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 13367–13374
- [21] T. Baer, O. Dutuit, H. Mestdagh und C. Rolandot. Dissociation Dynamics of n-Butylbenzene Ions: The Competitive Production of  $m/z$  91 and 92 Fragment Ions. *J. Phys. Chem.* **92** (1988), 5614–5619
- [22] S. P. Goss, D. C. McGilvery, J. D. Morrison und D. L. Smith. Photodissociation of some alkyl iodide cations. *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 1820–1829
- [23] J. Syage, J. Pollard und J. Steadman. Resonance ion dissociation spectroscopy of  $CH_3I^{+\bullet}$  produced by molecular beam electron-impact ionization. *Chem. Phys. Lett.* **161** (1989), 103–110
- [24] R. Weinkauff, K. Walter, U. Boesl und E. Schlag. Mass selected molecular ion spectra: (1+1)-photodissociation spectroscopy of  $CH_3^{+\bullet}$  and  $CD_3I^{+\bullet}$ . *Chem. Phys. Lett.* **141** (1987), 267–276

- [25] Y. J. Bae und M. S. Kim. Photodissociation spectroscopy of  $\text{CD}_3\text{I}^+$  generated by mass analyzed threshold ionization for structure determination. *ChemPhysChem* **9** (2008), 1709–1714
- [26] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, H. Matsumoto und S. Nagakura. PES and orbital struct. of higher alkyl chloride, bromides and iodides. *Bull. Chem. Soc. J.* **46** (1973), 373–380
- [27] F. Brogli und E. Heilbronner. The Competition between Spin Orbit Coupling and Conjugation in Alkyl Halides and its Repercussion on their Photoelectron Spectra. *Helv. Chim. Acta* **54** (1971), 1423–1434
- [28] N. Knoblauch, A. Strobel, I. Fischer und V. Bondybey. Two-photon ionization and dissociation of ethyl-iodide. *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 5417–5427
- [29] X. Ripoche, I. Dimicoli, J. L. Calvé, F. Piuzzi und R. Botter. Resonance-enhanced multiphoton dissociation spectroscopy of the forbidden  $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$  transition of the gas phase chlorobenzene cation. *Chem. Phys.* **124** (1988), 305–313
- [30] R. J. Cotter. Time of Flight Mass Spectrometry. ACS Professional Reference Books, 1997
- [31] M. Wolf und W. Stephens. A pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion. *Rev. Sci. Instrum.* **24** (1953), 605–607
- [32] W. C. Wiley und I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **26** (1955), 1150–1158
- [33] M. Guilhaus. Tutorial: Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts. *J. Mass Spec.* **30** (1995), 1519–1532
- [34] J. L. Holmes. Assigning structures to ions in the gas phase. *Org. Mass Spec.* **20** (1985), 169–183
- [35] C. Lifshitz, S. Gefen und R. Arakawa. Time-resolved kinetic energy releases for metastable phenol ions. *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 4242–4246
- [36] J. A. Hipple und E. U. Condon. Detection of Metastable Ions with the Mass Spectrometer. *Phys. Rev.* **68** (1945), 54–55
- [37] J. A. Hipple, E. U. Condon und R. E. Fox. Metastable Ions Formed by Electron Impact in Hydrocarbon Gases. *Phys. Rev.* **69** (1946), 347–356
- [38] D. H. Williams und R. D. Bowen. Kinetic energy release as a transition state probe. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), 3192–3194

- [39] U. Boesl. Multiphoton Excitation and Mass-Selective Ion Detection for Neutral and Ion Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 2949–2962
- [40] H. Schüttig. Energieverteilungseffekte bei Dissoziationsreaktionen metastabiler Ionen. *Diplomarbeit* (2009)
- [41] R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester. *Metastable Ions*. Elsevier, 1973
- [42] K. Bethge, G. Gruber und T. Stählker. *Physik der Atome und Moleküle—Eine Einführung*. Wiley-VCH, 2004, 2. Ausg.
- [43] M. Baldwin, P. . Derrick und R. Morgan. Correction of metastable peak shapes to allow for instrumental broadening and the translational energy spread of the parent ion. *Org. Mass Spec.* **11** (1976), 440–442
- [44] T. D. Märk und G. H. Dunn. *Electron Impact Ionization*. Springer Verlag, Wien New York, 1985
- [45] T. D. Märk. *Gaseous ion chemistry and mass spectrometry*. Wiley, London, 1986
- [46] P. Diagdigan und J. Doering. Electron impact ionization–excitation of CO in a supersonic beam. *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 1846–1851
- [47] H. Helvajian, B. M. DeKoven und A. Baronavski. Laser-induced fluorescence of  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  and electron-impact excited  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$  in a pulsed supersonic beam. *Chem. Phys.* **90** (1984), 175–183
- [48] B. M. DeKoven, D. H. Levy, H. H. Harris, B. R. Zegarski und T. A. Miller. Rotational excitation in the electron impact ionization of supercooled  $N_2$ . *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 5659–5669
- [49] T. Baer und W. Hase. *Unimolecular Reaction Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1996
- [50] R. D. Levine und R. B. Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, New York, 1987
- [51] J. Troe, V. G. Ushakov und A. A. Viggiano. Classical Trajectory and Statistical Adiabatic Channel Study of the Dynamics of Capture and Unimolecular Bond Fission. VII: Thermal Capture and Specific Rate Constants  $k(E, J)$  for the Dissociation of Molecular Ions. *Z. Phys. Chem.* **219** (2005), 699–714
- [52] J. Troe. Theory of thermal unimolecular reactions at high pressures. *J. Chem. Phys.* **75** (1981), 220–226

- [53] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig und H. Eyring. Absolute Rate Theory for Isolated Systems and the Mass Spectra of Polyatomic Molecules. *Proc. Nat. Acad. Sciences, USA* **38** (1952), 667–678
- [54] W. Bi, X. Xu, J. Huang, D. Xiao und Q. Zhu. High-resolution photofragment translational spectroscopy for the UV photodissociation of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I. *Sci. China Ser. B-Chem* **50** (2007), 476–482
- [55] S. Riley und K. . Wilson. Excited Fragments from Excited Molecules : Energy Partitioning in the Photodissociation of Alkyl Iodides. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **53** (1972), 132–146
- [56] W. K. Kang, K. W. Jung, D. C. Kim, K.-H. Jung und H.-S. Im. Energy partitioning in photodissociation of methyl, ethyl and n-propyl iodides at 304 nm. *Chem. Phys.* **196** (1995), 363–370
- [57] K. Levsen und H. Schwarz. Gas-Phase Chemistry of Collisionally Activated Ions. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **2** (1983), 77–148
- [58] J. Bordas-Nagy und K. R. Jennings. Collision-induced decomposition of ions. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **100** (1990), 105–131
- [59] P. Armentrout, K. Ervin und M. Rodgers. Statistical Rate Theory and Kinetic Energy-Resolved Ion Chemistry: Theory and Applications. *J. Chem. Phys.* **112** (2008), 10071–10085
- [60] G. Gioumouisis und D. Stevenson. Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory. *J. Chem. Phys.* **29** (1958), 294–299
- [61] W. Chesnavich und M. Bowers. Threshold behavior of endoergic bimolecular reactions: A statistical phase space approach. *J. Chem. Phys.* **68** (1978), 901–911
- [62] A. Russek. A Modified Born Approximation For Moderate-Energy atomic and Molecular Collisions. *Physica* **48** (1970), 165–189
- [63] H. Massey. Collisions between atoms and molecules at ordinary temperatures. *Rep. Prog. Phys.* **12** (1949), 248–269
- [64] S. Lias, J. Bartmess, J. Liebman, J. Holmes, R. Levin und W. Mallard. Gas Phase Ion and Neutral Thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Supplement 1* **16** (1988)
- [65] P. Ausloos, Hrg.. Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Plenum, New York, 1979

- [66] K. M. Ervin. Experimental Techniques in Gas-Phase Ion Thermochemistry. *Chem. Rev.* **101** (2001), 391–444
- [67] J. Bartmess, J. Pittman, J. Aeschleman und C. Deakyne. The Temperature Dependence of Absolute Gas-Phase Acidities. *Int. J. Mass Spec.* **195** (2000), 215–223
- [68] D. Stevens. Ionization and Dissociation by Electron Impact. Ionization Potentials and Energetics of Formation of *sec*-Propyl and *tert*-Butyl Radicals. Some Limitations on the Method. *Discuss. Faraday Soc.* **10** (1951), 35–45
- [69] A. Harrison, C. D. Finney und J. A. Sherk. Factors determining relative ionic abundances in competing fragmentation reactions. *Org. Mass Spec.* **5** (1971), 1313–1320
- [70] J. Hollas. High Resolution Spectroscopy. Butterworth & Co, 1982
- [71] G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. Krieger, Malabar, 1991
- [72] G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III. Krieger, Malabar, 1991
- [73] I. V. Khudyakov, Y. A. Serebrennikov und N. J. Turro. Spin-Orbit Coupling in Free-Radical Reactions: On the Way to Heavy Elements. *Chem. Rev.* **93** (1983), 537–570
- [74] M. Lee und M. Kim. Photodissociation yield spectroscopy of vinyl bromide cation generated by mass-analyzed threshold ionization: Vibrational spectroscopy and decay dynamics in the  $\bar{B}$  state. *J. Chem. Phys.* **126** (2007), 154317–154326
- [75] J. Syage und J. Wessel. Resonance ion dissociation spectroscopy of naphthalene ions prepared in a supersonic expansion. *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 3313–3321
- [76] N. Polfer. Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped ions. *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011), 2211–2221
- [77] M. D. Likar, J. E. Baggott, A. Sinha, T. M. Ticich, R. L. V. der Wal und F. F. Crim. Vibrationally Mediated Photodissociation. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** (1988), 1483–1497
- [78] U. Boesl, R. Weinkauff und E. S. C. Weickhardt. Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **131** (1994), 87–124

- [79] Manual VG ZAB-2F
- [80] R. P. Morgan, J. H. Beynon, R. H. Bateman und B. N. Green. The MM-ZAB-2F Double-Focussing Mass Spectrometer and MIKE Spectrometer. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* **28** (1978), 171–191
- [81] A. E. Kulle. Untersuchung zur Freisetzung kinetischer Energie bei Dissoziationsreaktionen multifunktionaler Systeme. *Diplomarbeit, Univ. Kiel* (2003)
- [82] I. Griffiths, E. Mukhtar, R. March, F. Harris und J. Beynon. Comparison of photo-excitation of ions and collisional excitation using gases. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.* **39** (1981), 125–132
- [83] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader und N. A. T. (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0). *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.* (2012)
- [84] F. Gunzer. Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie. Dissertation, Universität Kiel (2002)
- [85] U. Boesl, R. Weinkauff und E. Schlag. Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **112** (1992), 121–166
- [86] A. Uphoff. Planung und Aufbau von Flugzeitmassenspektrometern und Verwendung der Massenspektrometrie zur Konformationsanalyse. Dissertation, Universität Kiel (2002)
- [87] A. Uphoff und J. Grotemeyer. Tutorial: The secrets of time-of flight mass spectrometry revealed. *Eur. Mass Spectrom.* **9** (2003), 151–161
- [88] W. R. Gentry und C. F. Giese. Resolved Single-Quantum Rotational Excitation in HD+He Collisions: First Results from a Unique Pulsed Molecular Beam Apparatus. *J. Chem. Phys.* **67** (1977), 5389 – 5391
- [89] W. R. Gentry und C. F. Giese. Ten-Microsecond Pulsed Molecular Beam Source and a Fast Ionization Detector. *Rev. Sci. Instrum.* **49** (1978), 595 – 600
- [90] A. Kantrowitz und J. Grey. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I Theoretical. *Rev. Sci. Instrum.* **22** (1951), 328–332
- [91] W. Demtröder. Laserspektroskopie. Springer, Berlin, 2007

- [92] S. Dagan und A. Amirav. Electron Impact Mass Spectrometry of Alkanes in Supersonic Molecular Beams. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **6** (1995), 120–131
- [93] O. Granot und A. Amirav. LC–MS with electron ionization of cold molecules in supersonic molecular beams. *Int. J. Mass Spec.* **244** (2005), 15–28
- [94] C. M. Western. PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure. *University of Bristol*, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk> (2011)
- [95] K. Walter, R. Weinkauf, U. Boesl und E. W. Schlag. Molecular Ion Spectroscopy: Mass selected resonant two-photon spectra of  $\text{CH}_3\text{I}^+$  and  $\text{CD}_3\text{I}^+$ . *J. Chem. Phys.* **89** (1988), 1914–1922
- [96] Y. Bae und M. Kim. Rotational state selection of  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  ion beam using vacuum ultraviolet-mass-analyzed threshold ionization spectroscopy: Characterization using photodissociation spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **128** (2008), 124324–124331
- [97] K. Hafner, R. Zimmermann, E. R. Rohwer, R. Dorfner und A. Kettrup. A Capillary-Based Supersonic Jet Inlet System for Resonance-Enhanced Laser Ionization Mass Spectrometry: Principle and First On-line Process Analytical Applications. *Anal. Chem.* **2001** **73** (2001), 4171–4180
- [98] R. Steenvoorden, M. Vasconcelos, P. Kistemaker und T. Weeding. Rotational Band Analysis of Vibrational Modes 6 and 7 of Benzene Isotopomers Using REMPI and TOF-MS. *J. Mol. Spec.* **161** (1993), 17–27
- [99] A. Strobel, I. Fischer, A. Lochschmidt, K. Müller-Dethlefs und V. E. Bondybey. Photodissociation Dynamics of  $\text{CH}_3\text{I}^{+\bullet}$  and  $\text{CD}_3\text{I}^{+\bullet}$  Probed by Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 2024–2032
- [100] H. Kühlewind, H. J. Neusser und E. W. Schlag. Laser Multiphoton Dissociation of Alkyl Cations: 1. Fragmentation Mechanism of Homologous Alkyl Cations Produced from their Iodides. *J. Phys. Chem.* **82** (1985), 5452–5461
- [101] H. Kühlewind, H. J. Neusser und E. W. Schlag. Laser multiphoton dissociation of alkyl cations: 2. Structure-specific fragmentation patterns of isomeric alkyl cations produced from their iodides. *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 5600–5606
- [102] L. Karlsson, R. Jadrny, L. Mattsson, F. Chau und K. Siegbahn. Vibrational and Vibronic Structure in the Valence Electron Spectra of  $\text{CH}_3\text{X}$  Molecules ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}$ ). *Phys. Scr.* **16** (1977), 225–234

- [103] K. W. D. Ledingham und R. Singhal. High intensity laser mass spectrometry - a review. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **163** (1997), 149–168
- [104] W. Dietz, H. Neusser, U. Boesl, E. Schlag und S. Lin. A model for multiphoton ionisation mass spectroscopy with application to benzene. *Chem. Phys.* **66** (1982), 105–127
- [105] S. Park, S. Kim und M. Kim. Observation of conformation specific pathways in the photodissociation of 1-iodopropane ions. *Nature* **415** (2002), 306–308
- [106] S. Park und M. Kim. Photodissociation Dynamics of Various Conformers of Iodobutane Isomer Ions Prepared Selectively by Vacuum Ultraviolet Mass-Analyzed Threshold Ionization. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002), 7614–7621
- [107] M. Kim. Fragmentation probability in collisional-activation mass spectrometry (CA/MS). I. Effects of sequential collisional excitation. *Org. Mass Spec. Ion Phys.* **50** (1983), 189–203
- [108] T. Baer, W. Peatman und E. Schlag. Photoionization Resonance Studies with a Steradiancy Analyzer. 2. The Photoionization of CH<sub>3</sub>I. *Chem. Phys. Lett.* **4** (1969), 243–247
- [109] A. Irsa. Electron impact studies on C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I. *J. Chem. Phys.* **26** (1957), 18–23
- [110] J. Williams und W. Hamill. Ionization Potentials of Molecules and Free Radicals and Appearance Potentials by Electron Impact in the Mass Spectrometer. *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 4467–4478
- [111] S. Borkar und B. Sztary. Self-Consistent Heats of Formation for the Ethyl Cation, Ethyl Bromide, and Ethyl Iodide from Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **114** (2010), 6117–6123
- [112] A. Bodi, J. Kercher, C. Bond, P. Meteesatien, B. Sztaray und T. Baer. Photoion Photoelectron Coincidence Spectroscopy of Primary Amines RCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>): Alkylamine and Alkyl Radical Heats of Formation by Isodesmotic Reaction Networks. *J. Phys. Chem. A* **110** (2006), 13425–13433
- [113] W. Stevens, A. Brodi und T. Baer. Dissociation Dynamics of Energy Selected, Propane and i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>X<sup>+</sup> Ions by iPEPICO: Accurate Heats of Formation of i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br and i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I. *J. Phys. Chem.* **114** (2010), 11285

- [114] M. Oliveira, T. Baer, S. Olesik und M. Ferreira. The dissociation energies and mechanism of energy-selected bromo- and iodo-butanen. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **82** (1988), 299–318
- [115] M. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph* **9** (1998)
- [116] W. Brand, T. Baer und C. Klots. Kinetic energy release distribution in the fragmentation of energy-selected iodopropane ions Original Research Article. *Chemical Physics* **76** (1983), 111–120
- [117] D. Mintz und T. Baer. Kinetic energy release distributions for the dissociation of internal energy selected  $\text{CH}_3\text{I}^+$  and  $\text{CD}_3\text{I}^+$  ions. *J. Chem. Phys.* **65** (1976), 2407
- [118] H. Rosenstock, R. Buff, M. Ferreira, S. Lias, A. Parr, R. Stockbauer und J. Holmes. Fragmentation mechanism and energetics of some alkyl halide ions. *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982), 2337
- [119] S. Tsuda, C. Melton und W. Hamill. Ionization- efficiency curves for molecular and fragment ions from methane and the methyl halides. *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 689
- [120] J. Holmes, F. Lossing und R. McFarlane. Stabilization energy and positional effects in halogen-substituted alkyl ions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **86** (1988), 209
- [121] U. Boesl, R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt und E. W. Schlag. Tandem time of flight techniques and multiphoton mass spectrometry: the ladder switching in benzene. *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 8567–8573
- [122] H. Rosenstock, R. Stockbauer und A. Parr. Kinetic shift in chlorobenzene ion fragmentation and the heat of formation of the phenyl ion. *J. Chem. Phys.* **71** (1979), 3708–3713
- [123] K. Newton und R. Bernstein. Multiphoton Ionization and Fragmentation Pathways of Benzene, Fluorobenzene, Iodobenzene, and tert-Butylbenzene. *J. Phys. Chem.* **87** (1983), 2246–2255
- [124] Y. Malinovich und C. Lifshitz. Time-dependent mass spectra and breakdown graphs. 7. Time-resolved photoionization mass spectrometry of iodobenzene. The heat of formation of  $\text{C}_6\text{H}_5^+$  +. *J. Phys. Chem.* **90** (1986), 2200–2208
- [125] D. McMillan und D. Golden. Hydrocarbon Bond Dissociation Energies. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33** (1982), 493–532

- [126] R. Dromey und J. Peel. Photoelectron spectroscopic correlation of the molecular orbitals of the alkanes and alkyl iodides. *J. Mol. Struct.* **23** (1974), 54
- [127] D. Phillips und A. Myers. Photodissociation of alkyl iodides in solution: Substituent effects on the early time dynamics. *J. Chem. Phys.* **95** (1991), 226–244
- [128] D. L. Phillips, B. A. Lawrence und J. J. Valentini. Substituent effects on Gas-Phase Photodissociation dynamics: Resonance Raman Spectra of Ethyl Iodide, Isopropyl Iodide and tert-Butyl Iodide. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 9085–9091
- [129] D. Betteridge, M. Thompson, A. D. Baker und N. R. Kemp. Photoelectron spectra of phosphorus halides, alkyl phosphites and phosphates, organophosphorus pesticides, and related compounds. *Anal. Chem.* **44** (1972), 2005–2010
- [130] G. Crowder und M. Jalilian. Infrared spectra and rotational isomerism of 1-iodopentane and 1-iodohexane. *J. Mol. Struct.* **33** (1976), 127–131
- [131] R. Dunbar, H. Teng und E. Fu. Photodissociation Spectroscopy of Halogen-Substituted Benzene Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979), 6506–6510
- [132] D. Wagman, W. Evans, V. Parker, R. Schumm, I. Halow, S. Bailey, K. Churney und R. L. Nuttall. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties selected values for inorganic and C1 C2 organic substance in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** (1982)
- [133] T. Baer, Y. Song, J. Liu, W. Chen und C. Ng. Pulsed field ionization-photoelectron photoion coincidence spectroscopy with synchrotron radiation: The heat of formation of the  $C_2H_5^+$  ion. *Faraday Discuss.* **115** (2000), 137–145
- [134] T. Baer. Gas Phase Heats of Formation of  $C_2H_5^+$  and  $C_3H_7^+$ . *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980), 2482–2483
- [135] J. Traeger. Heat of Formation for *sec*-Butyl Cation in the Gas Phase. *Org. Mass Spec.* **16** (1981), 193–194



# Publikation, Poster, Vortrag

2012

H. Schüttig und J. Grotemeyer, Photodissociation mass spectra and mass-selected photodissociation spectroscopy of some alkyl iodide radical cations. *Gemeinschaftliche Tagung der polnischen Gesellschaft für Massenspektrometrie mit der 45. Jahrestagung der DGMS, Poznan*

2011

H. Schüttig und J. Grotemeyer, Photodissoziations-Spektroskopie linearer und verzweigter Alkyljodide, *44. Jahrestagung der DGMS, Dortmund*

H. Schüttig und J. Grotemeyer, Photodissociation mass spectra and mass-selected resonant (1+1)-photodissociation spectroscopy of some alkyl iodide radical cations, *Eur. J. Mass Spectrom.* **17** (2011), 465-475

2010

H. Schüttig und J. Grotemeyer, Massenselektive resonante (1+1)-Photodissoziations-Spektroskopie von  $C_2H_5I^{+\bullet}$  und  $C_2D_5I^{+\bullet}$ . *43. Jahrestagung der DGMS, Halle*

H. Schüttig und J. Grotemeyer, Photodissociation Spectroscopy of  $C_2H_5I^{+\bullet}$  and  $C_2D_5I^{+\bullet}$ , *58th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Utah*



# Dank

Ich danke meinem akademischen Lehrer Jürgen Grottemeyer für die mir gestattete Freizügigkeit bei der Erstellung dieser Arbeit.

Vielen Dank auch meinen Kollegen, insbesondere Andrea, Tassilo, Frank und Uwe für die mehr oder weniger fachspezifischen Gespräche.

Auch den Mitarbeitern der Institutswerkstatt und Michael sei gedankt für die Planung und Fertigung einiger Geräteile.

Herzlichen Dank meinen Eltern und Freunden, Margarete und Frederick, Joscha, Robert, Christian, Falk, Marcel.



# Erklärungen

Die hier vorliegende Arbeit wurde nach Anregung von Prof. Dr. J. Grotemeyer am Institut für physikalische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Zeit von Oktober 2008 bis Januar 2013 angefertigt.

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer - nach Inhalt und Form eigenhändig erstellt wurde und keine als die angegebenen Hilfsmittel verwendet wurden. Sie ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Diese Arbeit wurde weder ganz noch zum Teil in einer anderen Prüfungsbehörde im Rahmen eines Promotionsverfahrens vorgelegt. Sie wurde in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht und nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den

---

Hannes Schüttig