

Excited-State Dynamics in Open-Shell Molecules

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Dynamik angeregter Zustände von Radikalen und Biradikalen mittels femtosekunden-zeitaufgelöster Anrege-Abfragespektroskopie untersucht.

Radikale und Biradikale sind nicht nur wichtige Zwischenprodukte in Verbrennungsprozessen, sondern auch bei der Bildung von Ruß und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beteiligt. Des Weiteren spielen sie eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie und bei der Bildung komplexer Moleküle im interstellaren Medium. Von entscheidender Bedeutung ist in den genannten Prozessen die Anregung der Radikalen und Biradikale in energetisch höhere Zustände, dies geschieht entweder durch thermische Energie oder mittels Strahlung. Für das Verständnis der ablaufenden Vorgänge ist es zwingend erforderlich die Dynamik der angeregten zu verstehen.

Die Radikale und Biradikale wurden dafür mittels Pyrolyse eines geeigneten Vorläufers erzeugt, und anschließend unter kollisionsfreien Bedingungen im Molekularstrahl spektroskopisch untersucht. Hierbei regt ein erster Laser das Molekül an, ein zweiter Laser ionisiert es. Mittels Flugzeitmassenspektrometrie wurden die Moleküle identifiziert, und mittels Photoelektronenspektroskopie weiter charakterisiert - unter der Bedingung, dass im Massenspektrum eine Masse dominiert. Das Photoelektronenspektrum wurde mittels Velocity-Map Imaging aufgenommen und gibt einen Einblick in den elektronischen Zustand im Augenblick der Ionisation. Die Velocity-Map Imaging-Technik von Ionen erlaubt außerdem die Unterscheidung von Ionen aus direkter Ionisation und dissoziativer Photoionisation. In diesem Rahmen wurde auch ein modifizierter pBasex-Algorithmus entwickelt und in *Python* implementiert. Dieser kommt im Gegensatz zum herkömmlichen pBasex-Algorithmus komplett ohne Interpolation der Datenpunkte aus. Besonders bei verrauschten Photoelektronenspektren liefert dieser Algorithmus bessere Ergebnisse.

Einige Resultate sollten besonders hervorgehoben werden:

- **Das 2-Methylallylradikal** wurde in einen $\pi\pi^*$ -Zustand mit drei verschiedenen Anregungswellenlängen (240.6, 238.0 und 236.0 nm) angeregt, um eine Variation der inneren Energie innerhalb dieses Zustandes zu ermöglichen. Es wurde mit bis zu drei 800-nm-Photonen ionisiert. Das Photoelektronenspektrum zeigt ein s-Rydberg-, eine positive Photoelektronenanisotropie von 1.5 sowie einen biexponentiellen Zerfall ($\tau_1 = 141 \pm 43$ fs, $\tau_2 = 4.0 \pm 0.2$ ps für 240.6 nm als Anregelaser). Die zweite Zeitkonstante verkürzt sich mit kürzeren Wellenlängen. *Field-induced surface hopping* Dynamikrechnungen bestätigen, dass der ursprünglich angeregte $\pi\pi^*$ -Zustand schnell in einen s-Rydbergzustand relaxiert (erste Zeitkonstante), um dann anschließend langsamer in den ersten angeregten Zustand zu relaxieren (zweite Zeitkonstante). Mit einer höheren inneren Energie wird die konische Durchschneidung zwischen dem s-Rydbergzustand und dem ersten angeregten Zustand schneller erreicht, somit verkürzt sich die zweite Zeitkonstante bei kürzeren Wellenlängen.
- **Das Benzylradikal** zeigt in einem 265 nm Anrege-/798 nm Abfrageexperiment einen biexponentiellen Zerfall ($\tau_1 = 84 \pm 5$ fs, $\tau_2 = 1.55 \pm 0.12$ ps), wohingegen mit 398 nm lediglich ein monoexponentieller Zerfall sichtbar ist ($\tau_1 = 89 \pm 5$ fs). Das 798 nm Abfrage-Photoelektronenspektrum ist in den ersten 60 fs ähnlich dem 398 nm Abfrage-Photoelektronenspektrum, bei späteren Zeiten erscheint eine weitere Bande bei höheren kinetischen Energien der Elektronen. Diese Bande stammt aus einem [1+3']-Prozess, während bei 398 nm nur Signal aus einem [1+1']-Prozess beobachtbar ist. Laut nichtadiabatische Dynamikrechnungen relaxiert der ursprünglich angeregte $\pi\pi$ -Zustand bzw. der fast energiegleiche p-Rydbergzustand sehr schnell in einen s- (erste Zeitkonstante), welcher mit 798 nm über intermediäre Resonanzen noch ionisiert werden kann, aber nicht mehr mit 398 nm. Anschließend relaxiert der s- in den ersten angeregten, langlebigen Zustand (zweite Zeitkonstante).
- **Para-Xylylen** wurde mit 266 nm in den S_2 -Zustand angeregt und mit 800 nm in einem Multiphotonenprozess ionisiert. Es zeigt einen biexponentialen Zerfall ($\tau_1 = 38 \pm 7$ fs, $\tau_2 = 407 \pm 9$ fs). Der ursprünglich angeregte S_2 -Zustand relaxiert schnell in den S_1 -Zustand, welcher im Ion dissoziiert. Somit lässt sich die Besetzung des S_1 -Zustands direkt an den Signalen der Dissoziationsprodukte Benzol und dem Wasserstoffabstraktionsprodukt von *para*-Xylylen verfolgen.

- **Ortho-Benzin** wurde via Pyrolyse des Vorläufers Benzocyclobuten-1,2,-dion hergestellt, mit 266 nm in den S_2 -Zustand angeregt und mit 800 nm ionisiert. In den zeitaufgelösten Massenspektren wird die Dynamik des *ortho*-Benzinsignals durch die dissoziative Photoionisationsdynamik des Vorläufers und des *ortho*-Benzindimers überlagert. Mittels zeitaufgelöste Ionenspektren vom *ortho*-Benzin konnten diese Prozesse voneinander getrennt werden, und es konnte gezeigt werden, dass der S_2 -Zustand von *ortho*-Benzin innerhalb von 50 fs in den S_1 -Zustand relaxiert.