

- [125] M. A. Posthumus, P. G. Kistemaker, H. L. C. Meuzelaar, M. C. Ten Noever de Brauw, *Anal. Chem.* 50, 985 (1978).
- [126] A. Benninghoven in H. S. Hertz, S. N. Chesler: *Trace Organic Analysis*, U. S. Department of Commerce, Washington 1979, S. 627, siehe auch A. Eicke, W. Sichtermann, A. Benninghoven, *Org. Mass Spectrom.* 15, 289 (1980) sowie L. K. Liu, S. U. Unger, R. G. Cooks, *Tetrahedron* 37, 1067 (1981).
- [127] R. D. McFarlane in G. R. Waller, O. C. Dermer: *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, 1. Suppl. Vol., Wiley, New York 1980, S. 1209; vgl. auch B. Schueler, F. R. Krueger, *Org. Mass Spectrom.* 15, 295 (1980).
- [128] K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman, R. N. Fokkens, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 15, 419 (1980), zit. Lit.
- [129] S. Pignataro, *Chim. Ind. (Milan)* 57, 25 (1975).
- [130] Ch. E. Melton in G. R. Waller: *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, Wiley, New York 1972, Kap. 28.
- [131] J. G. Dillard in G. R. Waller, O. C. Dermer: *Biochemical Applications of Mass Spectrometry*, 1. Suppl. Vol., Wiley, New York 1980, Kap. 28.
- [132] *Mass Spectrometry*, Specialist Periodical Rep., Chem. Soc., London, enthält stets auch kurze Abschnitte über die neuesten Ergebnisse der NI-Massenspektrometrie.
- [133] D. Voigt, G. Adam, W. Schade, *Org. Mass Spectrom.* 16, 85 (1981).
- [134] S. Hunek, J. Schmidt, *Biomed. Mass Spectrom.* 7, 301 (1980).
- [135] S. R. Prscott, J. E. Campana, T. H. Risby, *Anal. Chem.* 49, 1501 (1977).
- [136] D. R. Dakternieks, I. W. Fraser, J. L. Garnett, J. K. Gregor, M. Guilleau, *Org. Mass Spectrom.* 15, 556 (1980).
- [137] R. C. Dougherty, J. D. Wander, *Biomed. Mass Spectrom.* 7, 401 (1980).
- [138] T. H. Risby, *Environ. Health Perspect.* 36, 39 (1980).
- [139] K. L. Bush, C. E. Parker, D. J. Harvan, M. M. Bursey, J. R. Hass, *Appl. Spectrosc.* 35, 85 (1981).
- [140] Ch. N. McEwen, M. A. Rudat, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6470 (1979).
- [141] I. I. Furley, V. N. Odinkov, V. I. Khvostenko, G. A. Tolstikov, N. Ya. Grigoreva, I. M. Avrutov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1981, 330.
- [142] V. I. Khvostenko, E. G. Galkin, U. M. Dzemilev, G. A. Tolstikov, V. C. Falko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1980, 1663.
- [143] J. R. Lloyd, W. C. Agosta, F. H. Field, *J. Org. Chem.* 45, 3483 (1980).
- [144] B. Schueler, F. R. Krueger, *Org. Mass Spectrom.* 15, 295 (1980).
- [145] Vgl. Firmenschrift: Kratos Data Sheet for MS30 (1977).
- [146] A. P. Bruins, *Adv. Mass Spectrom.* 8, 246 (1980).
- [147] A. P. Bruins, *Biomed. Mass Spectrom.* 8, 31 (1981).
- [148] J. L. Gower, C. Beaugrand, C. Sallot, *Biomed. Mass Spectrom.* 8, 36 (1981).
- [149] M. Anbar, G. A. St. John, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 7195 (1975).
- [150] K. G. Heumann, F. Beer, R. Kifmann, *Talanta* 27, 567 (1980) und zit. Lit.
- [151] K. G. Heumann, K. Baier, F. Beer, R. Kifmann, W. Schindlmeier, *Adv. Mass Spectrom.* 8, 318 (1980).
- [152] K. G. Heumann, *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* 3, 111 (1980).
- [153] T. Higuchi, E. Kubota, F. Kunihiro, Y. Hagaki, *Adv. Mass Spectrom.* 8, 1061 (1980).
- [154] K. H. Ott, F. W. Röllgen, J. J. Zwinselman, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, *Angew. Chem.* 93, 96 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 111 (1981).
- [155] E. A. Bergner, R. C. Dougherty, *Biomed. Mass Spectrom.* 8, 204, 208 (1981).
- [156] L. V. Jones, M. J. Whitehouse, *Biomed. Mass Spectrom.* 8, 231 (1981).
- [157] A. J. Noest, N. M. M. Nibbering, *Adv. Mass Spectrom.* 8, 227 (1980).
- [158] G. Board, R. Houriet, T. Gäumann, *Adv. Mass Spectrom.* 8, 238 (1980).
- [159] J. R. Hass, M. D. Friesen, D. J. Harvan, C. E. Parker, *Anal. Chem.* 50, 1474 (1978).
- [160] A. P. Bruins, *Anal. Chem.* 51, 967 (1979).
- [161] H. J. Heinen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 38, 309 (1981).
- [162] D. Wecker, A. A. Christonides, R. N. Schindler, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 38, 391 (1981).
- [163] N. B. H. Henis, K. L. Busch, M. M. Bursey, *Inorg. Chim. Acta* 53, L 31 (1981).

Struktur und Relaxationsdynamik organischer Radikalkationen in der Gasphase, illustriert am Beispiel des 1,3-Pentadiin-Kations

Von John P. Maier^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei über hundert organischen Radikalkationen („open-shell“-Kationen) wurde Fluoreszenzemission aus angeregten elektronischen Zuständen festgestellt. Als Folge kann die spektrale Struktur dieser Kationen im elektronischen Grundzustand und auch in angeregten Zuständen mit einer Auflösung $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$ untersucht werden. Dies wird mit den Methoden der Elektronenstoß-induzierten Emission und der Laser-induzierten Fluoreszenz erreicht. Die Analyse von Emissions- und Anregungsspektren ergibt Frequenzen vieler totalsymmetrischer Grundschatzungen der Kationen in den beiden elektronischen Zuständen. Lebensdauern und Fluoreszenz-Quantenausbeuten können durch Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzmessungen erhalten werden, die es ermöglichen, das Relaxationsverhalten dieser Kationen unter „isolierten Bedingungen“ aufzuklären. Diese Ergebnisse liefern die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Relaxation als Funktion der Energie der Kationen. Die mit jeder dieser Methoden erhaltene Information über Struktur und Relaxation wird am Beispiel des 1,3-Pentadiin-Radikalkations veranschaulicht.

1. Einleitung

Das Interesse an Molekülionen ist in den letzten zehn Jahren sprunghaft angestiegen, da man sich ihrer Bedeu-

tung in verschiedenen Umgebungen – stellaren und interstellaren Medien und Kometen – und bei physikochemischen Phänomenen, z. B. in Plasma-, Laser- und Strahlenchemie, bewußt wurde^[1]. Spektroskopische Methoden ermöglichen die Identifizierung der molekularen Spezies wie auch die Bestimmung physikalischer Parameter des umgebenden Mediums (Temperatur, Partikeldichten). Des wei-

[*] Priv.-Doz. Dr. J. P. Maier
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

teren sind die dynamischen Aspekte (z. B. Lebensdauern, Stoßquerschnitte) wichtig für die quantitative Auswertung der chemischen Prozesse. Ein gutes Beispiel in dieser Hinsicht ist die zentrale Rolle von Ionen und Ion-Molekül-Reaktionen bei der Bildung großer organischer Spezies^[2] (z. B. Polyacetylen-carbonitrile^[3]) im interstellaren Raum.

Für alle diese Untersuchungen und Auswertungen müssen die Spektren und das Relaxationsverhalten von Ionen im Laboratorium genau charakterisiert werden. Für mehratomige Spezies ist nur ein geringer Teil der notwendigen Information bekannt. Der vorliegende Beitrag befaßt sich mit unseren spektroskopischen Studien und Messungen der Relaxationszeiten von Radikalkationen.

Radikalkationen organischer Moleküle in der Gasphase waren lange Zeit nur massenspektroskopischen Techniken zugänglich. Dabei konnten jedoch normalerweise weder die innere Energie noch der Zustand der Kationen spezifiziert werden. Die erste allgemein anwendbare Methode, die einen detaillierten Einblick in die Energetik und elektronische Struktur von Radikalkationen ermöglichte, war die Photoelektronen(PE)-Spektroskopie^[4]. Mit ihr ließen sich Ionisierungsenergien der durch Photoionisation erzeugten Dublettzustände von Radikalkationen messen. Als Beispiel zeigt Abbildung 1 die energetische Lage des elektronischen Grundzustands und der untersten angeregten Zustände eines organischen Kations in bezug auf den Grundzustand des Neutralmoleküls. Diese Resultate können benutzt werden, um entweder die kationischen Dublettzustände ${}^2\tilde{X}$ (Grundzustand), ${}^2\tilde{A}$ (erster angeregter Zustand), ${}^2\tilde{B}$, ${}^2\tilde{C}$... ${}^2\tilde{J}$... (höhere angeregte Zustände) zu lokalisieren oder um die Zustandssymmetrien herzuleiten, indem sie mit einer bestimmten Konfiguration im Rahmen der Molekülorbitalbeschreibung korreliert werden. Diese Aspekte sind schon ausführlich diskutiert und zusammengefaßt worden^[5].

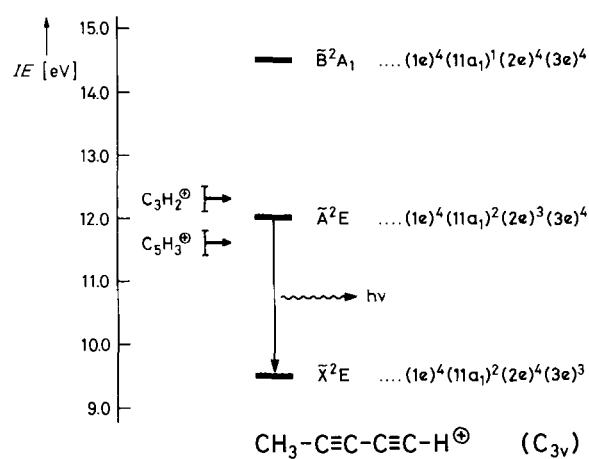


Abb. 1. Energetische Lage und spektroskopische Zuordnungen der tiefsten elektronischen Dublettzustände des 1,3-Pentadiin-Radikalkations unter der Annahme von C_{3v} -Symmetrie (aus der PE-spektroskopischen Studie [14]). Es wurden die adiabatischen Ionisierungsenergien angegeben. Die Auftrittspotentiale der $C_3H_2^+$ - und $C_5H_3^+$ -Fragment-Ionen sind ebenfalls eingezeichnet [19]. Die nachgewiesene Emission des 1,3-Pentadiin-Kations ermöglicht die detaillierte Untersuchung der X^2E - und A^2E -Zustände mit den in diesem Beitrag beschriebenen Techniken.

Um die spektroskopische Feinstruktur zu beobachten und um die Relaxationsdynamik solcher Radikalkationen

unter kollisionsfreien Bedingungen zu verfolgen, mußten andere Methoden entwickelt und angewendet werden. In allen Fällen beruhen diese auf Absorption/Emission von elektromagnetischer Strahlung. Historisch gesehen war die wichtigste hochauflösende Technik für molekulare Systeme^[6] und Radikale^[7] wie auch für zwei- und dreiatomige Kationen^[8] die Emissionsspektroskopie. Spektral abstimmbare Laser führten dann zur Entwicklung von Methoden, die noch genauere Detaileinblicke ermöglichen.

Entsprechende Untersuchungen an vielatomigen organischen Radikalkationen in der Gasphase befinden sich noch in den Anfängen. Dieser Beitrag soll einen Überblick über Daten zur Struktur und Dynamik vermitteln, welche durch Emissionsmessungen an elektronisch angeregten Kationen erhalten wurden^[9]. Die verwendeten spektroskopischen Methoden sind: Elektronenstoß-induzierte Emissionsspektroskopie, Laser-induzierte Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie und Photoelektronen-Photonen-Koordinenzspektroskopie^[10].

Die Emissions- oder Fluoreszenzspektroskopie ist eine der ältesten Techniken zur Untersuchung von Molekülstrukturen; dabei werden die nach Elektronenstoß- (Entladungsrohr) oder Photonenstoßanregung emittierten Photonen nach ihrer Wellenlänge dispergiert und gezählt^[8].

In der Laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie wird mit einem abstimmbaren Farbstofflaser geringer Bandbreite die zu untersuchende Substanz angeregt; durch Messung der gesamten resultierenden Fluoreszenz werden die Anregungsspektren erhalten^[11]. Fluoreszenz tritt nur auf, wenn die Wellenlänge des anregenden Lasers mit einem molekularen Übergang koinzidiert (in Resonanz ist) und wenn die angeregte Spezies strahlend relaxiert. Dadurch ist die sehr empfindliche Methode – Ionendichten von 10^{-6} – 10^9 cm $^{-3}$ sind für solche Messungen ausreichend – Molekül-spezifisch; die Auflösung ist durch die Bandbreite des Lasers gegeben.

Die Photoelektronen-Photonen-Koordinenzmethode^[12] ist Zustands-spezifisch, da sie teilweise das Prinzip der PE-Spektroskopie benutzt, um die innere Energie eines elektronisch angeregten Kations zu wählen. Falls ein derart „selektiertes“ Kation strahlend relaxiert, wird eine wahre Koinzidenz gemessen, wenn Elektron und Photon vom gleichen Zustand des gleichen Kations stammen.

In Tabelle 1 sind durch derartige Messungen erhältliche Informationen sowie die zeitliche und energetische Auflösung der Methoden zusammengestellt. Danach kann die Struktur fluoreszierender Kationen in den beiden am Übergang beteiligten elektronischen Zuständen (${}^2\tilde{X}$ und ${}^2\tilde{A}$ oder ${}^2\tilde{B}$) mit einer um 10^2 - bis 10^3 fach höheren Auflösung untersucht werden als mit der PE-Spektroskopie, da die Wellenlängenselektion von Photonen viel präziser durchgeführt werden kann als die Energieanalyse von Photoelektronen. Die Koinzidenzmessungen werden allerdings notwendigerweise mit einer niedrigen Auflösung durchgeführt, da eine Energieanalyse der Elektronen vorgenommen werden muß. Der Kernpunkt des Koinzidenzexperiments ist die Festlegung der inneren Energie des Kations durch die Energie des austretenden Photoelektrons. Da die Elektronen und Photonen unabhängig voneinander gezählt werden können, wird es möglich, die Fluoreszenz-Quantenausbeuten von Radikalkationen in ausgewählten Schwingungsniveaus absolut zu messen.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Merkmale der drei verwendeten Methoden zur Untersuchung von Struktur und Relaxation von Radikalkationen in der Gasphase.

Methode	Information	Auflösung
Elektronenstoß-induzierte Emissions-spektroskopie	Schwingungsfrequenzen des Grundzustands, Rotationsstruktur, Lebensdauern der tiefsten vibratorischen Niveaus angeregter elektronischer Zustände	0.004 nm 6 ns
Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie	Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustands, Rotationsstruktur, Lebensdauern von Niveaus angeregter Zustände	0.02 oder 0.002 nm 5 ns
Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzspektroskopie	Fluoreszenz-Quantenausbeuten und kaskadenfreie Lebensdauern von Niveaus angeregter Zustände	50–100 meV 10–15 ns

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Suche nach Emissionen elektronisch angeregter Radikalkationen, da vor 1973 nur wenige Emissionsspektren dreiatomiger Radikalkationen^[8] sowie des Butadiin-Radikal-Kations^[13] bekannt waren. Nachdem wir in unseren ersten Experimenten nach Elektronenstoßanregung Emissionsspektren organischer Radikalkationen registrieren konnten, gelang uns dies in der Folgezeit bei über hundert dieser Spezies^[9, 10]. Die Bandensysteme, die im Wellenlängenbereich von 300–800 nm liegen, wurden in allen Fällen anhand der entsprechenden PE-Spektren den elektronischen Übergängen $^2\tilde{A}$ (oder $^2\tilde{B}$) → $^2\tilde{X}$ zugeordnet. Die Hauptklassen strahlend relaxierender organischer Kationen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Anstelle eines umfassenden

Tabelle 2. Hauptklassen organischer Radikalkationen, die strahlend relaxieren: $^2\tilde{A}$ (oder $^2\tilde{B}$) → $^2\tilde{X}$ (vollständige Liste mit Literaturangaben siehe [10]).

$X-C\equiv N^\oplus$	$X = Cl, Br, I$
$X-C=C-H^\oplus$	
$X-C=C-X^\oplus$	
$X-C=C-X_2H^\oplus$	$X = Cl, Br, I, CN, CH_3, C_2H_5$
$X-C=C-X_2X^\oplus$	$X = Cl, Br, I, CN, F, CF_3, C_2H_5$
$H_2C-C=C-X^\oplus$	$X = Cl, Br, CN$
$H_2C-C=C-X_2X^\oplus$	$X = Cl, Br, CN, CH_3, H$
$H-C=C-H^\oplus$	$n = 2, 3, 4$
$H-(CH)=CH-H^\oplus$	$n = 3, 4$
Fluorbenzole [⊕] , Chlorbenzole [⊕] ,	
Chlorfluorbenzole [⊕] , Bromfluorbenzole [⊕] ,	
Fluorophenole [⊕]	

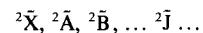
Überblicks über Emissions-, Laser-induzierte Fluoreszenz- und Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzstudien an Radikalkationen werden diese Methoden am 1,3-Pentadiin-Kation und dessen deuterierten Derivaten exemplarisch erläutert; dadurch sollen auch die zur Zeit erhältlichen Daten über Struktur und Zerfall von Radikalkationen veranschaulicht werden.

2. Elektronische Zustände

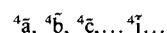
Die elektronischen Zustände des 1,3-Pentadiin-Radikalkations wurden zuerst von Heilbronner et al. He(Iα)-PE-

spektroskopisch untersucht^[14]. Die Banden wurden als Ionisationsprozesse verschiedener Orbitalherkunft im Sinne der Molekülorbitalbeschreibung von 1,3-Pentadiin interpretiert. Abbildung 1 zeigt die gemessenen Energien der tiefsten elektronischen Zustände des 1,3-Pentadiin-Kations sowie deren Symmetrien und die entsprechenden Konfigurationen. Eine derart einfache Beschreibung ist für höher angeregte elektronische Zustände oft unzureichend, da hier beträchtliche Konfigurationswechselwirkungen existieren. Als Folge davon treten in der höheren Valenzionisierungsregion zusätzliche PE-Banden auf^[15].

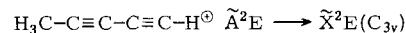
Es sei darauf hingewiesen, daß die Zuordnung von Radikalkationenzuständen



aus PE-Spektren nicht die gesamte Reihe der Dublettzustände liefert. Die „nicht-Koopmans-Zustände“, d. h. jene, die sich durch die Lage zweier Elektronen von der Konfiguration des Molekülgrundzustands unterscheiden, sind dem Photoionisierungsprozeß üblicherweise nicht zugänglich. In günstigen Fällen können die tiefsten Zustände dieser Art durch Matrixabsorptions-^[16] oder Photodissoziations-Spektroskopie^[17] lokalisiert werden; in diesen Fällen ist das Kation im Grundzustand die absorbierende Spezies. Bei organischen Radikalkationen ist der aus PE-Spektren zugeordnete Zustand $^2\tilde{A}$, von wenigen Ausnahmen abgesehen, der tiefste angeregte elektronische Zustand. Die entsprechenden Quartettzustände



waren bisher experimentell gleichfalls nicht lokalisierbar; meistens wird erwartet, daß der niedrigste Zustand dieser Multiplizität ($^4\tilde{a}$) bei ähnlicher Geometrie energetisch oberhalb des Zustands $^2\tilde{A}$ liegt. Daneben deutet das PE-Spektrum von 1,3-Pentadiin an, daß die lineare Konfiguration der Kohlenstoffatome in den elektronischen Zuständen \tilde{X}^2E und \tilde{A}^2E wahrscheinlich beibehalten wird. Dies ergibt sich aus dem Franck-Condon-Profil der ersten beiden Banden (vgl. Abb. 2), deren adiabatische (0%) Übergänge intensiv sind. Aufgrund der unterschiedlichen Ionisierungsenergien der Zustände \tilde{X}^2E und \tilde{A}^2E wurde das Emissionsbandensystem von Elektronenstoß-angeregtem 1,3-Pentadiin dem elektronischen Übergang



des entsprechenden Radikalkations zugeordnet^[18]. Strahlende Relaxation findet statt, ungeachtet der Tatsache, daß das gemessene Auftittspotential des $C_5H_3^\oplus$ -Fragment-Ions ungefähr 0.5 eV unterhalb des tiefsten Niveaus des Zustandes \tilde{A}^2E liegt (vgl. Abb. 1)^[19].

3. Schwingungsfrequenzen

In diesem Abschnitt werden die Vibrationsstruktur der Emissions- und Laser-induzierten Anregungsspektren und die daraus abgeleiteten Ergebnisse zur vibratori schen Struktur von Radikalkationen in ihren $^2\tilde{X}$ - und $^2\tilde{A}$ - (oder

$^2\tilde{\text{B}}^-$ -Zuständen diskutiert. Bisher konnten Schwingungsfrequenzen organischer Kationen in der Gasphase nur PE-spektroskopisch ermittelt werden^[4], in einigen Fällen auch durch Photoionisations-Massenspektroskopie und durch die Spektroskopie von Rydberg-Zuständen^[20]. Diese Methoden, die nur eine beschränkte Auflösung haben, liefern für größere organische Kationen – auch im besten Fall – nur wenige Werte. Als Beispiel ist in Abbildung 2 eine

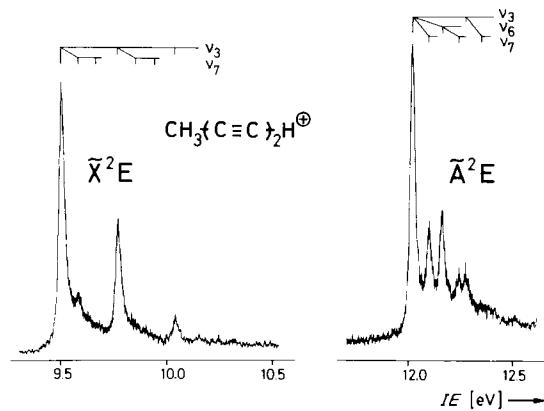
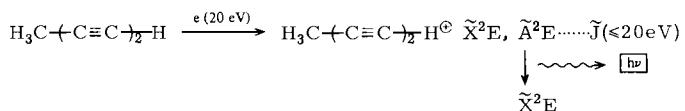


Abb. 2. Die ersten beiden Banden des He(I α)-PE-Spektrums von 1,3-Pentadiin, aufgenommen mit einer Halbwertsbreite von ≈ 20 meV. Eine vibratori sche Zuordnung ist angegeben (vgl. Tabelle 3).

„hochauflöste“ Aufnahme der ersten beiden PE-Banden von 1,3-Pentadiin wiedergegeben (Energiebandbreite 120 cm $^{-1}$). Man erkennt Vibrationsstrukturen, die der Anregung von zwei und drei Schwingungsmoden der Kationzustände $\tilde{X}^2\text{E}$ bzw. $\tilde{A}^2\text{E}$ entsprechen. Die Genauigkeit der

3.1. Emissionsspektren

Die Emissionsspektren des 1,3-Pentadiin-Kations und von drei seiner Deuterio-Derivate sind in Abbildung 3 dargestellt. Diese Spektren wurden mit einer optischen Auflösung von 7 cm $^{-1}$ unter Verwendung einer früher beschriebenen Elektronenstrahl/Molekularstrahl-Apparatur^[18] aufgenommen. Der apparative Aufbau ermöglicht es, Radikalkationen unter sauberen und klar definierten Bedingungen zu erzeugen. Ein kollimierter Elektronenstrahl mit definierter Energie trifft rechtwinklig auf einen effusiven Molekularstrahl, der in die Wechselwirkungszone strömt. Das Probengas wird mit einer Flüssigstickstoff-Kühlfalle entfernt. Bei den 1,3-Pentadiin-Kationen wurde die Elektronenenergie auf etwa 20 eV eingestellt; dieser Energiebereich erweist sich im allgemeinen für den Ionisierungsquerschnitt als vorteilhaft; Fragment-Radikale und -Ionen werden nicht übermäßig angeregt. Auf diese Weise werden mehrere energetisch zugängliche Zustände des 1,3-Pentadiin-Kations erzeugt, z. B.:



Daneben entstehen auch angeregte molekulare Zustände von 1,3-Pentadiin und einigen Fragmenten (z. B. C 2 , CH*, H*) infolge nichtelastischer Elektronenstoßprozesse. Die aus der Wechselwirkungszone emittierten Photonen werden mit einem Monochromator spektral aufgelöst und einzeln registriert (Computer-gesteuerte „on-line“-Datenerfassung^[21]). Die primären Informationen, die aus der spektralen Struktur der Emissionsspektren gewonnen werden, sind die Schwingungsfrequenzen (Abb. 3), im besonderen

Tabelle 3. Schwingungsfrequenzen der totalsymmetrischen Normalschwingungen (A_1) der 1,3-Pentadiin- und 5,5,5-Trideuterio-1,3-pentadiin-Kationen (nach C_{3v}-Klassifizierung) in $\tilde{X}^2\text{E}$ - und $\tilde{A}^2\text{E}$ -Zuständen, erhalten aus ihren Emissions- (em) und Anregungsspektren (ex); Unsicherheit der Werte: ± 10 cm $^{-1}$ (die PE-spektroskopischen Werte (PE) sind ± 40 cm $^{-1}$ genau). Die Schwingungsfrequenzen des Molekül-Grundzustandes und die ungefähre Beschreibung der Moden wurden aus [17] entnommen.

Spezies	Zustand	v_1 $\nu(\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$	v_2 $\nu_s(\text{CH}_3)$	v_3 $\nu(\text{C}\equiv\text{C}_d)$	v_4 $\nu(\text{C}\equiv\text{C}_{\text{H}})$	v_5 $\delta(\text{CH}_3)$	v_6 $\nu_a(\text{C}-\text{C})$	v_7 $\nu_s(\text{C}-\text{C})$	v_{13} $\delta(\text{CCC})$
H ₃ C-C≡C-H	X ¹ A ₁	3316	2919	2257	2072	1375	1152	686	320
H ₃ C-C≡C-H [⊕]	$\tilde{X}^2\text{E}$			2205		1340	1190	685	320
	em							695	
	ex							650	325
	PE		2160						
	$\tilde{A}^2\text{E}$			2135	2000	1270	1130	665	305
	ex						1140	670	305
	em						1140		
	PE				2000				
D ₃ C-C≡C-H	X ¹ A ₁	3315	2113	2252	2071	1023	1182	652	308
D ₃ C-C≡C-H [⊕]	$\tilde{X}^2\text{E}$			2205		1025	1210	645	305
	em							650	305
	ex								
	$\tilde{A}^2\text{E}$			2180	1990	980		620	285
	ex						1160	630	290
	em								

aus solchen Messungen abgeleiteten Schwingungsfrequenzen ist bestenfalls ± 40 cm $^{-1}$. Die Meßwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt und dienen zum Vergleich mit den Ergebnissen aus Emissions- und Anregungsspektren.

die totalsymmetrischen Schwingungsmoden des Kation-Grundzustandes. Diese können üblicherweise mit einer Genauigkeit von 5 – 10 cm $^{-1}$ bestimmt werden; die Auflösung ist meistens durch die Bandenbreite begrenzt. Eine

Verbesserung der Auflösung auf 1 cm^{-1} oder weniger führt oft zu einer Aufspaltung in Unterbanden, die normalerweise Sequenzübergängen zugeordnet werden. Aus den Laser-induzierten Anregungsspektren und den Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzmessungen ist bekannt, daß angeregte Schwingungsniveaus im ${}^2\tilde{\text{A}}$ -Zustand strahlend relaxieren können (siehe unten).

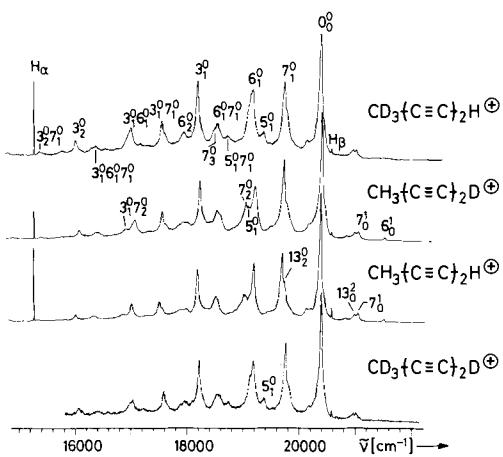


Abb. 3. Bandensystem der Emission $\tilde{\Lambda}^2E - \tilde{X}^2E$ des 1,3-Pentadien-Radikalkations und dreier deuterierter Derivate, aufgenommen bei einer Auflösung von 0.16 nm. Die vibratorische Zuordnung wurde nach der in Tabelle 3 angegebenen Moden-Klassifikation durchgeführt.

Bei den 1,3-Pentadiin-Kationen beobachtet man in den Emissionsspektren Anregung von vier totalsymmetrischen A₁-Grundschwingungen (klassifiziert nach C_{3v}-Symmetrie) im Zustand X²E (Abb. 3). Zusätzlich ist die entartete ν₁₃-Schwingungsmodus doppelt angeregt.

Die Zuordnung der meisten intensiven Banden ist in Abbildung 3 angegeben. Die Numerierung der Fundamentalschwingungen entspricht derjenigen für die Werte des Molekül-Grundzustandes^[22] (Tabelle 3). Meistens wurden Übergänge vom tiefsten Schwingungsniveau des $\tilde{\Lambda}^2E$ -Zustands zu verschiedenen angeregten Niveaus von \tilde{X}^2E mit A₁-Symmetrie zugeordnet. Einige Banden wurden bei höherer Energie als die 0₀⁰-Bande beobachtet; die emittierenden Niveaus entsprechen der einfachen Anregung der ν_5 -, ν_6 - und ν_7 -Moden im $\tilde{\Lambda}^2E$ -Zustand. Die Untersuchung Isotopen-markierter Derivate bestätigt die getroffenen Zuordnungen. Die Schwingungsfrequenzen für die 1,3-Penta-diin- und 5,5,5-Trideuterio-1,3-pentadiin-Kationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Auf ähnliche Art wurden die Grundzustands-Schwingungsfrequenzen vieler der in Tabelle 2 aufgeführten Kationen erhalten. Für kleine oder hochsymmetrische Moleküle konnten oft die Frequenzen aller totalsymmetrischen Moden abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu ist für große oder niedrigsymmetrische Spezies die Zahl der anregbaren Schwingungen groß, aber im allgemeinen werden nur wenige Moden stark angeregt.

3.2. Laser-induzierte Anregungsspektren

Eine Möglichkeit, die komplementären Schwingungsfrequenzen der Kationen in ihren angeregten Zuständen zu

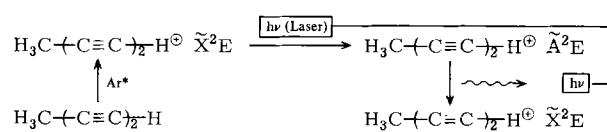
erhalten, ist die Messung der Absorptions- oder Anregungsspektren. Der primäre Anregungsprozeß ist für beide spektroskopischen Methoden gleich, doch unterscheiden sie sich im Nachweisverfahren. Beim Absorptionsexperiment wird die Intensitätsänderung des einfallenden Lichtes gemessen, während man bei den Anregungsspektren die gesamte (d. h. spektral nicht aufgelöste) Fluoreszenz mißt; daher ist die zweite Methode wesentlich empfindlicher. Sie beruht jedoch darauf, daß die angeregte Spezies strahlend relaxiert. Die relativen Bandenintensitäten unterscheiden sich naturgemäß bei den Absorptions- und Anregungsspektren. Man erhält jedoch in beiden Fällen dieselbe Information über vibratorische und rotatorische Struktur. Organische Radikalkationen konnten in der Gasphase nur in niedrigen Konzentrationen erzeugt werden, so daß bisher keine Absorptionsspektren gemessen wurden. Für Kationen, die strahlend relaxieren (Tabelle 2), können aber (dank der Verwendung abstimmbbarer Farbstofflaser) selbst für derart niedrige Konzentrationen Anregungsspektren erhalten werden. Laser-induzierte Fluoreszenz wird seit langem bei molekülspektroskopischen Studien verwendet^[23], aber erst seit einigen Jahren zur Untersuchung von Kationen herangezogen; nachdem $N_2^{(24)}$ studiert worden war, wurde sie auch bei einigen organischen Radikalkationen, bei denen Strahlungsrelaxation beobachtet wurde, angewendet (Tabelle 2)^[25]. Tabelle 4 faßt die

Tabelle 4. Organische Radikalkationen, die mit Laser-induzierter Fluoreszenz in der Gasphase untersucht wurden. Isotopen-markierte Verbindungen sind nicht tabelliert.

Kation		Lit.
$\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_2\text{X}^\oplus$	$\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$	[26]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_2\text{H}^\oplus$		[27]
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_2\text{CH}_3^\oplus$		[27, 28]
Fluorbenzole ^⑤		[29]
1,3,5-Trichlorbenzol ^⑥		[30]
1,3,5-Trichlorfluorbenzol ^⑦		[31]
Fluorphenole ^⑧		[32]

bisher mit diesem Verfahren spektroskopierten organischen Kationen zusammen. Normalerweise wird eine Laserbandbreite von rund 1 cm^{-1} verwendet. Ein großer Teil der Anstrengungen wurde der Aufklärung des Jahn-Teller-Effektes in den Grundzuständen der Hexafluor-, 1,3,5-Trifluor- und 1,3,5-Trichlorbenzol-Kationen gewidmet^[29,30]. Ebenso wurde die herkömmliche hochauflösende Emissionsspektroskopie auf dieses Problem angewendet^[33].

Abbildung 4 zeigt die Laser-induzierten Anregungsspektren des Übergangs $\tilde{A}^2E \rightleftharpoons \tilde{X}^2E$ der Kationen von 1,3-Pentadiin und 5,5,5-Trideuterio-1,3-pentadiin^[27]. In Schema 1 sind die bei der Aufnahme der Spektren ablaufenden Prozesse dargestellt.



Schema 1

Die wesentlichen Bestandteile der Apparatur sind: eine Quelle metastabiler Edelgasatome, deren Stöße mit den Molekülen des Probengases zur Bildung der Radikalkatio-

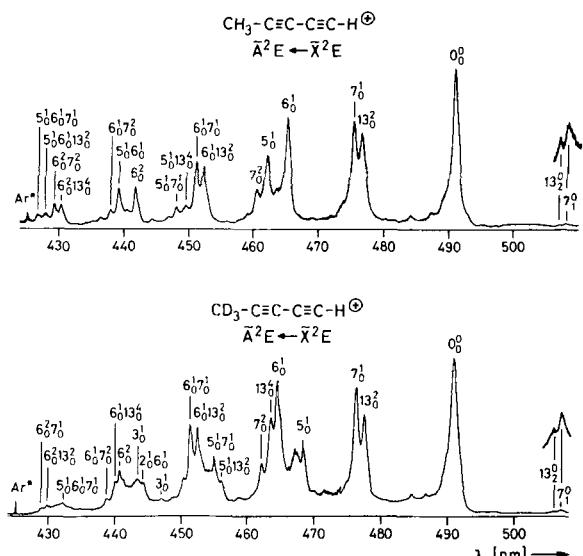


Abb. 4. Laser-induzierte Anregungsspektren $\tilde{\text{A}}^2\text{E} \rightleftharpoons \tilde{\text{X}}^2\text{E}$ des 1,3-Pentadiin- und 5,5,5-Trideuterio-1,3-pentadiin-Radikalkationsen, aufgenommen mit einer Bandbreite von 0.02 nm. Die vibratorische Zuordnung entspricht den in Tabelle 3 angegebenen Moden.

nen führen (Penning-Ionisation), ein Stickstofflaser gepumperter Farbstofflaser, ein Licht-Nachweissystem und eine Anlage zur „on-line“-Datenerfassung. Zu dieser Vorrichtung gehört ein Mikrocomputer-kontrollierter Transienten-Digitalisierer, der die Photomultiplier-Signale verarbeitet^[27]. Auf diese Weise wird die Totalfluoreszenz als Funktion der Computer-kontrollierten Laserwellenlänge gemessen. Die dargestellten Spektren wurden in drei aufeinanderfolgenden Wellenlängenbereichen unter Verwendung geeigneter Farbstofflösungen erhalten. Die durch den Penning-Ionisationsprozeß gebildeten Radikalkationen werden infolge des relativ hohen Trägergasdrucks durch Stöße thermalisiert. Auf diese Weise erreicht man eine genügend hohe Konzentration an Radikalkationen im tiefsten vibratorischen Niveau des $\tilde{\text{X}}^2\text{E}$ -Zustands.

Eine Analyse der Anregungsspektren der 1,3-Pentadiin-Kationen (Abb. 4) liefert die Schwingungsfrequenzen der fünf A_1 -Moden, sowie der ν_{13} -Mode für den angeregten Zustand. Obwohl die Sequenzbanden nicht aufgelöst werden, ist die Asymmetrie der meisten Banden sichtbar.

Die abgeleiteten Schwingungsfrequenzen (Tabelle 3) dieser Radikalkationen in den Zuständen $\tilde{\text{X}}^2\text{E}$ und $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ können mit den Werten für die entsprechenden Molekülzustände verglichen werden. Die jeweiligen Unterschiede lassen sich dann mit der Molekülorbitalbeschreibung der Struktur (Abb. 1) in Beziehung bringen, da die Elektronen Orbitalen mit verschiedenen Symmetrieeigenschaften entstammen. Die kationischen Zustände $\tilde{\text{X}}$ und $\tilde{\text{A}}$ werden durch Entnahme von Elektronen aus den π -Molekülorbitalen 2e^{-1} und 1e^{-1} , die zwischen den Dreifachbindungen antibindend bzw. bindend sind, erzeugt^[14]. Diese Merkmale schlagen sich in gewissem Ausmaß in den Frequenzänderungen der Schwingungen nieder (vgl. Tabelle 3).

4. Strahlunglose Desaktivierung

In den vorhergehenden Abschnitten befaßten wir uns mit Fragen der Struktur von Radikalkationen; nun sollen kurz die dynamischen Merkmale, d. h. das Relaxationsverhalten von elektronisch angeregten Radikalkationen unter kollisionsfreien Bedingungen, betrachtet werden. Die Diskussion beschränkt sich auf strahlend relaxierende Kationen, obgleich die zahlreichen Untersuchungen an Kationen, die keine feststellbare strahlende Relaxation zeigen, ergänzende Informationen über Geschwindigkeitskonstanten strahlungloser Relaxationskanäle liefern. Die Folgerungen aus solchen „negativen“ Beobachtungen sind schon früher zusammengefaßt worden^[9].

Möglichkeiten der strahlunglosen Desaktivierung für organische Radikalkationen sind innere Umkehr („internal conversion“) $[\tilde{\text{A}} \rightsquigarrow \tilde{\text{X}}]$ sowie Isomerisierung und Fragmentierung $[\tilde{\text{A}} \rightsquigarrow \dots \rightarrow F_1^\bullet, F_2^\bullet, \dots]$, die letzten beiden unter der Voraussetzung, daß sie energetisch zugänglich sind. Für die Mehrzahl der Kationen in Tabelle 1 sind nur die zum Zustand $\tilde{\text{X}}$ führenden Wege der strahlenden Relaxation und der inneren Umkehr zugänglich. Wie auch die bereits besprochenen tiefsten Zustände höherer Multiplicität (${}^4\tilde{\text{A}}$) liegen die Fragmentierungsschwellen gewöhnlich bei höheren Energien^[34] (Ausnahmen siehe Abschnitt 4.2). Folglich ist die Untersuchung der inneren Umkehr bei Ionen einfacher als bei neutralen Spezies, bei denen die Interkombination („intersystem crossing“) $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ein konkurrierender und manchmal dominierender Zerfallsprozeß ist^[35]. Ferner sind bei neutralen Molekülen die Bestimmungen der absoluten Fluoreszenz-Quantenausbeuten experimentell recht schwierig; sie basieren auf Vergleichen mit geeigneten Standardsystemen und erfordern sorgfältig geeichte Apparaturen^[36]. Im Falle der Radikalkationen ermöglicht jedoch die Koinzidenzmethode eine direkte Bestimmung von Fluoreszenz-Quantenausbeuten $\phi_F(\nu)$ und kaskadenfreien Lebensdauern $\tau(\nu)$ von Zustands-selektierten Niveaus.

4.1. Lebensdauern

Zur Bestimmung der Lebensdauer $\tau(\nu)$ eines elektronisch angeregten Kations in einem bestimmten Schwingungszustand wird die Intensität der emittierten Photonen als Funktion der Zeit gemessen. Sind die Banden im Emissionsspektrum zugeordnet, können die Abklingkurven für die verschiedenen Niveaus des angeregten Zustandes erhalten werden. In der Praxis beschränken sich solche Messungen hauptsächlich auf das tiefste Schwingungsniveau 0^0 des angeregten Zustandes, da die meisten identifizierten starken Banden von diesem Niveau ausgehen (vgl. Abb. 3). Die Lebensdauern einiger angeregter Vibrationsniveaus können in gewissen Fällen anhand der auf der höherenergetischen Seite der 0^0 -Bande sichtbaren schwachen Banden ermittelt werden. Die Einschränkungen werden vom experimentell notwendigen Kompromiß zwischen optischer Auflösung und Meßzeit diktiert. Um Lebensdauern solcher Kationen in angeregten Schwingungsniveaus mit hoher Auflösung zu bestimmen, ist die Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie die Methode der Wahl. Die

Durchführung derartiger Experimente ist eines unserer Ziele für die nahe Zukunft.

Bei der Elektronenstoß-induzierten Emissionsspektroskopie werden die Lebensdauern aus Abklingkurven bestimmt, die unter Verwendung eines gepulsten Elektronenstrahls (gewöhnlich bis zu 500 kHz) durch Einzelphotonen-Koinzidenztechnik akkumuliert werden^[21]. Dabei wird die Zeit zwischen der Bildung des Kations und der Ankunft des Fluoreszenzphotons gemessen. Das angeregte Schwingungsniveau wird durch Einstellen des Monochromators auf eine geeignete Emissionsbande ausgesucht. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Erzielung einer hochwertigen Statistik innerhalb vertretbarer Zeit zumindest für das 0°-Niveau^[37]. Als Beispiel ist in Abbildung 5 die Zerfallskurve für das 1,3-Pentadiin-Kation im Zustand $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ 0° dargestellt. Der daraus abgeleitete Wert für $\tau(0^\circ)$ beträgt 48 ± 3 ns.

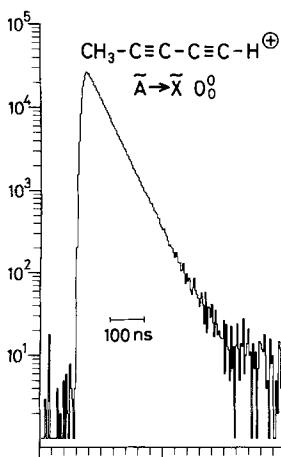


Abb. 5. Abklingkurve des Niveaus $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ 0° des 1,3-Pentadiin-Kations unter Verwendung gepulster Elektronenstrahlregung und einer Bandbreite von 0.8 nm für die 0°-Bande. Die Werte sind halblogarithmisch aufgetragen; der Untergrund wurde abgezogen.

Die gemessene Abklingzeit $\tau(\nu')$ ergibt die Geschwindigkeitskonstante (Zerfallskonstante) $k_{\text{T}}(\nu')$ des ausgewählten Niveaus. Diese entspricht der Summe der Geschwindigkeitskonstanten (Relaxationskonstanten) des strahlenden Kanals $k_{\text{r}}(\nu')$ und aller möglichen strahlungslosen Kanäle, $k_{\text{nr}}^i(\nu')$ d. h.:

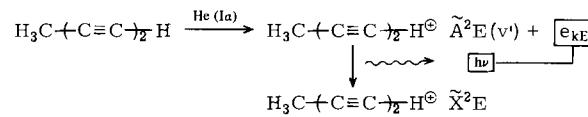
$$\tau(\nu')^{-1} = k_{\text{T}}(\nu') = k_{\text{r}}(\nu') + \sum_i k_{\text{nr}}^i(\nu')$$

Falls keine Fluoreszenz festgestellt wird, kann ein unterer Grenzwert für die strahlungslose Relaxation angegeben werden. Da typische $k_{\text{r}}(\nu')$ -Werte organischer Radikalkationen $\approx 10^7 \text{ s}^{-1}$ betragen, impliziert die apparativ bedingte Nachweisgrenze, daß $\sum_i k_{\text{nr}}^i(\nu') \geq 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ist.

4.2. Photoelektronen-Photonen-Koinzidenz

Das Meßprinzip beruht auf dem Nachweis Energie-selektierter Photoelektronen, die bei Photoionisation mit einer monochromatischen Lichtquelle wie He(Iα)^[12] oder Synchrotronstrahlung^[38] entstehen und deren Koinzidenzen mit undispergierten Photonen gezählt werden.

Diese Methode soll anhand neuerer Ergebnisse am 1,3-Pentadiin-Kation im Zustand $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ ^[39] veranschaulicht werden (Schema 2).



Schema 2.

Auf diese Weise wird die innere Energie (oder das Schwingungsniveau ν') des Zustandes $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ durch die kinetische Energie e_{KE} des „herausgeschlagenen“ Photoelektrons bestimmt. Die endliche Bandbreite des Analysators (100 meV für 10 eV-Elektronen) hat zur Folge, daß alle inneren Energien innerhalb dieser Bandbreite nicht diskriminiert werden. Der Nachweis echter Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzen beweist, daß der Fluoreszenzprozeß nur dann eintritt, wenn die Kationen anfänglich im ausgewählten Zustand vorliegen, d. h. wenn sie unverändert zu einem tieferen elektronischen Zustand relaxieren oder wenn ein aus den Kationen entstehendes angeregtes isomeres Kation oder Fragment durch Emission eines Photons relaxiert. Da bei den untersuchten Kationen strahlende Relaxation nachgewiesen werden konnte, sind alle Zweifel beseitigt.

Die Fluoreszenz-Quantenausbeute erhält man aus der Koinzidenzstatistik^[40]. Zur Berechnung ist die Häufigkeit der echten Koinzidenzen (N_T) und die Häufigkeit echter, energieselegierter Elektronen (N_e) nötig. Die Häufigkeit echter Koinzidenzen wird aus der Fläche unter der Abklingkurve abzüglich des Untergrunds (zufällige Koinzidenzen) erhalten (siehe Abb. 6). Es kann gezeigt werden, daß folgende Gleichung gilt:

$$N_T / N_e = f_{\text{hv}} \cdot \phi_F(\nu')$$

In dieser Gleichung ist f_{hv} die Nachweiswahrscheinlichkeit der Photonen (die nur von experimentellen Gegebenheiten

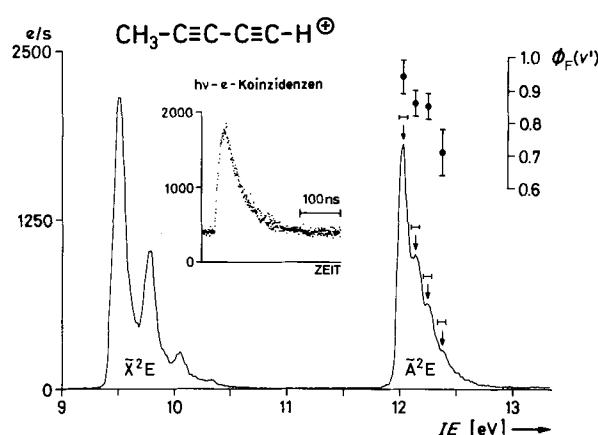


Abb. 6. Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzkurve des Niveaus $\tilde{\text{A}}^2\text{E}$ 0° des 1,3-Pentadiin-Kations; Akkumulationszeit: 17 h. Die Abklingkurve der echten Koinzidenzen ist einem konstanten Untergrund zufälliger Koinzidenzen überlagert. Der abfallende Teil der Kurve liefert die Lebensdauer. Aus dem Verhältnis der Häufigkeit echter Koinzidenzen und der Häufigkeit von Elektronen wird die Quantenausbeute bestimmt. Das He(Iα)-PE-Spektrum, unter Koinzidenzbedingungen aufgenommen, zeigt die ausgewählten inneren Energien (Pfeile) und die Quantenausbeuten der Fluoreszenz.

abhängt). f_{nv} kann an Kationen, für die $\phi_F(v') = 1$ ist, als Funktion der Wellenlänge absolut geeicht werden. Zu diesen Kationen gehören $N_2^{\oplus}(\tilde{B}^2 \Sigma_u^+ v' = 0)$, $N_2O^{\oplus}(\tilde{A}^2 \Sigma^+ 0^0)$ und $CO_2^{\oplus}(\tilde{A}^2 \Pi_u 0^0)$. Es liegt in der Natur des Experiments, daß lange Zählperioden erforderlich sind (in der Regel ein Tag pro Kurve), um die Werte für $\phi_F(v')$ und $\tau(v')$ mit einem Fehler von nur 5% bestimmen zu können.

Abbildung 6 zeigt den wichtigen Teil des unter Koinzidenzbedingungen aufgenommenen He(I α)-PE-Spektrums von 1,3-Pentadiin. Die vier Stellen innerhalb des Zustandes $\tilde{A}^2 E$, an denen Koinzidenzen nachgewiesen wurden, sind mit Pfeilen markiert. Qualitativ zeigen diese Beobachtungen wie auch das Anregungsspektrum (Abb. 4), daß Schwingungsniveaus bis ≈ 0.5 eV oberhalb des schwingunglosen Niveaus im Zustand $\tilde{A}^2 E$ strahlend relaxieren. Eine Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzkurve ist ebenfalls in Abbildung 6 dargestellt, und zwar für das Niveau $\tilde{A}^2 E 0^0$ des 1,3-Pentadiin-Kations. Einem konstanten Untergrund zufälliger Koinzidenzen ist die Abklingkurve überlagert; ihr abfallender Teil charakterisiert den angeregten Zustand und liefert die kaskadenfreie Lebensdauer. Die für $\phi_F(v')$ ermittelten Werte sind im PE-Spektrum über den Schwingungsbanden aufgetragen.

Die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende $k_r(v')$ und strahlungslose Desaktivierung $k_{nr}(v')$ ($\equiv \sum_i k_{nr}^i(v')$) können durch die Beziehungen

$$k_r(v') = \phi(v') / \tau(v')$$

und

$$k_{nr}(v') = [1 - \phi_F(v')] / \tau(v')$$

aus den gemessenen Größen bestimmt werden. Für das 1,3-Pentadiin-Kation und seine Isotopen-markierten Derivate wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende Relaxation innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind und über den gesamten Bereich der inneren Energie konstant bleiben. Demgegenüber nehmen die Werte für $k_{nr}(v')$ mit zunehmender innerer Energie zu und ändern sich je nach Isotop. Ähnliche Tendenzen sind für die Abhängigkeit von $k_{nr}(v')$ von der inneren Energie bei den Isotopen-markierten Kationen sowie für andere untersuchte organische Radikalkationen ersichtlich (Tabelle 5).

Tabelle 5. Organische Radikalkationen, deren Fluoreszenz-Quantenausbeuten und Lebensdauern selektierter Niveaus mit der Photoelektronen-Photonen-Koinzidenztechnik bestimmt wurden. Isotopen-markierte Verbindungen sind nicht aufgeführt.

Kation	Lit.
$H-C\equiv C-H^{\oplus}$	$\tilde{A}^2 \Pi_u$ [41]
<i>cis</i> -1,2- $C_2H_3F_2^{\oplus}$	$\tilde{A}^2 A_1$ [42]
$Cl-C\equiv C-X^{\oplus}$, $X = H, (Cl)$	$\tilde{A}^2 \Pi_u$ [26]
$H_3C-C\equiv C-H^{\oplus}$	$\tilde{A}^2 E$ [39]
$H_3C-C\equiv C-\chi_2CH_3^{\oplus}$	$\tilde{A}^2 E_u$ [39]
Fluorbenzole $^{\oplus}$	$\tilde{B}(\pi^{-1})$ [43]

Solche Daten ermöglichen eine Betrachtung der Relaxation organischer Kationen im Rahmen der dazu entwickelten theoretischen Modellvorstellungen der strahlunglosen

Übergänge^[35, 44]. Beim 1,3-Pentadiin-Kation ist die innere Umkehr $\tilde{A} \rightsquigarrow \tilde{X}$ in die Kategorie des statistischen Grenzfalls einzureihen, da die Dichte der Schwingungsniveaus im Zustand \tilde{X} ausreichend hoch ist ($\rho(\tilde{X}) \approx 10^{10}/cm^{-1}$). Charakteristische Merkmale dieses Falls ($\tau(\tilde{A}) \ll \hbar \rho(\tilde{X})$) sind von Eins abweichende Fluoreszenz-Quantenausbeuten, monoexponentieller Zerfall und bei einer großen Energiedifferenz eine Abnahme von $k_{nr}(0^0)$ bei deuterierten Derivaten^[35, 44]. Außerdem steigt k_{nr} mit zunehmender Schwingungsenergie je nach Kation entweder exponentiell oder linear. Die Anwendungen von Modellen der strahlunglosen Desaktivierung auf organische Kationen wurden bereits im Zusammenhang mit den mittleren Fluoreszenz-Quantenausbeuten und den Lebensdauern für den angeregten Zustand eingehend betrachtet^[45]. Derartige Daten wurden durch Photoionen-Photonen-Koinzidenz für Kationen von Fluorbenzolen^[46] sowie von Chlor- und Dichloracetylen erhalten^[47].

Die strahlungslose Desaktivierung des 1,3-Pentadiin-Kations im Zustand $\tilde{A}^2 E$ ergibt schließlich das $C_5H_3^{\oplus}$ -Fragment-Ion^[18]. Wie aus Abbildung 1 hervorgeht, liegt das Auftrittspotential dieses Fragment-Ions um etwa ein halbes Elektronenvolt unterhalb des tiefsten Niveaus des $\tilde{A}^2 E$ -Zustands^[19]. Das 1,3-Pentadiin-Kation gehört daher zur relativ kleinen Gruppe organischer Radikalkationen (Tabelle 6), für die nach Anregung sowohl strahlende Re-

Tabelle 6. Organische Radikalkationen, für die sowohl strahlende ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) als auch fragmentierende ($\tilde{A} \rightsquigarrow M^{\oplus}, F_1^{\oplus}, F_2^{\oplus} \dots$) Relaxationskanäle nachgewiesen wurden. Isotopen-markierte Verbindungen sind nicht aufgeführt.

Kation	Lit.
<i>cis</i> - $C_2H_2F_2^{\oplus}$	[48]
$H_3C-C\equiv C-X^{\oplus}$	[49]
$H_3C-C\equiv C-\chi_2X^{\oplus}$	[49]
$H_3C-C\equiv C-H^{\oplus}$	[18]
$H_3C-C\equiv C-\chi_2CH_3^{\oplus}$	[50]
$H_3C_2-C\equiv C-\chi_2R^{\oplus}$, $R = H, C_2H_5$	[18, 50]
<i>trans,cis</i> -1,3,5-Hexatrien $^{\oplus}$	[51]
<i>all-trans</i> -1,3,5-Heptatrien $^{\oplus}$	[51]
<i>all-trans</i> -1,3,5,7-Octatetraen $^{\oplus}$	[52]

laxation ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) als auch Fragmentierung ($\tilde{A} \rightsquigarrow M^{\oplus}, F_1^{\oplus}, F_2^{\oplus} \dots$) zu beobachten sind^[19]. Das Auftreten von Fragment-Ionen ermöglicht die massenspektroskopische Untersuchung dieses Relaxationskanals bei Zustands-selektierten Kationen, z. B. durch Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz^[53] und Photodissociations-Spektroskopie^[17].

Fragmentierungsprozesse der 1,3-Pentadiin-Kationen wurden eingehend von Heilbronner et al. durch Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz studiert^[19]. Bei diesen Messungen werden Massen-selektierte Ionen in Koinzidenz mit Energie-selektierten Photoelektronen nachgewiesen; man erhält daraus die Verzweigungsverhältnisse der nachgewiesenen Ionen als Funktion der inneren Energie des Mutter-Ions. Beispielsweise nimmt das Verzweigungsverhältnis des $C_5H_4^{\oplus}$ -Mutter-Ions über die ganze, dem Zustand $\tilde{A}^2 E$ entsprechende PE-Bande parallel zum Wert für $\phi_F(v)$ ab (vgl. Abb. 6). Überdies ergab sich nach den Beobachtungen für die deuterierten Derivate, daß der Abspaltung von H (oder D) aus dem Kation ein umfangreiches

„Scrambling“ und/oder eine Isomerisierung des Kohlenstoffgerüstes vorausgeht^[19]. Diese Folgerung ist konsistent mit der Interpretation, wonach die aus den Werten der Photoelektronen-Photonen-Koinzidenz bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_{nr}(\nu)$ dem Prozeß der inneren Umkehr, $\tilde{A}^2E \rightsquigarrow \tilde{X}^2E$, entsprechen^[40]. Die 1,3-Pentadiin-Kationen sind dann vibratorisch hoch angeregt und fragmentieren nach kurzer Zeit. Die Resultate und Schlußfolgerungen aus den verschiedenen Messungen sind in Abbildung 7 schematisch zusammengefaßt.

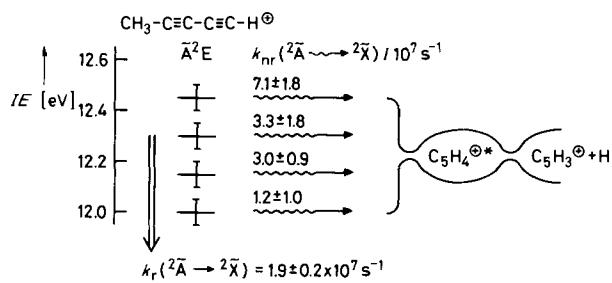


Abb. 7. Schematische Darstellung des Relaxationsverhaltens des angeregten 1,3-Pentadiin-Kations im Zustand \tilde{A}^2E . Aus den Photoelektronen-Photonen-Koinzidenzmessungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die strahlende und strahlungslose Desaktivierung als Funktion der vibratiorischen Anregung erhalten. Die strahlungslose Desaktivierung führt letztlich zu den Fragment-Ionen $C_5H_3^+$. Vorher steht jedoch dem vibratorisch angeregten $C_5H_4^{+\bullet}$ -Kation genügend Zeit für Gerüstumlagerungen zur Verfügung.

In der Tat konnte für einige der Kationen in Tabelle 6 ein solcher Mechanismus durch quantitative Befunde bestätigt werden, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Fragmentierung festgestellt werden konnte. Als Beispiel dafür dient das *cis*-1,2-Difluorethen-Kation im tiefsten Niveau des Zustandes \tilde{A}^2A_1 ; die Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung ist eine Größenordnung kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung (vermutlich $\tilde{A} \rightsquigarrow \tilde{X}$), die direkt mit der strahlenden Desaktivierung ($\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$) konkurriert^[42, 48].

5. Schlußbemerkungen und Ausblick

In diesem Beitrag wurden neuere spektroskopische Untersuchungen am 1,3-Pentadiin-Radikalkation im Grundzustand und im ersten angeregten Dublettzustand herangezogen, um die jetzt zugänglichen Informationen über Struktur und Dynamik dieser Spezies zu veranschaulichen. Die entwickelten Methoden nutzen die strahlende Relaxation der angeregten Kationen, wodurch zugleich auch ihre Grenzen gegeben sind. Daß mit diesen Techniken bis heute die Emissionsspektren von über 100 organischen Radikalkationen aufgenommen wurden, ist jedoch ein Zeichen ihrer breiten Verwendbarkeit.

Die Methoden der Elektronenstoß-induzierten Emission und der Laser-induzierten Fluoreszenz ermöglichen eine spektroskopische Analyse der am Übergang beteiligten kationischen Zustände mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} . Die bereits erzielten Verbesserungen in der Auflösung um einen Faktor zehn (vgl. Tabelle 1) dürften künftig nicht nur zu genaueren Werten für die Schwingungsfrequenzen von Kationen führen, sondern es wird bei kleineren Spezies auch rotatorische Struktur zum Vorschein kommen^[10].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Daten, die aus Emissionsspektren erhalten werden, als Grundlage für spektroskopische Studien bei extremer Hochauflösung dienen, die sich mit der Hyperfeinstruktur befassen. Dies wurde auch aus kürzlich erschienenen Arbeiten über Laser-Ionenstrahl-Experimente an zwei- und dreiatomigen Kationen klar^[54]. Ein weiterer Schritt in diese Richtung wird die Entwicklung von Doppelresonanz-Methoden sein (z. B. Mikrowellen-optische Doppelresonanz), die auf der Laser-induzierten Fluoreszenzemission organischer Kationen basieren. Die Fluoreszenzemission von Kationen ist auch von potentiellem Interesse für den Zustands-spezifischen Nachweis von Kationen und für die Diagnostik von Energie-Umverteilungsprozessen bei Ion-Molekül-Stoßexperimenten. Kenntnisse der energetischen und dynamischen Prozesse von Radikalkationen sind dafür Voraussetzung.

Komplementäre Ergebnisse über die Relaxationseigenschaften von Radikalkationen stammen aus Bestimmungen der Lebensdauern und Fluoreszenz-Quantenausbeuten durch Photoelektronen-Photonen-Koinzidenz. Infolgedessen können die Geschwindigkeitskonstanten für strahlende und strahlungslose Relaxationskanäle als Funktion der inneren Überschußenergie verfolgt werden. Informationen über einzelne vibratiorische und in einigen Fällen sogar rotatorische Niveaus lassen sich erhalten, indem die Lebensdauern dieser Niveaus durch Laser-induzierte Fluoreszenz bestimmt werden. Sobald Datensätze für strukturverwandte Kationen vorliegen, dürfte eine detailliertere Beschreibung des Relaxationsverhaltens organischer Radikalkationen möglich sein.

Zweifellos wird sich unser Verständnis der gegenseitigen Abhängigkeit von spektroskopischen Phänomenen und Relaxationscharakteristika bei Molekülen und den entsprechenden Molekülionen mit der Zeit verstetigen. Ein Fernziel ist natürlich die Zustands-selektive Chemie („state to state chemistry“). Wie in diesem Beitrag bereits ange deutet wurde, kann es vorteilhaft sein, in solchen Studien organische Radikalkationen zu verwenden, da sie experimentelle Vorteile bei der Handhabung und beim Nachweis bieten.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um Professor Edgar Heilbronner nicht nur für seine fortwährende Unterstützung in jeder Beziehung, sondern auch für die von ihm in Basel geschaffene stimulierende Umgebung zu danken. Außerdem waren die hier beschriebenen eigenen Arbeiten nur dank der Bemühungen meiner Mitarbeiter in den vergangenen fünf Jahren möglich, speziell Dr. Michael Allan, Herrn Fritz Burger, Dr. Oskar Marthaler, Dr. Manijeh Mohraz, Liubomir Misev und Fritz Thommen, sowie durch die fortgesetzte finanzielle Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt No. 2-622-0.80). Die Firmen Ciba-Geigy, Sandoz und Hoffmann-La Roche unterstützten unsere Arbeit ebenfalls finanziell. Dr. Sam Leutwyler danke ich für die Übersetzung.

Eingegangen am 25. Februar 1981 [A 362]

[1] Übersichtsartikel zu den verschiedenen Spezialgebieten: P. Ausloos: Kinetics of Ion-Molecule-Reactions, Plenum Press, New York 1979.

[2] W. D. Watson, Acc. Chem. Res. 10, 221 (1977), zit. Lit.

- [3] Vgl. z. B. R. H. Gammon, Chem. Eng. News 56, 2. Okt., S. 21 (1978); H. W. Kroto, New Sci. 86, 10. Aug., S. 400 (1978).
- [4] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: Molecular Photo-electron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1971, zit. Lit.
- [5] Vgl. z. B. E. Heilbronner, IUPAC XXIII 7, 9 (1971); E. Heilbronner, J. P. Maier in C. R. Brundle, A. D. Baker: Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Academic Press, London 1976; H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977).
- [6] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I – Spectra of Diatomic Molecules; Vol. III – Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, New York 1950 bzw. 1966.
- [7] G. Herzberg: The Spectra and Structure of Simple Free Radicals, Cornell University Press, Ithaca, New York 1971.
- [8] G. Herzberg, Q. Rev. Chem. Soc. 25, 201 (1971); S. Leach in B. DiBartolo: Spectroscopy of the Excited State, Plenum Press, New York 1979.
- [9] Vgl. J. P. Maier in [1], S. 437; J. P. Maier, Chimia 34, 219 (1980), zit. Lit.
- [10] Vgl. J. P. Maier, O. Marthaler, L. Misev, F. Thommen in J. Berkowitz: Molecular Ions, Plenum Press, New York 1981, bezüglich Einzelheiten über die verschiedenen Techniken.
- [11] Vgl. z. B. R. N. Zare, P. J. Dagdigian, Science 185, 739 (1974).
- [12] M. Bloch, D. W. Turner, Chem. Phys. Lett. 30, 344 (1975).
- [13] J. H. Callomon, Can. J. Phys. 34, 1046 (1956).
- [14] F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung, E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta 56, 2171 (1973).
- [15] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. von Niessen, G. H. F. Diercksen, W. P. Kraemer, J. Chem. Phys. 69, 1591 (1978), diskutieren derartige Effekte für Kohlenwasserstoffe.
- [16] Vgl. z. B. E. Haselbach, T. Bally, R. Gschwind, U. Klemm, Z. Lanyiova, Chimia 33, 405 (1979).
- [17] R. C. Dunbar in M. T. Bowers: Gas Phase Ion Chemistry, Vol. II, Academic Press, London 1979, zit. Lit.
- [18] J. P. Maier, O. Marthaler, E. Kloster-Jensen, J. Chem. Phys. 72, 701 (1980).
- [19] J. Dannacher, E. Heilbronner, J.-P. Stadelmann, J. Vogt, Helv. Chim. Acta 62, 2186 (1979).
- [20] M. B. Robin: Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. 1 und 2, Academic Press, London 1973.
- [21] M. Allan, Dissertation, Universität Basel 1976; O. Marthaler, Dissertation, Universität Basel 1980.
- [22] J. Lamotte, J.-C. Lavalle, R. Romanet, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 70, 1077 (1973).
- [23] J. L. Kinsey, Annu. Rev. Phys. Chem. 28, 349 (1977), zit. Lit.
- [24] P. Engelking, A. L. Smith, Chem. Phys. Lett. 36, 22 (1975).
- [25] Übersicht: T. A. Miller, V. E. Bondybey, J. Chim. Phys. 77, 695 (1980), zit. Lit.
- [26] J. P. Maier, O. Marthaler, L. Misev, F. Thommen, Discuss. Faraday Soc. 71, No. 15 (1981).
- [27] J. P. Maier, L. Misev, Chem. Phys. 51, 311 (1980).
- [28] T. A. Miller, V. E. Bondybey, B. R. Zegarski, J. Chem. Phys. 70, 4982 (1979).
- [29] V. E. Bondybey, T. A. Miller, J. Chem. Phys. 70, 138 (1979); T. A. Miller, V. E. Bondybey, Chem. Phys. Lett. 66, 165 (1979); T. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, J. Chem. Phys. 72, 6749 (1980).
- [30] T. A. Miller, V. E. Bondybey, J. H. English, J. Chem. Phys. 70, 2919 (1979); 71, 1088 (1979).
- [31] T. J. Sears, T. A. Miller, V. E. Bondybey, J. Am. Chem. Soc. 102, 4864 (1980).
- [32] J. P. Maier, L. Misev, Helv. Chim. Acta 63, 1920 (1980).
- [33] C. Cossart-Magos, D. Cossart, S. Leach, Chem. Phys. 41, 363, 345 (1979).
- [34] H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, J. Phys. Chem. Ref. Data 6 Suppl. 1 (1977), haben Erscheinungspotentiale von Fragment-Ionen zusammengestellt.
- [35] P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed, Chem. Rev. 77, 793 (1977), zit. Lit.
- [36] W. E. Howard, E. W. Schlag, Chem. Phys. 17, 123 (1976).
- [37] M. Allan, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 11 73, 1406 (1977).
- [38] E. W. Schlag, R. Frey, B. Gotchev, W. B. Peatman, H. Pollak, Chem. Phys. Lett. 51, 406 (1977).
- [39] P. Forster, J. P. Maier, F. Thommen, Chem. Phys., 1981, im Druck.
- [40] J. P. Maier, F. Thommen, Chem. Phys. 51, 319 (1980).
- [41] J. P. Maier, F. Thommen, J. Chem. Phys., 73, 5616 (1981).
- [42] J. P. Maier, F. Thommen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 11, 77, 845 (1981).
- [43] J. P. Maier, F. Thommen, Chem. Phys., 57, 319 (1981).
- [44] K. F. Freed, Top. Appl. Phys. 15, 23 (1976); W. M. Gelbart, Annu. Rev. Phys. Chem. 28, 323 (1977), zit. Lit.
- [45] S. Leach, G. Dujardin, G. Taieb, J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. 77, 407 (1980).
- [46] G. Dujardin, S. Leach, G. Taieb, Chem. Phys. 46, 407 (1980).
- [47] G. Dujardin, S. Leach, G. Taieb, J. P. Maier, W. M. Gelbart, J. Chem. Phys. 73, 4987 (1980).
- [48] J. P. Maier, O. Marthaler, G. Bieri, Chem. Phys. 44, 131 (1979).
- [49] J. P. Maier, O. Marthaler, E. Kloster-Jensen, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 18, 251 (1980).
- [50] M. Allan, J. P. Maier, O. Marthaler, E. Kloster-Jensen, Chem. Phys. 29, 331 (1978).
- [51] M. Allan, J. P. Maier, Chem. Phys. Lett. 43, 94 (1976); M. Allan, J. Dannacher, J. P. Maier, J. Chem. Phys. 71, 3114 (1980).
- [52] T. B. Jones, J. P. Maier, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 31, 287 (1979).
- [53] T. Baer in M. T. Bowers: Gas Phase Ion Chemistry, Vol. I, Academic Press, New York 1979, zit. Lit.
- [54] A. Carrington, Proc. R. Soc. London A 367, 433 (1979), zit. Lit.