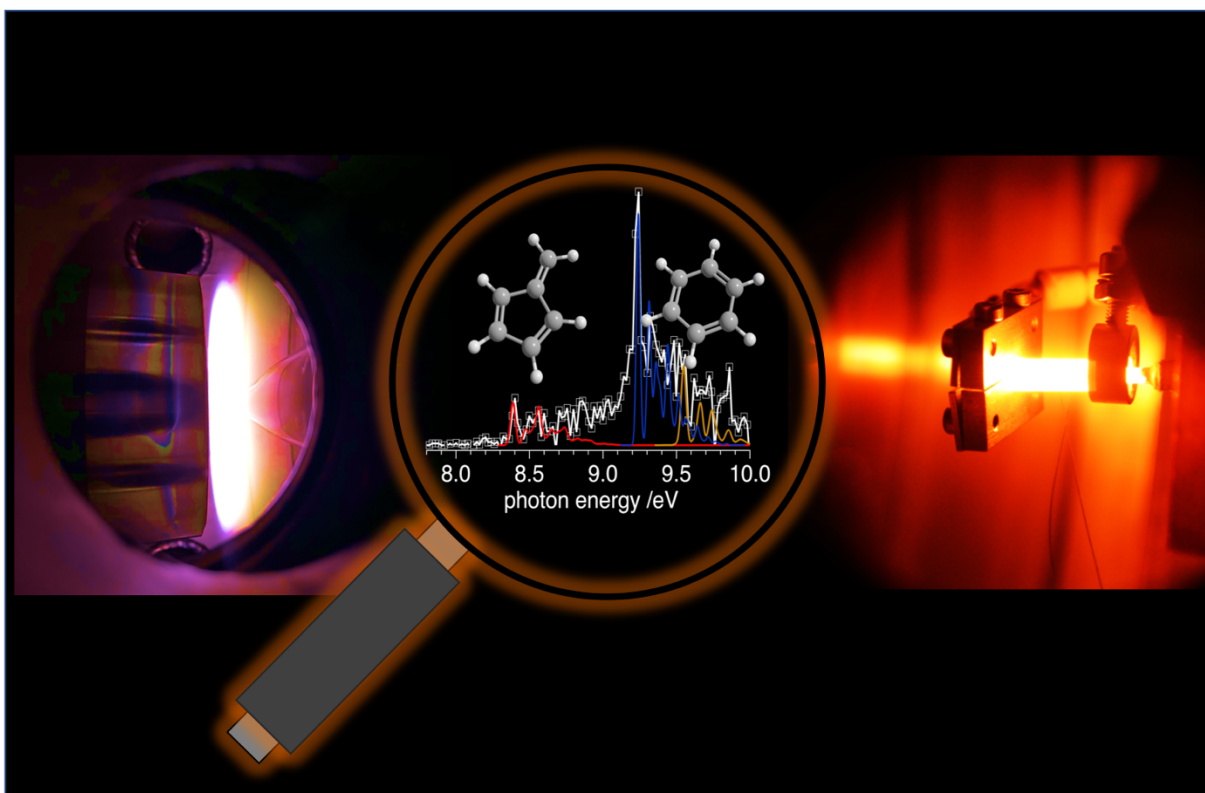
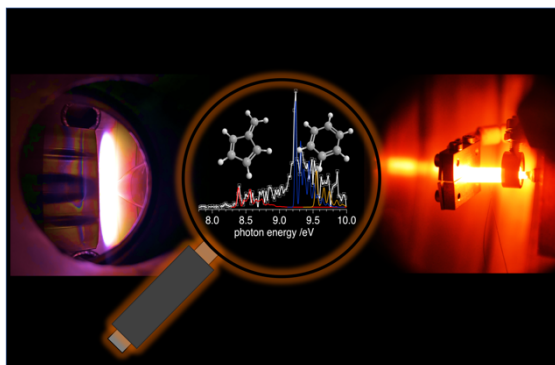




Schlussbericht vom 04. Dezember 2019

Untersuchung von Russbildungsprozessen mit VUV Synchrotronstrahlung und ultrakurzzeit Laserspektroskopie





Datum: 04 Dezember 2019

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger/innen:

Paul Scherrer Institut
Forschungsstrasse 111, CH-5232 Villigen PSI
www.psi.ch

Autor/in:

Dr. Patrick Hemberger, Paul Scherrer Institut, patrick.hemberger@psi.ch

BFE-Projektbegleitung:

Dr. Carina Alles, Carina.Alles@bfe.admin.ch
Stephan Renz, renz.btr@swissonline.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/501269-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.



Zusammenfassung

Russbildung ist ein interdisziplinäres Forschungsgebiet, welches auf Wissen von Ingenieuren, Chemikern und Physikern aufbaut. Das vorliegende Projekt zeichnet sich durch die Bearbeitung unterschiedliche Aspekte rund um die Russbildung aus: Neben intrinsischen physikalischen Eigenschaften von reaktiven Russvorläufern und Treibstoffen, wurde deren Reaktivität in verschiedenen Reaktoren (chemische Reaktionen) untersucht und schliesslich auch deren Vorkommen in Flammen nachgewiesen. Ein grundlegendes Verständnis der Reaktivität von einzelnen Isomeren ist obligatorisch, um verlässliche und prediktive Verbrennungsmodelle zu erstellen und um Motoren noch effizienter entwickeln zu können.

Der vorliegende Bericht fasst die Forschung an grundlegendsten Russbildungsprozessen an der Vakuumultraviolett (VUV) Strahllinie der *Swiss Light Source* (SLS) und im angegliederten Laserlabor zusammen. Folgenden Teilprojekte wurden bearbeitet:

Wir bestimmten grundlegende molekularen Grössen von reaktiven Russvorläuferradikalen, wie beispielsweise Ionisierungsenergien, Ionisationsquerschnitte, UV- und Ionisationsspektren und Standardbildungsenthalpien, welche wichtig sind für den Nachweis und Quantifizierung dieser Substanzen. Neben diesen Stoffeigenschaften wurde die Zersetzungsschemie bei hohen Temperaturen untersucht. Der Zerfall der Hydroxyphenyl- und Methylphenoxy- und Xylylradikale produziert Intermediate, die in den Elementarreaktionen der Russbildung eine tragende Rolle spielen. Radikale wie z.B. Cyclopentadienyl oder Propargyl sind exzellente Vorläufer von Benzol und Naphthalin, also den ersten ringförmigen Molekülen, welche als Grundbausteine des Russes identifiziert wurden.

Treibstoffabbaureaktionen können selbst Russvorläufermoleküle bilden. Hier sind wir eng im IEA Technologieprogramm «*Clean and Efficient Combustion*» in der Untergruppe «*Combustion Chemistry*» eingebunden. Unsere Gruppe lieferte in diesem Umfeld den unimolekularen Zerfallsmechanismus der Diisobutylene, einem wichtigen Biotreibstoff. Dieser kommt in zwei Modifikationen (Isomeren) vor, welche eine vollständig unterschiedliche Reaktivität und Russbildungstendenz aufweisen. Zusammen mit Jet-Stirred Reaktor (JSR) Experimenten und Messungen der Flammengeschwindigkeit sollen unsere Daten in ein neues Verbrennungsmodell einfließen.

Abgesehen von Stoffeigenschaften und dem unimolekularen Zerfall von reaktiven Radikalen und Treibstoffen, wurden verschiedene Modellflammen zusammen mit Usergruppen vermessen. Unsere Kompetenz zur Auswertung von Photoelektronenspektren unbekannter und reaktiver Spezies war ein wichtiger Beitrag zum Gelingen des Flammenprojekts. Biotreibstoffflammen, bestehend aus Xylol und Anisol, wurden während dieses Projektes untersucht und gegen bestehenden Verbrennungsmodelle evaluiert. Tendenziell scheint es so, dass der unimolekulare Abbau der Treibstoffradikale oftmals im Modell unterschätzt wird. Gerade hier liefern unsere Experimente im Mikroreaktor tiefe mechanistische Einsichten, da unimolekulare Prozesse ungestört untersucht werden können, und sind deshalb eine exzellente Ergänzung um die Flammenchemie zu verstehen.

Die Untersuchung von Flammen birgt einige Schwierigkeiten z. B. bei der Probenentnahme. Beim sogenannten Molekularstrahlsampling lässt sich die Konzentration der OH Radikale nicht genau genug bestimmen, und es muss auf anderen Techniken wie laserinduzierte Fluoreszenz ausgewichen werden. Dank der bildgebenden Techniken, die an unserer Beamline entwickelt wurden, konnte dieses Problem nun gelöst werden.

Ein Verbrennungsmodell steht und fällt mit den Reaktionsgeschwindigkeiten jeder einzelnen Elementarreaktion. Sind diese nicht korrekt, werden die Konzentrationen der Spezies falsch ermittelt. In den letzten Jahren haben wir Messmethoden und Quellen an unserer Beamline implementiert, um Ratenkonstanten ermitteln zu können. Wir können durch Laserphotolyse in einem Quarzglasreaktor



einzelne Reaktionen genau analysieren und deren Ratenkonstanten nun auch isomeren aufgelöst vermessen. Der Ausbau dieser Usercommunity soll in den nächsten Jahren noch intensiviert werden.

Motiviert durch makroskopische Unterschiede von Treibstoffisomeren (z.B. Flammgeschwindigkeiten), will unsere Gruppe die Dynamik auf möglichst allen Zeitskalen verstehen. Manche dieser chemischen Prozesse sind jedoch zu schnell für die Methoden an unserer VUV-Strahllinie und verlangen deshalb nach laserdiagnostischen Techniken auf der Femtosekundenzeitskala. Erstmals wurde die ultraschnelle Deaktivierung von Xylylradikalen nach UV-Anregung untersucht und ein schlüssiges Modell erstellt, welches verwendet werden kann, um quantendynamische Methoden zu testen.

Summary

Soot formation is an interdisciplinary subject, which bases on the knowledge of engineers, chemists and physicists. The current project covers different aspects of soot formation processes: Besides intrinsic physical properties of soot precursors and fuels, we have investigated their reactivity (chemical reactions) and directly detected these species in flames. A fundamental understanding of the reactivity of individual isomers is necessary to develop predictive combustion models and to develop efficient combustion engines.

This report summarizes the research on fundamental soot formation processes at the vacuum ultraviolet (VUV) beamline of the *Swiss Light Source* (SLS) and in the associated laser laboratory. Our group worked on different subprojects:

We have determined fundamental properties of reactive soot precursor radicals, such as the ionization energy, ionization cross sections, UV- and ionization spectra and heats of formation, necessary for the detection and quantification of these species. Besides the properties, we have investigated the decomposition chemistry at high temperatures. The decomposition of hydroxyphenyl, methylphenoxy and xylyl radicals yield intermediates, which play an important role in the elementary reactions of soot formation. Here cyclopentadienyl or propargyl radicals are excellent reactants for benzene and naphthalene, i.e. the first cyclic species and the building blocks of soot.

The initial fuel destruction reactions during combustion, can produce soot precursor molecules. In this field we are involved in the technology collaboration program (TCP) of the IEA, more specifically the combustion chemistry task. Our group delivered the unimolecular decomposition mechanism of the Diisobutylenes, an important bio fuel. The latter appears in two modifications (isomers), which exhibit largely different reactivities and soot formation tendencies. Together with jet-stirred reactor experiments and flame speed measurements a new combustion model will be designed.

Besides molecular properties and unimolecular decomposition of reactive radicals and fuels, we have investigated different model flames together with user groups. Our competence to analyze the photoelectron spectra of unknown reactive species was an essential contribution for the successful flame project. Bio fuel flames, consisting of xylenes and anisole have been investigated during this project and were evaluated against current combustion models. In general, it seems that unimolecular decomposition reactions are underestimated in the models. At this point, our micro reactor experiments deliver deep mechanistic insights, since unimolecular phenomena can be investigated without disturbance by side reactions and are thus an excellent supplement to understand the flame chemistry. Investigations of flames exhibits a few challenges during the sampling. By using molecular beam sampling, the OH concentration cannot be reliably determined and the utilization of other techniques such as laser induced fluorescence is recommended. Thanks to the imagine techniques developed at the beamline, this issue could now be solved.

Combustion models rely heavily on accurate reaction rates of each individual elementary reaction. Thus, the concentrations of single species cannot be determined accurately if rates are incorrect. Recently, we have implemented techniques at the beamline to enable these measurements. Upon laser photolysis in a quartz tube reactor, we can now determine individual rate constants even isomer-selectively. We plan to intensify user acquisition in the future.



Motivated by macroscopic difference of fuel properties (such as flame speeds), our group strives to investigate the dynamics at all relevant time scales. Some of the chemical process are too fast to be investigated with the methods at the VUV beamline and thus need to be complemented by laser diagnostic methods at the femtosecond time scale. For the first time, we could investigate the deactivation of xylyl radicals after UV excitation. A model to describe these phenomena was designed, which can be used to evaluated quantum dynamical methods.

Take-home messages

- Grundlegende und spektroskopische Stoffeigenschaften von reaktiven Russvorläuferradikalen wurden mittels Synchrotron- und Laserstrahlung ermittelt.
- Diese Stoffeigenschaften wurden gezielt verwendet, um reaktive Zwischenstufen direkt in Flammen nachzuweisen, zu quantifizieren und gegen state-of-the-art Verbrennungsmodelle zu evaluieren. Diese Erkenntnisse tragen zur Verbesserung der Modelle bei.
- Die Reaktivität von Radikalen wurden in allen relevanten Zeitskalen mit unterschiedlichen Methoden untersucht: Techniken mit Mikrosekunden- (10^{-6} s), Nanosekunden- (10^{-9} s) bis hin zur Femtosekundenzeitauflösung (10^{-15} s) fanden Einsatz in diesem Projekt.



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung	8
1.1 Ausgangslage und Hintergrund	8
1.2 Motivation des Projektes	9
1.3 Projektziele	9
2 Vorgehen und Methode	9
3 Ergebnisse und Diskussion	11
3.1 Sauerstoffhaltige Radikale	11
3.1.1 Hydroxyphenyl	11
3.1.2 Peroxyradikale R-OO	12
3.1.3 Ortho- und meta-Methylphenoxy	12
3.2 Beiträge zur Verbesserung von Verbrennungsmodellen	13
3.2.1 Spektroskopie von reaktiven Intermediaten und Ansätze zur Quantifizierung	13
3.2.2 Kinetik der Allylradikaloxydation	14
3.2.3 Modellflammenchemie & Optimierung der Detektion von OH in Flammen	15
3.3 Energieltopologie von Treibstoffadditiven und Biotreibstoffen	17
3.3.1 Dimethylcarbonat Zersetzung unter unimolekularen Bedingungen	17
3.3.2 IEA Projekt: Treibstoffabbau der Diisobutylene	18
3.4 Ultraschnelle Dynamik der Xylylradikale	19
3.5 Detektion von alpha- und beta-Carbenen durch Photoanregung von Furanen	22
4 Schlussfolgerungen und Fazit	23
5 Ausblick und zukünftige Umsetzung	23
6 Nationale und internationale Zusammenarbeit	24
7 Publikationen	25
8 Literaturverzeichnis	31



Abkürzungsverzeichnis

AR-PES	angle resolved photoelectron spectra
ALS	Advanced Light Source
DLR	German Aerospace Center
DMM	Dimethoxymethan, Methylal
DMC	Dimethylcarbonat
fs	Femtosecond
ns	Nanosekunde
ps	Pikosekunde
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
JSR	Jet-Stirred Reactor
PAH	Polzyclic Aromatic Hydrocarbon
PES	Photoelectron Spectroscopy
PIMS	Photoionization Mass Spectrometry
PEPICO	Photoelectron Photoion Coincidence
PTPC	Photon Tools for Physical Chemistry
S _x	Singlet State
D _x	Dublet State
T _x	Triplet State
trPES	time-resolved Photoelectron Spectroscopy
SLS	Swiss Light Source
VMI	Velocity Map Imaging
VUV	Vacuum Ultraviolet

1 Einleitung

1.1 Ausgangslage und Hintergrund

Verbrennungsforschung ist ein weitumfassendes und interdisziplinäres Feld, welches sich auf die Expertise von Ingenieuren, Physiker und Chemiker stützt. Um Russ und andere toxische Nebenprodukte in der Verbrennung zu vermeiden bzw. den Verbrennungsprozess zu optimieren, bedarf es einem belastbarem Verbrennungsmodell, welches alle essenziellen chemischen Reaktionen beinhaltet. Die Kinetik, also die Geschwindigkeit der Elementarreaktionen, bestimmt die Bildung und den Abbau von reaktiven Intermediaten zu Russvorläufern, oder zu stabilen Verbrennungsprodukten wie CO₂ und Wasser, und ist damit essentiell für die Entwicklung eines Modells. Nicht nur stabile Moleküle, sondern auch die reaktiven Zwischenprodukte müssen dabei genau analysiert werden, um den chemischen Reaktionsmechanismus zu verstehen. Die Experimente für deren Nachweis sind an Synchrotron Speicherringen und deren Vakuumultraviolett (VUV) Strahllinien zu finden. Man verwendet hauptsächlich Massenspektrometer, da diese Techniken sehr sensitiv (Nachweisgrenze *parts per billion*, ppb)¹⁰ sind, was nötig ist um reaktive Moleküle zu detektieren. Die ersten Experimente mit Flammen und Reaktoren im VUV-Umfeld wurden an der Advanced Light Source in Berkeley durchgeführt.¹¹⁻¹³ Auch an anderen Speicherringen, wie dem National Synchrotron Radiation Lab (Hefei, China) sind Verbrennungsgruppen stark involviert, um massenspektrometrische Messungen durchzuführen.¹⁴ Neben dem Flammensampling, sind Pyrolysereaktoren^{15,16}, Entladungsquellen¹⁷ und kinetische Experimente^{18,19} an diesen Beamlines möglich. Der grosse Vorteil von Synchrotronlichtquellen sind deren Durchstimbarkeit, was es ermöglicht Photoionenstromkurven (PI spectrum, siehe Abbildung 1, blaue Kurve) von reaktiven und stabilen Molekülen aufzuzeichnen. Dabei wird das Signal, der zu untersuchenden Spezies im Massenspektrum integriert und gegen die Photonenenergie aufgetragen. Diese Kurven sind abhängig von der Ionisierungsenergie der Moleküle und deren spektroskopischen Eigenschaften, welche spezifisch für ein Isomer (gleiche Summenformel unterschiedliche Anordnung der Atome) ist. Jedoch sind die PI-Kurven recht unspezifisch und bei Isomerengemischen schwierig zu deuten. Diese Informationen sind jedoch essentiell um die zugrundeliegenden chemischen Vorgänge der Russbildung auf molekularer Ebene zu verstehen.

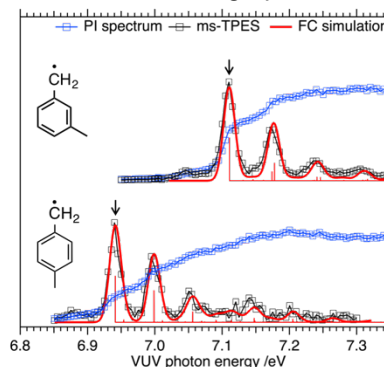


Abbildung 1 PI Kurven und ms-TPES der Xylylradikale erzeugt durch Prolyse von Xylylbromiden. Abbildung entnommen aus 6.

Photoelektronen Photoionen Koinzidenz Spektroskopie (PEPICO) kombiniert die Massenselektion der Massenspektrometrie mit einer weiteren analytischen Dimension, der Photoelektronenspektroskopie. Dies verbessert neben dem dynamischen Bereich auch die isomerenselektive Detektion. Abbildung 1 zeigt Photoionen massenselektierte Schwellenphotoelektronenspektren (ms-TPES, schwarze Quadrate), welche sich mittels quantenchemischer Methoden sehr gut vorhersagen lassen (rote Linien Abbildung 1) und kann deshalb als isomerspezifischer Fingerabdruck eingesetzt werden. Zurzeit sind solche Experimente nur am *Soleil Synchrotron* und an der *Schweizerischen Synchrotronlichtquelle* (SLS) möglich. Im vorliegenden Schlussbericht wurden diese Methoden eingesetzt um Russbildungsprozesse auf der molekularen Ebene zu verstehen. Der Fokus lag dabei nicht nur auf dem grundlegenden Verständnis der Spektren, sondern auch auf wichtigen Stoffeigenschaften von Radikalen wie der Standardbildungsenthalpie dem Ionisationsquerschnittes oder der Ratenkonstanten. Diese Grössen sind essenziell zur Quantifizierung von reaktiven Molekülen in Flammen. Zudem untersuchten wir den Treibstoffabbau in Reaktoren bzw. die Bildung und den Zerfall von Russvorläufermolekülen. Mit dem Flammenexperiment wurden chemische Modelle evaluiert, welche



sich auf die ermittelten Stoffkonstanten stützen. Ultraschnelle Prozesse wurden im Laserlabor mittels Femtosekundenlasern untersucht.

1.2 Motivation des Projektes

Um die elementarsten Reaktionen der Russbildung zu verstehen sind verschiedenen Herausforderungen zu meistern, um die Projektziele zu erreichen. Wir wissen heutzutage, dass ein vertieftes Verständnis bis hin zum einzelnen Isomer vorliegen muss, um beispielsweise auch die Verzweigung der Reaktionsmechanismen in Flammen richtig zu beschreiben. Hier spielt die Detektion von reaktiven Intermediaten eine tragende Rolle. Dazu muss deren Spektroskopie gründlich Verstanden werden um den direkten Nachweis in Flammen zu ermöglichen, dies gelingt mit Standardanalysemethoden (Gaschromatographie / Massenspektrometrie oder Kernspin-Resonanz Spektroskopie) nicht. Zur Quantifizierung von reaktiven Molekülen sind aufwändige Kalibrationsmessungen nötig, um anschliessend Verbrennungsmodelle zu evaluieren. Pyrolytische Messungen, also die Reaktion ohne Einwirkung von Sauerstoff, tragen bei, die intrinsischen Reaktionspfade von Biotreibstoffen oder Russvorläufermolekülen zu verstehen. Des Weiteren müssen Ratenkonstanten von Elementarreaktionen bekannt sein, um die Prozesse auf allen nötigen Zeitskalen richtig zu beschreiben.

Motiviert durch die Wichtigkeit dieser Grössen und Eigenschaften für die Verbrennungsschemie, wurden in den letzten 15 Jahren verschiedene Methoden an unserer Beamline und im Laserlabor entwickelt und eingeführt, um Lösungsansätze für die u.g. Projektziele (Kapitel 1.3) anzubieten. Im Folgenden werden zuerst die Methoden beschrieben (Kapitel 2) und anschliessend anhand von Ergebnissen diskutiert (Kapitel 3).

1.3 Projektziele

Die Projektziele wurden wie folgt definiert und werden in Kapitel 3 diskutiert.

- 1 Untersuchungen der Zersetzungsprodukte von sauerstoffhaltigen Radikalen im Hinblick auf die Bildung von Russbildungsvorläufern wie Cylopentadienyl ($c\text{-C}_5\text{H}_5$) und Propargyl ($\text{l-C}_3\text{H}_3$)
- 2 Evaluation von Verbrennungsmodellen mit Fokus auf isomer-selektiver Kinetik
- 3 Energietopologie von Treibstoffadditiven und Biobrennstoffen
- 4 Laserspektroskopische Studien am Methylphenylcarben erzeugt durch angeregte Xylylradikale
- 5 Detektion von alpha- und beta-Carbenen aus substituierten Furanen mit Hilfe von ultraschneller Laserspektroskopie

2 Vorgehen und Methoden

Der verlässliche Nachweis von reaktiven Intermediaten bedarf mehrerer Voraussetzungen: Die sensitive und selektive Detektion von kurzlebigen Spezies erfolgt mittels Photoelektronen Photoionen Koinzidenzspektroskopie (PEPICO, siehe Abbildung 2). Dabei wird eine Probe mittel VUV Synchrotronstrahlung ionisiert und ein Elektron und Kation erzeugt. Beide Teilchen werden mittels elektrischer Felder in Richtung der Detektoren beschleunigt. Die Elektronen werden durch Velocity-Map-Imaging (VMI) auf konzentrische Ringe auf einen Detektor fokussiert. Je weiter diese Ringe vom Zentrum entfernt sind, desto höher ist deren kinetische Energie, was dem Photoelektronenspektrum entspricht. Für die Ionendetektion verwenden wir eine Kombination aus VMI und Flugzeitmassenspektrometrie. Durch die Koinzidenztechnik kann jedem Elektron das Kation aus dem

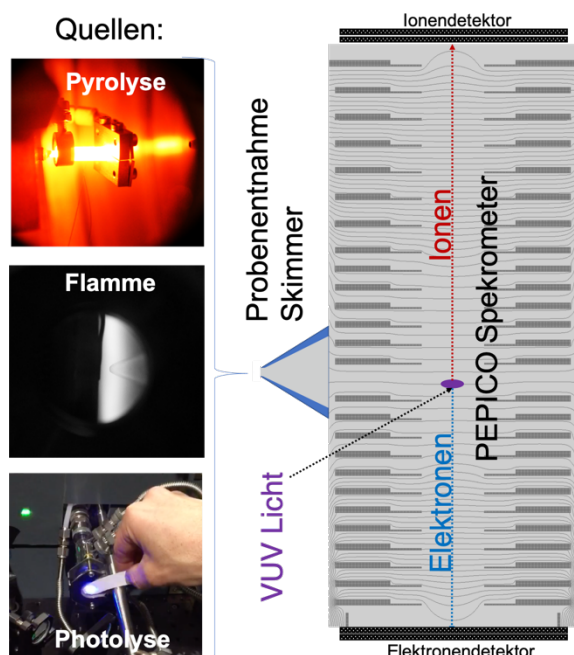


Abbildung 2 Schematische Darstellung des PEPICO-Spektrometers und der verschiedenen Quellen, die im Rahmen dieses Projekts eingesetzt wurden.

zugehörigem Ionisationsprozess zugewiesen werden. Damit lassen sich photoionen-massenselektive Photoelektronenspektren (ms-TPES) aufnehmen, welche im Rahmen dieses Schlussberichts verwendet wurden um isomeren aufgelöst reaktive Intermediate in Flammen und Reaktoren direkt nachzuweisen. Die erfolgreiche Detektion benötigt zudem auch noch ein Probenentnahmesystem, welches stabile Produkte und reaktive Intermediate unzerstört zum Spektrometer transportiert. Wir verwenden hier die Molekularstrahltechnik. Durch die Expansion ins Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) wird ein Molekularstrahl gebildet, welcher geskimmert (abgeschält) wird und mit Überschallgeschwindigkeit in das Ionisationsvolumen beschleunigt wird. Durch die Schnelligkeit dieses Prozesses und dem recht dünnen Medium (Vakuum) bleiben reaktive Stöße aus und die Intermediate überleben bis sie im PEPICO Spektrometer detektiert werden.

Diese Art der Probenentnahme lässt sich mit mehreren Quellen kombinieren, die im Zuge dieses Projekts eingesetzt wurden. Mittels Pyrolyse (siehe

Abbildung 2) in einem bis zu 1500 °C heißen Mikroreaktor, lassen sich Radikale und Carbene erzeugen und spektroskopisch untersuchen. Diese Messungen liefern Information über wichtige Stoffkonstanten wie Ionisierungsenergien oder Ionisationsquerschnitte. Neben der Erzeugung des Analyten lässt sich auch der Treibstoffzerfall oder den Abbau von Radikalen, unter unimolekularen Bedingungen, studieren und liefert somit Erkenntnisse über die Initialchemie.

Das Flammenexperiment wird von der Uni Duisburg/Essen und dem DLR Stuttgart im Userexperiment betrieben. Hier brennt eine Flamme im Vakuum bei 40-50 mbar. Mittels Probenentnahmeskimmer (siehe Abbildung 2) wird die Probe direkt aus der Flamme abgesaugt und mittels Molekularstrahltechnik in das Ionisationsvolumen transportiert. Dabei können in verschiedenen Zonen der Flamme Proben entnommen werden, welche Aufschlüsse über das Abgas, die Reaktionszone und die Edukte (Treibstoff & Sauerstoff) liefert. Diese Daten werden anschließend verwendet um Modelle zu evaluieren.

Mit dem Kinetikreaktor lassen sich induziert durch Photolyse (siehe Abbildung 2), also der Spaltung eines Moleküls mittels Laserstrahlung, die Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Reaktionen ermitteln. Dieses Experiment wurde zusammen mit den Gruppen von den *Sandia National Labs* und *University of the Pacific* aufgebaut und ist mittlerweile als Userexperiment etabliert.



3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Teilprojekte zusammengefasst und im Rahmen des Gesuchs diskutiert. Viele der abgearbeiteten Projekte wurden bereits publiziert und werden deshalb an dieser Stelle nur zusammengefasst. Eine Aufstellung der im Rahmen dieses Gesuchs angefertigten Publikationen ist im Anhang dieses Berichts zu finden.

3.1 Sauerstoffhaltige Radikale

3.1.1 Hydroxyphenyl

Aromatische Brennstoffe haben die Veranlagung polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK, PAH engl.) zu bilden, welche durch Aggregation Russ in Verbrennungsmotoren und Flammen bilden. Diese Reaktion kann durch eine hohe Verbrennungstemperatur unterdrückt werden, jedoch fördert dies die Bildung von Stickoxiden (NO/NO_2). Die optimale Verbrennungstemperatur ist also ein Kompromiss aus Russ und NO_x -Bildung. Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylole reagieren mit abundanten OH-Radikalen zu Phenolen. Wasserstoffabstraktion führt in erster Linie zur Bildung von resonanzstabilisierten Phenoxyradikalen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}\cdot$), jedoch können sich auch die weniger stabilen Hydroxyphenylradikale (o-, m-, p-OH- $\text{C}_6\text{H}_4\cdot$) bilden, über deren Zersetzungsschemie recht wenig bekannt ist. Dies hat uns motiviert die drei Hydroxyphenylradikale isomerenrein in einem Pyrolysereaktor zu erzeugen und deren unimolekularen Zerfall mittels PEPICO und VUV Synchrotronstrahlung zu untersuchen. Unabhängig vom untersuchten Isomer, wurden identische Produkte erzeugt: Alle drei Hydroxyphenylradikale (meta, ortho- und para) lagern zuerst zum stabilsten Isomer, Phenoxy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}\cdot$) um, bevor durch eine Decarboxylierung (CO -Verlust) Cyclopentadienyl ($\text{c-C}_5\text{H}_5$) erzeugt wird. Letzteres deaktiviert bei hohen Reaktortemperaturen zu Propargyl ($\text{l-C}_3\text{H}_3$) und Acetylen (siehe Abbildung 3). Gestützt auf quantenchemische Rechnungen konnten wir den nebenstehenden Reaktionsmechanismus bestätigen.

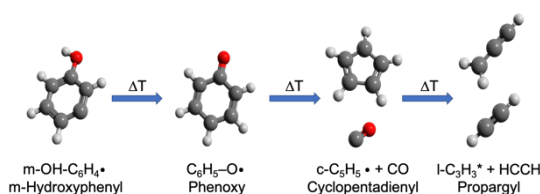
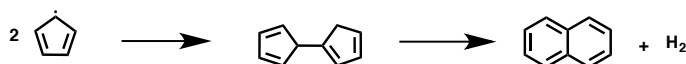


Abbildung 3: Unimolekularer Zerfall des meta-Hydroxyphenylradikals in einem heissen Pyrolysereaktor bei 1000 °C.

Solche Umlagerungen zu verstehen sind essentiell für die Beschreibung von Verbrennungsmodellen, da es neben dem direkten Zerfall von Phenoxy drei weitere Kanäle gibt, welche $\text{c-C}_5\text{H}_5$ liefern und damit sich deren Konzentration in Flammen erhöht. In der Tat sind Cyclopentadienylradikale exzellente Vorläufer um PAKs zu erzeugen, nämlich durch simple Dimerisierungsreaktionen:²⁰

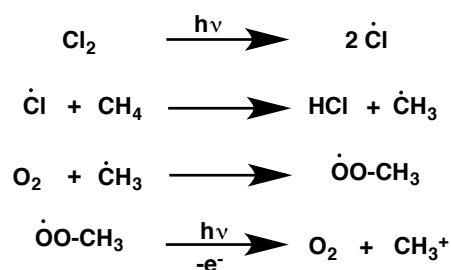


Alle drei Hydroxyphenylradikale lagern zum Phenoxyintermediat um und decarboxylieren anschliessend (CO -Verlust). Diese Daten sind essentiell und müssen in kinetische Modelle eingearbeitet werden, um alle chemischen Prozesse richtig beschreiben zu können. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden 2015 in der Zeitschrift *Phys. Chem. Chem. Phys.* publiziert.



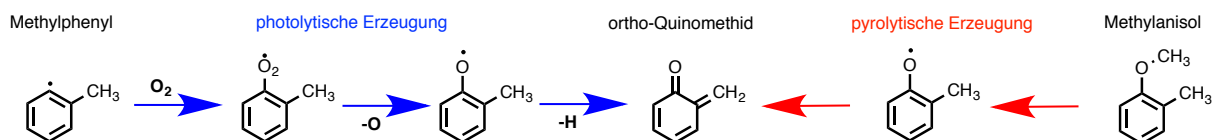
3.1.2 Peroxyradikale R-OO

Peroxyradikale, als Verbindungen mit mindestens zwei benachbarten Sauerstoffatomen und einem Radikalzentrum, weisen eine extrem hohe Reaktivität auf und zerfallen meist mit hohen Reaktionsraten zu stabileren Intermediaten. Als Zwischenprodukte werden sogenannten QOOH Radikale erwartet, welche erst vor kurzem direkt nachgewiesen werden konnten.¹⁹ Eine zweite Schwierigkeit ist ihre Instabilität im Kation, was ihren Nachweis mittels massenspektroskopischer Methoden erschwert. *Meloni* et al. fanden heraus, dass unter den Alkylperoxyradikalen nur das Methylperoxy stabil ist, während die Alkenylperoxyverbindungen, nur dann stabil sind, wenn sich das Radikalzentrum an einer sigma-Bindung befindet.^{21,22} Speziell thermochemische Eigenschaften von solchen Intermediaten sind in der Literatur kaum zu finden, was uns motivierte die Ionisierungsenergie und die Standardbildungsenergie des Methylperoxyradikals ($\text{CH}_3\text{-OO}^*$) zu ermitteln. $\text{CH}_3\text{-OO}^*$ wurde laser-photolytisch (Reaktionsgleichungen rechts) bei 355 nm durch H-Abstraktion am Methan und anschliessender Oxidation in einem Quarzglasreaktor erzeugt. Der Reaktor ist mit der PEPICO Apparatur durch ein Interface verbunden. In Zusammenarbeit mit D. Osborn (*Sandia National Labs*), B. Sztaray (*University of the Pacific*) und Kent Irvin (*University of Nevada*) konnten wir die Ionisierungsenergie und die Standardbildungsenergie dieser Verbindung mit einer Genauigkeit von besser als 1 kJ/mol bestimmen, was die Unsicherheit im Vergleich zu vorangehenden Untersuchungen um den Faktor 5 erhöhte. Die Standardbildungsenergie, wurde durch Fragmentation der $\text{CH}_3\text{-OO}^*$ Radikale mittel VUV Strahlung zu CH_3^+ und Sauerstoff bestimmt (siehe Reaktionsgleichung), und ist eine wichtige Grösse, um die freiwerdende Energie einer Reaktion zu bestimmen. Die Verbesserung der Messunsicherheit dieser Grösse erhöht auch die Genauigkeit von anderen Stoffkonstanten reaktiver Intermediaten, welche eng mit dem Methylperoxy in den «Active Thermochemical Tables» (ATcT) verwoben sind. Dies trägt allgemein zur Verbesserung von Verbrennungsmodellen bei.²³ Diese Resultate wurden 2017 in der Zeitschrift *Journal of Physical Chemistry Letters* veröffentlicht.



3.1.3 Ortho- und meta-Methylphenoxy

Methylphenylradikale, also Isomere zum Benzylradikal, werden beispielsweise durch Abstraktion von Wasserstoff in Toluolflammen erzeugt. Durch Abreaktion mit Sauerstoff bilden sich die Peroxyradikale (blauer Reaktionspfad):



Letztere sind sehr instabil und deaktivieren sofort unimolekular durch Verlust eines Sauerstoffradikals. Dass dabei gebildete Methylphenoxyradikal ($\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-O}$) kann seinerseits sofort bei hohen Temperaturen weiterzerfallen, wobei nach H-Verlust ein ortho-Chinomethid (Mitte) entsteht. Unsere Kollegen A. Trevitt (Uni Wollongong) und G. daSilva (Uni Melbourne) beobachteten das ortho-Chinomethid während einer Messkampagne an der Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, wo sie die Oxidationskinetik von photolytisch erzeugten Methylphenylradikalen untersuchten (blauer Reaktionspfad). Um das Vorkommen des Chinomethids zu verifizieren wurde unsere Gruppe konsultiert, um Referenzspektrum für dieses Molekül aufzunehmen, was für eine isomeren-spezifische Zuordnung unerlässlich ist. Leider ist diese Verbindung so reaktiv, dass sie käuflich nicht erwerbbar ist und deshalb in-situ erzeugt werden muss.



Mit Hilfe unseres Pyrolysereaktors konnten wir ortho-Chinomethid direkt aus Pyrolyse von Methylanisol (roter Reaktionspfad) erzeugen und neben dem Schwellenphotoelektronenspektrum auch die

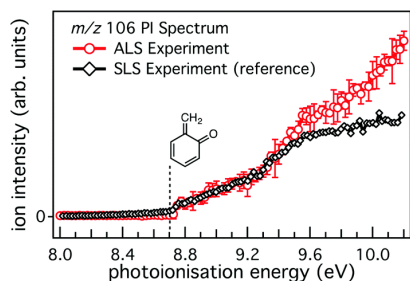


Abbildung 4: Ionenstromkurve des Chinomethids, erzeugt durch Pyrolyse und Photolyse. Abbildung entnommen aus ⁴.

Ionenstromkurve aufzeichnen (siehe Abbildung 4). Diese Arbeit zeigt nicht nur, dass es eine starke Zusammenarbeit zwischen Strahllinien an verschiedenen Speicherringen gibt, sondern auch, dass durch unsere Expertise mit Mikroreaktoren und das chemische Knowhow die Identität eines Verbrennungsintermediats aufgeklärt werden konnte. Diese Arbeit wurde vor kurzem in *Phys. Chem. Chem. Phys.* publiziert. Neben diesen Erkenntnissen lieferten unsere Experimente im Reaktor auch Einsichten in den Treibstoffzerfall der Methylanisole, welche auch im Rahmen des «Clean and Efficient Combustion» TCPs Interesse findet, da substituierte Anisole auch in der «Combustion Chemistry Task» thematisiert wurden.

3.2 Beiträge zur Verbesserung von Verbrennungsmodellen

Verbrennungsmodelle sind aufwändige Konstrukte und stützen sich auf eine exakte Quantifizierung (i) von reaktiven Intermediaten und stabilen Produkten, sowie einer verlässlichen Reaktionskinetik (ii). Die Quantifizierung von reaktiven Intermediaten bedarf eines vollständigen Verständnisses der spektralen Zusammenhänge, durch welche die Konzentration ermittelt wird. Referenzdaten von reaktiven Molekülen sind meist nicht ohne Weiteres zu finden und sind sehr aufwendig zu erzeugen. Das Gleiche gilt auch für Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen, welche die Erzeugung und Abreaktion von reaktiven Intermediaten korrekt beschreiben: i) Unsere Gruppe hat seit mehr als einem Jahrzehnt eine solide Datenbank an Photoelektronenspektren von reaktiven Molekülen aufgebaut, welche stetig erweitert wird. ii) Seit kurzem bietet unser Beamline eine neue Photolysereaktorquelle an, welche es ermöglicht Ratenkonstanten von radikalischen Reaktionen zu bestimmen. Diese können dann direkt in Verbrennungsmodelle eingearbeitet werden, um die Reaktionen in Modellflammen korrekt zu beschreiben. Zusammen mit den Arbeitsgruppen von T. Kasper (Uni Duisburg) und M. Köhler (DLR) werden verschiedene Modelle gegen experimentelle Flammen evaluiert. Im Folgenden sollen einige Beispiele diskutiert werden:

3.2.1 Spektroskopie von reaktiven Intermediaten und Ansätze zur Quantifizierung

Photoelektronen Photoionen Koinzidenz (PEPICO) Spektroskopie findet neben der Verbrennung auch zunehmend Einsatz in der Katalyse als isomer-selektives Detektionstool. Jedoch gibt es nur wenige gut aufgelöste Referenzspektren in der Literatur, besonders für stickstoffhaltige Verbindungen, die eine verlässliche Zuordnung ermöglichen. Dies ist besonders wichtig, um die chemischen Zusammenhänge in der Biotreibstoffverbrennung zu eruieren und beispielsweise die Erzeugung von Stickoxiden (NO_x) und Russ zu vermeiden. In einer Kollaboration mit der Universität Würzburg gelang es alle drei Picolylradikalisomere (C₅H₄N-CH₂·, siehe Abbildung 3) selektiv durch Deaminierung (NH₂-Abstraktion) von Aminomethylpyridinen in unserem Pyrolysereaktor zu erzeugen. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit (Isosterie) zum Benzyl sind auch die Picolylradikale

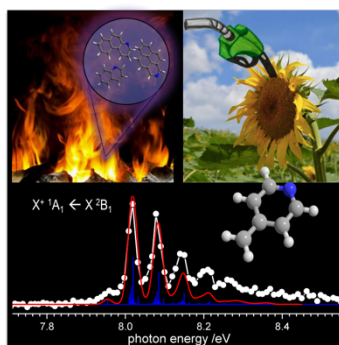


Abbildung 5 Verbrennung von Biotreibstoffen kann zur Bildung stickstoffhaltiger reaktiver Intermediate führen, welche zur Russbildung neigen. Dank der angewandten Techniken an der VUV Strahllinie der SLS konnten diese Intermediate sauber erzeugt und spektroskopiert werden. Das TPE-Spektrum zeigt Aktivität in der Ringdeformationsmode, welches zur Identifizierung verwendet wird. Abbildung entnommen aus ⁵.



exzellente Russvorläufer. Wir konnten Schwellenphotoelektronenspektren dieser drei Isomere aufzeichnen und analysieren. Zwei Merkmale in den Spektren helfen die Isomere zu unterscheiden. Sowohl der Bandenursprung (Ionisierungsenergie) als auch die Form der Spektren unterscheidet sich deutlich und machen eine isomeren-selektive Detektion deshalb auch in Flammen möglich. Die ermittelten Daten öffnen uns neue Wege, um Ratenkonstanten für die Oxidation oder Reaktion mit Acetylen zu Stickstoffhaltigen PAKs, zu ermitteln. Das aus dieser Arbeit resultierende Manuskript wurde in der renommierten Zeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht. Zudem wurde ein Highlight verfasst und auf der Internetseite des Photon Science Bereichs (psi.ch/en/sls/scientific-highlights-and-news) publiziert.

Neben den Nachweiswerkzeugen (Spektroskopie) sind Verbrennungsschemiker auch auf verlässliche Ionisationsquerschnitte angewiesen. Diese verknüpfen die Signalintensität mit der Konzentration in mol% und ermöglichen damit die Quantifizierung eines Analyten in der Flamme. Dabei verfolgt man folgende Strategie: Mittels unserer Pyrolysequelle (siehe Abbildung 2) werden gleichzeitig und mit genau der gleichen Ausbeute das Molekül von Interesse (Analyt) und ein Referenzmolekül, dessen Querschnitt bereits bekannt ist, in-situ erzeugt. Cyclopropenyliden ($c\text{-C}_3\text{H}_2$, Abbildung 6) ist ein Singulettcarben und kommt während der Verbrennung von ringförmigen Kohlenwasserstoffen vor,^{24,25} weshalb dessen Ionisationsquerschnitt von grossem Interesse für die Verbrennungs-Community ist.

Zusammen mit den Gruppen von A. Krüger und I. Fischer (Universität Würzburg) konnte ein sogenanntes Quadricyclanderivat synthetisiert werden, welches pyrolytisch zu Cyclopropenyliden (Analyt) und Benzol (Referenz) zerfällt. Wir bestimmten den Ionisationsquerschnitt des Cyclopropenylidens ($c\text{-C}_3\text{H}_2$) zu 4.5 ± 1.4 Mb bei 9.24 eV. Durch die Analyse des Zerfallspfad im Ion konnte zudem die Standardbildungsenthalpie des $c\text{-C}_3\text{H}$ -Fragments berechnet werden. Diese Daten sind gerade von reaktiven Molekülen schwer zu finden, sind jedoch unerlässlich für die Quantifizierung reaktiver Spezies und die Evaluation von kinetischen Modellen.³ Die Ergebnisse wurden in *Phys. Chem. Chem. Phys.* bereits publiziert.

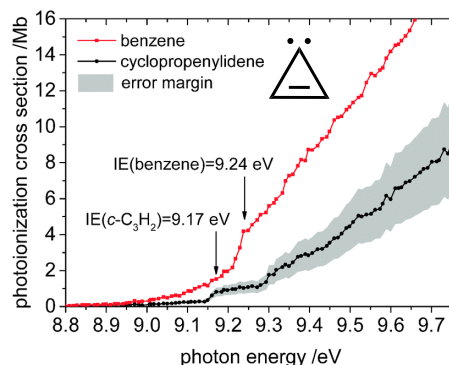


Abbildung 6: Der Ionisationsquerschnitt des Cyclopropenylidens ($c\text{-C}_3\text{H}_2$) als Funktion der Photonenenergie ist eine wichtige Kenngrösse um reaktive Moleküle in Flammen zu quantifizieren. Abbildung entnommen aus ³.

3.2.2 Kinetik der Allylradikaloxydation

Die Bestimmung von Ratenkonstanten für einzelne Reaktionen in Flammen oder Reaktoren ist nicht trivial, da eine Vielzahl gleichzeitig ablaufender Reaktionen die Bestimmung individueller Konstanten erschwert. Zusammen mit B. Sztaray und D. Osborn wurde deshalb ein Kinetik Setup entwickelt, welches speziell die isomeren-selektive Kapazität des PEPICO-Experiments ausnutzt. Die Allylradikal + Sauerstoff Reaktion wurde hierbei untersucht. Allylradikale wurden laserphotolytisch bei 213 nm aus Allyliodid ($\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$, siehe Abbildung 7) erzeugt und unter verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen die Abklingrate des Allylsignals bestimmt. Diese Abklingraten ergeben in einem Pseudo-Erste-Ordnung-Plot die Ratenkonstante für die bimolekulare Reaktion $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2$. Die Aufnahme dieser Technik in das Beamline Portfolio soll zukünftig auch kinetikoriente Nutzer an der Beamline etablieren, um gezielt einzelne Elementarreaktion zu untersuchen um bessere Modelle für Flammen zu liefern. Zur Bunsentagung 2017 unter dem Topic «Kinetics in the Real World» wurden die Resultate in *Phys. Chem. Chem. Phys.* veröffentlicht.

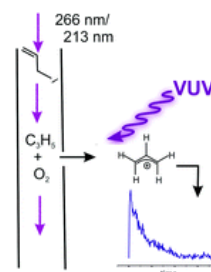


Abbildung 7 Laserphotolytische Erzeugung von Allyl-radikalen und deren Oxidation. Abbildung entnommen aus ².

und unser Pyrolysereaktorexperiment liefert hierzu wichtige Beiträge. Die Resultate wurden am «37th Combustion Symposium» in Dublin vorgestellt und in dessen *Proceedings* publiziert.

Ein weiteres Projekt, unmittelbar durch unsere Pyrolyse motiviert, ist der Treibstoffzerfall der drei Xylolisomere. Letztere bilden nach H-Abstraktion in Flammen und im Reaktor Xylylradikale. Besonders das meta-Isomer (3, Abbildung 9a) weist eine interessante Chemie auf.³⁰⁻³² Während das ortho- und para-Radikal relativ einfach ein Wasserstoffatom zum Xylylen verlieren kann, ist dies im meta-Isomer (3) nicht möglich. Sowohl in der Flamme, als auch im Reaktor (Abbildung 9a und c) konnten wir keine Anzeichen für das *m*-Xylylenbiradikal 7 finden, da stabilere Isomere, vornehmlich o- und p-Xylylene (5, 6) bzw. Styrol (9) gebildet werden. Dies liegt hauptsächlich an der sehr hohen C-H Bindungsenergie des *m*-Xylyls (3). In der Literatur wurde spekuliert, dass das meta-Radikal deshalb eine hohe Stabilität hat. Wir konnten jedoch zeigen, dass dieses Isomer eher zum o- oder p-Xylyl umlagert, bei denen der H-Verlust nicht thermodynamisch gehemmt ist.³¹ Vergleicht man beispielsweise die Flammenprofile einer meta-Xylylflamme, bei dem die Konzentration einer Spezies als Funktion des Abstands des Brenners betrachtet wird (siehe Abbildung 9b), fällt auf, dass die experimentelle Konzentration der *m*-Xylyl Radikale von allen Verbrennungsmodellen bislang völlig überschätzt wird. Das liegt entweder am fehlerhaften Ionisationsquerschnitt (Quantifizierung) oder der ungenügenden Beschreibung der Treibstoffabbaureaktionen im Modell, welche die Raten dieses Prozesses unterschätzt.

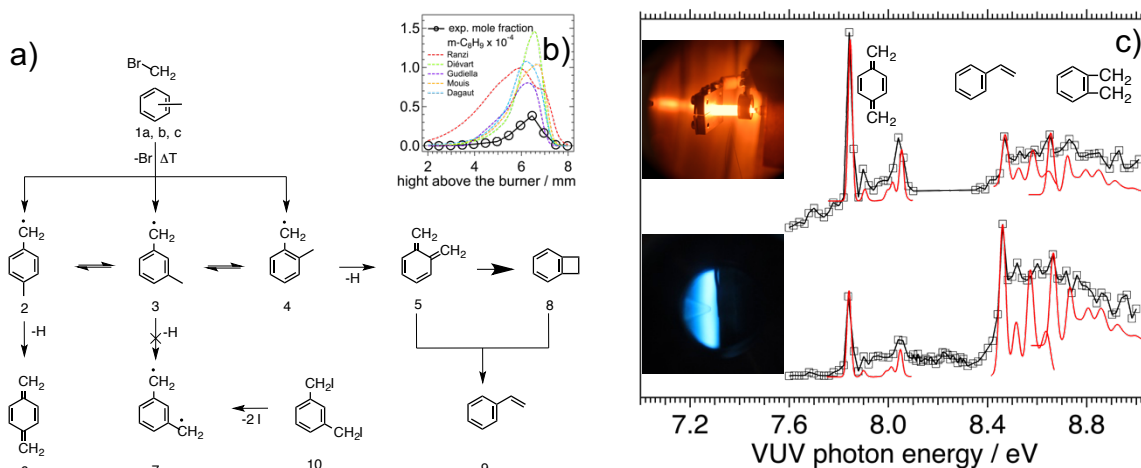


Abbildung 9 a) Erzeugung und Zersetzung der Xylylradikale im Pyrolysereaktor. Die Bildung vom *m*-Xylylene (7) erfolgt nicht durch direkten H-Verlust am *m*-Xylyl, anders als bei den anderen beiden Isomeren. b) Das Flammenprofil der Xylylflamme weist eine niedrigere Konzentration an Xylylradikalen auf, als durch die Modelle vorhergesagt. c) Exemplarische Spektren aus der Xylylchemie im Reaktor (oben) und Flamme (unten). Es werden die gleichen Produktisomere beobachtet. Abbildungen entnommen aus ⁶.

Unter brennstoffreichen Bedingungen ($\Phi = 1.8$) beobachtet man in der *m*-Xylylflamme zunehmend Russbildungsprozesse. Verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die einen Massenbereich von über 70-200 amu aufspannen, wurden nachgewiesen. Neben Inden, Indenyl, Naphthalin (m/z 116, 115, 128 amu) konnte sogar Methyl-Naphthalin (m/z 142 amu) detektiert werden, das durch eine Methyltransferreaktion gebildet wird. Naphthalin wurde kürzlich experimentell von Zhao bei der direkten Radikal-Radikal-Reaktion von Methyl und Indenyl beobachtet.³³ Diese Route ist wichtig für Russbildungsreaktionen, da Ringexpansionen von Fünf- zu Sechsringaromaten die Stabilität des Systems erhöhen. Für die und spielt diese Reaktion wahrscheinlich eine wichtige Rolle. Diese Resultate wurden ebenfalls beim «Combustion Symposium» vorgestellt und in den *Proceedings* publiziert.



Um die Chemie von reaktiven Intermediaten in Flammen zu verfolgen ist die Molekularstrahl Massenspektrometrie (MBMS) als analytisches Tool ideal, jedoch ist die Bestimmung der Konzentration von OH-Radikalen nicht trivial und Laserinduzierte Fluoreszenz (LiF) Messungen liefern weitaus verlässlichere Werte. Mittels bildgebender Verfahren (Velocity-Map-Imaging, VMI) konnten wir jedoch kürzlich zeigen, dass auch mit Molekularstrahltechniken verlässliche OH-Konzentration ermittelt werden können. Der Schlüssel dazu liegt in der Selektion des Molekularstrahlanteils (Abbildung 10), was nur durch bildgebende Techniken wie VMI möglich ist. Der rethermalisierte Teil (blaue Ellipse in Abbildung 10) wird nicht berücksichtigt. Durch diese experimentelle Verbesserung (bildgebendes Verfahren zur verlässlichen OH Quantifizierung) denken wir, dass die OH-Konzentration nun auch in MBMS Experimenten direkt bestimmt werden kann. Dies kann die Ermittlung der OH-Konzentration durch andere Methoden wie das Partialgleichgewicht oder externe Messungen durch OH-LiF künftig ersparen, bzw. minimiert systematische Fehler beim Wechsel auf andere Methoden. Auch diese Arbeit konnte auf dem «Combustion Symposium» vorgestellt werden.

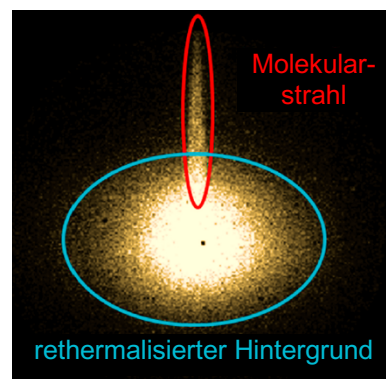


Abbildung 10 Typisches Molekularstrahl - Image. Der Strahlteil und der rethermalisierte Teil werden dispergiert dargestellt und können deshalb getrennt voneinander integriert werden. Abbildung entnommen aus ⁸.

3.3 Energietopologie von Treibstoffadditiven und Biotreibstoffen

Dieseladditive wie Dimethoxymethan (DMM) und Dimethylcarbonat (DMC) werden im Tonnenmassstab produziert und können beispielsweise die Rauchopazität um 50% beim Anlauf oder bei hohen Drehzahlen eines Dieselmotors reduzieren. Grund dafür ist die reduzierte Russbildung durch die Absenz von direkten C-C-Bindungen und des hohen Sauerstoffgehalts. Tests in Daimler-Benz Turbodieselmotoren bei 15% DMM im Dieselmotorkraftstoff, reduzierte das Auftreten von Feinstaub um bis zu 52% und führte zu einer NO_x-Reduktion.^{34,35} Uns interessiert besonders die Initialchemie dieser Verbindungen. Welche Reaktion laufen in den ersten Augenblicken der Verbrennung ab und welche reaktiven Intermediate werden gebildet? Als Testsysteme haben wir uns mit Dimethylcarbonat, Methylal und Diisobutylenen beschäftigt. Letztere kommen in zwei Isomeren vor und wurden von der «Combustion Chemistry Task» im IEA-Umfeld vorgeschlagen und mittels verschiedener Methoden untersucht.

3.3.1 Dimethylcarbonat Zersetzung unter unimolekularen Bedingungen

Fragmentation kann mittels durchstimmbarer VUV-Strahlung zwar weitestgehend reduziert werden, dennoch wird bei der Ionisation kleiner Moleküle wie beispielsweise Methan¹, was im Treibstoffabbau vorkommt, eine so hohe Photonenenergie³⁶ benötigt, dass das zu untersuchende Molekül bereits fragmentiert. Diese ionischen Fragmente können mit den reaktiven Intermediaten verwechselt werden, welche bei hohen Temperaturen im Reaktor erzeugt und direkt ionisiert werden. Aus diesem Grund ist es nötig diesen Prozess am Dimethylcarbonat (DMC) genau zu untersuchen. Wir konnten folgende Hauptkanäle beobachten: Vier parallele Kanäle sind verantwortlich für die Bildung von Hydroxymethyl-Ethylenglykol-, und Methylcarbonat- und Hydroxyethylkationen. Die Auftretensenergien dieser Fragmente wurden bestimmt und mit quantenchemischen Rechnungen verglichen. Die berechneten Werte sind in

¹ Methan hat eine Ionisierungsenergie von 12.61 eV.



guter Übereinstimmung mit unseren Rechnungen und Bestätigungen unseren Mechanismus. Zudem wurde die Standardbildungsenergie des DMCs durch isodesmische Rechnungen bestimmt und im Fachjournal *Journal of Physical Chemistry A* publiziert.

Wie schon erwähnt sind die vorangehenden Ergebnisse der Fragmentation im Massenspektrometer wichtig, um die unimolekulare Hochtemperaturchemie von DMC im Pyrolyseaktor überhaupt untersuchen zu können. Die grundlegenden Reaktionsintermediate und der Zerfallsmechanismus helfen

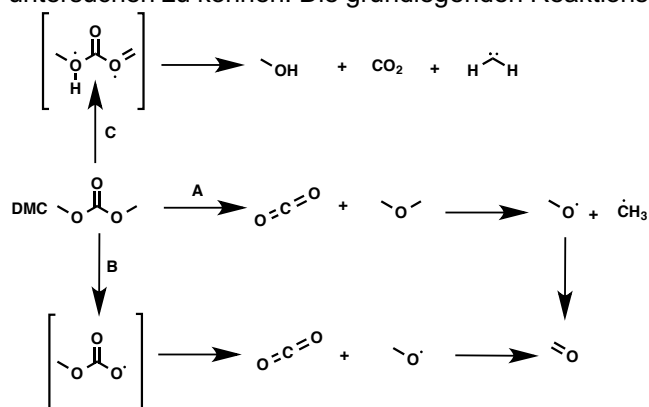


Abbildung 11 Zerfallspfade des DMCs im Pyrolyseaktor. Die Hauptprodukte sind Methylradikale, CO₂, Formaldehyd und CO.

uns später die russunterdrückenden Reaktionen in Flammen besser zu verstehen und tragen deshalb zur Modellentwicklung bei. Im Pyrolyseaktor konnten wir mehrere reaktive Intermediate spektroskopisch nachweisen und von der Fragmentation durch das Synchrotronlicht unterscheiden. Zusammen mit quantenchemischen Rechnungen wurden verschiedene Reaktionspfade eruiert: In einer Decarboxylierungsreaktion verliert DMC CO₂ und bildet direkt Dimethylether (DME). Letzteres wird in Methyl und Methoxyradikale homolytisch gespalten, die durch H-Verlust(e) entweder Kohlenstoffmonoxid oder

Formaldehyd bilden (Pfad A, Abbildung 11). Der direkte Methylverlust von DMC (Pfad B) liegt energetisch etwa 0.8 eV (80 kJ/mol) höher als Pfad A und die Raten für diesen Kanal sind 100- bis 1000-mal langsamer. Das Auftreten des Methylenbiradikals (:CH₂) und Methanols deutet auf einen neuen Reaktionspfad C hin, welcher ebenfalls CO₂ liefert. Um unseren Mechanismus und die damit verbundene Energietopologie auch theoretisch zu untermauern, wurde eine Potentialfläche berechnet, welche gut mit den Hauptkanälen übereinstimmt. Ein Manuskript ist gerade in Vorbereitung und soll bei «*Journal of Applied and Analytical Pyrolysis*» eingereicht werden.

3.3.2 IEA Projekt: Treibstoffabbau der Diisobutylene

2,4,4-trimethyl-1- und 2-penten (1- und 2-DIB) lassen sich katalytisch aus Bioethanol herstellen und unterscheiden sich nur durch die Lage der Doppelbindung (siehe Abbildung 12). Die Änderung der Bindungsverhältnisse spiegelt sich in der Reaktivität und der damit verbundenen Verbrennungschemie wieder, was uns motivierte diese Verbindungsklasse genauer zu untersuchen. Im Rahmen des CoOptima Projekts (US-DOE) wurden die Diisobutylene als potentielle Treibstoffe für den Personentransport identifiziert, was die *Combustion Chemistry Task* dazu motivierte Untersuchungen der Flammgeschwindigkeiten (Uni Lund), Reaktionen im Jet-Stirred- (CNRS Orleans) und im Pyrolyseaktor (PSI) durchzuführen und gegen ein bestehendes Verbrennungsmodell (Lawrence Livermore National Labs) zu evaluieren. Die Pyrolysedaten sind vollständig ausgewertet, eine Potentialfläche konnte erstellt werden und eine Publikation soll 2020 fertiggestellt werden. In Kürze sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst werden: 2,4,4-trimethyl-1-penten (1-DIB) (Abbildung 12, links) verläuft nach C-C-Bindungsbruch in der Mitte des Moleküls relativ unkompliziert und zeichnet sich durch einfache Radikalzerfallschemie (sekundäre H- oder CH₃- Verluste) aus. 2,4,4-trimethyl-2-penten (2-DIB) schlägt unimolekular einen völlig anderen Reaktionspfad ein (Abbildung 12, rechts), obwohl die Doppelbindung nur um eine Position verschoben wurde. Hier werden schon ohne die Beteiligung von anderen Reaktionspartnern bereits die ersten ringförmigen Russvorläufermoleküle gebildet. Initiiert durch den ersten homolytischen Bindungsbruch zum Methylradikal resultiert eine 5-



gliedrige Kette, welche einen Ringschluss eingeht. Neben Cyclopentadien, Cyclopentadienyl und Fulven, werden auch Sechsringe wie Benzol erzeugt. Betrachtet man diese Reaktionen rein unimolekular, sollte das 2,4,4-trimethyl-2-pentenisomer schon deutlich höhere Russbildungstendenzen besitzen als 1-DIB. Flammen- oder JSR-Messungen, um das zu bestätigen, stehen jedoch noch aus. Dieses Beispiel zeigt jedoch, dass ein Verständnis des einzelnen Isomers essentiell ist, um Verbrennungsprozesse exakt beschreiben zu können.

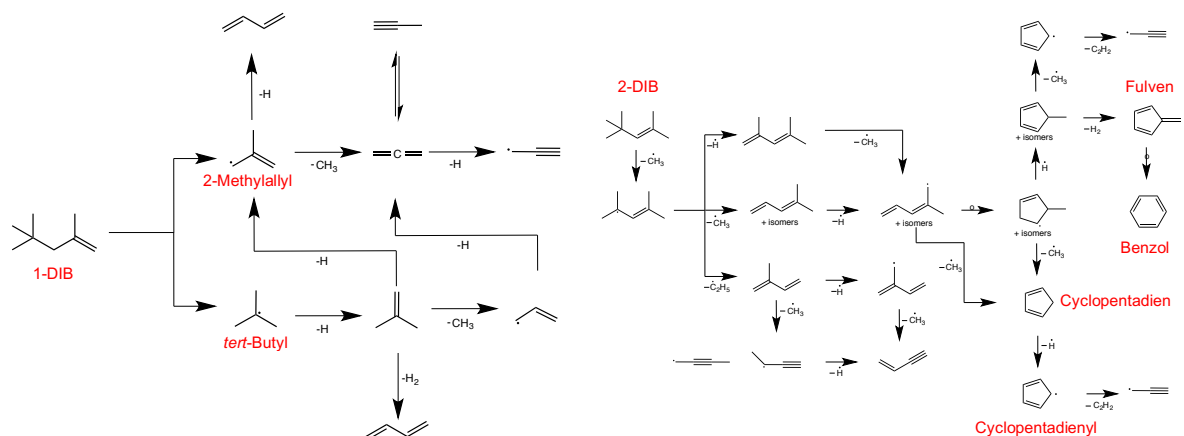


Abbildung 12 Unimolekularer Treibstoffabbau der Diisobutylene: 1-DIB (links) pyrolysiert durch direkten Bindungsbruch in der Mitte des Moleküls und die initialen Radikale wie tert-Butyl und 2-Methylallyl folgen recht einfachen Methyl- oder Wasserstoffverlustreaktionen. 2-DIB hingegen teilt sich nach erfolgtem Methylverlust in drei Pfade auf, welche einer viel komplexeren Chemie folgen und Ringschlüsse zum Benzol und Cyclopentadien eingehen.

3.4 Ultraschnelle Dynamik der Xylylradikale

Reaktive Intermediate haben generell eine kurze Lebensdauer, welche stark vom Medium abhängt. Durch geeignete Probenentnahmetechniken, wie bspw. die Flammenmolekularstrahltechnik, lassen sich durch die Überschallexpansion ins Hochvakuum die Proben relativ schnell (< 1 ms) und hochverdünnt (ca. 1×10^{-4} mbar) detektieren. Dies hat zur Folge, dass auch Radikale und Carbene, nachgewiesen werden können. Umlagerungen in Molekülen, also der Transfer von Atomen oder Molekülgruppen, können jedoch auf einer sehr viel schnelleren Zeitskala ablaufen und in den Pikosekundenbereich (10^{-12} s) fallen. Auf diesen Zeitskalen können nur Femtosekundenlaser verwendet werden, um diese Prozesse zu initiieren und mit einem zweiten Laserpuls nachzuweisen (Pump-Probe-Spektroskopie). Wir denken, dass Messungen der einzelnen Isomere auf allen relevanten Zeitskalen

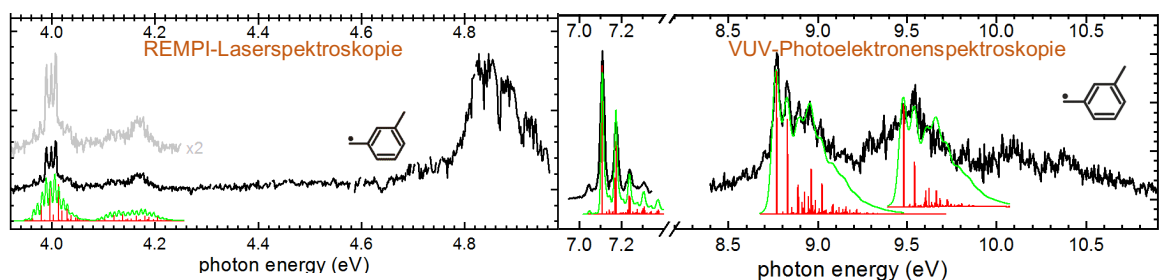


Abbildung 13 Resonanzverstärktes Multiphotonen Ionisationsspektrum (REMPI) (links) und Schwellenphotoelektronenspektrum (ms-TPES) vom m-Xylyl Radikal erzeugt durch eine Entladung von m-Xylol (links) und Pyrolyse von m-Xylylbromid (rechts). Franck-Condon Simulationen (graue Linien) geben Aufschluss über die elektronische Struktur des Zustandes. Beide Energiebereiche sind wichtig um die Femtosekundendaten zu verstehen. Abbildungen entnommen aus ⁷.



nötig sind, um die Chemie von Russvorläufermolekülen grundlegend zu verstehen. Als Modellsystem haben wir die Xylylradikale ausgewählt, welche, wie schon erwähnt (Abbildung 9 a) eine unterschiedliche Reaktivität, abhängig von der Position der Methyl Gruppe, aufweisen. Dies spiegelt sich auch in makroskopischen Eigenschaften wie beispielsweise der Flammengeschwindigkeit wieder.³⁷ Uns interessierten dabei besonders die Unterschiede auf der molekularen Ebene. Warum ist die Reaktivität grundlegend verschieden, nur weil die Methylgruppe an einer anderen Position im Molekül sitzt? Messungen mit dem Pyrolyseaktor bzw. in der Flamme sind zu wenig sensitiv um ultraschnelle Umlagerungen zu beobachten, da die Verweilzeit im 100 Mikrosekunden Bereich liegt. Um wesentlich schnellere Reaktionen zu verstehen, kann eine chemische Umsetzung auch mit einem Laser initiiert werden. Dazu müssen jedoch die angeregten Zustände zuerst vermessen und Resonanzen im Molekül bestimmt werden, denn nur dies ermöglicht die Deponierung von Energie in einem Molekül um eine Reaktion zu starten. In einer Kollaboration mit J.P. Maier (Uni Basel) konnten wir die elektronische Struktur der Xylylradikale mittels resonanzverstärkter Multiphotonen Ionisationsspektroskopie (REMPI) im Nanosekundenbereich bestimmen. Als Beispiel ist das REMPI-Spektrum des m-Xylyls in Abbildung 13 (links) dargestellt. Die Absorptionsbanden sind isomerspezifisch und weisen eine Schwingungsstruktur auf. Für ultrakurzzeiter Laserspektroskopische Dynamiken mit massen- bzw. photoelektronenspektroskopischer Detektion, müssen jedoch auch die Ionenzustände richtig vermessen werden. Die nötigen Experimente führten wir erfolgreich an unserer VUV Beamline durch und konnten gemeinsam mit den neutralen Zuständen (o.g. REMPI Untersuchungen) in einer Publikation im Fachjournal *Phys. Chem. Chem. Phys.* zusammengefasst werden. Mittels Franck Condon Simulationen wurden die experimentellen Spektren auch theoretisch erfasst und lieferten wichtige Zusammenhänge der am Anregungsprozess beteiligten Vibrationen, und generell der elektronischen Struktur der Radikale.

Parallel zur Spektroskopie wurde das Femtosekundenlaserlabor neu aufgebaut und den experimentellen Bedingungen (niedrige Teilchendichte der reaktiven Intermediate) angepasst. Dazu mussten zuerst geeignete Quellen konstruiert werden, um die Radikalerzeugung zu optimieren und mit dem gepulsten Betrieb des Lasers (100-1000 Hz) vereinbar zu machen. Das Laserlabor wurde grundlegend umorganisiert, um die Apparatur so nahe wie möglich am Laser zu platzieren und die effiziente Verwendung von zwei optischen parametrischen Verstärkern (OPA) zu gewährleisten. Letztere ermöglichten die Durchstimbarkeit, um gezielt die UV Zustände der Xylylradikale anzuregen. Die Anregung erfolgte bei ca. 310 nm (4 eV) in den Schwingungsgrundzustand des dritten elektronisch angeregten Dublett-Zustandes (D_3). Diese Energie genügt, um im Xylyl einen C-H Bindungsbruch, nach Deaktivierung in den elektronischen Grundzustand zu initiieren. Der Nachweis der intermediären Zustände erfolgte mit einem zweiten Laserpuls, bei 790 nm (Multiphoton) oder mit 310 nm.

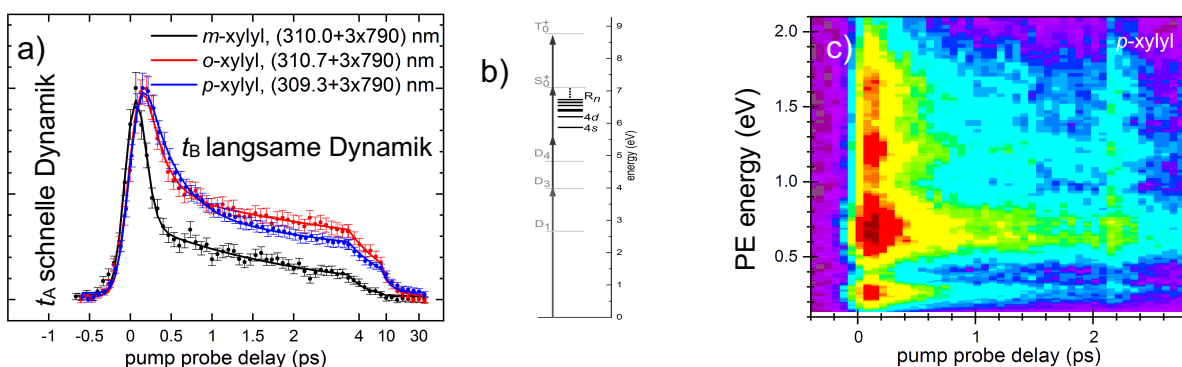


Abbildung 14 Zeitaufgelöste Massenspektren (a), Photoelektronenspektren (c) und Anregungs- bzw. Detektionsschema der Xylylradikale (b). Abbildungen entnommen aus ¹.



Experimente im fs-Bereich benötigen eine zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- (UV-Absorption) und Abfragepuls (Ionisation), um die Dynamik der angeregten Zustände und die ablaufenden chemischen Reaktionen zeitaufgelöst zu beobachten (siehe Abbildung 14). Findet beispielsweise eine Umlagerung auf der gleichen Zeitskala statt, verändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten vom präparierten neutralen Molekül in das Ion (Nachweis).³⁸ Das Ionensignal verändert sich zeitlich und ist damit ein Mass für die Dynamik der Moleküle im angeregtem Zustand. Die Dynamik der drei Radikale unterscheidet sich deutlich. Während das ortho- und para-Isomersignal ähnlich schnell abklingt, ist die Deaktivierung vom meta-Isomer deutlich schneller (siehe Abbildung 14 a). Wir haben ein mathematisches Modell mit zwei Zeitkonstanten definiert und an die Experimente angepasst (durchgezogene Linien in Abbildung 14 a): Die Zeitkonstante t_A beschreibt die schnelle Deaktivierung vom D_3 in den $D_{1/2}$ -Zustand (Abbildung 14 b,c), was einer schnellen Abklingfunktion (von 0 ps bis etwa 0.5 ps) entspricht. t_B hingegen ist mit der Deaktivierung vom $D_{1/2}$ -Zustand in den D_0 -Grundzustand (0.5-10 ps) assoziiert. Die Zeitkonstanten für das ortho- und para-Isomer sind sehr ähnlich, während das meta-Isomer um den Faktor 2 schneller in den Grundzustand zurückfällt. Wieder verhält sich das meta-Xylyl deutlich anders, was unsere Hypothese untermauert, dass ein vollständiges Verständnis der einzelnen Isomere auch auf allen relevanten Zeitskalen wichtig ist, um deren Reaktivität richtig beschreiben zu können.

Neben dem Ionensignal (Massenspektrometrie) lässt sich auch das zeitabhängige Photoelektronensignal (tr-PES, Abbildung 14 c) auswerten, was zusätzliche Informationen über die Beteiligung von verschiedenen Zuständen, durch das Auftauchen oder Verschwinden von Banden liefert. Letzteres lässt sich als eine Art Fingerabdruck des elektronischen Überganges³⁸ bzw. der Geometrie deuten. Abbildung 14 c zeigt das zeitabhängige Photoelektronensignal mit Banden bei 0.2, 0.7 und 1.2 eV kinetischer Energie. Diese Banden konnten Rydbergzuständen zugeordnet werden, welche der s- und d-Serie folgen. Diese lassen sich wie folgt interpretieren: Absorption eines UV (310 nm) und zweier IR (790 nm) Photonen besetzen einen hochangeregten neutralen Zustand (Abbildung 14 b), bei dem das Elektron soweit vom Kern entfernt ist, dass es sich wie eine Wasserstoffelektron in einem s- oder d-Orbital verhält. Ein viertes Photon dient lediglich zur Ionisation (Abfrage, Probe) des hochangeregten Xylylradikals. Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren der einzelnen Xylylradikale unterscheiden sich deutlich, und können deshalb auch für deren isomeren-spezifische Identifizierung verwendet werden. Ein zeitlicher Unterschied zwischen Anregungs- und Abfragelaserpuls blieb jedoch aus und es konnte nur ein Abklingen des gesamten Photoelektronensignals, ähnlich wie in Abbildung 14 a beobachtet werden. Ein Umlagerungsprozess konnte deshalb nicht «live» beobachtet werden. Letzteres liegt wahrscheinlich an der Langlebigkeit dieser Zustände. Hervorzuheben ist jedoch das deutlich unterschiedlich zeitliche Verhalten des Xylylionensignals, was wie folgt gedeutet werden kann: Nach UV-Anregung in den D_3 Zustand erfolgt eine schnelle Deaktivierung in den $D_{1,2}$ -Zustand innerhalb von 100-300 fs ähnlich wie im Benzylradikal. Auf der längeren Zeitskala (Pikosekunden) deaktivieren die Xylyle in den heißen Grundzustand. Das para-Xylyl ist dem Benzyl am ähnlichsten (vgl. Tabelle 1), und die Substitution an der para-Position hat den kleinsten Einfluss auf die Dynamik.

	t_A (fs)	t_B (fs)
m-Xylyl	< 100	2.1 ± 0.1
o-Xylyl	200 ± 50	5.7 ± 0.1
p-Xylyl	350 ± 50	5.4 ± 0.1
Benzyl	400	4.5 ± 0.1

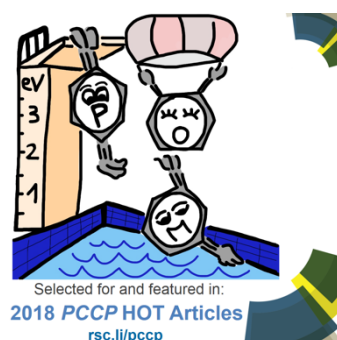


Tabelle 1 Zeitkonstanten der Xylylradikale im Vergleich mit dem Benzylradikal. Das para-Xylyl verfolgt eine ähnliche Dynamik, während das ortho- und meta-Isomer deutlich schneller in der Grundzustand deaktivieren. Abbildung entnommen aus ¹.

Aus der von Mitric und Fischer³⁹ kürzlich veröffentlichten Studie am Benzylradikal konnte eine Erklärung für diese Verhalten gefunden werden. Sie fanden heraus, dass sich die D_3/D_2 -Zustände im Benzyl an



einer bestimmten Geometrie konisch durchschneiden. Einfach ausgedrückt überlagern an dieser Molekülgeometrie die beiden elektronischen Zustände. Diese Molekülgeometrie ist jedoch so verzerrt, dass sie bspw. für das Benzyl energetisch höher als der Anregungslaserpuls liegt. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms in der meta-Position kann diese konische Durchschneidung jedoch energetisch stark stabilisiert werden und führt deshalb zu einer schnellen Deaktivierung und viel kürzeren Zeitkonstanten im meta-Xylylradikal. Unsere Arbeit wurde kürzlich im *Journal Phys. Chem. Chem. Phys.* veröffentlicht und vom Editor als «2018 PCCP HOT Article» ausgezeichnet.

3.5 Detektion von α - und β -Carbenen durch Photoanregung von Furanen

Pyrolytisch und wahrscheinlich auch in Flammen verläuft der Treibstoffabbau von Furanen wahrscheinlich über Carbenzwischenstufen ab. Es wird spekuliert, dass nach erfolgtem Wasserstoff-Transfer am 2-Methylfuran eine α - oder β -Carben-Zwischenstufe intermediär erzeugt wird (siehe Abbildung 15, oben). Abhängig ob das α - oder β -Carben gebildet wird, treten verschiedene Endprodukte auf. So konnten Urness et al. für das unsubstituierte Furan nachweisen, dass entweder Keten ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) und Acetylen (HCCH) oder CO und C_3 -Species (Allen, Propin und Propargyl) und Wasserstoffatome erzeugt werden. Bei 1200-1400K im Reaktor konnte so ein Verzweungsverhältnis von 80-90% über den β -Carben-zwischenstufenkanal nachgewiesen werden.⁴⁰ Dass das Carben bislang noch nicht direkt nachgewiesen wurde, hat uns motiviert einen anderen Ansatz zu verfolgen und die Reaktion mittels Femtosekundenlasern zu initiieren. Methylsubstitution am Furan führt häufig zu einer Stabilisierung von Zwischenstufen, weshalb wir 2- und 3-Methylfuran als Proben ausgewählt haben. Die Eintrittsbarriere für den H-Transfer und die Umlagerung zum Carben im 2- bzw. 3-Dimethylfuran liegt bei etwa 70 kcal/mol (ca. 3 eV).⁴¹ Der erste angeregte Zustand liegt sehr hoch bei etwa 5.7 eV, welcher mit unserem Setup nur mit zwei 400 nm Photonen (6.2 eV) erreicht werden kann. Als Probepulse wurde entweder 310 nm oder 266 nm verwendet. Leider ist die elektronische Dynamik des Zielzustandes so schnell (Abbildung 15, Mitte), dass wir sie kaum mit den uns zur Verfügung stehenden Lasern verfolgen konnten. Auch die zeitabhängigen Photoelektronenspektren gaben keinen Aufschluss über die Beteiligung der Carbenspezies (Abbildung 15, unten). Zeitgleich mit unseren Experimenten publizierten Schalk et al. eine umfassende Studie über alle Methylfurane im *Journal of Chemical Physics*.⁴² Die Autoren fanden heraus, dass die Ringöffnung, also nach dem Carbenintermediat wahrscheinlich über eine konische Durchschneidung des $\pi\sigma^*$ und des $\pi 3s$ Rydberzustandes entlang der Ringöffnungskoordinate stattfindet. Auch Schalk et al. gaben keine Angaben über eine Carbenzwischenstufe, jedoch wurden die Daten so interpretiert, dass eine offenkettige Zwischenstufe erzeugt wurde. Unsere Experimente ergaben keine neuen Einsichten, weshalb wir an diesem Punkt davon abgesehen haben das Projekt

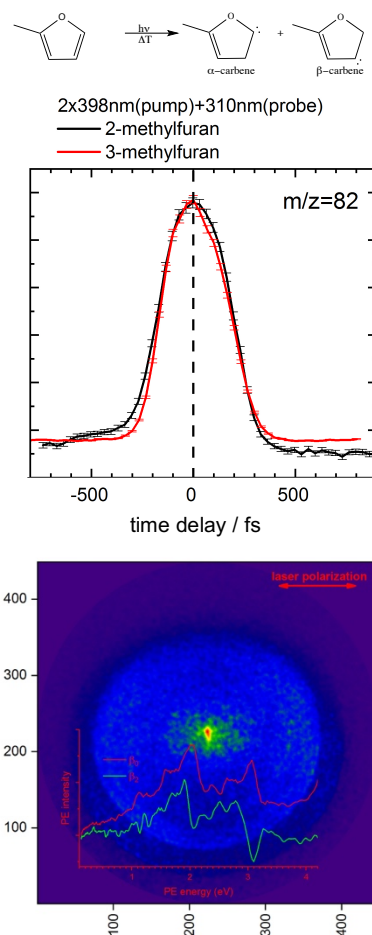


Abbildung 15 Darstellung von α - oder β -Carbenen aus 2-Methylfuran. Femtosekunden Transienten (Mitte) und Photoelektronenspektren (unten).



fortzuführen. Dennoch wollten wir ein letztes Mal versuchen die Carbene pyrolytisch aus den Furanen zu erzeugen und mittels REMPI Spektroskopie direkt anzuweisen. Als Funktion der Reaktortemperatur fanden wir eine Rotverschiebung des Spektrums (zu niedrigen Wellenlängen/Energien), was sich entweder mit einem Temperatureffekt oder mit dem Auftreten eines anderen Isomers erklären lässt. Berechnete Spektren deuten zwar eher in Richtung des Carbens, jedoch liegt das energetisch höher als die offenkettige Verbindung. Unsere Ergebnisse lassen zu diesem Zeitpunkt jedoch keine eindeutigen Schlüsse zu und benötigen weitere Experimente.

4 Schlussfolgerungen und Fazit

Hochreaktive Intermediate spielen in der vorliegenden Studie die tragende Rolle. Die Ermittlung von grundlegendsten Stoffeigenschaften, das Studium der Reaktivität und der Dynamik, der direkte Nachweis in Verbrennungsprozessen bis hin zur Modellevaluation wurde in dieser Arbeit abgedeckt. Die Reaktivität von Isomeren wurde auf unterschiedlichen Zeitskalen (Mikro- bis Femtosekunden) mit Synchrotron- und Laserstrahlung untersucht, und die Unterschiede konnten auf den Strukturunterschied zurückgeführt werden.

Dieser Schlussbericht fasst unsere Arbeiten der letzten vier Jahre an der VUV Beamline und im Laserlabor zusammen, bei dem verschiedene verbrennungsrelevante Projekte bearbeitet wurden. In Zusammenarbeit mit Nutzern deckte unsere Gruppe dabei wichtige Bereiche ab: Grundlegenden molekular Stoffeigenschaften wie beispielsweise Ionisierungsenergien, Ionisationsquerschnitte, UV- und Ionisationsspektren und Standardbildungsenthalpien von reaktiven Intermediaten sind essentielle Daten, um Verbrennungsintermediate in Flammen nachzuweisen und zu quantifizieren.

Unter vereinfachten Bedingungen, also ohne Beteiligung von Sauerstoff, konnten wir wichtige Einsichten über den unimolekularen Zerfall von Radikalen oder den Treibstoffabbau von Biobrennstoffen erhalten. Die Erkenntnisse aus dem Zerfall der Hydroxyphenyl- und Methylphenoxy- und Xylylradikalen konnten verwendet werden, um die einfachsten Elementarreaktion in Verbrennungsprozessen grundlegend zu verstehen. Es ist zu erwähnen, dass bereits der Treibstoffabbau zu Russvorläuferintermediaten wie Cyclopentadienyl oder Propargyl führen kann. Daher ist es zwingend notwendig, die Reaktivität der Isomere unter vereinfachten Bedingung zu verstehen. Auf dem Gebiet sind wir auch eng im IEA «Combustion Chemistry Task» eingebunden, wo unsere Gruppe Reaktordaten zu den Diisobutyleneisomeren lieferte. Zusammen mit Jet-Stirred Reaktordaten und Messungen der Flammengeschwindigkeit sollen unsere Daten in ein neues Verbrennungsmodell einfließen.

Abgesehen von den reinen Stoffeigenschaften und dem Zerfall von reaktiven Radikalen konnten verschiedene Flammen zusammen mit Usergruppen untersucht werden. Hier war unsere spektroskopische Erfahrung zur Auswertung von Photoelektronenspektren unbekannter Spezies und deren Simulation für die isomere selektive Detektion ein wichtiger Beitrag zum Gelingen des Flammenprojekts. Unsere mehr als zehnjährige Entwicklung, um Photoelektronenspektroskopie an reaktiven Molekülen auch theoretisch gut zu verstehen, war deshalb eine gute Investition. Xylol und Anisolfammen wurden im Zuge dieses Projektes untersucht und gegen bestehenden Verbrennungsmodelle evaluiert. Es scheint, dass die unimolekulare Komponente im Modell oft unterschätzt wird. Die Revision von bestehenden Modellen bzw. dem Vergleich mit anderen Flammenbedingungen steht jedoch noch aus, zeigt aber wie essentiell die Daten aus unserem Pyrolysereaktor sind. Auch Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner bimolekularer Elementarreaktionen in Verbrennungsprozessen, wie beispielsweise der Oxidation von Allylradikalen, können nun an unserer



Beamline mittels Laserphotolyse ermittelt werden. Der Ausbau dieser Usercommunity soll in den nächsten Jahren noch erweitert werden, erweitert aber jetzt schon das Beamlineportfolio.

Wichtige Einblicke über Reaktionsgeschwindigkeiten von reaktiven Intermediaten auf schnellen Zeitskalen wurden im Laserlabor gewonnen. Die ultraschnelle Deaktivierung nach UV-Anregung von Xylylradikalen konnte erstmals untersucht werden. Zusammen mit dem UV- und Ionisationsspektrum wurde ein schlüssiges Reaktionsmodell erstellt, dass die schnelle Deaktivierung in den Grundzustand des m-Xylylradikals mit dem Zugang zu einer konischen Durchschneidung erklärt. Dieser Reaktionskanal ist im ortho- und para-Isomer nicht zugänglich und stellt ein Alleinstellungsmerkmal des meta-Isomers dar.

5 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Projekte mit dem Pyrolysereaktor gehören zu den etabliertesten Experimenten an unserer Beamline und werden nicht nur von Verbrennungsforschern, sondern von Chemikern verwendet, die sich für Lignin Valorisierung oder die Entwicklung von neuartigen Radikalstartern für die Polymerisation interessieren. Auch das Flammenexperiment das mit der Uni Duisburg und dem DLR betrieben wird, ist weltweit gut aufgestellt. Zusammen mit unseren eigenen Reaktordaten hinsichtlich der unimolekularen Zersetzung von modernen Treibstoffen erwarten wir auch in der Zukunft ein gut ausgebautes Programm, welches auch im IEA-Umfeld für weitere Zusammenarbeiten führt.

Mittlerweile hat sich ein zweiter Fokus, neben den Verbrennungsprojekten, ergeben. Hierbei beschäftigen wir uns mit reaktiven Intermediaten, um die Mechanismen in katalytischen Reaktionen aufzuklären. Die Biotreibstoffherzeugung aus Lignin oder Alkanen so zu funktionalisieren, dass sie zur Treibstoffherzeugung eingesetzt werden können, sind hier die grösseren Themengebiete. In Zukunft wollen wir diese Arbeiten noch intensivieren und auf andere katalytische Bereiche ausweiten.

Unsere eigene Forschung wird sich neben der Verbrennung und Russbildung auch auf Katalyse und zeitaufgelöste Prozesse fokussieren. Der Einsatz von Lasern an der Beamline wird in den nächsten Jahren auch im Zuge des Upgrades des Speicherrings (2023) weiter vorangetrieben.

6 Nationale und internationale Zusammenarbeit

van Bokhoven, Jeroen (ETH, PSI): Zersetzungspfade von Ligninmodellsubstanzen

Gaan, Sabyasachi (EMPA St. Gallen): Reaktionsdynamik von Flammenschutzmitteln

Fischer, Ingo (Universität Würzburg): Photoionisation und Spektroskopie an reaktiver Intermediate und organometallische Verbindungen.

Ellison, G. Barney (University of Colorado), **Trevitt, Adam** (University of Wollongong) & **da Silva, Gabriel** (University Melbourne): Unimolekulare Zersetzungspfade verbrennungsrelevanter Moleküle.

Ganteför, Gerd (University of Konstanz): Aufbau des Clusterexperiment mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie.

Kasper, Tina (University of Duisburg-Essen), **Köhler, Markus** (DLR Stuttgart), **Kohse-Höinghaus, Katharina** (Department of Chemistry, Bielefeld University): Verbrennungsmodelle

Osborn, David, Taatjes, Craig (Sandia National Labs, USA) & **Sztaray, Balint** (University of The Pacific): Entwicklung Photolyse Reaktor zum Studium Zeitaufgelöster Verbrennungsreaktionen

Signorell, Ruth (ETH Zürich) & **Slowik Jay** (PSI): Aerosole, Massenspektrometrie und optische Eigenschaften von Aerosolpartikeln im VUV

Tuckett, Richard (University of Birmingham): Hochauflösende Spektroskopie von halogenierten Kohlenwasserstoffen.



Mayer, Paul (University of Ottawa): Spektroskopie und Dynamik von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Schulz, Christof & Kasper, Tina: Zersetzungskinetik von siliziumhaltigen Vorläufern zur Erzeugung von Nanopartikeln.

Friedrichs, Gernot (University of Kiel) & **Eskola, Arkke** (University of Helsinki): Kinetische Experimente am Photolysereaktor.

Pitz, Bill (Lawrence Livermore), **Heimdal Nilsson, Elna / Konnov, Alexander** (Uni Lund) & **Dayma, Guillaume** (CNRS Orleans): IEA TLM-Umfeld „Chemistry-Task“. Zusammenarbeit Verbrennungsmodelle.

Maier, John P. (University of Basel): REMPI Spektroskopie der Xylyl Radikale

Perez-Ramirez, Javier (ETH Zürich): Oxyhalogenierungsreaktionen von Alkanen

Vasiliou, AnGayle K. (Middlebury College): Zersetzung von Schwefelhaltigen Verbindungen

Sander, Wolfram (Uni Bochum): Spektroskopie an reaktiven Nitrenen

Wir sind stolz, dass sich auch die zweite Ausgabe unserer *Photon Tools for Physical Chemistry* (PTPC) Tagung in diesem Jahr einer sehr grossen Beliebtheit erfreut hat. Rund 60 Teilnehmer aus 12 Ländern kamen nach Beatenberg um über Molekular Dynamik, Spektroskopie, Katalyse, Astrochemie, Verbrennung, Kinetik und die Charakterisierung von Nanopartikeln und Aerosolen zu sprechen. Wir sind unseren Sponsoren (BFE, Pfeiffer Vakuum) für die Unterstützung sehr dankbar. Ein Konferenzreport wurde in *Chimia* veröffentlicht.⁴³

7 Publikationen

Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17, 30076-30083.

Titel: Are the three hydroxyphenyl radical isomers created equal? – The role of the phenoxy radical – P. Hemberger, G. da Silva, A. J. Trevitt, T. Gerber and A. Bodi

Molecular Dynamics Group, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland.

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia, School of Chemistry, University of Wollongong, New South Wales 2522, Australia

Abstract: We have investigated the thermal decomposition of the three hydroxyphenyl radicals ($^{\bullet}\text{C}_6\text{H}_4\text{--OH}$) in a heated microtubular reactor. Intermediates and products were identified isomer-selectively applying photoion mass-selected threshold photoelectron spectroscopy with vacuum ultraviolet synchrotron radiation. Similarly to the phenoxy radical ($\text{C}_6\text{H}_5\text{--O}^{\bullet}$), hydroxyphenyl decomposition yields cyclopentadienyl ($\text{c-C}_5\text{H}_5$) radicals in a decarbonylation reaction at elevated temperatures. This finding suggests that all hydroxyphenyl isomers first rearrange to form phenoxy species, which subsequently decarbonylate, a mechanism which we also investigate computationally. Meta- and para-radicals were selectively produced and spectroscopically detectable, whereas the ortho isomer could not be traced due to its fast rethermalization and rapid decomposition in the reactor. A smaller barrier to isomerization to phenoxy was found to be the reason for this observation. Since hydroxyphenyl species may be present under typical sooting conditions in flames, the resonantly stabilized cyclopentadienyl radical adds to the hydrocarbon pool and can contribute to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons, which are precursors in soot formation.

Proc. Combust. Inst. 2017, 36, 1223–1232.

Titel: Insights in m-xylene decomposition under fuel-rich conditions by imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy

T. Bierkandt, P. Hemberger, P. Oßwald, M. Köhler, T. Kasper

Mass Spectrometry in Reactive Flows – Thermodynamics, IVG, University of Duisburg-Essen, D-47057 Duisburg, Germany, Molecular Dynamics Group, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland, Institute of Combustion Technology, German Aerospace Center (DLR), Pfaffenwaldring 38-40, D-70569 Stuttgart, Germany



Abstract: A fuel-rich ($\phi=1.8$) *m*-xylene flame (7.3% *m*-C₈H₁₀, 42.7% O₂, 50.0% Ar) at low-pressure (40 mbar) was investigated with special emphasis on the identification of the reactive fuel radicals (C₈H₉) and the first decomposition steps leading to C₈H₈ isomers. The results show that an isomerization of the *m*-xylyl radical to *o*- and *p*-xylyl must take place to explain the observed intermediates in agreement with pyrolysis experiments. Important species for soot formation and some higher polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were also identified. All Measurements were performed with a molecular-beam mass spectrometry (MBMS) setup at the Swiss Light Source (SLS), where single-photon ionization with VUV radiation offers a soft ionization technique for the sampled species. Species detection is achieved by a combination of time-of-flight mass spectrometry and imaging photoelectron photoion coincidence (iPEPICO) spectroscopy. In principle, species can be identified by comparison of measured ionization efficiency (PIE) curves with known or calculated ionization energies of expected species. For convoluted signals of several species this procedure works well for the isomer with the lowest ionization energy. Changes in the slopes of the ionization efficiency curve do not necessarily correlate with ionization thresholds of other isomers and the assignment of higher thresholds can become difficult. PEPICO spectrometry, which detects the electrons that are produced in the ionization process in coincidence with the ions, enables the measurement of mass-selected threshold photoelectron spectra (ms-TPES). These spectra can help to facilitate species detection because vibrational transitions from the neutral to specific ionic states can be observed yielding a fingerprint of the molecule. The obtained ms-TPES are compared with reference spectra from the literature or Franck-Condon simulations. Quantification of the major species as well as several intermediate species for this fuel-rich *m*-xylene flame yields a data set for model validation and experimental results are compared with five kinetic reaction models from the literature.

PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2016, 18, 9240-9247.

Titel: On the absolute photoionization cross section and dissociative photoionization of cyclopropenylidene

F. Holzmeier, I. Fischer, B. Kiendl, A. Krueger, A. Bodi, P. Hemberger

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Institute Organic Chemistry, University of Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg

VUV Spectroscopy Group, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland.

Abstract: We report the determination of the absolute photoionization cross section of cyclopropenylidene, c-C₃H₂, and the heat of formation of the C₃H radical and ion derived by the dissociative ionization of the carbene. Vacuum ultraviolet (VUV) synchrotron radiation as provided by the Swiss Light Source and imaging photoelectron photoion coincidence (iPEPICO) were employed. Cyclopropenylidene was generated by pyrolysis of a quadricyclane precursor in a 1 : 1 ratio with benzene, which enabled us to derive the carbene's near threshold absolute photoionization cross section from the photoionization yield of the two pyrolysis products and the known cross section of benzene. The cross section at 9.5 eV, for example, was determined to be 4.5 ± 1.4 Mb. Upon dissociative ionization the carbene decomposes by hydrogen atom loss to the linear isomer of C₃H⁺. The appearance energy for this process was determined to be $AE_{0K}(c\text{-C}_3\text{H}_2; l\text{-C}_3\text{H}^+) = 13.67 \pm 0.10$ eV. The heat of formation of neutral and cationic C₃H was derived from this value via a thermochemical cycle as $\Delta_f H_{0K}(C_3H) = 725 \pm 25$ kJ mol⁻¹ and $\Delta_f H_{0K}(C_3H^+) = 1604 \pm 19$ kJ mol⁻¹, using a previously reported ionization energy of C₃H.

The Journal of Chemical Physics 147, 013944 (2017)

Titel: CRF-PEPICO: Double velocity map imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy for reaction kinetics studies

B. Sztáray, K. Voronova, K. Torma, K. J. Covert, A. Bodi, P. Hemberger, T. Gerber, D. L. Osborn

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, California 95211, USA, Laboratory for Femtochemistry and Synchrotron Radiation, PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland, Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, USA

Abstract: Photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy could become a powerful tool for the time-resolved study of multi-channel gas phase chemical reactions. Toward this goal, we have designed and tested electron and ion optics that form the core of a new PEPICO spectrometer, utilizing simultaneous velocity map imaging for both cations and electrons, while also achieving good cation mass resolution through space focusing. These optics are combined with a side-sampled, slow-flow chemical reactor for photolytic initiation of gas-phase chemical reactions. Together with a recent advance that dramatically increases the dynamic range in PEPICO spectroscopy [D. L. Osborn et al., J. Chem. Phys. 145, 164202 (2016)], the design described here demonstrates a complete prototype spectrometer and reactor interface to carry out time-resolved experiments. Combining dual velocity map imaging with cation space focusing yields tightly focused photoion images for translationally cold neutrals, while offering good mass resolution for thermal samples as well. The flexible optics design incorporates linear electric fields in the ionization region, surrounded by dual curved electric fields for velocity map imaging of ions and electrons. Furthermore, the design allows for a long extraction stage, which makes this the first PEPICO experiment to combine ion imaging with the unimolecular dissociation rate constant measurements of cations to detect and account for kinetic shifts. Four examples are shown to illustrate some capabilities of this new design. We recorded the threshold photoelectron spectrum of the propargyl and the iodomethyl radicals. While the former agrees well with a literature threshold photoelectron spectrum, we have succeeded in resolving the previously unobserved vibrational structure in the latter. We have also measured the bimolecular rate constant of the CH₂ + O₂ reaction and observed its product, the smallest Criegee intermediate, CH₂OO. Finally, the second dissociative photoionization step of iodocyclohexane ions, the loss of ethylene from the cyclohexyl cation, is slow at threshold, as illustrated by the asymmetric threshold photoionization time-of-flight distributions.



***The Journal of Chemical Physics*, 145, 164202 (2016)**

Titel: Breaking through the false coincidence barrier in electron-ion coincidence experiments

D. L. Osborn, C. L. Hayden, P. Hemberger, A. Bodi, K. Voronova, B. Sztaray

Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, USA

Laboratory for Femtochemistry and Synchrotron Radiation, PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, California 95211, USA

Abstract: Photoelectron Photoion Coincidence (PEPICO) spectroscopy holds the promise of a universal, isomer-selective, and sensitive analytical technique for time-resolved quantitative analysis of bimolecular chemical reactions. Unfortunately, its low dynamic range of $\sim 10^3$ has largely precluded its use for this purpose, where a dynamic range of at least 10^5 is generally required. This limitation is due to the false coincidence background common to all coincidence experiments, especially at high count rates. Electron/ion pairs emanating from separate ionization events but arriving within the ion time of flight (TOF) range of interest constitute the false coincidence background. Although this background has uniform intensity at every m/z value, the Poisson scatter in the false coincidence background obscures small signals. In this paper, temporal ion deflection coupled with a position-sensitive ion detector enables suppression of the false coincidence background, increasing the dynamic range in the PEPICO TOF mass spectrum by 2–3 orders of magnitude. The ions experience a time-dependent electric deflection field at a well-defined fraction of their time of flight. This deflection defines an m/z - and ionization-time dependent ion impact position for true coincidences, whereas false coincidences appear randomly outside this region and can be efficiently suppressed. When cold argon clusters are ionized, false coincidence suppression allows us to observe species up to Ar_9^+ , whereas Ar_4^+ is the largest observable cluster under traditional operation. This advance provides mass-selected photoelectron spectra for fast, high sensitivity quantitative analysis of reacting systems.

***Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56, 8000.**

Titel: Isomer-Selective Generation and Spectroscopic Characterization of Picolyl Radicals

E. Reusch, F. Holzmeier, P. Constantinidis, P. Hemberger, I. Fischer

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Würzburg

Laboratory for Femtochemistry and Synchrotron Radiation, PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland

Abstract: Nitrogen-containing resonance-stabilized radicals such as the picolyl radical are important in combustion chemistry and astrochemistry. They have only been scarcely studied because an isomer-selective generation is often difficult. Herein, we present threshold photoelectron spectra of the three picolyl radical isomers, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}$, that were obtained with synchrotron radiation. The radicals were selectively generated by flash pyrolysis from aminomethylpyridine precursors through deamination. Ionization energies of 7.70, 7.59, and 8.01 eV were determined for 2-, 3-, and 4-picolyl, respectively. The observed vibrational structure was assigned to an in-plane deformation mode of the aromatic ring. The spectroscopic insight gained in this study can be used to distinguish different picolyl isomers in on-line combustion analysis, for example.

***Phys.Chem.Chem.Phys.* 2018, 20, 10721.**

Titel: Kinetics of the $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2$ reaction, investigated by photoionization using synchrotron radiation

D. Schleier, P. Constantinidis, N. Fassheber, I. Fischer, G. Friedrichs, P. Hemberger, E. Reusch, B. Sztaray, K. Voronova

Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Würzburg, Institute of Physical Chemistry, Christian-Albrechts-

University of Kiel, Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, California 95211, USA, Laboratory for Femtochemistry and Synchrotron Radiation, PSI, CH-5232 Villigen, Switzerland

Abstract: The kinetics of the combustion-relevant reaction of the allyl radical, $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5$, with molecular oxygen has been studied in a flow tube reactor at the vacuum ultraviolet (VUV) beamline of the Swiss Light Source storage ring, using the CRF-PEPICO (Combustion Reactions Followed by Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy) setup. The ability to measure threshold photoelectron spectra enables a background-free detection of reactive species as well as an isomer-specific analysis of reaction products. Allyl was generated by direct photodissociation of allyl iodide at 266 nm and 213 nm and indirectly by the reaction of propene with Cl atoms, which were generated by photolysis from oxalyl chloride at 266 nm. Experiments were conducted at room temperature at low pressures between 0.8 and 3 mbar using Ar as the buffer gas and with excess O_2 to maintain nearly pseudo-first-order reaction conditions. Whereas allyl was detected by photoionisation using synchrotron radiation, the main reaction product allyl peroxy was not observed due to dissociative ionisation of this weakly bound species. From the concentration–time profiles of the allyl signal, second-order rate constants between $1.35 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 0.8 mbar and $1.75 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 3 mbar were determined. The rates obtained for the different allyl radical generation schemes agree well with each other, but are about a factor of 2 higher than the ones reported previously using He as a buffer gas. The discrepancy is partly attributed to the higher collision efficiency of Ar causing a varying fall-off behavior. When allyl is produced by the reaction of propene with Cl atom, an unexpected product is observed at $m/z = 68$, which was identified as 1,3-butadienal in the threshold photoelectron spectrum. It is formed in a secondary reaction of allyl with the OCCl radical, which is generated in the 266 nm photolysis of oxalyl chloride.



Proc. Combust. Inst. 2019, 37, 1579–1587.

Titel: Flame structure of laminar premixed anisole flames investigated by photoionization mass spectrometry and photoelectron spectroscopy by photoionization using synchrotron radiation

Thomas Bierkandt, Patrick Hemberger, Patrick Oßwald, Dominik Krüger Markus Köhler, Tina Kasper

Mass Spectrometry in Reactive Flows – Thermodynamics, IVG, University of Duisburg-Essen, 47057 Duisburg, Germany
Molecular Dynamics Group, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen PSI, Switzerland
Institute of Combustion Technology, German Aerospace Center (DLR), Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart, Germany

Abstract: Two laminar, premixed, fuel-rich flames fueled by anisole-oxygen-argon mixtures with the same cold gas velocity and pressure were investigated by molecular-beam mass spectrometry at two synchrotron sources where tunable vacuum-ultraviolet radiation enables isomer-resolved photoionization. Decomposition of the very weak O–CH₃ bond in anisole (C₆H₅OCH₃) by unimolecular decomposition yields the resonantly-stabilized phenoxy radical (C₆H₅O). This key intermediate species opens reaction routes to five-membered ring species, such as cyclopentadiene (C₅H₆) and cyclopentadienyl radicals (C₅H₅). Anisole is often discussed as model compound for lignin to study the phenolic-carbon structure in this natural polymer. Measured temperature profiles and mole fractions of many combustion intermediates give detailed information on the flame structure. A very comprehensive reaction mechanism from the literature which includes a sub-scheme for anisole combustion is used for species modeling. Species with the highest measured mole fractions (on the order of 10^{−3}–10^{−2}) are CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₂O, C₅H₅ (cyclopentadienyl radical), C₅H₆ (cyclopentadiene), C₆H₆ (benzene), C₆H₅OH (phenol), and C₆H₅CHO (benzaldehyde). Some are formed in the first destruction steps of anisole, e.g., phenol and benzaldehyde, and their formation will be discussed with regard to the modeling results. There are three major routes for the fuel destruction: (1) formation of benzaldehyde (C₆H₅CHO), (2) formation of phenol (C₆H₅OH), and (3) unimolecular decomposition of anisole to phenoxy (C₆H₅O) and CH₃ radicals. In the experiment, the phenoxy radical could be measured directly. The phenoxy radical decomposes via a bicyclic structure into the soot precursor C₅H₅ and CO. Formation of larger oxygenated species was observed in both flames. One of them is guaiacol (methoxyphenol), which decomposes into fulvenone. The presented speciation data, which contain more than 60 species mole fraction profiles of each flame, give insights into the combustion kinetics of anisole.

Proc. Combust. Inst. 2019, 37, 1563–1570.

Titel: The fate of the OH radical in molecular beam sampling experiments

Dominik Krüger, Patrick Oßwald, Markus Köhler, Patrick Hemberger, Thomas Bierkandt, Tina Kasper

Mass Spectrometry in Reactive Flows – Thermodynamics (IVG), University of Duisburg-Essen, 47057 Duisburg, Germany,
Institute of Combustion Technology, German Aerospace Center (DLR), 70569 Stuttgart, Germany, Laboratory for
Femtochemistry and Synchrotron Radiation, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland

Abstract: The collisional history of ionized molecules in a molecular beam mass spectrometric flame experiment is target of our present investigation. Measurements in a double imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy (i2PEPICO) were performed at the Swiss Light Source (SLS) of the Paul Scherrer Institute to use the ion imaging device for separating the molecular beam ions from rethermalized ions. This enables the precise composition study of the individual types of ions. Results show clearly for the OH radical that the complete signal is obtained from the molecular beam, while the signal from other combustion compounds features additional rethermalized molecules. As for OH radicals, the mole fraction is reduced by sampling effects and contact with the ionization vessel walls significantly. Consequently, this leads to signal loss and lower mole fractions, when using ionization cross sections for the quantification. To improve on this, a beam fraction (BF) factor is presented. The factor describes the ratio of the separated beam signal without rethermalized ions with the total ion signal, consisting of the mass to charge ratio from the molecular beam and additional rethermalized ions. Since the detected OH radicals are solely from the molecular beam, a new method of comparing two molecular beam alignments using the OH to H₂O signal ratio is presented. This method has a decent potential for the optimization of the quality of molecular beams. Finally, the separated beam signal (without the rethermalized ions) was used to determine mole fraction profiles for the OH radical using ionization cross sections. These profiles are in good agreement with model predictions of the USC-II and the Aramco Mech 2.0 mechanisms, while the total signal leads to factor of 12 smaller OH mole fractions

J. Am. Chem. Soc., 2017, 13941, 14348–14351

Titel: Photoelectron Spectrum and Energetics of the meta-Xylylene Diradical

M. Steglich, V. B. F. Custodis A. J. Trevitt, G. daSilva, A. Bodi, P. Hemberger

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland, Department of Chemistry and Applied Biosciences, Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zurich, HCI D 130, Vladimir-Prelog-Weg 1, 8093 Zurich, Switzerland, School of Chemistry, University of Wollongong, Wollongong, New South Wales 2522, Australia, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Melbourne, Victoria 3010, Australia

Abstract: The meta-xylylene diradical *m*-C₈H₈ is a prototypical organic triplet that represents a building block for organic molecule-based magnets and also serves as a model compound for test and refinement of quantum chemical calculations. Flash vacuum pyrolysis of 1,3-bis-iodomethyl-benzene (*m*-C₈H₈I₂) produces *m*-C₈H₈ in gas phase; we used photoelectron spectroscopy to probe the first two electronic states of the radical cation, and resolve the vibrational fine structure of the ground state band. The determined adiabatic ionization energy of *m*-C₈H₈ is (7.27 ± 0.01) eV. Heat of formation of the diradical was established measuring C–I bond dissociation thresholds in the precursor cation and utilizing a thermochemical cycle to yield $\Delta H_{f,298K}^\circ = (325 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$, ca. 10 kJ mol^{−1} below the previous value.



Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, **20**, 7180-7189

Titel: Probing different spin states in xylyl radicals and ions

M. Steglich, J. P. Maier, A. Bodi, P. Hemberger

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland, Department of Chemistry, University of Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switzerland

Abstract: Resonant one-color two-photon ionization spectroscopy and mass-selected threshold photoelectron spectroscopy were applied to study the electronic doublet states of the three xylyl (methyl-benzyl) radicals above 3.9 eV as well as the singlet and triplet states of the cations up to 10.5 eV. The experiments are complemented by quantum chemical calculations and Franck-Condon simulations to characterize the transitions and to identify the origin bands, allowing a precise determination of singlet-triplet splittings in the cations. Torsional motions of the methyl group notably affect the $D_0 \rightarrow D_3$ transition of *m*-xylyl. All other investigated transitions either lead to electronic states with very low rotational barriers or suffer from spectral broadening in excess of methyl torsional energy levels. The methyl internal rotational potential is faithfully reproduced with the most basic *ab initio* methods, yet hyperconjugation could not be identified as a significant force shaping them. Time-dependent density functional theory describes the excited electronic states better than wave function theory approaches, notably EOM-CCSD.

Phys. Chem. Chem. Phys., 2019, **21**, 581-588

Titel: How the methyl group position influences the ultrafast deactivation in aromatic radicals

M. Steglich, G. Knopp, P. Hemberger

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

Abstract: Excited xylyl (methyl-benzyl) radical isomers have been studied by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy and mass spectrometry. Depending on the substitution we find different deactivation channels after excitation into the $D_3(^2A'')$ state (310 nm, 4 eV). While the *ortho* and *para* isomer exhibit deactivation rates similar to the benzyl radical, *meta*-xylyl sticks out and depletes twice as fast into the vibrationally hot ground state. We found that a ring deformation mode rather than the methyl pseudorotation enables access to a conical intersection, which is responsible for the faster deactivation. Transitions in the photoelectron spectrum can be assigned to several Rydberg series with mostly d angular momentum components. Absorption of two 4 eV photons triggers hydrogen loss reactions on a femtosecond timescale.

Chimia., 2018, **70**, 227-232

Titel: Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy to Unveil Reaction Mechanisms by Isomer-selective Detection of Elusive Molecules: From Combustion to Catalysis

P. Hemberger, A. Bodi

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

Abstract: Elusive and reactive intermediates, such as radicals, play a central role in reaction mechanisms. Photoelectron photoion coincidence spectroscopy with tunable vacuum ultraviolet synchrotron radiation offers a multiplexed, sensitive, mass- and isomer-selective way to identify and, in some cases, determine mole fractions of reactive species. It thus helps to unveil the missing link(s) between reactants and products. After a brief overview of the technique, we review two systems in three different reactive environments. First, the unimolecular decomposition mechanism of *ortho*-xylyl radicals is revealed in pyrolysis experiments. Second, the insights gained are used to analyze a fuel-rich *meta*-xylene flame, which suggests that important xylyl isomerization reactions are currently missing in combustion models. Third, photoion mass-selected threshold photoelectron spectra identify the fulvenone ketene as the crucial intermediate in the catalytic fast pyrolysis of a lignin model compound and help map heterogeneous catalysis mechanisms.

Chimia., 2019, **73**, 210-211

Titel: Conference Report: PTPC2019: Photon Tools for Physical Chemistry 2019

P. Hemberger, T. Gerber, A. Bodi

Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen-PSI, Switzerland

Abstract: none



J. Phys. Chem. Lett. **2018**, *93*, 534-539.

Titel: Radical Thermometers, Thermochemistry, and Photoelectron Spectra: A Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy Study of the Methyl Peroxy Radical

K. Voronova, K. M. Ervin, K. G. Torma, P. Hemberger, T. Gerber, A. Bodi, D. L. Osborn, B. Sztáray

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, California 95211, United States, Department of Chemistry, University of Nevada, Reno, Reno, Nevada 89557-0216, United States, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland, || Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, California 94551, United States

Abstract:

We investigated the simplest alkylperoxy radical, CH_3OO , formed by reacting photolytically generated CH_3 radicals with O_2 , using the new combustion reactions followed by photoelectron photoion coincidence (CRF-PEPICO) apparatus at the Swiss Light Source. Modeling the experimental photoion mass-selected threshold photoelectron spectrum using Franck–Condon simulations including transitions to triplet and singlet cationic states yielded the adiabatic ionization energy of 10.265 ± 0.025 eV. Dissociative photoionization of CH_3OO generates the CH_3^+ fragment ion at the appearance energy of 11.164 ± 0.010 eV. Combining these two values with $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3)$ yields $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_3\text{OO}) = 22.06 \pm 0.97$ kJ mol⁻¹, reducing the uncertainty of the previously determined value by a factor of 5. Statistical simulation of the CH_3OO breakdown diagram provides a molecular thermometer of the free radical's internal temperature, which we measured to be 330 ± 30 K.



8 Literaturverzeichnis

- 1 Steglich, M., Knopp, G. & Hemberger, P. How the methyl group position influences the ultrafast deactivation in aromatic radicals. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 581-588 (2019).
- 2 Schleier, D. *et al.* Kinetics of the α -C₃H₅ + O₂ reaction, investigated by photoionization using synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 10721-10731 (2018).
- 3 Holzmeier, F. *et al.* On the absolute photoionization cross section and dissociative photoionization of cyclopropenylidene. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 9240-9247 (2016).
- 4 Prendergast, M. B. *et al.* Product detection study of the gas-phase oxidation of methylphenyl radicals using synchrotron photoionisation mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 17939-17949 (2019).
- 5 Reusch, E., Holzmeier, F., Constantinidis, P., Hemberger, P. & Fischer, I. Isomer-Selective Generation and Spectroscopic Characterization of Picolyl Radicals. *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 8000-8003 (2017).
- 6 Hemberger, P. & Bodi, A. Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy to Unveil Reaction Mechanisms by Isomer-selective Detection of Elusive Molecules: From Combustion to Catalysis. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **72**, 227-232 (2018).
- 7 Steglich, M., Bodi, A., Maier, J. P. & Hemberger, P. Probing different spin states in xylyl radicals and ions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 7180-7189 (2018).
- 8 Krüger, D. *et al.* The fate of the OH radical in molecular beam sampling experiments. *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 1563-1570 (2019).
- 9 Bierkandt, T. *et al.* Flame structure of laminar premixed anisole flames investigated by photoionization mass spectrometry and photoelectron spectroscopy. *Proceedings of the Combustion Institute* **37**, 1579-1587 (2019).
- 10 Wen, Z. *et al.* A vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometer with high sensitivity for study of gas-phase radical reaction in a flow tube. *International Journal of Chemical Kinetics* **51**, 178-188 (2019).
- 11 Hansen, N., Cool, T. A., Westmoreland, P. R. & Kohse-Höinghaus, K. Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. *Progress in Energy and Combustion Science* **35**, 168-191 (2009).
- 12 Leone, S. R., Ahmed, M. & Wilson, K. R. Chemical dynamics, molecular energetics, and kinetics at the synchrotron. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 6564-6578 (2010).
- 13 Taatjes, C. A. *et al.* "Imaging" combustion chemistry via multiplexed synchrotron-photoionization mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**, 20-34 (2008).
- 14 Li, Y. & Qi, F. Recent Applications of Synchrotron VUV Photoionization Mass Spectrometry: Insight into Combustion Chemistry. *Accounts of Chemical Research* **43**, 68-78 (2010).
- 15 Parker, D. S. N., Kaiser, R. I., Troy, T. P. & Ahmed, M. Hydrogen Abstraction/Acetylene Addition Revealed. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 7740-7744 (2014).
- 16 Robichaud, D. J. *et al.* Unimolecular thermal decomposition of dimethoxybenzenes. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 234302 (2014).
- 17 Dyke, J. M. Photoionization studies of reactive intermediates using synchrotron radiation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21**, 9106-9136 (2019).
- 18 Welz, O. *et al.* Direct Kinetic Measurements of Criegee Intermediate (CH₂OO) Formed by Reaction of CH₂I with O₂. *Science* **335**, 204-207 (2012).
- 19 Savee, J. D. *et al.* Direct observation and kinetics of a hydroperoxyalkyl radical (QOOH). *Science* **347**, 643-646 (2015).
- 20 Melius, C. F., Colvin, M. E., Marinov, N. M., Pit, W. J. & Senkan, S. M. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety. *Symposium (International) on Combustion* **26**, 685-692 (1996).
- 21 Meloni, G. *et al.* Energy-Resolved Photoionization of Alkylperoxy Radicals and the Stability of Their Cations. *Journal of the American Chemical Society* **128**, 13559-13567 (2006).
- 22 Meloni, G. *et al.* Photoionization of 1-Alkenylperoxy and Alkylperoxy Radicals and a General Rule for the Stability of Their Cations. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 14019-14025 (2007).
- 23 Ruscic, B. & Bross, D. H. (2019).



- 24 Goulay, F. *et al.* Cyclic Versus Linear Isomers Produced by Reaction of the Methylidyne Radical (CH) with Small Unsaturated Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 993-1005 (2009).
- 25 Taatjes, C. A. *et al.* Synchrotron photoionization measurements of combustion intermediates: Photoionization efficiency and identification of C₃H₂ isomers. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 806-813 (2005).
- 26 Oßwald, P. *et al.* Combustion of butanol isomers – A detailed molecular beam mass spectrometry investigation of their flame chemistry. *Combustion and Flame* **158**, 2-15 (2011).
- 27 Krüger, J. *et al.* Photoelectron–photoion coincidence spectroscopy for multiplexed detection of intermediate species in a flame. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 22791-22804 (2014).
- 28 Ormond, T. K. *et al.* Thermal Decompositions of the Lignin Model Compounds: Salicylaldehyde and Catechol. *The Journal of Physical Chemistry A* **122**, 5911-5924 (2018).
- 29 Ormond, T. K. *et al.* The ionisation energy of cyclopentadienone: a photoelectron–photoion coincidence study. *Molecular Physics* **113**, 2350-2358 (2015).
- 30 Hemberger, P., Trevitt, A. J., Gerber, T., Ross, E. & da Silva, G. Isomer-Specific Product Detection of Gas-Phase Xylyl Radical Rearrangement and Decomposition Using VUV Synchrotron Photoionization. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 3593-3604 (2014).
- 31 Hemberger, P., Trevitt, A. J., Ross, E. & da Silva, G. Direct Observation of para-Xylylene as the Decomposition Product of the meta-Xylyl Radical Using VUV Synchrotron Radiation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 2546-2550 (2013).
- 32 Steglich, M. *et al.* Photoelectron Spectrum and Energetics of the meta-Xylylene Diradical. *Journal of the American Chemical Society* **139**, 14348-14351 (2017).
- 33 Zhao, L. *et al.* Molecular mass growth through ring expansion in polycyclic aromatic hydrocarbons via radical–radical reactions. *Nature Communications* **10**, 3689 (2019).
- 34 Sirman, M., Owens, E. & Whitney, K. Emissions comparison of alternative fuels in an advanced automotive diesel engine. (Southwest Research Institute Report for DOE and U.S. Army TARDEC., 1998).
- 35 Vertin, K. D. *et al.* Methylal and methylal-diesel-blended fuels for use in compression-ignition engines. *SAE Technical Paper. Series no 1999-01-1508*, (1999).
- 36 Berkowitz, J., Greene, J. P., Cho, H. & Ruscić, B. The ionization potentials of CH₄ and CD₄. *The Journal of Chemical Physics* **86**, 674-676 (1987).
- 37 Roubaud, A., Minetti, R. & Sochet, L. R. Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: comparative reactivity and auto-ignition. *Combustion and Flame* **121**, 535-541 (2000).
- 38 Blanchet, V., Zgierski, M. Z., Seideman, T. & Stolow, A. Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy. *Nature* **401**, 52-54 (1999).
- 39 Röder, A. *et al.* Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of the benzyl radical. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 12365-12374 (2017).
- 40 Urness, K. N. *et al.* Pyrolysis of furan in a microreactor. *The Journal of Chemical Physics* **139**, 124305 (2013).
- 41 Sirjean, B. & Fournet, R. Unimolecular decomposition of 2,5-dimethylfuran: a theoretical chemical kinetic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 596-611 (2013).
- 42 Schalk, O., Geng, T., Hansson, T. & Thomas, R. D. The ring-opening channel and the influence of Rydberg states on the excited state dynamics of furan and its derivatives. *The Journal of Chemical Physics* **149**, 084303 (2018).
- 43 Hemberger, P., Gerber, T. & Bodi, A. Conference Report. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **73**, 210-211 (2019).