

# Kapitel 1

## Einleitung

Die hier vorgestellte Arbeit ist auf dem Forschungsgebiet der sog. *'Femtochemie'* [Zew94, Zew00] angesiedelt, welches sich seit etwa einem Jahrzehnt stürmisch entwickelt und inzwischen große Bedeutung erlangt hat ([Che95, CS98, EFW98, EFW00]). Ein erster Höhepunkt wurde 1999 mit der Verleihung des Nobelpreises in Chemie an A. H. Zewail 'für seine Studien des Übergangszustandes chemischer Reaktionen mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie' [VS99] erreicht. Die Dynamik solcher Übergangszustände sowie die Aufklärung der ultraschnellen Mechanismen elementarer Reaktionen von Molekülen und molekularen Clustern in der Gasphase ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Bis zur heutigen Femtochemie, die tiefe Einblicke in die Dynamik chemischer Bindungen eröffnet, war ein langer Weg von der makroskopisch orientierten chemischen *Reaktionskinetik* eines S. Arrhenius [Arr89] oder J. H. van't Hoff [Hof84] Ende des 19. Jahrhunderts bis zur heutigen *Reaktionsdynamik* zurückzulegen. Während in der Kinetik vorrangig Raten interessieren, die Edukte und Produkte *statistisch* verknüpfen, ist das Ziel dynamischer Studien ein detailliertes Verständnis der den chemischen Reaktionen zugrundeliegenden Ursachen (Reaktionsmechanismus) und atomaren Bewegungen (Reaktionsablauf) [LB87]. Bei den letzteren soll der Weg über mögliche Zwischenstufen (intermediäre Zustände), d.h. der Reaktionspfad in dem Molekül über die Reaktionsbarriere hinweg *deterministisch* aufgeklärt werden.

1931 führten H. Eyring und M. Polanyi [EP31a, EP31b] die erste semiempirische

Berechnung einer *Potentialenergiefläche* der  $H + H_2$  Reaktion durch und beschrieben den Weg der Atomkerne von Reaktanden- zu Produktzuständen entlang des sog. Übergangszustandes (*'transition state'* oder aktivierter Komplex). Damit war ein Durchbruch für das Verständnis chemischer Reaktionen als einer Dynamik auf Potentialflächen erzielt. R. Norrish und G. Porter, Chemienobelpreisträger 1967, konnten bereits Moleküle mit Lebensdauern im Milli- bis Mikrosekundenbereich durch Anwendung von Blitzlampen studieren [Por50]. Dies gelang M. Eigen, der den Preis mit den beiden teilte, durch Auslösen mechanischer, elektrischer sowie Hitzestoßwellen in chemischen Lösungen [Eig72]. Eine um mehrere Millionen mal bessere Zeitauflösung erreichten D. Hershbach [Her87], Y. T. Lee [Lee87] und J. Polanyi [Pol87], die den Chemienobelpreis 1986 gewannen, in ihren Experimenten durch den Einsatz gekreuzter Molekularstrahlen sowie gekreuzter Molekular- und Laserstrahlen, was entscheidend zur Revolutionierung der experimentellen molekularen Reaktionsdynamik beitrug.

Seit mit der Entwicklung des CPM-Lasers (1981) in der Gruppe von C. Shank [Sha86] und der 1991 von W. Sibbett und seinen Mitarbeitern eingeführten Ti:Sa-Lasertechnologie [SKa91] gut handhabbare Femtosekundenlasersysteme allgemein zur Verfügung stehen, ist die Zeitauflösung um einige Größenordnungen gesteigert worden ( $10 \text{ fs} = 10^{-14}$  Sekunden). Mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie ist es möglich, chemische Reaktionen auf der Zeitskala zu untersuchen, auf welcher sie tatsächlich ablaufen, also in dem Femtosekunden-Zeitbereich der Schwingungen von Atomen in Molekülen. Man verfolgt dabei direkt elementare, *kohärente* Bewegungen von Atomen während des Brechens und Knüpfens der chemischen Bindungen. Dabei ist es hilfreich, die gemessenen Resultate mit denen theoretischer Simulationen auf der Basis quantenchemischer Rechnungen (Nobelpreis in Chemie 1998 für J. A. Pople [HRR86]) zu vergleichen, um zu einer zufriedenstellenden Interpretation der Meßergebnisse und einem vertieften Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse zu gelangen.

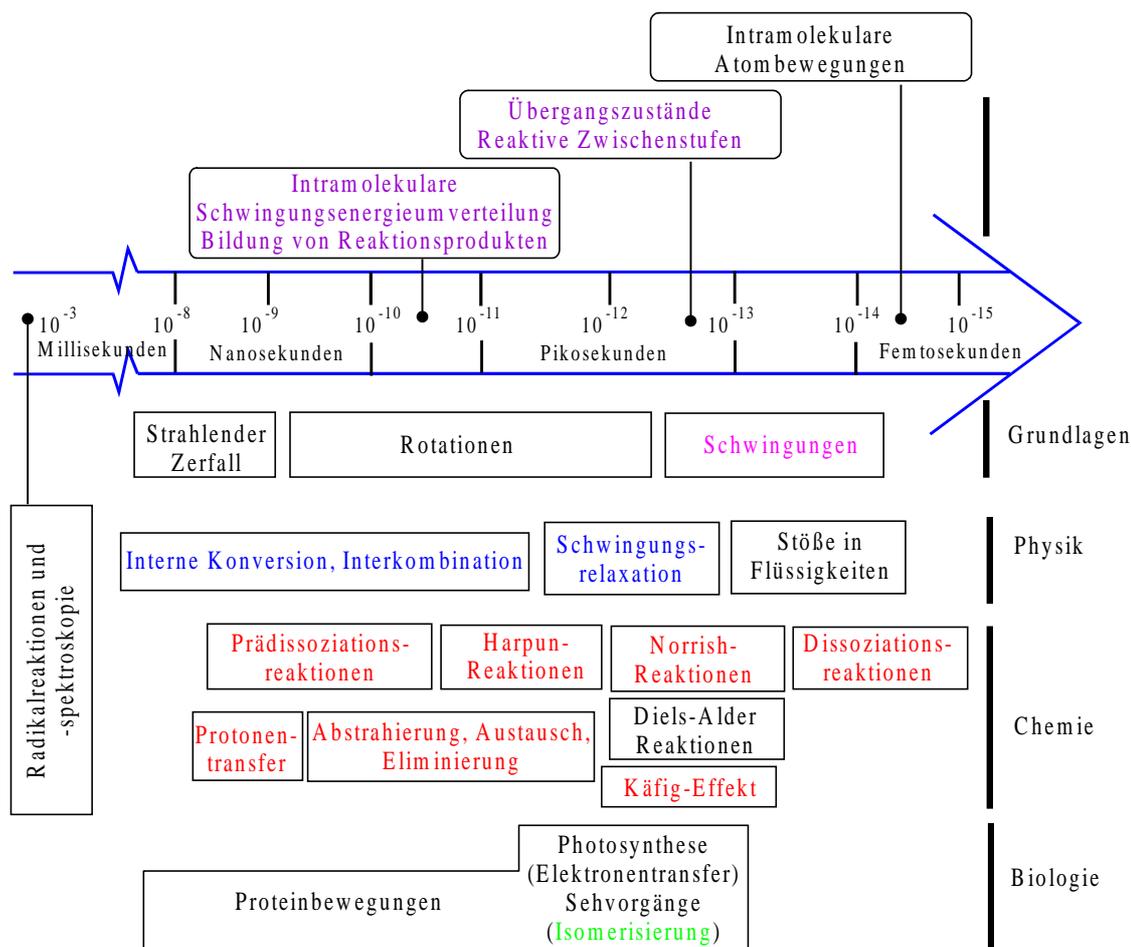
Die Femtosekundenexperimente werden zumeist nach dem sogenannten 'Pump-Probe'-Schema durchgeführt. Dabei wird das zu untersuchende System von einem ersten ultrakurzen Laserimpuls (Pumpimpuls) in einen Zustand angeregt, dessen Dynamik untersucht werden soll. Die entsprechende zeitliche Entwicklung wird mit Hilfe eines zweiten, gegenüber dem Pumpimpuls über eine variable Verzögerungsstrecke zeitverschobenen Impulses verfolgt (Probe- oder Abfrageimpuls). Die Detektion der Zwischenzustände und Produkte kann durch Verwendung verschiedener Techniken re-

alisiert werden.

In der hier vorgelegten Arbeit wurden für den Nachweis Flugzeitmassenspektroskopie und Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenzspektroskopie eingesetzt. Dabei konnte auf bereits vorhandene Apparaturen zurückgegriffen werden, die von W. Radloff und V. Stert konzipiert und aufgebaut worden waren. Bei der Mehrzahl der hier vorgestellten Experimente wurden die benötigten fs-Laserimpulse von Mitarbeitern der Abteilung A3 des Max-Born-Institutes zur Verfügung gestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch ein kommerzielles fs-Lasersystem installiert und die zugehörigen Frequenzkonversionsstufen aufgebaut. Bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurde stets auf Rechnungen aus der Literatur und in dem Kapitel zu bimolekularen Reaktionen auf Ergebnisse der von H.-H. Ritze durchgeführten *ab initio*-Rechnungen zurückgegriffen.

Das Hauptaugenmerk wird in dieser Arbeit nicht auf ein bestimmtes molekulares System mit seinen speziellen Eigenschaften gerichtet. Stattdessen werden beispielhaft verschiedene prototypische, elementare, ultraschnelle Reaktionsmechanismen in ausgesuchten Systemen aufgeklärt. Ein Überblick über fundamentale Prozesse in molekularen Systemen und die mit ihnen verbundenen, typischen Zeitskalen wird in Abb. 1.1 gegeben, die dem Nobelvortrag von A. H. Zewail [Zew00] entnommen ist. Zahlreiche Elemente von Abb. 1.1 sind im folgenden für die Diskussion der hier durchgeführten Experimente jeweils von besonderer Bedeutung:

- 1) Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung [Kap. 3.3, Kap. 4.(1, 2)]
- 2) Übergangszustände/reaktive Zwischenstufen (alle Kap.)
- 3) Intramolekulare Atombewegungen (alle Kap.)
- 4) Schwingungen [Kap. 3.(2 - 5), Kap. 4.(1, 2)]
- 5) Interne Konversion [Kap. 3.(3 - 5), Kap. 4.(1, 2)]
- 6) Schwingungsrelaxation [Kap. 3.3, Kap. 4.(1, 2)]
- 7) Prädissoziationsreaktionen [Kap. 3.(2, 3), Kap. 4.2]
- 8) Harpunreaktionen [Kap. 4.1]
- 9) Norrish-Reaktionen [Farmanara et al., CPL **320** (2000), 697]
- 10) Dissoziationsreaktionen [alle Kap.]
- 11) Protonentransfer [Kap. 4.2]
- 12) Abstrahierung [Kap. 4.2]



**Abbildung 1.1:** Elementare Prozesse in molekularen Systemen und ihre typischen Zeitskalen nach A.H. Zewail [Zew00].

13) Käfig-Effekt [Kap. 4.2]

14) Isomerisierung [Kap. 3.(3, 4)]

Die Grundidee bei der Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit besteht darin, ausgehend von relativ einfachen Prozessen in überschaubaren molekularen Systemen zu immer komplexeren Vorgängen vorzudringen, bis im letzten Beispiel über die reine Analyse hinaus auch die Laserkontrolle der Produktverteilung nach einer dissoziativen Reaktion demonstriert wird.

Der Aufbau der Arbeit gliedert sich wie folgt. In Kap. 2 werden die experimentellen und theoretischen Grundlagen der vorliegenden Arbeit dargestellt. In Abschnitt 2.1.1 werden die verwendeten optischen Aufbauten und Frequenzkonversionsmethoden zur

Erzeugung der fs-Laserimpulse in den Spektralbereichen vom Infraroten bis zum Vakuumultraviolett vorgestellt, in 2.1.2 die eingesetzten Molekularstrahl- und Nachweistech- niken. Paragraph 2.2.1 ist der Datenauswertung im Rahmen eines Modells mit opti- schen Blochgleichungen gewidmet, während 2.2.2 das theoretische Fundament nicht- adiabatischer Kopplungsprozesse behandelt, welche von herausragender Bedeutung in dieser Arbeit sind. In Kap. 3 wird die Dynamik und teilweise auch die Energetik von verschiedenen *unimolekularen* Reaktionstypen erläutert:

Den Experimenten zu den *direkten Photodissoziationen* von Methylnitrit (3.1.1) und Sauerstoff (3.1.2) folgt eine Reihe von Versuchen zu *indirekten Photodissoziatio- nen*. In Abschnitt 3.2.1 werden die Prädissoziation von Schwefelkohlenstoff und damit verbundene Quantenschwebungen diskutiert, in 3.2.2 die Isomerisierung und interne Konversion in Ethylen und seinen chlorierten Derivaten. Die Dynamik von konischen Durchschneidungen wird in 3.2.3 anhand der internen Konversionsdynamik der Ben- zolderivate Toluol und Pyrazin thematisiert. Den Abschluß dieses Kapitels bildet die erstmalige Echtzeituntersuchung eines konzertierten Dreikörperzerfalls am Beispiel von Difluordijodmethan, wobei auch der Nebenkanal einer molekularen Photodissoziation nachgewiesen werden kann.

In Kap. 4 wird der Übergang zu *bimolekularen Reaktionen* vollzogen. Unterkapitel 4.1 stellt die erste Studie zu einer Harpunreaktion in einem Metallatom-Molekülkom- plex auf der fs-Zeitskala dar. Dabei wird eine detaillierte Analyse zweier konkurri- erender Reaktionskanäle in Bariummethylfluorid durchgeführt. Einer schnellen, nicht- reaktiven Dissoziation des Komplexes in seine Konstituenten Barium und Methylfluorid steht eine Ladungstransferreaktion gegenüber, bei der als Reaktionsprodukt Bariumflu- orid gebildet wird. In Abschnitt 4.2.1 wird erstmalig eine H-Atomtransferreaktion mit Hilfe von fs-zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen. Als spezifische Untersuchungsobjekte dienen hierfür kleine Ammoniakcluster. In 4.2.2 werden diese in ihrer sekundär besetzten H-Transferkonfiguration durch einen dritten fs-Laserimpuls elektronisch angeregt und die verschiedenen, infolgedessen auftretenden Dissoziations- mechanismen eingehend studiert. Die dabei erzielten Erkenntnisse ermöglichen in 4.2.3 die Wahl eines geeigneten Kontrollimpulses zur Steuerung der Fragmentation und damit der Produktverteilung der erzeugten Ammoniakclusterionen. Dies stellt das erste Experiment zur *Laserkontrolle* in molekularen Clustern dar.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die Ergebnisse der vorliegenden Dissertationsschrift im Rahmen einer Arbeitsgruppe zusammen mit W. Radloff, V. Stert und H.-H. Ritze erhalten wurden. Der Eigenanteil des Autors variierte zwischen den einzelnen Projekten. Dabei wurden ein großer Teil der Messungen sowie alle Datenauswertungen und -anpassungen von ihm durchgeführt. Nach dem ersten Jahr wurde die Laborarbeit weitgehend selbständig verrichtet. Die Interpretation der Resultate bzw. das Erstellen der verschiedenen molekulardynamischen Modelle sowie die Konzeption der einzelnen Untersuchungen erfolgten zumeist in gemeinsamer Diskussion mit erheblichen Anteilen des Autors.

Die Hauptlinien der Arbeiten folgten der Aufgabenstellung des Teilprojekts A4 (Projektleiter: W. Radloff) im Sonderforschungsbereich 450, durch den auch die Finanzierung der Doktorandenstelle erfolgte.