

# Kapitel 3

## Unimolekulare Reaktionen

Bei einer *unimolekularen Reaktion* ist an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lediglich eine molekulare Spezies beteiligt. Zu den unimolekularen photochemischen Reaktionen zählen auch Photodissoziationsreaktionen, die sich im Sinne sogenannter 'Halbstoß-Reaktionen' durch folgendes Schema beschreiben lassen [Zew94]:



Die Aktivierung der Moleküle ABC erfolgt hierbei durch Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$ .

Im folgenden Kapitel werden Photodissoziationsreaktionen anhand verschiedener Systeme vorgestellt, die sich durch Zerfallsmechanismen unterschiedlicher Komplexität auszeichnen. Nach den direkten Dissoziationen von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  und  $\text{O}_2$  und der Prädissoziation von  $\text{CS}_2$ , die verhältnismäßig leicht zu überschauen sind, werden auch Fragmentationsvorgänge untersucht, bei denen durch nichtadiabatische Kopplung mehrere Potentialenergieflächen sukzessive besetzt werden. Dabei werden als prototypische, molekulare, organische Systeme Ethylen bzw. seine Chlorderivate, Toluol und Pyrazin sowie  $\text{CF}_2\text{I}_2$  gewählt, wobei das letztere Molekül durch das Auftreten mehrerer Konkurrenzkanäle gekennzeichnet ist.

Der kompliziertere Typ der *bimolekularen Reaktionen* ist Gegenstand von Kap. 4.

### 3.1 Direkte Photodissoziationen

Die Dissoziation eines Moleküls infolge der Absorption eines einzigen UV- oder VUV-Photons ist ein bedeutender, intensiv untersuchter Prozeß in der Photochemie [Sch93]. Beim Studium der *Photodissoziationsdynamik* verschiedener molekularer Systeme kommen zahlreiche experimentelle Ansätze und Methoden zur Anwendung. Die experimentellen Resultate umfassen stets einen oder mehrere der folgenden Aspekte:

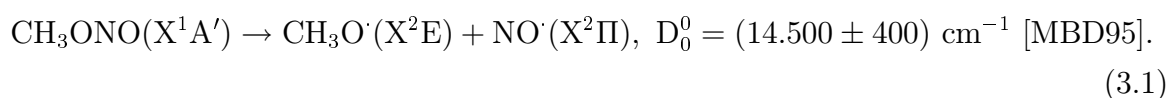
- die Identität der Fragmente,
- die Verteilungen in bezug auf elektronische, Vibrations-, Rotations- und Translationszustände,
- eventuelle Korrelationen der Geschwindigkeits- und Drehmomentvektoren der Fragmente mit dem  $\vec{\epsilon}$ -Vektor des polarisierten Lichtes, das sie generiert hat (Vektorkorrelationen),
- die Lebensdauer des angeregten Zustandes und möglicher intermediärer Zustände (Übergangszustandsspektroskopie).

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den letztgenannten Aspekt. Die erste Frage, die sich bei der Klärung des *Mechanismus* der Photodissoziation eines polyatomaren Moleküls stellt, ist, ob die Photodissoziation *direkt* oder *indirekt* ist [Sch93]. Ist sie indirekt, so ist mit ihr eine Bewegung entlang verschiedener Koordinaten verbunden und es kommt zu einem Energietransfer zwischen unterschiedlichen Freiheitsgraden. Die *Femtosekundenspektroskopie* bietet die Möglichkeit, eine unmittelbare Aussage über den Mechanismus zu treffen. Dies ist durch andere Methoden nur indirekt erreichbar. Im folgenden werden zwei vieldiskutierte Musterbeispiele im tiefen UV- ( $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) und im VUV-Spektralbereich ( $\text{O}_2$ ) untersucht, für die bei niedrigen Anregungsenergien indirekte Photodissoziationsmechanismen nachgewiesen wurden. Für höhere Anregungsenergien, die für die vorliegende Arbeit relevant sind, ließen jedoch sowohl theoretische Rechnungen als auch Experimente mit indirekten Meßtechniken auf direkte Dissoziationsmechanismen schließen, was hier durch Echtzeitmessungen geprüft werden soll.

### 3.1.1 Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit

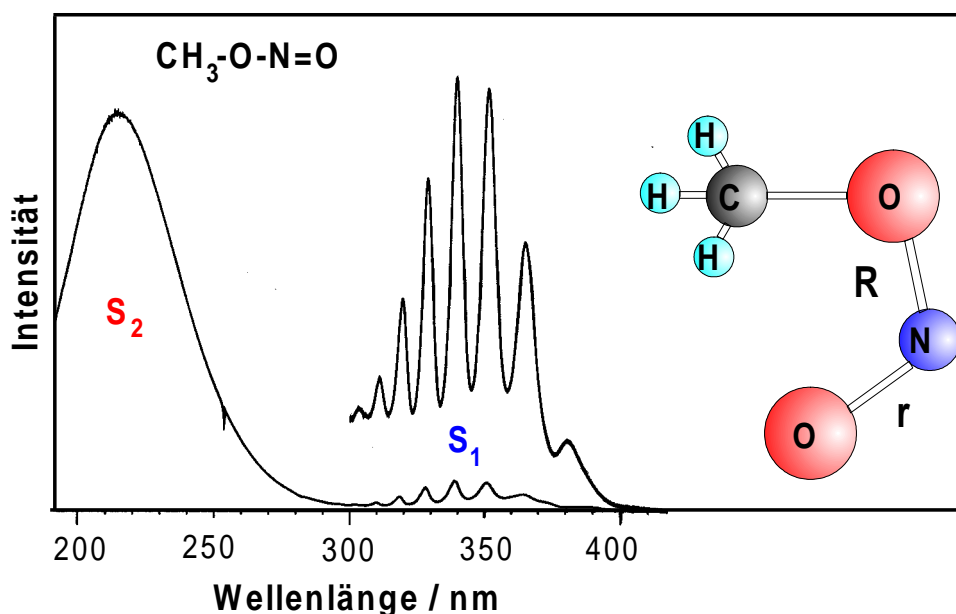
#### 3.1.1.1 Stand der Forschung

Das Methylnitritmolekül stellt ein prototypisches photochemisches System dar, dessen Dynamik nach elektronischer Anregung der unteren Singulettzustände theoretisch und experimentell sehr gründlich studiert worden ist (s. z.B. die verschiedenen Abschnitte in R. Schinkes Buch 'Photodissociation Dynamics' [Sch93] und die Referenzen in [MBD95]). IR- und UV-Spektren von gasförmigem CH<sub>3</sub>ONO bei Zimmertemperatur konnten anhand zweier Konformationsisomere (*anti*- und *syn*) interpretiert werden [Tar52]. Die *syn*-Konformation ist um 219 cm<sup>-1</sup> gegenüber der *anti*-Konformation stabilisiert und deshalb bei Molekularstrahl-Experimenten dominant. Die Energetik der Dissoziation im elektronischen Grundzustand ist



Lahmani et al. untersuchten zunächst mit Hilfe von Synchrotronstrahlung die Photodissoziation von CH<sub>3</sub>ONO im VUV-(Vakuum Ultraviolett)-Spektralbereich und insbesondere die von der Dissoziationsenergie abhängige elektronische Anregung der Photofragmente CH<sub>3</sub>O und NO [LLL80, LLS80], ehe sie nachwiesen, daß bei Anregungsenergien im nahen UV eine indirekte Photodissoziation stattfindet [LLS83, DLL85, LLS86]. Das Absorptionsspektrum in der UV-Spektralregion ist durch zwei weitreichende Strukturen charakterisiert (s. Abb. 3.1<sup>1</sup>): eine im Bereich von (300...400) nm mit relativ breiten, aber gut aufgelösten Resonanzen einer Progression und eine zweite mit einem Maximum nahe 220 nm, die strukturlos von etwa 280 nm bis 160 nm reicht. Die erste Bande wird dem elektronischen Übergang S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> zugeschrieben, während die zweite aus dem S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub>-Übergang resultiert. Insbesondere J. R. Huber et al. haben den S<sub>1</sub>-Zustand intensiv untersucht [?, BDH87, BH88, SBH90, EFH93, KRB93, KRH93]. Die zugehörige, von M. Nonella und J. R. Huber [NH86] berechnete Potentialenergiefläche ist in Abb. 3.2b dargestellt und weist ein flaches Minimum bei der Grundzustandsgleichgewichtsgeometrie und eine Potentialbarriere entlang der Reaktionskoordinate auf (s. auch Abb. 3.3). Deshalb setzt nach der S<sub>1</sub>-Anregung eine Schwingungsprädissoziation ein. J. R. Huber und seine Mitarbeiter haben die Dissoziationszeit des Moleküls

<sup>1</sup>Von J. R. Huber zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 3.1:** UV-Absorptionsspektrum von Methylnitrit, von J. R. Huber zur Verfügung gestellt. Die Molekülstruktur von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  ist ebenfalls bildlich dargestellt und die Koordinaten des  $\text{N}-\text{O}$ -Abstandes  $r$  sowie des  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ -Abstandes  $R$  eingezeichnet. Die Struktur des  $\text{S}_1$ -Zustandes widerspiegelt die  $\nu_3$ -Schwingungs-Progression.

indirekt für die Fälle der Besetzung der einzelnen Vibrationsniveaus  $v'' = 0, 1$  und  $2$  des  $\text{NO}$ -Fragmentes durch Vektorkorrelationsexperimente (s. nachfolgendes Unterkapitel zur Photodissoziation von  $\text{O}_2$ ) mit ns-Laserimpulsen ermittelt [BDH87, DTB89]. Demnach ergeben sich nach einer vibronischen Anregung des  $\nu_3$ -Bandensystems ( $\nu_3$ :  $\text{N}=\text{O}$ -Streckmode) bei  $350.8$  nm Lebensdauern von  $(320 \pm 100)$  fs,  $(120 \pm 50)$  fs und  $(0 - 50)$  fs für  $v' = 0, 1$  und  $2$ .

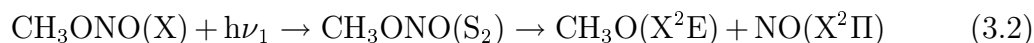
Eine dreidimensionale klassische Rechnung [NHU89, SHU89] sowie eine 3D-Wellenpaketrechnung [UWS91, USC93] der Gruppen von J. R. Huber sowie R. Schinke bzw. Rechnungen von V. Engel und H. Metiu [ESH90, EM90] konnten die experimentellen Daten, d.h. das Absorptionsspektrum, die Vibrations- und Rotationszustandsverteilung des  $\text{NO}$ -Fragmentes sowie die gemittelte Dissoziationslebensdauer des angeregten Moleküls im  $\text{S}_1$ -Zustand, zufriedenstellend reproduzieren. In Abb. 3.2b sind der Franck-Condon-Bereich der Anregung durch einen schraffierten Kreis sowie die  $\text{N}=\text{O}$ -Schwingung im Ausgangskanal durch den gewundenen Pfeil angedeutet. Die Rechnungen gestatten auch ein tieferes Verständnis des Photodissoziationsmechanismus. So ergeben

sie, daß das Molekül erst nach einem Energietransfer von der primär angeregten N=O-Streckschwingung zu der Dissoziationskoordinate CH<sub>3</sub>O–NO auseinanderbricht. Daher stellt die CH<sub>3</sub>ONO-Photodissoziation aus dem S<sub>1</sub>-Zustand einen indirekten Prozeß bzw. eine Schwingungs-Prädissoziation dar. In späteren Echtzeitexperimenten der Arbeitsgruppe um B. Soep [MBD95] wurde für die Photodissoziation von CH<sub>3</sub>ONO bei 351 nm eine effektive S<sub>1</sub>-Zustandslebensdauer von 125 fs beobachtet, die den indirekten Charakter des Dissoziationsprozesses nach Anregung des S<sub>1</sub>-Zustands bestätigt.

Die von Suter, Brühlmann und Huber [SBH90] berechnete Potentialenergiefläche des S<sub>2</sub>-Zustandes, dargestellt in Abb. 3.2a, ist stark repulsiv entlang der Dissoziationskoordinate CH<sub>3</sub>O–NO und führt zu einer sehr schnellen direkten Dissoziation des angeregten Moleküls, für das eine Lebensdauer in der Größenordnung von 10 fs abgeschätzt wurde<sup>2</sup>. Im folgenden Abschnitt werden Experimente zur Photodissoziation nach Anregung des S<sub>2</sub>-Zustandes mit 125 fs-Laserimpulsen einer Wellenlänge um 200 nm sowie die Auswertung der zeitabhängigen Ionensignale und deren Interpretation präsentiert.

### 3.1.1.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

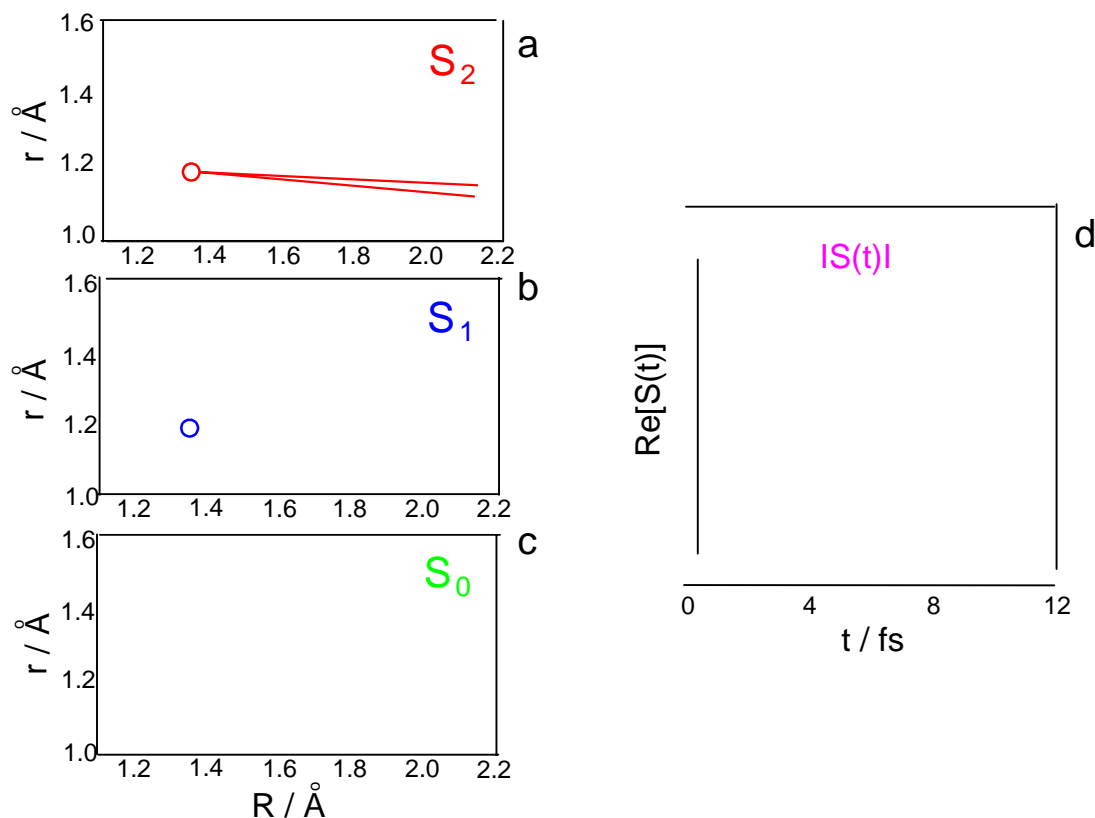
Zunächst soll anhand von Abb. 3.3 das Prinzip der Pump-Probe-Technik erläutert werden, welches in ähnlicher Weise in der gesamten hier vorliegenden Arbeit Verwendung findet. Die im Überschall-Molekularstrahl durch adiabatische Expansion gekühlten CH<sub>3</sub>ONO-Moleküle werden zunächst durch den Femtosekunden-Pump-Laserimpuls einer Wellenlänge  $\lambda_1$  um 200 nm ( $h\nu_1 = 6.2$  eV) vom Grundzustand S<sub>0</sub> aus in den elektronischen S<sub>2</sub>-Zustand angeregt und so die Photodissoziation gemäß



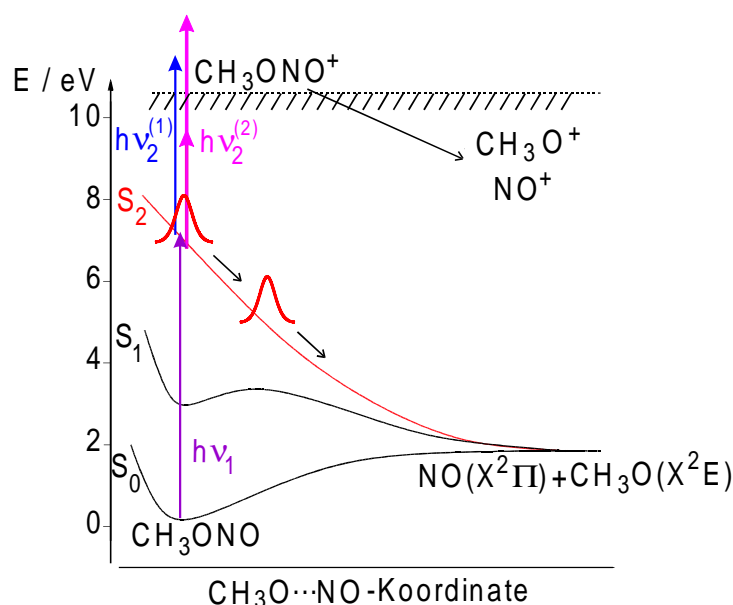
initiiert. Das auf der angeregten, repulsiven Potentialenergiefläche erzeugte Wellenpaket bewegt sich mit großer Geschwindigkeit in Richtung des Gradienten des Potentials entlang der CH<sub>3</sub>O–NO-Dissoziationskoordinate R in den CH<sub>3</sub>O + NO Ausgangskanal. Dabei wird die Überschußenergie, d.h. die Differenz aus elektronischer Anregungsenergie und CH<sub>3</sub>O–NO-Bindungsenergie, in kinetische Energie der Fragmente

---

<sup>2</sup>J. R. Huber gab den Anstoß zu den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Studien zu Methylnitrit.



**Abbildung 3.2:** Zweidimensionale Kontour-Plots der Potentialenergieflächen von syn-CH<sub>3</sub>ONO in den drei niedrigsten Singulett-Zuständen S<sub>0</sub> (c), S<sub>1</sub>(b) und S<sub>2</sub> (a). Die Plots sind dem Buch von R. Schinke [Sch93] entnommen, wobei die S<sub>0</sub>-Fläche durch die Summe zweier ungekoppelter Morse-Oszillatoren approximiert wurde, während die S<sub>1</sub>- und S<sub>2</sub>-Fläche in der Gruppe von J.R. Huber [NH86, SBH90] berechnet wurden. Die kleinen schraffierten Kreise in (a) und (b) deuten den Franck-Condon-Bereich der Anregung und die dicken, langen Pfeile den anschließenden Dissoziationspfad an. Die Koordinaten r und R sind in Abb. 3.1 definiert. Die Zeitabhängigkeit des Realteils der zu einem zeitabhängigen Wellenpaket gehörigen Autokorrelationsfunktion eines Modellsystems für direkte Photodissoziationen ist in (d) dargestellt (s. Text weiter unten).

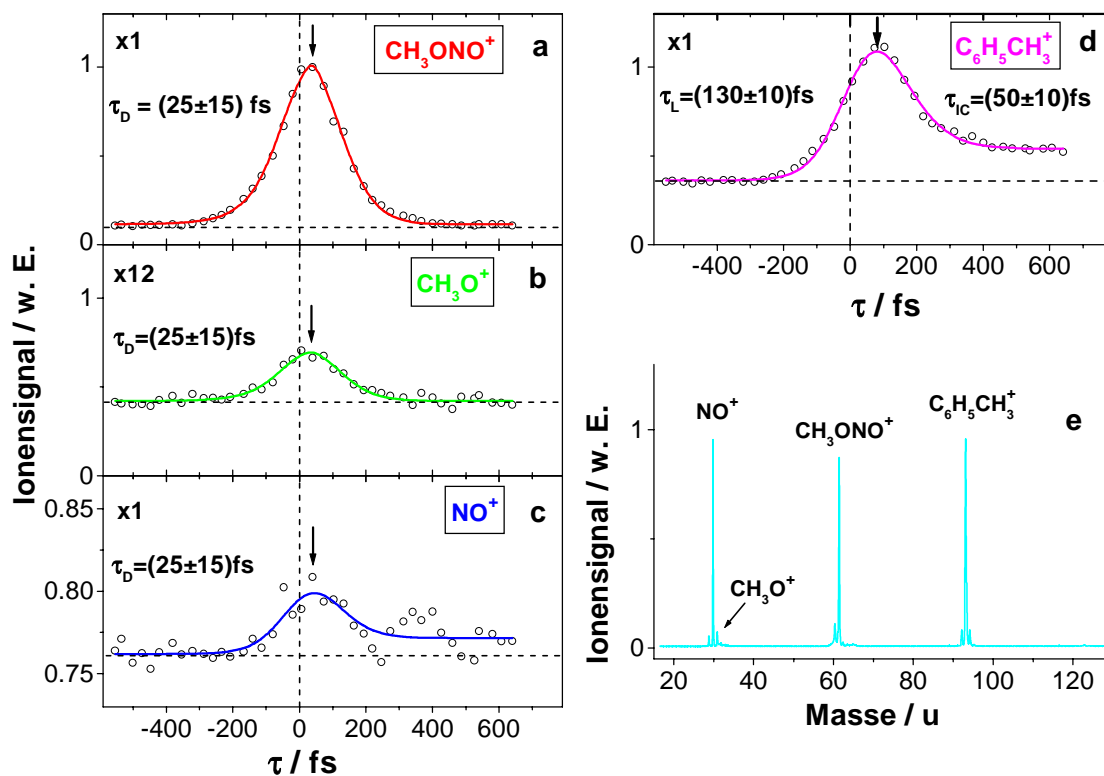


**Abbildung 3.3:** Schnitt durch die Potentialenergieflächen (vgl. Abb. 3.2a-c) der ersten drei elektronischen Zustände von Methylnitrit entlang der  $\text{CH}_3\text{O}\cdots\text{NO}$ -Koordinate. Den Kurven liegen die Ref. [NH86, SBH90, Sch93] zugrunde. Die Pump- und die beiden in den Experimenten verwendeten Probephotonenenergien ( $h\nu_2^{(1)}$  oder  $h\nu_2^{(2)}$ ) sind über die maßstabsgerechte Länge der Pfeile ebenfalls enthalten.

$\text{CH}_3\text{O}$  und  $\text{NO}$  umgewandelt. Die  $\text{N}=\text{O}$ -Schwingung wird bei der  $\text{S}_2$ -Dissoziation nicht angeregt. Deshalb bewegt sich das Wellenpaket bezüglich dieser Koordinate 'geradlinig' in den Ausgangskanal, was in Abb. 3.2a durch den langen, geraden Pfeil dargestellt ist und im Gegensatz zu der Situation für die  $\text{S}_1$ -Anregung (s. Abb. 3.2b) steht.

Die Ausbreitung (bzw. Dephasierung, s. unten) des Wellenpaketes wird im Experiment durch Variation der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pump- und dem Probeimpuls verfolgt. Letzterer ionisiert die  $\text{S}_2$ -angeregten  $\text{CH}_3\text{ONO}$ -Moleküle, so daß sie im Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden können. Bei einer Wellenlänge  $\lambda_2^{(1)}$  des Probeimpulses im Bereich um 265 nm ( $h\nu_1^{(1)} = 4.65$  eV) genügt angesichts eines  $\text{CH}_3\text{ONO}$ -Ionisationspotentials von  $\sim 10.8$  eV [MBD95] ein Probephoton zur Ionisation aus der FC-Region heraus. Bei einer Probeimpulswellenlänge um  $\lambda_2^{(2)} = 400$  nm ( $h\nu_1^{(2)} = 3.1$  eV) hingegen sind zwei Photonen nötig. Ist die Ausbreitung des Wellenpaketes auf der repulsiven Potentialkurve weit genug fortgeschritten, so ist keine Ionisation mehr möglich und das gemessene Signal fällt bei größeren Pump-Probe-

Verzögerungszeiten ab. Solange jedoch die Gesamtsumme der Photonenenergien sowohl das Ionisationspotential von Methylnitrit, als auch die  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}^+$ -Bindungsenergie  $E_0$  überschreitet, können die Methylnitritkationen zusätzlich fragmentieren, bevor sie detektiert werden. Für die Fragmentation steht ein Zeitraum von einigen 100 ns zur Verfügung, ehe die Ionen zum Detektor hin abgezogen werden. Dort werden dann anstelle von  $\text{CH}_3\text{ONO}^+$  die ionischen Fragmente  $\text{CH}_3\text{O}^+$  oder  $\text{NO}^+$  mit genau derselben Zeitabhängigkeit nachgewiesen werden wie das Elternmolekül. Insgesamt liegt ein sogenannter *AID-Prozeß* [WPB92, PWB93] vor (Absorption, Ionisation, Dissoziation). In Abb. 3.4 sind die zeitabhängigen Ionensignale für das Elternmolekül (a), die Fragmente (b,c) sowie für Toluolmoleküle (d) für eine Pumpwellenlänge von 199 nm (6.23 eV) und eine Probewellenlänge von 265 nm (4.67 eV) gezeigt. Mit zunehmender



**Abbildung 3.4:** Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- ( $\lambda_1 = 199$  nm) und Probeimpuls ( $\lambda_2^{(1)} = 265$  nm) für Methylnitrit (a), seine Fragmente (b,c) und zu Kalibrationszwecken für Toluol (d). Die durchgezogenen Linien in (a-c) sind theoretische Anpassungskurven für die Zeitkonstante  $\tau_D = 25$  fs und die Laserimpulsbreite  $\tau_L = 130$  fs. Das zugehörige Massenspektrum (e) ist ebenfalls gegeben. Die Größenverhältnisse der Signale sind den Faktoren in den linken oberen Bildecken zu entnehmen.



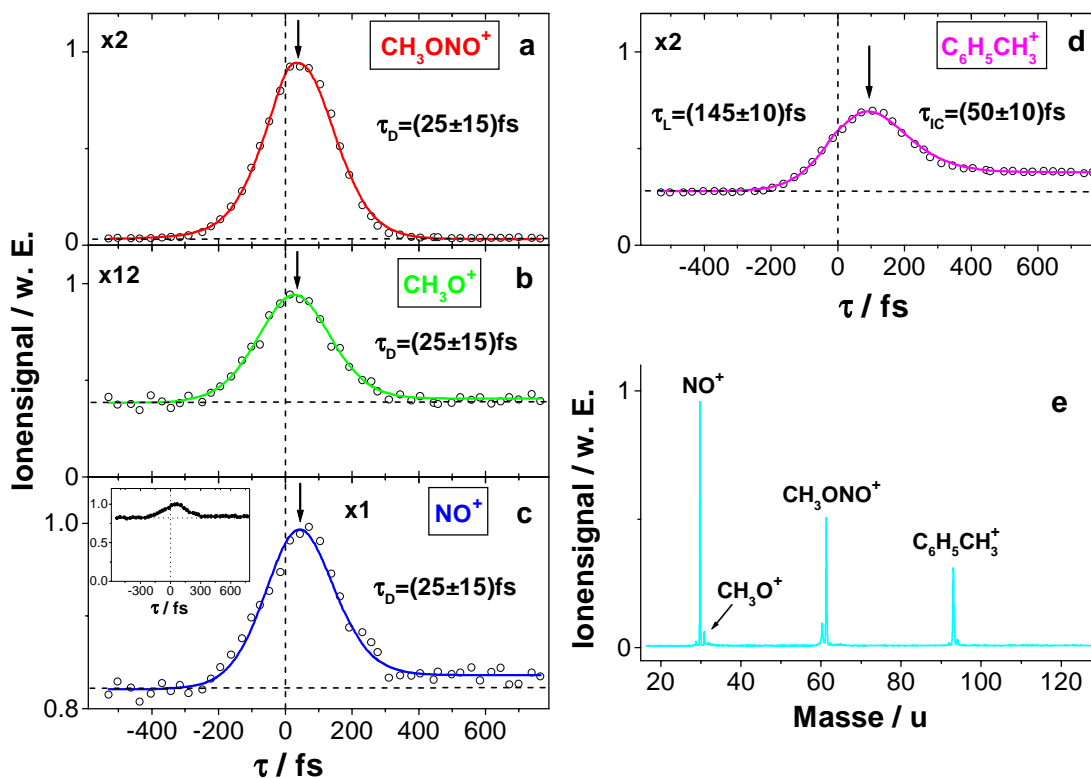
Verzögerungszeit steigt das Elterionensignal für überlappende Laserimpulse zunächst schnell an, um dann aufgrund des direkten Dissoziationsprozesses fast ebenso rasch wieder abzufallen. In Abb. 3.4e ist zur Illustration das zugehörige Massenspektrum für die jeweiligen Signalmaxima dargestellt. Toluol wurde zu Kalibrationszwecken in kleinen Mengen (0.5 Vol%) ebenfalls in den Molekularstrahl gegeben, da dessen Dynamik bekannt ist und man das entsprechende Signal zur Bestimmung der Laserimpulsdauer sowie des Zeitnullpunktes heranziehen kann. Diese Größen sind für die Auswertung der Methylnitritsignale unerlässlich. Da sich die Dynamik des angeregten Zustandes auf einer Zeitskala vollzieht, die erheblich kürzer als die zeitliche Länge der verwendeten Laserimpulse ist, kann man die 'Lebensdauer'<sup>3</sup>  $\tau_D$  des  $S_2$ -Zustandes nur durch eine sehr sorgfältige Signalanalyse ableiten. Die nun skizzierte Vorgehensweise basiert auf dem in Kap. 2.2.1 detailliert erläuterten Modell zur Beschreibung der Licht-Materie-Wechselwirkung und findet in der vorliegenden Arbeit auch in allen folgenden Kapiteln durchgängig ihre Anwendung. Es muß ausdrücklich betont werden, daß die Erfassung der zugrundeliegenden Prozesse auf der Basis eines solchen Modell nur eine, abhängig vom jeweils betrachteten System, mehr oder weniger zutreffende Näherung darstellt. Nichtsdestotrotz vermag diese, unter Berücksichtigung entsprechend großer Fehlertoleranzen, zu nützlichen Aussagen hinsichtlich einer Charakterisierung der molekularen Vorgänge zu führen. Die kohärente resonante Wechselwirkung der  $CH_3ONO$ -Moleküle mit dem Laserfeld wird in dem Modell durch optische Bloch-Gleichungen unter der Annahme eines einfach exponentiellen Zerfalls (Zeitkonstante  $\tau_D$ ) des angeregten  $S_2$ -Zustandes beschrieben. Das so erhaltene Differentialgleichungssystem führt nach numerischer Lösung und Faltung mit der Zeitabhängigkeit der Probeimpulsintensität zu simulierten zeitabhängigen Ionensignalen (s. Kap. 2.2.1 für eine genaue Beschreibung). Die Zeitkonstante  $\tau_D$  wird während der Anpassungsprozedur als für das Gleichungssystem wesentlicher Parameter so lange variiert, bis die Differenz zwischen den gemessenen Ionensignalen und den 'theoretischen' Anpassungskurven minimiert ist. Die optimale Anpassung beinhaltet inhärent auch den Verzögerungszeitnullpunkt zwischen Pump- und Probeimpuls.

Abb. 3.5 basiert auf einer Messung, die zu derjenigen von Abb. 3.4 prinzipiell analog ist. Allerdings ist hier die Impulsdauer mit  $\tau_L = 145$  fs etwas länger und die Fluenz

---

<sup>3</sup>Man sollte hier besser von einer den dynamischen Vorgang beschreibenden Zeitkonstanten sprechen, s. Begründung und Diskussion weiter unten.

des Probeimpulses ungefähr zwei Mal größer. Die größere Probelerintensität macht



**Abbildung 3.5:** Zeitabhängige Ionensignale und Massenspektrum wie in Abb. 3.4 bei einer etwas längeren Impulsdauer von  $\tau_L = 145$  fs und einer etwa zwei Mal größeren Fluenz des Probeimpulses.

sich im Massenspektrum (Abb. 3.5e) dadurch bemerkbar, daß der NO<sup>+</sup>-Fragmentpeak, der hauptsächlich infolge dissoziativer Einfarbenionisation entsteht (s. den Einsatz in Abb. 3.5c mit einem sehr großen, zeitunabhängigen Einfarbenuntergrund), nun im Vergleich zum Elternionenpeak CH<sub>3</sub>ONO<sup>+</sup> angewachsen ist.

Unabhängig von der verwendeten Impulslänge  $\tau_L$ , d.h. 130 fs (Abb. 3.4) oder 145 fs (Abb. 3.5), wird die beste Kurvenanpassung für eine Zeitkonstante  $\tau_D = (25 \pm 15)$  fs erzielt. Der Grund dafür, daß die Angabe einer im Vergleich zur Laserimpulsbreite von  $\tau_L = 130$  fs viel kürzeren Zeitkonstante überhaupt möglich ist, liegt darin, daß gemäß Kap. 2.2.1 für kurze Zerfallszeiten  $\tau_D$ , wenn also keine im Vergleich zu einer Kreuzkorrelationskurve merkliche Signalverbreiterung bzw. -asymmetrie auftritt, die gemessene Position des Ionensignalmaximums in bezug auf den Verzögerungszeitnullpunkt ein empfindliches Maß für die Zeit  $\tau_D$  ist. Entsprechend den Simulationen in Kap. 2.2.1

verschiebt sich die Lage  $\tau_m$  des Maximums von  $\tau_m = 20$  fs für  $\tau_D = 10$  fs nach  $\tau_m = 60$  fs für  $\tau_D = 40$  fs. Dieser Effekt hängt nur schwach von der Impulsform [Gauß or  $\text{sech}^2(t)$ ] sowie der Impulsbreite ab. Die Impulslänge wurde während der Experimente kontinuierlich kontrolliert und korrigiert, weshalb man Änderungen der zeitlichen Impulsbreite von mehr als  $\pm 10\%$  ausschließen kann. Die Reproduzierbarkeit der Position der Signalmaxima liegt in einem Intervall von  $\pm 10$  fs. Der Verzögerungszeitnullpunkt wird bei jeder Messung mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  fs mit Hilfe des simultan gemessenen Toluolkalibrationssignals bestimmt, dessen Lebensdauer bekannt ist (vgl. Kap. 2.4.2). Daher kann die interessierende Zeitkonstante als in dem Intervall  $\tau_D = (10 \dots 40)$  fs liegend abgeschätzt werden, d.h. man kann für die Zeitkonstante  $\tau_D$  einen Wert von  $(25 \pm 15)$  fs angeben, der jedoch eine Fehlertoleranz von 60% impliziert.

Die optimale Anpassung (durchgezogene Linien in Abb. 3.4 und Abb. 3.5) erhält man dann, wenn man für  $\tau \lesssim 0$  (d.h. als Pumpimpuls fungiert dann derjenige bei 265 nm und als Probeimpuls der bei 199 nm) einen schnellen Zerfallsprozeß ( $< 100$  fs) einbezieht, der jedoch lediglich mit einem sehr geringen Gewicht [(4-8)% in bezug auf den Hauptprozeß für  $\tau \gtrsim 0$ ] zum Transientensignal beiträgt. Die Absorption von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  bei 265 nm ist viel schwächer als bei 199 nm (vgl. Abb. 3.1), weshalb man die entsprechende Lebensdauer nicht genauer durch die Anpassungsprozedur bestimmen kann.

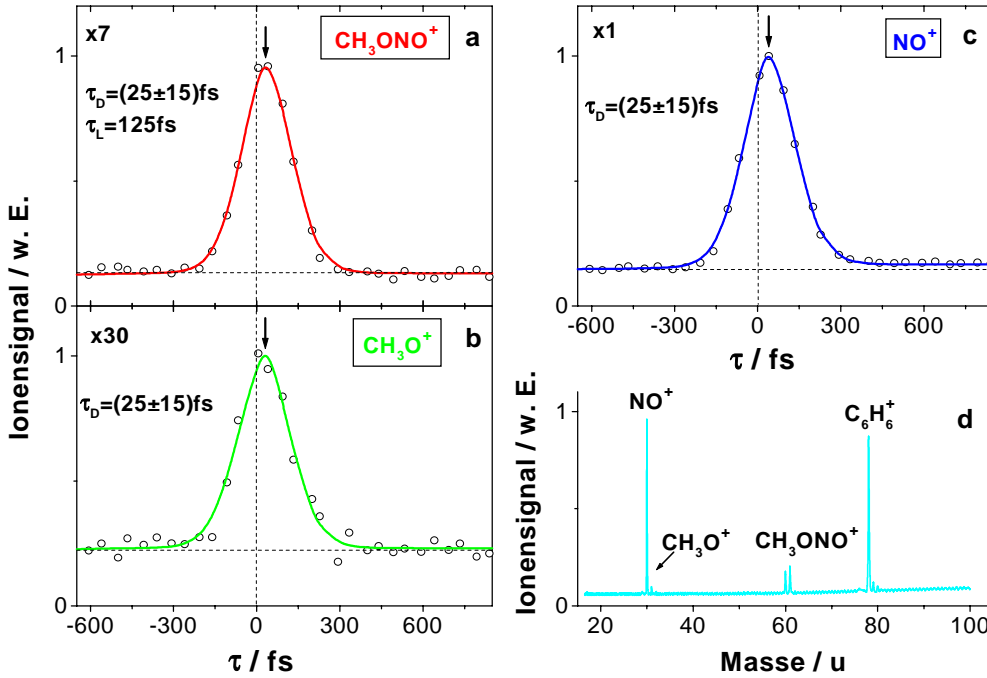
Das Untergrundsignal für  $\text{CH}_3\text{ONO}^+$  ( $\tau \ll 0$  in in Abb. 3.4 und Abb. 3.5) wird hauptsächlich durch Zweiphotonenabsorption bei 199 nm verursacht. Hierbei führt die Gesamtenergie von 12.46 eV, wie oben bereits erwähnt, nicht nur zur Ionisation des Elternmoleküls, sondern auch zur Dissoziation des Ions und damit zur Bildung von  $\text{NO}^+$ - und  $\text{CH}_3\text{O}^+$ -Fragmenten (Abb. 3.4b, c und Abb. 3.5b, c). Der Grenzwert für die Fragmentation des Elternions ist näherungsweise durch die Relation

$$\text{IP}(\text{CH}_3\text{ONO}) + E_0(\text{CH}_3\text{O-NO}^+) = \text{IP}(\text{NO}) + D_0(\text{CH}_3\text{O-NO}) \quad (3.3)$$

gegeben und läßt sich zu 11.06 eV abschätzen, wenn man das Ionisationspotential  $\text{IP}(\text{NO}) = 9.26$  eV [HH79] und die Bindungsenergie  $D_0 = 1.8$  eV des neutralen Moleküls (Gl. 3.1) einbezieht. Zur Bindungsenergie  $E_0 \sim 0.26$  eV im Ion gelangt man dann unter Verwendung von  $\text{IP}(\text{CH}_3\text{ONO}) \sim 10.8$  eV (s. Abb. 3.3). Die Dominanz des  $\text{NO}^+$ -Signals gegenüber demjenigen von  $\text{CH}_3\text{O}^+$  (Abb. 3.4 und Abb. 3.5) bedeutet, daß das Ionisationspotential von  $\text{CH}_3\text{O}$  höher als das für  $\text{NO}$  sein muß. Die Fragmentation des El-

ternions nach simultaner Absorption eines Pump- und eines Probephotons ( $\tau = 0$ ) hingegen ist vernachlässigbar, weil die Gesamtenergie der beiden Photonen (10.9 eV) unterhalb der Dissoziationsschwelle des Ions bleibt. Der kleine Peak jeweils des  $\text{NO}^+$ - und des  $\text{CH}_3\text{O}^+$ -Signals bei  $\tau = 0$  ist durch Zwei-Probephotonen-Ionisation bedingt, was durch Vergleich des  $\text{NO}^+$ -Signals in Abb. 3.4c mit demjenigen in Abb. 3.5c ersichtlich wird, wenn man die zweimal höhere Probestrahlintensität in Abb. 3.5c berücksichtigt. Für größere Verzögerungszeiten ( $\tau \gg 0$ ) ist ein im Vergleich zum Untergrundsignal ( $\tau \ll 0$ ) kleines, aber doch signifikantes, endliches  $\text{NO}^+$ -Signal vorhanden, das durch Zwei-Probephotonen-Ionisation der neutralen NO-Fragmente entsteht, also in einem *ADI-Prozeß* [WPB92, PWB93] (Absorption, Dissoziation, Ionisation). Gemäß Abb. 3.3 entstehen bei der Dissoziation von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  im  $\text{S}_2$ -Zustand die NO-Fragmente ausschließlich in dem elektronischen Grundzustand ( $X^2\Pi$ ). Falls der niedrigste elektronisch angeregte  $\tilde{A}$ -Zustand von NO bei 5.48 eV [HH79] besetzt würde, so sollte für  $\tau \gg 0$  ein starkes  $\text{NO}^+$ -Signal infolge der Absorption nur eines 4.7 eV-Probephotons beobachtet werden.

Zum Vergleich wurde das Experiment mit einer Pumpwellenlänge  $\lambda_1 = 205$  nm und einer Probewellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 410$  nm wiederholt. Die Resultate sind in Abb. 3.6 zusammengefaßt. Das Elternionensignal unterliegt für  $\tau \geq 0$  innerhalb der Fehlergrenzen der identischen Zeitabhängigkeit wie in Abb. 3.4 und Abb. 3.5, wodurch die ultraschnelle Zeitkonstante von  $\tau_D = (25 \pm 15)$  fs bestätigt wird, die mit der nach der Anregung des  $\text{S}_2$ -Zustandes sich entwickelnden Dynamik in Zusammenhang steht. Die durchgezogenen Kurven sind wieder mit Hilfe des oben beschriebenen theoretischen Modells entstanden, bei welchem nur ein Zerfallsprozeß auf die  $\text{S}_2$ -Zustandsanregung bei 205 nm folgt. Man muß in diesem Fall keine weitere Zeitkonstante für  $\tau \leq 0$  berücksichtigen, da keine Absorption von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  bei 410 nm erfolgt. Während das Untergrundsignal des NO-Ions sich kaum von den entsprechenden in Abb. 3.4c und Abb. 3.5c unterscheidet, ist das Peaksignal bei  $\tau = 0$  sehr viel stärker. Dies beruht darauf, daß bei  $\lambda_2^{(2)} = 410$  nm für die Ionisation von angeregtem  $\text{CH}_3\text{ONO}$  eine Zwei-Probephoton-Absorption nötig ist, welche durch die höhere Intensität der Laserimpulse bei  $\lambda_2^{(2)}$  im Vergleich zu derjenigen bei  $\lambda_2^{(1)} = 267$  nm begünstigt wird. Aufgrund der höheren Überanregung ist dies mit einer verstärkten Fragmentation der ionisierten Elternmoleküle verbunden (s. auch die Peakverhältnisse im zugehörigen Massenspektrum der Abb. 3.6d). Im Falle von  $\lambda_2^{(1)} = 267$  nm ist die Zwei-Probephoton-Absorption (hohe Fragmentationsrate) ein



**Abbildung 3.6:** Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- ( $\lambda_1 = 205$  nm) und Probeimpuls ( $\lambda_2^{(2)} = 410$  nm). Die durchgezogenen Linien in (a-c) sind theoretische Anpassungskurven für die Zeitkonstante  $\tau_D = 25$  fs und die Laserimpulsbreite  $\tau_L = 125$  fs. Das entsprechende Massenspektrum (d) dient zum Vergleich der Signalintensitäten. Man beachte, daß der Fragmentpeak im Verhältnis zum Elternpeak sehr viel größer ist als bei den Messungen mit  $\lambda_2^{(1)} = 265$  nm, da bei Absorption von zwei Probephtonen bei  $\lambda_2^{(2)}$  die Überschußenergie und damit die Fragmentationsrate der Elternionen im Vergleich zur Absorption eines Probephtons bei  $\lambda_2^{(1)}$  steigt.

kleiner Konkurrenzkanal zur Ein-Probephton-Absorption. Bei  $\lambda_2^{(2)} = 410$  nm dagegen stellt sie den ausschließlichen Ionisationspfad dar. Die im Verlauf der Dissoziation gebildeten neutralen NO-Produkte können nur durch nichtresonante Absorption von mindestens drei Probephtonen bei 3.02 eV ionisiert werden. Daher ist dieser Signalbeitrag für längere Verzögerungszeiten ( $\tau \gg 0$ ) sehr schwach (Abb. 3.6c). Im Hinblick auf die Zeitkonstante  $\tau_D = 25$  fs erhebt sich die Frage, welche physikalische Interpretation man ihr zuschreibt. Die Genauigkeit, die man mit der beschränkten Zeitauflösung dieses Experimentes erzielen kann, ist zu gering, um signifikante Unterschiede bei den verschiedenen Probeenergien festzustellen oder aber mit Sicherheit auszuschließen.

Die Zeitkonstante  $\tau_D$  kann kürzer (s. unten), aber nicht länger als die *Dissozia-*

tionsdauer von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  nach Anregung des  $\text{S}_2$ -Zustands bzw. der Fragmentbildungsdauer sein. In diesem Zusammenhang ist die *Entstehungszeit* der neutralen Dissoziationsprodukte  $\text{NO}$  und  $\text{CH}_3\text{O}$  von großem Interesse, da man den Dissoziationsprozeß erst dann als abgeschlossen betrachten kann, wenn die  $\text{CH}_3\text{O}-\text{NO}$ -Bindung tatsächlich gebrochen ist und die Fragmente so weit separiert sind, daß sie als solche detektiert werden können. Zur Ermittlung der Anstiegszeit bzw. für eine präzise Analyse des entsprechenden  $\text{NO}$ -Kanals ist das  $\text{NO}^+$ -Signal bei längeren Verzögerungszeiten jedoch zu schwach. Eine höhere Probephotonenenergie ( $h\nu_2^{(2)} \geq 5.48 \text{ eV}$ ), bei der die Ionisation der  $\text{NO}$ -Produkte im Grundzustand über einen resonanten Zwischenzustand abläufe, könnte hier Abhilfe schaffen.

Zur Interpretation der Zeitkonstanten  $\tau_D$  muß man die *Wellenpaketdynamik* berücksichtigen, die mit der Anregung des  $\text{S}_2$ -Zustandes durch ultrakurze und damit spektral entsprechend breite Laserimpulse initiiert wird. Wie in Abb. 3.3 ersichtlich ist, bewegt sich das zu Beginn durch die Anregung erzeugte Wellenpaket entlang der repulsiven Koordinate der  $\text{S}_2$ -Potentialenergiefläche, wobei elektronische Energie in kinetische Fragmentenergie umgewandelt wird. Das Wellenpaket verläßt schließlich das Franck-Condon-Fenster, so daß keine Ionisation durch die verwendeten Probelerimpulse mehr möglich ist. Es ist zu erwarten, daß  $\tau_D$  die Verweildauer des angeregten Wellenpaketes im Franck-Condon-Bereich widerspiegelt, die kürzer als die Produktentstehungszeit sein kann.  $\tau_D$  ist dann zwar ein nützlicher Indikator bzw. ein grobes Maß dafür, wie schnell die Dissoziation abläuft, da sie von der Steilheit der repulsiven Potentialkurve abhängt. Sie wird jedoch in der Regel nicht identisch mit der Zerfallszeit von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  sein, wenn letztere als die Zeitdauer für die Nachweisbarkeit der Fragmente, d.h. ihrer 'tatsächlichen' Separation aufgefaßt wird.

Im folgenden soll diskutiert werden, weshalb es bei einer direkten Photodissoziation, selbst wenn man den Signalanstieg der Produkte genau verfolgen kann, besser ist, von einer 'den dynamischen Vorgang beschreibenden Zeitkonstanten' zu sprechen, als von der 'Lebensdauer' des Moleküls. Letztgenannte wird normalerweise mit einem statistischen Prozeß assoziiert, welcher sich durch ein exponentielles Zeitgesetz beschreiben läßt, was in dem hier betrachteten Fall jedoch nicht korrekt ist. Zur Erläuterung kann man zunächst feststellen, daß die Wellenpaketdynamik selbst keiner exponentiellen Zeitabhängigkeit unterworfen ist. Auf der hier vorliegenden zweidimensionalen Potentialenergiefläche  $V(R, r)$  läßt sich nach der Anregung durch den ultrakurzen und

deshalb spektral breiten Laserimpuls ein *Wellenpaket* als eine kohärente Superposition stationärer Zustände  $\Psi_f(R, r; E_f, n)$  und unter Berücksichtigung des Phasenfaktors  $e^{-iEt/\hbar}$  bzw. der Vibrationsquantenzahlen  $n$  der Zustände wie folgt konstruieren<sup>4</sup> [Sch93]:

$$\Phi_f(R, r; t) = \int dE_f \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} c(E_f, n) \Psi_f(R, r; E_f, n) e^{-iE_f t/\hbar}. \quad (3.4)$$

Die Koeffizienten  $c(E_f, n)$  sind durch die Anfangsbedingung

$$\Phi_f(R, r; t = 0) = \mu_{fi}^{(e)} \Psi_i(R, r; E_i) \quad (3.5)$$

festgelegt, d.h. das Wellenpaket ist zu Beginn die mit der Übergangsdipolfunktion  $\mu_{fi}^{(e)}(R, r)$  multiplizierte Wellenfunktion des Elternmoleküls im Grundzustand. Man erhält

$$c(E_f, n) = \frac{1}{2\pi\hbar} \langle \Psi_f(E_f, n) | \mu_{fi}^{(e)} | \Psi_i(E_i) \rangle. \quad (3.6)$$

Die Dynamik des Wellenpaketes läßt sich durch die sog. *Autokorrelationsfunktion*  $S(t)$  beschreiben, die den zeitabhängigen Überlapp des Wellenpaketes mit dem in Gleichung 3.5 definierten Startwellenpaket  $\Phi_f(R, r; t = 0)$  erfaßt:

$$\begin{aligned} S(t) &= \langle \Phi_f(0) | \Phi_f(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dE_f \sum_{n_{\min}}^{n_{\max}} \left| \langle \Psi_f(E_f, n) | \mu_{fi}^{(e)} | \Psi_i(E_i) \rangle \right|^2 e^{-iE_f t/\hbar}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Da das Wellenpaket  $\Phi_f(R, r; t = 0)$  eng mit dem Franck-Condon-Bereich für den Anregungsschritt verknüpft ist, ist die Funktion  $S(t)$  ein Maß für das Herauslaufen des Wellenpaketes aus dem Franck-Condon-Bereich der Grundzustands- und der angeregten Potentialenergiefläche. Eine solche Autokorrelationsfunktion eines Modellsystems für direkte Photodissoziationen wurde von R. Schinke berechnet [Sch93] und ist in Abb. 3.2d wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß  $|S(t)|$  nicht exponentiell, sondern 'gaußförmig' abnimmt. Dies ist auch anschaulich verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich die Ausbreitung des 'Schwerpunktes' oder Zentrums eines Wellenpaketes mit Hilfe der klassischen Bewegungsgleichungen eines Teilchens beschreiben läßt. Das Wellenpaket muß in der Anfangsphase erst 'beschleunigt' werden, ehe es sich entlang der repulsiven Potentialkurve in Richtung des Ausgangskanals bewegt. Die

---

<sup>4</sup>Es genügt, der Einfachheit halber diskrete Schwingungszustände der Besetzung  $n$  statt eines Kontinuums anzunehmen.

näherungsweise gaußförmige Signalabnahme der Korrelationsfunktion bei direkter Dissoziation wird durch die Rechnungen von N. E. Henriksen [Hen95] bestätigt.

Bei einem Vergleich der Autokorrelationsfunktion mit gemessenen Ionensignalen muß allerdings noch ein zweiter Franck-Condon-Bereich für den Ionisierungsschritt bzw. der Verlauf der ionischen Potentialenergiefläche berücksichtigt werden. Es ist durchaus möglich, daß bei einer genügend hohen Überschußenergie im Ion die Ionisationswahrscheinlichkeit zunächst in wesentlich schwächerem Maße abnimmt, als der Bewegung des Wellenpaketes entspricht. Der Signalverlauf wird in diesem Fall zu Beginn eher plateauförmig sein und das Signal bei Erreichen des Bereichs, in welchem die ionische Potentialfläche energetisch gerade nicht mehr erreicht wird, sehr schnell abnehmen. Insgesamt ähnelt der zeitliche Signalverlauf dann eher einer abgerundeten Stufenfunktion als einer Gauß- oder einer Exponentialfunktion (vgl. Kap. 4.1.4).

Experimente mit 30 fs-Laserimpulsen zu einem Protonentransfer im angeregten Zustand von E. Riedle und seiner Gruppe [LWR00] haben ein nicht-exponentielles Signalanstiegsverhalten bestätigt. E. Riedle und seine Mitarbeiter beobachteten nach Initiierung des Protonentransfers eine stimulierte Emission mit einem auf die Geometrieänderung zurückzuführenden großen Stokes-Shift. Das entsprechende Signal stieg mit einer Verzögerung von 60 fs fast stufenförmig an. Die Autoren erklärten dies mit einer 60 fs langen, 'ballistischen' Bewegung des Protons (aufgrund seiner Trägheit) anstelle einer Entvölkerung, die durch eine Ratenkonstante charakterisiert werden könnte. In analoger Weise ist die Bewegung des Wellenpakets, die, wie oben bereits erwähnt, klassischen Bewegungsgleichungen gehorcht, eher als ein 'ballistischer' denn als ein rein statistischer Akt aufzufassen. Ein bestimmter Mindestwert für die Zeitdauer des betrachteten Prozesses kann nicht unterschritten werden.

Simulationen von H.-H. Ritze (s. Kap. 4.1.2) zeigen, daß bei Verwendung von Laserimpulsen, die erheblich länger sind, als es der Zeitskala der molekularen Dynamik entspricht, der oben diskutierte, stufenförmige Signalabfall oder -anstieg verdeckt wird und ein Signalverlauf gemessen wird, der sich von demjenigen, den man unter Annahme eines etwa gleich schnellen exponentiellen Zerfalls erhält, praktisch nicht unterscheidet. Deshalb ist die in der vorliegenden Arbeit gewählte Näherung eines exponentiellen Zeitverlaufs im Rahmen der beschränkten Zeitauflösung zulässig und die ermittelte Zeitkonstante  $\tau_D$  gibt ungefähr die Verweildauer des angeregten Wellenpakets im



Franck-Condon-Bereich an, auch wenn dieser in Wirklichkeit 'abrupt' verlassen wird.

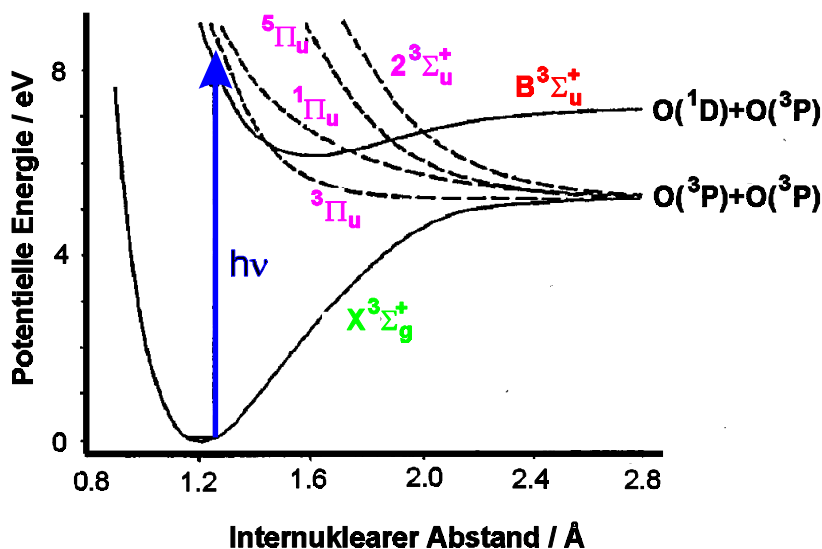
Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch die Pump-Probe-Technik mit fs-Laserimpulsen der direkte Zerfallsmechanismus bei der Photodissoziation von Methylnitrit nach Anregung des  $S_2$ -Zustandes durch Echtzeitmessungen unmittelbar bestätigt werden konnte. Die zugrundeliegende Wellenpaketdynamik wird durch die Zeitkonstante  $\tau_D = (25 \pm 15)$  fs beschrieben. Die bei der direkten Dissoziation der Moleküle im  $S_2$ -Zustand als Produkte entstehenden NO-Moleküle werden in ihrem elektronischen Grundzustand  $X^2\Pi$  gebildet.

In diesem Kapitel wurden zudem verschiedene Aspekte der Wellenpaketdynamik diskutiert, auf die in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit desöfteren zurückgegriffen wird. Das zur Auwertung der zeitabhängigen Ionensignale angewandte, vereinfachte Modell ist im Rahmen der experimentellen Gegebenheiten geeignet, die gemessenen Signalverläufe zufriedenstellend zu reproduzieren.

### 3.1.2 VUV-Photodissoziation von Sauerstoff im Schumann-Runge-Bandensystem

#### 3.1.2.1 Stand der Forschung

Molekularer Sauerstoff absorbiert in der VUV-Region (Vakuum-Ultraviolett) um 155 nm (8 eV) vorrangig infolge vibronischer Übergänge  $B^3\Sigma_u^-(v') \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v'')$  mit einer Kante bei 6.18 eV. Die Absorptionsbanden in diesem spektralen Bereich werden *Schumann-Runge-Banden* genannt. Sie sind nicht nur für die Laserdiagnostik in der Verbrennungsforschung von großer Bedeutung, sondern vor allem auch für die Atmosphärenchemie, weil die Photoabsorption in diesem Bandensystem und in Ozon ( $O_3$ ) die Eindringtiefe solarer VUV-Strahlung in die Stratosphäre und Troposphäre kontrolliert und dort die Hauptquelle reaktiver Sauerstoffatome bildet. Deshalb haben die S.-R.-Banden seit den Anfängen molekularer Spektroskopie sehr viel Aufmerksamkeit erfahren, was in einer immensen Fülle von Publikationen seinen Niederschlag gefunden hat (s. z.B. [LOC95] und die Referenzen darin). Der B-Zustand koppelt im wesentlichen durch Spin-Bahn-Wechselwirkung an vier Kontinuumzustände ( $^1\Pi_u$ ,  $^3\Pi_u$ ,  $^5\Pi_u$  und  $2^3\Sigma_u^+$ ), die für seine Prädissoziation verantwortlich sind (s. Abb. 3.7). Wie in Experi-



**Abbildung 3.7:** Schnitt durch die Potentialenergieflächen des Sauerstoffmoleküls entlang der Kernabstandscoordinate für den angeregten  $B^3\Sigma_u^-$ -Zustand, den  $X^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand sowie für vier Kontinuumszustände  $1\Pi$ ,  $2^3\Sigma_u^+$ ,  $3\Pi_u$  und  $5\Pi_u$ , die für die Prädissociation des B-Zustandes verantwortlich sind (in Anlehnung an eine Abbildung aus [LHL98]).

menten der Gruppe von Y. T. Lee [LHL98] mit Photofragment-Translationsspektroskopie unter Verwendung von ns-Laserimpulsen bei einer Wellenlänge von 157 nm demonstriert wurde, liefert nur einer dieser repulsiven Zustände ( $3\Pi_u$ ) einen vernachlässigbar kleinen Beitrag (0.2% in bezug auf den fast ausschließlich angeregten B-Zustand) zur Absorption, während alle anderen drei Zustände nicht direkt vom Grundzustand aus erreicht werden können. Bei hohen Anregungsenergien weit über der Dissoziationsgrenze für den B-Zustand (bei 7.08 eV) dominiert die direkte Dissoziation in  $O(^3P)$  und  $O(^1D)$  mit einer Quantenausbeute von Eins [LSB77]. Bei der Prädissociation bei niedrigeren Anregungsenergien hingegen entstehen die Fragmente  $O(^3P) + O(^3P)$ . Auf der Basis dessen wurde in Referenz [LHL98] festgestellt, daß bei  $\lambda = 157$  nm das Verzweungsverhältnis zwischen direkter Dissoziation und Prädissociation des B-Zustandes 99% übersteigt. Daher sollte die Absorption eines 155 nm-Photons wie in dem in der vorliegenden Arbeit erläuterten Experiment fast ausschließlich zu der ultraschnellen direkten Dissoziation von  $O_2$ -Molekülen in  $O(^3P)$  und  $O(^1D)$  führen. Bei der  $F_2$ -Excimerlaserwellenlänge von 157 nm konnten Y. Matsumi und M. Kawasaki [MK90] durch (2+1) REMPI und das Messen der Produkt-Doppler-Profile ebenso wie Y.-L. Huang und R. J. Gordon durch LIF-Nachweis [HG91] die nicht-statistischen Fein-

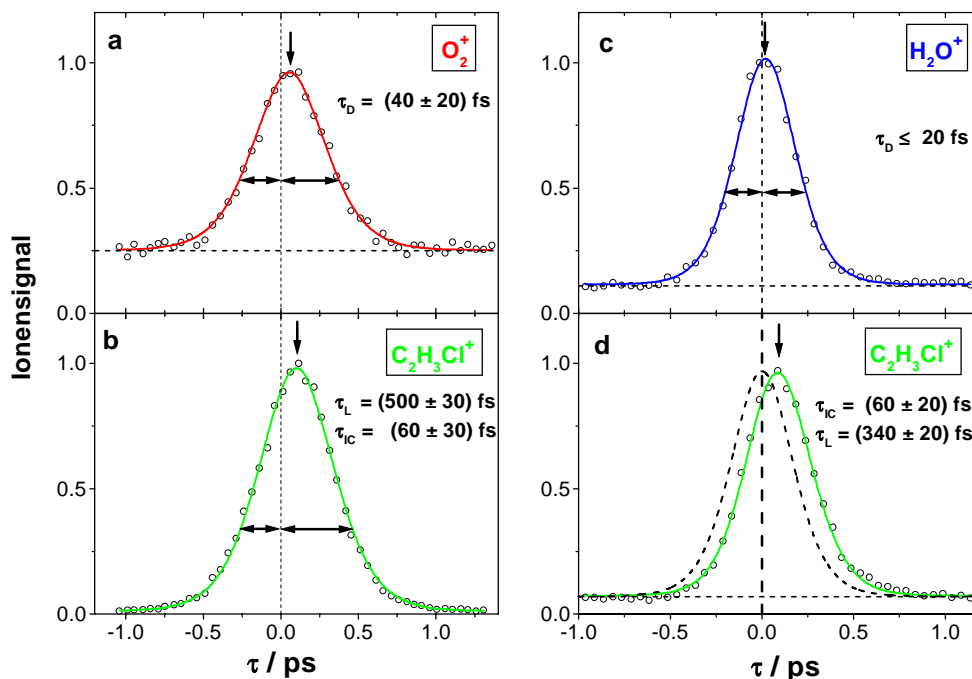
strukturverzweigungsverhältnisse bei den atomaren Fragmenten  $O(^3P_J)$  ermitteln. Eppink et al. berichteten [EPJ98] aufgrund von Vektorkorrelationsexperimenten bei einer Dissoziationsenergie von (7.7-7.9) eV von einem maximalen 'Alignment' der  $O(^1D)$ -Atome. Infolge der  $O_2$ -Photodissoziation werden also hauptsächlich  $O(^3P_2)$ -Atome in Koinzidenz mit denjenigen Sauerstoffatomen gebildet, die sich im Zustand  $^1D_2$  und der Projektionsquantenzahl  $M_L = 0$  befinden. Zu dem Runge-Schumann-Kontinuum zwischen 130 nm und 177 nm existieren auch eine Reihe von Rechnungen, wie z.B. von P. S. Julienne [Jul76] oder A. C. Allison et al. (s. [AGD86] und Zitate darin).

### 3.1.2.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

In bezug auf die Ionensignale, die sich im Falle einer direkten Photodissoziation von Sauerstoffmolekülen aus einem Pump-Probe-Experiment ergeben, ist ein ähnlicher Zeitverlauf zu erwarten wie für Methylnitrit im vorangehenden Unterkapitel. Daß es sich bei der Anregung von Sauerstoff-Molekülen mit einer Energie von 8 eV ebenfalls um eine direkte und damit sehr schnelle Photodissoziation handelt, ist nicht nur mit Blick auf die verschiedenen Potentialkurvenberechnungen (s. oben) zu erwarten, sondern auch aufgrund der maximalen Anisotropien, die erst kürzlich bei den Messungen der Fragment-Winkelverteilungen des Rückstoßgeschwindigkeitsvektors  $\vec{v}$  [LHL98] sowie des Gesamtdrehimpulsvektors  $\vec{J}$  [EPJ98] im Schwerpunktssystem in bezug auf die Polarisationsrichtung des Lasers erhalten wurden. Bei dieser Art von Experimenten sind solche maximalen Werte nur dann möglich, wenn die Dissoziationslebensdauer  $\tau_D$  des Elternmoleküls klein im Vergleich zu dessen Rotationsperiode  $\tau_{rot}$  ist. Bei  $O_2$  beträgt  $\tau_{rot} \approx 100$  ps.

Mit dem hier vorgestellten Experiment kann die Femtosekundendissoziation von  $O_2$  im Schumann-Runge-Bandensystem im Gegensatz zu obigen Vektorkorrelationsexperimenten jedoch erstmalig *direkt* gezeigt werden, wie dies auch im vorherigen Kapitel für Methylnitrit der Fall war. Dabei wird die 'Lebensdauer' der Sauerstoffmoleküle nicht im Sinne einer Zeitdauer bis zur 'vollständigen' Separation der O-Atome bzw. bis zum Auftreten der Fragmente bestimmt. Die experimentell ermittelte Zeitkonstante gibt vielmehr die 'Verweildauer' des angeregten Wellenpakets im Franck-Condon-Bereich an. Sie kann ebenfalls als ein Nachweis dafür dienen, daß sich die Prozesse im sub-100 fs-Bereich abspielen.

In Abb. 3.8 sind die zeitabhängigen Ionensignale für Sauerstoff (a) und diejenigen von Vinylchlorid (b, d) und Wasser (c) dargestellt. Die Ionensignale von  $\text{H}_2\text{O}$  entstam-



**Abbildung 3.8:** Ionensignale von (a)  $\text{O}_2^+$ , (b)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ , (c)  $\text{H}_2\text{O}^+$ , (d)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$  in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen dem Pump- ( $\lambda_1 = 155 \text{ nm}$ ) und dem Probeimpuls ( $\lambda_2 = 258 \text{ nm}$ ). (a) und (b) sowie (c) und (d) wurden jeweils simultan gemessen, so daß  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$  als Kalibrationssignal dienen kann, wobei die Pfeile die Lage des Maximums und die Asymmetrie des jeweiligen Signals bezüglich des Zeitnullpunktes andeuten. Für die Anpassungskurve von  $\text{H}_2\text{O}^+$  wurde eine Zeitkonstante von 10 fs angenommen. In (d) ist zum Vergleich die simulierte Kreuzkorrelationskurve eingezeichnet. Die hier gezeigte  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Signalkurve wird lediglich zur Festlegung des Verzögerungszeitnullpunktes verwendet und in [FSW99] diskutiert.

men einer unabhängigen Meßreihe, die hier lediglich zur Festlegung des experimentellen Zeitnullpunktes präsentiert wird. Da die  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Signale in diesem Experiment nur in aufwendiger Weise bei Betrieb eines Wasserofens zu beobachten waren, war der Einsatz von Wasserdampf im Sinne eines allgemeinen, leicht handhabbaren Kalibrationsgases nicht möglich. Letztere Bedingung trifft jedoch auf  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  zu, weshalb dieses mit Hilfe des einer Kreuzkorrelationskurve sehr nahe kommenden Wassersignals geeicht wurde. Für alle Folgemessungen diente dann jeweils Vinylchlorid als Standard. Die Moleküle wurden mit fs-Laserimpulsen der Wellenlänge  $\lambda_1 = 155 \text{ nm}$  (8 eV) angeregt und mit

fs-Probeimpulsen bei  $\lambda_2 = 258$  nm ionisiert (4.8 eV). Da die Ionisationspotentiale von  $\text{O}_2$  12.07 eV, von  $\text{H}_2\text{O}$  12.74 eV und von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  9.99 eV [Her91] betragen, genügt nach dem Pumpprozeß jeweils ein Probephoton zur Ionisation. Die Signale in Abb. 3.8(a) und (b) sowie in 3.8(c) und (d) wurden jeweils simultan gemessen, so daß über das Kalibrationsignal  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$  die einzelnen Kurven miteinander verglichen werden können, auch wenn die Pumpimpulsdauer mit  $\tau_L \sim 500$  fs für (a) und (b) bzw.  $\tau_L \sim 340$  fs für (c) und (d) in den beiden Einzelmessungen unterschiedlich war. Die zeitliche Probeimpulslänge von  $\tau_L \sim 120$  fs hingegen ist keinen merklichen Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen unterworfen. Da über 3600 Einzelimpulse pro Verzögerungszeit  $\tau$  gemittelt wird, weisen die zeitabhängigen Ionensignale ein Signal-Rausch-Verhältnis auf, welches für eine zufriedenstellende Anpassung der Meßkurven ausreichend ist. Dies ist um so bedeutsamer, als die zu ermittelnden molekularen Reaktionszeiten deutlich kürzer als die Laserimpulsdauer sind und daher die zeitliche Auflösungsgrenze erreicht wird. Trotz der relativ langen Impulsdauer sind zwischen den Einzelsignalen dieselben Unterschiede auszumachen, die bereits im vorherigen Kapitel zu Methylnitrit und auch in Kap. 1.2.1 im Zusammenhang mit den optischen Blochgleichungen erläutert wurden. Entscheidend ist dabei die Verschiebung des Signalmaximums. Die Pfeile in Abb. 3.8 deuten die Lage des Maximums und die Asymmetrie des jeweiligen Signals bezüglich des Zeitnullpunktes an. Den Anpassungskurven liegen wie bei Methylnitrit Simulationsskurven zugrunde, die unter Anwendung des Modells der Blochgleichungen mit einem einfach exponentiellem Zerfall des Anregungszustandes berechnet wurden.

Es sei auch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Beschreibung der zugrundeliegenden Dynamik durch ein exponentielles Zeitverhalten eine grobe Näherung darstellt, die bei wesentlich kürzeren Laserimpulsdauern zu Abweichungen führen würde und unbrauchbar wäre. Die ermittelten Zeitkonstanten geben keine 'Lebensdauern' im konventionellen Sinne an, sondern sind ein Maß für die Verweildauer der angeregten Wellenpakete im jeweiligen Franck-Condon-Bereich. Da quantendynamische Simulationen zur Wellenpaketpropagation auf *ab initio*-Niveau [Sch93] für Wassermoleküle bei einer Anregungswellenlänge von 155 nm eine Lebensdauer in der Größenordnung von 10 fs vorhersagen, ist die Annahme einer Zeitkonstante von 10 fs für die  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Transiente angemessen. Für die Auflösung der hier vorgestellten Messungen läßt sich lediglich eine Obergrenze von 20 fs angeben, da sich das  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Signal praktisch nicht von einer Kreuzkorrelationskurve (vgl. Abb. 3.8d) unterscheidet. Die Maxima der Anpas-

sungskurven für die  $\text{O}_2^+$ - und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ -Signale sind gegenüber dem Verzögerungszeitnullpunkt bzw. dem  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Transientenmaximum deutlich und reproduzierbar verschoben. Daraus ergeben sich mit Hilfe der Anpassungsprozedur Zeitkonstanten von  $\tau_D = (40 \pm 20)$  fs für  $\text{O}_2$  und  $\tau_D = (60 \pm 20)$  fs für  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ . Zwar läßt sich die Zeitkonstante für Sauerstoffmoleküle bei solch langen Laserimpulsen nur sehr grob angeben, aber durch den Vergleich mit den Wasser- und Vinylchloridsignalen kann man dennoch zumindest Ober- und Untergrenzen relativ eindeutig bestimmen. Auf die Vorgänge, die der Dynamik in  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ -Molekülen zugrunde liegen, soll erst im übernächsten Kapitel eingegangen werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß, obwohl die ermittelte Zeitkonstante  $\tau_D = (40 \pm 20)$  fs lediglich ein grober Anhaltspunkt für die Zeitskala sein kann, auf welcher der zugrundeliegende Fragmentationsprozeß abläuft, die hier gewonnenen Resultate dennoch die erste *direkte* Beobachtung der ultraschnellen Photodissoziation von molekularem Sauerstoff im Schumann-Runge-Bandensystem darstellen.

## 3.2 Prädissoziation und Quantenschwebungen in Schwefelkohlenstoff

Als erstes Beispiel einer indirekten Photodissoziation soll die elektronische Prädissoziation in Schwefelkohlenstoff betrachtet werden. Hierbei wird ein gebundener elektronischer Zustand angeregt, der an einen repulsiven koppeln muß, ehe die Dissoziation erfolgt. Durch Variation der Laserwellenlänge können zum einen die Abhängigkeit der  $\text{CS}_2$ -Lebensdauer von der Anregungsenergie und zum anderen durch simultane Anregung jeweils zweier benachbarter Kombinationsmoden Quantenschwebungen in  $\text{CS}_2$  untersucht werden.

### 3.2.1 Stand der Forschung

Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) ist eines der am häufigsten studierten dreiatomigen Moleküle mit einem schwachen Absorptionsbandensystem im Bereich (290 - 330) nm und einem starken, strukturierten und komplexen Absorptionsbereich in der Wellenlängenregion