

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

(190-220) nm, welcher 16 'Sequenzen' in einem Abstand von jeweils etwa  $400\text{ cm}^{-1}$  umfaßt [HLR83]. Dem elektronischen Übergang vom linearen ...  $(\pi_g)^4\ ^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand (Punktgruppe:  $D_{\infty h}$ ) zum elektronisch prädissoziativen ...  $(\pi_g)^3(\pi_u^*)\ S_3$ -Zustand wurden zahlreiche Untersuchungen gewidmet (s. [AB98] and Referenzen darin). Da der letztgenannte Zustand in linearer Geometrie gemäß der Punktgruppe  $D_{\infty h}\ ^1\Sigma_u^+$ -Symmetrie und bei gewinkelter, symmetrischer Atomanordnung gemäß der Punktgruppe  $C_{2v}\ ^1B_2$ -Symmetrie aufweist, wird er in der Literatur oft als  $^1B_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand bezeichnet. Die Analyse der Rotationskonstanten für diesen angeregten Zustand durch A. E. Douglas und I. Zanon [DZ64] führte zu der Aussage, daß die C-S-Gleichgewichtsbindungs­länge gegenüber dem Grundzustand von  $1.55\text{ \AA}$  auf  $1.66\text{ \AA}$  ansteigt und der Gleichgewichts­bindungswinkel  $\angle\text{S-C-S}$  entsprechend von  $180^\circ$  auf  $153^\circ$  reduziert wird. Des weiteren erklärten die beiden Autoren die Beobachtung einer recht komplizierten und irregulären Vibrationsstruktur durch die nahezu entarteten Schwingungszustände der symmetrischen Streck- und Biegemode im  $S_3$ -Zustand, da beide Moden nach der Anregung aktiv sein sollten. Dabei legt eine nähere Betrachtung der 'Hot-Bands'-Struktur eine vorherrschende Aktivität der Biegeschwingung nahe.

Eine eindeutige Analyse des komplexen Absorptionsspektrums des  $S_3$ -Zustandes im Energiebereich von  $47.750\text{ cm}^{-1}$  bis zu  $53.000\text{ cm}^{-1}$  war jedoch erst durch die Verwendung adiabatisch gekühlter Molekularstrahlen in der Gruppe von V. Vaida möglich [HLR83], die hierdurch 'Hot-Bands'-Beiträge sowie die thermische Verbreiterung durch eine Vielzahl von Rotationsniveaus unterdrücken konnte. Die gemessenen Absorption­linien wurden zum großen Teil eindeutig Kombinationsbanden der symmetrischen Streckmode ( $\nu'_1 = 392\text{ cm}^{-1}$ ) und der Biegeschwingung ( $\nu'_2 = 426\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet<sup>5</sup>. In weiteren Arbeiten wurden verschiedene Isotope von  $\text{CS}_2$  und 'Hot-Bands'-Übergänge für schwingungsangeregte Moleküle identifiziert [HLR83, RV85]. Durch die Analyse der K-Niveau-Struktur des Absorptionsspektrums des angeregten Zustandes waren V. Vaida und ihre Mitarbeiter in der Lage, die Höhe einer energetischen Barriere zwischen einer vollständig gewinkelten und einer quasilinearen Geometrie entlang der Potentialenergiefläche des  $S_3$ -Zustandes bei  $\sim 49.000\text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand zu bestimmen [HLR83]. Die Änderung im Rotationsspektrum des  $\text{CS}_2$ -Moleküls wurde

---

<sup>5</sup>Die einfach besetzte antisymmetrische Streckschwingung bei  $1.563\text{ cm}^{-1}$ , deren Anregung durch einen Einphotonenprozeß verboten ist, konnte von Donaldson [Don89] mit Hilfe von  $(2+2)$  REMPI nachgewiesen werden.

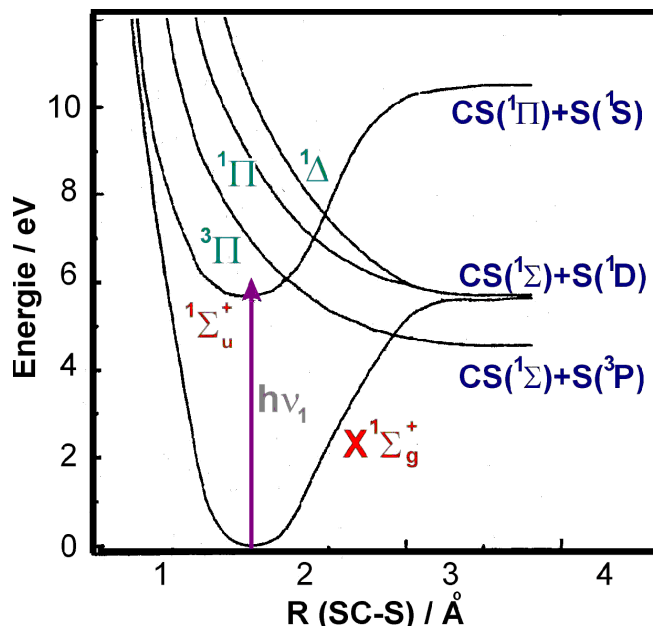
dahingehend interpretiert, daß sie den Übergang von einer Geometrie eines nahezu symmetrischen Kreisels zu derjenigen eines quasilinearen Moleküls reflektiert.

Darüber hinaus wurden in demselben Zusammenhang eine Reihe weiterer Studien zu CS<sub>2</sub> angestellt. In einem Experiment zur Emissionsspektroskopie 'Jet'-gekühlter CS<sub>2</sub>-Moleküle in der Gruppe von L. J. Butler [AB98] wurde die Lage der oben erwähnten Barriere bei ungefähr 49.650 cm<sup>-1</sup> ermittelt, d.h. etwa 3.400 cm<sup>-1</sup> über dem Nullpunktsniveau des S<sub>3</sub>-Zustandes. Für Energien unterhalb der Barriere wurde vorherrschend Emission unter Anregung der Biegemode des Grundzustandes registriert, wohingegen in der Nähe oder oberhalb der Barriere verstärkt Emission unter Anregung von symmetrischen Streckbewegungen zu verzeichnen war. Dieses Resultat läßt sich leicht verstehen, wenn man die Franck-Condon-Faktoren  $|\langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle|^2$  der entsprechenden Übergänge zum linearen Grundzustand berücksichtigt [AB98].

Bei Experimenten in den Gruppen von J. R. McDonald und R. Bersohn zur Excimer-Laser-Photolyse von CS<sub>2</sub> bei 193 nm [YFK80, BDD80] wurden für die angeregten Moleküle zwei verschiedene Dissoziationskanäle beobachtet (z.B. mit Hilfe der Translationsenergieverteilung der Fragmente), die beide Male zu CS im elektronischen Grundzustand (X <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) führen, während das S-Atom in dem einen Fall im <sup>3</sup>P<sub>2</sub>-Grundzustand oder im anderen Fall im angeregten <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Zustand nachgewiesen werden kann (bei einem Verzweigungsverhältnis von S(<sup>3</sup>P) : S(<sup>1</sup>D) = 4.1 [MSJ96]). Die stark invertierte Vibrationsenergieverteilung des CS-Fragmentes, die sich für die beiden Kanäle unterscheidet, wurde durch Messungen der laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) ermittelt und weist ein Maximum bei v = 3 sowie Ausläufer bis v = 11 [MLZ85, YFK80, BDD80] auf, wobei auch ein hoher Grad an Rotationsanregung nachgewiesen wurde.

Es existieren nur sehr wenige Rechnungen zu den Potentialenergieflächen der angeregten elektronischen Zustände von CS<sub>2</sub>, die für ein Verständnis des prädissoziativen Charakters des elektronischen S<sub>3</sub>-Zustands unabdingbar sind. Die Resultate, die in [ZV95] bezüglich des Übergangs <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> → <sup>1</sup>B<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>u</sub>) niedrigerer Energie dargestellt sind, enthalten einige wesentliche Informationen über die beteiligten elektronischen Zustände, allerdings sind sie nicht für den in dieser Arbeit interessierenden Bereich relevant. In Abb. 3.9 ist ein Schnitt durch die hier bedeutsamen Potentialenergieflächen von CS<sub>2</sub> entlang der C-S-Koordinate dargestellt, dem die *ab initio*-Rechnungen von M.-N. Jégou (s. ihre Dissertation [Jég93]) und die daraus entstandene Publikation mit J. W.

Hepburn [MSJ96]) zugrundeliegen, welche lediglich für eine lineare Atomanordnung, d.h. für die Punktgruppe  $c_{\infty v}$  durchgeführt wurden. Man kann davon ausgehen, daß die



**Abbildung 3.9:** Schematisches Diagramm der Potentialenergiekurven für CS<sub>2</sub> auf der Grundlage der Rechnungen in [Jeg93]. Dabei wurde eine lineare Geometrie des Moleküls (Punktgruppe  $c_{\infty v}$ ) vorausgesetzt und die Länge einer der C-S-Bindungen variiert. Mit dem Pumpimpuls  $h\nu_1$  wird der S<sub>3</sub>-Zustand (d.h. bei linearer Geometrie der  $1\Sigma_u^+$ -Zustand) angeregt, der prädissoziativ an die repulsiven  $3\Pi$ - und  $1\Pi$ -Zustände koppelt.

wesentlichen in der Abb. 3.9 erkennbaren Charakteristika bei dem Übergang zu einer gewinkelten Geometrie, d.h. bei der Auslenkung des Bindungswinkels  $\sphericalangle(\text{SCS})$ , erhalten bleiben. Lediglich die absolute und relative Lage der zweidimensionalen Schnitte wird sich ändern. Zur Erörterung der Prozesse, die an der durch Anregung des S<sub>3</sub>-Zustandes initiierten Dynamik beteiligt sind, sollte Abb. 3.9 daher ausreichend sein, wenngleich für eine exakte Betrachtung die Berücksichtigung des Bindungswinkels erforderlich wäre.

Man erkennt, daß der  $1B_2(1\Sigma_u^+)$ -S<sub>3</sub>-Zustand entlang der C—S-Koordinate bindend ist und diabatisch zum CS( $1\Pi$ ) + S( $1S$ )-Limit korreliert. Zugleich besteht eine Kopplung zu den beiden repulsiven Zuständen  $1\Pi$  und  $3\Pi$  (Spin-Bahn-Wechselwirkung). Dies ermöglicht eine elektronische Prädissoziation, deren Wahrscheinlichkeit von der Kopplungsstärke abhängt. Letztere wiederum ist sowohl durch den vibronischen Anregungsgrad als auch durch die Größe des Winkels  $\sphericalangle(\text{SCS})$  bestimmt. Die Prädissozi-

ation führt zu den Photoprodukten CS ( $X\ ^1\Sigma^+$ ) und S( $^3P_2$ ) bzw. S( $^1D_2$ ). Die große Oszillatorstärke von  $f \sim 1$  [RMS71] des  $^1B_2(^1\Sigma_u^+) \leftarrow ^1\Sigma_g^+$ -Überganges deutet darauf hin, daß im Franck-Condon-Bereich ein reiner Singulettzustand angeregt wird. Dies wiederum spricht dafür, daß die Singulett-Triplett-Kopplung bei einer etwas verzerrten, asymmetrischen Geometrie am effektivsten ist. Eine solche ist in Abb. 3.9 am Kreuzungspunkt der  $^3\Pi$ -Fläche mit der  $S_3$ -Fläche ( $^1\Sigma_u^+$ ) gegeben.

Unterschiedliche indirekte Methoden wurden eingesetzt, um die Lebensdauer der Vibrationsbanden des elektronischen  $S_3$ -Zustandes als Funktion der Anregungsenergie zu bestimmen. So wurde anhand der beobachteten Bandbreiten der Spektrallinien [HLR83] (Verbreiterung auf circa  $5\text{ cm}^{-1}$  infolge der Prädissoziation) sowie durch Messungen der Fluoreszenz-Quantenausbeute ( $\Phi = 10^{-4} - 10^{-3}$ ) durch Hara und Mitarbeiter [HP78] und Resonanz-Raman-Depolarisation durch Li und Myers [MLC88, LM88] auf Lebensdauern im Bereich von (0.4-9) ps geschlossen. Die kleineren Werte resultieren aus Schwingungsanregungen oberhalb der energetischen Barriere für den Übergang der gewinkelten zur quasilinearen Geometrie. Molekularstrahlstudien zu den Produkt-Winkelverteilungen bei 193 nm haben unter Berücksichtigung der thermisch gemittelten Rotationsperiode von  $\text{CS}_2$ -Molekülen zu einer oberen Grenze von (1-2) ps für die Lebensdauern der angeregten Zustände geführt [YFK80, WH87, FF96]. Anhand der Messung von Fluoreszenzspektren bei 210 nm leiteten Liou und Mitarbeiter [LPH92] einen Wert von 4.4 ps ab. In zwei weiteren Studien der Gruppe von J. W. Hepburn [SJM92, MSJ96] wird von einer Lebensdauer von etwa 0.4 ps für Anregungsenergien oberhalb der Barriere zur Linearität berichtet (zugleich nimmt der Anteil von S( $^1D_2$ ) als Produkt deutlich zu), während unterhalb der Barriere eine Lebensdauer von rund 1.5 ps erhalten wurde. Dies bedeutet, daß die Prädissoziationsrate energieabhängig ist. Sie steigt um mehr als einen Faktor von drei an, wenn die Anregungsenergie die Barriere zur linearen Konfiguration übersteigt. Die Kopplung zwischen dem zu Beginn präparierten prädissoziativen  $S_3$ -Zustand und dem dissoziativen Ausgangskanal wird offenbar oberhalb der Barriere stärker. Insgesamt sind die bislang vorliegenden Ergebnisse zur Energieabhängigkeit der Lebensdauer des  $S_3$ -Zustandes von  $\text{CS}_2$  zwar sehr zahlreich. Sie sind allerdings infolge der indirekten Bestimmungsmethoden teilweise zweifelhaft und zuweilen sogar widersprüchlich.

Um zu eindeutigen und präzisen Aussagen in diesem Zusammenhang zu gelangen, ist es naheliegend, die ultraschnellen Prädissoziationsprozesse direkt durch Pump-

Probe-Experimente mit Femtosekundenlaserimpulsen im interessierenden spektralen Bereich zu untersuchen. Diese Art von anregungsenergieabhängigen Studien wurde schon am Beispiel der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Rydbergzustände demonstriert, wobei auf die Arbeiten aus der Gruppe von A. H. Zewail [DJZ91] sowie von A. P. Baronavski und J. C. Owruzky [BO98] verwiesen sei. Die beiden letztgenannten Autoren haben auch einen ersten Versuch unternommen, die Lebensdauer von angeregtem  $\text{CS}_2$  in einer Gaszelle durch ein Pump-Probe-Experiment zu bestimmen [BO94]. Unter Verwendung von Laserimpulsen von 250 fs Länge bei nur einer Wellenlänge um 205 nm erhielten sie eine Lebensdauer von  $(600 \pm 100)$  fs.

Im folgenden werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse von Pump-Probe-Experimenten präsentiert, die weit über den ersten Versuch von Baronavski und Owruzky hinausgingen, da hier die Anregung der  $\text{CS}_2$ -Moleküle nicht bei Zimmertemperatur, sondern in einem gekühlten Molekularstrahl durch wesentlich kürzere 130 fs-Laserimpulse erfolgte, die in einem Energiebereich von  $(48.400\dots 51.600)$   $\text{cm}^{-1}$  [d.h.  $(6.0\dots 6.4)$  eV] durchgestimmt wurden. Da das Ionisationspotential von  $\text{CS}_2$  10.08 eV [Lid96] beträgt, werden die angeregten Moleküle durch jeweils ein Probephoton einer Energie um 4.65 eV (267 nm) ionisiert. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Versuchsanordnung gestattete die direkte Messung der Lebensdauern für die verschiedenen vibronischen Niveaus des  $\text{S}_3$ -Zustandes von  $\text{CS}_2$  auf der fs-Zeitskala innerhalb des interessierenden Energieintervalls. Darüber hinaus konnten kohärente Modulationen der Signale für solche Anregungswellenlängen beobachtet werden, bei denen mehr als eine Vibrationsbande simultan in dem  $\text{S}_3$ -Zustand durch die ultrakurzen Laserimpulse angeregt wird.

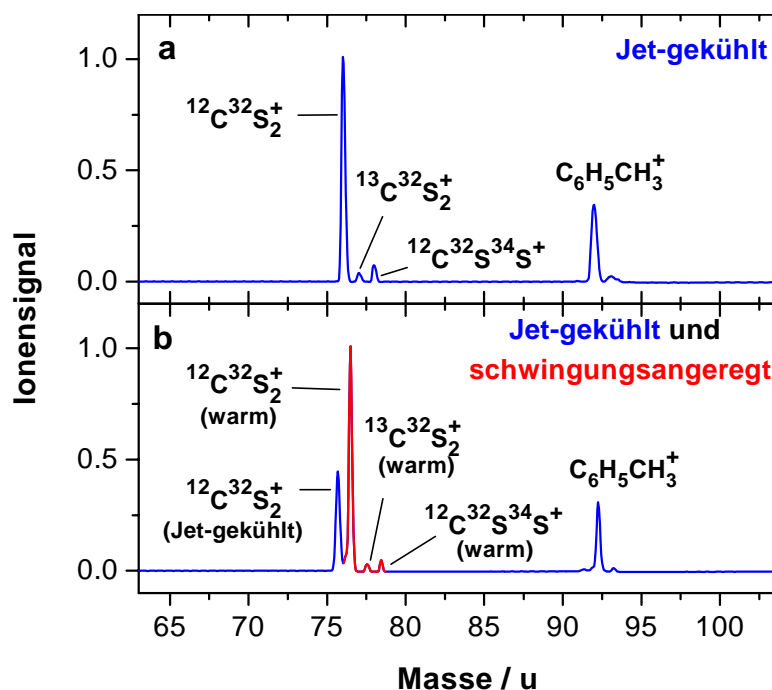
### 3.2.2 Experimentelle Resultate und Diskussion

Bei dem hier vorzustellenden Experiment wird bei der adiabatischen Expansion eine  $\text{CS}_2$ -Konzentration von 5 Vol% in dem Helium-Trägergas (Gesamtdruck: 1.2 bar) verwendet. Eine geringe Menge von Toluolgas wird zu Kalibrationszwecken hinzugefügt. Neben den Jet-gekühlten  $\text{CS}_2$ -Molekülen werden bei den Messungen zeitlich verzögert auch 'warme' (im  $\text{S}_0$ -Zustand schwingungsangeregte) Moleküle detektiert, die die TOF-Wechselwirkungszone nach Reflektion und Streuung an in der Nähe befindlichen mechanischen Elementen (z.B. Netze, Feldplatten) erreichen. Das Lasersystem stimmt man

über den Wellenlängenbereich (775...826) nm durch, wobei die entsprechende Unsicherheit bei der Wellenlängenbestimmung der Fundamentalen etwa  $\pm 0.5$  nm beträgt. Dementsprechend erhält man nach Erzeugen der vierten Harmonischen Laserimpulse, deren Zentralwellenlänge in einem Bereich von (193.8...206.5) nm verändert werden kann, während die THG-Probeimpulse im Zentralwellenlängenintervall (258.3...275.3) nm gebildet werden.

Die Pumpimpulse setzt man so ein, daß die CS<sub>2</sub>-Moleküle in verschiedene Schwingungsniveaus des S<sub>3</sub>-Zustandes angeregt und anschließend durch die zeitverzögerten Probeimpulse ionisiert werden. Die Laserfluenzen sind auf 40  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  für den Pump- und 1 mJ/cm<sup>2</sup> für den Probestrahl zu beschränken, um sicherzustellen, daß vorzugsweise Einphotonenabsorption aus beiden Strahlen erfolgt. Die linearen Polarisierungen des Pump- und Probestrahls sind zueinander in einem Winkel von ungefähr 45° orientiert. Die Impulsdauer  $\tau_L$  (FWHM) der UV-Impulse beträgt, wie schon erwähnt, 130 fs. Diese Zeit entspricht unter der Voraussetzung fourierlimitierter Impulse einer Spektralbreite von etwa 120 cm<sup>-1</sup>. In Abb. 3.10 sind die Massenspektren der verschiedenen Isotopomere von CS<sub>2</sub> zusammen mit Toluol für zwei verschiedene Fälle der Laserfeld-Molekül-Wechselwirkung gezeigt: An der Vorderfront des Molekularstrahlimpulses werden ausschließlich Jet-gekühlte Moleküle detektiert, während im hinteren Teil des molekularen Impulses die oben erwähnten schwingungsangeregten Moleküle das Massenspektrum dominieren. Da letztgenannte Moleküle im Vergleich zu den 'kalten' Molekülen infolge ihrer ungerichteten Bewegung eine geringere mittlere Startgeschwindigkeit in bezug auf die Spektrometer-Achse aufweisen, registriert man ihre Massenpeaks im Spektrum bei verzögerten Zeiten (s. Abb. 3.10b).

In Abb. 3.11 sind die zeitabhängigen CS<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionensignale für fünf Niveaus unterschiedlicher Anregungsenergie wiedergegeben. Abb. 3.11a zeigt die Ionentransiente der niedrigsten Anregungsenergie (48.420 cm<sup>-1</sup>), während bei der höchsten Pumpphotonenergie (51.570 cm<sup>-1</sup>) der Signalverlauf aus Abb. 3.11f resultiert. Die zeitliche Laserimpulsbreite  $\tau_L$  änderte sich nur geringfügig bei den verschiedenen Meßdurchläufen. Zum Vergleich ist das Toluolionensignal, dessen Lebensdauer sich für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen nicht ändert, in Abb. 3.11g aufgeführt. Das endliche Hintergrundsignal bei  $\tau \ll 0$  ist ausschließlich durch die Ionisation mit zwei Pumpphotonen bedingt. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.11 sind die 'theoretischen' Anpassungskurven, die auf den optischen Blochgleichungen und der Annahme eines einfach-

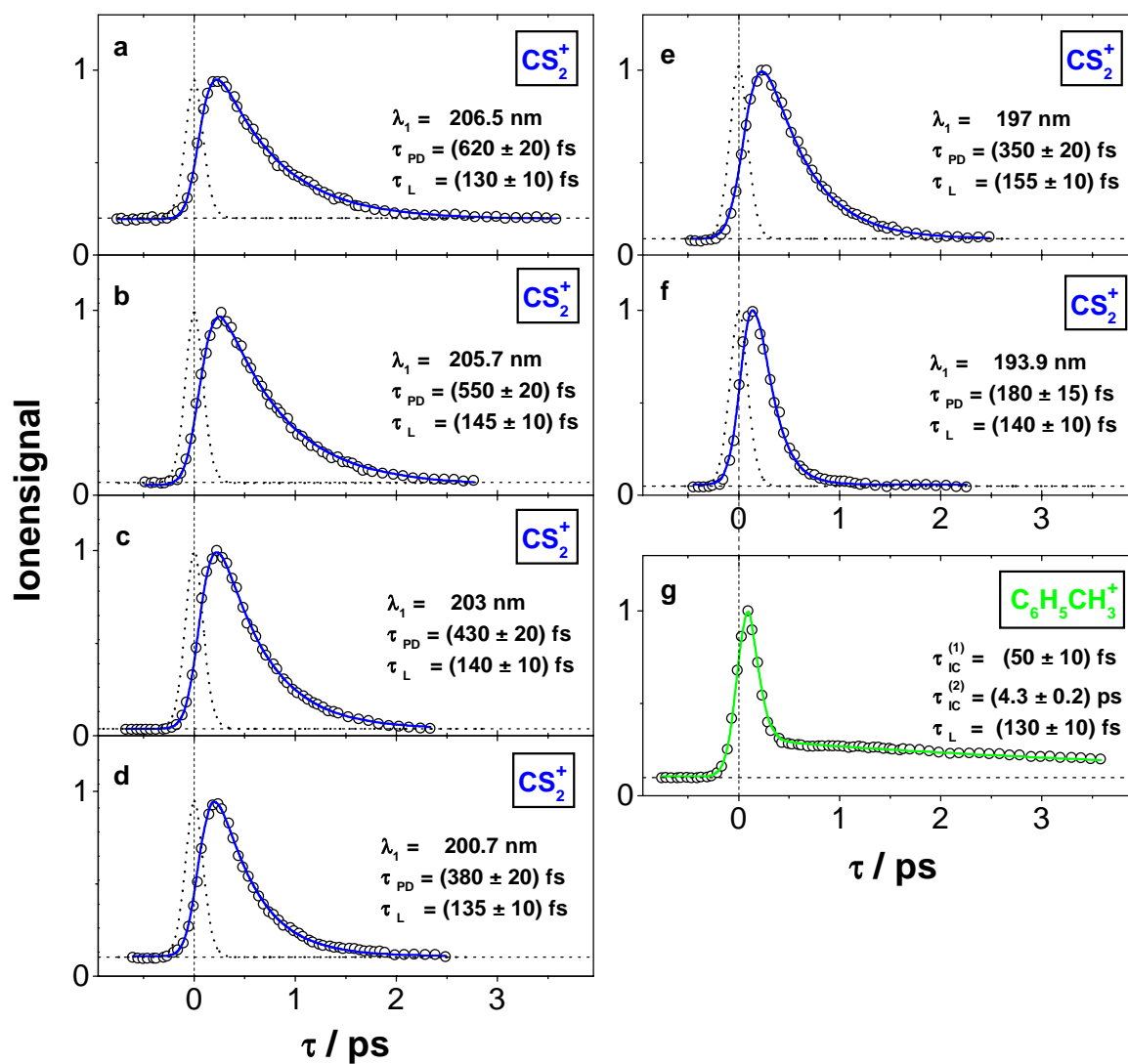


**Abbildung 3.10:** Massenspektren Jet-gekühlter  $\text{CS}_2$ -Isotopomere (a) und eines Gemisches aus Jet-gekühlten und 'warmen'  $\text{CS}_2$ -Molekülen (b), aufgenommen für simultane ( $\tau = 0$ ) Einstrahlung des Pumpimpulses bei  $\lambda_1 = 206.5$  nm und des Probeimpulses bei  $\lambda_2 = 275.3$  nm.

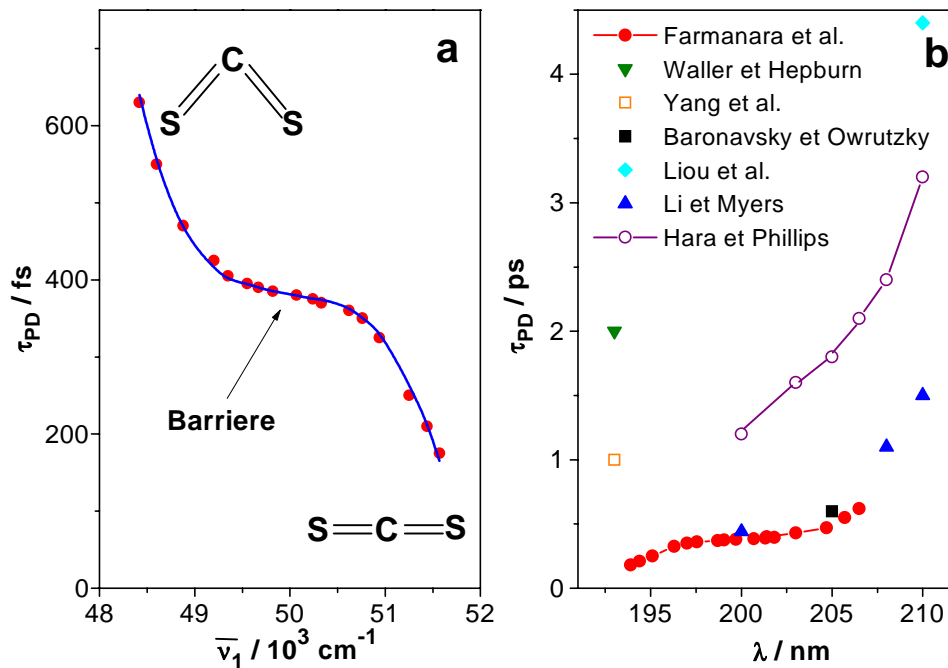
exponentiellen Zerfalls des angeregten Zustandes basieren (vgl. Kap. 2.2.1). Die Impulsdauer  $\tau_L$  und der Verzögerungszeitnullpunkt werden bei jeder einzelnen Messung durch das simultan aufgezeichnete Toluolkalibrationssignal bestimmt. Setzt man den bekannten Parameter  $\tau_L$  in die Blochgleichungen ein, so ergibt die Anpassungsprozedur unter Variation der Lebensdauer die zugehörige Zeitkonstante  $\tau_{PD}$ . Die Korrektheit der Anpassung bestätigt man durch den Vergleich der Position für  $\tau = 0$ , wie sie inhärent aus dem Anpassungsvorgang folgt, mit dem entsprechenden Wert des Kalibrationssignals.

Der Prozeß, der mit der Zerfallszeit  $\tau_{PD}$  in Verbindung steht, wird der Prädissoziation von  $\text{CS}_2$  in dem angeregten  $\text{S}_3$ -Zustand zugeschrieben, die zu den angeregten Produkten  $\text{CS}$  und  $\text{S}$  führt (s. Einleitung). Letztere werden durch den Probestrahl nicht ionisiert, da die verwendeten Wellenlängen für eine resonante Multiphotonenionisation nicht geeignet sind und die Intensität für einen nicht-resonanten Prozeß nicht ausreicht. Die Abhängigkeit der Lebensdauer  $\tau_{PD}$  von der Anregungsenergie ist in Abb. 3.12a aufgetragen. Die Zerfallszeit nimmt um einen Faktor von 3.4 ab, wenn man





**Abbildung 3.11:**  $\text{CS}_2^+$ -Ionensignale als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  für jeweils verschiedene Anregungswellenlängen 206.5 nm (a), 205.7 nm (b), 203 nm (c), 200.7 nm (d), 197 nm (e), 193.9 nm (f). Das Toluolionensignal (g) ist zum Vergleich aufgeführt.



**Abbildung 3.12:** (a) Prädissoziationslebensdauer  $\tau_{PD}$  von  $\text{CS}_2$  im  $\text{S}_3$ -Zustand in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ( $h\nu_1 \propto \bar{\nu}_1$ ). Die Geometrieänderung zu einer linearen Struktur bei höheren Anregungsenergien ist angedeutet. (b) Plot verschiedener Lebensdauer-messungen dieses Zustandes als Funktion der Anregungswellenlänge im Bereich (191-212) nm. (●) Diese Arbeit, direkte Messung; (○) Hara und Phillips [HP78], Fluoreszenzquantenausbeute; (▲) Li und Myers [LM91], Resonanz-Raman-Depolarisations-Verhältnis; (□) Yang et al. [YFK80], Produktwinkelverteilung; (■) Baronavski und Owrutzky [BO94], direkte Messung; (▼) Waller und Hepburn [WH87], Produktwinkelverteilung; (◆) Liou et al. [LDH92], Linienbreite aus simuliertem Bandenprofil.

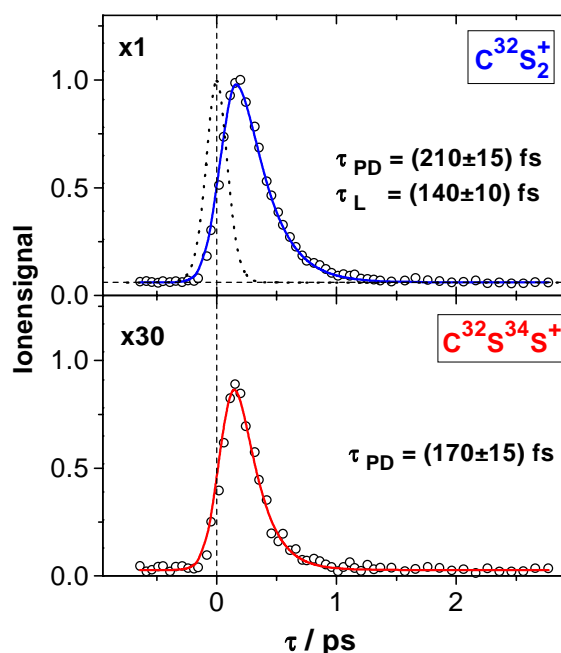
die Anregungsenergie von  $48.420 \text{ cm}^{-1}$  auf  $51.570 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Das abweichende Steigungsverhalten bei ungefähr  $50.000 \text{ cm}^{-1}$  ist ein klares Indiz für den Einfluß der oben erwähnten energetischen Barriere für eine Geometrieänderung von einer gewinkelten zu einer linearen Struktur in dem angeregten Zustand. Unterhalb einer Anregungsenergie von  $49.000 \text{ cm}^{-1}$  wird vorrangig die Biegemode angeregt. Da in dem entsprechenden Energiebereich die Lebensdauer schnell mit ansteigender Anregung abfällt, kann man den Schluß ziehen, daß ein größerer Biegewinkel  $\sphericalangle(\text{SCS})$  die Kopplung des  $\text{S}_3$ -Zustands an den repulsiven  ${}^3\Pi$ -Zustand erhöht. Mit Überschreiten der Barriere erfolgt der Übergang zu einer quasilinearen Molekülgeometrie, weshalb die Lebensdauer im Bereich von etwa  $(49.000\text{-}50.500) \text{ cm}^{-1}$  fast konstant ist. Letzere nimmt erst bei

noch größeren Anregungsenergien wieder erheblich ab. Dies könnte dadurch bedingt sein, daß der  $S_3$ -Zustand bei höherer Energie zusätzlich an den repulsiven  $^1\Pi$ -Zustand koppelt (vgl. Abb. 3.9). Diese Vermutung wird durch die bei den oben erwähnten ns-Experimenten ([SJM92, MSJ96]) getroffene Feststellung unterstützt, daß der Anteil der  $S(^1D)$ -Photofragmente, zu denen der repulsive  $^1\Pi$ -Zustand im asymptotischen Limit korreliert, bei Anregungsenergien oberhalb der Barriere stark zunimmt.

Vergleicht man bei Betrachtung von Abb. 3.12b die Lebensdauern von 620 fs bis hinab zu 180 fs, wie sie sich aus dem Experiment dieser Arbeit ergeben, mit denjenigen, die fast ausschließlich mit Hilfe indirekter Methoden (s. Einleitung) ermittelt wurden, so fällt zunächst auf, daß sich die Prädissoziation auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala vollzieht, als die meisten bisherigen Messungen vermuten lassen. Der prinzipielle Verlauf wie auch die Position der Barriere werden allerdings bereits durch die früheren Studien recht gut wiedergegeben. Innerhalb der Fehlertoleranzen stimmt die für eine einzige Anregungswellenlänge direkt ermittelte Lebensdauer von Baronavski und Owrutsky (s.o.) ebenso mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein wie die auf indirekte Weise durch Bestimmung des jeweiligen Resonanz-Raman-Depolarisations-Verhältnisses durch Li und Myers erhalten Werte. Die Abweichungen der durch die verschiedenen anderen indirekten Methoden abgeschätzten Lebensdauern sind wahrscheinlich in Unsicherheiten weiterer für die Signalauswertung wichtiger Parameter, wie z.B. molekularer Konstanten, der Rotationstemperatur oder der zum Teil fehlenden Rotationsauflösung, begründet. Im Gegensatz zu den vielen indirekten Verfahren, die überwiegend lediglich eine qualitativ und von ihrer Tendenz her richtige Beschreibung der Energieabhängigkeit der  $S_3$ -Lebensdauer zu liefern imstande sind, ist die in dieser Arbeit gewählte direkte Methode frei von einschränkenden Randbedingungen und beseitigt die zuvor bestehenden Unklarheiten. Ein tiefergehendes, detailliertes Verständnis der Energieabhängigkeit der Lebensdauern erfordert ausgedehnte theoretische Studien zu den Potentialenergieflächen der beteiligten elektronischen Zustände, die zum jetzigen Zeitpunkt für die gewinkelte Molekülgeometrie, d.h. in zweidimensionale Form, nicht vorliegen.

In dieser Studie wurde auch die Zeitabhängigkeit der Ionenausbeuten verschiedener Isotopomere von  $CS_2$  ermittelt. Im allgemeinen folgt das  $C^{32}S^{34}S$ -Isotopomer einem Trend zu Zerfallszeiten, die etwas kürzer als diejenigen für  $C^{32}S_2$  sind. Die veränderte reduzierte Masse führt also zu einem kleinen Isotopieeffekt. Ein Beispiel ist in Abb. 3.13

für die Anregungswellenlänge  $\lambda_1 = 194.4$  nm angeführt. Die Prädissociationslebensdauer



**Abbildung 3.13:** Zeitabhängige Ionensignale für die verschiedenen Isotopomere  $C^{32}S_2$  (a) und  $C^{32}S^{34}S$  (b).

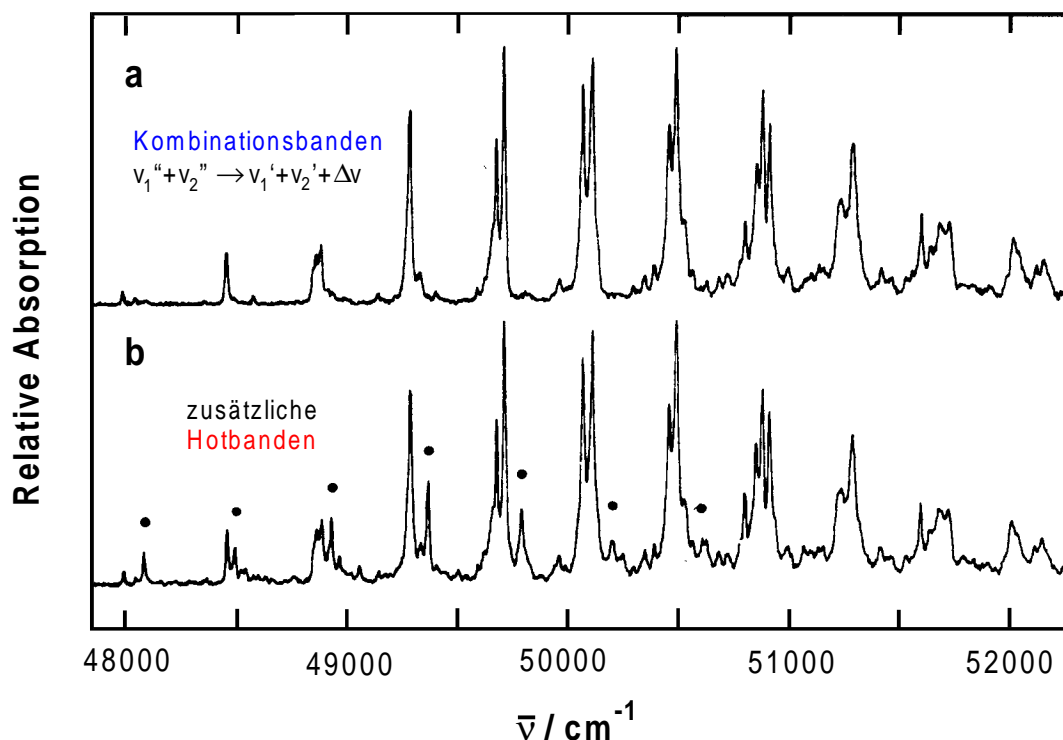
er  $\tau_{PD}$  von  $C^{32}S^{34}S$  ist ungefähr 40 fs kürzer als die Lebensdauer  $\tau_{PD} = 210$  fs des Hauptisotopomers  $C^{32}S_2$ .

In Tabelle 3.1 sind Ergebnisse aus der Literatur zu einigen der intensivsten Absorptionsbanden kalter  $CS_2$ -Moleküle zusammengefaßt ([HLR83]). Die Pumplaserwellenlänge in der hier vorgestellten Studie wurde entsprechend der angegebenen Übergangsenergien abgestimmt. Als Orientierungshilfe ist das gesamte Absorptionsspektrum, wie es in der Gruppe von V. Vaida in dem interessierenden Energiebereich aufgezeichnet wurde [HLR83], in Abb. 3.14 wiedergegeben. In der linken Hälfte von Tab. 3.1 sind den Pump photonenergien, bei denen die Messungen zu Abb. 3.11 durchgeführt wurden, bekannten Absorptionsbanden von  $CS_2$  gegenübergestellt. Hier befinden sich die Anregungsenergien in der Nähe einer dominierenden Absorptionsbande, was zur Anregung einer einzigen Kombinationsmode des  $CS_2$ -Moleküls führt. Daher spiegeln die entsprechenden gemessenen, zeitabhängigen Ionensignale einfach-exponentielle Zerfälle dieser vorzugsweise angeregten vibronischen Zustände wider.

Im Gegensatz dazu sind in der rechten Hälfte von Tab. 3.1 vier Beispiele angegeben,

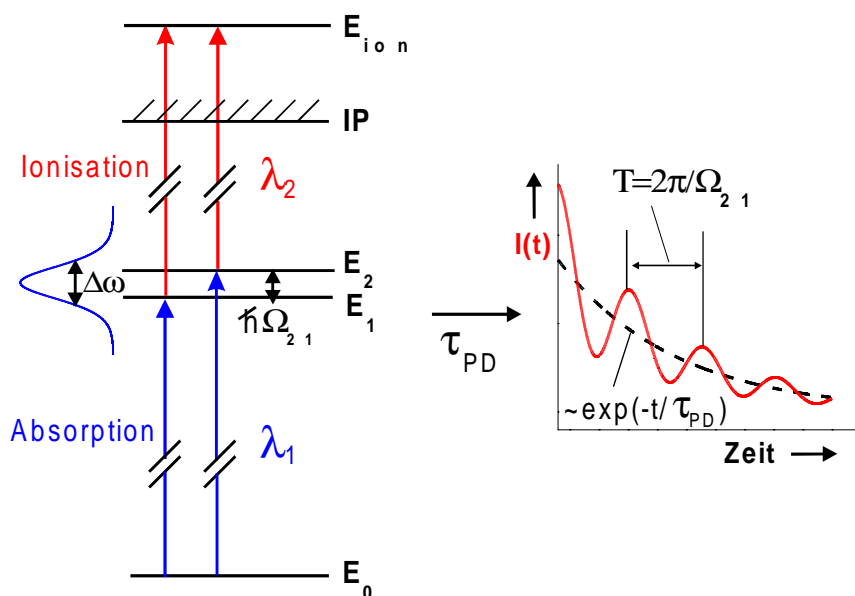
**Tabelle 3.1:** CS<sub>2</sub>-Übergangsfrequenzen und relative Intensitäten (aus Ref. [HLR83]) im Hinblick auf die Anregungsenergien des hier vorgestellten Experimentes. Die Linien bei 48.472 cm<sup>-1</sup> und bei 48.502 cm<sup>-1</sup> (mit 'a' gekennzeichnet) stellen zwei Hotbanden dar, die von  $v_2'' = 1$  (Biegemode) im  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand ausgehen. Die Werte der linken Tabellenhälfte liegen Abb. 3.11 zugrunde. Bei den Anregungsenergien der rechten Tabellenhälfte werden jeweils zwei Kombinationsmoden simultan überdeckt.

Überg.- frequenz (cm <sup>-1</sup> )	relat. Inten- sität	$\bar{\nu}_1/cm^{-1}$ dieses Experiment	Überg.- frequenz (cm <sup>-1</sup> )	relat. Inten- sität	$\bar{\nu}_1/cm^{-1}$ dieses Experiment
48.075	1		48.472 <sup>a)</sup>	10	
48.438	17	48.420 (Abb. 3.11a)			48.490 (Abb. 3.19)
48.559	3	48.580 (Abb. 3.11b)	48.502 <sup>a)</sup>	4	
49.127	3		48.844	16	
49.271	71	49.210 (Abb. 3.11c)			48.850 (Abb. 3.18)
49.312	10		48.868	20	
50.712	6		49.663	59	
49.946	7	49.900 (Abb. 3.11d)			49.660 (Abb. 3.16)
50.790	24	50.760 (Abb. 3.11e)	49.697	100	
50.842	45		51.224	32	
51.523	5				51.250 (Abb. 3.17)
51.589	27	51.575 (Abb. 3.11f)	51.280	53	
51.629	16				



**Abbildung 3.14:** Absorptionsspektrum Jet-gekühlter  $\text{CS}_2$ -Moleküle im Energiebereich von  $(48.000 - 52.000) \text{ cm}^{-1}$  (Ref. [HLR83] entnommen). (a)  $\text{CS}_2$  rotations- und schwingungsmäßig kalt (b)  $\text{CS}_2$  rotations- und schwingungsmäßig warm (die Punkte markieren 'Hotbanden'-Übergänge). Die Schwingungsquantenzahlen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  beziehen sich jeweils auf die symmetrische Streckmode ( $\nu_1$ ) und die Biegeschwingung ( $\nu_2$ ) von  $\text{CS}_2$ .

bei denen die Zentralwellenlänge des Pumpimpulses zwischen zwei starke Absorptionsbanden abgestimmt wurde. Es handelt sich dabei jeweils um nahe beieinanderliegende Kombinationsmoden mit einem Anregungsschema der Art  $(\nu_1' + 1, \nu_2')$  und  $(\nu_1', \nu_2' + 1)$ , wobei  $\nu_1'$  und  $\nu_2'$  die Quantenzahlen der beiden fast entarteten Moden  $\nu_1'$  and  $\nu_2'$  von  $\text{CS}_2$  in dem  $S_3$ -Zustand sind. Die Kombinationsmoden tragen beide zu dem Ionensignal bei, wenn die spektrale Breite der Laserimpulse (hier etwa  $120 \text{ cm}^{-1}$ ) die simultane Anregung beider Übergänge zulässt. Wenn die Ionisation durch den Probelaserimpuls zu demselben Schwingungszustand im Ion führt (was durch die spektrale Breite des Ionisationsimpulses ermöglicht wird), tritt eine quantenmechanische Interferenz zwischen den beiden Ionisationswegen auf, die zu *Quantenschwebungen* ('quantum beats') im zeitabhängigen Ionensignal führt. Dies ist in Abb. 3.15 illustriert. Man kann den Zustand des angeregten Moleküls unmittelbar nach der Absorption des Pumpphotons als



**Abbildung 3.15:** Illustration von Quantenschwebungen im zeitabhängigen Ionensignal. Innerhalb der spektralen Breite  $\Delta\omega$  des Anregungslaserimpulses werden zwei Niveaus der Lebensdauer  $\tau_{PD}$  mit dem Energieabstand  $\hbar\Omega_{21}$  simultan angeregt und können aufgrund der spektralen Breite des Probeimpulses zu demselben Zustand im Ion geführt werden. Das zugehörige zeitabhängige Ionensignal weist dann dem exponentiellen Zerfallsverlauf überlagerte Oszillationen auf, die Quantenschwebungen zuzuordnen sind.

lineare Superposition der beiden einzelnen Anregungszustände mit den Energien  $E_1$  und  $E_2$  darstellen [D91]:

$$|\Psi(t=0)\rangle = c_1 |\Phi_1(0)\rangle + c_2 |\Phi_2(0)\rangle ,$$

wobei im zeitabhängigen Bild gilt:

$$|\Phi_m(t)\rangle = \exp[-(i/\hbar)E_m t] |\Phi_m(0)\rangle .$$

Schreibt man dem angeregten Molekül phänomenologisch einen exponentiellen Zerfall mit der Zeitkonstanten  $\tau_{PD}$  zu (s. Abb. 3.15 Mitte), so kann man dies durch einen weiteren Exponentialfaktor  $\exp[-t/(2\tau_{PD})]$  für jeden der Eigenzustände erfassen. Für die Intensität des Ionensignals gilt unter der Annahme gleicher Ionisationswahrscheinlichkeiten für beide Zustände sowie eines gemeinsamen ionischen Endzustandes  $\Phi_{Ion}$

$$I(t) \sim |\langle \Phi_{Ion} | e^{\vec{\Gamma}} |\Psi(t)\rangle|^2 = |c_1 \langle \Phi_{Ion} | e^{\vec{\Gamma}} |\Phi_1(t)\rangle + c_2 \langle \Phi_{Ion} | e^{\vec{\Gamma}} |\Phi_2(t)\rangle|^2$$

mit dem mit der Anregung verbundenen Dipoloperator  $e \vec{\mathbf{r}}$ . Mit der Abkürzung  $\vec{A}_i$  für  $\langle \Phi_{Ion} | e \vec{\mathbf{r}} | \Phi_m(0) \rangle$  erhält man schließlich:

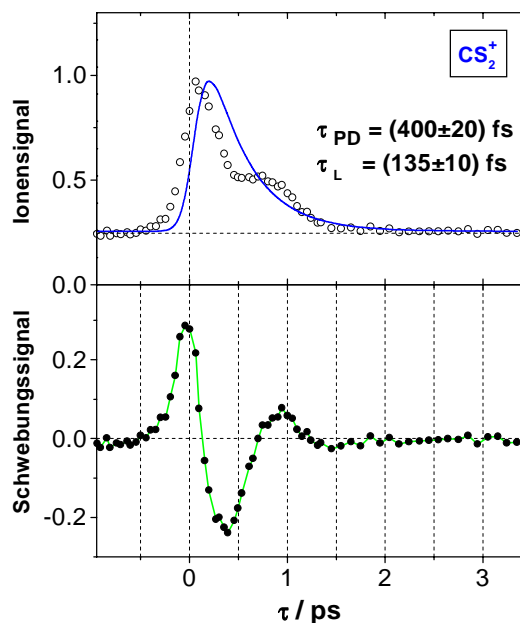
$$\begin{aligned}
 I(t) \sim & \left| c_1 \vec{A}_1 \right|^2 \exp[-t/\tau_{PD}] + \left| c_2 \vec{A}_2 \right|^2 \exp[-t/\tau_{PD}] \\
 & + c_1 c_2^* \vec{A}_1 \vec{A}_2^* \exp[-(i/\hbar)(E_1 - E_2)t - t/\tau_{PD}] \\
 & + c_1^* c_2 \vec{A}_1^* \vec{A}_2 \exp[+(i/\hbar)(E_1 - E_2)t - t/\tau_{PD}].
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Die aufgrund der Prädissoziation exponentiell abnehmende Intensität ist mit der Frequenz  $\Omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$  moduliert (s. Abb. 3.15 rechts). Die resultierende Oszillationsperiode  $T = 2\pi/\Omega_{21}$  ist daher mit dem Energieabstand der beiden gleichzeitig angeregten Schwingungsniveaus gekoppelt. Die kohärente Anregung der beiden Molekülzustände durch den fs-Laserimpuls ermöglicht den kohärenten Superpositionszustand, welcher nach Bildung des Betragsquadrats zu den beiden Interferenztermen führt. Eine Quanteninterferenz tritt jedoch nur auf, wenn die Übergänge von den beiden angeregten Niveaus zu genau demselben Ionenzustand führen, was im Experiment nur für einen Teil der Ionisationsübergänge gegeben ist. Deshalb wird diese Modulation nicht die maximal mögliche Tiefe erreichen.

Die experimentellen Resultate für diese Fälle sind in den Abb. 3.16 - 3.19 dargestellt.

Man beobachtet dort einen signifikanten Unterschied zwischen den gemessenen Signalen und den Anpassungskurven, die unter der Annahme eines einfach-exponentiellen Zerfalls (durchgezogene Linien in den Abb. 3.16a - 3.19a). Die den Anpassungskurven zugrundeliegenden Lebensdauern wurden durch Vergleich mit solchen Kurven zu eng benachbarten Anregungsfrequenzen festgelegt, für welche eine Einzelbandanregung dominiert (vgl. Abb. 3.11, 3.12). Wenn man nun die Differenz zwischen den experimentellen Signalen und den Anpassungskurven bildet, so erhält man eine reproduzierbare, gedämpfte, sinusförmige Modulation mit einer Dämpfungszeit, die der Zerfallszeit des Ionensignals entspricht (Abb. 3.16b - 3.19b). Die Modulationszeitperiode stimmt mit der jeweiligen Energiedifferenz zwischen den beiden benachbarten Vibrationsbanden überein, die durch die 130 fs-Laserimpulse simultan angeregt werden: In Abb. 3.16b beobachtet man eine Modulationsdauer von circa 1000 fs, was einer Energiedifferenz von  $34 \text{ cm}^{-1}$  (s. Tab. 3.1) entspricht. Demgegenüber spiegelt die Modulationszeit von etwa 600 fs (Abb. 3.17b) eine Energiedifferenz von  $56 \text{ cm}^{-1}$  (Tab. 3.1) der beiden angeregten Moden wider. Sogar eine Oszillationsperiode von ungefähr 1400 fs läßt sich auflösen (Abb. 3.18b), was einem Energieabstand von  $21 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 3.1) äquiva-

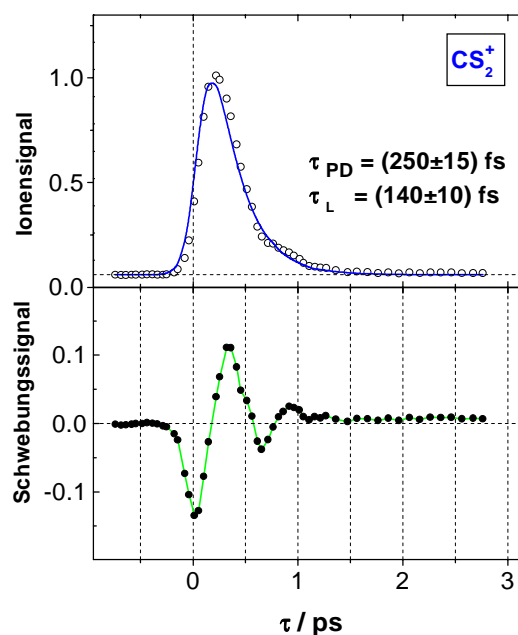




**Abbildung 3.16:**  $\text{CS}_2^+$ -Ionensignal als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  bei der Wellenlänge 201.4 nm (a). Die untere Kurve (b) gibt die Differenz zwischen dem gemessenen Signal und der Anpassungskurve wieder (siehe Text).

lent ist. In allen beobachteten Fällen visualisieren die Quantenschwebungen direkt die Kohärenz des Anregungsprozesses, die auf der fs-Zeitskala innerhalb der Lebensdauer  $\tau_{PD}$  verloren geht.

Ein interessantes Beispiel ist in Abb. 3.19 für die zeitabhängigen Ionensignale schwingungsangeregter (s. oben)  $\text{CS}_2$ -Moleküle angeführt. Durch die Einstrahlung des Pumpimpulses bei  $\lambda_1 = 206.3 \text{ nm}$  werden die beiden 'Hotbanden'übergänge bei  $48.472 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $48.502 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 3.1) angeregt, welche beide vom  $v_2'' = 1$ -Niveau des elektronischen Grundzustandes ausgehen. Da dieser Schwingungszustand bei 'warmen' Molekülen bevölkert ist, erhält man eine Quantenschwebung bei der Energiedifferenz von  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Diese geht mit einer Modulationsdauer von 1100 fs einher, was durch das Meßsignal (Abb. 3.19) bestätigt wird.

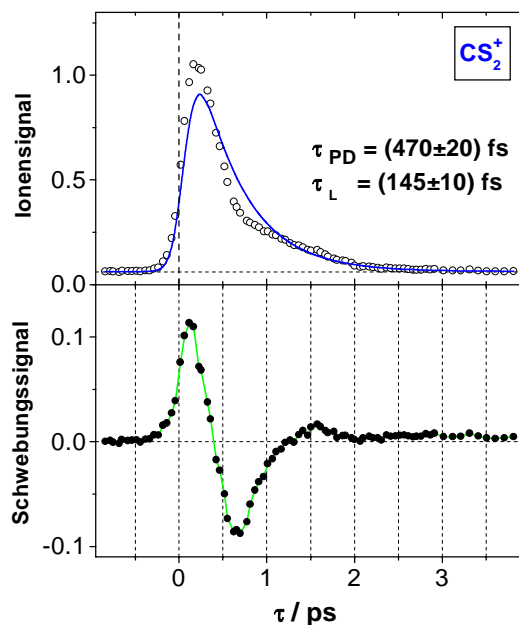


**Abbildung 3.17:**  $\text{CS}_2^+$ -Ionensignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  bei der Wellenlänge 195.1 nm (a). Die untere Kurve (b) gibt die Differenz zwischen dem gemessenen Signal und der Anpassungskurve wieder (siehe Text).

### 3.2.3 Zusammenfassung und Ausblick

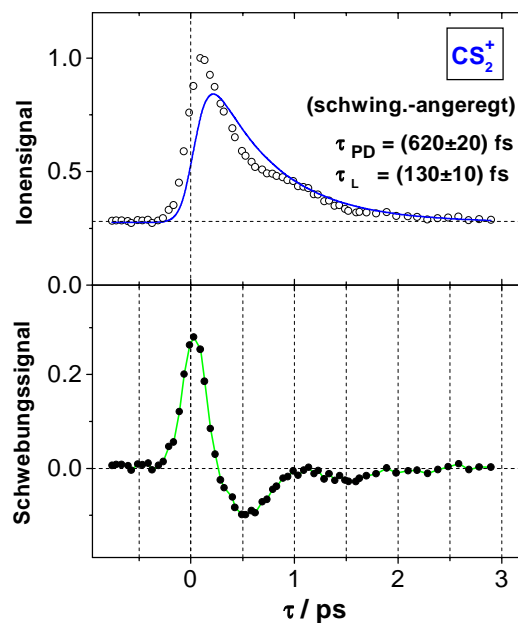
Durch den Einsatz von durchstimmbaren Femtosekunden-Laserimpulsen im UV wurden molekularstrahlgekühlte  $\text{CS}_2$ -Moleküle im Energieintervall (6.0...6.4) eV in ihren elektronischen  $\text{S}_3$ -Zustand angeregt und die zugehörigen Lebensdauern zu (620...180) fs bestimmt. Im Gegensatz zu der uneinheitlichen Situation, die sich aus den bisherigen, fast ausschließlich auf indirekten Methoden basierenden Abschätzungen ergibt, konnten hier die wahren Lebensdauern der verschiedenen Vibrationsbanden in der Umgebung der energetischen Barriere zur linearen Struktur für die angeregten  $\text{CS}_2$ -Moleküle direkt ermittelt werden. Es ist wünschenswert, daß die Resultate, die die Prädissociationsdynamik von  $\text{CS}_2$  in dem angeregten  $^1\text{B}_2(^1\Sigma_u^+)$ -Zustand mit hoher Präzision charakterisieren, weitere theoretische Studien der Potentialenergieflächen und der Molekulardynamik stimulieren.

Trotz der schnellen Prädissociation konnten Quantenschwebungen beobachtet werden, die von simultan angeregten Vibrationsbanden herrühren und damit die kohärente Natur des Anregungsprozesses demonstrieren.



**Abbildung 3.18:**  $\text{CS}_2^+$ -Ionensignal als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  bei der Wellenlänge 204.7 nm (a). Die untere Kurve (b) gibt die Differenz zwischen dem gemessenen Signal und der Anpassungskurve wieder (siehe Text).

C.L. Thomsen et al. berichteten unlängst über ein ähnliches Experiment an in Wasser gelösten  $\text{CS}_2$ -Molekülen [TMT99]. Die Photolyse wurde ebenfalls durch fs-Laserimpulse der Energie 6.2 eV ausgelöst, während die Bildung und der Zerfall der Produkte durch ihre transiente Absorption im Spektralbereich (3.96-6.2) eV verfolgt wurde. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Gasphasenexperiment kommt es nach der Photodissoziation in Wasser innerhalb der ersten Pikosekunden aufgrund der Wechselwirkung zwischen den gelösten Spezies und dem Solvatkäfig zu einer paarweisen ('geminat') Rekombination der Fragmente (zu über 90%). Diese Rekombination auf der elektronischen Grundzustandspotentialfläche  $^1\Sigma_g^+$  von  $\text{CS}_2$  reduziert die Photodissoziationsquantenausbeute in drastischer Weise. Dabei gehen die Autoren davon aus, daß die Fragmente CS und S aufgrund des Käfigeffekts in Wasser zu keinem Zeitpunkt vollständig separiert werden und daß  $\text{CS}_2(^1\Sigma_g^+)$  in einer stark verzerrten, asymmetrischen Geometrie wiedergebildet wird. Aufgrund dieser Deformation bei der  $\text{CS}_2$ -Bildung wird die asymmetrische Streckschwingung stark angeregt sein und einen Großteil der ursprünglichen Anregungsenergie von 6.2 eV aufnehmen, die anschließend sukzessive an die Wasserumgebung abgegeben wird. Dieser letztgenannte Energietrans-



**Abbildung 3.19:** Zeitabhängiges Ionensignal 'warmer'  $\text{CS}_2^+$ -Moleküle bei der Wellenlänge 206.3 nm (a). Die untere Kurve (b) gibt die Differenz zwischen dem gemessenen Signal und der Anpassungskurve wieder (siehe Text).

ferprozeß läßt sich mit zwei Zeitkonstanten von circa 8 ps und 30 ps beschreiben. Dies erklären C. L. Thomsen et al. dadurch, daß bei sehr hoher Schwingungsanregung direkt nach der Rekombination der Energietransfer erheblich schneller erfolgt als später.

Es wäre interessant, den Übergang der Prozesse in isolierten  $\text{CS}_2$ -Molekülen zu jenen in der kondensierten Phase systematisch dadurch zu verfolgen, daß man die Photodissoziation von  $\text{CS}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern größenabhängig studiert. Dabei sollte sich feststellen lassen, ab welcher Anzahl von Wassermolekülen der Solvathülle 'bulk'-ähnliches Verhalten, also die Rekombination, auftritt, und ob es bei der sukzessiven Anlagerung von Solvatmolekülen zu Schalenabschlüssen kommt. Auch die den Energietransfer in die Hülle beschreibenden beiden Zeitkonstanten sollten von der Größe der Hülle abhängen. Des weiteren bietet es sich an, die Energetik der Dissoziation, Rekombination sowie des Energietransfers mit der PEPICO-Technik zeitaufgelöst zu untersuchen. Für den Fall, daß eine starke Fragmentation der Clusterionen auftritt, könnte man die Probeimpulsenergie auf 3.1 eV (SHG) reduzieren. Damit wäre zwar das  $\text{CS}_2$ -Monomer nicht mehr zu ionisieren, wohl aber größere  $\text{CS}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster, bei denen aufgrund der Wechselwirkung von  $\text{CS}_2$  mit der Solvathülle das Ionisationspotential erheblich ver-

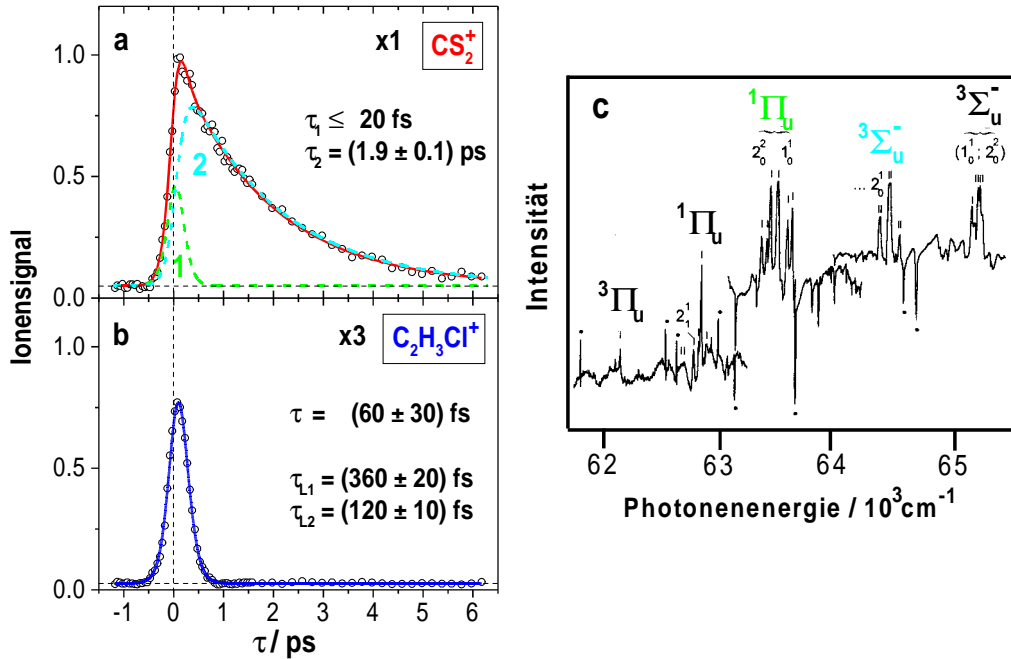
mindert sein dürfte. Schließlich wäre auch ein Vergleich mit dem Verhalten homogener  $(\text{CS}_2)_n$ -Cluster lohnend.

### 3.2.4 Ergänzung: Ultraschnelle VUV-Photodissoziation von $\text{CS}_2$

Auch die hochenergetischen Bereiche des Absorptionsspektrums von  $\text{CS}_2$  sind vermehrt Gegenstand neuerer, detaillierter Publikationen. L. Li et al. beobachteten mit Hilfe der  $(3+1)$ -REMPI-Technik im Bereich von  $(62.000\dots65.000) \text{ cm}^{-1}$ , d.h.  $(155.3\dots159.3) \text{ nm}$ , verschiedene Komponenten des  $4p\Pi_u$ - sowie des  $3d\Delta_g$ -Rydberg-Zustandes [LWL92]. S. Couris et al. studierten die  $[^1\Pi_g]4s\sigma_g^-$ ,  $[^1\Pi_g]5\sigma_u3\pi_u$ - sowie  $^3\Pi_g$ -Zustände mit  $(2+1)$ -REMPI im Molekularstrahl [CPL94]. J. Baker und S. Couris wiesen mit  $[(1+1') + 1]$ - und mit  $(3+1)$ -REMPI einen  $^1\Pi_u$ -Valenz- oder einen  $^1\Sigma_u^+$ -Rydberg-Valenz-Zustand im Bereich  $(64.500\dots68.500) \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $(146.0\dots155.0) \text{ nm}$  nach [BC96]. Auch die Gruppen von N. R. Ashfold und C. A. de Lange [MBO96] benutzten Zwei- und Dreiphotonen-REMPI in einem Molekularstrahl, um im Energiebereich von  $(56.000\dots81.000) \text{ cm}^{-1}$  eine Reihe von  $\text{CS}_2$ -Rydberg-Zuständen der  $[^2\Pi_g]4p$ -,  $[^2\Pi_g]5p$ -,  $[^2\Pi_g]5s$ - und  $[^2\Pi_g]5f$ -Konfiguration sowie die Fragmente CS und S in verschiedenen Zuständen zu analysieren. C. Cossart-Magos et al. setzten hochauflösende Absorptionsspektroskopie an Jet-gekühlten  $\text{CS}_2$ -Molekülen und *ab initio*-Rechnungen ein, um die spektralen Regionen  $(50.500\dots65.500) \text{ cm}^{-1}$  [CHJ96],  $(65.000\dots71.000) \text{ cm}^{-1}$  [CLJ97] und auch  $(70.500\dots81.550) \text{ cm}^{-1}$  [CJL98] zu untersuchen.

Da in der Literatur noch über keine direkten Messungen der  $\text{CS}_2$ -Lebensdauer in diesem VUV-Spektralbereich berichtet worden ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Experiment unter Einsatz des VUV-Lasersystems ( $\lambda_{Pump} = 155 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{Probe} = 387 \text{ nm}$ ) (s. Kap. 2.1.2.2) durchgeführt. Gemäß der Zuordnung des  $\text{CS}_2$ -Absorptionsspektrums in der VUV-Region [CHJ96] sollte die Absorption eines 8.0 eV-Photons zu einer Anregung des  $4p\ ^3\Sigma_u^-$  Rydberg-Zustandes führen. Dieser wird aus Franck-Condon-Gründen vorzugsweise in seinem Schwingungsgrundzustand besetzt. Aus der Breite der schwach Rotations-verbreiterten Absorptionslinie [CHJ96] kann eine Lebensdauer von einigen Pikosekunden für den angeregten, prädissoziativen Zustand abgeleitet werden. Als Produkte der Prädissoziation wurden von Black et al. [BSS77]  $\text{CS}(a^3\Pi)$  und  $\text{S}(^3P)$  identifiziert.

Die Auswertung des entsprechenden zeitabhängigen Ionensignals (s. Abb. 3.20a) ergibt eine Zeitkonstante von  $\tau_2 = (1.9 \pm 0.1)$  ps für den dominierenden Zerfallsprozeß '2', welcher der Prädissoziation des angeregten Rydberg-Zustandes  $4p\ ^3\Sigma_u^-$  zugeschrieben wird. Der Verzögerungszeitnullpunkt für diese Messung ist durch das si-



**Abbildung 3.20:**  $\text{CS}_2^+$ -Ionensignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den Pump- (155 nm) und Probeimpulsen (387 nm) (a). Für den Signalbeitrag (1) wurde eine Zerfallszeit von  $\tau_1 = 20$  fs angenommen, während der Beitrag (2) die Prädissoziation mit  $\tau_2 = 1.9$  ps widerspiegelt. Das  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ -Signal (b) ist zum Vergleich dargestellt. Die für (a) und (b) zutreffenden Laserimpulsdauern sind angegeben. In (c) ist das [CHJ96] entnommene Absorptionsspektrum von  $\text{CS}_2$  in dem entsprechenden Energiebereich von  $(61.500\dots 65.500)$   $\text{cm}^{-1}$  wiedergegeben, in welchem die  $4p\ ^1,^3\Pi_u$ - und  $^3\Sigma_u^-$ -Rydberg-Zustände angeregt werden.

multan erhaltene Vinylchlorid-Kalibrationssignal (Abb. 3.20b) wohldefiniert. Dies ermöglicht eine sorgfältige Analyse, die zeigt, daß zusätzlich ein sehr schneller Signalanteil '1' ( $\tau_1 \leq 20$  fs) auftritt (vgl. Abb. 3.20a). Der dem letzteren Beitrag zugrundeliegende Prozeß konnte noch nicht zwingend identifiziert werden. Wahrscheinlich ist er durch die nicht-resonante Anregung benachbarter, vibronischer, stark absorbierender Zustände bedingt (vgl. das in Abb. 3.20c wiedergegebene Spektrum von  $\text{CS}_2$ , das [CHJ96] entnommen ist). Diese würden einen Beitrag zum Ionensignal liefern, welcher mit der Kreuzkorrelationsfunktion der Laserimpulse identisch wäre.

Abschließend kann festgehalten werden, daß die VUV-Femtosekunden-Spektroskopie dieser Arbeit, welche die Prädissoziations*dynamik* hochangeregter Rydberg-Zustände von CS<sub>2</sub> charakterisiert, eine Zusatzinformation zu den zahlreichen Resultaten liefert, die durch *stationäre* Spektroskopie bereits erzielt wurden.

### 3.3 Interne Konversion in Ethylen und seinen Chlorderivaten nach UV- und VUV-Anregung

Im folgenden soll die Photodissoziation von Ethylen und einigen seiner Derivate studiert werden. Bei den letzteren konkurrieren mehrere Dissoziationskanäle miteinander. Dabei liegt das Augenmerk auf den ersten Schritten der Reaktion, d.h. internen Konversionsprozessen von den mit der Wellenlänge 200 nm oder 155 nm primär angeregten zu niedrigeren elektronischen Zuständen. Von letzteren aus werden die verschiedenen Produkte gebildet.

#### 3.3.1 Einleitung und Stand der Forschung

Die Photochemie von *Ethylen* (und seiner Derivate) als einem der einfachsten ungesättigten Kohlenwasserstoffe ruft seit Beginn des letzten Jahrhunderts aufgrund der fundamentalen Bedeutung der beteiligten, elementaren Prozesse großes Interesse hervor und ist auch in heutiger Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen (s. z.B. [O85] oder die historischen Einführungen in [CMY98a] und [CMY98b] sowie die Referenzen darin). Vinylchlorid (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl) beispielsweise stellt das Ausgangsmaterial für die Polymerisierungsreaktion dar, die zu Polyvinylchlorid (PVC) führt. Wichtiges Ziel ist das Verständnis der Effekte, die Substitutionen im C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekül auf die zahlreichen offenen Reaktionskanäle haben.

Für das Ethylenmolekül ist die planare Gleichgewichtskonfiguration des elektronischen Grundzustandes (<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) durch D<sub>2h</sub>-Symmetrie charakterisiert. Seine Potentialkurve in Abhängigkeit von dem H<sub>2</sub>C...CH<sub>2</sub>-Torsionswinkel χ ist in Abb. 3.21a schematisch dargestellt. Sie weist zwei isoenergetische Minima bei χ = 0° und χ = 180° auf, die durch eine Barriere einer Höhe von ungefähr 20.000 cm<sup>-1</sup> [W89] getrennt sind. Der