

Abschließend kann festgehalten werden, daß die VUV-Femtosekunden-Spektroskopie dieser Arbeit, welche die Prädissoziations*dynamik* hochangeregter Rydberg-Zustände von CS₂ 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 (C₂H₃Cl) beispielsweise stellt das Ausgangsmaterial für die Polymerisierungsreaktion dar, die zu Polyvinylchlorid (PVC) führt. Wichtiges Ziel ist das Verständnis der Effekte, die Substitutionen im C₂H₄-Molekül auf die zahlreichen offenen Reaktionskanäle haben.

Für das Ethylenmolekül ist die planare Gleichgewichtskonfiguration des elektronischen Grundzustandes (¹Σ_g⁺) durch D_{2h}-Symmetrie charakterisiert. Seine Potentialkurve in Abhängigkeit von dem H₂C...CH₂-Torsionswinkel χ ist in Abb. 3.21a schematisch dargestellt. Sie weist zwei isoenergetische Minima bei $\chi = 0^\circ$ und $\chi = 180^\circ$ auf, die durch eine Barriere einer Höhe von ungefähr 20.000 cm⁻¹ [W89] getrennt sind. Der

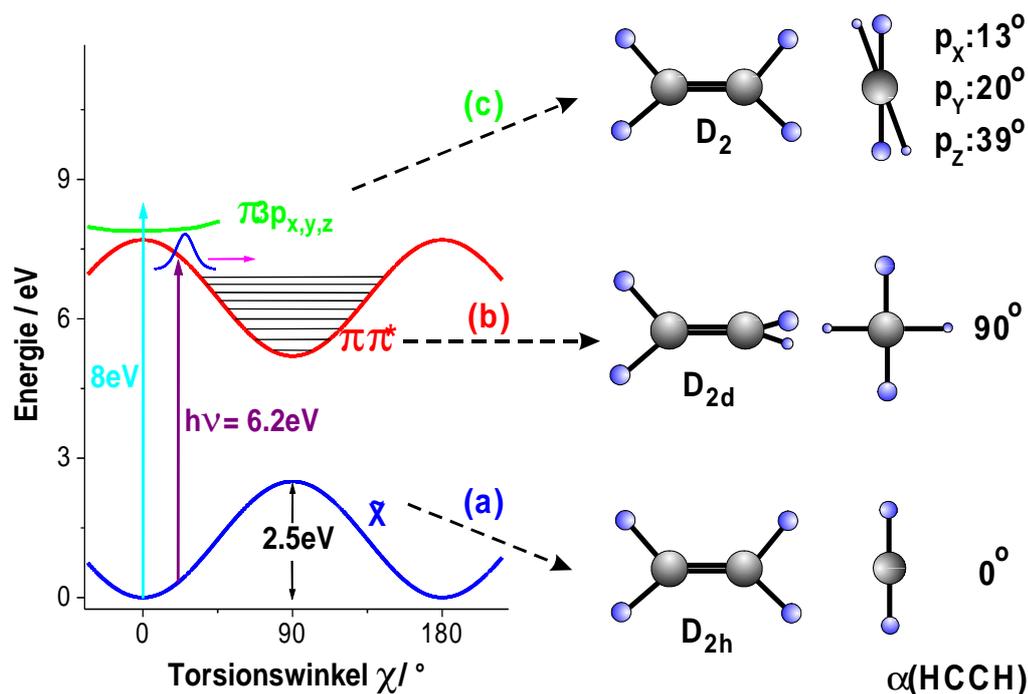


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der potentiellen Energie des (a) Grund- und (b) $\pi\pi^*$ -Zustandes sowie der (c) $\pi^3p_{x,y,z}$ -Zustände von Ethylen von dem Torsionswinkel χ um die C-C-Achse. Die angeregten Zustände werden mit Photonen der Energie $h\nu_1 = 6.2 \text{ eV}$ bzw. $h\nu_2 = 8 \text{ eV}$ erreicht und die zugehörigen Symmetrien sind in Aufsicht und Seitenansicht mit den entsprechenden Winkelangaben illustriert. Die den Geometrien zugrundeliegenden Daten sind [MCL96a, MCL96b] entnommen.

erste angeregte Singulett-Zustand ($^1\Sigma_u^+$), der (π, π^*) -V-Zustand, hat sein Minimum jedoch bei $\chi = 90^\circ$ (s. Abb. 3.21b). Dies hat seine Ursache darin, daß durch die Absorption eines Photons ein Elektron aus einem bindenden π -Molekülorbital in ein antibindendes π^* -Molekülorbital angeregt wird und infolgedessen keine π -Bindung mehr die Coulomb-Abstoßung zwischen den Kohlenstoffatomen kompensiert. Dies hat eine geometrische Relaxation in eine verdrillte D_{2d} -Symmetrie zur Folge. Damit ist eine hohe vibronische Anregung im V-Zustand für optische Übergänge verbunden, die vom schwingungslosen Grundzustand aus erfolgen. Das vibronische Anregungsspektrum von Ethylen im Energiebereich von (6...8) eV wurde durch *ab initio*-Methoden von A. M. Mebel et al. [MCL96a, MCL96b] sowie von S. Krebs und R. J. Buenker [KB97] berechnet und befindet sich in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Resultaten. Zur Beschreibung der *cis-trans-Photoisomerisierung*

in Ethylen benötigt man neben dem kovalenten V-Zustand noch einen ionischen Z-Zustand (1A_1). Zusammen führen die beiden Zustände zu einer *konischen Durchdringung* bei der in bezug auf den Grundzustand verdrillten Geometrie. Der allgemeinen Erläuterung des Konzeptes zur theoretischen Behandlung konischer Durchschneidungen bzw. nichtadiabatischer Kopplungen ist Kap. 2.4 gewidmet. Bei einer hohen vibronischen Anregung vollzieht sich aufgrund einer Wasserstoffatommigration in Ethylen ein sehr schneller nichtadiabatischer Übergang zum elektronischen Grundzustand [O85]. Die beiden elektronischen Zustände kreuzen sich bei einer deformierten Geometrie. Die Zeitkonstante der internen Konversion wurde theoretisch durch L. Seidner und W. Domcke [SD94] zu unter 50 fs abgeschätzt. Zur Illustration der adiabatischen und diabatischen Potentialenergieflächen im Rahmen des Isomerisierungsmodells der letztgenannten Autoren sowie der sich auf den Flächen vollziehenden Wellenpaketdynamik sei auf die entsprechenden Abbildungen in Kap. 2.4 hingewiesen.

Insbesondere die Gruppe von Y. T. Lee hat neben vielen anderen bis heute große Anstrengungen unternommen, um die Photodissoziation von Ethylen und seinen Derivaten bei den Anregungswellenlängen 193 nm und 157 nm durch zahlreiche experimentelle wie auch theoretische Beiträge zu erhellen. In [CSV92,BZL92,SBC92] untersuchte sie den Reaktionsmechanismus der Ethylenphotodissoziation bei 193 nm und bestimmte die Verzweigungsverhältnisse für die verschiedenen Kanäle, die mittleren Translationsenergien sowie die Rotations-, Vibrations- und Translationsenergieverteilungen der Produkte. Es ist inzwischen allgemein anerkannt, daß die wesentlichen Reaktionskanäle mit der Eliminierung von H_2 und H verbunden sind:



Gl. 3.10 und 3.9 beschreiben die Reaktionswege einer 1,2- H_2 -Eliminierung bzw. einer 1,1- H_2 -Eliminierung, während Gl. 3.11 die Freisetzung eines H-Atomes erfaßt. Dieser kann eine weitere folgen, sofern genügend Energie vorhanden ist. Die Bindungsbrüche erfolgen dabei vom elektronischen Grundzustand aus. Erst nach der internen Konversion, also einem Transfer der elektronischen Anregungsenergie auf Kernschwingungsfreiheitsgrade, erfolgt auf der 'heißen' Grundzustandspotentialenergiefläche der Dissoziationsprozeß im engeren Sinne. Dies legen LIF-Messungen an H-Atomen nach 193

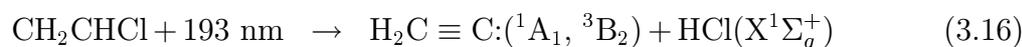
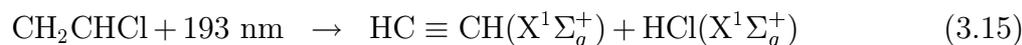
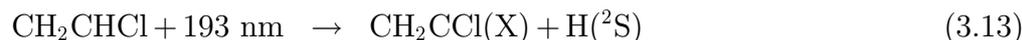
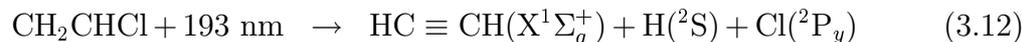
3.3. INTERNE KONVERSION IN ETHYLEN UND SEINEN CHLORDERIVATEN 131

nm-Photodissoziation von R. Bersohn und seinen Mitarbeitern nahe [SJB90].

Im Unterschied zu der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung bei 193 nm (6.4 eV) werden mit 157 nm-Photonen (7.9 eV) entsprechend den Franck-Condon-Faktor-Berechnungen von A. M. Mebel et al. [MCL96a,MCL96b] im wesentlichen die drei Rydbergzustände $3p_{x,y,z}$ angeregt (Abb. 3.21). Diese führen sehr schnell durch interne Konversion direkt oder über Zwischenzustände zum Grundzustand, von welchem wie bei der Anregungswellenlänge 193 nm die unterschiedlichen Ausgangskanäle erreicht werden. Dieser Mechanismus wird experimentell dadurch untermauert, daß für die Fragmente ausschließlich isotrope Verteilungen gemessen wurden [LHL98]. Die Rydbergzustände haben eine fast planare Geometrie (s. Abb. 3.21c), wobei der molekulare Eliminationsprozeß in drei Varianten unterteilt werden kann: 1,1-Eliminierung, 1,2-cis-Eliminierung und 1,2-trans-Eliminierung. Dies bedeutet, daß jedes H-Atom mit jedem der drei anderen das eliminierte H_2 -Molekül bilden kann. Die drei molekularen Eliminierungskanäle lassen sich anhand ihrer verschiedenen Translationsenergieverteilungen unterscheiden, wie Y. T. Lee und seine Mitarbeiter bei flugzeitmassenspektroskopischen Untersuchungen nachwiesen [LHL98]. Außerdem konnten sie die Verzweigungsverhältnisse für die atomare und molekulare Wasserstoffeliminierung sowie für die drei molekularen Eliminierungskanäle bestimmen [LWL00]. Des weiteren stellten die Autoren im Rahmen des von ihnen diskutierten Modells mehrere umfangreiche *ab initio*-Rechnungen zur Potentialenergiefläche des Ethylengrundzustandes an, mit deren Hilfe sie für die Eliminierungskanäle bei 193 nm und 157 nm die Übergangszustände und deren Energien, intermediäre Konfigurationen, Barrierenhöhen, Energieverteilungen der Produkte sowie RRKM-theoretische Ratenkonstanten ermittelten [CMY98a,CMY98b,CHY99]. Die entsprechenden Lebensdauern der hoch schwingungsangeregten Moleküle im Grundzustand befinden sich im ps-Zeitbereich.

Ogleich die Photochemie von *Chlorethylenen* in der Wellenlängenregion um 200 nm in den letzten Jahrzehnten ausgiebig studiert worden ist, sind die Details des Reaktionsmechanismus noch nicht genau verstanden. Dies liegt daran, daß in diesem Energiebereich eine Vielzahl elektronischer Übergänge von dem $C=C-\pi$ -Orbital und von dem $Cl-n$ -Orbital zu den π^* -, σ_{C-Cl}^* - und $3s$ -Rydberg-Orbitalen existieren, die alle an der Dissoziation des angeregten Moleküls beteiligt sein können (s. [MTM92] sowie [BSS98] und die jeweiligen Referenzen darin). Die stärkste Absorption beruht auf einem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang, wohingegen der Übergang vom Grundzustand zu dem dissoziativ-

en (n, σ^*)-Zustand lediglich mit einer sehr geringen Oszillatorstärke verbunden ist. Für die Einphotonendissoziation von Vinylchlorid C_2H_3Cl beispielsweise sind entsprechend der Arbeit von A. M. Wodtke und Y. T. Lee [WL87] die folgenden Reaktionspfade energetisch erlaubt:



Neben den atomaren Kanälen (Gl. 3.12, 3.13 und 3.14) treten als molekulare Kanäle die Vierzentren-1,2-Eliminierung (Gl. 3.15) und die Dreizentren-1,1'-Eliminierung (Gl. 3.16) auf.

In Abb. 3.22 ist ein für die 193 nm-Photodissoziation der Chlorethylene von Mo et al. [MTM92] vorgeschlagenes Potentialenergieschema zu sehen. Umemoto et al. [USS85] bestimmten in einem Pump-Probe-TOF-Experiment mit ns-Lasern bei der Photolysewellenlänge von 193 nm die Translationsenergien von HCl und Cl zu den Reaktionen der Gleichungen 3.14, 3.15 und 3.16 sowie die Winkelabhängigkeiten der Cl-Fragmente. Die Autoren zogen aus ihren Messungen sowie unter zusätzlicher Berufung auf ihre *ab initio*-Rechnungen folgende Schlüsse: Es existieren drei unterschiedliche Pfade in den Chlorethylenen, die zur Freisetzung von Cl-Atomen führen. Zum einen werden auf der sub-ps-Zeitskala infolge der Kreuzung des primär angeregten (π, π^*)-Zustandes mit dem repulsiven (n, σ^*)-Zustand [Prozeß (1) in Abb. 3.22] Cl-Atome sehr hoher Translationsenergie gebildet. Gemäß Umemoto et al. entstehen außerdem nach dem internen Konversionsprozeß ($\pi, \pi^* \rightarrow S_1(\pi, \sigma^*)$) [Vorgang (2)] und anschließender Kreuzung (5) des S_1 - mit dem (n, σ^*)-Zustand ebenfalls schnelle Chloratome⁶. Die nichtadiabatische Kopplung sollte hierbei sehr effizient sein, da die Wechselwirkung der beiden Zustände entlang der Torsionskoordinate zunimmt und eine Geometrieänderung nach elektronischer Anregung in Analogie zur Situation in Ethylen (s. oben) zu erwarten ist. Als dritter Konkurrenzkanal wird der strahlungslose Übergang (6) von S_1 zum Grundzustand

⁶Dichlorethylene besitzen zwei (n, σ^*)-Zustände unterhalb des (π, π^*)-Zustandes, weshalb in Abb. 3.22 eine weitere Kurvenkreuzung (4) durch eine gestrichelte Linie angedeutet (s. hierzu auch die Arbeit von A. M. Wodtke und Y. T. Lee [WL85]).

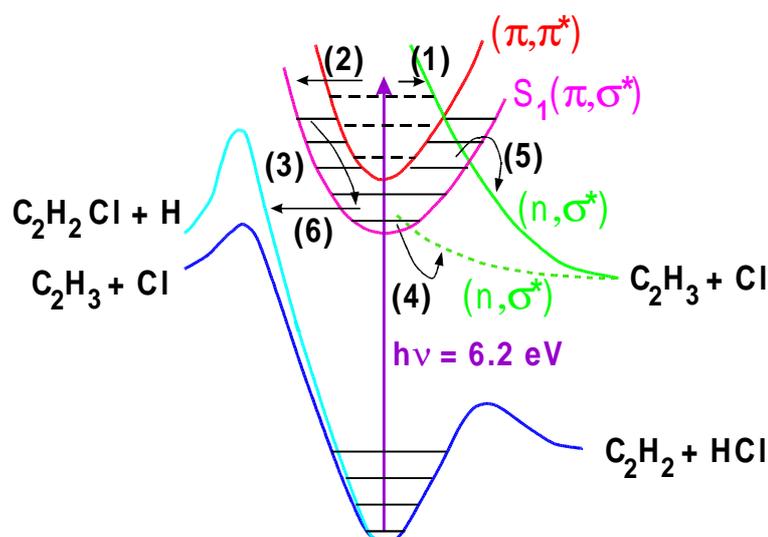


Abbildung 3.22: Schema zu Schnitten entlang der Dissoziations- und Eliminationskoordinaten der multidimensionalen Potentialenergiefläche von Chlorethylenen. Prozeß (1) ist eine Kurvenkreuzung des primär angeregten $\pi\pi^*$ -Zustandes mit dem höheren repulsiven $n\sigma^*$ -Zustand, während Prozeß (2) einer internen Konversion zum niedrigsten gebundenen Singulett-Zustand entspricht. Neben der internen Energieumverteilung (3) in dem langlebigen S_1 -Zustand sind die Kopplungen (4) und (5) wiederum mit Kurvenkreuzungen zu antibindenden $n\sigma^*$ -Zuständen verbunden. Bei Prozeß (6) erfolgt ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand. Bei der Dissoziation auf der $n\sigma^*$ -Fläche werden Cl-Atome freigesetzt, während Dissoziation auf der Grundzustandsfläche zu HCl-Molekülen sowie zu H- und niederenergetischen Cl-Atomen führt. Das Schema ist an eine Abbildung aus [MTM92] angelehnt.

vorgeschlagen, von wo aus die isotrope Eliminierung von HCl und niederenergetischen Cl-Atomen stattfinden sollte. Für Vinylchlorid ermittelten die Autoren ein Verzweungsverhältnis von ~ 1.1 für die Ausbeute an HCl im Vergleich zu den Cl-Atomen.

D. J. Donaldson und S. R. Leone [DL86] bestimmten die Schwingungsenergieverteilungen der HCl-Produkte durch zeitaufgelöste FTIR-Messung des Photofragmentemissionsspektrums, während die Gruppe von J. R. Gordon [RXG91] die Rotationszustandsverteilung von Vinylchlorid bei 193 nm durch ein REMPI-Pump-Probe-Experiment ermittelte. Mo et al. [MTM92] erhielten ebenfalls durch den Einsatz der REMPI-Technik Dopplerprofile der atomaren H- und Cl-Fragmente sowie in weiteren Experimenten Cl-Winkelverteilungen und die Intensitätsabhängigkeiten der unterschiedlichen

atomaren und molekularen Produkte. Die Autoren bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse von Umemoto et al. und gaben für die Chlorethylene Verzweigungsverhältnisse von 4 bis 10 zwischen dem Cl- und dem H-Kanal an.

Unter Berücksichtigung der beiden neuesten Publikationen zur Photodissoziation von Chlorethylenen bei 193 nm muß das bislang gezeichnete Bild modifiziert werden. Aufgrund von zweidimensionalen Spin-Bahn-Zustands-aufgelösten Photofragmentations- 'Imaging'- Resultaten und genaueren *ab initio*-Rechnungen kamen K. Tonokura et al. [TDS97] zu dem Schluß, daß der Schnittpunkt des primär angeregten (π, π^*) -Zustandes mit dem (n, σ^*) -Zustand bei einer Anregungsenergie von 6.4 eV nicht zu erreichen ist. Allerdings ist der (π, σ^*) -Zustand, der durch interne Konversion sehr schnell sekundär besetzt wird⁷, repulsiv und führt zu der beobachteten anisotropen Verteilung schneller Cl-Atome. Eine interne Konversion erfolgt auch vom (π, π^*) -Zustand zum Grundzustand, für den durch RRKM-Rechnungen [TDS97] eine Lebensdauer in der Größenordnung von 10 ps abgeschätzt wurde. Von dort aus werden der HCl- und der H-Kanal erreicht sowie der Kanal, der zu den langsamen Cl-Atomen mit einer isotropen Verteilung führt. Y. T. Lee und seine Mitarbeiter konnten die Ergebnisse von K. Tonokura et al. mit Hilfe von Photofragmenttranslationsspektroskopie bestätigen (s. [BZL92] speziell zu Dichlorethylen, [BSS98] und die Referenzen darin). Sie gingen davon aus, daß nach der primären (π, π^*) -Anregung ein schneller Übergang zum antibindenden (π, σ^*) -Zustand und auch eine interne Konversion zum Grundzustand stattfinden. Über die von letzterem Zustand aus geöffneten HCl-, H-, und Cl-Kanäle konnten sie auch einen H₂-Kanal sowie sekundäre Zerfälle des Vinyl- (C₂H₃) wie auch des Chlorvinyl-(C₂H₂Cl)-Radikals nachweisen.

Für die Chloroethylene ist nach einer Anregung hoch liegender Rydbergzustände bei 8.0 eV ein ähnliches Verhalten zu erwarten wie für Ethylen selbst. Für die verwandten Fluorethylene C₂H₂F₂ und C₂HF₃ konnte dies bei einer Anregung mit 157 nm-Photonen bereits demonstriert werden. Es ist inzwischen weithin akzeptiert, daß die verschiedenen Fragmentationsprozesse nach einer internen Konversion von hochliegenden Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes aus erfolgen. K. Sato et al. [STT95] studierten Fragmenttranslationsenergieverteilungen von Vinylfluorid, ordneten der HF-Freisetzung eine Vierzentreneliminierung zu und berechneten die zu den

⁷L. J. Butler und ihre Mitarbeiter [MKH96] fand eine vermiedene Kreuzung zwischen den beiden Zuständen bei nicht-planarer Geometrie der Chlorethylenmoleküle.

unimolekularen Reaktionen gehörigen Energien durch *ab initio*-Molekülorbitaltheorie. Y. T. Lee und seine Mitarbeiter untersuchten die 157 nm-Photodissoziation von $C_2H_2F_2$ und C_2HF_3 ebenfalls mit Photofragmenttranslationsenergiespektroskopie (s. [LWH98, LHH98] und die Zitate darin) und wiesen die verschiedenen Reaktionskanäle einer molekularen HF-Eliminierung, H-Atom-Eliminierung, molekularen H_2 -Eliminierung, F-Atom-Eliminierung sowie eines doppelten Bindungsbruches nach. Die Ausgangsbarrieren der unterschiedlichen Dissoziationspfade auf der nach interner Konversion besetzten Grundzustandspotentialfläche ermittelten sie anhand der Produkttranslationsenergieverteilungen und schätzten auch die Verzweigungsverhältnisse für die Kanäle ab.

In dieser Arbeit wurden Ethylen und seine Chlorderivate mit fs-Laserimpulsen der Wellenlängen 200 nm im UV und 155 nm im VUV angeregt. Aufgrund der fehlenden Durchstimmpbarkeit der Probeimpulse bzw. wegen ihrer zu geringen Intensität konnten die neutralen Reaktionsprodukte nicht ionisiert werden. Die Zeitabhängigkeiten der Elternionensignale sowie der durch dissoziative Ionisation gebildete Fragmentensignale liefern dennoch wertvolle, zu den spektroskopischen Messungen komplementäre Informationen, welche direkt die primären Schritte der durch den Anregungsimpuls initiierten Dynamik auf der fs-Zeitskala zeitlich auflösen, wie im folgenden dargestellt wird.

3.3.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

3.3.2.1 UV-Anregung: Ethylen

In Abb. 3.23a ist das $C_2H_4^+$ -Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen dem Pumpimpuls bei $\lambda_1 = 200$ nm (6.2 eV) und dem Probeimpuls bei $\lambda_2 = 267$ nm (4.65 eV) gezeigt. Die Werte der Laserfluenzen betragen bei den Messungen etwa 0.6 mJ/cm² für den Pumpstrahl und circa 5 mJ/cm² für den Probestrahl. Die theoretischen Anpassungskurven wurden gemäß dem in Kap. 2.3 erläuterten Modell durch die Beschreibung der resonanten, kohärenten Anregungsprozesses mit Hilfe von optischen Blochgleichungen berechnet, an die man einen einfach-exponentiellen Zerfall des angeregten \tilde{A} -Zustandsniveaus koppelt. Unter der Annahme einer $\text{sech}^2(t)$ -Impulsform mit einer Impulsbreite (FWHM) von $\tau_L = 125$ fs kann man die 'Lebensdauer' $\tau_{IC} = (30 \pm 15)$ fs des angeregten Zustandes ermitteln, indem man die theoretische Kurve

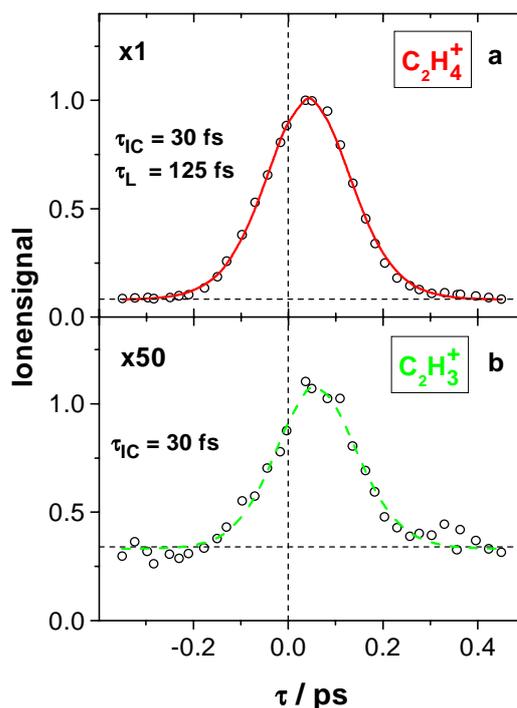


Abbildung 3.23: Ionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen dem Pumpimpuls bei $\lambda_1 = 200$ nm und dem Probeimpuls bei $\lambda_2 = 267$ nm. Die Signale sind um die in den linken oberen Ecken gegebenen Faktoren vergrößert. a) $C_2H_4^+$ (Die durchgezogene Kurve repräsentiert die Anpassung mit $\tau_L = 125$ fs und $\tau_{IC} = 30$ fs) b) $C_2H_3^+$ [Die gestrichelte Linie ist mit denselben Anpassungsparametern gezeichnet wie die Kurve unter (a)].

an die gemessenen Punkte anpaßt. Die Unsicherheit von ± 15 fs ist in erster Linie durch die im Vergleich zu τ_{IC} wesentlich längere Impulsdauer τ_L und die Variation der Impulsparameter von Experiment zu Experiment begründet. Die für die Anpassungsprozedur entscheidenden Größen des Verzögerungszeitnullpunktes und der Laserimpulslänge wurden durch ein Benzol-Kalibrationssignal bestätigt. In Anlehnung an die im Einleitungsteil diskutierten bisherigen Arbeiten zur Photodissoziation von Ethylen kann man die 'Lebensdauer' τ_{IC} zunächst der internen Konversion vom angeregten \tilde{A} -Zustand zum Grundzustand von C_2H_4 zuschreiben. Der Grund hierfür ist, daß der nach der nichtadiabatischen Kopplung hoch schwingungsangeregte Grundzustand wegen des ungünstigen Franck-Condon-Überlapps zu den mit dem Probeimpuls erreichbaren Schwingungszuständen im Ion praktisch nicht mehr ionisiert werden kann. Dies ist in Abb. 3.24 veranschaulicht. Ein wesentlich schwächerer Zweiphotonenprobebeß

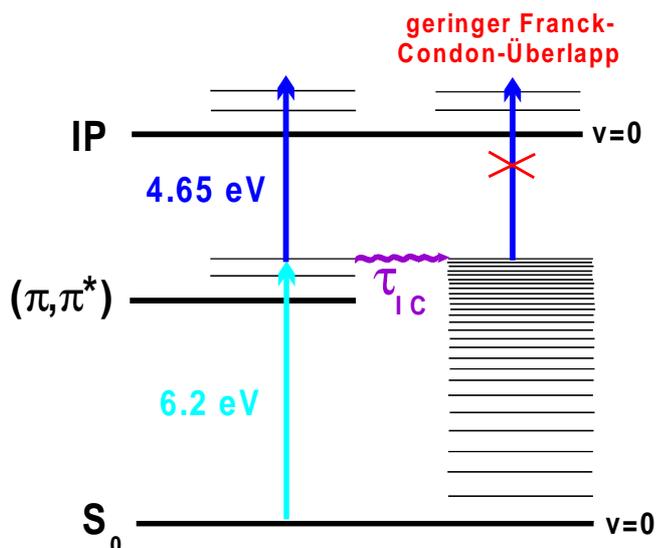


Abbildung 3.24: Illustration des Nachweises interner Konversion in Ethylen. Nach Ablauf des nichtadiabatischen Kopplungsprozesses ist eine Ionisation vom hoch schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand aus durch den Probeimpuls aufgrund verschwindend kleiner Franck-Condon-Faktoren nicht mehr möglich. Dies bewirkt den Signalabfall nach der IC.

bei der Ionisation der Ethylenmoleküle nach der IC zum Grundzustand könnte zwar mit ausreichenden Franck-Condon-Faktoren verbunden sein, hat jedoch sicher keinen Einfluß auf das beobachtete $C_2H_4^+$ -Signal, weil die $C_2H_4^+$ -Ionen dann aufgrund der sehr hohen Überanregung bzw. großen Schwingungsenergie fast vollständig fragmentieren würden, ehe sie im Flugzeitmassenpektrometer zum Detektor hin beschleunigt würden.

Es soll an dieser Stelle, wie für die Photodissoziation von Methylnitrit bereits exemplarisch diskutiert (s. Kap. 3.1.1), betont werden, daß der Begriff einer 'Lebensdauer' des (π, π^*) -Zustandes hier nicht im konventionellen, statistischen Sinne gebraucht wird. Das Abklingverhalten des Ionensignals weist keine exponentielle Form auf, wie die Rechnungen von W. Domcke und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung) sowie Experimente in der Gruppe von W. Riedle⁸ zu interner Konversion in anderen molekularen Systemen unter Einsatz sehr kurzer Laserimpulse zeigen. Man kann in Analogie zu Methylnitrit präziser von einer die Wellenpaketdynamik in der Nähe des photochemischen Trichters charakterisierenden Zeitkonstanten sprechen. Die Annahme eines exponentiellen Zer-

⁸private Mitteilung

falls bei der Berechnung der simulierten Ionensignale zur Anpassung an die Meßkurven führt dennoch zu zufriedenstellenden Resultaten, da aufgrund der zeitlichen Länge der Laserimpulse ein nicht-exponentieller Signalabfall 'ausgeschmiert' wird.

Das gemessene zeitabhängige Signal des $C_2H_3^+$ -Fragmentions (Abb. 3.23b) ist um fast zwei Größenordnungen kleiner als das $C_2H_4^+$ -Signal. Das deshalb beträchtlich reduzierte Signal-Rausch-Verhältnis gestattet keine eindeutige Interpretation. Eine Ionisation der nach der internen Konversion zu erwartenden neutralen C_2H_3 -Dissoziationsprodukte (aus dem H-Eliminierungskanal), d.h. ein *ADI-Prozeß* (**A**bsorption, **D**issoziation, **I**onisation), ist aufgrund der dafür benötigten drei Probephotonen sehr unwahrscheinlich. Für die Entstehung des $C_2H_3^+$ -Fragmentions bei einem AID-Prozeß hingegen sind zwei mögliche Kanäle denkbar, zwischen denen man bei dem kleinen Signal-Rausch-Verhältnis des $C_2H_3^+$ -Signals nicht unterscheiden kann. Wenn die Fragmentation ausschließlich im ionisierten Zustand bei simultaner Einstrahlung des Pump- und des Probeimpulses erfolgt, erwartet man ein $C_2H_3^+$ -Signal mit einer zu $C_2H_4^+$ identischen Zeitabhängigkeit (gestrichelte Linie in Abb. 3.23b). Bei einem Zweiprobephotonenionisationvorgang könnten, wie oben bereits angedeutet, die nach der internen Konversion ionisierten $C_2H_4^+$ -Ionen vollständig fragmentieren. Dies fände seinen Niederschlag auf dem $C_2H_3^+$ -Signal, das dann das Zeitverhalten der C_2H_4 -Moleküle im Grundzustand nach der internen Konversion widerspiegeln würde. Man sollte dann einen der Lebensdauer der hoch schwingungsangeregten Ethylenmoleküle entsprechenden, zeitlich verschobenen Signalanteil registrieren. Auch für das $C_2H_2^+$ -Signal (hier nicht gezeigt), das um einen weiteren Faktor 2.5 kleiner als das $C_2H_3^+$ -Signal ist, läßt sich der Entstehungskanal nicht eindeutig angeben.

M. Ben-Nun und T. J. Martinez widersprechen in einer vor kurzem erschienenen Publikation [BM98] aufgrund ihrer *ab initio*-Rechnungen zur Multielektronenzustandsmolekulardynamik der in der Einleitung geschilderten, gängigen Sichtweise der internen Konversion in Ethylen. Diesen Autoren zufolge vollzieht sich in den ersten 50 fs nach der Anregung des V-Zustandes eine Dehnung der C-C-Bindung. Dieser folgt eine Torsionsbewegung, d.h. eine *cis-trans*-Isomerisierung nach Durchgang durch eine erste konische Durchschneidung. Die Konversion zum elektronischen Grundzustand vollzieht sich in etwa 1 fs vom ionischen Z-Zustand aus über eine zweite konische Durchdringung. Diese wird jedoch erst nach einer Pyramidalisierung einer der beiden Methylengruppen erreicht, was einen Energietransfer von der Torsionskoordinate

in die Pyramidalisierungsordinate voraussetzt. Aufgrund der schlechten Kopplung der beiden entsprechenden Moden dauert dieser Transfer M. Ben-Nun und T. J. Martinez zufolge wenigstens 250 fs, so daß auch die interne Konversion zum Grundzustand nicht schneller abläuft. Trifft dieses molekulardynamische Bild der beiden Autoren zu, so läßt sich das hier gemessene zeitabhängige Ionensignal nur dadurch erklären, daß die Zeitkonstante von $\tau_{IC} = (30 \pm 15)$ fs nicht die Zeitdauer der internen Konversion wiedergibt, sondern die Dauer für den ersten Isomerisierungsschritt widerspiegelt. Dieser ist aufgrund der Molekülverformung ebenfalls mit einer beträchtlichen Umwandlung (2 eV) von elektronischer in Torsionsschwingungsenergie verbunden (s. Potentialverlauf in Abb. 3.21). Dies kann analog zum nichtadiabatischen Übergang zum Grundzustand bereits dazu führen, daß aufgrund der ungünstigeren Franck-Condon-Faktoren eine Ionisation mit den hier verwendeten Probelaserimpulsen so unwahrscheinlich wird, daß das $C_2H_4^+$ -Signal verschwindet. Die Zeitdauer τ_{IC} wäre demgemäß nicht die interne Konversionsdauer, sondern die Zeitkonstante, die das Herauslaufen des angeregten Wellenpaketes aus dem Franck-Condon-Bereich infolge der cis-trans-Isomerisierung beschreibt.

W. Fuß et al. diskutierten in einer kürzlich erschienenen Arbeit [FLM98] zur ultraschnellen Photochemie kleiner Polyene den Reaktionspfad auf den involvierten angeregten Potentialenergieflächen, der eine cis-trans-Isomerisierung sowie die Geometrien der zugehörigen konischen Durchschneidungen umfaßt. Das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte und bereits publizierte [FSR98] Resultat bestätigend, stellten W. Fuß et al. die besondere prototypische Bedeutung der Photochemie bzw. der cis-trans-Isomerisierung von Ethylen heraus. Sie wiesen auf die große Ähnlichkeit der perizyklischen Potentialenergieflächen mit den hier betrachteten hin und zogen Parallelen zu der analogen cis-trans-Isomerisierung und konischen Durchdringung in Stilben. Letztere wurde insbesondere von A. H. Zewail und seinen Mitarbeiter untersucht [BBP96].

Auf die hier vorgestellten Experimente als Referenz ausdrücklich Bezug nehmend, hat die Gruppe um B. Soep in allerjüngster Zeit [MVE00] die Zeitentwicklung von Ethylen, alkylsubstituierten Ethylenen und zyklischen Alkenen durch fs-Spektroskopie mit denselben Pump- und Probelwellenlängen wie in dieser Arbeit studiert. Für Ethylen, Cyclohexen und Methylencyclopentan erhielten B. Soep und seine Mitarbeiter innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat wie in dieser Arbeit, d.h. einen sehr schnellen Signalabfall (≈ 20 fs). Für die übrigen Spezies beobachteten sie eine mit zwei Zeitkon-

stanten verbundene Dynamik. Die erste ist jeweils sehr schnell, sie reicht von 10 fs für 3,3-Dimethylbut-1-en über 60 fs für Tetramethylethylen bis zu 100 fs für trans-Hex-2-en und 3-Methylpent-2-en. B. Soep und seine Mitarbeiter ordneten diese Zeitabhängigkeit der cis-trans-Isomerisierung nach Durchlaufen eines ersten photochemischen Trichters zu, der von dem primär angeregten V-Zustand zu einem Zwitterionenzustand Z führt. Sie erklärten die zugehörigen, unterschiedlich kurzen Zeiten mit den verschiedenen Trägheitsmomenten der jeweiligen Gruppen um die C=C-Torsionsachse.

Von dem sekundär besetzten Zwitterionenzustand aus kann über eine zweite konische Durchschneidung der Grundzustand N (Abb. 3.25) erreicht werden. Diese ist jedoch erheblich schwerer zugänglich, weshalb das Wellenpaket nach der ersten internen Konversion bzw. der cis-trans-Isomerisierung auseinanderläuft und der Durchtritt durch die zweite konische Durchschneidung erst nach (2-4) ps erfolgt. Daß die letztere, zweite Zeitkonstante nur für die Hälfte der studierten Spezies in den zeitabhängigen Ionensignalen beobachtet wird, begründen B. Soep und seine Mitarbeiter durch die unterschiedliche Energetik der einzelnen Moleküle (z.B. treten bei den Ionisationspotentialen Variationen von mehr als 2 eV auf), die drastische Unterschiede in bezug auf die jeweiligen Ionisationswahrscheinlichkeiten mit sich bringen. Bei Ethylen sollte unter Verwendung einer größeren Probephotonenenergie ebenfalls ein zweiter längerlebiger Anteil in den Ionensignalen erscheinen. Der gesamte Reaktionspfad auf den beteiligten Potentialenergieflächen einschließlich der konischen Durchschneidungen und der zugrundeliegenden Molekülgeometrien von Ethylen ist in Abb. 3.25 in Anlehnung an eine Abbildung der Arbeit der Gruppe von B. Soep schematisch illustriert.

Im Hinblick auf die erste konische Durchdringung (V-Z) und die mit ihr einhergehende cis-trans-Isomerisierung (Abb. 3.25a) bzw. Pyramidalisierung (Abb. 3.25b) einer der beiden Methylengruppen bestätigen B. Soep et al. die oben beschriebenen Rechnungen von M. Ben-Nun und T. J. Martinez. Zwischen den beiden Gruppen besteht auch darin Übereinstimmung, daß der Grundzustand erst über eine zweite konische Durchdringung nach wesentlich längerer Zeit erreicht wird, als für den ersten Isomerisierungsschritt nötig ist. Für diese zweite Zeitkonstante geben M. Ben-Nun und T. J. Martinez 250 fs an, B. Soep und Mitarbeiter hingegen (2-4) ps. Die Gruppe um B. Soep verweist bezüglich des Übergangs zum Grundzustand auf die Rechnungen von I. Ohmine [Ohm85], der als erster die Bedeutung einer konischen Durchschneidung für die Dynamik angeregten Ethylens aufzeigte und auch die zugehörige Koordinate

3.3. INTERNE KONVERSION IN ETHYLEN UND SEINEN CHLORDERIVATEN 141

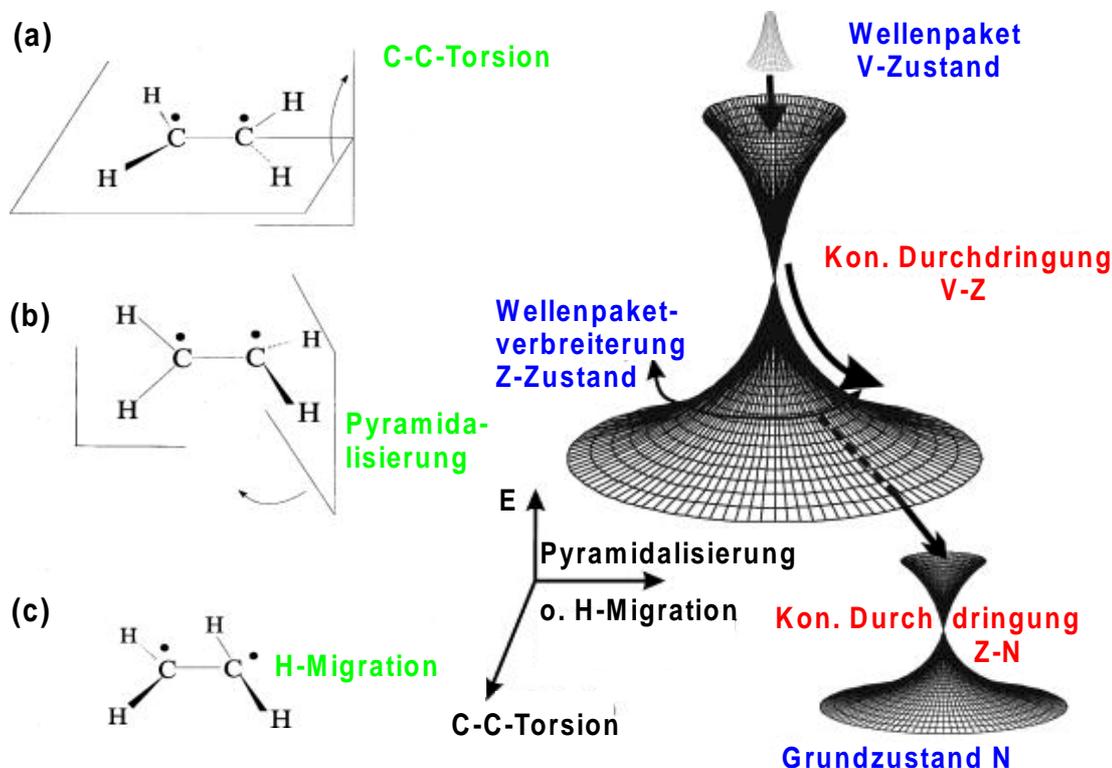


Abbildung 3.25: Links: Illustration der Deformationen (a - c) des Ethylenmoleküls, die den Zugang zu den konischen Durchdringungen auf der rechten Seite ermöglichen. Rechts: Schematische Darstellung des Reaktionspfades in Ethylen. Die drei repräsentativen Potentialenergieflächen entsprechen dem primär bevölkerten Valenzzustand V, dem intermediären Zwitterzustand Z und dem Grundzustand N, die durch zwei konische Durchdringungen (CI) miteinander verbunden sind. Die Pfeile beschreiben die im Text diskutierten Trajektorien für die Ausbreitung des Wellenpaketes: eine schnelle Bewegung zu Beginn entlang eines steilen Abfalls in Richtung der ersten CI, gefolgt von einer Verbreiterung auf der multidimensionalen Zwischenzustandsfläche sowie ein anschließender langsamer Durchtritt durch die zweite CI bei stark verzerrter Geometrie. Die Graphen sind an Abbildungen der Arbeit von B. Soep und seinen Mitarbeitern ([MVE00]) angelehnt. Die Abb. ist der Arbeit von B. Soep und seinen Mitarbeitern [MVE00] entnommen.

angab: Eine H-Atommigration aufgrund der $1s(\text{H})$ - $2p_y(\text{C})$ -Wechselwirkung von dem positiv geladenen C-Atom des Zwitterionenzustandes Z zu dem negativ geladenen führt zur Durchdringung des Z-Zustandes mit dem Grundzustand N bei einer in bezug auf den Grundzustand stark verzerrten Geometrie (Abb. 3.25c). Der von M. Ben-Nun und T. J. Martinez berücksichtigten Pyramidalisierung von Ethylen nach der ersten internen Konversion sollte deshalb eine H-Migration folgen, ehe der Grundzustand durch die zweite konische Durchdringung erreicht wird.

Das Modell von B. Soep und seinen Mitarbeitern zur Photochemie des Ethylenmoleküls erscheint angesichts der durch diese Gruppe inzwischen erheblich erweiterten Datenlage zu verwandten molekularen Systemen sehr plausibel. Deshalb sollte die in dieser Arbeit erstmalig beobachtete Zeitkonstante von $\tau_{IC} = (30 \pm 15)$ fs nicht der internen Konversion direkt zum Grundzustand, sondern der Wellenpaketdynamik durch die erste konische Durchdringung, d.h. der internen Konversion zu dem Zwitterionenzustand Z mit der cis-trans-Isomerisierung von Ethylen zugeschrieben werden.

3.3.3 UV-Anregung: Vinylchlorid und weitere Chlorderivate von Ethylen

In Abb. 3.26 sind die fs-zeitaufgelösten Ionensignale für das Elternmolekül $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ und für die Fragmente C_2H_3 und C_2H_2 dargestellt, die bei denselben Pump- und Probephotonenenergien aufgenommen wurden wie das entsprechende Ethylensignal (Abb. 3.23). Es ist klar ersichtlich, daß die Signalmaxima für C_2H_3^+ und C_2H_2^+ in signifikanter Weise zu größeren Verzögerungszeiten τ im Vergleich zu dem $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ -Elternsignal verschoben sind. Darüber hinaus stellt man einen steileren Anstieg für die Fragmentsignalkurven auf der linken Seite ihres jeweiligen Maximums fest. Beide Effekte spiegeln die Tatsache wider, daß der Photodissoziationsprozeß, wie aufgrund der oben zusammengefaßten ns-Experimente zu erwarten, nicht vom primär in Vinylchlorid angeregten Zustand aus beginnt, sondern von einem sekundär besetzten Zustand aus. In der Tat wird diese Sequenz verschiedener Deaktivierungsprozesse durch die Anpassungsprozedur bestätigt. Die Zeitabhängigkeit des $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ -Signals des Elternmoleküls (Abb. 3.26a) wurde in derselben Weise angepaßt, wie in Abschnitt 3.2.3.2 für C_2H_4 beschrieben. Sie offenbart eine Zeitkonstante $\tau_2 = (30 \pm 10)$ fs für den primär

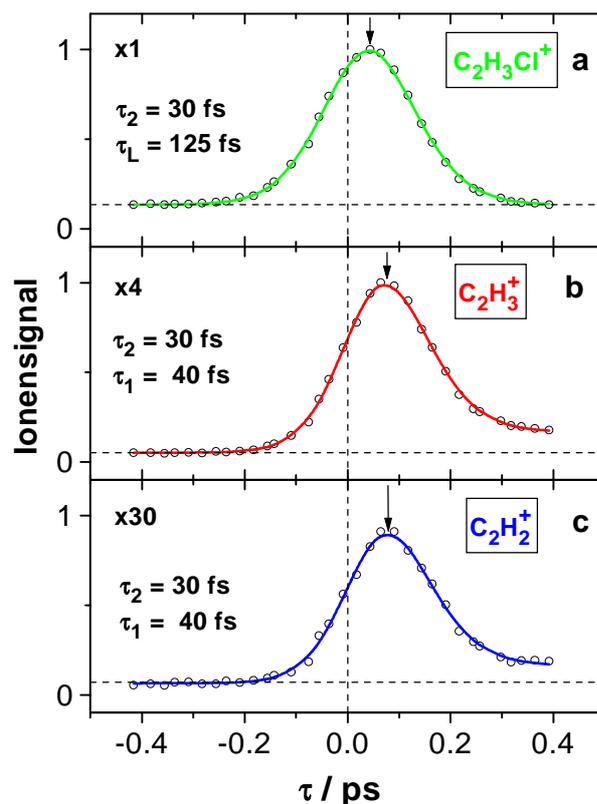


Abbildung 3.26: Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ . Die Signale sind um die in der jeweils linken oberen Ecke angegebenen Faktoren vergrößert. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Simulationskurven mit $\tau_L = 125$ fs und $\tau_2 = 30$ fs für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ (a), $\tau_2 = 30$ fs und $\tau_1 = 40$ fs für C_2H_3^+ (b) sowie $\tau_2 = 30$ fs und $\tau_1 = 40$ fs für C_2H_2^+ (a). Die jeweiligen Verschiebungen der Signalmaxima sind durch Pfeile gekennzeichnet.

angeregten elektronischen Zustand S_2 [auch als (π, π^*) in Abb. 3.28 bezeichnet].

Wenn man in Anlehnung an die Untersuchungen von K. Tonokura et al. und denen der Lee-Gruppe (s. Einleitung), eine interne Konversion vom (π, π^*) -Zustand zu den tiefer liegenden elektronischen Zuständen (S_1 and S_0 in Abb. 3.28) annimmt, dann ist zu erwarten, daß die Dissoziation von diesen hoch schwingungsangeregten Zuständen aus der dominierende Prozeß ist. Die resultierende, ebenfalls hohe innere Energie im nach der IC erreichten Elternionenzustand wird eine fast vollständige Fragmentation dieser Ionen mit sich bringen. Dabei sind zur Ionisation des Elternmolekuls im S_0 -Zustand (der zu diesem Zeitpunkt eine innere Energie von 6.2 eV aufweist), d.h. zur Erzielung eines ausreichenden Franck-Condon-Überlapps zu korrespondieren-

den Schwingungszuständen im Ion, zwei Probephotonen nötig. Die 'Lebensdauern' τ_1 und τ_0 der sekundär bevölkerten Zustände können mit Hilfe der Modellanpassung ermittelt werden, wenn man entsprechende Ratengleichungen an das Differentialgleichungssystem der Blochgleichungen ankoppelt (s. Kap. 2.3).

Die beiden Dissoziationskanäle lassen sich aufgrund des großen Unterschiedes zwischen ihren jeweiligen Lebensdauern zeitlich trennen. Die sehr kurze Lebensdauer $\tau_1 = (40 \pm 10)$ fs erhält man durch Anpassung der Zeitabhängigkeit des C_2H_3^+ -Signals für kleine Verzögerungszeiten (Abb. 3.26b), deren signifikantestes Merkmal die Verschiebung ihres Maximums in bezug auf dasjenige der Elternionenabhängigkeit ist. Gemäß den in der neuesten Literatur getroffenen Aussagen (s. Einleitung) kann man τ_1 der Dissoziation des repulsiven S_1 -Zustands zuschreiben. Auch hier gibt die Zeitkonstante τ_1 eher die Zeitdauer für das Herauslaufen des Wellenpaketes aus dem Franck-Condon-Bereich wieder als die Entstehungszeit der neutralen Produkte. Letztere sind, wie oben bereits erwähnt, mit der hier zur Verfügung stehenden Probeimpulswellenlänge bzw. -intensität nicht zu ionisieren.

Eine zweite, wesentlich längere Lebensdauer erhält man durch die Analyse des C_2H_3^+ -Signals bei großen Verzögerungszeiten (Abb. 3.27), weil die C_2H_3^+ - wie auch die C_2H_2^+ -Signalkurven ein biexponentielles Abklingverhalten aufweisen. Bei der der Abb. 3.27 zugrundeliegenden Messung wurde eine relativ hohe Fluenz des Probestrahls eingestellt, um das Langzeitsignal zu vergrößern. Dieses wird, wie oben bereits erwähnt, aus Franck-Condon-Gründen durch Absorption von zwei Probephotonen erzeugt. Den langsam abklingenden Teil des C_2H_3^+ -Signals in Abb. 3.27b kann man mit einem einfachen exponentiellen Zerfall mit der Zeitkonstanten $\tau_0 = (110 \pm 15)$ ps anpassen. Diese Signalabnahme läßt sich als der langsame Dissoziationsprozeß interpretieren, der von dem hoch schwingungsangeregten S_0 -Zustand aus erfolgt. Daß es trotz der hohen inneren Energie von 6.2 eV sehr viel länger als beim repulsiven $\text{S}_1(\pi, \sigma^*)$ -Zustand bis zum Bindungsbruch dauert, liegt daran, daß sich nach der internen Konversion die innere Energie durch IVR-Prozesse auf alle Schwingungsfreiheitsgrade verteilt und sich erst die für den jeweiligen Kanal nötige Dissoziationsenergie in der korrespondierenden Koordinate konzentrieren muß.

Im Gegensatz zu der Wellenpaketdynamik, an die die beiden Zeitkonstanten τ_2 und τ_1 geknüpft sind und die bei sehr kurzen Laserimpulsen zu nicht-exponentiell

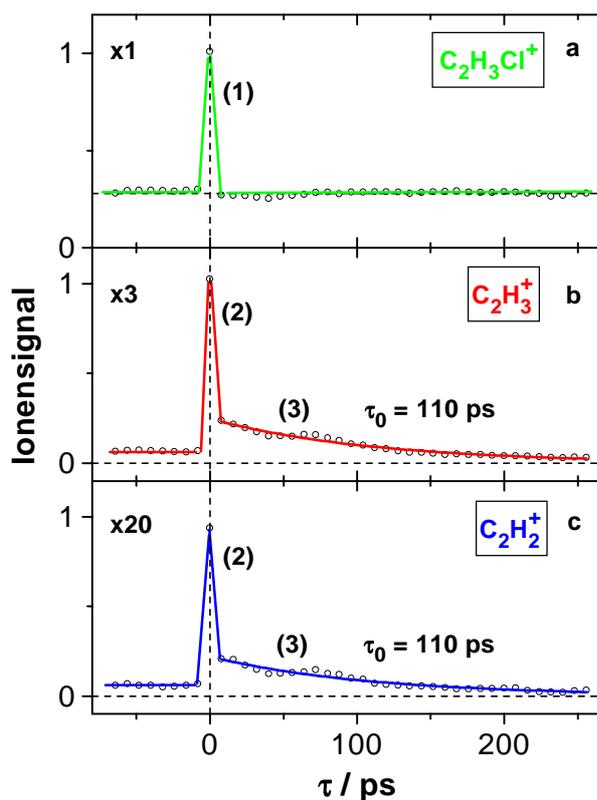


Abbildung 3.27: Ionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit τ . Die Signale sind um die in der jeweils linken oberen Ecke gegebenen Faktoren vergrößert. Die Anteile bei langen Verzögerungszeiten des C_2H_3^+ - (b) und des C_2H_2^+ -Signals (c) für $\tau > 0$ sind durch einen einfach-exponentiellen Zerfall mit $\tau_0 = 110$ ps angepaßt. Die drei Beiträge (1) - (3) werden in Abb. 3.28 erklärt.

verlaufenden Ionensignalen führen, ist der Fragmentationsvorgang des S_0 -Zustandes statistischer Natur. Deshalb wird er durch ein exponentielles Zeitverhalten charakterisiert und τ_0 stellt eine 'Lebensdauer' in dem sonst üblichen Sinne dar. K. Tonokura et al. [TDS97] (s. Einleitung) hatten aufgrund von RRKM-Rechnungen $\tau_0 \gtrsim 10$ ps grob abgeschätzt, was zu niedrig ist und unterstreicht, daß Echtzeitmessungen wie in der vorliegenden Arbeit zur Ermittlung zuverlässiger Lebensdauern unerlässlich sind.

Die Zeitabhängigkeit des gemessenen C_2H_2^+ -Ionensignals ist mit derjenigen von C_2H_3^+ identisch (s. Abb. 3.26c und 3.27c). Daraus kann man schließen, daß auch dieses Signal ausschließlich durch Fragmentation im ionisierten Zustand gebildet wird. Mit der hier zur Verfügung stehenden Probeimpulswellenlänge bzw. -energie lassen sich die

entsprechenden neutralen Fragmente (wie C_2H_3) nicht ionisieren. Dies verhindert, daß man die C_2H_2 -Bildung durch HCl-Eliminierung von C_2H_3Cl oder durch H-Eliminierung von C_2H_3 in dessen neutralem Zustand verfolgen kann.

Die verschiedenen hier diskutierten Kanäle der internen Konversion, Dissoziation sowie der dissoziativen Ionisation für die mit 6.2 eV-Photonen elektronisch angeregten Vinylchloridmoleküle sind in Abb. 3.28 schematisch zusammengefaßt. Die Größen $E_i^{(1)}$

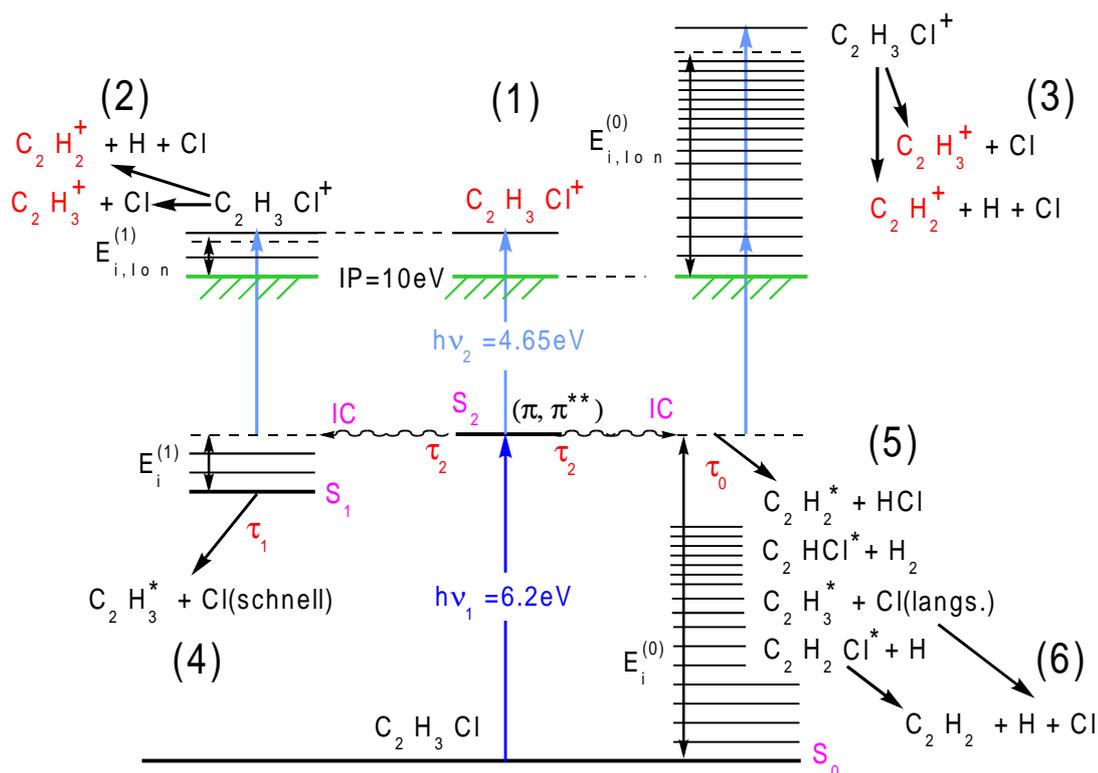


Abbildung 3.28: Zerfallsschema von elektronisch mit mit der Energie von 6.2 eV angeregtem Vinylchlorid. Die Größen $E_i^{(1)}$ und $E_i^{(0)}$ stehen für die inneren Energien des Moleküls jeweils nach interner Konversion zum S_1 - und zum S_0 -Zustand. $E_{i, Ion}^{(1)}$ und $E_{i, Ion}^{(0)}$ sind die zugehörigen inneren Energie der über S_1 und S_0 gebildeten Ionen und führen zu den (dissoziativen) Ionisationskanälen unter (1) - (3). Der Kanal (4) und diejenigen unter (5) sind mit primärer Dissoziation des neutralen, angeregten Moleküls verbunden, unter (6) sind sekundäre Fragmentationsprodukte aufgeführt.

und $E_i^{(0)}$ stehen für die inneren Energien der Moleküle jeweils nach interner Konversion zum S_1 - und zum S_0 -Zustand, von wo aus die unter (4) und (5) zusammengefaßten primären Zerfallskanäle der neutralen, angeregten Zustände erreicht werden.

Daß die bei Kanal (4) gebildeten Chloratome wesentlich schneller als diejenigen sind, die bei den Kanälen (5) freigesetzt werden, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der S_1 -Zustand in der C—Cl-Koordinate repulsiv ist und die Differenz zwischen der Anregungs- und der Dissoziationsenergie in kinetische Energie der beiden Fragmente umgewandelt wird. Bei den Kanälen (5) im hoch schwingungsangeregten Grundzustand S_0 hingegen bricht die entsprechende Bindung erst dann, wenn sich durch Umverteilungsprozesse der Schwingungsenergie die Dissoziationsenergie in der entsprechenden Koordinate statistisch konzentriert hat. Die Separation der Molekülfragmente erfolgt deshalb in der Dissoziationskoordinate energetisch etwa auf der Höhe der Dissoziationsbarriere und nicht wie bei Kanal (4) bei wesentlich höherer Energie auf dem repulsiven 'Ast' der Potentialenergiefläche (vgl. Abb. 3.22). Demzufolge wird bei den Kanälen (5) weniger potentielle in kinetische Energie umgewandelt bzw. die innere Energie des Vinylradikals C_2H_3 ist dann höher. Dies ist ebenfalls der Grund dafür, daß, von den Kanälen (5) ausgehend, auch die sekundären Fragmentationsprodukte unter (6) gebildet werden können. $E_{i,Ion}^{(1)}$ und $E_{i,Ion}^{(0)}$ sind die zugehörigen inneren Energien der über die elektronischen Zustände S_1 und S_0 erzeugten Ionen. Erstere führen zu den (dissoziativen) Ionisationskanälen unter (1) - (3). Alle in diesem Experiment nachgewiesenen Produkt-Ionen [(2), (3)] entstehen zwar durch Fragmentation nach der Ionisation und nicht durch eine Ionisation der neutralen Dissoziationsprodukte. Dennoch lassen die fs-zeitaufgelösten Ionensignale Rückschlüsse sowohl auf den Reaktionsmechanismus als auch auf die mit ihm verbundenen Zeitkonstanten τ_2 , τ_1 und τ_0 zu. Durch unsere direkten Messungen werden die von den zahlreichen ns-Arbeiten bezüglich der Reaktionswege getroffenen Aussagen bestätigt und die Reaktionskonstanten erstmals direkt ermittelt.

Im folgenden soll untersucht werden, was sich an der oben geschilderten Photodissoziationsdynamik von Vinylchlorid, also Monochlorethylen, ändert, wenn man die Chlorierung von Ethylen sukzessive fortsetzt. In Abb. 3.29 erkennt man die Transienten von trans-Dichlorethylen und seinen ionischen Fragmenten nach Anregung mit Impulsen der Photonenergie 6.2 eV und der Dauer $\tau_L = 155$ fs. Zum Vergleich sind das Benzol-Kalibrationssignal in Abb. 3.29e, das der Ermittlung der Impulslänge und des Verzögerungszeitnullpunktes dient, und die anhand dessen mit Hilfe der Anpassungsprozedur ermittelten, simulierten Kreuzkorrelationskurve als gestrichelte Linie in Abb. 3.29a ebenfalls dargestellt. Bei den Messungen, die den Abb. 3.29, 3.30

und 3.31 zugrundeliegen, wurden den 5 Vol% des jeweiligen Ethylenderivats in 1.2 bar Helium als Trägergas ungefähr 0.1 Vol% Benzol oder Toluol beigemischt. Im Ver-

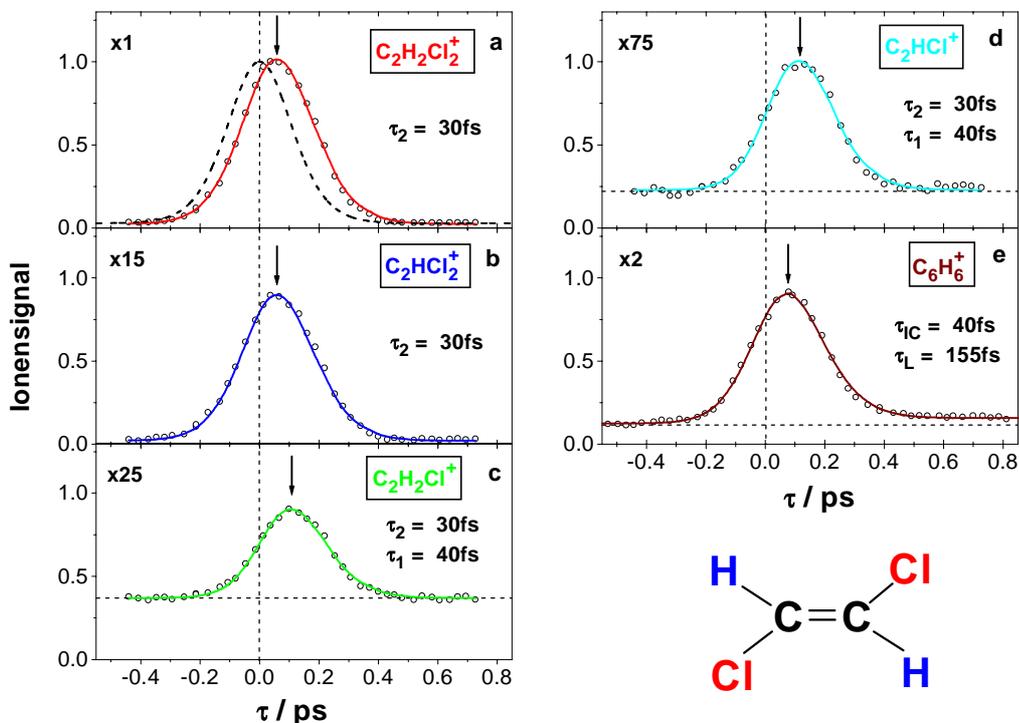


Abbildung 3.29: Zeitabhängige Ionensignale von trans-Dichlorethylen und seinen ionischen Fragmenten nach Anregung mit 200 nm-Impulsen der Dauer $\tau_L = 155$ fs. Die Signale sind um die in der jeweils linken oberen Ecke angegebenen Faktoren vergrößert. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Simulationskurven mit $\tau_L = 125$ fs und $\tau_2 = 30$ fs für $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^+$ (a) und C_2HCl_2^+ (b) bzw. $\tau_2 = 30$ fs und $\tau_1 = 40$ fs für $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^+$ (c) und C_2HCl^+ (d). Die jeweiligen Verschiebungen der Signalmaxima sind durch Pfeile gekennzeichnet. Neben dem Benzol-Kalibrationssignal (e) ist die simulierte Kreuzkorrelationskurve in (a) als gestrichelte Linie eingezeichnet.

gleich zu $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ergeben sich bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ innerhalb der Meßgenauigkeit im Hinblick auf die beiden Zeitkonstanten τ_2 und τ_1 keine merklichen Abweichungen. Als Änderung registriert man jedoch für $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ zum einen das Auftreten von C_2HCl_2^+ -Ionen (s. Abb. 3.29b) mit genau derselben Zeitabhängigkeit wie für das Elternmolekül (Abb. 3.29a). Dies bedeutet, daß die C_2HCl_2^+ -Ionen durch Fragmentation derjenigen Elternionen gebildet werden, die von dem S_2 -Zustand ausgehend entstanden sind und nicht wie bei $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ von den beiden darunter liegenden elektronischen Zuständen nach der internen Konversion. Daß dieser ionische Fragmentationskanal $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^+ \rightarrow$

3.3. INTERNE KONVERSION IN ETHYLEN UND SEINEN CHLORDERIVATEN 149

$\text{C}_2\text{HCl}_2^+ + \text{H}$ bei Dichlorethylen im Gegensatz zu Monochlorethylen in gut nachweisbarem Umfang auftritt, ist wohl darin begründet, daß die C—H-Bindungen infolge der zusätzlichen H-Substitution durch ein Chloratom etwas geschwächt werden und auch die Schwingungsenergie im $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^+$ -Ion höher sein wird als bei $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$. Letzteres hat seine Ursache darin, daß das Ionisationspotential der beiden Moleküle mit ungefähr 10 eV fast gleich ist, der S_2 -Zustand allerdings in Dichlorethylen um circa 0.3 eV tiefer als in Vinylchlorid liegt [Her91]. Aus diesem Grund weist der entsprechende neutrale wie auch der ionische Zustand bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ eine höhere Schwingungsanregung auf.

Der andere, weitaus gravierendere Unterschied besteht darin, daß der in Abb. 3.28 mit (2) bezeichnete Kanal im Vergleich zu dem Signalanteil (1) bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ wesentlich schwächer in Erscheinung tritt, während Kanal (3) nicht nachweisbar ist (vgl. Abb. 3.29c und d). Dies kann man dadurch erklären, daß die Kreuzung des durch die 200 nm-Laserimpulse primär angeregten (π, π^*) -Zustandes mit dem repulsiven (n, σ^*) -Zustand den neuesten Arbeiten zufolge (s. Einleitung) für $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ bei der gewählten Anregungsenergie von 6.2 eV nicht erreicht, bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ infolge der Absenkung der Elektronenenergien hingegen ermöglicht wird. Dieser ohne interne Konversion (d.h. ohne Zunahme der Schwingungsenergie) durchlaufene Konkurrenzkanal schlägt sich wie das Signal (1) nicht auf die hier beobachteten, durch dissoziative Ionisation entstehenden Fragmentsignale unter (2) und (3) nieder und führt deshalb zu deren geringerer Gewichtung. Die Kopplung des (π, π^*) -Zustandes an den (n, σ^*) -Zustand muß dabei mindestens so schnell erfolgen wie die interne Konversion zu den S_1 - und S_0 -Zuständen, d.h. innerhalb von etwa 30 fs. Über diese Erklärung hinaus ist auch nicht auszuschließen, daß die Störung durch das weitere Chloratom in Dichlorethylen die nichtadiabatische Kopplung zu den tiefer liegenden elektronischen Zuständen zusätzlich schwächt.

Für Trichlorethylen (Abb. 3.30), dessen Ionisationspotential mit 9.47 eV ([Her91]) geringer als diejenigen der beiden bislang diskutierten Chlorderivate von Ethylen ist, beobachtet man eine nach obigen Ausführungen zu erwartende, stärkere Ausprägung der für Dichlorethylen festgestellten Effekte. Als Produkte der dissoziativen Ionisation des Elternmoleküls im S_2 -Zustand werden C_2Cl_3^+ -Ionen (Abb. 3.30b) und sogar Cl_2^+ -Ionen (Abb. 3.30d) detektiert. Der Vergleich der Stärke des ionischen Fragmentsignals C_2HCl_2^+ (Abb. 3.30c), gemessen an der C_2HCl_3^+ -Elternsignalgröße, mit dem analogen (d.h. ebenfalls auf einer Cl-Abspaltung beruhenden) C_2H_3^+ -Signal, das auf die zugehörige $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ -Elternionenausbeute bezogen wird, zeigt, daß zum einen

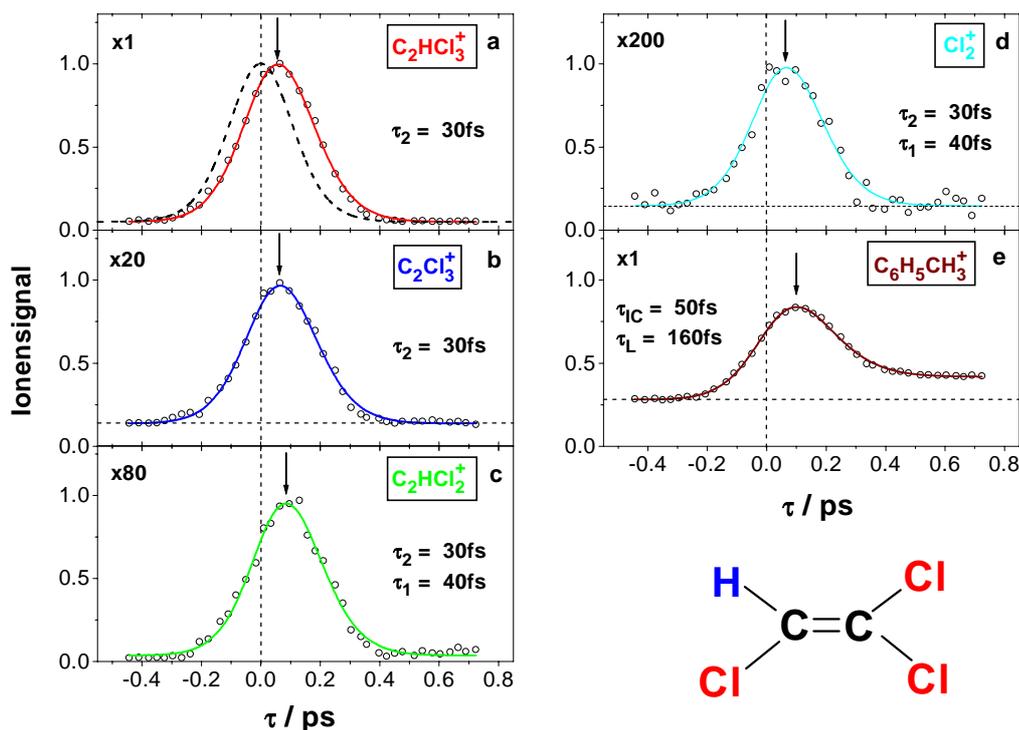


Abbildung 3.30: Zeitabhängige Ionensignale von Trichlorethylen und seinen ionischen Fragmenten in Analogie zu Abb. 3.29. Das Kalibrationsmolekül ist hier Toluol.

die $C_2HCl_2^+$ -Ionen in 20 Mal geringerem Umfang erzeugt werden als die $C_2H_3^+$ -Ionen. Zum anderen entstehen etwa die Hälfte des $C_2HCl_2^+$ -Ionen wie die $C_2Cl_3^+$ - und Cl_2^+ -Ionen durch Fragmentation von über den S_2 -Zustand gebildeten $C_2HCl_3^+$ -Ionen. Anders ausgedrückt treten die in Abb. 3.28 unter (2) und (3) aufgeführten Kanäle (in Abb. 3.30c erkennt man den zugehörigen, sehr schwachen, langlebigen Anteil der $C_2HCl_2^+$ -Kurve) gegenüber dem dominanten Konkurrenzkanal in den Hintergrund, der auf der Kreuzung des primär angeregten (π, π^*)-Zustandes mit dem repulsiven (n, σ^*)-Zustand basiert. Der letztere Kanal schlägt sich nicht auf den hier registrierten Fragmentationensignale nieder.

In Abb. 3.31 setzt sich der oben mit der zunehmenden Chlorierung von Ethylen einhergehende Trend bei Tetrachlorethylen fort. Die $C_2Cl_3^+$ - (Abb. 3.31b) und $C_2Cl_2^+$ -Signale (Abb. 3.31c) entstammen, da ihre Maxima gegenüber demjenigen der $C_2Cl_4^+$ -Kurve (Abb. 3.31a) unverschoben sind, der dissoziativen Ionisation des S_2 -Zustandes von Tetrachlorethylen. Der S_2 -Zustand liegt in C_2Cl_4 um circa 7.000 cm^{-1} tiefer als in C_2HCl_3 ([Her91]) und das Ionisationspotential ist mit 9.33 eV ([Her91]) so niedrig

3.3. INTERNE KONVERSION IN ETHYLEN UND SEINEN CHLORDERIVATEN 151

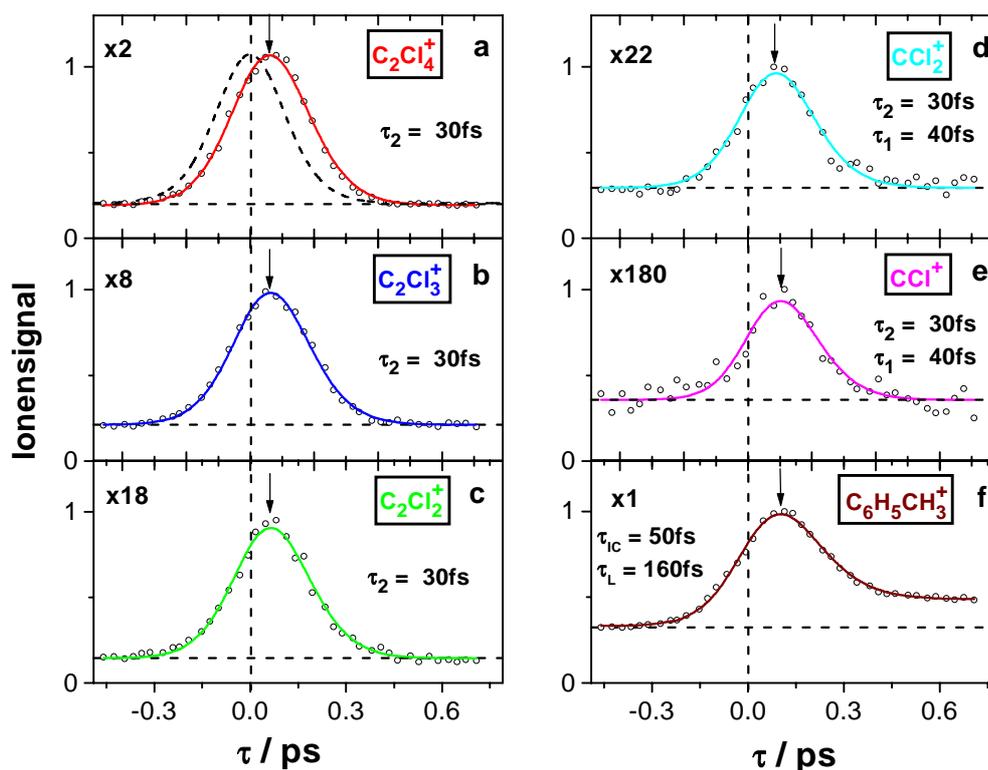


Abbildung 3.31: Zeitabhängige Ionensignale von Tetrachlorethylen und seinen ionischen Fragmenten. Ansonsten wie Abb. 3.30.

bzw. die Überschußenergie so hoch, daß durch multiple Fragmentation der schwingungsangeregten $C_2Cl_4^+$ -Ionen auch CCl_2^+ -Ionen (Abb. 3.31d) sowie CCl^+ -Ionen (Abb. 3.31e) gebildet werden können. Letztere werden, wie an der Verschiebung ihres Signalmaximums zu erkennen ist, durch Ionisation nach einer internen Konversion erzeugt. Dabei deutet sich auch hier ein kleiner Signal'fuß' in Abb. 3.31d an, d.h. ein unwesentlicher Beitrag durch dissoziative Ionisation von dem durch interne Konversion besetzten Grundzustand aus. Da die zu den CCl^+ - und CCl_2^+ -Ionen gehörigen Aubeuten vernachlässigbar sind (man beachte die entsprechenden Skalierungsfaktoren in Abb. 3.31d und e), stellt die ihnen zugrundeliegende interne Konversion lediglich einen kleinen Nebenzweig für die Photodissoziation von C_2Cl_4 dar. In Abb. 3.32 sieht man ein Massenspektrum von Tetrachlorethylen mit jeweils verschiedenen Chlorisotopenlinien. Aufgrund der geringen relativen Massenänderung zwischen ^{35}Cl und ^{37}Cl sind innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede bei den zugehörigen zeitabhängigen Ionensignalen feststellbar.

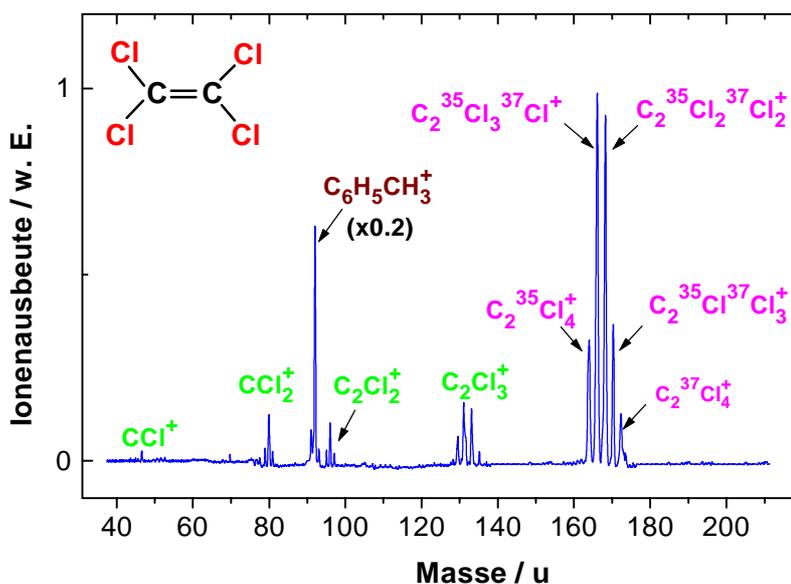


Abbildung 3.32: Massenspektrum von Tetrachlorethylen mit den Linien zu den verschiedenen Chlorisotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl . Toluol wurde zu Kalibrationszwecken hinzugefügt. Die Laserwellenlängen der simultan eingestrahnten Pump- und Probeimpulse betragen $\lambda_1 = 200$ nm und $\lambda_2 = 267$ nm.

Daß die bei den Anpassungen verwendeten Zeitkonstanten $\tau_2 = 30$ fs und $\tau_1 = 40$ fs für die einzelnen Ethylenderivate bei der jeweiligen Anpassung beibehalten werden konnten, läßt sich durch die Fehlertoleranz von 50% in Verbindung mit der Tatsache erklären, daß die Verschiebung der beobachteten Signalmaxima für die verschiedenen Ethylenderivate um nicht mehr als (5-10) fs variiert. Für τ_2 könnte sich der Wert beispielsweise von 20 fs auf 40 fs ändern, ohne daß dies mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln signifikant nachzuweisen wäre.

Insgesamt konnte in diesem Abschnitt systematisch aufgezeigt werden, wie sich die Photodissoziationsdynamik von Ethylen in Abhängigkeit von der Anzahl der durch Cl-Atome substituierten H-Atome verändert. Die in der neuesten Literatur vorgeschlagenen Reaktionspfade werden bestätigt und Veränderungen infolge der Derivatbildung aufgedeckt.

3.3.3.1 VUV-Anregung von Ethylen und seinen Chlorderivaten

Im folgenden sollen die Resultate der Pump-Probe-Experimente bei einer Anregungsenergie von 8.0 eV ($\lambda_1 = 155$ nm) und einer Probeenergie von 3.2 eV ($\lambda_2 = 387$ nm) vorgestellt werden. Für jedes der Moleküle C_2H_4 , C_2H_3Cl und C_2HCl_3 erhält man für den Signalabfall eine Zeitkonstante, die von $\tau_{IC} = (40 \pm 20)$ fs für C_2H_4 bis auf $\tau_{IC} = (100 \pm 20)$ fs für C_2HCl_3 ansteigt (vgl. Abb. 3.33). Den Verzögerungszeit-

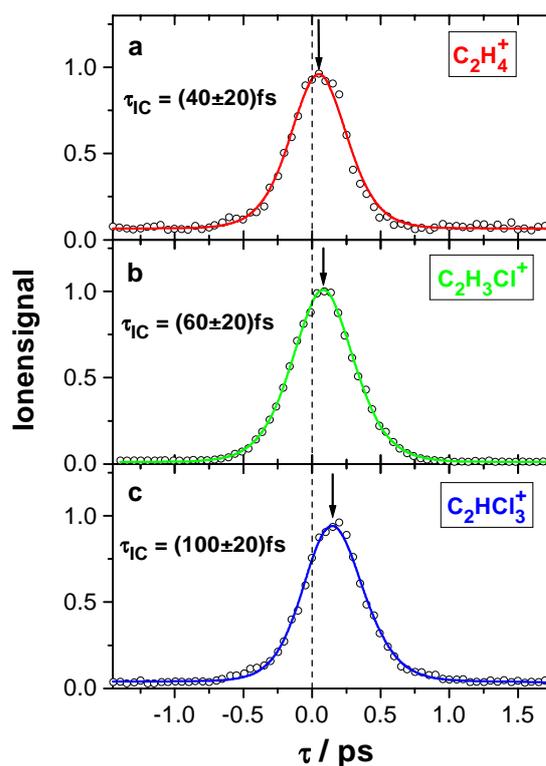


Abbildung 3.33: Ionensignale von C_2H_4 (a), C_2H_3Cl (b) und C_2HCl_3 (c) als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen dem Pump- ($\lambda_1 = 155$ nm) und dem Probeimpuls ($\lambda_2 = 387$ nm). Die zeitliche Länge der Pumpimpulse betrug $\tau_L = (450 \pm 20)$ fs. Die Pfeile markieren die Verschiebung der Signalmaxima.

nullpunkt sowie die Kreuzkorrelationsbreite der beiden Laserimpulse erhält man bei der Anpassung des Vinylchloridsignals, das in Kap. 3.1.2 mit Hilfe eines Wassersignals geeicht wurde. Im Hinblick auf die in der Einleitung erwähnten spektroskopischen Resultate kann man die ultraschnelle Abnahme der Ionensignale für diese drei Moleküle der internen Konversion von den anfänglich angeregten Zuständen (im Falle von Ethylen die drei Rydbergzustände $3p_{x,y,z}$) zum elektronischen Grundzustand zuschreiben, die

über verschiedene Zwischenzustände vor sich gehen kann. Die Ionisation der Moleküle nach der internen Konversion durch Probephotonen von 3.2 eV Energie ist aus Franck-Condon-Gründen praktisch ausgeschlossen (vgl. Abb. 3.24). Daher kann man hier wie im Falle der 200 nm-Anregung von Ethylen (s. Abb. 3.23) die Dissoziation von den sekundär populierte Grundzustandsniveaus aus nicht anhand zugehöriger, fragmentierender Elternionen verfolgen. Abb. 3.33 erhellt die Dynamik des ersten Schrittes der Photodissoziation und zeigt auf, daß sich die interne Konversion mit zunehmender Chlorierung erheblich verlangsamt.

Im Gegensatz zu der Messung, auf der Abb. 3.33 beruht, wurde diejenige für Dichlorethylen (Abb. 3.34) bei einer Probephotonenenergie von 4.8 eV durchgeführt.

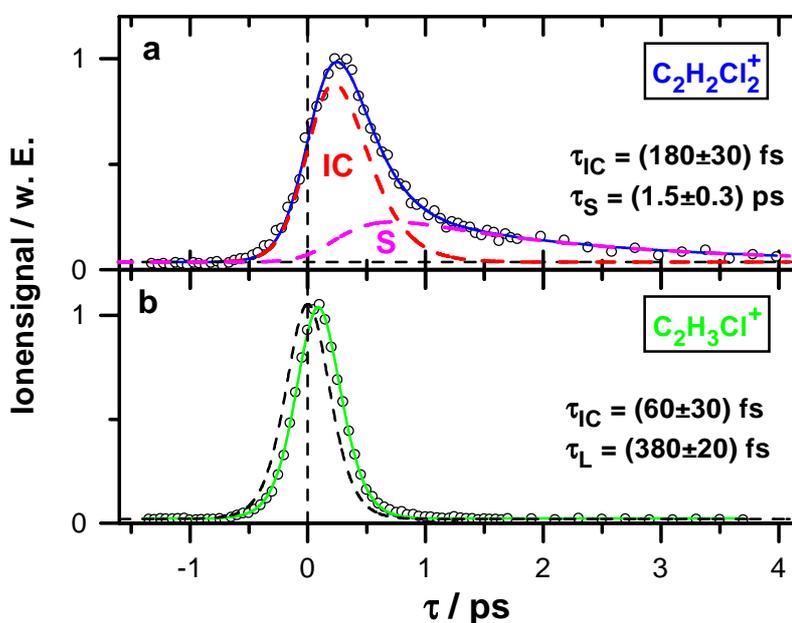


Abbildung 3.34: Ionensignal von trans-Dichlorethylen (a) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ zwischen Pump- (155 nm) und Probeimpuls (258 nm). Die Zerfallszeit τ_{IC} wird durch die interne Konversion verursacht, während τ_S die Dynamik eines schwingungsangeregten Zwischen- oder des heißen Grundzustandes widerspiegelt. Das Vinylchloridsignal (b) ist zum Vergleich aufgeführt.

Für das trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ -Molekül findet man neben einem Zerfall des primär angeregten Zustandes innerhalb von $\tau_{IC} = (180 \pm 30) \text{ fs}$ einen sequentiellen Zerfall mit der Zeitkonstanten $\tau_S = (1.5 \pm 0.3) \text{ ps}$ (s. Abb. 3.34a). Während die erste Zeitabhängigkeit eine interne Konversion als Ursache hat, spiegelt der sekundäre Zerfall entweder die Dynamik

eines schwingungsangeregten Zwischenzustandes wider oder aber die Dissoziation des Elternmoleküls im nach dem nichtadiabatischen Übergang schwingungsmäßig heißen Grundzustand. Dies kann anhand der vorliegenden Messung nicht entschieden werden. Für trans-Dichlorethylen existieren offenbar bei einer Probephotonenenergie von 4.8 eV auch nach der internen Konversion nicht verschwindende Franck-Condon-Faktoren für einen Übergang in den ionisierten Zustand. Dies trifft auf das zu Kalibrationszwecken simultan gemessene Vinylchlorid (Abb. 3.34b) jedoch nicht zu.

Um neben den Elternsignalabklingzeiten auch die Entstehungszeiten verschiedener Dissoziationsprodukte für $C_2H_2Cl_2$ wie auch für die anderen Chlorethylene zu bestimmen, wären in dem hier vorgestellten Experiment zur Ionisation der jeweiligen Fragmente höhere Probephotonenenergien oder Probelaserintensitäten (für eine Multiphotonenionisation) erforderlich gewesen. Nichtsdestotrotz ermöglichen die hier präsentierten Ergebnisse zur VUV-Photodissoziation von Ethylen und seinen Chlorderivaten auf direktem Wege Einblicke in die ersten Schritte der laserinduzierten, ultraschnellen Dynamik in Abhängigkeit vom Grad der Chlorierung. Gerade im VUV-Spektralbereich sind solche Echtzeitmessungen aufgrund mangelnder allgemeiner Verfügbarkeit geeigneter fs-Laserquellen noch sehr selten.

3.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Pump-Probe-Experimente mit ultrakurzen Laserimpulsen im UV- und VUV-Spektralbereich wurde die photochemisch bedeutsame Dynamik der Photodissoziation von Ethylen und seinen Chlorderivaten zum ersten Male auf der fs-Zeitskala untersucht. Die dabei auftretenden internen Konversionsprozesse, deren Existenz in zahlreichen früheren Arbeiten indirekt erschlossen wurde, konnten erstmalig direkt beobachtet werden. Für die Wellenpaketdynamik in C_2H_4 in seinen ersten (durch optische Dipolübergänge erreichbaren) elektronisch angeregten Zuständen wurden Zeitkonstanten von $\tau_{IC} = (30 \pm 15)$ fs bzw. $\tau_{IC} = (40 \pm 20)$ fs ermittelt. Die Zeitkonstante für den elektronisch angeregten V-Zustand wird jedoch nicht der internen Konversion zum Grundzustand, sondern dem Durchtritt durch eine vorgelagerte konische Durchschneidung und einer damit verbundenen cis-trans-Isomerisierung zugeordnet. Für C_2H_3Cl führt die interne Konversion mit $\tau_2 = (30 \pm 10)$ fs vom optisch präparierten (π, π^*) -Zustand (S_2) zu den beiden tiefer liegenden elektronischen Zuständen S_1

und S_0 , von wo aus die Dissoziationsprozesse erfolgen. Der schnelle Zerfall des S_1 -Zustandes kann mit einer Zeitkonstanten von $\tau_1 = (40 \pm 10)$ fs beschrieben werden, während der langsame Zerfall des S_0 -Zustandes sich innerhalb von etwa 110 ps vollzieht. Die Zeitkonstanten τ_2 und τ_1 ändern sich bei weiterer Chlorierung von Vinylchlorid innerhalb der Meßgenauigkeit nicht. Allerdings tritt der Konkurrenzkanal einer Kreuzung der primär angeregten (π, π^*) - mit der repulsiven (n, σ^*) -Potentialfläche für trans- $C_2H_2Cl_2$ in Erscheinung, der die Photodissoziation von C_2HCl_3 und C_2Cl_4 bei der Anregungswellenlänge 200 nm dominiert.

Bei der Anregung mit 155 nm-Impulsen erhält man für C_2H_3Cl und C_2HCl_3 jeweils eine Zeitkonstante von $\tau_{IC} = (60 \pm 20)$ fs bzw. $\tau_{IC} = (100 \pm 20)$ fs für den ersten Schritt, innerhalb derer sich die interne Konversion vollzieht. Im Falle von trans- $C_2H_2Cl_2$ zerfällt der mit 155 nm-Photonen primär angeregte Zustand innerhalb von $\tau_{IC} = (180 \pm 30)$ fs, aus welchem heraus mit hoher Schwingungsanregung der Grundzustand oder ein weiterer Zwischenzustand sekundär besetzt wird, der seinerseits eine Lebensdauer von $\tau_S = (1.5 \pm 0.3)$ ps aufweist.

Künftige Experimente mit erheblich kürzeren Laserimpulsen könnten die Unsicherheiten bei den erhaltenen Zeitkonstanten deutlich reduzieren. Bislang stehen in dem hier interessierenden Spektralbereich noch keine wesentlich kürzeren Laserimpulse zur Verfügung. Weitaus interessanter erscheint es jedoch zum einen, durch abstimmbare oder besonders intensive Probelaserimpulse auch den Produktnachweis zu führen. Damit ließe sich jeweils der gesamte Reaktionsverlauf unter Einschluß der verschiedenen Konkurrenzkanäle von der primären Anregung über alle Zwischenschritte bis zu den Endfragmenten verfolgen und somit der Gesamtverlauf vollständig zu erfassen. Zum anderen könnte man durch 'pump-and-control'-Experimente mittels eines 'pump-dump'-Szenarios versuchen, eine dauerhafte Isomerisierung von Ethylenderivaten kontrolliert zu erreichen.