

## 3.4 Photoinduzierte nichtadiabatische Dynamik in den Benzolderivaten Toluol und Pyrazin

### 3.4.1 Stand der Forschung

In polyatomaren Molekülen und molekularen Clustern, bei denen höhere elektronische Zustände angeregt werden, bildet die *interne Konversion (IC)* zu Schwingungsniveaus niedrigerer elektronischer Zustände einen der Hauptmechanismen für ihre Deaktivierung (s. auch Kap. 2.4). Benzol ( $C_6H_6$ ) und seine Aza-Derivate (Azine<sup>9</sup>) bilden die grundlegenden Strukturen einiger der bedeutendsten organischen Verbindungen, die in der Natur auftreten. Aus Azinen ist das Skelett biologisch hochrelevanter Moleküle wie Nukleinsäurebasen oder Aminosäuren zusammengesetzt. Eines der wichtigsten Charakteristika dieser Verbindungen ist die  $\pi$ -Delokalisation, die zu einer bemerkenswerten Verringerung der Reaktivität im Grundzustand führt. Die photophysikalischen und photochemischen Prozesse in Benzol als prototypischem Molekül, wie z.B. vibronische Kopplung, strahlungslose Übergänge und Energietransfer, sind in den letzten Jahrzehnten intensiv experimentell (z.B. durch E. Schlag [KEN88] und seine Mitarbeiter) und theoretisch (s. z.B. die Arbeiten in den Gruppen von R. A. Marcus [HM93a, HM93b] und W. Domcke [SWD93] und die Zitate darin) studiert worden. Die um mehr als  $3000\text{ cm}^{-1}$  über dem elektronischen Ursprung des  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustandes liegenden Schwingungsniveaus (sog. 'channel-three'-Phänomen) wie auch die  $S_2$ -Zustandsniveaus werden sehr schnell durch IC zum Grundzustand deaktiviert. Dies macht sich experimentell durch ein drastisches Absinken der Fluoreszenzquantenausbeute bei höheren Anregungsenergien bemerkbar.

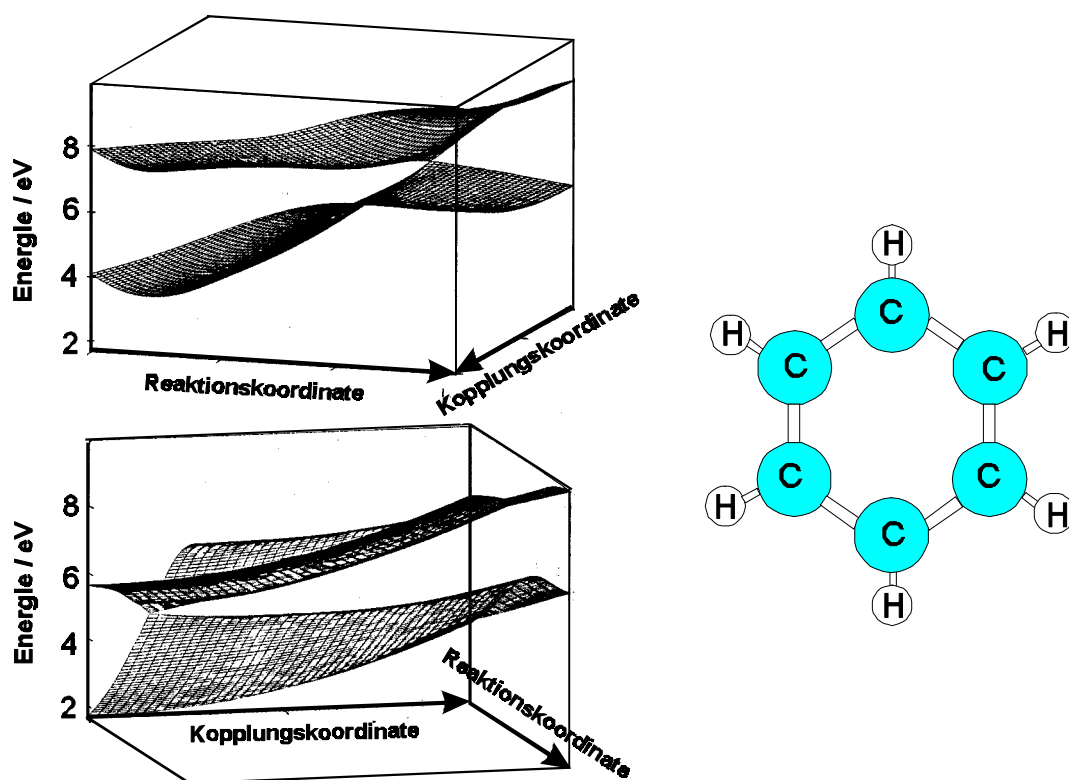
Die *ab initio*-Potentialenergieflächen der niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustände von Benzol und Pyrazin wurden in der Gruppe von W. Domcke [SWD93] mit CASSCF- und MRCI-Techniken und großen Basissätzen berechnet. Im Rahmen einer mikroskopischen Beschreibung der ultraschnellen IC-Dynamik in diesen Molekülen identifizierten W. Domcke und seine Mitarbeiter entlang des Reaktionspfades von der planaren, aromatischen Form zu dem Biradikal-Isomer Präfulven eine konische

---

<sup>9</sup>Die Azine sind isoelektronisch zu Benzol. Die in den Kohlenstoffring eingelagerten Stickstoffatome stellen für die Energieniveaus und -symmetrie jedoch eine Störung dar und geben durch ihre ungepaarten Elektronen Anlaß zu zusätzlichen Übergängen.

Durchdringung der  $S_1(\pi\pi^*)$ - und der Grundzustandsfläche. Die Präfulvenkonfiguration entspricht einem tief liegenden, (quasi-)stationären Punkt auf der niedrigsten  ${}^1A''$   $\pi\pi^*$ -angeregten Singulett-Potentialenergiefläche von Benzol. Der angeregte planare Zustand  $S_1(\pi\pi^*)$  von Benzol ist adiabatisch mit dem Singulett-Grundzustand  ${}^1A''$  von Präfulven entlang des konzertierten Reaktionspfades verbunden. Der elektronische Grundzustand von planarem Benzol wiederum korreliert adiabatisch mit dem ersten angeregten Zustand ( ${}^1A'$ ) von Präfulven. Bei einer Deformation aus der  $C_s$ -Symmetrie heraus (die entlang des Benzol-Präfulven-Reaktionspfades aufrechterhalten wird) stoßen sich die  ${}^1A'$ - und  ${}^1A''$ -Zustände ab: Dies resultiert in einer multidimensionalen konischen Durchdringung. Eine zweidimensionale Projektion der Topologie dieser Durchdringung ist in Abb. 3.35 entlang der Reaktionskoordinate ( $A'$ -Symmetrie) und der Koordinate maximaler Kopplung ( $A''$ -Symmetrie) dargestellt. Folgendes qualitatives Bild der photophysikalischen Dynamik im  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustand von Benzol und des 'channel-three'-Phänomens läßt sich zeichnen: Das planare  $S_1(\pi\pi^*)$ -Minimum ist durch eine Barriere von etwa  $3.000\text{ cm}^{-1}$  vom Präfulvenminimum separiert. Sobald die Energie in  $S_1$  ausreicht, um die Barriere zur Isomerisierung zu überwinden (oder um in endlicher Zeit durch sie hindurchzutunneln), kann die konische Durchdringung durch die Kernbewegung erreicht werden. Die mit dieser Durchdringung ('photochemischer Trichter') verbundene Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung verursacht die ultraschnelle IC zum Grundzustand.

Vor kurzem wurde die IC im Benzolmonomer und -dimer in einem Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment von W. Radloff und seinen Mitarbeitern studiert. Der elektronische  $S_2$ -Zustand wurde dabei durch Laserimpulse einer Wellenlänge von 200 nm angeregt und durch Probeimpulse bei 267 nm ionisiert [RFR96]. Die Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ergab eine Lebensdauer von etwa 40 fs sowohl für das Benzolmonomer wie auch für das Dimer. Wellenpaketrechnungen der Gruppe von W. Domcke [SSD94] folgend, die eine konische Durchdringung zwischen dem  $S_2$ - und dem  $S_0$ -Zustand identifiziert hatte, wurde der beobachtete Zerfallsprozeß der IC vom  $S_2$ -Zustand zu hohen Schwingungsniveaus des  $S_1$ - und des  $S_0$ -Zustandes zugeordnet. Der letztere Prozeß stellt hierbei den dominierenden Mechanismus dar. Der ( $S_2 \rightarrow S_1$ )-Übergang vollzieht sich lediglich mit dem sehr kleinen Verzweigungsverhältnis von 1 % bzw. 2.3% für das Benzolmonomer bzw. -dimer [RFR96]. Der  $S_1$ -Zustand wird jeweils mit einer Zeitkonstanten von 6.7 ps für das Monomer bzw. von (100-300) ps für das



**Abbildung 3.35:** Konische Durchdringung der  $S_1(\pi\pi^*)$ - und der  $S_0$ -Potentialenergieflächen von Benzol, dargestellt in dem zweidimensionalen Raum, der von der Reaktionskoordinate zum Isomer Präfulven und der Koordinate der maximalen Kopplung aufgespannt wird. Die Graphen sind der Arbeit von Sobolewski et al. [SWD93] entnommen. Oben und unten sind unterschiedliche perspektivische Ansichten der Durchdringung gezeigt. Rechts ist die aromatische Ringstruktur von Benzol symbolisiert, wie sie Kekulé angeblich im Traum erschien.

Dimer entvölkert.

Experimentell wurde die Dynamik einer internen Konversion und die mit ihr verbundene Änderung der inneren Energie auch durch Photoelektronenspektroskopie untersucht. Vor den hier präsentierten Studien führten dies nur D. R. Cyr und C. C. Hayden für 1,3,5-Hexatrien [CH96] durch. Inzwischen hat auch die Gruppe von A. Stolow diese Technik erfolgreich eingesetzt, z.B. im Falle von Decatetraen [BZS99]. Der Einsatz der von V. Stert und W. Radloff entwickelten fs-zeitaufgelösten Koinzidenz-Photoelektronenspektroskopie ermöglichte es W. Radloff und seinen Mitarbeitern, für das Benzolmonomer und -dimer die Zeitentwicklung der Verteilung der inneren Energie während des IC-Prozesses direkt zu verfolgen [RSF97]. In diesem Falle wer-

den unmittelbar nach der Anregung, also beim Verzögerungszeitnullpunkt zwischen Pump- und Probeimpuls, relativ breite Elektronenspektren beobachtet, während bereits nach wenigen 100 fs die Energieverteilung sehr viel schmäler wird und sich bei niedrigen kinetischen Elektronenenergien konzentriert. Dies spiegelt die Zunahme der Schwingungsenergie im Monomer und Dimer aufgrund der IC wider. Überraschenderweise wurde keine Fragmentation des Benzoldimers festgestellt, obwohl die hohe innere Energie, die nach der IC sowohl im neutralen wie auch im ionischen Zustand vorhanden ist, erheblich größer als die Bindungsenergie des Benzoldimers ist. Offensichtlich führt die ( $S_2 \rightarrow S_1$ )-Konversion zu einer stabilen Kombination angeregter *intramolekularer* Schwingungen im  $S_1$ -Zustand des Dimers (und auch im ionischen Zustand). Der Energietransfer zu *intermolekularen* Schwingungen im Benzoldimer scheint ineffizient zu sein, so daß eine Fragmentation auf einer Zeitskala von wenigen 100 ns (der Verweildauer der Ionen in dem Abzugsbereich des Flugzeitmassenspektrometers) nicht erfolgt. Y. T. Lee und seine Mitarbeiter, die bereits durch ns-Photodissoziation von Benzol bei 193 nm (nach einigen anderen Gruppen) die interne Konversion zum hochschwingungsangeregten Grundzustand nachgewiesen hatten [YZH90], haben in einer in jüngster Zeit erschienenen Arbeit [TLL78] die Dissoziationsrate von Benzol bei 193 nm durch eine Multimassen-Ionen-'Imaging'-Technik zu  $1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Dies entspricht einer Lebensdauer von 10  $\mu\text{s}$  und stimmt mit RRKM-Rechnungen überein, die von einer Dissoziation vom 'heißen' Grundzustand ausgehen.

In dieser Arbeit sollen die Resultate zu Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  vorgestellt werden, bei welchem ein H-Atom des Benzols durch eine Methylgruppe substituiert ist. Toluol ist ein Beispiel für Benzolderivate mit erheblich reduzierter Symmetrie. Die Aufhebung der Entartung von Zuständen in Benzol (keine  $D_{6h}$ -Symmetrie) führt zu einer höheren Dichte von Vibrationszuständen und zu einer Reduzierung symmetrieverbotener Wechselwirkungen. Infolgedessen kann man höhere Kopplungsraten für nichtadiabatische Übergänge erwarten. Methylgruppen als Chromophoren lassen sich nur durch Photonen einer Energie von mehr als 8.5 eV elektronisch anregen und spalten dann ein H-Atom ab, wie Experimente zu Methan oder Methylchlorid z.B. in der Gruppe von D. W. Chandler [HZA96a, HZA96b] oder durch R. A. Brownsword et al. [BHL97a, BHL97b] gezeigt haben. Wenn also ein Molekül mit einer Methylgruppe wie Toluol elektronisch mit einer geringeren Energie angeregt und dennoch ein H-Atom freigesetzt wird, ist der Dissoziationsprozeß zwangsläufig indirekt, da die Bindungsenergie von 3.8 eV,

z.B. von einem schwingungsmäßig 'heißen' Grundzustand aus, erst in die entsprechende C—H-Bindung transferiert werden muß. Untersuchungen der Toluol-Photodissoziation bei 193 nm, z.B. durch R. Bersohn und seine Mitarbeiter [TB87, PBO90, MWB99], ergaben in der Tat, daß bei einer Anregung des  $\pi\pi^*$ -Überganges des aromatischen Ringes oberhalb von 5 eV die Fluoreszenzquantenausbeute in Analogie zur Situation in Benzol drastisch sinkt und daß stattdessen eine strahlungslose interne Konversion zum Grundzustand in weniger als 100 ps auftritt. Die H-Atomabspaltung aus der Methylgruppe erfolgt anschließend nach etwa 330 ns, wie die Anstiegszeit des LIF-Signals der freigesetzten H-Atome ergibt.

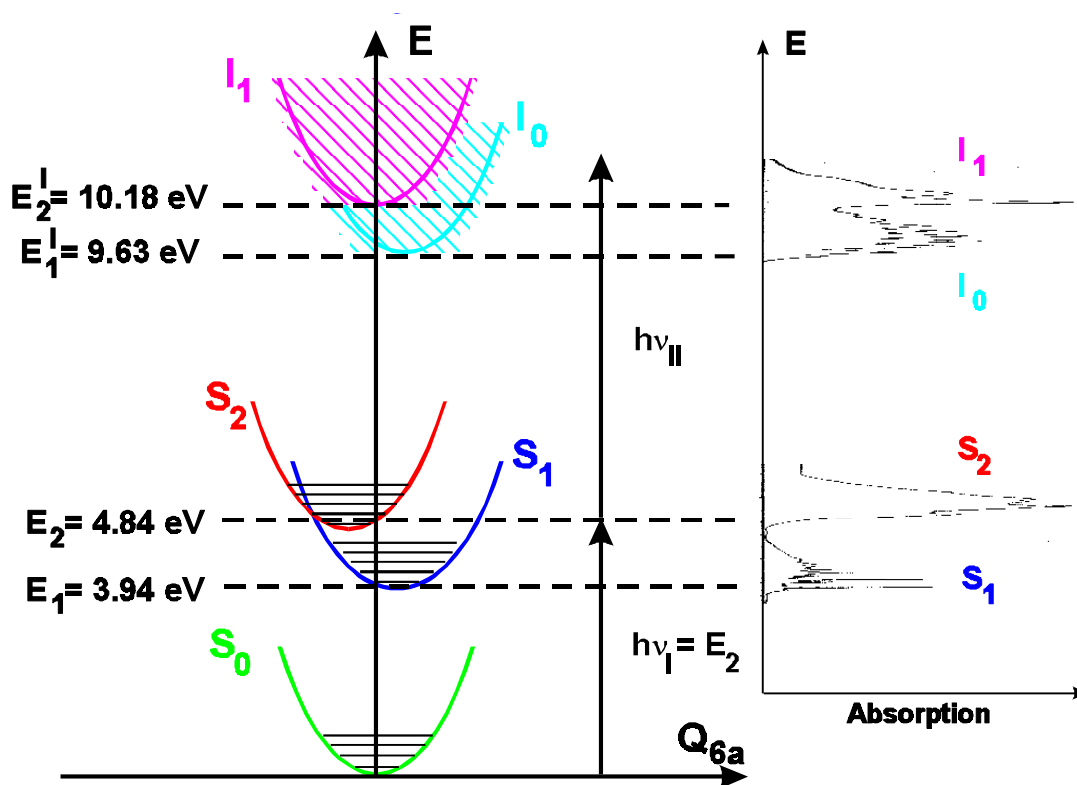
Daß das Verhalten eines Benzolderivates nicht a priori in seinen Grundzügen dem von Benzol gleichen muß, erweist die Jodbenzol-Photodissoziation bei 193 nm, die ebenfalls von R. Bersohns Gruppe studiert [Ber80] wurde. Die Messung der I-Produktwinkelverteilung liefert eine schnelle anisotrope Komponente und eine langsame isotrope, d.h. es müssen zwei Dissoziationskanäle vorliegen. Als Interpretation schlug R. Bersohn vor, daß der angeregte  $\pi\pi^*$ -Zustand von einem repulsivem Zustand gekreuzt wird, der auf der C—I-Bindung lokalisiert ist. Zusätzlich zu der IC, die sich durch die Schwingungsenergie im Phenylfragment bemerkbar macht, tritt also ein Konkurrenzkanal, der zu I-Atomen hoher kinetischer Energie führt, die zudem innerhalb einer Rotationsperiode des  $C_6H_5I$ -Moleküls freigesetzt werden. Ein solcher Kanal ließ sich weder durch Photofragmenttranslationsspektroskopie noch durch Lyman  $\alpha$ -H-Atom-LIF bei Benzol oder Toluol nachweisen.

Zur theoretischen Erfassung der Dynamik des Pyrazinmoleküls  $C_4H_4N_2$  wurden große Anstrengungen von W. Domcke<sup>10</sup> und seinen Mitarbeitern (z.B. [SD88, SD89, SD90, SDK90, SSD89, SD91b, SD91a], [MK90, SSS92, SWD92, SDN93, WDS94, DS97]) sowie von zahlreichen anderen Gruppen unternommen. Dieses Benzol-Aza-Derivat stellt ein photophysikalisch und photochemisch interessantes System mit unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen in den angeregten elektronischen Zuständen des neutralen wie auch des ionisierten Moleküls dar (s. z.B. die von A. Bolovinos et al. [BTP84] gemessenen VUV-Absorptionsspektren verschiedener Azine und die zugehörige Diskussion). Der niedrigste angeregte elektronische Zustand  $S_1$  ( $^1B_{3u}$ ) des neutralen Moleküls weist eine  $n\pi^*$ -Konfiguration auf, während die  $S_2$  ( $^1B_{2u}$ )- und  $S_3$  ( $^1B_{1u}$ )-Zustände  $\pi\pi^*$ -

---

<sup>10</sup>W. Domcke gab den Anstoß zu den in der vorliegenden Arbeit präsentierten experimentellen Studien.

Zustände sind. Im Pyrazin ion unterscheiden sich die elektronischen Konfigurationen des  $I_0$  [ $^2A_g(n^{-1})$ ]-Grundzustandes und des ersten Anregungszustandes  $I_1$  [ $^2B_{1g}(\pi^{-1})$ ] ebenfalls. Schnitte durch die zugehörigen Potentialenergieflächen entlang einer Normalkoordinate, die von M. Seel und W. Domcke berechnet wurden [SD91a], sind in Abb. 3.36 zu sehen. Die möglichen Pump- und Probephotonenergien des im folgenden



**Abbildung 3.36:** Schnitt durch die von M. Seel und W. Domcke berechneten relevanten Potentialenergieflächen von Pyrazin entlang der Normalkoordinate  $Q_{6a}$ . Die vertikalen Energiedifferenzen, Verschiebungen sowie die Pump- und Probephotonenergien des hier vorgestellten Experimentes sind maßstäblich angegeben. Die schraffierten Bereiche symbolisieren die Ionisationskontinua. Rechts sind die entsprechenden Absorptionsspektren aus [UI79] und [FAJ72] gezeigt.

vorgestellten Experimentes sind maßstäblich eingezeichnet, ebenso die entsprechenden Absorptionsspektren von I. Suzuka et al. [UI79] und von C. Fridh et al. [FAJ72]. Für den nächsthöheren elektronischen Zustand  $S_3$  ( $^1B_{1u}$ ) bei 6.31 eV liegen keine Informationen bzgl. der Potentialenergiefläche und möglicher Zerfallskanäle vor. Die Potentialenergieflächen des  $S_2$ - und des  $S_1$ -Zustandes bilden nach R. Schneider und

W. Domcke eine konische Durchdringung aus [SD88], die zu einer ultraschnellen IC nach einer  $S_2$ -Zustandsanregung führt. Die entsprechende 'Lebensdauer' wurde durch *ab initio*-Rechnungen von W. Domcke und seinen Mitarbeitern, bei denen z.B. auch zeitabhängige Ionensignale in einem Pump-Probe-Schema berechnet wurden, zu etwa 20 fs abgeschätzt [SSD89, SD90]. Dabei verläuft die elektronische Relaxation, d.h. die Depopulierung des angeregten elektronischen  $S_2$ -Zustandes, nicht-exponentiell (vgl. in diesem Zusammenhang die Ausführungen in Kap. 3.1.1 zur Wellenpaketdynamik in Methylnitrit). Die Autoren entwickelten ein mikroskopisches Modellsystem, um die dreidimensionale Nicht-Born-Oppenheimer-Dynamik des polyatomaren Pyrazinmoleküls zu erfassen. Dabei erwies sich eine Beschränkung auf drei beteiligte Schwingungsmoden als ausreichend.

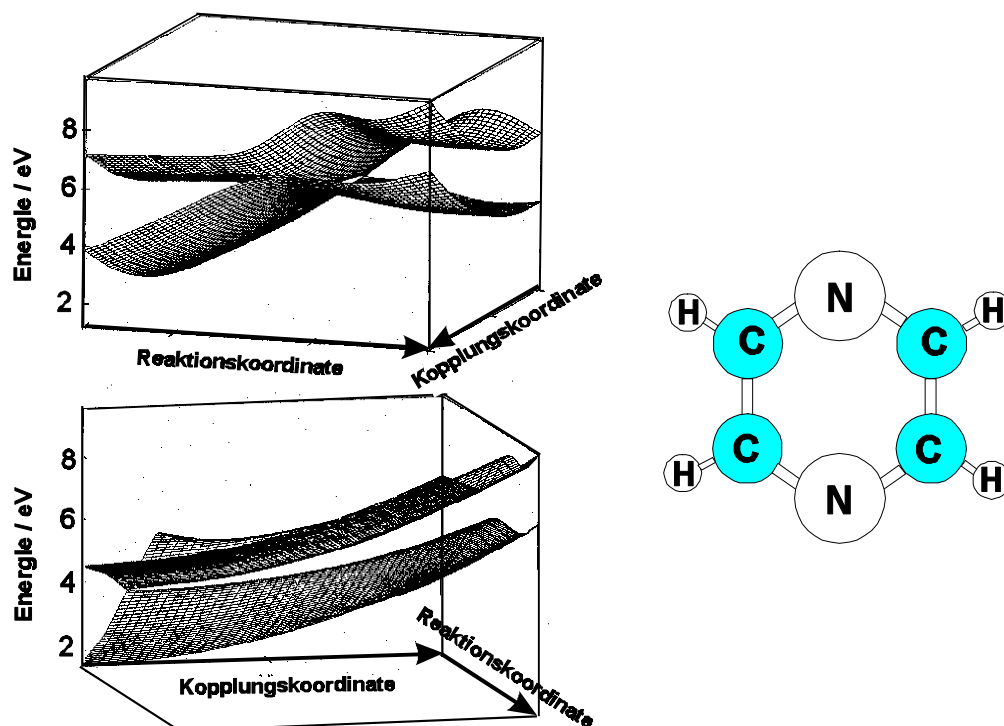
Die optischen Übergänge  $S_0 \rightarrow S_1$  und  $S_0 \rightarrow S_2$  in Pyrazin sind dipolerlaubt. Die Oszillatorstärke für den ersten Übergang ist allerdings etwa um einen Faktor 10 kleiner als für den zweiten, wie K. K. Innes et al. zeigten [IBR67,IRM86]. T. Gerdtts und U. Manthe haben nach einigen anderen Gruppen unlängst die  $S_1$ - und  $S_2$ -Absorptionsspektren von Pyrazin berechnet [GM98]. Sie verwendeten einen reduzierten Dichtematrixformalismus, bei dem die vier wichtigsten Vibrationsmoden als stark gekoppelte Freiheitsgrade explizit und exakt berücksichtigt wurden. Die übrigen 20 wurden näherungsweise als 'Bad' bzw. 'Umgebung' zusammengefaßt. Die *ab initio*-Rechnungen lieferten über die Wellenpaketdynamik die Autokorrelationsfunktion, deren Fouriertransformierte das Absorptionsspektrum ergibt. Auch mit diesem Ansatz wurde eine 'Lebensdauer' des  $S_2$ -Zustandes von etwa (10-20) fs vorhergesagt, wobei sich die Zeitabhängigkeit der  $S_2$ -Population als nicht-exponentiell herausstellte.

Innerhalb der Näherung unabhängiger Elektronen führt die Photoionisation des  $S_1$  [ $^1B_{3u}(n\pi^*)$ ]-Zustandes von Pyrazin zum elektronischen  $I_0$  [ $^2A_g(n^{-1})$ ]-Grundzustand des Kations, während der erste elektronisch angeregte Ionenzustand  $I_1$  [ $^2B_{1g}(\pi^{-1})$ ] von der Ionisation des  $S_2$  [ $^1B_{2u}(\pi\pi^*)$ ]-Zustandes herrührt. Bei beiden ionisierenden Übergängen wird das Elektron von dem  $\pi^*$ -Molekülorbital entfernt, weshalb die entsprechenden Ionisationsquerschnitte als ungefähr gleich angenommen werden können. Die Ionisationsgrenzen für die beiden elektronischen n- und  $\pi$ -Lochzustände  $I_0$  und  $I_1$  des Pyrazinkations unterscheiden sich adiabatisch um etwa 1 eV (vertikal lediglich um 0.55 eV, s. Abb. 3.36). Auch für diese ionischen Zustände fanden W. Domcke und seine Mitarbeiter auf der Grundlage von *ab initio*-Rechnungen zu einem vier Moden umfassenden

vibronischen Kopplungsmodell [SDN93] eine konische Durchdringung der zugehörigen Potentialenergieflächen, die eine rasche nichtadiabatische Kopplung der Zustände zur Folge hat. Die Auswirkungen einer solchen IC im Pyrazinkation auf ein Photoelektronenspektrum werden unten beim Vergleich mit dem Meßresultat dieser Arbeit sichtbar. Die konische Durchdringung der  $S_2$ -Potentialenergiefläche mit der  $S_0$ -Fläche, wie sie im oben für Benzol diskutierten Modell der Gruppe von W. Domcke [SWD93] entlang des Reaktionspfades der Isomerisierung zu Präfulven erhalten wurde, ist in Abb. 3.37 in Analogie zu Abb. 3.35 durch eine zweidimensionale Darstellung illustriert. Im Falle von Pyrazin existiert zwischen der planaren Ringform und der Biradikal-Präfulvenform keine Barriere, so daß eine sofortige Rearomatisierung möglich ist. Gemäß den zuvor zusammengefaßten theoretischen Resultaten kann das Pyrazinmolekül in unterschiedliche Ionenzustände ionisiert werden, je nachdem, ob in Experimenten mit Zweifarben-Zweiphotonenionisation und fs-Laserimpulsen der erste resonante Schritt in der Anregung des elektronischen  $S_1$ - oder des  $S_2$ -Zustandes besteht.

Aus experimenteller Sicht liegen neben zahlreichen spektroskopischen auch photochemische und zeitaufgelöste Ergebnisse vor. Y. T. Lee und seine Mitarbeiter identifizierten HCN als Produkt der Photodissoziation bei 248 nm ( $40.640 \text{ cm}^{-1}$ ) [CSS95], das gemäß E. T. Sevy et al. [SMR00] nach etwa  $6 \mu\text{s}$  freigesetzt wird (bei 266 nm bzw.  $37.910 \text{ cm}^{-1}$  nach fast  $70 \mu\text{s}$ ). Eine lange Debatte über den biexponentiellen Fluoreszenzzerfall des  $S_1$ -Zustandes beendeten die Gruppe von R. Kosloff, D. J. Tannor und S. A. Rice [LSN85] sowie die von A. H. Zewail [KDZ85, FZ86] durch den Einsatz direkter Pikosekundenspektroskopie. Für die Lebensdauer des  $0^0$ -Niveaus wurde eine Zeitkonstante von  $\tau_s = 118 \text{ ps}$  ermittelt. T. Suzuki und seine Mitarbeiter untersuchten die Dynamik in Pyrazin mit zeitaufgelöstem Photoelektronen-’Imaging’, wobei ihre Publikation [WKS99] erst nach den für die vorliegende Arbeit durchgeführten Messungen erschien. Bei einer Anregung mit (320 - 350) nm erhielten sie eine  $S_1$ -Zerfallszeit von 104 ps im Gegensatz zu einer Anregung mit 262 nm, für die sie  $\tau_s = (23 \pm 2) \text{ ps}$  fanden. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Wert von 25 ps von Yamazaki et al. [YMY83]. Wie schon anhand des Absorptionsspektrums von Pyrazin (s. Abb. 3.36) an der Linienverbreiterung zu erkennen ist, nimmt die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustandes deutlich mit der Anregungsenergie ab. Zudem vollzieht sich die Entvölkerung bei Anregungswellenlängen oberhalb von 280 nm nicht nur durch interne Konversion zum Grundzustand, sondern, wie T. Suzuki feststellte, infolge von Spin-Bahn-Wechselwirkung vermutlich auch durch





**Abbildung 3.37:** Konische Durchdringung der  $S_2(\pi\pi^*)$ - und der  $S_0$ -Potentialenergieflächen von Pyrazin, dargestellt in dem zweidimensionalen Raum, der von der Reaktionskoordinate und der Koordinate der maximalen Kopplung aufgespannt wird. Die Graphen sind der Arbeit von Sobolewski et al. [SWD93] entnommen. Oben und unten sind unterschiedliche perspektivische Ansichten der Durchdringung gezeigt. Rechts ist die aromatische Ringstruktur von Pyrazin symbolisiert.

Kopplung des  $S_1(n\pi^*)$ -Zustandes an die darunter liegenden  $T_1(n\pi^*)$ - und  $T_2(\pi\pi^*)$ -Triplettzustände. Vor kurzem hat die Gruppe von A. H. Zewail [ZDB98] mit Hilfe von zeitaufgelöster Massenspektrometrie und Dichtefunktional- bzw. *ab initio*-Rechnungen die ultraschnelle Dynamik der Isomerisierung und Ringöffnung von Azinen (Pyridin, Pyrimidin, Triazin, Lutidin) studiert und dabei die entscheidende Rolle der konischen Durchdringungen für diese Grundzustandsprozesse herausgestellt.

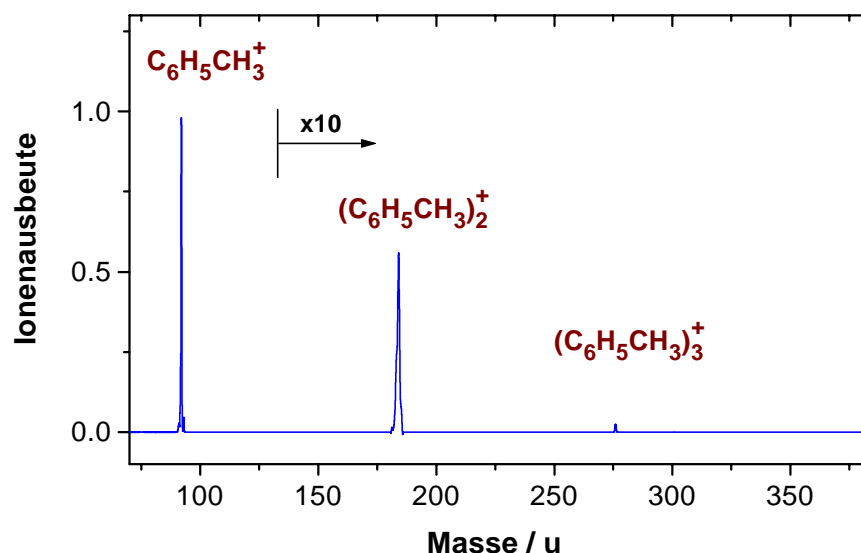
Im folgenden werden zu Toluol und Pyrazin als wichtigen Benzolderivaten fs-Pump-Probe-Experimente diskutiert. Diese erlauben insbesondere durch den Einsatz der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie, in Echtzeit dem Verlauf der IC vom primär angeregten  $S_2$ -Zustand zu den darunter liegenden elektronischen Zuständen direkt zu verfolgen. Im Falle von Pyrazin erfolgt dabei aufgrund der nichtadiabatischen

Kopplung ein Übergang zwischen Zuständen unterschiedlicher elektronischer Konfiguration.

### 3.4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

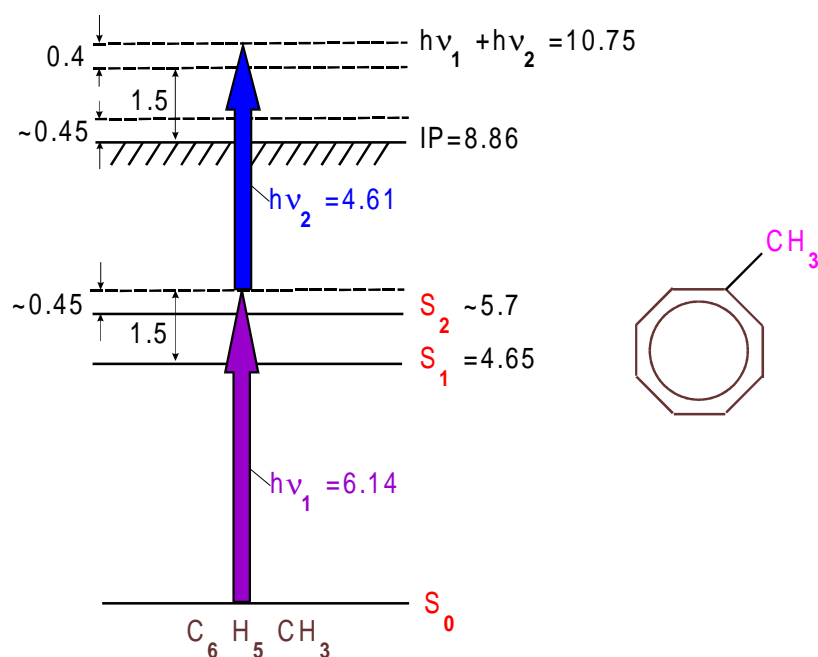
#### 3.4.2.1 Toluol

Die Toluolmoleküle und -cluster werden, wie in Kap. 2.2.1 erläutert, durch adiabatische Expansion von Toluol (0.16 Vol%) in Helium als Trägergas (1.2 bar) durch eine gepulste Düse in einem Überschallmolekularstrahl gekühlt. Bei solch niedrigen Konzentrationen ist die Clustergrößenverteilung fast ausschließlich auf kleinste Clustermassen beschränkt. Dies wird durch das typische Massenspektrum in Abb. 3.38 dokumentiert.



**Abbildung 3.38:** Typisches Massenspektrum von Toluolclustern, welches einen nur kleinen Anteil von Clustern mit  $n > 2$  aufweist.

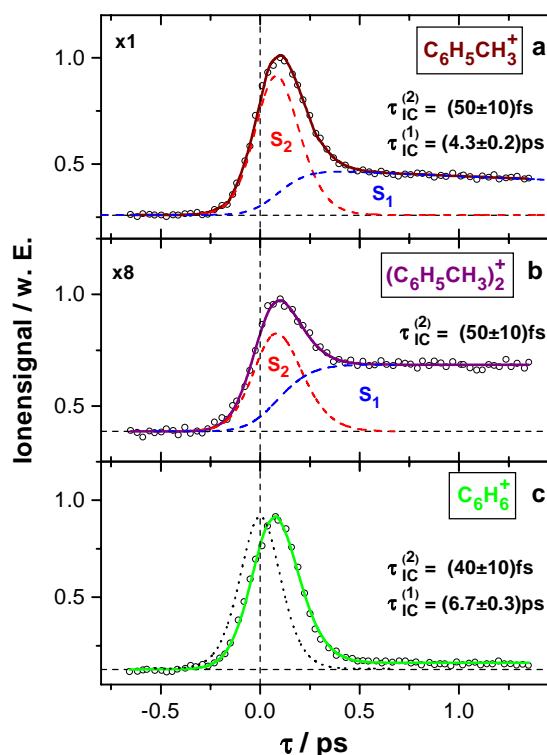
Abb. 3.39 enthält das Energieschema des Grund-, der angeregten und des ionischen Zustandes des Toluolmonomers, welche in die hier präsentierte Pump-Probe-Studie involviert sind. Die Pump-Photonenergie  $h\nu_1 = 6.14$  eV übersteigt die Energien der elektronischen  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände. Im Gegensatz zu der Termenergie des  $S_1$ -Zustandes [4.65 eV, schwingungsloser ( $S_0 \rightarrow S_1$ )-Übergang [GDC99]] ist die Lage des  $S_2$ -Zustandes nicht exakt bekannt und wurde unter Berücksichtigung des gemessenen



**Abbildung 3.39:** Energieschema des Toluolmonomers (alle Größen in eV). Die Energien des Pump- ( $h\nu_1$ ) und des Probe- ( $h\nu_2$ ) Photons sind maßstäblich eingezeichnet.

Absorptionsspektrums [HTW83] abgeschätzt. Für das Dimer beträgt die  $S_0 \rightarrow S_1$  (0-0)-Übergangsenergie ungefähr  $4.58$  eV und das Ionisationspotential  $8.34$  eV [EKK90]. Die Probephotonenenergie  $h\nu_2 = 4.61$  eV befindet sich unterhalb (für das Monomer) oder in der Nähe (für das Dimer) der  $S_1$ -Zustandsenergie, wodurch ein signifikantes Signal infolge einer Ionisation durch das Pumpphoton (d.h. bei negativen Verzögerungszeiten  $\tau$ ) vermieden wird.

In Abb. 3.40 sind die zeitabhängigen Ionenausbeuten für das Toluolmonomer und -dimer gezeigt, wie sie durch das Pump-Probe-Experiment und einen Vergleich mit Benzol erhalten wurden. Die beobachtete Zeitabhängigkeit kann man als Überlagerung zweier Beiträge interpretieren: Ein Teil ( $S_2$ ) spiegelt die Anregung und den Zerfall des primär angeregten  $S_2$ -Zustandes wider und der andere Teil ( $S_1$ ) wird durch die sekundäre Bevölkung des  $S_1$ -Zustandes hervorgerufen. Der erste Beitrag ist im Rahmen des Modells optischer Blochgleichungen (s. Kap. 2.3) angepaßt. Dieses beschreibt die resonante, kohärente Anregung des  $S_2$ -Zustandes durch den Pumpimpuls, der ein einfach-exponentieller Zerfall mit einer Zeitkonstanten  $\tau_{IC}^{(2)}$  folgt. Wie schon in den vorhergehenden Kapiteln soll auch hier betont werden, daß dem Signalabfall kein



**Abbildung 3.40:** Zeitabhängige Ionensignale des Toluolmonomers (a) und -dimers (b) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den Pump- (202 nm) und Probe- (269 nm) Impulsen. Die Signale sind aus zwei Beiträgen ( $S_2$ ) und ( $S_1$ ) mit Zerfallzeiten  $\tau_{IC}^{(2)}$  und  $\tau_{IC}^{(1)}$  zusammengesetzt (- - -). Die Zahlen in den linken oberen Ecken geben die Vergrößerungsfaktoren für die verschiedenen Ionensignale an. In (c) ist das kalibrierte Benzolsignal mit einer daraus abgeleiteten Kreuzkorrelationskurve ( $\cdot \cdot \cdot$ ) dargestellt.

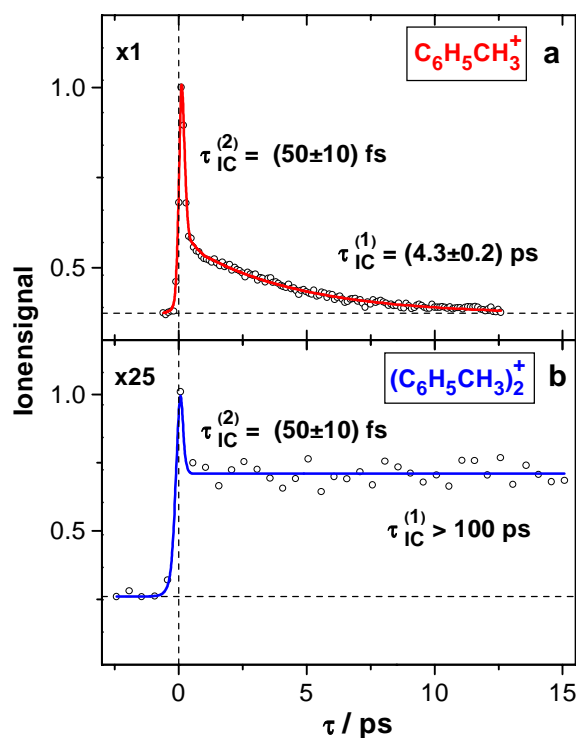
statistischer Prozeß zugrundeliegt, sondern eine Wellenpaketdynamik an der konischen Durchschneidung. Die hier eingesetzte Näherung eines exponentiellen Abklingverhaltens führt nur deshalb zu einem zufriedenstellenden, simulierten Signalverlauf, weil die zeitliche Länge der verwendeten Laserimpulse die Zeitdauer der entsprechenden Molekulardynamik deutlich übersteigt und somit eine 'Versmierung' des nicht-exponentiellen, eher gaußförmigen Zeitverlaufs des Signals bewirkt.

Den zweiten Beitrag, der innerhalb der Entstehungszeit  $\tau_{IC}^{(2)}$  gebildet wird und der mit der Zeitkonstanten  $\tau_{IC}^{(1)}$  abfällt, kann man durch eine einfache Ratengleichung erfassen. Als Resultat einer Anpassung durch Minimierung des mittleren Fehlerquadrats erhält man die  $S_2$ -Zustands-'Lebensdauer'  $\tau_{IC}^{(2)} = (50 \pm 10) \text{ fs}$  sowohl für das Monomer

als auch für das Dimer. Sie wird gemäß der in der Einleitung für Benzol erläuterten und allgemein akzeptierten Deutung in beiden Fällen durch IC zu den  $S_1$ - und  $S_0$ -Zuständen erklärt. Die Genauigkeit der gemessenen Zeitkonstante  $\tau_{IC}^{(2)}$  hängt entscheidend von einer exakten Bestimmung des Verzögerungszeitnullpunktes zwischen dem Pump- und dem Probeimpuls ab, den man durch den Vergleich mit dem simultan gemessenen Benzolsignal erhält. Letzteres wurde in früheren Experimenten [FRR96] kalibriert.

Die großen Raten der IC sowohl für das Toluolmolekül als auch für das -dimer kann man konischen Durchschneidungen der entsprechenden Potentialenergieflächen zuordnen (der konische Schnitt ist offenbar durch intermolekulare Effekte im Dimer kaum beeinflusst), wobei auf die Analogie zum Benzolsystem (s. Einleitung bzw. [SWD93]) zurückgegriffen wird. Eine quantitative Interpretation dieser Beobachtung bildet eine Herausforderung für künftige theoretische Arbeiten.

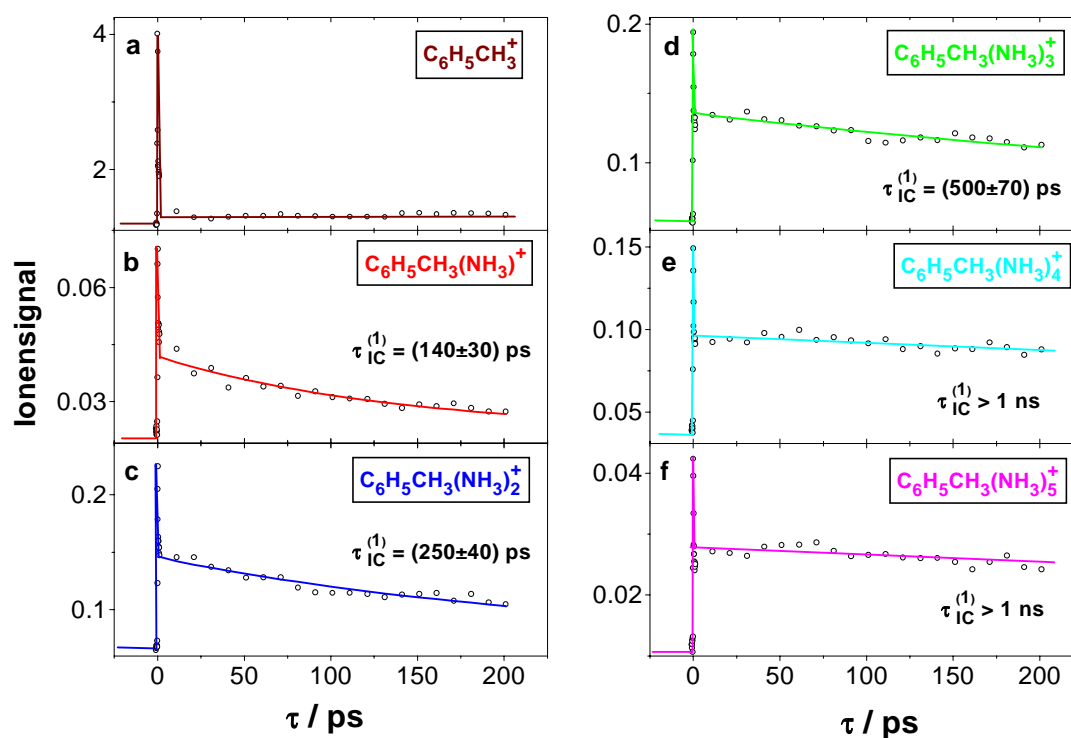
Anhand von Messungen bei sehr viel längeren Verzögerungszeiten, wie sie Abb. 3.41 wiedergibt, kann man auch die Lebensdauer des sekundär bevölkerten  $S_1$ -Zustandes bestimmen, die mit  $\tau_{IC}^{(1)} = (4.3 \pm 0.2)$  ps für das Monomer und  $\tau_{IC}^{(1)} > 100$  ps für das Dimer beträchtlich länger ist. Die IC zum  $S_1$ -Zustand ist für diesen Zerfall verantwortlich. Dieser ist im Gegensatz zu dem primären, durch die zugehörige Wellenpaketdynamik bestimmten Prozeß statistischer Natur, so daß  $\tau_{IC}^{(1)}$  eine Lebensdauer im üblichen Sinne darstellt. Nimmt man etwa gleich große Ionisationseffizienzen für den  $S_2$ - und den  $S_1$ -Zustand an, kann man das Verzweigungsverhältnis ('branching ratio') für die  $S_2 \rightarrow S_1$ -Zustandskonversion zu  $\approx 30\%$  für das Toluolmonomer und  $\approx 70\%$  für das Dimer abschätzen. Diese Verzweigungsverhältnisse sind etwa 30 Mal größer als die entsprechenden für Benzol. Während für das Benzolmonomer und -dimer die IC  $S_2 \rightarrow S_0$  den dominierenden Zerfallskanal darstellt (s. Einleitung und den winzigen  $S_1$ -Signalanteil für längere Verzögerungszeiten in Abb. 3.40c), ist für Toluol die IC-Rate  $S_2 \rightarrow S_1$  von derselben Größenordnung. Höchstwahrscheinlich ist dies durch die höhere Dichte von Schwingungsniveaus in dem  $S_1$ -Zustand von Toluol bedingt (Aufhebung der Entartung einiger Schwingungen von Benzol infolge der Symmetriestörung), die durch nichtadiabatische Wechselwirkung für die Kopplung an die Niveaus des  $S_2$ -Zustandes sorgt. Im Gegensatz dazu sind die Lebensdauern beider, d.h. des  $S_2$ - und des  $S_1$ -Zustandes des Toluolmonomers und -dimers, etwa gleich groß wie die entsprechenden Zeitkonstanten für Benzol.



**Abbildung 3.41:** Ionensignale des Toluolmonomers (a) und -dimers (b) für längere Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen den Pump- und Probeimpulsen. Ansonsten wie in Abb. 3.40.

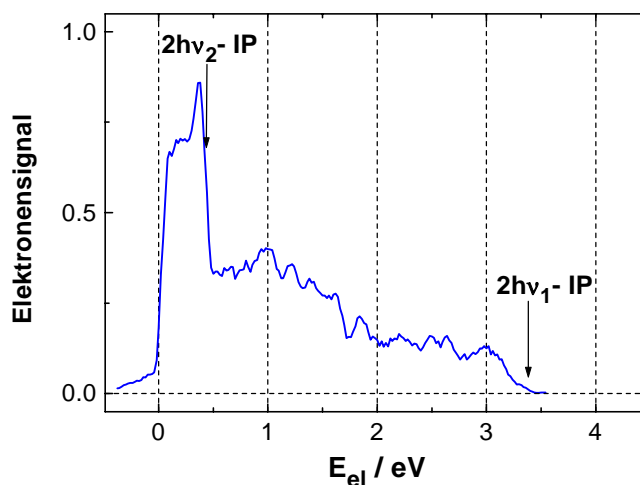
In Abb. 3.42 sind zeitabhängige Ionensignale von  $C_6H_6CH_3 \cdot (NH_3)_n$ -Heteroclustern,  $n = 1 \dots 5$ , dargestellt, die durch Hinzufügen von 2 Vol% Ammoniak zu dem Gasgemisch vor der adiabatischen Expansion erhalten wurden. Während sich  $\tau_{IC}^{(2)}$  für alle Clustergrößen kaum von dem Wert für das Toluolmolekül unterscheidet (Kurzzeitmessung hier nicht gezeigt), nimmt in Analogie zum Toluoldimer die Lebensdauer  $\tau_{IC}^{(1)}$  mit der Anzahl der Solvatmoleküle drastisch zu, und zwar von  $\tau_{IC}^{(1)} = (140 \pm 30)$  ps für  $C_6H_6CH_3 \cdot NH_3$  (Abb. 3.42b) über  $\tau_{IC}^{(1)} = (500 \pm 70)$  ps für  $C_6H_6CH_3 \cdot (NH_3)_3$  (Abb. 3.42d) bis zu  $\tau_{IC}^{(1)} > 1$  ns für  $C_6H_6CH_3 \cdot (NH_3)_4$  (Abb. 3.42e). Diese Werte stehen in qualitativer Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. Radloff et al. [RFS96, RFS97] für  $C_6H_6 \cdot (NH_3)_n$ -Heterocluster. Dort beträgt die Relaxationszeitkonstante  $\tau_{IC}^{(2)}$  clustergrößenunabhängig etwa 100 fs und  $\tau_{IC}^{(1)}$  variiert mit zunehmender Anzahl von  $NH_3$ -Molekülen zwischen 50 und 100 ps. Während das Verzweigungsverhältnis für die  $S_2 \rightarrow S_1$ -Zustandskonversion bei  $C_6H_6 \cdot (NH_3)_n$  für  $n = 1, \dots, 4$  von 7 auf 15% steigt ([RFS97]), beobachtet man für die Toluol-Ammoniak-Heterocluster erheblich größere Werte.

Im folgenden sollen die Resultate der Photoelektronenspektroskopie betrachtet



**Abbildung 3.42:** Zeitabhängige Ionensignale von Toluol (a) und seinen  $C_6H_5CH_3 \cdot (NH_3)_n$ -Heteroclustern,  $n = 1 \dots 5$  (b-f), für sehr lange Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau$ .

und zuerst das Untergrundsignal für das Toluolmonomer diskutiert werden (aufgezeichnet bei einer Pump-Probe-Verzögerung von  $\tau = -1$  ps). In Abb. 3.43 erkennt man zwei scharfe Kanten bei den kinetischen Elektronenenergien  $E_{el} = 0.45$  eV und  $E_{el} = 3.4$  eV, welche jeweils der maximalen Elektronenenergie entsprechen, die man für die Absorption zweier Probephotonen ( $E_{el} = 2h\nu_2 - IP$ ) und zweier Pump photons ( $E_{el} = 2h\nu_1 - IP$ ) erwartet. In Abb. 3.44 sind die fs-PEPICO-Elektronenspektren für das Toluolmolekül bei den Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau = 0.1$  ps (a) und  $\tau = 1$  ps (b) wiedergegeben. Das Untergrundsignal (s. Abb. 3.43) ist in beiden Fällen subtrahiert worden. Das maximale Elektronensignal (und damit auch Ionensignal, s. Abb. 3.40) erhält man bei  $\tau = 0.1$  ps. Zu diesem Zeitpunkt wird das Signal von dem  $S_2$ -Beitrag dominiert, d.h. von der Ionisation von Molekülen, die immer noch in dem primär angeregten  $S_2$ -Zustand sind. Allerdings hat, wie bereits in Abb. 3.40a dokumentiert, ein kleiner Anteil von etwa 15% bereits die  $IC$  zu dem  $S_1$ -Zustand vollzogen und bewirkt eine Verstärkung des Signals bei niedrigen kinetischen Elektronenenergien. Die Verteilung dieses zusätzlichen Beitrags in Abb. 3.44a ist mit dem Energiespektrum bei



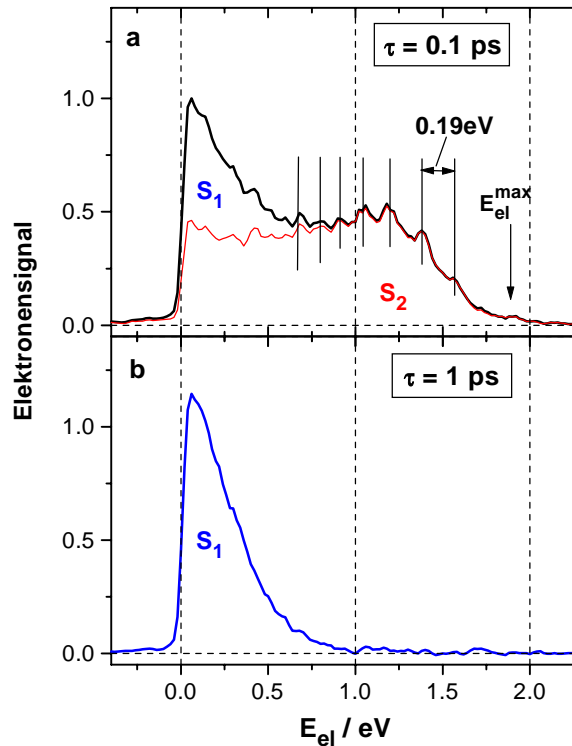
**Abbildung 3.43:** Elektronenspektrum des Toluolions, gemessen bei der Verzögerungszeit  $\tau = -1$  ps. Die Pfeile kennzeichnen jeweils die maximale Elektronenenergie  $E_{el}^{\max}$  für die Absorption zweier Probe- ( $h\nu_2$ ) und zweier Pump- ( $h\nu_1$ ) Photonen.

$\tau = 1$  ps identisch, bei welchem sich alle Toluolmoleküle entweder in dem  $S_1$ -Zustand (vgl. Abb. 3.44b) oder in dem  $S_0$ -Grundzustand befinden, von wo aus sie aber nicht ionisiert werden können.

Durch eine anhand des Ionensignals in Abb. 3.40 abgeleitete, d.h. dem Verhältnis der  $S_1$ - und  $S_2$ -Bevölkerung gemäße Skalierung der in Abb. 3.44b gezeigten Verteilung, kann man den  $S_1$ -Beitrag von dem Signal der Abb. 3.44a subtrahieren, um zu dem reinen  $S_2$ -Elektronenspektrum (dünne Linie in Abb. 3.44a) zu gelangen. Diese relativ flache Verteilung spiegelt einen breiten Franck-Condonbereich  $S_2 \rightarrow \text{Ion}$  wider. Die Vibrationsenergien im Ion ( $E_{\text{vib}}$ ) reichen dabei von Null (bei  $E_{el} = E_{el}^{\max}$ ) bis zum maximal möglichen Wert von  $E_{\text{vib}}^{\max} = h\nu_1 + h\nu_2 - \text{IP} = 1.9$  eV ( $E_{el} = 0$ ), mit einem Maximum der Verteilung bei etwa 0.5 eV ( $E_{el} = 1.4$  eV). Dies scheint eine (schwache) 'Propensity'-Regel  $\Delta v \simeq 0$  zu reflektieren, weil die Schwingungsenergie in dem angeregten  $S_2$ -Zustand 0.45 eV beträgt (vgl. Abb. 3.39).

Es ist interessant festzustellen, daß die Struktur in dem Elektronenspektrum der Abb. 3.44a eine Schwingungsprogression mit Energieintervallen von 0.19 eV darzustellen scheint. Man kann diese Progression naheliegenderweise der  $\nu_8$ -Biegemode von Toluol in dem ionischen Grundzustand zuordnen. Es ist bekannt, daß die  $\nu_8$ -Mode das Spektrum des  $S_2$ -Zustandes von Benzol dominiert, weil sie die aktive Mode für die





**Abbildung 3.44:** Elektronenspektren des Toluolmonomerions für die Verzögerungszeiten  $\tau = +0.1 \text{ ps}$  (a) und  $\tau = +1 \text{ ps}$  (b). Spektrum (a) erstreckt sich bis zur maximalen Energie  $E_{el}^{\text{max}} = 1.9 \text{ eV}$  und enthält einen kleinen Beitrag, der von der Ionisation über den  $S_1$ -Zustand zusätzlich zur Hauptkomponente über den  $S_2$ -Zustand herrührt (dünne Linie). Die Struktur auf der Oberseite des Spektrums wird der Schwingungprogression der  $\nu_8$ -Biegemode zugeordnet. Spektrum (b) entsteht durch die Ionisation über den  $S_1$ -Zustand nach IC vom  $S_2$ -Zustand.

Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung  $S_2 \rightarrow S_3$  ist, die zu einer beträchtlichen Änderung der Benzolgeometrie in dem  $S_2$ -Zustand [SBL92] führt. Sie sollte auch für das Toluolsystem eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz zu Benzol wird die  $\nu_8$ -Progression auch für den ionischen Zustand von Toluol infolge der im Vergleich zu Benzol niedrigeren Symmetrie dieses Moleküls existieren. Während in Benzol diese Mode entartet ist ( $e_{2g}$ ), ist in Toluol die Komponente  $\nu_{8a}$  total symmetrisch und gestattet somit eine Progression mit  $\Delta\nu_8 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  im Ion. In dem elektronischen Grundzustand liegt die zugehörige Frequenz bei  $\nu_{8a} = 1.605 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.199 \text{ eV}$ ) [ML76]. Nimmt man einen nahezu gleichen Wert auch für das Toluolion an, ist der beobachtete Energieabstand von  $0.19 \text{ eV}$  in der Progression der Abb. 3.44a sehr plausibel.

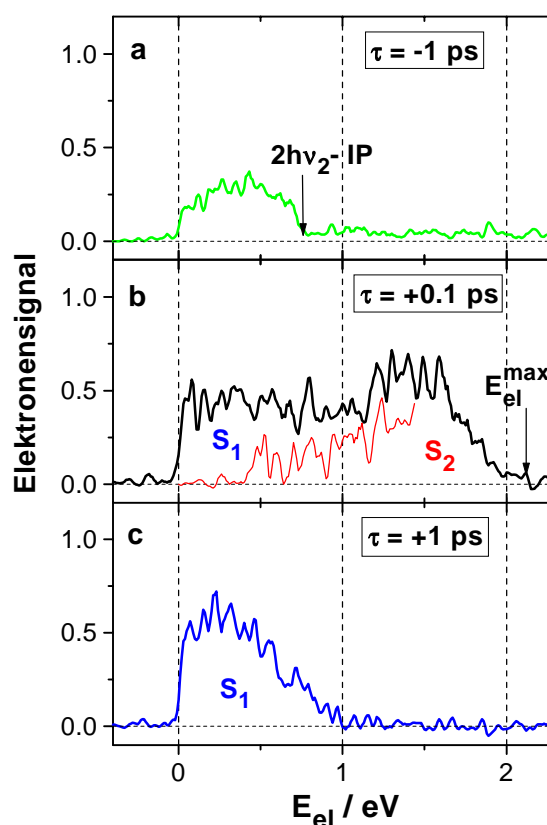
Das Elektronenspektrum für die längere Verzögerungszeit  $\tau = +1$  ps (Abb. 3.44b) widerspiegelt den Endzustand der IC, die nach 1 ps bereits abgeschlossen ist. Die IC führt zu einer hohen Schwingungsenergie in dem  $S_1$ -Zustand von bis zu 1.5 eV (vgl. Abb. 3.39). Unter der Voraussetzung ähnlicher Geometrien in dem neutralen  $S_1$ -Zustand und in dem ionischen Grundzustand erwartet man auch in letzterem eine vergleichbare Schwingungsanregung (Propensity-Regel), die Elektronenenergien von bis zu circa 0.4 eV mit sich bringt. Das beobachtete Elektronenspektrum der Abb. 3.44b weist lediglich einen vergleichsweise kleinen Ausläufer bei der Energie  $E_{el} = 0.4$  eV auf und bestätigt diese Argumentationskette. Andererseits nimmt das Elektronensignal sein Maximum bei  $E_{el} \simeq 0$  an (Vibrationsenergie  $\simeq 1.9$  eV), was auf einen gewissen Unterschied zwischen der Geometrie des  $S_1$ -Zustandes und des ionischen Grundzustandes hindeutet.

In Abb. 3.45 erkennt man die Photoelektronenspektren für das Toluoldimer bei drei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau$ . In dem oberen Teilbild (a) ist das bei  $\tau = -1$  ps detektierte Untergrundspektrum gezeigt, das sich im wesentlichen auf das Intervall zwischen  $E_{el} = 0$  eV und 0.85 eV beschränkt. Der größere Wert entspricht hierbei  $2h\nu_2$ -IP, weshalb dieses Untergrundsignal durch die Absorption zweier Probephotonen verursacht wird. Der kleine, fast konstante Beitrag, der bis zu Energien oberhalb von 2.6 eV reicht, wird aufgrund der Absorption zweier Pumpphotonen gebildet. Allerdings ist kein nennenswerter Beitrag zu verzeichnen, der bei einer Anregung des Dimers mit einer Probephotonenenergie von 4.61 eV und einer anschließenden Ionisation durch ein zeitverzögertes Pumpphoton von 6.14 eV entstehen könnte<sup>11</sup>. Das gesamte Untergrundsignal ist von den Elektronenspektren für  $\tau = +0.1$  ps und  $\tau = +1$  ps, wie sie Abb. 3.45b und c dargestellt sind, subtrahiert worden.

Wie oben für das Toluolmonomer spiegelt das Elektronenspektrum für das Dimer bei  $\tau = +0.1$  ps vorzugsweise die Ionisation des anfänglich angeregten  $S_2$ -Zustandes wider. Hier, wie anhand von Abb. 3.40b bestimmt, resultieren etwa 25% des Signals bei niedrigen Elektronenenergien aus dem  $S_1$ -Zustand, der bei  $\tau = +0.1$  ps bereits partiell bevölkert ist. Bei dieser Verzögerungszeit reicht das Elektronenspektrum fast bis zu der maximal möglichen Elektronenenergie  $E_{el}^{\max} = h\nu_1 + h\nu_2 - \text{IP}$ , was wiederum die breite Franck-Condon-Region für den Übergang  $S_2 \rightarrow \text{Ion}$  dokumentiert. Die beobachtete

---

<sup>11</sup>Bei negativen Pump-Probe-Verzögerungszeiten tauschen der Pump- und der Probeimpuls ihre Rollen, da sich ja auch ihre zeitliche Reihenfolge umkehrt.



**Abbildung 3.45:** Elektronenspektren des Toluoldimerions bei den Verzögerungszeiten  $\tau = -1$  ps (a),  $\tau = +0.1$  ps (b) und  $\tau = +1$  ps (c). Der Hauptteil des Untergrundspektrums (a) erstreckt sich bis zu  $E_{el}^{\max} = 0.85$  eV, was der Absorption zweier Probephotonen  $h\nu_2$  entspricht. Der Untergrund (a) ist von den Elektronenspektren bei  $\tau = +0.1$  ps (b) and  $\tau = +1$  ps (c) bereits abgezogen. Die maximale Elektronenenergie von 2.4 eV bei  $\tau = +0.2$  ps ist durch  $E_{el}^{\max} = h\nu_1 + h\nu_2 - IP$  gegeben.

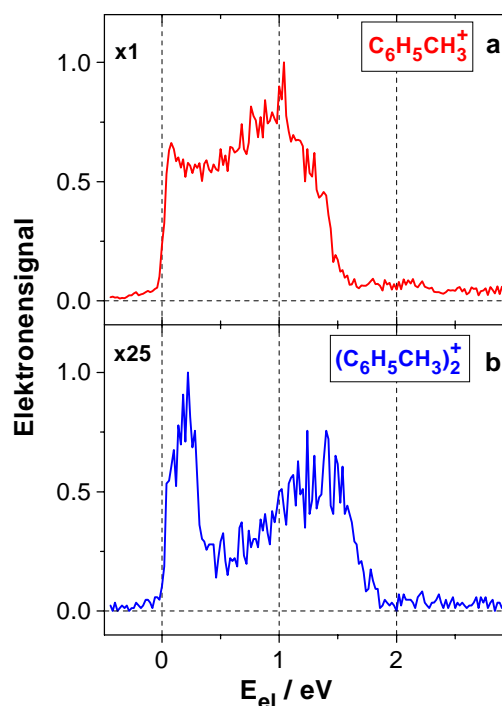
Vibrationsprogression auf dem Elektronensignal bei Energien oberhalb von 1 eV mit einem Abstand von ungefähr 0.1 eV zwischen angrenzenden 'Peaks' ist in Ermangelung spektroskopischer Daten für das Toluoldimer in den neutralen angeregten sowie im ionischen Grundzustand noch nicht verstanden. Es ist naheliegend, daß sie durch eine *intra*molekulare Vibrationsmode bedingt ist, möglicherweise eine Kombinationsbande der  $\nu_8$ -Progression mit einer anderen Mode von ungefähr der halben Schwingungsenergie. Solche ausschließlich für das *Dimerion* erlaubten Vibrationen sind die 'Out-of-plane'-Moden  $\nu_4(b_1)$ ,  $\nu_{10a}(a_2)$  und  $\nu_{10b}(b_1)$  von Toluol in dem Energiebereich zwischen 700 und 850  $\text{cm}^{-1}$  [ML76]. Aufgrund von Symmetriebetrachtungen kommt man zu dem Schluß,

daß das simultane Erscheinen zweier Kombinationsbanden - charakterisiert durch die  $\nu_8$ -Progression ( $\Delta\nu_8 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) und  $\Delta\nu = 0, \pm 1$  für die 'Out-of-plane'-Mode - für das Toluolmonomerion verboten, für das weniger symmetrische Dimer jedoch erlaubt ist.

Bei der Verzögerungszeit  $\tau = +1$  ps (Abb. 3.45c) reflektiert das gemessene Elektronenspektrum ausschließlich die Ionisation des Dimers über den  $S_1$ -Zustand, der durch IC von dem  $S_2$ -Zustand aus sekundär besetzt wird. Eine IC zum  $S_0$ -Grundzustand kann man auch hier nicht nachweisen, weil bei der hier verwendeten Probeimpulsenergie, wie oben bereits erwähnt, der hochangeregte  $S_0$ -Zustand nicht zu ionisieren ist. Der Energetik folgend (vgl. Abb. 3.39) sollte sich das Elektronenspektrum des Dimers bis zu  $E_{el}^{\max} = h\nu_1 + h\nu_2 - IP - E_{int} = 0.85$  eV erstrecken, falls die innere Energie  $E_{int}$  in dem Ion genauso hoch ist wie die Vibrationsenergie von 1.55 eV in dem  $S_1$ -Zustand. Im wesentlichen beobachtet man dies tatsächlich in Abb. 3.45c. Aufgrund dessen und der Tatsache, daß das Maximum des Elektronensignals bei Energien  $E_{el} > 0$  auftritt, kann man schließen, daß die Geometrien des neutralen  $S_1$ - und des ionischen Grundzustandes des Toluoldimers sich nicht sonderlich unterscheiden.

Eine besondere Situation ergibt sich, wenn man die Photoelektronenspektren für eine Pump-Probe-Verzögerungszeit von  $\tau = -0.2$  ps betrachtet (Abb. 3.46). Aufgrund der endlichen Laserimpulslänge kann man bereits zu diesem Zeitpunkt Pump-Probe-Signale messen. Im Unterschied zu dem Fall  $\tau = 0.1$  ps ist die ultraschnelle, nichtadiabatische Kopplungsdynamik jedoch noch nicht weit fortgeschritten bzw. der Anteil der Toluolmoleküle oder -cluster, die die IC bereits vollzogen haben (im Mittel geschieht dies innerhalb von  $\tau_{IC}^{(2)} = 50$  fs), ist wesentlich kleiner als bei  $\tau = 0.1$  ps oder gar  $\tau = 1$  ps. Dies äußert sich darin, daß in Abb. 3.46a im Vergleich zu Abb. 3.44a der  $S_1$ -Anteil bei sehr kleinen Elektronenenergien erst sehr schwach ausgeprägt ist. Für das Toluoldimer ist zwar der  $S_1$ -Anteil in Abb. 3.46b höher, dies ist jedoch in erster Linie dadurch bedingt, daß das Verzweigungsverhältnis für die  $S_2 \rightarrow S_1$ -Zustandskonversion beim Dimer (s. oben) wesentlich größer ist. Vergleicht man das Monomer- (Abb. 3.46a) und das Dimerspektrum (Abb. 3.46b), so bemerkt man die deutliche Verschiebung der rechten Flanke bzw. des Maximums bei der Toluoldimerverteilung, deren Ursache in dem um etwa 0.5 eV (s. oben) niedrigeren Dimerionisationspotential liegt.

Bei der Gegenüberstellung der Dimerspektren für  $\tau = -0.2$  ps (Abb. 3.46b) und



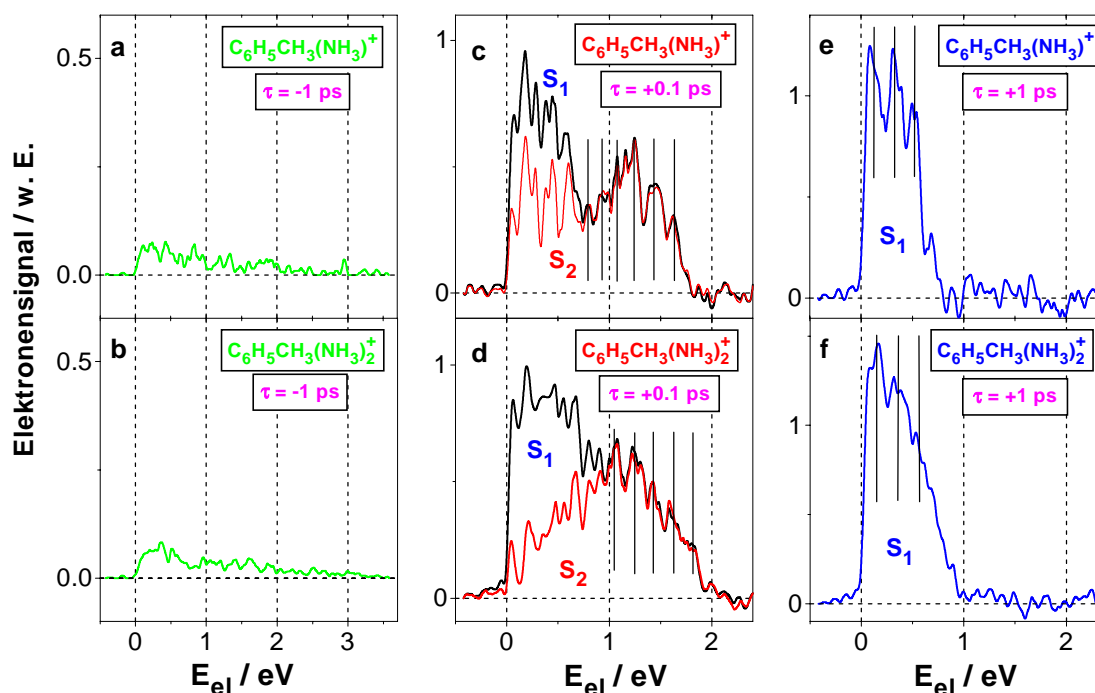
**Abbildung 3.46:** Elektronenspektren des Toluolmonomer- (a) und des Toluoldimerions (b) bei der Verzögerungszeit  $\tau = -0.2$  ps. Man erkennt beim Dimerspektrum (b) deutlich die energetische Trennung der von der Ionisation aus dem  $S_1$ - bzw.  $S_2$ -Zustand stammenden Beiträge sowie die Verschiebung des Maximums und der rechten Flanke im Vergleich zum Monomerspektrum (a).

$\tau = 0.1$  ps (3.45b) fällt in dem ersten Fall die deutliche energetische Trennung der von der Ionisation aus dem  $S_1$ - bzw.  $S_2$ -Zustand stammenden Beiträge sofort auf. Diese ist hauptsächlich dadurch bedingt, daß der  $S_1$ -Peak bei  $\tau = -0.2$  ps beträchtlich schmaler ist als zu späteren Zeitpunkten (vgl. Abb. 3.46b und 3.45c). Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte sein, daß, da die Geometrien des Toluoldimers in dem Grund- und in den angeregten Zuständen nicht identisch sind, nach der Anregung bzw. unmittelbar nach der IC (bei der auch intermolekulare Freiheitsgrade aktiviert werden können) erst eine auf die Clusterstruktur bezogene geometrische Relaxation erfolgt, die zeitlich zu den beteiligten intermolekularen Freiheitsgraden (z.B. intermolekulare Torsions- oder Biegeschwingung) korreliert ist und sich deshalb innerhalb weniger 100 fs vollzieht. Erst mit Erreichen der neuen Geometrie ist dann der volle Franck-Bereich für vertikale Übergänge in das Ion zugänglich, was zu der beobachteten Verbreiterung des zu  $S_1$  gehörigen Photoelektronenspektrums führen kann. Diese sehr plausible Vermutung

wird auch dadurch weiter bekräftigt, daß sich das Maximum der Elektronenverteilung bei etwa 0.2 eV mit Zunahme der Pump-Probe-Verzögerungszeit  $\tau$  *nicht* verschiebt (vgl. Abb. 3.46b und 3.45c).

Ein sehr erstaunliches Ergebnis für  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3)_2$  [und ebenso für die  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_3)_n$ -Heterocluster] ist, wie im Falle von Benzol, der Umstand, daß die Ionen vor der Beschleunigung im Flugzeitmassenspektrometer trotz eines Schwingungsenergiegehaltes von bis zu 2.4 eV kaum dissoziieren- einer Energie weit oberhalb der Dissoziationsschwelle des Dimerions. Dieses Resultat kann man nur durch die Annahme verstehen, daß die hohen Vibrationsenergien für eine lange Zeitspanne vorzugsweise in *intramolekularen* Schwingungen der Clusterionen konzentriert sind. Der Energietransfer zu den *intermolekularen* Vibrationen in dem Toluoldimer scheint sehr langsam vorstatten zu gehen, so daß eine Fragmentation der Ionen während ihrer Aufenthaltszeit von wenigen 100 ns in dem Abzugsbereich des Massenspektrometers (s. Kap. 2.2.2.1) nicht in großem Maße erfolgt. Zum Vergleich durchgeführte Experimente mit einer schmalen und einer breiten Clusterverteilung im Molekularstrahl (was man z.B. durch eine Erhöhung der Toluolkonzentration erreicht) ergeben keine signifikanten Unterschiede bei den Elektronensignalverhältnissen. Man kann daher ausschließen, daß das Dimerionensignal von einer Fragmentation des Trimers überdeckt wird.

In Abb. 3.47 sind in Analogie zu den oben gezeigten Photoelektronenspektren des Toluolmonomers und -dimers diejenigen für die  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3$ - und  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_3)_2$ -Heterocluster dargestellt, und zwar jeweils für die drei Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau = -1$  ps (Abb. 3.47a und b),  $\tau = 0.1$  ps (Abb. 3.47c und d) und  $\tau = +1$  ps (Abb. 3.47e und f). Die Signale für die negative Verzögerungszeit (Abb. 3.47a und b) sind hier zu schwach, um die Absenkung des Ionisationspotentials im Vergleich zum Toluolmolekül zuverlässig angeben zu können. Sie deuten allerdings darauf hin, daß in etwa die Größenordnung wie beim Toluoldimer erreicht wird. Wie im Spektrum der Abb. 3.44 für das Toluolmonomer ist auch in den Elektronenspektren der Abb. 3.47 (c-f) die Struktur einer Schwingungsprogression mit Energieintervallen von circa 0.2 eV zu erkennen, die deshalb ebenfalls der  $\nu_8$ -Mode des Toluolions zugeordnet werden kann. Wie im Falle des Toluoldimers sind auch die Elektronenspektren der  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_3$ - und  $\text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3 \cdot (\text{NH}_3)_2$ -Cluster gegenüber denjenigen für das Toluolmolekül erheblich verbreitert (mit einer zu erwartenden stärkeren Ausprägung bei einer Anlagerung von zwei Solvatmolekülen). Dies ist auf die Störung durch die Ammoniak-



**Abbildung 3.47:** Photoelektronenspektren für die  $C_6H_5CH_3 \cdot NH_3$ - und  $C_6H_5CH_3 \cdot (NH_3)_2$ -Heterocluster für die drei Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau = -1$  ps (a und b),  $\tau = 0.1$  ps (c und d) und  $\tau = +1$  ps (e und f). Der Untergrund (a bzw. b) ist von den Elektronenspektren bei  $\tau = +0.1$  ps (c, d) und  $\tau = +1$  ps (e, f) jeweils bereits abgezogen. Die Struktur in den Spektren (c) - (f) kann man der gleichen Schwingungsprogression wie in Abb. 3.44 zuordnen.

moleküle zurückzuführen, die nicht nur die nichtadiabatische Kopplung zwischen der  $S_2$ - und der  $S_1$ -Potentialenergiefläche sowie die Zerfalldynamik des  $S_1$ -Zustandes beträchtlich verändern, sondern sich auch auf die Energetik des Systems auswirken, wobei die auftretenden Effekte sicher miteinander gekoppelt sind.

### Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden interne Konversionsprozesse in Toluolmolekülen studiert, die man durch 150 fs-Laserimpulse bei 202 nm in ihren elektronischen  $S_2$ -Zustand anregt. Dabei werden nicht nur die isolierten Moleküle betrachtet, sondern auch Abweichungen im Toluoldimer und in Toluol-Ammoniak-Heteroclustern untersucht. Aus der Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ergibt sich eine ultraschnelle Entvölkerung des primär angeregten Zustandes durch IC zu den tiefer liegenden elek-

tronischen  $S_1$ - und  $S_0$ -Zuständen innerhalb von etwa 50 fs für das Monomer wie auch für die kleinen homo- und heterogenen Cluster. Der Zerfall des sekundär besetzten  $S_1$ -Zustandes vollzieht sich in 4.3 ps für das Toluolmolekül und in mehr als 100 ps für die Cluster. Diese Lebensdauern sind in etwa mit den entsprechenden Werten für das Benzolmonomer und -dimer vergleichbar, was qualitativ auch für die Heterocluster zutrifft. Im Gegensatz hierzu liegen die Verzweigungsverhältnisse für die IC  $S_2 \rightarrow S_1$  bei den Toluolspezies um etwa eine Größenordnung über denjenigen für das Benzolsystem.

Die Photoelektronenspektren offenbaren breite Franck-Condon-Regionen für die Ionisation des Toluolmonomers, -dimers und der Heterocluster über den elektronischen  $S_2$ -Zustand, die signifikante Unterschiede in den Geometrien der entsprechenden elektronischen Zustände reflektieren. Die diskrete Struktur in den Elektronenspektren des isolierten wie auch des mit Ammoniakmolekülen umgebenen Toluolions kann man der  $\nu_8$ -Biegemode zuschreiben, wohingegen für das Dimerion die Zuordnung zu einer Kombinationsbande der  $\nu_8$ -Mode mit einer 'Out-of-plane'-Mode lediglich einen Vorschlag darstellt.

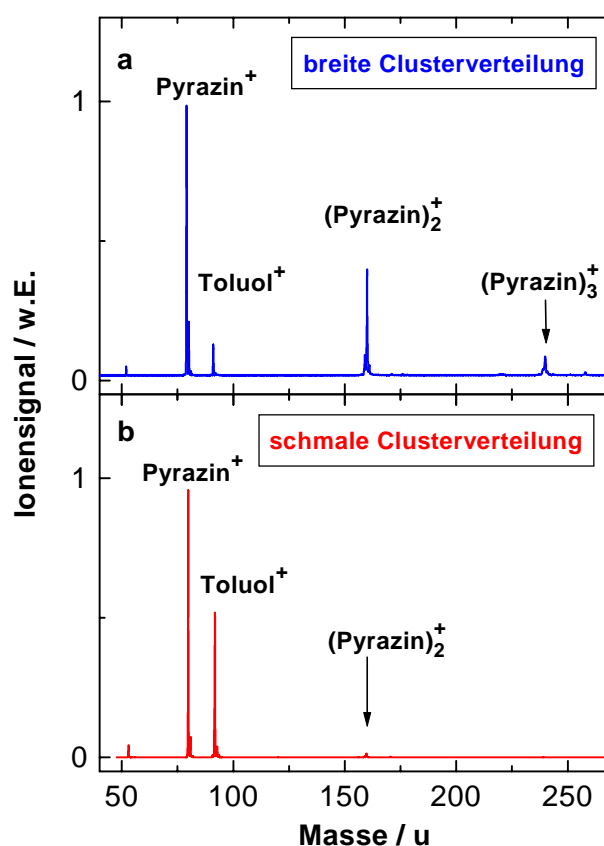
Für Verzögerungszeiten, bei denen die IC des  $S_2$ -Zustandes abgeschlossen ist, beobachtet man erheblich schmalere Elektronenspektren mit niedrigen Photoelektronenenergien, welche die Zunahme der Schwingungsenergie in dem sekundär besetzten  $S_1$ -Zustand widerspiegeln. Die Breite nimmt allerdings bei der Störung des Toluolmoleküls im Dimer bzw. den Heteroclustern zu. Trotz der hohen inneren Energie fragmentieren die verschiedenen Cluster in einem Zeitraum von wenigen 100 ns nur unerheblich. Offensichtlich ist die Überschußenergie in den zugehörigen Ionen vorzugsweise in *intramolekularen* Moden enthalten, die nur schwach an die *intermolekulare* Bindung koppeln.

Zukünftige Experimente könnten den letzten Punkt aufgreifen und die zu erwartenden metastabilen Zerfälle der homo- und heterogenen Toluolcluster untersuchen, indem z.B. die Ionen in der Wechselwirkungszone des Flugzeitmassenspektrometers verzögert abgezogen werden.



### 3.4.2.2 Pyrazin

Die Pyrazinmoleküle in dem Überschallmolekularstrahl wurden durch die adiabatische Expansion von Pyrazindampf (13 mbar) in Helium (1 bar) gekühlt, wobei das Trägergas etwas Pyrazinpulver in der Zuleitung zur gepulsten Düse überströmte. Wie oben bei Toluol wurde ein kleiner Anteil Benzol ( $\sim 0.1$  Vol%) zu Kalibrationszwecken hinzugefügt. Die Strahlparameter wurden so eingestellt, daß Clusterbildung vernachlässigbar war. Dies wird durch die Massenspektren in Abb. 3.48 dokumentiert. Durch Vari-

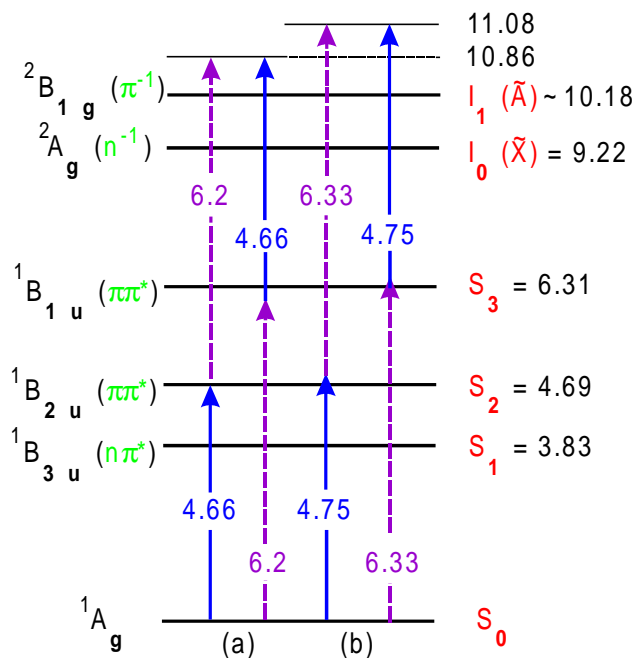


**Abbildung 3.48:** Typische Massenspektren von Pyrazin bei breiter (a) und schmaler (b) Clusterverteilung. Die eingestrahlten Laserwellenlängen sind  $\lambda_1 = 200$  nm und  $\lambda_2 = 267$  nm. Toluol ist zu Kalibrationszwecken hinzugefügt.

ation des Zeitregimes zwischen der Öffnung der gepulsten Düse und des Einstrahlens der Laserimpulse in die Wechselwirkungszone des Flugzeitmassenspektrometers kann man sowohl eine breite Clusterverteilung einstellen (Abb. 3.48a) als auch eine schmale (Abb. 3.48b). In letzterem Falle erfolgt die Anregung der Moleküle an der Vorderfront

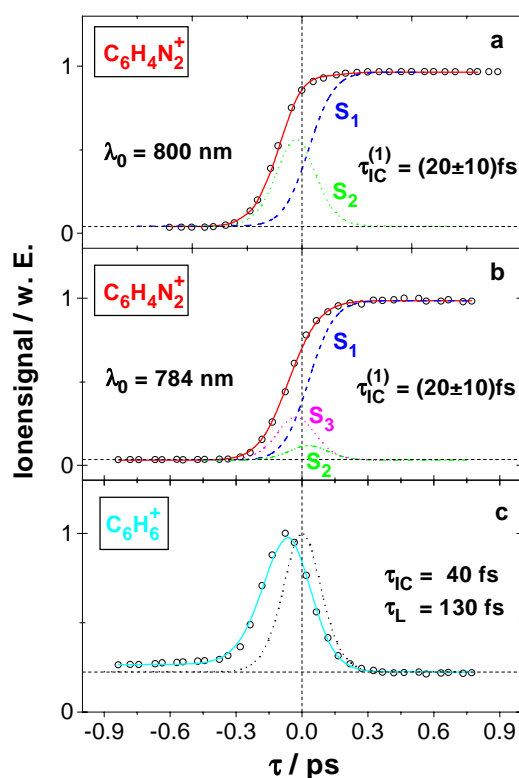
des Molekularstrahls. Dem hier vorzustellenden Experiment lagen letztere Bedingungen zugrunde.

In den Experimenten in dieser Arbeit kamen für die Pump- und Probeimpulse jeweils zwei verschiedene Wellenlängenkombinationen zum Einsatz: (a) 266.7 nm (4.66 eV) und 200 nm (6.2 eV) bzw. (b) 261.3 nm (4.75 eV) und 196 nm (6.33 eV) (vgl. Abb. 3.49).



**Abbildung 3.49:** Potentialenergiediagramm von Pyrazin. Die Energiewerte (in eV) der elektronischen Zustände sind [SD91b, BTP84, IRM88, UI79] entnommen. Die unteren Pfeile repräsentieren die Photonenenergien der Pumpimpulse, während die oberen Pfeile den Probeimpulsphotonen entsprechen. Zwei Kombinationen von Pump- und Probeimpulsen werden eingesetzt: (a)  $h\nu_1+h\nu_2 = 10.86$  eV, (b)  $h\nu_1+h\nu_2 = 11.08$  eV.

Für positive Verzögerungszeiten  $\tau > 0$  ist der Pumpimpuls durch die erste Wellenlänge in (a) und (b) gegeben, während für  $\tau < 0$  die zweite Wellenlänge den Pumpimpuls darstellt. Bei einem Wechsel von positiven zu negativen Verzögerungszeiten wechseln Pump- und Probeimpuls ihre Rollen. Die experimentellen Resultate für beide Kombinationen sind in den Abb. 3.50a und b wiedergegeben. Beide Signale erscheinen auf den ersten Blick sehr ähnlich, allerdings kann man bei genauerer Betrachtung eine signifikante Verschiebung der Anstiegsflanke zu größeren Verzögerungszeiten im Fall (b) im Vergleich zu (a) feststellen. Der Verzögerungszeitnullpunkt ist durch das bekannte



**Abbildung 3.50:** Pyrazinionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den Laserimpulsen bei (a) 267 nm und 200 nm (d.h.  $\lambda_0 = 800$  nm) sowie (b) 261 nm und 196 nm (d.h.  $\lambda_0 = 784$  nm). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungskurven für  $\tau_L = 130$  fs und  $\tau_{IC}^{(2)} = (20 \pm 10)$  fs dar und ergeben sich aus der Superposition der drei im Text diskutierten Anteile. Zur Kalibrierung ist in (c) ein Benzolsignal gezeigt, das sich für (a) and (b) nicht ändert.

Benzolkalibrationssignal definiert (Abb. 3.50c). Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.50 sind simulierte Anpassungskurven. Für die theoretische Anpassung wurde eine resonante kohärente Wechselwirkung zwischen den Pyrazinmolekülen und dem Pumplaserfeld angenommen, was im Rahmen des Modells aus Kap. 2.3 durch optische Blochgleichungen in Verbindung mit einem einfach exponentiellen Zerfall des primär angeregten Zustandes (hier der  $S_2$ - oder  $S_3$ -Zustand) beschrieben wird. Die Zeitabhängigkeit der sekundär bevölkerten Zustände (z.B. des  $S_1$ -Zustandes) wird durch gekoppelte Raten-gleichungen erfaßt sowie die Laserimpulse durch eine  $\text{sech}^2(t)$ -Impulsform mit einer Breite  $\tau_L$  von 130 fs charakterisiert. Auch an dieser Stelle soll noch einmal betont werden, daß die Annahme einer exponentiellen Signalabnahme eine Näherung darstellt, die

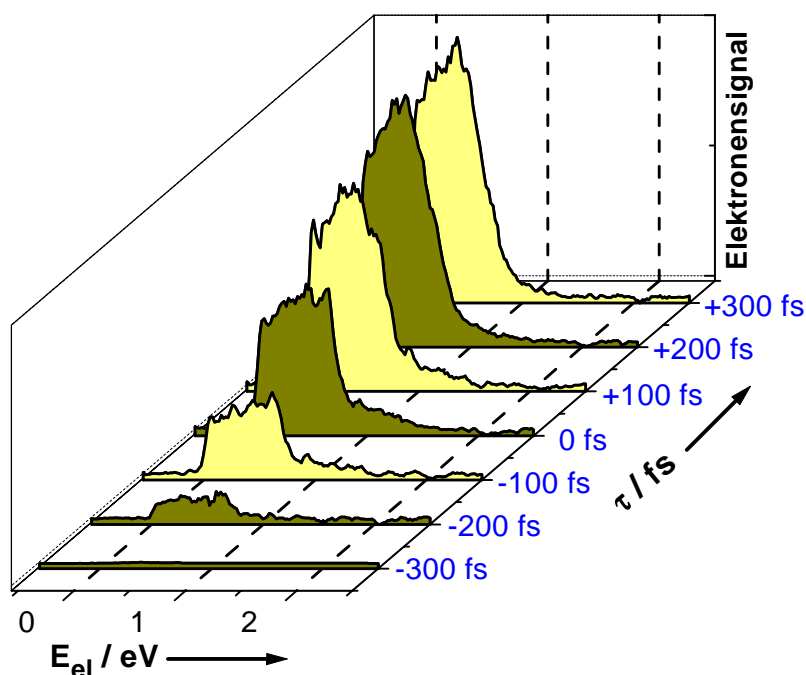
nur deshalb zu einer zufriedenstellenden Anpassung des beobachteten Signalverlaufes führt, weil die wesentlich längere Impulsdauer eine 'Versmierung' der eher gaußförmigen Zeitentwicklung mit sich bringt, so daß die für beide Fälle simulierten Ionensignale keine signifikanten Unterschiede aufweisen. Eine nicht-exponentielle Zeitabhängigkeit des Signals ergeben auch die Rechnungen von W. Domcke und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung).

Für  $\tau \ll 0$  erhält man nur das Untergrundsignal, d.h. die Deaktivierung der hochangeregten Zustände [bei 6.2 eV für (a) und 6.33 eV für (b)] durch IC führt zu niedrigeren elektronischen Zuständen mit einer solch hohen Vibrationsanregung, daß eine Ionisation durch die Probephotonen aufgrund der 'Propensity-Regel' ausgeschlossen ist (vgl. Kap. 3.2.3.2 zur IC in Ethylen). Das Restsignal bei  $\tau \ll 0$  rührt ausschließlich von der Absorption zweier Pump photons her, wie für den Fall (a) durch eine unabhängige Einfarben-Messung bei 200 nm bestätigt wurde. Im Gegensatz dazu führt die IC für  $\tau > 0$  von den primär angeregten  $S_2$ -Zustandsniveaus [bei 4.66 eV für (a) und 4.75 eV für (b)] zu  $S_1$ -Zustandsniveaus mit moderater Schwingungsenergie, welche eine Ionisation durch die hochenergetischen Probephotonen gestattet. Demzufolge kann man auch die starken, nahezu konstanten Ionensignale für  $\tau > 0$  in den Abb. 3.50a und b verstehen. Unten wird gezeigt, daß diese sekundär bevölkerten  $S_1$ -Zustandsniveaus mit einer Zeitkonstanten von ungefähr 20 ps zerfallen.

In dem Verzögerungszeitbereich nahe  $\tau = 0$  finden sich verschiedene Beiträge, welche das ultraschnelle dynamische Verhalten des primär angeregten molekularen Zustandes widerspiegeln. Das bei  $\tau \geq 0$  aus der  $S_2$ -Zustandsanregung durch die 4.66 eV- (a) oder 4.75 eV- (b) Photonen resultierende Pyrazin ionensignal ist aus Franck-Condon-Gründen vernachlässigbar klein (a) oder relativ schwach (b). Das kleine  $S_2$ -Zustandssignal (etwa 10% des Hauptsignals) im Fall (b) ist durch die sehr kurze 'Zerfallszeit' von  $\tau_{IC}^{(2)} = (20 \pm 10)$  fs gekennzeichnet, welche durch die IC zu dem  $S_1$ -Zustand bedingt ist (Wellenpaketdynamik an der konischen Durchdringung, s. oben). Die Ionisationswahrscheinlichkeit für den sekundär besetzten  $S_1$ -Zustand hingegen ist groß und bewirkt das starke Ionensignal für  $\tau > 0$  mit einer zu  $\tau_{IC}^{(2)}$  identischen Anstiegszeit. Innerhalb des beträchtlichen Toleranzbereichs läßt sich kein Unterschied in den jeweiligen Anstiegszeiten der  $S_1$ -Zustandsbeiträge zu den Ionensignalen (gestrichelte Linien in den Abb. 3.50a und b) für die verschiedenen Anregungsenergien (a) und (b) feststellen.

Ein weiterer Beitrag zu den Ionensignalen nahe  $\tau = 0$  ergibt sich aus dem Pump-prozeß durch 6.2 eV- (a) oder 6.33 eV- (b) Photonen bei sehr kurzen, negativen Verzögerungszeiten  $\tau \leq 0$  (gepunktete Linien in den Abb. 3.50a und b). Hier erhält man einen signifikanten Unterschied für die beiden Anregungsenergien (a) und (b). Während die Zeitkonstanten beider angeregter Zustände etwa gleich groß sind [ $\tau_{IC}^{(2)} = (20 \pm 10)$  fs], differieren die Gewichte dieser Beiträge erheblich für die Fälle (a) and (b). Gemäß dem Absorptionsquerschnitt in dieser Spektralregion [BTP84] wird die Anregung bei der kürzeren Wellenlänge (b) effizienter sein. Deshalb kann man das größere Gewicht des Ionensignals in dem Fall (a) nur durch eine wesentlich höhere Ionisationseffizienz im Fall (a) im Vergleich zu Fall (b) erklären. Wahrscheinlich weist der schwingungsmäßig hochangeregte  $S_2$ -Zustand (a) einen deutlichen größeren Franck-Condon-Überlapp mit den korrespondierenden Ionenzuständen auf als der schwach angeregte  $S_3$ -Zustand im Fall (b) (vgl. Abb. 3.49). Die Deaktivierung beider Zustände führt dagegen zu niedrigeren elektronischen Zuständen, die durch die Probephotonen nicht ionisiert werden können. Auf diese Weise kann das für  $\tau \ll 0$  verschwindende Ionensignal, wie oben erwähnt, verstanden werden. Der Vergleich der Lebensdauern  $\tau_{IC}^{(2)}$  des  $S_2$ - ( $S_3$ )-Zustandes für Anregungsenergien in der Nähe von 4.7 eV ( $\tau \geq 0$ ) und von 6.3 eV ( $\tau \leq 0$ ) ergibt keinen merklichen Unterschied. Es soll noch einmal betont werden, daß innerhalb der gegebenen Genauigkeitsgrenzen mögliche Variationen von  $\tau_{IC}^{(2)} = (20 \pm 10)$  fs bei den verschiedenen Anregungswellenlängen nicht auflösbar sind. Die Zuverlässigkeit des durch die Anpassungsprozedur ermittelten Werteintervalls sollte allerdings recht hoch sein, da sie sich darauf stützt, daß die Laserparameter und der Verzögerungszeitnullpunkt mit Hilfe des Benzolkalibrationssignals bestimmt werden.

In einer zweiten Reihe von Experimenten wurden die Änderungen in den Photoelektronenspektren mit fs-Zeitauflösung in demselben Verzögerungszeitbereich gemessen, allerdings bei einer Beschränkung auf die Kombination (a) mit Pump- bzw. Probeimpulsen bei 267 nm und 200 nm. In Abb. 3.51 sind die Elektronenspektren für das Pyrazinon für verschiedene Verzögerungszeiten in dem Intervall  $-300 \text{ fs} \leq \tau \leq +300 \text{ fs}$  wiedergegeben. Dabei wurden die Untergrundsignale subtrahiert, die allein aufgrund der Absorption zweier 6.2 eV-Photonen entstehen. Die Zeitabhängigkeit der integrierten Elektronenspektren entspricht gerade derjenigen der Ionen (Abb. 3.50); es reicht zeitlich von der maximalen Höhe bei  $\tau = +300$  fs bis Null bei  $\tau = -300$  fs. Bei  $\tau = +300$



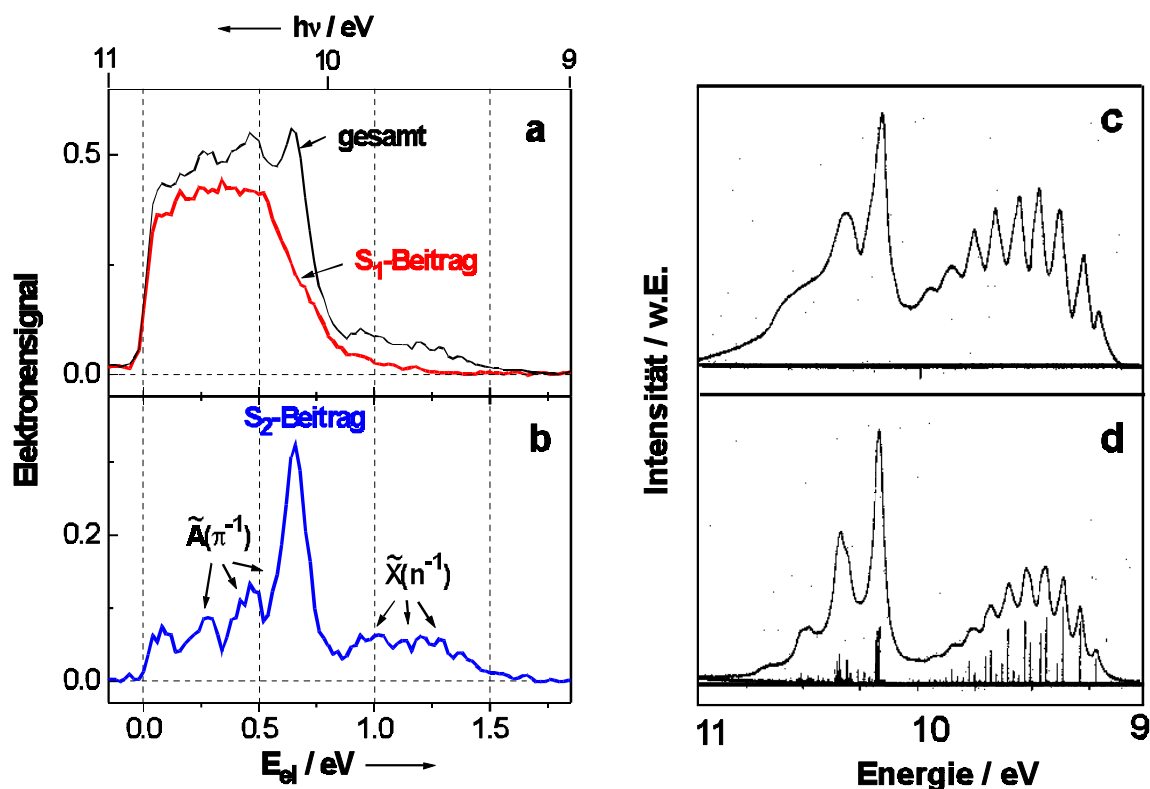
**Abbildung 3.51:** fs-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des Pyrazinions für kleine Verzögerungszeiten zwischen den 130 fs-Laserimpulsen der Wellenlängen  $\lambda_1 = 200$  nm und  $\lambda_2 = 267$  nm.

fs ist die IC  $S_2 \rightarrow S_1$  abgeschlossen und man erwartet ein Elektronenspektrum, das sich energetisch von Null bis  $E_{el}^{max} = h\nu_1 + h\nu_2 - I(\tilde{X}) = 10.86 \text{ eV} - 9.22 \text{ eV} = 1.64 \text{ eV}$  erstreckt. In der Tat umfaßt das gemessene Elektronenspektrum diesen Bereich fast komplett (Abb. 3.50,  $\tau = +300$  fs). Das maximale Elektronensignal tritt bei  $E_{el} \sim 0.5$  eV auf, was einer inneren Energie der Ionen von etwa 1.1 eV entspricht. Da die innere Energie in dem  $S_1$ -Zustand nach der IC etwas über diesem Wert liegt, (s. Abb. 3.49) kann man auf leicht unterschiedliche Geometrien dieser beiden Zustände in Übereinstimmung mit der in der Einleitung (s. dort auch Abb. 3.36) genannten Theorie [SD91b] schließen.

Für  $\tau \sim 0$  differiert das Elektronenspektrum signifikant von dem bei  $\tau = +300$  fs. Die simultane Absorption des Pump- und des Probephotons dominieren für  $\tau \sim 0$ . Bei  $E_{el} = 0$  beginnend, beobachtet man zuerst einen großen Beitrag, der durch eine nahezu konstante Signalstärke bis zu  $E_{el} = 0.7$  eV charakterisiert ist, wo das Signal abrupt abfällt. Diese Kante korreliert über  $E_{el} = h\nu_1 + h\nu_2 - I_1(\tilde{A}) = 10.85 \text{ eV} - 10.18 \text{ eV}$  zu dem angeregten elektronischen Zustand ( $\tilde{A}$ ) des Kations. Die Steilheit

der Kante ist durch die Energieauflösung des Elektronenspektrometers in Kombination mit 130 fs-Laserimpulsen begrenzt, für welche ein Wert ein etwa 40 meV ermittelt wurde ([SRS99], s. auch Kap. 2.2.2.2). Es ist diese scharfe Grenze in dem Elektronenspektrum für  $\tau = 0$  im Vergleich zu der erheblich geringeren Steilheit des Abfalls des Spektrums für  $\tau = +300$  fs in demselben Energiebereich, in der sich die IC vom  $S_2$ - zum  $S_1$ -Zustand sowie die von diesen Zuständen ausgehenden, unterschiedlichen Ionisationsschritte manifestieren. Die schwachen Elektronensignale oberhalb von  $E_{el} = 0.7$  eV haben ihren Ursprung in der Kopplung des  $I_1(\tilde{A})$ - und des  $I_0(\tilde{X})$ -Ionenzustandes (vgl. Einleitung).

Um den Wechsel von der  $\pi\pi^*$ - zu der  $n\pi^*$ -Elektronenkonfiguration noch klarer zu visualisieren, müssen die beiden von den Ionensignalen her bekannten (vgl. Abb. 3.50a) Beiträge  $S_1$  und  $S_2$  getrennt werden, die jeweils von der Ionisation der Pyrazinmoleküle im 'langlebigen'  $S_1$ - bzw. im 'kurzlebigen'  $S_2$ -Zustand herrühren und die bei  $\tau = 0$  infolge der endlichen Laserimpulsbreite überlappen. Zu diesem Zweck wird von dem Gesamtelektronenspektrum bei  $\tau = 0$  der  $S_1$ -Anteil subtrahiert (Abb. 3.52a). Dabei gibt das Spektrum bei  $\tau = +300$  fs die Form des zu  $S_1$  gehörigen Photoelektronenspektrums exakt wieder, da zu diesem Zeitpunkt nur noch der  $S_1$ -Zustand allein bevölkert ist. Die Gewichtung des  $S_1$ -Beitrages entnimmt man der Anpassung in Abb. 3.50a (für  $\tau = 0$ ). Das anschließend gebildete Differenzsignal (Abb. 3.52b) spiegelt den spezifischen Beitrag derjenigen Photoelektronen wieder, die man durch die Ionisation von Molekülen von dem  $S_2$ -Zustand aus erhält. Durch diese wohldefinierte Vorgehensweise werden die zu den unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen  $S_2(\pi\pi^*)$  und  $S_1(n\pi^*)$  gehörigen Photoelektronenspektren klar getrennt. Die Elektronen niedrigerer Energie bis zu 0.7 eV reflektieren den Übergang zum angeregten ionischen Zustand  $I_1(\tilde{A})$ , wie oben diskutiert. Dieser Übergang ist dominant, weil er dem Ausstoß eines  $\pi$ -Elektrons über den angeregten  $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustand entspricht. Der schwächere Teil des Elektronenspektrums hingegen, der von 0.7 eV bis zu 1.6 eV reicht, korrespondiert zu dem ionischen Grundzustand  $I_0(\tilde{X})$ . Infolge der sehr schnellen nichtadiabatischen Kopplung [SDN93] der beiden Ionenzustände (s. Einleitung) werden auch Photoelektronen vom Grundzustand des Ions aus freigesetzt, was durch den Verlust eines Elektrons der n-Konfiguration charakterisiert ist. Das Differenzelektronenspektrum für  $\tau = 0$  (Abb. 3.52b) stimmt sowohl mit einem experimentellen Photoelektronenspektrum (Abb. 3.52c) gut überein, welches durch Einphotonenionisation unter Verwendung ein-



**Abbildung 3.52:** Gesamtelektronenspektrums des Pyrazinions bei  $\tau = 0$  um den  $S_1$ -Anteil (a) enthüllt den wahren  $S_2$ -Zustandsbeitrag (b), welcher mit dem gemessenen [WKS99] HeI-Photoelektronenspektrum (c) wie auch mit dem berechneten [SDN93] Spektrum (d) vergleichbar ist.

er He I VUV-Quelle [FAJ72] erhalten wurde, als auch mit dem theoretischen Spektrum (Abb. 3.52d) der Gruppe von W. Domcke [SDN93]. Das Einphotonenionisationsspektrum ist mit dem Zweiphotonenionisationsspektrum über den  $S_2$ -Zustand für  $\tau = 0$  so lange vergleichbar, wie die Wellenpaketpropagation an der konischen Durchdringung in diesem Zustand noch nicht merklich eingesetzt hat.

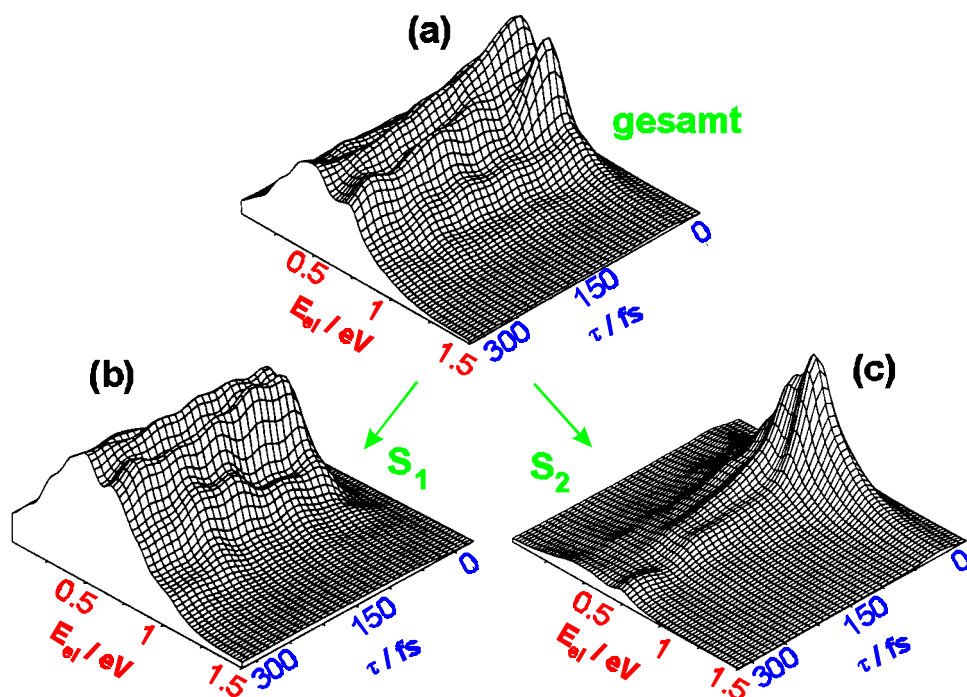
Zusammenfassend kann man sagen, daß die drastische Änderung des Elektronenspektrums, das der Ionisation aus dem  $S_1$ -Zustand heraus entspricht, im Vergleich zu demjenigen des  $S_2$ -Zustandes den ultraschnellen, nichtadiabatischen Übergang von der  $\pi\pi^*$ - zu der  $n\pi^*$ -Elektronenkonfiguration auf der fs-Zeitskala abbildet.

Die aus den hier vorgestellten Ergebnissen hervorgegangene Publikation [SFR00] hat S. Hahn und G. Stock in allerjüngster Zeit dazu bewogen [HS01], mit Hilfe eines



neuen *ab initio*-Berechnungsschemas die Photoelektronenspektren von Pyrazin in Anlehnung an die experimentellen Parameter dieser Arbeit realistisch zu simulieren (W. Domcke und seine Mitarbeiter hatten bei ihren entsprechenden Rechnungen Impulsdauern von 6 fs angenommen, die in dem hier relevanten UV-Spektralbereich bislang nicht erzeugt werden können). S. Hahn und G. Stock gingen dabei von einem vier Moden (total symmetrisch:  $v_1, v_{6a}, v_{9a}$ , nicht total symmetrisch:  $v_{10a}$ ) umfassenden vibronischen Kopplungsmodell aus, das die für diese Arbeit wesentlichen niedrigsten drei Singulett-Zustände  $S_0$ ,  $S_1(n\pi^*)$  und  $S_2(\pi\pi^*)$  sowie die beiden niedrigsten Kationenzustände  $I_0(n^{-1})$  und  $I_1(\pi^{-1})$  einschließt. Wie bei den Arbeiten von W. Domcke und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung) erhalten auch diese Autoren für die multidimensionale, kohärente Wellenpaketbewegung auf den an der konischen Durchschneidung gekoppelten  $S_1$ - $S_2$ -Potentialflächen einen raschen primären Zerfall auf einer Zeitskala von 20 fs, innerhalb derer das simulierte  $S_1$ -Signal ansteigt. Die neuesten theoretischen Resultate stehen jedoch nicht nur bzgl. der nichtadiabatischen Kopplungsdynamik in sehr guter Übereinstimmung mit den hier präsentierten experimentellen Ergebnissen, sondern auch die in Abb. 3.53 aus der Arbeit von S. Hahn und G. Stock wiedergegebenen, zeitaufgelösten Photoelektronenspektren sind mit den hier aufgenommenen gut vergleichbar (abgesehen von kleinen Abweichungen bei niederen Elektronenenergien).

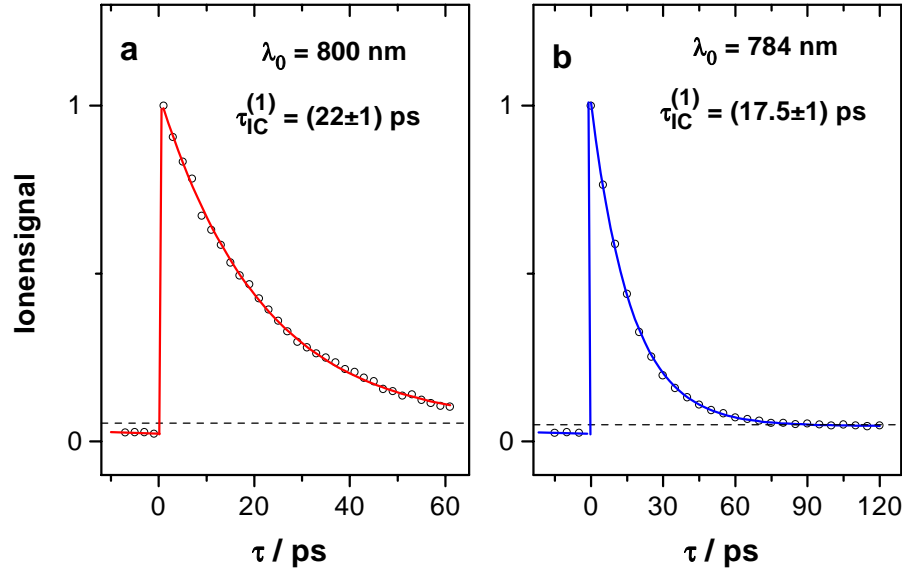
Für längere Verzögerungszeiten ( $\tau \gg 0$ ) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Dynamik der Pyrazinmoleküle in dem nach der IC vom  $S_2$ -Zustand aus besetzten  $S_1$ -Zustand studiert. In Abb. 3.54 sind die zeitabhängigen Ionensignale für die beiden Wellenlängenkombinationen (a) und (b) einander gegenübergestellt. Die Signalanpassung ergibt, daß die Lebensdauer  $\tau_{IC}^{(1)}$  des sekundär bevölkerten  $S_1$ -Zustandes von  $(22 \pm 1)$  ps bei  $\lambda_1 = 267$  nm auf  $(17.5 \pm 1.0)$  ps bei  $\lambda_1 = 261$  nm abnimmt. Den zugrundeliegenden Zerfallsprozeß kann man als IC von dem  $S_1$ - zu dem  $S_0$ -Zustand deuten. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit der in der Einleitung beschriebenen theoretischen Behandlung [SWD92], die einen konischen Schnitt der zugehörigen Potentialenergieflächen vorhersagt. Die etwas höhere Schwingungsenergie des  $S_1$ -Zustandes im Fall (b) in bezug auf (a) bringt vermutlich eine Erhöhung der IC-Rate von  $S_1$  nach  $S_0$  mit sich. Die in dieser Arbeit gemessene Zerfallszeit ist mit dem in der Gruppe von T. Suzuki [WKS99] bei einer Anregungswellenlänge von 262 nm erhaltenen Wert  $(23 \pm 2)$  ps vergleichbar. Die anderen in der Einleitung genannten Arbeiten wurden bei geringeren Anregungsenergien durchgeführt, bei welchen



**Abbildung 3.53:** Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Pyrazin, die von S. Hahn und G. Stock [HS01] unter Annahme eines Viermodenmodells sowie 40 fs-Pump- und Probeimpulsen berechnet wurden. Es sind das Gesamtelektronenspektrum (a) und die aus der Ionisation des  $S_1$ - (b) bzw.  $S_2$ -Zustandes (c) herrührenden Spektren gezeigt.

sich aufgrund der ausgeprägten Anregungsenergieabhängigkeit der  $S_1$ -Lebensdauer der entsprechende Wert auf über 100 ps erhöht.

Den Zerfall des  $S_1$ -Zustandes mit der Zeitkonstanten  $\tau_{IC}^{(1)} = 22$  ps kann man auch anhand der zeitaufgelösten Elektronenspektren des Pyrazinions nachweisen (Abb. 3.55). Hier beobachtet man darüberhinaus das Überleben eines schwachen Photoelektronensignals bei kleinen Elektronenenergien für lange Verzögerungszeiten  $\tau$  in Übereinstimmung mit dem ebenfalls sehr schwachen Ionensignal für  $\tau \rightarrow \infty$  (Abb. 3.54). Dieser Beitrag ist vermutlich auf einen kleinen Anteil der Moleküle zurückzuführen, die nach IC von hoch liegenden Schwingungsniveaus des  $S_0$ -Zustandes aus ionisiert werden. Damit eine solche Ionisation überhaupt möglich ist, muß der Übergang von dem hochschwingungsangeregten  $S_0$ -Zustand zu ebenfalls hochliegenden Niveaus im Ionenzustand führen. Deshalb verursacht dies für lange Verzögerungszeiten die Beschränkung der Elektronenspektren auf niedrige Elektronenenergien (vgl. Abb. 3.54), welche zu ho-



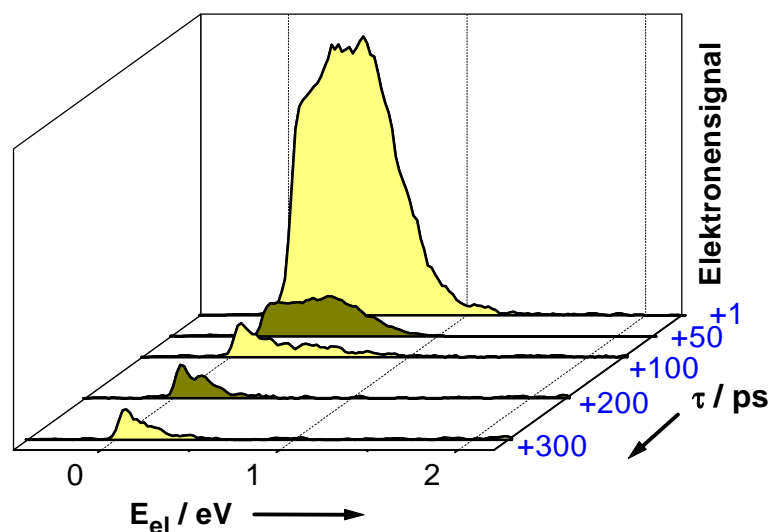
**Abbildung 3.54:** Pyrazin ionenausbau als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  für lange Verzögerungszeiten. (a) Fundamentalwelle bei  $\lambda_0 = 800$  nm ( $\lambda_1 = 267$  nm,  $\lambda_2 = 200$  nm) und (b) Fundamentalwelle bei  $\lambda_0 = 784$  nm ( $\lambda_1 = 261$  nm,  $\lambda_2 = 196$  nm). Man beachte das schwache, aber endliche Signal für  $\tau \rightarrow \infty$ .

hen inneren Energien in den Ionen korrespondieren.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Detektion von Pyrazinphotoionen und -elektronen in Pump-Probe-Experimenten mit fs-Laserimpulsen bei 200 nm und bei 267 nm erlaubt die Untersuchung der Dynamik der IC nach Anregung des elektronischen  $S_2$ -Zustandes. Für den  $S_2$ -Zustand erhält man eine extrem kurze Zeitkonstante  $\tau_{IC}^{(2)} = (20 \pm 10)$  fs, während die Lebensdauer  $\tau_{IC}^{(1)} = (22 \pm 1)$  ps des durch die IC von dem  $S_2$ -Zustand aus bevölkerten  $S_1$ -Zustandes um drei Größenordnungen länger ist. Die Entvölkerung des  $S_2$ -Zustandes wie auch des  $S_1$ -Zustandes kann man durch IC zu niedrigeren elektronischen Zuständen erklären, die durch konische Durchdringungen der entsprechenden Potentialenergieflächen [SD91b] bedingt sind.

Die Zeitabhängigkeit der Photoelektronenspektren für das Pyrazin ion reflektiert auf der fs-Zeitskala den Wechsel der elektronischen Konfiguration im Verlaufe der IC von dem  $S_2$ - zu dem  $S_1$ -Zustand. Die gemessenen Photoelektronenspektren wie auch die Zeitdauer für die nichtadiabatische Kopplungsdynamik stimmen gut mit den



**Abbildung 3.55:** Elektronenspektren des Pyrazinions für lange Verzögerungszeiten zwischen den Pump- (267 nm) und den Probe- (200 nm) Photonen.

theoretischen Resultaten überein, die durch umfangreiche *ab initio*-Rechnungen z.B. in den Gruppen von W. Domcke [SD91a] und G. Stock [HS01] erzielt wurden. Zukünftige Experimente könnten darauf abzielen, mittels kürzerer Laserimpulse die Zeitauflösung bei der ersten Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung beträchtlich zu steigern und dadurch auch die von den Simulationen vorhergesagte kohärente Wellenpaketdynamik an der konischen Durchschneidung nachzuweisen.

### 3.5 Photodissoziationsdynamik von $\text{CF}_2\text{I}_2$ : Dreikörperzerfall und molekulare Dissoziation

Als letztes Beispiel für indirekte Photodissoziationen soll im folgenden Difluordijodmethan ( $\text{CF}_2\text{I}_2$ ) betrachtet werden, das aufgrund der Zahl der beteiligten Zustände und Parallelkanäle die im Vergleich zu den in den vorherigen Unterkapiteln betrachteten Systemen reichhaltigsten und interessantesten Strukturen aufweist. Aufgrund der nicht vorhandenen *ab-initio*-Potentialenergieflächenberechnungen<sup>12</sup> und der Komplexität der

<sup>12</sup>Vor allem die beiden schweren Jodatome mit jeweils 53 Elektronen und starken Drehimpuls-Kopplungen lassen für die Rechnungen einen enormen Aufwand erwarten.