

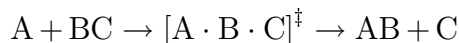
# Kapitel 4

## Bimolekulare Reaktionen

Nachdem im vorausgehenden Kapitel vielfältige Varianten *unimolekularer Reaktionen*



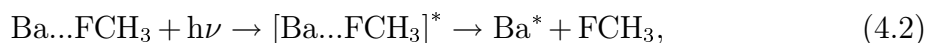
studiert wurden, stehen in diesem Kapitel *bimolekulare Reaktionen*



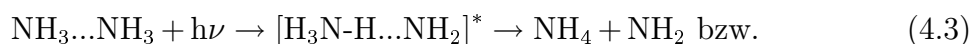
im Mittelpunkt des Interesses, bei denen chemische Bindungen nicht nur gebrochen, sondern auch neue geknüpft werden. Dies ist der allgemeinere und deshalb bedeutendere Fall. Die Studien zu den unimolekularen Reaktionen stellen eine Basis und einen wertvollen Erfahrungshintergrund für solche komplexeren Experimente und weitergehenden Fragestellungen dar. Im folgenden werden die photoinitierte Intraclusterreaktion in Barium-Methylfluorid

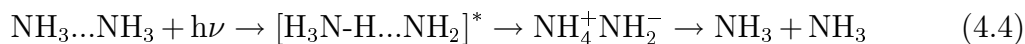


mit dem Konkurrenzkanal



als Prototyp für Ladungstransferreaktionen sowie die photoinduzierte Wasserstoffatom-Transfer-Reaktion





in Ammoniakclustern untersucht. Letztere dient als Beispiel für die Reaktionsdynamik in schwach gebundenen, polaren Molekülkomplexen und wird hier als Modellfall für die Kontrolle der zugehörigen Fragmentverteilungen mit Hilfe zusätzlich eingestrahelter, geeignet gewählter Kontroll-Laserimpulse diskutiert.

## 4.1 Laserinitiierte Intracluster-Reaktion in Barium-Methylfluorid: Mechanismus und Femtosekündendynamik

### 4.1.1 Stand der Forschung

In diesem einführenden Unterkapitel werden zunächst ein Überblick über sogenannte *'Harpooning'-Reaktionen* im allgemeinen vermittelt und exemplarisch entsprechende Studien in *van der Waals (vdW)-Komplexen* unter besonderer Berücksichtigung der für diese Arbeit relevanten Aspekte diskutiert. Anschließend wird der spektroskopische Kenntnisstand zu dem hier interessierenden System Ba...FCH<sub>3</sub> ('...' deutet eine vdW-Bindung an) dargestellt.

#### 4.1.1.1 Harpooning-Reaktionen

M. Polanyi führte vor über 70 Jahren das *'Harpooning'-Modell* ein, mit dessen Hilfe er extrem große Reaktionsraten mit zugehörigen Querschnitten von bis zu 200 Å<sup>2</sup> für Reaktionen von Alkaliatomen mit Halogenverbindungen zu erklären vermochte [Pol32]. Seitdem kann man auf eine lange Historie zahlreicher experimenteller und theoretischer Studien von Ladungstransfer- (Harpooning-) Reaktionen zurückblicken (s. z.B. [DM79] und die dort angegebenen Referenzen). Hierfür dienten in der *'Alkaliära'* von Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen Reaktionen von Alkaliatomen mit Halogenverbindungen als prototypische Beispiele, wobei in diesem Zusammenhang insbesondere die Arbeiten der Gruppen von D. Hershbach (z.B. [Her62, Her66, Her73]) und Y. T. Lee (z.B. [Lee87, WMC88, WMS91]) hervorzuheben sind.

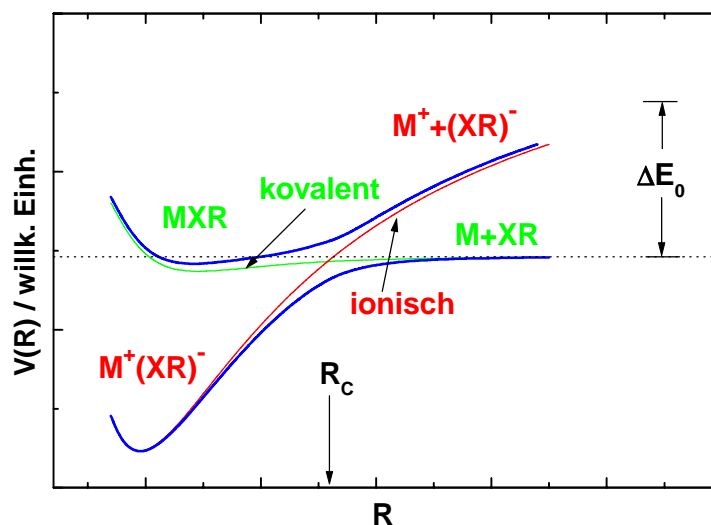
Als ersten Schritt einer Harpooningreaktion stellt man sich vor, daß das Valenzelektron des Metallatoms M (Alkali oder Erdalkali) auf die Halogenverbindung XR übergeht (mit X als Halogenatom und R z.B. als organischem Rest oder weiterem Halogenatom). Ein solcher Übergang, bei dem lediglich das leichte Elektron seinen Ort wechselt, ist selbst bei großen Abständen der Reaktanden (5 bis 10 Å) möglich. Sobald er stattgefunden hat und infolgedessen ein Ionenpaar  $M^+ (XR)^-$  entstanden ist, ziehen die stark attraktiven Coulomb-Kräfte die beiden entgegengesetzt geladenen Ionen zueinander. Dem folgt die Bildung des  $M^+X^-$ -Moleküls und die gleichzeitige Dissoziation des instabilen  $(XR)^-$ -Moleküls bzw. die Abstoßung des Molekülrests R. Dem Metallatom dienen in einem metaphorischen Sinn sein Valenzelektron gleichsam als 'Harpune' sowie die Coulomb-Wechselwirkung als Seil, um das Halogenatom zu sich zu ziehen.

Eine einfache Abschätzung der Reichweite dieser 'Harpune' erhält man aus der Betrachtung der Energieverhältnisse beim Ladungstransfer [LB87]. Zunächst stellt man fest, daß das Ionisationspotential des Metallatoms die Elektronenaffinität des Moleküls XR übersteigt, so daß bei großen Abständen der Ladungstransfer endoergisch ist und bei thermischen Stoßenergien nicht stattfinden kann. Bei Annäherung der Reaktanden hingegen kann der Prozeß erfolgen, da nun in dem Maße, in dem das Elektron von dem Metallatom getrennt wird, zusätzliche, aufgrund der Ionenpaarbildung gewonnene Coulomb-Energie zur Verfügung steht.

In Abb. 4.1 sind schematisch die sich kreuzenden Potentialkurven für die Reaktion  $M + XR$  dargestellt. Bei gleicher Symmetrie der ionischen und der kovalenten Potentialkurve stoßen sich die beiden Kurven im adiabatischen Bild typischerweise ab, so daß in diesem Falle eine *vermiedene Kreuzung* vorliegt. Man erkennt, daß der größte Abstand  $R_C$ , bei welchem ein Ladungstransfer energetisch möglich ist, sich als Lösung der Gleichung

$$-\frac{e^2}{R_C} + \Delta E_0 = -\frac{C_6}{R_C^6} \simeq 0 \quad (4.5)$$

ergibt. Dabei ist  $\Delta E_0$  die Endoergizität, wie man sie als Differenz der Ionisationsenergie des Metallatoms und der vertikalen Elektronenaffinität des Halogens erhält. Der Term  $-e^2/R_C$  beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung und  $C_6/R_C^6$  die langreichweitige Dispersionswechselwirkung, welche jedoch bei dem Abstand  $R_C$  relativ zu  $-e^2/R_C$  vernachlässigt werden kann. Aufgrund der starken Coulomb-Anziehung erfolgt die Reaktion unmittelbar und vollständig nach dem Elektronenübergang. Dem entspricht ein



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der (vermiedenen) Kreuzung der Potentialkurven von  $M + XR$  zur Veranschaulichung des Harpunmodells. Bei Verringerung des Abstandes  $R$  zwischen dem Metallatom und dem Molekül  $XR$  erfolgt am Kreuzungspunkt  $R_C$  ein Übergang von der kovalenten zur ionischen Potentialkurve. Mit der Bildung von  $M^+X^-$  wird die kovalente Bindung zwischen dem Halogenatom  $X$  und dem Molekülrest  $R$  gebrochen. Der asymptotische Energieabstand  $\Delta E_0$  ist die Differenz zwischen dem Ionisationspotential von  $M$  und der (vertikalen) Elektronenaffinität von  $XR$ .

Wechsel von der kovalenten zur ionischen Potentialkurve, allerdings nur für Stoßparameter, die nicht größer als  $R_C$  sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kommen sich die Reaktionspartner für einen Elektronenübergang bzw. für die damit verbundene Reaktion nicht nahe genug. Der Reaktionsquerschnitt ist deshalb durch  $\sigma_R \simeq \pi R_C^2$  gegeben.

Gl. 4.5 hat zur Folge, daß der Abstand  $R_C$  mit abnehmendem Ionisationspotential des Metalls  $M$  größer wird, weshalb  $\sigma_R$  für Alkaliatome und für eine vorgegebene Halogenverbindung  $XR$  in der Reihenfolge  $X = Li, Na, \dots, Cs$  anwachsen sollte. Dieser einfache Mechanismus bietet eine qualitative Erklärung sowohl für die großen Absolutwerte der Alkali-Halogenreaktionsquerschnitte als auch für die Trends, die sich aus einer Änderung des Metalls oder der Halogenverbindung ergeben. Er sagt noch größere Querschnitte für elektronisch angeregte Metallatome voraus, da deren Ionisationsenergien kleiner sind. Eine experimentelle Bestätigung dieser Vorhersagen gelang Y. T. Lee und seinen Mitarbeitern [WMS91], indem sie z.B. den Reaktionswirkungsquerschnitt für das System  $Na^* + CH_3Br$  bei Anregung des Na-Atoms in seinem  $3^2P$ -

Zustand mit demjenigen für den  $4^2S$ -Zustand verglichen.

#### 4.1.1.2 Photoinduzierte chemische Reaktionen in vdW-Komplexen

In den vergangenen Jahren wurde eine Reihe von Studien zu photoinduzierten chemischen Reaktionen, d.h. insbesondere zu Ladungstransferreaktionen, in vdW-Komplexen durchgeführt. Pionierarbeit bei der Etablierung der Methode wurde dabei insbesondere von B. Soep (s. [JS83]) und C. Wittig (s. [BRC85]) sowie ihren jeweiligen Mitarbeitern geleistet.

Eine parallele Entwicklung vollzog sich in bezug auf Arbeiten zu Adsorbaten auf Festkörperoberflächen (s. z.B. [DHJ93] und [DH95] sowie Zitate darin): In diesen Experimenten erfolgt ein photoinduzierter Ladungstransfer zwischen Metallsubstraten (z.B. aus Alkalimetallen) und elektronenakzeptierenden Adsorbaten (z.B. organischen Halogenverbindungen). Letztere dissoziieren infolge Elektronenattachments mit anschließender Halogenisierung der Metalloberfläche (vgl. z.B. [YH90, JW91, AGB97] und Zitate darin).

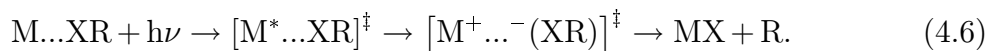
Die in diesem Abschnitt vorgestellte Methode basiert darauf, daß die Reaktionspartner bereits vor der Reaktion in vdW-Komplexen schwach gebunden sind (Halbstoßreaktion). Im Gegensatz zu 'klassischen' Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen, bei denen die Reaktionsbarriere mit Hilfe der kinetischen Energie der Stoßpartner überwunden wird, induziert man die Reaktion durch Lasereinstrahlung. VdW-Komplexe bieten hierbei den Vorteil, daß sich durch geeignete Wahl des Laserlichtes eine Kontrolle des Alignments, der Orientierung sowie des Stoßparameters in chemischen Reaktionen erreichen lassen. Diese sehr viel schärfere Festlegung der Reaktionsbedingungen ermöglicht durch Variation des eingestrahnten Laserlichtes ein gezieltes 'Ausmessen' des Übergangszustandes der Reaktion. Darüber hinaus ist dieser experimentelle Ansatz bei Echtzeitmessungen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, unerlässlich. Ansonsten wäre kein für alle Moleküle einheitlicher Zeitnullpunkt, also simultaner Start der Reaktion, gegeben.

Zur Erzeugung von vdW-Komplexen mit Metallatomen dienen zum einen 'pickup'-Quellen. Die Bildung der Cluster erfolgt dabei im Kreuzungspunkt von Molekularstrahlen der Reaktanden in der Nähe einer Düse; I. V. Hertel und seine Mitarbeiter

nahmen eine Pionierrolle bei ihrer Entwicklung ein [SHT86, HHN91]. Zum anderen werden *Laserablations-Quellen* eingesetzt. Bei diesen wird in einem Gasstrom über einem sich drehenden Metallstab oder einer rotierenden Metallscheibe durch Lasereinstrahlung ein Plasma induziert. In einem Düsenkanal erfolgen anschließend die Kühlung und Clustererzeugung. Diese Methode wurde erstmalig in der Gruppe von R. E. Smalley demonstriert [HLM83].

Die gängigen Nachweismethoden bei Verwendung von ns-Lasern sind Photodepletion der Komplexe in Verbindung mit Flugzeitmassenspektroskopie [CPS87, CPS89, BCP91a, BCP91b] oder Detektion von Fluoreszenzstrahlung nach Bildung elektronisch angeregter Produkte [SWK91]. Üblicherweise werden 'action spectra' [BDJ87, SCN91] aufgenommen, d.h. man mißt die Photodepletion oder die Produktausbeute als Funktion der Anregung der Reaktanden durch Laserstrahlung variabler Frequenz. Hierbei weist eine starke Verbreiterung der Action-Spektren im Vergleich zu den entsprechenden atomaren Linien auf Reaktionsraten im Bereich von  $(10^{12} - 10^{14}) \text{ s}^{-1}$  hin, d.h. auf Reaktionszeiten im sub-ps-Bereich bzw. in der Größenordnung der intramolekularen Schwingungen.

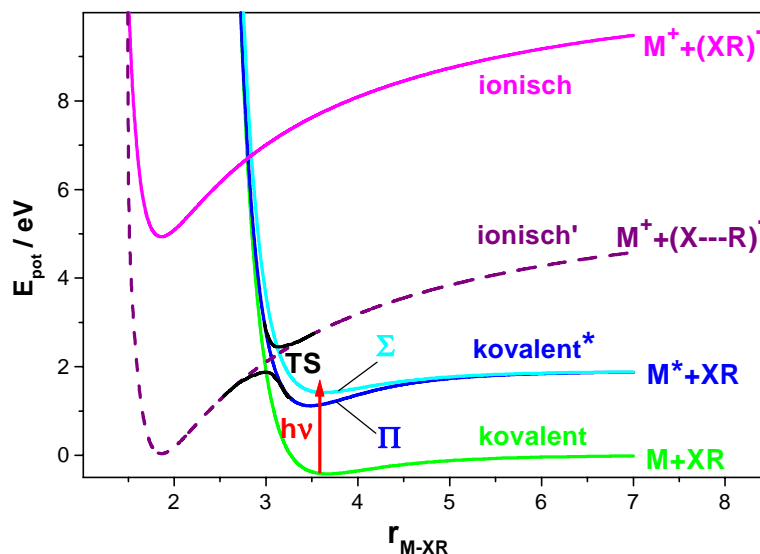
Wie oben bereits angedeutet, besteht eine der Hauptmotivationen für die Untersuchung von Metallatomreaktionen in schwach gebundenen Komplexen darin, daß hierdurch die Möglichkeit einer Übergangszustandsspektroskopie ('*transition state spectroscopy*') [BCP91b], s. auch den Review-Artikel [PZ95]), insbesondere für den Fall der Harpunreaktionen, eröffnet wird. In einer geeignet gewählten spektralen Region fungiert das Metallatom als Chromophor im Komplex und nach elektronischer Anregung reagiert es mit dem Elektronenakzeptor gemäß



Hierbei symbolisieren M das Metallatom, X ein Halogenatom, R einen organischen Rest oder ein zweites Halogenatom und der Stern die elektronische Anregung des Metallatoms. Das Doppelkreuz deutet an, daß die Reaktion  $\text{M}^* + \text{XR}$  entlang der reaktiven Potentialenergiefläche ('potential energy surface', 'PES') über eine intermediären Konfiguration zwischen den Reaktanden und den Produkten verläuft. Es wird ein Übergangszustand (sog. 'transition state' oder 'aktivierter Komplex' bzw. 'Kollisionskomplex') als Sattelpunkt der PES durchlaufen. Der Übergangszustand wird durch den Grundzustandskomplex und die Photoanregungswellenlänge bestimmt bzw. gezielt

selektiert, da sich über eine Variation der Anregungsfrequenz die reaktive PES in verschiedenen Konfigurationen erreichen läßt.

Die zu dem System  $M + XR$  gehörigen Potentialenergien in Abhängigkeit von dem Abstand  $r_{M-XR}$  zwischen dem Metallatom und dem Molekül sind in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Die Grundzustandspotentialkurve  $V(r) = (A_{12}/r^{12}) - (C_6/r^6)$  wurde mit



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der potentiellen Energie für  $M + XR$  in Abhängigkeit von dem Abstand  $r_{M-XR}$  des Metallatoms  $M$  von dem Molekül  $XR$ . Die kovalenten Potentiale (Aufhebung der Niveau-Entartung von  $M^*$  durch die von  $XR$  verursachte Störung) wurden unter der Annahme Bornscher Repulsion und vdW-Anziehung berechnet. Für die ionischen Zustände wurde Bornsche Repulsion in Verbindung mit Coulomb-Anziehung zugrundegelegt. Für die gestrichelte ionische Potentialkurve wurde zusätzlich eine Vergößerung des  $X-R$ -Bindungsabstandes angenommen, so daß eine (vermeidene) Kreuzung mit der angeregten kovalenten Potentialkurve und damit ein Ladungstransfer möglich ist.

Hilfe eines Bornschen Repulsionsterms und eines vdW-Wechselwirkungssterms konstruiert [LB87]. Dies gilt auch für Potentialkurve des angeregten Zustandes unter der Annahme eines kürzeren Bindungsabstandes sowie einer größeren Bindungsenergie. Dabei wird eine Entartung dieses Zustandes durch den störenden Einfluß des Moleküls aufgehoben. Dies kann z.B. dazu führen, daß eine Aufspaltung in mindestens zwei Zustände erfolgt, die sich, je nach der Orientierung des entsprechenden Orbitals des angeregten Elektrons in bezug auf die  $M-X$ -Kernverbindungsachse (im folgenden als  $z$ -Achse

gewählt), energetisch unterscheiden. Hierbei ist die parallele Ausrichtung ( $\Sigma$ ) energetisch ungünstiger als die senkrechte ( $\Pi$ ) (s. zur Veranschaulichung auch Abb. 4.3 weiter unten). Dies läßt sich dadurch verstehen, daß im  $\Pi$ -Fall die Wechselwirkung des  $p_z$ -Orbitals des Halogenmoleküls mit dem in  $z$ -Richtung unbesetzten Metallatomorbital attraktiv ist, während sich bei  $\Sigma$ -Ausrichtung die im M- und X-Atom besetzten Orbitale entlang der  $z$ -Achse ungünstig überlappen.

Der vdW-Koeffizient  $C_6$  läßt sich näherungsweise durch Anwendung der London-Gleichung [LB87] bestimmen, wenn die Ionisationspotentiale sowie die Polarisierbarkeiten des Metallatoms M und des Moleküls XR bekannt sind, während sich der Bornsche Repulsionsparameter  $A_{12}$  aus der vdW-Gleichgewichtsbindungslänge ergibt. Das Bornsche Potential wurde in Verbindung mit der Coulomb-Anziehung auch der Beschreibung der ionischen Wechselwirkung  $V(r) = (A'_{12}/r^{12}) - (e^2/r)$  zwischen  $M^+$  und  $(XR)^-$  zugrundegelegt, wobei die Asymptote der ionischen Kurve aus dem Ionisationspotential des Metallatoms sowie der Elektronenaffinität der Halogenverbindung ermittelt wird. Wie Abb. 4.2 zu entnehmen ist, ist das für den Ladungstransfer nötige Kreuzen der angeregten kovalenten Potentialenergiefläche mit der ionischen bei der Anregungsenergie  $h\nu$  nicht möglich, da einem Elektronentransfer die stark negative Elektronenaffinität der Halogenverbindung entgegensteht. Erst eine Vergrößerung der Bindungslänge X—R zwischen dem Halogenatom und dem Molekülrest deutlich über den Gleichgewichtsabstand hinaus, beispielsweise infolge der Anregung der X—R-Streckschwingung, führt zu einem Anstieg der Elektronenaffinität. Damit ist ein Absenken der potentiellen Energie des ionischen Zustandes  $M^+ \dots (X--R)^-$  verbunden, der zu  $M^+ + (X--R)^-$  adiabatisch korreliert (in Abb. 4.2 durch die gestrichelte Potentialkurve angedeutet). Ist diese Energieabsenkung groß genug, so kann eine Entartung mit dem kovalenten Zustand  $M \dots X-R$  ('vermiedene' Kreuzung, falls die adiabatischen Potentialflächen dieselbe Symmetrie aufweisen) auftreten und infolgedessen der Ladungstransfer stattfinden.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß die in Abb. 4.2 gezeigten Potentialkurven Schnitte durch mehrdimensionale *Potentialenergiehyperflächen* darstellen, die nicht die vollständige Information enthalten. So ist z.B. die ionische Potentialfläche entlang der X—R-Koordinate repulsiv, da  $(X-R)^-$  bzw.  $(X--R)^-$  instabil ist. Dies erklärt, daß nach dem Ladungstransfer nicht nur die neue M—X-Bindung geknüpft, sondern auch die X—R-Bindung gebrochen wird. Der Sattelpunkt der Barriere zu den Reaktionsprodukten stellt den 'transition state' dar, über den das durch den Anre-



gungslaserimpuls präparierte Wellenpaket durch einen 'Ausgangskanal' im multidimensionalen 'Potentialgebirge' zu den Reaktionsprodukten läuft. Die Notwendigkeit einer Vergrößerung des X—R-Abstandes für das Auftreten einer Intracuster-Harpooningreaktion spielt auch bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten System Ba...FCH<sub>3</sub> eine entscheidende Rolle (s. unten).

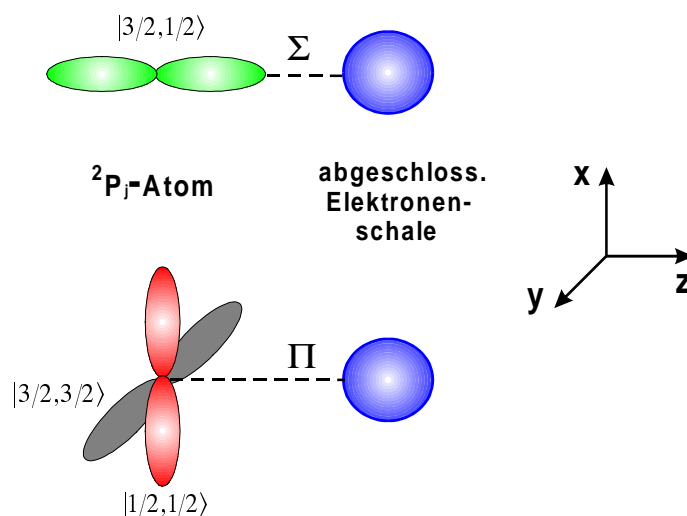
J. C. Polanyi und seine Mitarbeiter haben sich bei ihren Gasphasenexperimenten bislang insbesondere Photodepletionspektren von vdW-Komplexen M<sub>m</sub>...(XR)<sub>n</sub> aus Alkalimetallatomen und Halogenverbindungen zugewandt (s. z.B. [CPS87, CPS89, BCP91a, BCP91b, LPY92]). In [LPY93] führen sie für das Auftreten eines Ladungstransfers in Na<sub>2</sub>...ClCH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>...(ClCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Na...FPh trotz der stark negativen Elektroneffinität der Halogenverbindungen als Erklärung an, daß die Anregung des A<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> Überganges in Na<sub>m</sub> zu einer Vergrößerung der Ladungswolke des Na-Valenzelektrons führt, welche das Halogenatom polarisiert. Dies bewirkt eine Lockerung der Bindung zum (organischen) Rest bzw. eine Vergrößerung des X—R-Abstandes und damit die für den Elektronentransfer nötige Erhöhung der Elektronenaffinität. Ein solcher Mechanismus kann für das System Ba...FCH<sub>3</sub> ausgeschlossen werden, wie die weiter unten präsentierten Rechnungen ergeben. Der sehr große Wirkungsquerschnitt von ~ 6 Å<sup>2</sup> für Na<sub>2</sub>...(ClCH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> im Maximum des diffusen Depletionspektrums bei 635 nm (n = 1) bzw. 615 nm (n = 2), d.h. die sehr hohe Effizienz für den Depletionprozeß nach der Photonenabsorption ist ein Hinweis auf eine für die Harpoonreaktion günstige Geometrie des vdW-Komplexes. Die große Bedeutung der Geometrie bei Harpooningreaktionen ist schon seit langem aufgrund zahlreicher klassischer Experimente mit orientierten Reaktanden bekannt (s. z.B. [BB69, PCB82, HC91, JPS91] und Referenzen darin). Die Breite und die Strukturlosigkeit des Depletionspektrums weisen auf sehr schnelle Reaktionszeiten in der Größenordnung von ~ 10<sup>-13</sup> – 10<sup>-14</sup> s hin.

Im Falle von Na...FPh beobachteten Polanyi et al. eine bimodale Struktur des Depletionspektrums, d.h. jeweils einen breiten Peak auf der blauen wie auf der roten Seite der Na D-Linie (589 nm). Die Autoren erklären dies unter der Annahme einer linearen Struktur für Na...F-Ph dadurch, daß das im Na-Atom angeregte 3p-Orbital zwei verschiedene Orientierungen in bezug auf die molekulare Achse aufweisen kann, nämlich parallel (Σ) und senkrecht (Π) zu dieser. Wie oben bereits angedeutet, führen diese Orientierungen zu zwei energetisch getrennten Zuständen A und B. Eine solche Situation liegt in dem in dieser Arbeit interessierenden System Ba...FCH<sub>3</sub> ebenfalls vor

(s. unten).

In [PWY94] und [PW95] dehnte die obige Arbeitsgruppe ihre Studien auf das System  $\text{Na}\dots(\text{FCH}_3)_n$  aus. In Analogie zu den von I. V. Hertel et al. untersuchten Systemen  $\text{Na}\dots(\text{NH}_3)_n$  [SGN91, HHN91] und  $\text{Na}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$  [SHT88, HHN91] nimmt das Ionisationspotential der  $\text{Na}\dots(\text{FCH}_3)_n$  Komplexe mit zunehmender Clustergröße beträchtlich ab. Das Depletionspektrum umfaßt nun, etwa symmetrisch um die Na D-Linie, drei breite Peaks, die auf drei verschiedene elektronische Zustände  $|j, \Omega\rangle$  unterschiedlicher Energie zurückgeführt werden. Hierbei kann der Gesamtdrehimpuls  $j$  des Na-Atoms ( $^2P_j$ ) aufgrund von Spin-Bahnwechselwirkung die Werte  $1/2$  sowie  $3/2$  annehmen. Infolge der Wechselwirkung der offenen Schale des Atoms mit der abgeschlossenen des Moleküls spaltet der Zustand mit  $j = 3/2$  in zwei Unterzustände auf, die sich durch ihre Projektion  $\Omega = 1/2$  bzw.  $\Omega = 3/2$  auf die internukleare Achse unterscheiden. Das 3p-Orbital kann zwei Orientierungen in bezug auf die Kernverbindungsachse aufweisen, wobei der Zustand  $|3/2, 1/2\rangle$   $\Sigma$ -Charakter und die Zustände  $|3/2, 3/2\rangle$  sowie  $|1/2, 1/2\rangle$   $\Pi$ -Charakter zeigen. Die unterschiedlichen räumlichen Orientierungen bei der Wechselwirkung eines  $^2P_j$ -Atoms mit einem durch eine abgeschlossene Elektronenschale charakterisierten System sind in Abb. 4.3 angedeutet. Eine analoge Situation ist für das zu Na-Atomen isoelektronische  $\text{NH}_4$ -Radikal in einer Ammoniak-Solvathülle gegeben, bei dem ebenfalls ein  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang angeregt und die Entartung des 3p-Orbitals durch die Störung aufgrund eines bzw. mehrerer Solvatmoleküle aufgehoben wird. Diese Aufspaltung in drei Elektronenzustände bei Ammoniakclustern in der H-Transferkonfiguration  $(\text{NH}_3)_{n-2}\dots\text{NH}_4(3p_{x,y,z})\dots\text{NH}_2$  mit  $\text{NH}_4$ -Radikalen als Chromophoren ist auch in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung, wie in Kap. 4.2.2 gezeigt wird.

In [CEH97b] dehnte die Gruppe von J. C. Polanyi die Untersuchung des  $\text{Na}\dots\text{FCH}_3$ -Systems auf die Komplexe  $\text{Na}\dots\text{ClCH}_3$  und  $\text{Na}\dots\text{BrCH}_3$  aus, um den jeweiligen Einfluß der verschiedenen Halogenatome zu studieren. Ein wichtiges Resultat ihrer *ab initio*-Rechnungen zur Struktur und Energetik der vdW-Komplexe ist, daß die stabilste Geometrie der Cluster diejenige ist, bei der sich das Alkaliatom auf der gleichen Seite wie das Halogenatom befindet, was auch die Notation  $\text{M}\dots\text{XR}$  bewußt impliziert. Ein analoges Ergebnis hatten auch Trenary et al. [TIK77, TIK78] bei ihren *ab initio*-Rechnungen zu einer Familie molekularer Komplexe erhalten, die Li- und Na-Atome sowie die dipolaren Moleküle  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCl}$  umfaßte. Experimentelle Evidenz für diese Struktur ergibt sich zum einen, wie bereits oben erwähnt, aus den sehr hohen



**Abbildung 4.3:** Schematisches Diagramm zur Wechselwirkung eines  $^2P_j$ -Atoms mit einem System mit geschlossener Elektronenschale. Dargestellt sind die räumlichen Orientierungen der zu den Zuständen  $|j, \Omega\rangle$  gehörigen Elektronendichteverteilungen, die zu einer Aufhebung der Energieentartung führen. Die atomaren p-Orbitale können parallel ( $\Sigma$ ) oder senkrecht ( $\Pi$ ) in Bezug auf die Kernverbindungsachse ausgerichtet sein.

Reaktionsquerschnitten, zum anderen aber auch daraus, daß der Reaktionsquerschnitt für  $\text{Na}\dots\text{FCH}_3$  um eine Größenordnung über denjenigen für  $\text{Na}\dots\text{ClCH}_3$  und  $\text{Na}\dots\text{BrCH}_3$  liegt. Dieser sehr ausgeprägte Unterschied ließe sich nicht verstehen, falls das Na-Atom auf der Seite des für alle Cluster gleichen Methylrestes gebunden wäre. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, daß das in der vorliegenden Arbeit betrachtete System  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  ebenfalls als Geometrie minimaler Energie die Struktur aufweist, bei welcher sich das Ba-Atom gegenüber dem F-Atom befindet (s. unten).

Die *ab initio*-Rechnungen von Polanyi et al. ergaben desweiteren für den elektronischen  $3^2S$ -Grundzustand, daß mit zunehmender Elektronenaffinität des Halogenatoms die vdW-Bindungsenergie, der intermolekulare Biegewinkel, die Frequenzen der intramolekularen X—C-Streckschwingung und der intermolekularen vdW-Streckschwingung zunehmen, während der inter- wie auch der intramolekulare Abstand abnehmen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den elektronischen  $3^2P$ -Anregungszustand mit den zur Na...X-Achse fast senkrechten Orbitalen  $3^2P_{x,y}$  und dem parallelen Orbital  $3^2P_z$  (s. zur Illustration auch Abb. 4.3). Für  $\text{Na}\dots\text{FCH}_3$  ist dieser Zustand in völliger Analogie zum  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -System mit einer fast linearen Struktur, einer deutlich größeren Bindungs-

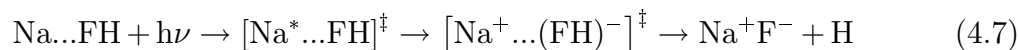
ergie als im Grundzustand sowie einer verkürzten intermolekularen Bindungslänge  $r_{Na...F}$  verbunden. Dabei ist  $3^2P_z$  wesentlich schwächer gebunden als  $3^2P_{x,y}$  (s. Abb. 4.2 und obige Begründung). Für die  $3^2P_{x,y}$ -Zustände in  $Na...ClCH_3$  und  $Na...BrCH_3$  sind die Bindungsenergien wie im  $3^2S$ -Zustand geringer und für  $3^2P_z$  sogar repulsiv.

Die Peaks in den Depletionspektren von  $Na...FCH_3$ ,  $Na...ClCH_3$  und  $Na...BrCH_3$  konnten von Polanyi und seinen Mitarbeitern anhand der berechneten Anregungsspektren auf die im Vergleich zur Na-D-Linie rotverschobenen  $3^2S \rightarrow 3^2P_{x,y}$ -Übergänge sowie die blauverschobenen  $3^2S \rightarrow 3^2P_z$ - und  $3^2S \rightarrow 4^2S$ - bzw.  $3^2S \rightarrow 3^2D$ -Übergänge zurückgeführt werden. Dabei wird das in isolierten Na-Atomen aufgrund von optischen Auswahlregeln bestehende Verbot für die beiden Übergänge mit  $\Delta J \neq \pm 1$  durch die von der Clusterumgebung verursachte Störung abgeschwächt. Darüber hinaus gelang ihnen mit Hilfe ihrer Rechnungen auch eine Zuordnung deutlich ausgeprägter, längerer Progressionen in den sehr breiten Depletion-Peaks. Dabei werden insbesondere zahlreiche Obertöne der  $Na...X$ -Streckschwingung angeregt, was in deutlichem Kontrast zum Depletionspektrum von  $Ba...FCH_3$  steht (s. folgendes Unterkapitel). Ein weiterer Unterschied, der auf der langen Progression in  $Na...FCH_3$  beruht, besteht darin, daß für  $Na...FCH_3$  die beobachtete Lebensdauer der  $3^2P$ -Zustände von der Wahl der Anregungsenergie abhängt. Dies trifft für  $Ba...FCH_3$  nicht zu, weil vom schwingungslosen Grundzustand aus durch Franck-Condon-Restriktionen im wesentlichen nur eine (fast) schwingungslose Anregung erfolgen kann (s. unten).

Die Gruppe von J. C. Polanyi hat sich auch sehr intensiv dem System  $Na...FH$  ([CEH97b, CEH97a]) zugewandt<sup>1</sup>, das in vielerlei Hinsicht zu ähnlichen Beobachtungen führt wie für die analogen, oben bereits vorgestellten Systeme. Desweiteren wurden sehr umfangreiche *ab initio*-Rechnungen zu den Potentialenergieflächen des Grundzustandes und der ersten angeregten elektronischen Zustände  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{B}$ ,  $\tilde{B}'$ ,  $\tilde{C}$ ,  $\tilde{D}$  durchgeführt. Ein wichtiges Resultat war hierbei das Auffinden einer nichtadiabatischen Kopplung (s. [TTC98a]) zwischen dem ersten angeregten elektronischen Zustand  $\tilde{A}$  und dem Grundzustand  $\tilde{X}$  (was Balint-Kurti und Yardley für  $Li + HF$  bereits sehr viel früher [BY77] gelungen war), aufgrund derer eine interne Konversion zum Grundzustand und der anschließende Ladungstransfer erfolgen können. Eine Trajektorienrechnung zum 'surface hopping' ergab für den Exciplex des ersten angeregten elektronischen Zus-

<sup>1</sup>Mittlerweile wurde in derselben Gruppe auch das System  $Li...FH$  ebenso gründlich studiert [HOP00].

tandes eine Lebensdauer im Bereich von 500 fs bis 1 ps. Die Zerfallszeiten der  $\tilde{B}$ - und  $\tilde{B}'$ -Zustände könnten noch kürzer sein, da diese Zustände eine konische Durchdringung zum  $\tilde{A}$ -Zustand aufweisen. Neben der Harpooningreaktion



existiert auch der nichtreaktive Konkurrenzkanal eines Brechens der vdW-Bindung zwischen dem Na-Atom und dem HF-Molekül, also einer einfachen Photofragmentation des Clusters,



Ein analoger Konkurrenzkanal wie auch die nichtadiabatische Kopplung zu einem tiefer liegenden elektronischen Zustand sind für den Ablauf der Intraclusterreaktion in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  ebenfalls von entscheidender Bedeutung, wie unten deutlich wird.

Die Gruppe von C. Wittig (s. [BRC85, RBW86, BNR86, WSB88, WEL88, CHO89, SCO90, SZW90] und [SCN91, SCB92, CHS92, SWS93, ZDS95, ZRD96]) beschäftigte sich mit Reaktionen in Molekül-Molekül-Komplexen wie  $\text{HX}\dots\text{CO}_2$  oder  $\text{X}\dots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Dabei wird eines der Moleküle photodissoziiert und anschließend reagiert eines seiner Fragmente im elektronischen Grundzustand aufgrund seiner kinetischen Energie mit dem Partnermolekül unter den eingeschränkten geometrischen Bedingungen, die durch die Struktur des ursprünglichen vdW-Vorläuferkomplexes bestimmt werden. Zudem kann in dem nicht dissoziierten Molekül mit Hilfe eines IR-Laserimpulses ein Oberton vor der Reaktion angeregt werden, um letztere zu beeinflussen [LKP99].

B. Soep konzentrierte sich mit seinen Mitarbeitern auf Komplexe aus Metallatomen der 2. Hauptgruppe ( $\text{Ca}, \text{Hg}$ ) und Halogenen ( $\text{Cl}_2, \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}$ ) (s. [JS83, JS84, BJS86, BDJ87, VSW88] und [JDS89, KVT90, SWK91, SAK92, DSB91, KSV95]). Nach  $\text{Hg}\dots\text{Cl}_2$  [JS85, JBD87] studierte die Gruppe insbesondere das System  $\text{Ca}\dots\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Dabei wurden die entsprechenden 'action spectra' durch Emissionsspektroskopie, d.h. mit Hilfe der Chemilumineszenz elektronisch angeregter Reaktionsprodukte erhalten und mit Berechnungen des jeweiligen  $\text{Ca}\dots\text{HX}$ -Anregungsspektrums verglichen. Die Anregung  $\text{Ca}(^1\text{S}_0)\text{-HCl} \rightarrow \{\text{Ca}(^1\text{D}_2, ^1\text{P}_1)\text{-HCl}\}$  führt zu  $\text{CaCl}$ -Reaktionsprodukten nicht nur in den elektronischen  $\text{A}^2\Pi$  und  $\text{B}^2\Sigma^+$ -Zuständen [KLS96], sondern auch im hoch schwingungsangeregten Grundzustand  $\text{X}^2\Sigma^+$  (s. [LES98], Nachweis hier durch LIF von  $\text{CaCl}$ ). Wie bei den oben besprochenen Komplexen mit Natrium als

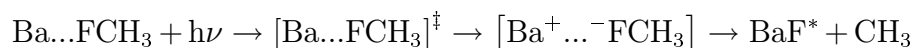
Chromophor wird auch im Falle von Kalzium die Entartung der angeregten Zustände  $^1D_2$  und  $^1P_1$  durch den 'störenden' Einfluß des Halogenmoleküls aufgehoben.

#### 4.1.1.3 Intraclusterreaktion in Barium-Methylfluorid und erste Echtzeit-Untersuchungen zum Harpooningmechanismus

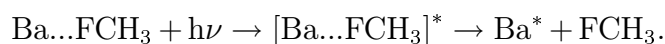
In der vorliegenden Arbeit wird das System Ba...FCH<sub>3</sub> studiert, dessen Spektroskopie in der Gruppe von A. González-Ureña untersucht wurde [SPG97a, SPG97b]. Hierbei kamen eine Laserablationsquelle zur Erzeugung der vdW-Komplexe, ns-Laserimpulse zur Initiierung der Reaktion und zur Ionisation des Elternclusters wie der Produkte sowie Flugzeitmassenspektroskopie zur Detektion zum Einsatz. Die experimentellen Bedingungen waren bis auf die fehlende fs-Zeitauflösung im wesentlichen die gleichen wie diejenigen dieser Arbeit.

Die Messung des Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Signals als Funktion der Ionisationsenergie erlaubt die Abschätzung des Ionisationspotentials des vdW-Komplexes zu  $(4.5 \pm 0.1)$  eV, was sehr nahe an dem von Polanyi et al.(s.o.) für Na...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup> bestimmten Wert von circa 4.4 eV liegt. Das Photodepletion-Spektrum von Ba...FCH<sub>3</sub> weist bei der Anregungsenergie  $h\nu = 2$  eV ( $\lambda = 618$  nm) sehr hohe Reaktionswirkungsquerschnitte von  $(60-70)$  Å<sup>2</sup> auf, während ein zweiter Resonanzbereich um  $h\nu = 2.25$  eV ( $\lambda = 550$  nm) durch eine diffuse Struktur und sehr viel kleinere Reaktionswirkungsquerschnitte von  $(2-4)$  Å<sup>2</sup> gekennzeichnet ist. Diese beiden Bereiche wurden von A. González-Ureña et al. dem elektronischen  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ -Übergang in Barium (welches durch den Einfluß des Methylfluorids gestört wird) zugeordnet. Wie bereits oben allgemein für ein System M...XR erläutert und in Abb. 4.3 veranschaulicht, kann das im Ba-Atom angeregte 6p-Elektronenorbital zwei unterschiedliche Orientierungen in bezug auf die intermolekulare Wechselwirkungsachse aufweisen, was zu zwei energetisch getrennten Zuständen führt. Die energetisch ungünstigere, parallele ( $\Sigma$ ) Ausrichtung wird mit  $\lambda = 553.5$  nm angeregt und der zugehörige Elektronenzustand wurde von A. González-Ureña et al. als  $\tilde{B}$ -Zustand bezeichnet. Die senkrechte ( $\Pi$ ) Orientierung wird mit  $\lambda = 618.2$  nm erreicht und wurde als  $\tilde{A}$ -Zustand klassifiziert. Diese Nomenklatur wird in dieser Arbeit übernommen. Elektronische Zustände, die zu Ba( $^1D$ ) bzw. zu Ba( $^3D$ ) adiabatisch korrelieren und energetisch unterhalb von  $\tilde{A}$  und  $\tilde{B}$  liegen, werden mit  $\tilde{A}'$ ,  $\tilde{A}''$  und  $\tilde{A}'''$  benannt.

Da das 'Action Spektrum' von BaF im wesentlichen das Photodepletion-Spektrum von Ba...FCH<sub>3</sub> widerspiegelt, gaben A. González-Ureña et al. als einen Hauptkanal für den Zerfall des Komplexes in Analogie zu den oben erläuterten Beispielen die photoinduzierte Ladungstransferreaktion (Harpooningreaktion)

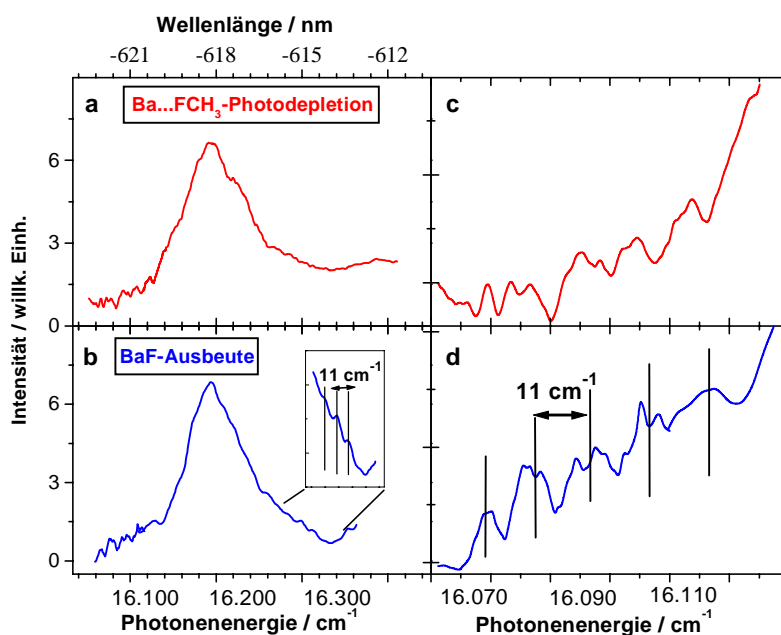


an. Dabei wiesen sie elektronisch angeregtes BaF\* nach, mußten jedoch offen lassen, ob auch BaF im Grundzustand gebildet wird. Zudem stellten sie fest, daß für eine solche Reaktion der F—CH<sub>3</sub>-Gleichgewichtsabstand erheblich vergrößert werden muß. Darüber hinaus beobachteten sie den nicht-reaktiven Kanal eines Brechens der vdW-Bindung:



In [SJG99a] gingen A. González-Ureña und seine Mitarbeiter der Frage der Konkurrenz dieser beiden Photofragmentationskanäle nach Anregung des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes des Ba...FCH<sub>3</sub>-Clusters nach. Aus den Ba\*- und den BaF-Action-Spektren in Verbindung mit dem Ba...FCH<sub>3</sub>-Depletionspektrum ermittelten sie die Reaktionswahrscheinlichkeiten für den reaktiven und den nicht-reaktiven Kanal. Sie beobachteten hierfür eine Oszillation in Abhängigkeit von der Anregungsenergie [(17.795 - 18250) cm<sup>-1</sup>] mit einer entgegengesetzten Phase für die beiden Kanäle. Eine hohe Ausbeute an Ba\*-Atomen wird also zu Lasten der BaF-Ausbeute erzielt und umgekehrt. Dieses Oszillationsverhalten deuteten die Autoren als Folge einer Quanteninterferenz zwischen dem reaktiven und dem nicht-reaktiven Reaktionspfad, wie sie allgemein für Atom-Diatom-Reaktionen in quantenmechanischen Rechnungen zu reaktiver Streuung bereits berechnet wurden [ACL82, HMM83].

Die Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeit für den reaktiven Kanal in Abhängigkeit von der Anregungsenergie dehnten González-Ureña et al. auch auf den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand [d.h. auf den Bereich (16.065 - 16.340) cm<sup>-1</sup>] aus und erhielten dabei auf der roten und blauen Seite des breiten Maximums der BaF-Ausbeute ausgeprägte Peaks in einem Abstand von etwa 11 cm<sup>-1</sup> [SJG99b, SG99]. Diese Peakstruktur ist bereits in den der anregungsenergieabhängigen Reaktionswahrscheinlichkeit zugrundeliegenden Spektren für die Ba...FCH<sub>3</sub>-Depletion und der BaF-Ausbeute angedeutet, welche in dem relevanten Energieintervall in Abb. 4.4a und b wiedergegeben sind. In Abb. 4.4c und d



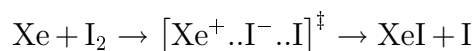
**Abbildung 4.4:** (a) 'Photodepletion'-Spektrum des Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplexes im Bereich (16.065 - 16.340) cm<sup>-1</sup>. (b) 'Action-Spektrum' für den BaF-Reaktionskanal bzw. BaF-Ionensignal bei der Ionisationswellenlänge  $\lambda_2 = 266$  nm als Funktion der Photodepletion-Laserwellenlänge, die im gleichen Bereich wie in (a) durchgestimmt wurde. (c) und (d) geben den Schwellenbereich von (a) und (b) vergrößert wieder. Die den Spektren zugrundeliegenden Daten sind [SJG99] entnommen.

sind entsprechende Ausschnitte aus der Umgebung der Reaktionsschwelle zur Verdeutlichung dargestellt. Der physikalische Ursprung dieser viel schmaleren Resonanzen ist bislang noch völlig ungeklärt. Aus der Breite der dominierenden Peaks im Depletionspektrum von Ba...FCH<sub>3</sub> läßt sich anhand einer Fouriertransformation schließen, daß ein Prozeß von etwa 250 fs Dauer zu dem Depletionsignal führt. Diese Zeitkonstante wurde u.a. im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch zeitaufgelöste Messungen auf der fs-Skala bestätigt und im Rahmen des Gesamtmechanismus der Intracusterreaktion in Ba...FCH<sub>3</sub> gedeutet (s. unten).

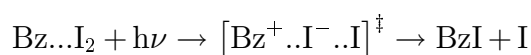
Der Harpunenmechanismus als solcher wurde zuvor bereits in der Gruppe von A. H. Zewail mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie untersucht. Dies erfolgte allerdings nicht anhand der 'historischen' Metallatom-Molekül-Komplexe, sondern durch das Studium des Benzol-Iod-Systems Bz...I<sub>2</sub>. Zuvor hatten Zewail und seine Mitarbeiter mit der Atom-Molekül-Reaktion  $\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CO}$  im vdW-Komplex HI...CO<sub>2</sub> als 'Pre-



cursor' erstmalig eine bimolekulare Grundzustandsreaktion in Echtzeit verfolgt [SKB87, SSB90]. Bei der Ladungstransfer- bzw. Harpooningreaktion



erzeugten sie in dem Ausgangskomplex  $\text{Xe} \dots \text{I}_2$  durch einen ersten Pumpulaserimpuls ein Wellenpaket im elektronischen B-Zustand von Jod [PHP92], ehe sie durch Einstrahlen eines zweiten Kontrollaserimpulses die Reaktionsbarriere überwand. Dabei läuft das Wellenpaket entsprechend der Schwingung des Jodmoleküls zwischen dem inneren und dem äußeren Umkehrpunkt um und die Harpooningreaktion kann nur in der Nähe des äußeren Umkehrpunktes bei vergrößertem J—J-Abstand erfolgen (vgl. die Begründung oben für Metallatom-Halogenverbindung). Deshalb ist die Produktausbeute mit der  $\text{I}_2$ -Schwingungsfrequenz von circa 600 fs moduliert, wenn die zeitliche Verzögerung des Kontrollimpulses in bezug auf den Pumpimpuls stetig variiert wird. Dies erlaubte Zewail et al. eine Laserkontrolle der Reaktion durch die Wahl des Zeitpunktes der Kontrollphotoneinstrahlung. Die Dynamik der Ladungstransferreaktion konnten sie hierbei jedoch nicht verfolgen, da sie keinen Probelaser verwendeten. Bei der Ladungstransferreaktion

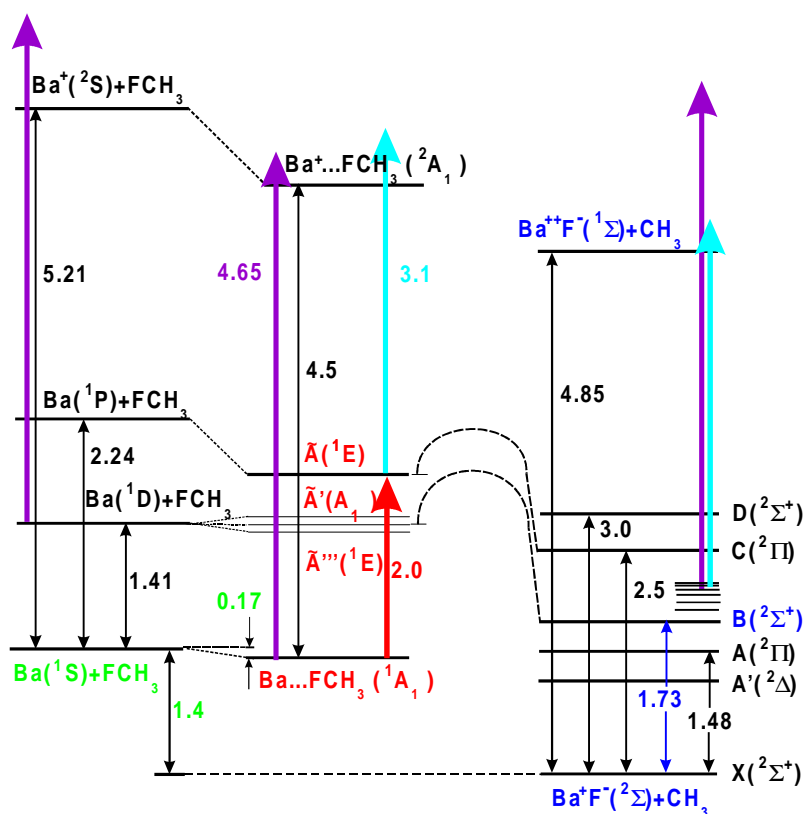


hingegen fanden sie für die infolge des Harpooningmechanismus freigesetzten I-Atome eine Anstiegszeit von 750 fs, die der Lebensdauer des Übergangszustandes  $[\text{Bz}^+ \dots \text{I}^- \dots \text{I}]^\ddagger$  entspricht [CZZ95]. Letztere verlängert sich auf 1 ps bzw. 1.3 ps, wenn man Benzol durch die Elektronendonatoren Mesithylen oder Cyclohexan ersetzt, da dann Übergangszustände anderer 'Stoß'-Geometrie und veränderter Energie angeregt werden.

Nachdem aufgrund der spektroskopischen Vorarbeiten der Gruppe von A. González-Ureña die beiden Photofragmentationskanäle (reaktiv und nicht-reaktiv) und zwei Resonanzen ( $\tilde{\text{A}}$  und  $\tilde{\text{B}}$ ) in  $\text{Ba} \dots \text{FCH}_3$ -Komplexen bekannt sind, soll nun im Rahmen dieser Arbeit eine fs-zeitaufgelöste Betrachtung des Weges von den Reaktanden zu den Reaktionsprodukten entlang der relevanten Potentialenergieflächen erfolgen. Dadurch kann man ein detailliertes mikroskopisches Bild des Mechanismus der Intracusterreaktion in  $\text{Ba} \dots \text{FCH}_3$  gewinnen und somit erstmals eine Harpooningreaktion für ein klassisches Metallatom-Molekülsystem im Detail aufklären. Dabei ist man zur Interpretation der Übergangszustandsspektroskopie auf umfangreiche *ab initio*-Rechnungen angewiesen.

### 4.1.2 Einleitung

Um die Energetik der Intracusterreaktion in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  zu erhellen, wurde in der vorliegenden Arbeit anhand von Messungen der Intensitätsabhängigkeit ermittelt, daß man das Elternionensignal durch Absorption eines Pumpphotons ( $h\nu_1 = 2$  eV) und nur eines Probephotons ( $h\nu_2 = 3.1$  eV) erhält und daß auch das stabile Produkt  $\text{BaF}$  bereits durch ein Probephoton ionisiert wird. Durch die Bestimmung der kinetischen Energien der beiden Produkte  $\text{BaF}$  und  $\text{CH}_3$  (s. unten) sowie der kinetischen Energie der bei der Ionisation freigesetzten Photoelektronen des  $\text{BaF}$ -Produktes (s. unten) erhält man die vollständige energetische Charakterisierung der Reaktion. Diese Resultate und die aus der Literatur bekannten Relationen sind in Abb. 4.5 zusammengefaßt.



**Abbildung 4.5:** Energiediagramm von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  und den zugehörigen Spezies. Alle Energien sind in eV gegeben. Die  $\text{BaF}$ -Energien sind Ref. [AJR97] entnommen und die Pumplaserenergie ( $h\nu_1 = 2$  eV) sowie die beiden Probephotonenenergien ( $h\nu_2^{(1)} = 3.1$  eV,  $h\nu_2^{(2)} = 4.65$  eV) eingezeichnet.

Die dort aufgeführten angeregten elektronischen Zustände des Elternkomplexes sind

zu den bekannten elektronischen Niveaus des Ba-Atoms und des BaF-Moleküls korreliert. In Abb. 4.5 ist angedeutet, daß das im Experiment beobachtete BaF-Produkt vorzugsweise in seinem schwingungsangeregten elektronischen B-Zustand erzeugt wird (s. unten).

Das Hauptinteresse der hier vorzustellenden Studie gilt der Erfassung und Charakterisierung der Zwischenschritte, die von dem anfänglich angeregten Zustand des Elternkomplexes zum Startzeitpunkt der Reaktion zu dem stabilen Endprodukt BaF führen. In diesem Zusammenhang ist die negative Elektronenaffinität von FCH<sub>3</sub> in seiner Gleichgewichtsgeometrie [Pie97] von entscheidender Bedeutung. Sie bedingt eine energetische Barriere für den Elektronentransfer von dem angeregten Ba-Atom zu dem F-Atom als Basis für die 'Harpun'-Reaktion (s. Abb. 4.5). Die Streckung der C—F-Bindung durch Schwingungsanregung kann zu einer positiven Elektronenaffinität führen und wird daher erst den Ladungstransfer ermöglichen. Andererseits identifiziert man, gemäß den spektroskopischen Messungen von A. Gonzalez und seinen Mitarbeitern (s. oben) und den hier präsentierten theoretischen Studien (s. unten), die resonante Anregung bei 618 nm als den Übergang von dem vibronischen Grundzustand  $\tilde{X}$  ( $v''=0$ ) zu dem niedrigsten Schwingungsniveau ( $v' = 0$ ) des angeregten elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes von Ba...FCH<sub>3</sub>. Daher fehlt die notwendige Schwingungsenergie für die C—F-Streckung, die nur durch eine interne Konversion von dem  $\tilde{A}$ -Zustand zu den tiefer liegenden, angeregten elektronischen Zuständen gewonnen werden kann. Für C<sub>3v</sub>-Symmetrie des Elternkomplexes, die in guter Näherung realisiert ist (s. unten), befinden sich drei elektronische Zustände  $\tilde{A}'$ ,  $\tilde{A}''$ ,  $\tilde{A}'''$ , die zu dem <sup>1</sup>D-Zustand von Barium korrelieren, unterhalb des  $\tilde{A}$ -Zustandes (vgl. Abb. 4.5). Die Potentialverläufe dieser Zustände sind bislang weder experimentell noch theoretisch bestimmt worden.

Im folgenden werden die Ergebnisse der vorliegenden Studie beschrieben, die eine interne Konversion und die sich anschließenden Prozesse als relevante Zwischenschritte der Intracusterreaktion in Ba...FCH<sub>3</sub> beleuchtet. Als erstes sollen die Resultate der *ab initio*-Berechnungen der entsprechenden Potentialkurven für den Grund- und die interessierenden angeregten elektronischen Zustände diskutiert werden, da die theoretischen Einsichten für ein tiefgehendes Verständnis der Meßergebnisse unerlässlich sind. In dem anschließenden experimentellen Abschnitt werden zunächst die fs-zeitaufgelösten Beobachtungen erläutert, die sich ergeben, wenn man die Intracusterharpunreaktion in dem Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplex durch 120 fs-Laserimpulse bei 618 nm initiiert und den Abfall

des Elternionensignals sowie die Bildung des BaF-Produktionensignals durch Ionisation mit zeitverzögerten Probeimpulsen bei 267 nm (4.65 eV) oder bei 400 nm (3.1 eV) verfolgt. Um die Notwendigkeit einer Schwingungsanregung des FCH<sub>3</sub>-Teils in dem Komplex während des Reaktionsverlaufes aufzuzeigen, kann man die molekulardynamischen Prozesse auch in dem deuterierten Komplex Ba...FCD<sub>3</sub> untersuchen und hiermit die Beteiligung molekularer Schwingungen an der Reaktionsdynamik demonstrieren. Als nächstes werden die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren zum Nachweis der jeweils beteiligten elektronischen Zustände analysiert sowie die kinetischen Produktenergien zur vollständigen energetischen Charakterisierung der Reaktion ermittelt. Schließlich kann man zeigen, daß sich die direkte Anregung von Ba...FCH<sub>3</sub> in den  $\tilde{A}'$ -Zustand bei 745 nm (1.67 eV) anstelle der sekundären Besetzung in exzellenter Übereinstimmung mit den theoretischen Resulten befindet. Die Eigenschaften dieses Zustandes bestätigen seine Rolle als Zwischenzustand nach der Initiierung der Intracusterreaktion durch Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustandes bei 618 nm und damit das gegenwärtige Verständnis der Reaktionspfade in Ba...FCH<sub>3</sub>.

### 4.1.3 *Ab initio*-Rechnungen zu den relevanten Potentialenergieflächen in Barium-Methylfluorid

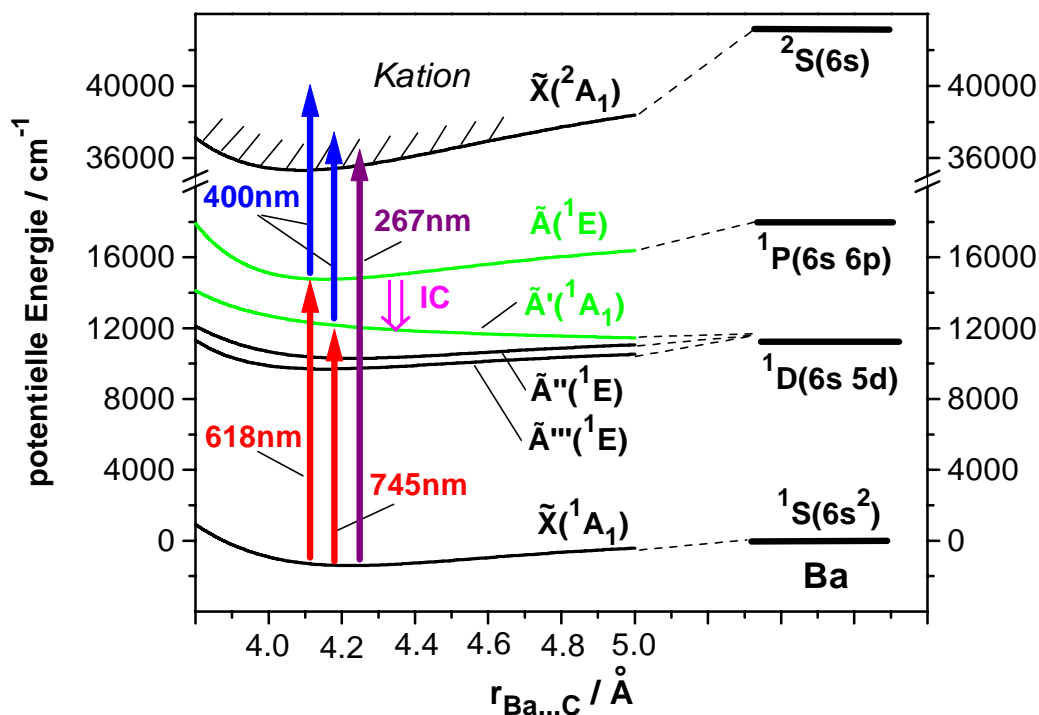
Die im folgenden zusammengefaßten *ab-initio*-Rechnungen wurden von H.-H. Ritze durchgeführt [?]. Da das Verständnis der gemessenen Signale bzw. der molekulardynamischen Vorgänge auf diesen theoretischen Arbeiten zu den angeregten elektronischen Zuständen in Ba...FCH<sub>3</sub> beruht, sollen deren Ergebnisse zuvor dargestellt werden.

Aus der Literatur stehen keine *ab-initio*-Daten zu Ba...FCH<sub>3</sub> zur Verfügung. Deshalb mußten die Potentialenergieflächen zur Ermittlung der Geometrie und Energetik dieses Komplexes berechnet werden. Zunächst wurden die Frequenzen und die Wellenfunktionen der intermolekularen Streckschwingungen von Ba...FCH<sub>3</sub> in unterschiedlichen elektronischen Zuständen bestimmt. Dies gestattete die Berechnung der relevanten Franck-Condon-Faktoren für die optische Anregung und damit eine Voraussage darüber, welche vibronischen Niveaus in dem hier durchgeführten Experiment tatsächlich durch den Pumpimpuls besetzt werden. In dem nächsten Schritt folgten

eine Abschätzung der nichtadiabatischen Wechselwirkung zwischen den benachbarten  $\tilde{A}$ - und  $\tilde{A}'$ -Zuständen sowie Potentialberechnungen entlang der Reaktionskoordinate, um den Reaktionspfad und den Zeitbereich der Bildung von  $\text{BaF} + \text{CH}_3$  zu analysieren. Diese Reaktion steht in Konkurrenz zu der Fragmentation in  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$ . Unter Verwendung der berechneten Potentialenergiekurven der elektronischen Zustände  $\tilde{X}$  und  $\tilde{A}'$  wurde anschließend das zugehörige Pump-Probe-Signal simuliert (in Abhängigkeit von der Pump-Photonenergie und der Verzögerungszeit). Obwohl nicht direkt für das Verständnis der Reaktion erforderlich, wird auf diese Weise ein Test der Qualität der theoretischen Ergebnisse durch Vergleich mit den entsprechenden experimentellen Resultaten ermöglicht.

Für die *ab-initio*-Berechnung der  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -Potentialenergieflächen wurde von dem MOLPRO-Programmpaket [KW92a] Gebrauch gemacht. Die verwendeten, umfangreichen Basissätze werden in 'Complete active space self consistent field (CASSCF)'-Rechnungen getestet, denen eine 'Multi-reference configuration interaction (MRCI)'-Prozedur für die drei niedrigsten Ba-, die fünf niedrigsten elektronischen  $\text{BaF}$ - sowie die  $\text{Ba}^+$ - und  $\text{BaF}^+$ -Grundzustände folgt. Die berechneten Anregungsenergien und Ionisationspotentiale unterscheiden sich um weniger als 0.1 eV von den bekannten experimentellen Werten. Die über die Zustände mittelnde CASSCF-Methode wird auf den  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -Komplex angewandt, wobei  $C_s$ -Symmetrie vorausgesetzt wird. Die beiden Ba-Valenzelektronen verteilt man auf 10 aktive Orbitale. Für die anschließende MRCI+Q (mit Davidson-Korrektur) Prozedur werden lediglich die 1s-Elektronen des Kohlenstoff- und des Fluor-Atoms eingefroren.

In Abb. 4.6 sind die Resultate der berechneten  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -Wechselwirkungsenergien für den Grund- und die niedrigsten angeregten elektronischen Zustände wie auch für den kationischen Grundzustand in Abhängigkeit von dem Ba—C-Abstand dargestellt. Die Geometrie des Fluormethanmoleküls wurde dabei durch die Minimierung der Energie für eine vorgegebene Ba—C-Distanz optimiert. Bei diesen Rechnungen wurde von der stärkeren Beschränkung auf eine  $C_{3v}$ -Symmetrie von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  ausgegangen, die dadurch gerechtfertigt wird, daß Abweichungen von der  $C_s$ -Symmetrie vernachlässigbar klein sind (s. unten). Indem man die Bindungsenergien ( $D_e$ ) für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  in den verschiedenen elektronischen Zuständen (vgl. Tab. 4.1), die bekannten elektronischen Anregungsenergien sowie das Ionisationspotential des Ba-Atoms berücksichtigt, gelangt man zu dem Ionisationspotential  $\text{IP}_{\text{th}} = 4.55$  eV des Komplexes und der  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$  (0-0)



**Abbildung 4.6:** Potentialenergien des Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplexes als Funktion des Ba...C-Abstandes für den elektronischen Grundzustand ( $\tilde{X}$ ), die angeregten Zustände ( $\tilde{A}$ ,  $\tilde{A}'$ ,  $\tilde{A}''$ ,  $\tilde{A}'''$ ) und den ionischen Grundzustand. Die Korrelation zu den Ba-Atomzuständen ist angezeigt. Pumpphotonenergien:  $h\nu_1^{(1)} = 2.0$  eV (618 nm),  $h\nu_1^{(2)} = 1.67$  eV (745 nm), Probephotonenenergien:  $h\nu_2^{(1)} = 3.1$  eV (400 nm),  $h\nu_2^{(2)} = 4.65$  eV (267 nm).

Übergangsfrequenz  $\tilde{\nu}_{\text{th}} = 16.150$  cm<sup>-1</sup>. Diese Werte stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Größen  $\text{IP}_{\text{exp}} = (4.5 \pm 0.1)$  eV und  $\tilde{\nu}_{\text{exp}} = 16.174$  cm<sup>-1</sup> (2.0 eV) überein [SPG97b].

In Tab. 4.1 sind die erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien der interessierenden elektronischen Zustände unter Annahme von C<sub>3v</sub>-Symmetrie angegeben. Dort werden auch die im Zusammenhang mit dieser Arbeit berechneten CH<sub>3</sub>F-Gleichgewichtsgeometrien (a) und die experimentell ermittelten Werte (b) miteinander verglichen. Dabei bezeichnen  $r_1$  den Ba...F-Abstand,  $r_2$  den F-C-Abstand,  $r_3$  den C-H-Abstand,  $\alpha$  den Winkel  $\angle\text{Ba-F-C}$  und  $\beta$  den Winkel  $\angle\text{F-C-H}$ . Vergleicht man die *ab initio*-Rechnungen zu Ba...FCH<sub>3</sub> mit denjenigen zu Na...FCH<sub>3</sub> (s. Einleitung), so stellt man eine grobe Übereinstimmung bzgl. der Bindungsenergien, -winkel, -abstände usw. fest, was die Ähnlichkeit der beiden Systeme unterstreicht.

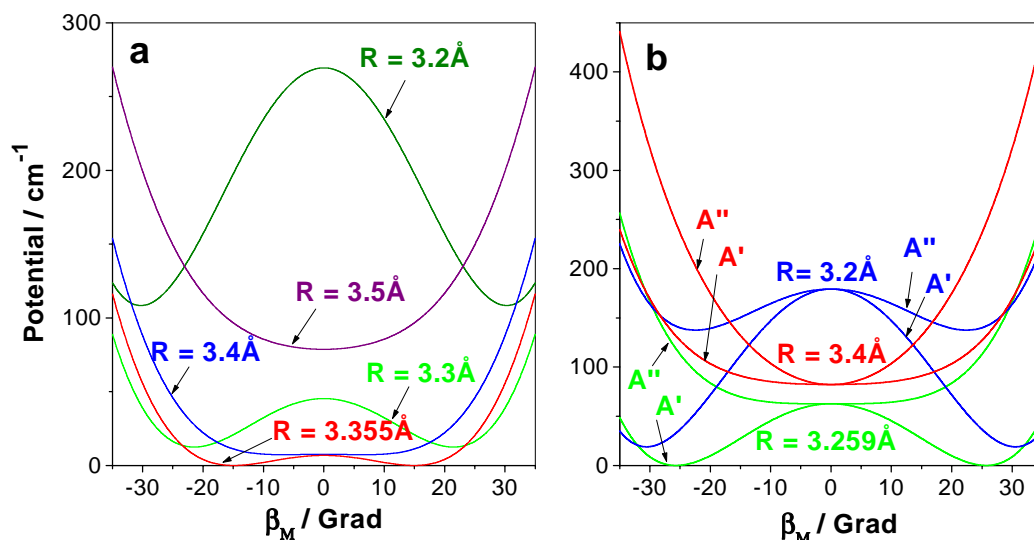
**Tabelle 4.1:** Gleichgewichtsgeometrien und Bindungsenergien  $D_e$  von Ba...FCH<sub>3</sub> in dem Grund- ( $\tilde{X}$ ) und dem angeregten elektronischen ( $\tilde{A}$ ) Zustand wie auch in dem ionischen Grundzustand. Für den Ba—F—C-Winkel im Kation wird dabei 180<sup>0</sup> angenommen (s. Text). Die berechnete Gleichgewichtsgeometrie von CH<sub>3</sub>F<sup>(a)</sup> wird mit derjenigen verglichen, die für CH<sub>3</sub>F<sup>(b)</sup> experimentell [Lid96] bestimmt wurde.

| Zustand                          | $r_1 / \text{Å}$ | $r_2 / \text{Å}$ | $r_3 / \text{Å}$ | $\alpha / ^\circ$ | $\beta / ^\circ$ | $\nu_{\text{Streck}}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\nu_{\text{Biege}}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $D_e$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|--|---|------------------------------|
| CH <sub>3</sub> F <sup>(a)</sup> | -                | 1.395            | 1.099            | -                 | 108.5            | -  | -   | -                            |
| CH <sub>3</sub> F <sup>(b)</sup> | -                | 1.382            | 1.095            | -                 | 108.5            | -  | -   | -                            |
| $\tilde{X}$                      | 2.727            | 1.422            | 1.090            | 163               | 108.2            | 120  | 18  | 1 350                        |
| $\tilde{A}$                      | 2.674            | 1.450            | 1.085            | 152               | 107.6            | 145  | 22  | 3 270                        |
| Kation                           | 2.610            | 1.480            | 1.083            | 180.0             | 106.9            | 180  | -   | 6 710                        |

Um die Gültigkeit der vorausgesetzten C<sub>3v</sub>-Symmetrie zu überprüfen, kann man den Winkel  $\sphericalangle$ Ba-F-C variieren und dabei die C<sub>s</sub>-Symmetrie beibehalten. Während die kationische Gleichgewichtsgeometrie tatsächlich C<sub>3v</sub>-Symmetrie aufweist, stellt sich die Situation für die neutralen  $\tilde{X}$ - und  $\tilde{A}$ -Zustände anders dar. Die wahre Gleichgewichtsgeometrie des  $\tilde{X}$ -Zustandes ist gewinkelt mit einem Ba—F—C-Winkel von etwa 163<sup>0</sup>. Das Minimum des C<sub>3v</sub>-symmetrischen Komplexes liegt jedoch nur circa 4 cm<sup>-1</sup> darüber. Nach der Quantisierung der Ba—F—C-Biegebewegung stellt sich heraus, daß das Maximum der Grundzustandswellenfunktion für den Ba—F—C-Winkel 180<sup>0</sup> erreicht wird, d.h. in dem vibronischen Grundzustand kann man den Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplex als einen quasi-symmetrischen Kreisel annehmen. Die Schwingungsfrequenz der intermolekularen Ba...FCH<sub>3</sub>-Streckschwingung ergibt sich zu  $\tilde{\nu}_{\text{Streck}} = 120 \text{ cm}^{-1}$ .

Der elektronische  $\tilde{A}$ -Zustand (die Bezeichnung wird hier aus [SPG97a] übernommen, obschon es sich nicht um den niedrigsten elektronisch angeregten Zustand handelt) ist in C<sub>3v</sub>-Symmetrie zweifach entartet. Im allgemeinen wird diese Entartung für niedrigere Symmetrie durch den Jahn-Teller-Effekt aufgehoben. Die Variation des Ba—F—C-Winkels ergibt, daß der lineare Jahn-Teller-Effekt vernachlässigbar klein ist. Den quadratischen Jahn-Teller-Effekt (Renner-Teller-ähnliche Wechselwirkung) muß man hingegen berücksichtigen. Das globale Potentialminimum des  $\tilde{A}$ -Zustandes wird für eine gewinkelte Konfiguration mit  $\sphericalangle$ Ba-F-C = 152<sup>0</sup> eingenommen. Dieses Minimum ist

etwa  $25 \text{ cm}^{-1}$  tiefer als dasjenige für die  $C_{3v}$ -symmetrische Konfiguration. In Abb. 4.7 sieht man die entsprechenden Potentialenergiekurven von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  im elektronischen Grund- (a) und  $\tilde{A}$ -Zustand (b) als Funktion des intermolekularen Biegewinkels<sup>2</sup>  $\beta_M$  für verschiedene Ba—C-Abstände  $R$ , wobei sich die Kurven für den  $\tilde{A}$ -Zustand (b) in  $A'$ - ( $\alpha_M = 0^\circ$ ) und  $A''$ - ( $\alpha_M = 90^\circ$ ) Komponenten aufspalten. H.-H. Ritze hat



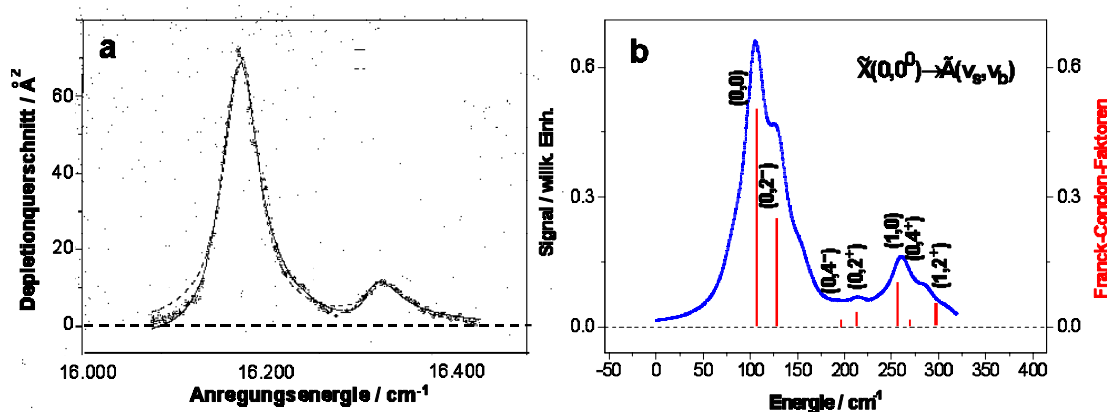
**Abbildung 4.7:** Potentielle Energien von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  im elektronischen Grund- (a) und  $\tilde{A}$ -Zustand (b) als Funktion des intermolekularen Biegewinkels  $\beta_M$  (Jahn-Teller-Wechselwirkung 2. Ordnung) für verschiedene Ba—C-Abstände  $R$ . Für den  $\tilde{A}$ -Zustand (b) spalten die Linien in  $A'$ - ( $\alpha_M = 0^\circ$ ) und  $A''$ - ( $\alpha_M = 90^\circ$ ) Komponenten auf (s. Text).

auch die niedrigeren Schwingungsniveaus und die zugehörigen Wellenfunktionen für die intermolekularen Freiheitsgrade (Streck- und Biegemode von  $\text{Ba-FCH}_3$ ) unter Ein-schluß des Jahn-Teller-Effektes berechnet. Es stellte sich heraus, daß die Wahr-scheinlichkeitsverteilung der am tiefsten liegenden Schwingungsniveaus in dem elek-tronischen  $\tilde{A}$ -Zustand ein Maximum für den Ba—F—C-Winkel  $180^\circ$  aufweist. Daher ist es vernünftig, den Komplex auch in diesem Zustand als einen quasi-symmetrischen Kreisel zu beschreiben. Die intermolekulare Streckfrequenz wird zu  $\tilde{\nu}_{\text{Streck}} = 145 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt. Dieser Wert ist mit dem experimentell beobachteten ( $154 \text{ cm}^{-1}$ ) [SPG97b] fast identisch. Der berechnete Franck-Condon-Faktor für den  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$  (0-0)-Übergang ist größer als 0.8, d.h. es wird vorzugsweise das Schwingungsgrundzustandniveau des elek-

<sup>2</sup> $\beta_M$  wird als Winkel zwischen der  $\text{FCH}_3$ -Symmetrieachse und dem Vektor vom Ba-Atom zum  $\text{FCH}_3$ -Massenschwerpunkt definiert.



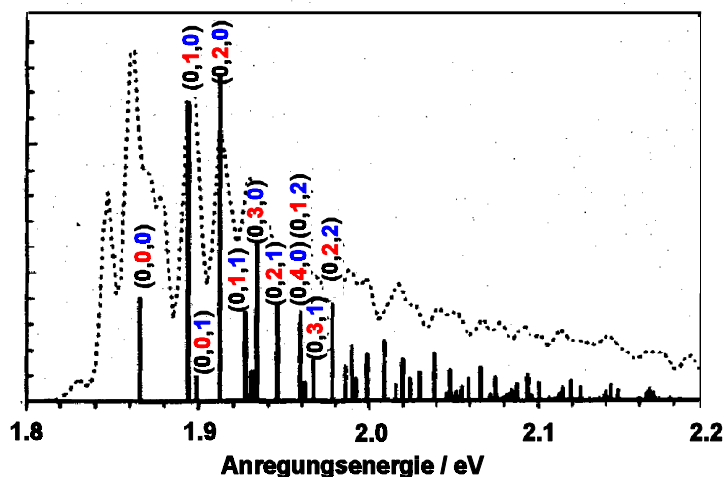
tronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes optisch angeregt, selbst wenn spektral breite Femtosekunden-Laserimpulse verwendet werden. Dies erkennt man deutlich in Abb. 4.8b, in welche auch die anderen relevanten Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge  $\tilde{X}(0,0^0) \rightarrow \tilde{A}(v_S, v_B)$ ,  $K = 1, l = 0$ , mit den Quantenzahlen  $v_S$  der intermolekularen Streckschwingung und  $v_B$  der intermolekularen Biegeschwingung in Form eines 'Stick'-Spektrums eingetragen sind. Die Energieachse in Abb. 4.8b ist auf den elektronischen Ursprung des  $\tilde{X} \rightarrow$



**Abbildung 4.8:** In der Gruppe von A. González-Ureña gemessenes Depletionspektrum (a) und von H.-H. Ritze simuliertes (b) Absorptionsspektrum von Ba...FCH<sub>3</sub> für den elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand, der mit einer Anregungsenergie im Bereich von 2 eV optisch besetzt wird. In (b) sind auch die zugrundeliegenden Franck-Condon-Faktoren in Form eines 'Stick'-Spektrums eingetragen (s. Text).

$\tilde{A}$ -Überganges bezogen. Franck-Condon-Faktoren für 'Hot Bands'-Übergänge  $\tilde{X}(0,1^1) \rightarrow \tilde{A}(v_S, v_B)$ ,  $K = 0, l = 1$  sind fast völlig zu vernachlässigen, wobei für die Komplexe im Molekularstrahl eine Schwingungstemperatur von 20 K angenommen ist. Die Faltung der berechneten Absorptionslinien mit Lorentz-Profilen der Breite (HWHM)  $13 \text{ cm}^{-1}$  und die anschließende Superposition der einzelnen Beiträge führt zu dem simulierten Absorptionsspektrum in Abb. 4.8b (durchgezogene Linie). Die Profildbreite setzt sich aus der Rotationsstruktur der Linien [P-, Q-, R-Zweig] und aus der Lebensdauer verbreiterung zusammensammen, welche sich mit Hilfe einer Fouriertransformation des experimentellen Absorptionsspektrums abschätzen läßt (s. unten). Letzteres ist in Abb. 4.8 dem von A. González-Ureña und seinen Mitarbeitern [SPG97b] gemessenen Depletionspektrum (a) gegenübergestellt. Die sehr gute Übereinstimmung der beiden Spektren ist ein Beleg für die Genauigkeit der Rechnungen.

Ein Vergleich des Absorptionsspektrums mit demjenigen des in der Einleitung bereits erwähnten molekularen Systems Na...FH ist instruktiv. Zu diesem Zweck ist in Abb. 4.9 exemplarisch das in [TTC98b] für den  $\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{B}^2A''$ -Übergang in Na...FH berechnete Absorptionsspektrum gezeigt, wobei die Quantenzahlen  $(v_1, v_2, v_3)$  die Höhe der Anregung der H—F-Streckschwingung  $\nu_1$ , der H—F-Biegeschwingung  $\nu_2$  sowie der Na...FH-Streckschwingung  $\nu_3$  angeben. Die Linienverbreiterung ergibt sich auch hier aus der Faltung zweier Lorentzprofile von etwa gleicher Halbwertsbreite, die aufgrund der Verbreiterung infolge der kurzen Lebensdauer des  $\tilde{B}$ -Zustandes sowie der Rotationsstruktur (P-, Q-, R-Zweig) jeder Linie zugrundegelegt wurden. Man erkennt deut-



**Abbildung 4.9:** In Ref. [TTC98b] berechnetes Absorptionsspektrum des  $\tilde{X}^2A' \rightarrow \tilde{B}^2A''$ -Überganges in Na...FH. Die Quantenzahlen  $(v_1, v_2, v_3)$  geben die Höhe der Anregung der H—F-Streckschwingung  $\nu_1$ , der H—F-Biegeschwingung  $\nu_2$  sowie der Na...FH-Streckschwingung  $\nu_3$  an. Die Verbreiterung der Absorptionslinien ('Sticks') erhält man aus der Faltung zweier Lorentzprofile von etwa gleicher Halbwertsbreite, die sich aufgrund der kurzen Lebensdauer des  $\tilde{B}$ -Zustandes sowie der Rotationsstruktur (P-, Q-, R-Zweig) jeder Linie ergeben.

lich den breiten Franck-Condon-Bereich, der für die höheren Elektronenzustände die Anregung von bis zu 19 Quanten der intermolekularen Biege- sowie 25 Quanten der Streckschwingung umfaßt (es werden sogar Feshbach-Resonanzen angeregt). Dies ist darauf zurückzuführen, daß die vdW-Bindung in den angeregten Zuständen etwa sieben mal stärker als im Grundzustand ist bzw. die zugehörigen Potentialenergieflächen beträchtlich gegeneinander verschoben sind [TTC98b]. Infolgedessen nehmen mit der elektronischen Anregung die Amplituden der intermolekularen sowie der Biegeschwingung

im Cluster zu. Bei Ba...FCH<sub>3</sub> hingegen ist die Bindungsenergie im angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand lediglich etwa zwei mal stärker als im Grundzustand (s. Tab. 4.1) bzw. die Lagen der Minima der zugehörigen Potentialenergieflächen sind fast identisch, so daß die Anregung im wesentlichen schwingungslos erfolgt. Im Falle von Na...FH wird insbesondere auch die intramolekulare H—F-Mode angeregt, wobei die Vergrößerung des H—F-Bindungsabstandes, wie oben dargelegt, maßgebliche Voraussetzung für den Ablauf einer Ladungstransferreaktion ist.

Der große Einfluß einer Dehnung der H—F-Bindungslänge auf die Reaktionswahrscheinlichkeit manifestiert sich beispielsweise darin, daß in Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen an verwandten Systemen, wie z.B. Ba + HX, X = F, Cl, Br, I [CDZ73, PZ76, TP80], Ca + HF [KZ78, ZRM88], Sr + HF [KZ78, ZRM88, BBP81], Na + HF [BBP81], Li + HF [APL97], der Reaktionsquerschnitt um einen Faktor 10-50 steigt, falls vor der Reaktion die intramolekulare Streckerschwingung von  $v = 0$  auf  $v = 1$ , also zumindest um ein (!) Schwingungsquant angeregt wird. Zudem wurde trotz intensiver spezifischer Bemühungen in der Gruppe von R. N. Zare für Ba + CH<sub>3</sub>F im Falle von nicht schwingungsvorangeregtem Methylfluorid keine BaF-Produktbildung beobachtet [SWZ77]. Letztere ist aufgrund der hohen negativen Elektronenaffinität von Methylfluorid [Wu79] auch nicht zu erwarten.

Zusammenfassend lernt man aus der Simulation des Absorptionsspektrums von Ba...FCH<sub>3</sub> in dem hier interessierenden Energiebereich, daß nach einer optischen Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes ein weitestgehend schwingungsloser Komplex vorliegt. In diesem kann ohne weiteres kein Elektronentransfer erfolgen, welcher jedoch Ausgangspunkt der chemischen Reaktion ist, die zu dem experimentell nachgewiesenen Produkt BaF führt. Dies scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch zu sein. Wodurch wird die beobachtete dann Reaktion ermöglicht?

Nicht haltbar ist die von A. González-Ureña et al. geäußerte Vermutung [SPG97a, SPG97b], die Polarisation von Methylfluorid durch Barium führe zu einer ausreichenden Vergrößerung des Bindungsabstandes zwischen dem Fluoratom und dem Methylrest und somit zu einer Erhöhung der ansonsten negativen Elektronenaffinität von Methylfluorid. Wie die Rechnungen zeigen, ist dieser Effekt hier viel zu klein. Vorstellbar ist er in der notwendigen Größenordnung hingegen für auf Ba-Metalloberflächen physisorbierte Methylfluoridmoleküle, wie Studien von Ayotte et al. zum dissoziativen

Elektronenattachement (DEA) (vgl. Einleitung oben) von Methylchlorid und -bromid auf mit Kr bedeckten Pt-Substraten belegen [AGB97]. Die Autoren erhielten DEA-Wirkungsquerschnitte, die um einige Größenordnungen über den entsprechenden Gasphasenwerten lagen, was sie auf einen drastischen Wechsel in der Überlebenswahrscheinlichkeit der Halogenverbindungen zurückführten. Dieser ist durch eine Absenkung der relevanten Potentialenergiefläche infolge des stark polarisierenden Einflusses der metallischen Umgebung bedingt. Die polarisierende Wirkung eines einzelnen Ba-Atoms hingegen ist viel zu schwach, um den Bindungsabstand zwischen F und  $\text{CH}_3\text{F}$  merklich zu vergrößern.

Man könnte auch auf die Idee kommen, daß das auf der Potentialenergiefläche des elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustands primär angeregte Wellenpaket sich nach dem vertikalen Übergang ( $\beta_M \sim 0^\circ$ ) aufgrund des Jahn-Teller-Effektes (vgl. Abb. 4.7) in Regionen niedrigerer elektronischer und damit höherer Schwingungsenergie ausbreitet und auf diese Weise die für eine chemische Reaktion nötige Kerndynamik in Gang gesetzt wird. Betrachtet man jedoch die energetische Barriere zu dem BaF-Produkt (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.11) mit einer Höhe von über  $2.500 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 4.11), so stellt man fest, daß diese den infolge des Jahn-Teller-Effektes möglichen Zugewinn an Schwingungsenergie um mindestens eine Größenordnung übersteigt. Diese Erklärungsmöglichkeit wird deshalb wie die direkte Schwingungsanregung ausgeschlossen.

In dieser Situation bietet sich die Annahme einer internen Konversion als einem möglichen ersten Reaktionsschritt an, wie dies in der vorliegenden Arbeit auch bei einer Reihe anderer molekularer Systeme nachgewiesen wird. Die entsprechende Suche nach konischen Durchschneidungen der  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandspotentialenergiefläche mit denjenigen anderer Zustände in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie blieb allerdings ohne Erfolg.

Der nächste Zustand unterhalb des elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes (als  $\tilde{\text{A}}'$  bezeichnet) ist nicht entartet, da die Dichte des Ba-5d-Elektrons entlang der Symmetrieachse des Komplexes orientiert ist. Daraus ergibt sich eine nur sehr schwache Bindung ( $D_e = 125 \text{ cm}^{-1}$ ) mit einem Gleichgewichtsabstand  $r_{\text{Ba-C}} = 6.2 \text{ \AA}$ . Dieser Zustand ist für die  $\tilde{\text{X}}$ - und  $\tilde{\text{A}}$ -Gleichgewichtsgeometrien repulsiv. Die vertikale  $\tilde{\text{A}}-\tilde{\text{A}}'$ -Energilücke für die  $\tilde{\text{A}}$ -Gleichgewichtsgeometrie beträgt etwa  $2.650 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 4.6). Dieser Wert ist von der Größenordnung der entarteten C—H-Streckschwingungsfrequenzen und erlaubt de-

shalb eine nichtadiabatische  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$ -Kopplung mit der entarteten C—H-Streckmode als der 'Promotingmode' (s. Kap. 2.4). Man findet eine Lebensdauer des Schwingungsgrundzustandsniveaus des  $\tilde{A}$ -Zustandes in Ba...FCH<sub>3</sub> im Sub-Pikosekundenbereich, wenn man von der Frequenz  $\nu_4(E) = 2.999 \text{ cm}^{-1}$  der entarteten C—H-Streckmode von CH<sub>3</sub>F [BC85] als der Promotingmode ausgeht. Diese Mode wird aus Symmetriegründen gewählt, weil die vibronische Symmetrie bei einer nichtadiabatischen Kopplung erhalten bleibt. Da der optisch angeregte elektronische  $\tilde{A}$ -Zustand entartet ist (E) und der  $\tilde{A}'$ -Zustand total symmetrisch ( $A_1$ ), kann das Schwingungsgrundzustandsniveau des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes nur mit einem entarteten Schwingungsniveau des  $\tilde{A}'$ -Zustandes koppeln. Im Prinzip könnten auch andere entartete Schwingungen des Komplexes als Promotingmoden agieren - ihre Frequenzen sind jedoch beträchtlich niedriger. Daher müßten in diesem Fall weitere Schwingungen als Akzeptormoden beteiligt sein. Dies würde allerdings zu relativ kleinen nichtadiabatischen Kopplungskonstanten führen, weil die Geometrie des CH<sub>3</sub>F-Konstituenten in dem  $\tilde{A}$ - und dem  $\tilde{A}'$ -Zustand nahezu identisch ist und aus diesem Grunde die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren für diese Akzeptormoden für  $\Delta v \neq 0$  klein sind.

Die Vorgehensweise bei der Abschätzung der durch die nichtadiabatische  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$ -Kopplung bedingten Lebensdauer läßt sich wie folgt andeuten: zuerst bestimmt man den elektronischen Teil

$$\langle \varphi_{\tilde{A}'}(q, Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \varphi_{\tilde{A}}(q, Q) \rangle$$

des  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$ -Kopplungsmatrixelementes (s. Kap. 2.4) analytisch mit Hilfe des MOLPRO-Programmpakets. Anschließend berechnet man das Vibrationsmatrixelement

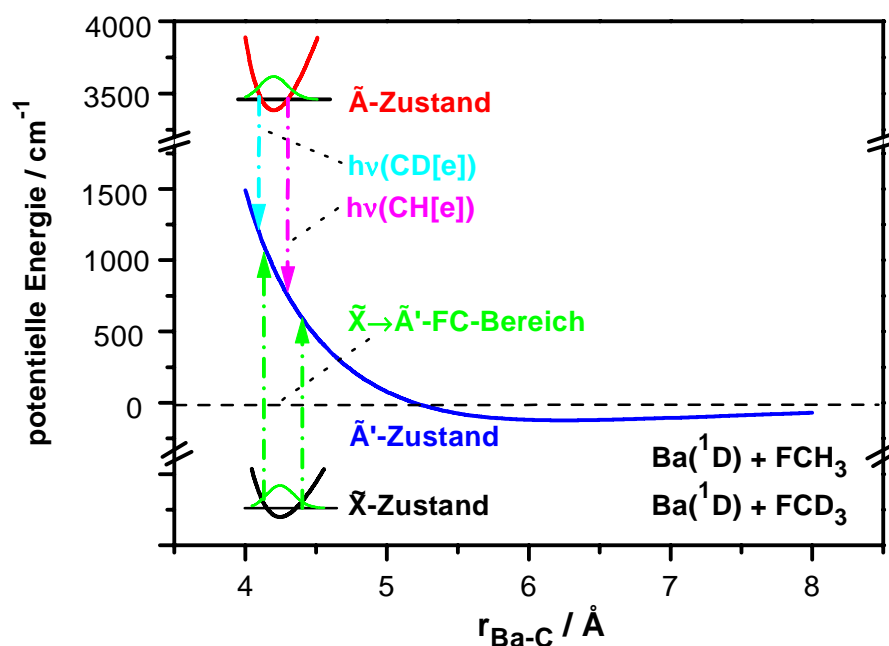
$$\langle \chi_{\tilde{A}'}(Q) | \frac{\partial}{\partial Q_k} | \chi_{\tilde{A}}(Q) \rangle$$

für den Übergang  $v = 0 \rightarrow v = 1$  der  $\nu_4$ -Mode in der Näherung eines harmonischen Oszillators. Schließlich erhält man gemäß Fermis Goldener Regel

$$\Gamma_{IC} = \frac{2\pi}{\hbar} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{|V_{\tilde{A} \rightarrow \tilde{A}'}|^2}{\varepsilon}$$

eine Übergangsrate (s. Kap. 2.4) zu dem ungebundenen Niveau des  $\tilde{A}'$ -Zustandes, das sich  $2.999 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb des primär angeregten Niveaus befindet. In diesem Zusammenhang berechnet man den eindimensionalen ( $r_{\text{Ba-C}}$ ), Franck-Condon-mäßigen Überlapp zwischen der anfänglichen Schwingungswellenfunktion des  $\tilde{A}$ -Zustandes und der

Wellenfunktion des ungebundenen  $\tilde{A}'$ -Zustandes. Da die entsprechende Frequenz ( $\nu_4$ ) für  $\text{CD}_3\text{F}$  signifikant niedriger ist ( $2.259\text{ cm}^{-1}$  [DBH87]), ist der Franck-Condon-mäßige  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$ -Überlapp aufgrund der größeren Differenz zwischen dem  $\nu_4$ -Schwingungsquant und dem vertikalen  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$ -Energieabstand für  $\text{Ba}\dots\text{FCD}_3$  kleiner als für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ . Deshalb erwartet man eine größere Lebensdauer für den deuterierten als für den un-deuterierten Komplex. Dies ist in Abb. 4.10 veranschaulicht, in der Teile der Potentialkurven für den Grundzustand  $\tilde{X}$  sowie für die elektronisch angeregten Zustände  $\tilde{A}'$  und  $\tilde{A}$  als Funktion des Ba—C-Abstandes aufgetragen sind. Des weiteren sind Pfeile

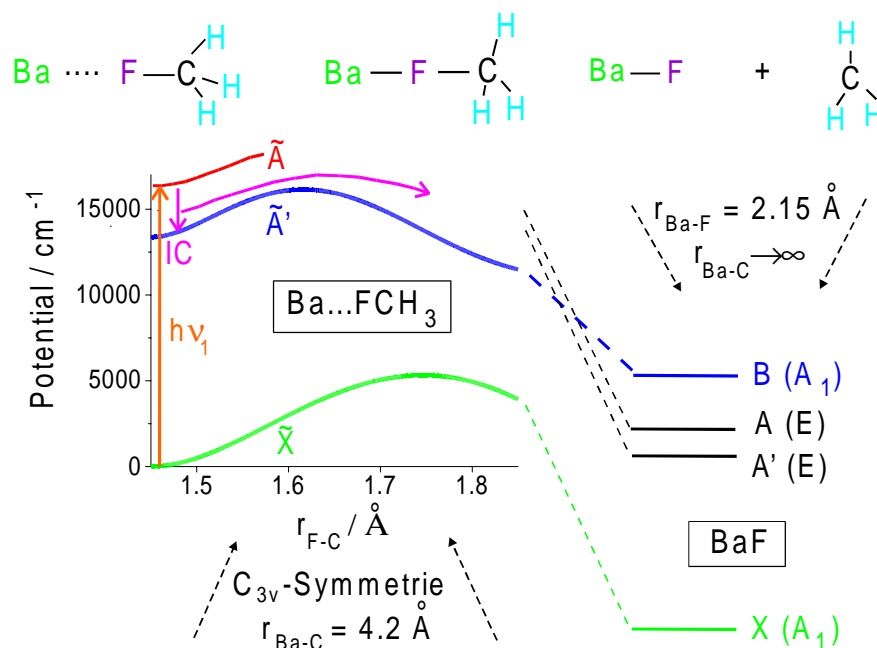


**Abbildung 4.10:** Illustration des Isotopieeffektes bei der internen Konversion  $\tilde{A} \leftrightarrow \tilde{A}'$  in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  bzw.  $\text{Ba}\dots\text{FCD}_3$ . Aufgetragen sind Teile der Potentialkurven für den Grundzustand  $\tilde{X}$  sowie für die elektronisch angeregten Zustände  $\tilde{A}'$  und  $\tilde{A}$  als Funktion des Ba...C-Abstandes. Die gestrichelten, vertikalen Pfeile zeigen die Grenzen des Franck-Condon-Bereichs für den Übergang  $\tilde{X}(v=0) \rightarrow \tilde{A}'(v \neq 0)$  und die interne Konversion  $\tilde{A}(v=0) \rightarrow \tilde{A}'(v \neq 0)$  an. Das Schwingungsquant der entarteten C—H-Streckmode sorgt für einen besseren Franck-Condon-mäßigen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen der beiden angeregten elektronischen Zustände als dasjenige der C—D-Streckmode.

für jeweils ein Quant der C—H-Streckmode [ $\nu_4(\text{E}) = 2.999\text{ cm}^{-1}$ ] bzw. der C—D-Streckmode [ $\nu_4(\text{E}) = 2.259\text{ cm}^{-1}$ ] eingezeichnet.

Angesichts der Barriere für eine Ladungstransferreaktion, die aufgrund der neg-

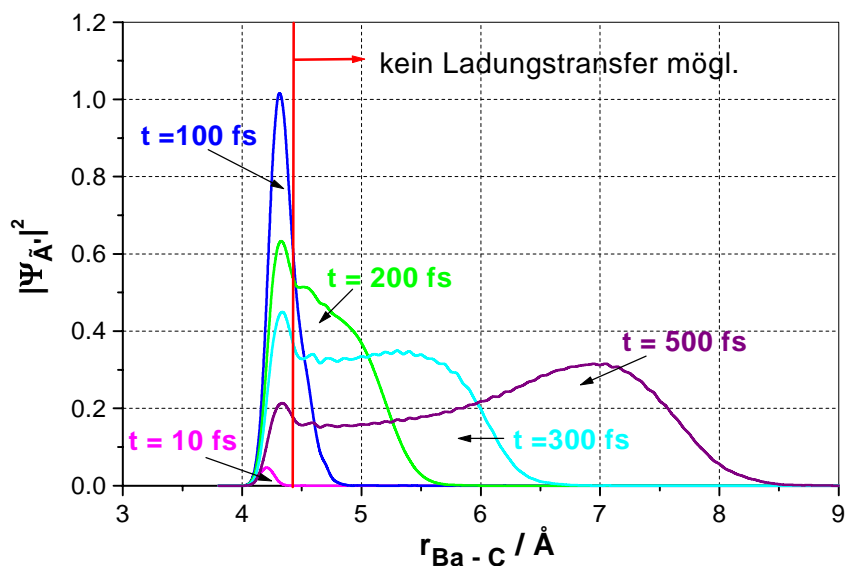
ativen Elektronenaffinität von  $\text{FCH}_3$  besteht, muß getestet werden, ob die  $\text{BaF}$ -Produktion von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  in seinem schwingungsangeregten  $\tilde{\text{A}}'$ -Zustand möglich ist. Zu diesem Zweck wurde die entsprechende adiabatische Potentialkurve als Funktion des C—F-Abstandes für festgehaltene Distanz  $r_{\text{Ba-C}} = 4.2 \text{ \AA}$  und unter Annahme von  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie sowie bei einer Optimierung der  $\text{CH}_3$ -Geometrie für jeden  $r_{\text{C-F}}$ -Wert berechnet (Abb. 4.11). Bei  $r_{\text{C-F}} = 1.40 \text{ \AA}$  beginnend, steigt die potentielle Energie für zuneh-



**Abbildung 4.11:** Adiabatische  $\tilde{\text{A}}'$ -Potentialkurve von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  (die vom primär angeregten  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand aus durch interne Konversion besetzt wird und zum  $\text{B}(\text{A}_1)$ -Zustand von  $\text{BaF}$  korreliert) als Funktion des C—F-Abstandes für festgehaltene Distanz  $r_{\text{Ba-C}} = 4.2 \text{ \AA}$  unter Annahme von  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Die dem jeweiligen C—F-Abstand entsprechenden molekularen Konfigurationen sind oben angedeutet.

menden Abstand  $r_{\text{C-F}}$  bis zur vollen Höhe der Barriere bei  $r_{\text{C-F}} = 1.63 \text{ \AA}$  an, von wo aus der Ladungstransfer zu  $\text{Ba}^+\text{F}^- \dots \text{CH}_3$  beginnt. An diesem Punkt ist die  $\text{CH}_3$ -Geometrie durch  $\angle \text{F-C-H} = 95^\circ$  und  $r_{\text{C-H}} = 1.08 \text{ \AA}$  charakterisiert, die Ähnlichkeit zum Übergangszustand in dem Ion  $[\text{Ca}\dots\text{F}\dots\text{CH}_3]^+$  [HSK83] aufweist. Für größere  $r_{\text{C-F}}$ -Werte korreliert dieses adiabatische Potential zu  $\text{BaF}(\text{B}^2\Sigma^+) + \text{CH}_3$ . Der Scheitelpunkt der Barriere ist etwa so hoch wie die Energie des Schwingungsgrundzustandsniveaus des elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes, d.h. nach interner  $\tilde{\text{A}} \rightarrow \tilde{\text{A}}'$ -Konversion ist  $\text{BaF}$ -Bildung energetisch möglich.

Allerdings ist in diesem Modell nach interner Konversion zunächst die C—H-Streckschwingung in dem  $\tilde{A}'$ -Zustand angeregt, weshalb eine starke anharmonische Kopplung zu der C—F-Schwingung vorhanden sein muß, um die Barriere zur BaF-Erzeugung schnell zu überwinden. Diese Anforderung wird insbesondere dadurch verschärft, daß der Ba—C-Abstand infolge des repulsiven Teils des  $\tilde{A}'$ -Potentials rasch zunimmt und für  $r_{\text{Ba-C}} > 4.4 \text{ \AA}$  die Barriere höher wird als die Energie des  $\tilde{A}$ - ( $v = 0$ ) Zustandes. Diese zeitliche Entwicklung ist in Abb. 4.12 illustriert, in welcher die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_{\tilde{A}'}|^2$  für den  $\tilde{A}'$ -Zustand in Abhängigkeit von dem Ba—C-Abstand für verschiedene Zeiten nach der Besetzung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes durch interne Konversion ( $t = 0$ ) aufgetragen ist. Der kritische Abstand  $r_{\text{Ba-C}} = 4.4 \text{ \AA}$  ist



**Abbildung 4.12:** Illustration der Dynamik der Dissoziation von Ba...FCH<sub>3</sub> in Ba(<sup>1</sup>D) und FCH<sub>3</sub>. Aufgetragen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_{\tilde{A}'}|^2$  für den  $\tilde{A}'$ -Zustand in Abhängigkeit von dem Ba—C-Abstand für verschiedene Zeiten nach der internen Konversion  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{A}'$  (hier  $t = 0$ ). Nur für  $r_{\text{Ba-C}} < 4.4 \text{ \AA}$  (gestrichelte Linie) ist eine Ladungstransferreaktion bzw. reaktive BaF-Bildung möglich.

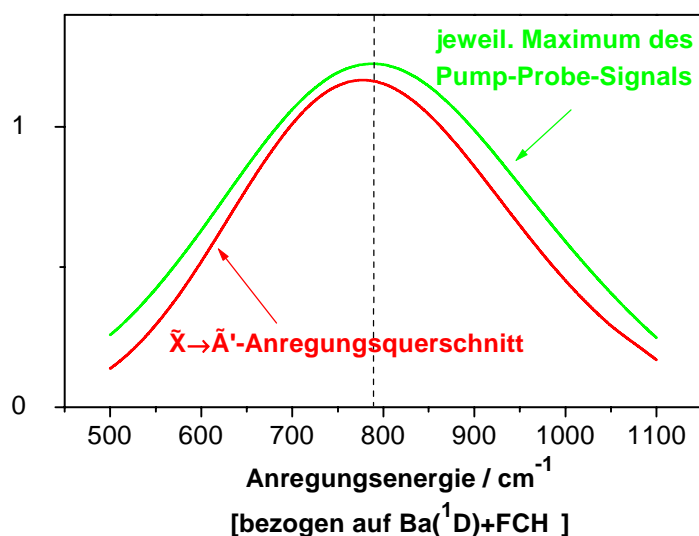
durch eine gestrichelte Linie markiert und man erkennt, daß mit zunehmender Zeitdauer rasch der größte Teil der Wahrscheinlichkeitsdichte auf Bereiche entfällt, für die  $r_{\text{Ba-C}} > 4.4 \text{ \AA}$  gilt und für die keine Ladungstransferreaktion möglich ist. Anders formuliert: Da der Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplex nach der internen Konversion auf dem repulsiven Ba-C-Ast der  $\tilde{A}'$ -Potentialenergiefläche innerhalb kurzer Zeit fragmentiert, steht für eine Ladungstransferreaktion auch nur eine entsprechend kurze Zeit zu Verfügung,



während derer die Reaktionspartner noch nahe genug beieinander sind, um miteinander durch Ladungstransfer zu interagieren. Dies wiederum bedeutet, daß man in der hier betrachteten Situation eine 'isolierte' Rate für die Ladungstransferreaktion nicht ermitteln kann, sondern nur eine 'effektive' Reaktionszeitdauer, die durch die Fragmentation des Komplexes limitiert wird. Die 'eigentliche' Zeitdauer für die Ladungstransferreaktion kann in der gleichen Größenordnung liegen, läßt sich jedoch nicht von der Clusterfragmentationsdauer trennen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß für die hier beobachtete Ladungstransferreaktion der weitverbreitete Begriff einer 'Harpunreaktion' mit einer Einschränkung zu versehen ist. Im Gegensatz zu Systemen wie Na...FCH<sub>3</sub>, Na...HF oder Ca...HCl erfolgt in Ba...FCH<sub>3</sub> kein 'surface hopping' [CEH97b, CEH97a] bzw. kein Wechsel der Potentialenergiefläche während des Ladungstransfers. Stattdessen erfolgt die Zeitentwicklung des Systems entlang *einer* Potentialenergiefläche, die ihren Charakter *stetig* entlang der Reaktionskoordinate von 'kovalent' zu 'ionisch' ändert, wie dies auch für Ca...HBr [KLS96] der Fall ist. Anders formuliert tritt bei der Annäherung von Ba an FCH<sub>3</sub> bzw. bei Vergrößerung des Abstandes des Methylrestes von Ba...F kein plötzlicher Wechsel in der Ladungsdichte des Systems infolge eines Übergangs zwischen verschiedenen Potentialenergieflächen auf, der einem 'Elektronensprung' [CEH97b, CEH97a] entspräche. Der Ladungstransfer bzw. die Zunahme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in der Nähe des F-Atoms vollzieht sich kontinuierlich. Dabei dient das Vorzeichen des elektrischen Dipolmomentes des Gesamtsystems Ba...FCH<sub>3</sub> als Indiz für den Transferprozeß, welches sich im Verlaufe des Überganges (in einem Raumbereich von 0.05 Å) umkehrt.

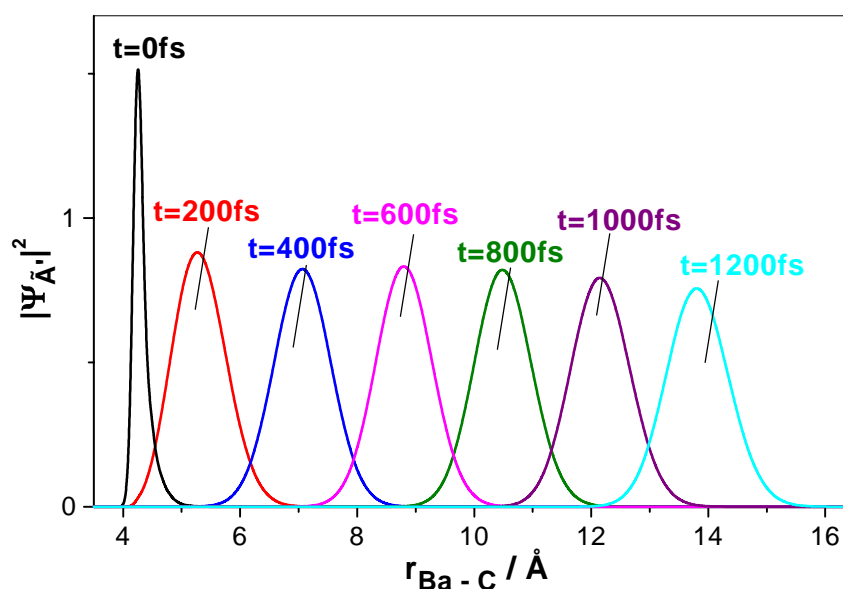
Da der  $\tilde{A}'$ -Zustand, dem in dem hier vorgestellten Modell eine entscheidende Rolle als Zwischenzustand zukommt, bislang unbekannt war und spektroskopisch noch nicht charakterisiert wurde, wurde zudem die Frequenzabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeit von dem vibronischen Grundzustand zu dem repulsiven Teil des  $\tilde{A}'$ -Zustandes berechnet. Dabei beschränkte sich die Rechnung auf den Freiheitsgrad der intermolekularen Streckenschwingung  $\nu$ . Die Resultate sind in Abb. 4.13 als Anregungsquerschnitt dargestellt. Das Maximum der Absorption wird bei etwa 780 cm<sup>-1</sup> oberhalb des adiabatisch korrelierten Zustandes Ba(6s5d) + CH<sub>3</sub>F erreicht (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.10). Dies entspricht einer Übergangsfrequenz von ungefähr 13.500 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 4.13:** Berechneter Anregungsquerschnitt des  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Überganges in Ba...FCH<sub>3</sub> und berechnetes Pump-Probe-Ionensignal (über den angeregten  $\tilde{A}'$ -Zustand erhalten) als Funktion der Anregungsenergie in dem  $\tilde{A}'$ -Zustand. Letztere ist als die Energiedifferenz des Pumpphotons und des adiabatisch korrelierten Zustandes Ba(<sup>1</sup>D)+FCH<sub>3</sub> definiert (vgl. Abb. 4.10). Die Skala der Ordinaten ist willkürlich.

In dem nächsten Schritt wurde für eine *direkte* Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes (im Gegensatz zu einer sekundären infolge der internen Konversion vom  $\tilde{A}$ -Zustand aus) das Pump-Probe-Ionensignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den Pump- und Probeimpulsen mit einer Breite (FWHM) von 120 fs und als Funktion der Pumpphotonenenergie berechnet. Dabei wurde die Probephotonenenergie bei 3.1 eV festgehalten. Zur Vereinfachung kann man Sättigungseffekte vernachlässigen und annehmen, daß das Übergangsdipolmoment des Ionisationsschrittes nur von dem Überlapp zwischen den intermolekularen Schwingungswellenfunktionen des  $\tilde{A}'$ - und des ionischen Zustandes abhängt. Die Ba...FCH<sub>3</sub>-Streckbewegung in dem Kation wird quantisiert und man erhält eine Fundamentalfrequenz  $\tilde{\nu}_{\text{Streck}} = 180 \text{ cm}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der Überschußenergie der Summe der Pump- und Probephotonenenergien in bezug auf das adiabatische Ionisationspotential des Komplexes muß man die Anregung der ionischen Schwingungsniveaus von  $\nu_{\text{Streck}} = 0$  bis  $\nu_{\text{Streck}} = 9$  ausdehnen. Infolge der raschen Dephasierung des durch die direkte Anregung auf der  $\tilde{A}'$ -Potentialfläche erzeugten Wellenpaketes bzw. seines Herauslaufens aus dem Franck-Condon-Bereich erhält man Pump-Probe-Verzögerungssignale, die der Kreuzkorrelationsfunktion (CCF)

der Laserimpulse sehr ähnlich sind. Die berechnete Signalkurve ist lediglich um circa 5% breiter als die CCF-Kurve, jedoch um (43...48) fs (abhängig von der Pump-photonenergie) zu größeren Verzögerungszeiten bzgl. der CCF verschoben. Diese Verschiebung hängt mit der Wellenpaketpropagation aus dem Franck-Condon-Bereich zusammen. Die theoretische Signalkurve wird in Abb. 4.26 (s. unten) mit den experimentellen Resultaten verglichen und ist mit der Anpassungskurve an die Meßpunkte nahezu identisch. Die zeitliche Entwicklung des auf der  $\tilde{A}'$ -Potentialfläche erzeugten Wellenpaketes bzw. die Dynamik der direkten Dissoziation von Ba...FCH<sub>3</sub> in Ba(<sup>1</sup>D) und FCH<sub>3</sub> ist in Abb. 4.14 illustriert. Dort ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_{A'}|^2$



**Abbildung 4.14:** Dissoziation von Ba...FCH<sub>3</sub> in Ba(<sup>1</sup>D) und FCH<sub>3</sub> auf der  $\tilde{A}'$ -Potentialenergiefläche. Aufgetragen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi_{A'}|^2$  für den  $\tilde{A}'$ -Zustand nach einer vertikalen  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Anregung in Abhängigkeit von dem Ba—C-Abstand für verschiedene Zeiten.

für den  $\tilde{A}'$ -Zustand nach einer vertikalen  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Anregung (Anregungswellenlänge  $\lambda_1 = 745$  nm) in Abhängigkeit von dem Ba—C-Abstand für verschiedene Zeiten aufgetragen. Man erkennt, daß das Wellenpaket zu Beginn auf den Franck-Condon-Bereich des vertikalen Übergangs um den Grundzustandsgleichgewichtsabstand von etwa 4.2 Å konzentriert ist. Da die repulsive  $\tilde{A}'$ -Potentialkurve nicht sehr steil ist, dauert es über eine halbe Pikosekunde, bis sich das Ba-Atom und das CH<sub>3</sub>F-Molekül um mehr als 4 Å voneinander entfernt haben.

Der zeitliche Ionensignalverlauf ist bei Verwendung sehr kurzer Laserimpulse und der Probewellenlänge  $\lambda_2 = 400$  nm nicht-exponentiell und eher gaußförmig. Dies ist in erster Linie dadurch bedingt, daß das auf der repulsiven  $\tilde{A}'$ -Potentialenergiefläche erzeugte Wellenpaket zu Beginn seiner den klassischen Bewegungsgleichungen gehorchenden Ausbreitung die Geschwindigkeit  $v = 0$  hat und erst 'beschleunigt' werden muß. Hinzu kommt, daß im Verlaufe der Wellenpaketpropagation nicht alle 9 relevanten intermolekularen ionischen Streckenschwingungsniveaus stets in gleichem Maße zu dem Ionensignal beitragen, sondern je nach Propagationszeitpunkt bzw. -ort auf der Potentialenergiefläche die Franck-Condon-Faktoren für die einzelnen Schwingungszustände differieren. Zu Beginn ist der FC-Faktor für die Zustände mit den größten Quantenzahlen  $v_{\text{Streck}} \leq 9$  maximal, der sich dann während der Ausbreitung des Wellenpaketes reduziert. Dies wird aber solange durch ein Ansteigen der Franck-Condon-Faktoren für Niveaus mit mittleren Quantenzahlen kompensiert, bis die Zustände mit der kleinsten Schwingungsanregung anstelle derjenigen mit der mittleren beitragen. Werden schließlich auch letztere nicht mehr effektiv erreicht, so fällt der bis zu diesem Zeitpunkt eher plateauförmige Signalverlauf 'schlagartig' ab.

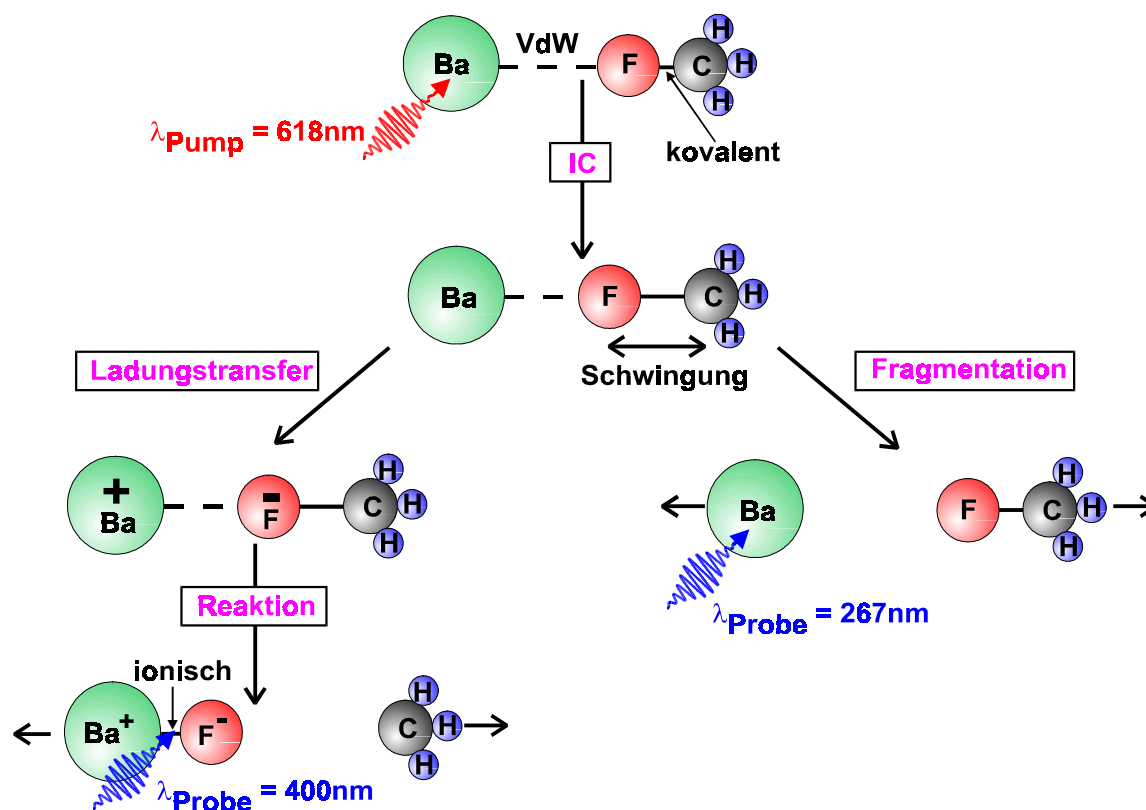
Setzt man im Experiment allerdings Laserimpulse ein, deren zeitliche Dauer die Zeitkonstante der molekularen Dynamik deutlich übersteigt, so wird die fast stufenförmige Zeitabhängigkeit des Ionensignals 'ausgeschmiert'. Dies hat zur Folge, daß ein unter Verwendung des Modells der optischen Blochgleichungen mit einem angekoppeelten exponentiellen Zerfall des Anregungszustandes simuliertes zeitabhängiges Ionensignal (s. Kap. 2.3) von dem auf eine exakte Weise ermittelten praktisch nicht mehr zu unterscheiden ist. Dies ist der Grund dafür, daß man näherungsweise bei der Anpassungsprozedur für die gemessenen Ionensignale das Modell der Blochgleichungen auch dann beibehalten kann, wenn die der Molekulardynamik zugrundeliegende Wellenpaketpropagation durch ein nicht-exponentielles Zeitverhalten charakterisiert ist.

In Abb. 4.13 ist außer dem Anregungsquerschnitt auch die Ionenausbeute (zu dem Verzögerungszeitpunkt des Signalmaximums) als Funktion der Anregungsenergie in dem  $\tilde{A}'$ -Zustand gezeigt, welche der Differenz der Pump photonenergie und der Energie des adiabatisch korrelierten Zustandes  $\text{Ba}(^1\text{D}) + \text{CH}_3\text{F}$  entspricht (vgl. Abb. 4.6 und Abb. 4.10). Man erhält eine Breite (FWHM) von  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist aufgrund der endlichen spektralen Breite des Pumpimpulses etwas größer als die Breite des  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Anregungsquerschnitts.

Nach der Darstellung der für ein tiefgehendes Verständnis der Reaktionsdynamik in Ba...FCH<sub>3</sub> unerlässlichen theoretischen Basis werden im folgenden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und im Rahmen der Theorie diskutiert.

#### 4.1.4 Experimentelle Ergebnisse zur Dynamik und Energetik der Intracuster-Reaktion in Barium-Methylfluorid und ihre Deutung im Rahmen des theoretischen Modells

Vor der Erläuterung der experimentellen Resultate soll anhand von Abb.4.15 rekapituliert werden, welche dynamischen Prozesse aufgrund des theoretischen Modells bzw. der ns-Experimente zu erwarten sind. Mit dem Pump Laserimpuls regt man den



**Abbildung 4.15:** Illustration des reaktiven (Ladungstransferreaktion) und des nichtreaktiven Kanals (Fragmentation) in Ba...FCH<sub>3</sub> vdW-Komplexen nach Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes und anschließender interner Konversion (IC) zum  $\tilde{A}'$ -Zustand.

Komplex fast ausschließlich elektronisch an. Durch nichtadiabatische Kopplung (in-

terne Konversion, IC) des primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustandes mit dem  $\tilde{A}'$ -Zustand wird genügend elektronische Energie in Schwingungsenergie umgewandelt, so daß die Barriere für einen Ladungstransfer vom Barium- zum Fluoratom überwunden werden und die BaF-Bildung erfolgen kann. Die für den Ablauf dieser Reaktion effektiv zur Verfügung stehende Zeitdauer wird durch den nichtreaktiven Konkurrenzkanal einer Fragmentation des Komplexes limitiert, da der sekundär besetzte  $\tilde{A}'$ -Zustand in der intermolekularen Koordinate repulsiv ist. Zieht man die Analogie zu den Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen heran, so entsprechen die beiden Kanäle elastischen und inelastischen (reaktiven) Stößen. In den Experimenten dieser Arbeit lassen sich durch zeitlich verzögerte Probeimpulse die Zeitentwicklung und Energetik der Edukte und Produkte anhand der zeitabhängigen Ionensignale und der ebenfalls zeitaufgelösten Photoelektronenspektren detailliert verfolgen, wie im folgenden demonstriert wird. Dabei wird sowohl der  $\tilde{A}$ -Zustand von Ba...FCH<sub>3</sub> bei 618 nm wie auch in einem zweiten Experiment der  $\tilde{A}'$ -Zustand bei 745 nm direkt angeregt sowie der Einfluß der Deuterierung des CH<sub>3</sub>F-Gases studiert.

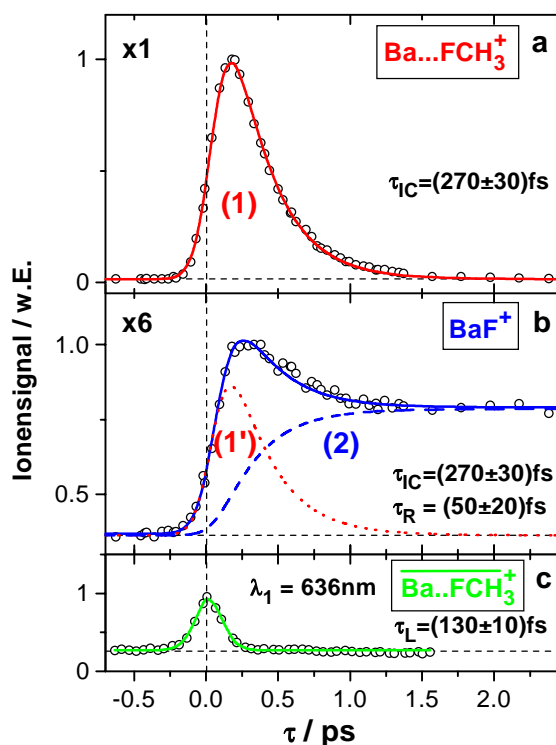
#### 4.1.4.1 Zeitabhängige Ionensignale von Ba...FCH<sub>3</sub> und Ba...FCD<sub>3</sub> bei Anregung des $\tilde{A}$ -Zustandes

Die schwach gebundenen Ba...FCH<sub>3</sub>- oder Ba...FCD<sub>3</sub>-Komplexe wurden in dem Molekularstrahl bei der adiabatischen Expansion einer Gasmischung gebildet (s. Kap 2.2.1), die Laser-desorbierten Ba-Dampf und CH<sub>3</sub>F (10 Vol%) in He (Gesamtdruck: 1.1 bar) als Trägergas (vgl. [SPG97b, SFR99]) enthielt. Um die Clusterkonzentration zu erhöhen, wurde der Wechselwirkungskanal der Verdampfungsquelle durch eine thermische Verbindung zu einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Reservoir auf etwa -130<sup>0</sup>C gekühlt. Die Energie der fokussierten Strahlung [Durchmesser: (0.2...0.3) mm] des VerdampfungsLasers (zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers) wird auf kleine Werte (0.8 mJ) beschränkt, um chemische Reaktionen in der Gasmischung in dem Laserplasma über dem Ba-Stab zu unterdrücken. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 2.12 des Kap. 2.1.2.2 wiedergegeben. Die zweite Harmonische der OPA-Signalwelle wurde auf die bekannte Resonanz des  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ -Überganges in dem Ba...FCH<sub>3</sub>-Komplex bei 618 nm (2 eV) abgestimmt und diente zur Anregung der Cluster. Zur Ionisierung der Cluster wurde die zweite oder dritte Harmonische der Grundwelle (800 nm bzw. 1.55 eV)

des Ti:Saphir-Lasers bei  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm (3.1 eV) oder  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm (4.65 eV) eingesetzt. Die Laserimpulse waren durch eine Breite (FWHM) von etwa 120 fs charakterisiert. Typische Werte für die Laserfluenzen betragen circa  $0.2$  mJ/cm<sup>2</sup> für den Pumpimpuls bei 618 nm und jeweils etwa  $1.5$  mJ/cm<sup>2</sup> für den Probeimpuls bei 400 nm und 267 nm. Die großen Signale bei der Probewellenlänge von 400 nm ermöglichten die Messung der Intensitätsabhängigkeit für den Pump- wie auch für den Probeimpuls durch die Variation der Impulsenergien um einen Faktor von 4.

In dem zweiten Teil des Experimentes (s. unten) wurde die Pumpwellenlänge in dem Bereich (725...760) nm durchgestimmt, in welchem gemäß der obigen theoretischen Abschätzungen die Resonanz des  $\tilde{A}'$ -Zustandes von Ba...FCH<sub>3</sub> zu erwarten ist. Während das Beschleunigungsfeld in dem Flugzeitmassenspektrometer normalerweise 110 V/cm beträgt, wurde es bei einer der hier vorzustellenden Messungen auch auf 64 V/cm reduziert, um die kinetischen Produktenergien aus der Verbreiterung der Flugzeitspektren abschätzen zu können.

In Abb. 4.16 sind die zeitabhängigen Signale sowohl des Elternions als auch des Produktions gezeigt, die durch Ionisierung mit Hilfe der in bezug auf die Pumpimpulse bei  $\lambda_1 = 618$  nm zeitlich verzögerten Probeimpulse bei  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm erhalten wurden. In Übereinstimmung mit der in Abb. 4.5 dargestellten Energetik des Systems weist das Elternsignal für  $\tau < 0$  einen sehr schwachen Untergrund auf, weil in diesem Fall die Absorption zweier Probephotonen zur Ionisierung erforderlich ist. Das endliche BaF<sup>+</sup>-Signal für  $\tau < 0$  resultiert aus der Zweiprobephotonabsorption von BaF, welches bereits in dem Plasma der Laserverdampfungsquelle gebildet worden ist. Der Zweiphotonencharakter dieses Absorptionsprozesses wird durch die quadratische Probelaserfluenzabhängigkeit des BaF<sup>+</sup>-Untergrundsignals bestätigt. Der starke 'Peak' des Elternionensignals bei  $\tau \sim 200$  fs wird durch die simultane Absorption eines Pump- (2.0 eV) und eines Probephotons (3.1 eV) verursacht, wie die lineare Fluenzabhängigkeit bei beiden Wellenlängen ergibt. Für längere Verzögerungszeiten  $\tau$  bis zu dem größten bei der verwendeten Verzögerungseinheit einstellbaren Wert von 250 ps bleibt das BaF<sup>+</sup>-Produktsignal konstant (s. Abb. 4.17). Dies bedeutet, daß stabile BaF\*-Spezies als Reaktionsprodukte erzeugt werden, die nicht schneller als auf der ns-Zeitskala relaxieren. Die lineare Abhängigkeit dieses Signals von der Probeimpulsfluenz, wie man sie in dem hier diskutierten Experiment erhält, zeigt eine Einphotonenabsorption bzgl. des Probeimpulses an. Daher muß das BaF-Reaktionsprodukt in

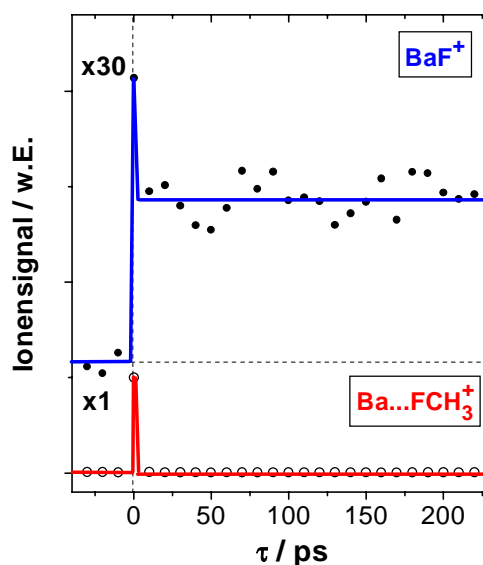


**Abbildung 4.16:** Ionensignale für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  (a) und  $\text{BaF}^+$  (b) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 618 nm und dem Probeimpuls bei 400 nm. Die durchgezogenen Linien geben die theoretischen Anpassungskurven wieder, von denen diejenige in (b) durch Superposition zweier Einzelbeiträge (1') und (2) (gepunktete bzw. gestrichelte Linien) zusammengesetzt ist. In (c) wurde die Pumpwellenlänge auf 636 nm verstimmt, weshalb das nichtresonante  $\overline{(\text{Ba}\dots\text{FCH}_3)^+}$ -Signal die Kreuzkorrelationskurve der Laserimpulse für die Breite  $\tau_L = 130$  fs darstellt.

einem elektronisch angeregten Zustand gebildet werden, wie unten weiter ausgeführt wird.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.16 stellen die theoretischen Anpassungskurven gemäß des in Kap. 2.3 erläuterten Modells der optischen Bloch-Gleichungen mit einem einfach-exponentiellen Zerfall des angeregten Clusters dar. Die Zeitabhängigkeit der sekundär bevölkerten Zustände wird durch Ratengleichungen erfaßt, die mit den Bloch-Gleichungen kombiniert werden. Den Verzögerungszeitnullpunkt erhält man z.B. aus der Lage des nicht-resonant angeregten Elternionensignals. Dafür wurde der Anregungslaser aus der Resonanz verstimmt (z.B.  $\lambda_1 = 636$  nm), so daß das entsprechende Signal (Abb. 4.16c) die Kreuzkorrelationskurve zwischen den Pump- und Probelaser-

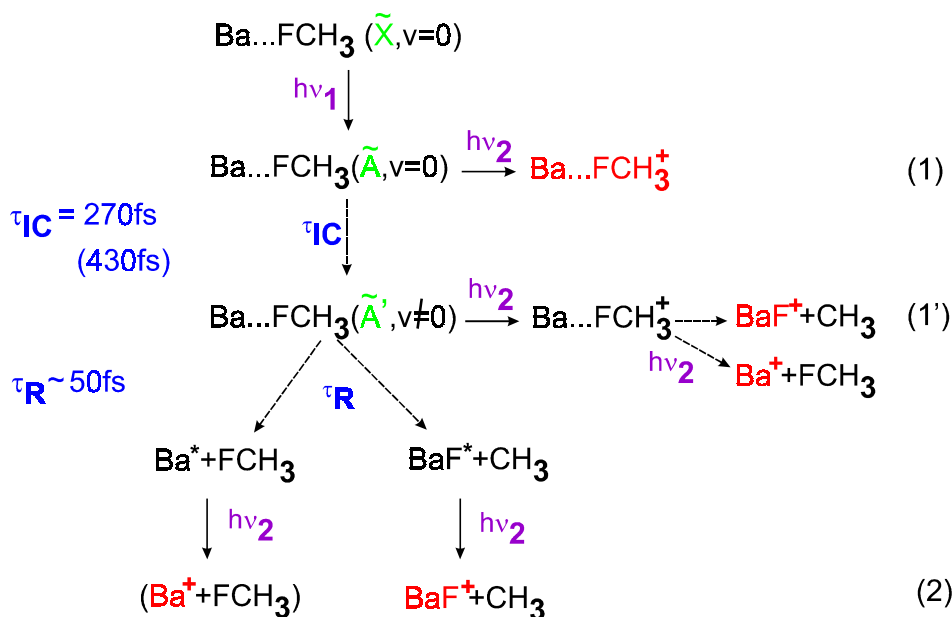




**Abbildung 4.17:**  $\text{BaF}^+$ - und  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Ionensignale für lange Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 618 nm und dem Probeimpuls bei 400 nm.

impulsen darstellt und das Maximum des sehr schwachen Pump-Probesignals exakt zu  $\tau = 0$  verschoben wird. Die Verschiebung des Maximums einer Anpassungskurve zu einem resonanten Signal eines Zustandes endlicher Lebensdauer in bezug auf den Verzögerungszeitnullpunkt ist ein sehr empfindliches Maß für die Zerfallszeit des angeregten Zustandes.

Der Interpretation der zeitabhängigen Ionensignale in Abb. 4.16 liegt die Notation (1), (1') und (2) für die verschiedenen Reaktionsschritte zugrunde, die in Abb. 4.18 definiert werden. Letztere ist an die durch die theoretischen Resultate vorgegebene Abb. 4.15 angelehnt. Das Elternclusterionensignal spiegelt den Zerfall des primär angeregten Zustandes (1) mit einer Zeitkonstanten von  $(270 \pm 30)$  fs wider. Das  $\text{BaF}^+$ -Produktsignal setzt sich aus dem Anteil (2) - der Bildung eines stabilen Reaktionsproduktes in annähernd derselben Zeit von 270 fs - und dem Beitrag (1') zusammen. Die Form des Letzteren gleicht im wesentlichen derjenigen des Elternionensignals, ist aber zu etwas größeren Verzögerungszeiten hin verschoben. Geleitet von obigen *ab initio*-Rechnungen ist anzunehmen, daß in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  eine interne Konversion (IC) von dem schwingungslosen  $\tilde{A}$ -Zustand vorzugsweise zu dem repulsiven  $\tilde{A}'$ -Zustand führt. Die Schwingungsanregung des Komplexes  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  (genauer des  $\text{CH}_3\text{F}$ -Konstituenten in dem Komplex) nach der IC ermöglicht einerseits die Ladungstransferreaktion zu  $\text{BaF}$



**Abbildung 4.18:** Schematische, zu Abb. 4.15 analoge Darstellung der Intracusterreaktion in  $\text{Ba...FCH}_3$ , initiiert durch die Anregung seines elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes. (1), (1'), (2) bezeichnen unterschiedliche Zustände der Reaktion, die Beiträge zu den Eltern- und Produktionensignalen liefern (s. Text).

$+ \text{CH}_3$ , die zusammen mit dem Konkurrenzkanal einer 'nicht-reaktiven' Dissoziation in  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$  durch die resultierende Zeitkonstante  $\tau_R$  für den Zerfall des  $\tilde{A}'$ -Zustandes charakterisiert wird. Andererseits führt die große Vibrationsenergie nach der Absorption des Protophotons dazu, daß auch das entsprechende Elternion  $\text{Ba...FCH}_3^+$  eine hohe innere Energie aufweist und deshalb nahezu vollständig (Beitrag 1') in  $\text{BaF}^+ + \text{CH}_3$  oder  $\text{Ba}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  fragmentiert<sup>3</sup>. Der Beitrag (1') zu den Fragmentationensignalen reflektiert deshalb die sekundäre Besetzung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes.

Das Modell der Abb. 4.18 erklärt mit den durch die Anpassungsprozedur bestimmten Zeitkonstanten  $\tau_{IC} = (270 \pm 20)$  fs und  $\tau_R = (50 \pm 20)$  fs die zeitabhängigen Anpassungskurven in Abb. 4.16a und b vollständig. In bezug auf den in Abb. 4.16a durch die gepunktete Linie repräsentierten Beitrag (1') zu dem  $\text{BaF}^+$ -Signal erfolgt die sekundäre Besetzung des Zustandes  $\text{Ba...FCH}_3(\tilde{A}')$  innerhalb von 270 fs und sein Zer-

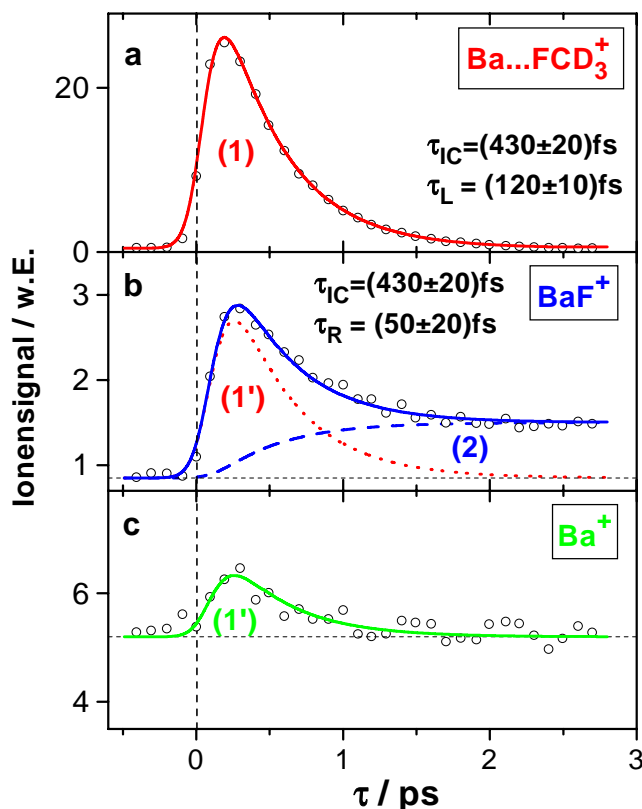
<sup>3</sup>B. Soep und C.-P. Schulz studierten in [SES00] Intracusterreaktionen von  $\text{Mg}^+$ -Ionen mit Dimethylether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ). Auch Polanyi et al. konnten in ihren oben erwähnten Experimenten Reaktionen in ionisierten  $\text{M}^+ \dots \text{XR}$ -Komplexen initiieren.

fall in 50 fs. Die zugehörige Ratengleichung hat exakt dieselbe Form wie diejenige für einen Zustand, der innerhalb von 50 fs sekundär bevölkert wird and anschließend in 270 fs zerfällt. Infolgedessen bilden sowohl Beitrag (1) als auch (1') einen Zerfall mit einer Zeitkonstanten von 270 fs ab und die zugehörigen Signalkurven sind fast formgleich. Die Kurve zu (1') ist jedoch aufgrund der formal 'vorgeschalteten' kurzen Zeitkonstante von 50 fs im Vergleich zu der Kurve von (1) zu etwas größeren Verzögerungszeiten hin verschoben. Dies erkennt man an der kleinen, aber signifikanten und reproduzierbaren Verschiebung der Anstiegsflanken der Signale in den Abb. 4.16a und b.

Gemäß dem kinetischen Modell (Abb. 4.18) tragen zu der Zerfallszeit  $\tau_R = 50$  fs von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3(\tilde{A}')$  sowohl die BaF-Bildung als auch die schnelle (aufgrund des repulsiven Charakters des  $\tilde{A}'$ -Zustandes) Dissoziation in  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$  bei. Insgesamt resultiert daraus die Zeitkonstante  $\tau_R$ , in die sowohl der reaktive wie auch der nicht-reaktive Kanal eingehen, die sich nicht separieren lassen. Die unten diskutierten Experimente zu der direkten Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes sowie die oben dargestellten theoretischen Resultate ergeben, daß der nichtreaktive Zerfall in  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$  die Erzeugung von BaF aus dem intermediären  $\tilde{A}'$ -Zustand heraus zeitlich limitiert. Da weder die Verzweigungsverhältnisse für diese beiden Kanäle noch die Ionisationswahrscheinlichkeiten für den intermediären und die finalen Produktzustände bekannt sind, ist es nicht möglich, die spezifische Ratenkonstante für den Ladungstransferprozeß zu bestimmen, der zu BaF führt. Den Beitrag (2) in Abb. 4.16b, der die Bildung des neutralen BaF-Produktes erfaßt, kann man strenggenommen nicht durch ein einfach-exponentielles Wachstum beschreiben, weil er durch die Kombination der  $\tilde{A}'$ -Zustandsbesetzung (innerhalb der Zeitkonstanten  $\tau_{IC}$ ) und der BaF-Bildung aus diesem Zustand heraus (mit der Zeitkonstanten  $\tau_R$ ) bestimmt ist. Da die Zeit  $\tau_R = 50$  fs klein im Vergleich zu der Zeitdauer  $\tau_{IC} = 270$  fs ist, innerhalb derer der intermediäre Zustand  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3(\tilde{A}')$  sekundär durch IC vom primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand aus bevölkert wird, erwartet man für die BaF-Gesamtbildungsdauer einen nur geringfügig größeren Wert als  $\tau_{IC}$ . In der Tat ergibt die Anpassung der Signalkurve für  $\text{BaF}^+$  [Beitrag (2) in Abb. 4.16b] unter der Annahme einer einfach-exponentiellen Zeitabhängigkeit als einer angemessenen Näherung eine effektive Bildungsdauer für das BaF-Produkt, die lediglich um etwa 30 fs länger ist als die Zeitkonstante  $\tau_{IC} = 270$  fs für die IC.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Deuterierung von Methylfluorid sieht man in Abb. 4.19 die zeitabhängigen Ionensignale des Elternkomplexes sowie der Reaktionspro-

dukte BaF und Ba eines analogen Experimentes zur Intracusterreaktion in Ba...FCD<sub>3</sub> mit identischen Laserparametern (Pumpimpuls bei  $\lambda_1 = 618$  nm, Probeimpuls bei  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm). Die Anpassungsprozedur ergibt in diesem Falle die beiden Zeitkon-



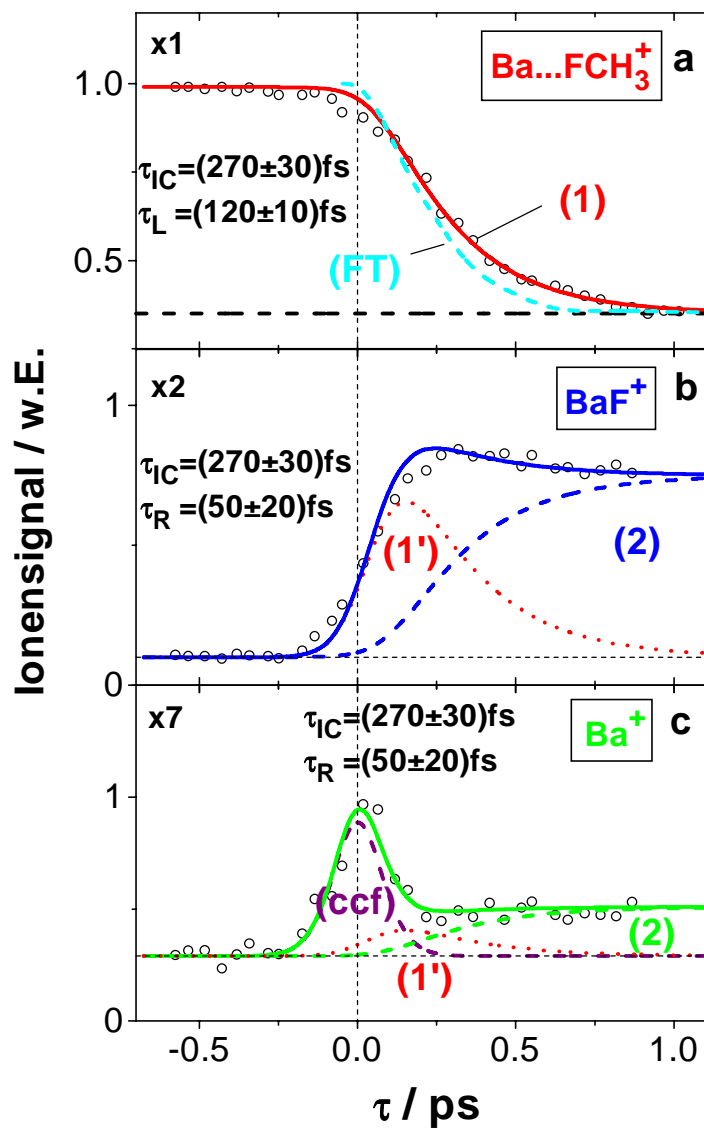
**Abbildung 4.19:** Ionensignale für Ba...FCD<sub>3</sub> (a), BaF (b) und Ba (c) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 618 nm und dem Probeimpuls bei 400 nm. Die durchgezogenen Linien sind die im Text erklärten theoretischen Anpassungskurven.

stanten  $\tau_{IC} = (430 \pm 20)$  fs und  $\tau_R = (50 \pm 20)$  fs. Die entsprechende Zeitkonstante  $\tau_{IC} = (270 \pm 30)$  fs von Ba...FCH<sub>3</sub> ist um einen Faktor 1.6 kleiner als diejenige zur IC in Ba...FCD<sub>3</sub>. Dieser Isotopieeffekt stützt die bei den obigen Rechnungen getroffene Annahme, daß in Ba...FCH<sub>3</sub> (Ba...FCD<sub>3</sub>) die C—H- (C—D-) Streckmode als 'Promoting'-Mode für die IC  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{A}'$  dient. Die Zerfallszeit  $\tau_R = (50 \pm 20)$  fs dagegen ist wie zu erwarten innerhalb der Fehlergrenzen für Ba...FCH<sub>3</sub> und Ba...FCD<sub>3</sub> identisch. Für den deuterierten Komplex Ba...FCD<sub>3</sub> ergibt sich die effektive BaF-Bildungsdauer zu 460 fs, d.h. diese ist ebenfalls um 30 fs länger die Zeitkonstante  $\tau_{IC} = 430$  fs für die IC. An dieser Stelle muß offenbleiben, inwiefern sich die oben geäußerte Vermutung, daß nach der IC aufgrund einer starken anharmonischen Kopplung eine sehr schnelle

Energieumverteilung von der C—H- auf die C—F-Mode erfolgt, auf die Intracusterreaktion in Ba...FCD<sub>3</sub> auswirkt (ohne eine Auslenkung der C—F-Koordinate ist eine Ladungstransferreaktion unmöglich).

Bei Verstimmung der Anregungswellenlänge  $\lambda_1$  zu 614 nm bzw. 622 nm beobachtet man für beide Wellenlängen eine nahezu gleiche Verringerung des Ionensignals um einen Faktor drei. Dies entspricht den erwarteten Signalverhältnissen für eine schmale Resonanz bei 618 nm, die bei der Durchstimmung über die Resonanz hinweg mit den Laserimpulsbreiten gefaltet wird. Eine mögliche Abweichung von dem bekannten Wert für Ba...FCH<sub>3</sub> kann man aufgrund der beschränkten spektralen Auflösung der hier verwendeten Femtosekunden-Laserimpulse nicht angeben. Bei der Betrachtung des für die Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm aufgrund der erforderlichen zwei Probephotonen schwachen Ba<sup>+</sup>-Signals (Abb. 4.19c) stellt man fest, daß es dieselbe Zeitabhängigkeit wie der Beitrag (2) des BaF<sup>+</sup>-Signals aufweist. Daraus kann man schließen, daß dieses Signal durch die Absorption eines weiteren Probephotons durch das Elternion (in Abb. 4.18 nicht aufgeführter Kanal) verursacht wird, die zu einer Fragmentation des elektronisch angeregten Ionenzustandes nach einer IC führt. Einen weiteren Beitrag zu dem Ba<sup>+</sup>-Signal, der aus einer Ionisierung neutraler Ba-Dissoziationsprodukte resultieren würde und demzufolge einen langlebigen Signalanteil mit sich brächte (s. das Reaktionsschema der Abb. 4.18), kann man nicht beobachten, weil die Zweiprobephotonenionisationseffizienz zu gering ist.

Um der Frage nach der Erzeugung neutraler Ba-Dissoziationsprodukte weiter nachzugehen, werden in Abb. 4.20 die zeitabhängigen Ionensignale für die größere Probephotonenenergie von 4.65 eV, d.h. für die kürzere Wellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm gezeigt. Im Gegensatz zu den bislang betrachteten Fällen erhält man ein signifikantes Pump-Probe-Signal für Ba<sup>+</sup>, weil nun  $h\nu_1 + h\nu_2^{(2)} > \text{IP}(\text{Ba})$  gilt. Es setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Der erste, in Abb. 4.20c mit (ccf) bezeichnet (gestrichelte Linie), resultiert aus der nicht-resonanten Anregung bzw. Ionisation der Ba-Atome, die in dem Molekularstrahl bereits vorhanden sind. Dieser Ba<sup>+</sup>-Signalbeitrag reflektiert deshalb exakt die Kreuzkorrelationskurve der Laserimpulse bei  $\lambda_1 = 618$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm und liefert mit der Position des Ba<sup>+</sup>-Signalmaximums den Verzögerungszeitnullpunkt. Diese Information erhöht die Zuverlässigkeit der Anpassungsprozedur für die Eltern- und die Produktionensignale (durchgezogene Linien in Abb. 4.20) innerhalb des kinetischen Modells der Abb. 4.18. Der zweite Beitrag (1') hat denselben Ursprung wie die Anteile (1') in den



**Abbildung 4.20:** Ionensignale für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  (a),  $\text{BaF}$  (b) und  $\text{Ba}$  (c) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 618 nm und dem Probeimpuls bei 267 nm. Die Ziffern in den linken oberen Ecken sind die Vergrößerungsfaktoren für die verschiedenen Ionensignale. Die theoretischen Anpassungen (durchgezogenen Linien) wurden mit Hilfe desselben Modells erhalten wie diejenigen in Abb. 4.16 (s. Text). Die Kurve (FT) in (a) ist die Fouriertransformierte des Depletionsspektrums in Abb. 4.4.

Abb. 4.16b und Abb. 4.19b, c, d.h. die Fragmentation der Elternclusterionen nach einer Ionisation aus dem schwingungsangeregten  $\tilde{A}'$ -Zustand heraus. Der Anteil (2) hingegen erfaßt die in dem nicht-reaktiven Dissoziationskanal  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$  freigesetzten  $\text{Ba}(^1\text{D})$ -Atome (vgl. das Energieschema in Abb. 4.5). Im Gegensatz zu den Probephtonen der Wellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$  (3.1 eV) übersteigt die Energie von 4.65 eV der Probephtonen mit  $\lambda_2^{(2)} = 267 \text{ nm}$  das Ionisationspotential der  $\text{Ba}(^1\text{D})$ -Atome. Trotzdem ist das  $\text{Ba}^+$ -Signal bei langen Verzögerungszeiten verhältnismäßig schwach, was vermutlich auf eine geringe Ionisationseffizienz der neutralen  $\text{Ba}(^1\text{D})$ -Atome zurückzuführen ist.

Das  $\text{BaF}^+$ -Signal (Abb. 4.20b) ist aus denselben beiden Bestandteilen (1') und (2) überlagert wie bei Verwendung der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$  (Abb. 4.16b und 4.19b). Auch für die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{IC} = (270 \pm 30) \text{ fs}$  und  $\tau_R = (50 \pm 20) \text{ fs}$  erhält man aus der Anpassungsprozedur dieselben Werte wie zuvor. Dies ist zu erwarten, falls man mit beiden Probephtonenergien die zugrundeliegende Reaktionsdynamik (die sich mit der Probeimpulswellenlänge nicht ändert) vollständig erfaßt. Interessant wäre nun ein Vergleich der Signalstärken der langlebigen Beiträge (2) von  $\text{BaF}^+$  und  $\text{Ba}^+$ , um das Verzweungsverhältnis der beiden Konkurrenzkanäle  $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{F}$  und  $\text{BaF} + \text{CH}_3$  zu ermitteln. Sollte die einfache Dissoziation schneller ablaufen als die Ladungstransferreaktion, dann müßte der nichtreaktive Kanal überwiegen. Da die Ionisationswahrscheinlichkeiten der  $\text{Ba}(^1\text{D})$ -Atome und der  $\text{BaF}$ -Moleküle nicht bekannt sind, kann man diesen wichtigen Parameter derzeit nicht angeben. Das Elternionensignal (Abb. 4.20a) beginnt für  $\tau < 0$  auf einem hohen, konstanten Niveau, weil ein Probephoton der Energie  $h\nu_2^{(2)} = 4.65 \text{ eV}$  bereits genügt, um den  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -Komplex zu ionisieren (vgl. Abb. 4.5). Bei zusätzlicher Einstrahlung des resonanten Pumpulaserimpulses bei 618 nm gleichzeitig mit oder vor dem Probelaserimpuls nimmt das  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -'Depletion'-Signal mit der Zeitkonstanten  $\tau_{IC} = (270 \pm 30) \text{ fs}$  aufgrund der IC ab. Diese stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen überein, die man oben für die Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$  bei einem 'echten' Zweifarbensignal erhalten hat. In letzterem Fall sind das Pump- und das Probephoton beide zur Ionisation erforderlich.

Man kann nun das Depletionsignal der Abb. 4.20a im Zeitraum mit demjenigen der Abb. 4.4 im Frequenzraum vergleichen. Die Bandbreite der Peaks im Depletionspektrum hängt mit der Kopplung der quasigebundenen Niveaus an das Kontinuum zusammen und infolgedessen mit deren Lebensdauer. Das gesamte Zeitverhalten des moleku-

laren Systems im angeregten Zustand bzw. die sogenannte Autokorrelationsfunktion ergibt sich aus der Fourier-Transformation des spektralen Bandensystems  $I(\omega)$ :

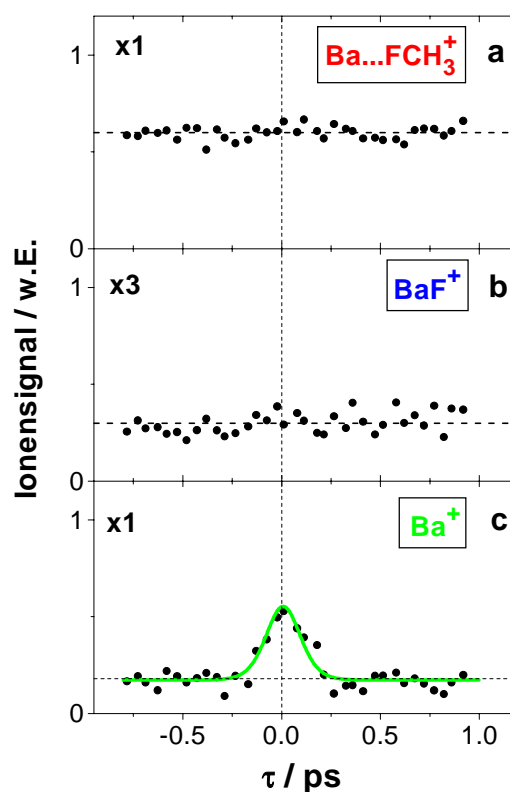
$$S(t) = \langle \mu(0) \cdot \mu(t) \rangle = \int d\omega e^{i\omega t} I(\omega),$$

wobei  $\mu$  das Übergangsdipolmoment des Moleküls und  $\omega$  die absorbierte Kreisfrequenz sind. Die Fourier-Transformierte des Spektrums der Abb. 4.4 ist in Abb. 4.20a als Signalkurve (FT) eingezeichnet. Der Vergleich mit dem direkt gewonnenen Echtzeitsignal ergibt eine gute Übereinstimmung. Daß die FT-Kurve ein wenig schneller abfällt, ist vermutlich in Linienverbreiterungseffekten bei der ns-Depletionsspektroskopie begründet. Die Lebensdauer der Zustände in Abb. 4.4c und d mit dem Niveauabstand von  $11 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht direkt bestimmt werden, da selbst bei einer Verstimmung der Anregungslaserwellenlänge, z.B. zu 621 nm, aufgrund der spektralen Breite der ultrakurzen Laserimpulse stets die Anregung des benachbarten Hauptpeaks bei weitem dominiert, wie Messungen bei veränderter Anregungswellenlänge ergeben haben. Der Resonanzcharakter der photoinitierten Reaktion hingegen läßt sich dadurch demonstrieren, daß man die Pumpwellenlänge mit 630 nm noch weiter von der Resonanz weg verstimmt, so daß außer der Kreuzkorrelationskurve der aus der Verdampfungsquelle stammenden Ba-Atome zeitabhängige Signale weder für den Eltern- noch für die Produktionenkanäle auftreten. Dies ist in Abb. 4.21 gezeigt.

#### 4.1.4.2 Energetik der Intraclusterreaktion

Um Informationen über die kinetischen Energien der Reaktionsprodukte BaF und CH<sub>3</sub> zu erhalten, die für eine energetische Charakterisierung der Intraclusterreaktion in Ba...FCH<sub>3</sub> erforderlich sind, kann man die Verbreiterung der Flugzeitverteilung im TOF-Massenspektrometer für das BaF<sup>+</sup>-Ionensignal analysieren. In Abb. 4.22 ist der entsprechende Ausschnitt des Massenspektrums wiedergegeben, das für  $\lambda_1 = 618 \text{ nm}$  und  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$  bei  $\tau = -1 \text{ ps}$  (Untergrundsignal) und bei  $\tau = +1 \text{ ps}$  (nach Abschluß der Reaktion) erhalten wurde. Das Beschleunigungsfeld (vgl. Kap. 2.2.2.1) wurde auf 64 V/cm erniedrigt, um breitere Massenpeaks für eine aussagekräftigere Auswertung zu erzielen. Für  $\tau = -1 \text{ ps}$  beobachtet man die gut aufgelösten Massenpeaks von BaF<sup>+</sup> ( $m = 157$ ) und BaOH<sup>+</sup> ( $m = 155$ ) wie auch die schwächeren Peaks der zugehörigen isotopen Moleküle (Abb. 4.22a). Diese Signale entstehen durch die Ab-

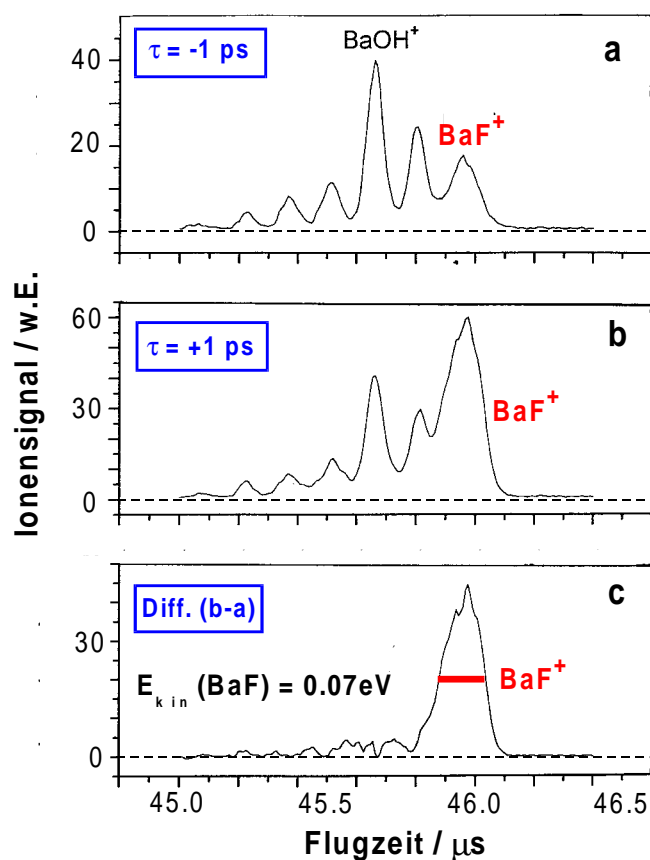




**Abbildung 4.21:** Ionensignale für Ba...FCH<sub>3</sub> (a), BaF (b) und Ba (c) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 630 nm und dem Probeimpuls bei 267 nm. Bis auf die Pumpwellenlänge waren die experimentellen Bedingungen mit denen, die Abb. 4.20 zugrunde lagen, identisch.

sorption zweier 3.1 eV-Photonen (Untergrund), wobei BaOH im Molekularstrahl aufgrund der Plasma-Reaktion des Laser-desorbierten Bariums mit Wasserdampfspuren aus der Gasleitung<sup>4</sup> auftritt. Für  $\tau = +1$  ps bleibt das BaOH<sup>+</sup>-Signal im Vergleich zu  $\tau = -1$  ps unverändert, wohingegen der BaF<sup>+</sup>-Massenpeak infolge der durch das 2 eV-Pumpphoton initiierten Reaktion anwächst und sich stark verbreitert (vgl. Abb. 4.22b). Die Veränderung des BaF<sup>+</sup>-Massenpeaks wird eindeutig durch die Bildung der Differenz (b-a) der beiden bereits diskutierten Signale (b) und (a) demonstriert. Die Verbreiterung erklärt sich dadurch, daß die BaF-Reaktionsprodukte mit einer gewis-

<sup>4</sup>Die Bildung metallischer Radikale in einem Überschallumstrahl durch eine chemische Reaktion ist bereits in der Literatur beschrieben worden. So erzeugten Whitham et al. [WSV90] sowie Pereira und Levy [PL96] CaOH und andere Radikale durch die Reaktion von Laser-desorbiertem Ca-Metaldampf mit Wasserdampf und anderen Gasen.



**Abbildung 4.22:** Ausschnitt aus den Massenspektren in der Umgebung von  $\text{BaF}^+$ , aufgenommen für  $\lambda_1 = 618 \text{ nm}$  und  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$ , vor ( $\tau = -1 \text{ ps}$ ) und nach ( $\tau = +1 \text{ ps}$ ) der Intracusterreaktion. Die Kurve (b-a) in (c) stellt die Differenz der beiden oberen Kurven dar. Man erkennt deutlich die Verbreiterung des  $\text{BaF}^+$ -Massenpeaks, der eine zugehörige kinetische Produktenergie von  $0.07 \text{ eV}$  zugeordnet werden kann.

sen kinetischen Energie gebildet werden, die dazu führt, daß ein Teil von ihnen eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls erhält, der andere eine in der Gegenrichtung. Nach der Ionisation durch den Probeimpuls und der Beschleunigung in den beiden elektrischen Feldern des TOF-Massenspektrometers tritt deswegen eine größere Streuung der Flugzeiten der  $\text{BaF}^+$ -Ionen auf. Dabei ist die Geschwindigkeitsverteilung der Produkte im Relativsystem als isotrop vorausgesetzt. Je größer die beiden zusätzlichen, einander entgegengesetzten Geschwindigkeitskomponenten sind, desto breiter wird der entsprechende Massenpeak, da die Ionen der Vorderflanke früher den Detektor erreichen und bei Ionen an der hinteren Flanke zuerst die der Gesamtstrahlflugrichtung entgegengesetzte Geschwindigkeitskom-

ponente durch die Feldbeschleunigung kompensiert werden muß.

Die genaue Analyse des Differenzsignals (b - a) ergibt die Abschätzung  $E_{kin}(\text{BaF}^+) = 0.07 \text{ eV}$ , was unter Berücksichtigung der Impulserhaltung bei dem betrachteten Zweikörperfragmentationsprozeß zu der Beziehung

$$E_{kin}(\text{BaF}^+) + E_{kin}(\text{CH}_3) = (0.80 \pm 0.05) \text{ eV} \quad (4.9)$$

führt. Setzt man dieses Ergebnis in die Energiebilanz der Intracusterreaktion ein, so kann die Energetik der Reaktionsprodukte diskutiert werden. Wenn man annimmt, daß die Reaktion von dem schwingungslosen Grundzustand von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  aus gestartet wird, so ergibt sich die zur Verfügung stehende Energie  $E_{avl}$  als Summe der Energien eines Pump- und eines Probephotons und der Differenz zwischen den Bindungsenergien von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  und  $\text{BaF} + \text{CH}_3$  (s. Abb. 4.5):  $E_{avl} = 6.4 \text{ eV}$ . Diese Energie muß in den Energien der verschiedenen Reaktionsprodukte enthalten sein, d.h. in der Ionisationsenergie des  $\text{BaF}$ -Produktes ( $\text{IP} = 4.85 \text{ eV}$ ), den kinetischen Energie  $E_{kin}^{el}$  der freigesetzten Photoelektronen, der kinetischen Energien  $E_{kin}(\text{BaF}^+) + E_{kin}(\text{CH}_3)$  der Produkte  $\text{BaF}^+$  und  $\text{CH}_3$  sowie der inneren Energien  $E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{int}(\text{CH}_3)$  dieser Bestandteile. Unter Verwendung der kinetischen Energien der Gl. 4.9 erhält man die Relation:

$$E_{kin}^{el} + E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{int}(\text{CH}_3) = 0.75 \text{ eV}. \quad (4.10)$$

Andererseits gilt die Bedingung:

$$E_{int}(\text{BaF}^*) + 3.1 \text{ eV} = 4.85 \text{ eV} + E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{kin}^{el}, \quad (4.11)$$

wobei  $E_{int}(\text{BaF}^*)$  die elektronische wie auch die Schwingungsenergie des neutralen, im Verlaufe der Reaktion gebildeten Produktes  $\text{BaF}$  beschreibt. Durch die Kombination der Gl. 4.11 und 4.10 erhält man

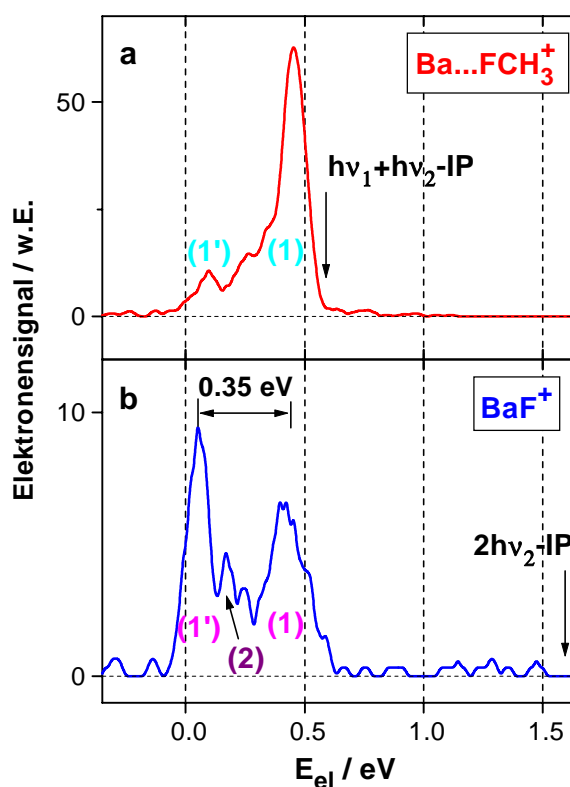
$$E_{int}(\text{BaF}^*) = 2.5 \text{ eV} - E_{int}(\text{CH}_3). \quad (4.12)$$

Betrachtet man nun die möglichen elektronischen Zustände von  $\text{BaF}$  (s. Abb. 4.5), so stellt man fest, daß anhand der bisher diskutierten Datenlage für die Produkte zwei elektronischen Zustände in Frage kommen. Zum einen der elektronische C-Zustand bei  $2.5 \text{ eV}$  mit einer vernachlässigbaren Schwingungsenergie [ $E_{int}(\text{BaF}^*) =$

2.5 eV] . Damit wäre gemäß Gl. 4.12 eine ebenfalls vernachlässigbare innere Energie  $E_{int}(\text{CH}_3)$  verbunden, während aufgrund von Gl. 4.11 eine Überschußenergie von 0.75 eV nach der Ionisation für die kinetische Energie des Elektrons und die Schwingungsanregung von  $\text{BaF}^+$  zur Verfügung stünde. Zum anderen müßte für den nächst tieferen elektronischen B-Zustand von  $\text{BaF}$  bei 1.73 eV eine höhere Schwingungsanregung für das neutrale Produkt  $\text{BaF}^*$  realisiert sein, um Gl. 4.11 zu erfüllen. Allerdings würde gemäß Gl. 4.11 die Schwingungsenergie  $E_{vib}(\text{BaF}^*)$  dann der Überschußenergie  $E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{kin}^{el}$  entsprechen, was mit einer sehr kleinen kinetischen Elektronenenergie  $E_{kin}^{el}$  einherginge, falls man eine nahezu gleiche Vibrationsanregung in dem angeregten B- und dem ionischen Zustand von  $\text{BaF}$  ('Propensity-Regel') annimmt. Die Besetzung der beiden noch niedrigeren Zustände kann aufgrund dieser Argumente ausgeschlossen werden. Während der Intraclusterreaktion wird tatsächlich der elektronische B-Zustand von  $\text{BaF}$  gebildet. Dies ergibt die Bestimmung der zugehörigen kinetischen Elektronenenergie  $E_{kin}^{el}$  durch die zeitaufgelöste Koinzidenz-Photoelektronenspektroskopie, wie im folgenden diskutiert werden soll.

#### 4.1.4.3 Zeitaufgelöste Koinzidenz-Photoelektronenspektroskopie

Zur Aufnahme der Photoelektronenspektren müssen die Laserintensitäten erheblich reduziert werden (s. Kap. 2.2.2.2). Typischerweise wurden etwa  $150 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für die Impulse bei 618 nm und circa  $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für die Impulse bei der Wellenlänge 400 nm eingestellt. Eine besondere Schwierigkeit stellte die durch den Verdampfungslaser limitierte Repetitionsfrequenz von nur 50 Hz dar. In Abb. 4.23 sind die Photoelektronenspektren für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  und  $\text{BaF}^+$  bei der Verzögerungszeit  $\tau = 200$  fs wiedergegeben. Bei dieser Verzögerungszeit ist das Elternionensignal nahezu maximal [Beitrag (1) in Abb. 4.16a] und das  $\text{BaF}^+$ -Signal wird von dem Anteil (1') dominiert (Abb. 4.16b), der aus der Fragmentation des  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Ions nach der Probephotonabsorption durch den Elternkomplex in seinem  $\tilde{A}'$ -Zustand resultiert (vgl. Abb. 4.5). Der Peak bei  $E_{el} = 0.45$  eV in dem Elektronenspektrum von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  (Abb. 4.23a) befindet sich lediglich 0.15 eV unterhalb der maximal möglichen Elektronenenergie  $E_{el}^{max} = h\nu_1 + h\nu_2 - \text{IP}$  (mit  $\text{IP} = 4.5$  eV), d.h.. die Schwingungsenergie in dem ionischen Zustand ist auf Werte unterhalb von 0.15 eV beschränkt. Die relativ geringe Breite ( $\approx 0.1$  eV) dieses Elektronenpeaks demonstriert einen engen Franck-Condon-Bereich für fast schwingungslose



**Abbildung 4.23:** Elektronenspektren von  $Ba...FCH_3^+$  (a) und  $BaF^+$  (b) für die Verzögerungszeit  $\tau = 200$  fs zwischen den Pump- ( $h\nu_1 = 2$  eV) und den Probe- ( $h\nu_2 = 3.1$  eV) Impulsen. Die vertikalen Pfeile markieren die maximalen Elektronenenergien, die durch das Ionisationspotential  $IP = 4.5$  eV für den Elternkomplex (a) und  $IP = 4.85$  eV für das BaF-Produkt (b) bestimmt sind. Die einzelnen Beiträge (1), (1') und (2) aus dem Reaktionsschema der Abb.4.18 sind ebenfalls angedeutet.

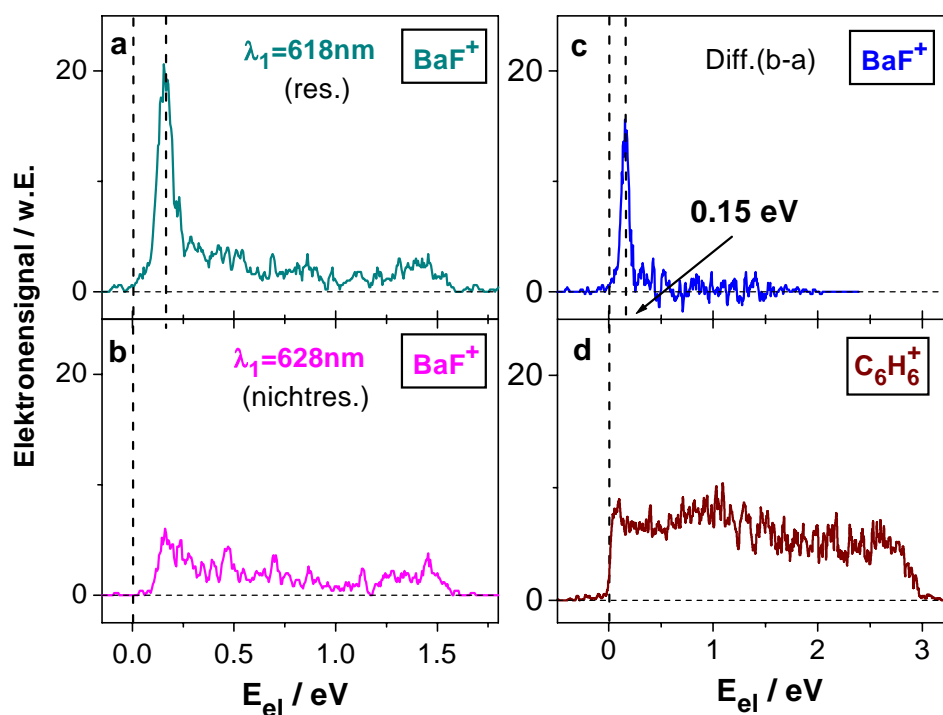
Übergänge. Der primäre Anregungsprozess führt, wie oben erläutert, zu dem  $\tilde{A}$ -Zustand von  $Ba...FCH_3$  ohne Vibrationsanregung, der die Ionisation durch das Probephoton zu dem  $\tilde{X}(^2A_1)$  Grundzustand des Ions mit einer nur schwachen Schwingungsanregung folgt. Demzufolge kann man mit Hilfe von Franck-Condon-Argumenten die Ähnlichkeit der Geometrien der beteiligten elektronischen Zustände bestätigen (vgl. Abb. 4.6).

Der dominante Peak (1) in dem Elektronenspektrum von  $Ba...FCH_3^+$  (Abb. 4.23a) entspricht der Energie des primär besetzten  $\tilde{A}$ -Zustandes. Der bei 200 fs nach dem Pumpimpuls erst partiell vollzogene Transfer zu dem  $\tilde{A}'$ -Zustand wirkt sich auf das Elternclustersignal nur sehr schwach aus [s. den kleinen Peak (1') bei  $E_{el} \approx 0.1$  eV in Abb. 4.23a]. Aufgrund der internen Konversion reicht die Schwingungsenergie in

dem  $\tilde{A}'$ -Zustand und - nach der Probephotonabsorption - ebenso in dem ionischen Zustand für eine fast vollständige Dissoziation in  $\text{BaF}^+$  und  $\text{CH}_3$  aus. Infolgedessen beobachtet man das Elektronensignal, das der  $\tilde{A}'$ -Zustandsbevölkerung des Elternkomplexes entspricht, in Koinzidenz mit dem  $\text{BaF}^+$ -Fragmentation. Dementsprechend wird der dominante Peak (1') in dem Elektronenspektrum von  $\text{BaF}^+$  bei  $E_{el} \approx 0.1$  eV detektiert (Abb. 4.23b), wobei die niedrigere Elektronenenergie die höhere Schwingungsanregung des  $\tilde{A}'$ -Zustands widerspiegelt. Die Energiedifferenz in bezug auf den Hauptpeak des Elektronenspektrums für  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  beträgt 0.35 eV, was sehr gut mit der berechneten Differenz von 0.33 eV übereinstimmt (vgl. Abb. 4.6).

Somit kann der entscheidende Schritt des Reaktionsschemas der Abb. 4.18 - die interne Konversion von dem primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand zu dem nächst tieferen  $\tilde{A}'$ -Zustand des Komplexes als der Raten-bestimmende Startprozeß für die laserinitiierte Reaktion - direkt bestätigt werden. Eine interne Konversion von dem  $\tilde{A}$ -Zustand hinab zu den elektronischen Zuständen  $\tilde{A}''$  und  $\tilde{A}'''$  (s. Abb. 4.6) kann man zwar nicht völlig ausschließen, weil die Ionisationswahrscheinlichkeit für diese Zustände bei Verwendung von 3.1 eV-Probephotonen aus Franck-Condon-Gründen zu klein für ihren Nachweis sein könnte. Allerdings sollte die größere Energielücke für diese Zustände im Vergleich zu dem Übergang des  $\tilde{A}$ - zu dem  $\tilde{A}'$ -Zustand zu erheblich kleineren Konversionsraten führen. Der weitere Peak (1) bei  $E_{el} \approx 0.45$  eV in dem Elektronenspektrum von  $\text{BaF}^+$  wird wahrscheinlich durch die Absorption eines zusätzlichen Probephotons nach der Ionisation des Komplexes über seinen angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand verursacht, reflektiert also dessen innere Energie. Die sehr schwachen Elektronensignale für  $\text{BaF}^+$  bis zu etwa  $E_{el}^{\max} \approx 1.35$  eV stellen das sehr kleine Untergrundsignal dar, das durch die Zweiprobephotonenionisation von BaF (Ionisationspotential  $\text{IP} = 4.85$  eV) bedingt ist, welches in der Laserverdampfungsquelle erzeugt worden ist.

Für die längere Verzögerungszeit  $\tau = +2$  ps ist das Elternkomplexionensignal bereits völlig verschwunden, während das  $\text{BaF}^+$ -Signal ausschließlich durch den Beitrag (2) in Abb. 4.16b gegeben ist. Letzterer rührt von dem stabilen BaF-Produkt her, das im Verlauf der Intraclusterreaktion gebildet wird. Wie in Abb. 4.24c gezeigt, ist das zugehörige Elektronenspektrum auf eine einzelne Linie bei  $E_{el} \approx 0.15$  eV konzentriert (die ersten Ansätze zu diesem Signalanteil nach 200 fs sind bereits in Abb. 4.23b zu erkennen). In Abb. 4.24c wurde im Vergleich zu Abb. 4.24a das kleine, oben erwähnte Untergrundsignal subtrahiert (Abb. 4.24b, bei der nichtresonanten Pumpwellenlänge



**Abbildung 4.24:** Elektronenspektrum von  $\text{BaF}^+$  (a) für die Verzögerungszeit  $\tau = 2$  ps zwischen den Pump- (618 nm) und den Probeimpulsen (400 nm). In (b) wurde die Anregung auf 628 nm verstimmmt und in (c) der in (b) gemessene, nichtresonante Untergrund von (a) abgezogen. Das Elektronenspektrum von  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  (d) beruht auf Einfarbenzweiphotonenionisation bei 200 nm und dient der Kalibration der Energieskala.

$\lambda_1 = 628$  nm gemessen). In Abb. 4.24d ist das Elektronenspektrum von Benzolmolekülen, die durch zwei Photonen von 6.2 eV (200 nm, die vierte Harmonische der Fundamentallwelle bei 800 nm) ionisiert werden, zum Vergleich und zur Kontrolle der Energiekalibration ebenfalls aufgeführt. Angesichts des Benzolionisationspotentials von 9.24 eV erwartet man eine maximale Elektronenenergie  $E_{el}^{\max} \approx 3.16$  eV, die gut mit dem Grenzwert des gemessenen Spektrums übereinstimmt.

Da der schmale Peak bei der Elektronenenergie von 0.15 eV in dem Spektrum von  $\text{BaF}^+$  die kinetische Energie  $E_{el}^{kin}$  der nach der Ionisation der neutralen BaF-Produkte durch jeweils ein Probephoton freigesetzten Elektronen anzeigt, kann man diesen Energiewert verwenden, um die vorläufige Energiebilanz der Intraclusterreaktion zu vervollständigen, die oben ohne die Kenntnis der Elektronenenergie nur abgeschätzt werden konnte.

Die Relation

$$E_{int}(\text{BaF}^*) + h\nu_2 = \text{IP}(\text{BaF}) + E_{el}^{kin} + E_{int}(\text{BaF}^+) \quad (4.13)$$

führt zu dem Resultat  $E_{int}(\text{BaF}^*) - E_{int}(\text{BaF}^+) = 1.9 \text{ eV}$ . Die innere Energie von  $\text{BaF}^+$  ist ausschließlich durch Vibrationsanregung gegeben, während die innere Energie von  $\text{BaF}^*$ , wie unten gezeigt wird, sowohl elektronische als Schwingungsanregung umfaßt. Mit Blick auf die schmale Verteilung der Elektronenenergie (s. Abb. 4.24c) kann man aus Franck-Condon-Gründen von nahezu gleichen Vibrationsenergien in dem neutralen und dem ionisierten Zustand von  $\text{BaF}$  [ $E_{vib}(\text{BaF}^*) \approx E_{int}(\text{BaF}^+)$ ] ausgehen. Dies bedeutet, daß das neutrale  $\text{BaF}$ -Produkt in einem elektronisch angeregten Zustand mit einer Energie von etwa 1.9 eV gebildet werden muß. Die nähere Betrachtung des elektronischen  $\text{BaF}$ -Spektrums (Abb. 4.5) ergibt den elektronischen B-Zustand bei 1.73 eV als den relevanten, besetzten Zustand. Die Beschränkung der inneren Energie  $E_{int}(\text{BaF}^+)$  folgt aus der vollständigen Energiebilanz für die Reaktion:

$$\begin{aligned} E_{avl} &= h\nu_1 + h\nu_2 + \Delta E = \text{IP}(\text{BaF}) + E_{kin}(\text{BaF}^+) + E_{kin}(\text{CH}_3) \\ &\quad + E_{kin}^{el} + E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{int}(\text{CH}_3). \end{aligned} \quad (4.14)$$

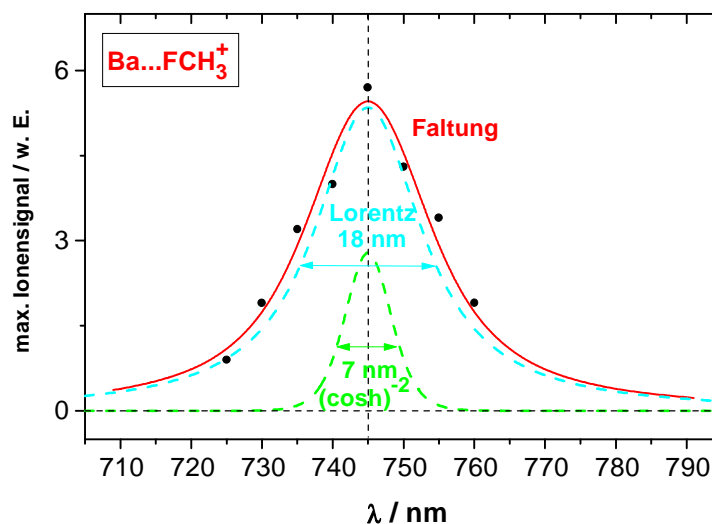
Nach Einführung des Energiegewinns  $\Delta E = 1.3 \text{ eV}$  der exothermen Reaktion wie auch der gemessenen kinetischen Energien der Fragmente  $E_{kin}(\text{BaF}^+) + E_{kin}(\text{CH}_3) = 0.8 \text{ eV}$  (s. oben) erhält man die Beziehung  $E_{int}(\text{BaF}^+) + E_{int}(\text{CH}_3) = 0.6 \text{ eV}$ . Die Schwingungsenergie in dem Ionenzustand und - in guter Näherung - auch in dem angeregten B-Zustand des  $\text{BaF}$ -Produktes überschreitet also nicht den Wert von 0.6 eV.

#### 4.1.4.4 Zeitabhängige Ionensignale von $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ bei Anregung des $\tilde{\text{A}}'$ -Zustandes

Der nach der Anregung des  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  sekundär durch interne Konversion besetzte  $\tilde{\text{A}}'$ -Zustand spielt eine zentrale Rolle in dem kinetischen Modell der Intracuster-Reaktion (s. Abb. 4.18), das der hier vorgestellten Studie zugrundeliegt. In den bisherigen Ausführungen wurde dieser Zustand berechnet und seine energetische Lage durch die Photoelektronenspektroskopie bestätigt. Sein Nachweis durch direkte Anregung im Wellenlängenbereich um 745 nm (1.67 eV) sowie die Untersuchung seiner dynamischen Eigenschaften sollen im folgenden behandelt werden.



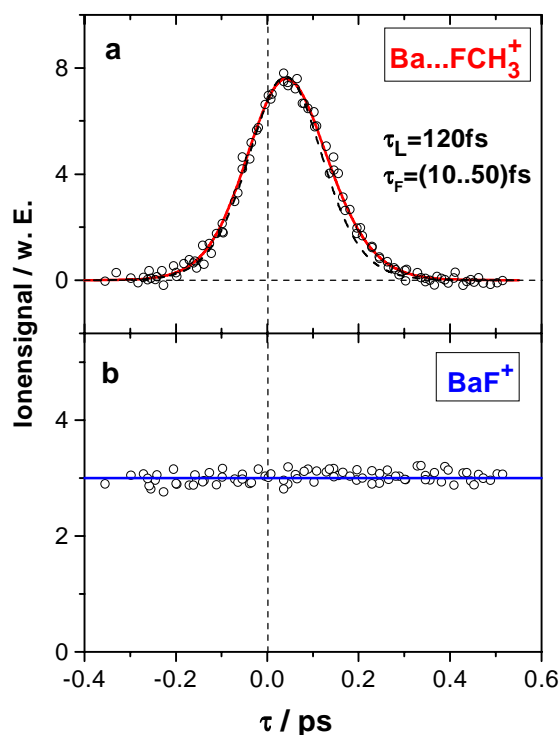
In Abb. 4.25 sind die Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionenausbeuten als Funktion der Pumpwellenlänge  $\lambda_1$  dargestellt, die von 725 nm (1.71 eV) bis 760 nm (1.63 eV) bei konstanter Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm (3.1 eV) durchgestimmt wurde. Die maximale Ausbeute wird



**Abbildung 4.25:** Gemessene Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionenausbeute bei Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes mit Pumpimpulsen bei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_1$ . Die Probewellenlänge ist bei  $\lambda_2 = 400$  nm fixiert. Die durchgezogene Linie gibt sowohl die entsprechende theoretische Kurve aus Abb. 4.13 als auch das mit dem Laserprofil gefaltete Lorentz-Absorptionsprofil wieder.

bei  $\lambda_1 = 745$  nm (1.67 eV) erzielt, was sehr gut mit der berechneten  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$  Übergangsfrequenz von  $13.500 \text{ cm}^{-1}$  (1.67 eV) (vgl. oben) sowie den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie übereinstimmt. Die durchgezogene Linie in Abb. 4.25 repräsentiert die berechnete Abhängigkeit des Pump-Probe-Signals von der Anregungswellenlänge für eine Laserimpulsdauer  $\tau_L = 120$  fs (vgl. Abb. 4.13). Die exzellente Übereinstimmung mit der Kurve, die man aus der Faltung des zugehörigen Lorentzprofils der Absorption mit dem Spektralprofil der Laserimpulse erhält (die theoretische und die experimentell angepaßte Kurve sind praktisch identisch), demonstriert, daß die gemessene spektrale Breite des Zweiphotonenabsorptionsprozesses vollständig durch die kurze Lebensdauer des entsprechenden Überganges bestimmt ist ( $18 \text{ nm} \Leftrightarrow 46 \text{ fs}$ ).

In Abb. 4.26 sind die zeitabhängigen Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>- und BaF<sup>+</sup>-Ionensignale gezeigt, die in der Nähe der Zentralwellenlänge  $\lambda_1 = 745$  nm des Überganges erhalten wurden. Da keine Änderung des zeitabhängigen Ionensignals beim Durchstimmen der Pumpwellenlänge in dem Intervall (730...750) nm verzeichnet wurde, sind in Abb. 4.26a alle



**Abbildung 4.26:** Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>- (a) und BaF<sup>+</sup>- (b) Ionensignale als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei  $\lambda_1 = (730\dots750)$  nm und dem Probeimpuls bei  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm. Die durchgezogene Linie in (a) ist die Anpassungskurve mit  $\tau_L = 120$  fs und  $\tau_F = 40$  fs, während die gestrichelte Linie die verschobene Kreuzkorrelationsfunktion darstellt (s. Text). Mit der Kurve in (a) identisch ist das anhand von quantenchemischen Rechnungen simulierte zeitabhängige Ionensignal, das sich aus der Wellenpaketdynamik (Herauslaufen aus dem Franck-Condon-Fenster) auf dem repulsiven Ast der  $\tilde{A}'$ -Zustands-Potentialenergiefläche ergibt.

Signale aus diesem Intervall aufsummiert. Wie erwartet, wird kein BaF-Produkt nach Anregung des Elternkomplexes in den  $\tilde{A}'$ -Zustand ohne Schwingungsenergie in dem CH<sub>3</sub>F-Konstituenten erzeugt (horizontale Linie in Abb. 4.26b), da die Reaktionsbarriere (vgl. Abb. 4.5) dann nicht überwunden werden kann. Die beobachtete Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionensignalkurve (Abb. 4.26a) ist kaum breiter als die Kreuzkorrelationskurve der Laserimpulse, was einen sehr schnellen Zerfall des angeregten Zustandes widerspiegelt. Gemäß Abb. 4.10 sind die Produkte dieses ultraschnellen Zerfalls CH<sub>3</sub>F und Ba in seinem D-Zustand, die sich beide nicht mit den Probephotonen von 3.1 eV detektieren lassen.

Man kann die gemessenen Elternionensignale im Rahmen des Modells der opti-

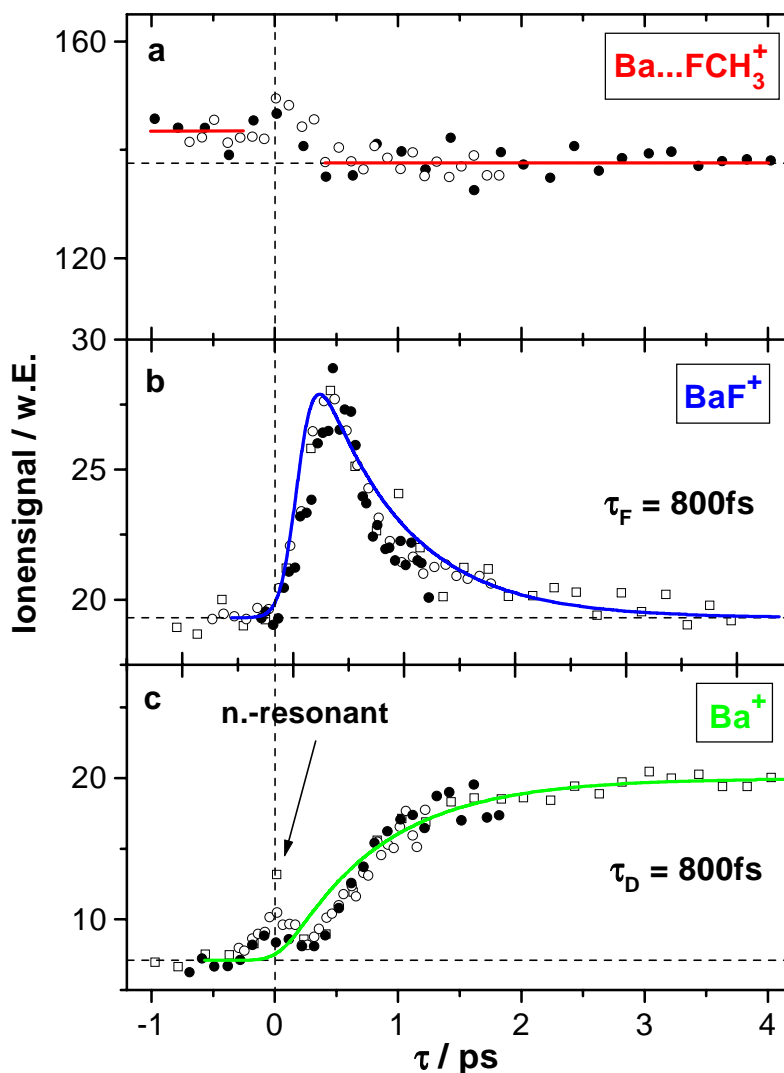
schen Blochgleichungen (s. Kap. 2.3) mit einem angekoppelten, einfach-exponentiellen Zerfall des angeregten Clusterzustandes anpassen. Die daraus resultierende Zeitkonstante für den Zerfall des  $\tilde{A}'$ -Zustandes ist sehr kurz und kann nur grob abgeschätzt werden, da in diesem Experiment die tatsächliche Kreuzkorrelationsfunktion in Ermangelung eines Referenzsignals nicht gemessen werden konnte. Die Laserimpulsdauer  $\tau_L = (120 \pm 10)$  fs wurde unabhängig gemessen und war, wie die 'online'-Kontrolle während des Experimentes zeigte, stabil und reproduzierbar. Deshalb läßt sich eine mit entsprechend großen Fehlergrenzen behaftete Zeitkonstante  $\tau_F = (40 \pm 30)$  fs dennoch angeben, die sich im wesentlichen aus der Asymmetrie und Verbreiterung des zugehörigen Pump-Probe-Signals in Abb. 4.26a ergibt. Daß man für  $\tau_F$  eine Ober- und Untergrenze angeben kann, erkennt man durch den Vergleich der Datenanpassungskurve (durchgezogene Linie in Abb. 4.26a) mit der Form der bei einer leicht verschobenen Wellenlänge gemessenen Kreuzkorrelationsfunktion (gestrichelte Linie). Eine zusätzliche Bestätigung erfährt der hier durchgeführte Näherungsansatz dadurch, daß die in Abb. 4.26a eingezeichnete Anpassungskurve praktisch identisch ist mit dem anhand der *ab initio*-Rechnungen simulierten Ionensignal (s. oben). Letzteres gibt die Wellenpaketdynamik (Herauslaufen aus dem Franck-Condon-Fenster) auf der repulsiven  $\tilde{A}'$ -Zustands-Potentialenergiefläche wieder (nach einer Faltung mit dem zeitlichen Laserimpulsprofil). Die beiden voneinander unabhängigen Methoden führen zu derselben Zeitkonstanten  $\tau_F = 40$  fs.

An dieser Stelle soll zum einen darauf hingewiesen werden, daß man den Begriff "Lebensdauer" für die Zeitkonstante  $\tau_F$  nur in einem speziellen Sinn verwenden kann (vgl. Kap. 3.1.1). Die Zeitkonstante  $\tau_F$  spiegelt die zugrundeliegende Wellenpaketdynamik wider und ist insofern auch ein Maß für die Zeitdauer, während der der  $\tilde{A}'$ -Zustand besetzt ist. Zum anderen führt die Näherung eines einfach-exponentiellen Ansatzes für den Zerfall des  $\tilde{A}'$ -Zustandes nur aufgrund der zeitlich breiten Laserimpulse, die den genauen Signalverlauf 'ausschmieren', nicht zu erheblichen Abweichungen von der tatsächlich beobachteten Signalform bzw. des quantenchemisch berechneten Signalverlaufs (vor der Faltung mit dem zeitlichen Laserimpulsprofil).

Wie oben bereits erwähnt, entstehen als Dissoziationsprodukte des Elternkomplexes nach Anregung des repulsiven  $\tilde{A}'$ -Zustandes  $\text{CH}_3\text{F}$  und Ba in seinem D-Zustand, die sich beide nicht mit den Probephtononen von 3.1 eV detektieren lassen. Wie für die Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm bereits demonstriert, lassen sich die freigesetzten

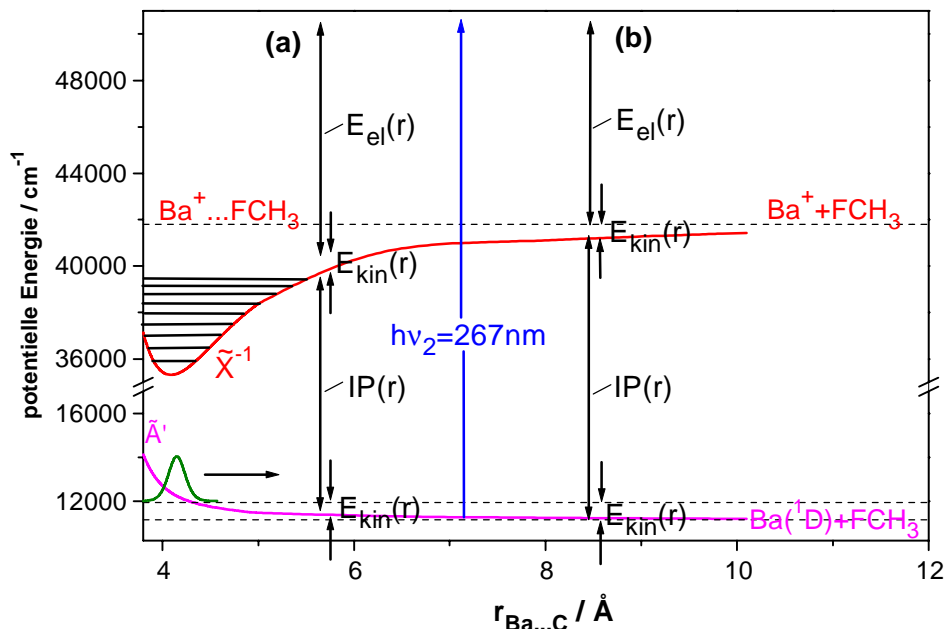
Ba(<sup>1</sup>D)-Atome jedoch mit Probephtonen der Energie 4.65 eV ionisieren. Aus diesem Grund wurde das Experiment bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm (1.67 eV) und der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm (4.65 eV) wiederholt. In Abb. 4.27 sieht man die zugehörigen zeitabhängigen Ionensignale für Ba...FCH<sub>3</sub> (a), BaF (b) und Ba (c). Für den Elternkomplex erhält man wie in Abb. 4.20a ein Depletionsignal, das aufgrund des im Vergleich zum  $\tilde{A}$ -Zustand erheblich geringeren Absorptionsquerschnittes des  $\tilde{A}'$ -Zustandes jedoch sehr viel schwächer ist als das entsprechende Signal für die Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm in Abb. 4.20a. Aufgrund der geringen Signalstärke sind in Abb. 4.20 die Ionensignale dreier Meßserien aufgetragen, bei denen ihrerseits zahlreiche Einzelmessungen aufsummiert wurden. Für BaF beobachtet man keine Produktbildung im neutralen Zustand (Abb. 4.27b), die sich in einem langlebigen 'Signalfuß' wie bei den Messungen bei  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm äußern müßte. Dies ist zu erwarten, weil bei der Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes die Barriere der Ladungstransferreaktion nicht überwunden werden kann (vgl. Abb. 4.5). Das BaF<sup>+</sup>-Signal entsteht wie der Signalanteil (1') bei der Anregung mit 618 nm (vgl. Abb. 4.18) ausschließlich durch eine Reaktion in den Elternclusterionen. Da im Gegensatz dazu der nichtreaktive Dissoziationskanal Ba + CH<sub>3</sub>F bei der direkten Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes offen ist, lassen sich die als neutrale Fragmente entstehenden Ba(<sup>1</sup>D)-Atome nachweisen (Abb. 4.27c). Daß bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm der reaktive Kanal geschlossen ist, erkennt man zum einen daran, daß keine BaF-Produkte nachgewiesen werden können. Zum anderen scheint sich dies auch darin zu äußern, daß der langlebige Ba<sup>+</sup>-Signalanteil, gemessen am Untergrundsignal und dem nichtresonanten Peak zum Verzögerungszeitnullpunkt, im Vergleich zur Messung bei  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm (Abb. 4.20c) ein wesentlich größeres Gewicht hat.

Den Verzögerungszeitnullpunkt bestimmt man wie bei der Anregungswellenlänge 618 nm (Abb. 4.20c) mit Hilfe des nichtresonanten Pump-Probesignals, das sich aus der Ionisation der bereits im Molekularstrahl vorhandenen, d.h. aus der Verdampfungsquelle stammenden Ba-Atome ergibt (Abb. 4.27c). Die Ionensignale weisen eine nicht-exponentielle Zeitstruktur auf und lassen sich nur grob durch einen exponentiellen Abfall mit  $\tau_F = 800$  fs (Abb. 4.27b) bzw. einen exponentiellen Anstieg mit  $\tau_D = 800$  fs (Abb. 4.27c) beschreiben. Für längere Verzögerungszeiten ( $\tau > 1$  ps) sind die beiden gewählten Zeitkonstanten etwas zu kurz. Bei Verzögerungszeiten im Bereich von (0.5...1) ps dagegen sind die beobachtete Abfalls- bzw. Anstiegsflanke jeweils steiler,



**Abbildung 4.27:** Ionensignale für  $\text{Ba...FCH}_3$  (a),  $\text{BaF}$  (b) und  $\text{Ba}$  (c) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pumpimpuls bei 745 nm und dem Probeimpuls bei 267 nm. Die durchgezogenen Linien in (b) und (c) sind Kurven, die unter der Annahme des Zerfalls (b) bzw. der Besetzung eines Zustandes (c) innerhalb von  $\tau_D = 800$  fs simuliert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Signalverläufe in (b) und (c) nicht-exponentiell sind und durch die berechneten Kurven nur unzureichend angepaßt werden (s. Text). Den Verzögerungszeitnullpunkt kann man mit Hilfe des nicht-resonanten Zweifarbensignals der im Strahl vorhandenen Ba-Atome abschätzen [s. (c)]. Die unterschiedlichen Symbole (offene und gefüllte Kreise, offene Quadrate) deuten verschiedene Meßreihen an.

als es der Zeitkonstanten von 800 fs entspricht. Um diesen Signalverlauf zu verstehen, sind in Abb. 4.28 die oben berechneten *ab initio*-Potentialkurven für den repulsiven Bereich des  $\tilde{A}'$ -Zustandes und den ionischen Grundzustand (vgl. Abb. 4.6) als Funktion des intermolekularen Abstands  $r_{Ba\dots C}$  dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird durch den



**Abbildung 4.28:** Direkte Photodissoziation von  $Ba\dots FCH_3$  nach Anregung des Übergangs  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ . Gezeigt sind die *ab initio*-Potentialkurven für den (repulsiven)  $\tilde{A}'$ -Zustand und den ionischen Grundzustand als Funktion des intermolekularen Abstands  $r_{Ba\dots C}$ . Die Probewellenlänge beträgt  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm und die Ausbreitung des erzeugten Wellenpaketes ist angedeutet. Die Überschussenergie  $h\nu_2^{(2)} - IP(r_{Ba\dots C})$  teilt sich auf die kinetische Energie des Elektrons und die der Fragmente auf, wobei das Franck-Condon-Prinzip gilt. Im Gegensatz zu Fall (a) haben sich die Fragmente in (b) gerade so weit voneinander entfernt, daß die potentielle und kinetische Energie im ionischen Zustand für die Dissoziation in  $Ba^+ + FCH_3$  ausreichen.

Anregungsimpuls bei der Wellenlänge  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm ein Wellenpaket auf dem in der  $Ba\dots C$ -Dissoziationskoordinate repulsiven Bereich der Potentialenergiefläche des  $\tilde{A}'$ -Zustandes erzeugt. Die Ausbreitung des Wellenpaketes auf der  $\tilde{A}'$ -Potentialkurve wird durch die Ionisierung mit Hilfe der zeitlich verzögerten Probeimpulse (Wellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm) verfolgt. Da bei dem Ionisationsschritt (wie bei der primären Anregung) das Franck-Condon-Prinzip gilt, wird der Großteil der Überschussenergie der kinetischen Energie  $E_{el}$  des Photoelektrons zugeteilt. Aus demselben Grund ändert

sich die zu einem bestimmten Ausbreitungszeitpunkt bzw. bei dem entsprechenden Ba...C-Abstand auf der repulsiven  $\tilde{A}'$ -Potentialkurve gewonnene kinetische Energie  $E_{kin}(r_{Ba...C})$  der Fragmente Ba( $^1D$ ) und FCH<sub>3</sub> bei dem Übergang auf die ionische Potentialenergiekurve  $\tilde{X}^{-1}$  nicht. Die Überschußenergie  $h\nu_2 - IP(r_{Ba...C})$  hängt von dem Ba...C-Abstand  $r_{Ba...C}$  ab, da sich das vertikale Ionisationspotential  $IP(r_{Ba...C})$  mit letzterem ändert. Die Energiebilanz des Ionisationsvorganges lautet (unter der Voraussetzung, daß sich die Schwingungsenergie nicht ändert):

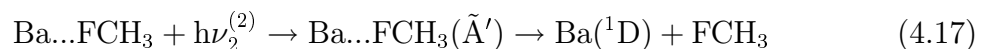
$$h\nu_2^{(2)} - IP(r_{Ba...C}) = E_{el}(r_{Ba...C}) + E_{kin}(r_{Ba...C}). \quad (4.15)$$

Ba<sup>+</sup>-Ionen können durch den Übergang auf die ionische  $\tilde{X}^{-1}$ -Potentialenergiekurve frühestens dann nachgewiesen werden, wenn die für die Ba<sup>+</sup>-Bildung zur Verfügung stehende Energie  $IP(r_{Ba...C}) + E_{kin}(r_{Ba...C})$  das adiabatische Limit für Ba<sup>+</sup> + FCH<sub>3</sub>, also das Ionisationspotential von Ba, erreicht hat. Dies ist gerade dann der Fall, wenn die vom Ba...C-Abstand  $r_{Ba...C}$  abhängige Bindungsenergie so groß ist wie die kinetische Energie der Fragmente:

$$IP(Ba) - IP(r_{Ba...C}) = E_{kin}(r_{Ba...C}). \quad (4.16)$$

Dies ist für einen Ba...C-Abstand von etwa 8.5 Å mit einer Bindungsenergie von circa 800 cm<sup>-1</sup> gegeben. Greift man auf Abb. 4.14 für die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte des  $\tilde{A}'$ -Zustands zurück, so erkennt man, daß der Abstand von 8.5 Å nach etwa 600 fs erreicht wird. Aufgrund dessen sollte für das Ba<sup>+</sup>-Signal eine 'Stufe' im Zeitbereich um  $\tau = 600$  fs auftreten. Diese wird jedoch 'abgerundet' sein, da das Wellenpaket selbst eine räumliche (s. Abb. 4.14) und energetische Verteilung aufweist und auch das oben verwendete Franck-Condon-Prinzip einen Übergangsbereich endlicher Ausdehnung erfaßt. Zudem trägt auch die endliche Probeimpulsdauer zur Unschärfe bei.

Ein nicht-exponentieller, eher stufenförmiger Verlauf im Bereich um  $\tau = 600$  fs wird experimentell tatsächlich für das Ba<sup>+</sup>-Signal beobachtet (s. Abb. 4.27c). Dies bestätigt, daß in erster Linie der nicht-reaktive Dissoziationskanal



zu dem in Abb. 4.27c dargestellten zeitabhängigen Ba<sup>+</sup>-Ionensignal führt. Bei der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm und der identischen Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm

läßt sich dieser Kanal nicht direkt nachweisen, da die Probeimpulsenergie  $h\nu_2^{(1)} = 3.1$  eV für eine Ionisation der gebildeten Ba(<sup>1</sup>D)-Atome nicht ausreicht.

Bei der letztgenannten Wellenlängenkombination genügt die Überanregung offenbar nicht, um im Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ion die Reaktionsbarriere zur Bildung von BaF<sup>+</sup> zu überwinden (s. Abb. 4.26b). Dies ist jedoch für dieselbe Probephotonenenergie  $h\nu_2^{(1)} = 3.1$  eV bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm [s. Abb. 4.16b, Signalbeitrag (1')] der Fall und trifft auch für die Probephotonenenergie  $h\nu_2^{(2)} = 4.65$  eV bei der Anregungswellenlänge  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm zu (vgl. Abb. 4.27). Die beiden letztgenannten Fälle unterscheiden sich jedoch hinsichtlich des Zeitverhaltens der zugehörigen, aus einer Reaktion in den jeweiligen Elternionen herrührenden BaF<sup>+</sup>-Signale sowie in bezug auf den Entstehungsmechanismus. Bei  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm entstehen die in diesem Zusammenhang interessierenden BaF<sup>+</sup>-Ionen nach der Ionisation über den sekundär besetzten, schwingungsangeregten  $\tilde{A}'$ -Zustand. Infolgedessen und aufgrund des Franck-Condon-Prinzips steht unmittelbar nach der Ionisation in den Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen bereits eine Schwingungsenergie von etwa 0.35 eV zur Überwindung der Reaktionsbarriere zur Verfügung (vgl. Abb. 4.23). Analog zur zeitabhängigen Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Signalstärke kommt es deshalb nach der Ionisation des  $\tilde{A}'$ -Zustands zur BaF<sup>+</sup>-Erzeugung.

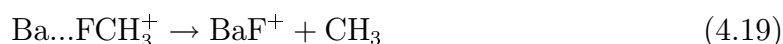
Dies trifft auf die Situation bei der direkten Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes mit  $\lambda_1^{(2)} = 745$  nm und der Ionisation mit  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm nicht zu. Wie in Abb. 4.28 illustriert, wird aus Franck-Condon-Gründen beim Übergang in den ionischen Grundzustand  $\tilde{X}^{-1}$  zum Verzögerungszeitnullpunkt ( $r \sim 4.2$  Å) fast die gesamte Überschußenergie in Form von kinetischer Elektronenenergie abgegeben, so daß die Barriere zur BaF<sup>+</sup>-Bildung sicher nicht überwunden werden kann. Mit der Ausbreitung des auf der  $\tilde{A}'$ -Zustandspotentialenergiefläche erzeugten Wellenpakets nimmt die Schwingungsenergie mit wachsendem Ba...C-Abstand jedoch zu. Diese ist grob durch die Differenz

$$E_{\text{vib}}(r_{\text{Ba}\dots\text{C}}) = \text{IP}(r_{\text{Ba}\dots\text{C}}) - \text{IP}(r \sim 4.2 \text{ \AA}) - E_{\text{kin}}(r_{\text{Ba}\dots\text{C}}) \quad (4.18)$$

gegeben. Man kann angesichts der Tatsache, daß die BaF<sup>+</sup>-Entstehung unter Verwendung der Wellenlängenkombination  $\lambda_1^{(1)} = 618$  nm und  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm, d.h. bei einer Schwingungsenergie von etwa 0.35 eV im Elternion, möglich ist, sicher sein, daß die zugehörige Reaktionsbarriere diesen Energiewert nicht überschreitet. Wie Abb. 4.28 zu entnehmen ist, wird eine innere Energie dieser Größe im  $\tilde{X}^{-1}$ -Zustand nach einer Ionisation über den direkt angeregten  $\tilde{A}'$ -Zustand bei  $r_{\text{Ba}\dots\text{C}} \sim 4.8$  Å erreicht. Gemäß



Abb. 4.14 entspricht dieser Abstand einer Pump-Probe-Verzögerungszeit  $\tau$  von etwa 130 fs. In Abb. 4.27b erkennt man, daß zu diesem Zeitpunkt das  $\text{BaF}^+$ -Signal fast auf die Hälfte seines Maximalwertes gestiegen ist. Letzterer ergibt sich bei  $\tau \sim 400$  fs ( $r_{\text{Ba}\dots\text{C}} \sim 7 \text{ \AA}$ ), was einer Schwingungsenergie im  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Ion von fast 0.7 eV entspricht (vgl. Abb. 4.28). Sollte die Reaktionsbarriere im Elternion den Wert von 0.35 eV deutlich unterschreiten, so ist damit zu rechnen, daß bereits bei Verzögerungszeiten von unter 100 fs die  $\text{BaF}^+$ -Erzeugung einsetzt. Dies scheint bei dem  $\text{BaF}^+$ -Ionensignal in Abb. 4.27b der Fall zu sein. Man muß hierbei jedoch auch die zeitliche Dauer (etwa 120 fs, s. oben) und spektrale Breite der eingesetzten Laserimpulse sowie die räumliche Ausdehnung des Wellenpaketes auf der Potentialfläche des  $\tilde{A}'$ -Zustands berücksichtigen. Deshalb entsteht ein unwesentlicher Teil der  $\text{BaF}^+$ -Ionen sogar bei kleinen, negativen Pump-Probe-Verzögerungszeiten  $\tau$  innerhalb des Kreuzkorrelationsprofils der verwendeten Laserimpulse. Für die Reaktion



stehen im Abzugsbereich des Flugzeitmassenspektrometers einige 100 ns zur Verfügung, so daß Schwingungsenergieumverteilungsprozesse zuvor in ausreichendem Maße erfolgen können.

Trotz hoher Schwingungsenergie muß die  $\text{BaF}^+$ -Bildungsrate bei  $\text{Ba}\dots\text{C}$ -Distanzen  $r_{\text{Ba}\dots\text{C}} \gtrsim 7 \text{ \AA}$  bzw. bei Verzögerungen  $\tau \gtrsim 400$  fs aufgrund des anwachsenden Anteils derjenigen Komplexe, die zur  $\text{Ba}^+$ -Erzeugung führen, mit zunehmendem  $r_{\text{Ba}\dots\text{C}}$  kleiner werden (vgl. Abb. 4.27b und c). Wäre die 'Stufe' des  $\text{Ba}^+$ -Signalanstiegs nicht beträchtlich abgerundet, so würde man das  $\text{BaF}^+$ -Signalmaximum vermutlich bei  $\tau = (500\dots 600)$  fs beobachten, was grob  $r_{\text{Ba}\dots\text{C}} \sim 8 \text{ \AA}$  entspricht (s. oben). Der  $\text{BaF}^+$ -Signalabfall wäre dann ebenfalls stufenförmig. Die nicht-exponentielle  $\text{BaF}^+$ -Zeitentwicklung verläuft komplementär zu dem nicht-exponentiellen Anstieg des  $\text{Ba}^+$ -Signals (vgl. Abb. 4.27b und c). Dies führt zu einer entsprechenden Abnahme des  $\text{BaF}^+$ -Signals, die sich nicht durch einen exponentiellen Zeitverlauf beschreiben läßt.

Eine weitere Ursache für die zeitliche Verbreiterung der experimentell beobachteten Signale besteht darin, daß die in Abb. 4.27 dargestellten Kurven aufgrund der geringen Signalstärke erst durch Summation zahlreicher Einzelmessungen erhalten werden konnten. Dabei sind kleinere Abweichungen bei den Laser- und Molekularstrahlparametern nicht auszuschließen, die zu einer 'Abrundung' der Signalflanken führen. Insgesamt

wird die Beobachtung, daß das  $\text{BaF}^+$ -Ionensignal zu größeren Verzögerungszeiten verschoben ist und eine nicht-exponentielle Zeitabhängigkeit aufweist, gut dadurch erklärt, daß

i.) zur Überwindung der ionischen Reaktionsbarriere ein bestimmter Mindestwert an Schwingungsenergie im Elternion nötig ist, der erst mit der Zunahme des Ba...C-Abstandes, d.h. bei größeren Verzögerungszeiten, zur Verfügung steht, und daß

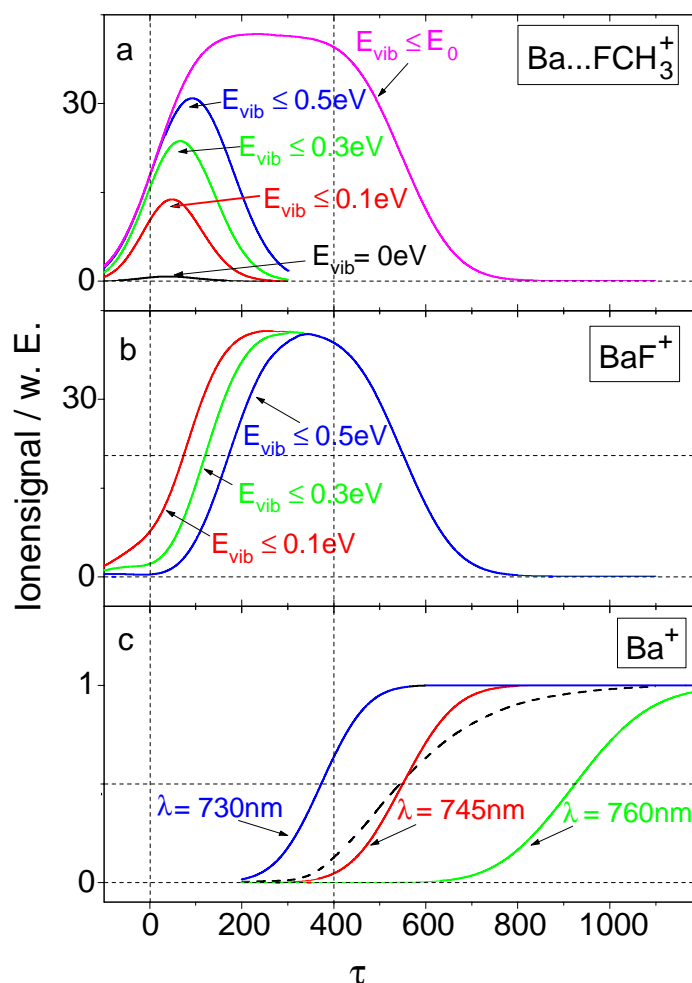
ii.) bei noch größeren Ba...C-Abständen der Konkurrenzkanal der  $\text{Ba}^+$ -Bildung zu Lasten der  $\text{BaF}^+$ -Erzeugung anwächst.

Um die Schlußfolgerungen zu untermauern, die in bezug auf die Ionensignale der Abb. 4.27 gezogen worden sind, wurden die zeitabhängigen  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -,  $\text{BaF}^+$ - und  $\text{Ba}^+$ -Ionenausbeuten von H.-H. Ritze auch berechnet, wie in Abb. 4.29a-c dargestellt. Die Vorgehensweise war dabei die folgende: Zunächst wurde die zeitunabhängige, eindimensionale Schrödingergleichung für zahlreiche 'Schwingungsniveaus' der intermolekularen  $\nu_{\text{Streck}}$ -Mode des  $\tilde{A}'$ -Zustandes numerisch gelöst. Dabei wurde angenommen, daß die jeweilige Wellenfunktion in einem räumlichen Bereich von fast 20 Å für den Ba...C-Abstand lokalisiert ist<sup>5</sup>. Die auf diese Weise erhaltenen Eigenenergien des Systems wurden anschließend in die Phasenfaktoren der zeitabhängigen Eigenfunktionen eingesetzt und das entsprechende Wellenpaket als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit konstruiert. Das anfängliche Wellenpaket für  $\tau = 0$  ist dabei im wesentlichen durch die spektrale Breite des 120 fs-Pumpimpulses der Zentralwellenlänge 745 nm bestimmt, weil diese klein im Vergleich zum Franck-Condon-Bereich für den primären  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Anregungsschritt ist. Die Resultate dieses ersten Teils der Rechnungen wurden oben in Abb. 4.14 illustriert.

In einem zweiten Schritt wurden für die Probewellenlänge  $\lambda_2 = 267$  nm, wie im Fall von  $\lambda_2 = 400$  nm (vgl. Abb. 4.26), die jeweiligen Franck-Condon-Faktoren zu den ionischen  $\tilde{\nu}_{\text{Streck}}$ -Schwingungszuständen berechnet und in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit aufsummiert. Unter Berücksichtigung der Überschußenergie der Summe der Pump- und Probephotonenenergien in bezug auf das adiabatische Ion-

---

<sup>5</sup>Die bei der Rechnung erhaltenen Vibrationszustände sind diskrete Eigenzustände des Systems infolge der Lokalisierung der Wellenfunktion. Sie sind jedoch keine 'Schwingungsniveaus' in dem Sinne, daß auf dem repulsiven Ast der  $\tilde{A}'$ -Zustandspotentialenergiefläche in dem Komplex tatsächlich eine oszillatorische Bewegung entlang der Ba...C-Koordinate erfolgt.



**Abbildung 4.29:** Von H.-H. Ritze berechnete (*ab initio*) Ausbeuten von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  (a),  $\text{BaF}^+$  (b) und  $\text{Ba}^+$  (c) als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen den Pump- ( $\lambda_1 = 745$  nm) und Probeimpulsen ( $\lambda_2 = 267$  nm). In (a) wurde dabei jeweils die Summe der Franck-Condon-Überlappintegrale des auf dem repulsiven Ast der  $\tilde{A}'$ -Potentialenergiefläche erzeugten Wellenpakets mit ionischen Schwingungsniveaus der  $\tilde{\nu}_{\text{Streck}}$ -Mode unterhalb verschiedener Energieschwellen berechnet.  $E_0$  stellt das Dissoziationslimit zu  $\text{Ba}^+ + \text{FCH}_3$  dar. In (b) sind die zugehörigen  $\text{BaF}^+$ -Signale für drei verschiedene Reaktionsbarrieren im Elternion wiedergegeben, in (c) die  $\text{Ba}^+$ -Signale für die Anregungswellenlängen 730 nm, 745 nm und 760 nm. Die gestrichelte Kurve deutet den Effekt einer Verbreiterung des Wellenpakets an, wobei in der Rechnung für den Pump- und Probeimpuls jeweils  $\delta$ -förmige Verläufe angenommen wurden. Die abfallenden Flanken von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+(\tau)$  bzw.  $\text{BaF}^+(\tau)$  sind komplementär zu der  $\text{Ba}^+$ -Anstiegsflanke.

isationspotential des Komplexes wurde der Bereich der Anregung der intermolekularen, ionischen Streckschwingungsniveaus von  $v_{\text{Streck}} = 0$  bis  $v_{\text{Streck}} = 168$  ausdehnt. In Abb. 4.29a sind für das Elternion verschiedene Fälle unterschieden, bei denen nur Schwingungsniveaus bis zu der jeweils angegebenen Schwellenenergie berücksichtigt wurden. Dies trägt dem Umstand Rechnung, daß, wie im Experiment beobachtet, die  $\text{BaF}^+$ -Bildung gemäß Gl. 4.19 beim Überschreiten einer Reaktionsbarriere im Elternion einsetzt. Die genaue Lage dieser Barriere ist, wie bereits erwähnt, nicht bekannt. Sie sollte jedoch im Bereich (0.25...0.35) eV liegen. Die obere Grenze dieses Intervalls wurde oben unter Verweis auf das Photoelektronenspektrum der Abb. 4.23b bereits angegeben. Die untere ergibt sich aus der Überlegung, daß bei der Wellenlängenkombination  $\lambda_1 = 745$  nm und  $\lambda_2 = 400$  nm keine  $\text{BaF}^+$ -Erzeugung registriert wird (s. Abb. 4.26). Dabei steht bei der Gesamtphotonenenergie von 4.77 eV und dem vertikalen  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ -Ionisationspotential von circa 4.5 eV eine Überschußenergie von etwa 0.25 eV zur Verfügung.

Das  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Signal (Abb. 4.27a) läßt sich aufgrund des sehr großen Untergrundes zwar nicht in aussagekräftiger Weise durch eine simulierte Kurve anpassen. Man kann dennoch erkennen, daß es mit den berechneten Kurven in Abb. 4.29a für Schwingungsenergien unterhalb von 0.5 eV vereinbar ist. Die zeitabhängigen  $\text{BaF}^+$ -Ionensignale in Abb. 4.29b wurden aus den entsprechenden  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Ausbeuten in Abb. 4.29a dadurch gewonnen, daß von der Kurve für  $E_{\text{vib}} \leq E_0$  die Kurven für die kleineren Schwingungsenergieschwellen subtrahiert wurden. Bei dem jeweils resultierenden  $\text{BaF}^+$ -Signalverlauf wird deshalb zum einen berücksichtigt, daß die  $\text{BaF}^+$ -Bildung erst oberhalb einer Reaktionsbarriere einsetzen kann, die Elternionenkomplexe also für kleinere Schwingungsenergien stabil sind. Zum anderen wird bei Überschreiten des Dissoziationslimits  $E_0$  die  $\text{Ba}^+$ -Bildung ermöglicht, die der  $\text{BaF}^+$ -Erzeugung entgegensteht, weil die Elternkomplexe dissoziieren. Dies findet auch in den  $\text{Ba}^+$ -Signalkurven der Abb. 4.29c seinen Niederschlag. Dabei wurde die Anregungswellenlänge variiert und neben der zeitabhängigen  $\text{Ba}^+$ -Ionenausbeute bei 745 nm auch diejenige bei 730 nm bzw. 760 nm berechnet. Da die beobachtete Dynamik sehr empfindlich von der kinetischen Energie des Wellenpakets (die durch die Anregungsenergie bestimmt ist) auf der Potentialenergiefläche des  $\tilde{A}'$ -Zustandes abhängt, sagt die Theorie für niedrigere Anregungsenergien eine beträchtliche Verschiebung der Anstiegsflanke des  $\text{Ba}^+$ -Ionensignals zu größeren Verzögerungszeiten voraus, die in einem künftigen Experiment überprüft

werden muß. Die gestrichelte Kurve in Abb. 4.29c deutet an, wie sich eine Verbreiterung des Wellenpaketes auf das entsprechende Ionensignal auswirkt, d.h. wie es die Steilheit der Anstiegsflanke reduziert. Dabei wurden für den Pump- und den Probeimpuls jeweils  $\delta$ -förmige Verläufe angenommen. Die energetische Anregungsbreite entspricht dann der gesamten  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}'$ -Franck-Condon-Breite.

Vergleicht man die für  $\lambda_1 = 745$  nm und  $\lambda_2 = 267$  nm berechneten  $\text{BaF}^+$ - und  $\text{Ba}^+$ -Ionensignale (Abb. 4.29b und c) mit den im Experiment erhaltenen (Abb. 4.27), so stellt man innerhalb der begrenzten Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung fest. Dies bestätigt die oben angegebene Interpretation der Meßresultate. Bei Verzögerungszeiten oberhalb einer Pikosekunde treten kleinere Abweichungen auf, die auf einen weiteren, schwachen Beitrag im Experiment hindeuten. Dieser ist mit einem langsameren Abfall des  $\text{BaF}^+$ -Signals sowie mit einem in komplementärer Weise reduzierten Anstieg des  $\text{Ba}^+$ -Signals verbunden. Eine sehr plausible Erklärungsmöglichkeit stellt angesichts der hohen Überanregung die Beteiligung eines elektronisch angeregten Zustandes in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$  dar. Dieser sollte stärker als der hauptsächlich angeregte elektronische Grundzustand  $\tilde{X}^{-1}$  des Elternionenkomplexes gebunden sein, woraus sich für die  $\text{Ba}^+$ -Signalkurve ein verzögerter Anstieg in Analogie zur Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes mit 760 nm-Impulsen (vgl. Abb. 4.29c) ergeben würde. Infolgedessen würde in entsprechender Weise das Abklingen des  $\text{BaF}^+$ -Signals verlangsamt. Die genaue Zuordnung dieses kleinen Signalanteils war bislang noch nicht möglich. Hierzu wären *ab initio*-Rechnungen zu den angeregten elektronischen Zuständen des  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ -Ions erforderlich.

Mit der Erklärung der zeitabhängigen Ionensignale bei der Probewellenlänge  $\lambda_2 = 267$  nm ist die Charakterisierung der aus der direkten Anregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes von  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  resultierenden Dynamik abgeschlossen. Die theoretischen Vorhersagen werden experimentell voll bestätigt, so daß die Stellung, die dieser Zustand im Rahmen des Modells zur Intracusterreaktion in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  einnimmt, untermauert wird.

#### 4.1.4.5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie wurde die durch resonante Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes in  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$  initiierte Intracusterreaktion  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3 \rightarrow \text{BaF} + \text{CH}_3$  mit dem Konkurrenzkanal  $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3 \rightarrow \text{Ba} + \text{FCH}_3$  einer nichtreaktiven Dissoziation des Komplexes

untersucht. Vom primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand aus kann keine Ladungstransferreaktion erfolgen, da dieser vom Grundzustand aus, wie die Experimente und die entsprechenden *ab initio*-Rechnungen ergeben, im wesentlichen schwingungslos angeregt wird. Die Auslenkung der C—F-Koordinate, d.h. eine Anregung der zugehörigen Schwingung, ist jedoch unabdingbare Voraussetzung für einen Elektronentransfer vom Ba- auf das F-Atom. Die erforderliche Schwingungsenergie liefert eine interne Konversion vom  $\tilde{A}$ -Zustand zum tiefer liegenden  $\tilde{A}'$ -Zustand. Die zeitabhängigen Ionensignale bei der Pumpwellenlänge  $\lambda_1 = 618$  nm, den Probewellenlängen  $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm sowie der Laserimpulsdauer  $\tau_L = 120$  fs zeigen, daß sich der primäre Schritt der internen Konversion zum  $\tilde{A}'$ -Zustand mit einer Zeitdauer von  $\tau_{IC} = 270$  fs für Ba...FCH<sub>3</sub> und  $\tau_{IC} = 430$  fs für Ba...FCD<sub>3</sub> vollzieht. Vom repulsiven  $\tilde{A}'$ -Zustand aus, dessen Schwingungsanregung infolge der sekundären Besetzung zur Überwindung der Barriere für die BaF-Erzeugung ausreicht, erfolgt die Ladungstransferreaktion in Konkurrenz zu der nichtreaktiven Dissoziation des Komplexes. Dabei beträgt die effektive Reaktionszeit  $\tau_R \approx 50$  fs. Die Gesamtdauer der Intracusterreaktion ist daher nur wenig größer als die Konversionsdauer  $\tau_{IC}$ .

Durch die Bestimmung der kinetischen Produktenergien sowie den Einsatz der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie ergab sich, daß das Reaktionsprodukt BaF in seinem elektronischen B-Zustand mit einer Schwingungsenergie von weniger als 0.6 eV gebildet wird. Die Elektronenspektroskopie ermöglichte auch die direkte Beobachtung der  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{A}'$ -Konversion anhand der Energieänderung der im Verlaufe der Reaktion freigesetzten Photoelektronen. Die gemessene Energiedifferenz von 0.35 eV stimmt sehr gut mit dem entsprechenden energetischen Abstand der *ab initio*-berechneten Potentialenergieflächen für die elektronischen  $\tilde{A}$ - und  $\tilde{A}'$ -Zustände des Elternkomplexes überein. Auch die in dem nichtreaktiven Konkurrenzkanal freigesetzten Ba-Atome ließen sich mit der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm nachweisen.

In einem Pump-Probe-Experiment mit der Pump-Wellenlänge bei 745 nm und der Probewellenlänge bei 400 nm wurde ein rasch abnehmendes Elternionensignal ( $\tau_F \approx 40$  fs) beobachtet, aber keine BaF-Produkte, weil die Pump-Wellenlänge von 745 nm gemäß den *ab initio*-Rechnungen zur direkten Anregung des tieferliegenden, repulsiven  $\tilde{A}'$ -Zustandes führt. Von dort aus kann die Barriere zur BaF-Erzeugung nicht überwunden werden. Der  $\tilde{A}'$ -Zustand wurde erstmalig nachgewiesen und spektroskopisch charakterisiert. Die Messungen bei derselben Anregungsenergie, aber der

Probewellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm, ergaben komplementäre, nicht-exponentielle Signalverläufe für die in dem nicht-reaktiven Dissoziationskanal gebildeten Ba-Atome sowie für die durch eine Reaktion in den Ba...FCH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Ionen erzeugten BaF<sup>+</sup>-Produkte. Diese Zeitabhängigkeiten können anhand der Wellenpaketdynamik auf den zugehörigen *ab initio*-Potentialenergieflächen des  $\tilde{A}'$ -Zustandes und des ionischen Grundzustandes erklärt werden. Insgesamt wurden die Eigenschaften, die dem  $\tilde{A}'$ -Zustand als dem Zwischenzustand bei der Intracusterreaktion in Ba...FCH<sub>3</sub> zugeschrieben werden, durch die bei seiner direkten Anregung erhalten Resultate voll bestätigt.

Kürzlich haben Paniagua et al. ([APL97, PAL99] und Zitate darin) die Ladungstransferreaktion in Li...HF und Li...DF vom elektronischen Grundzustand aus initiiert und dabei die Reaktionsbarriere dadurch überwunden, daß sie die intramolekulare H—F- bzw. D—F-Schwingung als für die Reaktion 'aktive Mode' mit IR-Laserimpulsen direkt anregten. Die experimentellen Befunde konnten durch *ab initio*-Rechnungen gestützt werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit war mit über 90% sehr viel größer als diejenige, die bei Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen trotz einer Schwingungsvoranregung des HF-Moleküls erzielt werden konnte, weil die Reaktion bei fast kollinearere Geometrie, wie sie im Li...DF-vdW-Komplex vorliegt, optimal verläuft.

Dies schlägt die Brücke zu den weiteren Experimenten, die sich für das prototypische System Ba...FCH<sub>3</sub> anbieten. Die Intracusterreaktion könnte durch fs-IR-Laserimpulse wie bei Paniagua et al. entweder auf der elektronischen Grundzustandsfläche oder aber durch die Kombination mit einem fs-Laserimpuls im sichtbaren Spektralbereich (z.B.  $\lambda = 745$  nm oder 618 nm) auf der  $\tilde{A}'$ - bzw.  $\tilde{A}$ -Potentialenergiefläche initiiert werden, dann allerdings nach gezielter Präparation eines wohldefinierten Schwingungswellenpaketes. Darüber hinaus bietet sich angesichts der beiden Konkurrenzkanäle (reaktiv und nichtreaktiv) ein Experiment zur *Lasersteuerung* bzw. *-kontrolle* der Intracusterreaktion an, beispielsweise im Rahmen eines sogenannten 'Pump-dump'-Szenarios. Bei diesem wird mit Hilfe eines geeigneten dritten Laserimpulses die Erzeugung der für den Ablauf der Ladungstransferreaktion essentiellen Schwingungsanregung des  $\tilde{A}'$ -Zustandes nach der internen Konversion dadurch unterbunden, daß ein zeitverzögerter 'Dump'-Impuls den im  $\tilde{A}$ -Zustand angeregten Komplex durch stimulierte Emission zu einem der tiefer liegenden  $\tilde{A}'$ -,  $\tilde{A}''$ - oder  $\tilde{A}'''$ -Zustände überführt und damit der reaktive Kanal geschlossen wird.