

Kapitel 4

Femtosekunden-Dynamik von ClO_2 in Flüssigkeiten

4.1 Einführung

Ziel der Entwicklung und Erweiterung ultrakurzer Laserpulsquellen, wie sie in dieser Arbeit in den vorhergehenden Kapiteln vorgestellt wurde, ist die Messung schneller dynamischer Vorgänge in Molekülen, entweder als isolierte Systeme oder in Wechselwirkung mit ihrer Umgebung. Die Interpretation der gewonnenen Daten gibt Aufschluss über Reaktions- oder Zerfallskanäle bei molekularen Verbindungen. Dynamische Prozesse komplexer Aggregate verlaufen häufig auf einer Zeitskala deutlich unter 100 fs. Die Notwendigkeit der Entwicklung ultrakurzer Laserpulse zum Aufbau zeitlich höchstauflösender Spektrometer ist daher evident. Eine besondere Herausforderung ist dabei die Bereitstellung stabiler ultrakurzer Laserpulse über einen für das untersuchte Molekül angemessenen Wellenlängenbereich, sowohl für die Anregung, als auch für die Abtastung der angeregten Zustände. Die verfolgte Strategie ist die experimentelle Anwendung auf kleine Moleküle (2-10 Atome), die der theoretischen Betrachtung besser zugänglich sind als komplexere Aggregate. Die Wahl des zu untersuchenden Moleküls fällt auf ClO_2 , da eine Anregung bei 400 nm in das erste elektronischen Niveau möglich ist und es als wichtiges Molekül beim Abbau stratosphärischen Ozons (O_3) angesehen wird. Ziel der Untersuchung ist die Beobachtung der Photodissoziation innerhalb der ersten Pikosekunden nach Anregung in Abhängigkeit der Lösungsumgebung. Einen

guten Überblick dieses Themenbereichs geben Vaida et. al. [VSR89] [VSi95].

Die in den vorhergehenden Kapiteln dargestellte Laserentwicklung ist die Basis für die Analyse ultraschneller Vorgänge in ClO₂. Das prinzipielle Verfahren zur Messung des dynamischen Verhaltens ist einfach. Ein starker Anregungspuls ändert den elektronischen und vibronischen Zustand des Moleküls, aus dem heraus es entweder über Zwischenzustände in den Ausgangszustand relaxiert, oder in chemische Reaktionsprodukte zerfällt, die ihrerseits eine eigene Dynamik aufweisen. Ein zweiter schwächerer Abtastpuls misst die Transmission der Probe am Ort des Anregungspulses. Aus der Änderung der Transmission bei zeitlicher Verzögerung des Abtastpulses wird auf die Änderung der zeitlichen Besetzung des Zustandes geschlossen. Die transiente Absorptionsänderung gibt Aufschluss über die Konversionsrate und die Konversionseffizienz von A nach B.

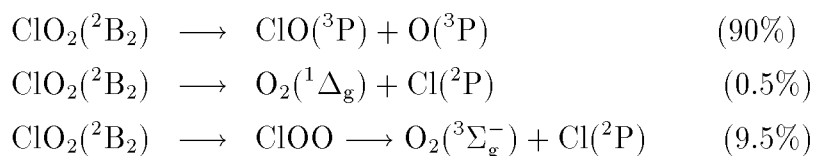
Motivation der durchgeführten Messung an ClO₂ mit Pulsen unter 100 fs und 400 nm Wellenlänge ist die impulsive Anregung von Schwingungsniveaus des ersten elektronisch angeregten Zustands um dessen dynamisches Verhalten in Flüssigkeiten zu studieren. Ein Vergleich zu fs-Experimenten in der Gasphase soll die Unterschiede für verschiedene Lösungsmittelumgebungen herausstellen.

4.2 Photochemie von ClO₂

Die Anregung von ClO₂ (in der symmetrischem Grundzustandsbindung O-Cl-O) mit Licht aus dem nahen UV-Bereich führt zur Photolyse des Moleküls, hauptsächlich in den Kanal $\text{ClO}_2 \xrightarrow{3.1\text{eV}} \text{ClO} + \text{O}$. Eine weitere Reaktion ist die Bildung von Cl + O₂ über den postulierten Zwischenzustand Cl-O-O [VSR89]. Das in dieser Reaktion gebildet Chlorradikal ist hauptverantwortlich für den Abbau stratosphärischen Ozons. Die Untersuchungen der Photodissoziation von ClO₂ in verschiedene Zerfallskanäle wurden in Gas- und Flüssigkeitsphasen durchgeführt, die starke Unterschiede im Ablauf der Reaktion zeigen. Dabei kann die Reaktion von ClO₂ in Flüssigkeit, wie z.B. Wasser, als Modellreaktion für die atmosphärische Reaktion betrachtet werden und besitzt aus diesem Grund besondere Relevanz [VSi95]. Basierend auf transienten Absorptionsmessungen mit Pikosekunden-Lasern (Zeitauflösung 80 ps) und der bekannten spektralen Absorption von ClO₂, ClO, Cl und ClOO ist der photoinduzierte initiale Prozess bei der Anregung von ClO₂ dem Übergang ${}^2\text{B}_1 \longrightarrow {}^2\text{A}_2$ zuzuordnen. Der angeregte ${}^2\text{A}_2$ -

Zustand koppelt mit den fast entarteten Zuständen ²A₁ und ²B₂ über Spin-Bahn- bzw. vibronische Wechselwirkung [DSi92]. Als Ausgangspunkt des chemischen Zerfalls wird der ²B₂-Zustand vorgeschlagen. Eine schematische Darstellung dieses Modells ist Abbildung 4.1 zu entnehmen. Die lateinischen Buchstaben A und B kennzeichnen die zugehörige Symmetrie, während P, Δ und Σ die spektroskopischen Bezeichnungen der Zustände des Atoms bzw. der Moleküle sind.

Aus dem ²B₂-Zustand sind drei konkurrierende Prozesse möglich [DFS95]



Die Prozentangaben hinter den Gleichungen geben den Anteil des Reaktionspfades an der Dissoziation an. 0.5% der Cl-Atome entstehen durch direkte Abspaltung über das ClO₂-Molekül mit C_{2v}-Symmetrie (O-Cl-O). 9.5% entstehen nach diesem Modell über die Isomerisierung Cl-O-O mit nachfolgender langsamer thermischer Dissoziation. Der letzte Reaktionspfad ist jedoch in Flüssigkeiten noch nicht nachgewiesen worden, sodass er dafür nur hypothetische Bedeutung besitzt. Die isomere Struktur Cl-O-O absorbiert im wesentlichen bei Wellenlängen um 260 nm [MWi93], weshalb mit dem von uns gewählten Wellenlängenbereich um 400 nm eine Anregung ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Die ClO-Moleküle des Hauptpfades rekombinieren im ns-Bereich mit den Sauerstoffatomen zu ClO₂, wenn sie einem bestehenden Lösungsmittelkäfig entweichen können. Sonst rekombinieren sie im Solvatationskäfig des Lösungsmittels in weniger als 10 ps („geminale Rekombination“).

Anfängliche Experimente zur Reaktionsdynamik von ClO₂ ermittelten die Absorptionsspektren in der Gasphase, da die Zuordnungen der Linien einfacher herzustellen sind als in der Umgebung von Flüssigkeiten. Die Untersuchung des Absorptionsspektrums in einem Wellenlängenbereich von 260 nm bis 480 nm im gekühlten Molekularstrahl mit Rotationsauflösung diskutiert die mögliche Kopplung des angeregten ²A₂-Zustandes mit dem ²A₁ und ²B₂-Zustand [RVa91], [RiV91]. Spektroskopische Untersuchung des Wellenlängenbereichs von 125 nm bis 470 nm identifiziert 26 symmetrische Streckmoden und 24 Kombinationsmoden aus Biege- und asymmetrischer Streckschwingung des angeregten ²A₂-Zustandes [HNe93], [DLe96]. Mit einer Anregungswellenlänge von 386

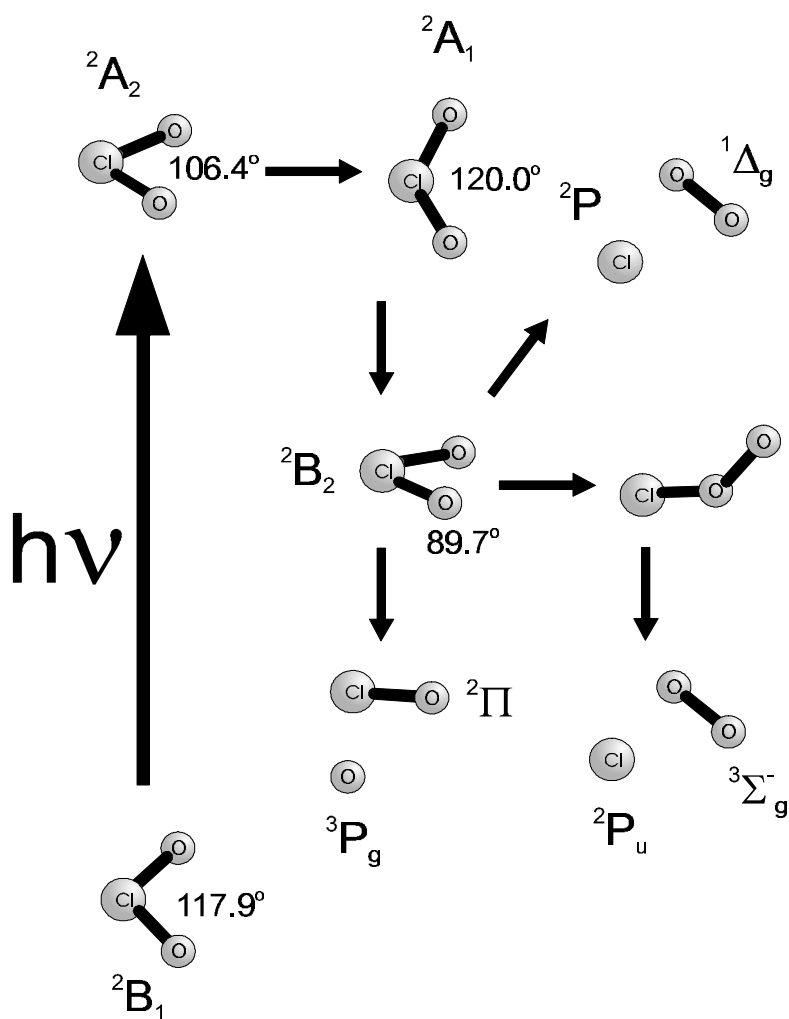


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Photoreaktivität von ClO₂. Der 2A_2 -Zustand wird durch Licht mit 400 nm Wellenlänge angeregt. Spin-Bahn-Kopplung führt zur Überschneidung mit dem 2A_1 -Zustand, aus dem heraus verschiedene Reaktionskanäle möglich sind. Der dominierende Zerfallskanal verläuft aus dem 2B_2 -Zustand über vibronische Kopplung mit 2A_1 -Zustand. Die Winkelzahlen an den Molekülen geben den Bindungswinkel zwischen dem Chlor und den beiden Sauerstoffatomen an [VSi95].

nm und einer zeitlichen Auflösung von 100-130 fs von ClO₂ in der Gasphase konnte gezeigt werden, dass die Dissoziation in zwei Schritten über einen Zwischenzustand innerhalb 4.6 ps über die (7,0,0)-Mode verläuft, während der eigentliche Zerfall des Moleküls in einem Zeitbereich von 250 fs abläuft [LBC97]. Die Anregung über die (6,0,2)-Mode geschieht innerhalb 2 ps. Die Messung der Photodissoziation von ClO₂ in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 475 nm führte auf die Reaktion ClO(²Π) + O(³P), dem Hauptkanal der Dissoziation von ClO₂ mit über 96% [DLe96]. Mit einer Zeitauflösung von 200 fs in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm wurde für die Dissoziation des ClO₂ in wässriger Lösung im ²A₂-Zustand eine Barriere von 3.1 eV ermittelt [TTP98]. Für Wellenlängen kleiner als 400 nm ist eine direkte Dissoziation in die Produkte möglich, während für kleinere Photonenenergien, d.h. $\lambda > 400$ nm, nur die indirekte Dissoziation über den ²A₁- und ²B₂-Zustand als Reaktionsweg angesehen wird. Die relative Ausbeute der Reaktionskanäle kann über die selektive Anregung verschiedener Schwingungsmoden erfolgen. So erhöht sich die Ausbeute von ClO bei Anregung der asymmetrischen Streckschwingung, während bei Anregung der Biegeschwingung die Ausbeute von Cl+O₂ erhöht werden kann. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe von Abbildung 4.5 (S. 102) anschaulich beschrieben werden. Mit der Biegeschwingung ($\nu, 1, 0$) nähern sich die Sauerstoffatome, die nach Bindungsbruch zum Cl eine Verbindung zu O₂ eingehen. Die vergleichbare Argumentation wird beim Zustandekommen von ClO+O nach Anregung der asymmetrischen Streckschwingung angewandt.

Eine Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Photodissoziation von ClO₂ u.a. in Wasser und Acetonitril demonstriert, dass der Hauptkanal wiederum bei ClO+O liegt [DFS95]. Die Versuche mit 100 ps Zeitauflösung deuten auf eine Rekombination zu Grundzustands-ClO₂ auf der ns-Zeitskala hin, während für das Lösungsmittel Acetonitril keine Rekombination in diesem Zeitbereich beobachtet wird.

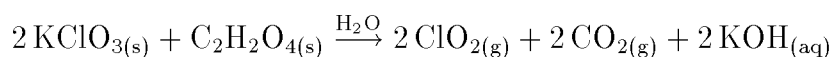
Mit einer Zeitauflösung von 150 fs wird die Photodissoziation von ClO₂ in Wasser bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm und Abtastwellenlängen im Bereich von 260 bis 780 nm untersucht [PTK98]. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Chlor als einziges Reaktionsprodukt eine Lebensdauer von 25 ps in diesem Lösungsmittel besitzt, bevor es rekombiniert. ClO+O hingegen rekombinieren auf einer Zeitskala von weniger als 10 ps in vibronisch angeregtes Grundzustands-ClO₂ (²B₁) [TJT97]. Die Untersuchung von ClO₂ in den Lösungsmitteln Wasser und Acetonitril mit einer zeitlichen Auflösung von 1.2 ps (267 nm, 400 nm und 800 nm) zeigt, dass die Rekombination zu ClO₂ aufgrund des „Lösungsmittelkäfigs“ des Wassers schneller vonstatten geht als in

Acetonitril, aus dessen Käfig mit niedrigerem Potential die Reaktionsprodukte besser entweichen können [PCR97]. Mit fs-Absorptionsspektroskopie über einen ausgedehnten Wellenlängenbereich von 234 nm bis 1024 nm von ClO₂ in Wasser wird deutlich, dass die vibronische Relaxation von ClO₂ in den Grundzustand innerhalb 9.5 ps über die asymmetrische Streckschwingung des ClO₂ stattfindet und dass der größte Teil des Energietransfers an das Lösungsmittel nach der Rekombination der Photofragmente auftritt [PTK98].

Für mehrere elektronische angeregte Zustände wurden theoretische Berechnungen der ClO₂-Potentialflächen durchgeführt [PWe92],[PeW96]. Ergebnis dieser Rechnungen ist, dass die Photodissoziation des angeregten ²A₂-Zustandes eine komplizierte Funktion der vibronisch angeregten ²A₂- und ²B₁-Zustände ist. Es findet demnach eine Überschneidung der Potentialverläufe der Zustände ²A₂, ²A₁ und ²B₂ statt. Das Verhalten des angeregten Zustands in kondensierter Phase soll die Unterschiede zur Gasphase innerhalb der ersten ps zeigen. Mit der impulsiven Anregung von Schwingungsniveaus kann auf die Lebensdauer des Zustandes geschlossen werden, wie Experimente in der Gasphase gezeigt haben [LBC97]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen werden mit einer zeitlichen Auflösung von 50 fs für die Anregung und Abtastung durchgeführt.

4.3 ClO₂-Synthese

Zur Darstellung von ClO₂ in Lösung werden 4 g Kaliumchlorat mit 15 g Oxalsäure und Wasser als Katalysator auf 55 - 60 °C aufgeheizt. Das dabei gebildete Chlordioxid und weitere Reaktionsprodukte werden durch die gewählten Flüssigkeiten (Wasser, Acetonitril und Cyclohexan) geleitet, in denen sich das ClO₂ löst. Die chemische Reaktion verläuft nach folgendem Schema [WBr06]:



Das gebildete Kohlendioxid löst sich schlechter als Chlordioxid, d.h. es liegt hauptsächlich gelöstes ClO₂ vor. Da ClO₂-Gas beim Erhitzen explosiv reagieren kann, ist die Reaktion unter Vorsichtsmaßnahmen durchzuführen. Die Lösung ist unter Lichtabschluss und Temperaturen um 0 °C mehrere Tage haltbar.

4.4 Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an ClO_2 beschränken sich auf den Wellenlängenbereich der zweiten Harmonischen (400 nm) der fundamentalen Wellenlänge des Verstärkersystems. Die schematische Anordnung des Versuchsaufbaus stellt Abbildung 4.2 dar.

Der vom Laserverstärker kommende komprimierte Puls bei 800 nm wird in einem BBO-Kristall (Schnittwinkel 29° , Typ I Phasenanpassung) in die zweite Harmonische bei 400 nm transformiert (vgl. Kapitel 2.5.4). Die Trennung der Fundamentalen von der zweiten Harmonischen wird durch einen dielektrischen Spiegel (max. Reflexion für 400 nm) direkt hinter dem Kristall realisiert.

Die experimentelle Anordnung ist dispersionsminimiert konzipiert, d.h. Anrege- und Abtastarm durchlaufen die gleiche Menge Material. Die kürzesten Pulse werden durch Änderung des Gitterabstandes des Verstärkerkompressors eingestellt. Der Strahlteiler besteht aus einer aluminiumbedampften Quarzplatte, die im Verhältnis 90/10 teilt. Somit stehen dem Anregungsarm $15 \mu\text{J}$ und dem Abtastarm etwas weniger als $2 \mu\text{J}$ zur Verfügung. Bei einem Strahldurchmesser von 4 mm errechnet sich am Probenort eine Fokusgröße beider Arme von $100 \mu\text{m}$.

Wie Voruntersuchungen ergeben haben, liegen die zu erwartenden Änderungen der Absorption der Probe im Bereich weniger Prozent. Erste Versuche mit einem offenem Flüssigkeitsstrahl von $100 \mu\text{m}$ Dicke konnten nicht weiter verfolgt werden, da das ClO_2 innerhalb weniger Minuten aus der Lösung in die Umgebungsluft verdampfte. Der Vorteil einer offenen Anordnung ist jedoch das Fehlen weiterer dispersiver Elemente, wie Fenster in der Probenzelle, die zur Pulsverbreiterung führen. Um eine stabile ClO_2 -Konzentration in der Flüssigkeit zu gewährleisten, werden die Untersuchungen an einer geschlossenen Probenzelle mit 1 mm dicken BaF_2 -Fenstern durchgeführt. Damit werden lokale Veränderungen wie Ausdampfen der untersuchten Substanz und des Lösungsmittels vermieden. Die Schichtdicke der durch ein Umpumpsystem geführten Flüssigkeit beträgt $500 \mu\text{m}$. Um ein Einbrennen der Fenster durch den Pumpstrahl zu vermeiden, ist eine sorgfältige Fokussierung in die Flüssigkeit einzustellen. So wird auch Selbstphasenmodulation im Eintrittsfenster vermieden.

In der geschlossenen Probenzelle können Inhomogenitäten wie z.B. Blasen- oder Schlierenbildung zur Schwankung des gemessenen Signals führen. Aus diesem Grund

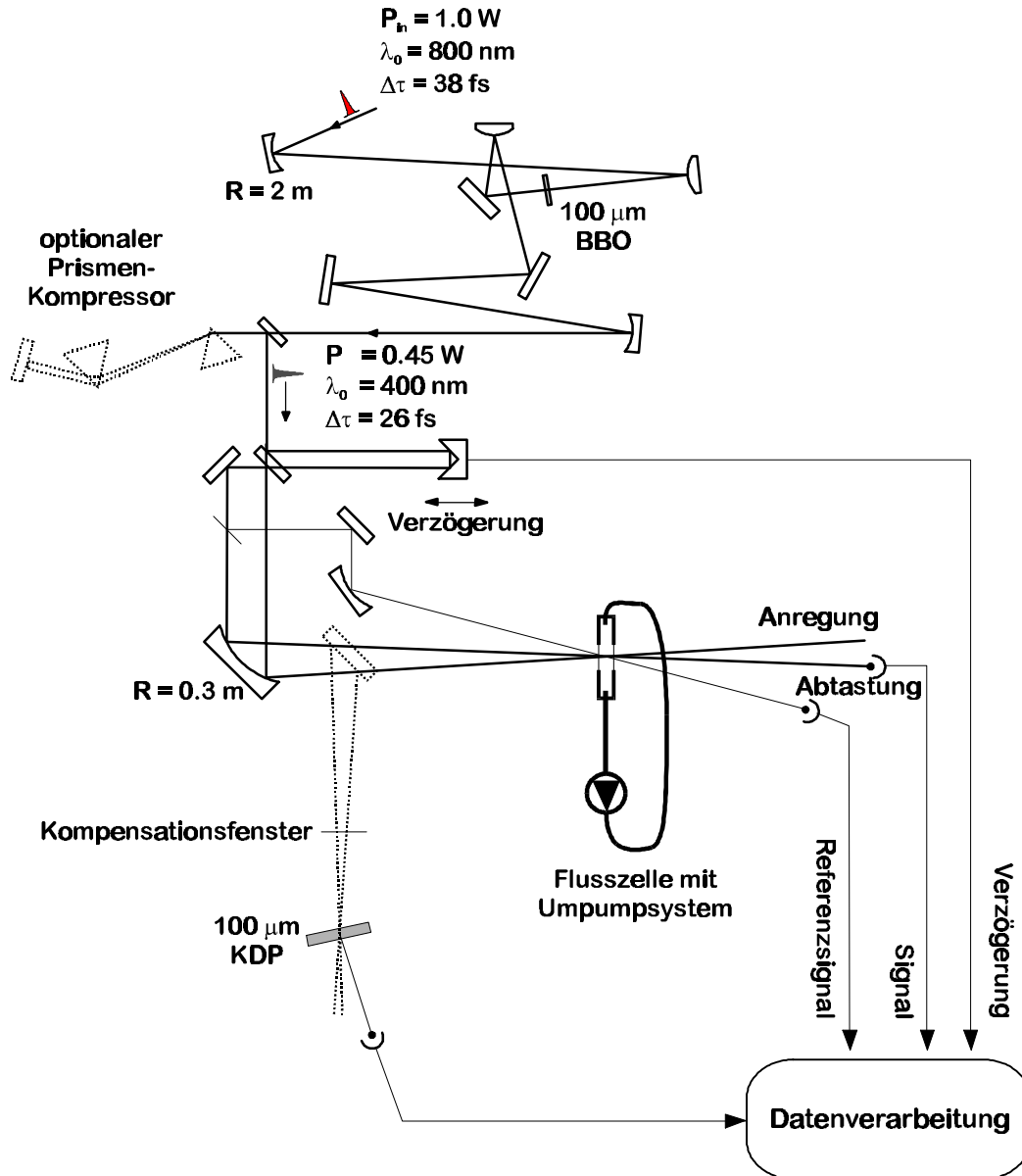


Abb. 4.2: Femtosekunden Anrege-Abtast-Anordnung zur Messung ultraschneller Dynamik in ClO₂ in Flüssigkeiten. Die Probenzelle wird von einem geschlossenem Umpumpsystem versorgt. Das Eintrittsfenster der Flusszelle ist aus 1 mm dickem BaF₂ gefertigt. Der optionale Spiegel und KDP-Kristall vor der Probenzelle dient der SD-Pulscharakterisierung.

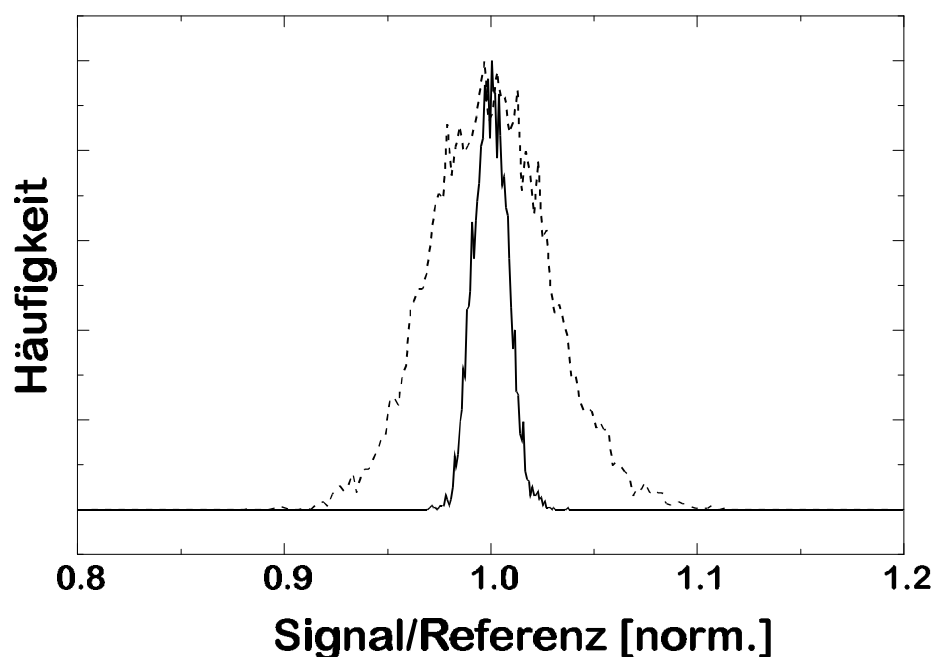


Abb. 4.3: Die gestrichelte Linie stellt das Verhältnis von Signal- zu Referenzpuls ohne Einhausung des Probenortes ab Strahlteiler mit einer Messwertstreuung von etwa 3% dar. Nach Einhausung beträgt die Schwankungsbreite des Verhältnisses nur noch 0.7% und liegt damit innerhalb der zu messenden Transmissionsänderungen der Probe.

wird ein zuvor abgetrennter Teil des Abtastimpulses durch die räumlich gleiche Stelle des Abtastimpulses geführt, um Schwankungen innerhalb der Probenzelle registrieren zu können. Der Referenzpuls erreicht den Probenort mehrere hundert Pikosekunden nach dem Abtastimpuls, sodass die durch den Anregungspuls induzierten Änderungen keinen Einfluss auf das Referenzsignal haben. Das Referenzsignal bleibt also im betrachteten Zeitraum in bezug auf den Anregungs- und Abtastimpuls konstant.

Um Phasenänderung durch Luftbewegung der nach dem Strahlteiler getrennten Arme zu minimieren, wird der gesamte Aufbau nach dem Teiler in eine abgeschlossene Umhausung gestellt. Die Ergebnisse der Stabilitätsmessung zeigt Abbildung 4.3. Hier ist das Verhältnis von Signal- zu Referenzarm mit und ohne Umhausung als Häufigkeitshistogramm aufgetragen.

Die Messwertschwankung ohne Umhausung liegt bei etwa 3% und damit im Bereich der zu erwartenden Transmissionsänderung der Probe durch den Anregungsimpuls. Nach Einhausung des gesamten Probenortes ab Strahlteiler liegt die Messwertstreuung

nur noch bei 0.7% und damit innerhalb der Transmissionsänderung der Probe. Diese entscheidende Änderung macht die Messung der transienten Eigenschaften der Probe erst möglich.

Weitere Verbesserung der Stabilität des Signals wird dadurch erreicht, dass nur solche Signale zur Messwertmittelung beitragen, die innerhalb einer zuvor festgelegten Schwankungsbreite des Anregungssignals liegen. Damit ist gewährleistet, dass Fluktuationen des Laserverstärkers keinen weitgehenden Einfluss auf die Pulsbreite der erzeugten zweiten Harmonischen besitzen und das Messsignal höchste zeitliche Auflösung zeigen kann.

Das Schema der Datenaufnahme für die Messungen an ClO₂ ist Abbildung 4.4 zu entnehmen. Kernstück der Datenerfassung ist das CAMAC-System, mit dem bis zu 11 verschiedene Ereignisse gleichzeitig detektiert werden können. Im gezeigten Schema nimmt der Analog-Digital-Wandler (ADW, LeCroy 2249W, 11 bit) die drei bereits oben erwähnten Signale des Abtastpulses, des Referenzpulses und des Anregungspulses auf. Die Signale werden mit schnellen Photodioden (EG&G) erfasst. Innerhalb eines definierten Tores während der Dauer der Photodiodensignale werden die Signale in den verschiedenen Kanälen aufintegriert. Die Torbreite liegt im Bereich von etwa 10 ns. Der Vorteil gegenüber einer kontinuierlichen Erfassung ist die Unterdrückung des Rauschens durch Umgebungslicht während der Dunkelphase des Laserverstärkers. Trotzdem muss die Photodiode gegen Licht aus dem Verstärkersystem abgeschirmt werden (besonders gegen das Streulicht des Nd:YLF-Pumplaser), da diese Signale zeitgleich mit dem Laserpuls auftreten und so zu Störungen des eigentlichen Signals führen.

Weitere Schritte zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erfolgen im Rechner. Ein Messsignal wird verworfen, wenn der Anregungspuls innerhalb eines bestimmten Intensitätsfensters liegt. Dieses Fenster liegt typischerweise im Bereich von $\pm 4\%$. Eine davon abweichende Signalgröße wird verworfen. Signale die die Bedingung erfüllen, werden auf das Referenzsignal normiert und aufsummiert (N=100 bis 500 Werte).

Mathematisch stellt sich die Erfassung wie folgt dar:

$$S = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{A_k}{B_k},$$

wobei A_k die gemessenen Abtast- und B_k die Referenzsignale sind. Die transiente Ab-

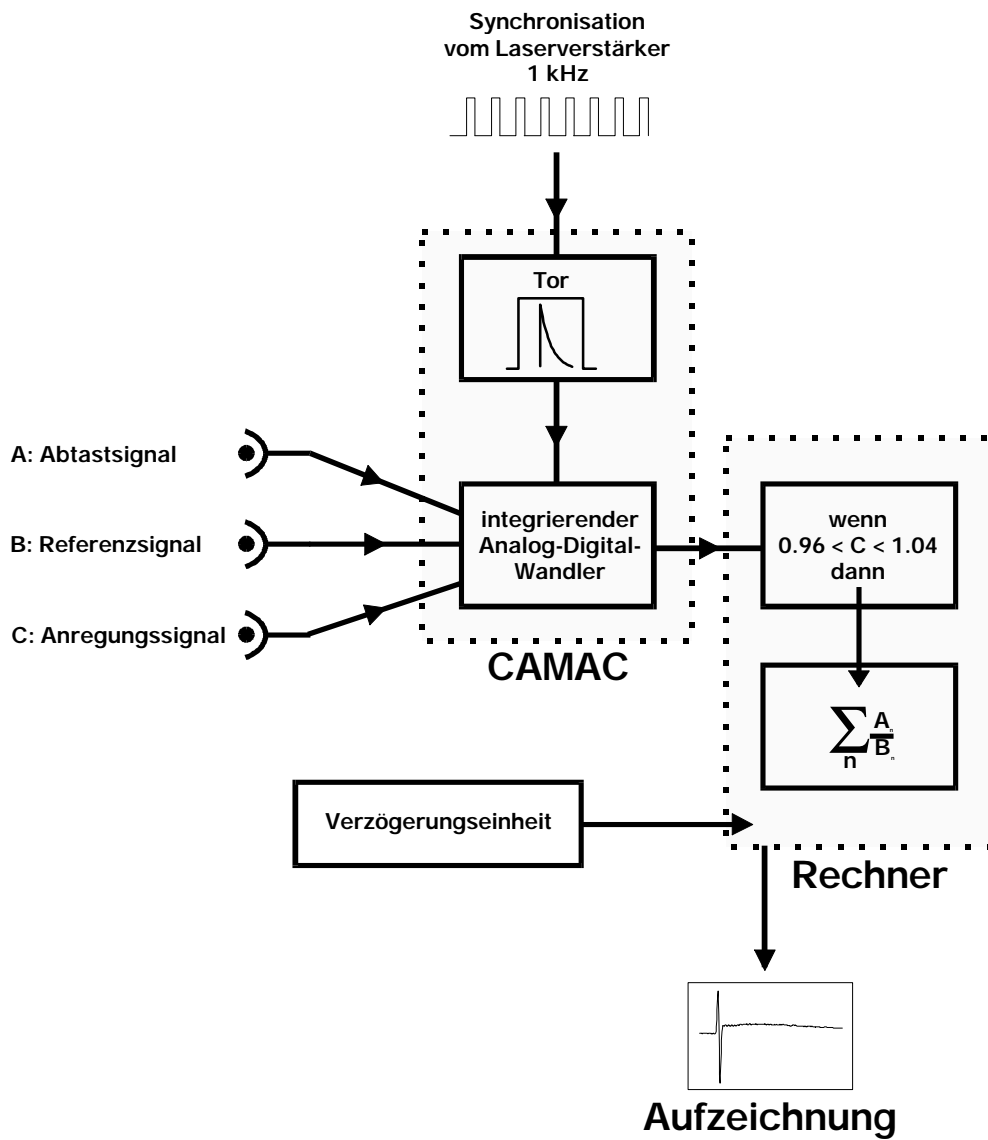


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der Messdatenerfassung zur transienten Absorptionsmessung von ClO_2 in Flüssigkeiten.

sorptionsänderung wird nach $\Delta OD = -\log(S)$ berechnet. Ein Schritt mit der Verzögerungseinheit (Physik Instrumente PI, $\Delta x_{min} = 0.1 \mu m$) löscht den Speicher und startet die Schleife erneut. Abschließend erzeugt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Rechen- und Erfassungsprogramm eine Datei mit den ermittelten Intensitäten der Signaldiode in Abhängigkeit von der Verzögerung.

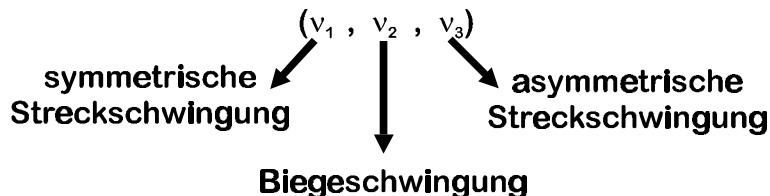
Zur Analyse der Pulscharakteristik und der Ermittlung des Pulsüberlapps, d.h. der Bestimmung des Zeitnullpunktes, kann vor die Probenzelle ein Spiegel eingesetzt werden (vgl. Abb. (4.2)), um die Pulse in einen 100 μm dicken KDP-Kristall zu fokussieren. Das eingefügte Kompensationsfenster entspricht dem Fenster in der Probenzelle, welches bei der Optimierung mit berücksichtigt werden muss. Das entstehende Selbstdiffraktionssignal (SD-Signal) wird von der Datenaufnahme erfasst und in Abhängigkeit von der Verzögerung dargestellt.

4.5 Ergebnisse

Der folgende Abschnitt der Analyse enthält die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessung von ClO₂ in Wasser, Acetonitril und Cyclohexan bei einer Anregungs- und Analysenwellenlänge von 400 nm.

In den Abbildungen 4.6 bis 4.8 werden die Spektren der Gasphase für die ²A₂-Zustände (nach [HNe93]) mit den Absorptionsspektren von ClO₂ der jeweiligen Lösungsmittel verglichen. Zu erkennen sind die lösungsmittelabhängigen geringen Verschiebungen der Absorptionsspektren (unter 250 cm⁻¹) zu längeren Wellenlängen bei Wasser und Acetonitril. Beide Flüssigkeiten weisen polaren Charakter auf. Die Verschiebung im unpolaren Lösungsmittel Cyclohexan beträgt etwa -250 cm⁻¹. Die Ursache für die Verschiebung und Verbreiterung sind Solvatationseffekte. Da sich die relativen Abstände, d.h. die vibronischen Strukturen gegenüber der Gasphasenabsorption nicht ändern, ist der Einfluss des Lösungsmittels vermutlich gering [DFS95] Das Spektrum des Laserpulses regt unter Berücksichtigung der Lösungsmittelverschiebung im wesentlichen die Bänder (4,1,2) (5,1,0) (6,0,0) und (4,0,2), sowie etwas schwächer die Bänder (6,1,0) (7,0,0) und (5,0,2), an. Die einzelnen Komponenten der Schwingung

sind dabei wie folgt gekennzeichnet:



Die grafische Darstellung ist Abbildung 4.5 zu entnehmen.

Abbildung 4.9 zeigt die gemessenen transienten Absorptionsänderungen für ClO_2 in den verschiedenen Lösungsmitteln. Im oberen Teilbild von (a) ist das gesamte Signal von ClO_2 in Wasser für einen Zeitbereich bis 5 ps zu sehen. Jeweils darunter ist ein vergrößerter Ausschnitt aufgetragen, um Details sichtbar zu machen. In (b) ist Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt und in (c) Cyclohexan. Im Bildteil (d) ist oben das Absorptionssignal von reinem Wasser aufgetragen. Darunter die gemessene Pulsdauer als SD-Signal in KDP. Die Signale für die Lösungsmittel Acetonitril und Cyclohexan sind mit dem von reinem Wasser in (d) vergleichbar und aus diesem Grund nicht aufgetragen. Die eingetragenen Graphen im jeweils unteren Bildteil sind die Fouriertransformationen der Kurven und zeigen deutlich Schwingungen mit einer Periode von 102 fs.

Der Signalverlauf ist bei allen drei Lösungsmitteln innerhalb der ersten 120 fs vergleichbar. Die starke Transmissionszunahme zu Beginn ist auf die Entleerung des ${}^2\text{B}_1$ -Grundzustandes und der 2-Photonenabsorption des Lösungsmittels zurückzuführen und entspricht dem Übergang ${}^2\text{B}_1 \xrightarrow{h\nu} {}^2\text{A}_2$. Die Flanke des Abfalls korrespondiert mit der gemessenen SD-Korrelation und beträgt 57 fs. Daraus ist ersichtlich, dass die Fenster der Flusszelle hinreichend dispersionskompensiert sind. Der nachfolgende Anstieg setzt sich aus einer komplexen Wechselwirkung der Anrege- und Abtastpulse über das Lösungsmittel und ClO_2 zusammen.

Die Fouriertransformation der transienten Absorptionskurven zeigt deutlich eine lösungsmittelunabhängige Schwingung mit einer Periode von 102 fs. Zusätzlich ist in Cyclohexan eine zeitliche Komponente von 263 fs zu erkennen. Die Schwingungsdämpfung verläuft mit einer Zeitkonstanten von 1.4 ps, die ebenfalls unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist.

Das dynamische Verhalten von ClO_2 in Wasser bestätigt die bisherigen Ergebnisse

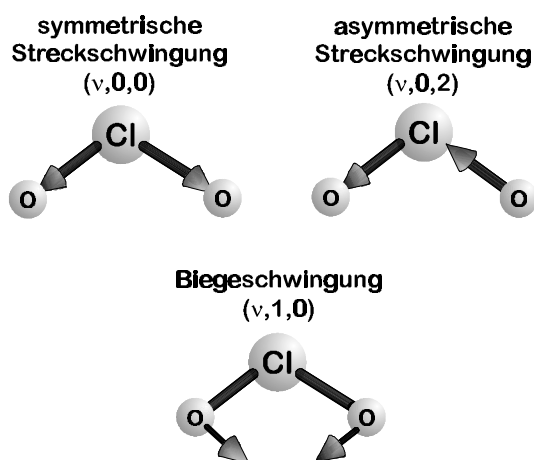


Abb. 4.5: Darstellung der Schwingungsmoden des ClO₂.

einer schnellen Rekombination der erzeugten Photoprodukte ClO + O und Cl + O₂ auf einer Zeitskala unter 10 ps [PTK98], [TJT97]. Absorptionsmessungen für längere Verzögerungszeiten wurden nicht durchgeführt, da diese bereits in der einleitenden Literatur dargestellt wurden.

Die Messung in Acetonitril zeigt einen einfach exponentiellen Anstieg der Absorption auf einen konstanten Wert von $\Delta OD = -0.009$ innerhalb von 240 fs. Der Anstieg auf ein konstantes Plateau ist in Übereinstimmung mit bisherigen Messungen der Photodissoziation von ClO₂ in Acetonitril [PCR97], wobei dort jedoch eine Zeitkonstante von 36 ps angegeben wird. Allerdings beträgt die zeitliche Auflösung der zitierten Quelle nur 800 fs mit sonst gleichen Parametern der hier durchgeführten Messungen.

Das dynamische Verhalten von ClO₂ im nicht polaren Lösungsmittel Cyclohexan unterscheidet sich auf der untersuchten Zeitskala deutlich von dem in den polaren Lösungsmitteln Wasser und Acetonitril. Nach einer schnellen Transmissionszunahme folgt eine schnelle Zunahme der Absorption mit einer Dauer von etwa 300 fs die von dort aus mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ps auf ein Plateau geringerer optischer Dichte abfällt.

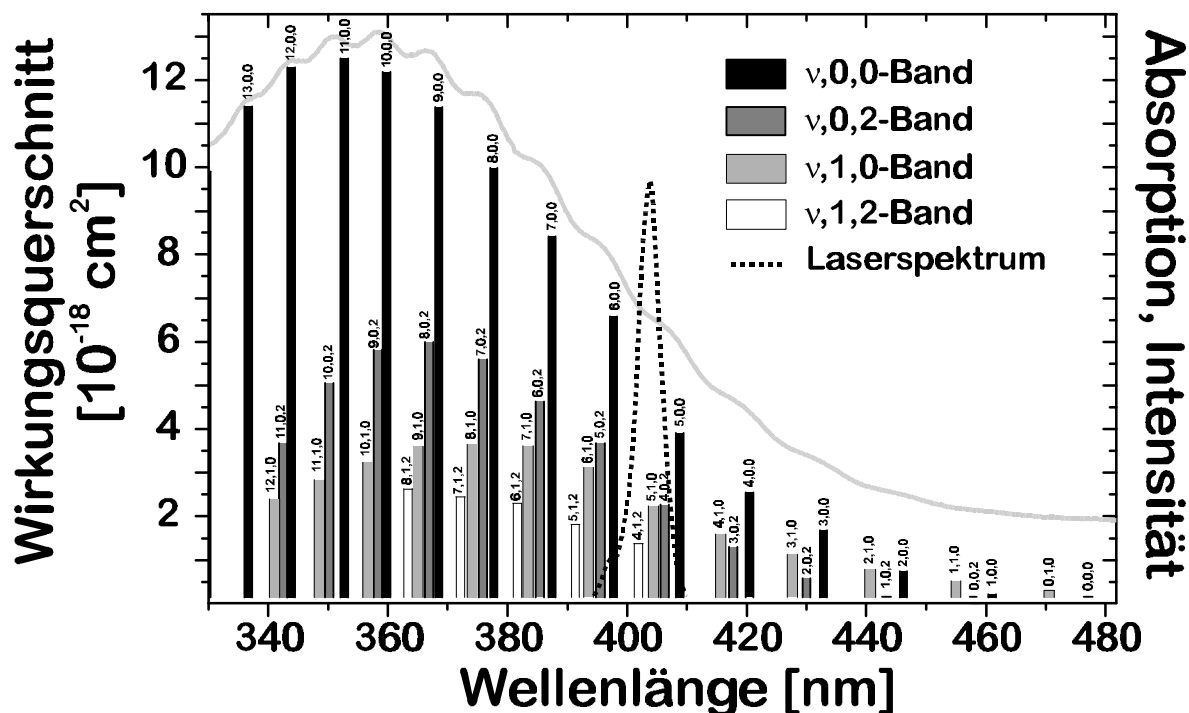


Abb. 4.6: Die diskreten Linien geben die Anregungsfrequenzen von ClO₂ in der Gasphase wieder (nach [HNe93]). Durchgezogen dargestellt ist das Absorptionsspektrum mit Wasser als Lösungsmittel, sowie gestrichelt das Laserspektrum. Die Lösungsmitteverschiebung gegenüber der Gasphase beträgt -7 nm.

4.6 Diskussion der Ergebnisse

Die zeitaufgelösten Messungen dieser Arbeit an ClO₂ in verschiedenen Flüssigkeiten zeigen erstmalig das zeitliche Verhalten auf einer Skala mit einer Auflösung von 50 fs bei 400 nm Anregungs- und Abtastpulswellenlänge. Zur weiteren Verdeutlichung sind in Abbildung 4.10 die berechneten Potentialkurven der asymmetrischen Streckschwingung [PWe92] aufgetragen, die mit einer Wellenlänge von 400 nm angeregt wird. Die Anregung dieser Schwingungsmode ist dem Hauptkanal der Dissoziation, ClO₂ → ClO + O, zugeordnet. Der ²A₂-Zustand wird durch Anregung des ²B₂-Grundzustandes mit 400 nm populiert. Der ²A₂-Zustand wird mit der Abtastwellenlänge bei 400 nm durch stimulierte Emission zurück in den Grundzustand angeregt. Aus diesen Betrachtungen heraus sind die Absorption zu- und Abnahme zu bewerten.

Der anfängliche transiente Kurvenverlauf in allen drei Lösungsmitteln ist bereits im

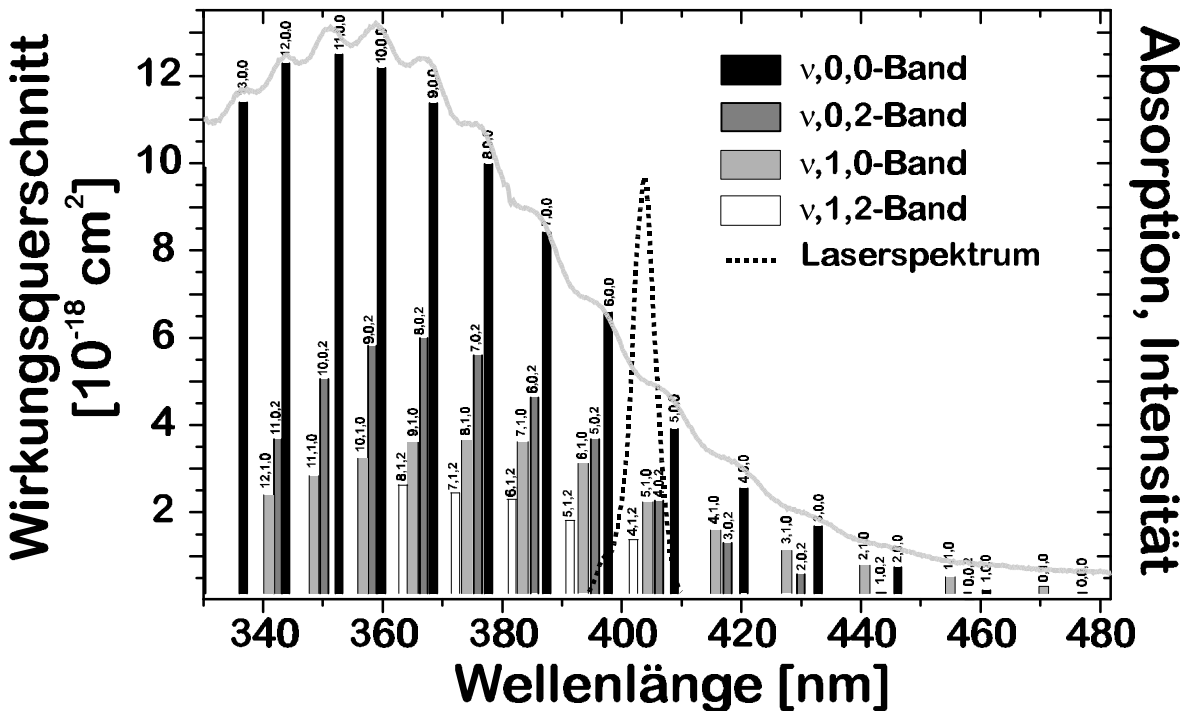


Abb. 4.7: Die diskreten Linien geben die Anregungsfrequenzen von ClO₂ in der Gasphase wieder (nach [HNe93]). Durchgezogen ist das Absorptionsspektrum mit Acetonitril als Lösungsmittel dargestellt, sowie gestrichelt das Laserspektrum. Die Lösungsmittelverschiebung gegenüber der Gasphase beträgt ebenfalls -7 nm.

vorhergehenden Abschnitt kurz erläutert worden. Er setzt sich aus der Anregung des Grundzustandes und der stimulierten Emission dieses Zustandes zusammen. Der Verlauf im polar-protischen Lösungsmittel Wasser zeigt in Abbildung 4.9a eine Transmissionszunahme auf $\Delta OD = -0.012$ im Zeitbereich von 50 fs, die der stimulierten Emission aus dem angeregten Zustand heraus entspricht. Ein Teil (12%) der angeregten Moleküle verlässt den Franck-Condon-Bereich der stimulierten Emission innerhalb 650 fs, was anhand der Absorptionzunahme zu erkennen ist. Diese kommen fast vollständig nach 700 fs in den Bereich des 2A_2 -Potentials zurück, aus dem stimulierte Emission wieder ermöglicht wird. Eine Ursache dafür kann das Potential des Lösungsmittelkäfigs darstellen, dass die ClO₂-Moleküle darin hindert den Käfig zu verlassen. Die Zunahme ab 1.8 ps zeigt ein Entweichen aus dem Bereich stimulierter Emission. Das Verhalten in diesem Bereich kann durch die Untersuchung mit Abtastwellenlängen, die Zerfallsprodukte von ClO₂ detektieren, untersucht werden. Sie standen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

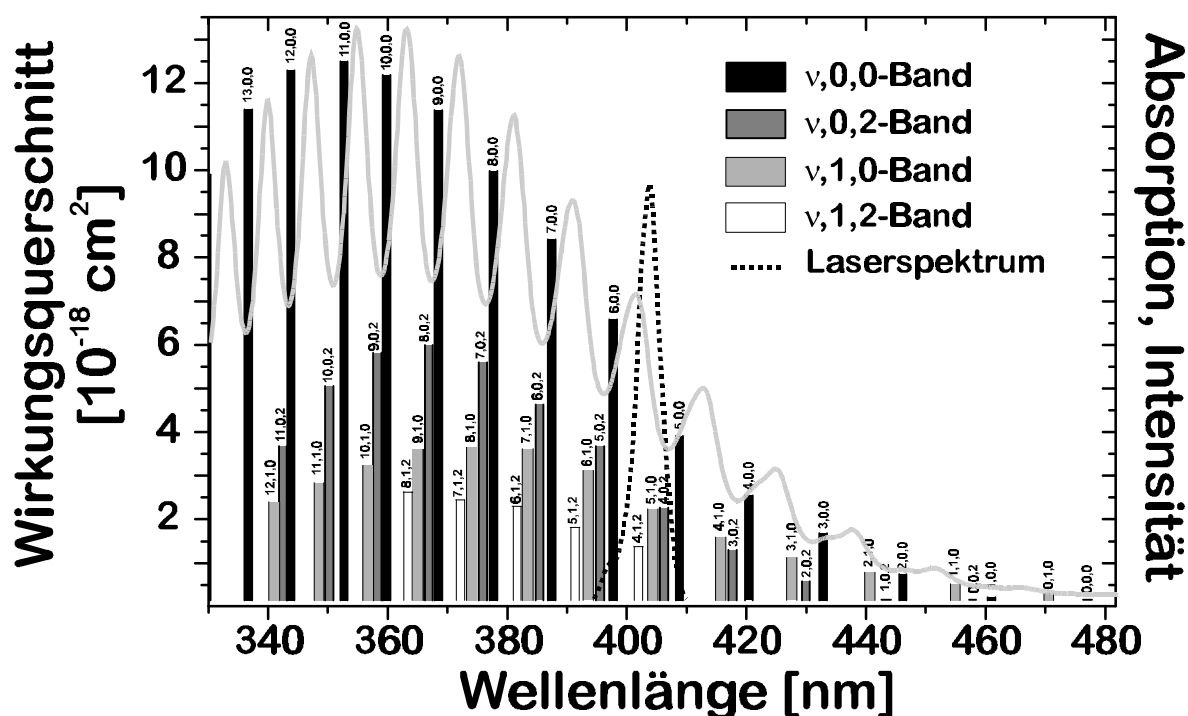


Abb. 4.8: Der Einfluss von Cyclohexan auf das Absorptionsspektrum von ClO_2 ist mit 3.7 nm Verschiebung zu kleineren Frequenzen deutlich geringer als bei Wasser und Acetonitril.

Anders dagegen der Verlauf im polar-aprotischen Lösungsmittel Acetonitril. Nach einer schnellen Transmissionszunahme, die auf einen zum Lösungsmittel Wasser vergleichbaren Wert steigt, verlassen über 25% des ClO_2 im $^2\text{A}_2$ -Zustand mit einer Zeitkonstanten von 420 fs den Franck-Condon-Bereich der stimulierten Emission. Das Signal verläuft auf der gemessenen Zeitskala auf einer konstanten Signalhöhe von $\Delta\text{OD} = 0.009$. D.h. ein großer Teil (75%) wird auf der ps-Zeitskala daran gehindert, den gebildeten Acetonitril-Lösungsmittelkäfig zu verlassen.

Das Verhalten von ClO_2 in Cyclohexan als unpolarem Lösungsmittel ist innerhalb der ersten 100 fs nach Anregung vergleichbar mit den beiden vorhergehenden Lösungsmitteln. Der Transmissionszunahme folgt hier innerhalb von 130 fs eine Absorptionzunahme. Mehr als 42% der Moleküle verlassen den Bereich stimulierter Emission, in den sie bis auf das ursprüngliche Niveau herab mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ps zurückkehren. Obwohl im Gegensatz zu den polaren Lösungsmitteln ein schwächerer Lösungsmittelkäfig erwartet wird, scheint die Potentialbarriere schwerer überwindbar

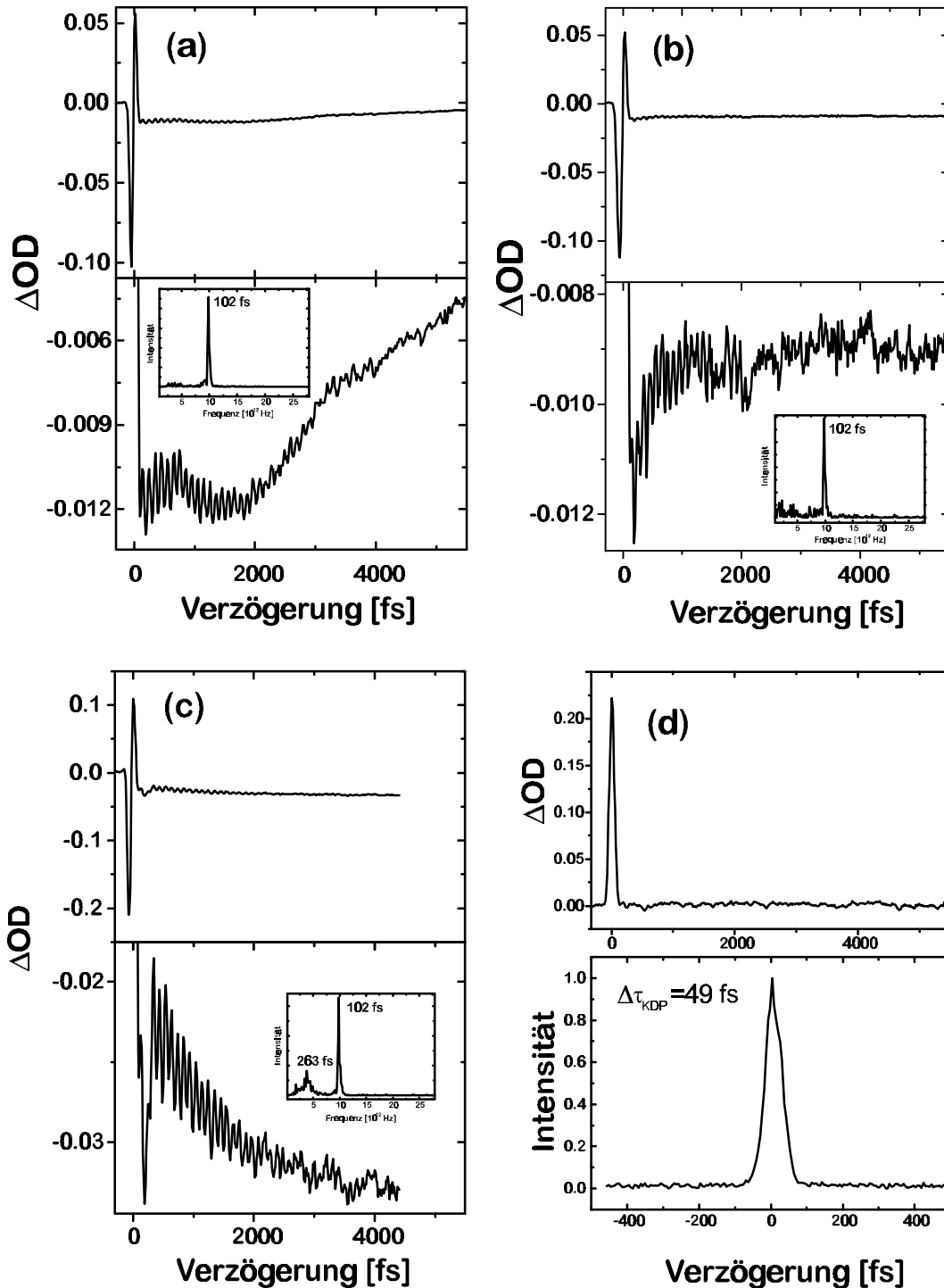


Abb. 4.9: (a) Im oberen Teilbild ist die transiente Absorptionsänderung in Abhängigkeit der Verzögerung des Abtastpulses bei 400 nm für ClO₂ in Wasser zu sehen. Anregung findet ebenfalls bei 400 nm statt. (b) Lösungsmittel Acetonitril, (c) Cyclohexan. Die eingefügten Graphen im jeweils unteren Bildteil sind die Fouriertransformationen der Kurve und zeigen deutlich Schwingung mit einer Periode von 102 fs. In (d) ist oben das Signal für reines Wasser aufgetragen und darunter die SD-Korrelation des anregenden bzw. abtastenden Pulses mit 49 fs.

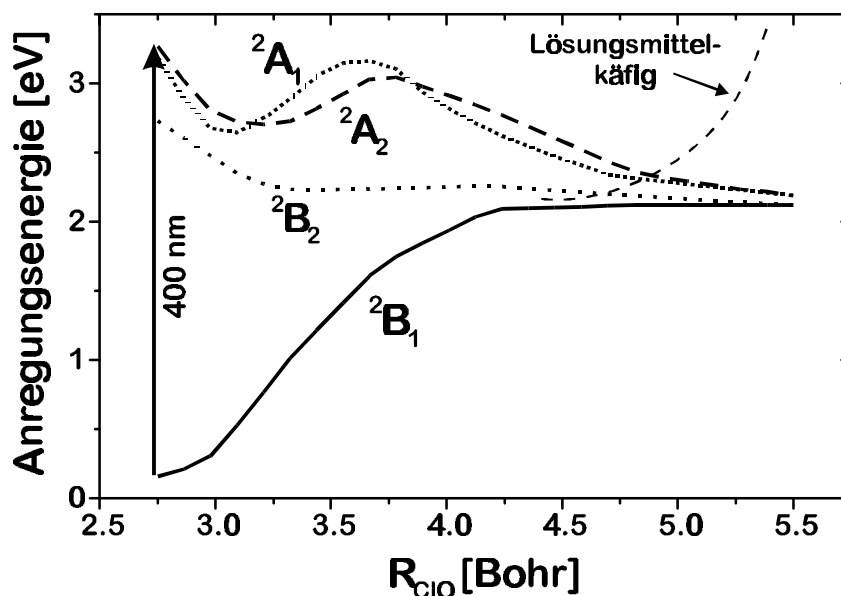


Abb. 4.10: Berechnete Potentialkurven der ersten vier elektronischen Zustände der asymmetrischen Streckschwingung von ClO_2 in der Gasphase. In Lösung sollten die Kurven im wesentlichen ihren Verlauf beibehalten [PWe92]. Gestrichelt ist das Potential eines gebildeten Lösungsmittelkäf'igs schematisch angedeutet.

zu sein. Ebenso kann der Energieaustausch mit dem Lösungsmittel gering sein, sodass alle Moleküle mit ihrer ursprünglichen Energie in den Bereich der stimulierten Emission in den Grundzustand zurückkehren.

Als weiteres interessantes Merkmal aller Anregungs-Abtast-Messungen ist das Auftreten von Schwingungen mit einer Schwingungsperiode von 102 fs, die mit einer Zeitkonstanten von 1.4 ps lösungsmittelunabhängig abnehmen. In Cyclohexan ist zusätzlich eine Schwingung mit einer Zeitkonstanten von 263 fs zu erkennen, die auf eine Kohärenz der angeregten (6,0,0) und (5,0,2) Schwingungsniveaus (263 fs) zurückzuführen ist. In den beiden anderen Lösungsmitteln ist diese Schwingung nicht zu erkennen, da mit dem anregenden Laserpuls und der lösungsmittelbedingten spektralen Verschiebung keine effiziente Anregung dieser beiden Niveaus möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit kann auch das etwas schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis darstellen.

Dagegen lässt sich die 102-fs-Schwingung nicht als eine kohärente Überlagerung der im Absorptionsspektrum zu erkennenden Schwingungsniveaus erklären, obwohl sie sehr

viel deutlicher ausgeprägt ist, als die Schwingung bei 263 fs. Eine genauere Analyse muss durch das Abtasten anderer Reaktionsprodukte oder anderer Zustände mit Pulsen verschiedener Wellenlängen durchgeführt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung gestellt werden konnten. Ausgeschlossen werden kann jedoch, dass es sich nur um einen Effekt des Lösungsmittels handelt oder einer Reaktion in den Fenstern der Flusszelle, wie in Abbildung 4.9d zu erkennen ist. Die Messung mit dem reinen Lösungsmittel (als Beispiel hier Wasser) zeigt kein Auftreten von Schwingungen.

Weitergehende Untersuchungen sollten aus diesem Grund mit der Anregung des Grundzustandes bei 400 nm und einer Abtastung bei der dritten Harmonischen (265 nm) der Fundamentalwellenlänge (800 nm) durchgeführt werden. Bei 265 nm lassen sich die Reaktionsprodukte ClO, Cl und, wenn es in Flüssigkeit stabil sein sollte, ClOO nachweisen. Die Wellenlängenkombination wird durch Summenfrequenzmischung der Fundamentalwelle und der zweiten Harmonischen in nichtlinearen Kristallen erzeugt. Durch sorgfältige Dispersionskontrolle und -analyse ist die Zeitauflösung bei höchstens 50 fs einzustellen. Eine weitere Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses von derzeit 4:1 auf mindestens 10:1 oder besser, durch Maßnahmen gegen Abschottung von Luftbewegungen, sollte signifikantere Aufschlüsse der angeregten Schwingungsniveaus durch die Fouriertransformation ergeben.