

Technische Universität München
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Lehrstuhl I

**Relaxationsdynamik und Ladungstransfer in isolierten
molekularen Systemen:**
Experimente in der Zeit- und Frequenzdomäne

Martin Clara

Vollständiger Abdruck der von
der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. F. H. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. J. Neusser
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. A. Laubereau

Die Dissertation wurde am 16. 11. 2000 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 7. 12. 2000 angenommen.

“Damit wird die Optik zu dem, was man gemeinhin eine exakte Wissenschaft nennt, und bewährt sich als solche, indem sie uns lehrt, die genauesten optischen Instrumente zu bauen, die uns Teile der Welt erschließen, die den Sinnen unmittelbar nicht zugänglich wären.“

WERNER HEISENBERG

Die Goethe'sche und die Newton'sche Farblehre im Lichte der modernen Physik

Geist d. Zeit, **19**, 261 (1941)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Konzepte strahlungsloser Prozesse	13
2.1	Relaxationsdynamik isolierter Moleküle	14
2.2	Ladungstransfer-Reaktionen	21
3	Experimentelle Grundlagen	25
3.1	Frequenz aufgelöste Spektroskopie	25
3.1.1	Molekularstrahlapparatur	25
3.1.2	Lasersysteme	31
3.1.3	Datenaufnahme	34
3.1.4	Entwicklung eines externen Resonators	34
3.2	Zeitaufgelöste Spektroskopie	52
3.2.1	Molekularstrahlapparatur	52
3.2.2	Lasersystem	54
3.2.3	Datenaufnahme	55
3.2.4	Laserpuls-Charakterisierung	56
4	Grundlagen der optischen Spektroskopie	63
4.1	Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls	64

4.2	Rotationsaufgelöste Spektroskopie	67
4.3	Populationsverhalten für zeitaufgelöste Spektroskopie	77
5	Dopplerfreie Spektroskopie an Benzol, Fluorbenzol und Benzol·Edelgas-Clustern	89
5.1	Einführung	90
5.2	Studienobjekt Benzol	92
5.3	Fluorbenzol	105
5.4	Benzol·Ar-Cluster	114
5.5	Benzol·N ₂ -Cluster	118
5.6	Zusammenfassung	127
6	Schnelle Energieumverteilung in hochangeregtem Benzol	129
6.1	Einführung	130
6.2	Dynamik niedriger Schwingungszustände ($E \lesssim 3000 \text{ cm}^{-1}$)	132
6.3	Dynamik hoher Schwingungszustände ($E \gtrsim 3000 \text{ cm}^{-1}$)	138
6.4	Zusammenfassung	149
7	Dissoziations- und Fragmentationsverhalten von Ferrocenen	151
7.1	Einführung	152
7.2	Massenspektroskopie und Energetik	155
7.3	Untersuchung der Dynamik	165
7.4	Zusammenfassung	174
8	Intramolekularer Ladungstransfer in isoliertem Benzonitril	177
8.1	Einführung	178
8.2	Schwingungsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril	179
8.3	Rotationsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril	189

8.4	Rotationsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril·Wasser	196
8.5	Zusammenfassung	203
9	Zusammenfassung und Ausblick	205
	Literaturverzeichnis	210
	Verzeichnis der Abbildungen	229
	Verzeichnis der Tabellen	233
	Eigene Veröffentlichungen	235

Kapitel 1

Einleitung

Die wissenschaftliche Spektroskopie, die von ANGSTRÖM 1853 mitbegründet wurde [1], hat wesentlich dazu beigetragen, Struktur und Bindungsverhältnisse molekularer Systeme aufzuklären. Die Untersuchung der energetischen Lage von Quantenzuständen eines isolierten Moleküls liefert dabei ein statisches Bild. Die Spektroskopie ist aber auch das Werkzeug der Photochemie, die sich mit dem chemischen Verhalten von molekularen Systemen nach deren elektronischer Anregung beschäftigt. Beispielsweise gibt die Beobachtung von Linienbreiten Auskunft über die Lebensdauer angeregter Zustände und damit über die dynamischen Prozesse in einem Molekül. Die Photochemie mit Zustands-Selektion soll ein tiefgreifendes Verständnis der Energieumverteilungs- und Relaxationsprozesse in molekularen Systemen geben, die chemischen Reaktionen vorangehen.

Entsprechend der Unschärferelation ist es nicht möglich, gleichzeitig eine hohe Zeit- und Frequenzauflösung zu erreichen, wie sie für die Zustandsselektivität notwendig wäre. Es ist daher zu befürchten, daß für eine Untersuchung schneller dynamischer Prozesse keine vollständige Selektion der Ausgangszustände möglich ist, wie z. B. von Rotations- oder Schwingungsniveaus innerhalb eines elektronischen Zustands.

Die spektroskopische Entwicklung in der letzten Dekade hat gezeigt, daß für eine Reihe von prototypischen Molekülen das Gegenteil zu beobachten ist. Einerseits ist mit Hilfe höchstauflösender Spektroskopie und damit selektiver Anregung ein Verständnis der Kopplungsmechanismen die zu dynamischen Prozessen führen möglich geworden, andererseits erlaubt die Kurzzeit-Spektroskopie die direkte Beobachtung von schnellen zeitabhängigen Prozessen und eröffnet somit völlig neue spektroskopische Möglichkeiten. Daher ergänzen sich frequenz- und zeitauflösende Untersuchungen in hervorragender Weise beim Studium von dynamischen Prozessen.

Diese Untersuchungsmethoden wurden durch die Entwicklung moderner Laser realisierbar. Einerseits ermöglichen Farbstoff Laser mit einer spektralen Auflösung im MHz-Bereich nicht nur sub-Doppler-Auflösung für Atome und Moleküle sondern auch, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, für Molekül-Cluster. Selbst bei großen Molekülen wurde die Auflösung der Rotationsstruktur im Schwingungs- [2] und im elektronischen Spektrum [3, 4] möglich. Andererseits erlaubt die Verkürzung der Laserpulse bis auf wenige Femtosekunden (fs) die Untersuchung schnellster Prozesse (siehe z.B. [5, 6]). Die Bedeutung der Ergebnisse auf diesem Gebiet zeigt die Vergabe des Chemie-Nobelpreises im letzten Jahr, bei der ZEWAİL für die Untersuchung chemischer Reaktionen mittels fs-Laserpulsen gewürdigt wurde [7, 8].

Das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung des dynamischen Verhaltens von isolierten organischen und metallorganischen Molekülen. Anknüpfend an die erfolgreiche Spektroskopie der chemischen Bindung [9–11] werden in dieser Arbeit die spektroskopischen Untersuchungen auf die intramolekulare Relaxation dieser Systeme ausgedehnt. Das Studium isolierter Moleküle in der Gasphase liefert nicht nur strukturelle sondern auch dynamische Informationen, die zum besseren Verständnis von Isomerisierungs- und *Charge Transfer* Prozessen nach Photoanregung beiträgt.

Die besondere Herausforderung dieser experimentellen Studien liegt in der starken Variation der Relaxationsraten der untersuchten dynamischen Prozesse. Erst die Entwicklung eines ferngesteuerten externen längenstabilisierten Resonators, installiert in einer Vakuumkammer, machte eine extrem hohe Frequenzauflösung im 10 MHz Bereich möglich. Damit können neben genauen Strukturinformationen auch dynamische Prozesse im Nanosekunden-Bereich untersucht werden. Sehr schnelle Prozesse, bis zu sub 100 fs, können durch UV fs-Untersuchungen mit Pulsen der Länge 200 fs und durch Anwendung eines speziellen theoretischen Modells studiert werden.

In den ersten vier Kapiteln der vorliegenden Doktorarbeit werden zunächst die Konzepte strahlungsloser Prozesse und die experimentellen Grundlagen diskutiert, die notwendig sind, um sowohl frequenz-, als auch zeitaufgelöste Spektroskopie betreiben zu können. Anschließend werden die theoretischen Modelle vorgestellt, die zur Beschreibung und Interpretation experimentell gewonnener Daten notwendig sind. Dazu sind neben computergestützten Fitalgorithmen, die zur Simulation hochauflösender Spektren Rotationskonstanten anpassen, auch theoretische Modelle zur Beschreibung von Mehr-Niveau Systemen notwendig, die im Rahmen der *rotating wave* Näherung eine Simulation von schnellen dynamischen Prozessen ermöglichen.

Im fünften Kapitel wird erstmals hochauflösende dopplerfreie Zwei-Photonen Spektroskopie an gekühlten isolierten Systemen mit einer spektralen Auflösung von bis zu 8.5 MHz betrieben und an Benzol demonstriert. Sie führen zu bisher in dieser Genauigkeit nicht gekannten hochauf-

gelöster Information über den ersten elektronisch angeregten Zustand von Fluorbenzol. Prinzipiell kann diese Technik auch auf molekulare Cluster angewendet werden. Dies wird mit gepulsten Messungen an Benzol·Ar-Clustern demonstriert. Die ebenfalls gepulsten Untersuchungen am Benzol·N₂ führen zu interessanten Ergebnissen über den elektronischen S₁ ← S₀ Ursprung, die zu einem besseren Verständnis der inneren Rotation des Stickstoffs um die Symmetrieachse des Benzols beitragen.

Das nächste Kapitel befaßt sich mit zeitaufgelösten Untersuchungen, um die Mechanismen der Energieumverteilung in isoliertem hochangeregtem Benzol studieren zu können. Mittels UV fs-Pump-Probe Spektren an protoniertem und perdeutertem Benzol mit einer zeitlichen Auflösung von sub 200 fs werden verschiedene Zerfallszeiten hochangeregter Schwingungen innerhalb des S₁ Zustands bestimmt. Die mit zunehmender Überschußenergie bis in den Femtosekunden-Bereich abnehmende Lebensdauer der angeregten Zustände wird, im Rahmen der Modelle des *IVR*, des *konischen Schnittes* und einer *Photo-Isomerisierung* diskutiert.

In Kapitel sieben erfolgt die Bestimmung der Dissoziationszeit nach Anregung von *Charge Transfer* Zuständen in metallorganischen Verbindungen, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Selektivität eine entscheidende Rolle bei der Synthese von organischen Molekülen spielen. In Ferrocen führt die hohe Reaktivität zur sehr schnellen Dissoziation nach elektronischer Anregung in einen neutralen Zwischenzustand. Dies wird darauf zurückgeführt, daß ein Ladungstransfer-Übergang angeregt wird, der die Dissoziation bewirkt. In diesem Abschnitt wird die Dissoziationszeit nach Anregung verschiedener Ladungstransfer-Übergänge (Metall-Ligand, Ligand-Metall) zeitaufgelöst untersucht und mit jener eines Übergangs innerhalb eines Liganden verglichen. Der Einfluß einer Brücke zwischen den Liganden auf die Dissoziationszeit wird näher betrachtet, um Auskunft über den Mechanismus des Bindungsbruchs zu bekommen.

Im folgenden Abschnitt werden schwingungs- und rotationsaufgelöste Messung an Benzonitril durchgeführt. Eine Ladungstransfer-Reaktion kann in Benzonitril zu einer Strukturänderung führen, d. h. zu einem Abknicken der Cyano-Gruppe innerhalb der Ebene des Rings. In diesem Kapitel wird zunächst die schwingungsaufgelöste Spektroskopie an Benzonitril mittels Ein- und Zwei-Photonen Absorption vorgestellt, um eine spektroskopische Basis für hochauflösende Messungen zu schaffen. Anschließend werden rotationsaufgelöste Untersuchungen verschiedener Schwingungen präsentiert, um die Kopplung eines ladungstrennten Zustands an die angeregten Zustände studieren zu können. Der Einfluß, den die Anlagerung eines Wassermoleküls auf den *Charge Transfer* mit Strukturänderung ausübt, ist ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen. Der Ursprung des S₀ ← S₁ Übergangs zeigt keine Verbreiterung der Linien und ist somit geeignet, die Struktur des Clusters zu bestimmen. Zusätzlich werden auch Schwingungen angeregt,

die einen induzierenden Charakter bzw. eine relativ hohe Überschußenergie besitzen.

An dieser Stelle soll der Hinweis auf einige wissenschaftliche Publikationen erfolgen [12–17], die im Verlauf dieser Arbeit entstanden sind. Die Liste dieser Veröffentlichungen befinden sich am Ende dieser Arbeit.

Kapitel 2

Konzepte strahlungsloser Prozesse

Das zentrale Thema dieser Doktorarbeit ist die Untersuchung des dynamischen Verhaltens isolierter molekularer Systeme nach elektronischer Anregung. Wichtige Konzepte dieses Kerngebiets der Photochemie werden in diesem Abschnitt besprochen. Im Experiment ist die Verwirklichung isolierter Bedingungen schwierig. Messungen in der Gaszelle bei niedrigem Druck waren in der Vergangenheit üblich zur Realisierung quasi-isolierter Systeme. Jedoch stellt speziell in der hochauflösenden Spektroskopie die Dopplerverbreiterung der Spektren ein Problem dar. Stoßfreie Bedingungen bei relativ hohen Dichten werden in Überschall-Molekularstrahlen erreicht. Sie kühlen die inneren Freiheitsgrade der Moleküle so weit ab, daß die Rotationsstruktur komplexer Moleküle erheblich vereinfacht wird.

Die Lasertechnik, deren Entwicklung in den letzten Jahren erfolgte, stellt dem Experimentator ein vielseitiges Werkzeug, mit Licht in fast allen Wellenlängen zur Verfügung. Einerseits ist ein kontinuierlicher Betrieb von Lasern möglich, andererseits stehen Pulslängen von einigen Nanosekunden (ns) bis zu sub 10 fs zur Verfügung. In der Photochemie ist der Laser als Lichtquelle zur Anregung von molekularen Systemen nicht mehr wegzudenken. In den letzten zehn Jahren hat sich speziell die fs-Laserspektroskopie rapide entwickelt und damit zu verschiedenen neuen Konzepten geführt. Beispielsweise soll die ultrakurze elektronische Anregung die Steuerung chemischer Reaktionen ermöglichen. Diese Anwendung wird im allgemeinen als *coherent control* bezeichnet. Die Optimierung spezieller Reaktionswege durch Ausnutzung der Kohärenz eines Lasers wurde bereits theoretisch postuliert [18] und es wurden verschiedene experimentelle Methoden vorgeschlagen, um die gezielte zeitliche Entwicklung eines Wellenpakets zu steuern [19]. Unlängst wurde von ersten Erfolgen bei metallorganischen Verbindungen berichtet [20].

Ein weiteres sehr aktuelles Gebiet der Photochemie ist die Untersuchung von Ladungstransfer-Prozessen, die in der physikalischen Chemie und der Biochemie zunehmend an Bedeutung gewinnen [21]. Durch gezielte Photoanregung kann in Molekülen und Komplexen ein ladungsgetrennter Zustand besetzt werden. Dieser sogenannte Ladungstransfer kann chemische Reaktionen auslösen oder in biologischen Systemen zur Reizleitung genutzt werden [22]. Dies soll in der sogenannten molekularen Elektronik Anwendung finden [23]. Dazu werden nicht nur molekulare Leiter (*molecular wires*) benötigt, sondern es müssen auch molekulare Schalter entwickelt werden. Die Forschung auf diesem Gebiet könnte die Möglichkeit eröffnen schnellerer Prozessoren zu entwickeln. Die Untersuchung der Leitfähigkeit von Kohlenwasserstoffketten stellt eine Grundlage der Arbeiten von HEEGER, MACDIARMID UND SHIRAKAWA dar, die in diesem Jahr mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurden [24].

2.1 Relaxationsdynamik isolierter Moleküle

In diesem Kapitel werden verschiedene dynamische Prozesse besprochen, die in der Photochemie von zentraler Rolle sind. Zunächst wird die Relaxationsdynamik nach elektronischer Anregung ohne Ladungstrennung betrachtet, anschließend werden Ladungstrennungsreaktionen in isolierten Systemen behandelt.

Das dynamische Verhalten von Molekülen nach elektronischer Anregung ist komplex und wird an dieser Stelle nur kurz behandelt. Für eine detaillierte Beschreibung der nichtstrahlenden Prozesse wird auf die einschlägige Literatur [25] verwiesen. Ein sehr wichtiger, aber in folgender Diskussion untergeordneter Prozeß ist die Emission von Photonen. Erfolgt diese aus einem Singulett-Zustand, beispielsweise dem S_1 , wird diese Relaxation als Fluoreszenz bezeichnet, dagegen nennt man die Emission aus einem Triplett-Zustand mit langer Zeitkonstante (z. B. T_1) Phosphoreszenz. Der strahlende Übergang erfolgt dabei in beiden Fällen in den S_0 . Dies ist der einzige Weg für ein isoliertes Molekül, die Energie an die Umgebung abzugeben. Ein weiterer Prozeß, der nicht näher besprochen werden soll, wird durch die Kopplung zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Zustand induziert. Dieser ISC (*inter system crossing*) genannte Prozeß beinhaltet zusätzlich noch einen verbotenen Spinflip des angeregten Elektrons und wird durch $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung hervorgerufen. Er spielt sich im allgemeinen wegen der geringen Kopplungsstärke zwischen Spin (\vec{S}) und Bahndrehimpuls (\vec{L}) auf längeren Zeitskalen (10-100 ns) ab. Diese Kopplung kann jedoch durch den sogenannten Schweratomeffekt (engl. *heavy atom effect*) verstärkt werden. Der Einfluß eines externen Schweratoms auf die $\vec{L}\vec{S}$ -Kopplung wird aus einem, in vielen Molekülen beobachteten, Anstieg der Singulett-Triplett Oszillatorstärke und der

ISC-Rate geschlossen [26].

Neben IVR-Prozessen, bei denen die Anregungsenergie im gleichen elektronischen Zustand bleibt, ist die elektronische Relaxation von großer Bedeutung, die auftritt, wenn zwei elektronische Zustände miteinander koppeln. Die freiwerdende elektronische Energie wird dabei auf hochangeregte Schwingungszustände des tiefer liegenden Zustands übertragen. Dieser elektronische Relaxationsprozeß wird mit IC (*internal conversion*) abgekürzt. Im allgemeinen sind diese Kopplungen nicht besonders stark und die damit verbundene Relaxationszeit relativ lang (ns).

Die ersten Arbeiten zur Theorie molekularer strahlungsloser Übergänge wurden von RICE 1929 veröffentlicht [27, 28]. Eine allgemeine quantentheoretische Behandlung nicht-reaktiver strahlungsloser Übergänge im isolierten Molekül wurde von BIXON UND JORTNER durchgeführt [29, 30]. Eine zusammenfassende Theorie der elektronischen Relaxation findet sich in einem Übersichtsartikel von FREED [25].

In diesem Abschnitt wird zunächst der Prozeß der Umverteilung von Schwingungsenergie innerhalb des S_1 Zustands in Anlehnung an Referenz [31] besprochen. Die Auswirkungen der verschiedenen Kopplungsmöglichkeiten auf das spektrale und das dynamische Verhalten werden diskutiert. Die typischen Zeiten für eine Umverteilung von Schwingungsenergie liegen im Bereich von einigen Pikosekunden (ps). Um noch schnellere Prozesse erklären zu können, wird im weiteren auch auf das sehr aktuelle Thema der konischen Durchschneidung von elektronischen Potentialflächen eingegangen. Letztere wird im Rahmen schneller Isomerisierungsprozesse häufig diskutiert und stellt im Moment einen Schwerpunkt moderner Kurzzeituntersuchungen in Theorie und Experiment dar. Für eine Übersicht wird an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen [32–35].

IVR

Das zugrunde liegende Modell betrachtet die Schwingungseigenzustände eines Moleküls in harmonischer Näherung und führt die Kopplungen zwischen den Zuständen als Störoperatoren in Störungstheorie erster Ordnung ein. Die Kopplungen führen zu verschiedenen Relaxationskanälen des angeregten Moleküls. Im folgenden sollen nur intramolekulare Relaxationen berücksichtigt werden, wie sie bei isolierten Molekülen auftreten. Die einzelnen Prozesse werden nach den beteiligten Zuständen unterschieden. Zunächst kann die Energie einer angeregten Schwingung auf andere Schwingungen im S_1 umverteilt werden. Dieser abgekürzt IVR (*internal*

vibrational redistribution) genannte Prozeß beruht auf Kopplungen zwischen den Schwingungszuständen, die anharmonischer Natur sein können oder auf Coriolis-Kräften beruhen.

Ein Zustand wird als *zero order* Zustand bezeichnet, solange er nicht mit anderen koppelt. Erfolgt jedoch eine Wechselwirkung zwischen einzelnen Zuständen, so werden durch Linearkombination aus dem Satz der *zero order* Zustände sogenannte *first order* Zustände gebildet. Ein *zero order* Zustand $|a\rangle$ soll an andere Schwingungs- oder Rotationszustände im S_1 gekoppelt werden. Er allein hat eine nennenswerte Oszillatorstärke und wird deshalb als 'heller' Zustand bezeichnet, während die daran koppelnden Zustände 'dunkle' Zustände ohne Oszillatorstärke sein sollen. Es werden zwei Grenzfälle der Kopplung nach der Anzahl der gekoppelten Zustände unterschieden: Der angeregte Zustand $|a\rangle$ koppelt nur mit einem einzigen dunklen Zustand $|b\rangle$ oder aber er koppelt an eine Mannigfaltigkeit von dunklen Zuständen $|1\rangle$. Die daraus resultierenden Eigenzustände des angeregten Moleküls haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Spektrum und die Dynamik, wie in Abb. 2.1 gezeigt wird.

Fall A: Koppeln zwei *zero order* Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ miteinander, stoßen sich die resultierenden Eigenzustände aufgrund der Wechselwirkung energetisch ab. Wenn $|b\rangle$ ein dunkler Zustand ist, scheint es, als ob sich die ursprüngliche Linie des hellen Zustands $|a\rangle$ im frequenz aufgelösten Spektrum durch die Kopplung in zwei separate Linien aufspalten würde, die den *first order* Eigenzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entsprechen. Diese Eigenzustände sind Mischzustände aus $|a\rangle$ und $|b\rangle$. Die Oszillatorstärke der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ entspricht den darin enthaltenen Anteilen des hellen Zustands $|a\rangle$. Die Aufspaltung ist zur Stärke der Kopplung proportional. Beispielsweise untersuchten RIEDLE ET AL. in einem hochauflösenden Experiment den Q-Zweig der 14_0^1 Bande des Benzols und beobachtete zwei Rotationslinien, die durch die Simulation nicht zugeordnet werden konnten [36]. Gleichzeitig war ein dazwischen liegender Übergang, der dem hellen *zero order* Zustand $|a\rangle$ entspricht, verschwunden.

Werden jedoch die *first order* Eigenzustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ beide mit einem Laserpuls kohärent, d. h. mit gleicher Phase angeregt, können sogenannte *quantum beats* beobachtet werden. Durch die phasenrichtige Mischung der Eigenzustände wird kein stationärer Zustand angeregt, sondern die Population verlagert sich abwechselnd von dem einen Zustand in den anderen und wieder zurück (*beating*). Die Situation ist analog zu zwei gekoppelten mechanischen Pendeln. Die Beobachtung solcher *beats* gelang beispielsweise durch Fluoreszenz-Messungen am Diazetyl [37–39]. Sehr ausführlich wurde mit dieser Technik Anthrazen und trans-Silben von ZEWAIL UND MITARBEITER untersucht [40–46]. In diesen Messungen, bei der die Moleküle mit einem ps-Laserpuls angeregt wurden, konnten die IVR-Raten zwischen hellen und dunklen Zuständen bestimmt werden. Das daraus

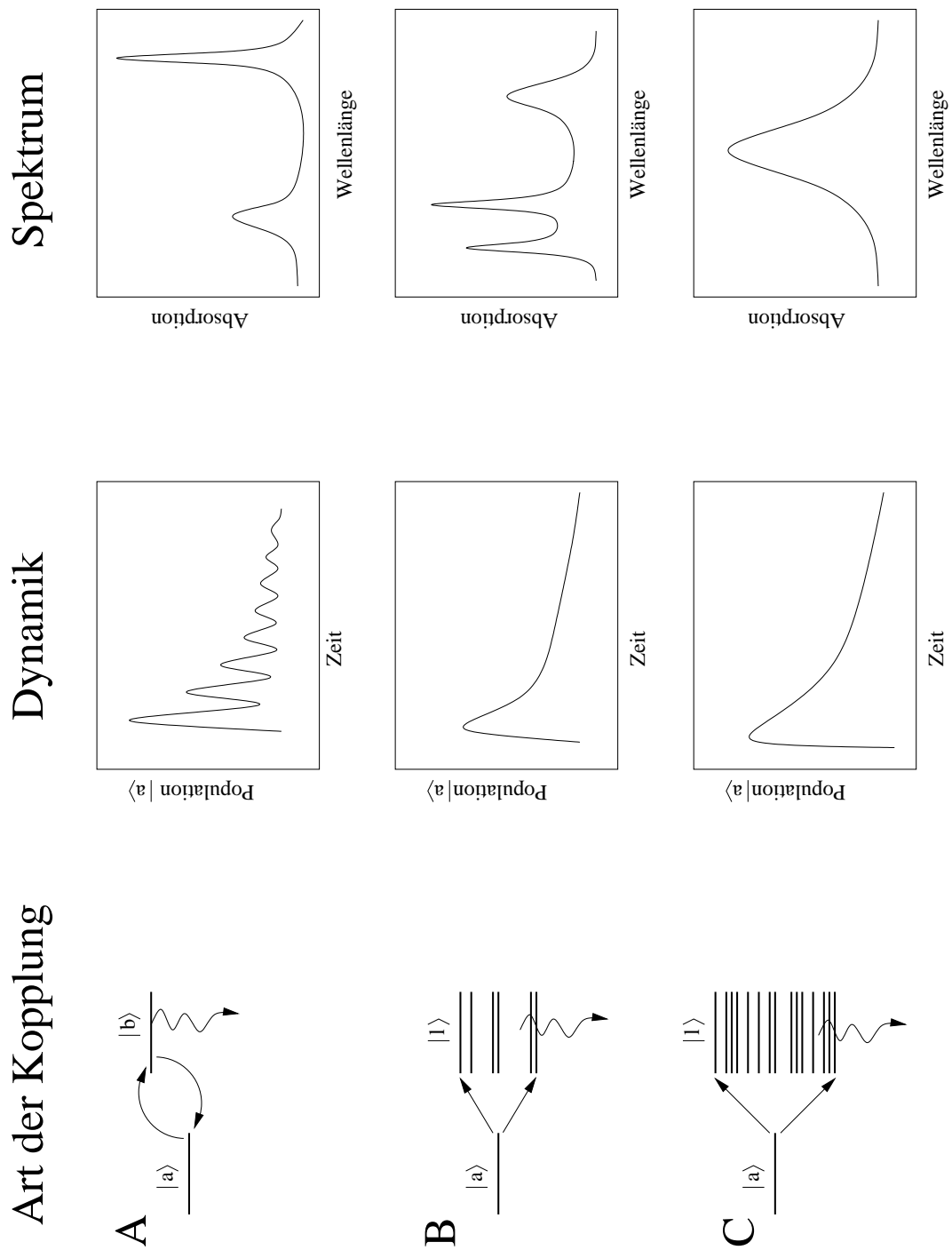


Abbildung 2.1: Auswirkung der molekularen Schwingungsstruktur auf den IVR-Prozeß. A: Kleines Molekül. B: Intermediate Fall. C: Statistischer Grenzfall.

resultierende Kopplungsmatrixelement ergab eine obere Grenze von 0.5 GHz. Die hier zuletzt genannten Messungen sind schwingungsaufgelöste Ergebnisse. Bei entsprechend höherer Auflösung können auch *quantum beats* beobachtet werden, wenn eine Kopplung zwischen Rotationszuständen unterschiedlicher Schwingungen besteht. Dies gelang beispielsweise HUBER UND MITARBEITER am Propynal. Für die Kopplungsmatrixelemente zu einzelnen T_1 Zuständen wurden Werte zwischen 0.3 und 7 MHz ermittelt. Eine Übersicht über diese Arbeiten bietet Referenz [47].

Fall B: Wird statt eines Zustand $|b\rangle$ eine Gruppe von dunklen Zuständen $|l\rangle$ innerhalb der Kopplungsreichweite gekoppelt, befindet man sich in einem Grenzfall zwischen Fall A und C. Die vielen sich überlappenden Aufspaltungen erscheinen im Spektrum als ein verbreiteter Untergrund, aus dem zum Teil einzelne Linien herausragen können. Die Populationsdynamik des Zustands $|a\rangle$ verhält sich hier biexponentiell. Die kurze Zeitkomponente spiegelt das sogenannte *dephasing* wider: Die zunächst kohärent angeregten Zustände verlieren ihre feste Phasenbeziehung zueinander. Man spricht von *dissipativem* IVR [31], da sich die Anregungsenergie mit der Zeit auf alle beteiligten vibronischen Zustände gleichmäßig verteilt. Der weitere Abfall in der Kurve wird durch die endliche Lebensdauer der relaxierenden Zustände hervorgerufen. Die Dichte der Zustände $|l\rangle$ verhindert in den meisten Fällen, daß *quantum beats* auftreten.

Fall C: Ist die Dichte der koppelnden dunklen Zustände $|l\rangle$ so groß, daß von einem Quasi-Kontinuum gesprochen werden kann, handelt es sich um Kopplung im statistischen Grenzfall. Die ursprüngliche Linie tritt im Spektrum unverschoben auf und ist lorentzförmig verbreitert mit einer homogenen Linienbreite, die aus der verringerten Lebensdauer des Zustands resultiert. Dies entspricht im Zeitbild einer monoexponentiellen Dynamik des angeregten Eigenzustands, deren Zeitkonstante das Fourier-transform-Limit der spektralen Linienbreite ist.

Die konische Durchschneidung

Werden elektronische Kopplungen betrachtet, spricht man i. a. von IC (siehe oben). Ein alternativer elektronischer Übergang des Moleküls wird durch das Bild der konischen Durchschneidung beschrieben und ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt [35]. Bei einem mehratomigen Molekül können sich zwei elektronische Potentialflächen der Dimension s in einer Schnittkurve der Dimension $s - 2$ schneiden. Konischer Schnitt oder *Funnel* sind weitere Bezeichnungen für dieses Phänomen, das bei zweiatomigen Molekülen nicht auftreten kann [48], da es in so einem Fall

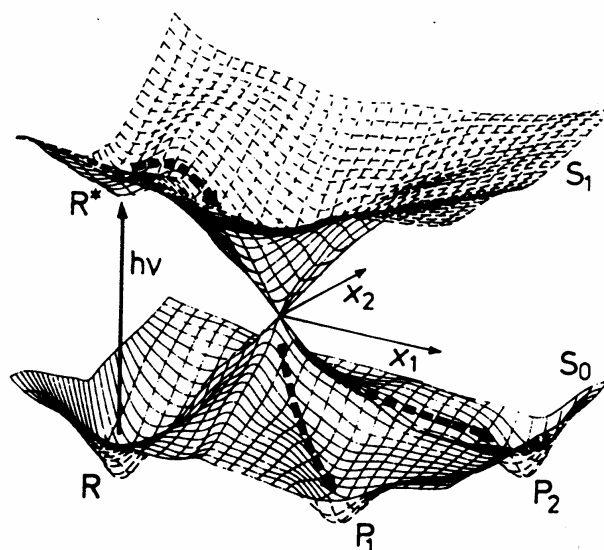


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines konischen Schnittes nach [35].

stets zur vermiedenen Kreuzung von Potentialflächen gleicher Symmetrie kommt. Bei der Beschreibung von mehratomigen Molekülen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird nahe am konischen Schnitt die Wechselwirkung zwischen den Potentialflächen singular. Daher versagt die Beschreibung im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung. Die Theorie muß sich deshalb *ab-initio*-Molekülrechnungen bedienen, denen die Schrödinger-Gleichung zu Grunde liegt (vgl. Ref. [35, 49, 50] und die darin enthaltenen Referenzen). Eine Beschreibung der Dynamik und der elektronischen Relaxation in der Nähe eines konischen Schnittes wird i. a. durch die Wellenpaketdynamik dargestellt [51–53]. Ein Wellenpaket wird durch die kohärente optische Anregung mehrerer Zustände im höheren elektronischen Zustand geformt ($R^* \leftarrow R$ in Abb. 2.2) und kann sich auf der multidimensionalen Potentialfläche quasi klassisch bewegen. Führt eine der möglichen Trajektorien des Wellenpakets in Richtung des konischen Schnittes, so 'rutscht' es durch den *Funnel* in den niedrigeren elektronischen Zustand. Dieser Vorgang spielt sich auf einer fs-Zeitskala ab und wird deshalb auch ultraschnelles IC genannt. Die Trajektorien des Wellenpakets können im niedrigeren elektronischen Zustand in verschiedenen Minima, die unterschiedlichen Isomeren (P_1, P_2 in Abb. 2.2) entsprechen, oder wieder im Ausgangszustand (R) enden. Konische Schnitte stellen somit eine Möglichkeit dar, elektronische Anregungsenergie schnell auf verschiedene Schwingungen im tiefer liegenden elektronischen Zustand zu verteilen. Dieser schnelle Mechanismus wird für eine Vielzahl von Reaktionen nach optischer Anregung als entscheidend angesehen, um die beobachteten Eigenschaften zu erklären. Ein gelungenes

Beispiel für die Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment im Rahmen der Wellenpaketdynamik auf einer mehrdimensionalen Potentialfläche nahe eines konischen Schnittes wurde theoretisch von BERNARDI UND MITARBEITERN [52] und experimentell von RIEDLE [54, 55] am Azulens gezeigt. Es konnte die Bewegung eines mit einem fs-Laserpuls (20 fs) präparierten Wellenpakets in Richtung der konischen Durchschneidung beobachtet werden. ZEWAHL UND MITARBEITER [56] zeigten für verschiedene Azine, daß konische Schnitte nicht nur zu einer schnellen Energieumverteilung führen können, sondern auch, daß nach dem Passieren eines konischen Schnittes verschiedene dissoziative Kanäle geöffnet werden können. In dieser Untersuchung erscheint auch ein grundsätzliches Problem bei der Identifikation von konischen Durchschneidungen. Ein Wellenpaket wird stets im Franck-Condon zugänglichen Bereich der höher liegenden Potentialfläche gebildet. Wenn der konische Schnitt nicht nahe diesem Bereich angesiedelt ist, ist die zu beobachtende Dynamik durch den vorgeschalteten IVR-Prozeß bestimmt. In Pyrazin wurde von DOMCKE [49, 50] ein konischer Schnitt zwischen dem S_2 und S_1 Zustand gefordert, der nahe am Franck-Condon zugänglichen Bereich liegt. RADLOFF konnte kürzlich eine sehr schnelle Dynamik nach Anregung von Pyrazin beobachten, die auf den geforderten konischen Schnitt hinweist [57].

Wie bereits erwähnt kann ein konischer Schnitt mit einer Strukturänderung verbunden sein, wenn die entsprechender Reaktionskoordinate dies fordert. Im Benzol-Molekül wurde bereits von BRYCE-SMITH UND LONGUET-HIGGINS 1966 eine *biradikale* Struktur namens *Prefulven* als Isomer vorgeschlagen, das eine zentrale Rolle als Zwischenprodukt für die Photo-Isomerisierung von Benzol spielen soll [58]. Experimentelle Untersuchungen mit kontinuierlichen UV-Lichtquellen in Flüssigkeiten [59–61] und in der Gasphase [62] ergaben ein über viele Stunden stabiles Isomer von Benzol nach elektronischer Anregung, das *Benzvalen*. Diese experimentellen Hinweise auf eine Photo-Isomerisierung wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt [63]. Moderne *ab-initio*-Berechnungen von SOBOLEWSKI, WOYWOD UND DOMCKE [49] und PALMER ET AL. [64] zeigen bei einer Untersuchung der Potentialflächen von Benzol, daß ein konischer Schnitt zwischen den S_1 und S_0 Potentialflächen existiert. Führt die Trajektorie eines Wellenpakets, das im ersten angeregten Zustand gebildet wurde, durch diesen konischen Schnitt in den Grundzustand, so wirkt *Prefulven* als Übergangsstruktur (vgl. Abb. 2.3). Anschließend können verschiedenste Isomere im Grundzustand gebildet werden. Die möglichen Reaktionswege zurück zum globalen Minimum oder einem Nebenminimum (*Benzvalen*) der S_0 Potentialfläche nach der elektronischen Anregung sind in Abb. 2.3 schematisch dargestellt. Jedoch liegt der postulierte konische Schnitt nicht nahe an einem durch Ein-Photonen Absorption zugänglichen Bereich. Es muß zunächst eine Barriere innerhalb des S_1 Zustands überwunden werden, d. h. eine Überschußenergie muß in das System eingebracht werden, bevor ein schnel-

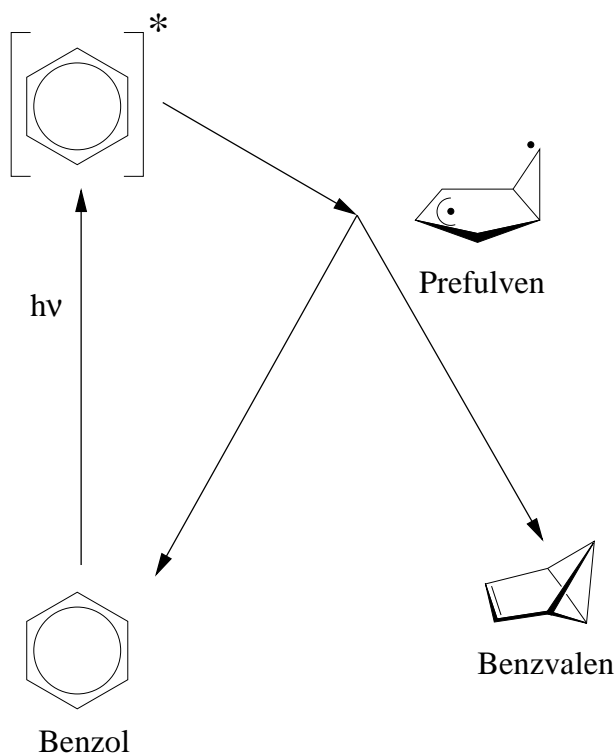


Abbildung 2.3: Isomerisierung von elektronisch angeregtem Benzol. Nach der elektronischen Anregung kann Benzol durch eine Isomerisierung im elektronisch angeregten Zustand (Prefulven) durch einen konischen Schnitt in den elektronischen Grundzustand gelangen.

ler Zerfall stattfinden kann. Auch wenn die notwendige Energie im System deponiert ist muß die Trajektorie des Wellenpakets nicht zwingend zum konischen Schnitt führen, wenn die entsprechende Reaktionskoordinate nicht angeregt wird und schnelles IVR stattfindet. Die *out of plane* Schwingungen ν_4 und ν_{16} sollten diese Reaktion aber fördern, da diese die Reaktionskoordinate, die mit einer Verbiegung der Benzolebene verbunden ist, enthält. Eine ausführliche Übersicht über die möglichen strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse in Benzol nach der elektronischen Anregung gibt [35].

2.2 Ladungstransfer-Reaktionen

Im letzten Abschnitt wurden verschiedene dynamische Prozesse in molekularen Systemen nach Absorption von Photonen besprochen, die zwar unter anderem die Struktur der Moleküle beein-

flussen, aber nicht unbedingt zu einem ladungstrennten Zustand führen. Dieser ist jedoch in der Natur häufig zu finden. So wird durch Licht oder chemischer Energie eine Ladungstrennung induziert. In essentiellen biologischen Vorgängen wie der Atmung und der Photosynthese ist der Elektronentransfer der wichtigste Primärprozeß [65,66], aber auch Protonentransferprozesse sind in der Natur von entscheidender Bedeutung [67, 68]. Ladungstransferprozesse mikroskopisch zu verstehen und zu einer technischen Anwendung zu bringen, ist deshalb Ziel vieler Forschungsgruppen.

In biologischen Prozessen werden durch Ladungsverschiebungen chemische Prozesse ausgelöst. In der DNA, die durch mehrfache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basenpaaren ihre Doppelhelix-Struktur und ihre Festigkeit erlangt [67], sollen Protonentransferreaktionen Mutationen auslösen [67, 68]. Diese Vermutung motivierte viele Untersuchungen am 7-Azaindol Dimer, das wie die Basenpaare Thymin-Adenin bzw. Cytosin-Guanin über mehrfache Wasserstoffbrücken verbunden ist [68–70]. In verschiedenen Gruppen konnte ein sequentieller, doppelter Protonentransfer, der durch elektronische Anregung induziert wurde, postuliert werden [71–73]. Die gefundenen Zeitkonstanten reichen von sub-Pikosekunden (ps) für den ersten Protonentransfer bis zu einigen 10 ps für den anschließenden zweiten Protonentransfer.

Ladungstransfer-Reaktionen spielen auch in der Festkörperphysik und der Technik eine wichtige Rolle. Beispielsweise gibt es Konzepte, molekulare Einheiten als Baumaterial für eine neue Generation elektronischer Bausteine zu nutzen [74–76]. Für eine Übersicht über den Elektronentransfer mit dieser Anwendung sei auf die Referenzen [65, 66, 74, 75] verwiesen.

Bisher wurden in der Regel neutrale Ladungstransfer-Systeme in Lösung untersucht. Klassische Modellsysteme für den Ladungstransfer besitzen einen Elektronendonator, einen Elektronenakzeptor und eine Brücke dazwischen, meistens eine starre, gesättigte Kohlenwasserstoffkette. Ein mögliches Modell sagt aus, daß ein lokaler Zustand im Donor oder im Akzeptor selektiv angeregt werden kann. Die Brücke koppelt den lokal angeregten Zustand mit dem Ladungstransfer-Zustand. Die Energetik nach der Anregung wird in der Lösung durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst, beispielsweise der Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den Partialladungen des Moleküls. Eine theoretische Beschreibung des Ladungstrfers zwischen dem Donor- und dem Akzeptormolekül in polaren Medien gelang MARCUS [77–81] und HUSH [82, 83]. Mit dieser Theorie läßt sich der Ladungstransfer in vielen Systemen gut beschreiben. In den letzten Jahren mußten jedoch die theoretischen Konzepte erweitert werden, um die durch neueste Ergebnisse aufgeworfenen Fragen beantworten zu können. Bei Experimenten in der Gasphase kann der Einfluß des Lösungsmittels entweder ganz ausgeschlossen oder mit genau definierter Zahl von Solvent-Molekülen im Cluster definiert untersucht werden. Im isolierten Mo-

lekül in der Gasphase kann der Elektronentransfer als nichtstrahlenden elektronischen Relaxationsprozeß beschrieben werden [84–86]. Die dabei auftretenden Parameter, wie Lage und Kopplung der elektronischen und vibronischen Zustände, lassen sich aus Gasphasen-Daten der isolierten Donoren und Akzeptoren gewinnen. Experimente an neutralen, isolierten Molekülen [87–89] und Clustern [90–92] sind jedoch selten. In der Gruppe um NEUSSER konnte jedoch kürzlich eine Ladungsverschiebung in isolierten, kovalent gebundenen Ferrocen-Derivaten nachgewiesen werden, die zu einer Dissoziation führt [93]. Ein ähnliches Verhalten wurde sogar in einem molekularen Cluster gefunden, dem Pyrrol-Phenol. Dabei wurde das Phenol-Molekül lokal ionisiert und es konnten nach einem dissoziativen Ladungstransfer Pyrrol Kationen nachgewiesen werden [94]. Neben dem dissoziativen Ladungstransfer kann eine Ladungstrennung auch zu einer Strukturänderung führen [95]. In diesem Fall wird in der Regel nicht ein Elektron an eine andere Position transferiert, sondern es verschieben sich die Ladungsschwerpunkte. Im Benzotrinitril-Derivat 4-Dimethylaminobenzotrinitril (DMABN) wurden Ladungstransfer-Zustände postuliert, die sich durch eine Verdrillung der Methyl-Gruppe auszeichnen und somit eine energetisch bevorzugte Geometrie darstellen (*twisted intramolecular charge transfer* - TICT). Im Benzotrinitril wird ebenfalls ein solcher Zustand vermutet, der durch eine Rehybridisierung des C-Atoms (sp zu sp_2) der Cyano-Gruppe zur energetischen Stabilisierung führt. Durch diese Verschiebung der Ladungsschwerpunkte kommt es neben der Strukturänderung auch zu einer erheblichen Zunahme des Dipolmoments [96], was zum Nachweis des Ladungstransfers verwendet werden kann. Erste Ergebnisse zu Starkeffektmessungen am Benzotrinitril nach elektronischer Anregung verschiedener Schwingungen im S_1 sind in Referenz [97] zu finden.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Die Untersuchung von dynamischen Prozessen in isolierten molekularen Systemen im Zeitbereich von einigen Nanosekunden bis hin zu ~ 100 Femtosekunden erfordert spezielle experimentelle Voraussetzungen. Die technische Realisierung in Form von Überschallmolekularstrahlen mit einerseits frequenzscharfem Laserlicht und andererseits extrem kurzen Laserpulsen wird in diesem Abschnitt vorgestellt.

3.1 Frequenz aufgelöste Spektroskopie

3.1.1 Molekularstrahlapparatur

Die für die frequenzauflösende Spektroskopie verwendete Molekularstrahlapparatur wurde in der Gruppe um NEUSSER von HOLVAN entwickelt und eingehend beschrieben [98]. Die physikalischen Grundlagen werden in der Literatur (z. B. Ref. [99]) ausführlich diskutiert. Für eine allgemeine Einführung in Spektroskopiemethoden sei auf die Bücher von DEMTRÖDER [100], HERZBERG [9–11], HELLWEGE [101], ENGELKE [102], HOLLAS [103] und HAKEN UND WOLF [104] verwiesen.

Die in dieser Arbeit verwendete Molekularstrahlapparatur wurde in zwei Konfigurationen verwendet. Die erste, ein massenselektives Verfahren, ist die resonanzverstärkte Mehr-Photonen Ionisations-Spektroskopie (REMPI¹). Hierbei wird gepulstes Licht eines schmalbandigen Anregungslasers mit einer Frequenz ν_1 verwendet, um ein molekulares System aus dem elektroni-

¹resonance enhanced multi-photon ionization

schen Grundzustand (S_0) in den ersten elektronischen Zustand (S_1) anzuregen. Das Licht eines zweiten gepulsten Lasers mit der Frequenz ν_2 , der nicht zwingend schmalbandig sein muß, ionisiert die mit dem ersten Lichtpuls angeregten molekularen Systeme. Die entstehenden Ionen können nachgewiesen werden und stellen in diesem Experiment das Meßsignal dar. Die Variation der Frequenz des Anregungslasers ermöglicht eine Untersuchung der Energieniveaus des Zwischenzustands. Je nach Auflösungsvermögen dieses Lasers können unterschiedliche Übergänge - vibronische bzw. rovibronische - untersucht werden. Neben den nachfolgend besprochenen Lasersystemen werden für solche Untersuchungen folgende Komponenten benötigt:

- Einlaßdüse zur Überschallexpansion des Gases
- Skimmer (konische Blende) zur Reduzierung der Dopplerverbreiterung
- Ionenoptik zur Beschleunigung und zeitlichen Fokussierung der erzeugten Ionen
- Detektor zum Nachweis der Ionen
- Differentielles Pumpsystem zur Evakuierung der Apparatur

Die zweite Konfiguration der Molekularstrahlapparatur wurde für die sogenannte Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie verwendet. Hierbei wird ein molekulares System durch das Licht eines Lasers durch Ein-Photonen oder Zwei-Photonen Absorption angeregt. Das Molekülsystem gibt anschließend die Energie in Form eines Photons an die Umgebung ab, das mit einem *Photomultiplier* detektiert und als Meßsignal verwendet werden kann. Dieses spektroskopische Verfahren wird ebenso für die Untersuchung der Energieniveaus elektronischer Zwischenzustände verwendet. Hier wird nur ein hochauflösendes Lasersystem benötigt, das sowohl gepulst als auch kontinuierlich betrieben werden kann. Die neben dem Lasersystem benötigten Komponenten sind:

- Einlaßdüse zur Überschallexpansion des Gases
- Detektor zum Nachweis der Fluoreszenz
- Differentielles Pumpsystem zur Evakuierung der Apparatur

Einlaßsystem

Das Einlaßsystem besteht aus einem Druckgefäß, in dem das gasförmige Gemisch der zu untersuchenden Substanz zusammen mit dem Trägergas enthalten ist. Aus diesem Vorratsgefäß kann das Gasgemisch durch eine Düse in ein Gefäß mit wesentlich niedrigerem Hintergrunddruck -

die Vakuumkammer - expandieren. Dabei sinken Translations-, Rotations- und Vibrationstemperatur, und es können sich schwach gebundene Komplexe bilden. Sowohl diese Komplexe als auch das Molekül selbst können im Molekularstrahl weitgehend stoßfrei und isoliert von Umgebungseinflüssen untersucht werden.

Das Gasmisch aus Trägergas und Probensubstanz wird durch eine modifizierte BOSCH Einspritzdüse mit einer Düsenbohrung von $300\ \mu\text{m}$ Durchmesser in die Vorkammer expandiert. Für schwer flüchtige Substanzen, wie Benzolnitril, wird eine heizbare Düse verwendet. Diese kann bis zu einer Temperatur von 100°C erhitzt werden. Die Probensubstanz befindet sich in dieser Konfiguration in einer Vorratskammer nahe der Düsenöffnung. Die durch die hohe Temperatur in die Gasphase gebrachte Substanz wird durch das Trägergas mitgerissen und zur Düsenöffnung transportiert, wo sie, wie oben beschrieben, in die Vorkammer expandiert. Die Verwendung der gepulsten Düse ist nur sinnvoll bei gepulstem Betrieb der Laser. Bei den Anwendungen mit kontinuierlichem Laserlicht (cw-Laser) wird statt der BOSCH Einspritzdüse ein selbstentwickeltes kontinuierliches Einlaßsystem verwendet. Dieses besteht aus einem Düsenkopf, der mit einer Messingplatte abgeschlossen ist, in der sich ein Expansionskanal von 1 mm Länge und einer Düsenöffnung von $300\ \mu\text{m}$ Durchmesser befinden. Eine genaue Beschreibung dieser Düse befindet sich in Abschnitt 3.2.

Die verwendeten Probegas-Konzentrationen der untersuchten Aromaten betragen typischerweise 1% der Trägergasmenge. Als Trägergase werden im Rahmen dieser Arbeit Ar oder N_2 verwendet. In der verwendeten Molekularstrahlapparatur werden abhängig von experimentellen Rahmenbedingungen, wie Düsen-Wechselwirkungszonen-Abstand und Vorkammerdruck Rotationstemperaturen von ca. 3 K erreicht. Die typische Öffnungszeit der magnetisch betriebenen Düse beträgt $300\ \mu\text{s}$.

Skimmer, Ionenoptik, Flugzeit-Massenspektrometer und Ionendetektor

Um Rotationsauflösung in den UV Spektren zu erhalten, muß die Dopplerverbreiterung reduziert werden, die durch statistisch verteilte Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle längs der Einfallsrichtung des Laserbündels entsteht. Dazu wird i.a. ein sogenannter Skimmer (vgl. Abb. 3.1) verwendet, der aus dem Überschallmolekularstrahl die Randbereiche herausschält und nur den mittleren Teil durchläßt. Je nach Abstand zwischen der Austrittsöffnung der Düse und des Skimmers kann die verbleibende Dopplerverbreiterung reduziert werden. Eine systematische Untersuchung der Dopplerverbreiterung, die auch von der Austrittsgeschwindigkeit der Moleküle und damit vom Trägergas abhängig ist, wurde von HELM durchgeführt [105]. Bei

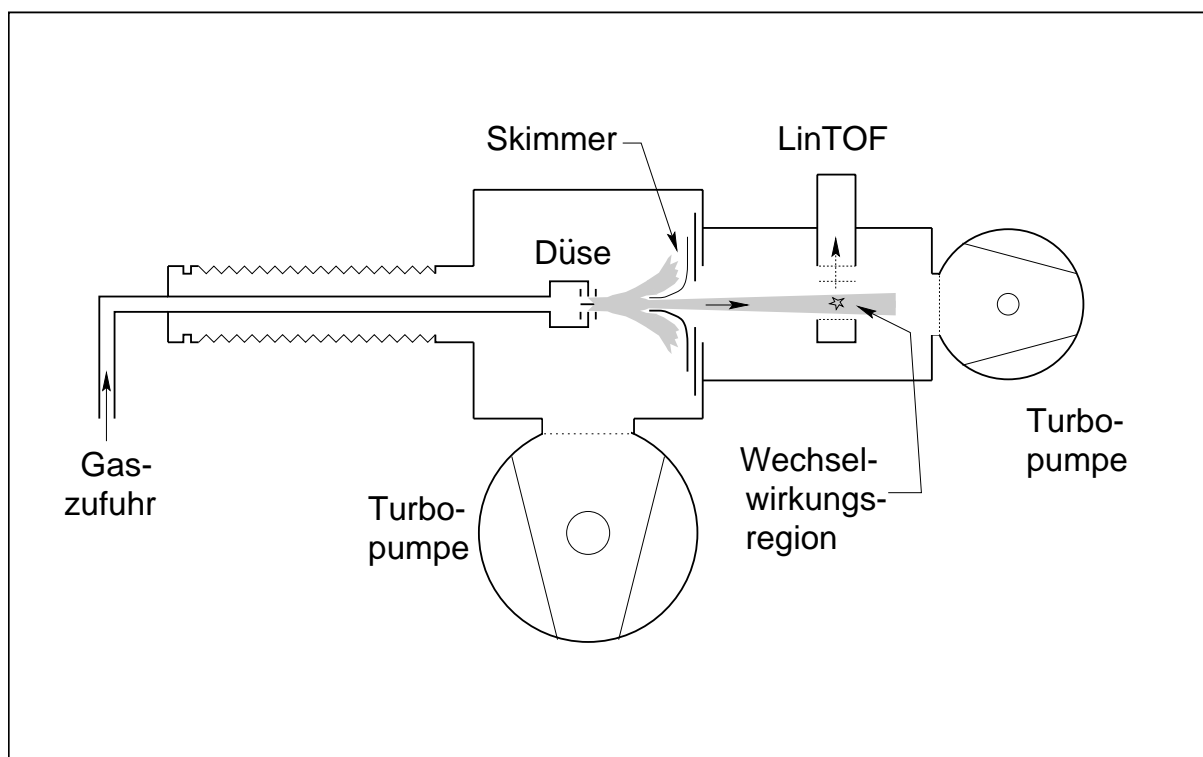


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur.

einem Abstand von 100 mm zwischen Austrittsöffnung der Düse und dem Skimmer kann die Dopplerverbreiterung unter Verwendung von Ar als Trägergas auf ca. 30 MHz reduziert werden.

Wie bereits weiter oben beschrieben wurde, ist die Detektion von Ionen das Meßsignal in der REMPI Spektroskopie. Dazu werden die, nach der Absorption von zwei Photonen, ionisierten Moleküle oder Molekülcluster durch ein elektrisches Feld zum Ionendetektor hin beschleunigt und nachgewiesen. Bei der rotationsaufgelösten Untersuchung von Molekülsystemen, die ein permanentes Dipolmoment aufweisen, ist eine feldfreie Anregung und Ionisation notwendig, um eine Verschiebung der Rotationsübergänge durch den Starkeffekt zu vermeiden [97]. Dazu wurde im Rahmen der Doktorarbeit von SIGLOW eine Ionenoptik aufgebaut, die in Abb. 3.2 dargestellt ist. Hier werden die Beschleunigungsspannungen (+ 300 V bis + 500 V) verzögert zum Laserpuls über geeignete Spannungspulser zugeführt. Die Spannungspulser müssen sehr kurze Anstiegszeiten (≈ 10 ns/100V) aufweisen und im nicht aktiven Zustand die Elektroden möglichst gut erden. Um störende Streufelder zu minimieren, wurden die Oberflächen der Ionenoptik mit einer Graphitschicht überzogen.

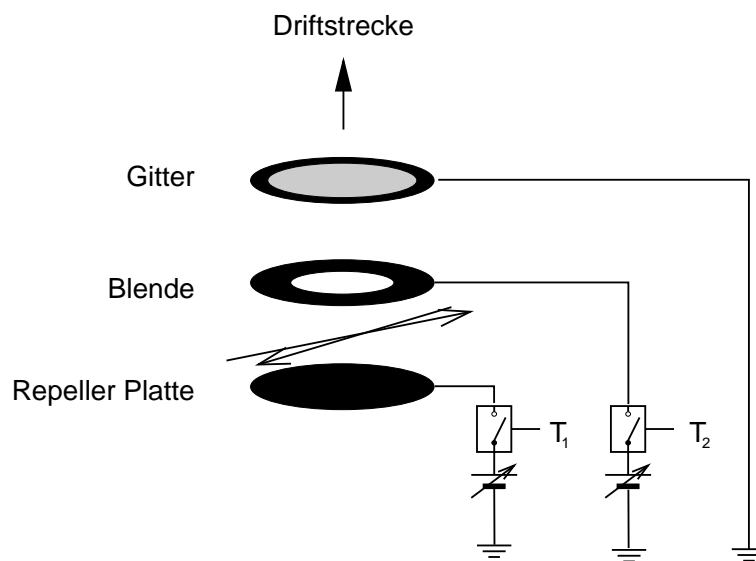


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Ionenoptik. Die Repeller-Platte und die mittlere Blende können jeweils mit Hochspannungspulsern auf ein positives Potential gelegt werden. Das obere Gitter ist fest geerdet.

Auf der Beschleunigungsstrecke in Richtung des Detektors, aufgebaut und eingehend beschrieben von HOLVAN [98], erhalten Ionen gleicher Ladung im wesentlichen die selbe Translationsenergie. Die Zeit, die für das Durchlaufen der Driftstrecke (ca. 20 cm) benötigt wird ist damit von der Masse der Ionen abhängig. Durch eine zeitaufgelöste Detektion der Ionen am Ende der Driftstrecke ist damit ein massenselektiver Nachweis möglich. Diese Anordnung ist als Flugzeitmassenspektrometer (TOF-Massenspektrometer²) bekannt.

Wegen des endlichen Durchmessers der Laserbündel werden Ionen in einem räumlich ausgedehnten Bereich erzeugt und müssen daher abhängig vom Erzeugungsort verschieden lange Wege bis zum Detektor zurücklegen. Es existiert dabei, in Abhängigkeit von der Länge der Driftstrecke und von den Abständen der einzelnen Elektroden, ein Wert für das Potential auf der mittleren Blende, für den Ionen gleicher Masse mit räumlich unterschiedlichen Erzeugungsorten dennoch zeitgleich auf dem Detektor auftreffen. Ionen mit längerer Flugstrecke werden dabei zwischen der Repeller-Platte und der Blende auf eine höhere Endgeschwindigkeit beschleunigt und holen die Ionen mit kürzerer Flugstrecke wieder ein. Wird dieser sogenannte Ortsfokus auf die Position des Detektors gelegt, so kann eine optimale Massenauflösung erzielt werden. Bei der verwendeten Anordnung beträgt die erzielbare Auflösung etwa $m/\Delta m \approx 150$. Diese

²time-of-flight

Anordnung ist als Massenspektrometer nach WILEY-MCLAREN bekannt [106].

Die Aufzeichnung des Ionensignals als Funktion der Zeit ergibt das sogenannte Flugzeitmassenspektrum. Das Signal einer bestimmten Ionenmasse kann mittels eines *Boxcar*-Integrators (SR250, STANFORD RESEARCH SYSTEMS) aufintegriert werden und erlaubt, bei gleichzeitiger Abstimmung der Wellenlänge des Anregungslasers, das Anregungs-Spektrum einer bestimmten Ionenmasse aufzunehmen. Sind mehrere Massenkanäle von Interesse, etwa zusätzlich ein Fragmentationskanal, so können mehrere *Boxcar*-Integratoren verwendet werden.

Fluoreszenz-Detektion

Bei der Untersuchung von angeregten Zuständen im S_1 mittels der Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie wird, wie bereits oben erläutert, nur ein hochauflösendes Lasersystem verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Fluoreszenz stets nach einer Zwei-Photonen Anregung aufgezeichnet. Hier ist die Frequenz des Laserbündels im sichtbaren Spektralbereich, wobei sich die zu detektierende Fluoreszenz im ultravioletten Spektralbereich befindet. Laserlicht, das in der Wechselwirkungszone in Richtung des *Photomultipliers* gestreut wird führt i.a. zu einem starken Hintergrundsignal. Daher muß verhindert werden, daß dieses die Kathode des *Photomultipliers* treffen kann. Dies wird durch einen Filter (7 mm UG5, SCHOTT GLAS) erreicht, der Licht im sichtbaren Spektralbereich äußerst effektiv absorbiert und für Licht im ultravioletten Spektralbereich praktisch durchlässig ist. Durch die Variation der Dicke des Filters kann ein optimales Verhältnis zwischen Signalstärke und Unterdrückung des Streulichts erreicht werden.

Zum Nachweis der Fluoreszenz-Photonen werden zwei ausgesuchte *Photomultiplier* (56 DUVP, VALVO) verwendet, die mit unterschiedlichen Spannungsteilern ausgestattet sind. Einer wurde für das sogenannte Photonen zählen³ optimiert, d. h. positive Betriebsspannung und hohe Nachweiswahrscheinlichkeit für Einzelereignisse. Der zweiten Spannungsteiler, der für gepulste Experimente optimiert wurde, besitzt eine negative Betriebsspannung und liefert ein Signal, das über einen großen Bereich proportional zur Intensität ist. Die entsprechende Hochspannung liefert ein stabilisiertes Netzgerät (246, KEITHLEY). Für die Dauerstrich-Experimente wurde das Anodensignal verstärkt. Ein sogenannter Photonen zähler (6930, PHILLIPS SCIENTIFIC) wandelt jedes Photonensignal, das eine einstellbare Mindestspannung (≈ 50 mV) überschreitet in TTL Pulse um, die mit einem Zähler gesammelt werden. Diese Methode besitzt den Vorteil, daß nur einzelne Ereignisse summiert werden, wobei elektronisches Rauschen effektiv unterdrückt werden kann. Ein Nachteil dieser Methode besteht in der endlichen Zahl von Ereignissen, die,

³photon counting

aufgrund der Totzeit des Diskriminators (ca. 5 ns), berücksichtigt werden können.

Es werden auch Zwei-Photonen Spektren mit gepulsten Lasern aufgezeichnet. In einem solchen Experiment ist das Verfahren des Photonenzählens nicht mehr verwendbar, da innerhalb einer relativ kurzen Zeit ($\approx 20 - 40$ ns) zu viele Fluoreszenz-Photonen emittiert werden und deren individuelles Signal, aufgrund der Totzeit des Diskriminators, nicht mehr voneinander getrennt werden kann. Deshalb wurde das verstärkte Anodensignal mittels eines *Boxcar*-Integrators (SR250, STANFORD RESEARCH SYSTEMS) aufintegriert.

Um Streulicht zu vermeiden wurde der *Photomultiplier* senkrecht zum Molekularstrahl und zum Laserbündel in einer Entfernung von ca. 5 mm über der Wechselwirkungszone angebracht. Dazu wurde ein spezieller Anschluß an die Vakuumapparatur konstruiert, der den Filter und den *Photomultiplier* aufnehmen kann.

Pumpsystem

Auf die Beschreibung des differentiellen Pumpsystems zur Evakuierung der Apparatur soll im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Eine ausführliche Beschreibung ist in der Arbeit von HOLVAN [98] zu finden.

3.1.2 Lasersysteme

Zur rotationsaufgelösten Untersuchung elektronischer Übergänge in größeren Molekülen und Komplexen muß in Ein-Photonen Experimenten eine Photonenenergie von mehr als 38000 cm^{-1} zur Verfügung stehen. Die erforderliche hohe Frequenzauflösung kann derzeit durch zwei Verfahren erzielt werden. Ausgehend von kommerziell erhältlichen schmalbandigen Dauerstrich-Lasersystemen kann das sichtbare Licht direkt frequenzverdoppelt werden. Aufgrund der niedrigeren Intensität des Dauerstrich-Lasers ist eine effektive Frequenzverdopplung nur innerhalb des Laserresonators oder innerhalb eines externen, längenstabilisierten Resonators möglich. Dies führt zur Erzeugung von extrem frequenzscharfem Laserlicht $\Delta\nu < 1$ MHz mit Dauerleistungen von einigen mW im Wellenlängenbereich um 250 nm. Mit dem so erzeugten Dauerstrich-Laserlicht konnten u. a. in den Arbeitsgruppen um PRATT [107, 108], MEERTS [109–111] und BECUCCI [112–114] Experimente zur rotationsauflösenden Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie an großen Molekülen und Molekülkomplexen erfolgreich durchgeführt werden.

Eine andere Möglichkeit bietet die gepulste Nachverstärkung des schmalbandigen Dauerstrich-Laserlichtes [115, 116]. Hier wird das schmalbandige Dauerstrich-Laserlicht vor der Frequenz-

verdoppelung in nachgeschalteten, optisch gepumpten Verstärkerstufen gepulst verstärkt. Der gepulste Charakter dieser Methode limitiert die erreichbare Auflösung aufgrund der endlichen Dauer der entstehenden Pulse. Bei geeignetem Aufbau der Nachverstärkungskette [117] können Laserpulse mit einer Frequenzbandbreite nahe der theoretischen Grenze erzeugt werden (Fourier-transform-Limit). Im Vergleich zu den Dauerstrich-Experimenten ist dabei eine Erhöhung der Spitzenleistung um mehr als 6 Größenordnungen möglich. Diese hohe Laserfeldstärke bei gleichzeitig nahezu Fourier-transform-limitierter Linienbreite bietet eine Reihe von Vorteilen in der Spektroskopie großer Moleküle.

In beiden Methoden führt ein Ein-Photonen Schritt zur Anregung des molekularen Systems. Die dabei erreichbare Auflösung ist nicht allein durch die Frequenzbandbreite des Laserlichts bedingt. Ein nicht unerheblicher Teil wird durch die Dopplerverbreiterung bestimmt, die durch die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Molekularstrahl gegeben ist. Um diesen Anteil zu verkleinern, wird im allgemeinen mit 'geskimmt' Molekularstrahlen gearbeitet (siehe oben). Diese Technik selektiert den zentralen Bereich des Molekularstrahls, also den mit geringeren Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Der damit verbundene Verlust an Teilchendichte führt zu einer Verkleinerung des Meßsignals, so daß der Abstand zwischen Düse und Skimmer, der die senkrechte Geschwindigkeitskomponente limitiert, nicht beliebig groß werden kann. Damit kann i. a. die Dopplerverbreiterung in einfach geskimmt Molekularstrahlen auf 30 MHz gesenkt werden.

Abb. 3.3 zeigt den typischen experimentellen Aufbau zur Erzeugung von Lichtpulsen mit einer Pulsdauer von ca. 25 ns und nahezu Fourier-transform-limitierter Frequenzbandbreite, wie er von HÄNSCH und WALLENSTEIN [115, 116] entwickelt und erstmalig 1977 von SALOUR [118] erfolgreich demonstriert wurde und durch RIEDLE ET AL. in der Molekülspektroskopie angewendet wurde [119].

Als kontinuierliche Lichtquelle dient ein stabilisierter Farbstoff Ringlaser (699-21 bzw. 699-29, COHERENT). Dieser liefert Dauerstrich-Licht mit einer Frequenzbandbreite von $\Delta\nu < 1$ MHz (FWHM). Entsprechend dem Absorptionsverhalten des Farbstoffes wird dieser Laser entweder mit 3.5 W *multiline violet* eines COHERENT INNOVA 200 Krypton Ionenlasers oder mit 3.5 W *single line* (514 nm) eines COHERENT INNOVA 400 Argon Ionenlasers gepumpt. Die in den Ringlasern verwendeten Farbstoffe sind Rhodamin 110 (535 - 580 nm), gepumpt mit dem Ar⁺ Ionenlaser, und Coumarin 102 (470 - 520 nm), gepumpt mit dem Kr⁺ Ionenlaser. Das frequenzscharfe Dauerstrich-Licht des Ringlasers gelangt dann in eine aus drei hintereinander geschalteten Farbstoff Küvetten bestehende Verstärkereinheit. Die Küvetten werden transversal mit UV Licht (308 nm) gepumpt, das von einem XeCl Excimer Laser (MSC201, LAMBDA PHYSIK) er-

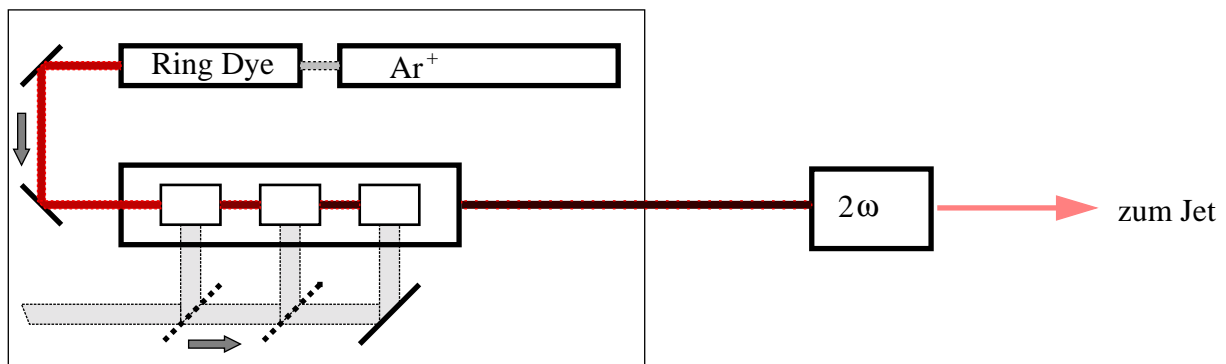


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des Lasersystems zur Erzeugung Fourier-transform-limitierter Laserpulse im ultravioletten Spektralbereich.

zeugt wird. Die Gesamtpumpenergie pro Nachverstärkungseinheit beträgt 150 nJ und wird im Verhältnis 10 : 20 : 70 auf die drei Küvetten verteilt.

Die Konzentration der Farbstoff Mischungen in den einzelnen Küvetten ist dem Bündeldurchmesser angepaßt, um eine optimale Verstärkung zu erreichen. Zur Unterdrückung der, aus der ersten Stufe stammenden spontanen Emission, wird zwischen die erste und zweite, und die zweite und dritte Stufe jeweils ein räumlicher Filter mit 50 bzw. 200 μm Durchmesser angebracht. Die optische Isolation zwischen erster und zweiter Küvette und Ringlaser wird durch eine zwischengeschaltete optische Diode erreicht, die über einen Faraday Rotator in Kombination mit zwei Polarisatoren realisiert ist. Eine $\lambda/2$ Platte nach dem Faraday Rotator dreht die Polarisationsebene wieder vertikal zur Ebene des optischen Tisches, um eine optimale Verstärkung des Laserlichtes zu gewährleisten. Bei geeigneter Unterdrückung der ASE⁴ konnten in der von NEUHAUSER aufgebauten, gepulsten Nachverstärkungskette Pulsenergien von 40 mJ im sichtbaren Spektralbereich bei Pulsdauern von 25 ns und einer Frequenzbreite $\Delta\nu < 33$ MHz (FWHM) routinemäßig erzielt werden [117].

Neben den hochauflösenden Lasersystemen steht ein kommerzieller Farbstoff Laser (FL 2002, LAMBDA PHYSIK) zur Verfügung, der mit einem Excimer Laser (MSC 201, LAMBDA PHYSIK) gepumpt wird. Der Farbstoff Laser hat im sichtbaren Spektralbereich ein Auflösungsvermögen von ca. 0.15 cm^{-1} und ist über größere spektrale Bereiche durchstimmbare (ca. 2000 cm^{-1}). Dieser wird entweder nach Frequenzverdoppelung als Ionisationslaser bei hochauflösenden REMPI Messungen verwendet oder dient als Anregungslaser zur Aufnahme von schwingungsaufgelösten Übersichtsspektren.

⁴ASE: Amplified Spontaneous Emission

3.1.3 Datenaufnahme

Zur Aufnahme von Spektren werden die Meßsignale (Ionen- bzw. Fluoreszenz-Signale) in Abhängigkeit der Frequenz des Anregungslasers aufgezeichnet. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt, das sowohl die unterschiedlichen Lasersysteme steuert, als auch die Datenaufnahme übernimmt und das bisherige veraltete System (VME-Echtzeit-Steuerungsrechner FORCE CPU-37) ablösen konnte. Insbesondere konnte neben einer grafischen Benutzeroberfläche auf der Basis der Entwicklungsumgebung LABVIEW (NATIONAL INSTRUMENTS) eine hardwareunabhängige Steuerung entwickelt werden, die einfach zu bedienen und flexibel anzupassen ist. Die Meßdatenerfassung erfolgt über eine extern getriggerte A/D-Karte (AT-MIO 16XE-50, NATIONAL INSTRUMENTS), die Ansteuerung der hochauflösenden Laser aber über eine externe Präzisionsspannungsquelle (Steuerspannungsquelle NGPS, ROHDE UND SCHWARZ), die vom Steuerrechner über einen erweiterten seriellen Bus (IEEE-488) gesteuert wird. Die Schrittmotoren des kommerziellen Farbstoff Lasers (FL 2002, LAMBDA PHYSIK) werden über die digitalen Ausgänge der A/D-Karte angesteuert. Neben den Meßsignalen können verschiedene Eichsignale, wie beispielsweise die aktuelle Wellenlänge des Anregungslasers ausgelesen werden. Letztere wird mit einem *Wavemeter* (LM-007, ATOS) bestimmt und kann mit einer seriellen Schnittstelle ausgelesen werden. Wird eines der Lasersysteme über einen Frequenzbereich von mehr als einer Wellenzahl abgestimmt, so muß die eventuell vorhandene Frequenzverdoppelungseinheit nachgeführt werden. Diese Phasenanpassung des nichtlinearen Kristalls wird ebenfalls von einem Unterprogramm durch Ansteuerung von Schrittmotoren übernommen.

3.1.4 Entwicklung eines externen Resonators

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde, ist das experimentelle Auflösungsvermögen der bisher vorgestellten Versuchsaufbauten neben der restlichen Doppler-Verbreiterung im Molekularstrahl auch durch die spektrale Breite der gepulsten, frequenzverdoppelten Laserbündel limitiert. In diesem Abschnitt wird ein experimenteller Aufbau vorgestellt, der die erzielbare Auflösung erheblich verbessert. Der für alle hochauflösenden Experimente verwendete stabilisierte Farbstoff Ringlaser (COHERENT 699-21) liefert Dauerstrich-Licht mit einer Frequenzbandbreite von $\Delta\nu < 1$ MHz [120] im sichtbaren Spektralbereich. Die Leistung dieser Laserstrahlung beträgt je nach benötigtem Wellenlängenbereich zwischen 35 und 250 mW. Ziel des hier vorgestellten Experiments ist es, eine externe Kavität zu entwickeln, auch externer Resonator genannt, welche die Energiedichte der Laserstrahlung so erhöht, daß ein dopplerfreies

Zwei-Photonen Experiment möglich wird. Ein solches Vorhaben wurde bereits in der Gruppe um NEUSSER erfolgreich durchgeführt [121–124]. In diesen früheren Experimenten wurde eine externe Kavität entwickelt, bei der eine Gaszelle, die mit der zu untersuchenden gasförmigen Substanz gefüllt war, zwischen zwei Resonatorspiegel eingebracht wurde. Die Stabilisierung und Nachführung der Resonatorspiegel wurde mit der sogenannten *lock-in* Technik durchgeführt [122]. Diese Stabilisierungsmethode ist jedoch nicht sehr robust [125]. Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Kavität wird mit einer Phasenmodulationsmethode nach BJORKLUND [126] stabilisiert, die sich als sehr robust herausgestellt hat. Dies war Voraussetzung für das zweite Ziel der hier vorgestellten Entwicklung. Die externe Kavität sollte innerhalb einer Vakuumkammer installiert werden, um Moleküle zu untersuchen, die in einer Überschallexpansion gekühlt werden. Neben den sehr viel einfacheren rotationsaufgelösten Spektren sollte diese Entwicklung zur dopplerfreien Zwei-Photonen Spektroskopie an van der Waals Clustern führen. Da die Kavität innerhalb einer Vakuumapparatur angebracht wurde, müssen alle Elemente zur Justierung des Resonators fernsteuerbar sein. Eine weitere Voraussetzung für eine solche Messung ist die Schwingungsentkopplung des Resonators von der Vakuumkammer, um eine Übertragung von Erschütterungen auf den Resonator, z. B. durch die Pumpen, weitgehend zu vermeiden. In diesem Experiment erfüllt der Resonator mehrere Funktionen. Erstens dient er als Quelle sich entgegengesetzt ausbreitender Lichtstrahlen (Bedingung für die dopplerfreie Zwei-Photonen Spektroskopie, vgl. Abschnitt 4.2), zweitens konzentriert er die Strahlung auf eine Schwingungsmode des Resonators (hohe Frequenzauflösung) und drittens erhöht er die Energiedichte der Strahlung (hohe Strahlungsintensitäten).

Der Resonator

Resonatoren werden verwendet, um elektromagnetische Strahlung in einer oder nur wenigen Schwingungsmoden zu konzentrieren. Sie weisen für diese Moden eine starke Strahlungsrückkopplung auf, andere Moden werden im Idealfall ohne Rückkopplung nach außen abgegeben. Da die Abmessungen der, in den Spiegelresonatoren verwendeten, optischen Elemente viel größer sind als die Wellenlängen der, von den meisten bisher bekannten Lasersystemen, emittierten elektromagnetischen Strahlung, kann die geometrische Optik als geeignetes Modell zur Beschreibung der Spiegelresonatoren herangezogen werden. Ein Resonator⁵ besteht im einfachsten Fall aus zwei, auf der optischen Achse, liegenden Spiegeln. Die Spiegel weisen einen Abstand d auf und haben die Krümmungsradien r_1 und r_2 . Die Krümmungsradien werden positiv bezeichnet, wenn die Spiegel in Bezug auf das Resonatorinnere konkav sind.

⁵auch Fabry-Perot-Interferometer (FPI)

Ein Spiegelresonator heißt optisch stabil, wenn ein paraxialer Lichtstrahl im Resonator auch nach beliebig vielen Reflexionen an den Spiegeln den Resonator nicht verläßt. Die Stabilitätskriterien können innerhalb der paraxialen Optik formuliert werden [127]. Dabei handelt es sich um einen Spezialfall der geometrischen Optik, bei dem nur Strahlen betrachtet werden, die sich entlang der geraden Achse eines optischen Systems fortpflanzen, unter der Voraussetzung, daß einerseits ihre Abstände von der optischen Achse viel kleiner sind als die Durchmesser der optischen Elemente und andererseits die Neigungen der Strahlen gegenüber der optischen Achse gering sind [128].

Wird monochromatisches, kohärentes Licht in den Resonator eingestrahlt, wird dieses an den Spiegeln mehrfach reflektiert, und es treten Interferenzeffekte zwischen den hin- und herlaufenden Wellen auf. Zur exakten Beschreibung des Verhaltens muß die Wellengleichung für das Lichtfeld unter den, durch den Resonator, gegebenen Randbedingungen gelöst werden. Diese Berechnung wurde in Referenz [129] durchgeführt. Im folgenden werden nur die für die weiteren Betrachtungen nötigen Resultate aufgeführt.

Die im Resonator auftretenden Eigenschwingungen werden als Moden bezeichnet. Man unterscheidet zwischen longitudinalen (axialen) und transversalen Moden. Die longitudinalen Moden werden durch Angabe der axialen Knotenzahl q klassifiziert. Die transversalen Moden werden über die Knotenzahlen in der zur axialen Richtung senkrechten Ebene unterschieden. Diese werden mit m für die vertikale und n für die horizontale Richtung bezeichnet. Es existiert zu jeder transversalen Mode eine beliebig große Zahl q longitudinaler Moden, sowie auch umgekehrt zu jeder longitudinalen Mode ein vollständiger Satz transversaler Moden mit den Quantenzahlen m, n existiert. Alle longitudinalen Moden q mit $m = n = 0$ werden mit TEM_{00} bezeichnet. Die Frequenz ν_R einer Mode ergibt sich

$$\nu_R = \frac{c}{2d} \left(q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) \arccos \sqrt{\left(1 - \frac{d}{r_1}\right) \left(1 - \frac{d}{r_2}\right)} \right). \quad (3.1)$$

Bei den hier verwendeten rotationssymmetrischen Spiegeln haben alle transversalen Moden die gleiche Frequenz. Als freien Spektralbereich (FSR) bezeichnet man den Abstand zweier longitudinaler Moden, es gilt:

$$FSR = \frac{c}{2d}. \quad (3.2)$$

Das Frequenzprofil einer Mode läßt sich mit der Airyfunktion beschreiben. Die Halbwertsbreite $\delta\nu$ einer Mode ergibt sich zu:

$$\delta\nu = \frac{c(1-R)}{2d\pi\sqrt{R}} \quad (3.3)$$

mit

$$R = \sqrt{R_1 R_2}.$$

Die Finesse F ist das Verhältnis des Modenabstands zur Modenbreite:

$$F = \frac{FSR}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}. \quad (3.4)$$

Die Frequenzbreite $\delta\nu$ der TEM_{00} Moden ist ein entscheidender Parameter zur Charakterisierung eines Resonators. Es wird jedoch im allgemeinen die Finesse angegeben, die ein lineares Maß für die Auflösung und damit verbunden auch für die Güte des Resonators ist. Nach Gl. 3.4 ist die Finesse allein durch die Spiegelreflektivität bestimmt. In der Praxis wird die Finesse zusätzlich durch den Verlust von Lichtleistung im Resonator verringert. Die Verluste entstehen entweder durch Abweichung der Spiegeloberfläche von der sphärischen Form oder durch Streuungs- und Absorptionsverluste im Resonator.

In dem hier vorgestellten Experiment, das in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt ist, wurde ein Abstand der Spiegel von 20 cm gewählt, während der Krümmungsradius der Spiegel 10 cm beträgt. Eine solche Anordnung wird i.a. als konzentrischer Spiegelresonator bezeichnet [130]. Eine notwendige Voraussetzung für ein dopplerfreies Zwei-Photonen Experiment ist die Verstärkung der TEM_{00} Mode im Resonator. Dazu muß dieser so justiert werden, daß hauptsächlich die TEM_{00} Mode anschwingen kann und alle höheren Moden vernachlässigt werden können. Um dies zu realisieren muß das Verstärkungsverhalten der verschiedenen Moden während der Justierung beobachtet werden. Wenn die verschiedenen Moden, aufgrund ihrer unterschiedlichen Intensitätsverteilung innerhalb des Resonators, bei unterschiedlichen Spiegelabständen anschwingen, so muß nur der Spiegelabstand um wenige μm variiert werden und das Transmissionssignal beobachtet werden. Ist jedoch der Abstand der beiden gegenüberliegenden Spiegel exakt 20 cm so schwingen alle Moden bei gleichem Spiegelabstand an und eine Modenselektion wird unmöglich. Daher wurde ein etwas kleinerer Abstand gewählt.

Der Spiegel, der auf der Seite des Laser angebracht ist (Einkoppel-Spiegel), kann durch drei Elektromotoren (90 B 8106, BÜRKLIN) justiert werden, die mit einem speziellen Getriebe (90 B 8136, BÜRKLIN) ausgestattet wurden. Die Motoren und die Getriebe wurden mehrere Stunden in einem Methanol-Bad entfettet, da sie sich später im Vakuum befinden und Verunreinigungen vermieden werden sollten. Für die Justierung der Spiegel ist es sehr wichtig, die Steigung, der

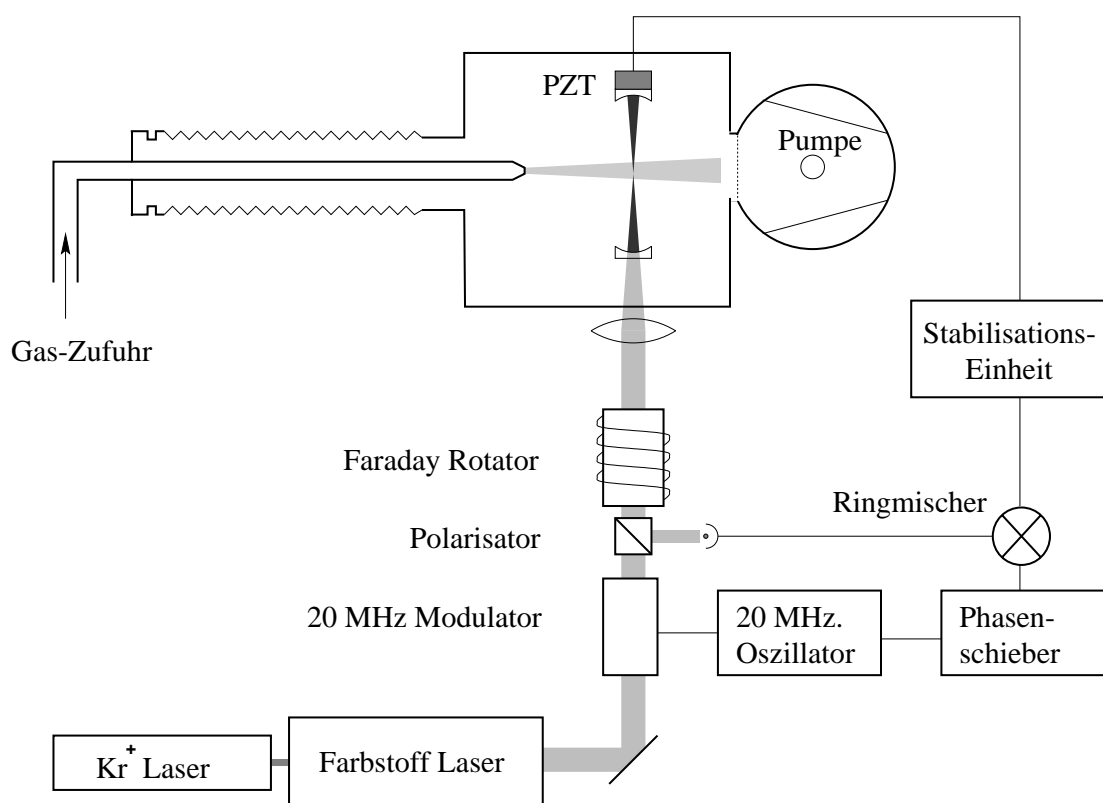


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau zur Zwei-Photonen Spektroskopie in einem gekühlten Molekularstrahl. Der externe konzentrische Resonator ist innerhalb der Vakuumkammer angebracht. Der Piezotranslator (PZT) wird zur Längen Anpassung verwendet. Der Molekularstrahl passiert den Bereich höchster Intensität (Fokus) des Resonators. Die UV Emission der durch Zwei-Photonen Absorption angeregten Moleküle wird mit einem Photomultiplier detektiert, der senkrecht zu dem Laserbündel und dem Molekularstrahl angebracht ist.

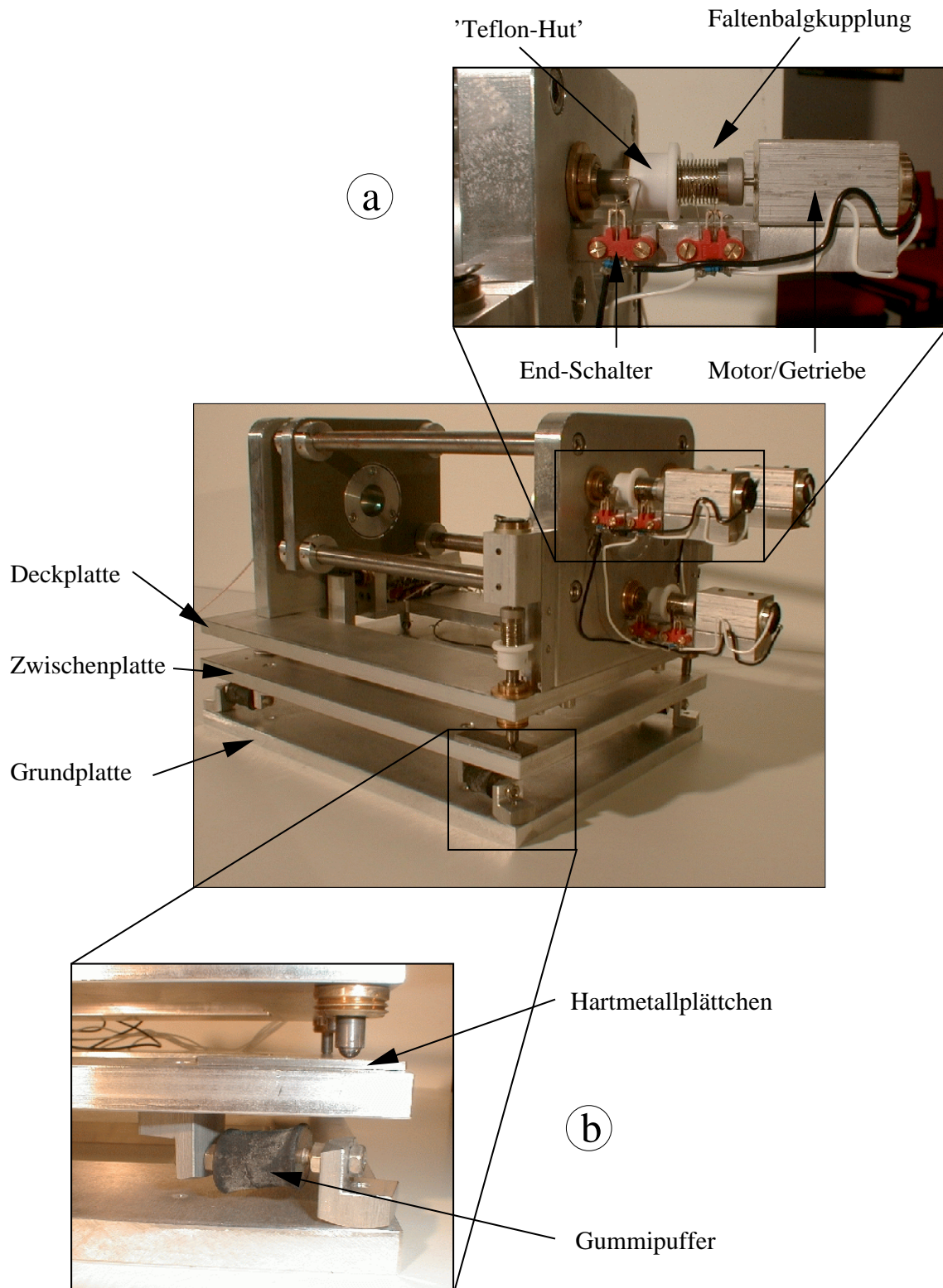


Abbildung 3.5: Darstellung der Konstruktion eines externen Resonators. Es sind zwei Detailansichten abgebildet, die verschiedene konstruktive Lösungen erklären. a) Konstruktion eines ferngesteuerten Elektromotors, der auch im Vakuum die Justierung im μm Bereich ermöglicht. b) Schwingungsisolierung des Resonators.

mittels der Elektromotoren angesteuerten Verstellerschrauben, so gering wie möglich zu halten. Dazu wurden spezielle Mikrometerschrauben (AJS 127-0.5, NEWPORT) verwendet. Die Verbindung zwischen dem Getriebe und der Mikrometerschraube wurde durch eine Faltenbalgkupplung (M-149.14, PHYSIK INSTRUMENTE) hergestellt. Diese gleicht nicht nur kleinere Verschiebungen zwischen den Achsen aus, sondern ermöglicht durch ihre Dehnbarkeit auch eine Kompensation des Vorschubs der Mikrometerschraube (vgl. Abb. 3.5, Detail a). Da sich der Resonator später in einem Vakuumtopf befinden soll, in dem die Fluoreszenz eines durch Zwei-Photonen Anregung induzierten Übergangs gemessen werden soll, somit also die visuelle Kontrolle der Motoren nicht möglich ist, müssen diese elektronisch so abgesichert sein, daß beispielsweise das Herausdrehen einer Verstellerschraube nicht möglich ist. Dies wurde durch kleine Schalter (10100101, BÜRKLIN) realisiert, die, wenn sie ansprechen, den Drehsinn des Motors nur noch in die entgegengesetzte Richtung zulassen. Sie werden durch spezielle 'Teflon-Hüte' betätigt, die an den Mikrometerschrauben angebracht sind (vgl. Abb. 3.5, Detail a). Mit einem so vorbereiteten Einkoppel-Spiegel kann der Abstand zwischen den Spiegeln auf wenige μm genau eingestellt werden. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für die exakte Einstellung des Spiegelabstands. Der dem Einkoppel-Spiegel gegenüberliegende Spiegel (Auskoppel-Spiegel) ist auf einem Piezotranslator (Ringaktor HPS 500/15-8/15 VS22, PIEZOMECHANIK) montiert, der die Längenanpassung der Resonators während einer Messung übernehmen soll. Der Piezotranslator (Ringaktor) hat in der Mitte ein Loch, um das durch den Resonator transmittierte Licht passieren zu lassen. Der Auskoppel-Spiegel ist nicht direkt justierbar, um jedoch die Position des gesamten Resonators innerhalb der Vakuumkammer optimieren zu können, wurden insgesamt vier weitere Verstellmöglichkeiten vorgesehen. Die Deckplatte, auf der sich der Resonator befindet ist bezüglich der Zwischenplatte in drei Punkten gelagert. Nur eine dieser drei Verstelleinheiten ist durch eine Senkung in der Grundplatte fixiert. Die beiden anderen können auf Hartmetall-Plättchen gleiten (vgl. Abb. 3.5, Detail b). Dies ist notwendig, da die beiden Platten mittels einer weiteren Verstelleinheit um den gerade beschriebenen Drehpunkt um einige Grad gedreht werden können.

Der Resonator muß, um stets eine ausreichende Erhöhung der Energiedichte der Laserstrahlung zu gewährleisten, neben einer aktiven Regelung des Abstands der beiden Resonatorspiegel auch seine Position bezüglich des Laserbündels möglichst beibehalten. Diese Bedingung scheint bei flüchtiger Betrachtung trivial zu sein, jedoch müssen alle möglichen Erschütterungen berücksichtigt werden, die die relative Lage zwischen Laserbündel und Resonator stören könnten, da kleinste Störungen bereits zu einem Verlust der Energiedichte innerhalb des Resonators führen. Der Laseraufbau, bestehend aus Pumplaser (Kr^+ Ionenlaser) und Farbstoff Ringlaser, ist auf einer optischen Bank installiert und wurde nicht verändert. Die optischen Elemente (vgl. Abb.

3.4), die zur Stabilisierung notwendig sind, wurden ebenfalls auf dieser Bank angebracht. Der Resonator ist innerhalb der Vakuumkammer angebracht und muß daher von dieser schwingungs-isoliert werden. Eine Schwingungsanalyse der Turbomolekularpumpen [131] zeigt, daß diese nach der Anlaufphase nur noch wenige Resonanzen mit Frequenzen von 1000, 380 und 200 Hz zeigen. Die zu einem Pumpstand gehörigen Vorpumpen besitzen tiefere Resonanzfrequenzen, stehen aber auf speziellen Gummipuffern, damit der Laborboden nicht als Träger fungiert und sind zu den Turbopumpen, die direkt an der Vakuumkammer angebracht sind, mit flexiblen Wellschläuchen schwingungs isoliert. Um eine ausreichende Isolation des eigentlichen Resonators bezüglich des Vakuumtopfes zu gewährleisten wurden vier spezielle Gummipuffer verwendet, mit denen der Resonator innerhalb des Vakuumtopfes an allen vier Ecken aufgehängt wurde (vgl. Abb. 3.5, Detail b). Dieses System zeichnet sich durch eine relativ geringe Resonanzfrequenz (~ 10 Hz) aus. Diese ist aber durch den verwendeten Gummi stark gedämpft. Durch diese Maßnahme konnte ein störungsfreier Betrieb des Resonators gewährleistet werden.

Als erstes wurde der Resonator mit zwei Ringlaserspiegeln (*high reflector* 0406-453-02, COHERENT) mit sehr hoher Reflektivität aufgebaut, um die Modenselektion zu überprüfen. Abbildung 3.6 zeigt das Transmissionssignal nach der Optimierung der Einkopplung. Die x-Achse stellt eigentlich die Veränderung des Spiegelabstands durch den Piezotranslator dar, kann aber sehr einfach auf den freien Spektralbereich umgerechnet werden. Die Modenselektion ist sehr gut zu erkennen und das stärkste Signal ist der TEM_{00} zuzuordnen. Eine vollständige Unterdrückung höherer Moden ist nicht möglich. Dies ist auf Veränderungen des gaußförmigen Strahlprofils durch die verwendeten optischen Elemente, insbesondere des Faraday Rotators, zurückzuführen. Eine Unterdrückung der höheren Moden um den Faktor 10 ist jedoch ausreichend. Mit diesem experimentellen Ergebnis kann für die Finesse ein Wert von 210 bestimmt werden. Nachdem die verwendeten Ringlaserspiegel sehr hohe Reflektivitäten ($> 99.99\%$) haben, sollte der Wert der Finesse sehr viel höher sein. Verluste durch Absorption innerhalb des Resonators können ausgeschlossen werden, so daß die Linienbreite des Lasers der limitierende Faktor sein muß. Für diese wurde mit Gleichung Gl. 3.2 ein Wert von 3.6 MHz gefunden. Die Linienbreite des verwendeten Lasers beträgt laut Herstellerangaben [120] $\Delta\nu \leq 1$ MHz. Der gemessene Wert ist fast um den Faktor vier höher. Dies ist auf einen *jitter* der Laserfrequenz zurückzuführen. Das ist jedoch ein grundsätzliches Problem bei solchen Lasersystemen und kann nur durch bestmögliche Justierung minimiert werden.

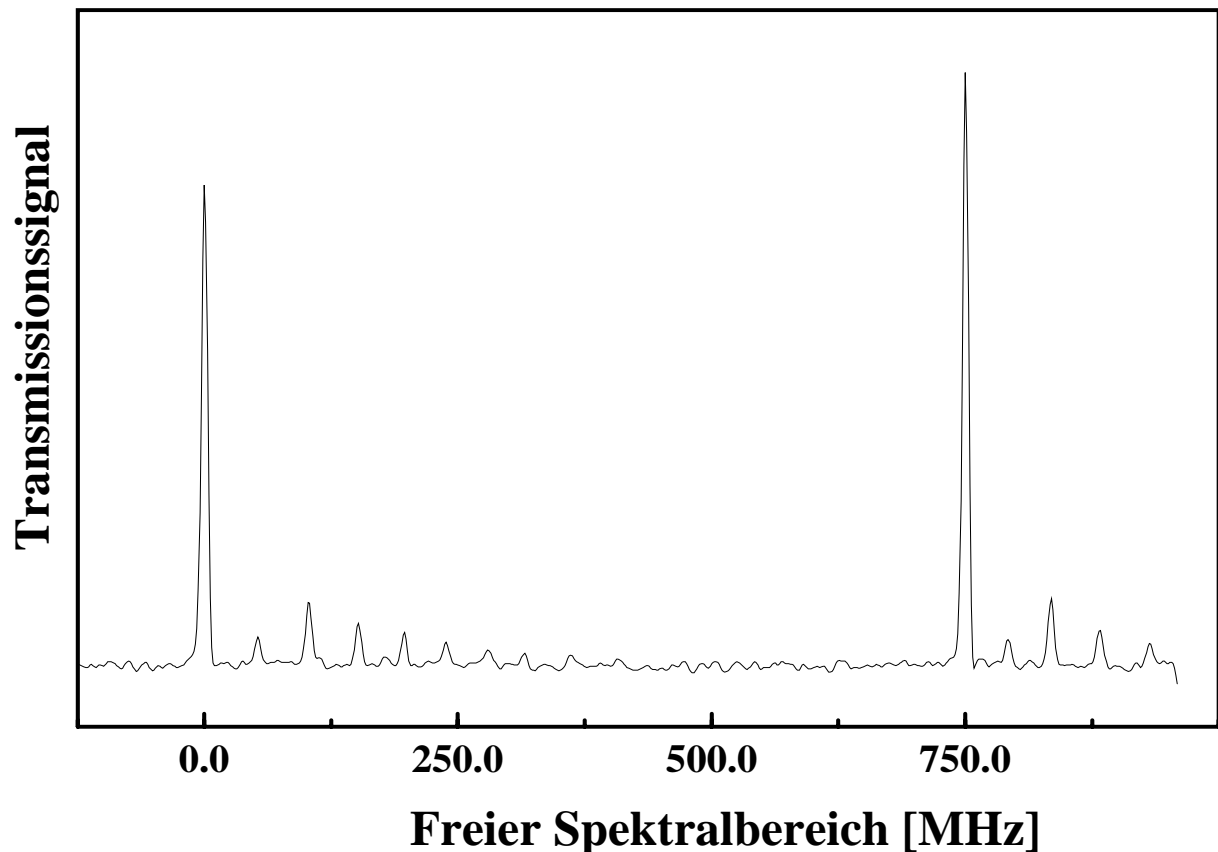


Abbildung 3.6: *Transmissionssignal des Resonators, der aus zwei extrem hochreflektierenden Ringlaserspiegeln besteht. Der freie Spektralbereich beträgt 750 MHz. Neben der TEM_{00} sind weitere longitudinale Moden zu erkennen. Diese sind aber durch entsprechende Justierung um den Faktor 10 kleiner.*

Die Phasenmodulationsmethode

Ziel einer Stabilisierung ist es, in einem ersten Schritt, bei gleichbleibender Laserfrequenz, die Länge des Resonators so einzustellen, daß die Energiedichte des eingekoppelten Laserbündels durch konstruktive Interferenz verstärkt wird. Dieser Zustand soll durch eine Stabilisierungselektronik selbständig gefunden werden. In einem zweiten Schritt wird die Laserfrequenz langsam variiert und die Länge des Resonators muß selbständig der aktuellen Laserwellenlänge angepaßt werden. Um eine solche Stabilisierung durchzuführen, ist ein Diskriminatorsignal am geeignetsten, das einen Spannungswert liefert, der der Verstimmung des Resonators proportional ist. Wie ein solches Signal erzeugt werden kann wird im folgenden gezeigt.

Um ein geeignetes Diskriminatorsignal zur Steuerung eines Resonators zu erzeugen, wird die Phasenmodulationsmethode angewendet. Sie wurde 1964 von POUND zur Stabilisierung eines Mikrowellenoszillators entwickelt [132]. Die Übertragung in den sichtbaren Spektralbereich wurde 1980 von BJORKLUND durchgeführt und seither des öfteren zur Laserstabilisierung angewendet [126, 133–137].

Der für diese Arbeit verwendete Aufbau ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Phase des einfallenden Lichtfeldes wird in einem elektrooptischen Modulator mit einer Frequenz von 20 MHz moduliert. Durch diese Phasenmodulation entstehen im Frequenzspektrum des Laserlichts zwei symmetrisch um die Laserfrequenz ν_0 liegende Seitenbanden. Der Frequenzabstand zwischen den Seitenbanden der Laserfrequenz ν_0 entspricht exakt der Modulationsfrequenz von 20 MHz.

Das phasenmodulierte Laserbündel wird, bevor es in das FPI eingekoppelt wird, zuerst durch einen Polarisator geführt und anschließend dessen Polarisierung mittels eines Faraday Rotators um 45° gedreht. Man erhält ein durch das FPI transmittiertes und ein vom FPI reflektiertes Bündel. Das reflektierte Bündel wird nachdem es den Faraday Rotator zum zweiten Mal passiert hat (Polarisationsebene wird wiederum um 45° gedreht) durch den Polarisator vom einfallenden Laserbündel getrennt.

Um die Wirkung des FPI auf das phasenmodulierte Bündel qualitativ zu verstehen, sind in Abb. 3.7 verschiedene Momentaufnahmen dargestellt.

Oben ist die Frequenzabhängigkeit des Transmissions- und des Reflexionskoeffizienten im Bereich einer Mode mit der Frequenz ν_{FPI} dargestellt. Darunter ist das Frequenzspektrum des einfallenden phasenmodulierten Laserlichts in drei Relativpositionen zur FPI-Mode zu sehen. Rechts daneben erkennt man die Veränderung der jeweiligen Spektren durch Reflexion am FPI bzw. Transmission durch das FPI. Die Amplituden der Laserlinie und die ihrer Seitenbanden ergeben sich durch Multiplikation mit dem ihrer Frequenzposition entsprechenden, Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten des FPI.

Die Amplituden der Seitenbanden bei Übereinstimmung von Modenfrequenz und Laserfrequenz sind gleich. Wird die Laserfrequenz ν_0 leicht gegen die Frequenz der Mode ν_{FPI} verschoben, so drückt sich die Verschiebung im Amplitudenunterschied der beiden Seitenbanden aus. Da diese Amplitudendifferenz in der Reflexion größer ist als in der Transmission (siehe Abb. 3.7), wird das reflektierte Licht zur Erzeugung des Diskriminatorsignals genutzt.

Zur Umwandlung der Amplitudendifferenz der Seitenbanden in ein Spannungssignal benutzt man die sogenannte Heterodyntechnik. Die Überlagerung des elektrischen Feldes einer Seitenbande mit dem Feld der Laserfrequenz ergibt eine Schwebung (Änderung der gesamten Feldam-

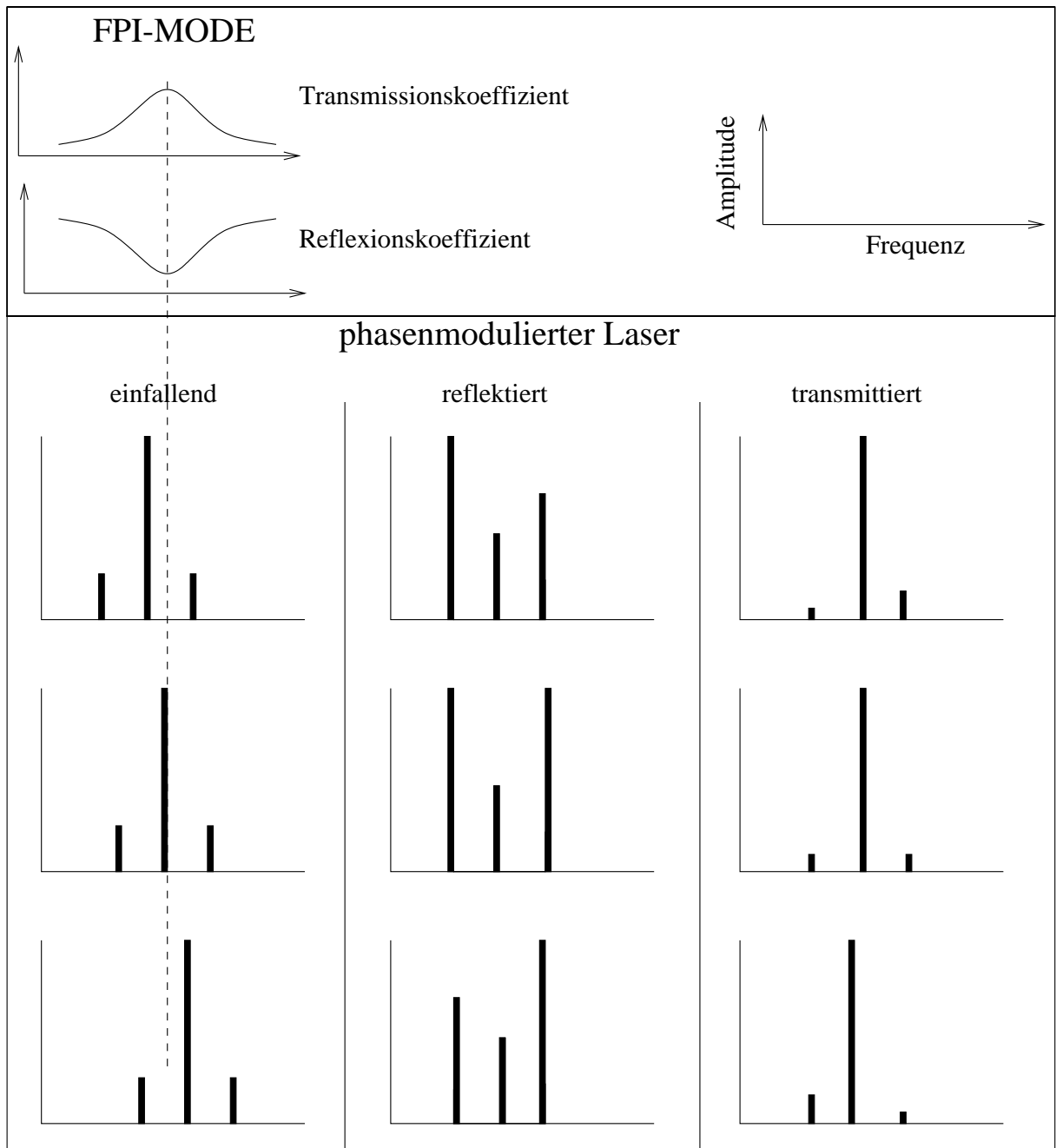


Abbildung 3.7: Momentaufnahme zur Darstellung der Amplitudenänderung der Seitenbänder von phasenmoduliertem Laserlicht nach Reflexion bzw. Transmission durch ein FPI.

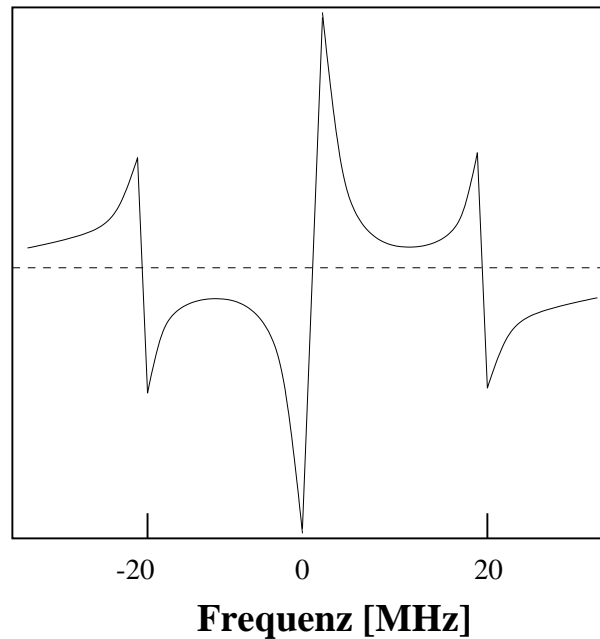


Abbildung 3.8: Berechneter Frequenzverlauf des demodulierten Reflexionssignals nach SCHENZLE ET AL. [138]. Der Frequenznullpunkt ist durch die Frequenz der FPI-Mode bestimmt.

plitude) mit der Differenzfrequenz, also der Modulationsfrequenz (20 MHz). Die andere Seitenbande erzeugt eine Schwebung der gleichen Frequenz, die aufgrund der entgegengesetzten Polarität der Felder der beiden Seitenbanden um π phasenverschoben ist. Die Überlagerung dieser Schwebungen ergibt eine Modulation des Lichtfeldes mit 20 MHz. Die Amplitude dieser Modulation ist proportional zur Amplitudendifferenz der beiden Seitenbanden.

Mit dem Signal einer 'schnellen' Photodiode kann das vom FPI reflektierte Laserbündel detektiert werden. Um daraus ein, der Verstimmung des Resonators proportionales, Spannungssignal zu gewinnen wird in einem Ringmischer (Double Balanced Mixer DBM; vgl. Abb. 3.4) die 20 MHz-Schwebung phasenrichtig demoduliert. Die Einstellung der, für ein optimales Signal, nötigen Phase erfolgt über einen Phasenschieber. Man erhält ein Spannungssignal, das der Differenzfrequenz zwischen Laser und FPI-Modenfrequenz proportional ist: das Diskriminatorsignal. Eine exakte Berechnung des hier sehr pauschal beschriebenen Verhaltens befindet sich in Referenz [138]. In Abb. 3.8 wird das berechnete Signal in Abhängigkeit der Frequenzdifferenz zwischen Laser- und FPI-Mode gezeigt. Man erkennt, daß das beschriebene Verhalten nur in einem sehr engen Bereich um die Frequenz der FPI-Modenmitte gegeben ist. Diese 'Flanke' wird

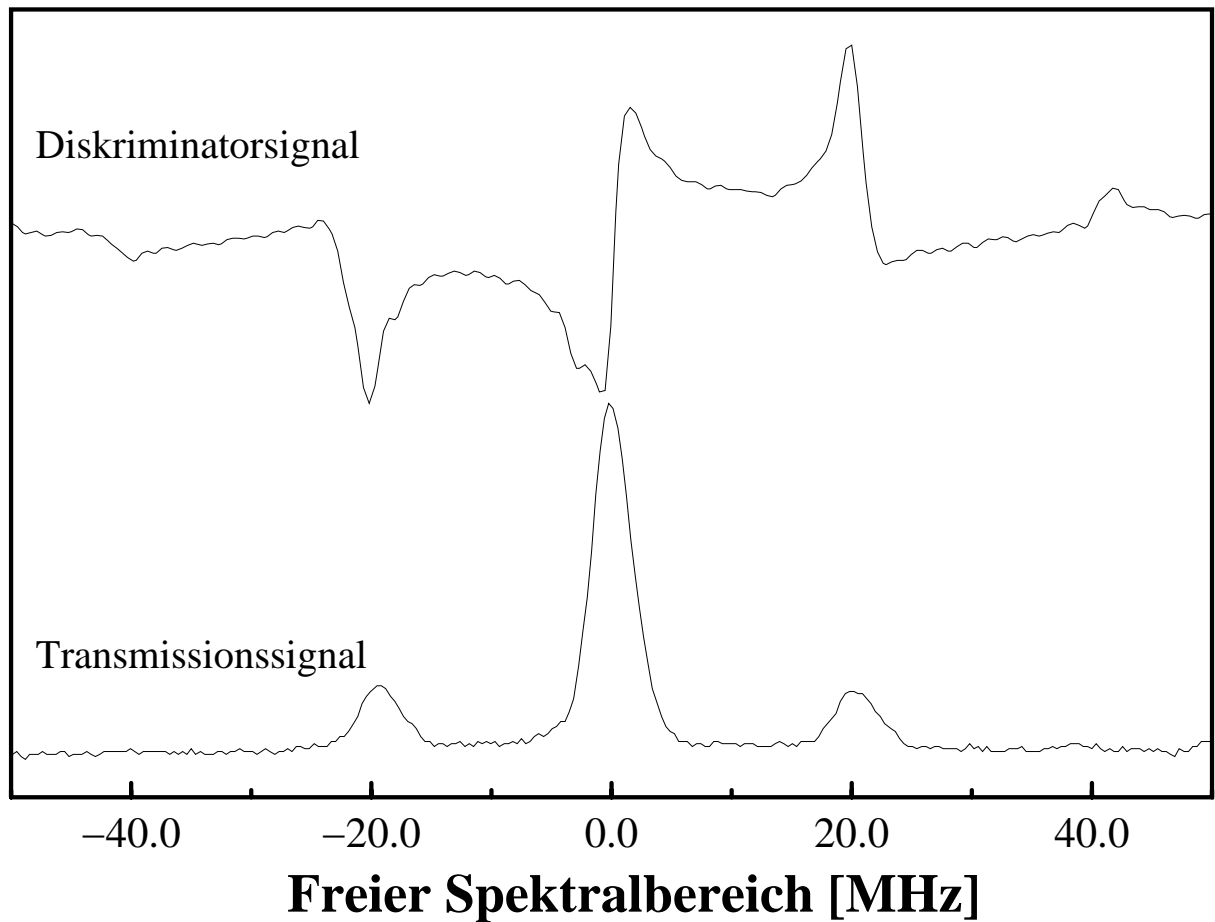


Abbildung 3.9: *Transmissionssignal (untere Spur) und Diskriminatorsignal (obere Spur) nach Inbetriebnahme des elektrooptischen Modulators. Das Transmissionssignal zeigt neben der Trägerfrequenz deutlich zwei Seitenbänder, die einen Abstand von 20 MHz aufweisen. Das Diskriminatorsignal zeigt die theoretisch geforderte steile Flanke bei Erreichen des Intensitätsmaximums innerhalb des Resonators.*

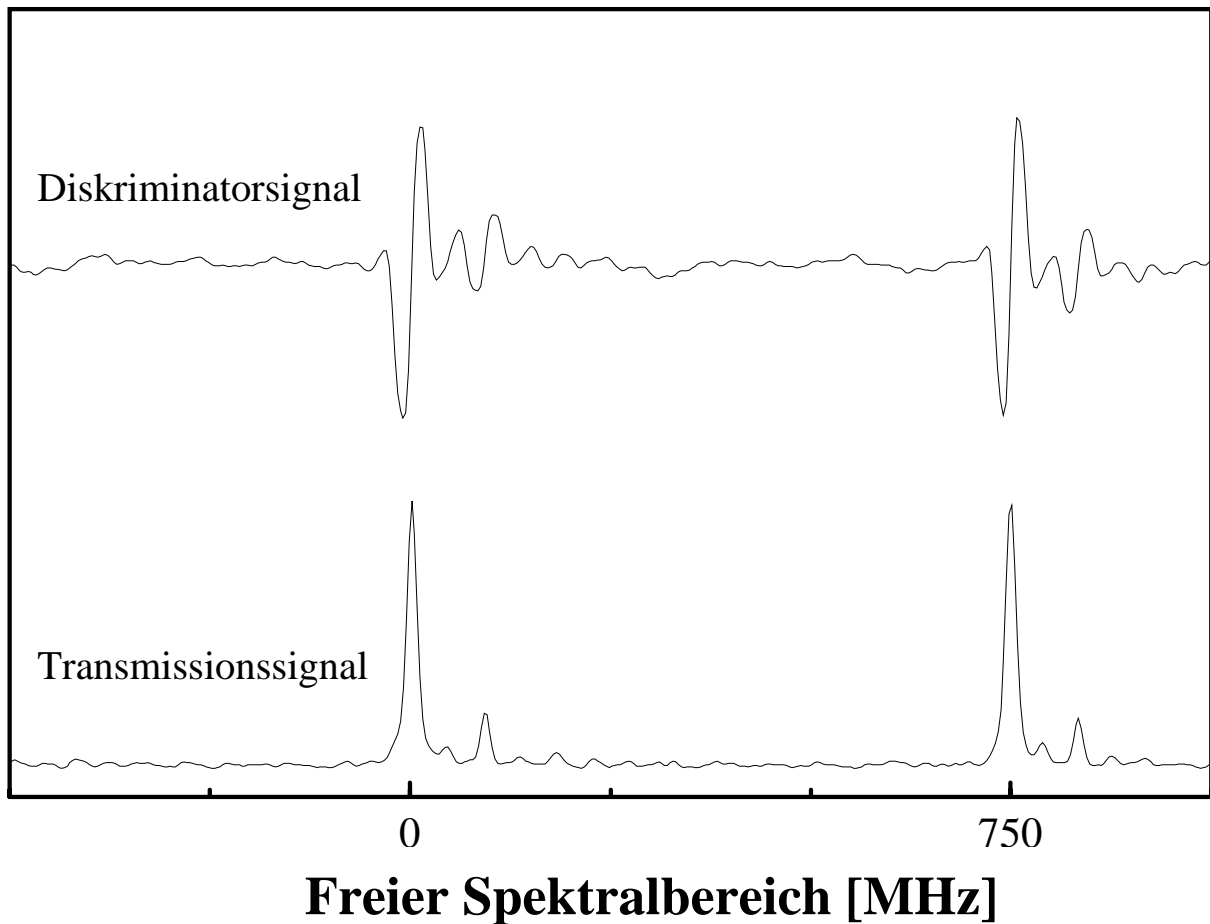


Abbildung 3.10: *Transmissionssignal (untere Spur) und Diskriminatorsignal (obere Spur). Hier zeigt das Transmissionssignal neben der Trägerfrequenz keine Seitenbänder, da die Modulationsspannung des elektrooptischen Modulators sehr klein ist. Das Diskriminatorsignal zeigt die theoretisch geforderte Flanke bei Erreichen des Intensitätsmaximums innerhalb des Resonators.*

zur Regelung verwendet. Sie erfüllt die Merkmale eines Diskriminatorsignals sehr gut. Die beiden anderen Nulldurchgänge des Signals sind bei richtiger Detektionsphase vom Nulldurchgang der Flanke um die Modulationsfrequenz (20 MHz) getrennt.

Die ersten Versuche, das eben theoretisch hergeleitete Diskriminatorsignal experimentell nachzuweisen, wurden mit den hochreflektierenden Ringlaserspiegeln durchgeführt. Abbildung 3.9 zeigt in der unteren Spur das Transmissionssignal, das neben der Trägerfrequenz deutlich zwei Seitenbänder zeigt, die einen Abstand von 20 MHz aufweisen. Die Höhe der Seitenbänder kann

mit der Modulationsspannung des elektrooptischen Modulators reguliert werden, wobei jedoch maximal 50 % der Intensität in die Seitenbänder gebracht werden kann. Deren Höhe kann somit höchstens 25 % der maximalen Intensität der Trägerfrequenz betragen. Das Diskriminatorsignal zeigt die theoretisch geforderte steile Flanke bei Erreichen des Intensitätsmaximums innerhalb des Resonators. Neben dieser Flanke ist ein relativ breiter Bereich (ca. 20 MHz) zu sehen, in dem das Diskriminatorsignal die richtige Polarität aufweist [139].

Eine Stabilisierung des Resonators durch das eben besprochene Diskriminatorsignal ist zwar im Prinzip möglich, wurde aber nicht durchgeführt, da einerseits die Finesse des Resonators so hoch ist, daß die Laserbandbreite nicht vollständig in das Verstärkungsprofil der Resonators passen würde und andererseits die Flanke des Diskriminatorsignals so steil ist, daß eine robuste Stabilisierung nicht möglich wäre. Deshalb wurde als Einkoppel-Spiegel ein Spiegel verwendet, der über einen relativ breiten Spektralbereich (470 - 620 nm) ein Reflexionsvermögen von 97 % zeigt. Das damit erhaltene Transmissions- und Diskriminatorsignal ist in Abb. 3.10 gezeigt. Unter diesen experimentellen Bedingungen zeigt das Transmissionsignal neben der Trägerfrequenz keine Seitenbänder, da die Modulationsspannung des elektrooptischen Modulators sehr klein ist. Das Diskriminatorsignal zeigt die theoretisch geforderte Flanke bei Erreichen des Intensitätsmaximums innerhalb des Resonators. Die Finesse des Resonators mit solchen Spiegeln hat einen Wert von 60. Die Intensität innerhalb des Resonators kann somit maximal um den Faktor 150 gesteigert werden. Diese Konfiguration wurde im weiteren verwendet.

Stabilisierung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, wie ein Diskriminatorsignal mit der Phasenmodulationsmethode gewonnen werden kann. Im folgenden wird aus diesem mittels der Stabilisations-Einheit (vgl. Abb. 3.4) ein Regelsignal erzeugt, das den Spiegelabstand des Resonators selbstständig auf ein vielfaches der aktuellen Wellenlänge des Laserbündels einstellt. Die Voraussetzungen für eine solche Regelung sind eine Schwingungsisolierung des Resonators innerhalb des Vakuumtopfes, eine Modenselektion der TEM₀₀ Mode und ein Diskriminatorsignal. Auf letzteres wird elektronisch eine Gleichspannung addiert, so daß die Mitte der Regelflanke (freier Spektralbereich: 0 MHz) bei einer Spannung von 0 V liegt. Anschließend wird dieses Signal regelbar verstärkt und auf eine Rampenspannung addiert. Die Rampenspannung durchläuft einen Spannungsbereich von 0 bis 12 V innerhalb von 10 ms. Anschließend wird diese Spannung wieder auf 0 V gesetzt und die Rampe wird von neuem durchlaufen. Nachdem nun das Regelsignal auf die Rampe addiert wurde, wird dieses mit dem Piezotranslator verbunden. Ist der Spiegelabstand weit genug von der Resonanzbedingung entfernt, bei der die TEM₀₀ Mode verstärkt wird, so

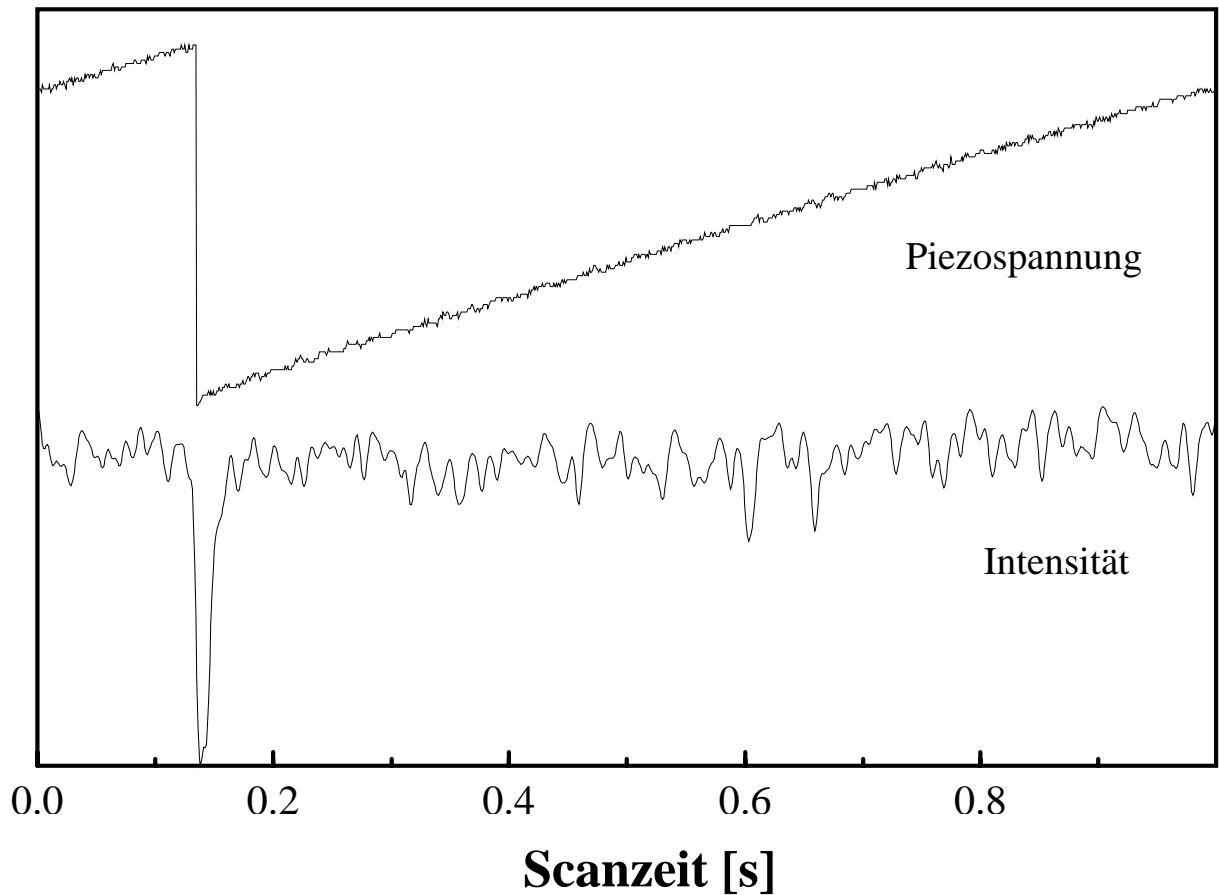


Abbildung 3.11: Langzeitstabilisierung des Resonators. Die untere Spur zeigt das Transmissionsignal, das der Intensität im Resonator proportional ist. Die obere Spur zeigt die Piezospannung. Die Wellenlänge des Ringlasers wurde in diesem Experiment kontinuierlich verändert. Der Piezotranslator springt bei Erreichen der Maximalspannung selbständig auf die nächst höhere longitudinale Mode. Die daraus resultierende Totzeit beträgt etwa 1 ms.

wird der Abstand durch die Rampenspannung stetig verkleinert. Erreicht nun der Spiegelabstand den Verstärkungsbereich, was einem freien Spektralbereich von -20 MHz entspricht, so macht sich das Regelsignal bemerkbar. Der Spiegel wird nun stark zu kleineren Spiegelabständen beschleunigt und wird sobald er in den Bereich kommt, der einem positiven freien Spektralbereich entspricht, in die andere Richtung beschleunigt. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis sich der Spiegel um den richtigen Abstand eingependelt hat. Dieses erwünschte Verhalten kann nur bei angepaßter Verstärkung des Diskriminatorsignals eintreten. Bei höherer Verstärkung, wird die Amplitude der Schwingung um die optimale Länge größer; bei kleinerer wird der Resonator gar nicht stabilisiert. Die Einstellung der richtigen Verstärkung erfordert eine gewisse Erfahrung mit dem System. Ebenso verhält es sich mit der Spannung, mit der der elektrooptische Modulator betrieben wird. Mit zunehmender Spannung wird das Regelsignal ausgeprägter, die Intensität der TEM₀₀ Mode nimmt aber gleichzeitig ab (siehe oben). Auch hier muß der richtige Bereich täglich neu eingestellt werden.

Es wurde nun gezeigt, daß eine Stabilisierung des Resonators möglich ist. Als nächstes stellt sich die Frage, ob die Stabilisations-Einheit in der soeben besprochenen Konfiguration auch einer langsamen Variation der Laserwellenlänge folgen kann. Der Farbstoff Ringlaser kann in einem spektralen Bereich von 30 GHz kontinuierlich variiert werden. Dieser Bereich wurde in einer Zeit von ca. 10 Minuten durchlaufen. In Abb. 3.11 ist in der unteren Spur das Transmissionssignal dargestellt, das auch ein Maß für die Intensität innerhalb des Resonators ist. In der oberen Spur ist die Piezospannung dargestellt. Nachdem die Laserwellenlänge kontinuierlich verringert wurde, muß der Spiegelabstand stetig verkleinert werden, was einer Zunahme der Piezospannung entspricht. Hat diese ihren Maximalwert von 12 V erreicht, wird sie wieder auf 0 V gesetzt. Dann sucht die Stabilisations-Einheit selbständig die nächstliegende longitudinale Mode und stabilisiert den Spiegelabstand wieder auf die Laserwellenlänge. Der eben beschriebene Modensprung benötigt etwa eine Zeit von 10 ms (Abb. 3.11). Dies bedeutet, daß etwa 1 % der Zeit keine Stabilisierung stattfindet. Diese sogenannte Totzeit ist so gering, daß eine Aufzeichnung von dopplerfreien Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektren möglich ist.

Abbildung 3.12 zeigt den Resonator während dieser auf die Laserwellenlänge stabilisiert ist. Die hohe Lichtintensität innerhalb des Resonators, der sich noch nicht innerhalb der Vakuumkammer befindet, führt zu einer Beugung an den Luftmolekülen und so zu einem sehr hellen Lichtstreifen zwischen den Resonatorspiegeln. Der Resonator ist aus zwei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt, um auch das Laserbündel darstellen zu können. Nachdem nun die Stabilisierung des externen Resonators gezeigt wurde, ist dieser in die Vakuumkammer eingebaut worden. Die Vibrationen der Pumpen führten zu keinerlei Beeinflussung der Stabilisierung. Die Steuerung der verschiedenen Verstelleinheiten im Vakuum zeigte auch nach längerem Gebrauch keinerlei

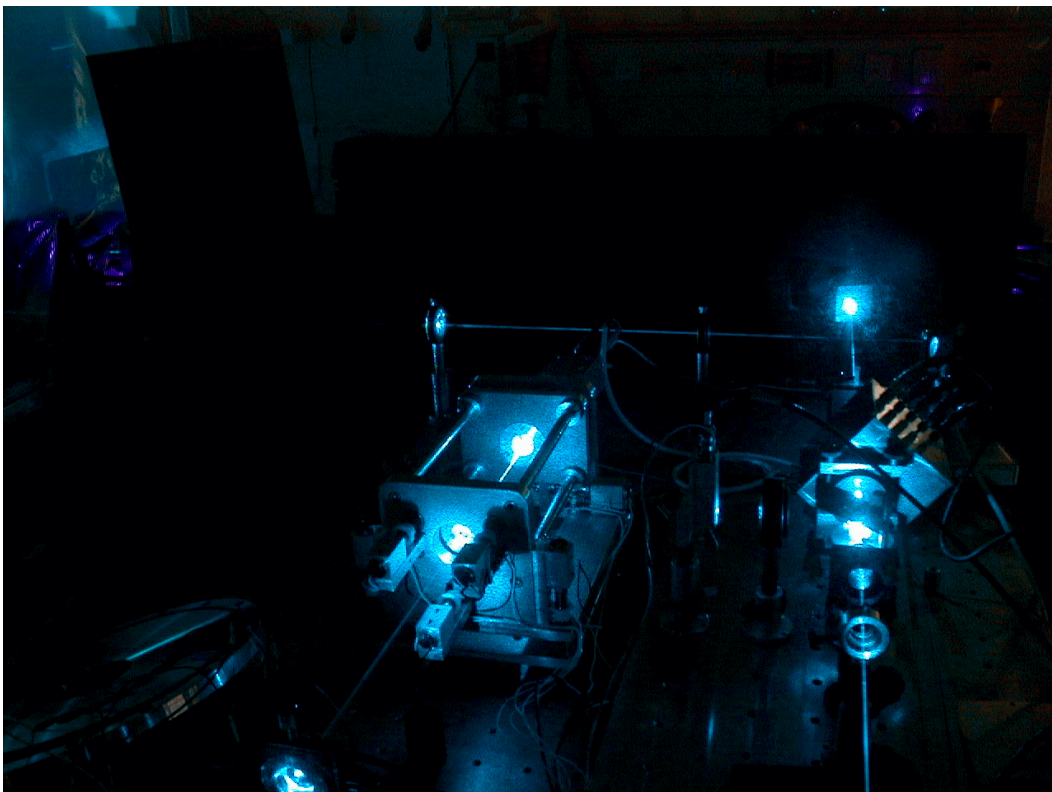
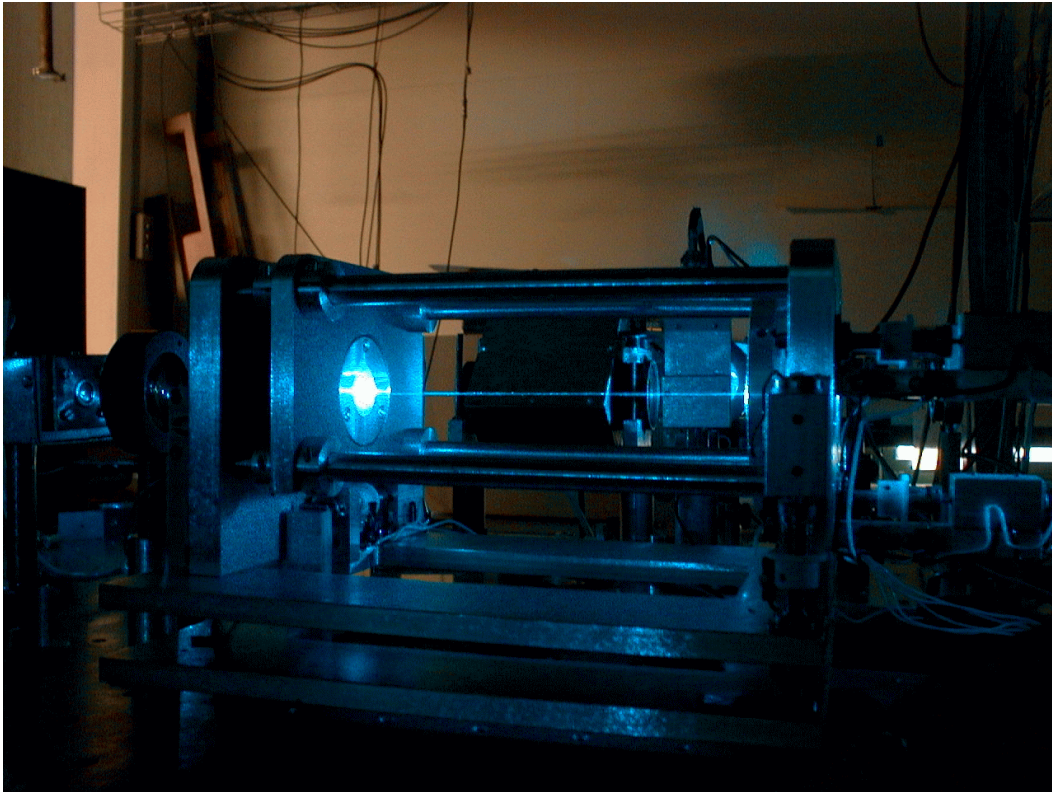


Abbildung 3.12: Darstellung des Resonators, der auf die Laserwellenlänge stabilisiert ist. Die hohe Lichtintensität innerhalb des Resonators, der sich noch nicht innerhalb der Vakuumkammer befindet, führt zu einer Beugung an den Luftmolekülen und so zu einem sehr hellen Lichtstreifen zwischen den Resonatorspiegeln. Der Resonator ist aus zwei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt, um auch das Laserbündel zu zeigen.

Beeinträchtigung durch das Fehlen von Schmiermitteln.

3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie

3.2.1 Molekularstrahlapparatur

Die für die zeitaufgelöste Spektroskopie verwendete Molekularstrahlapparatur mit Reflektron-TOF-Massenspektrometer wurde in der Arbeitsgruppe um NEUSSER von SIXT [140] aufgebaut und besteht aus den folgenden fünf Komponenten:

- Einlaßdüse zur Überschallexpansion des Gases.
- Ionenoptik zur Beschleunigung und zeitlichen Fokussierung der erzeugten Ionen.
- Reflektron zur Laufzeitkorrektur der beschleunigten Ionen.
- Detektor zum Nachweis der Ionen.
- Differentielles Pumpsystem zur Evakuierung der Apparatur.

Das gasförmig zu untersuchende Molekül dringt durch den Düsenkopf in die Vorkammer der Molekularstrahlapparatur ein. Dabei wird in einer Überschallexpansion der Hauptteil seiner thermischen Energie in Translationsenergie umgewandelt. Durch einen Skimmer (konische Blende) gelangt ein kleiner Raumwinkelanteil des Gases in die Hauptkammer und damit in die Wechselwirkungszone mit dem Laser. Nach der resonanzverstärkten Mehr-Photonen Ionisation (REMPI) durch die Laserpulse werden die geladenen Moleküle durch das elektrische Feld in der Ionenoptik in Richtung Reflektron beschleunigt. Nach einer Drift im feldfreien Flugrohr werden die Moleküle im Reflektron durch das angelegte Gegenfeld abgebremst. Ihre Bewegungsrichtung kehrt sich um. Beim nachfolgenden Durchlaufen des Gegenfeldes in umgekehrter Richtung werden die Ionen zum Detektor hin beschleunigt. Nach der anschließenden feldfreien Drift im Flugrohr treffen die Ionen auf der ersten Mikro-Kanal-Platte (MCP 40, GALILEO) des Ionendetektors auf. Dort lösen sie Primär-Elektronen aus, die nach dem Prinzip eines *Photomultipliers* verstärkt werden. Nach der Verstärkung durch eine weitere Mikro-Kanal-Platte werden die erzeugten Elektronen letztlich als Strom nachgewiesen.

Einlaßsystem

Hier soll im Detail nur auf das Einlaßsystem eingegangen werden, da an diesem spezielle Entwicklungsarbeit durchgeführt wurde. Alle weiteren Komponenten sind in den Diplomarbeiten von HELLERER und SIXT ausführlich beschrieben [140, 141].

Die Einlaßdüse wurde selbst entwickelt und besteht aus einem Kupferrohr und einem Düsenkopf aus Stahl. Der Düsenkopf ist mit einer Messingplatte abgeschlossen, in die ein Expansionskanal von $L = 1$ mm Länge und $\varnothing = 300 \mu\text{m}$ Durchmesser gebohrt wurde. Das hintere Ende des Kupferrohres wurde durch die Wand der evakuierten Apparatur nach außen geführt und mit einem Ventil verschlossen. Hinter dem Ventil wurde das Probengefäß mit der zu untersuchenden Substanz befestigt. Für schwerflüchtige Substanzen, wie das untersuchte Ferrocen, wurde die Düse beheizbar gestaltet, indem sie auf ganzer Länge mit einem handelsüblichen Heizdraht (NCAN15, PHILIPS) umwickelt wurde, um Kondensationsstellen zu vermeiden.

Üblicherweise wird der zu untersuchenden Substanz ein Edelgas im Überfluß beigemischt, das bei der Überschallexpansion als Stoßpartner dient und die thermische Energie abführt. Der für eine ausreichende Kühlung nötige Druck $p = 2.5$ bar dieses Trägergases erlaubt nur den gepulsten Betrieb der Düse, da bei permanentem Betrieb die zulässige Pumplast der Vakuumpumpen überschritten würde. Der gepulste Betrieb hat jedoch viele Nachteile, von denen an dieser Stelle nur zwei genannt werden sollen. Die Verschließung des Expansionskanals durch einen Stößel, der mit Hilfe eines Piezos bewegt wird, ist sehr aufwendig und hat einen hohen Verschleiß an den beweglichen Teilen [142]. Die Obergrenze der Repetitionsrate von Piezo-Düsen liegt bei 1000 Hz [143]. Um eine fehlerfreie Funktion der Düse über einen angemessenen Zeitraum zu gewährleisten, kann jedoch maximal eine Repetitionsrate von 250 Hz verwendet werden. Außerdem gestaltet sich das Heizen einer gepulsten Düse mit ihren beweglichen Teilen sehr schwierig und führt in den meisten Fällen zu einer Verstopfung des Expansionskanals oder zu Undichtigkeiten durch eine Verformung des Piezos.

In den ersten Versuchsreihen der Messungen an Benzol wurden gepulste Düsen mit Repetitionsraten von $R = 30$ Hz bzw. $R = 125$ Hz verwendet. Bei einem Wechsel auf die oben beschriebene kontinuierliche Düse mußte mit Rücksicht auf die Vakuumpumpen auf das Trägergas verzichtet werden. Es zeigte sich, daß eine vergleichbare Signalstärke des Ionenstroms bei einer vertretbaren Pumplast erreicht werden konnte. Die vergleichsweise schlechte Kühlung des Gases durch die verminderte Expansionsgeschwindigkeit wurde durch die erreichten Vorteile mehr als aufgewogen. Mit dem permanenten Betrieb der Düse konnte die maximale Repetitionsrate $R = 1$ kHz des Lasers ausgenutzt werden. Damit konnten wesentlich größere Datenmengen aufgenommen

werden, die durch geeignete Mittelungen zu deutlich rauschärmeren Signalen führten. Außerdem war die Heizung der Düse für schwerflüchtige Substanzen aus den oben genannten Gründen weniger problematisch.

Skimmer, Ionenoptik, Flugzeit-Massenspektrometer, Reflektron und Ionendetektor

Auf die Beschreibung von Skimmer, Ionenoptik, Flugzeit-Massenspektrometer und Ionendetektor soll hier verzichtet werden, da deren Funktionsweise in Abschnitt 3.1.1 bereits kurz diskutiert wurde. Die Beschreibung des Reflektrons und eine detaillierte Diskussion der anderen Komponenten ist in den Arbeiten von SIXT und HELLERER zu finden [140, 141]

Das Pumpsystem

Auf die Beschreibung des differentiellen Pumpsystems zur Evakuierung der Apparatur soll im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden. Eine ausführliche Beschreibung ist in der Arbeit von SIXT [140] zu finden.

3.2.2 Lasersystem

Das hier verwendete Lasersystem liefert durchstimmbare UV fs-Laserpulse mit einer Pulsdauer von $\tau = 200$ fs in einem Spektralbereich von $\lambda = 280$ nm bis $\lambda = 230$ nm (Abb. 3.13). Die fs-Laserpulse werden in einem Ti:Sa-Oszillator (MIRA BASIC, COHERENT) erzeugt, der von einem Ar⁺ Laser (INNOVA 310, COHERENT) gepumpt wird. Ein Nd:YLF Laser (SUPERMERLIN, SPECTRA PHYSICS) pumpt ein Nachverstärkungssystem (SUPER-SPITFIRE, SPECTRA PHYSICS) für die infraroten fs-Laserpulse. Anschließend wird das Laserbündel geteilt und in zwei voneinander unabhängigen Parametrien (TOPAS, LIGHT CONVERSION, jeweils optisch parametrischer Generator und Verstärker) in den fern-infraroten Spektralbereich durchstimmbare konvertiert. Die fern-infraroten fs-Laserpulse werden dann mit dem ursprünglichen Laserlicht in einem Mischprozeß (Summenfrequenzerzeugung) in den sichtbaren Spektralbereich konvertiert und anschließend in den ultravioletten (UV) Spektralbereich frequenzverdoppelt. Durch die Aufteilung der Laserbündel werden zwei getrennt durchstimmbare Laserlichtquellen erzeugt, die im Experiment als Anregungs- (Pump) und Abfrage- (Probe) Laserpulse mit verschiedenen Zentralwellenlängen zur Verfügung stehen. Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften des

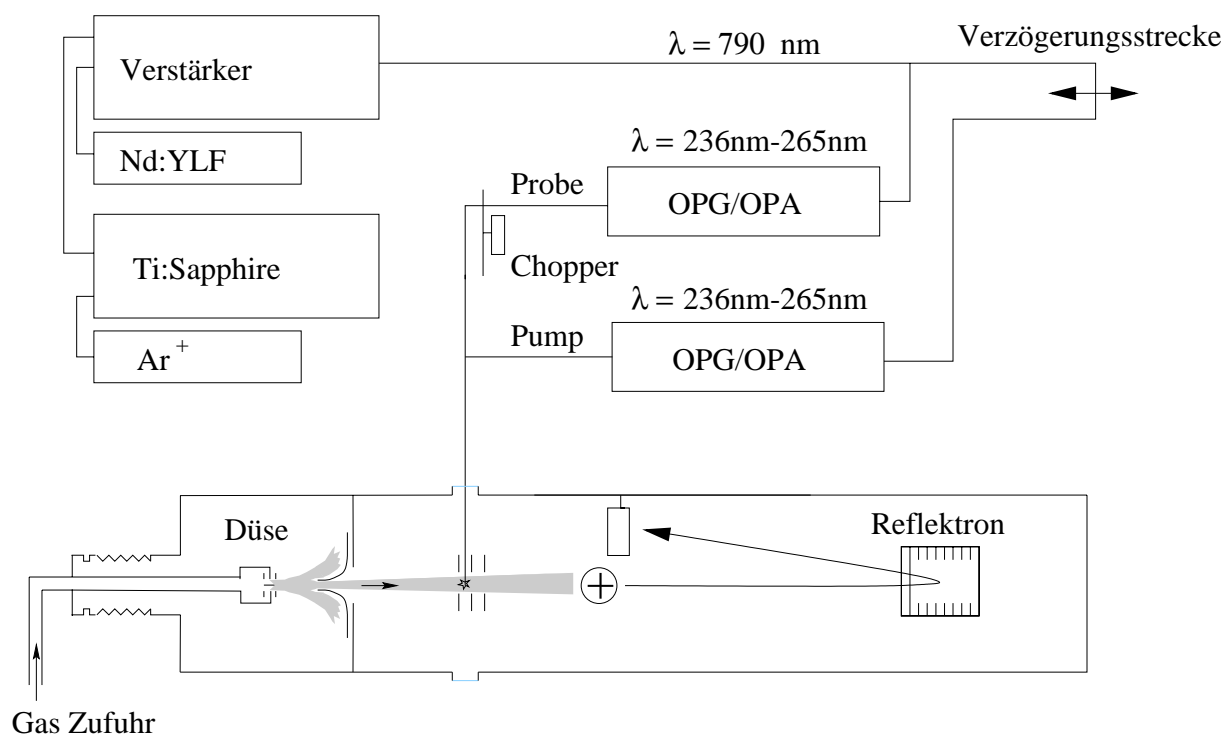


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau des fs-Lasersystems und der Molekularstrahlapparatur.
Für eine genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten siehe Text.

Laserlichtes nach Passieren der jeweiligen Komponenten gibt Tabelle 3.1. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Komponenten und deren Funktionsweise ist in der Diplomarbeit von HELLERER [141] zu finden.

3.2.3 Datenaufnahme

Für die Datenaufnahme wurde ein computergestütztes Meßprogramm entwickelt, das in Zusammenarbeit mit LEHR entwickelt wurde. Die genaue Beschreibung des Programms ist in seiner Dissertationsarbeit zu finden [144]. Mit dem hier beschriebenen System wurden sowohl Pump-Probe Spektren als auch fs-Massenspektren aufgezeichnet. Das Programm steuert die Verzögerungszeit zwischen dem Pump und dem Probe Laserpuls über eine mechanische Verstelleinheit (Länge 30 cm) und nimmt das durch einen *Boxcar*-Integrator (SR 250, STANFORD RESEARCH SYSTEMS) integrierte Ionensignal getriggert auf. Zu diesem Zweck wird das Signal bei jeder Position der Verstelleinheit über eine gewünschte Anzahl von Laserpulsen (ca. 3000)

Komponente:	Produktname:		
	Mira	Superspitfire	TOPAS
Pulsdauer FWHM [fs]	80	85	200
Zentralwellenlänge [nm]	790	792	230-280
Pulsenergie	10 nJ	1.8 mJ	50 μ J
Spektrale Breite FWHM [nm]	12	9	1
Repetitionrate [kHz]	76 000	1	1
Strahlquerschnitt [mm]	0.8	10	5

Tabelle 3.1: Charakteristika des fs-Lasersystems.

gemittelt und zusammen mit der Position gespeichert. Mehrere Scans der gleichen Messung sind möglich und werden automatisch miteinander verrechnet. Bei der Aufnahme der Daten wurde der 'Referenzmodus' gewählt. In diesem Modus wird nach jeder Pump-Probe Anregung zusätzlich das Ionensignal des Pump Laserpulses bei geblocktem Probe Laserpuls getrennt in einer eigenen Spur aufgenommen und dient als Referenzsignal. Durch Normierung des eigentlichen Signals auf die Referenz konnten Einflüsse, die auf Langzeit-Intensitätsschwankungen des Lasers oder Dichteschwankungen des Molekularstrahls zurückzuführen sind, minimiert werden.

Für die Aufnahme von fs-Massenspektren wurde ein Viel-Kanal-Analysator (SR 430, STANFORD RESEARCH SYSTEMS) verwendet. Das Massenspektrometer registriert die Ionenmassen gemäß ihrer Flugzeiten, so daß jedem Kanal des Analysators ein bestimmtes Zeitfenster, entsprechend der Masse, zugewiesen werden kann. Die Zeitfenster wurden so klein gewählt, daß die Auflösung durch das Spektrometer limitiert wurde. Der Zeitnullpunkt wurde durch den UV fs-Laserpuls festgelegt. Die gemessenen Flugzeiten der untersuchten Moleküle lagen unter $t_F = 100 \mu s$ und damit deutlich unterhalb des zeitlichen Abstands zweier aufeinander liegender Laserpulse. Dies ermöglichte die Berücksichtigung jedes einzelnen Laserpulses. Die einzelnen Kanäle wurden über ca. 10 000 Laserpulse summiert, ausgelesen und gespeichert.

3.2.4 Laserpuls-Charakterisierung

Neben der Zentralwellenlänge, die mit einem Spektrometer bestimmt wurde ist, ist die Laserpulsdauer die charakteristische Größe eines fs-Laserpulses. Diese limitiert die Zeitauflösung in einem Pump-Probe Experiment und muß daher bestimmt werden. Im allgemeinen werden kon-

ventionelle Autokorrelatoren verwendet, die für die Bestimmung der Dauer der Laserpulse bei der fundamentalen Wellenlänge des Ti:Sa-Oszillators (790 nm) entwickelt wurden. Dazu wird ein Laserbündel durch einen Strahlteiler in zwei unterschiedliche Bündel geteilt und nach einer definierten Verzögerungsstrecke wieder überlagert. Eine der beiden Verzögerungsstrecken ist in ihrer Länge variabel und bestimmt somit den Laufzeitunterschied zwischen den Laserpulsen. Die Detektion des Autokorrelationssignals geschieht i.a. über einen nichtlinearen Prozeß [145]. Bei der Autokorrelation zweiter Ordnung, welche die am häufigsten verwendete Methode darstellt, wird meistens die Frequenzverdoppelung in einem nichtlinearen Kristall (BBO oder LBO) genutzt. Ab einer Wellenlänge von $\lambda = 380$ nm absorbieren diese Kristalle jedoch das frequenzverdoppelte Licht. Damit ist diesem Prozeß eine spektrale Obergrenze gesetzt. Um trotzdem Autokorrelationen in diesem Spektralbereich zu messen, wurden unter anderem folgende Techniken erfolgreich angewendet: Zwei-Photonen Absorption [146], Frequenzverdoppelung an Oberflächen [147] und Zwei-Photonen Lumineszenz [148]. Die Ausnutzung von Prozessen dritter Ordnung zur Bestimmung der Pulslänge, wie der optische Kerr-Effekt, wurde ebenfalls beschrieben [149]. Eine weitere Möglichkeit zur Aufzeichnung einer Autokorrelation stellt die nichtresonante Zwei-Photonen Absorption in einem Halbleiter als Detektor dar. Hierbei werden Halbleiter verwendet, deren Bandlücke größer ist als die einfache, aber kleiner als die doppelte Energie eines Photons. Ein solches System stellt nun im Idealfall einen Detektor dar, dessen Stromsignal mit zunehmender Lichtintensität quadratisch steigt. Dieses Verhalten wurde im infraroten Spektralbereich bereits von REIT ET AL. mit einer Leuchtdiode (AlGaAs) als nichtlinearem Detektor gezeigt [150]. Bei Wellenlängen unter 300 nm muß die Bandlücke (E_g) mehr als 4 eV betragen. Das Material erhält damit Isolatoreigenschaften. Eine störungsfreie Bandlücke von mehreren eV ist jedoch schwer herzustellen, dennoch wurden Autokorrelationen basierend auf einer Zwei-Photonen Absorption im ultravioletten Spektralbereich mit Diamant ($E_g = 5.4$ eV) [151] und Quarzglas ($E_g = 9$ eV) [152] dokumentiert.

Im Rahmen seiner Diplomarbeit konnte HELLERER [141] das nichtlineare Absorptionsverhalten von epitaktischen Schichten aus Aluminiumnitrat (AlN) im UV Spektralbereich zeigen. Diese Schichten zeichnen sich durch eine Bandlücke von 6.2 eV aus und erhöhen ihre Leitfähigkeit um Größenordnungen bei der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von $\lambda < 200$ nm. Ähnliche epitaktische Schichten wurden bereits erfolgreich für die Verwendung als Photodetektoren hergestellt [153, 154]. Die quadratische Abhängigkeit des Signals von der Intensität des Lichtes, konnte für fs-Laserpulse zwischen 280 nm und 230 nm gezeigt werden.

Um nun Autokorrelationen der verwendeten Laserpulse messen zu können, wurde ein interferometrischer Autokorrelator aufgebaut, der nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometer funktioniert. Die technischen Details sind in der Diplomarbeit von HELLERER [141] beschrie-

ben. Der Vorteil einer interferometrischen Autokorrelation im Vergleich zu einer Intensitätsautokorrelation besteht in der zusätzlichen Phaseninformation der fs-Laserpulse und ermöglicht somit auch die Detektion eines *Chirps* [145]. Abb. 3.14 zeigt die interferometrische Autokorrelation, die mit einer Leuchtdiode (AlGaAs) als nichtlinearem Detektor aufgezeichnet wurde. Die Interferenzen können bei einer zentralen Wellenlänge von 790 nm sehr gut aufgelöst werden. Die Halbwertsbreite der Autokorrelation wurde zu 135 fs bestimmt. Unter der Annahme von gaußförmigen Laserpulsen wurde eine Pulslänge von 80 fs berechnet. Das Verhältnis zwischen dem maximalen Signal und dem Untergrund (kein zeitlicher Überlapp der Laserpulse) ist 6 : 1. Dieser Wert liegt nahe bei 8 : 1, wie er aus theoretischen Überlegungen heraus gefordert wird.

In Abb. 3.15 wird das Ergebnis der Autokorrelation von UV fs-Laserpulsen ($\lambda = 268$ nm) gezeigt. Als Detektor wurde ein AlN Halbleiter verwendet. Das Verhältnis zwischen maximalem Signal und dem Untergrund beträgt 2 : 1, wie es bei einer Autokorrelation erster Ordnung zu erwarten ist. Das bedeutet, daß die Zwei-Photonen Absorption in zwei zeitlich getrennten Schritten über ein genügend langlebiges Zwischenniveau erfolgt sein muß. Der Halbleiter verhält sich somit innerhalb der Lebensdauer dieser Niveaus linear. Zwischenniveaus werden üblicherweise auf Störstellen in der Kristallstruktur zurückgeführt, sei es durch Verunreinigungen des Materials oder andere Gitterfehler wie Korngrenzen, etc. Eine Verbesserung dieser Materialien und damit eine Verringerung der Störstellen, ist von Seiten des Walter-Schottky-Instituts geplant. Die in Abb. 3.15 dargestellte Messung ist somit nicht *Chirp* selektiv, allerdings sagt sie etwas über die Kohärenzlänge des Laserpulses aus. Ein Fourier-transform-limitierter Puls hat diese Länge als Pulsdauer. Diese Information läßt sich auch durch die spektrale Breite des Pulses gewinnen, welche die Fourier-transformierte der Kohärenzlänge darstellt. Bei der Transformation geht aber die Pulsform als konstanter Faktor ein, der zu einer Unsicherheit im Ergebnis führt, weil die reale Pulsform von der angenommenen abweichen kann. Der Vorteil der hier genannten Messung besteht nun darin, daß sie in der Zeitdomäne stattfindet und die erwähnte Unsicherheit wegfällt.

Wie bereits diskutiert wurde, ist eine nichtresonante Zwei-Photonen Absorption geeignet, eine Autokorrelation bzw. Kreuzkorrelation aufzunehmen und damit die Pulslänge zu bestimmen. Der erste elektronische Zustand von Benzol liegt höher als die halbe Ionisationsenergie (74555 cm^{-1}). Daher ist Benzol geeignet, um eine Kreuzkorrelation zwischen zwei UV fs-Laserpulsen aufzunehmen. Dazu wurde eine Pump Photonenenergie von 37300 cm^{-1} gewählt, da diese kleiner ist als die reine elektronische Übergangsenergie in den S_1 Zustand von 38086 cm^{-1} . Für die Photonenenergie des Probe Pulses wurde ebenso der Wert von 37300 cm^{-1} gewählt, da diese ausreichend ist, um die Ionisationssenergie (IE) in einer Zwei-Photonen Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand zu erreichen. In Abb. 3.16 ist das Ionensignal auf einer fs Zeitskala als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Puls dargestellt. Die mit dieser

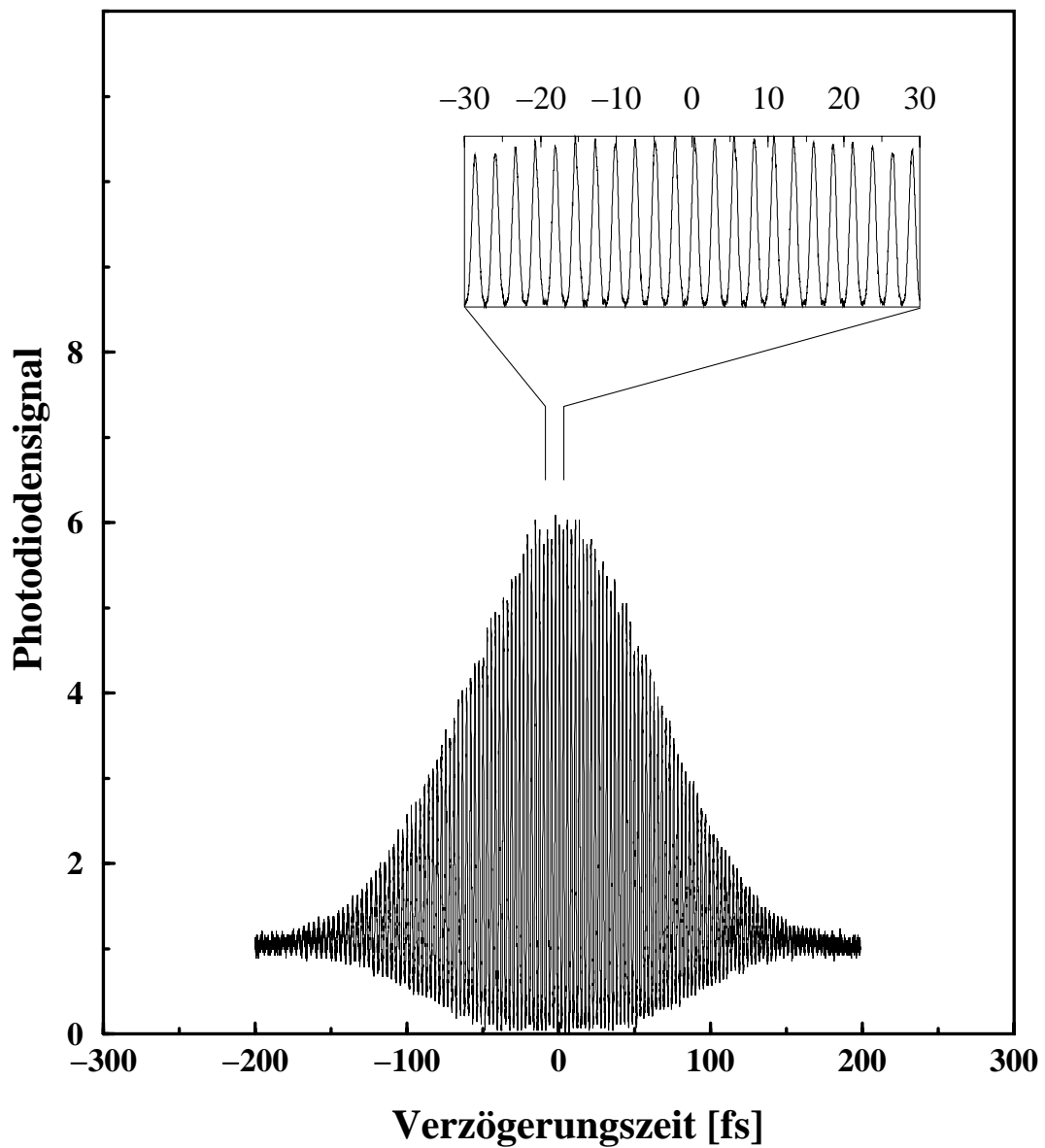


Abbildung 3.14: Interferometrische Autokorrelation zweiter Ordnung der IR fs-Lichtpulse des Ti:Sa-Oszillators bei einer Wellenlänge von 790 nm.

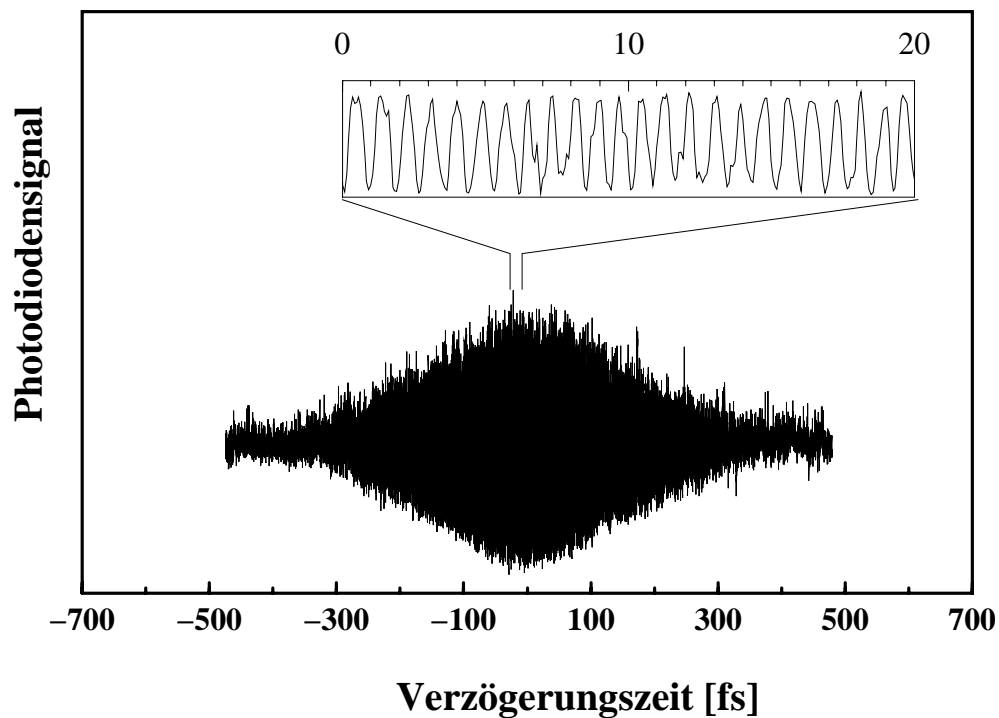


Abbildung 3.15: Interferometrische Autokorrelation erster Ordnung der UV fs-Laserpulse ($\lambda = 268 \text{ nm}$).

Methode erhaltene Überhöhung stellt eine Kreuzkorrelation zwischen dem Pump und dem Probe Puls dar, da kein reeller Zwischenzustand mit endlicher Lebensdauer in die Zwei-Photonen Anregung mit einbezogen ist. Das Verhältnis zwischen der Grundlinie (keine zeitliche Überlappung der Pulse) und dem Maximum der Überhöhung ist nahe dem erwarteten Wert von 1:3. Die gefundene Pulsbreite von 275 fs (FWHM) entspricht unter der Annahme einer Autokorrelation zweiter Ordnung einer Pulslänge von etwa 200 fs, wenn die Pulsform als gaußförmig vorausgesetzt wird. Dieser Wert ist nicht größer als der durch das Fourier-transform-Limit erwartete. Wegen dieses experimentellen Ergebnisses kann davon ausgegangen werden, daß die UV fs-Laserpulse keinen *Chirp* besitzen.

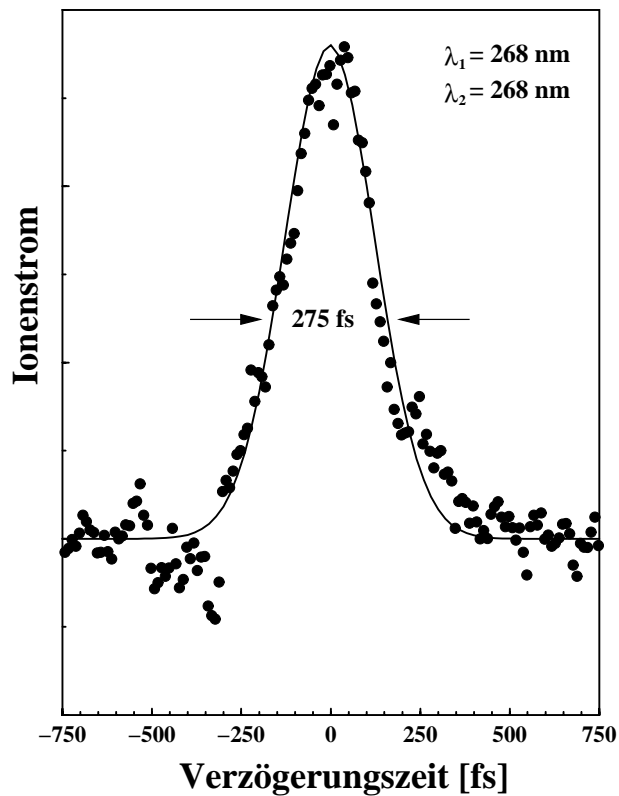


Abbildung 3.16: Kreuzkorrelation der beiden UV fs-Laserpulse, die durch eine nichtresonante Pump-Probe Ionisation des Benzol-Moleküls aufgenommen wurde. Die gemessene Breite von 275 fs entspricht einer Pulslänge von 200 fs unter der Annahme einer Kreuzkorrelation zweiter Ordnung von gaußförmigen Pulsen.

Kapitel 4

Grundlagen der optischen Spektroskopie

Die Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften von molekularen Systemen mittels Ein- oder Zwei-Photonen Spektroskopie ergibt komplementäre Informationen. Dies liegt an den unterschiedlichen Auswahlregeln für Ein- und Zwei-Photonen Übergänge, die in diesem Kapitel zusammengefaßt werden. Rotationsaufgelöste Spektren stellen die Basis für eine Strukturanalyse dar. In komplexen Systemen ermöglicht erst die computergestützte Simulation die Interpretation experimenteller Spektren und die Ermittlung der Rotationskonstanten von Molekülen bzw. Molekül-Clustern. Zusätzlich ist in diesen komplexen Spektren auf diese Weise auch die detaillierte Analyse der Linienbreite einzelner Übergänge möglich. Dies führt zur Information über die Nanosekunden-Dynamik der angeregten Zustände. Um auch schnellere Zerfälle angeregter Zustände beschreiben zu können, wird anschließend im Rahmen der 'rotating wave' Näherung die Dynamik in einem Mehr-Niveau System mit ultraschnellem fs-Zerfall behandelt. Ein wichtiges Ergebnis ist die Beschreibung von Zerfallszeiten, die im Bereich der Pulslänge des anregenden Lasers liegen.

Eine Übersicht über die hier vorgestellte Darstellung der quantenmechanischen Beschreibung eines Moleküls ist beispielsweise in Referenz [155] zu finden. Einen zusammenfassenden Überblick über die Ein- und Zwei-Photonen Spektroskopie und deren Auswahlregeln wird in den Referenzen [156, 157] gegeben.

4.1 Quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls

Die Grundbausteine von Molekülen sind Atomkerne und Elektronen. Da Moleküle bei Energiezufuhr in Atome dissoziieren können, sind diese naheliegenderweise als Bindungszustände von Atomen anzusehen. Die Bestimmung der Energieniveaus eines molekularen Systems ist erheblich komplizierter als bei Atomen. Neben der höheren Anzahl von zu beschreibenden Teilchen ist ein weiteres Problem, daß sich die Elektronen in einem von mehreren Atomkernen erzeugten, anziehenden, nicht kugelsymmetrischen Potential bewegen, was die Lösung der Schrödinger-Gleichung, die die Energieeigenzustände des Systems beschreibt, erheblich erschwert:

$$E_{Mol}|\psi\rangle = H_{Mol}|\psi\rangle. \quad (4.1)$$

Der Hamilton Operator H_{Mol} beschreibt die kinetische und potentielle Energie der Teilchen und kann daher als

$$H_{Mol} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \frac{\partial^2}{\partial_j^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial_i^2} + V(t) \quad (4.2)$$

mit

$$V(t) = V_{ee}(t) + V_{eK}(t) + V_{KK}(t) \quad (4.3)$$

dargestellt werden, wobei die potentielle Energie der Teilchen, die durch die Coulombwechselwirkung verursacht wird, nach Elektron-Elektron- ($V_{ee}(t)$), Elektron-Kern- ($V_{eK}(t)$) und Kern-Kern-Wechselwirkung ($V_{KK}(t)$) unterschieden werden kann.

Die ersten beiden Terme in Gleichung 4.2 beschreiben die kinetische Energie der Atomkerne und der Elektronen. Die Elektronenmasse m_e verhält sich im Vergleich zu den Kernmassen M_j :

$$\frac{m_e}{M_j} \approx 10^{-3} - 10^{-5}. \quad (4.4)$$

Aufgrund ihrer höheren Masse bewegen sich die Atomkerne erheblich langsamer und die Elektronen ‘spüren’ zu jedem Zeitpunkt effektiv ein statisches Potential. Durch die langsame Bewegung der Kerne werden die elektronischen Wellenfunktionen adiabatisch deformiert. Damit läßt sich eine effektive Schrödinger-Gleichung für die Kerne angeben, die Born-Oppenheimer-Gleichung [158], die hier nur qualitativ diskutiert werden soll. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems kann durch einen Produktansatz aus einer reinen elektronischen und einer Kernwellenfunktion beschrieben werden. Damit ergibt sich neben der Coulomb-Abstoßung der Kerne und einer von den Kernorten parametrisch abhängigen Energie der Elektronen ein effektives Potential für die Kerne. Deren Gleichgewichtskordinaten ergeben sich aus den Minima dieses effektiven Potentials, die Schwingungsfrequenz aus der zweiten Ableitung nach den Kernkoordinaten desselben. Mit Hilfe dieser Näherung kann auch leicht gezeigt werden, daß die möglichen Bewegungen der Kerne eines Moleküls, Rotation und Vibration, von der elektronischen Anregung energetisch klar getrennt werden können:

$$E_{rot} \approx \sqrt{\frac{m_e}{M}} E_{vib} \approx \frac{m_e}{M} E_{el}. \quad (4.5)$$

Die Translation soll in der energetischen Abschätzung keine Rolle spielen, da sie stark von äußeren Einflüssen abhängt. Mit diesem Resultat können elektronische Zustände, Vibrations- und Rotationszustände mit einer geeigneten Basis in guter Näherung separiert werden:

$$E_{Mol} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}. \quad (4.6)$$

Die Gesamtenergie eines Zustands läßt sich als Summe der elektronischen Energie, der Vibrations- und Rotationsenergie darstellen. Dementsprechend ist die Gesamtwellenfunktion (ψ_{Ges}) das Produkt aus elektronischer Wellenfunktion (ψ_{el}), Vibrations- (ψ_{vib}) und Rotationswellenfunktion (ψ_{rot}). Die Born-Oppenheimer-Näherung ist oft nicht ausreichend und zusätzliche Kopplungen zwischen den verschiedenen Wellenfunktionen müssen zur Beschreibung experimenteller Ergebnisse beachtet werden. Diese können z.B. die Vibrations-Rotations-Wechselwirkung über die Coriolis-Kopplung [159, 160] oder die Wechselwirkung zwischen der elektronischen Wellenfunktion und einer Vibration, die Herzberg-Teller-Kopplung [161, 162], sein. Letztere wird in dieser Arbeit für die Betrachtung der möglichen Übergänge in Benzol (Abschnitt 5.2), Fluorbenzol (Abschnitt 5.3) und Benzonnitril (Abschnitt 8.2) noch von Bedeutung sein. Die Symmetriebedingungen, die bei einer Herzberg-Teller-Kopplung gelten müssen, sollen im Rahmen dieser Arbeit nur kurz dargestellt werden.

In einem Molekül können in Abhängigkeit von der eingestrahnten Photonenenergie Rotations-, Schwingungs- und elektronische Zustände oder Kombinationen aus diesen geändert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden elektronische Übergänge betrachtet. Je nach Auflösungsvermögen des verwendeten Laserlichtes werden zusätzlich noch einzelne Schwingungen selektiert. Diese Übergänge werden auch als vibronische Übergänge bezeichnet. Wird die spektrale Auflösung weiter gesteigert, so können zusätzlich zum elektronischen und Schwingungsübergang auch einzelne Rotationsübergänge untersucht werden. Solche Übergänge werden in der Spektroskopie auch rovibronische Übergänge genannt.

Ein vibronischer Übergang ist erlaubt, wenn

$$\Gamma(\psi'_{Ges}) \otimes \Gamma(Op) \otimes \Gamma(\psi''_{Ges}) \supset \Gamma^1 \quad (4.7)$$

gilt. $\Gamma(\psi''_{Ges})$ und $\Gamma(\psi'_{Ges})$ stellen die Symmetrie des Anfangs- bzw. des Endzustands dar, $\Gamma(Op)$ die Symmetrie des Übergangsoperators. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung können nur vibronische Progressionen von erlaubten elektronischen Übergängen auftreten, die totalsymmetrische Schwingungsspezies enthalten, da sonst das Überlappintegral der Schwingungen ($\langle \psi''_{Vib} | \psi'_{Vib} \rangle$) verschwindet. Es wurden jedoch bei mehratomigen Molekülen vibronische Übergänge beobachtet, die nicht-totalsymmetrische Schwingungen enthalten. Ein Formalismus, der diese Übergänge erklärt, wurde von HERZBERG UND TELLER beschrieben [161, 162]. Bei der sogenannten Herzberg-Teller-Kopplung muß bei dem elektronischen Übergangsmoment nun auch die Bewegung der Atomkerne mit einbezogen werden, hängt also nicht mehr nur von deren Gleichgewichtslage ab. Eine moderne Beschreibung dieses Formalismus ist in Referenz [162] enthalten. Unter der Voraussetzung, daß Bedingung 4.7 nicht gilt, kann ein Übergang durch eine Schwingung (Q) induziert werden, indem sie Oszillatorstärke eines anderen elektronischen Zustands (ψ^k) mit geeigneter Symmetrie, einmischt. Für die Symmetrien der entsprechenden Wellenfunktionen und Übergangsoperatoren muß nun folgendes gelten:

$$\Gamma(\psi^k) \otimes \Gamma(Op) \otimes \Gamma(\psi'') \supset \Gamma^1 \quad (4.8)$$

und

$$\Gamma(\psi^k) \otimes \Gamma(Q) \otimes \Gamma(\psi') \supset \Gamma^1. \quad (4.9)$$

Der bei dieser Kopplung eingemischte Zustand ψ^k muß neben der richtigen Symmetrie ausreichende Oszillatorstärke besitzen, um den schwingungsinduzierten Übergang im Spektrum nach-

weisbar zu machen. Ebenso darf er in seiner Energie nicht allzuweit entfernt liegen, da es bei den leicht berechenbaren Übergangsstärken einen Resonanznenner gibt. Diese beiden Bedingungen bestimmen im wesentlichen die Intensität des schwingungsinduzierten Übergangs.

4.2 Rotationsaufgelöste Spektroskopie

Die Grundlagen der Wechselwirkung von Atom- bzw. Molekülsystemen mit elektromagnetischen Wechselfeldern sind eines der Standardprobleme der Quantenmechanik, das eingehend in der zusammenfassenden Literatur behandelt wird (siehe u.a. Referenzen [163–167]). Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur einige spezielle Punkte aufgezeigt werden, die für das Verständnis notwendig sind.

Die Wechselwirkung zwischen Licht und einem molekularen System wird i.a. als Störung betrachtet. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Störung klein ist und somit die Eigenfunktionen des gestörten Systems nach den Eigenfunktionen des ungestörten Systems entwickelt werden können. Unter diesen Voraussetzungen kann die Ein-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit unter Berücksichtigung der Dipolnäherung in der Störungstheorie erster Ordnung angegeben werden [155, 168]:

$$W_{f \leftarrow 0}^{(1)} \sim I |\langle \psi_f | \vec{\epsilon} \vec{\mu} | \psi_0 \rangle|^2. \quad (4.10)$$

Dabei ist I die Intensität des Lichtes mit der Polarisation $\vec{\epsilon}$, dem molekularen Dipoloperator $\vec{\mu}$ und ψ_0 bzw. ψ_f der Anfangs- bzw. Endzustände.

In der Störungstheorie zweiter Ordnung [155, 168] kann unter anderem die Zwei-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt werden. Die hier folgenden Überlegungen sind in Referenz [156, 157] ausführlich dargestellt.

$$W_{f \leftarrow 0}^{(2)} \sim I_r I_s \left| \sum_m \frac{\langle \psi_f | \vec{\epsilon}_r \vec{\mu} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \vec{\epsilon}_s \vec{\mu} | \psi_0 \rangle}{E_m - h\nu_s} + \frac{\langle \psi_f | \vec{\epsilon}_s \vec{\mu} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \vec{\epsilon}_r \vec{\mu} | \psi_0 \rangle}{E_m - h\nu_r} \right|^2. \quad (4.11)$$

I_r und I_s sind die Intensitäten zweier Lichtfelder mit den Frequenzen ν_r und ν_s und Polarisationen $\vec{\epsilon}_r$ und $\vec{\epsilon}_s$. Die Summation erfolgt über alle Zustände ψ_m mit der Energie E_m . Sind für alle Zustände des Moleküls die Nenner in Gleichung 4.11 groß, so ist die Zwei-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit gering, was in der Praxis bei Molekülen wie Benzol für Übergänge

zum S_1 -Zustand zutrifft. Die Zwei-Photonen Anregung erfolgt in diesem Fall über einen virtuellen Zwischenzustand. Wegen der Abhängigkeit von $W_{f \leftarrow 0}^{(2)}$ vom Produkt der Lichtintensitäten und der geringen absoluten Größe der Übergangswahrscheinlichkeit kann der Zwei-Photonen Übergang in der Gasphase nur mit intensivem Laserlicht nachgewiesen werden. Obwohl die Möglichkeit eines solchen Übergangs bereits 1929 von GÖPPERT theoretisch vorhergesagt wurde [169], gelang der experimentelle Nachweis erst 1961 durch KAISER UND GARRETT [170] in einem CaF_2 Kristall der mit Eu^{++} Ionen dotiert war. Die erste Zwei-Photonen Absorption eines Moleküls in der Gasphase wurde von HOCHSTRASSER, WESSEL UND SUNG beobachtet [171]. Die erste Zuordnung eines molekularen Zwei-Photonen Spektrums in der Gasphase wurde von WUNSCH, NEUSSER UND SCHLAG 1975 veröffentlicht [172].

Unter Verwendung des Übergangsoперators M_{rs} kann Gleichung 4.11 in folgender, vereinfachter Form geschrieben werden:

$$W_{f \leftarrow 0}^{(2)} \sim |\langle \psi_f | M_{rs} | \psi_0 \rangle|^2. \quad (4.12)$$

Der Übergangsoперator M_{rs} ist als Komponenten eines 3×3 Tensors definiert und hat folgende Form:

$$M_{rs} = \sum_m \frac{r_s |\psi_m\rangle \langle \psi_m| r_r}{E_m - h\nu_s} + \frac{r_r |\psi_m\rangle \langle \psi_m| r_s}{E_m - h\nu_r}. \quad (4.13)$$

Die Indizes r und s wurden neu eingeführt, um die Richtung der Polarisation der beiden Photonen $\vec{\epsilon}_r$ und $\vec{\epsilon}_s$ auf einfache Weise unterscheiden zu können. Aus dem Vergleich von 4.13 mit 4.11 wird deutlich, daß die Größen r_r und r_s die Projektionen des elektronischen Dipoloperators auf die Richtungen von $\vec{\epsilon}_r$ bzw. $\vec{\epsilon}_s$ sind.

Die Polarisation des einfallenden Lichtes ist auf das raumfeste Laborkoordinatensystem bezogen, während \vec{r} in molekülfesten Koordinaten definiert ist. Da es sich bei Molekülen in der Gasphase um statistisch verteilte, nicht orientierte Teilchen handelt, ist eine einfache Umwandlung des Laborkoordinatensystems in das Molekülkoordinatensystem möglich. Es ist von Vorteil, \vec{r} auf molekülfeste Koordinaten zu beziehen, da nur bei molekülfesten Koordinaten Symmetrieüberlegungen zur Ableitung von Auswahlregeln herangezogen werden können.

Unter Berücksichtigung der *vanishing integral rule* [173] kann nun leicht gezeigt werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{f \leftarrow 0}^{(2)}$ nur dann von Null verschieden ist, wenn die Verknüpfung der Integranden von Gleichung 4.12 die totalsymmetrische Darstellung enthält:

$$\Gamma(\psi_f) \otimes \Gamma(M_{rs}) \otimes \Gamma(\psi_0) \supset \Gamma^1. \quad (4.14)$$

Weiterhin kann angenommen werden, daß die Wellenfunktion des Grundzustands ψ_0 totalsymmetrisch ist ($\Gamma(\psi_0) = \Gamma^1$), da diese Annahme für die meisten Moleküle gerechtfertigt ist. Eine Ausnahme bilden die sogenannten Radikale, die ein ungepaartes Valenzelektron besitzen. Unter diesen Voraussetzungen und unter Verwendung des *großen Orthogonalitätstheorems* [173] kann nun gezeigt werden, daß die Übergangswahrscheinlichkeit nur dann von Null verschieden ist, wenn $\Gamma(M_{rs}) = \Gamma(\psi_f)$. Dies gilt, wenn ψ_f und eine der Komponenten des Tensors M_{rs} zur gleichen irreduziblen Darstellung gehören. Dies ist der Fall, wenn M_{rs} eine Komponente enthält, welche gleiche Symmetrie besitzt wie ψ_f . Daher wird das tensorielle Übergangsmatrixelement in einem Satz von Tensoren entwickelt, deren Symmetrie den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls entspricht. In Tabelle 4.2 sind zwei Beispiele für eine solche Entwicklung der tensoriellen Übergangselemente für die Punktgruppen D_{2h} und D_{6h} dargestellt, die in dieser Arbeit noch von Bedeutung sein werden.

Analoge Untersuchungen wurden für die verschiedenen Punktgruppen durchgeführt. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick, welche Symmetrie die Endzustände in Abhängigkeit der Form des tensoriellen Übergangselements haben müssen, damit ein Übergang aus dem totalsymmetrischen Grundzustand möglich ist.

Eine analoge Herleitung kann auch für den Ein-Photonen Übergang aus Gleichung 4.10 durchgeführt werden. Unter Verwendung der *vanishing integral rule* [173] und der Symmetrieeigenschaften des Dipoloperators können die Symmetrierassen der möglichen Ein-Photonen Übergänge bestimmt werden. Ein Vergleich der Symmetrierassen der möglichen Zwei-Photonen Übergänge (Tabelle 4.2) mit den Symmetrierassen der nach der elektronischen Dipolnäherung möglichen Ein-Photonen Übergänge, welche den Übergangsdipolmomenten längs der molekülfesten Achsen x,y und z (Tabelle 4.3) entsprechen, ergibt, daß diese beiden Methoden zueinander komplementär sind. Die Untersuchung eines molekularen Systems mit den komplementären Methoden der Ein-Photonen Absorption und der Zwei-Photonen Spektroskopie kann also zur Aufklärung molekularer Eigenschaften führen. Beispielsweise können unterschiedliche Schwingungen untersucht werden, was zum Verständnis der Symmetrieeigenschaften eines Moleküls beiträgt.

Die tensoriellen Übergangsmatrixelemente hängen vom Winkel ab, den das Übergangsmoment des Moleküls mit der Polarisation der Anregung \vec{e}_r und \vec{e}_s bildet. Moleküle in der Gasphase sind aber nicht orientiert und damit statistisch verteilt. Die Transformation, die das molekülfeste in das raumfeste Koordinatensystem wandelt, führt zu den Auswahlregeln für Rotationsübergänge.

Punktgruppe D_{2h}	
$A_g = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_2 & 0 \\ 0 & 0 & s_3 \end{pmatrix}$	$B_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & s_4 & 0 \\ s_5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Punktgruppe D_{6h}	
$A_g = \begin{pmatrix} s_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_2 & 0 \\ 0 & 0 & s_3 \end{pmatrix}$	$A_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & s_3 & 0 \\ -s_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$E_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & s_4 \\ 0 & 0 & -is_4 \\ s_5 & -is_5 & 0 \end{pmatrix}$	<i>und</i> $\begin{pmatrix} 0 & 0 & s_4^* \\ 0 & 0 & is_4^* \\ s_5^* & is_5^* & 0 \end{pmatrix}$
$E_{2g} = \begin{pmatrix} s_6 & -is_6 & 0 \\ -is_6 & -s_6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	<i>und</i> $\begin{pmatrix} s_6^* & is_6^* & 0 \\ is_6^* & -s_6^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Tabelle 4.1: Tensorformen der Zwei-Photonen Übergangsmatrix verschiedener Symmetrien für Moleküle der Punktgruppe D_{2h} und D_{6h} [174].

Dadurch können die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen einzelnen Rotationsniveaus berechnet werden. In dieser Arbeit soll nur die Bestimmung der Auswahlregeln ausführlich diskutiert werden. Die Berechnung der einzelnen Energieniveaus eines i.a. asymmetrischen Rotors wird zu einem späteren Zeitpunkt behandelt und ist in verschiedenen Arbeiten ausführlich beschrieben [105, 175].

Zur Berechnung von Rotationsmatrixelementen eignen sich Zirkularkoordinaten, die eine einfache Berechnung der Rotationsmatrixelemente ermöglichen und die zu einfachen Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl M und für die Projektion K des Drehimpulses \vec{J} auf die Hauptträgheitsachse führen. Durch Verwendung des Wignerschen 3j-Formalismus wird die Darstellung des Zwei-Photonen Absorptionstensors im Basissystem der Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators möglich. Für den Übergang $\psi_{J'K'M'} \leftarrow \psi_{JKM}$ gilt dann:

	Spur nicht symm.	Spur symm.	Ohne Spur nicht symm.	Ohne Spur symm.	Spur antisymm.
C_1	A				
C_i	A_g				
C_2	A		B		
C_{2h}	A_g		B_g		
C_s	A'		A''		
C_{2v}		A_1	A_2, B_1, B_2		
D_2		A	B_1, B_2, B_3		
D_{2h}		A_g	B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}		
C_4	A		E	B	
C_{4h}	A_g		E_g	B_g	
S_4		A	E	B	
C_{4v}		A_1	E	B_1, B_2	A_2
D_{2d}		A_1	E	B_1, B_2	A_2
D_4		A_1	E	B_1, B_2	A_2
D_{4h}		A_{1g}		B_{1g}, B_{2g}	A_{2g}
C_3	A		E		
S_6	A_g		E_g		
C_{3v}		A_1	E		A_2
D_3		A_1	E		A_2
D_{3d}		A_{1g}	E_g		A_{2g}
C_{3h}	A'		E''	E'	
C_6	A		E_g	E_2	
C_{6h}	A_g		E_{1g}	E_{2g}	
C_{6v}		A_1	E_1	E_2	A_2
D_{3h}		A'_1	E''	E'	A'_2
D_6		A_1	E_1	E_2	A_2
D_{6h}		A_{1g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{2g}
$C_{\infty v}$		Σ^+	Π	Δ	Σ^-
$D_{\infty h}$		Σ_g^+	Π_g	Δ_g	Σ_g^-
T		A	T	E	
T_h		A_g	T_g	E_g	
O		A_1		E, T_2	T_1
O_h		A_{1g}		E_g, T_{2g}	T_{1g}
T_d		A_1		E, T_2	T_1

Tabelle 4.2: Auswahlregeln für Zwei-Photonen Absorption in Molekülen verschiedener Punktgruppen [174].

	x	y	z		x	y	z
C_i	A_u	A_u	A_u	C_{3v}	E	E	A_1
C_2	B	B	A	D_3	E	E	A_1
C_{2h}	B_u	B_u	A_u	D_{3d}	E_u	E_u	A_{2u}
C_s	A'	A'	A''	C_{3h}	E'	E'	A''
C_{2v}	B_1	B_2	A_1	C_6	E_1	E_1	A
D_2	B_3	B_2	B_1	C_{6h}	E_{1u}	E_{1u}	A_u
D_{2h}	B_{3u}	B_{2u}	B_{1u}	C_{6v}	E_1	E_1	A_1
C_4	E	E	A	D_{3h}	E'	E'	A''_2
C_{4h}	E_u	E_u	A_u	D_6	E_1	E_1	A_2
S_4	E	E	B	D_{6h}	E_{1u}	E_{1u}	A_{2u}
C_{4v}	E	E	A_1	$C_{\infty v}$	Π	Π	Σ^+
D_{2d}	E	E	B_2	$D_{\infty h}$	Π_u	Π_u	Σ_u^+
D_4	E	E	A_2	T	T	T	T
D_{4h}	E_u	E_u	A_{2u}	T_h	T_u	T_u	T_u
C_3	E	E	A	O	T_1	T_1	T_1
S_6	E_u	E_u	A_u	O_h	T_{1u}	T_{1u}	T_{1u}
				T_d	T_2	T_2	T_2

Tabelle 4.3: Auswahlregeln für Ein-Photonen Absorption in Molekülen verschiedener Punktgruppen.

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_{J'K'M'} | M_{rs} | \psi_{JKM} \rangle &= (-1)^{M-K} \sqrt{(2J+1)} \sqrt{(2J'+1)} \times \\
 &\times \sum_{\bar{J}\lambda\lambda'} C_{\lambda}^{\bar{J}} M_{\lambda'}^{\bar{J}} \begin{pmatrix} J & J' & \bar{J} \\ K & -K & \lambda' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & J' & \bar{J} \\ M & -M' & \lambda \end{pmatrix}, \quad (4.15)
 \end{aligned}$$

wobei $C_{\lambda}^{\bar{J}}$ die Transformationsmatrizen beinhaltet und $M_{\lambda'}^{\bar{J}}$ die in den Basissatz des Drehimpulsvektors transformierte des Zwei-Photonen Absorptionstensors darstellt. Die sogenannten Wignerschen 3j-Symbole

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

sind nur dann von Null verschieden, wenn $|a_1 - a_2| \leq a_3 \leq a_1 + a_2$ und $b_1 + b_2 = b_3$ erfüllt sind. Die Grössen λ , λ' und \bar{J} sind folgende, während der Transformation eingeführte Substitutionen:

$$\lambda = M' - M = \Delta M, \quad (4.17)$$

$$\lambda = K' - K = \Delta K, \quad (4.18)$$

$$\bar{J} = 0, 1, 2. \quad (4.19)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{J'K' \leftarrow JK}$ für einen Rotationsübergang $J'K' \leftarrow JK$ kann nun durch eine Summe über alle in M und M' entarteten Zustände bestimmt werden:

$$W_{J'K' \leftarrow JK} = \sum_{MM'} |\langle J', K', M' | M_{rs} | J, K, M \rangle|^2. \quad (4.20)$$

Durch Summation über M , M' , λ' , λ und \bar{J} kann die Übergangswahrscheinlichkeit wie folgt dargestellt werden:

$$W_{J'K' \leftarrow JK} = C_0 M_0 R_0 + C_1 M_1 R_1 + C_2 M_2 R_2. \quad (4.21)$$

Jeder dieser Beiträge setzt sich aus drei Faktoren zusammen (C , M , R). Die Faktoren $C_{\bar{J}}$ enthalten keine Molekülkonstanten, sondern nur Wignersche Koeffizienten und sind somit reine Geometriefaktoren, die von der Polarisationsrichtung der zwei absorbierten Photonen abhängen [176]. In Tabelle 4.4 sind diese für die relevanten Fälle wiedergegeben. Die Rotationsfaktoren $R_{\bar{J}}$ sind ausschließlich durch die Rotation der Moleküle bestimmt. Durch Anwendung der Nebenbedingungen für die 3j-Symbole auf $R_{\bar{J}}$ können die präzisen Rotations-Auswahlregeln berechnet werden:

isotroper Anteil	$R_0 \neq 0$	für	$\Delta J = 0$	$\Delta K = 0$
antisymm. anisotroper Anteil	$R_1 \neq 0$	für	$\Delta J = 0, \pm 1$	$\Delta K = 0, \pm 1$
symm. anisotroper Anteil	$R_2 \neq 0$	für	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta K = 0, \pm 1, \pm 2$

Die hier mit R_2 bezeichneten Rotationsfaktoren sind identisch mit den meistens als $b_{J'K'}^{JK}$ bezeichneten Placzek-Teller-Koeffizienten [177], die immer dann Verwendung finden, wenn Intensitäten in Zwei-Photonen Prozessen berechnet werden. Ursprünglich wurden sie bei der quantenmechanischen Analyse des Raman-Effektes eingeführt, um die Intensität der einzelnen Banden im Rotations-Raman-Spektrum zu bestimmen.

	C_0	C_1	C_2
$\uparrow\uparrow$	$\frac{1}{3}$	0	$\frac{2}{15}$
$\circ\circ$	0	0	$\frac{1}{5}$
$\circ\circ$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{30}$

Tabelle 4.4: Geometriefaktoren C_0 , C_1 und C_2 nach Gleichung 4.21 für verschiedene Polarisationsrichtungen der zwei absorbierten Photonen.

Die Größe $M_{\bar{J}}$ stellt das Quadrat des Zwei-Photonen Übergangstensors in sphärischen Komponenten dar. Es gilt:

$$M_{\bar{J}} = |M_{\Delta K}^{\bar{J}}|^2, \quad (4.22)$$

mit $\Delta K \leq \bar{J}$.

Mit den hier dargestellten Auswahlregeln für Rotationsübergänge können nun Spektren simuliert werden, wenn die Lösung der Energieeigenwerte für einen i.a. asymmetrischen Rotor bekannt ist. Dazu wurden die in der Arbeitsgruppe vorhandenen Simulationsprogramme modifiziert. In einer solchen Simulation werden zunächst alle möglichen Energiezustände im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand aus den angegebenen Rotationskonstanten berechnet. Anschließend werden die unterschiedlichen Energieniveaus des Grundzustands mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung, dem Entartungsfaktor und der kernspinstatistischen Gewichte besetzt. Nun wird von jedem besetzten Niveau des Grundzustands unter Ausnutzung der Auswahlregeln geprüft, ob ein Übergang in ein Rotationsniveau des angeregten Zustands möglich ist. Hier wurden die entsprechenden Auswahlregeln für die Zwei-Photonen Absorption eingeführt. Eine kurze Übersicht zur Bestimmung der Energieeigenwerte eines asymmetrischen Rotors wird nachfolgend gegeben. Hier sollen die Grundzüge nur kurz zusammengefaßt werden. Für eine ausführlichere Darstellung sei auf die Literatur [178–180] verwiesen.

Bei symmetrischen Rotoren sind zwei der drei Hauptträgheitsachsen gleich. Die Rotationsenergie-Eigenwerte sind geschlossen als Funktion der Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls J , für die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Figurenachse K und für die Projektion des

Gesamtdrehimpulses auf die raumfeste Achse M darstellbar. Ein Molekül, das drei verschieden große Hauptträgheitsmomente aufweist, wird als asymmetrischer Rotor bezeichnet. Ein Maß für die Asymmetrie ist der Asymmetrieparameter

$$\kappa = \frac{(2B - A - C)}{(A - C)}, \quad (4.23)$$

der Werte im Bereich $-1 \leq \kappa \leq 1$ annehmen kann. In den Grenzfällen ergibt sich ein prolaten symmetrischer Rotor ($\kappa = +1$) bzw. ein oblater symmetrischer Rotor ($\kappa = -1$). Durch die reduzierte Symmetrie gibt es keine zeitlich konstante Projektion des Rotationsdrehimpulses auf die molekülfeste Achse des Moleküls, wie im Fall des symmetrischen Rotors, K ist in diesem Fall keine gute Quantenzahl mehr. Die Rotationsstruktur wird deutlich komplizierter und die Rotationsenergieniveaus sind nicht mehr geschlossen darstellbar. Im asymmetrischen Rotor gibt es keine Quantenzahl mit einer einfachen physikalischen Bedeutung analog zu K . Um die Energieniveaus zu beschreiben, wird die Quantenzahl K beibehalten. Hierzu werden die *Pseudoquantenzahlen* K_{+1} und K_{-1} eingeführt. K_{+1} ist dabei der Wert, den K im Grenzfall des oblaten symmetrischen Rotors aufweist, K_{-1} der Wert von K im Grenzfall des prolaten symmetrischen Rotors (vgl. Abb. 4.1). Da im asymmetrischen Rotor die K -Entartung aufgehoben ist, sind die beiden Parameter K_{+1} und K_{-1} notwendig, um jedes Energieniveau eindeutig zu charakterisieren (Notation $J_{K_{+1}, K_{-1}}$).

Um die Eigenwerte des asymmetrischen Rotors zu erhalten, wird die Wellenfunktion des asymmetrischen Rotors als Linearkombination aus Wellenfunktionen des symmetrischen Rotors dargestellt. Die Energiematrix für den asymmetrischen Rotor enthält in einer Basis des symmetrischen Rotors Außerdiagonalelemente bezüglich K [179]. Um die Eigenwerte des asymmetrischen Rotors zu erhalten, müssen tridiagonale Matrizen, die die Terme des symmetrischen Rotors als Diagonalelemente enthalten, diagonalisiert werden [181]. Die Diagonalisierung dieser Matrizen ist ein Standardverfahren. Details zur Behandlung des asymmetrischen Rotors sind bei GORDY UND COOK zu finden [178]. Zur Berechnung der Energieeigenwerte eines asymmetrischen Rotors wurde das Programm ASYROT benutzt, das in der Doktorarbeit von SIEBER genau beschrieben ist [182].

Nachdem die Auswahlregeln, die Energieeigenwerte und die Übergangsstärken sowohl für Ein-Photonen als auch für Zwei-Photonen Übergänge bestimmt werden konnten, ist ein Vergleich zwischen den experimentellen Spektren und einer Simulation notwendig, um experimentelle Rotationskonstanten zu erhalten. Grundsätzlich gibt es zwei unterschiedliche Ansätze, um experimentelle und simulierte Spektren zu vergleichen und durch eine Anpassung experimentelle

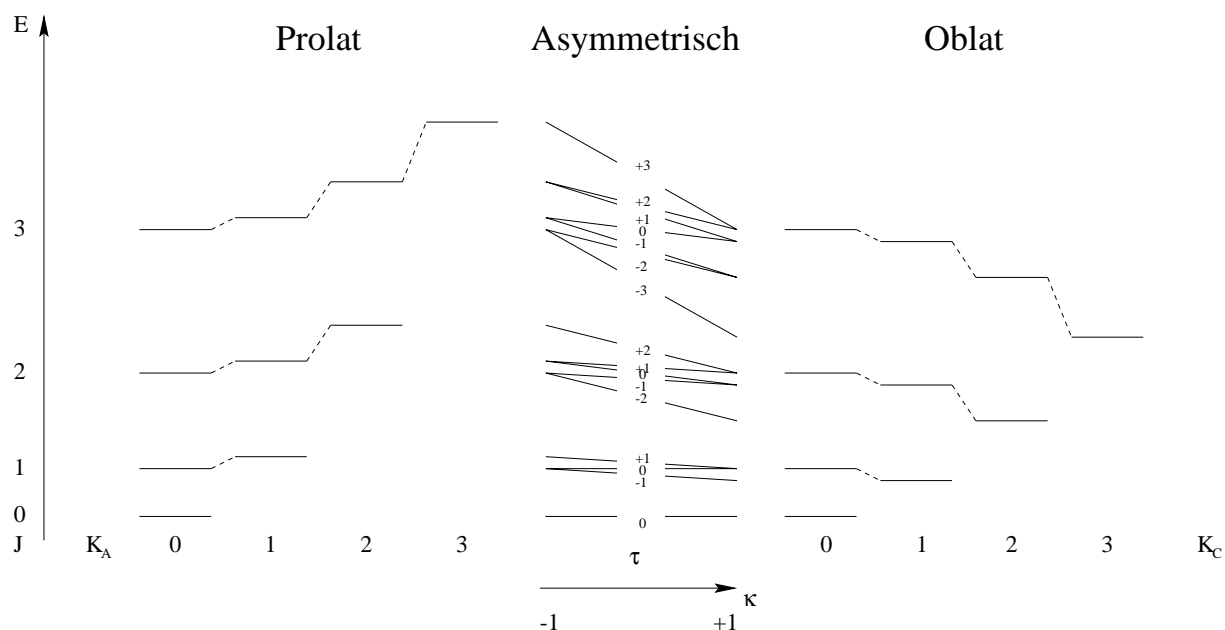


Abbildung 4.1: Schematischer Zusammenhang der Energieniveaus des asymmetrischen Rotors, des prolaten (links) und des oblaten (rechts) Grenzfalls.

Rotationskonstanten zu erhalten. Beide Ansätze wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet.

Die erste Möglichkeit stellt die Linienzuordnung dar. Hier wird ein Spektrum mit erwarteten Rotationskonstanten für den Grundzustand und für den ersten angeregten Zustand simuliert. Das entstehende Spektrum wird mit dem experimentell erhaltenen verglichen. Ist in einigen Bereichen eine Übereinstimmung der Linienpositionen zu erkennen, so werden diese assigniert. Ein Anpassungsalgorithmus versucht nun, noch vorhandene Unterschiede in der Position der assignierten Linien zu den simulierten Linienpositionen zu optimieren. Wenn die Startparameter der Rotationskonstanten das experimentelle Spektrum schon in groben Zügen widerspiegeln, so kann mit diesem Verfahren relativ schnell eine Anpassung erfolgen. Sind jedoch keine ausreichend guten Startparameter verfügbar, so kann deren Auffinden ein fast unmögliches Problem darstellen. In dieser Arbeit wurde die Anpassung mit dem Programm SPECSIM durchgeführt [183]. Dieses WINDOWS-Programm kann verschiedenste Rotoren simulieren und Rotationskonstanten durch Linienzuordnung anpassen. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Spektren mit einzelnen Linien, die gut zugeordnet werden können. Wird die Liniendichte höher, wie es für größere Systeme der Fall ist, verwendet man das im nächsten Abschnitt diskutierte Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit, die Anpassung von Rotationskonstanten durchzuführen ist die Kor-

relationsmethode, die sich dadurch auszeichnet, daß die Anpassung der Parameter durch den Computer möglichst selbstständig durchgeführt wird. Hierbei stellt jedoch die Beurteilung der Güte der Simulation das entscheidende Merkmal für das Verfahren dar [184]. Mit Hilfe moderner Computer ist es möglich solche Verfahren in relativ kurzer Zeit durchzuführen. Die prinzipielle Eignung der Korrelationsmethode in der Spektroskopie wurde von LEVY [185–187] und in neueren Arbeiten von FIELD [188, 189] und NEUHAUSER [190] gezeigt. Dabei ist es das Ziel, bestimmte Muster in den experimentellen Spektren zu erkennen, diese mit simulierten Spektren zu vergleichen und bestmöglich zu reproduzieren. Ein solches Verfahren wurde unter dem Namen CARF¹ von HELM entwickelt und auf verschiedenste Systeme erfolgreich angewendet [17, 191–194]. Hierbei wird das experimentelle Spektrum mit gerechneten Spektren kreuzkorreliert. Die Höhe des Maximums der Kreuzkorrelationsfunktion ist ein Kriterium für die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Berechnung beinhaltet eine Simulation des Spektrums und eine anschließende Faltung mit einer Gaußfunktion für die Linienform. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Spektren, bei denen die einzelnen Linien überlappen und so eine Zuordnung erschweren.

4.3 Populationsverhalten für zeitaufgelöste Spektroskopie

Rotating Wave Näherung

In diesem Abschnitt soll nun die Wechselwirkung von Licht mit einem Molekülsystem nicht mehr in einem störungstheoretischen Verfahren beschrieben werden, sondern in der sogenannten *rotating wave* Näherung. Dieses Verfahren stellt eine mögliche theoretische Beschreibung dar, um experimentell gewonnene Transienten zu interpretieren. Es motiviert in einfacher Weise die verschiedensten möglichen Situationen, die in einem Experiment mit Multi-Photonen Absorption vorkommen können. Das Modellsystem wird wiederum durch den Modellhamiltonion

$$H_{Ges} = H_{Mol} + V(t)_{WW} + H_{Feld} \quad (4.24)$$

beschrieben. H_{Feld} ist hier der Hamilton Operator des elektrischen Wechselfelds, das über den Wechselwirkungsoperator $V(t)_{WW}$ an das Molekülsystem gekoppelt ist. Diese Störung führt zu einer Kopplung der Moleküleigenzustände. Um die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems zu untersuchen, muß die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in einem geeig-

¹correlation automated rotational fitting

neten Basissystem gelöst werden. Auch hier soll die Dipolnäherung für das Feld angenommen werden, da diese für erlaubte Übergänge den dominierenden Anteil darstellt [167]. Somit ergibt sich folgender Wechselwirkungsoperator:

$$V(t)_{WW} = -\vec{\epsilon}(t)\vec{\mu}, \quad (4.25)$$

wobei $\vec{\mu}$ den Dipoloperator und $\vec{\epsilon}(t)$ das elektrische Wechselfeld bezeichnen. Ein elektromagnetisches Wechselfeld, das aus m verschiedenen Frequenzen ω_m und den Polarisationsrichtungen $\vec{\epsilon}_m$ zusammengesetzt ist, kann $\vec{\epsilon}(t)$ als

$$\vec{\epsilon}(t) = \sum_{m=1}^M \vec{\epsilon}_m f_m(t) e^{-i\omega_m t} \quad (4.26)$$

dargestellt werden. Die Amplitude $f_m(t)$ gibt dabei die Pulsform (Einhüllende) des elektromagnetischen Wechselfeldes an. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung kann in der Basis der ungestörten Moleküleigenzustände Φ_k erfolgen, wobei für die numerische Analyse i.a. nur eine endliche Anzahl N von Eigenzuständen berücksichtigt werden kann. Der Moleküleigenzustand Φ_k wird dann durch eine zeitabhängige Linearkombination der Moleküleigenzustände beschrieben:

$$|\psi, t\rangle = \sum_{k=1}^N \beta_k(t) |\Phi_k\rangle. \quad (4.27)$$

Im folgenden werden die Zustände $|\Phi_k\rangle$ durch $|k\rangle$ abgekürzt. Durch Einsetzen von $|\psi, t\rangle$ in die Schrödinger-Gleichung und Multiplikation mit $\langle j|$ ergibt sich die Matrixdarstellung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \beta_1(t) \\ \beta_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 + \langle 1|V|1\rangle & \langle 1|V|2\rangle & \cdots \\ \langle 2|V|1\rangle & E_2 + \langle 2|V|2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1(t) \\ \beta_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

Die Lösungen geben die zeitabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit des k -ten Moleküleigenzustands an. Allerdings enthält das Gleichungssystem Terme, die mit einer Frequenz in der Größenordnung der Lichtfrequenz ($\approx 10^{15}$ Hz für elektronische Übergänge) oszillieren. Eine zeitliche Integration über einige Pikosekunden ist deshalb in dieser Darstellung kaum möglich. Durch eine geeignete Ähnlichkeitstransformation kann das Gleichungssystem so umgeformt

werden, daß die sogenannte *rotating wave* Näherung angewendet werden kann [164, 195]. Für resonante Laserfrequenzen ist die dabei erforderliche Transformation gleichbedeutend mit dem Wechsel in das sogenannte Wechselwirkungs- oder DIRAC-Bild [155]. In diesem Bild ist die einfache Zeitentwicklung der Moleküleigenzustände aufgrund ihrer stationären Energie durch den Ansatz

$$|\psi, t\rangle = e^{-\frac{iH_{Mol}t}{\hbar}} \sum_{k=1}^N a_k(t) |k\rangle \quad (4.29)$$

separiert. Dieser Ansatz führt zu folgender Schrödinger-Gleichung in Matrixdarstellung:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle 1|\tilde{V}|1\rangle & \langle 1|\tilde{V}|2\rangle & \cdots \\ \langle 2|\tilde{V}|1\rangle & \langle 2|\tilde{V}|2\rangle & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_1(t) \\ \beta_2(t) \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Unter Verwendung des elektromagnetischen Lichtfeldes in Dipolnäherung für eine ebene Welle, die resonant zwei Energieniveaus i, j koppelt, gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{ij} &= \frac{1}{2} \vec{\mu}_{ij} \vec{\epsilon}_{ij} f_{ij}(t) [e^{-i(\omega_j - \omega_i)t} + e^{+i(\omega_j - \omega_i)t}] \\ &= -\frac{\hbar}{2} \Omega_{ij} [1 + e^{2i(\omega_j - \omega_i)t}]. \end{aligned} \quad (4.31)$$

In der *rotating wave* Näherung werden die schnell oszillierenden Terme durch ihr zeitliches Mittel ersetzt [195]:

$$-\frac{\hbar}{2} \Omega_{ij} [1 + e^{2i(\omega_j - \omega_i)t}] \rightarrow -\frac{\hbar}{2} \Omega_{ij}. \quad (4.32)$$

Das Drei-Niveau Modellsystem

Die resonante Absorption eines Photons führt i.a. zur Besetzung eines Zwischenzustands, der durch eine endliche Lebensdauer charakterisiert werden kann. Die Lebensdauer dieses Zwischenzustands kann durch eine schnelle strahlende Rate, ein *internal conversion* (IC), ein *inter-system crossing* (ISC) oder durch eine Dissoziation verkürzt sein (vgl. Abschnitt 2.1 und Referenz [104]). Im weiteren soll davon ausgegangen werden, daß die Absorption eines weiteren

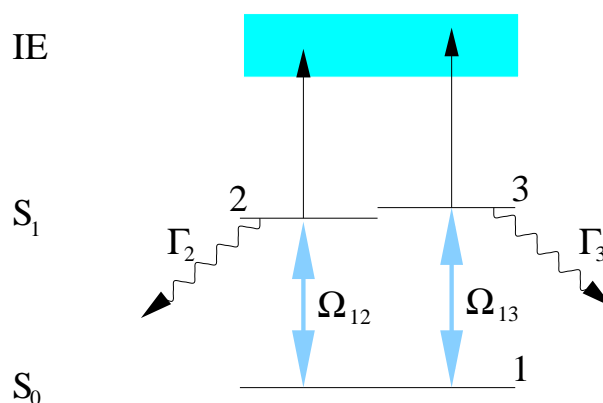


Abbildung 4.2: Energieschema des Pump-Probe Experiments für das Drei-Niveau System. Niveau $|1\rangle$ repräsentiert den Grundzustand, der durch zwei starke Laserpulse kohärent an die angeregten Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ gekoppelt wird. Beide Laserpulse können das System weiter anregen und damit ionisieren. Ω_{12} und Ω_{13} sind die Rabi-Frequenzen des $|1\rangle \leftarrow |2\rangle$ und $|1\rangle \leftarrow |3\rangle$ Übergangs. Γ_2 und Γ_3 sind die Zerfallsraten der entsprechenden Energieniveaus.

Photons zur Ionisation und damit zu einem meßbaren Signal führt. Das dynamische Verhalten eines molekularen Systems wurde in dieser Arbeit stets mit Hilfe eines Zwei-Farben UV fs-Pump-Probe Experiments untersucht. Im allgemeinen kann die resonante Absorption eines Photons sowohl des Pump als auch des Probe Lasers zur Besetzung eines zerfallenden Zwischenzustands führen. In diesem Abschnitt soll nun ein Formalismus entwickelt werden, der sowohl eine resonante Absorption beider Laserpulse als auch eine resonante Absorption des Pump Laserpulses und eine nichtresonante Absorption des Probe Laserpulses beschreiben kann. Beide Situationen werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht (vgl. Abschnitt 7 und 6). Um ein solches Verhalten beschreiben zu können, wird von einem Drei-Niveau Modellsystem ausgegangen, das in Abb. 4.2 dargestellt ist. Die Absorption eines Photons des Pump bzw. Probe Laserpulses führt zu einer Besetzung der zerfallenden Zwischenzustände $|2\rangle$ bzw. $|3\rangle$. Die Lebensdauer dieser Zustände wird durch zwei phänomenologisch eingeführte Zerfallsraten Γ_2 und Γ_3 der Energieniveaus $|2\rangle$ und $|3\rangle$ beschrieben. Ausgehend von den Zuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ führt die weitere Absorption eines Photons, sowohl der Pump als auch der Probe Laserpulse, zur Ionisation des Systems. Das Ionisationskontinuum ist in Abb. 4.2 durch den grauen Bereich gekennzeichnet.

Um eine Lösung des Drei-Niveau Systems mit durch ein resonantes Lichtfeld (Abb. 4.2) gekoppelten Zuständen zu finden, wird in dieser Arbeit die *rotating wave* Näherung verwendet [164, 166]. Dieses Modell wurde zusammen mit seiner numerischen Lösung bereits erfolg-

reich auf die Kohärente Ionen Dip Spektroskopie von NEUHAUSER angewendet [196–199]. Der Grundzustand wird durch zwei Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge mit zwei Zwischenzuständen gekoppelt. Hier kann davon ausgegangen werden, daß die Laserpulsfrequenzen immer in Resonanz mit den entsprechenden Übergängen sind. Die energetischen Niveaus $|2\rangle$ und $|3\rangle$ werden durch unterschiedliche Zerfallsraten Γ_i ($i = 2,3$) beschrieben.

Wenn das molekulare System durch die Absorption eines Photons bereits angeregt ist, führt die weitere Absorption eines Photons sowohl des Pump als auch des Probe Laserpulses zur Ionisation. Unter der Annahme einer konstanten Absorptionsrate der angeregten Moleküle kann der zweite Absorptionsschritt durch eine zeitabhängige Zerfallsrate $\Gamma(t)^{ion}$ beschrieben werden. Die Zerfallsrate ist dabei aufgrund des Ein-Photonen Übergangs in das Ionisationskontinuum proportional zur eingestrahlichten Laserintensität [200]. Wegen des sehr schnellen Ionisationsprozesses folgt $\Gamma(t)^{ion}$ der Laserpulsform, die hier durch eine Gaußfunktion $f_{\lambda_i}(t)$, mit i gleich 1 oder 2, entsprechend der Laserpulse beschrieben wird (vgl. Gl. 4.35). Dies bedeutet, daß kohärente Effekte bei der Ionisation ausgeschlossen werden und die Population, die das Ionisationskontinuum erreicht hat, nicht mehr in den Zwischenzustand zurückkehren kann.

Das Drei-Niveau System kann durch drei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden, wobei die Wahrscheinlichkeitsamplituden c_i ($i = 1$ bis 3) komplexe Zahlen sind:

$$\frac{2}{i} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ c_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega_{12} & \Omega_{13} \\ \Omega_{12} & i\Gamma_2(t) & 0 \\ \Omega_{13} & 0 & i\Gamma_3(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ c_3(t) \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

mit

$$\Gamma_i(t) = \Gamma(t)^{ion} + \Gamma_i^{decay}, i = 2, 3, \quad (4.34)$$

$$\Gamma(t)^{ion} = \Gamma_{\lambda_1}^{ion} f_{\lambda_1}(t) + \Gamma_{\lambda_2}^{ion} f_{\lambda_2}(t), \quad (4.35)$$

und

$$\Omega_{kl} = \frac{1}{\hbar} \vec{\mu}_{kl} \vec{e} f_{\lambda_i}(t) = \Omega_{lk}. \quad (4.36)$$

Die Kopplung zwischen den unterschiedlichen Niveaus wird durch die Rabi-Frequenz Ω_{kl} beschrieben, die für das Lichtfeld ($\vec{\mu}_{kl}\vec{\epsilon}$) proportional zur Laserpulsform ($f_{\lambda_i}(t)$) und zur Übergangsstärke in der Dipol-Näherung ist (Gl. 4.36).

Die gesamte Zerfallsrate $\Gamma_i(t)$ kann als Summe der Zerfallsrate des Zwischenzustands (Γ_i^{decay} , $i = 2$ oder 3) und des Populationsverlustes, der durch die Ionisation bedingt ist, dargestellt werden. Letzterer spiegelt die Zerfallsrate $\Gamma(t)^{\text{ion}} = \Gamma_{\lambda_1}^{\text{ion}} f_{\lambda_1}(t) + \Gamma_{\lambda_2}^{\text{ion}} f_{\lambda_2}(t)$ wider, die durch die beiden Laserpulse bedingt ist (siehe oben).

Die Population der unterschiedlichen Niveaus ist durch das Betragsquadrat der Wahrscheinlichkeitsamplitude gegeben:

$$P_k(t) = |c_k(t)|^2, k = 1, 2, 3. \quad (4.37)$$

Der zur Population im ionischen Zustand proportionale Ionenstrom ist das Signal in den fs-Experimenten. Sowohl dieses, als auch die Konzentration eines möglichen neutralen Dissoziationsproduktes, das durch eine endliche Lebensdauer des Zwischenzustands bedingt ist, kann berechnet werden. Das gekoppelte Differentialgleichungssystem wird numerisch mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens gelöst [201].

Als erstes wurden die Modellberechnungen auf ein 'konventionelles' Pump-Probe Schema angewendet, bei dem nur der Pump-Puls das molekulare System in einen realen Zwischenzustand anregen kann. Die Kopplung zwischen dem Grundzustand (Niveau $|1\rangle$) und den beiden Zwischenzuständen (Niveau $|2\rangle$ und $|3\rangle$) wird als schwach angenommen und wird durch die Rabi-Frequenz Ω_{12} und Ω_{13} repräsentiert. Die Lebensdauer von Zustand $|2\rangle$ wurde auf 10 fs festgesetzt, um eine Anregung eines virtuellen Niveaus zu beschreiben. Γ_3^{-1} des Zustands $|3\rangle$ ist die Zerfallszeit eines realen Zwischenzustands und wurde zwischen 10 fs und 10 ps variiert. Beide Laserpulse können das molekulare System effizient ionisieren. Dies ist durch eine hohe Zerfallsrate $\Gamma(t)^{\text{ion}}$ berücksichtigt worden. Es wurde eine Pulsdauer der Laserpulse von 200 fs gewählt. Abb. 4.3 zeigt die normierten Ergebnisse der Berechnungen des Ionenstroms für verschiedene Lebensdauern des Zwischenzustands $|3\rangle$: 10 fs, 50 fs, 100 fs, 500 fs, 1 ps und 10 ps. Lebensdauern der beiden Zustände, die sehr viel kürzer sind als die Laserpulsdauer, führen zu einer Kreuzkorrelation zwischen dem Pump und dem Probe-Laser (vgl. Abb. 3.16). Ist die Pulslänge vergleichbar mit der Lebensdauer des Zwischenzustands, führt das zu einer komplizierteren Dynamik: Das Überhöhungsmaximum verschiebt sich in den Bereich längerer Zeiten und die Halbwertsbreite der Überhöhung wächst gleichzeitig. Eine Lebensdauer, die sehr viel länger ist als die Laserpulsdauer, führt zu einer exponentiellen Abnahme des Ionenstroms. Diese Ergebnisse, die in

Abb. 4.3 gezeigt werden, erlauben es, Lebensdauern eines Zwischenzustands zu bestimmen, die kürzer oder im Bereich der Laserpulsdauer sind. Ähnliche Ergebnisse erhielten FREUDENBERG ET AL. [202]. Bei diesen Berechnungen wurde nicht die Schrödinger-Gleichung für ein Drei-Niveau System in der *rotating wave* Näherung gelöst, sondern die optischen Bloch-Gleichungen wurden in der *rotating wave* Näherung berechnet, um die Lebensdauern von verschiedenen Systemen zu bestimmen (siehe Referenz [57] und die darin enthaltenen Referenzen). Die optischen Bloch-Gleichungen beschreiben nicht nur die energetische Relaxation, wie sie auch in dem hier vorgestellten Formalismus berücksichtigt wird, sondern zusätzlich eine Phasenrelaxation durch die Ankopplung an ein Bad. Diese zweite Relaxation ist im Fall von isolierten Molekülen von untergeordneter Bedeutung und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

Bei sehr hohen Kopplungsstärken zwischen zwei Energieniveaus zeigt die Population des Grund- und des angeregten Zustands typische Rabioszillationen. Die berechneten Ergebnisse für ein Zwei-Niveau System sind in Abb. 4.4 dargestellt. Niveau $|1\rangle$ (z.B. der Grundzustand) und Niveau $|2\rangle$ (z.B. ein dissoziierender angeregter Zustand) werden durch das Laser Feld miteinander gekoppelt. Der Wert der Lebensdauer des angeregten Zustands $|2\rangle$ wurde auf 250 fs, der Wert der Laserpulsbreite auf 200 fs (FWHM²) festgelegt. Ein eventuell vorhandenes Dissoziationsprodukt würde ein stufenförmiges Anwachsen zeigen, wie es auch ohne die Rabioszillationen zu erwarten wäre, und zusätzlich eine schwache Modulation, die der Oszillation des Edukt entspricht (vgl. 4.4).

Wenn sowohl die Pump als auch die Probe Pulse, trotz unterschiedlicher Wellenlänge, zu einer Anregung von reellen Zwischenzuständen führen, scheitert das 'konventionelle' Pump-Probe Schema, bei dem der Pump Puls das molekulare System präpariert und ein zweiter verzögerter Puls das System probt. Eine solche Situation ist im Falle von Ferrocen und [3]-Ferrocenophan gegeben (vgl. Kapitel 7). Die in diesem Experiment verwendeten Pump und Probe Laserpulse, mit einer Wellenlänge zwischen 272 und 237 nm, können das molekulare System sowohl anregen als auch, in einem zweiten Absorptionsschritt, ionisieren. Die Effizienz der einzelnen Absorptionsschritte ist zwar unterschiedlich, aber das gemessene zeitabhängige Signal kann nicht mehr einfach der Dynamik eines der angeregten Zwischenzustände zugeordnet werden.

Wenn die Zwischenzustände eine Lebensdauer aufweisen, die kleiner oder im Bereich der Laserpulsbreite ist, wird die Population des Grundzustands, während der Überlappungszeit der Laserpulse, sehr effektiv in den ionischen Zustand gebracht. Unter diesen Bedingungen werden die Zwischenzustände nur sehr kurz besetzt sein und ein Zerfall in ein Dissoziationsprodukt wird sehr unwahrscheinlich. Daher spielt die Zerfallszeit dieser Zustände unter diesen Bedingungen

²FWHM: Full Width Half Maximum

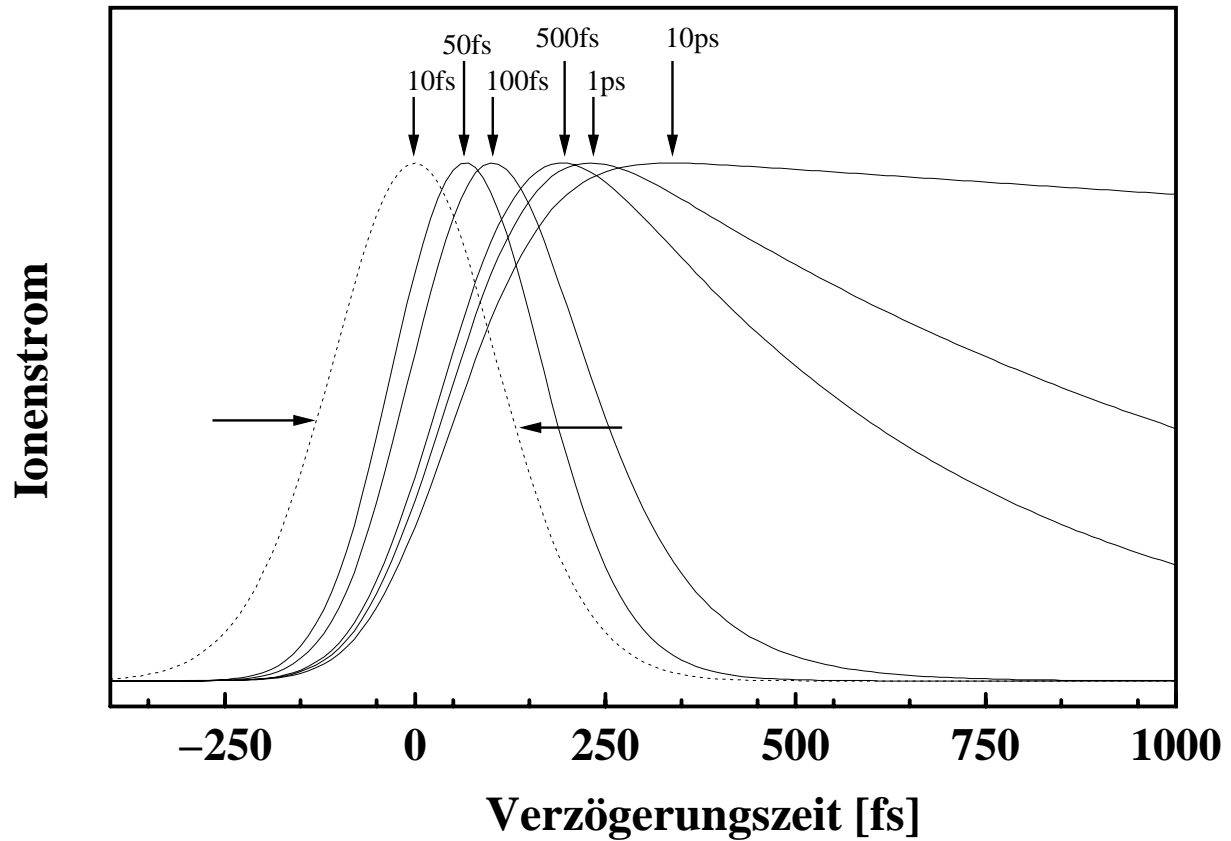


Abbildung 4.3: Berechnete Ionensignale für das in Abb. 4.2 dargestellte Energieschema als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Puls mit einer Pulslänge von 200 fs. Die Lebensdauer des Zustands $|2\rangle$ beträgt 10 fs, um die Anregung eines virtuellen Zwischenniveaus zu repräsentieren. Die Lebensdauer des Zustands $|3\rangle$ wurde zwischen 10 fs und 10 ps variiert. Bei einer Lebensdauer von 10 fs stellt das Ionensignal die Kreuzkorrelation zwischen den Laserpulsen dar (gestrichelte Linie). Mit zunehmender Lebensdauer des Zwischenzustands $|3\rangle$ verschiebt sich das Überhöhungmaximum in den Bereich längerer Zeiten und dessen Breite nimmt zu. Bei einer Lebensdauer des Zwischenzustands, die sehr viel länger ist als die Laserpulsbreite, wird ein exponentieller Zerfall festgestellt.

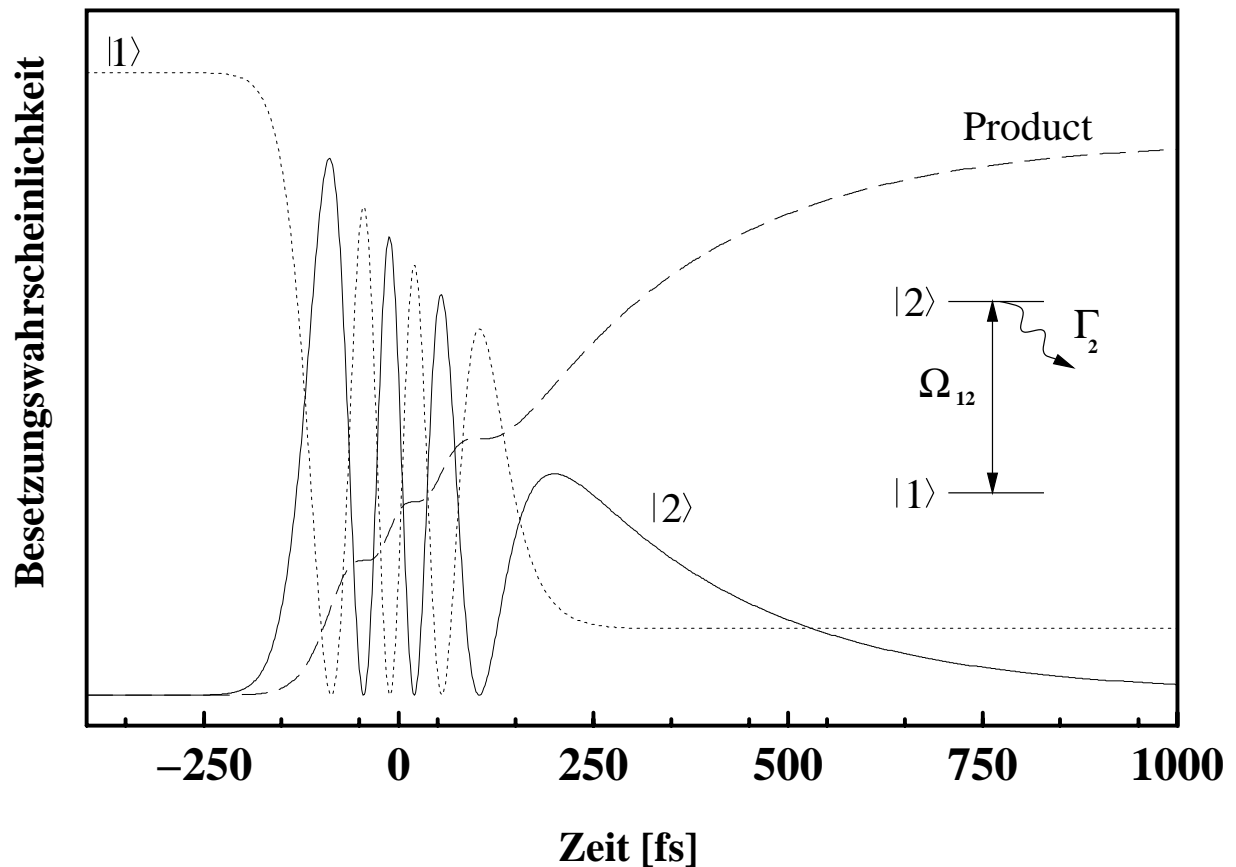


Abbildung 4.4: Berechnete Dynamik der Besetzung der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$, die durch ein starkes Laserfeld miteinander gekoppelt sind. Die Lebensdauer von Zustand $|2\rangle$, die z.B. durch eine schnelle Dissoziation bedingt ist, beträgt 250 fs, bei einer Laserpulsdauer von 200 fs (FWHM). Die Besetzung oszilliert zwischen den beiden Energieniveaus mit der Rabi-Frequenz Ω_{12} . Die Population des Dissoziationsprodukts (gepunktete Linie) zeigt ein stufenförmiges Ansteigen.

eine untergeordnete Rolle, so daß die eventuell vorhandene Dissoziationseffektivität während der Überlappungszeit der Laserpulse einen Einbruch erfährt. Dieses Verhalten wurde durch die Berechnungen, im Rahmen des hier verwendeten Modells, bestätigt.

Eine weitere Absorption von Photonen innerhalb der produzierten Ionen kann durch eine einfache Erweiterung des Modells mittels der Ratengleichungsnäherung [100, 166] berücksichtigt werden. Durch einen Bindungsbruch von hochangeregten Ionen kann es zu Fragment Ionen kommen. Das berechnete Signal dieses ionischen Fragments zeigt in Abb. 4.5 eine deutliche Verzögerung des Überhöhungsmaximums bezüglich des Mutter Kationen Signals. Zusätzlich kann ein Unterschied der Langzeitdynamik beobachtet werden. Das konstante Signal, das für Verzögerungszeiten größer als 1 ps berechnet wurde, zeigt unterschiedliche Niveaus, die von der Fragmentationseffizienz abhängig sind. Die Verzögerung der Signale zwischen Mutter Kation und ionischem Fragment kann auf einfache Weise durch die Population des Mutter Kations dargestellt werden. D.h., es muß zuerst eine ausreichende Population des Ausgangszustands (Mutter Kation) erreicht werden, bevor eine effektive Absorption von Photonen, und damit die Fragmentation, einsetzen kann. Der unterschiedliche Signalhintergrund für lange Verzögerungszeiten ist durch die Reihenfolge der Laserpulse und deren Absorptionseffektivität gegeben.

Das hier vorgestellte Modell wird in den entsprechenden Kapiteln auf hochangeregte Schwingungszustände von Benzol (Kapitel 7) und auf die Dissoziations- und Fragmentationsdynamik von Ferrocen und [3]-Ferrocenophan (Kapitel 6) angewendet. Abgesehen von den Rabioszillationen werden alle hier vorgestellten dynamischen Prozesse beobachtet.

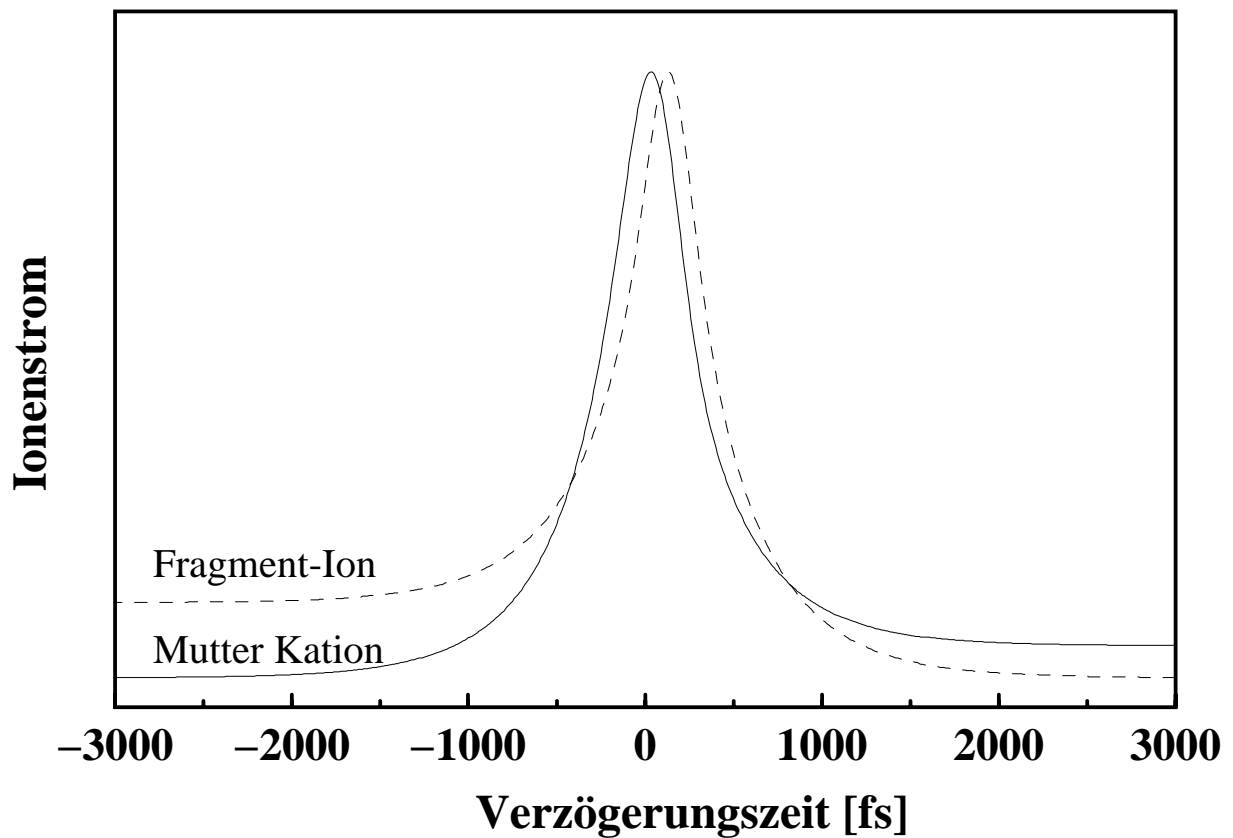


Abbildung 4.5: Berechnetes Ionensignal des Mutter Kations für das Energieschema von Abb. 4.2. Das Signal des Fragment-Ions, das nach einer weiteren Absorption eines Photons durch das Mutter Kation und einer anschließenden Fragmentation des Mutter Kations entstanden ist, zeigt im Vergleich zum Mutter Kationensignal ein verzögertes Ansteigen.

Kapitel 5

Dopplerfreie Spektroskopie an Benzol, Fluorbenzol und Benzol·Edelgas-Clustern

M.CLARA, K. SIGLOW, H.J. NEUSSER, Z. PHYS. CHEMIE, 214, 493 (2000).

Spektren mit sub-thermischer Dopplerbreite von Molekülen und Clustern im kalten Molekularstrahl konnten bisher nur über Ein-Photonen Absorption ermittelt werden. Es werden erstmals dopplerfreie Zwei-Photonen Spektren von kalten Molekülen und Molekül-Clustern präsentiert. Die maximal erreichbare Auflösung von 8.5 MHz ist fast um eine Größenordnung besser, als bei gepulster Ein-Photonen Spektroskopie und ermöglicht es, dynamische Prozesse zu untersuchen, die schneller als 50 ns ablaufen. Es werden zunächst die Möglichkeiten der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektroskopie an isolierten Benzol-Molekülen demonstriert. Neben der Polarisationsabhängigkeit der Zwei-Photonen Spektren wird die Expansion nahe der Düse genauer betrachtet. Die ersten hochaufgelösten Zwei-Photonen Spektren von Fluorbenzol führen zur Bestimmung der Rotationskonstanten im Schwingungszustand 14^1 des elektronisch angeregten S_1 Zustands. Des Weiteren werden Zwei-Photonen Spektren der 14_0^1 Bande des Benzol·Ar- und des Benzol·N₂-Clusters gezeigt. Schwingungsaufgelöste Zwei-Photonen Untersuchungen am Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs des Benzol·N₂-Clusters eröffnen die Möglichkeit, diesen zu untersuchen ohne wie bisher den inneren Rotor (N₂) bzw. die Kopplungen zwischen dem Schwingungsdrehimpuls einer entarteten Schwingung (vgl. ν_6) und der inneren Rotation berücksichtigen zu müssen.

5.1 Einführung

Die Absorption von zwei Photonen ist ein schwacher Prozeß zweiter Ordnung, dessen Übergangswahrscheinlichkeit mit dem Quadrat der Lichtintensität ansteigt [203]. Der experimentelle Nachweis dieses schwachen Prozesses gelang, als moderne Laser die notwendigen hohen Intensitäten zur Verfügung stellten [170]. Während der letzten zwanzig Jahre stellte es sich heraus, daß die Zwei-Photonen Absorption nicht nur ein interessanter nichtlinearer Effekt der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist, sondern auch eine vielseitige spektroskopische Methode darstellt, um mehratomige Systeme zu untersuchen [157, 204, 205]. Die Zwei-Photonen Absorption hat eine Reihe von Vorteilen in der molekularen Spektroskopie:

- Sichtbares Licht kann zur Untersuchung von elektronisch angeregten Zuständen verwendet werden, die sich im ultravioletten Spektralbereich befinden.
- Die Absorption von zwei UV Photonen führt zur Ionisation von aromatischen Molekülen. Dies eröffnete eine neue selektive Ionenquelle für die Massenspektroskopie, insbesondere dann, wenn die Zwei-Photonen Absorption durch reale Zwischenniveaus resonanzverstärkt ist [206–208].
- Für symmetrische Moleküle sind die Auswahlregeln für die Zwei-Photonen Absorption komplementär zu denen der Ein-Photonen Absorption. Dadurch gelang die Anregung und Untersuchung von bislang unbekanntem Schwingungsniveaus [171, 172].
- Die Absorption zweier Photonen aus gegenläufigen, schmalbandigen Laserbündeln kann zum Ausschluß der Doppler-Verbreiterung führen [209, 210].

Der Erfolg der Zwei-Photonen Absorption in der Spektroskopie von mehratomigen Molekülen wurde als erstes an Benzol demonstriert. Neue *gerade* Schwingungsniveaus wurden zugänglich und eine Reihe von Schwingungen in elektronisch angeregtem Benzol konnten zum erstenmal detektiert und zugeordnet werden: ν_{14} , ν_{15} (b_{2u}), ν_{18} , ν_{19} (e_{1u}) [172].

Für ein Verständnis des photochemischen Verhaltens molekularer Systeme, sind genaue Informationen über die molekulare Struktur und deren dynamische Prozesse im elektronisch angeregten Zustand notwendig. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es notwendig, in Experimenten mit hoher spektraler Auflösung einzelne Quantenzustände anzuregen, die durch ein definiertes Set von elektronischer Quantenzahl, Schwingungs- und Rotationsquantenzahl beschrieben werden. Prinzipiell stellt ein Farbstoff Ringlaser (699-21, COHERENT) die notwendige Auflösung zur Verfügung. Dennoch gibt es natürliche Barrieren in der Gasphase. Beispielsweise ist der Doppler-Effekt, bedingt durch die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der

Moleküle in der Gasphase, der entscheidende Mechanismus, der zur Verbreiterung von Spektrallinien führt. Eine Möglichkeit, die Doppler-Verbreiterung bei Raumtemperatur zu verringern und damit die spektrale Auflösung zu erhöhen, ist die Verwendung von kollimierten Molekularstrahlen [100]. Diese Technik, diskutiert in Abschnitt 3.1.1, führt für Benzol bei Raumtemperatur zu einer Reduktion der Doppler-Breite von ca. 1.6 GHz auf ca. 30 MHz im kollimierten Molekularstrahl. Zusätzlich kommt es durch die Überschallexpansion zu einem starken Absinken der Rotationstemperatur (vgl. Abschnitt 3.1.1) und damit zur Verringerung der Zahl der möglichen Rotationsübergänge. Dies vereinfacht die komplexen Spektren von mehratomigen Molekülen erheblich. Als Folge der hohen Dichten an der Austrittsöffnung der Düse und des Abkühlens während der Expansion, werden schwach gebundene van der Waals-Cluster gebildet. Diese können dann mittels hochauflösender Ein-Photonen Spektroskopie untersucht werden [211,212].

Eine alternative Methode zur Verminderung der Doppler-Verbreiterung stellt die Zwei-Photonen Absorption aus gegenläufigen, schmalbandigen Laserbündeln dar [209]. In diesem Fall wird die Doppler-Verbreiterung nicht nur verringert, sondern vollständig ausgeschlossen. Somit könnte die durch die Linienbreite des Lasers bestimmte Auflösung erreicht werden. Es ist jedoch nicht ganz korrekt zu behaupten, daß die Doppler-Verbreiterung vollständig ausgeschlossen werden kann, da zum einen der sehr viel kleinere quadratische Doppler-Effekt durch diese Technik nicht eliminiert wird und zum anderen jedes Laserbündel eine Divergenz aufweist, was zu nicht exakt gegenläufigen Laserbündeln führt. Diese Effekte sind jedoch so gering, daß sie in den hier vorgestellten Untersuchungen keine Rolle spielen. Die dopplerfreie Zwei-Photonen Absorption in Molekülen wurde zuerst für Benzol gezeigt [3, 36, 210]. Die Anwendung der nicht resonanten Zwei-Photonen Absorption wurde dann auf verschiedene andere Moleküle angewendet (eine Übersicht gibt [12], siehe auch [213–216]). Diese Doppler-limitierten Experimente wurden in der Regel in einer Gaszelle bei Raumtemperatur durchgeführt. Doppler-limitierte Zwei-Photonen Spektroskopie unter Verwendung von gekühlten Molekularstrahlen gelang nur wenigen Gruppen [216,217]. Eine Kombination der Vorteile der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektroskopie (andere Auswahlregel, Vermeidung der Doppler-Verbreiterung) mit den Vorteilen gekühlter Molekularstrahlen (niedrige Rotationstemperatur, Cluster) wäre wünschenswert. In diesem Kapitel werden zunächst die Möglichkeiten der Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie in der Gasphase am Benzol-Molekül vorgestellt. Je nach Anwendung wird eine gepulste oder eine kontinuierliche Messung vorgenommen. Die Anwendung dieser Technik führt im Fall von Fluorbenzol zur Bestimmung der Rotationskonstanten und zu einer Diskussion der Struktur im ersten angeregten Zustand. Die Verwendung von gekühlten, gepulsten Molekularstrahlen ermöglicht die Untersuchung von van der Waals-Clustern mittels Zwei-Photonen Spektroskopie. Diese Anwendung war bisher nicht möglich und wird im Rahmen dieser Arbeit

für Benzol-Ar- und Benzol-N₂-Clustern vorgestellt.

5.2 Studienobjekt Benzol

Schwingungsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Es hat sich gezeigt, daß durch die Auswahlregeln der Zwei-Photonen Absorption eine Anregung von Schwingungszuständen mit b_{2u} Symmetrie möglich ist und somit zu einem totalsymmetrischen $A_{1g} \leftarrow A_{1g}$ Übergang führen kann [172]. Der stärkste Zwei-Photonen Übergang ist durch den isotropen Teil des Zwei-Photonen Tensors im Q-Zweig ($\Delta J = 0$) des 14_0^1 Übergangs gegeben. Zunächst wurde Benzol bei Raumtemperatur in einer Gaszelle (Druck ca. 1 Torr) mit einem gepulsten Farbstoff Lasersystem untersucht. Dieses hat ein spektrales Auflösungsvermögen von ca. 0.15 cm^{-1} . Die verwendeten Laserpulse sind linear polarisiert ($\uparrow\downarrow$), um den großen geometrischen Faktor C_0 (vgl. Tabelle 4.4) auszunutzen. Abb. 5.1a zeigt das derart erhaltene Spektrum zwischen 39200 und 39800 cm^{-1} . Der Q-Zweig des 14_0^1 Übergangs ist deutlich zu erkennen. Die Verschiebung von R- und S- Zweig hin zu höheren Energien ist in der Abbildung deutlich zu sehen und auch gekennzeichnet. Eine ausführliche Diskussion der Polarisationsabhängigkeit verschiedenster Zwei-Photonen Übergänge ist in der Habilitationsschrift von NEUSSER [156] zu finden. Die anderen Übergänge in Abb. 5.1a sind Kombinationsschwingungs-Übergänge und sogenannte *hot bands*. Letztere sind Übergänge von Schwingungen im Grundzustand, die durch die hohe Temperatur besetzt sind, in verschiedene Schwingungszustände des S_1 Zustands.

Abb. 5.1b zeigt ein Spektrum des Benzol-Moleküls in einem gekühlten Molekularstrahl, das mit demselben Lasersystem wie oben aufgezeichnet wurde. Die Benzol-Moleküle werden in diesem Experiment zusammen mit einem Trägergas (Ar, 2.5 bar) durch eine gepulste Expansion in die Vakuumkammer gebracht. Erfahrungsgemäß sind unter den vorliegenden Bedingungen Rotationstemperaturen von ca. 3 bis 5 K zu erwarten. Die starke Abkühlung der Benzol-Moleküle führt aufgrund der Boltzmann-Verteilung nur zu einer starken Besetzung der niedrigsten Rotationseigenzustände im Grundzustand. Die Anzahl der möglichen Übergänge reduziert sich erheblich. Dies führt zu einer starken Abnahme der beobachteten Halbwertsbreite des Übergangs (vgl. Abb. 5.1). Neben dem 14_0^1 Übergang sind noch zwei weitere vibronische Banden in dem dargestellten spektralen Bereich von 39630 bis 39670 cm^{-1} zu beobachten. Das Signal bei 39635 cm^{-1} ist dem Benzol-Ar-Cluster zuzuordnen (vgl. Abschnitt 5.4). Das Signal bei 39653 cm^{-1} wurde nicht zugeordnet, ist aber wahrscheinlich ein Kombinationsschwingungs-Bande.

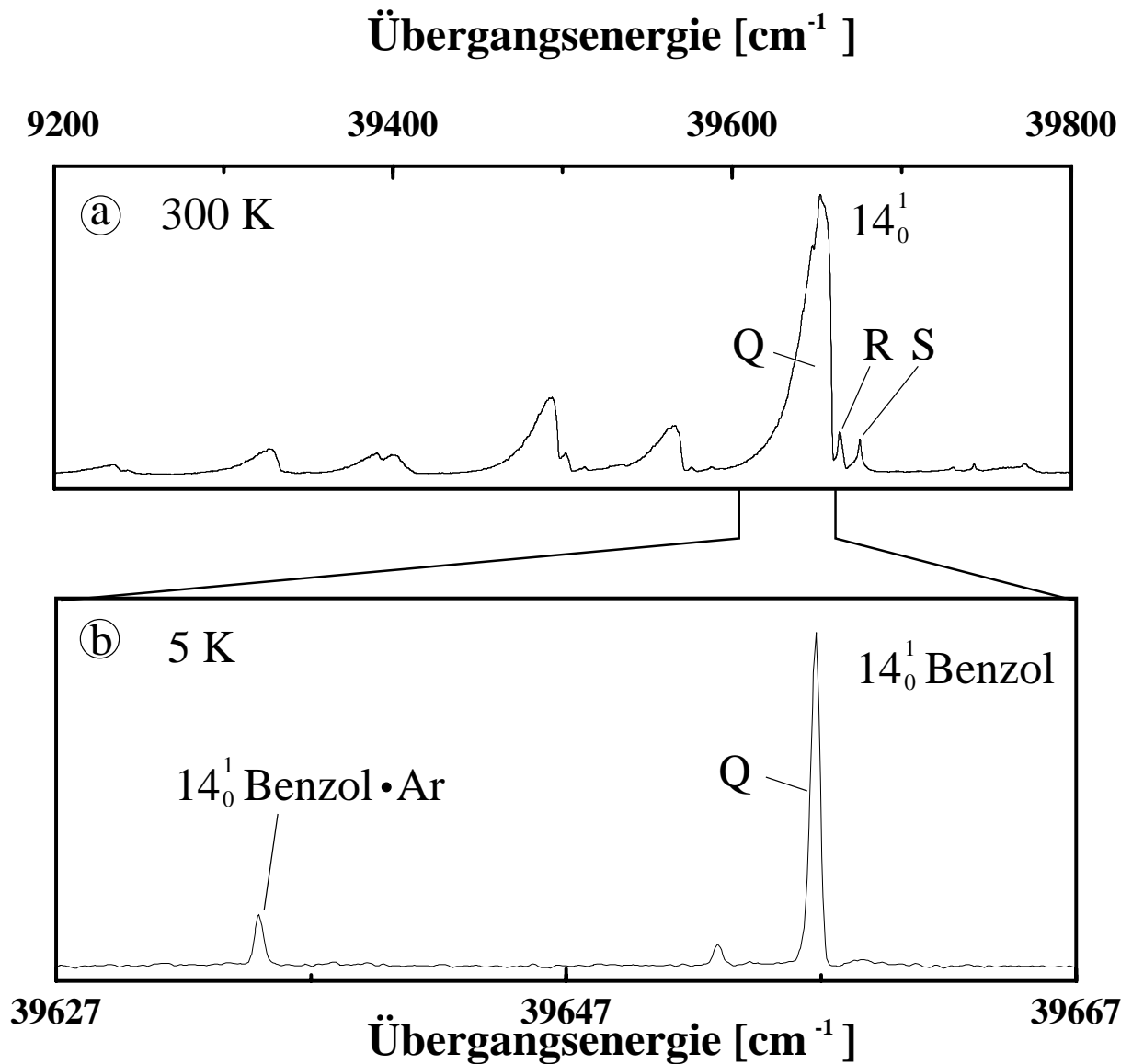


Abbildung 5.1: Übersichtsspektrum von Benzol bei einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1} .
Oberes Spektrum: Benzol in einer Gaszelle bei Raumtemperatur (300 K) mit einem Druck von ca. 1 Torr. Unteres Spektrum: Benzol in einem Molekularstrahl ($T_{\text{rot}} = 5 \text{ K}$).

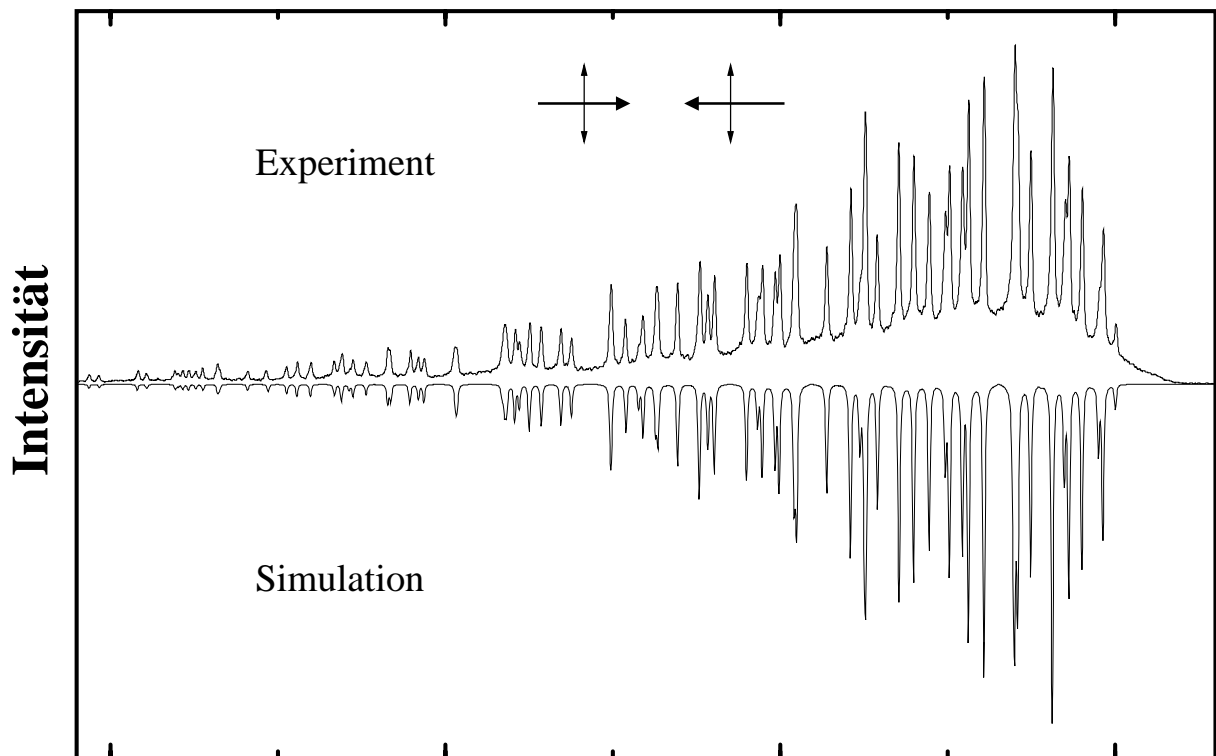
Rotationsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

In einem weiteren Experiment wurde anschließend die 14_0^1 Bande unter den gleichen experimentellen Bedingungen mit sichtbarem, gepulstem Laserlicht untersucht. Das verwendete Laserlicht, ausführlich beschrieben in Abschnitt 3.1.2, hat eine spektrale Auflösung von ca. 35 MHz. In diesem Experiment wird das linear polarisierte Laserbündel in die Vakuumkammer gespiegelt und zwar senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls in einem Abstand von ca. 5 mm vor der Austrittsöffnung der Düse. Nachdem das Laserbündel die Vakuumkammer durchlaufen hat, wurde es in sich selbst zurückgespiegelt. Dieses Verfahren verdoppelt nicht nur die zur Verfügung stehende Laserintensität, sondern ermöglicht auch die dopplerfreie Absorption von zwei Photonen. In der oberen Spur von Abb. 5.2 ist das dopplerfreie Zwei-Photonen Spektrum der 14_0^1 Bande, von in einem Molekularstrahl gekühltem Benzol, gezeigt. Die Simulation dieses Übergangs wurde mit dem Programm SPECSIM (siehe Abschnitt 4.2) und den in Referenz [124] angegebenen Rotationskonstanten für den angeregten elektronischen Zustand durchgeführt. Die für die Simulation notwendigen Rotationskonstanten des Grundzustands wurden von PLIVA ET AL. [218] bestimmt. Abb. 5.2 zeigt die Übereinstimmung von Position und Intensität der verschiedenen rovibronischen Übergänge. Es ist jedoch auffällig, daß das experimentelle Spektrum einen Untergrund besitzt, der nicht durch die Simulation wiedergegeben wird. Um dieses Verhalten zu verstehen, muß die Polarisationsabhängigkeit der Übergänge genauer diskutiert werden.

Der hier betrachtete totalsymmetrische 14_0^1 Übergang enthält neben dem isotropen auch einen anisotropen Beitrag der Übergangswahrscheinlichkeit im Q-Zweig (vgl. Abschnitt 4.2 und Ref. [121, 156]). Für Benzol [219] ist der isotrope Anteil um etwa eine Größenordnung höher als der anisotrope. Bei der Anregung mit einem einzigen zirkularen polarisierten Lichtbündel wird nur der anisotrope Beitrag beobachtet, da $C_0(\odot\odot) = 0$ gilt (vgl. Tab. 4.4). Das Spektrum ist dopplerverbreitert, da beide Photonen aus demselben Lichtbündel stammen und somit die gleiche Ausbreitungsrichtung haben.

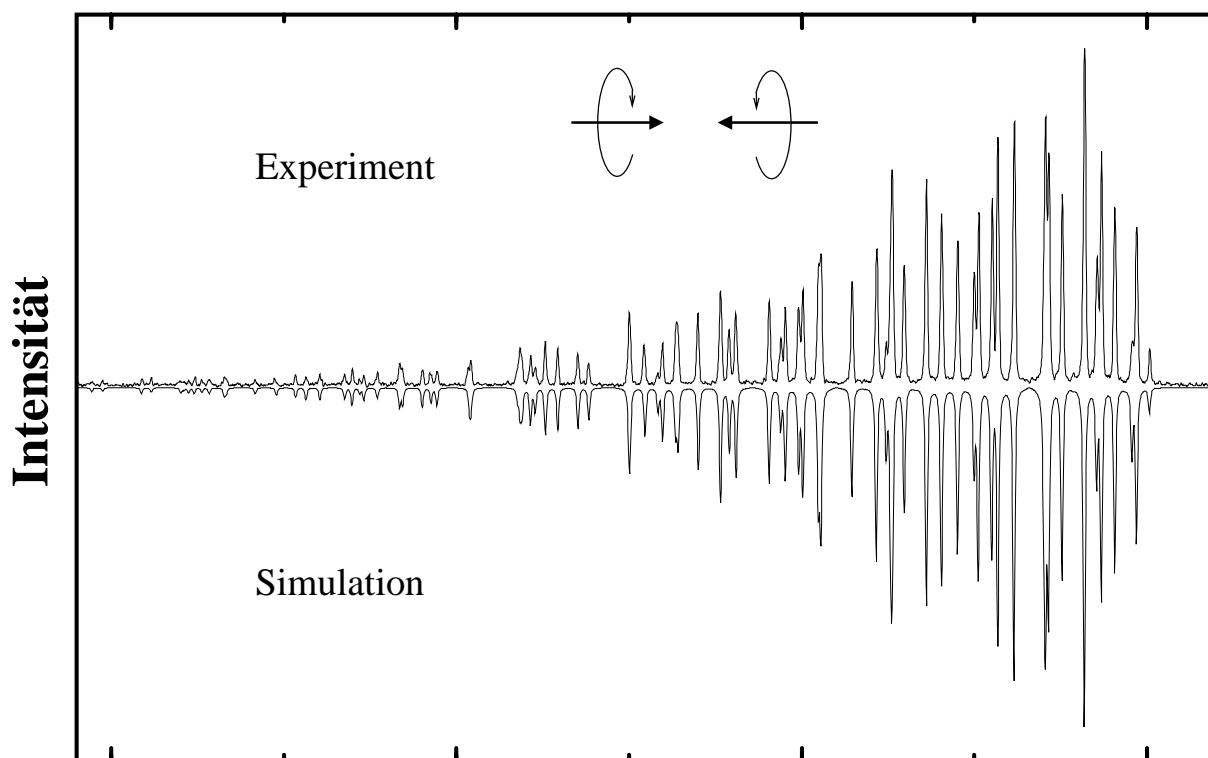
Theoretische Vorhersage

Bei Anregung mit zwei gegenläufigen Bündeln, die im Sinne des Moleküls gleichsinnig zirkular polarisiert sind, ergibt die mögliche Absorption von jeweils zwei Photonen aus einem Bündel ein doppelt so hohes dopplerverbreitertes Signal. Zusätzlich führt die Absorption jeweils eines Photons aus beiden Bündeln zu einer scharfen Struktur. Diese entspricht dem dopplerfreien anisotropen Anteil. Der isotrope Anteil wird wegen $C_0(\odot\odot) = 0$ nicht beobachtet (vgl. Ref. [119]).



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 5.2: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol, gekühlt in einem Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen linear polarisierten Laserbündeln gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39656.90 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 5.5 K.



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 5.3: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol, gekühlt in einem Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen Laserbündeln, deren zirkulare Polarisierung gegenläufig ist, gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39656.90 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 5.5 K.

	14_0^1 (gepulst)	$14_0^1 1_0^1$ (gepulst)	14_0^1 (Kavität)
A' [cm^{-1}]	0.18127(8)	0.18116(8)	0.181278(6)
B' [cm^{-1}]	0.18127(8)	0.18116(8)	0.181278(6)
C' [cm^{-1}]	0.0907(1)	0.0906(2)	0.090708(6)
ν_0 [cm^{-1}]	39656.90	40578.22	39656.90
T [K]	5.5	4	12

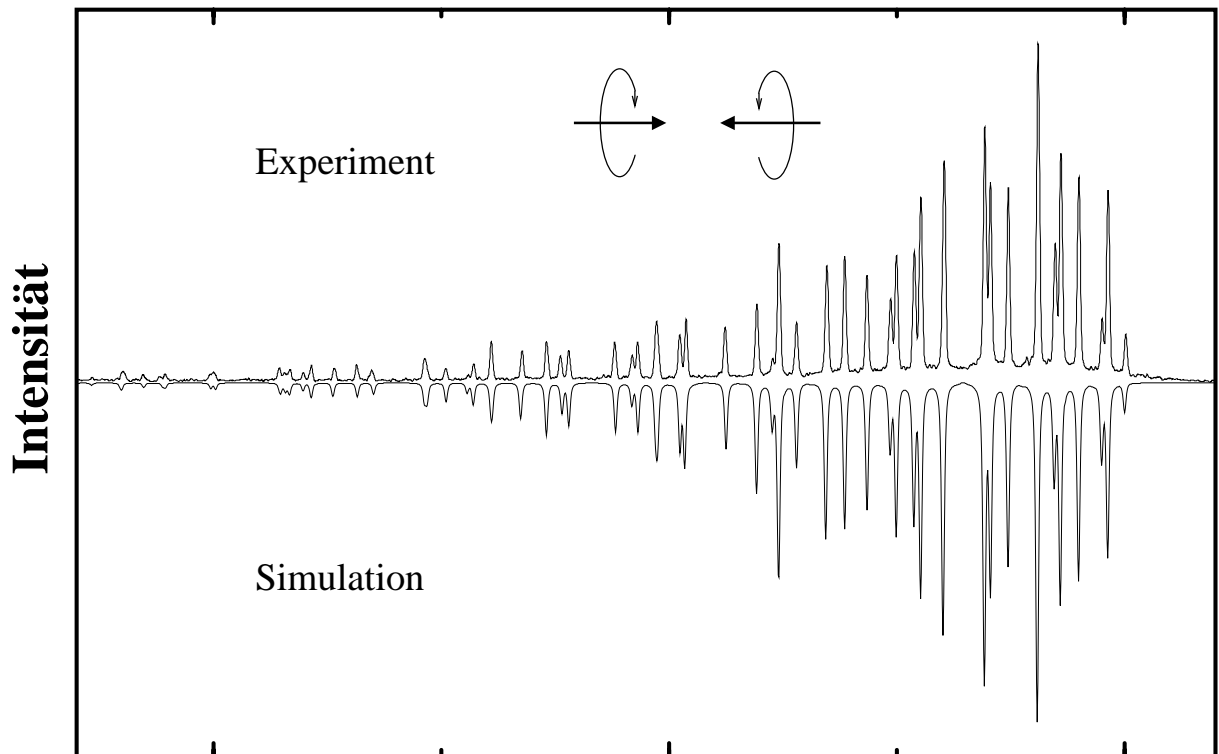
Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren verschiedener Schwingungsbanden von Benzol. Die divergierende Genauigkeit resultiert aus den unterschiedlichen Meßanordnungen. Die Rotationskonstanten des Grundzustands ($A'' = B'' = 0.1897618$, $C'' = 0.0948809$) wurden Referenz [218] entnommen.

Werden zwei gegenläufige Laserbündel verwendet, deren zirkuläre Polarisation im Sinne des Moleküls gegenläufig ist, so können entweder zwei Photonen mit gleichsinniger zirkularer Polarisation aus einem Laserbündel oder zwei Photonen mit gegensinniger zirkularer Polarisation aus jeweils einem Laserbündel absorbiert werden. Die dopplerverbreitete Absorption wird damit durch $C_i(\odot\odot)$ bestimmt, die dopplerfreie durch $C_i(\odot\ominus)$. Aus Tabelle 4.4 ergibt sich mit $C_0(\odot\odot) = 0$ und $C_2(\odot\odot) = \frac{1}{5}$, daß nur der um mehr als eine Größenordnung schwächere anisotrope Beitrag einen Doppleruntergrund verursacht. Das dopplerfreie Signal wird hingegen fast vollständig durch den isotropen Beitrag bestimmt und dominiert somit das Spektrum (vgl. Ref. [119]).

Wird die Polarisation der beiden Laserbündel linear gewählt, so entsteht auch ein isotroper dopplerverbreiteter Untergrund, da sowohl die Absorption zweier Photonen aus dem gleichen Bündel, als auch aus verschiedenen Bündeln durch den isotropen Beitrag bestimmt wird. Die Fläche des Untergrunds entspricht etwa der Fläche der dopplerfreien Übergänge (vgl. Abb. 5.2 und Ref. [119]).

Experimentelle Überprüfung

Um die eben diskutierten Anteile zum Zwei-Photonen Übergang zu untersuchen, wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie das in Abb. 5.2 gezeigte Spektrum, die Pola-



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 5.4: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des $14_0^1 1_0^1$ Übergangs von Benzol, gekühlt in einem Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen Laserbündeln, deren zirkulare Polarisierung gegenläufig ist, gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 40578.22 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 4 K.

risation der Laserbündel geändert. Dazu wurde das linear polarisierte Laserbündel durch eine $\frac{\lambda}{4}$ -Platte mit geeigneter Einstellung in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Nach dem Durchlaufen der Vakuumkammer wandelt eine weitere $\frac{\lambda}{4}$ -Platte das Laserbündel wieder in linear polarisiertes Licht zurück, dessen Polarisation jetzt aber senkrecht zur ursprünglichen ist. Anschließend wurde das Laserbündel durch einen Spiegel in sich zurück reflektiert. Dadurch wurden die Voraussetzungen geschaffen, die für eine dopplerverfreie Zwei-Photonen Spektroskopie ohne dopplerverbreiterten Untergrund notwendig sind: Zwei gegenläufige Laserbündel, deren zirkulare Polarisation gegenläufig ist. Abb. 5.3 zeigt das derart erhaltene Spektrum, das mit der invertierten unteren Spur, die das simulierte Spektrum darstellt, übereinstimmt. Der dopplerverbreiterte Untergrund, der in Abb. 5.2 noch zu finden war, ist unter diesen experimentellen Bedingungen nicht mehr zu erkennen.

Mit diesen Einstellungen wurde auch der Q-Zweig des $14_0^1 1_0^1$ Übergangs aufgenommen. Das so erhaltene Spektrum ist in Abb. 5.4 dargestellt. Auch in dieser Abbildung zeigt die untere invertierte Spur eine Simulation des experimentellen Spektrums. Neben den für diese Simulation notwendigen Rotationskonstanten sind in Tabelle 5.1 die Rotationstemperaturen der einzelnen Messungen und die Ursprünge der entsprechenden Banden zusammengefaßt. Die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten der Endzustände der beiden untersuchten Übergänge (14_0^1 , $14_0^1 1_0^1$) zeigen in Übereinstimmung mit [121] keine Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen.

Verbesserung der Auflösung

Die Simulation des Q-Zweigs sowohl des 14_0^1 , als auch des $14_0^1 1_0^1$ Übergangs zeigt, daß sich innerhalb der experimentellen Linienbreite (ca. 70 MHz) immer noch eine Vielzahl von Übergängen verbirgt. Um nun eine noch höhere Auflösung zu erreichen, wurde ein anderer Meßaufbau (vgl. Abschnitt 3.1.4) verwendet. Hierzu wurde die selbstentwickelte externe Kavität innerhalb der Vakuumkammer installiert. Statt nun die Moleküle, wie bisher, mit gepulstem Laserlicht, das eine spektrale Breite von ca. 35 MHz besitzt, anzuregen, konnte das linear polarisierte Laserbündel des Ringlasers direkt in die externe Kavität eingekoppelt werden. Um die Sensitivität der Meßeinheit zu untersuchen, wurde die evakuierte Vakuumkammer mit 1 Torr Benzol gefüllt. Unter diesen experimentellen Gegebenheiten konnte ein Rotationsspektrum bei Raumtemperatur gewonnen werden, das dem von SIEBER ET AL. gemessenen entspricht [124]. Es gibt aber einen entscheidenden Unterschied zwischen diesen beiden Messungen. In dem Experiment von SIEBER wurde eine Gaszelle innerhalb der externen Kavität postiert, während in dem hier vorgestellten Experiment die Kavität innerhalb der Gaszelle angebracht wurde. Ein kleiner Teil der so erhaltenen 14_0^1 Bande in Abb. 5.5 ist in der unteren Spur zu sehen. Das Spektrum zeigt die

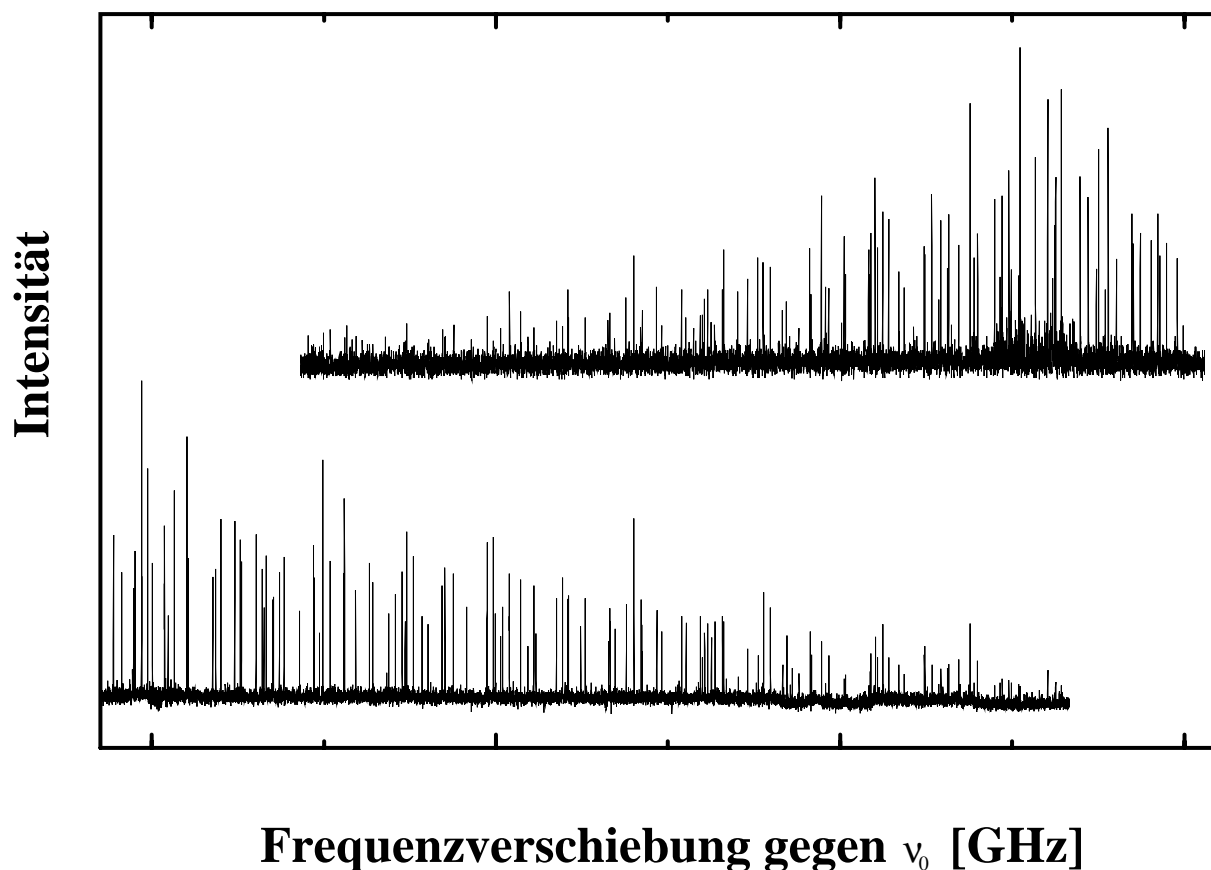


Abbildung 5.5: Vergleich der experimentellen Zwei-Photonen Spektren des isotropen ($\Delta K = 0$) Q-Zweigs ($\Delta J = 0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol. Untere Spur: Raumtemperatur-Spektrum (300 K) von Benzol in der Vakuumkammer bei einem Druck von 1 Torr. Der Resonator befindet sich in diesem Experiment innerhalb der Vakuumkammer. Obere Spur: Spektrum von Benzol in einer Überschallexpansion bei einer Rotationstemperatur von 12 K. Die unterschiedlichen Konturen der Rotationsbande sind zu beachten.

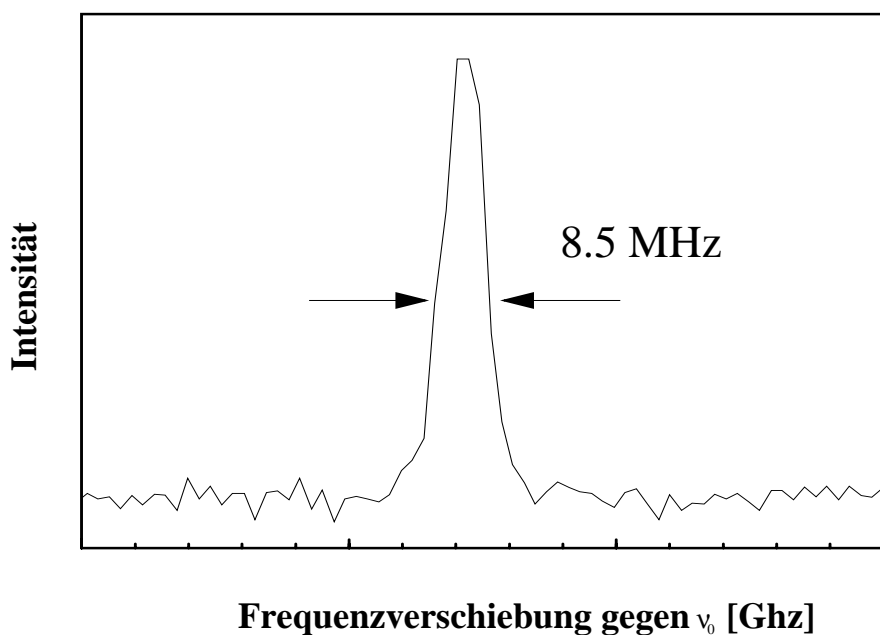


Abbildung 5.6: Teilvergrößerung des in Abb. 5.5 dargestellten Spektrums von Benzol im Molekularstrahl. Die Breite (FWHM) der $J_K=6_3$ Linie ist 8.5 MHz und ist durch die Flugzeit durch den Fokus und durch die Frequenzbreite des Lasers gegeben.

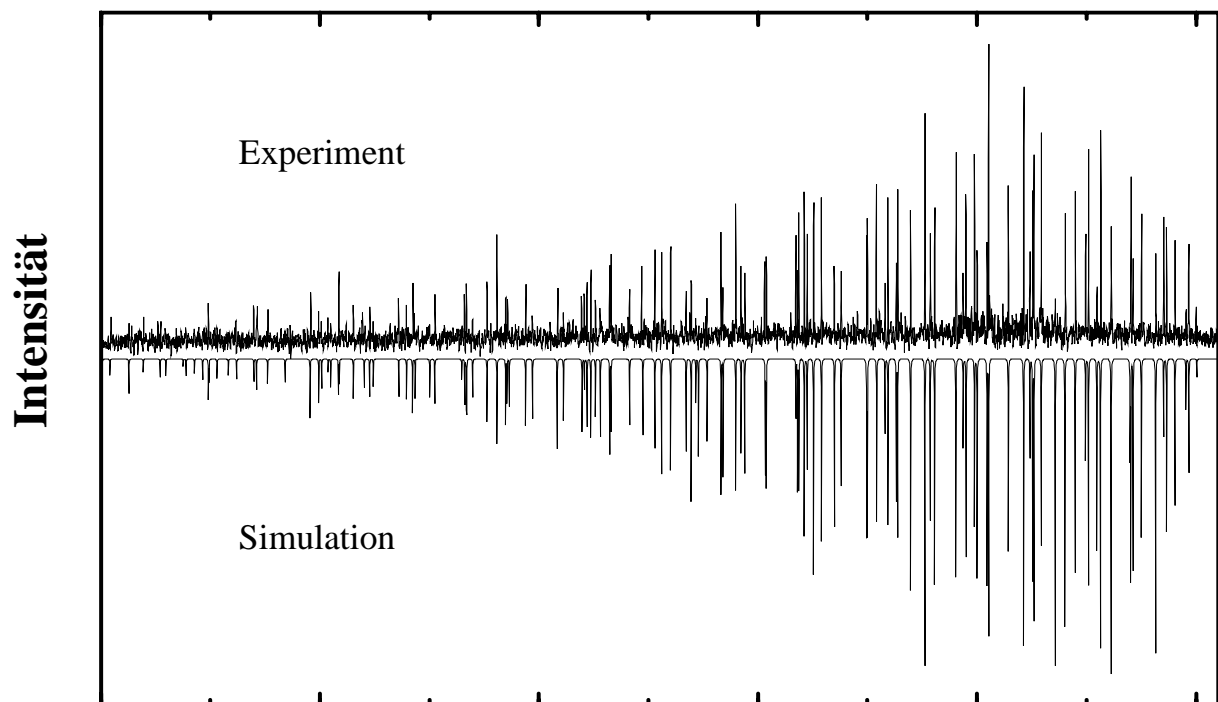
ersten 1.5 cm^{-1} der 14_0^1 Bande, die insgesamt 60 cm^{-1} breit ist. Die Intensität der niedrigen Werte von J, K ist, aufgrund der kleinen $(2J+1)$ Entartung, zu schwach, um detektiert zu werden. Mit zunehmenden Werten für J und K nimmt die Intensität, wegen der Zunahme der Entartung, von der 'roten' zur 'blauen' Seite des Spektrums zu. Wegen der $\Delta J=0, \Delta K=0$ Auswahlregeln für den Q-Zweig dieses Übergangs, sind die Linien nach der Energie des Grundzustands angeordnet. Die Verschiebung zu niedrigeren Energien mit höheren Werten für J und K folgt aus den kleineren Rotationskonstanten B' und C' im Endzustand ($S_1, 14^1$).

Als nächstes wurden die Turbomolekularpumpen in Betrieb genommen und die Benzol-Moleküle in einer Überschallexpansion gekühlt. Das Zentrum des Molekularstrahls wurde vorsichtig in den Fokus des konzentrischen Resonators gebracht, um ein Zwei-Photonen Spektrum zu messen. Der Abstand zwischen der Düse und dem Fokus des Resonators wurde zwischen 0.5 mm und 7 mm variiert. Ein typisches Ergebnis für einen Düsenabstand von 3 mm zeigt die oberen Spur von Abb. 5.5. Die unterschiedlichen Konturen der Rotationsbande der beiden Spektren sind zu erkennen. Der Übergang stärkster Intensität ist im oberen Spektrum durch zwei entgegengesetzte Effekte bestimmt: Zum einen nimmt die Entartung in J mit größerem J zu, während zum anderen der Boltzmannfaktor gleichzeitig abnimmt. Das Intensitätsmaximum ist bei -20 GHz zu

finden, was auf eine sehr viel geringere Rotationstemperatur hinweist als im Raumtemperatur-Spektrum. In letzterem (untere Spur) liegt die maximale Intensität außerhalb des abgebildeten Bereichs. Zusätzlich ist im Spektrum von gekühltem Benzol eine relativ hohe Besetzung der niedrigsten Quantenzustände vorhanden, weil Linien mit niedrigen J und K Werten zu beobachten sind.

In Abb. 5.6 ist eine der stärksten Linien des Spektrums von Benzol im Molekularstrahl vergrößert dargestellt. Sie wurde mittels der weiter unten beschriebenen Methode dem $J_K = 6_3$ Übergang zugeordnet. Die Halbwertsbreite beträgt nur 8.5 MHz. Der Hauptanteil der Linienbreite resultiert aus der Flugzeit, die die Moleküle durch den Fokus des Lichtbündels im Resonator benötigen. Aufgrund ihrer hohen Geschwindigkeit kommt es nicht zu einer kontinuierlichen Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Laserstrahl sondern zu einer solchen mit einem scheinbar gaußförmigen 'Laserpuls', sobald sie den gaußförmige Intensitätsverteilung im Fokus der externen Kavität passieren. Für eine Abschätzung der Verbreiterung wird für das Laserbündel eine Divergenz von 0.6 mrad und eine Halbwertsbreite des Fokus von 60 μm angenommen. Die typische Geschwindigkeit von Ar Atomen in einem Molekularstrahl beträgt etwa 560 m/s. Wenn für die Benzol-Moleküle der *velocity slip* vernachlässigt wird, führt die Durchflugszeit durch den Fokus zu einer Verbreiterung von 2 MHz. Dieser Wert erscheint zu klein, um die gemessene Linienbreite von 8.5 MHz zu erklären. Eine mögliche Erklärung könnte entweder in einem größeren *jitter* der Laserfrequenz (vgl. Abschnitt 3.1.4) oder einem kleineren Fokus des Resonators zu suchen sein.

Das gemessene rotationsaufgelöste Linienspektrum wurde mit einem berechneten Spektrum verglichen. Die Rotationskonstanten des Grundzustands wurden in Referenz [218] mittels Infrarot Spektroskopie bestimmt, die der gemessenen Schwingungsbande im elektronisch angeregten Zustand, von SIEBER [124] (vgl. Tabelle 5.1). Das berechnete Spektrum wurde mit einer gaußförmigen Linie der Breite 10 MHz gefaltet. In Abb. 5.7 wurde eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Linienpositionen des experimentellen (obere Spur) und des theoretischen Spektrums (untere invertierte Spur) gefunden. Neben den Rotationskonstanten ist die Rotationstemperatur ein weiterer Parameter, der angepaßt werden muß. Die bestmögliche Übereinstimmung der Linienintensitäten wurde für eine Rotationstemperatur von 12 K gefunden.



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 5.7: Mit einer externen Kavität aufgezeichnetes rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol, gekühlt in einem kontinuierlichen Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen linear polarisierten Laserbündeln gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39656.90 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 12 K.

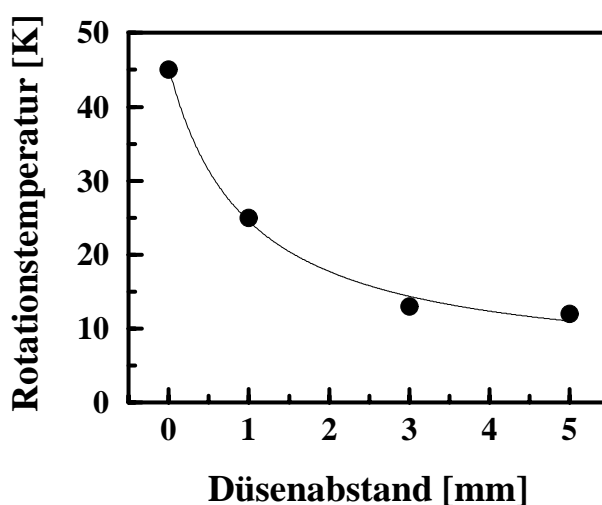


Abbildung 5.8: Darstellung der experimentell bestimmten Rotationstemperatur als Funktion des Abstands zwischen Wechselwirkungszone und Austrittsöffnung der Düse. Die durchgezogene Linie kennzeichnet die gefundene Abhängigkeit, die durch eine gebrochen lineare Funktion ($y = \frac{a}{x}$) beschrieben werden kann.

Untersuchung der Expansion

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, ist es möglich, den Abstand zwischen der Wechselwirkungszone und der Austrittsöffnung der Düse zu variieren. Es wurde für verschiedene Abstände je ein Zwei-Photonen Spektrum aufgezeichnet und mit einem theoretischen Spektrum verglichen. Erwartungsgemäß wurde kein Unterschied bezüglich der Linienpositionen gefunden. Die Rotationstemperatur, die die Linienintensitäten bestimmt, wurde für die verschiedenen Abstände ermittelt. Bei einem Abstand von 7 mm von der Austrittsöffnung der Düse wurde das Signal bereits so schwach, daß es nicht mehr möglich war, eine eindeutige Aussage über die Rotationstemperatur zu machen. Abb. 5.8 zeigt die so gemessene Rotationstemperatur als Funktion des Abstands zwischen der Düsenöffnung und der Wechselwirkungszone. Die gefundene Abhängigkeit konnte durch eine gebrochen lineare Funktion ($y = \frac{a}{x}$) beschrieben werden und ist in Abb. 5.8 mit der durchgezogenen Linie gekennzeichnet. Diese Methode ermöglicht es also, die Expansion eines Gases in sehr geringen Abständen von der Düsenöffnung zu untersuchen. Dies könnte wichtige Hinweise zum besseren Verständnis der Expansion und der Bildung von Clustern liefern, da bisher meist qualitative Modell zur Beschreibung verwendet wurden.

5.3 Fluorbenzol

Schwingungsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Im vorherigen Abschnitt wurden die Zwei-Photonen Spektren der 14_0^1 und der $14_0^1 1_0^1$ Banden von Benzol im gekühlten Molekularstrahl im Rahmen verschiedener experimenteller Methoden vorgestellt. Die Funktionsfähigkeit der externen Kavität wurde gezeigt und die aus früheren Messungen gewonnenen Rotationskonstanten bestätigt. In diesem Abschnitt wird ein monosubstituiertes Benzol Derivat untersucht, dessen $S_1 \leftarrow S_0$ Spektrum bisher noch nicht hochaufgelöst vermessen wurde. Monosubstituierte Benzole zeigen viele Eigenschaften, die sehr ähnlich sind zu denen von Benzol, das den Charakter eines Prototyps für aromatische Systeme besitzt (vgl. Abschnitt 8). Die Substitution eines Wasserstoff-Atoms des Benzols führt zu einer Reduzierung der Symmetrie und damit zu weniger strengen Auswahlregeln für die anregbaren Schwingungen. Im Fall des Fluorbenzols ist beispielsweise der rein elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang erlaubt [142, 220–222], der in Benzol aufgrund der Auswahlregeln nicht beobachtet werden kann. Die Struktur des Fluorbenzols im Grundzustand wurde mittels Mikrowellenspektroskopie eingehend untersucht [223–225]. Der erste angeregte Zustand wurde schwingungsaufgelöst unter anderem von LIPP UND SELISKAR [226] vermessen. Die einzig bekannten hochaufgelösten Absorptionsspektren und die daraus ermittelten Rotationskonstanten von Fluorbenzol im ersten angeregten Zustand wurden 1970 von KIRBY publiziert [227]. Bereits diese gaben Anlaß zu einer eingehenden Diskussion der, bedingt durch elektronische Anregung, verursachten Strukturänderung [228]. Das einzige Zwei-Photonen Spektrum von Fluorbenzol wurde von ITO UND MITARBEITERN [216] mit Schwingungsauflösung aufgenommen und mit den Zwei-Photonen Spektren von Benzol und Chlorbenzol verglichen. In allen drei Molekülen stellt der, durch die Schwingung ν_{14} induzierte Übergang die stärkste Bande dar.

In der vorliegenden Arbeit werden dopplerfreie Zwei-Photonen Spektren der 14_0^1 Bande von Fluorbenzol vorgestellt und einer genauen Rotationsanalyse unterzogen. Die so erhaltenen neuen Rotationskonstanten werden im Rahmen einer Strukturanalyse diskutiert. Zuerst wurde ein Zwei-Photonen Spektrum von Fluorbenzol bei Raumtemperatur in einer Gaszelle (Druck ca. 1 Torr) mit einem gepulsten Farbstoff Lasersystem aufgezeichnet. Dieses ist in Abb. 5.9a zwischen 39000 und 39600 cm^{-1} dargestellt. Die verwendeten Laserbündel sind linear polarisiert und besitzen eine spektrale Auflösung von 0.15 cm^{-1} . Neben dem Q-Zweig des 14_0^1 Übergangs sind, verschoben zu höheren Energien, auch der R- und S-Zweig zu erkennen. Die übrigen Signale in diesem Spektrum sind auf Kombinationsschwingungs-Übergänge und *hot bands* zurückzuführen.

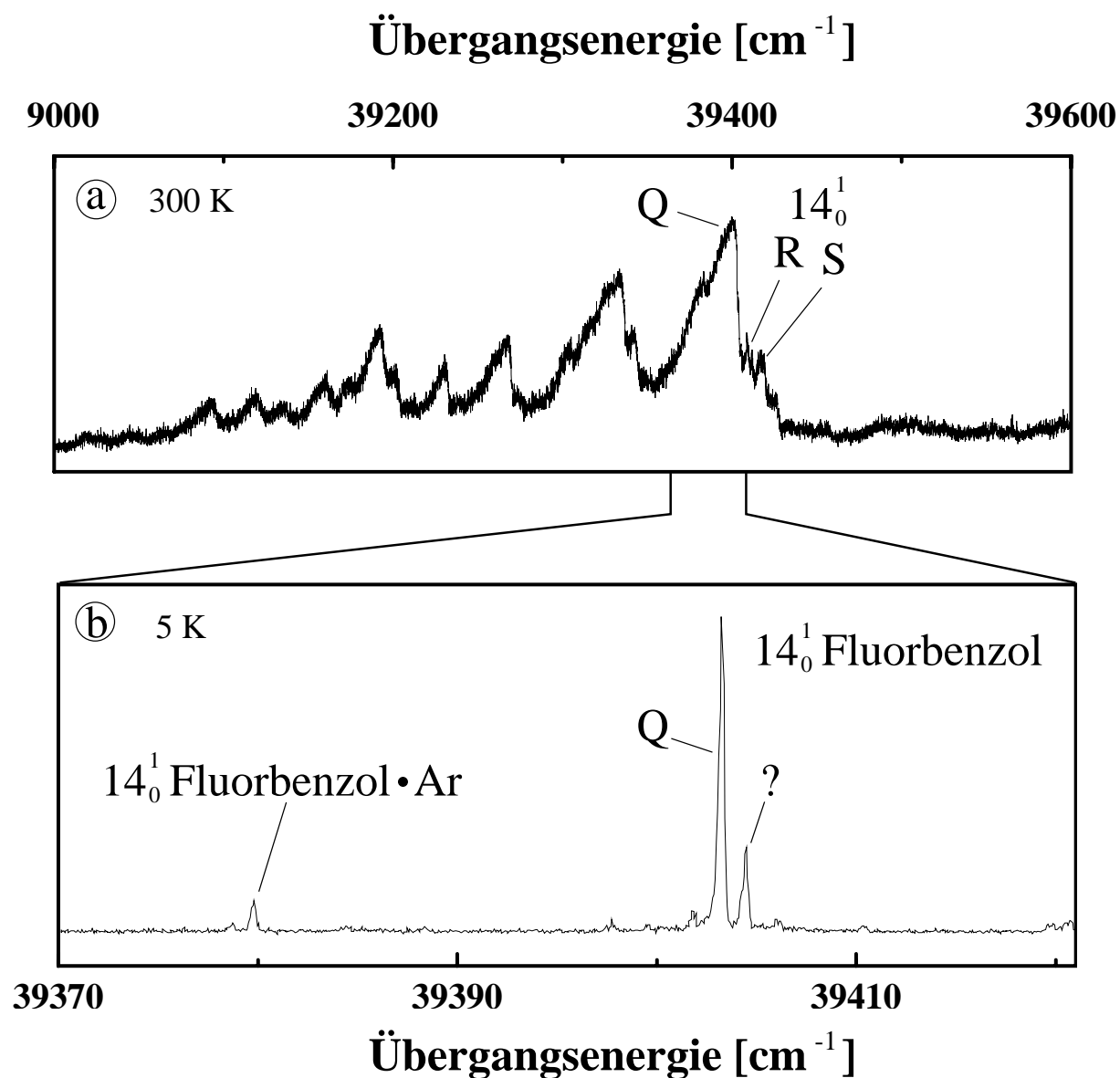
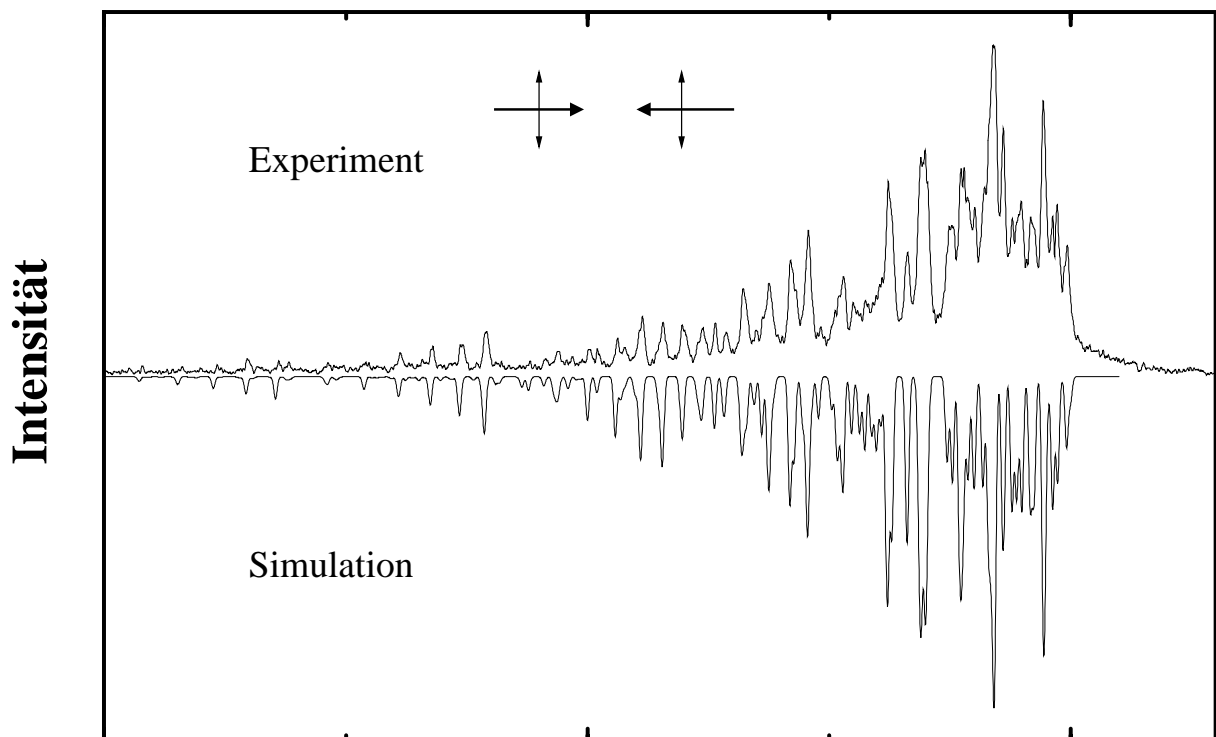


Abbildung 5.9: Zwei-Photonen Übersichtsspektrum von Fluorbenzol bei einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1} . Oberes Spektrum: Fluorbenzol in einer Gaszelle bei Raumtemperatur (300 K) mit einem Druck von ca. 1 Torr. Unteres vergrößertes Spektrum: Fluorbenzol in einem Molekularstrahl (5 K).



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 5.10: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Fluorbenzol, gekühlt in einem Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen linear polarisierten Laserbündeln gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.2 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39403.35 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 5 K.

Das in Abb. 5.9b gezeigte Spektrum von Fluorbenzol wurde mit dem gleichen Lasersystem, jedoch in einem gekühlten Molekularstrahl, aufgezeichnet. Die Fluorbenzol-Moleküle wurden unter denselben Bedingungen expandiert wie die Benzol-Moleküle in vorherigen Abschnitt (2.5 bar Ar als Trägergas). Neben dem 14_0^1 Übergang sind in dem Spektrum zwischen 39370 und 39430 cm^{-1} zwei weitere Signale zu erkennen. Das Signal bei 39379.5 cm^{-1} wurde dem Fluorbenzol-Ar-Cluster zugeordnet. Der in Abb. 5.9b durch ein Fragezeichen gekennzeichnete Übergang wurde nicht zugeordnet.

Rotationsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Unter den gleichen experimentellen Bedingungen wurde die 14_0^1 Bande von Fluorbenzol mit einem gepulsten, hochauflösenden Laser (vgl. Abschnitt 3.1.2) untersucht. Die spektrale Auflösung des Lasers beträgt ca. 35 MHz, was dem Fourier-transform-Limit entspricht. Die notwendigen Voraussetzungen für die Aufzeichnung eines dopplerfreien Zwei-Photonen Spektrums wurden ausführlich im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Die obere Spur in Abb. 5.10 zeigt mit dem 14_0^1 Übergang das erste dopplerfreie Zwei-Photonen Spektrum des Fluorbenzols. Es wurde mit linear polarisierten Laserbündeln aufgezeichnet. Ein Vergleich mit dem unter gleichen experimentellen Bedingungen erhaltenen Zwei-Photonen Spektrum von Benzol (Abb. 5.2) zeigt, daß die Liniendichte in Abb. 5.10 höher ist, als im Fall von Benzol. Dies deutet auf eine kleinere Veränderung der Rotationskonstanten beim $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang in Fluorbenzol hin. Diese Beobachtung wird auch durch die Werte in Referenz [227] unterstützt (vgl. Tabelle 5.2). Die untere Spur in Abb. 5.10 zeigt das simulierte theoretische Spektrum des isotropen Q-Zweigs des 14_0^1 Übergangs bei einer Rotationstemperatur von 5 K. Die Simulation wurde mit der CARF Prozedur, die von HELM [105] entwickelt wurde und in Abschnitt 4.2 beschrieben ist, an das experimentelle Spektrum angepaßt. Als Startwerte für die Rotationskonstanten dienten die Werte des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs von KIRBY [227].

Verbesserung der Auflösung

Um die derart erhaltenen Rotationskonstanten noch zu verbessern, wurde der 14_0^1 Übergang von gekühltem Fluorbenzol mit der externen Kavität untersucht. Neben der erheblich besseren apparativen Auflösung (8.5 MHz) werden bei dieser Technik höhere Rotationstemperaturen erreicht. Dies führt zu einer Besetzung von Zuständen mit höherer J-Quantenzahl im Grundzustand und somit zu erheblich mehr Rotations-Übergängen. Die Simulation der Bandenform des isotropen

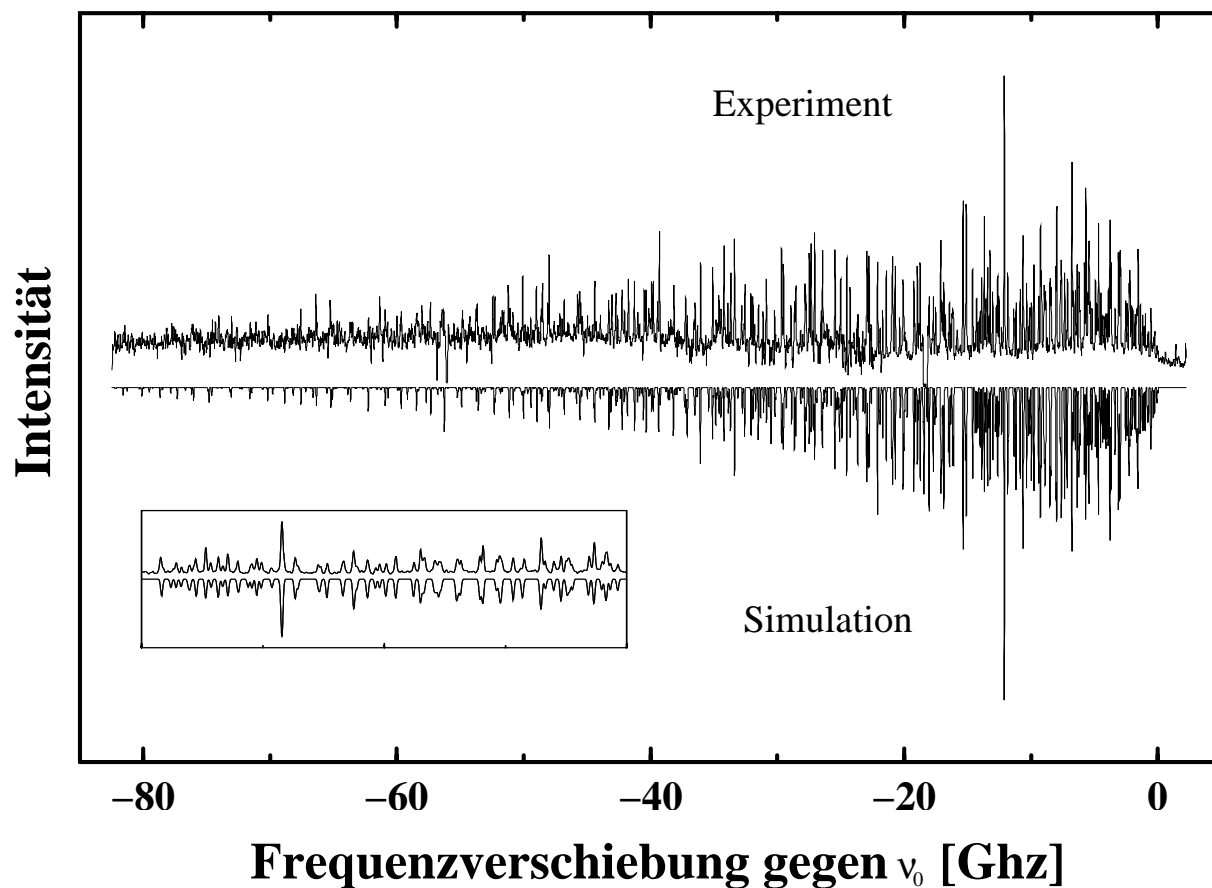


Abbildung 5.11: Mit einer externen Kavität aufgezeichnetes rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0 Übergangs von Fluorbenzol, gekühlt in einem kontinuierlichen Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen linear polarisierten Laserbündeln gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.2 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39403.35 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt ca. 30 K. Um die gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Spektrum zu zeigen, ist ein vergrößerter Teil des Spektrums dargestellt.

	14_0^1	0_0^0 [227]
A' [cm ⁻¹]	0.17791(3)	0.1777(1)
B' [cm ⁻¹]	0.08458(2)	0.08474(6)
C' [cm ⁻¹]	0.05738(1)	0.05738(2)
ν_0 [cm ⁻¹]	39403.35	37818
T [K]	30	200

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, der Rotationstemperatur und der Bandenursprünge aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren von Fluorbenzol. Die Rotationskonstanten des Grundzustands ($A'' = 0.18892$, $B'' = 0.085747$, $C'' = 0.058971$) wurden Referenz [223] entnommen.

Q-Zweig der 14_0^1 Bande reagiert sehr sensitiv auf Veränderungen der Rotationskonstanten. Abb. 5.11 zeigt in der oberen Spur das, mit einer externen Kavität aufgezeichnete, Zwei-Photonen Spektrum der 14_0^1 Bande und in der unteren Spur die Simulation, die mit den in Tabelle 5.2 aufgelisteten Rotationskonstanten durchgeführt wurde. Letztere wurden durch Linienzuordnung erhalten (vgl. Abschnitt 4.2). Die gefundene Linienbreite von 30 MHz, die nach der Entfaltung mit den apparativen Auflösungsvermögens einer Lebensdauer von 12 ns entspricht, stimmt gut überein mit der kurzen strahlenden Lebensdauer von S_1 Fluorbenzol von ca. 10 ns [229]. Der Vergleich der Rotationskonstanten des elektronisch angeregten Zustands mit dem Grundzustand zeigt, daß sich die Rotationskonstante A stark (5.8 %) und die anderen Konstanten (B: 1.4 %, C: 2.8 %) nur schwach ändern. Im stärker symmetrischen Benzol-Molekül liegt die Veränderung aller Rotationskonstanten etwa bei 4.4 %.

Struktur

CVITAS, HOLLAS UND KIRBY haben mit Hilfe von Rotationskonstanten, die durch hochaufgelösten Absorptionsspektren gewonnen wurden, bereits 1970 die Strukturänderung von elektronisch angeregten monosubstituierten Benzolen diskutiert [228]. Die Struktur des Fluorbenzols (vgl. Abb. 5.12) im Grundzustand ist durch Mikrowellenmessungen bekannt [223–225]. Da bei der Analyse des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsspektrums nur die drei Rotationskonstanten gemessen werden, ist aufgrund der hohen Zahl der Strukturparameter eine vollständige Analyse der Struktur im ersten angeregten Zustand nicht möglich. Jedoch können Informationen über die wesentlichen Aspekte der Strukturänderung gewonnen werden. Die Änderung des Abstands zwischen dem

Kohlenstoffatom und den Substituenten, die sich beide in monosubstituierten Benzolen auf der a-Achse befinden, kann bereits durch die Änderung des Trägheitsmoments längs der b-Achse abgeschätzt werden. $I_B' - I_B''$ ist beispielsweise negativ in Anilin [230], fast Null in Phenol [231] und positiv in Fluorbenzol (siehe oben). Die Änderung des Bindungsabstands in Abhängigkeit vom Substituenten (F, O, N) längs der a-Achse kann daher wie folgt geordnet werden: $F < O < N$. Dieses Verhalten wurde schon sehr früh mittels der *valence bond* Theorie, beispielsweise von MURRELL [232] und KIMURA UND NAGAKURA [233], vorhergesagt. Dort wurde gezeigt, daß die Konjugation zwischen den *lone-pair* $2p_x$ Elektronen des Substituenten und den π Elektronen im Ring im ersten elektronisch angeregten Zustand größer sein sollte als im Grundzustand. Die Stärke der Konjugation ist nach der Elektronegativität der Substituenten in der Reihenfolge $F < O < N$ geordnet. Es ist nun einsichtig, daß diese zu einer entsprechenden Verkürzung der Bindungslängen zwischen Kohlenstoffatom und Substituenten führt. Diese Überlegungen sind nur qualitativ, zeigen aber bereits wichtige Eigenschaften von substituierten Benzolen.

Für genauere quantitative Informationen könnten durch Isotopensubstitution von bestimmten Atomen im Molekül und eine anschließende Rotationsanalyse gewonnen werden. Dies konnte aber im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Um trotzdem eine Strukturinformation zu erhalten, müssen sinnvolle Annahmen in die Modellierung der Struktur einfließen, um die Anzahl der Parameter, die angepaßt werden müssen, zu reduzieren. Beispielsweise kann angenommen werden, daß sich der Abstand zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Wasserstoffatom in Fluorbenzol durch die elektronische Anregung ähnlich verändert, wie in Benzol. Die Änderung der Bindungslängen in Benzol durch die elektronische Anregung ist bereits genau untersucht worden. CVITAS ET AL. verwendeten für die Struktur des Grundzustands die Werte von STOICHEFF [234] und für den ersten angeregten Zustand die Werte von CALLOMON ET AL. [235]. Auch die genaueren Werte für die Rotationskonstanten des Grundzustands von PLIVA UND PINE [218] ändern nichts an der Struktur. In dieser Arbeit wurden drei Ansätze zur Klärung der Struktur von Fluorbenzol gemacht. Die ersten beiden wurden der Arbeit von CVITAS ET AL. [228] entnommen, der dritte findet in dieser Arbeit erstmals Verwendung.

- Ansatz a: Ausgehend vom Grundzustand des Fluorbenzols ändern sich die Bindungslängen zwischen den C-Atomen analog zu Benzol. Gleiches gilt für die Bindung zwischen den C- und H-Atomen. Daraus resultiert der Abstand $C(1) - F$ und der $C(6)\widehat{C(1)}C(2)$ Winkel.
- Ansatz b: Da sich der Winkel $C(6)\widehat{C(1)}C(2)$ in Ansatz (a) zu stark ändert [228], werden die Bindungen $C(2) - C(3)$ und $C(5) - C(6)$ parallel gesetzt und zusätzlich zu $C(1) - F$, die sich dann ergebenden Winkel $C(6)\widehat{C(1)}C(2)$ und $C(3)\widehat{C(4)}C(5)$ berechnet.
- Ansatz c: Die Winkel bleiben wie im Grundzustand, angepaßt werden die Bindungslängen.

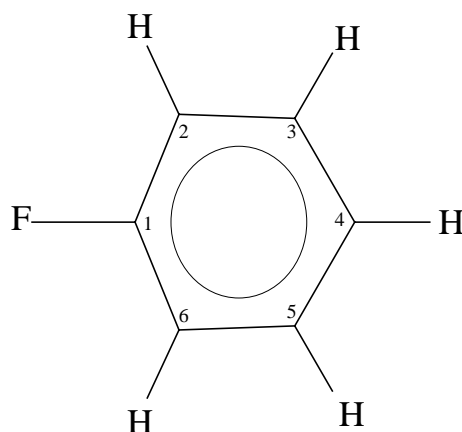


Abbildung 5.12: Struktur von Fluorbenzol. Die Numerierung der Atome zur Beschreibung der Struktur ist angedeutet.

Dabei ändern sich die C-C-Längen doppelt so stark wie die C-H- Längen, wie es im Benzol der Fall ist. Daraus resultiert ein neuer C(1) – F Abstand.

Tabelle 5.3 zeigt die Winkel und Abstände im Grundzustand (vgl. Ref. [223]) und im ersten angeregten elektronischen Zustand von Fluorbenzol. Die Struktur des Fluorbenzols im elektronischen Grundzustand weist bereits eine Besonderheit auf. Die sechszählige Symmetrie des sehr stabilen Kohlenstoffrings wird durch die Substitution gebrochen. Der Ring ist an der Stelle der Substitution bereits sehr stark verzerrt. Die verschiedenen Strukturen im S_1 wurden mit den oben genannten Annahmen aus den experimentellen Rotationskonstanten (siehe Tabelle 5.2) berechnet und mit den Angaben in Referenz [228] verglichen. Bevor nun im Detail auf die unterschiedlichen Strukturen eingegangen wird, soll auf die verbesserten Werte für die Winkel und Abstände hingewiesen werden, die für die Schwingung ν_{14} zur Verfügung stehen. Im weiteren werden nur die Werte diskutiert, die durch die Zwei-Photonen Spektroskopie gewonnen wurden. Die drei Rotationskonstanten wurden allein durch Anpassung des theoretischen Spektrums an das experimentelle bestimmt. Weitere Annahmen, wie z. B. die Planarität des Moleküls sind im Gegensatz zu [228] nicht in deren Bestimmung eingeflossen.

Die Struktur, die mit Ansatz (a) berechnet wurde, zeigt eine minimale Verkürzung des C(1) – F Abstands und eine erhebliche Aufweitung des $\widehat{C(6)C(1)C(2)}$ Winkels. Für den schwingungslosen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang folgerten CVITAS ET AL. [228] bereits dieses eher unwahrscheinliche Verhalten. Daher wurde der zweite Ansatz (b) mit parallelen Bindungen C(2) – C(3) und C(5) – C(6) gewählt. Diese Annahme entspricht zwar nicht der Realität, da diese Bindungen

	S_0 nach [223]	$S_1, 0_0^0$ nach [228] Ansatz a)	$S_1, 14_0^1$ diese Arbeit Ansatz a)	$S_1, 0_0^0$ nach [228] Ansatz b)	$S_1, 14_0^1$ diese Arbeit Ansatz b)	$S_1, 14_0^1$ diese Arbeit Ansatz c)
C(1) – C(2)	1.383	1.421	1.421	1.421	1.421	1.427
C(2) – C(3)	1.395	1.435	1.435	1.435	1.435	1.442
C(3) – C(4)	1.397	1.435	1.435	1.435	1.435	1.442
C(1) – F	1.354	1.345	1.353	1.326	1.331	1.284
C(2) – H	1.081	1.07	1.07	1.07	1.07	1.099
C(3) – H	1.083	1.07	1.07	1.07	1.07	1.099
C(4) – H	1.080	1.07	1.07	1.07	1.07	1.099
$\widehat{C(6)C(1)C(2)}$	123.4°	127.1°	126.87°	124.7°	124.37°	123.4°
$\widehat{C(3)C(4)C(5)}$	119.8°	120°	120°	122.3°	122.29°	120°
$\widehat{C(1)C(2)H(2)}$	120°	120°	120°	120°	120°	120°
$\widehat{C(4)C(3)H(3)}$	120°	120°	120°	120°	120°	120°

Tabelle 5.3: Winkel und Abstände im Grundzustand (vgl. Ref. [223]) und im ersten angeregten elektronischen Zustand von Fluorbenzol. Verschiedene Strukturen im S_1 wurden unter drei Annahmen aus den experimentellen Rotationskonstanten (siehe Tabelle 5.2) berechnet und mit den Angaben in Referenz [228] verglichen.

auch im Grundzustand nicht parallel sind, stellt aber einen möglichen Grenzfall dar. In diesem Modell ist jetzt die Aufweitung des $\widehat{C(6)C(1)C(2)}$ Winkels sehr viel kleiner und damit realistischer. Als Folge wird der diesem Winkel gegenüberliegende Winkel $\widehat{C(3)C(4)C(5)}$ ebenfalls aufgeweitet. Dies ist nicht sehr realistisch für den Bindungswinkel im Ringsystem, der am weitesten von der Substitution entfernt ist. Der dritte Ansatz (c) verursacht die stärkste Veränderung des Bindungsabstands zwischen C(1) und F. Die Struktur bleibt exakt wie im Grundzustand, nur die Bindungslängen werden entsprechend angepaßt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß alle drei Ansätze nur Grenzfälle darstellen, da die resultierenden Änderungen nicht chemischen Vorstellungen entsprechen. Trotzdem ist die Betrachtung der Struktur in den vorgestellten Grenzfällen sinnvoll, da die erhaltene Verformung des sehr stabilen Ringsystems eine interessante Konsequenz ist. Es kann geschlossen werden, daß die hohe Elektronegativität des Fluoratoms die π Elektronen des Rings so stark anzieht, daß dies zu einer Verschiebung des entsprechenden Kohlenstoffatoms führt. Diese Tendenz ist im S_0 Zustand bereits festzustellen und verstärkt sich im S_1 Zustand, da das Ringsystem durch die elektronische

Anregung bereits geschwächt wird. Um eine Konkretisierung der Struktur des Fluorbenzols im S_1 Zustands zu erhalten, müssen weitere Untersuchungen an isotopensubstituierten Fluorbenzolen vorgenommen werden.

5.4 Benzol-Ar-Cluster

Benzol-Edelgas-Cluster besitzen den Charakter eines Prototyps für die intermolekulare Bindung einer unpolaren Spezies an einen unpolaren Aromaten. Daher waren diese Systeme Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen. Auf die entsprechenden Ergebnisse soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern es wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [236–253]. Eine sehr ausführliche Beschreibung dieser Systeme ist in einem Übersichtsartikel von NEUSSER UND KRAUSE zu finden [254]. In der vorliegenden Arbeit sollen die ersten dopplerfreien Zwei-Photonen Untersuchungen Benzol-Edelgas-Clustern gezeigt und diskutiert werden.

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde bereits darauf hingewiesen, daß die hier verwendete Technik, der dopplerfreien Zwei-Photonen Absorption auch zur Spektroskopie an Clustern genutzt werden kann, wenn diese bei der Überschallexpansion in ausreichender Menge gebildet werden. Nachdem bisher keine hochauflösende Zwei-Photonen Spektroskopie an Molekül-Clustern durchgeführt wurde, sind die Frequenzverschiebungen von Benzol-Edelgas-Clustern unbekannt. Die Verschiebung der Übergangsfrequenz ist ein Maß für die Kopplung der intramolekularen Schwingung an intermolekulare Schwingungen. Da diese Kopplung für van der Waals-Komplexe klein ist, kann davon ausgegangen werden, daß die Verschiebung der Übergangsfrequenz nur einen geringen Unterschied zu denen aufweist, die aus Ein-Photonen Spektroskopie bekannt sind. Bei der Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie kann ein Fluoreszenzsignal, das durch einen Übergang in einem Monomer verursacht wurde, nicht von einem Signal unterschieden werden, das durch einen Übergang in einem Dimer verursacht wurde und dessen Übergangsfrequenz nur wenig verschoben ist. In einem gekühlten Molekularstrahl-Experiment sind die Signale von Monomer und Dimer gut getrennt nachweisbar, da die vibronische Banden trotz der geringen Verschiebung aufgrund der niedrigen Rotationstemperatur nicht überlappen. Dies ist bereits in der Diskussion von Abb. 5.1 und 5.9 gezeigt worden. Unter diesen Bedingungen wurden sowohl Benzol als auch Fluorbenzol mit verschiedenen Trägergasen (Ar und N_2) untersucht, um die Frequenzposition der entsprechenden Cluster zu bestimmen (vgl. Tabelle 5.5).

Die Bindungsenergie des Benzol-Ar-Cluster Kations, von KRAUSE durch die MATI-Spektros-

kopie bestimmt, liegt zwischen 418 cm^{-1} und 630 cm^{-1} [255]. Zusammen mit den von SIGLOW sehr genau vermessenen Änderungen der Bindungsenergien zwischen S_0 und S_1 bzw. dem ionischen Zustand, kann die Bindungsenergie des neutralen Benzol·Ar-Clusters abgeschätzt werden [97]. Diese liegt zwischen 269 cm^{-1} und 481 cm^{-1} im S_1 . Bei der Anregung der Schwingung ν_{14} im S_1 wird eine interne Anregungsenergie von mehr als 1570 cm^{-1} in das System eingebracht, die erheblich höher ist, als die Bindungsenergie des Clusters. Trotz der sehr hohen Anregungsenergie dissoziiert dieses System aber sehr langsam, da die Kopplung zwischen der hochfrequenten, intramolekularen Schwingung und den niederfrequenten, intermolekularen van der Waals-Schwingung sehr gering ist. Die Dissoziationszeit wurde von SIGLOW mittels der Rydberg-Spektroskopie durch Messung der Linienbreiten bestimmt und besitzt eine Obergrenze von 2 - 3 ns [256].

Rotationsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Nachdem nun die Übergangsfrequenzen der 14_0^1 Banden des Benzol·Ar-Clusters und des Benzol·N₂-Clusters durch die schwingungsaufgelösten Untersuchungen (vgl. Abb. 5.1) bekannt sind, wurden als nächstes die Zwei-Photonen Spektren dieser Systeme mit einem gepulsten, hochauflösenden Lasersystem (vgl. Abschnitt 3.1.2) untersucht. Abbildung 5.13 zeigt in der oberen Spur das mit linear polarisiertem Licht erhaltene Spektrum. Wie bereits aus den Untersuchungen von WEBER ET AL. am Benzol·Ar-Cluster bekannt ist, liegt das Ar Atom zentrisch über dem Benzolring [236]. Das rotationsaufgelöste Zwei-Photonen Spektrum des isotropen Q-Zweigs des 14_0^1 Übergangs von Benzol (Abb. 5.2) zeichnet sich durch eine Anordnung der Übergänge nach der Energie der Rotationsniveaus im Grundzustand aus. Dies führt dazu, daß der Ursprung ($J_K = 0_0$) der 14_0^1 Bande am 'blauen' Ende des Spektrums zu finden ist. Durch die Änderung von einem oblaten (Benzol) zu einem prolaten (Benzol·Ar) Rotor, ändert sich dieses Erscheinungsbild. Bei einem prolaten Rotor ist der Ursprung des Übergangs in der Mitte der Bande zu finden, während die anderen Übergänge nahe des Ursprungs liegen. Dadurch wird auch die Interpretation des Spektrums erschwert, da im Benzol·Ar-Cluster bei einer spektralen Auflösung des Lasers von ca. 35 MHz kaum alleinstehende Linien zu beobachten sind. Die untere Spur in Abb. 5.13 zeigt das simulierte Spektrum des isotropen Q-Zweigs des 14_0^1 Übergangs des Benzol·Ar-Clusters bei einer Rotationstemperatur von 5 K. Die Anpassung der Simulation des Spektrums wurde mit der CARF Prozedur durchgeführt, da eine Linienzuordnung nur sehr schwer möglich ist. Die so erhaltenen Rotationskonstanten, der Bandenursprung und die Rotationsstemperatur sind in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Vor der Berechnung des Bindungsabstands zwischen dem Benzol-Molekül und dem Ar Atom

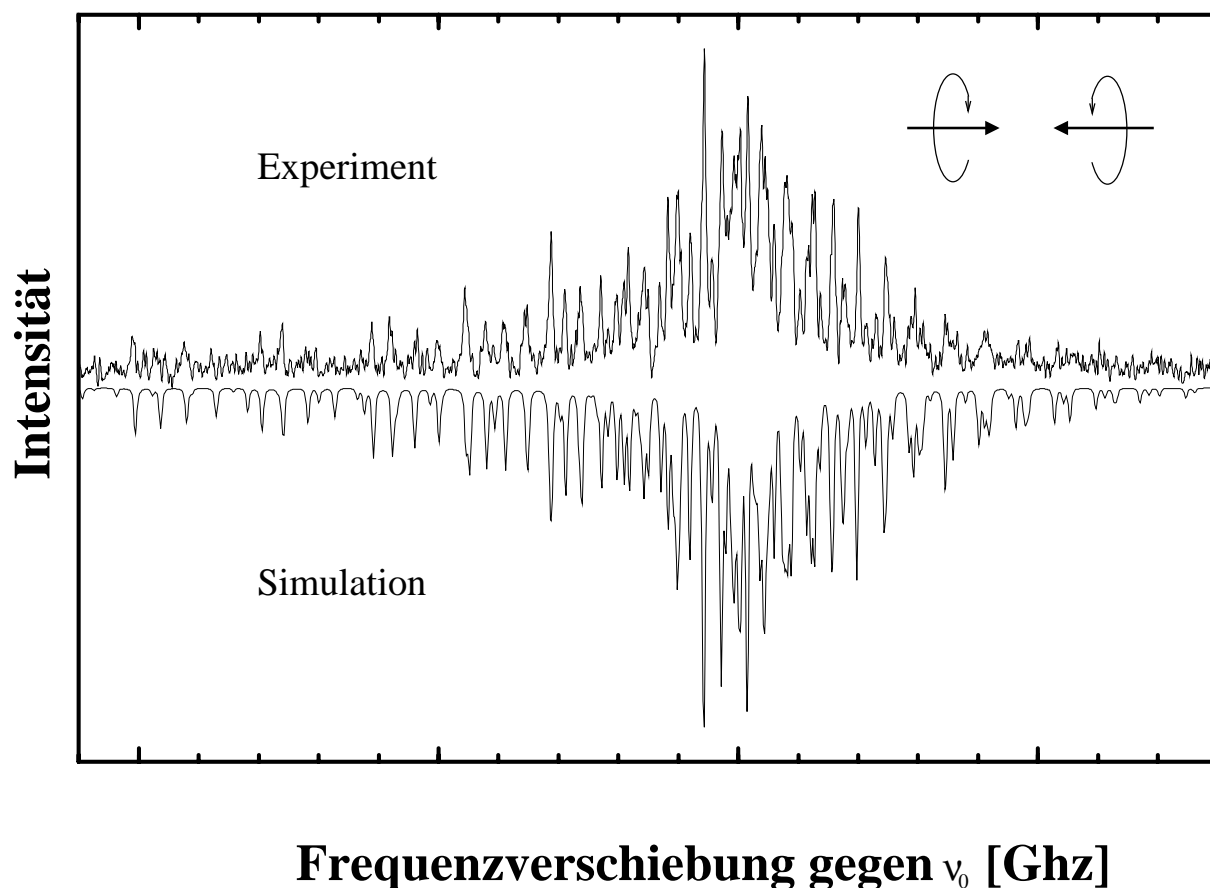


Abbildung 5.13: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs des Benzol-Ar-Clusters, gekühlt in einem Molekularstrahl. Obere Spur: Experimentelles Spektrum, das mit zwei gegenläufigen Laserbündeln, deren zirkulare Polarisierung gegenläufig ist, gemessen wurde. Invertierte untere Spur: Theoretisches Spektrum, das aus den in Tabelle 5.4 aufgelisteten Werten ermittelt wurde. Der Ursprung ($J_K=0_0$) besitzt eine Frequenz von 39634.99 cm^{-1} . Die Rotationstemperatur des simulierten Spektrums beträgt 5 K.

	14_0^1
A' [cm ⁻¹]	0.0.0907(1)
B' [cm ⁻¹]	0.04008(2)
C' [cm ⁻¹]	0.04008(2)
ν_0 [cm ⁻¹]	39634.99
T [K]	5

Tabelle 5.4: Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, der Rotationstemperatur und des Bandenursprungs aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren des Benzol·Ar-Clusters. Die Rotationskonstanten des Grundzustands ($A'' = 0.0948809$, $B'' = 0.039402576(4)$, $C'' = 0.039402576(4)$) wurden Referenz [236] entnommen.

mit Hilfe der Kraitchman-Gleichungen [257] muß zuerst die Symmetrie des Clusters geklärt werden. Bei dem Benzol·Ar-Cluster handelt es sich sowohl im S_0 -, als auch im S_1 Zustand um einen prolaten, symmetrischen Rotor der Symmetrie C_{6v} , d. h. das angelagerte Ar Atom befindet sich senkrecht oberhalb des Benzolrings auf der C_6 Figurenachse. Dies wurde durch die gute Übereinstimmung des experimentellen Spektrums mit dem simulierten Spektrum eines prolaten, symmetrischen Rotors gezeigt. Ausgehend von dieser Struktur läßt sich nun der effektive Abstand des Ar Atoms vom Schwerpunkt des Benzol-Moleküls berechnen. Der daraus resultierende Wert beträgt 3.521 Å und stimmt im Rahmen der Genauigkeit mit dem Wert überein, der von WEBER für die 6_0^1 Bande gefunden wurde, obwohl es sich dort um eine andere Schwingung im S_1 handelt. Bei der Untersuchung einer anderen Schwingung im S_1 ändern sich aufgrund der Schwingungsmittelung i. a. die Rotationskonstanten. In diesem Experiment ist jedoch die Genauigkeit der Rotationskonstanten zu gering, um diesen Effekt beobachten zu können.

Verbesserung der Auflösung

Wie im vorangehenden Abschnitt wurde nun versucht, das System mit der erhöhten Auflösung der externen Kavität zu untersuchen. Dazu wurde Benzol mit Ar als Trägergas in einer kontinuierlichen Überschall-expansion in den Fokus der stabilisierten, externen Kavität gebracht. Es konnten jedoch bei der aus den gepulsten Experiment bekannten Übergangsfrequenz keine Hinweise auf Benzol·Ar-Cluster gefunden werden. Aus gepulsten Messungen ist bekannt, daß die Cluster-Konzentration im Molekularstrahl etwa um den Faktor 10 bis 100 geringer ist als die Konzentration des Monomers. Die maximale Zählrate, die für die 14_0^1 Bande des Benzol-

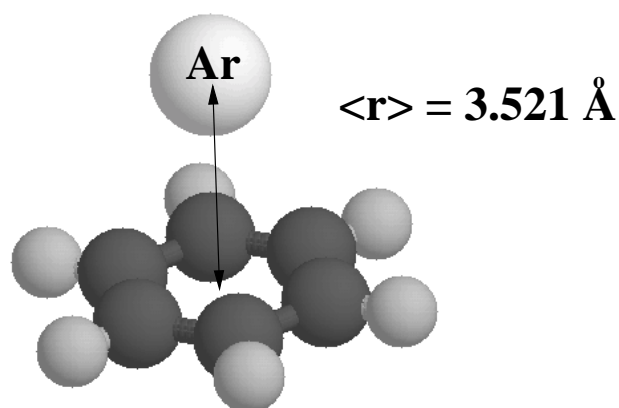


Abbildung 5.14: Struktur des Benzol-Ar-Clusters mit Angabe des effektiven Bindungsabstands im S_1 .

Monomers ermittelt wurde, liegt bei etwa 10^6 Ereignisse pro Sekunde. Wäre der Benzol-Ar-Cluster im ähnlicher Konzentration wie in gepulsten Experimenten gebildet worden, hätte man ein Signal bei der entsprechenden Übergangsfrequenz finden müssen. Daher ist anzunehmen, daß diese Art von Clustern unter den experimentellen Bedingungen der kontinuierlichen Expansion nicht in ausreichender Zahl gebildet werden. Um eine ausreichende Cluster-Konzentration zu bekommen müssen deshalb systematische Untersuchungen über die Expansionsbedingungen mit Änderung der Mischungsverhältnisse und des Hintergrunddrucks des Gasgemisches, der Durchmesser der Düsenöffnung und die Länge des Expansionskanals durchgeführt werden. Letzterer ist in der ICR-Spektroskopie der entscheidende Faktor, um eine hohe Cluster-Ausbeute zu erreichen [258].

5.5 Benzol- N_2 -Cluster

Ähnliche Untersuchungen, wie die im vorigen Abschnitt beschriebenen, wurden an Benzol- N_2 durchgeführt. Dieser Cluster ist für die hochauflösende Spektroskopie deshalb interessant, da nun nicht mehr ein Atom, sondern ein zweiatomiges Molekül an Benzol angelagert wird, was zusätzliche Bewegungsfreiheitsgrade ermöglicht. Bei Benzol-Edelgas-Clustern kann es lediglich

zu intermolekularen Streck- und Biege-, jedoch nicht zu Torsionsschwingungen kommen. Letztere sind besonders bei den schwach gebundenen van der Waals-Clustern von großem Interesse, da die flachen Potentialmulden die niederfrequenten Torsionsschwingungen großer Amplitude in eine innere nahezu freie Rotation der Clusterbestandteile übergehen lassen. In diesem Abschnitt soll daher die Anlagerung eines unpolaren kleinen linearen Moleküls der Symmetrie $D_{\infty h}$ (N₂) an Benzol näher untersucht werden.

Struktur und innere Rotation

Zur Beschreibung der inneren Rotation kann auf eine Mikrowellenarbeit zurückgegriffen werden. READ ET AL. konnten in FTMW-Spektren des wasserstoffbrückengebundenen Komplexes Benzol·HCl feststellen, daß dieser ein symmetrisches Rotorspektrum zeigt [259]. Dies bedeutet, daß der Abstand des H- und des Cl-Atoms von der C₆-Achse im zeitlichen Mittel Null wird und somit eine freie Rotation des HCl-Moleküls vorliegt. Bei der schwächeren van der Waals-Bindung zwischen Benzol und N₂ ist daher ebenfalls eine nahezu freie innere Rotation des N₂-Moleküls zu erwarten. Die weitere Diskussion geht von einer freien inneren Rotation des Stickstoff-Moleküls um die Figurenachse des Benzols aus, wie es in Abb. 5.15 dargestellt ist.

Zur Beschreibung der inneren Rotation dient ein Koordinatensystem, dessen z-Achse (Hauptträgheitsachse A im Cluster) der C₆-Figurenachse von Benzol entspricht. Die Lage des angelagerten Moleküls, dessen Schwerpunkt sich im Abstand R₀ vom Benzolschwerpunkt auf der z-Achse befindet, wird mit den Winkeln ϕ (Winkel in der Ebene parallel zur Benzolebene) und θ (Winkel zwischen der C_∞-Achse des angelagerten Moleküls und der z-Achse) angegeben [259].

Anhand dieser Überlegungen kann die Rotations-Energiefunktion F des Clusters im Grenzfall freier Rotation als

$$F = BJ(J + 1) + (A - B)K^2 \mp 2A\xi_{eff}K + Dm^2 \pm 2AmK \quad (5.1)$$

angegeben werden [260]. A und B sind die Rotationskonstanten des Clusters, die sich aus den Rotationskonstanten der Partner und der Lage dieser zueinander leicht bestimmen lassen [260]. Die Konstante ξ berücksichtigt die Corioliskopplung von Schwingungsdrehimpuls entarteter Schwingungen mit der Gesamttrotation. Auf diesen Kopplungsmechanismus wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Die Rotationskonstante D resultiert aus einer Art reduzierten Trägheitsmoment des angelagerten linearen Moleküls, bezüglich der z-Achse. Die Quantenzahlen J und K sind bereits bei der Spektroskopie des Monomers eingeführt worden

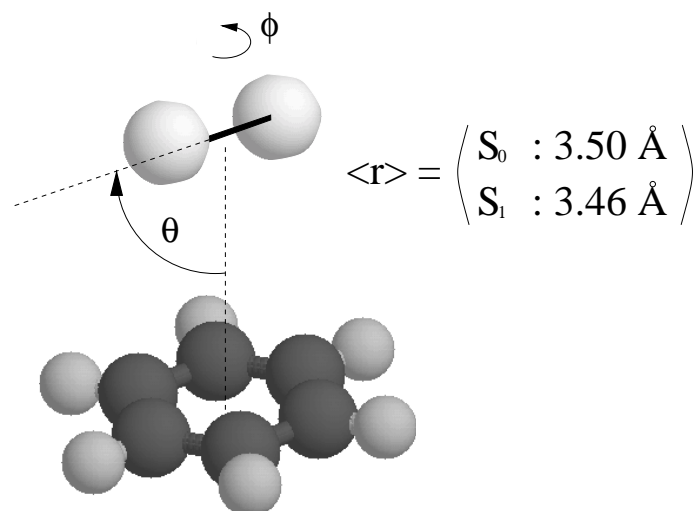


Abbildung 5.15: Struktur des Benzol- N_2 -Clusters mit Angabe des effektiven Bindungsabstands in S_0 und S_1 nach [253]. Es liegt eine nahezu freie innere Rotation des N_2 um den Winkel ϕ parallel zur Benzolebene ($\theta = 90^\circ$) vor.

(vgl. Abschnitt 4.1) und schließlich ist m die Quantenzahl der freien Rotation. Die einzelnen Terme der Energiefunktion sind wie folgt zu verstehen: Die ersten drei stellen die Energie eines symmetrischen Kreisel dar, der Term Dm^2 beschreibt die Rotationsenergie des freien Rotors und der Term $2AmK$ die Kopplung zwischen der Benzol-Rotation um die Figurenachs und der freien Rotation. Man erhält also zusätzlich zur Energiefunktion des symmetrischen Rotors m -abhängige Terme. Dies stellt im Fall des N_2 natürlich nur eine Näherung dar, da es sich bei diesem Molekül nicht um einen symmetrischen Kreisel handelt.

Die ersten experimentellen Ergebnisse zur Struktur des Benzol- N_2 -Clusters stammen von WEBER ET AL. [237]. Ihnen gelang die Messung und Interpretation des ersten rotationsaufgelösten REMPI-Spektrums der 6_0^1 Bande dieses Clusters [237]. Für eine globale Anpassung des theoretischen an das experimentelle Spektrum wurden $m = 0$ und $\Delta m = 0$ gesetzt und die Rotationskonstante A'' auf den Wert C'' von Benzol festgelegt. Damit konnten ca. 70 % der gemessenen Rotationslinien beschrieben werden. Alle Übergänge im theoretischen Spektrum erscheinen auch im experimentellen, das jedoch zusätzliche, schwache Linien enthält. Dies bedeutet, daß der Benzol- N_2 -Cluster das Spektrum eines prolatsen symmetrischen Rotors zeigt, was durch die

Übereinstimmung von A'_ν und ξ'_{eff} mit den korrespondierenden Werten von Benzol unterstrichen wird. Die zusätzlich auftretenden Linien sollten durch die Cluster-Geometrie erklärbar sein. In der Arbeit von WEBER ET AL. wurden aus Symmetriegründen zwei mögliche Strukturen diskutiert, wobei eine parallele Struktur mit $\theta = 90^\circ$ und dem N₂-Schwerpunkt auf der C₆-Achse am wahrscheinlichsten ist. Dies folgt aus der Überlegung, daß die zusätzlichen Linien im Spektrum aus der Energiefunktion von Gleichung 5.1 als Übergänge mit $\Delta m = 0$ aber $m \neq 0$ gedeutet werden können. Die quantitative Analyse dieser Rotationslinien ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Die Näherung, den gesamten Cluster als symmetrischen Rotor zu betrachten (vgl. Gleichung 5.1), läßt zwar qualitative Aussagen zu, eine exakte Zuordnung aller Linien gelingt damit aber nicht. Hinzu kommt erschwerend die Möglichkeit einer Kopplung zwischen dem Schwingungsdrehimpuls der angeregten entarteten Benzol-Mode ν_6 und der inneren Rotation sowie das evtl. Vorhandensein einer nicht verschwindenden Potentialbarriere für die innere Rotation. Trotzdem war es möglich, unter den oben genannten Annahmen, den Abstand zwischen den Schwerpunkten der Cluster-Partner von 3.50 Å im S₀ und 3.46 Å im S₁ Zustand zu bestimmen.

Die Struktur im Grundzustand wurde von ENDO UND MITARBEITERN durch eine Mikrowellenmessung am Benzol·¹⁵N₂-Cluster bestätigt [261]. Hier wurde ebenfalls $\theta = 90^\circ$ angenommen und für den Abstand zwischen den Schwerpunkten der Cluster-Partner ein Wert von 3.498 Å bestimmt, der sehr gut mit dem Wert von WEBER ET AL. übereinstimmt [237].

Schwingungsaufgelöstes Ein-Photonen Spektrum

Nachdem die Struktur des Benzol·N₂-Clusters beschrieben ist, soll auf das Verhalten der inneren Rotation näher eingegangen werden. Von NOWAK ET AL. wurde das UV Spektrum des Benzol·N₂-Clusters schwingungsaufgelöst eingehend untersucht und auch interpretiert [241]. Die Symmetrie des exakten Hamilton Operators des Benzol·N₂-Clusters ist durch die Permutations-Inversions-Gruppe G₂₄⁵ gegeben [173].

6₀¹-Übergang

Neben der starken Hauptbande, die gegenüber dem 6₀¹ Übergang in Benzol um ca. 6 cm⁻¹ rotverschoben ist, fanden NOWAK ET AL. zahlreiche weitere Strukturen, die sie anhand von Modellrechnungen den $\Delta m \neq 0$ Übergängen der inneren Rotation oder den zusätzlich angeregten van

der Waals-Moden zuordneten. Diese Zuordnungen sind jedoch aufgrund fehlender zusätzlicher Informationen, wie beispielsweise der Rotationsauflösung, noch unsicher.

0_0^0 -Übergang

Im Benzol-Molekül ist der rein elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang symmetrieverboten. Bei Anlagerung eines Atoms oder Moleküls kann die ursprüngliche D_{6h} Symmetrie des Kerngerüsts jedoch reduziert werden und aufgrund der neuen Auswahlregeln ein 0_0^0 Übergang erlaubt sein. Die Induktion eines elektronischen Übergangs durch Veränderung der Kernkoordinaten ist in Analogie zur Herzberg-Teller-Kopplung (vgl. Abschnitt 4.1) zu sehen. Dort führt eine Schwingung zur Beimischung eines anderen elektronischen Zustands und somit zur Induktion des Übergangs. Hier hat offensichtlich die Reduktion der Symmetrie durch die Anlagerung eines Cluster-Partners eine ähnliche Wirkung. Der erste Hinweis auf einen solchen 'clusterinduzierten' Übergang wurde von HOPKINS ET AL. bei der Spektroskopie von $(C_6H_6)_n$ -Clustern gefunden [262]. GONOHE ET AL. beobachteten den 0_0^0 Übergang in zahlreichen Benzol-Molekül-Clustern und begründeten sein Auftreten durch eine Reduktion der Symmetrie [247]. Die nicht vorhandene 0_0^0 Bande bei Benzol-Ar werteten sie als klares Indiz für den Erhalt der C_6 -Rotationsachse und damit für eine symmetrische Struktur des Clusters [247], was durch rotationsaufgelöste UV Spektroskopie bestätigt wurde [236].

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde unter anderem die Umgebung des Ursprungs mittels schwingungsaufgelöster Zwei-Photonen Spektroskopie näher untersucht. Deshalb werden zunächst die Ergebnisse von NOWAK ET AL. in diesem Energiebereich vorgestellt, die mittels Ein-Photonen Spektroskopie erzielt wurden. Es konnten Übergänge beobachtet werden, die sich 35.9 cm^{-1} auf der 'blauen' Seite des rein elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs vom Benzol (38086.1 cm^{-1}) befinden. Deren Frequenz-Verschiebung stimmt nicht mit der des 6_0^1 Übergangs des Benzol- N_2 -Clusters übereinstimmen, da dort eine 'Rotverschiebung' um ca. 6 cm^{-1} gefunden wurde. Die beobachteten Banden wurden Übergängen mit innerer Rotation zugeordnet [241]. Am elektronischen Ursprung sind die Übergänge $\Delta m = 0$ mit $m = 0, 1$ im Gegensatz zur 6_0^1 Bande symmetrieverboten. Die Anpassung eines van der Waals-Modellpotentials ($V(\phi) = \frac{1}{2}V_6(1 - \cos 6\phi)$) zur Beschreibung der inneren Rotation des Stickstoffs um die sechszählige Symmetrieachse ergab eine freie Rotation im Grundzustand und eine Potentialbarriere V_6 von ca. 20 cm^{-1} im ersten elektronisch angeregten Zustand. WEBER gelang es, die von NOWAK ET AL. gefundenen 'blauverschobenen' Banden hochaufgelöst zu untersuchen [253]. Es zeigten sich nur wenige Rotationslinien in einer untypischen, unregelmäßigen Struktur. Eine Rotationsanalyse und eine damit verbundene Interpretation der inneren Rotation war nicht möglich.

Schwingungsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Bereich des Ursprungs mittels der Zwei-Photonen Spektroskopie schwingungsaufgelöst untersucht. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 5.16 dargestellt. Dabei ist deutlich eine 'rotverschobene' Bande zu erkennen, die 8.0 cm^{-1} vom 0_0^0 Ursprung des Benzols entfernt ist, der in Abb. 5.16 mit einem Pfeil gekennzeichnet ist. Die Rotverschiebung stimmt dabei gut mit dem Wert überein den WEBER ET AL. für die 6_0^1 Bande ermittelt haben [237]. Das Spektrum in Abb. 5.16 zeigt, daß der rein elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang in einer Zwei-Photonen Absorption erlaubt ist, während dieser Übergang in einem Ein-Photonen Schritt verboten ist [241]. Dies ist einsichtig, da dieser Übergang ($A_{1g} \leftarrow A_{1g}$, mit $m = 0$ und $\Delta m = 0$) in einem Zwei-Photonen Schritt nach den Auswahlregeln erlaubt ist. Ähnliches gilt für den zweiten Übergang im Spektrum (vgl. Abb. 5.16), der nur um 8.8 cm^{-1} energiereicher ist. Dieser wiederum ist in einem Ein-Photonen Schritt verboten, in einem Zwei-Photonen Schritt jedoch erlaubt. Aus dem Mikrowellen-Experiment von ENDO UND MITARBEITERN [261] ist bekannt, daß die Besetzung des Zustands mit der Quantenzahl der inneren Rotation $m = 1$ in einem Experiment mit gekühltem Molekularstrahl gerade noch ausreichend ist, um den Übergang m_1^1 untersuchen zu können. Daher besitzt in dem hier vorgestellten Experiment der Übergang mit $\Delta m = 0$ und $m = 1$ ausreichend Intensität.

Für die Rotverschiebung der Übergangsfrequenz der 14_0^1 Bande des Benzol·N₂-Clusters bezüglich der des Benzol-Monomers wurde mittels schwingungsaufgelöster Zwei-Photonen Spektroskopie ein Wert von 8.4 cm^{-1} bestimmt (vgl. Tabelle 5.5). Dieser ist in Übereinstimmung mit den Werten der Rotverschiebung der 0_0^0 (Zwei-Photonen Absorption) und 6_0^1 (Ein-Photonen Absorption) Bande. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Verschiebung der Übergangsfrequenz einer Bande des Clusters bezüglich der des Monomers in erster Ordnung nur von der Verschiebung der Nullpunktsenergie des Clusters abhängt.

Alle in den Zwei-Photonen Spektren beobachteten Verschiebungen der Benzol·Edelgas-Cluster wurden in Tabelle 5.5 zusammengefaßt und mit den wichtigsten Literaturwerten verglichen.

Rotationsaufgelöste Zwei-Photonen Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die 14_0^1 Bande des Benzol·N₂-Clusters mittels dopplerfreier Zwei-Photonen Absorption mit einer spektralen Auflösung des Lasers von 35 MHz untersucht. Abb. 5.17 zeigt das so erhaltene Spektrum des Clusters. Das Auflösungsvermögen ist nicht ausreichend, um einzelne Rotationslinien erkennen zu können. Eine genaue Interpretation dieses

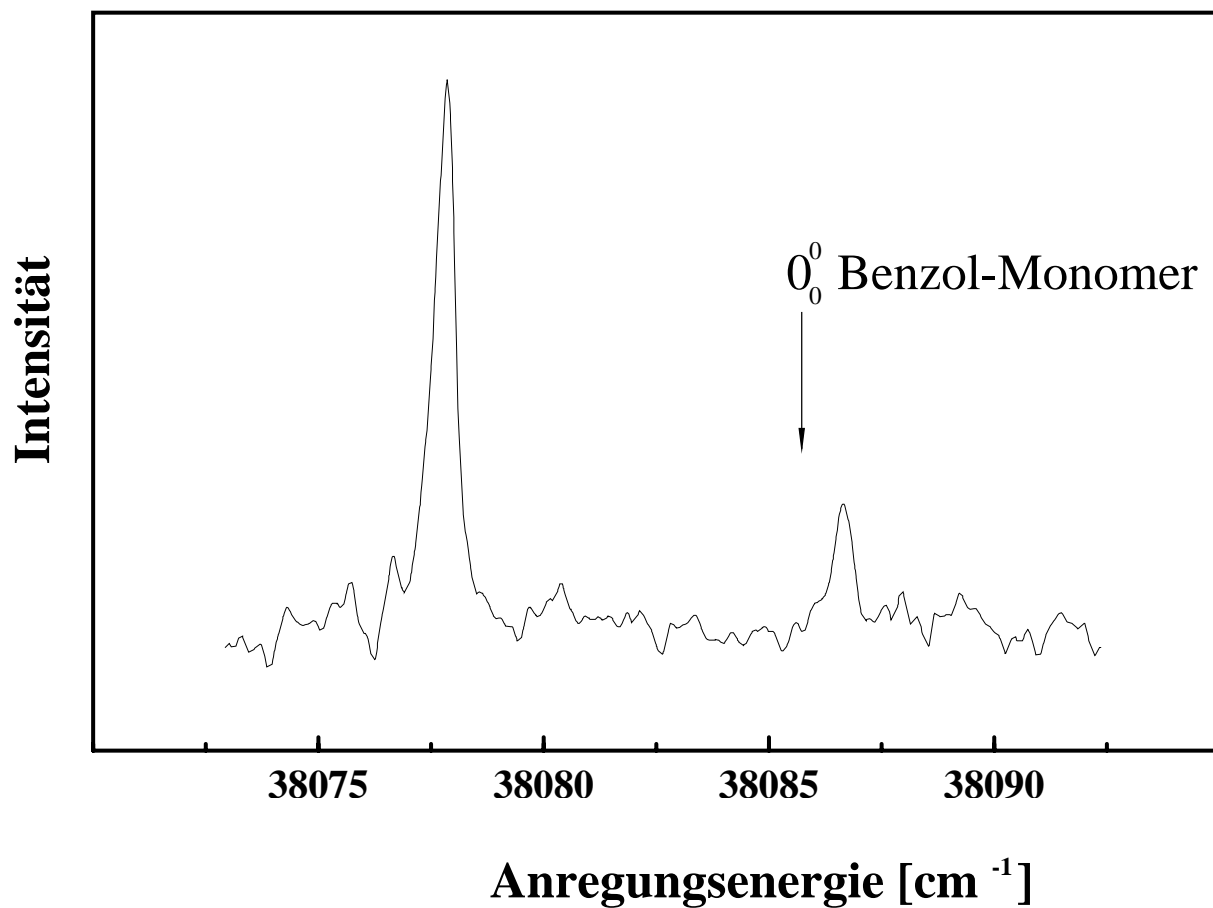


Abbildung 5.16: Zwei-Photonen Übersichtsspektrum des Benzol-N₂-Clusters mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm⁻¹ in der Umgebung des elektronischen Ursprungs (S₁ ← S₀). Der Ursprung des Benzol-Monomers ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Der Ursprung des Benzol-N₂-Clusters ist um 8.0 cm⁻¹ rotverschoben.

	Übergang	Ar	N ₂
Benzol	0 ₀ ⁰	verboten	35.9 ^{a)} , -8.0 ^{b)}
	6 ₀ ¹	-21.02 ^{c)}	-6.5 ^{d)} , -6.78 ^{e)}
	14 ₀ ¹	-21.91 ^{b)}	-8.4 ^{b)}
Fluorbenzol	0 ₀ ⁰	-24 ^{f,g)}	-17 ^{f)}
	14 ₀ ¹	-23.6 ^{b)}	-15.0 ^{b)}

a) Ref. [241] b) diese Arbeit c) Ref. [236,240] d) Ref. [241] e) Ref. [237] f) Ref. [220] g) Ref. [263]

Tabelle 5.5: Vergleich der Rotverschiebungen der Benzol·Ar- und Benzol·N₂-Cluster, die bei verschiedenen Ein- und Zwei-Photonen Übergängen bestimmt wurden.

Spektrums ist nicht möglich. Die Rotationskontur konnte jedoch durch das simulierte Spektrum eines symmetrischen Rotors gut wiedergegeben werden.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt wurde, sollte es möglich sein, in einer kontinuierlichen Expansion des Molekularstrahls eine ausreichende Cluster-Konzentration zu erreichen. Dies würde dann eine Untersuchung der Cluster mit einer Auflösung von 8.5 MHz ermöglichen. Sowohl die 14₀¹, als auch die 0₀⁰ Bande sind geeignet für diese geplanten Experimente. Die Auflösung in diesen Experimenten soll zu einem besseren Verständnis der inneren Rotation dieses Clusters führen, da beide Übergänge nicht entartete Schwingungen enthalten und somit einfacher zu interpretieren sein sollten, als die 6₀¹ Bande.

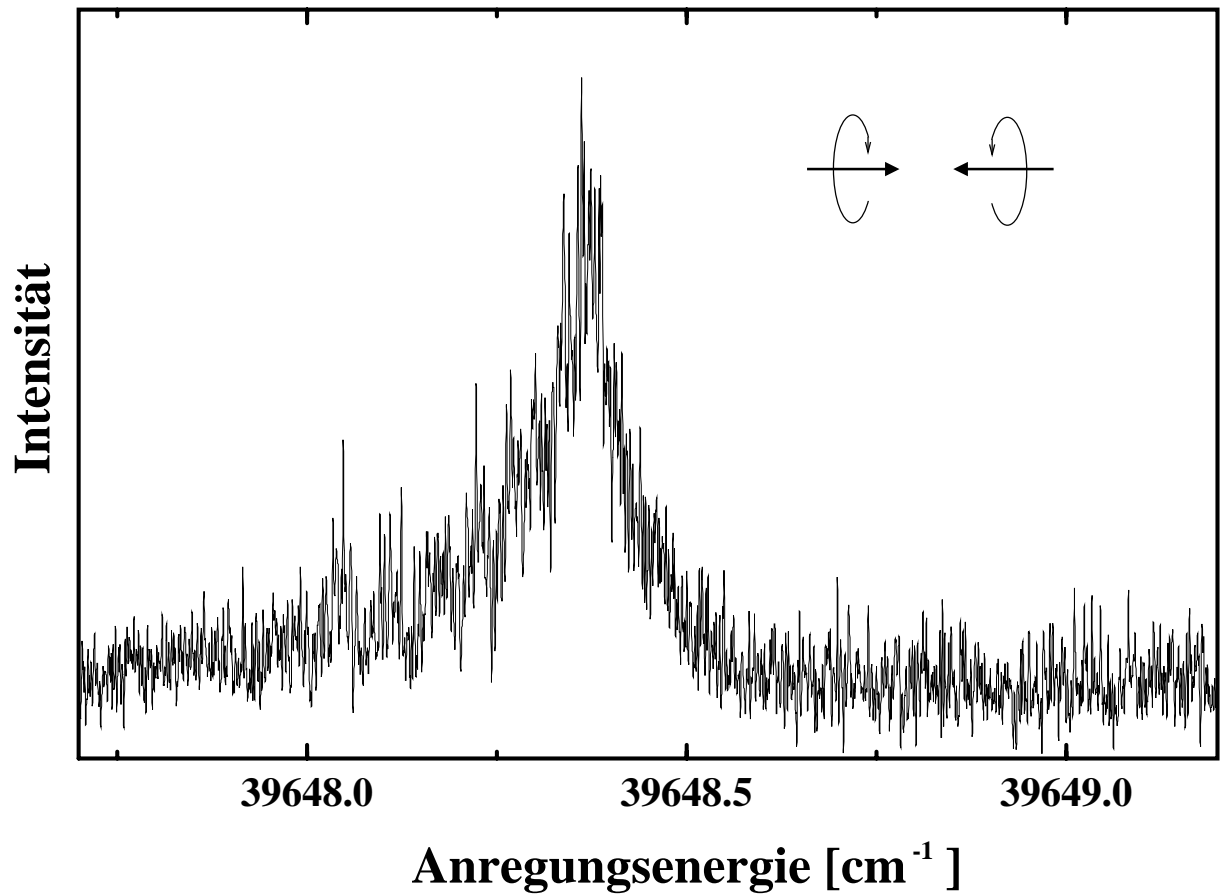


Abbildung 5.17: Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs des Benzol- N_2 -Clusters, gekühlt in einem Molekularstrahl. Das experimentelles Spektrum wurde mit zwei gegenläufigen Laserbündeln gemessen, deren zirkulare Polarisierung gegenläufig ist. Die Rotationslinien im Spektrum überlappen.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden die ersten dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren von kalten Molekülen und Molekül-Clustern vorgestellt. Diese Untersuchungen gelangen durch die Kombination von frequenzscharfem Laserlicht mit der Technik gekühlter Molekularstrahlen. Die Entwicklung eines externen Resonators steigerte die Intensität eines kontinuierlichen Laserbündels eines Farbstoff Ringlasers dermaßen, daß die dopplerfreie Zwei-Photonen Absorption beobachtbar wurde. Die maximal erreichbare Auflösung von 8.5 MHz ist um fast eine Größenordnung besser als bei der Ein-Photonen Spektroskopie und ermöglicht somit dynamische Prozesse zu untersuchen, deren typische Zeitkonstante kürzer als 50 ns ist.

Zunächst wurden am Beispiel von Benzol die Möglichkeiten der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektroskopie demonstriert. Dies erfolgte zuerst an isolierten Benzol-Molekülen in einer Gaszelle und dann in einem gekühlten Molekularstrahl. Die Polarisationsabhängigkeit der Zwei-Photonen Spektren und die Eliminierung des dopplerverbreiterten Untergrunds wurden ausführlich diskutiert und experimentell bestätigt. Des weiteren wurde gezeigt, daß die Messung der Rotationstemperatur im Molekularstrahl in Abhängigkeit vom Abstand von der Düsenöffnung zwischen 0.5 und 7 mm möglich ist. Dies ist der interessante Abstand weil dort noch eine hohe Moleküldichte vorhanden ist. Bereits nach einem Millimeter ist die Kühlung bereits ausreichend um Spektroskopie betreiben zu können. Eine Untersuchung der Clusterbildung während der Expansion wäre ebenfalls sehr interessant und ist prinzipiell mit der in dieser Arbeit vorgestellten Methode der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektroskopie möglich.

Als nächstes wurden die ersten hochaufgelösten Zwei-Photonen Spektren von Fluorbenzol vorgestellt. Die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten des Schwingungszustands 14^1_0 , die erstmalig mit dieser Technik bestimmt wurden, führten zu einer Diskussion verschiedener Strukturänderungen von Fluorbenzol im ersten elektronisch angeregten Zustand und zur Eingrenzung der tatsächlichen Struktur.

Ein wesentliches Ergebnis ist, daß diese Technik im Prinzip auch für die Untersuchung von molekularen Clustern geeignet ist. Hier wurde sowohl die 14^1_0 Bande des Benzol·Ar-, als auch des Benzol·N₂-Clusters mit einer spektralen Auflösung von 35 MHz untersucht. In der Zukunft sollte es möglich sein, diese Cluster auch in einer kontinuierlichen Expansion herzustellen, um die erheblich bessere Auflösung des externen Resonators nutzen zu können.

Ein besonders interessanter Cluster ist Benzol·N₂, da dieser das einfachste System darstellt in dem die Anlagerung eines linearen Moleküls an Benzol untersucht werden kann. In diesem Zusammenhang ist neben der Struktur auch die innere Rotation von besonderem Interesse, da diese

eine Untersuchung der relativ flachen van der Waals-Potentialfläche ermöglicht. Der Benzol-N₂-Cluster konnte erstmals mittels hochauflösender Zwei-Photonen Spektroskopie untersucht werden. Bei den schwingungsaufgelösten Untersuchungen war es auch möglich, den S₁ ← S₀ Ursprung zu finden, der in der Ein-Photonen Spektroskopie symmetrieverboten ist. Neben dieser Bande wurde auch die 14₀¹ Bande schwingungsaufgelöst untersucht. Die Verschiebung der Übergangsfrequenz des Clusters bezüglich der des Benzol-Monomers stimmt für die untersuchten Banden gut überein. Eine Auflösung einzelner Übergänge der 14₀¹ Bande war nicht möglich. In diesem Zusammenhang wäre eine hochauflösende Zwei-Photonen Untersuchung mit gesteigerter Auflösung hilfreich, um die innere Rotation des Stickstoffs um die Figurenachse näher untersuchen zu können. Durch Verwendung des externen Resonators, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, kann eine maximale Auflösung von 8.5 MHz erreicht werden. Spektroskopische Untersuchungen sowohl am elektronischen Ursprung, als auch an der 14₀¹ Bande hätten den großen Vorteil, daß Kopplungen zwischen dem Schwingungsdrehimpuls einer entarteten Schwingung (z.B. ν₆) und der inneren Rotation nicht berücksichtigt werden müßten und somit die Analyse erheblich erleichtert würde.

Kapitel 6

Schnelle Energieumverteilung in hochangeregtem Benzol

M. CLARA, TH. HELLERER, H.J. NEUSSER, APPL. PHYS. B, 71, 431 (2000).

Ein über Jahre hinweg diskutiertes Beispiel für schnelle, im inneren von isolierten Molekülen ablaufende Prozesse ist das 'Channel Three' Phänomen in Benzol. Wichtige Beiträge zur Klärung des verantwortlichen Kopplungsmechanismus kamen aus der hochauflösenden Spektroskopie und zeigten, daß Coriolis-Kopplung und anharmonische Kopplung zwischen Schwingungszuständen im S_1 dafür verantwortlich sind. Die Frage, ob auch eine schnelle auf der sub-Nanosekunden Zeitskala ablaufende Photo-Isomerisierung stattfindet, war noch nicht zu klären. Hier wird erstmals die Lebensdauer verschiedener Schwingungsniveaus, die innerhalb des S_1 Zustands von isolierten Benzol-Molekülen hohe Anregungsenergie besitzen durch UV fs Pump-Probe Spektroskopie untersucht. Es werden drei Energiebereiche beobachtet, die aufgrund ihres dynamischen Verhaltens unterschieden werden können. Schwingungsniveaus mit einer Überschussenergie von weniger als 3000 cm^{-1} besitzen eine Nanosekunden-Dynamik, die vor allem auf einen ISC-Prozeß zurückzuführen ist. Eine biexponentielle Dynamik wird bei Schwingungen mit einer Überschussenergie zwischen 3000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} gefunden und kann einem schnellen IVR-Prozeß mit einer anschließenden elektronischen Relaxation zugeordnet werden. Bei noch höheren Überschussenergien ($> 4000\text{ cm}^{-1}$) wird eine so schnelle Dynamik beobachtet, daß sie nicht mehr durch einen IVR-Prozeß erklärbar ist, sondern auf eine konische Durchschneidung der S_0 mit der S_1 Potentialfläche hinweist. Bei Benzol wäre dies mit einer Änderung der Struktur am konischen Schnitt und der Bildung eines Isomers dem Prefulven verbunden.

6.1 Einführung

Die Struktur des Benzol-Moleküls, das den Charakter eines Prototyps für aromatische Systeme besitzt, wurde im elektronisch angeregten Zustand mittels UV Spektroskopie mit zunehmender Auflösung untersucht [3, 235, 264, 265]. Die spektroskopischen Eigenschaften konnten hinreichend in der Punktgruppe D_{6h} beschrieben werden und damit wurde die planare Struktur dieses Moleküls im ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 (${}^1B_{2u}$) bestätigt. Es wird erwartet, daß das dynamische Verhalten von Benzol nach elektronischer Anregung stellvertretend für eine ganze Klasse von Molekülen steht [266]. Daher wurde die intramolekulare Dynamik von Benzol in einer Vielzahl von Experimenten unter isolierten Bedingungen, d.h. in der Gasphase, untersucht. Niedrige Anregungsenergien innerhalb des S_1 Zustands führten zu einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von etwa 0.2 [267] und einer Lebensdauer der Schwingungsniveaus im Bereich von 60 bis 120 ns, abhängig von der Art und Symmetrie des angeregten Schwingungszustands [268, 269]. Der nichtstrahlende Zerfall der angeregten Zustände bei niedriger Überschußenergie wird hauptsächlich einem ISC-Prozeß zugeschrieben [270]. Oberhalb von 3000 cm^{-1} wurde eine plötzliche Zunahme der Unschärfe der Schwingungsbanden beobachtet, und als erstes von CALLOMON ET AL. einer Zunahme der Zerfallsrate zugeordnet [271]. Diese Erscheinung wurde *Channel Three* genannt, da weder IC noch ISC für den geforderten schnellen nichtstrahlenden Zerfall verantwortlich gemacht werden konnten. Seither zog der *Channel Three* ein reges Interesse auf sich und motivierte viele Experimente in diesem Energiebereich.

Verschiedenste experimentelle Techniken wurden zur Untersuchung der *Channel Three* Problematik herangezogen. Eine interne Zeitskala wurde von WUNSCH [272] und PARMENTER UND MITARBEITER benutzt [273, 274]. WUNSCH ET AL. schlossen aus der Fluoreszenz-Quantenausbeute der $14^1 1^n$ Zustände mit $n = 2, 3, 4$ (3412 cm^{-1} , 4339 cm^{-1} , 5262 cm^{-1}) nach Zwei-Photonen Anregung bei Zimmertemperatur eine Zerfallsrate von 10^{10} s^{-1} . PARMENTER UND MITARBEITER verwendeten O_2 quenching als konkurrierenden Prozeß zur strahlungslosen Relaxation und zeichneten die Emissionsspektren auf. Die aus diesen Experimenten geschlossenen Zerfallsraten liegen zwischen 10^{10} s^{-1} und 10^{11} s^{-1} . In der Gruppe um NEUSER [123, 275, 276] zeigte die hochauflösende Spektroskopie des $14^1 1^2$ Zustands, bei einer Überschußenergie von 3412 cm^{-1} , einen durch Coriolis-Kräfte induzierten, rotationsabhängigen Kopplungsmechanismus. Dieser führt zu stark unterschiedlichen Zerfallsraten der verschiedenen Rotationszustände innerhalb eines Schwingungszustands. Dieses Verhalten hängt nicht von der Symmetrie der Schwingungszustände, sondern ausschließlich von der Überschußenergie ab, da es sowohl für Ein-Photonen ($6^1 1^3$) [275] als auch für Zwei-Photonen Niveaus ($14^1 1^2$) [123, 276] gefunden wurde. Bei höheren Überschußenergien innerhalb des postulierten *Channel Three* Be-

reichs zeigten die hochaufgelösten Spektren keinerlei Struktur. Dies ist wahrscheinlich auf eine schnelle intramolekulare Dynamik zurückzuführen, die zu einer Verbreiterung und Überlagerung der einzelnen Rotationslinien führt.

Es wurden verschiedene theoretische Modelle zur Beschreibung dieses intramolekularen Prozesses aufgestellt. HELMAN UND MARCUS [277, 278] erklärten den rotationsselektiven intramolekularen Prozeß nahe des Beginns des *Channel Three* als eine kombinierte Coriolis- und anharmonische Kopplung zu dunklen Schwingungszuständen innerhalb des S_1 . Ein anderer theoretischer Ansatz basiert auf der postulierten konischen Durchschneidung der S_0 und S_1 Potentialflächen [49, 64], die zu einem schnellen IC-Prozeß der elektronischen Energie und zur Ausbildung verschiedener Isomere von Benzol im Grundzustand führen kann [58]. Dieser schnelle Isomerisierungsprozeß wird seit langem diskutiert [58–63]. *Ab-initio*-Berechnungen zeigen jedoch, daß um den konischen Schnitt zu erreichen, zuerst eine Barriere überwunden werden muß [49, 64]. Die verschiedenen Photoisomere von Benzol sind in Kapitel 2 dargestellt und werden dort ausführlicher diskutiert.

Nachdem erwartet wurde, daß die Zerfallszeiten der angeregten Zustände innerhalb des *Channel Three* sehr kurz sind, wurden hochangeregte Zustände des Benzols mittels zeitaufgelösten Messungen im ps Bereich untersucht. SUMITANI ET AL. [279] beobachteten bei Messungen der Fluoreszenz-Lebensdauer mittels einer *streak camera* einen biexponentiellen Zerfall der Zustände zwischen 3537 und 4489 cm^{-1} . Die meisten Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Dies führt zur Anregung einer großen Anzahl thermisch besetzter Rotationsniveaus innerhalb der Frequenzbreite des Lasers. Die zeitaufgelösten Untersuchungen von SUMITANI ET AL. [279], die in einem gekühlten Molekularstrahl durchgeführt wurden, sind auf 0.5 ns begrenzt, so daß schnelle Prozesse unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden konnten. Am Beginn der *Channel Three* Region, bei ca. 3000 cm^{-1} , zeigten die Experimente bei Raumtemperatur keinen schnellen Zerfall.

Da die hochauflösenden Messungen eine rotationsabhängige, nichtstrahlende Rate ergaben, ist es interessant, die Zerfallszeiten eines kleineren Ensembles von Rotationszuständen zeitaufgelöst zu untersuchen, wie sie in einem Experiment mit gekühlten Molekularstrahlen zu finden sind. Wie bereits erwähnt wurde, ist die bisher höchste zeitliche Auflösung von hochangeregten Benzol, in einem gekühlten Molekularstrahl, auf 0.5 ns begrenzt gewesen [279]. In diesem Kapitel werden erstmals verschiedene Schwingungsniveaus innerhalb des S_1 Zustands von isoliertem Benzol mittels UV fs Pump-Probe Spektroskopie untersucht. Die Zeitauflösung in diesem Experiment ist etwa 200 fs und damit wesentlich besser als bei den bisherigen Experimenten. Zuerst soll gezeigt werden, daß trotz der hohen Zeitauflösung eine Zustandsselektivität möglich ist,

um anschließend verschiedenen Schwingungsniveaus bei niedrigen Überschußenergien zu untersuchen. Die Ergebnisse werden zeigen, daß mit dieser Spektroskopiemethode auch langlebige Zustände untersucht werden können und kein Widerspruch zu den bisherigen Messungen besteht. Die zeitaufgelöste Untersuchung von Schwingungsniveaus bei höheren Überschußenergien wird, je nach angeregtem Energieniveau, ein dynamisches Verhalten zeigen, das neben einer langsamen, eine sehr schnelle (sub-ps) Zerfallskomponente aufweist. Diese Verhalten wird im Rahmen verschiedener theoretischer Modelle diskutiert. Analoge Untersuchungen werden auch für perdeutertes Benzol vorgestellt und diskutiert.

6.2 Dynamik niedriger Schwingungszustände ($E \lesssim 3000 \text{ cm}^{-1}$)

Zustands-Selektivität

Für die Frequenzbreite der in dieser Arbeit verwendeten fs-Laserpulsen bei $\lambda = 268 \text{ nm}$ wurde ein Wert von 150 cm^{-1} mittels eines Spektrometers bestimmt. Von dem gemessenen Fouriertransform-Limit (vgl. Abschnitt 3.2.4) wird eine Frequenzbreite der UV fs-Laserpulse von 80 cm^{-1} erwartet. Um die erreichbare spektrale Auflösung zu untersuchen, wurde die Frequenz der UV fs-Laserpulse in 0.5 nm -Schritten von 240 bis 262 nm variiert und der Ionenstrom bei einer Ein-Farben resonanzverstärkten Zwei-Photonen Ionisation von protoniertem Benzol vermessen. Das damit erzielte Spektrum wird in Abb. 6.1 auf einer vertikalen Skala gezeigt. Die $6_0^1 1_0^n$ Progression ist deutlich zu erkennen (vgl. Tab 6.1). Zu niedrigeren Energien hin verschoben zeigt jede Progression eine nicht vollständig aufgelöste Bande, die der $6_0^1 1_0^n 1_6^1$ Sequenz entspricht [266]. Das Spektrum demonstriert, daß eine selektive Anregung der $6^1 1^n$ Zustände mit UV fs-Laserpulsen möglich ist. Die Überschußenergie der Zwischenzustände steigt von 521 cm^{-1} für $n = 0$ in Schritten von 923 cm^{-1} mit zunehmenden n (vgl. Tab 6.1). Das entsprechende Niveauschema ist auf der rechten Seite von Abb. 6.1 gezeigt. Der graue Bereich markiert den *Channel Three* mit einer Überschußenergie von mehr als 3000 cm^{-1} . Es ist zu beachten, daß die 7_0^1 Bande zum erste Vibrationsniveau führt, das eine Überschußenergie von mehr als 3000 cm^{-1} aufweist und sich somit am Beginn der *Channel Three* Region befindet. Trotz der niedrigen spektralen Auflösung der UV fs-Laserpulse ist der $6_0^1 1_0^3$ Übergang mit einer nur 213 cm^{-1} höheren Überschußenergie gut getrennt davon zu untersuchen. Das gleiche gilt für die nächst höheren Progressionen ($7^1 1^1$, $6^1 1^4$).

Spektroskopisch unterscheidet sich perdeutertes Benzol von protoniertem Benzol durch unterschiedliche Schwingungsfrequenzen, vor allem was die C-H-Streckschwingungen betrifft. Die

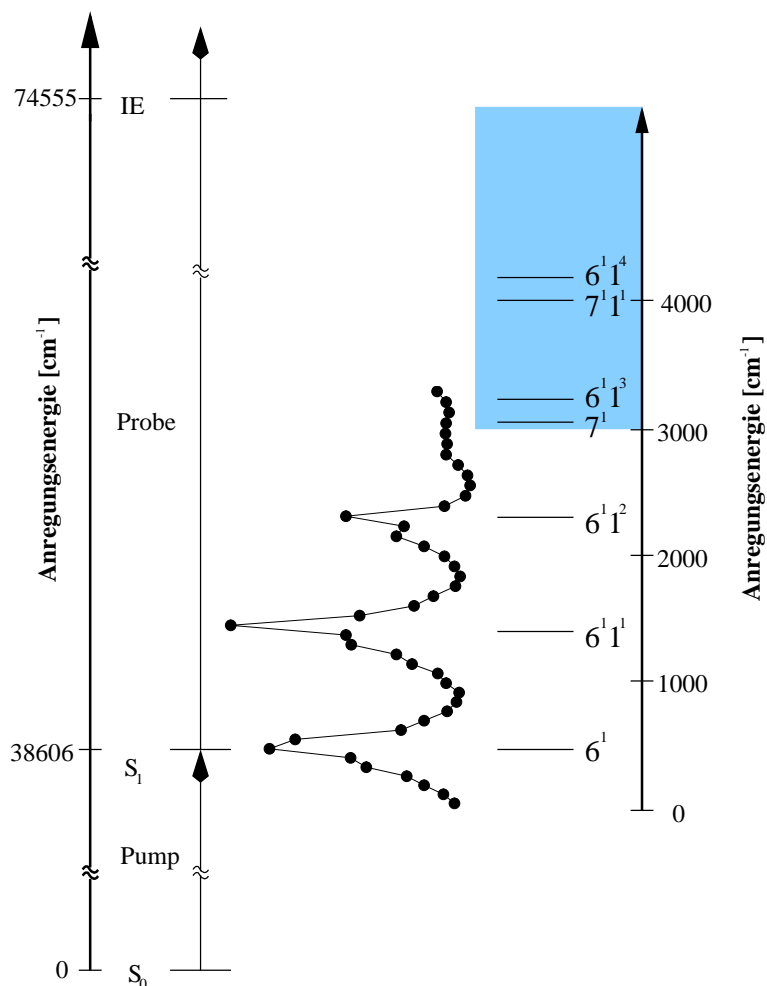


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Schwingungsenergien im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) von C_6H_6 . Das vertikale Spektrum ist durch Ein-Farben resonanzverstärkte Zwei-Photonen Ionisation erhalten worden. Die spektrale Auflösung ist ausreichend um die $6_0^1 1_0^n$ Progression zuzuordnen. Zu niedrigeren Energien hin verschoben sind die un aufgelösten $6_0^1 1_0^n 16_1^1$ Übergänge zu erkennen. Der Channel Three Bereich ist auf der rechten Seite der Abbildung schraffiert angedeutet.

C_6H_6			
Übergang	Wellenlänge [nm]	Zustand	Überschußenergie [cm^{-1}]
6_0^1	259.0	6^1	521
$6_0^1 16_1^1$	253.9	$6^1 16^1$	764
$6_0^1 1_0^1$	252.9	$6^1 1^1$	1444
$6_0^1 16_1^1 1_0^2$	248.1	$1^1 16^1 1^2$	2610
$6_0^1 1_0^2$	247.1	$6^1 1^2$	2367
7_0^1	242.8	7^1	3080
$6_0^1 16_1^1 1_0^3$	242.6	$6^1 16^1 1^3$	3533
$6_0^1 1_0^3$	241.6	$6^1 1^3$	3290
$7_0^1 1_0^1$	237.5	$7^1 1^1$	4003
$6_0^1 1_0^4$	236.4	$6^1 1^4$	4213
C_6D_6			
Übergang	Wellenlänge [nm]	Zustand	Überschußenergie [cm^{-1}]
6_0^1	257.8	6^1	497
$6_0^1 16_1^1$	258.7	$6^1 16^1$	704
$6_0^1 1_0^1$	252	$6^1 1^1$	1376
$6_0^1 16_1^1 1_0^2$	247.5	$1^1 16^1 1^2$	2462
$6_0^1 1_0^2$	246.6	$6^1 1^2$	2255
7_0^1	246.1	7^1	2349
$6_0^1 16_1^1 1_0^3$	242.2	$6^1 16^1 1^3$	3341
$6_0^1 1_0^3$	241.4	$6^1 1^3$	3134
$7_0^1 1_0^1$	240.9	$7^1 1^1$	3228
$6_0^1 1_0^4$	236.4	$6^1 1^4$	4013
$7_0^1 1_0^2$	235.9	$7^1 1^1$	4107

Tabelle 6.1: Übersicht über die Anregungswellenlängen und der Überschußenergien der Schwingungsbanden von C_6H_6 und C_6D_6 .

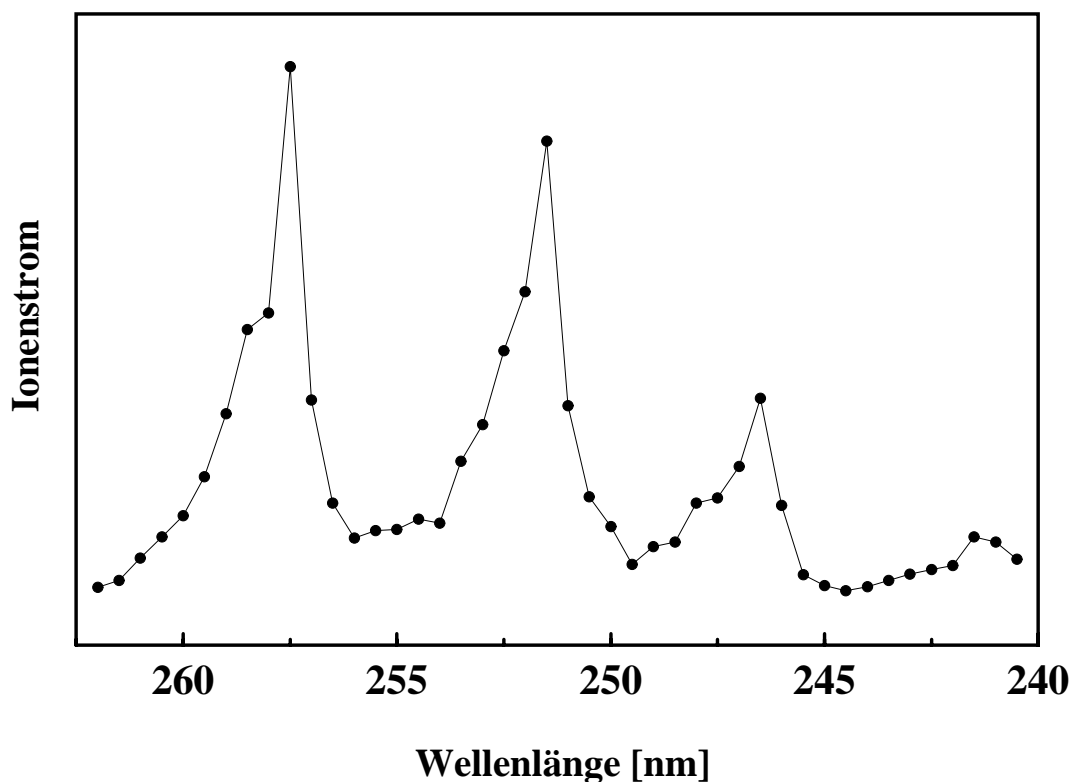


Abbildung 6.2: Ein-Farben resonanzverstärktes Zwei-Photonen Ionisations Spektrum von C_6D_6 , das mit fs-Laserpulsen gemessen wurde. Die spektrale Auflösung ist ausreichend um die $0_0^1 1^n$ Progression zuzuordnen.

	C_6H_6	C_6D_6
Übergangsenergie $S_1 \leftarrow S_0$ [cm^{-1}]	38086	38289
Schwingungsfrequenz der ν_1 Mode [cm^{-1}]	924	879
Schwingungsfrequenz der ν_6 Mode [cm^{-1}]	521	497
Schwingungsfrequenz der ν_7 Mode [cm^{-1}]	3076	2349
Adiab. Ionisationspotential [cm^{-1}]	74555	74584

Tabelle 6.2: Vergleich der Schwingungsenergien, der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergie und des adiab. Ionisationspotentials von protoniertem und deuteriertem Benzol.

Symmetrie des perdeutერიerten Benzols ist unverändert durch die Punktgruppe D_{6h} beschrieben. Daher bleiben die Auswahlregeln erhalten. Einen Vergleich der wichtigsten Werte, die sich durch das Deuterieren verändern, ist in Tab. 6.2 angegeben.

Wie bereits im Fall des protonierten Benzols wurde auch für das perdeutერიerte Benzol ein Ein-Photonen resonanzverstärktes Zwei-Photonen Ionisationsspektrum mit fs-Laserpulsen mit einer Schrittweite von 0.5 nm vermessen. Dieses ist in Abb. 6.2 dargestellt. Da die Spektren des perdeutერიerten und protonierten Benzols vergleichbar sind, sollen hier nur die Unterschiede hervorgehoben werden. Die Schwingung ν_7 wird wegen der beinhalteten C-H-Streckschwingung am stärksten von der Deuterierung beeinflusst (siehe Tab. 6.2). Der 7^1 Zustand mit einer Überschußenergie von 2349 cm^{-1} liegt 727 cm^{-1} tiefer als im protonierten Benzol. Er kommt damit unterhalb des *Channel Three* Bereichs zu liegen. Entsprechend sind alle $7^1 1^n$ Progressionen im Spektrum um denselben Wert verschoben. Die Progressionsbanden $6_0^1 1_0^n$, mit $n > 2$ sind nur um 94 cm^{-1} bezüglich der $7_0^1 1_0^n$ Banden mit $n > 0$ verschoben. Eine eindeutige getrennte Anregung dieser Schwingungen ist daher nicht möglich. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Schwingungsbanden mit ihren Anregungsenergien ist in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

Dynamik

Zuerst wurde die Dynamik der Schwingungsniveaus unterhalb des *Channel Three*, d.h. mit einer Überschußenergie von weniger als 3000 cm^{-1} , untersucht. Abb. 6.3 zeigt den Ionenstrom als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Puls. Die Wellenlänge des Pump Pulses (259 nm) wurde so gewählt, daß sie in Resonanz mit dem 6_0^1 Übergang steht und zu einer Besetzung des 6^1 Zustands mit einer Überschußenergie von 521 cm^{-1} führt, dessen Schwingungsform in dieser Abbildung angedeutet ist. Die Probe Puls Wellenlänge von 265 nm reicht für eine Ionisation angeregter Benzol-Moleküle mit einer Überschußenergie über dem Ionisationspotential von 1790 cm^{-1} aus, kann aber Benzol-Moleküle im Grundzustand nicht anzuregen. Das Pump-Probe Signal zeigt beim zeitlichen Überlapp der Laserpulse ein stufenförmiges Ansteigen des Ionenstroms (vgl. Abb. 6.3). Die Anstiegszeit des Signals von $\lesssim 300 \text{ fs}$ stimmt gut mit der integrierten Kreuzkorrelation, die in Abb. 3.16 gezeigt wird, überein. Eine Abnahme des Signals konnte innerhalb von 500 ps nicht beobachtet werden. Diese so gefundene sehr lange Lebensdauer des 6^1 Zustands stimmt mit der bereits bestimmten Lebensdauer von 108 ns überein [268, 269]. Das gleiche Verhalten wurde für den $6^1 1^1$ und den $6^1 1^2$ Zustand bis zu einer Überschußenergie von 2367 cm^{-1} gefunden. Der Anstieg des Signals konnte mit dem in Abschnitt 4.3 diskutierten Drei-Niveau System gut simuliert werden und ist in Abbildung 6.3 als durchgezogene Linie dargestellt.

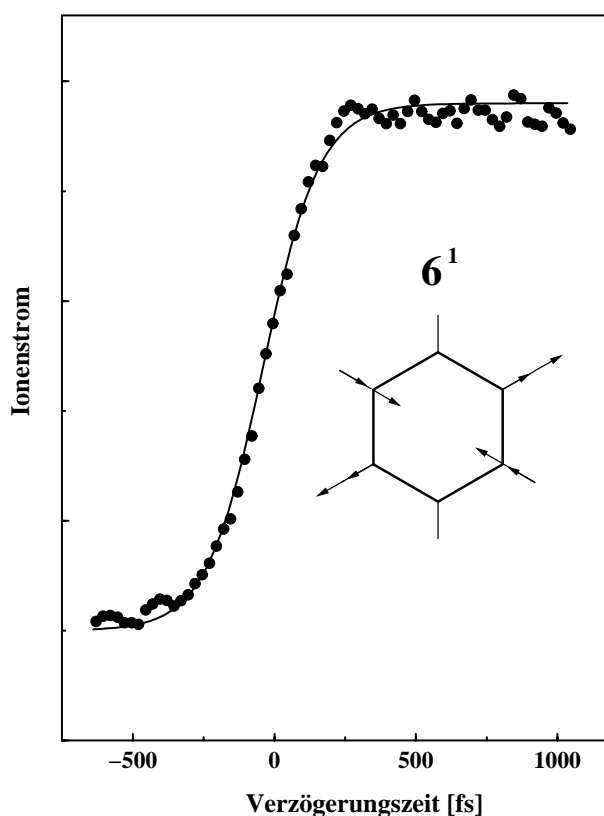


Abbildung 6.3: Stufenförmiges Ansteigen des gemessenen Ionenstroms bei einer Pump-Probe Anregung des 6^1 Zustands. Die Anstiegszeit von $\lesssim 300 \text{ fs}$ stimmt mit der integrierten Kreuzkorrelation der Pump und Probe Laserpulse in Abb. 3.16 überein.

Die Untersuchungen am perdeuterierten Benzol zeigen für alle Schwingungszustände unterhalb der Schwelle des *Channel Three* das gleiche Verhalten, wie es bereits im protonierten Benzol gefunden wurde: Beim zeitlichen Überlapp der Laserpulse wird ein stufenförmiges Ansteigen des Ionenstroms beobachtet. Eine Abnahme des Signals innerhalb von 500 ps konnte nicht beobachtet werden. Anders als beim protonierten Benzol ist der 7^1 Zustand mit einer Überschussenergie von 2349 cm^{-1} nun unterhalb der Schwelle des *Channel Three* und zeigt keinerlei Anzeichen einer schnellen Dynamik. Wie bereits erläutert konnten die Schwingungszustände der ν_7 Mode nicht separat von den Progressionen der $6_0^1 1_0^n$ Bande angeregt werden. Die gemessene Dynamik dieser Zwischenzustände repräsentiert die Überlagerung der einzelnen Zerfallskomponenten beider Banden.

6.3 Dynamik hoher Schwingungszustände ($E \gtrsim 3000 \text{ cm}^{-1}$)

Das erste Schwingungsniveau, das bei protoniertem Benzol über der Schwelle von 3000 cm^{-1} liegt, ist das des 7^1 Zustands mit einer Überschußenergie von 3077 cm^{-1} . Das durch das Pump-Probe Experiment erhaltene Ionensignal ist in Abb. 6.4a gezeigt. Es wurde ein Zerfall beobachtet, welcher nicht durch ein einfaches exponentielles Verhalten beschrieben werden konnte, sondern aus einer schnelleren Komponente von $\tau_f = 900 \text{ fs}$ ($1/e$) und einer langsameren Komponente von $\tau_s = 100 \text{ ps}$ besteht. Das Intensitätsverhältnis der beiden Anteile wurde mit $1.2 : 1$ bestimmt.

Der $6^1 1^3$ Zustands, der mit einer Überschußenergie von 3290 cm^{-1} nur 213 cm^{-1} höher liegt, zeigt ein anderes dynamisches Verhalten. Es wurde zwar wieder eine Dynamik beobachtet, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzt, jedoch entsprechen diese längeren Zeiten. Sie besitzt eine Komponente mit einer Zerfallszeit von $\tau_f = 20 \text{ ps}$ und eine zweite mit einer Zerfallszeit von $\tau_s > 500 \text{ ps}$ (Abb. 6.4b). Das Verhältnis der beiden Anteile wurde wiederum mit $1.2 : 1$ bestimmt.

Die Zustände $7^1 1^1$ und $6^1 1^4$ mit einer Anregungsenergie von 4000 cm^{-1} bzw. 4213 cm^{-1} zeigen eine schnellere Zerfalldynamik. In Abb. 6.5 sind die gemessenen Zerfälle dieser beiden Zustände dargestellt. Es wurde wiederum ein biexponentieller Verlauf beobachtet, aber die Differenz der Zerfallsraten der beiden Schwingungszustände ist nicht so groß wie zwischen dem 7^1 und $6^1 1^3$ Zustand mit niedriger Anregungsenergie. Für beide Zustände ($7^1 1^1, 6^1 1^4$) wurde eine Zerfallszeit mit fs und ps Komponente gefunden. Die schnelle Zerfallszeit beim Zerfall des $7^1 1^1$ Zustands (vgl. Abb. 6.5a) ist merklich kürzer als die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation der Laserpulse, da keinerlei Verbreiterung gefunden wurde. Es ist daher anzunehmen, daß die schnelle Zerfallszeit im sub 100 fs Bereich anzusiedeln ist (vgl. Abschnitt 4.3). Durch die Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit dieser Überhöhung konnte ein *coherent artefact* ausgeschlossen werden. Unter einem *coherent artefact* werden Signale verstanden, die bei Pump-Probe Experimenten einem kohärenten Effekt zugeschrieben werden können (vgl. Abschnitt 4.3). Diese Mehr-Photonen Prozesse zeigen eine andere Intensitätsabhängigkeit als die hier untersuchte Zwei-Photonen Ionisation. Für die langsame Komponente des Zerfalls wurde ein Wert von $\tau_s = 20 \text{ ps}$ gefunden. Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Anteile ist auch in diesem Fall $1.2 : 1$. Die schnelle Zerfallskomponente des Zustands $6^1 1^4$ zeigt eine Zerfallszeit von 550 fs und eine zweite Komponente von 30 ps (vgl. Abb. 6.5b). Das Verhältnis der Intensitäten der beiden Anteile ist $1 : 2$.

Beim Vergleich der Zerfallszeiten der verschiedenen Zustände ist zu beachten, daß die Zunah-

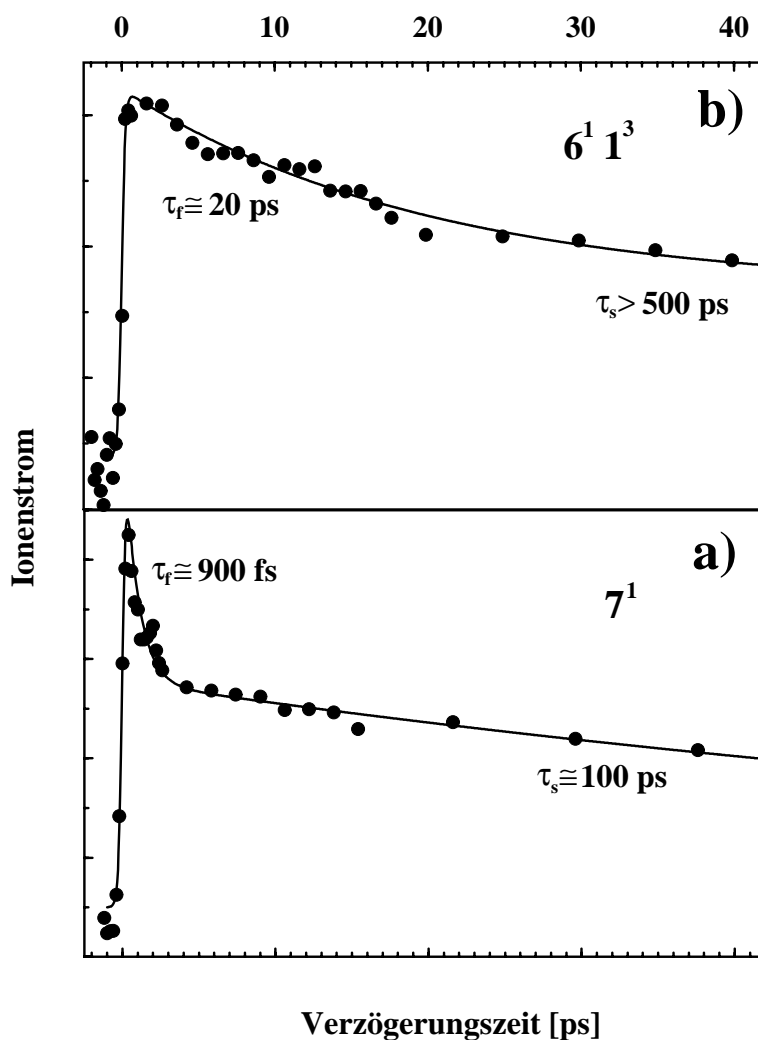


Abbildung 6.4: Ionenstrom als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Laserpuls nach einer Anregung des (a) 7^1 Zustands bei einer Anregungsenergie von 3077 cm^{-1} und des (b) $6^1 1^3$ Zustands bei einer Überschussenergie von 3290 cm^{-1} von C_6H_6 . Die durchgezogenen Linien stellen die biexponentiellen Anpassungen an die gemessenen Werte dar. τ_s (τ_f) ist die Zerfallszeit der schnellen (langsamen) Komponente.

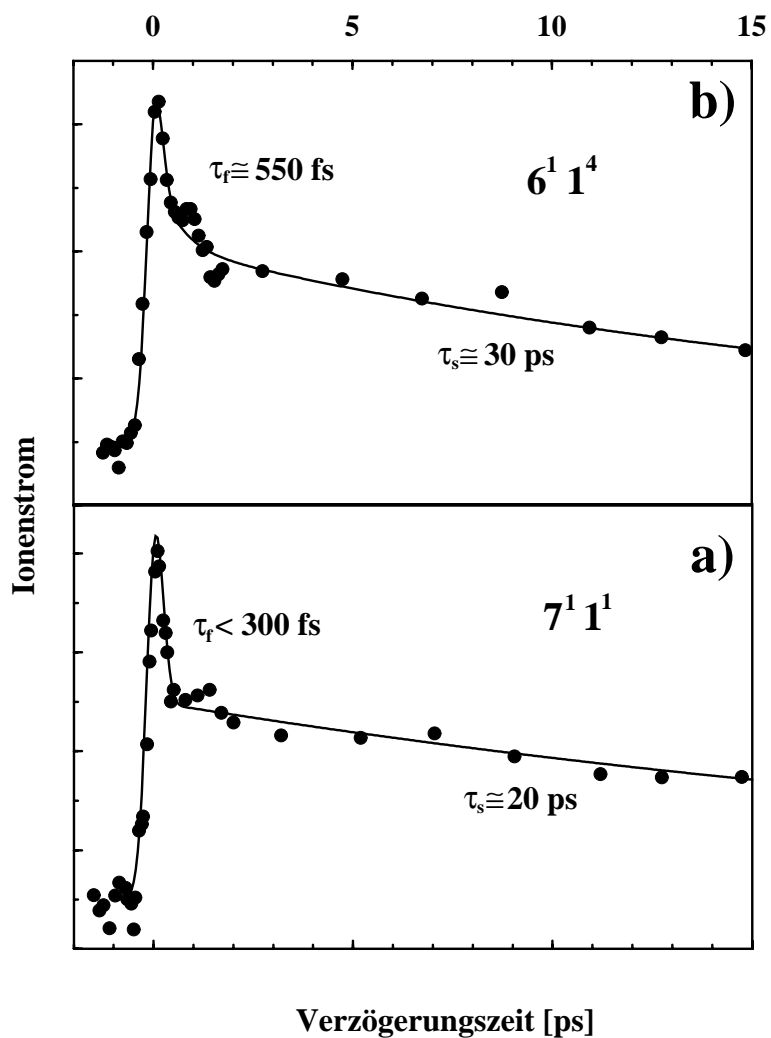


Abbildung 6.5: Ionenstrom als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Laserpuls nach einer Anregung des (a) $7^1 1^1$ Zustands bei einer Anregungsenergie von 4000 cm^{-1} und des (b) $6^1 1^4$ Zustands bei einer Überschussenergie von 4213 cm^{-1} von C_6H_6 . Die durchgezogenen Linien stellen die biexponentiellen Anpassungen an die gemessenen Werte dar. τ_s (τ_f) ist die Zerfallszeit der schnellen (langsamen) Komponente.

C_6H_6				
Zustand	Anregungsenergie [cm^{-1}]	τ_f	τ_s	
6^1	521	-	($> 500 \text{ ps}$) ^{c)}	
$6^1 1^1$	1444	-	($> 500 \text{ ps}$) ^{c)}	
$6^1 1^2$	2367	-	($> 500 \text{ ps}$) ^{c)}	
7^1 a),b)	3077	900 fs	100 ps	
$6^1 1^3$	3290	20 ps	($> 500 \text{ ps}$) ^{d)}	
$7^1 1^1$ a)	4000	$\lesssim 300\text{fs}$	20 ps	
$6^1 1^4$ a)	4213	550 fs	30 ps	
C_6D_6				
Zustand	Anregungsenergie [cm^{-1}]	τ_f	τ_s	
6^1	497	-	($> 500 \text{ ps}$)	
$6^1 1^1$	1376	-	($> 500 \text{ ps}$)	
$6^1 1^2$	2255	-	($> 500 \text{ ps}$)	
7^1	2349	-	($> 500 \text{ ps}$)	
$6^1 1^3, 7^1 1^1$	3134, 3228	16 ps	200 ps	
$6^1 1^4, 7^1 1^2$	4013, 4107	$\lesssim 300\text{fs}$	-	

a) keine langlebige Komponente. b) keine reine Anregung, vgl. Text. c) ns Lebensdauer wurde in den Referenzen [268, 269] gemessen. d) ns Lebensdauer wurde in Referenz [275] gemessen.

Tabelle 6.3: Gemessene Zerfallszeiten der Schwingungszustände von C_6H_6 und C_6D_6 im S_1 nach der Anregung durch UV fs-Laserpulse. Der Channel Three Bereich beginnt bei einer Überschußenergie von 3000 cm^{-1} .

me der Zerfallsrate vom Zustand 7^1 zum $7^1 1^1$ einen Faktor von drei beträgt, während dieser für die Zustände $6^1 1^3$ und $6^1 1^4$ größer ist. Die gemessenen Zerfallsraten unterschiedlicher Schwingungsniveaus von protoniertem Benzol sind in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

Die ersten Schwingungsniveaus vom perdeutertem Benzol, die über der Schwelle von 3000 cm^{-1} liegen, sind der $6^1 1^3$ (3134 cm^{-1}) und der $7^1 1^1$ (3228 cm^{-1}) Zustand. Eine eindeutige Trennung der Anregung dieser beiden Schwingungszustände war nicht möglich. Das durch das Pump-Probe Experiment erhaltene Ionensignal ist in Abb. 6.6 dargestellt. Auch hier wurde ein Zerfall beobachtet, welcher nicht durch ein einfach exponentielles Verhalten beschrieben werden konnte. Der Zerfall besteht aus zwei Komponenten, die zu einer schnelleren von $\tau_f =$

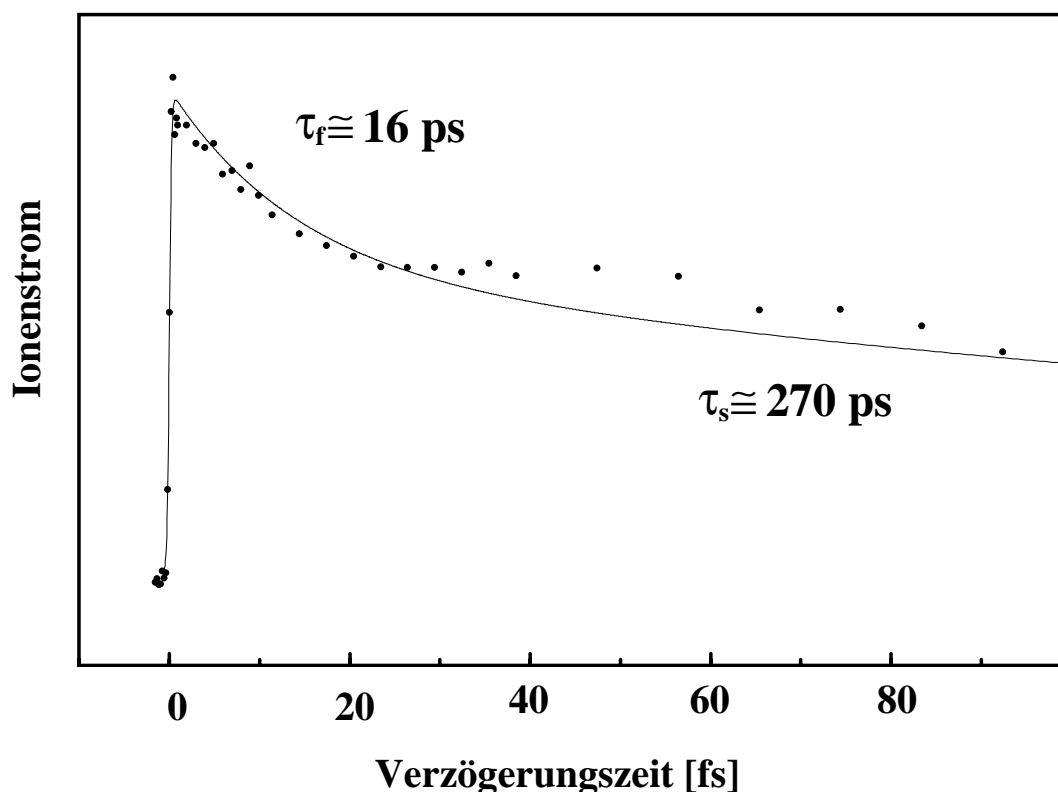


Abbildung 6.6: Ionenstrom als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Laserpulse nach einer simultanen Anregung des $\delta^1 1^3$ Zustands bei einer Anregungsenergie von 3134 cm^{-1} und des $7^1 1^1$ Zustands bei einer Überschussenergie von 3228 cm^{-1} . Die durchgezogene Linie stellt die biexponentielle Anpassung an die gemessenen Werte dar. τ_s (τ_f) ist die Zerfallszeit der schnellen (langsamen) Komponente.

16 ps und einer langsameren Komponente von $\tau_s = 270 \text{ ps}$ bestimmt wurden. Das Verhältnis der Intensitäten beider Anteile wurde mit 1:1 bestimmt.

Die Dynamik nach Anregung der Zustände $7^1 1^2$ und $6^1 1^4$ in perdeuteriertem Benzol konnte in unseren Experimenten nicht aufgelöst werden. Die transiente Meßkurve ist in Abb. 6.7 dargestellt. Sie ist der Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse (vgl. Abb. 3.16) sehr ähnlich. Die Halbwertsbreite beträgt ebenfalls $\tau = 300 \text{ fs}$. Deshalb mußte überprüft werden, ob tatsächlich eine resonante Anregung der beiden Zustände vorliegt, indem die Wellenlänge des Anregungslasers über 3 nm variiert wurde. In Falle der Resonanz mit dem Übergang konnte jedoch eindeutig eine Erhöhung des Ionensignals gefunden werden.

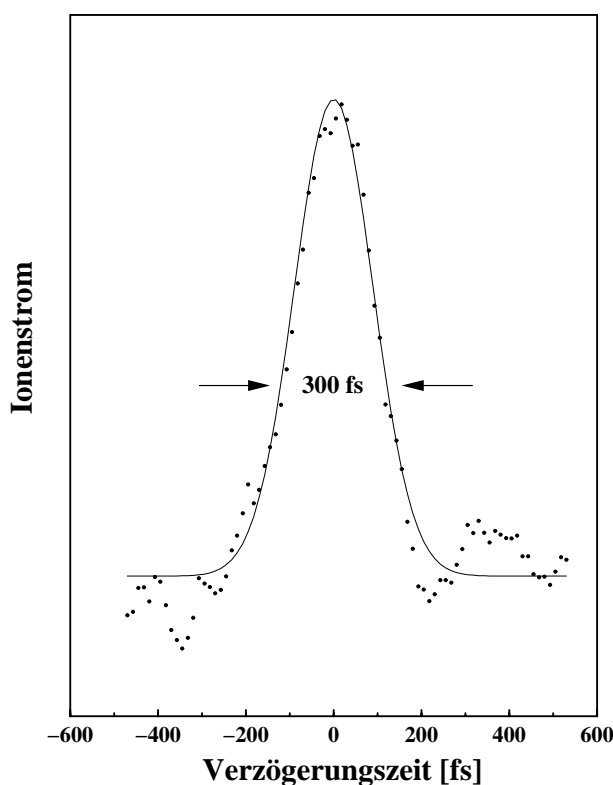


Abbildung 6.7: Ionenstrom als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Laserpuls nach einer simultanen Anregung des $6^1 1^4$ Zustands und des $7^1 1^2$ Zustands von C_6D_6 (4013 cm^{-1} , 4107 cm^{-1}). Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung an die gemessenen Werte dar. τ_s entspricht der Halbwertsbreite der gefundenen Überhöhung.

Die gemessenen Zerfallsraten der unterschiedlichen Schwingungsniveaus von protoniertem und perdeutertem Benzol sind in Tab. 6.3 zusammengefaßt.

Diskussion

Bisherige Ergebnisse

In den letzten beiden Abschnitten wurden fs Pump-Probe Messungen an hochangeregtem Benzol-Molekülen durchgeführt. Unter einer Überschußenergie im S_1 von 3000 cm^{-1} konnte innerhalb von 500 ps keine Abnahme des Signals beobachtet werden. Über dieser Schwelle nimmt

die Zerfallsrate der präparierten Zustände mit steigender Überschußenergie zu. Dieses Verhalten gilt nicht nur für protoniertes, sondern auch für perdeutertes Benzol. In beiden Fällen werden bei Überschußenergien von mehr als 4000 cm^{-1} Zerfallsraten beobachtet, welche durch die Laserpulsdauer nicht mehr aufzulösen sind.

In der Gruppe um NEUSSER erfolgten mittels hochaufgelöster Techniken bereits eingehende Untersuchungen verschiedener Zustände von hochangeregtem Benzol, bei einer Überschußenergie von mehr als 3000 cm^{-1} [123, 275, 276]. Für den $6^1 1^3$ Zustand von Benzol, gekühlt in einem Molekularstrahl, wurde bei einer Anregungsenergie von 3290 cm^{-1} eine geringere Anzahl von Rotationslinien innerhalb dieser Bande beobachtet, als es nach Untersuchungen niedrigerer Progressionen (6_0^1 , $6_0^1 1_0^1$, $6_0^1 1_0^2$) zu erwarten war [275]. Das gleiche gilt für den $14_0^1 1_0^2$ Zwei-Photonen Übergang, der zu dem $14^1 1^2$ Zustand mit einer Überschußenergie von 3412 cm^{-1} führt [123]. Die verbleibenden Linien repräsentieren Rotationszustände mit längerer Lebensdauer. Die Linienbreiten [123] und die Zerfallszeiten zeigen nach einer selektiven Anregung einzelner Rotationszustände eine große Variation auf der ns Zeitskala [280]. Dieser Zeitbereich wurde auch bei schwingungsaufgelösten Messungen beispielsweise von WUNSCH ET AL. an der 7_0^1 Bande bei einer Anregungsenergie von 3077 cm^{-1} gefunden [269]. Vergleichbare Werte wurden von SUMITAMI nach einer Anregung mit 10 ps Laserpulsen publiziert, die ebenfalls keine Rotationsauflösung ermöglichten [279]. Das Verschwinden der meisten Rotationslinien wurde durch eine sub-ns Lebensdauer der Rotationszustände erklärt, die zu einer Verbreiterung der entsprechenden Übergänge mit einer verringerten Quantenausbeute der Fluoreszenz und zu einem unspezifischen Untergrund in den hochaufgelösten Spektren führt. Begründet wird die deutlich reduzierte Anzahl von rovibronischen Linien durch eine höchst selektive Kopplung an verbreiterte dunkle Zustände im angeregten elektronischen Zustand, die zu einer schnellen nichtstrahlenden Relaxation führen [123]. Die J- und K-Abhängigkeit des Kopplungsmatrixelements verursacht die Selektivität der Kopplung, die selbst bei einer Schwingungsenergie von über 4000 cm^{-1} noch beobachtet werden konnte. Die Energieumverteilung innerhalb des S_1 -Zustands, also IVR, wird als Primärprozeß für die nichtstrahlende Relaxation angesehen. Das Erscheinen einzelner Rotationslinien in Bereichen, in denen die benachbarten Zustände schnell relaxieren, kann nur durch die destruktive Interferenz mehrerer Zerfallskanäle erklärt werden [281].

Durch hochauflösende Ein- und Zwei-Photonen Anregung wurden Zustände verschiedener Symmetrie untersucht, wobei sich zeigt, daß das Verhalten weder von der Symmetrie noch vom untersuchten Benzol-Isotop abhängt. Es scheint also für alle Zustände von Benzol an der Schwelle zum *Channel Three* eine hohe Rotationsselektivität des Zerfallsverhaltens vorzuliegen. Diese ist vom generellen Anstieg der nichtstrahlenden Rate überlagert, der in Untersuchungen mit beschränkter Auflösung beobachtet wurde. Der Grund für die schnelle Relaxation der dunklen

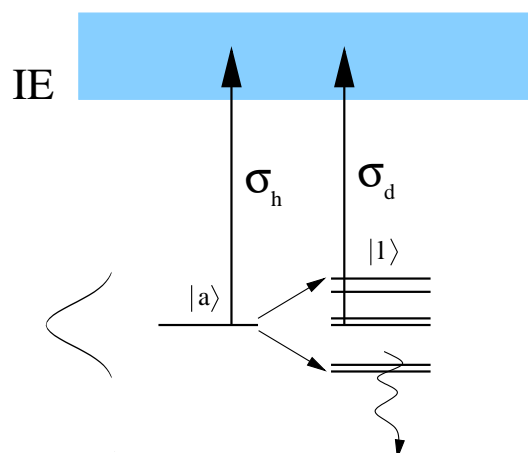


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung des Ionisationsverhaltens eines Moleküls, bei dem die Besetzung des hellen Zustands $|a\rangle$ durch IVR auf dunkle Zustände $|l\rangle$ umverteilt wird. Der Ionisationswirkungsquerschnitt aus dem hellen Zustand $|a\rangle$ wird als σ_h bezeichnet, der aus den dunklen Zuständen $|l\rangle$ als σ_d . Die spektrale Breite des Lasers, angedeutet durch ihr Profil, ist größer als die Kopplungsbreite des IVR.

Zustände kann durch hochauflösende Messungen nicht bestimmt werden. Der Endzustand des Relaxationsprozesses scheint jedoch der hochangeregte S_0 Zustand zu sein.

IVR Prozeß

In der Einleitung wurden die Auswirkungen der Kopplung zwischen hellen und dunklen Zuständen auf die Dynamik und das spektrale Verhalten eingehend besprochen. Bei der Einführung dieses IVR-Prozesses wurde jedoch nur das Populationsverhalten des *zero order* Zustands $|a\rangle$ genauer betrachtet. Bei einem Pump-Probe Experiment, wie es hier durchgeführt wurde, ist eine direkte Abbildung der Population dieses Zustands in das Ionisationskontinuum nicht zwingend gegeben, da bei ausreichender Energie des Probe Laserpulses auch die dunklen Zustände $|l\rangle$ eine endliche Ionisationswahrscheinlichkeit haben. Dieser Umstand ist in Abb. 6.8 dargestellt. Der Ionisationswirkungsquerschnitt σ_d muß daher nicht zwingend vernachlässigbar sein. Die gemessene Dynamik läßt sich deshalb nicht ausschließlich auf die entsprechenden IVR-Prozesse zurückführen. Bei einer Wellenlänge des Probe Pulses von 265 nm liegt die maximal

erreichbare ionische Anregungsenergie in Benzol bei 650 meV für die Zwischenzustände $6^1 1^3$ und 7^1 . Für die Zwischenzustände $6^1 1^4$ und $7^1 1^1$ liegt die maximale ionische Anregungsenergie bei 750 meV. Der Vergleich der Photoelektronen Spektren dieser Schwingungsniveaus, die von KIMURA UND MITARBEITER [282] und KIERMEIER [283] untersucht wurden, mit den maximalen ionischen Anregungsenergien unseres Experiments, läßt darauf schließen, daß identische Übergangsstärken für die Ionisation aus optisch hellen und dunklen Zuständen unwahrscheinlich sind. Dies liegt vor allem an den unterschiedlichen Franck-Condon Faktoren für den elektronischen Übergang von den beteiligten Zuständen im S_1 in den ionischen Zustand. Ein beobachteter biexponentieller Zerfall kann deshalb verschiedene Gründe haben:

- Die schnelle Komponente spiegelt den ersten IVR-Prozeß, vom hellen Zustand $|a\rangle$ zu den verschiedenen dunklen Zuständen $|l\rangle$, wider. Die zweite, langsamere Komponente ist entweder auf einen elektronischen (strahlenden oder nichtstrahlenden) Übergang oder auf eine Summe der IVR-Prozesse innerhalb der dunklen Zustände zurückzuführen, bevor ein schneller elektronischer Übergang stattfindet. Eine Rückkehr der Population in den optisch hellen Zustand könnte möglich sein, wenn die Anzahl der dunklen Zustände klein ist. Ein Anzeichen für dieses Verhalten wurde in den experimentellen Zerfallskurven beobachtet, da einige der periodischen Merkmale reproduzierbar sind. Diese Interpretation ist aber nur dann richtig, wenn alle involvierten Zustände des Moleküls kohärent angeregt werden. Diese kohärente Anregung setzt voraus, daß die spektrale Breite $\Delta\nu$ des Anregungslasers die Kopplungreichweite des IVR übersteigt. Ist dies nicht der Fall, spricht man von inkohärenter Anregung.
- Bei inkohärenter Anregung spiegelt die beobachtete Relaxation keinen bestimmten dynamischen Prozeß wider, sondern die gemessene Zeitkonstante entspricht vielmehr der Überlagerung der Lebensdauern der direkt angeregten hellen Zustände.
- Ein weiteres Beispiel für inkohärente Anregung ist die simultane Anregung verschiedener Zustände, die nicht oder nur schwach gekoppelt sind. Bei der Anregung mit breitbandigen Laserpulsen können keine einzelnen rovibronischen Zustände im S_1 selektiert werden, sondern es wird die gesamte vibronische Bande angeregt. Die folgende Dynamik ist dann eine inkohärente Überlagerung der Dynamik (IVR bzw. elektronische Relaxation einzelner Zustände) und kann deshalb keinem bestimmten IVR-Prozeß zugeordnet werden.

Erklärung der gemessenen Dynamik

Anschließend wurden die gemessenen Zerfallszeiten der unterschiedlichen Zustände mit Hilfe dieses Modells erklärt. Im Falle der $6_0^1 1_0^3$ Bande wurde zusätzlich zu einer nicht verschwindenden Grundlinie eine schnelle Zerfallszeit von 20 ps ermittelt. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den hochauflösenden Messungen in Referenz [275] überein. Bei diesen Messungen wurden hauptsächlich scharfe Rotationslinien beobachtet, die zu langlebigen Zuständen führen. Im Gegensatz dazu werden durch fs Pump Pulse, mit einer Frequenzbreite von 80 cm^{-1} , alle Rotationsübergänge, auch die verbreiteten dieser Bande angeregt. Der beobachtete Zerfall stellt dabei eine Mittelung der Zerfallszeiten aller, sich stark unterscheidenden, Lebensdauern dar. Dies erklärt den exponentiellen Zerfall (20 ps) und das nichtverschwindende Signal für lange Verzögerungszeiten, bedingt durch die langlebigen Zustände, die in den hochauflösenden Spektren beobachtet wurden. Es wird erwartet, daß auf einer längeren Zeitskala das nichtverschwindende Signal einen exponentiellen Zerfall im ns Bereich entspricht. Die Zerfallszeit von 20 ps ist am wahrscheinlichsten auf einen IVR-Prozeß zurückzuführen, der die Population der angeregten hellen Zustände auf dunkle Zustände verteilt. Deren anschließender strahlungsloser Zerfall ist so langsam, daß er nicht zu beobachten ist.

Der sehr viel schnellere Zerfall ($\tau_f = 900 \text{ fs}$, $\tau_s = 100 \text{ ps}$), der bei einer Anregung des 7^1 Zustands, bei geringerer Anregungsenergie, beobachtet wird, scheint nicht mit den ns Messungen in Referenz [269] übereinzustimmen. Diese lassen erwarten, daß die 7_0^1 Bande ein ähnliches Verhalten zeigt, wie es für die $6_0^1 1_0^3$ Bande beobachtet wurde. Eine mögliche Erklärung für den sehr viel schnelleren Zerfall (900 fs) ist die gleichzeitige Anregung der 16_1^1 Sequenz der $6_0^1 1_0^3$ Bande in fs-Experiment, welche im Vergleich zur 7_0^1 Bande nur um 53 cm^{-1} zu höheren Energien hin verschoben ist. Beide Übergänge zeigen selbst bei Messungen im gekühlten Molekularstrahl ähnliche Intensitäten [284]. Der *out of plane* Charakter der ν_{16} Schwingung kann den schnelleren Zerfall zur Folge haben, während die *in plane* Schwingungen ν_1 , ν_6 und ν_7 langsames IVR zeigen. Zusätzlich besitzt der $6^1 1^3 16^1$ Zustand eine um 452 cm^{-1} höhere Überschußenergie, als der gleichzeitig angeregte 7^1 Zustand, was eine schnellere Zerfallsrate erwarten läßt.

Bei perdeuteriertem Benzol liegt der 7^1 Zustand unter der *Channel Three* Schwelle. Die fs-Messungen ergaben, daß seine Lebensdauer im ns Bereich liegen muß, da er keine meßbare Dynamik in einem Zeitraum von 500 ps aufwies. Das bedeutet, daß die Schwelle des *Channel Three* unabhängig von der Art der angeregten Schwingung ist und in perdeuteriertem Benzol nahezu unverändert bei der selben Energie von 3000 cm^{-1} liegen muß. Die Messungen an perdeuteriertem Benzol über einer Schwelle von 3000 cm^{-1} ($6^1 1^3$) ergaben einen biexponentiellen Zerfall mit einer schnellen Komponente von $\tau_f = 16 \text{ ps}$ und einer langsamen Komponente von τ_s ,

= 270 ps. Es unterscheiden sich vor allem die Zeiten der langsamen Komponente von den entsprechenden Ergebnissen in protoniertem Benzol, während die Zeiten der kurzen Komponente nahezu unverändert sind. Eine Verkürzung der Zerfallszeiten stimmt mit der Erwartung überein, daß durch die Deuterierung die ν_1 Mode ein besserer Akzeptor für den IC-Prozeß wird [285]. Das gleiche gilt für den ISC-Prozeß, wie in Untersuchungen von ABRAMSON ET AL. [286] bei niedrigen Anregungsenergien bestätigt wurde. Sie stellten in deuteriertem Benzol, in Relation zur Anzahl angeregter Quanten der ν_1 Mode, eine größere Zunahme der ISC-Rate fest, als dies beim protonierten Benzol der Fall ist.

Die Schwingungszustände von protoniertem Benzol bei einer Anregungsenergie von mehr als 4000 cm^{-1} zeigen folgendes Verhalten. Die gemessenen Zerfallszeiten bei Anregung der $6_0^1 1_0^4$ und $7_0^1 1_0^1$ Bande sind annähernd gleich: $\tau_f = 550\text{ fs}$, $\tau_s = 30\text{ ps}$ bzw. $\tau_f \lesssim 300\text{ fs}$, $\tau_s = 20\text{ ps}$. Bei diesen hohen Schwingungszuständen ist davon auszugehen, daß die Kopplung zu dunklen Zuständen, aufgrund der zunehmenden Anharmonizität des Potentials, stärker ist. Dies führt zu einem schnelleren Zerfall und tatsächlich wurden keine Rotationslinien in den hochauflösenden Spektren der $6_0^1 1_0^4$ Bande und nur wenige in der $7_0^1 1_0^1$ Bande aufgelöst [281]. Im Hinblick auf die starke Zunahme der Zustandsdichte bei höheren Anregungsenergien erscheint eine Zunahme der Zerfallsrate einsichtig. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die kurze Zeitkomponente der Zerfallsdynamik, bei einer Anregungsenergie von 4000 cm^{-1} bzw. 4213 cm^{-1} für die oben genannten Zustände, im sub-ps Bereich liegt. Die lange Zeitkomponente der Zerfallsdynamik nimmt, verglichen mit dem energetisch niedrigeren Zustand $6^1 1^3$, um den Faktor 5 bis 10 ab.

In perdeuteriertem Benzol wurden ultraschnelle Zerfälle deren Zeitkonstante unter der Zeitauflösung des Experiments liegt gefunden. Die Verkürzung der Lebensdauer der angeregten Zustände mit zunehmender Anregungsenergie ist in deuteriertem Benzol stärker ausgeprägt, als dies bei protoniertem Benzol der Fall ist. Die lange Zeitkomponente der Zerfallsdynamik hat sich in protoniertem Benzol bei Anregung eines weiteren Quants der ν_1 Mode um den Faktor 100 reduziert, während in deuteriertem Benzol mindestens der Faktor 1000 anzusetzen ist.

Der Vergleich der Ergebnisse von früheren hochauflösenden Messungen mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen im fs-Bereich legt folgende Interpretation der Dynamik nahe: Im Energiebereich unter der Schwelle zum *Channel Three* ist die Desaktivierung der Energieniveaus langsam (ns) und auf einen ISC-Prozeß zurückzuführen. Bei Überschussenergien zwischen 3000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} ist die schnelle Komponente (ps) der beobachteten biexponentiellen Dynamik auf einen schnellen IVR-Prozeß und eine langsamere elektronische Relaxation zurückzuführen. Beide Prozesse werden mit zunehmender Überschussenergie schneller. Für

energetisch noch höher liegende Zustände ($> 4000 \text{ cm}^{-1}$) werden fs Zerfallsraten beobachtet (bis sub 100 fs), die durch eine reine Beschleunigung des IVR Prozesses nicht plausibel erklärt werden können. Die typischen Zeiten für einen IVR-Prozeß bei anderen aromatischen Molekülen liegen im ps Bereich [287–289]. Andererseits kann eine schnelle elektronische Desaktivierung durch einen konischen Schnitt zwischen den S_1 und S_0 Potentialflächen die beobachtete extrem schnelle Dynamik erklären. Dieser Relaxationsprozeß ist bei Benzol nach theoretischen Überlegungen mit einer schnellen Isomerisierung verbunden (vgl. [49, 58] und Kapitel 2). Dies legt den Schluß nahe, daß in diesem Energiebereich die entsprechende Reaktionskoordinate direkt angeregt werden kann. Nachdem die angeregten Banden Schwingungsprogressionen sind, die diese Koordinate nicht enthalten, müssen zusätzlich andere Banden angeregt worden sein. Dies gilt sowohl in protoniertem, als auch in deuteriertem Benzol. Diese unbekanntenen Banden, die eine schnelle Desaktivierung durch eine starke Kopplung an den konischen Schnitt aufweisen, müssen auch helle Anteile besitzen, die im Absorptionsspektrum als verbreiteter Untergrund zu beobachten sein sollten. Ein solcher Untergrund wurde tatsächlich für verschiedene aromatische Moleküle beobachtet [290].

6.4 Zusammenfassung

Schwingungszustände mit einer Überschußenergie von weniger als 3000 cm^{-1} , die damit *unterhalb* der Schwelle des *Channel Three* liegen, zeigen keinen Zerfall des Zwischenzustands auf einer fs- oder ps-Zeitskala. Dieses experimentelle Ergebnis gilt für Schwingungsniveaus sowohl für protoniertes (6^1 , $6^1 1^1$, $6^1 1^2$), als auch für deuteriertes (6^1 , $6^1 1^1$, $6^1 1^2$, 7^1) Benzol und steht in keinerlei Widerspruch zu den früher bestimmten Nanosekunden Zerfallszeiten dieser Zustände.

Das $6^1 1^3$ Schwingungsniveau von protoniertem Benzol mit einer Energie *über* der *Channel Three* Schwelle zeigt einen biexponentiellen Zerfall mit einer schnellen ($\tau_f = 20 \text{ ps}$) und einer langsameren ($\tau_s > 500 \text{ ps}$) Komponente. Dieses Ergebnis stimmt wiederum mit hochaufgelösten Messungen überein, da sowohl langlebige Rotationszustände als scharfe Linien im Spektrum, als auch kurzlebige Rotationszustände als breiter Untergrund im Spektrum beobachtet wurden. Eine schnellere Dynamik ($\tau_f = 900 \text{ fs}$, $\tau_s = 100 \text{ ps}$) wurde für den $6^1 1^3 16^1$ Zustand gefunden, der durch eine Überschußenergie von 3533 cm^{-1} gekennzeichnet ist. Dieser Zustand wurde durch die Anregung der $6_0^1 1_0^3 16_1^1$ *hot band* erreicht, die zu diesem Schwingungszustand höherer Überschußenergie und damit zu einem schnelleren Zerfall führt. Die Untersuchungen an deuteriertem Benzol in diesem Energiebereich ergaben für die nicht getrennt beobachtbaren $6^1 1^3$, $7^1 1^1$ Zustände ähnliche Zeiten ($\tau_f = 14 \text{ ps}$, $\tau_s = 270 \text{ ps}$) wie für die Lebensdauer des Schwingungs-

zustands $6^1 1^3$ in protoniertem Benzol, der etwa gleiche Überschußenergie besitzt. Die unterschiedlichen Zerfallszeiten wurden durch dynamische Prozesse innerhalb der Mannigfaltigkeit von Schwingungsniveaus des elektronischen Zustands S_1 (IVR) und durch einen nichtstrahlenden elektronischen Zerfallsprozeß erklärt. Mit zunehmender Überschußenergie innerhalb des S_1 Zustands zerfallen die angeregten Zustände schneller, da auch die Anharmonizitäten des Potentials zunehmen.

Der durch seine schnelle Dynamik gekennzeichnete dritte Bereich liegt bei einer Überschußenergie von mehr als 4000 cm^{-1} . Dort konnten zwei Schwingungsniveaus von protoniertem Benzol ($6^1 1^4$, $7^1 1^1$) untersucht werden. Es wurde sowohl für den $6^1 1^4$ Zustand ($\tau_f = 550 \text{ fs}$, $\tau_s = 30 \text{ ps}$), als auch für den $7^1 1^1$ Zustand ($\tau_f \lesssim 300 \text{ fs}$, $\tau_s = 20 \text{ ps}$) ein biexponentieller Zerfall beobachtet, wobei die Pikosekunden-Dynamik wiederum auf einen IVR-Prozeß zurückzuführen ist. Bei deuteriertem Benzol konnte in diesem Energiebereich eine Bande angeregt werden, die zur Besetzung des $6^1 1^4$ und $7^1 1^2$ Zustands führt. Der Zerfall dieser Zustände erfolgt ebenfalls so schnell, daß dieser unter der Zeitauflösung des verwendeten Lasersystems liegt ($\tau \lesssim 300 \text{ fs}$). Das bedeutet, daß ab einer Überschußenergie von 4000 cm^{-1} die Zeitkonstante für den Zerfall unter 200 fs liegen muß. Diese Schwelle ist unabhängig von der Art der angeregten Schwingung und sowohl in protoniertem als auch in deuteriertem Benzol zu finden. Die starke Zunahme der Zerfallsrate kann durch eine einfache Zunahme der IVR-Rate nicht plausibel erklärt werden. Wahrscheinlicher ist ein schneller elektronischer Zerfallsprozeß, wie er durch einen konischen Schnitt zwischen der S_1 und der S_0 Potentialfläche verursacht wird. Dieses Ergebnis sagt aus, daß ab einer Überschußenergie von ca. 4000 cm^{-1} im S_1 neben der Progression einer bekannten Schwingung zusätzlich bisher unbekannte Zustände mitangeregt werden, deren Kopplung an den konischen Schnitt stark ist. Somit kann die entsprechende Reaktionskoordinate direkt angeregt werden und die Zerfalldynamik wird sehr schnell, wie es in dieser Arbeit beobachtet wurde.

Kapitel 7

Dissoziations- und Fragmentationsverhalten von Ferrocenen

M. CLARA, J.E. BRAUN, TH. HELLERER, H.J. NEUSSER, INT. J. MASS SPECTROM. ION PROC., 203, 71 (2000).

M. CLARA, H. J. NEUSSER, J. PHYS. CHEM. A, SUBMITTED.

Ferrocen, ein prototypisches Molekül für metallorganische Verbindungen, zeigt neben einem strukturlosen Spektrum eine sehr schnelle Dissoziation im neutralen Zwischenzustand. Bisher konnten in REMPI Experimenten mit Nanosekunden Lasern keine intakten Ferrocen Kationen beobachtet werden. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß dies bei Verwendung von UV Femtosekunden Pulsen gelingt und Ferrocen Kationen im Massenspektrum erscheinen. Die transienten Signale des Ferrocen Kations zeigen, daß der neutrale Zwischenzustand eine kurze Lebensdauer von 200 fs besitzt. Diese kann nicht beeinflusst werden durch die Anregung verschiedener 'Charge Transfer' Zustände bzw. eines Übergangs innerhalb des Cp-Rings. Der Vergleich mit den Ergebnissen von Untersuchungen an einem verbrückten Ferrocen-Derivat, dem [3]-Ferrocenophan, zeigt, daß die Brücke zwischen den Cp-Ringen den Zwischenzustand nicht stabilisieren kann. Dies deutet auf den konzertierten Bruch aller Metall-Ligand Bindungen hin, die zur Freigabe des Fe-Atoms führen, ohne die Brücke zu öffnen.

7.1 Einführung

Metallorganische Verbindungen spielen in der organischen Chemie aufgrund ihrer hohen Reaktivität und Selektivität eine zentrale Rolle, bei der Synthese hochkomplizierter Moleküle [291]. Neben diesen Anwendungen werden Metallorganyle beispielsweise auch als Additive im Diesel-Treibstoff eingesetzt, da sie bei der Verbrennung katalytisch zur Reduktion von Ruß beitragen [292]. Im Rahmen der Ladungstransferproblematik sind metallorganische Verbindungen im allgemeinen, Ferrocen und seine Derivate im besonderen, als Elektronen-Donor-Moleküle bekannt (siehe Ref. [293] und darin enthaltenen Referenzen). Einerseits sind isolierte Metallorganyle im neutralen und ionischen Grundzustand äußerst stabil, andererseits dissoziieren sie nach elektronischer Anregung. Die Untersuchung ihrer Dissoziationswege verspricht ein besseres Verständnis der involvierten Ladungstransfer-Reaktion, welche eine zentrale Rolle in der Chemie angeregter Systeme spielt. Zum Beispiel wurde die Dissoziationsdynamik von Cyclopentadienyleisen Dicarbonyl Dimer $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in einem Echtzeitexperiment von BERGET ET AL. [294] auf einer Femtosekunden (fs) Zeitskala untersucht. In diesem Experiment wurde mit einer Auflösung von 70 fs die Dissoziationszeit der Metall-CO, der Metall-Metall und der Metall-Cyclopentadienyl Bindungen zwischen 35 und 900 fs bestimmt. Das Fragmentationsmuster einer anderen metallorganischen Verbindung, dem Monometall Carbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, hängt von der Wellenlänge, der Intensität und der Pulslänge des Lasers ab [295]. Das fs-Pump-Probe Ionensignal zeigt einen Bindungsbruch zwischen der Metall-CO Bindung innerhalb von 100 fs. Dieses Ergebnis wurde kürzlich von TRUSHIN ET AL. [296] in einem Pump-Probe Experiment bestätigt. Die Zeiten, die für die verschiedenen Bindungsbrüche gefunden wurden, lagen in diesem Experiment zwischen 15 und 3300 fs. Die sehr schnelle Abspaltung der ersten vier CO Liganden (21, 15, 30 und 47 fs) wurde mit konischen Durchschneidungen erklärt. In einem vergleichbaren Experiment mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ führen die zwei Bindungstypen, Metall-Metall und Metall-Ligand, zu einer Aufspaltung der Reaktionswege und somit zu unterschiedlichen dynamischen Verhalten [297].

Bisher ist noch wenig über die schnelle Dissoziation einer weiteren metallorganischen Verbindung bekannt, die den Charakter eines Prototyps besitzt: Das Ferrocen Molekül (Abb. 7.1a), das 1951 entdeckt wurde [298]. Seine photophysikalischen Eigenschaften wurden bereits von einer Vielzahl von Gruppen untersucht (vgl. Ref. [299] und die darin enthaltenen Referenzen). Das Absorptionsspektrum von Ferrocen zeigt sehr breite Absorptionsbanden, die dem d-d Übergang in Eisen, dem Metall-zu-Ligand oder Ligand-zu-Metall Ladungstransfer-Übergang und dem elektronischen Übergang innerhalb eines Cp-Rings zugeordnet wurden [300]. Aufgrund der mehr oder weniger strukturlosen Absorptionsbanden von Ferrocen in der Gasphase mit

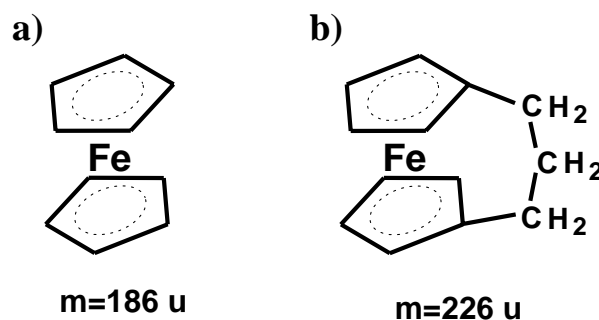


Abbildung 7.1: Die Struktur der Ferrocenderivate, die in dieser Arbeit untersucht wurden: a) Ferrocen. b) [3]-Ferrocenophan.

breiten Maxima im interessanten Wellenlängenbereich unter 400 nm können keine quantenchemischen Eigenschaften dieses Moleküls, wie z.B. Schwingungszuordnungen oder Trägheitsmomente experimentell bestimmt werden. Dies kann durch die große Zahl der Schwingungsmoden (57 innere Freiheitsgrade) und eine hohe Dichte der elektronischen Zustände von unterschiedlicher Multiplizität erklärt werden.

In einer Reihe von Mehr-Photon Dissoziations (MPD) / Mehr-Photon Ionisations (MPI) Studien von Ferrocen [301–308] mit Nanosekunden (ns) Laserpulsen bei verschiedenen Wellenlängen, im nahen ultravioletten (UV) und im sichtbaren Spektralbereich, konnte gezeigt werden, daß einer oder beide Cp-Liganden in einem Mehr-Photonen Prozeß vor der Ionisation abgespalten werden, wenn ein Zwischenzustand resonant angeregt wurde. Als Folge dieser Reaktion konnte kein intaktes Ferrocen Kation in den gemessenen Massenspektren nachgewiesen werden. Das zentrale Eisen Atom verliert seine Liganden (Cp-Ringe) nach der Absorption von UV Photonen und kann dann leicht durch resonanzverstärkte Mehr-Photon Ionisation nachgewiesen werden, wenn die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts der Übergangsenergie einer atomaren Resonanz des Fe entspricht. BRAUN ET AL. [309] konnten zeigen, daß in einem ns-Experiment intakte Ferrocen-Kationen nachgewiesen werden können. Die schnelle Dissoziation kann durch eine lokale Anregung und Ionisation der Anilinteils eines Ferrocen-Anilin-Derivats umgangen werden. Nach lokaler Ionisation findet ein schneller intramolekularer Ladungstransfer statt. Nach einem Bindungsbruch der Brücke zwischen Ferrocen und Anilin wurde das sehr stabile Ferrocen-Kation nachgewiesen. Der Mechanismus der Photonenabsorption, der Energieumverteilung und der Dissoziation in neutralem, elektronisch angeregtem Ferrocen wurde bisher noch nicht eindeutig bestimmt. Es wird angenommen, daß die Dissoziationsdynamik sowohl von der Photonenenergie als auch von der Laser Fluence abhängt, die den Energiefluß ($[\text{J}/\text{cm}^2]$) beschreibt.

Einerseits gehen KIMURA UND MITARBEITER [304] davon aus, daß die Energieumverteilung von elektronischer Energie zu Schwingungsenergie auf einer schnelleren Zeitskala abläuft als die Cp-Abspaltung. Andererseits wurde in zwei früheren Veröffentlichungen von LIOU ET AL. [305, 306] ein schneller Dissoziationsmechanismus postuliert, der längs einer repulsiven Potentialfläche ablaufen soll. Somit werden zwei Mechanismen, der eine über statistische Energieumverteilung und der andere über direkte Dissoziation, als mögliche Ursache für die schnelle Dissoziation im elektronisch angeregten Zwischenzustand von Ferrocen diskutiert.

Thermochemische Untersuchungen [310–312] bestimmten die Dissoziationsenergie, die notwendig ist, um Ferrocen in neutrales Eisen und zwei Cp-Radikale zu überführen, zu 6.2 eV. Zur Abspaltung eines Cp-Rings wird eine Energie von 4 eV benötigt [310], merklich mehr als die Energie, die für den verbleibenden Cp-Ring aufgebracht werden muß.

Während resonanzverstärkte Mehr-Photonen Ionisations Experimente mit typischen Photonenenergien $h\nu \leq 6.2$ eV keine intakten Ferrocen-Kationen produzieren konnten, wurden diese in Experimenten mit Photonen nachgewiesen, deren Energie im Bereich des vakuum-ultravioletten (VUV) Spektralbereichs liegen [313–315]. Die Ionisationsenergie (IE) von Ferrocen wurde durch Ein-Photonen Ionisation oder Elektronenstoß-Ionisationsmessungen bestimmt. Die gemessenen Werte liegen zwischen 6.61 und 7.15 eV [314–327]. Mit zunehmender Photonenenergie konnten verschiedene Dissoziationskanäle geöffnet werden [313–315]. Beispielsweise wurde neben dem Ferrocen-Kation bei einer Photonenenergie von 14.76 eV auch das Ferrocen Fragment $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ im Massenspektrum detektiert. Mit einer um nur 1.77 eV höheren Photonenenergie erscheint im Spektrum ein kleines, aber sehr interessantes zusätzliches Massensignal, welches auf das $(\text{Cp})_2^+$ zurückgeführt werden kann [313]. Dieses könnte von einem konzertierten Bindungsbruch der Metall-Eisen Bindung herrühren. Ein weiterer Fragmentationskanal wird bei einer Photonenenergie von 22.55 eV geöffnet, bei dem das Ferrocen nicht nur einen Cp-Ring verliert, sondern zusätzlich eine Acetylengruppe abspaltet. Bei so hoch angeregtem Ferrocen wird auch ein starkes Fe^+ Signal beobachtet. Dieser Kanal kann bereits bei einer Photonenenergie von 12.0 bis 15.64 eV geöffnet werden [308, 314–319], wobei der Wert von 17.1 eV [328] als zu hoch eingeschätzt werden kann.

Hier soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß eine *sanfte* Ionisation des Ferrocen Moleküls in einem Zwei-Photonen Prozeß mit ns-Laserpulsen aufgrund der schnellen Dissoziation im Zwischenzustand nicht möglich ist. GROTEMEYER UND MITARBEITER berichteten, daß die Produktion von Ferrocen Kationen in einem Zwei-Photonen Prozeß mit fs-Laserpulsen (500 fs Pulslänge) möglich ist [329]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich von einer Detektion von Ferrocen Kationen ohne gleichzeitige Produktion von Ferrocen Fragment-Ionen berichtet. Diese

Beobachtung steht in Kontrast zu den Messungen an $\text{Fe}(\text{CO})_5$, da das Mutter Kation hier auch mit den relativ langen fs-Laserpulsen (500 fs) immer nur gleichzeitig mit Fragment-Ionen beobachtet werden konnte [329, 330].

Ziel dieses Kapitels ist es, zu überprüfen, ob die Mehr-Photonen Ionisation metallorganischer Verbindungen mit *Femtosekunden*-Laserpulsen die schnelle Dissoziation verhindern kann. Zusätzlich soll untersucht werden, ob die so erhaltenen Fragmentationsmuster vergleichbar sind mit den durch VUV Photoionisation erhaltenen, um ein energetisches Modell zu entwickeln. Experimente mit UV fs-Laserpulsen eröffnen die Möglichkeit, das dynamische Verhalten schneller Ladungstransfer-Prozesse zu untersuchen. Hier soll die schnelle Dissoziation im Zwischenzustand Gegenstand der Untersuchungen sein.

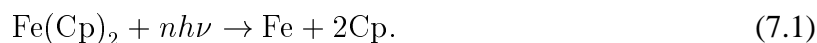
7.2 Massenspektroskopie und Energetik

Ferrocen

Abb. 7.2a zeigt ein Massenspektrum von Ferrocen, das durch resonanzverstärkte Mehr-Photonen Ionisation mit ns-Laserpulsen aufgenommen wurde. Wie bereits in der Einleitung diskutiert wurde, ist es nicht möglich, ein Signal bei einer Masse von 186 u (Ferrocen) zu beobachten. Dies ändert sich auch nicht für verschiedene Laserpuls Energien. Das dominierende Signal bei einer Masse von 56 u kann aufgrund des typischen Isotopenmusters dem Fe^+ Ion zugeordnet werden [301–308].

In der Literatur werden zwei mögliche Pfade diskutiert, wie das neutrale Ferrocen Molekül seine Cp-Liganden verlieren kann [307]:

i) Ein *konzertierter* Prozeß, bei dem beide Cp-Liganden nach elektronischer Anregung abgespalten werden:



ii) Eine *sequentielle* Photonen Absorption mit schrittweiser Liganden Abspaltung:



Beide Kanäle können sehr effektiv zur Produktion von neutralem Fe führen. Letzteres kann nun sehr leicht ionisiert werden, wenn die Laserpuls Wellenlänge nahe einer atomaren Resonanz von Fe liegt. Dies ist der Fall bei der in diesem Experiment verwendeten Wellenlänge von 248.3 nm und führt zu dem starken Fe Signal in Abb. 7.2a (vgl. auch Ref. [309]).

Das resonanzverstärkte Mehr-Photonen Massenspektrum, das mit fs-Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 244 nm vermessen wurde (Abb. 7.2b), zeigt eine unterschiedliche Massenverteilung. Dieses Massenspektrum wird durch ein Signal bei 186 u dominiert. Aufgrund der Isotopenverteilung kann es dem Ferrocen Kation zugeordnet werden. Zwei weitere starke Signale werden bei Massen von 121 u und 95 u beobachtet und können den Ferrocenfragmenten $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ und FeC_3H_3^+ zugeordnet werden. Zusätzlich wird auch in diesem Experiment ein starkes Fe^+ Signal (56 u) beobachtet. Eine Anzahl von weiteren kleineren Signalen, die in Abb. 7.2b vergrößert ($\times 20$) dargestellt werden, können den Fragment-Ionen $\text{Fe}(\text{Cp})\text{C}_3\text{H}_3^+$ (160 u), $(\text{Cp})_2^+$ (130 u), FeC_2H_2^+ (82 u), Cp^+ (65 u) und C_3H_3^+ (39 u) zugeordnet werden. Die Detektion von so vielen Signalen bei verschiedenen Massen steht im Gegensatz zu den Messungen in Referenz [329], die mit Laserpulsen einer Länge von 500 fs und einer CO_2 Laser Verdampfung von Ferrocen durchgeführt wurden. Hier konnte ausschließlich das Ferrocen Kation nachgewiesen werden.

Die plausibelste Erklärung für das Auffinden eines so starken Mutter-Kationen Signal ist die sequentielle Absorption von zwei Photonen während des Laserpulses. Offensichtlich kann das zweite Photon absorbiert werden, bevor eine schnelle Dissoziation im resonant angeregten Zwischenzustand stattfinden kann.

Wie bereits erwähnt, ist in einem Experiment mit ns-Laserpulsen die Produktion von *neutralem* Fe, als Dissoziationsprodukt des Zwischenzustands mit einer nachfolgenden Ionisation, der dominante Prozeß. Dieser Kanal kann ebenso in einem fs-Laser Experiment zu einem Fe^+ Signal führen, aber mit einer geringeren Effizienz. Eine andere Möglichkeit zur Produktion von Fe^+ ist die Fragmentation von hochangeregten Ferrocen Kationen. Dieser Reaktionspfad wird später im Detail diskutiert.

Um zu überprüfen, ob FeCp^+ durch eine Dissoziation des neutralen Ferrocens mit einer anschließenden Ionisation des FeCp Produktes oder durch eine Fragmentation des Ferrocen Kations produziert wird, wurde die Intensitätsabhängigkeit der Ionensignale vermessen. Mit zunehmender Laserintensität nimmt das Ferrocen Kationen Signal ab, während die Fe^+ und FeCp^+ Ionensignale zunehmen. Dieses Verhalten weist auf eine dominante Mehr-Photonen Fragmentation des Mutter Kations hin, wie es bereits im Fall von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für hohe Laserintensitäten geschlossen wurde [295]. Die Produktion von neutralem Fe als Produkt eines schnellen Dissoziationsprozesses im Zwischenzustand, scheint von geringerer Bedeutung zu sein, kann aber nicht ausgeschlos-

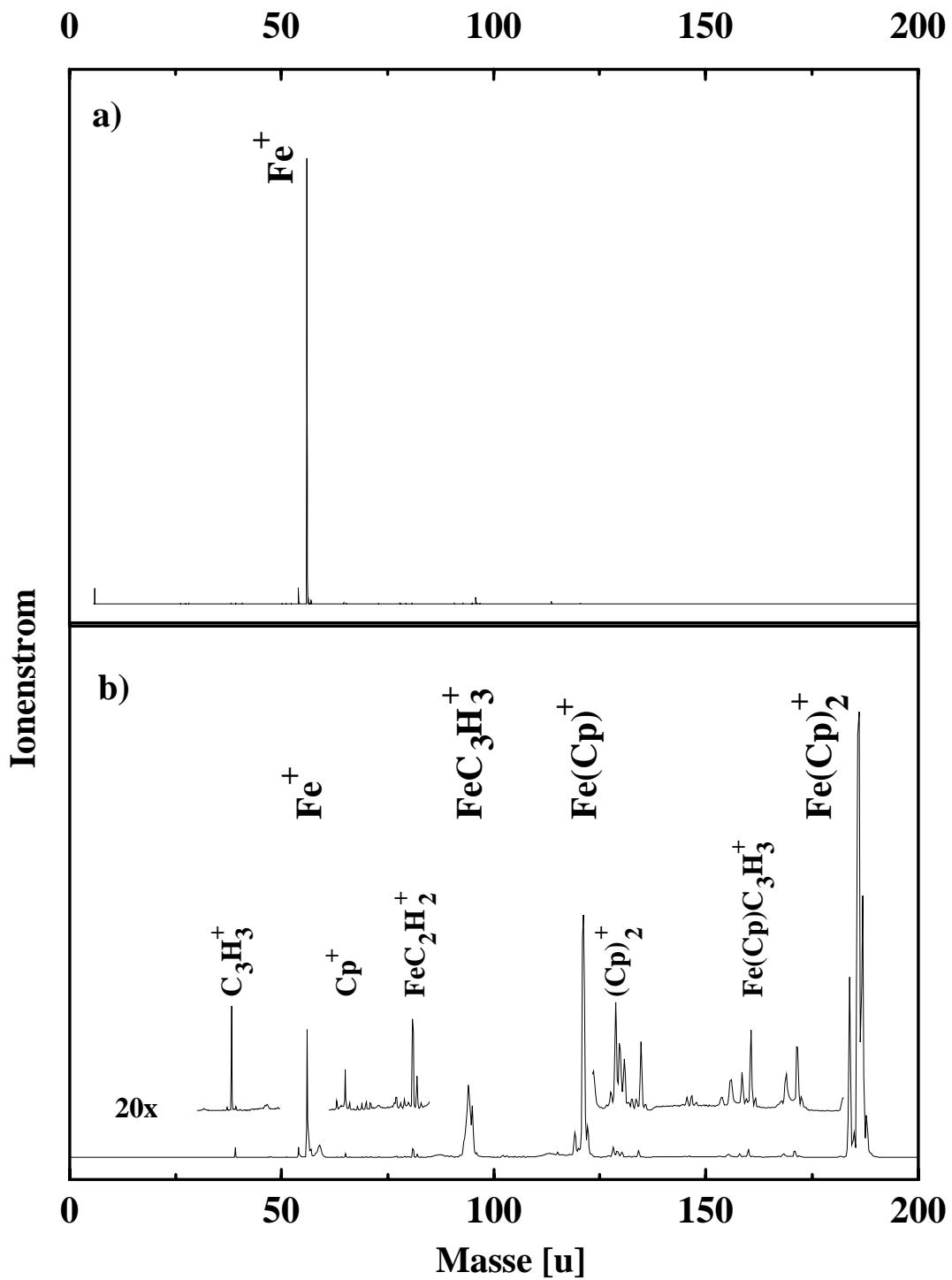


Abbildung 7.2: Mehr-Photon Massenspektren von Ferrocen, die mit unterschiedlichen Laserpulslängen aufgezeichnet wurden. a) ns-Laserpulse bei 248.3 nm b) fs-Laserpulse bei 244 nm. Kleine Signale im Massenspektrum sind um den Faktor 20 vergrößert dargestellt.

Fragment	<i>Appearance Energy</i> [eV]
Fe(Cp) ⁺	13.3 ^{a)} , 13.9 ^{b)} , 12.8 ^{c)} , 13.78 ^{d)} , 11.6 ^{e)} , 13.162 ^{f)} , 13.93 ^{g)} , 12.95 ^{h)} , 14.38 ⁱ⁾
(Cp) ₂ ⁺	13.5 ^{a)} , 13.96 ^{g)}
Fe(Cp)C ₃ H ₃ ⁺	13.2 ^{a)} , 13.27 ^{d)}
Fe ⁺	14.3 ^{a)} , 12.0 ^{b)} , 14.4 ^{d)} , 15.64 ^{e)} , 13.506 ^{f)} , 14.0 ^{g)} , 14.1 ^{h)} , 17.1 ⁱ⁾
FeC ₃ H ₃ ⁺	17.5 ^{a)} , 18.9 ^{d)} , 18.06 ^{g)} , 17.75 ^{h)}

a) Ref. [315] b) Ref. [316] c) Ref. [332] d) Ref. [319] e) Ref. [308] f) Ref. [314] g) Ref. [317] h) Ref. [318]
i) Ref. [328]

Tabelle 7.1: Literaturwerte der 'appearance energy' der Fragment-Ionen von Ferrocen

sen werden.

Als nächstes soll das gemessene Fragmentationsmuster durch ein energetisches Modell der unterschiedlichen Fragmentationskanäle des Ferrocen Kations erklärt werden (vgl. Abb 7.3). Es ist anzunehmen, daß nach einer Ionisation des Ferrocens die Aufnahme von Energie durch Absorption von Photonen möglich ist, da eine Absorption weiterer Photonen innerhalb des neutralen Moleküls über langlebige Autoionisations-Resonanzen zwar geschehen kann, dies aber in einem Experiment mit Laserpulsen einer Länge von 200 fs unwahrscheinlicher erscheint. Daher kann angenommen werden, daß eine direkte Ionisation des Ferrocens den dominanten Prozeß darstellt und eine Absorption innerhalb des Mutter Kations stattfindet, sobald die Ionisationsenergie erreicht wurde [331].

Um ein energetisches Modell zu erarbeiten, sind in Tab. 7.1 die Werte der *appearance energy* für verschiedene Ferrocen Fragmente aufgeführt. Die Ionisationsenergie und die *appearance energy* der unterschiedlichen ionischen Fragmente wurden durch VUV Ein-Photonen [314, 315] und durch Elektronenstoß-Ionisation erhalten [316–319, 328, 332]. Hier soll darauf hingewiesen werden, daß in den zitierten Experimenten die Energie, die zu einer Ionisation bzw. einer Fragmentation geführt hat, in einem einzigen Schritt dem System deponiert wurde. In einem Mehr-Photonen Experiment, welches in dieser Arbeit durchgeführt wurde, kann die zugeführte Energie zwar zur gleichen internen Energie führen, aber es werden nicht notwendigerweise dieselben Endzustände bevölkert. Ausgehend von den aus der Literatur bekannten Werten und der Intensitätsabhängigkeit der Signale kann das in Abb. 7.3 dargestellte Anregungs- und Dissoziations- bzw. Fragmentationsschema für eine Anregung mit kurzen Laserpulsen aufgestellt werden: i) Nach der Absorption von zwei Photonen innerhalb des neutralen Ferrocens wird das Ferrocen

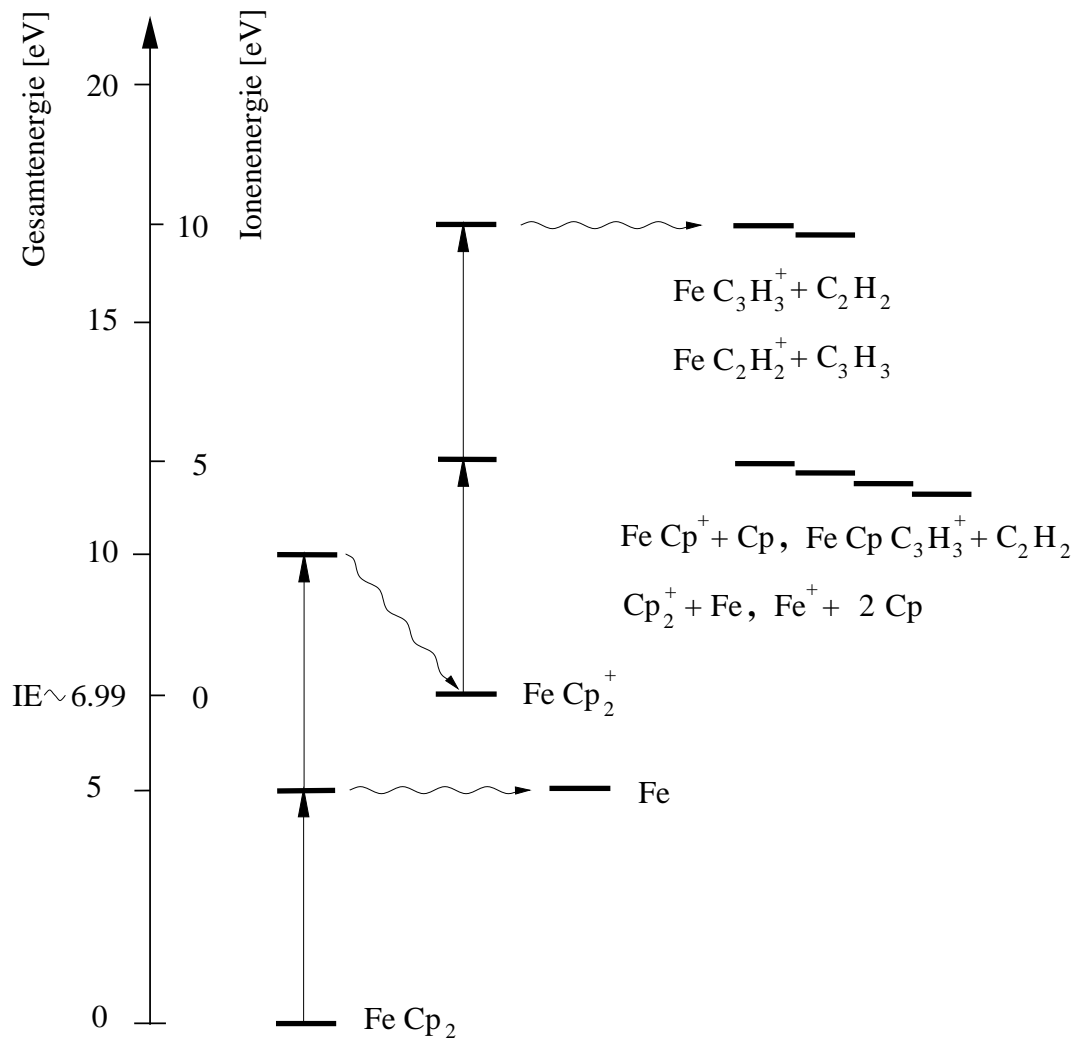
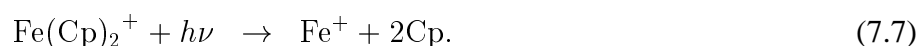
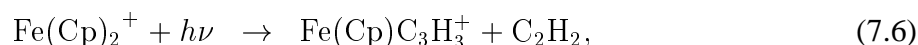
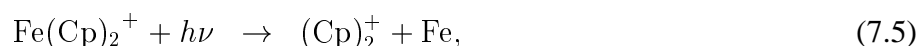
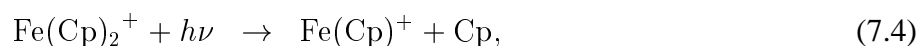
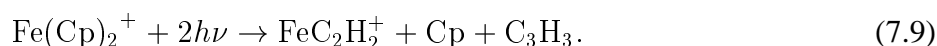
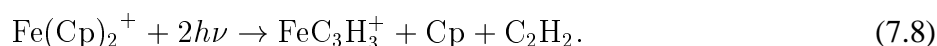


Abbildung 7.3: Energieschema für Anregungswege von Ferrocen mit UV fs-Laserpulsen. Die Positionen der verschiedenen Fragmentationskanäle sind durch energetische Überlegungen zugeordnet worden.

Kation sehr effektiv gebildet. Die interne Energie des Kations ist unbekannt, da ein Teil der Überschußenergie von 3.4 eV über der Ionisationsschwelle vom Elektron als kinetische Energie davongetragen wird. ii) Das Mutter Kation absorbiert weitere Photonen und wenn die interne Energie des Ferrocen Kations größer ist als 1.5 bis 2 eV, kann die Absorption von einem weiteren Photon mit einer Energie von 5.08 eV bereits die Aktivierung eine der folgenden Fragmentationen bewirken (vgl. Tab. 7.1).



Die Produkte $\text{Fe}(\text{Cp})^+$, $(\text{Cp})_2^+$, $\text{Fe}(\text{Cp})\text{C}_3\text{H}_3^+$, und Fe^+ sind im Massenspektrum zu erkennen (vgl. Abb. 7.2). Die relativ geringe Überschußenergie nach der Absorption eines Photons würde zu einem sehr langsamen Zerfallsprozeß führen, da unter der Annahme eines statistischen Zerfalls, die Dissoziationsrate sehr klein ist [333]. Letzere steigt zwar mit der Größe des Systems und der Überschußenergie, ist aber in diesem Energiebereich als klein anzunehmen. Daher wird die Absorption eines weiteren Photons erwartet, bevor die Dissoziation mit einer typischen Zerfallszeit von μs zu einer merklichen Abnahme von Ferrocen Kationen innerhalb der Beschleunigungszone des Massenspektrometers führt. Somit ist es wahrscheinlicher, daß mindestens zwei Photonen innerhalb des Ferrocen Kations absorbiert werden, bevor eine Dissoziation stattfindet. Bei den nun erreichten hohen Überschußenergien werden weitere Fragmentationskanäle geöffnet (vgl. Tab. 7.1):



Die entsprechenden Produkte FeC_3H_3^+ und FeC_2H_2^+ werden im Massenspektrum der Abb 7.2 beobachtet. Das dominierende Signal kommt vom Ferrocen Kation, was bedeuten könnte, daß die Absorption von weiteren Photonen bei der verwendeten Wellenlänge von 244 nm nach der Produktion von Ferrocen Kationen eine relativ schlechte Absorptionswahrscheinlichkeit besitzt. Das zweitstärkste Signal wird bei einer Masse von 121 u gefunden und wurde dem $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ zugeordnet. Der Verlust eines Cp-Rings (Gl. 7.4) ist wahrscheinlicher als die Produktion von

Neutral Fragment	Ionisationsenergie [eV]
Fe(Cp) ₂	6.82 ^{a)} , 6.61 ^{b)} , 6.9 ^{b)} , 6.747 ^{e)} , 6.9 ^{d)} , 6.72 ^{e)} , 6.75 ^{f)} , 6.78 ^{g)} 6.9 ^{h)} , 7.15 ⁱ⁾ , 6.97 ^{j)} , 6.99 ^{k)} , 6.86 ^{l)} , 6.88 ^{m,n)} , 6.99 ^{o)}
Fe	7.87
C ₃ H ₃	6.6 ^{p)}
C ₂ H ₂	11.4 ^{q)}
Cp	8.41 ^{q)} , 8.56 ^{r)} , 8.69 ^{s)}
Fe(C ₅ H ₄) ₂ C ₃ H ₆	6.66 ^{t)}

a) Ref. [320] b) Ref. [315] c) Ref. [314] d) Ref. [316] e) Ref. [321] f) Ref. [317] g) Ref. [322]
h,i) Ref. [318, 319] j) Ref. [323] k) Ref. [324] l) Ref. [325] m,n,o) Ref. [308, 326, 327] p,q,r,s) Ref. [334]
t) Ref. [335, 336]

Tabelle 7.2: Literaturwerte der Ionisationsenergien von Ferrocen und einiger seiner Fragmente

(Cp)₂⁺ (Gl. 7.5), Fe(Cp)C₃H₃⁺ (Gl. 7.6) und Fe⁺ (Gl. 7.7), obwohl die *appearance energy* höher liegt als bei den zuletzt genannten Fragmenten. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte eine schnellere Zerfallsrate für den Cp Verlust sein, der z.B. durch eine höhere Dichte der Zustände bedingt sein könnte. In den Massenspektren konnte kein Hinweis auf metastabile Zustände gefunden werden, die auf eine sehr langsame Dissoziation hinweisen würden.

Die Detektion des C₃H₃⁺ Signals ist ein weiteres interessantes Detail des gemessenen Massenspektrums. Im Gegensatz zur Abspaltung einer Acetylen Gruppe (Gl. 7.8), bei der das schwerere Fragment FeC₃H₃⁺ die Ladung trägt, ist es hier möglich, daß die Ladung nach der Abspaltung bei dem kleineren C₃H₃ Fragment bleibt (Gl. 7.9). Eine Ursache für dieses Verhalten könnte in der niedrigen Ionisationsenergie dieses Fragments liegen (vgl. Tab 7.2).

Schließlich sollen an dieser Stelle die gemessenen Massenspektren, die mit fs-Laserpulsen erzielt wurden, mit typischen Massenspektren verglichen werden, die durch VUV Photoionisation erhalten wurden [313]. Wie bereits weiter oben diskutiert, ist die Art, wie die Energie in das System gebracht wurde, für beide Methoden unterschiedlich, aber die Gesamtenergie ist gleich. In den VUV Experimenten wird die Energie in einem einzigen Schritt in das System gebracht, wogegen in den fs-Experimenten die Energie zuerst im neutralen Molekül deponiert wird und anschließend von den produzierten Ionen weiter Energie aufgenommen werden kann. Hier stellt sich nun die

Frage, ob die unterschiedlichen Anregungswege zu unterschiedlichen Massenspektren führen. Ein Vergleich des Massenspektrums in Abb. 7.2b mit dem Massenspektrum in Referenz [313] zeigt die gleichen dominierenden Signale mit einer vergleichbaren Intensitätsverteilung. Dies bedeutet, daß das Fragmentationsbild, das mit einer Photonenenergie von 20 eV aufgezeichnet wurde, grundsätzlich dasselbe Ergebnis liefert, wie eine fs-Mehr-Photonen Absorption. Insbesondere ist die Intensität des Fe^+ Ionen Signals dieselbe in beiden Experimenten. Dies ist ein starker Hinweis auf die Produktion des Fe^+ Ions als Fragmentationsprodukt des Ferrocen Kations und unterstützt die Annahme, daß das Massenspektrum durch die Absorption von insgesamt 4 Photonen mit einer Gesamtenergie von etwa 20 eV und einer Fragmentation des so produzierten hochangeregten Ferrocen Kations zustande kommt. Die Ähnlichkeit der Massenspektren zeigt, daß für das Erscheinungsbild nur die deponierte Energie verantwortlich ist, wie es für einen statistischen Fragmentationsprozeß erwartet wird. Ein Vergleich der schwachen Ionensignale ist leider nicht möglich, da in den Massenspektren von Referenz [313] keine schwachen Signale gezeigt werden.

[3]-Ferrocophan

Das einfachste verbrückte Ferrocen Derivat ist das [3]-Ferrocenophan (vgl. Abb. 7.1), bei dem eine C_3H_6 Brücke die beiden Cp-Ringe miteinander verbindet. Diese Bindung zwischen den Fe Liganden sollte der Dissoziation entgegenwirken. Es ergibt sich die Erwartung, daß eine 'sanfte' Ionisation dieses Ferrocen Derivates nun auch mit ns-Laserpulsen möglich sein sollte. Die spektroskopischen Eigenschaften des [3]-Ferrocenophans sind bis jetzt noch nicht intensiv untersucht worden. Nur die Ionisationsenergie wurde von VONDRAK [335] und AL-SAEED ET AL. [336] mit VUV Photoelektronen Spektroskopie (HeI) untersucht. Es ergab sich eine vertikale Ionisationsenergie, die sehr nahe bei der von Ferrocen liegt (vgl. Tab 7.2). Die Struktur und die Chemie von verbrückten Ferrocenen wurde von ROSENBLUM ET AL. [337] genauer untersucht und ergab, daß sowohl die Absorptionsspektren von Ferrocen und [3]-Ferrocenophan als auch die Sublimationstemperaturen sehr ähnlich sind.

Als erstes wurde die Mehr-Photonen Absorption von [3]-Ferrocenophan mit ns-Laserpulsen unter den gleichen experimentellen Bedingungen durchgeführt wie für Ferrocen. Das gemessene Massenspektrum von [3]-Ferrocenophan zeigt keinerlei Unterschied zum Spektrum von Ferrocen, d.h. daß in beiden Fällen das Massenspektrum von einem starken Fe^+ Signal dominiert wird und keine Mutter Kationen Signale gefunden werden können. Ebenso ist die Wellenlängenabhängigkeit für beide Substanzen die gleiche. Dies zeigt, daß die Verbrückung der Cp-Ringe grundsätzlich keinen Einfluß auf die Stabilität des neutralen elektronisch angeregten

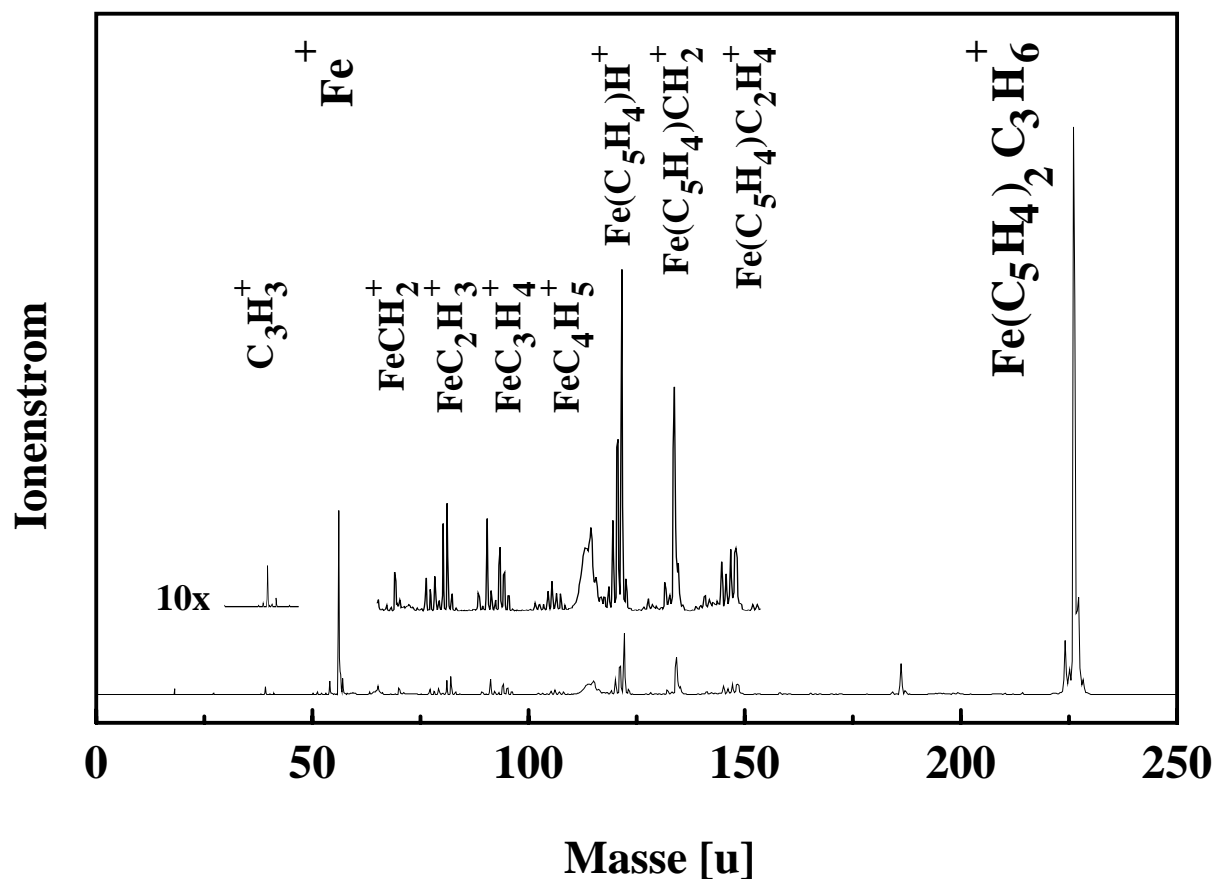


Abbildung 7.4: Femtosekunden Mehr-Photon Massenspektren von [3]-Ferrocenophan. Kleine Signale im Massenspektrum sind um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

Zwischenzustands hat.

Gemeinsamkeiten der Ferrocen Derivate

Abb. 7.4 zeigt das mit fs-Laserpulsen aufgenommene Massenspektrum von [3]-Ferrocenophan, welches sich von den mit ns-Laserpulsen erhaltenen stark unterscheidet. Das dominierende Signal in diesem Spektrum ist das Mutter Kation, hier [3]-Ferrocenophan bei einer Masse von 236 u mit seiner typischen Isotopenverteilung. Das zweitstärkste Ionensignal wird bei einer Masse von 56 u gefunden und wurde dem Fe^+ Ion zugeordnet. Wie bereits für Ferrocen diskutiert wurde, kann die Fragmentation des [3]-Ferrocenophan Kations direkt zu Fe^+ führen.

Zusätzlich können eine große Anzahl von kleineren Signalen in den fs-Laser Experimenten detektiert werden. Das Ionensignal bei einer Masse von 186 u ist ein Artefakt, das durch Spuren von Ferrocen in der Düse bedingt ist. Ein Anteil von ca. 5 % ist akzeptabel und führt zu keiner nennenswerten Beeinflussung des Fragmentationsspektrums des [3]-Ferrocenophans.

Alle Fragmentationen des [3]-Ferrocenophans zeigen selbst ein Fragmentationsmuster, das durch den Verlust von einem oder mehreren H-Atomen gekennzeichnet ist. Das größte Fragment wird bei einer Masse von 148 u gefunden und kann dem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4^+$ Ion zugeordnet werden. Dies ist ein charakteristisches Fragment, das auf einen Bruch der Brücke zwischen den Cp-Ringen zurückzuführen ist. Die drei benachbarten Ionensignale unterscheiden sich nur um eine Masseneinheit und können somit dem H-Atom Verlust zugeordnet werden. Ein weiteres Fragment kann auf einen Bindungsbruch an einer anderen Stelle innerhalb der Brücke zurückgeführt werden: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2^+$ (134 u). Auch bei diesem Fragment werden H-Atom Verluste gefunden. Das dritte Fragment, das H-Abspaltung zeigt, wird bei einer Masse von 122 u detektiert und kann dem $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H}^+$ Fragment-Ion zugeordnet werden.

Eine weitere Gruppe von Fragmenten kann wiederum durch einen Bindungsbruchmechanismus zusammengefaßt werden. Hier findet ein Bruch innerhalb eines Cp-Rings statt und führt zu einem Fe Atom, das an ein Cp-Ring Fragment gebunden ist, wobei der zweite Cp-Ring verloren gegangen ist. Der schwerste Vertreter dieser Gruppe kann dem FeC_4H_5^+ (109 u) zugeordnet werden. Dieses Fragment zeigt wiederum den typischen H-Atom Verlust. Die weiteren Fragmente bei einer Masse von 96 u, 83 u und 70 u mit ihren H-Atom Verlusten repräsentieren die Fragment-Ionen FeC_3H_4^+ , FeC_2H_3^+ und FeCH_2^+ .

Im Fall von [3]-Ferrocenophan ist das kleinste detektierbare Fragment wie beim Ferrocen das C_3H_3^+ Ion bei einer Masse von 39 u. Der Mechanismus zur Produktion dieses Fragments scheint sehr ähnlich zu dem von Ferrocen zu sein und wurde bereits weiter oben diskutiert.

Unterschiede der Ferrocen Derivate

Es gibt eine Reihe von Unterschieden zwischen Ferrocen und [3]-Ferrocenophan im fs-Massenspektrum. Der dominante Fragmentationsweg des Ferrocen Kations (vgl. Abb. 7.2) ist der Verlust eines Cp-Rings und eine anschließende Abspaltung einer Acetylen Gruppe. Im Fall von [3]-Ferrocenophan konnten keine entsprechenden Fragmente beobachtet werden. Dies bedeutet, daß der entsprechende Fragmentationskanal (Gl. 7.4) durch die Brücke verhindert wird und eine höhere Energie in das System eingebracht werden muß, um eine Fragmentation zu bewirken. Zusätzlich zu den Bindungen zwischen dem zentralen Fe Atom und einem Cp-Ring muß eine

C-C Bindung aufgebrochen werden, was etwa eine Energie von 3.6 eV benötigt. Im Fall von [3]-Ferrocenophan konnte kein spezielles Fragment als energetisch bevorzugt gefunden werden.

7.3 Untersuchung der Dynamik

Ferrocen

Im letzten Abschnitt wurden die Massenspektren von Ferrocen und [3]-Ferrocenophan und deren verschiedene Dissoziations- und Fragmentationswege diskutiert. Eine Untersuchung dieser metallorganischen Verbindungen mit der fs-Pump-Probe Technik kann zu einer weiteren Klärung des Dissoziationsmechanismus und zur Bestimmung der Zeitkonstanten führen. Dazu wurde zuerst das dynamische Verhalten des Zwischenzustands mit Pump Pulsen bei $\lambda_{pu} = 244$ nm (40983 cm^{-1}) und verzögerten Probe Pulsen bei $\lambda_{pr} = 272$ nm (36765 cm^{-1}) untersucht (positive Verzögerungszeit). Für negative Verzögerungszeiten wirken die Laserpulse mit einer Wellenlänge von 272 nm als Pump Pulse und die Laserpulse mit einer Wellenlänge von 244 nm als Probe Pulse. Wie bereits weiter oben beschrieben, resultiert dieses Verhalten aus dem breiten Absorptionsbanden von Ferrocen, so daß sowohl bei der Wellenlänge des Pump als auch des Probe Pulses absorbiert wird. Um Verwirrung zu vermeiden, werden im folgenden die Pulse, die für positive Verzögerungszeiten das System präparieren, als Pump Pulse bezeichnet. Diese Bezeichnung gilt auch für negative Verzögerungszeiten, bei denen diese Pulse nach den Probe Pulsen eintreffen. Die Anregungsenergie von 40983 cm^{-1} führt zu einem elektronischen Übergang innerhalb des Cp-Rings. Es wird erwartet, daß Photonenenergien niedriger als 37700 cm^{-1} Metall-zu-Ligand oder Ligand-zu-Metall Ladungstransfer-Reaktionen induzieren [300].

Abb. 7.5 zeigt die simultan aufgezeichneten Ionen Signale $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ (186 u) und $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ (121 u) des Ferrocen Kations und des intensivsten Fragments als Funktion der Verzögerungszeit. In diesem Experiment werden die Laserpulse bei einer Wellenlänge von 244 nm als Pump Pulse bezeichnet. Bei längeren Verzögerungszeiten ($> +1$ ps, < -1 ps) wurde ein konstantes Signal beobachtet, das im Falle des Ferrocens für negative Verzögerungszeiten stärker ist als für positive. Das Ferrocen Fragment $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ zeigt genau das entgegengesetzte Verhalten. Hier ist das konstante Hintergrundsignal kleiner für negative Verzögerungszeiten und größer für positive. Das Pump-Probe Ionensignal zeigt eine sub-ps Dynamik für kurze Verzögerungszeiten, die unterschiedlich ist für $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{Cp})^+$. Es wird ein ansteigendes Mutter Kationen Signal bei -400 fs beobachtet, das für positive Verzögerungszeiten schnell wieder auf das Niveau des konstanten Hintergrundsignals fällt. Die Halbwertsbreite dieser Überhöhung kann zu etwa 530

fs bestimmt werden und ist damit 1.9 mal größer als die gemessene Kreuzkorrelation der verwendeten Laserpulse (vgl. Abb. 3.16). Das gleichzeitig aufgenommene Fragment-Ion bei einer Masse von 121 u ($\text{Fe}(\text{Cp})^+$) zeigt ebenfalls eine Überhöhung des Signals mit einer vergleichbaren Halbwertsbreite. Das Intensitätsmaximum wird aber etwa 100 fs später erreicht. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß das $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ Signal durch eine Fragmentation des Ferrocen Kations zustande kommt, da zuerst eine ausreichende Menge von Ferrocen Kationen produziert werden muß, bevor eine effektive Zahl von $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ Fragmentationen erzeugt werden kann. In einem Zwei-Farben Pump-Probe Experiment, bei dem jeder der Laserpulse sowohl als Pump als auch als Probe Pulse fungieren kann und damit verschiedene Ladungstransfer-Zustände unterschiedlicher Zerfallszeit innerhalb des neutralen Ferrocens anregen kann, wird ein Unterschied der Dynamik abhängig von der Pulsreihenfolge erwartet, der eine asymmetrische Überhöhung zur Folge hätte. Es wurde jedoch kein Hinweis auf eine asymmetrische Überhöhung gefunden. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7.5 stellen die an die experimentellen Werte angepaßten Simulationen des Ionenstroms mit Hilfe der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Theorie dar. Eine genaue Diskussion wird weiter unten geführt.

Abb. 7.6 zeigt vergleichbare Ergebnisse für das dynamische Verhalten von Ferrocen Kationen und FeCp^+ , die bei anderen Anregungsenergien gewonnen wurden. In diesem Experiment wurden Pump Pulse bei einer Wellenlänge von 237 nm (λ_{pu} , 42195 cm^{-1}) und Probe Pulse bei einer Wellenlänge von 257 nm (λ_{pr} , 37735 cm^{-1}) verwendet. Die dadurch angeregten Energieniveaus werden Übergängen innerhalb des Cp-Rings zugeordnet [300]. Im Prinzip wird das gleiche dynamische Verhalten gefunden wie im oben beschriebenen Fall. Ein Vergleich zwischen Abb. 7.5 und Abb. 7.6 ergibt nur kleine Unterschiede. Das konstante Hintergrundsignal, das für längere Verzögerungszeiten ($> +1 \text{ ps}$, $< -1 \text{ ps}$) gefunden wird, zeigt für das Kationen Signal von Ferrocen den gleichen Wert für positive und negative Verzögerungszeiten (vgl. Abb. 7.6). Das Ionen Signal, das bei der Masse von FeCp^+ gemessen wird, zeigt das gleiche Verhalten wie in Abb. 7.5. Hier ergibt sich wieder ein stärkeres Signal für positive Verzögerungszeiten. Dies kann durch unterschiedliche Absorptionskoeffizienten und Laserpulsenergien erklärt werden. Für kurze Verzögerungszeiten weist das dynamische Verhalten auf keine Abhängigkeit von der verwendeten Wellenlänge hin. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die experimentellen Ergebnisse zeigen keinen Unterschied der Dissoziationsdynamik ($< 1 \text{ ps}$) des neutralen elektronisch angeregten Ferrocens in einem Energie Bereich zwischen 36750 und 42200 cm^{-1} .

Ein weiteres starkes Signal konnte dem Fe^+ Ion zugeordnet werden. Grundsätzlich gibt es zwei mögliche Mechanismen, die nach einer Photo-Anregung von Ferrocen zu einer Fe^+ Produktion führen können: i) Fe entsteht durch eine Dissoziation im elektronisch angeregten Zwischenzustand des Ferrocens (neutraler Kanal) und wird anschließend durch die Absorption von zwei

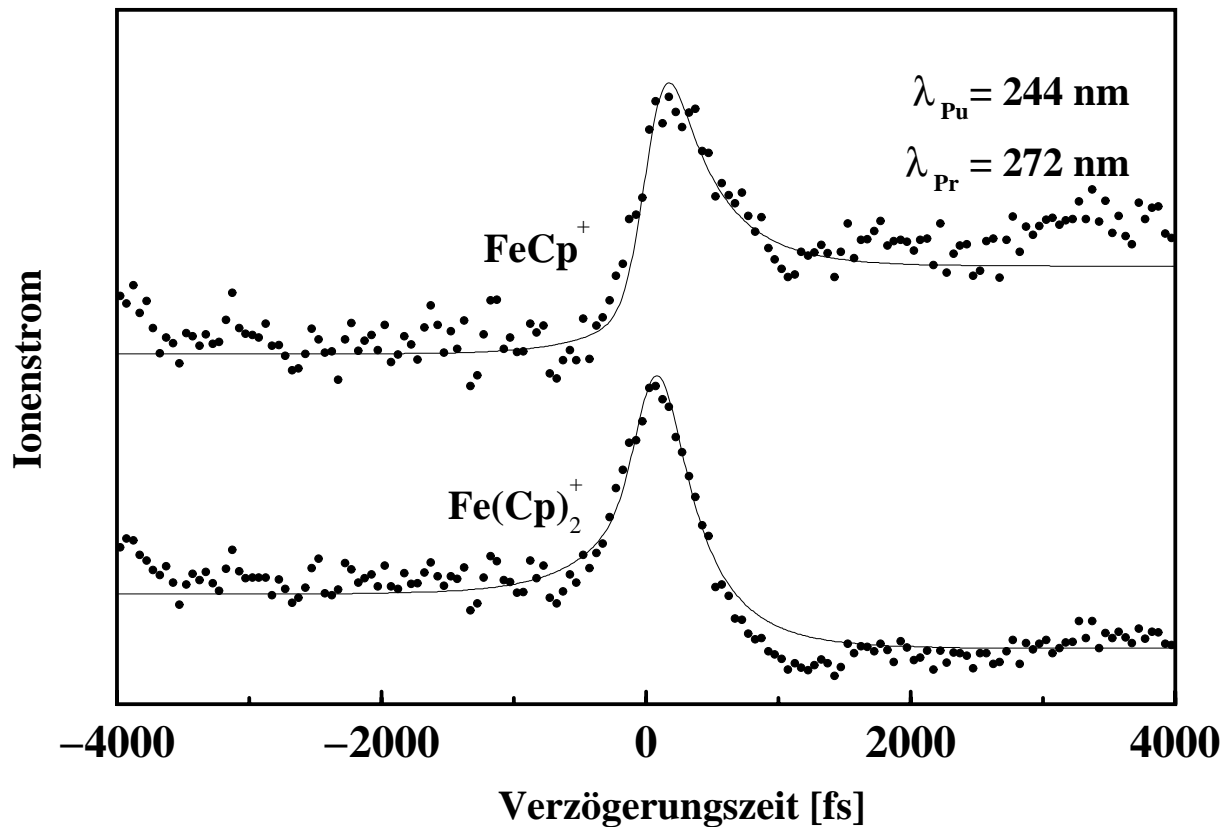


Abbildung 7.5: Ionenströme des Ferrocen Kations (untere Spur) und dessen Fragment FeCp^+ (obere Spur) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump ($\lambda_{\text{pu}} = 244 \text{ nm}$) und Probe ($\lambda_{\text{pr}} = 272 \text{ nm}$) Puls. Die durchgezogene Linie stellt die an die experimentellen Werte angepaßte Simulation des Ionenstroms dar. Positive Verzögerungszeiten bedeuten einen verzögerten Probe Puls, negative eine Umkehr der Pulsreihenfolge. In diesem Experiment ist eine Absorption eines Photons durch das neutrale Ferrocen sowohl durch Pump als auch durch Probe Photonen möglich.

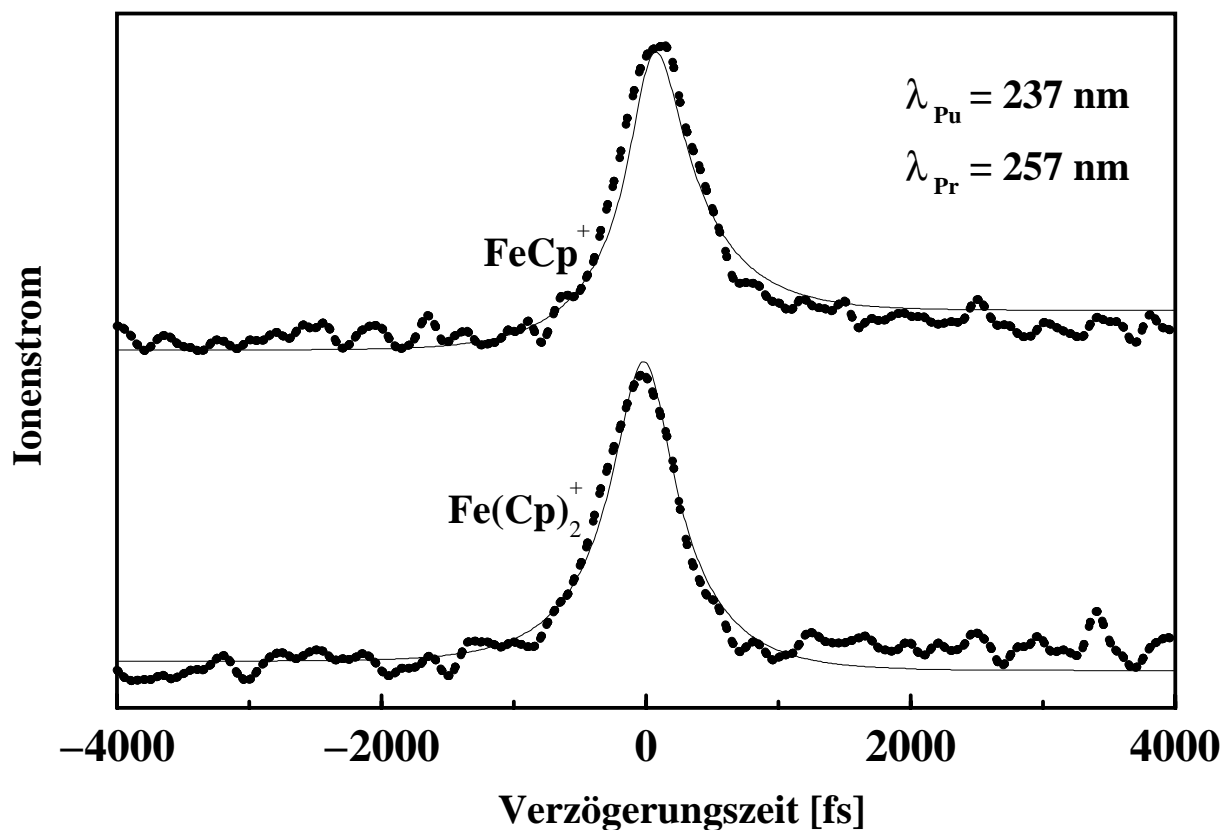


Abbildung 7.6: Ionenströme des Ferrocen Kations (untere Spur) und dessen Fragment FeCp^+ (obere Spur) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump ($\lambda_{\text{pu}} = 237 \text{ nm}$) und Probe ($\lambda_{\text{pr}} = 257 \text{ nm}$) Puls. Die durchgezogene Linie stellt die an die experimentellen Werte angepaßte Simulation des Ionenstroms dar. Positive Verzögerungszeiten bedeuten einen verzögerten Probe Puls, negative eine Umkehr der Pulsreihenfolge. In diesem Experiment ist eine Absorption eines Photons durch das neutrale Ferrocen sowohl durch Pump als auch durch Probe Photonen möglich.

Photonen des Probe Lasers ionisiert. Um die Lebensdauer des Zwischenzustands verzögert wird in diesem Fall eine Zunahme des Fe^+ Signals erwartet, wenn das neutrale Fe sofort nach der Anregung des Zwischenzustands produziert wird. Das bedeutet, daß kein langlebiges Zwischenprodukt nach der Dissoziation des Ferrocens gebildet wird. ii) Fe^+ wird in einem Fragmentationsprozeß von angeregtem Ferrocen (≈ 7 eV innere Energie) nach einer Absorption von drei Photonen produziert.

Abb. 7.7 zeigt das Pump-Probe Signal, das bei einer Masse von 56 u, der Masse von Fe^+ , bei einer Pump Anregungsenergie von 42195 cm^{-1} ($\lambda_{pu} = 237 \text{ nm}$) und einer Probe Anregungsenergie von 37735 cm^{-1} ($\lambda_{pr} = 257 \text{ nm}$) aufgezeichnet wurde. Das Signal wurde gleichzeitig mit den $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ und FeCp^+ Signalen (vgl. Abb. 7.6) aufgenommen. Neben einem konstanten Hintergrundsignal zeigt ein relativ kleiner Anteil des Signals eine sub-ps Dynamik in Form einer Überhöhung. Diese hat etwa die gleiche Halbwertsbreite wie das Ferrocen Kation $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ und dessen Fragment $\text{Fe}(\text{Cp})^+$, die in Abb. 7.6 dargestellt sind. Innerhalb der experimentellen Auflösung findet das Ansteigen des Fe^+ Ionensignals gleichzeitig mit dem Ansteigen des $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ Ionensignals statt und zeigt damit kein Anzeichen für eine verzögerte Produktion des Fe^+ Ions, wie sie durch eine neutrale Dissoziation (i) erwartet würde. Der ionische Kanal (ii) scheint in diesem Experiment hauptverantwortlich für die Produktion des Fe^+ Signals zu sein.

Die hier dargestellten zeitaufgelösten Pump-Probe Ergebnisse bestätigen die Schlüsse bezüglich der Fragmentationswege, die aus der Intensitätsabhängigkeit und der beobachteten Massenverteilung im vorhergehenden Abschnitt gezogen worden sind (siehe auch [15]). Durch die Messungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß ein Teil des Fe^+ Signals durch eine neutrale Dissoziation (i) bedingt ist. Das dynamische Verhalten des Fe^+ Signals kann jedoch durch eine reine ionische Fragmentation erklärt werden.

[3]-Ferrocenophan

Der Einfluß der Brücke zwischen den beiden Cp-Ringen bei dem Ferrocen Derivat [3]-Ferrocenophan wurde nicht nur hinsichtlich des Fragmentationsmusters untersucht (vgl. Abschnitt 7.2), sondern auch in Bezug auf die Dissoziationsdynamik. Wie bereits in 7.1 diskutiert wurde, hat die Brücke keinerlei stabilisierende Wirkung auf das Dissoziationsverhalten nach einer ns-Laseranregung. Dies folgt darum, daß nur das Fe^+ Ion und kein [3]-Ferrocenophan Ion detektiert werden konnten. In den fs-Massenspektren von Ferrocen stellt das FeCp^+ Ion das Hauptfragment dar. Ein entsprechendes Fragment konnte im Fall von [3]-Ferrocenophan in den fs-Massenspektren nicht gefunden werden. Aus diesem Verhalten kann auf eine Stabilisierung des

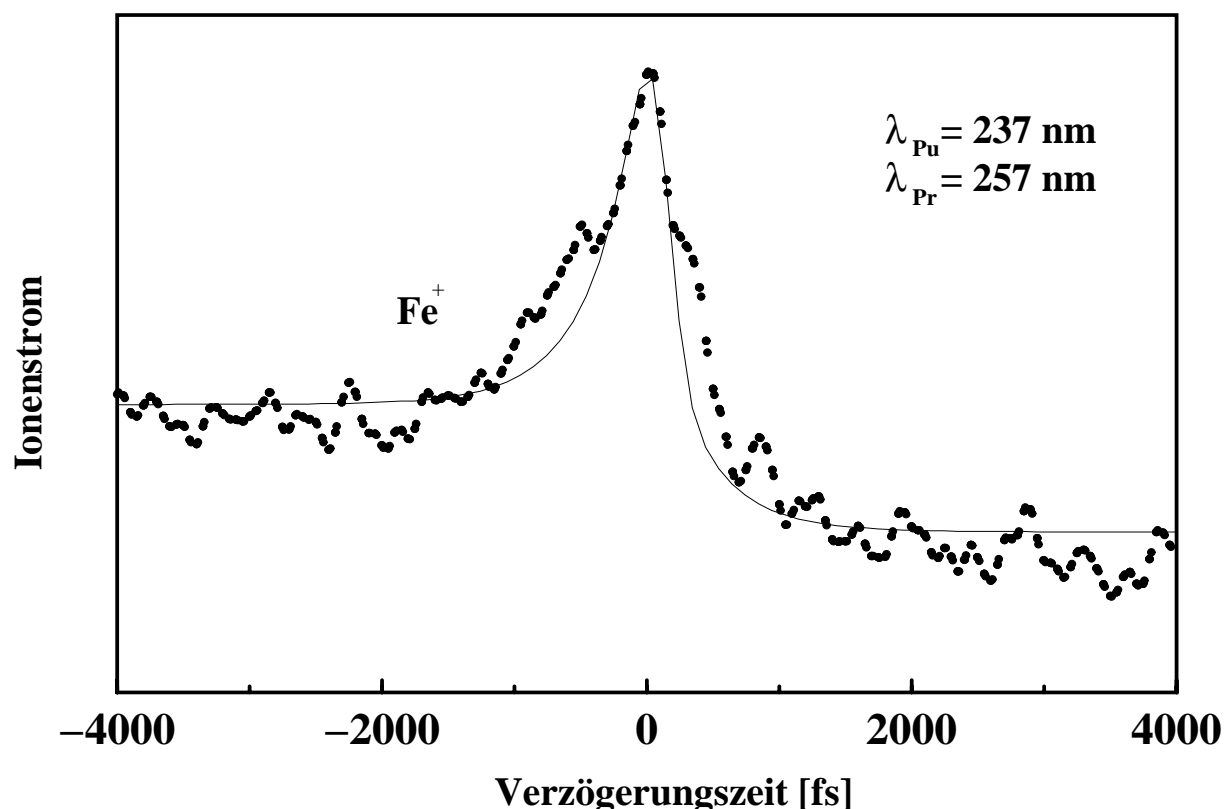


Abbildung 7.7: Ionenstrom des Ferrocen Fragments Fe^+ als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump ($\lambda_{\text{pu}} = 237 \text{ nm}$) und Probe ($\lambda_{\text{pr}} = 257 \text{ nm}$) Puls. Die durchgezogene Linie stellt die an die experimentellen Werte angepasste Simulation des Ionenstroms dar.

[3]-Ferrocenophan *Kations* durch die Brücke geschlossen werden. Ein Pump-Probe Spektrum des Mutter Kations von [3]-Ferrocenophan (226 u, untere Spur) und des entstehenden Fe^+ (56 u, obere Spur) ist in Abb. 7.8 dargestellt. Es wurde mit Pump Pulsen bei einer Wellenlänge von 244 nm und mit Probe Pulsen bei einer Wellenlänge von 272 nm aufgezeichnet. Da für das [3]-Ferrocenophan keine spektroskopischen Daten bezüglich der elektronischen Übergänge zur Verfügung stehen, wurden die Wellenlängen wie für Ferrocen gewählt. Das Ionensignal von [3]-Ferrocenophan zeigt ein konstantes Hintergrundsignal gleicher Stärke sowohl für positive als auch für negative lange Verzögerungszeiten. Die sub-ps Dynamik des verbrückten Ferrocen Derivats unterscheidet sich nicht von der des unverbrückten Ferrocen. Zusätzlich ist das zeitliche Verhalten der Pump-Probe Spur des Fe^+ Ions identisch mit der Fe^+ Spur in Abb. 7.7, die

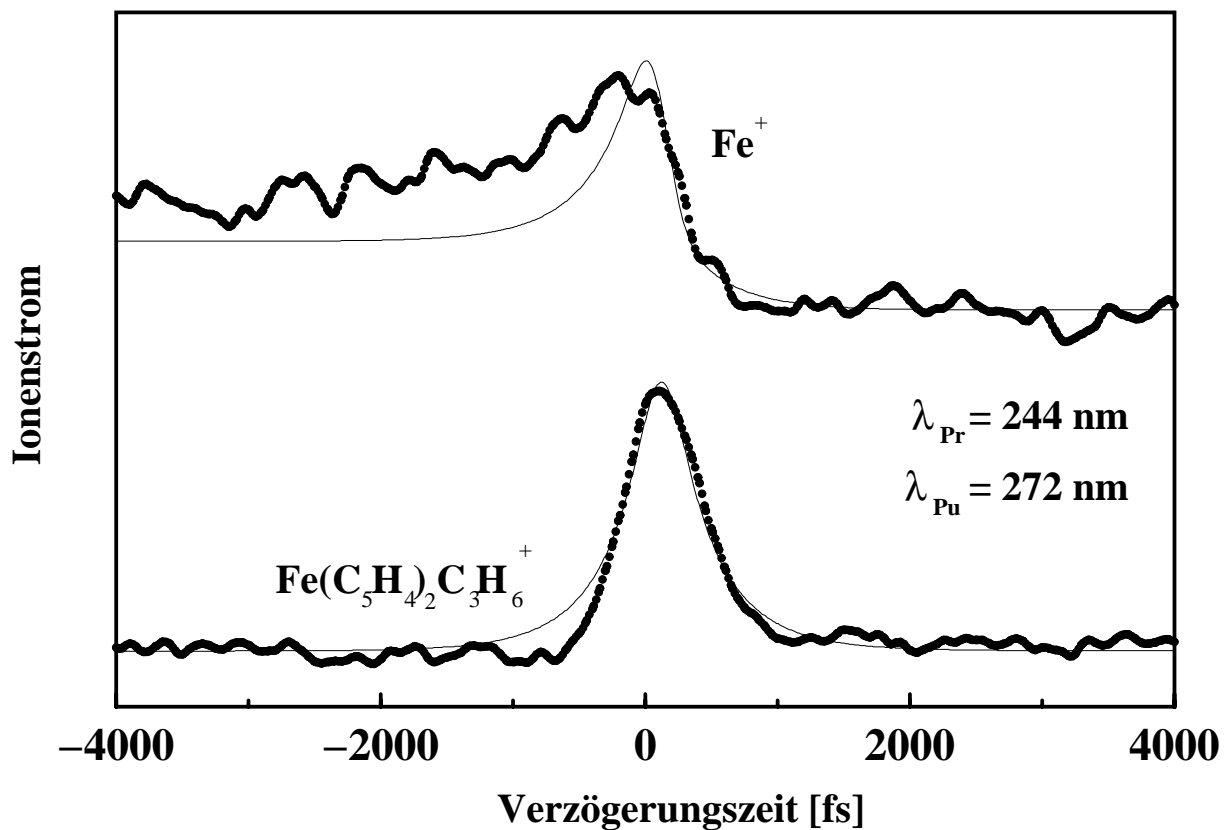


Abbildung 7.8: Ionenströme des [3]-Ferrocenophan Kations (untere Spur) und dessen Fragment Fe^+ (obere Spur) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump ($\lambda_{\text{pu}} = 237 \text{ nm}$) und Probe ($\lambda_{\text{pr}} = 257 \text{ nm}$) Puls. Die durchgezogene Linie stellt die an die experimentellen Werte angepasste Simulation des Ionenstroms dar. Positive Verzögerungszeiten bedeuten einen verzögerten Probe Puls, negative eine Umkehr der Pulsreihenfolge. In diesem Experiment ist eine Absorption eines Photons durch das neutrale [3]-Ferrocenophan sowohl durch Pump als auch durch Probe Photonen möglich.

der Fragmentation des Ferrocen Kations zugeordnet worden ist (ionischer Kanal). Des weiteren wird eine kleine Verzögerungszeit zwischen dem Maximum der Fe^+ und der $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{C}_3\text{H}_6^+$ Überhöhung gefunden, die ähnlich der Verzögerungszeit zwischen dem Ferrocen Kation und dem Ferrocen Fragment FeCp^+ ist.

Vergleich mit den Modellrechnungen

Das dynamische Verhalten von Ferrocen und [3]-Ferrocenophan im elektronisch angeregten Zwischenzustand wird in dieser Arbeit durch das Drei-Niveau Modellsystem beschrieben (vgl. Abb. 4.2), das ausführlich in Abschnitt 4.3 hergeleitet und diskutiert wurde. Die metallorganischen Derivate können in diesem Experiment, wie bereits oben diskutiert wurde, sowohl durch den Pump als auch durch den Probe Laser angeregt werden. Durch eine weitere Absorption eines Photons aus einem der beiden Laserpulse werden sowohl Ferrocen als auch [3]-Ferrocenophan ionisiert. Die in Abschnitt 4.3 eingeführten Zerfallsraten, Γ_i^{decay} , $i = 2$ oder 3 der Zwischenzustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ beschreiben die schnelle Dissoziation des neutralen elektronisch angeregten metallorganischen Derivates. Die Ursache für die schnelle Dissoziation des Moleküls nach elektronischer Anregung könnte sowohl in der Anregung eines Zustands auf einer repulsiven Potentialfläche [305, 306] als auch in der schnellen Umverteilung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie [304] liegen. Eine weitere Absorption eines oder mehrerer Photonen innerhalb des Ferrocen Kations kann zur Öffnung verschiedener Fragmentationskanäle führen. Dies wird im Rahmen einer Ratengleichungsnäherung berücksichtigt. Durch die in Abschnitt 4.3 diskutierte theoretische Beschreibung kann auch ein Dissoziationsprodukt des neutralen metallorganischen Moleküls, das anschließend ionisiert wird, durch sein dynamisches Verhalten von einem Fragment des Mutter Kations unterschieden werden.

Die berechneten Ergebnisse der sub-ps Dynamik des Ferrocen Kations $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ und des Fragments $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ sind durch die durchgezogene Linie in Abb. 7.5 dargestellt. Die Berechnung beruht auf der Annahme, daß die Lebensdauer der angeregten Zwischenzustände gleich ist. Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, als die verwendeten Laserpuls Frequenzen im Vergleich zur Breite des Absorptionsspektrum von Ferrocen nicht stark voneinander abweichen und ihre Frequenzbreite auf eine unspezifische Anregung überlappender Zustände schließen läßt. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Daten wurde für eine Lebensdauer des Zwischenzustands von 200 fs erzielt. In Abb. 7.5 ist auch gut zu erkennen, daß das Modell die unterschiedlichen konstanten Hintergrundsignale, die für lange Verzögerungszeiten erzielt wurden, widerspiegelt. Das Signal, das $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ zugeordnet wurde, zeigt keinerlei Einbruch bei der Überlappungszeit der Laserpulse, wie es für ein Dissoziationsprodukt des neutralen Ferrocens nach anschließender Ionisation zu erwarten gewesen wäre (vgl. Abschnitt 4.3). Dieses Verhalten ist ein weiteres Argument dafür, daß $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ durch die Fragmentation von hochangeregten Ferrocen Kationen produziert wird. An dieser Stelle ist es auch notwendig, auf einen entscheidenden Unterschied zu anderen Messungen an metallorganischen Verbindungen hinzuweisen. Der verzögerte Anstieg zwischen dem Mutter Kation und dem Fragment-Ionensignal

(z.B. FeCp^+) in dem hier präsentierten Experiment ist nur möglich durch eine weitere Absorption eines Photons im Mutter Kation. Dies führt dann zu einer Fragmentation des Ions. Dieses Verhalten unterscheidet sich von früheren Pump-Probe Experimenten an einer anderen metallorganischen Verbindung ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) von GERBER UND MITARBEITER [295], bei denen die Pump Pulse nicht als Probe Pulse und umgekehrt wirken konnten. Die Autoren dieser Arbeit interpretierten die beobachtete Verzögerung des Anstiegs der Signale von $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) als Dissoziationszeit innerhalb des *neutralen* Zwischenzustands.

In den Pump-Probe Spuren in Abb. 7.5 und 7.6, die mit unterschiedlichen Wellenlängen aufgezeichnet wurden, sind keine Anzeichen für eine Oszillation der Besetzungen zwischen den einzelnen Zuständen zu finden. Daher kann davon ausgegangen werden, daß eine Beschreibung der experimentellen Daten durch einen einfachen Ratengleichungsansatz, der kohärente Effekte ausschließt, beschrieben werden kann.

Abb. 7.6 zeigt die Pump-Probe Spuren, die mit Pump Laserpulsen einer Wellenlänge von 237 nm und Probe Laserpulsen von 257 nm aufgezeichnet wurden. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und Rechnung wird wiederum für eine Lebensdauer der Zwischenzustände von 200 fs gefunden. Die sub-ps Dynamik, die durch Laserpulse mit einer Wellenlänge von 237 bzw. 257 nm induziert wurde, kann durch ähnliche Absorptionskoeffizienten wie die im vorletzten Abschnitt diskutierten ($\lambda_{pu} = 244 \text{ nm}, \lambda_{pr} = 272 \text{ nm}$) beschrieben werden. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Experimenten ist das unterschiedliche Hintergrundsignal für längere Verzögerungszeiten.

Das beobachtete transiente Signal, das bei der Masse von 56 u des Fe^+ Ions gemessen wurde, zeigt keinen Einbruch während des zeitlichen Überlapps der beiden Laserpulse (Abb. 7.7). Dieses experimentelle Ergebnis weist darauf hin, daß das beobachtete Fe^+ Ionensignal, wie im Fall des FeCp^+ Ions, vor allem durch eine Fragmentation des Ferrocen Kations gegeben ist. Die sub-ps Dynamik kann durch ähnliche Parameter wie bei der Berechnung des Signals des FeCp^+ Ions plausibel erklärt werden (durchgezogene Linie in Abb. 7.7). Zusätzlich ist der neutrale Kanal aktiv, d.h. die Produktion von neutralem Fe durch Dissoziation des neutralen, elektronisch angeregten Ferrocens und anschließende Ionisation. Dies trägt aber nicht signifikant zum Signal bei. Es ist jedoch möglich, daß dieser Mechanismus zu einem konstanten Hintergrundsignal führt. Seine Dynamik ist aber unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen nur sehr schwer zu beobachten. Daher ist die gemessene Dynamik der Fragmentation des hochangeregten Ferrocen Kations zugeordnet worden.

Die Breite der Überhöhung der sub-ps Dynamik des [3]-Ferrocenophan Kations zeigt das gleiche Profil wie im Fall des Ferrocen Kations. Deshalb führt die Simulation mit gleicher Zerfallszeit

(200 fs) der neutralen Zwischenzustände zu einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Ionensignalen (vgl. Abb. 7.8). Das beobachtete, transiente Fe^+ Signal zeigt ein ähnliches Verhalten wie die der Fe^+ Ionen, die durch Fragmentation von Ferrocen Kationen produziert wurden. Wie bereits im Fall von Ferrocen diskutiert, kann ein Teil des konstanten Fe^+ Hintergrundsignals durch die Dissoziation von neutralem elektronisch angeregtem [3]-Ferrocenophan und eine anschließende Zwei-Photonen Ionisation von neutralem Fe entstehen. Dieser Mechanismus ist sicherlich auch im Fall von [3]-Ferrocenophan aktiv, jedoch weist die Fe^+ Spur für das verbrückte Ferrocen Derivat auf das typische Verhalten für eine Produktion des Signals durch die Fragmentation hochangeregter [3]-Ferrocenophan Kationen hin.

Die Lebensdauer der Zwischenzustände der untersuchten Ferrocen Derivate ist identisch. Das bedeutet, daß die Brücke zwischen den beiden Cp-Ringen zu keiner Stabilisierung des neutralen Zwischenzustands führt. Dies weist darauf hin, daß der zugrunde liegende Mechanismus, der zu einem schnellen Populationsverlust im Zwischenzustand führt, nicht beeinflusst wird durch die Brücke. Da sowohl die ns-Massenspektren von Ferrocen, als auch die von [3]-Ferrocenophan durch die Produktion von neutralem Fe dominiert werden, ist davon auszugehen, daß eine direkte Freisetzung von neutralem Fe nach der Dissoziation der Ferrocen Derivate stattfindet. Ein so schneller Dissoziationsprozeß kann durch einen konzertierten Bindungsbruch aller Metall-Ligand Bindungen, d. h. neutrales Fe entsteht innerhalb von 200 fs, erklärt werden, wie er bereits in Gleichung 7.1 diskutiert wurde.

7.4 Zusammenfassung

Die Anregung von Ferrocen durch ns-Laserpulse führt zur Besetzung eines elektronischen Zwischenzustands und zur anschließenden schnellen Dissoziation. Neutrales Fe wird produziert, bevor Ferrocen durch die Absorption eines weiteren Photons ionisiert wird. Das starke Fe^+ Signal im Massenspektrum mit ns-Laserpulsen wird auf eine resonante Absorption weiterer Photonen im neutralen Eisen zurückgeführt. Ein anderes Bild zeigt sich bei Anwendung von UV fs-Laserpulsen. In diesem Fall kann das stärkste Signal dem Mutter Kation zugeordnet werden, außerdem erscheinen zahlreiche andere Fragment-Ionen, die schwerer als Fe sind im Massenspektrum. Dieses Verhalten läßt den Schluß zu, daß nach einer Zwei-Photonen Absorption Ferrocen prompt ionisiert wird und nach der weiteren Absorption eines oder zweier Photonen unterschiedliche Fragmentationskanäle des Ferrocen Kations geöffnet werden.

Das Massenspektrum von [3]-Ferrocenophan, das mit ns-Laserpulsen aufgezeichnet wurde, zeigt keinen Unterschied zu dem von Ferrocen, obwohl die Cp-Ringe durch eine C_3H_6 Brücke mit-

einander verbunden sind. Im neutralen Zwischenzustand findet keine stabilisierende Wirkung durch die Brücke statt. Das Massenspektrum, das mit UV fs-Laserpuls aufgezichnet wurde, wird dominiert durch das Mutter Kation. Dabei wird zusätzlich ein relativ starkes Signal von Fe^+ Ionen beobachtet. Eine weitere starke Fragmentation, wie bei Ferrocen, kann für das verbrückte Molekül nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich setzt die stabilisierende Wirkung der Brücke erst im [3]-Ferrocenophan Kation ein und behindert dort eine Fragmentation.

Die Massenspektren, die mit UV fs-Laserpuls aufgezichnet wurden sind ähnlich den Massenspektren nach VUV Ein-Photonen Anregung. Beide Anregungsarten führen, obwohl auf unterschiedlichen Weg, zur selben inneren Energie. Das identische Fragmentationsbild läßt den Schluß zu, daß vor der Fragmentation des Ions eine statistische Umverteilung der internen Energie stattfindet [338].

Die UV fs-Pump-Probe Experimente an den oben genannten metallorganischen Verbindungen erhärten die aus den Massenspektren gezogenen Schlüsse über den vorherrschenden Fragmentationsmechanismus, d. h. daß sowohl Fe^+ , als auch $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ Fragmente des Mutter Kations sind.

Von besonderem Interesse ist die im Zwischenzustand stattfindende Dynamik. Die Anwendung von UV Pump und Probe Pulsen führt bei Ferrocen zu einer besonderen Situation, die von den bisher veröffentlichten Pump-Probe Experimenten an Metall Carbonylen abweicht [295, 297]. Bei den letzteren führt nur der Pump Puls zu einer Dissoziation im neutralen Molekül, bei Ferrocenen können beide Laserpulse wirken. Diese Zweideutigkeit ist in dem theoretischen Modell von Abschnitt 4.3 enthalten und wurde hier erfolgreich auf das Pump-Probe Experiment angewendet. Neben der eindeutigen Zuordnung der $\text{Fe}(\text{Cp})^+$ und Fe^+ Signale zu einem Fragmentationskanal des Mutter Kations kann durch das transiente Signal des Mutter Kations auch die Dissoziationszeit des *neutralen* Zwischenzustands bestimmt werden. Diese beträgt sowohl für Ferrocen als auch für [3]-Ferrocenophan 200 fs und ist damit unabhängig von der Brücke zwischen den Cp-Ringen. Durch die Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen wird gefunden, daß die Dissoziationsdynamik auch nicht von der Art des angeregten Ladungstransfer-Zustands abhängt (Metall-zu-Ligand, Ligand-zu-Metall oder ein Übergang innerhalb des Cp-Rings). Die gefundene Unabhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit des neutralen elektronisch angeregten Moleküls von der Brücke zwischen den Cp-Ringen kann durch einen Bruch aller Metall-Ligand Bindungen d. h. durch einen konzertierten Prozeß erklärt werden.

Kapitel 8

Intramolekularer Ladungstransfer in isoliertem Benzonitril

M. CLARA, K. SIGLOW, H.J. NEUSSER, Z. PHYS. CHEMIE, IN PRESS.

Derivate von Benzonitril zeigen in Lösung eine rotverschobene Fluoreszenz. Sie sind prototypische Systeme für den Ladungstransfer mit Strukturänderung nach Lichtanregung. Die Vielzahl von bisherigen Untersuchungen an Benzonitril führten noch nicht zu einer eindeutigen Aussage über den Ladungstransfer im isolierten Molekül. In diesem Abschnitt werden erstmals schwingungsaufgelöste Ein- und Zwei-Photonen Spektren von isoliertem Benzonitril vorgestellt, um eine solide spektroskopische Grundlage für weitere Untersuchungen des Ladungstransfers zu schaffen. Anschließend werden rotationsaufgelöste Spektren des elektronischen Ursprungs, der 31_0^1 und der 11_0^1 Bande, gezeigt. Die hochaufgelösten Spektren geben keinen Hinweis auf eine Kopplung der hellen Zustände an dunkle 'Charge Transfer' Zustände in diesem Überschußenergie-Bereich. Da die Annahme der Existenz eines gekoppelten ladungstrennten Zustands aus Messungen in Lösung stammt, werden als nächstes auch Spektren von Benzonitril-Wasser-Clustern vorgestellt. Die Solvatisierung zeigt keinen Einfluß auf die Schärfe der Rotationslinien des elektronischen Ursprungs, so daß eine Strukturanalyse möglich wird. Bei Anregung der Schwingungszustände 31^1 und 11^1 im S_1 , ist eine Verbreiterung zu beobachten, was auf einen schnellen Zerfall der 'optisch hellen' Zustände hinweist.

8.1 Einführung

Das Benzonitril-Derivat 4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) zeigt in polaren Lösungsmitteln nach elektronischer Anregung neben der 'normalen' Fluoreszenz aus dem S_1 Zustand eine rotverschobene breite Emission, die als erstes von LIPPERT [339] beobachtet wurde. Diese duale Fluoreszenz wurde anfangs Lösungsmittel-Effekten zugeschrieben, bis quantenmechanische Berechnungen [340] die Existenz intramolekularer Ladungstransfer-Zustände postulierten, die sich durch eine Verdrillung der Methyl-Gruppe auszeichnen und somit eine energetisch bevorzugte Geometrie darstellen (*twisted intramolecular charge transfer* - TICT). ZACHARIASSE UND MITARBEITER [341–343] stellten ein alternatives Modell vor, bei dem DMABN in *Charge Transfer* Zustand seine pyramidale Konfiguration ändert und eine planare Struktur einnimmt (*planarity induced charge transfer* - PICT). In diesem Modell wird die Inversionsmode der Amino-Gruppe als Ursache für eine Schwingungskopplung zwischen dem S_1 und dem nahe liegenden S_2 Zustand genannt. SOBOLEWSKI UND DOMCKE [95, 344] führten ein weiteres Modell zur Beschreibung des intramolekularen Ladungstrfers ein. In diesem führt die Rehybridisierung des C-Atoms (sp zu sp^2) der Cyano-Gruppe zur energetischen Stabilisierung und zu einer Verschiebung der Ladung von der Cyano-Gruppe zum Ring-System. Dieser Mechanismus wurde für Benzonitril, 4-Aminobenzonitril und DMABN postuliert.

Um den Einfluß des polaren Lösungsmittels zu untersuchen, wurden von MORDZINSKI ET AL. dispergierte Fluoreszenz-Spektren von isoliertem Benzonitril in einer Überschall-expansion aufgezeichnet [345]. Sie berichteten von einer dualen Fluoreszenz des isolierten Moleküls, welche aus einem frequenzscharfen und einem breiten, rotverschobenen Anteil besteht. Dieses außergewöhnliche Verhalten wurde dem RICT-Prozeß zugeschrieben. Allerdings wurde von keinem weiteren Experiment berichtet, das den RICT-Mechanismus in einem isolierten Molekül bestätigen würde [346]. Nach SOBOLEWSKI UND DOMCKE soll die Emission von energetisch tiefer liegenden Ladungstransfer-Zuständen zu längeren Wellenlängen hin verschoben sein [95, 344]. Kürzlich gelang es SEKIYA ET AL. [347] die rotverschobene Emission nach einer Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs und nach Besetzung von Schwingungsniveaus bei Überschußenergien im S_1 von 514 cm^{-1} , 703 cm^{-1} und 942 cm^{-1} aufzulösen. Im Gegensatz zur theoretischen Vorhersage wurde kein breiter Untergrund in der rotverschobenen Fluoreszenz beobachtet. Diese der Theorie widersprechenden experimentellen Ergebnisse zeigen, daß detaillierte und genaue spektroskopische Informationen über isoliertes Benzonitril benötigt werden, um eine geeignete Basis für die Diskussion der Existenz von *Charge Transfer* Zuständen liefern zu können.

Benzonitril und einige seiner van der Waals-Komplexe wurden mit Hilfe der Mikrowellen Spek-

roskopie untersucht [348, 349]. Hochaufgelöste UV Spektren des Ursprungs des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs wurden für Benzonitril, Benzonitril·Ar und Benzonitril·Wasser Komplexe in der Gruppe um NEUSSER [191, 192] eingehend untersucht.

In diesem Abschnitt der vorliegenden Doktorarbeit werden zunächst schwingungsaufgelöste Spektren von in einer Überschallexpansion gekühltem Benzonitril vorgestellt. Insbesondere wird das Verhalten bei hohen Überschußenergien untersucht. Ein-Photonen Spektren werden mittels resonanzverstärkter Mehr-Photonen Ionisation (REMPI) aufgezeichnet und mit den ersten Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektren von Benzonitril im kalten Molekularstrahl verglichen. CHIA ET AL. [350] berichten von Zwei-Photonen Spektren von Benzonitril in der Gaszelle bei Raumtemperatur. In diesem Kapitel werden durch Kühlung frequenzschärfere und mehr vibronische Übergänge beobachtet.

Diese Ergebnisse bieten eine spektroskopische Basis für weitere Untersuchungen, mit hochaufgelösten Spektren verschiedener Schwingungen im elektronisch angeregten S_1 Zustand von Benzonitril und Benzonitril·Wasser. Bei diesen Untersuchungen steht der Einfluß der Schwingungen auf die mögliche Kopplung zu *Charge Transfer* Zuständen im Vordergrund. Um einen massenselektiven Nachweis gewährleisten zu können, wurden die Spektren mittels resonanzverstärkter Mehr-Photonen Ionisation (REMPI) aufgezeichnet.

8.2 Schwingungsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril

REMPI Spektrum

Der elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ (${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$) Ein-Photonen Übergang ist in Benzonitril mit der Punktgruppe C_{2v} erlaubt (vgl. Abschnitt 4.2). Abbildung 8.1a zeigt das mittels REMPI aufgezeichnete Ein-Photonen Spektrum von Benzonitril. Der elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ Ursprung wurde bei 36513 cm^{-1} gefunden und stimmt mit den hochauflösenden Messungen dieses Übergangs überein [191]. Das Spektrum zeigt eine Reihe von Schwingungsbanden bis zu einer Überschußenergie von 2160 cm^{-1} . Die Spektren in Abb. 8.1 sind nicht auf die Laserintensität normiert, welche in den ersten 1000 cm^{-1} um den Faktor 2.5 zunimmt und dann konstant bleibt. Das bedeutet, daß die Intensität der vibronischen Banden bei einer Überschußenergie von 2160 cm^{-1} einbricht. Dies kann entweder auf kleine Franck-Condon-Faktoren oder auf einen nichtstrahlenden Zerfallskanal zurückgeführt werden. Die Zuordnung der verschiedenen Schwingungs-

Molekül	Schwingungsenergie im $S_1 (\nu_6)$ [cm^{-1}]	Schwingungsenergie im $S_1 (\nu_{14})$ [cm^{-1}]
Benzol	521.4 ^a	1571.1 ^b
Fluorbenzol	519.4 ^c	1587.2 ^d
Chlorbenzol	521.3 ^e	1564 ^f
Benzonitril	514 ^g	1565 ^g

a) Ref. [235, 353] b) Ref. [12, 172, 354] c) Ref. [226] d) vgl. 5.3 e) Ref. [355] f) Ref. [216] g) Ref. [16]

Tabelle 8.1: Schwingungsenergien der induzierenden Schwingungen ν_6 und ν_{14} (Wilson's Notation [356]) im S_1 für Benzol, monosubstituierte Benzole und Benzonitril.

banden wurde, soweit vorhanden, den Referenzen [351, 352] entnommen und in die Abb. 8.1a übertragen. Eine Zusammenstellung der Schwingungsfrequenzen des Benzonitrils im ersten angeregten Zustand ist in Tabelle 8.2 zu finden.

Die erste Schwingung bei einer Überschußenergie von 408 cm^{-1} wurde durch den Vergleich mit Referenz [352] dem 12_0^1 Übergang zugeordnet. Die nächsten vier intensitätsstarken Schwingungsbanden sind bei den Überschußenergien 703 cm^{-1} , 941 cm^{-1} , 968 cm^{-1} und 1185 cm^{-1} zu finden und wurden den totalsymmetrischen Schwingungen ν_{11} , ν_{10} , ν_9 und ν_7 zugeordnet (vgl. Ref. [352]). Schließlich wurde das schwache Signal bei einer Überschußenergie von 1492 cm^{-1} dem 6_0^1 Übergang zugeordnet. An dieser Stelle ist es wichtig darauf hinzuweisen, daß die Anregung von zwei oder mehr Quanten innerhalb einer Progression einer totalsymmetrischen Schwingung im Spektrum nicht beobachtet werden konnte.

Das Signal bei einer Überschußenergie von 514 cm^{-1} wurde dem 31_0^1 Übergang zugeordnet und führt zu einer Anregung der nicht-totalsymmetrischen Schwingung ν_{31} (b_2). Dieser Übergang gewinnt seine Intensität durch eine Herzberg-Teller-Kopplung (siehe Ref. [161] und Abschnitt 4.1). Die Schwingung ν_{31} (b_2) mischt dem S_1 (B_2) Zustand einen Anteil eines anderen elektronischen Zustands mit A_1 Symmetrie bei. Letzterer ist am wahrscheinlichsten der energetisch naheliegende S_2 (A_1) Zustand, der bei einer Überschußenergie von 7.63 eV eine relativ hohe Oszillatorstärke (0.187) aufweist [95]. Der 31_0^1 Übergang gewinnt auf diese Weise Intensität vom $S_2 \leftarrow S_0$ (${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$) Übergang. In Benzol ist die Herzberg-Teller-Kopplung als zu Grunde liegender Mechanismus bekannt für Übergänge, die nach den Auswahlregeln verboten sind. Dies wurde für $S_1 \leftarrow S_0$ (${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) Übergänge gezeigt, welche durch die Schwingungen ν_6 , ν_7 , ν_8 , ν_9 (e_{2g}) induziert werden [235]. Monosubstituierte Benzole zeigen schwingungsinduzierte

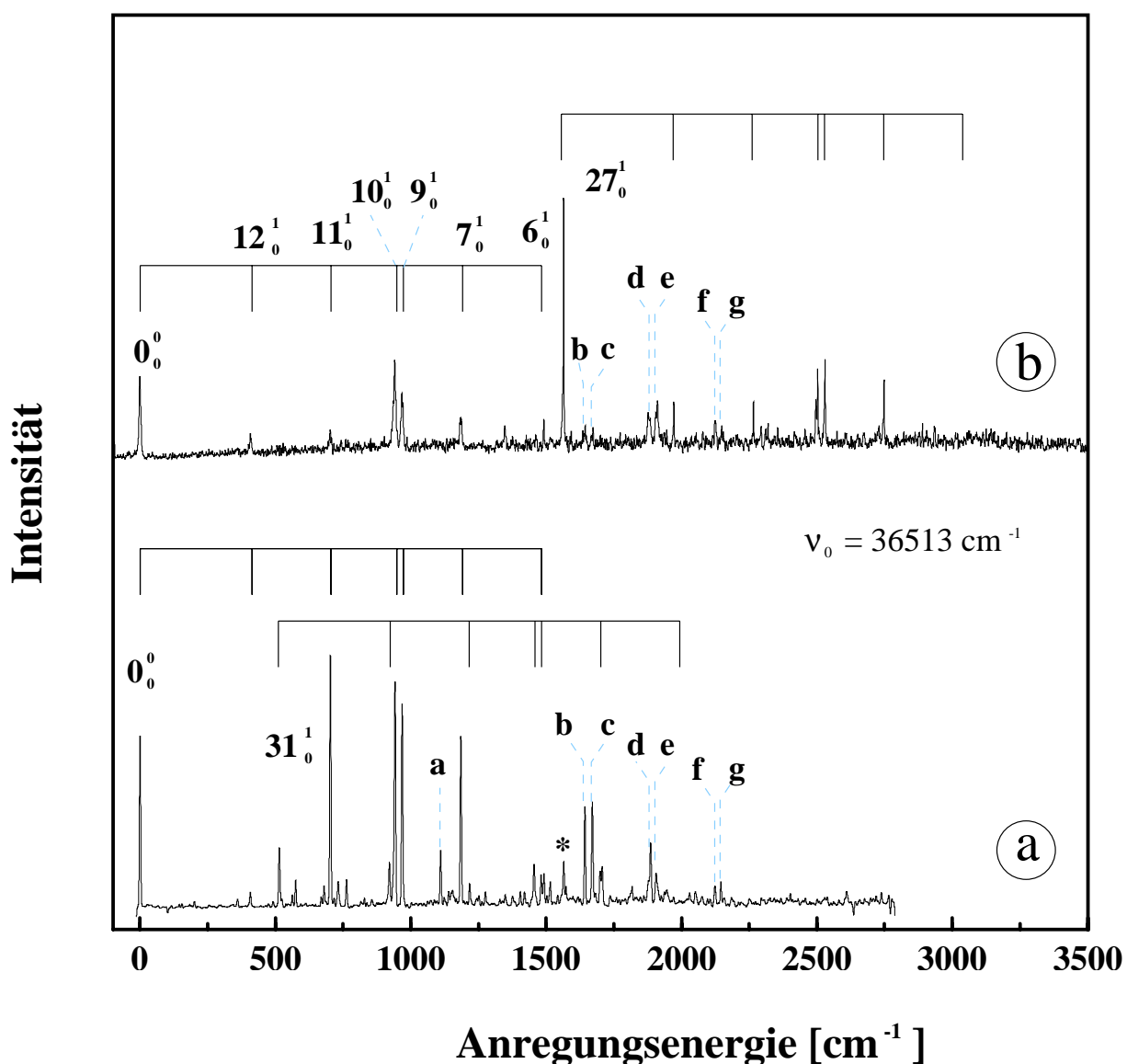


Abbildung 8.1: Schwingungsaufgelöste Ein- und Zwei-Photonen Spektren von Benzonitril im gekühlten Molekularstrahl. a) Resonanzverstärkte Mehr-Photonen Ionisation: Die im Ein-Photonen Spektrum zusätzlich zu den Ursprüngen mitangeregten totalsymmetrischen Schwingungen ($\nu_{12}, \nu_{11}, \nu_{10}, \nu_9, \nu_7, \nu_6$) sind gekennzeichnet. Es sind zwei Ursprünge zu erkennen: Ein rein elektronischer bei 36513 cm^{-1} und ein durch die Schwingung ν_{31} induzierter. Die Buchstaben a, b, c, d, e, f, g kennzeichnen die Kombinationsübergänge totalsymmetrischer Schwingungen: $11_0^1 12_0^1$, $11_0^1 10_0^1$, $11_0^1 9_0^1$, $11_0^1 7_0^1$, $10_0^1 9_0^1$, $7_0^1 10_0^1$ und $7_0^1 9_0^1$. (*) kennzeichnet den 27_0^1 Übergang. b) Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektrum: Die im Zwei-Photonen Spektrum zusätzlich zu den Ursprüngen mitangeregten totalsymmetrischen Schwingungen ($\nu_{12}, \nu_{11}, \nu_{10}, \nu_9, \nu_7, \nu_6$) sind gekennzeichnet. Es sind zwei Ursprünge zu erkennen: Ein rein elektronischer bei 36513 cm^{-1} und ein durch die Schwingung ν_{27} induzierter. Nähere Informationen sind im Text enthalten.

Notation nach [351, 352]	Wilson's Notation [356]	Schwingungs- energie [cm^{-1}]	Symmetrie
ν_6	ν_{19a}	1492 cm^{-1}	a_1
ν_7	ν_{7a}	1185 cm^{-1}	a_1
ν_9	ν_{18a}	968 cm^{-1}	a_1
ν_{10}	ν_1	941 cm^{-1}	a_1
ν_{11}	ν_{6a}	703 cm^{-1}	a_1
ν_{12}	ν_{12}	408 cm^{-1}	a_1
ν_{27}	ν_{14}	1565 cm^{-1}	b_2
ν_{31}	ν_{6b}	514 cm^{-1}	b_2

Tabelle 8.2: Notationen, Frequenzen und Symmetrien der Schwingungen im S_1 von Benzonitril.

Übergänge bei Schwingungen, die der ν_{6b} (Wilson's Notation [356]) von Benzol entsprechen. Deren Schwingungsfrequenzen liegen für verschiedene Benzol-Derivate zwischen 505 und 528 cm^{-1} (vgl. Ref. [357] und Tabelle 8.1).

Der 31_0^1 Übergang ist der Ursprung für eine Reihe von Übergängen, die durch eine zusätzliche Anregung der totalsymmetrischen Schwingungen ν_{12} , ν_{11} , ν_{10} , ν_9 und ν_7 zustande kommen. Dies führt zur Zuordnung folgender Übergänge (vgl. Tabelle 8.2): $31_0^1 12_0^1$ ($922 \text{ cm}^{-1} = 514 + 408 \text{ cm}^{-1}$), $31_0^1 11_0^1$ ($1217 \text{ cm}^{-1} = 514 + 703 \text{ cm}^{-1}$), $31_0^1 10_0^1$ ($1455 \text{ cm}^{-1} = 514 + 941 \text{ cm}^{-1}$), $31_0^1 9_0^1$ ($1482 \text{ cm}^{-1} = 514 + 968 \text{ cm}^{-1}$) und $31_0^1 7_0^1$ ($1699 \text{ cm}^{-1} = 514 + 1185 \text{ cm}^{-1}$). Das Signal bei 2006 cm^{-1} ist zu schwach, um es eindeutig dem $31_0^1 6_0^1$ Übergang zuordnen zu können.

Der vibronische Übergang bei einer Überschußenergie von 1565 cm^{-1} ist in Abb. 8.1 mit (*) gekennzeichnet. Die Zuordnung zur Schwingung ν_{25} (b_2) oder ν_5 (a_1) war bisher nicht eindeutig [351]. CHIA ET AL. ordneten das Signal bei dieser Überschußenergie der Schwingung ν_{27} (b_2) zu. Dies basiert auf der Ähnlichkeit der Zwei-Photonen Spektren von verschiedenen monosubstituierten Benzolen und Benzonitril [350]. Die Zuordnung dieser Schwingung wird im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.

Zusätzlich zu den bereits zugeordneten Schwingungen können im Ein-Photonen Spektrum (Abb. 8.1a) Kombinationsschwingungen gefunden werden, die mit den Buchstaben *a* bis *g* gekennzeichnet sind. Die entsprechenden Übergänge sind $11_0^1 12_0^1$ ($1111 \text{ cm}^{-1} = 703 + 408 \text{ cm}^{-1}$), $11_0^1 10_0^1$ ($1644 \text{ cm}^{-1} = 703 + 941 \text{ cm}^{-1}$), $11_0^1 9_0^1$ ($1671 \text{ cm}^{-1} = 703 + 968 \text{ cm}^{-1}$) und $11_0^1 7_0^1$ ($1888 \text{ cm}^{-1} = 703 + 1185 \text{ cm}^{-1}$). Dies sind Kombinationsschwingungen der totalsymmetrischen Schwingung ν_{11} und anderer totalsymmetrischer Schwingungen. Schließlich wurden im Spek-

trum noch die Übergänge $10_0^1 9_0^1$ ($1909 \text{ cm}^{-1} = 941 + 968 \text{ cm}^{-1}$), $7_0^1 10_0^1$ ($2126 \text{ cm}^{-1} = 1185 + 941 \text{ cm}^{-1}$) und $7_0^1 9_0^1$ ($2159 \text{ cm}^{-1} = 1185 + 968 \text{ cm}^{-1}$) gefunden. Mit zunehmender Überschußenergie ist im Spektrum 8.1a auch eine Zunahme eines unspezifischen Hintergrundsignals zu beobachten.

Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektrum

Abb. 8.1b zeigt das Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektrum von Benzonitril im kalten Molekularstrahl, das mit linear polarisiertem ($\uparrow\downarrow$) Licht aufgenommen wurde. Zusätzlich zum elektronischen Ursprung bei 36513 cm^{-1} können verschiedene vibronische Übergänge beobachtet werden. Die Übergangsfrequenz des elektronischen Ursprungs stimmt mit dem im Ein-Photonen Spektrum überein. Der rein elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ (${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$) Zwei-Photonen Übergang ist innerhalb der Punktgruppe C_{2v} erlaubt. In diesem Fall besitzt der Zwei-Photonen Tensor (vgl. Abschnitt 4.2) keine Diagonalelemente und stellt daher einen anisotropen Anteil des Zwei-Photonen Übergangs dar [174, 358]. Bei höheren Übergangsfrequenzen ist das typische Muster der totalsymmetrischen Schwingungen (vgl. Abb. 8.1b), die auf diesem Ursprung aufbauen, zu erkennen. Die entsprechenden totalsymmetrischen Schwingungen (ν_{12} , ν_{11} , ν_{10} , ν_9 , ν_7 , ν_6) sind in Abb. 8.1b gezeichnet.

Die 31_0^1 Bande konnte im Zwei-Photonen Spektrum nicht beobachtet werden, obwohl der ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ Übergang durch eine Herzberg-Teller-Kopplung an den naheliegenden S_2 (A_1) Zustand formal erlaubt wäre. Dies führt im Zwei-Photonen Spektrum zu einer geringeren Anzahl von beobachteten Übergängen in diesem Energiebereich als im Ein-Photonen Spektrum. Ein intensitätsstarker Übergang ist bei einer Überschußenergie von 1565 cm^{-1} zu erkennen. Dieser ist auch im Ein-Photonen Spektrum (*) zu finden, zeigt dort jedoch geringere Intensität. In Referenz [351] wurde eine intensitätsschwache Bande in diesem Energiebereich der Schwingung ν_5 zugeordnet, die a_1 Symmetrie besitzt. Wenn das starke Signal im Zwei-Photonen Spektrum dem 5_0^1 Übergang zuzuschreiben wäre, würde eine geringere Intensität als am elektronischen Ursprung erwartet werden. Als Ursache dafür kommen die Franck-Condon-Faktoren in Frage, die für die Intensitäten mitverantwortlich sind. Diese Faktoren sollten sich für Ein- bzw. Zwei-Photonen Übergänge zu totalsymmetrischen Schwingungen nicht unterscheiden, wenn diese zusätzlich zum Ursprung angeregt werden.

Da die Intensität dieser Bande stärker als die des Ursprungs ist, liegt der Schluß nahe, daß zusätzliche Oszillatorstärke zu deren Intensität beiträgt. Dies ist für einen schwingungsinduzierten Übergang möglich (siehe oben). In Referenz [350] wurde das entsprechende Signal aufgrund der Analogie zu monosubstituierten Benzolen der 27_0^1 Bande zugeordnet. Um dies

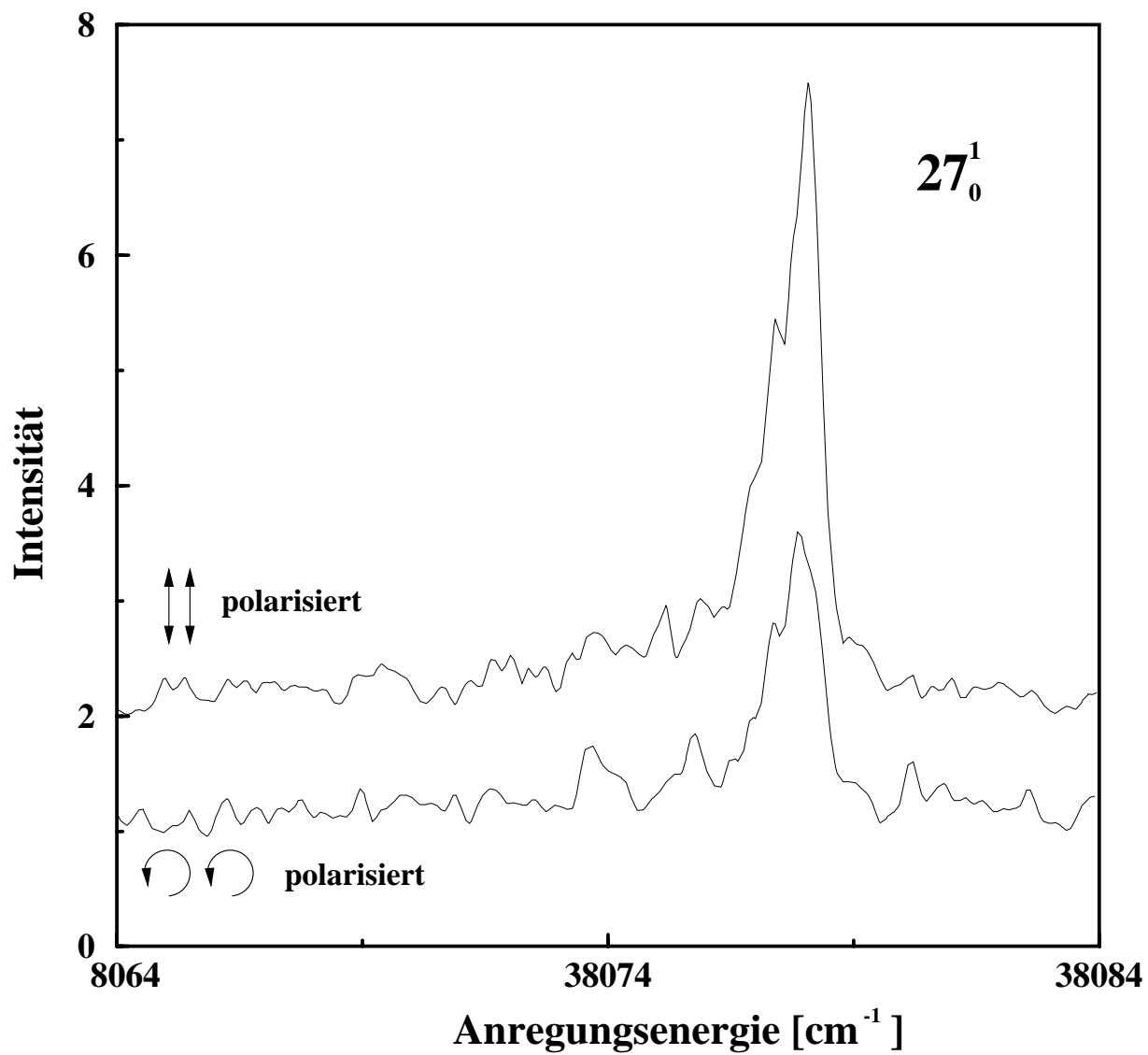


Abbildung 8.2: Vergleich des Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektrums der 27_0^1 Bande mit linear polarisiertem Licht (\updownarrow) (obere Spur) und zirkular polarisiertem Licht ($\odot\odot$) (untere Spur). Weitere Informationen sind im Text zu finden.

zu überprüfen, wurde das Polarisationsverhalten mit anderen starken Zwei-Photonen Banden verglichen. Abb. 8.2 zeigt den 27_0^1 Zwei-Photonen Übergang für linear ($\uparrow\downarrow$) polarisiertes (obere Spur) und für zirkular ($\odot\odot$) polarisiertes Licht (untere Spur). Eine deutliche Abnahme der Intensität um den Faktor zwei ist zu erkennen, wenn zirkular polarisierte Photonen verwendet werden. Dieses Verhalten weicht deutlich vom Polarisationsverhalten des elektronischen Ursprungs (B_2) ab. Auch zusätzlich angeregte totalsymmetrische Banden, die eine vibronische B_2 Symmetrie aufweisen, zeigen keinen Einbruch in der Intensität beim Wechsel der Polarisation. Es ist sinnvoll, das Polarisationsverhalten im Rahmen der Theorie für Zwei-Photonen Übergänge von mehratomigen Molekülen in der Gasphase zu diskutieren [157, 176]. Dies erfolgte ausführlich in Abschnitt 4.2 und wird hier nur kurz wiederholt. Drei Terme tragen zur Zwei-Photonen Übergangswahrscheinlichkeit bei: i) Der isotrope M_0 , ii) der symmetrisch anisotrope M_2 und iii) der antisymmetrisch anisotrope M_1 . In der Punktgruppe C_{2v} existiert ein isotroper Anteil für den ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ Übergang, wobei der symmetrisch anisotrope Anteil beim ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ Übergang involviert ist. Die Geometriefaktoren C_0 , C_1 und C_2 sind unterschiedlich für die drei Anteile und hängen von der Polarisation der Photonen ab. Für linear polarisiertes Licht ($\uparrow\downarrow$) wird eine starke Zunahme von C_0 erwartet, wobei C_1 und C_2 für zirkuläres Licht ($\odot\odot$) nur schwach zunehmen. Wegen der starken Zunahme der Intensität bei linear polarisiertem Licht ist dieser Übergang bei 1565 cm^{-1} durch einen großen isotropen Anteil gekennzeichnet. Dies ist für einen ${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$ Zwei-Photonen Übergang innerhalb der Punktgruppe C_{2v} der Fall. Die vibronische Symmetrie des Endzustands ist durch die elektronische Symmetrie B_2 des angeregten S_1 Zustands und die Schwingungssymmetrie b_2 der zusätzlich angeregten Schwingung gegeben. Die Schwingungsfrequenzen von Benzonitril sind nur für den elektronischen Grundzustand vollständig bekannt [359, 360]. In Benzol wird der stärkste ${}^1A_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Zwei-Photonen Übergang durch die Schwingung ν_{14} (b_{2u}) induziert, deren Frequenz im elektronischen Grundzustand (S_0) 1309 cm^{-1} beträgt und auf 1570 cm^{-1} im ersten elektronischen Zustand (S_1) ansteigt [172]. Es erscheint die Annahme sinnvoll, daß in Benzonitril die starke Zwei-Photonen Bande (vgl. Abb. 8.2) durch die entsprechende Schwingung induziert wird. Tatsächlich gibt es eine Schwingung mit b_2 Symmetrie bei 1337 cm^{-1} im elektronischen Grundzustand (S_0) von Benzonitril [360]. Diese Schwingung (ν_{27}) entspricht in ihrer Schwingungsform der ν_{14} von Benzol [356] und wird deshalb in Wilson's Notation als ν_{14} bezeichnet. Die Zuordnung der intensitätsstarken Bande aus Abb. 8.2 zum 27_0^1 Übergang basiert auf dessen Polarisationsverhalten und stimmt mit Referenz [350] überein. Zwei-Photonen Banden mit ähnlichem Polarisationsverhalten und Überschußenergien im S_1 werden für Fluorbenzol (1592 cm^{-1}) und Chlorbenzol (1564 cm^{-1}) gefunden (vgl. Tabelle 8.1) [216, 361].

Abb. 8.3 zeigt die Schwingungsstruktur, die auf den beiden Ursprüngen des Zwei-Photonen

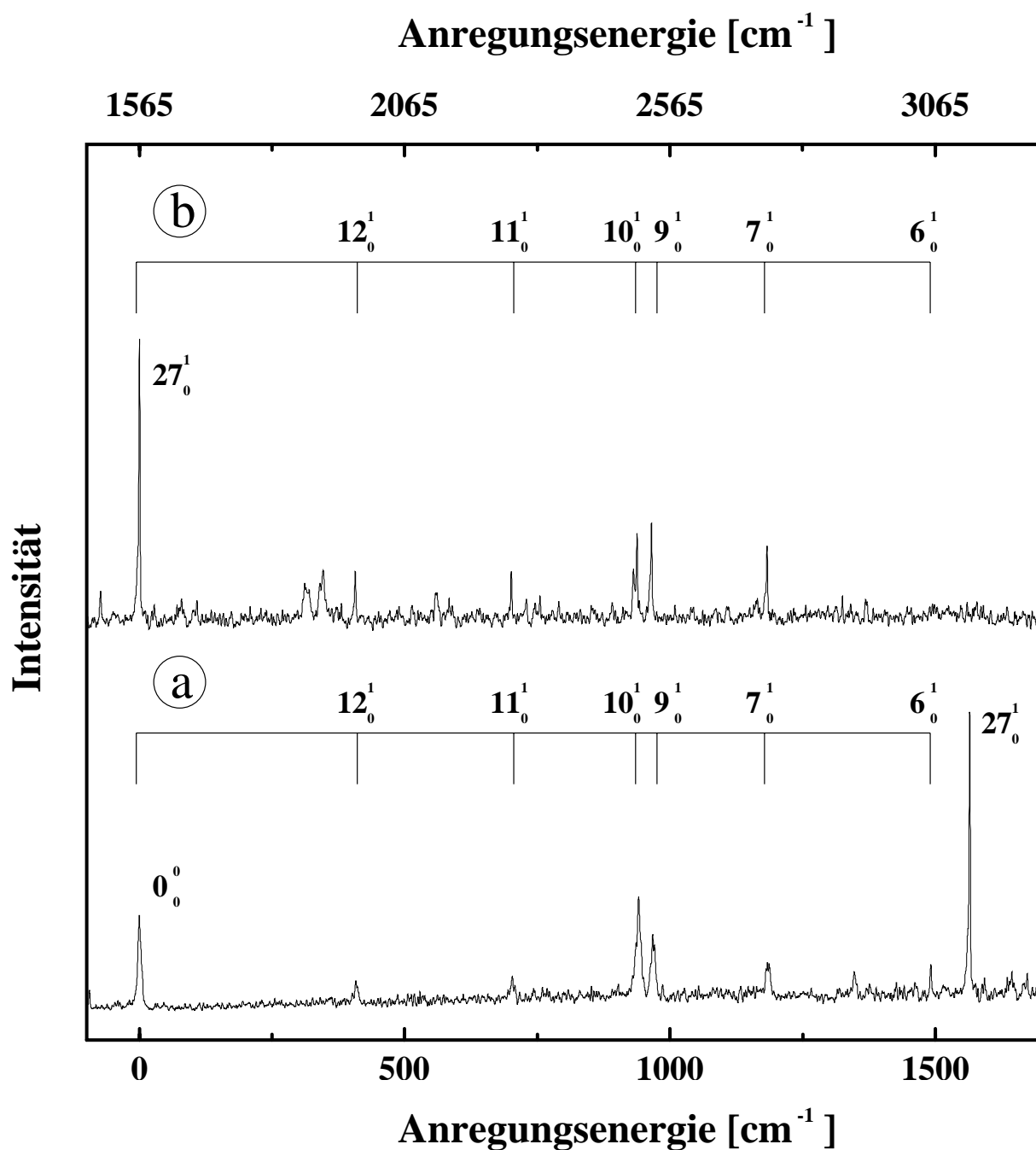


Abbildung 8.3: Vergleich der zusätzlich zu den beiden Ursprüngen 27_0^1 (oben) und 0_0^0 (unten) angeregten totalsymmetrischen Schwingungen im Zwei-Photonen Spektrum von Benzonitril. Die Positionen der entsprechenden Schwingungen sind gekennzeichnet. Die unterschiedlichen Energieachsen sind zu beachten. Nähere Informationen sind im Text zu finden.

Spektrums aufgebaut ist. Die untere Spur (Abb. 8.3a) zeigt neben dem elektronischen Ursprung die darauf aufbauenden totalsymmetrischen Banden der Schwingungen ν_{12} , ν_{11} , ν_{10} , ν_9 , ν_7 , ν_6 dar. Die obere Spur (Abb. 8.3b) enthält dieselben Schwingungsbanden, allerdings zusätzlich zum 27_0^1 Übergang als Ursprung. Die beiden Muster der totalsymmetrischen Schwingungen (ν_{12} , ν_{11} , ν_{10} , ν_9 , ν_7) stimmen auch mit dem im Ein-Photonen Spektrum (Abb. 8.1) gefundenen überein. Zusätzlich werden im Zwei-Photonen Spektrum Kombinationen von totalsymmetrischen Schwingungen gefunden. Diese sind wie im Ein-Photonen Spektrum durch die Buchstaben a bis g gekennzeichnet. Ein wichtiges Ergebnis ist, daß der $27_0^1 6_0^1$ Übergang bei einer Überschußenergie von 3057 cm^{-1} nicht mehr auffindbar ist, obwohl der nächst tiefere Übergang ($27_0^1 7_0^1$) bei einer Überschußenergie von 2750 cm^{-1} eine hohe Intensität aufweist. Die Intensitäten von Benzonitril in einem gekühlten Molekularstrahl brechen im Zwei-Photonen Spektrum bei einer Überschußenergie von mehr als 3000 cm^{-1} ein.

Diskussion

Sowohl das Ein- als auch das Zwei-Photonen Spektrum des schwingungsaufgelösten S_1 Zustands wird durch einen rein elektronischen und einen schwingungsinduzierten Übergang bestimmt. Zusätzlich zu diesen als Ursprünge bezeichneten Übergängen können einfach angeregte totalsymmetrische Schwingungen beobachtet werden. Ein Übergang wird im Ein-Photonen Spektrum durch die Schwingung ν_{31} (514 cm^{-1}) und im Zwei-Photonen Spektrum durch die Schwingung ν_{27} (1565 cm^{-1}) induziert. Dies ist der Situation in Benzol sehr ähnlich. Dort wird ein Übergang im Ein-Photonen Spektrum durch die Schwingung ν_6 (521.4 cm^{-1}) [264] und im Zwei-Photonen Spektrum durch die Schwingung ν_{14} (1570 cm^{-1}) [172] induziert. Die Schwingungsformen sind für die eben genannten Schwingungen bei Benzol und Benzonitril erwartungsgemäß sehr ähnlich [356, 362].

Das Ein-Photonen Spektrum zeigt keine Schwingungsbanden, die zu Überschußenergien von mehr als 2160 cm^{-1} im S_1 Zustand von Benzonitril führen. Kombinationen von zwei totalsymmetrischen Schwingungen führen zur höchsten beobachteten Schwingungsbande im S_1 in Übereinstimmung mit Ergebnissen von SEKIYA ET AL. [347], die durch Ein-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektroskopie erzielt wurden.

Prinzipiell können bei REMPI Messungen auch kurzlebige Zwischenzustände detektiert werden, wenn hohe Laserintensitäten verwendet werden. Da aber sowohl bei den hier vorgestellten REMPI Messungen, als auch bei den Ein-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektren in Referenz [347] die Intensität bei 2160 cm^{-1} zusammenbricht, kann daraus geschlossen werden, daß

entweder die Franck-Condon-Faktoren für die Anregung mehrerer Quanten einer totalsymmetrischen Schwingung klein werden oder daß ein sehr schneller nichtstrahlender Prozeß zu einer Zunahme des unspezifischen Hintergrundsignals in den REMPI Messungen führt (vgl. Abb. 8.1). Um die Ursache für das abrupte Verschwinden der Intensität im Spektrums zu finden, wurden in dieser Arbeit zusätzlich Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektren aufgezeichnet.

Die energiereichste vibronische Bande, in den Zwei-Photonen Spektren besitzt eine Überschußenergie von 2750 cm^{-1} . Aus der Intensitätsverteilung der verschiedenen totalsymmetrischen Schwingungen, die zusammen mit dem elektronischen Ursprung angeregt werden, kann geschlossen werden, daß der $27_0^1 6_0^1$ Übergang ausreichend Intensität besitzt. Da dieser Übergang nicht nachgewiesen werden konnte, kann gefolgert werden, daß die nichtstrahlende Rate in diesem Energiebereich zunimmt und zum Verschwinden der entsprechenden Bande führt.

Die soeben beschriebenen experimentellen Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: Franck-Condon-Faktoren lassen neben der Anregung eines rein elektronischen oder eines induzierten Ursprungs nur die Anregung eines Quants einer totalsymmetrischen Schwingung zu. Im Ein-Photonen Spektrum führt dies zur höchsten im Spektrum gefundenen Überschußenergie von 2153 cm^{-1} bei Anregung der Kombinationsschwingungsbande $7_0^1 9_0^1$. Im Zwei-Photonen Spektrum läßt die hohe Energie des schwingungsinduzierten Ursprungs 27_0^1 höhere Überschußenergien zu, beispielsweise ist die nur 107 cm^{-1} tieferliegende $27_0^1 7_0^1$ Bande relativ intensitätsstark. Der, gemäß der Franck-Condon-Faktoren erwartete Übergang $27_0^1 6_0^1$ sollte bei einer Überschußenergie von 3057 cm^{-1} liegen. Diese Bande konnte aber im Spektrum nicht gefunden werden. Daher kann auf einen schnellen nichtstrahlenden Zerfall geschlossen werden, der zwischen den oben genannten Schwingungsbanden beginnt, d.h. zwischen 2750 cm^{-1} und 3065 cm^{-1} .

Auch dieses experimentell gefundene Ergebnis legt den Vergleich mit dem Verhalten von Benzol nahe. Dort ist der nichtstrahlende Zerfall von angeregten Niveaus innerhalb des S_1 bis zu einer Überschußenergie von 3000 cm^{-1} hauptsächlich auf einen ISC-Prozeß (vgl. 2.1) zurückzuführen und relativ langsam [268–270]. Ab dieser Schwelle nimmt die Zerfallsrate stark zu. Aufgrund der Linienverbreiterung von vibronischen Banden mit einer Überschußenergie von mehr als 3000 cm^{-1} kamen CALLOMON ET AL. als erste zu diesem Schluß [271]. Dieses Phänomen wurde *Channel Three* genannt und wird in Kapitel 6 ausführlich behandelt (siehe auch [13]).

8.3 Rotationsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril

Wie bereits in Kapitel 5.3 gezeigt wurde, kann die hochauflösende Spektroskopie zur Aufklärung dynamischer Prozesse beitragen. In diesem Abschnitt werden Schwingungsbanden von isoliertem Benzonitril rotationsaufgelöst untersucht. Dabei ist wesentlich, daß neben dem Ursprung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs nicht nur eine totalsymmetrische Schwingung mit einer Überschußenergie von 703 cm^{-1} untersucht, sondern auch der schwingungsinduzierte 31_0^1 Übergang mit einer Überschußenergie von 514 cm^{-1} aufgezeichnet wurden. Ziel dieses Abschnitts ist es Kopplungen der dunklen *Charge Transfer* Zustände an angeregte Rotationsniveaus aufzudecken. Im statistischen Grenzfall kann dies durch eine Umverteilung der Population des hellen *zero order* Zustands auf dunkle Zustände zu einer Verbreiterung der Rotationslinien führen (vgl. Abschnitt 2.1). Um ein eventuelles Schwellenverhalten zu finden, wird einerseits der Einfluß einer höheren Überschußenergie innerhalb des elektronischen Zustands betrachtet, andererseits wird speziell auch der Einfluß einer Schwingung näher betrachtet, deren Bewegung das Abknicken der Cyano-Gruppe verursacht, das in einem *Charge Transfer* Prozeß erwartet wird.

Eine Rotationsanalyse des $S_1 \leftarrow S_0$ Ursprungs konnte erstmals von BRAND ET AL. [363] nach Absorptionmessungen in der Gaszelle bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Mittels der hochauflösenden REMPI Spektroskopie konnte HELM sowohl die Genauigkeit der Rotationskonstanten als auch den Wert der Übergangsfrequenz des Ursprung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs verbessern [105, 191, 192]. Die Rotationsstruktur enthält zwei breite Flügel und eine Vertiefung in der Mitte, die typisch ist für ein b-Typ Spektrum mit P- und R-Zweig und fehlendem Q-Zweig. Die Struktur des Benzonitril-Monomers und die Lage der Hauptträgheitsachsen ist in Abb. 8.4 dargestellt.

Aufgrund des großen Dipolmoments von Benzonitril ist eine feldfreie Anregung notwendig (siehe Abschnitt 3.1), um die Beeinflussung der Übergänge durch ein externes Feld auszuschließen. Die durch den Starkeffekt induzierte Linienverschiebung kann aber auch zur Untersuchung der Änderung des Dipolmoments, die durch die Anregung bedingt ist, genutzt werden. Am Beispiel von Benzonitril suchten HUANG UND LOMBARDI nach einer Starkaufspaltung von hohen Rotationszuständen verschiedener Schwingungsbanden in elektronischen S_1 Zustand. Dies erfolgte in Absorptionmessungen in der Gaszelle bei Raumtemperatur [364]. Vor kurzem gelang es SIGLOW erstmals, die Frequenzverschiebung einzelner Rotationslinien in einem hochauflösten REMPI Spektrum zu messen [97]. Da die Auswertung dieser Spektren noch nicht

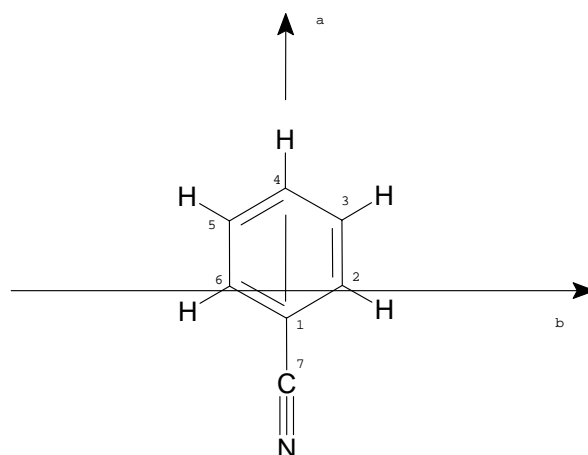


Abbildung 8.4: Das Benzonitril-Monomer und die Definition der Hauptträgheitsachsen.

abgeschlossen ist, liegen die Ergebnisse zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochaufgelöste, resonanzverstärkte Zwei-Photonen Ionisations-Spektren des Ursprungs des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs, der 31_0^1 und der 11_0^1 Bande aufgenommen. Als Anregungslaser diente das in Abschnitt 3.1 beschriebene gepulst nachverstärkte und frequenzverdoppelte Lasersystem. Für den Ionisationsschritt wurde frequenzverdoppeltes Licht eines kommerziellen Farbstoff Lasers (FL 2002, LAMBDA PHYSIK) verwendet, dessen Frequenz 42006 cm^{-1} betrug. Damit wurde sichergestellt, daß durch Absorption eines Photons des hochauflösenden Lasers die Benzonitril-Moleküle in den S_1 Zustand gebracht werden und durch den zweiten Laser ionisiert werden können. Die Rotationskonstanten des Grundzustands wurden von CASADO ET AL. mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie bestimmt [349]. Ein verbesserter Wert ist in Referenz [365] zu finden. Die Startwerte für die CARF-Simulationen der unterschiedlichen Rotationsstrukturen (vgl. Abschnitt 4.2) wurden der Arbeit von HELM [105] entnommen. Die Simulation der Rotationsstruktur durch den Hamiltonion eines asymmetrischen Rotors brachte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Die ermittelten Rotationskonstanten für den Ursprung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs stimmen dabei gut mit den Werten von HELM überein (vgl. Tabelle 8.3). Die Rotationskonstanten der 11_0^1 Bande wurden bereits von SIGLOW bestimmt [97]. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind diese identisch mit den Werten, die in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurden (vgl. Tabelle 8.3). Die schwingungsgemittelten Rotationskonstanten der Schwingung ν_{31} wurden in dieser Arbeit

	0_0^0	31_0^1	11_0^1
A' [cm ⁻¹]	0.18267(3)	0.18351(3)	0.18267(3)
B' [cm ⁻¹]	0.05037(1)	0.05040(1)	0.05037(1)
C' [cm ⁻¹]	0.03949(1)	0.03952(3)	0.03949(3)
ν_0 [cm ⁻¹]	36512.98(3)	37026.75(3)	37216.07(3)
T [K]	3.5	3.5	3.5
Übergangstyp	b-Typ	a-Typ	b-Typ

Tabelle 8.3: Zusammenstellung der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge aus der Analyse der hochaufgelösten REMPI Spektren verschiedener Schwingungsbanden von Benzonitril. Die Rotationskonstanten des Grundzustands ($A'' = 0.188638$, $B'' = 0.05159814$, $C'' = 0.04050823$) wurden Referenz [365] entnommen.

erstmalig bestimmt und sind in Tabelle 8.3 aufgeführt.

Abb. 8.5 zeigt das experimentelle Spektrum des Ursprungs des rein elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs in der oberen Spur und das theoretische Spektrum in der invertierten unteren Spur. Eine vergrößerte Detailansicht aus der Nähe des Bandenursprungs ist ebenfalls abgebildet. Abb. 8.6 zeigt ein experimentelles und theoretisches Spektrum der 11_0^1 Bande von Benzonitril. Auch hier wird ein vergrößerter Ausschnitt dargestellt, um die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu belegen. Die Form der angeregten Schwingung ν_{11} ist ebenfalls angedeutet [362]. In beiden Fällen liegt das Übergangsdipolmoment längs der b-Achse. Die Lage der Hauptträgheitsachsen ist in Abb. 8.4 zusammen mit der Struktur von Benzonitril im elektronischen Grundzustand abgebildet.

Wie bereits im letzten Abschnitt diskutiert wurde, gewinnt der 31_0^1 Übergang seine Intensität durch eine Herzberg-Teller Kopplung zum naheliegenden S_2 Zustand. Bei einer genauen Analyse der Symmetrie der Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands stellt sich heraus, daß das Übergangsdipolmoment bei diesem Übergang längs der a-Achse liegen muß. Die Rotationsanalyse der 31_0^1 Bande bestätigt dies, da eine gute Übereinstimmung von experimentellem und theoretischem Spektrum nur durch ein reines a-Typ Spektrum zu erhalten ist. Bei genauerer Betrachtung des in Abb. 8.7 gezeigten experimentellen Spektrums (obere Spur), ist der Q-Zweig in der Mitte der Bande zu erkennen. Die Simulation (untere Spur) zeigt nach der Anpassung der Rotationskonstanten (vgl. Tabelle 8.3) mittels der CARF Prozedur eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Spektren. Dies ist wiederum in einem vergrößerten Ausschnitt verdeutlicht. Auch die

Form der angeregten Schwingung ν_{31} ist angegeben [362].

Die Linienbreite aller drei dargestellten Spektren liegt mit einem Wert von 130 MHz nahe an der apparativen Auflösung von etwa 100 MHz, die durch die spektrale Breite der Laserpulse und der verbleibenden Doppler-Verbreiterung gegeben ist. Diese spektrale Breite der Rotationslinien ist auch innerhalb der entsprechenden Spektren konstant. Nichtstrahlende Prozesse können daher nicht schneller als mit einer Zeitkonstante von 3 bis 4 ns ablaufen. Ebenso wurden keine Aufspaltungen im Spektrum beobachtet, die auf eine selektive Kopplung einzelner Zustände hinweisen würden. Somit kann eine starke Kopplung von hellen *zero order* an dunkle *Charge Transfer* Zustände ausgeschlossen werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Messungen von SEKIYA ET AL., die, wie bereits in Abschnitt 8.2 berichtet wurde, bei diesen Banden keine Veränderung der dispergierten Fluoreszenz bestätigen konnten [347] und damit auch keinen Hinweis auf einen angeregten dunklen *Charge Transfer* Zustand liefern. Das resultierende Emissions-Spektrum konnte nämlich einer 'normalen', nicht 'rotverschobenen' Fluoreszenz zugeordnet werden.

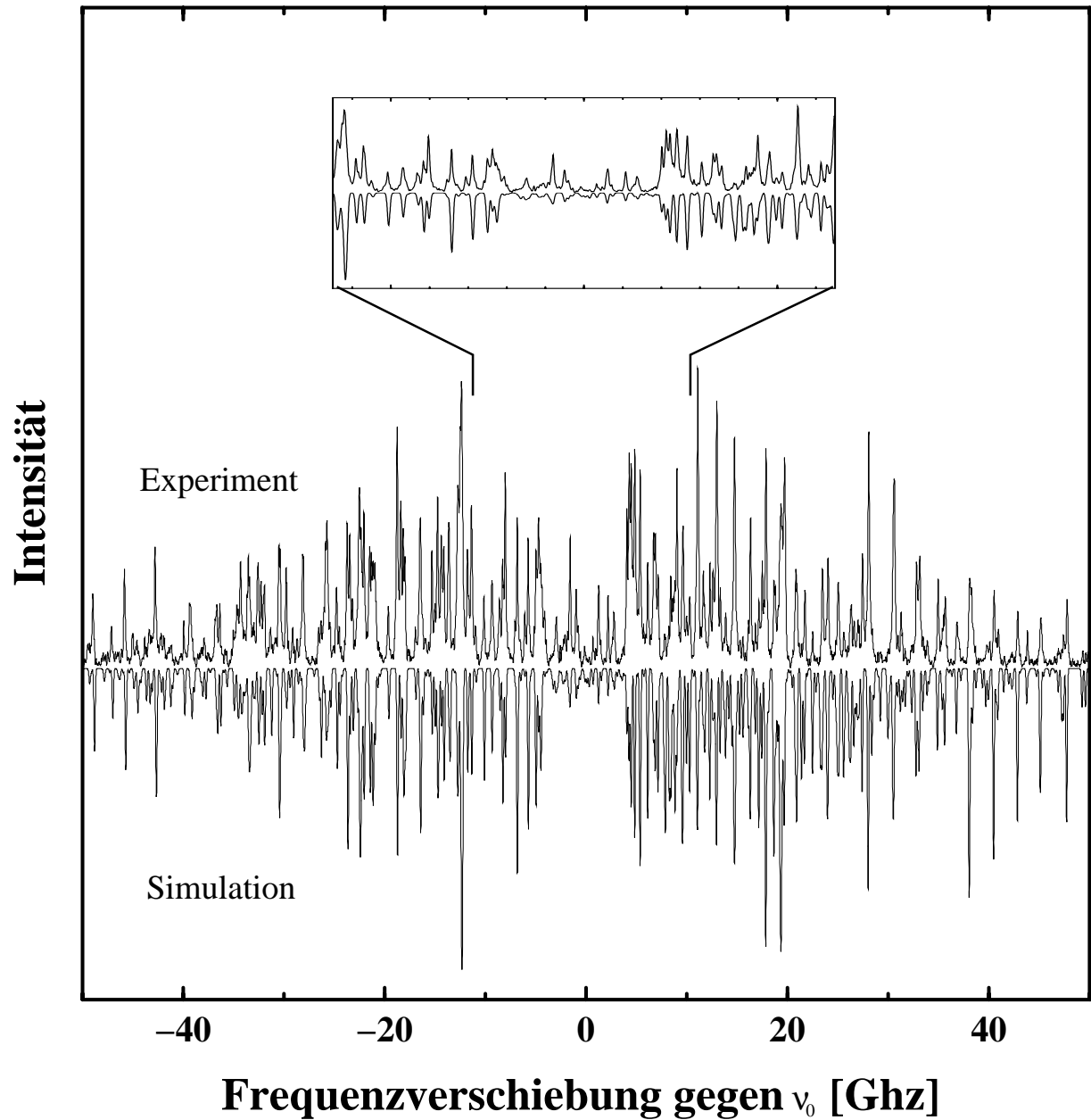


Abbildung 8.5: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergang in Benzonitril. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der mit Hilfe der CARF Prozedur gefitteten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 8.3). Der Bandenursprung liegt bei $\nu_0 = 36512.98(3) \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt: Mittelteil des Spektrums um ν_0 .

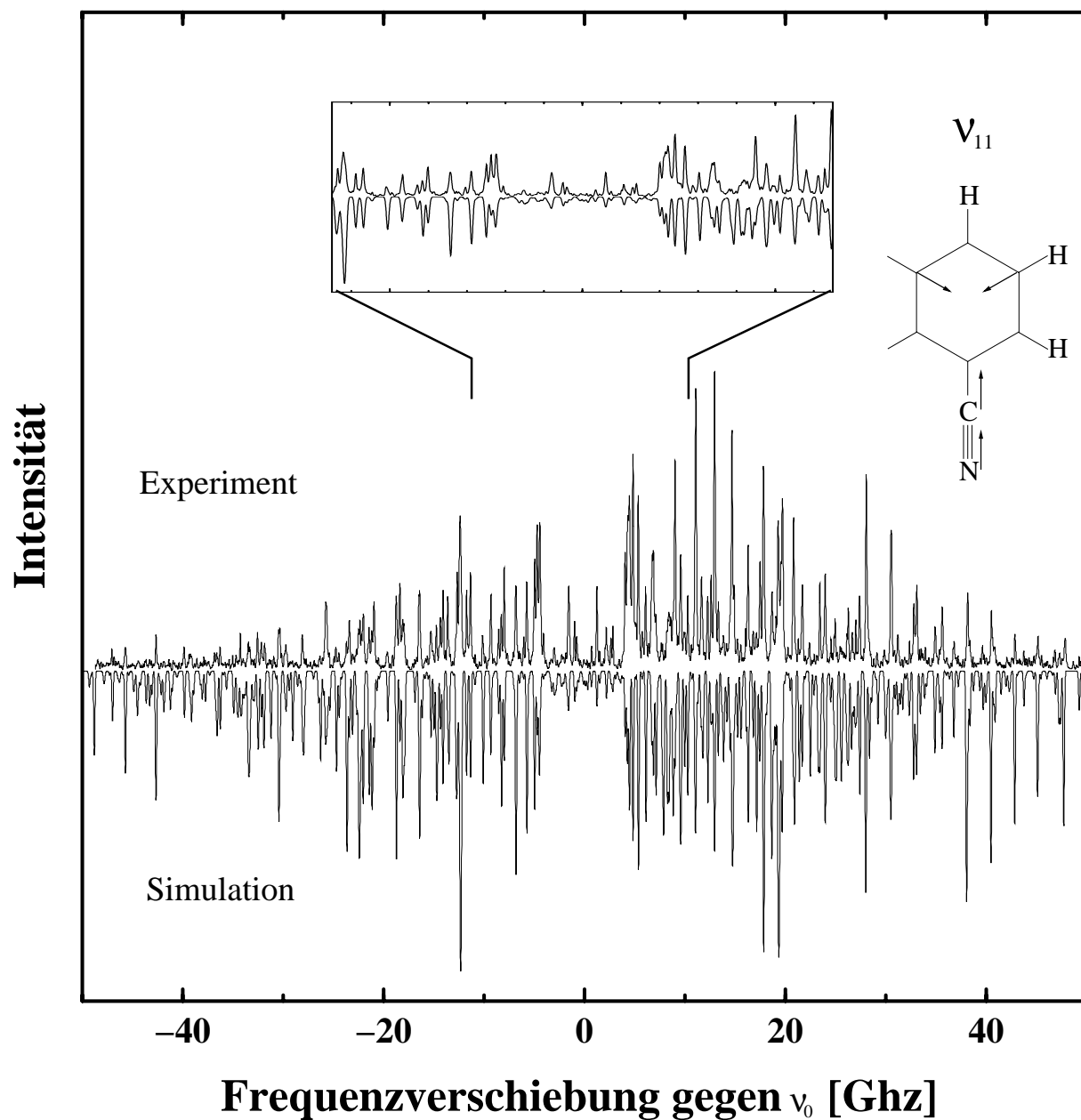


Abbildung 8.6: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0$, 11_0^1 Übergang in Benzonitril. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der mit Hilfe der CARF Prozedur gefitteten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 8.3). Der Bandenursprung liegt bei $\nu_0 = 37216.07(3) \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt: Mittelteil des Spektrums um ν_0 . Die Form der angeregten Schwingung ν_{11} ist angedeutet [362].

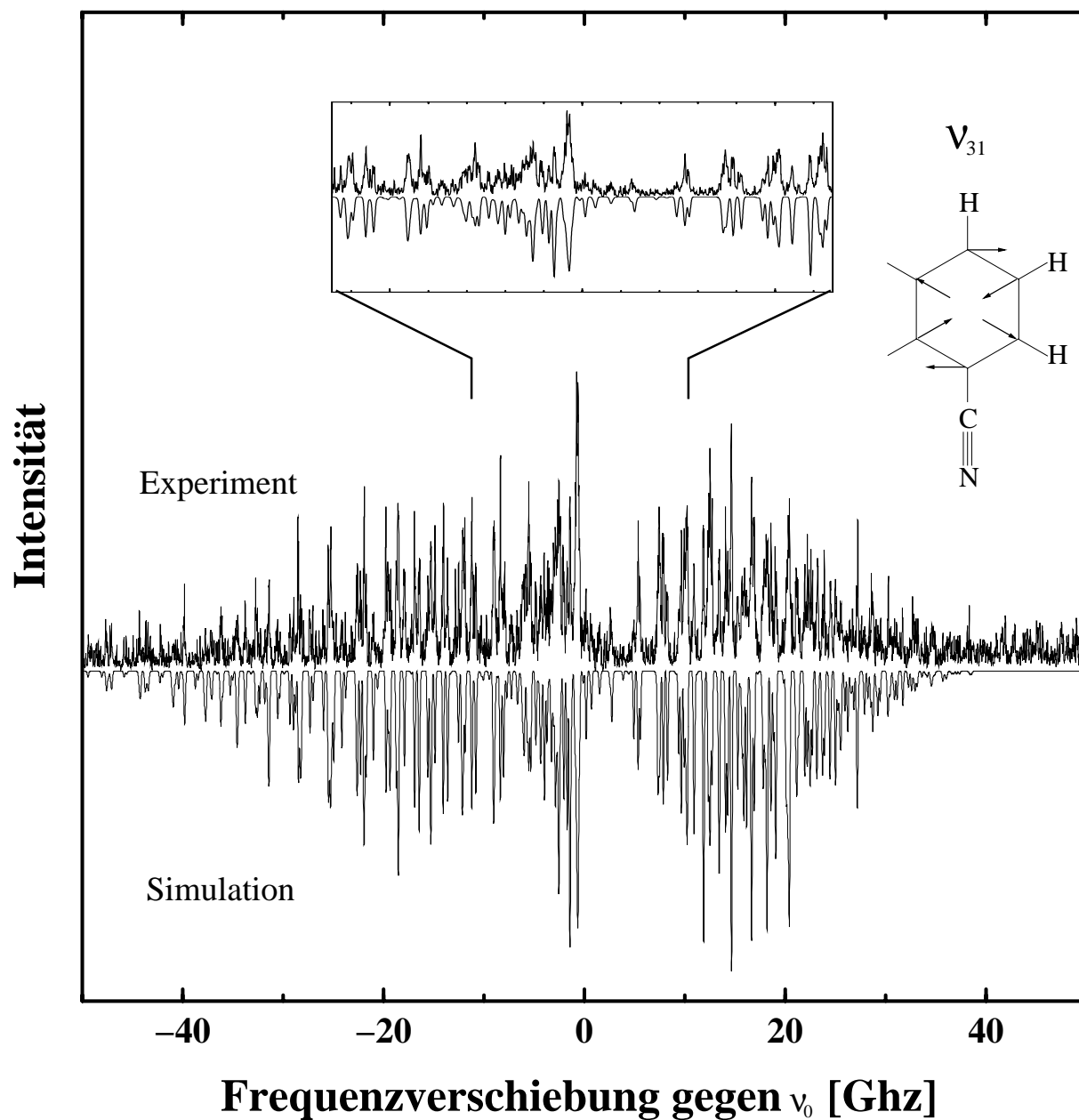


Abbildung 8.7: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0$, 31_0^1 Übergang in Benzonitril. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der mit Hilfe der CARF Prozedur gefitteten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 8.3). Der Bandenursprung liegt bei $\nu_0 = 37026.75(3) \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt: Mittelteil des Spektrums um ν_0 . Die Form der angeregten Schwingung ν_{31} ist angedeutet [362].

8.4 Rotationsaufgelöste UV Spektroskopie an isoliertem Benzonitril·Wasser

Wie bereits in der Einführung zu diesem Kapitel beschrieben wurde, kann die Wechselwirkung des *Charge Transfer* Moleküls mit einem polaren Lösungsmittel von entscheidender Bedeutung für den Ladungstransfer sein. Wenn das polare Lösungsmittel einen Übergangszustand zwischen dem angeregten nicht-ladungstrennten und dem *Charge Transfer* Zustand stabilisiert, kann eine Barriere minimiert werden und somit die Wechselwirkung verstärken und die Ladungstrennungsrate erhöhen. Nachdem keine Hinweise auf eine Kopplung der hellen mit dunklen *Charge Transfer* Zuständen im Fall des isolierten Benzonitril-Moleküls gefunden wurden, wird im folgenden der Einfluß eines an Benzonitril angelagerten Wasser-Moleküls untersucht. Dazu wurden die, im Molekularstrahl vorhandenen, Benzonitril·Wasser-Cluster, deren Masse 121 u beträgt, selektiv studiert. Eine rotationsaufgelöste Messung des elektronischen Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs wurde bereits von HELM ET AL. veröffentlicht [192]. Die dort gefundenen Werte der Rotationskonstanten dienen als Grundlage für die Interpretation der Benzonitril·Wasser Spektren. Anregung und Ionisation wurden in dieser Arbeit feldfrei durchgeführt, um eine Starkverschiebung der Linien im hochaufgelösten Spektrum zu vermeiden. Abb. 8.8 zeigt das so erhaltene experimentelle Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergangs im Benzonitril·Wasser-Cluster (obere Spur). Das Spektrum zeigt zwei breite Flügel mit einem Loch in der Mitte. Die beobachtete Form führt zum Ausschluß eines c-Typ Übergangs. Das in der unteren invertierten Spur gezeigte Spektrum wurde durch einen CARF-Fit des experimentellen Spektrums erhalten. Als Startwerte für die Simulation dienten die Werte von HELM ET AL. [192]. Die Rotationskonstanten im elektronischen Grundzustand und die relative Intensität von a- und b-Typ (19 : 81) stammen aus Mikrowellenexperimenten [366]. Die Mischung des Übergangstyps ist auf eine Drehung des Hauptträgheitsachsen-Systems im Benzonitril·Wasser-Cluster zurückzuführen. Daher bleibt das Übergangsdipolmoment für den $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergang senkrecht zur C-N Achse erhalten. Die ermittelten Rotationskonstanten sind in Tabelle 8.5 aufgeführt. Sie stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Werten von HELM ET AL. überein. Eine Verbreiterung der Linienbreite konnte bei der Analyse nicht gefunden werden. Das Spektrum wird, wie es auch bei isoliertem Benzonitril beobachtet wurde, durch eine Linienbreite von ca. 130 MHz bestimmt (vgl. Tabelle 8.6). Dies steht in Widerspruch zu den Arbeiten von HELM, in denen von einer Verbreiterung der Linien von sub 100 MHz (isoliertes Benzonitril) auf einen Wert von 180 MHz (Benzonitril·Wasser) berichtet wurde [192]. Eine Erklärung dafür könnte in einer Sättigungsverbreiterung in den früheren Messungen zu finden sein.

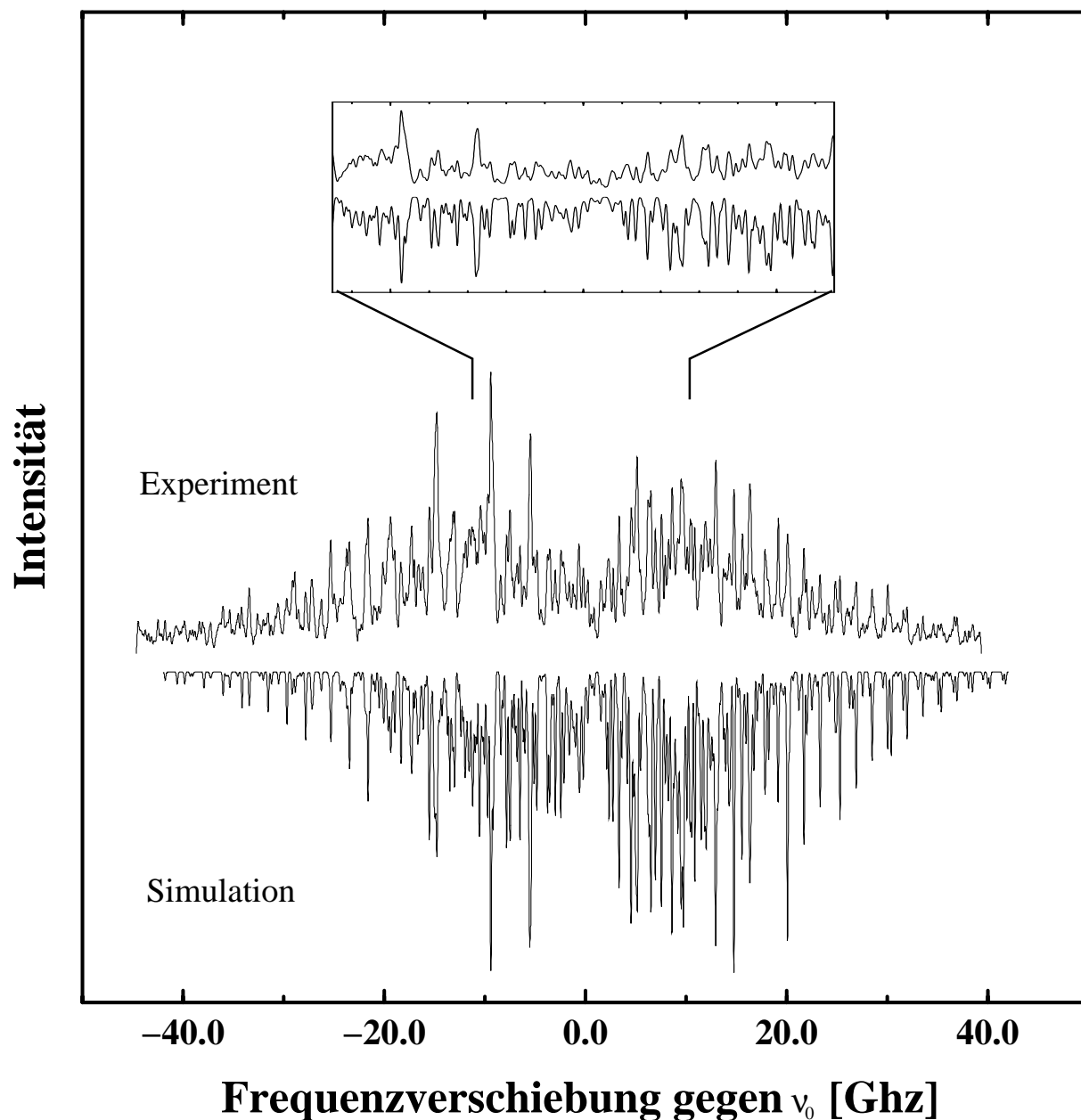


Abbildung 8.8: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergang in Benzonitril-Wasser. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der mit Hilfe der CARF Prozedur gefitteten Rotationskonstanten (vgl. Tab. 8.5). Der Bandenursprung liegt bei $\nu_0 = 36442.94(3) \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt: Mittelteil des Spektrums um ν_0 .

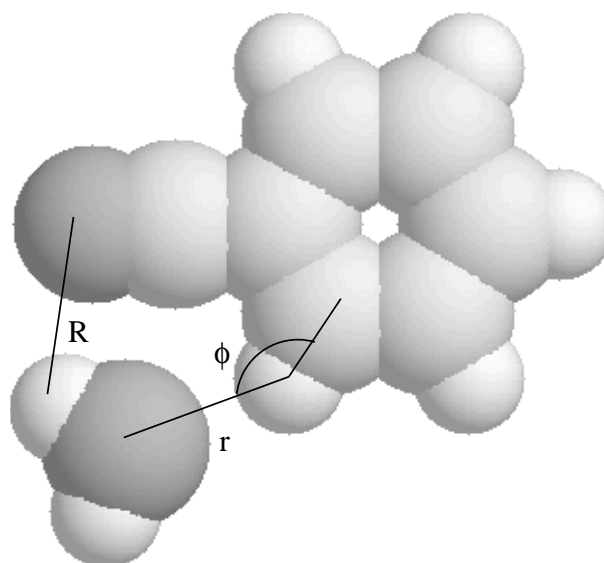


Abbildung 8.9: Experimentell ermittelte Struktur des Benzonitril-Wasser-Clusters nach [105].

Die Bestimmung der Struktur des Benzonitril-Wasser-Clusters ist ausführlich in den Referenzen [105, 192] dargestellt und soll an dieser Stelle nur kurz vorgestellt werden. Es wurde sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im ersten angeregten Zustand eine planare Struktur festgestellt. Das Wasser ist durch eine doppelte Wasserstoffbrücke an das Benzonitril-Molekül gebunden. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 8.9 die von HELM ET AL. gefundene Struktur des Benzonitril-Wasser-Clusters. Die Verdrehung der Hauptträgheitsachsen um einen Winkel von 19° bezüglich der C-N Achse ist deutlich zu erkennen.

Nachdem die Struktur des Benzonitril-Wasser-Clusters im S_1 Zustand geklärt ist und dabei keinerlei Hinweise auf ein Abknicken der Cyano-Gruppe oder eine Verbreiterung der Linien gefunden werden konnte, wurden hochaufgelöste Spektren der Schwingungsbanden aufgezeichnet, die auch schon bei isoliertem Benzonitril Gegenstand der Untersuchung waren. In molekularen Clustern ist die Verschiebung der Übergangsfrequenz des Clusters zu der des Monomers ein Indikator für die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den Partnern. Die starke 'Rotverschiebung' des Benzonitril-Wasser-Clusters am Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs (-70.04 cm^{-1}) ist ein Hinweis auf die relativ starke Bindung zwischen dem Benzonitril-Monomer und dem Wasser-Molekül und nach den bisherigen Ergebnissen aufgrund der doppelten Wasserstoffbrücke nachvollziehbar. Die hochauflösende Untersuchung der 11_0^1 Bande ergibt für die Ver-

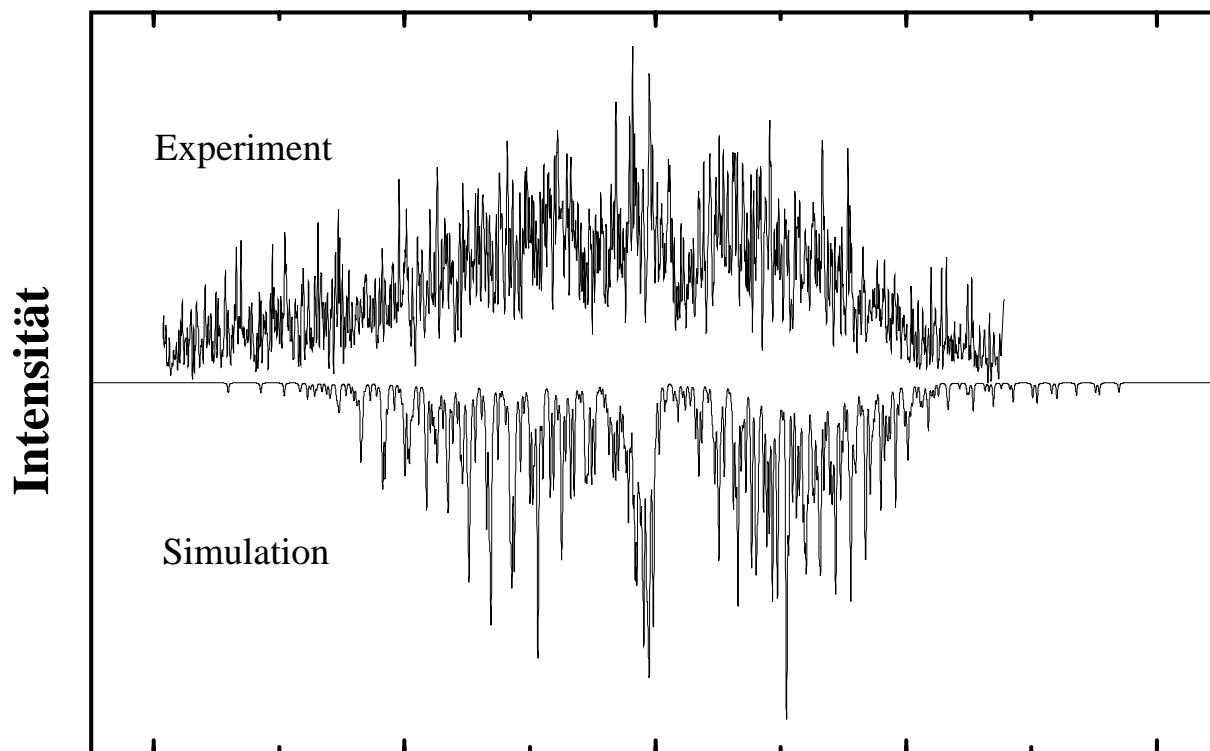
	Übergangsfrequenz ν_0 [cm ⁻¹]	Verschiebung [cm ⁻¹]
Benzonitril · H ₂ O		
0 ₀ ⁰	36442.94(3)	-70.04
31 ₀ ¹	36964.0(3)	-62.8
11 ₀ ¹	37145.0(3)	-71.0

Tabelle 8.4: Zusammenstellung der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsfrequenzen verschiedener Schwingungsbanden in Benzonitril-Wasser und deren Differenz zu den entsprechenden Monomer Übergängen.

schiebung der Übergangsfrequenz vom Monomer zum Cluster einen Wert von -71.0 cm^{-1} , der sehr ähnlich zur Verschiebung der Bande des Ursprungs ist (vgl. Tabelle 8.4). Die schwache Änderung der Verschiebung ist bereits bei Benzol-Edelgas-Clustern bei Anregung unterschiedlicher Schwingungszustände im S_1 beobachtet worden (vgl. Tabelle 5.5). Außerdem sind die Wasserstoffbrücken in der hier untersuchten ν_{11} Schwingung kaum involviert (vgl. Abb. 8.6). Ein anderes Bild zeigt sich bei der Schwingung ν_{31} (vgl. Abb. 8.7). Die Übergangsfrequenz der 31₀¹ Bande zeigt eine, um mehr als sieben Wellenzahlen geringere, Verschiebung (-62.8 cm^{-1}) zur Übergangsfrequenz des Monomers. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Schwingung ν_{31} durch die seitliche Bewegung der Kohlenstoff-Atome ein Abknicken der Cyano-Gruppe induziert und somit die Wasserstoffbrückenbindung stärker beeinflusst.

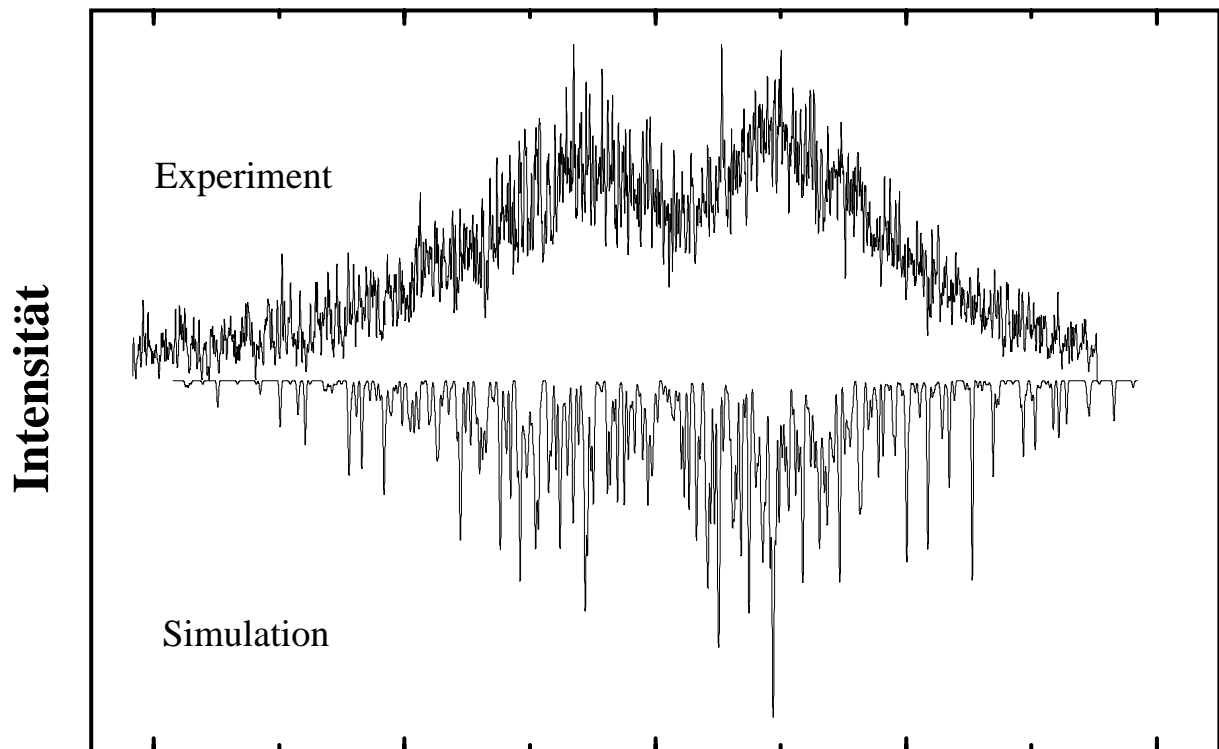
Abbildung 8.10 zeigt in der oberen Spur das hochaufgelöste Spektrum der 31₀¹ Bande. Es sind keine einzelnen Rotationslinien mehr zu erkennen, wie dies beim Ursprung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs der Fall war. Die grobe Struktur dieser Bande ist durch zwei breite Flügel mit einem weiteren Peak in der Mitte gegeben und unterscheidet sich somit von der 0₀⁰ Bande. In der unteren Spur ist die Simulation eines Spektrums dargestellt, bei dem das Übergangsdipolmoment längs der C-N Achse liegt, um die Ergebnisse der Untersuchungen der 31₀¹ Bande des Benzonitril-Monomers zu berücksichtigen. Damit ergibt sich ein gemischter Übergangstyp, der sich zu 81% aus dem a-Typ und zu 19% aus dem b-Typ zusammensetzt und somit um 90° zum Übergangstyp der 0₀⁰ Bande gedreht ist. Für die Rotationskonstanten wurden die Werte des Ursprungs des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs verwendet (vgl. Tabelle 8.5). Die Linienbreite im theoretischen Spektrum wurde bei einem Wert von 130 MHz belassen. Die grobe Struktur dieser Bande wird durch das theoretische Spektrum gut wiedergegeben.

Das experimentelle Spektrum der 11₀¹ Bande ist in der oberen Spur von Abb. 8.11 dargestellt.



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 8.10: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 31_0^1$ Übergang in Benzonitril-Wasser. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der Rotationskonstanten des $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergangs. Bei der Berechnung des Spektrums wurde die Drehung des Übergangsmoments berücksichtigt. Der Bandenursprung liegt etwa bei $\nu_0 = 36964.0(3) \text{ cm}^{-1}$.



Frequenzverschiebung gegen ν_0 [Ghz]

Abbildung 8.11: Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 11_0^1$ Übergang in Benzonitril-Wasser. Obere Spur: Experimentelles Spektrum. Untere invertierte Spur: Berechnetes Spektrum unter Verwendung der Rotationskonstanten des $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergangs. Bei der Berechnung des Spektrums ist das Übergangsmoment wieder senkrecht zur C-N Achse. Der Bandenursprung liegt etwa bei $\nu_0 = 37145.0(3) \text{ cm}^{-1}$.

	0_0^0	31_0^1	11_0^1
A' [cm ⁻¹]	0.09412(3)	-	-
B' [cm ⁻¹]	0.03282(1)	-	-
C' [cm ⁻¹]	0.02434(2)	-	-
ν_0 [cm ⁻¹]	36442.94(3)	36964.0(3)	37145.0(3)
T [K]	1.7	1.7	1.7
Übergangstyp (a : b : c)	19 : 81 : 0	81 : 19 : 0	19 : 81 : 0

Tabelle 8.5: Zusammenstellung der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge aus der Analyse der hochaufgelösten REMPI Spektren verschiedener Schwingungsbanden von Benzonitril·Wasser. Die Rotationskonstanten des Grundzustands ($A'' = 0.0961439670$, $B'' = 0.0332129720$, $C'' = 0.0247004180$) wurden den Referenzen [192, 366] entnommen.

Auch dieses Spektrum ist stark verbreitert und besitzt keine getrennten Rotationslinien. Die grobe Struktur dieses Spektrums ist im Gegensatz zur 31_0^1 Bande nicht mehr durch insgesamt drei Flügel gekennzeichnet, sondern nur noch durch zwei Flügel mit einem Loch in der Mitte. Dies zeigt, daß, obwohl die Spektren stark verbreitert sind, eine Bestimmung des Übergangstyps möglich ist. In dem hier dargestellten Fall liegt das Übergangsdipolmoment wieder senkrecht zur C-N Achse, wie es auch schon für den Ursprung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs der Fall war. Das Spektrum ergibt also wieder einen gemischten Übergangstyp, der sich zu 19% aus einem a-Typ und zu 81% aus einem b-Typ zusammensetzt.

Die Spektren der 11_0^1 und 31_0^1 Bande zeigen eine starke Verbreiterung der Übergänge. Eine Erklärungsmöglichkeit bietet die starke Kopplung der angeregten Zustände an andere Schwingungszustände (IVR) (vgl. Abschnitt 2.1), eine andere die Kopplung der hellen *zero order* an die postulierten *Charge Transfer* Zustände. Um nun eine konkrete Aussage über den Mechanismus machen zu können, müssen andere experimentelle Methoden herangezogen werden. SEKIYA UND MITARBEITER veröffentlichten dispergierte Fluoreszenz Spektren nach Anregung verschiedener Schwingungen im Benzonitril·Wasser-Cluster [367]. Es wurden neben dem Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs auch die 11_0^1 und höhere Banden untersucht. In diesen Untersuchungen wurden bezüglich der 31_0^1 Bande keine Aussagen gemacht. Das dispergierte Fluoreszenz Spektrum des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs zeigt klare Schwingungsbanden, die verschiedenen Übergängen in den Grundzustand zugeordnet werden konnten. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Resultaten der hochauflösenden Untersuchungen dieser Arbeit. Bei Anregung höherer Schwingungen, beispielsweise der Schwingung ν_{11} , werden im dispergierten

	Benzonitril Linienbreiten [MHz]	Benzonitril · H ₂ O Linienbreiten [MHz]
0	~130	~130
31	~130	≫200
11	~130	≫200

Tabelle 8.6: Vergleich der UV Linienbreiten von Benzonitril und Benzonitril-Wasser verschiedener Schwingungsbanden.

Fluoreszenz Spektrum dieselben Übergänge beobachtet, wie nach einer Anregung des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs. Diese sind jedoch verbreitert und ohne zusätzliche 'rotverschobene' Fluoreszenz. SEKIA UND MITARBEITER deuteten dieses experimentelle Ergebnis als schnelle Umverteilung der Energie der Schwingung ν_{11} auf verschiedene andere Schwingungen innerhalb des S_1 Zustands. Schnelles IVR erklärt die starke Verbreiterung der hochaufgelösten Spektren. Dieser Mechanismus bietet auch eine mögliche Erklärung für die beobachtete große Linienbreite der 31_0^1 Bande. Jedoch liegen für diese Bande keine dispergierten Fluoreszenz Spektren vor, die zur Klärung des Relaxationsmechanismus beitragen könnten.

8.5 Zusammenfassung

Die schwingungsaufgelösten Untersuchungen des Benzonitrils im ersten Teil dieses Kapitels zeigen Ähnlichkeit zum Benzol. In beiden Molekülen wird ein Übergang schwingungsinduziert; im Fall des Ein-Photonen Spektrums durch die Schwingung ν_6 (Wilson's Notation), im Fall des Zwei-Photonen Spektrums durch die Schwingung ν_{14} (Wilson's Notation). Ferner erfolgt ein Einbruch der Intensität bei einer Überschussenergie von mehr als 3000 cm^{-1} . Dies deutet auf ein ähnliches dynamisches Verhalten von Benzonitril und Benzol hin mit der Öffnung eines schnellen nichtstrahlenden Zerfallskanals ab einer Überschussenergie von ca. 3000 cm^{-1} .

Die Ähnlichkeit der beiden Moleküle, insbesondere ihr dynamisches Verhalten bei höheren Überschussenergien innerhalb des S_1 , ist ein interessantes Ergebnis im Hinblick auf den, in der Literatur beschriebenen Ladungstransfer-Prozeß (RICT). Dieser Prozeß kann zur Erklärung der beobachteten Dynamik in dem symmetrischen Benzol-Molekül nicht herangezogen werden. Das

bedeutet, daß das dynamische Verhalten zumindest bei einer Überschußenergie von 3000 cm^{-1} durch den gemeinsame $\pi\pi^*$ Charakter des Übergangs in Benzol und Benzonitril erklärt werden kann.

Die rotationsaufgelösten Spektren des Ursprungs des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs, der 31_0^1 und der 11_0^1 Bande zeigten in isoliertem Benzonitril keine Verbreiterung der Rotationslinien. Damit konnte eine Kopplung an *Charge Transfer* Zustände im isolierten Molekül ausgeschlossen werden.

Der Benzonitril-Wasser-Cluster zeigt keinerlei Verbreiterung der Rotationslinien des rein elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs, so daß eine genaue Strukturanalyse möglich wird. Die Verschiebung der Übergangsfrequenz des Clusters zur der des Monomers ist für den Ursprung und die darauf aufbauende totalsymmetrische Schwingung ν_{11} fast identisch. Bei einer Anregung der 31_0^1 Bande ist diese Verschiebung aber um mehr als 8 Wellenzahlen geringer. Dies spricht für eine stärkere Kopplung der intramolekularen ν_{31} an die intermolekulare Wasserstoffbrücken-Schwingung. Dieses Verhalten ist bei einer genaueren Betrachtung der Schwingungsform auch einsichtig, da die Schwingung ν_{31} leichter an die van der Waals-Schwingungen koppeln kann.

Während im Benzonitril-Monomer bei hohen Überschußenergien scharfe Spektren beobachtet wurden, konnte in diesem Energiebereich nur eine Verbreiterung der Spektren des Benzonitril-Wasser Clusters nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf einen IVR-Prozeß zurückzuführen, da der Vergleich mit den dispergierten Fluoreszenz Spektren gemäß SEKIYA UND MITARBEITER diesen Schluß nahelegt [347]. Ein Hinweis auf den in der Literatur geforderten RICT Prozeß war in diesem Energiebereich weder für das Benzonitril-Monomer noch für den Benzonitril-Wasser Cluster zu finden.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Dynamische Prozesse in molekularen Systemen, die durch Energiezufuhr initialisiert werden spielen eine Schlüsselrolle in der Natur. Dabei sind Prozesse von Bedeutung, die zu einer Ladungstrennung nach Photonen Absorption führen. Dabei wird Energie gezielt gespeichert, im Gegensatz zu Prozessen mit einer reinen Energieumverteilung. Um die zu Grunde liegenden Mechanismen beider Prozesse verstehen zu können, sind Untersuchungen sowohl an isolierten Molekülen, als auch in Lösung notwendig. Die Untersuchung von molekularen Clustern, mit einer genau definierten Anzahl von Solvat-Molekülen, bildet hierbei die Verbindung zwischen Gasphase und Flüssigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe unterschiedlicher experimenteller Techniken dynamische Prozesse untersucht, die sich auf einer breiten Zeitskala im Nanosekunden- bis Femtosekunden-Bereich abspielen. Beispielsweise gelang durch die Entwicklung eines externen Resonators erstmals die Kombination von extrem schmalbandigem kontinuierlichem Laserlicht und gekühlten Molekularstrahlen. Dieser experimentelle Fortschritt führte zu den ersten dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren gekühlter Moleküle, beispielsweise von Benzol und Fluorbenzol. Durch das hohe spektrale Auflösungsvermögen (8.5 MHz) ist es nun möglich, dynamische Prozesse rotationsselektiv zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist der rein elektronische $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang im Benzol·N₂-Cluster von besonderem Interesse, der nur durch Zwei-Photonen Absorption angeregt werden kann. Dies sollte zum besseren Verständnis sowohl der Struktur des prototypischen Cluster-Systems, als auch der inneren Rotation des Stickstoffs um die Figuren-achse des Benzol-Moleküls führen.

Isoliertes Benzol zeigt nach Anregung hoher Schwingungsniveaus ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$) innerhalb des ersten elektronischen Zustands einen schnellen Zerfall, den sogenannten *Channel Three*, dessen

Mechanismus Gegenstand von intensiven experimentellen und theoretischen Untersuchungen ist. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Lebensdauer hochangeregter Schwingungsniveaus von protoniertem und deuteriertem Benzol mit fs- Auflösung bis zu einer Überschussenergie von 4200 cm^{-1} untersucht. Dabei kam die Pump-Probe Technik mit Ionisationsnachweis zur Anwendung. Die experimentell bestimmte Zerfallsdynamik wird mit zunehmender Überschussenergie schneller und liegt in einem Zeitbereich von vielen Pikosekunden bis zu sub 100 fs mit biexponentiellem Verhalten. Die unterschiedlichen Zerfallszeiten wurden durch dynamische Prozesse innerhalb der Mannigfaltigkeit von Schwingungsniveaus des elektronischen Zustands S_1 und durch einen nichtstrahlenden elektronischen Zerfallsprozeß erklärt. An der Schwelle des *Channel Three* wurden die beiden Lebensdauer-Komponenten einem ps IVR-Prozeß mit anschließender elektronischer Desaktivierung zugeordnet. Die untersuchten Schwingungsniveaus ($6^{11}4$, $7^{11}1$) höchster Anregungsenergie zeigen einen sehr schnellen Zerfall ($\tau_f = 550 \text{ fs}$, $\tau_s = 30 \text{ ps}$ bzw. $\tau_f \lesssim 300 \text{ fs}$, $\tau_s = 20 \text{ ps}$). Dieser ist durch eine erhebliche Zunahme der IVR-Rate nicht plausibel zu erklären. Daher wurde ein sehr schneller elektronischer Zerfallsprozeß dafür verantwortlich gemacht, der durch einen konischen Schnitt verursacht wird. In diesem Energiebereich werden neben den Progressionen bekannter Schwingungen auch unbekannte Banden angeregt, deren Reaktionskoordinaten direkt zu einem konischen Schnitt führen. Das dynamische Verhalten wird daher sehr schnell, wie es in dem hier vorgestellten Experiment zu beobachten war.

In Benzol führt die Dynamik nach Anregung neutraler Zwischenzustände zu einer Umverteilung der eingebrachten Energie und zu einer Isomerisierung. Die hohe Reaktivität von metallorganischen Verbindungen äußert sich in einer schnellen Dissoziation nach Photoanregung. Die Untersuchung der Dissoziationszeit und der zu Grunde liegenden Mechanismen ist ein weiterer Kernpunkt der vorliegenden Doktorarbeit. Erstmals gelang es, das Dissoziations- und Fragmentationsverhalten von Ferrocen und einem Ferrocen-Derivat, dessen Cp-Ringe durch eine Brücke verbunden sind, mit fs Zeitauflösung näher zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß die Brücke keinen Einfluß auf die schnelle Dissoziation im neutralen Zwischenzustand hat, sie jedoch das entsprechende Kation stabilisieren kann. Die Unabhängigkeit der Dissoziationszeit des neutralen elektronisch angeregten Moleküls von der Brücke zwischen den Cp-Ringen kann durch einen konzertierten Bruch aller Metall-Ligand Bindungen erklärt werden, der zur Freigabe des Fe-Atoms führt, ohne die Brücke zu öffnen.

Ein anderes dynamisches Verhalten zeigen die speziell für das Verständnis biologischer Prozesse interessanten *Charge Transfer* Reaktionen. Diese wurden an einem prototypischen System untersucht, das nach elektronischer Anregung einen energetisch bevorzugten Zustand einnehmen soll, der mit einer Änderung der Ladungsschwerpunkte und der Struktur verbunden ist. Grundsätzlich sind detaillierte Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften sol-

cher Systeme Voraussetzung für weitere Studien des Ladungstransferprozesses. Daher wurden schwingungsaufgelöste Ein- und Zwei-Photonen Spektren von Benzonitril aufgezeichnet, die das für Aromaten typische Verhalten zeigen. Die Zuordnung der unterschiedlichen Schwingungen war die Basis für sich anschließende hochauflösende Untersuchungen des rein elektronischen Übergangs, der 31_0^1 und der 11_0^1 Bande von isoliertem Benzonitril und Benzonitril·Wasser-Clustern. In beiden Systemen zeigt der rein elektronische Ursprung ein scharfes Linienspektrum und somit keine Verkürzung der Lebensdauer unter 3 ns durch eine Kopplung an dunkle, ladungstrennte Zustände. Während im Benzonitril-Monomer bei hohen Überschussenergien scharfe Spektren beobachtet wurden, konnte für das Benzonitril·Wasser Cluster in diesem Energiebereich nur eine Verbreiterung der Spektren nachgewiesen werden. Dieses Verhalten ist vermutlich auf einen IVR-Prozeß zurückzuführen der im Benzonitril·Wasser-Cluster wegen der hohen Zahl niederfrequenter Schwingungsfreiheitsgrade wahrscheinlicher ist. Diese Interpretation wird auch durch den Vergleich mit dispergierte Fluoreszenz Spektren aus der Literatur nahelegt. Ein Hinweis auf den geforderten RICT (*rehybridization by intramolecular charge transfer*) Prozeß, der zu einer Rehybridisierung des C-Atoms (sp zu sp^2) der Cyano-Gruppe und damit zur energetischen Stabilisierung führt war im Überschussenergie-Bereich bis 703 cm^{-1} weder für das Benzonitril-Monomer noch für den Benzonitril·Wasser Cluster zu finden.

Zukünftig könnte die dopplerfreie Zwei-Photonen Spektroskopie an molekularen Clustern zu einem wichtigen Instrument hochauflösender Untersuchungen werden. Die hervorragende spektrale Auflösung kombiniert mit einer, auf Clusterbildung optimierten Überschalllexpansion ermöglicht einerseits die Untersuchung von Struktur und Dynamik isolierter, molekularer Systeme, andererseits erlaubt sie wegen der hohen Ortsauflösung des fokussierten Laserlichts auch ein Studium von Expansion und Clusterbildung.

Um für hochangeregtes Benzol genauere Informationen über die vorhergesagte schnelle Isomerisierung zu erhalten, die durch einen konischen Schnitt zwischen den S_1 und S_0 Potentialflächen bedingt ist, müssen weitere Untersuchungen bei noch höheren Anregungsenergien und mit verbesserter Zeitauflösung vorgenommen werden. Vor allem die Messung von Photoelektronen-Spektren würde dazu beitragen, neue Informationen über die Identität der Endzustände der strahlungslosen Prozesse zu erhalten.

Eine Verbesserung der Zeitauflösung wäre auch hilfreich, um die beobachtete schnelle Dissoziation metallorganischer Systeme auflösen zu können. Auch die Untersuchung anderer Ferrocen-Derivate, beispielsweise mit mehrfach verbrückten Cp-Ringen, könnte zu einem besseren Verständnis des konzertierten Bindungsbruchs beitragen. Aufgrund der präsentierten Ergebnisse stellt sich konsequenterweise die Frage, inwieweit sich das Fragmentationsverhalten von Ferro-

cen bzw. [3]-Ferrocenophan Kationen durch einen geeignet geformten fs-Puls beeinflussen läßt. Vor kurzem wurde eine Steuerung der Dissoziationswege im neutralen Zwischenzustand für andere metallorganische Verbindungen demonstriert. Die gezielte Beeinflussung von Reaktionen mittels fs Laserpulsen wird in der Literatur schon lange diskutiert.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die hochauflösende Spektroskopie auch zur Untersuchung von Molekülen geeignet ist, die prototypische Systeme für den Ladungstransfer darstellen. Mit einer Ausdehnung der hochauflösenden Untersuchungen auf Benzonitril-Derivate könnten neue Erkenntnisse zum Ladungstransfer mit Strukturänderung gewonnen werden. Beispielsweise wird für 4-Dimethylaminobenzonitril (DMABN) die Verdrillung der Methyl-Gruppe als bevorzugte Änderung der Struktur nach Photoanregung diskutiert. Solche Untersuchungen sollen auch zum besseren Verständnis der Konkurrenz zwischen der Ladungstransferreaktion und dem IVR Prozeß beitragen.

Die Untersuchung dynamischer Prozesse, die sich innerhalb von Molekülen abspielen, ist eines der aktuellen Forschungsgebiete der physikalischen Chemie. Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch Anwendung und Weiterentwicklung von laserspektroskopischen Techniken aussagekräftige experimentelle Daten zur Verfügung gestellt werden, die zur Klärung der fundamentalen Mechanismen vermehrt beitragen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Angström, *Philos. Mag.* **9**, 327 (1855).
- [2] A. McIlroy, D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **92**, 2229 (1990).
- [3] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **75**, 4231 (1981).
- [4] B.J. van der Meer, H.Th. Jonkman, J. Kommandeur, W.L. Meerts, W.A. Majewski, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 565 (1982).
- [5] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast dynamics of the chemical bond, Vol. 1* (World Scientific Publishing, Singapore, 1994).
- [6] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast dynamics of the chemical bond, Vol. 2* (World Scientific Publishing, Singapore, 1994).
- [7] The royal swedish academy of science, <http://www.nobel.se/announcement/1999/chemistry.html> (1999).
- [8] A.H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000).
- [9] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [10] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1945).
- [11] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1967).
- [12] M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser, *Z. Phys. Chemie* **214**, 493 (2000).
- [13] M. Clara, Th. Hellerer, H. J. Neusser, *Appl. Phys. B* **71**, 431 (2000).
- [14] M. Clara, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A*, submitted (2000).

- [15] M. Clara, J.E. Braun, Th. Hellerer, H.J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **203**, 71 (2000).
- [16] M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser, *Z. Phys. Chemie*, in press (2001).
- [17] R. M. Helm, M. Clara, Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem.* **102**, 3268 (1998).
- [18] P. Brumer, M. Shapiro, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541 (1986).
- [19] D.J. Tannor, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985).
- [20] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [21] P. F. Barbara, T. J. Meyer and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [22] R. Weinkauff, P. Schanen, A. Metsala, E.W. Schlag, M. Bürgle, H. Kessler, *J. Phys. Chem.* **100**, 18567 (1996).
- [23] M. Kemp, A. Roitberg, V. Mujica, T. Wanta, M.A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 8349 (1996).
- [24] The royal swedish academy of science, <http://www.nobel.se/announcement/2000/chemistry.html> (2000).
- [25] K.F. Freed, *Topics in Applied Physics* (F.K. Fong (ed.), Springer, Berlin, 1976).
- [26] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1969).
- [27] O. K. Rice, *Phys. Rev.* **33**, 748 (1929).
- [28] O. K. Rice, *Phys. Rev.* **34**, 1451 (1929).
- [29] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48**, 715 (1967).
- [30] M. Bixon, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **50**, 4061 (1969).
- [31] A. H. Zewail, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 264 (1985).
- [32] W. Domcke, H. Koppel, L. S. Cederbaum, *Mol. Phys.* **43**, 851 (1981).
- [33] G. Stock, W. Domcke, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1970 (1990).
- [34] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1862 (1991).

- [35] M. Klessinger, J. Michl, *Excited states and Photochemistry of organic molecules* (VCH Publishers, Inc., New York, 1995).
- [36] E. Riedle, H. Stepp, H.J. Neusser, Chem. Phys. Lett. **110**, 452 (1984).
- [37] J. Chaiken, T. Benson, M. Gurnick, J. D. McDonald, Chem. Phys. Lett. **61**, 195 (1979).
- [38] W. Henke, H. L. Selzle, T. R. Hays, E. W. Schlag, Z. Naturforsch. **35a**, 1271 (1980).
- [39] W. Henke, H. L. Selzle, T. R. Hays, S. H. Lin, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **77**, 448 (1981).
- [40] J. W. Perry, N. F. Scherer, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **103**, 1 (1983).
- [41] P. M. Felker, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **102**, 113 (1983).
- [42] P. M. Felker, A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **82**, 2961 (1985).
- [43] P. M. Felker, A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **82**, 2975 (1985).
- [44] P. M. Felker, A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **82**, 2994 (1985).
- [45] P. M. Felker, W. R. Lambert, A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **82**, 3003 (1985).
- [46] P. M. Felker, A. H. Zewail, Adv. Chem. Phys. **LXX**, 265 (1988).
- [47] H. Bitto, J. R. Huber, Opt. Commun., **80**, 184 (1990).
- [48] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, Discuss. Faraday Soc. **35**, 77 (1963).
- [49] A. L. Sobolewski, C. Woywod, W. Domcke, J. Chem. Phys. **98**, 5627 (1993).
- [50] G. Stock, W. Domcke, J. Phys. Chem. **97**, 12466 (1993).
- [51] P. Cattaneo, M. Persico, J. Phys. Chem. A **101**, 3454 (1997).
- [52] S. Klein, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. A. Robb, M. Olivucci and F. Bernardi, Chem. Phys. Lett. **292**, 259 (1998).
- [53] A. Hofman, L. Kurtz, R. de Vivie-Riedle, Appl. Phys. B **71**, 391 (2000).
- [54] A.J. Wurzer, S. Lochbrunner, E. Riedle, Appl. Phys. B **71**, 405 (2000).
- [55] A.J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, E. Riedle, Chem. Phys. Lett. **299**, 296 (1999).
- [56] D. Zhong, E. W.-G. Diau, T.M. Bernhardt, S. De Feyter, J.D. Roberts, A.H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **298**, 129 (1998).

- [57] V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, J. Chem. Phys. **112**, 4460 (2000).
- [58] D. Bryce-Smith, H.C. Longuet-Higgins, Chem. Commun. **17**, 593 (1966).
- [59] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3291 (1968).
- [60] K. E. Wilzbach, A. L. Harkness, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1116 (1968).
- [61] K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher, L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1031 (1967).
- [62] S. A. Lee, J. M. White, W. A. Noyes, J. Chem. Phys. **65**, 673 (1976).
- [63] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Tetrahedron **32**, 1309 (1976).
- [64] I. J. Palmer, Ioannis, N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, J. Am. Chem. Soc. **115**, 673 (1993).
- [65] M. E. Michel-Beyerle (Herausg.), *Reaction Center of Photosynthetic Bacteria* (Springer, Berlin, 1990).
- [66] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of photoinduced electron transfer* (VCH Publishers, New York, 1993).
- [67] K. D. H. Watson, F. H. C. Crick, Nature **171**, 737 (1953).
- [68] K. C. Ingham, M. A. El-Bayoumi, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1674 (1974).
- [69] C. A. Taylor, M. A. El-Bayoumi, M. Kasha, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. **63**, 253 (1969).
- [70] K. C. Ingham, M. A. Elgheit, M. A. El-Bayoumi, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5023 (1971).
- [71] M. Chachisvillis, T. Fiebig, A. Douhal, A. H. Zewail, J. Phys. Chem. **102**, 669 (1998).
- [72] A. Douhal, S. K. Kim, A. H. Zewail, Nature **378**, 260 (1995).
- [73] D. E. Folmer, L. Poth, E. S. Wisniewski, A. W. Castleman Jr., Chem. Phys. Lett. **287**, 1 (1998).
- [74] F. L. Carter, *Molecular electronic devices I* (Marcel Dekker, New York, 1982).
- [75] F. L. Carter, *Molecular electronic devices II* (Marcel Dekker, New York, 1987).
- [76] M. Kemp, V. Mujica, M. A. Ratner, J. Chem. Phys. **101**, 5172 (1994).
- [77] R. A. Marcus, Discuss. Faraday Soc. **29**, 21 (1960).
- [78] R. A. Marcus, J. Phys. Chem. **67**, 853 (1963).

- [79] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **43**, 679 (1965).
- [80] R. A. Marcus, J. Chem. Phys. **24**, 966 (1956).
- [81] R. A. Marcus, N. Sutin, Biochem. Biophys. Acta **811**, 265322 (1985).
- [82] N. S. Hush, J. Chem. Phys. **28**, 962 (1958).
- [83] N. S. Hush, Trans. Faraday Soc. **57**, 557 (1961).
- [84] J. Jortner, M. Bixon, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, Chem. Phys. Lett. **197**, 131 (1992).
- [85] M. Bixon, J. Jortner J. Chem. Phys. **97**, 13061 (1993).
- [86] J. Jortner, M. Bixon, J. Photochem. Photobiol. A **82**, 5 (1994).
- [87] P. M. Felker, J. A. Syage, W. R. Lambert, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **92**, 1 (1982).
- [88] H. Shou, J. C. Alfano, N. A. v. Dantzig, D. H. Levy, N. C. Yang, J. Chem. Phys. **95**, 711 (1991).
- [89] B. Wegewijs, T. Scherer, R. P. H. Rettschnick, J. W. Verhoeven, Chem. Phys. **176**, 349 (1993).
- [90] F. PiuZZi, A. Tramer, Chem. Phys. Lett. **166**, 503 (1990).
- [91] M. Castella, A. Tramer, F. PiuZZi, Chem. Phys. Lett. **129**, 105 (1988).
- [92] A. Amirav, M. Castella, A. Tramer, F. PiuZZi, J. Phys. Chem. **92**, 5500 (1988).
- [93] D.J. McGraw, J. W. Michaelson, J. M. Harris, J. Chem. Phys **86**, 1987 (2536).
- [94] Persönliche Mitteilung J. E. Braun.
- [95] A. L. Sobolewski, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. **250**, 428 (1996).
- [96] K.-T. Huang, J. R. Lombardi, J. Chem. Phys. **55**, 4072 (1971).
- [97] K. Siglow, Dissertation, Fachbereich für Chemie der Technischen Universität München (2000).
- [98] I. Holvan, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1992).
- [99] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods* (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [100] W. Demtröder, *Laser spectroscopy* (Springer, Berlin, 1988).

- [101] K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln* (Springer, Berlin, 1974).
- [102] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner, Stuttgart, 1985).
- [103] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy* (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [104] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 1991).
- [105] R. E. Helm, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1998).
- [106] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).
- [107] G. Berden, W. L. Meerts, D. F. Plusquellic, I. Fujita, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **104**, 3935 (1996).
- [108] P. A. Hepworth, J. McCombie, J. P. Simons, J. F. Pfanstiel, J. W. Ribblett, D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 341 (1996).
- [109] G. Berden, W. L. Meerts, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 405 (1994).
- [110] W. M. van Herpen, W. L. Meerts, A. Dynamus, *J. Chem. Phys.* **87**, 182 (1987).
- [111] G. Meijer, G. Berden, W. L. Meerts, *Chem. Phys.* **163**, 209 (1992).
- [112] M. Becucci, G. Pietraperzia, N. M. Lakin, E. Castellucci, Ph. Bréchnignac, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 87 (1996).
- [113] E. R. Kerstel, M. Becucci, G. Pietraperzia, E. Castellucci, *J. Chem. Phys.* **106**, 1318 (1997).
- [114] M. Becucci, N.M. Lakin, G. Pietraperzia, E. Castellucci, Ph. Bréchnignac, B. Coutant, P. Hermine, *J. Chem. Phys.* **110**, 9961 (1999).
- [115] R. Wallenstein, T. W. Hänsch, *Phys. Rev.* **A22**, 192 (1980).
- [116] R. Wallenstein, T. W. Hänsch, *Opt. Comm.* **14**, 353 (1975).
- [117] R. Neuhauser, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1993).
- [118] M. M. Salour, *Opt. Commun.* **22**, 202 (1977).
- [119] E. Riedle, R. Moder, H. J. Neusser, *Opt. Commun.* **43**, 388 (1982).
- [120] Herstellerhandbuch zum Laser CR 699-21 Ring Dye Laser, Fa. Coherent, Palo Alto Californien (1986).

- [121] E. Riedle, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1984).
- [122] H. Stepp, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1984).
- [123] E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **80**, 4686 (1984).
- [124] H. Sieber, E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **89**, 4620 (1988).
- [125] Persönliche Mitteilung E. Riedle.
- [126] G.C. Bjorklund, Opt. Lett. **5**, 15 (1980).
- [127] E. Hecht, *Optics* (Addison Wesley, Longman, 1974).
- [128] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergammon Press, Oxford, 1980).
- [129] H. Kogelnik, T. Li, Proc. IEEE, **54**, 1312 (1966).
- [130] F. K. Kneubühl, M. W. Sigrist, *Laser* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1974).
- [131] Herstellerhandbuch zur Turbomolekularpumpe TUP 2200, Fa. Balzers, Lichtenstein (1989).
- [132] R.V. Pound, Rev. Sci. Instrum. **17**, 490 (1946).
- [133] R.G. De Voe, R.G. Brewer, Phys.Rev. **30**, 2827 (1984).
- [134] J.L. Hall, Appl. Phys. Lett **39**, 680 (1981).
- [135] G.C. Bjorklund, M.D. Levenson, Phys.Rev. **24**, 166 (1983).
- [136] M.D. Levenson, W.E. Moerner, D.E. Horne, Opt. Lett. **8**, 108 (1983).
- [137] U. Grzeski, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (1985).
- [138] A. Schenzle, R.G. De Voe, R.G. Brewer, Phys.Rev. **25**, 2606 (1982).
- [139] V. Künnmann, Diplomarbeit, Institut für Quantenoptik der Universität Hannover (1996).
- [140] S. Sixt, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1991).
- [141] Th. Hellerer, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie der Technischen Universität München (1999).

- [142] Th. Grebner, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1992).
- [143] Persönliche Mitteilung G. Niedner-Schatteburg.
- [144] L. Lehr, Dissertation, Fachbereich für Chemie der Technischen Universität München (2000).
- [145] J.C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena: fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale* (Academic Press, London, 1996).
- [146] J.K. Renka, A.L. Gaeta, A. Baltuska, M.S. Pshenikovo, O.A. Wiersma, *Opt. Lett.* **22**, 1344 (1997).
- [147] E.S. Kintzel, C. Rempel, *Appl. Phys. B* **18**, 823 (1993).
- [148] R. Deich, F. Noack, W. Rudolph, V. Postovalos, *Solid State Comm.* **74**, 269 (1990).
- [149] R. Trebino, D.J. Kane, *Opt. Lett.* **18**, 823 (1993).
- [150] D.T. Reit, M. Pattget, C. McGowan, W.E. Sleat, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **22**, 233 (1997).
- [151] J.I. Dadap, G.B. Focht, D.H. Reitze, M.C. Downer, *Opt. Lett.* **16**, 499 (1991).
- [152] A.M. Strelsov, J.K. Ranka, A.L. Gaeta, *Opt. Lett.* **23** (1998).
- [153] U. Karrer, A. Dobner, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Physika States Solidi* **76** (1999).
- [154] U. Karrer, A. Dobner, O. Ambacher, M. Stutzmann, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 757 (2000).
- [155] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1993).
- [156] H. J. Neusser, Habilitation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1977).
- [157] S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules, Quantum Electronics, Principles and Applications* (Academic Press, New York, 1984).
- [158] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [159] E. Teller, *Hand- u. Jahrb. Chem. Phys.* **9**, 43 (1934).
- [160] D. R. J. Boyd, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **213**, 55 (1952).
- [161] G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem.* **B21**, 410 (1933).

- [162] G. Fischer, *Vibronic Coupling* (Academic press, London, 1984).
- [163] V. S. Letokhov, V. P. Chebotayev, *Nonlinear laser spectroscopy* (Springer, Berlin, 1977).
- [164] C.D. Cantrell, V.S. Letokhov, A.A. Makarov, *Coherent Nonlinear Optics* (M.S. Feld, V.S.Letokhov, Springer, Berlin, 1980).
- [165] G.S. Hurst, M.G. Payne, *Principles an Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy* (Adam Hilger, Bristol, 1988).
- [166] B.W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York, 1990).
- [167] N. B. Delone, V. P. Krainov, *Atoms in strong light fields* (Springer, Berlin, 1985).
- [168] H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik* (Springer, Heidelberg, 1994).
- [169] M. Göppert, *Naturwissenschaften* **17**, 932 (1929).
- [170] W.Kaiser, C.G.B. Garrett, *Phys.Rev. Lett.* **7**, 220 (1961).
- [171] R.M. Hochstrasser, J.E. Wessel, H.N. Sung, *J. Chem. Phys.* **60**, 317 (1974).
- [172] L. Wunsch, H. J. Neusser, E. W.Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **31**, 433 (1975).
- [173] P. R. Bunker, *Molecular symmetry and spectroscopy* (Academic Press, New York, 1979).
- [174] W.M. McClain, *J. Chem. Phys* **55**, 2789 (1971).
- [175] H.-P. Vogel, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1996).
- [176] F. Metz, W.E. Howard, L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A363**, 381 (1978).
- [177] G. Placzek, E. Teller, *Z. Phys.*, 209 (1943).
- [178] W. Gordy, R. L Cook, *Microwave molecular spectra* (Wiley-Interscience, New York, 1984).
- [179] B. Honig, J. Jortner, A. Szöke, *J. Chem. Phys.* **46**, 2714 (1967).
- [180] H. W. Kroto, *Molecular rotation spectra* (Wiley and Sons, London, 1975).
- [181] J.M. Hollas, *High Resolution Spectroscopy* (Butterworths, London 1982), S 212.
- [182] H. Sieber, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1990).

- [183] I. Panov (Ohio State University).
- [184] J. A. Hagemann, R. Wehrens, R. DeGleder, W. L. Meerts, L. M. C. Guggens, *J. Chem. Phys.* **113**, 7955 (2000).
- [185] C. A. Haynam, D. V. Brumbaugh, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **81**, 2282 (1984).
- [186] L. A. Philips, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **85**, 1327 (1984).
- [187] Y. R. Philips, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **91**, 5278 (1989).
- [188] S. L. Coy, M. P. Jacobson, R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **107**, 8357 (1997).
- [189] M. P. Jacobson, S. L. Coy, R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **107**, 8349 (1997).
- [190] R. G. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **106**, 896 (1997).
- [191] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 285 (1997).
- [192] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, V. Storm, D. Consalvo, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **52a**, 655 (1997).
- [193] R. M. Helm, H.-P. Vogel, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **108**, 4496 (1998).
- [194] R. M. Helm, H. J. Neusser, *Chem. Phys.* **239**, 33 (1998).
- [195] [166], S. 326ff.
- [196] R. Sussmann, R. Neuhauser, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **103**, 3315 (1995).
- [197] R. Neuhauser, R. Sußmann, H. J. Neusser, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3141 (1995).
- [198] H.J. Neusser, H. Krause, T.L. Grebner, R. Sussmann, R. Neuhauser, *SPIE* (1996).
- [199] R. Neuhauser, R. Sußmann, H. J. Neusser, *EQEC '94*, Amsterdam 1613 (1994).
- [200] [166], S. 1079f.
- [201] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical recipes in C: The art of scientific computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [202] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack, I.V. Hertel, *Z. Phys. D.* **36**, 349 (1996).
- [203] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **9**, 273 (1931).
- [204] H.J. Neusser, *Jahrbuch Akademie der Wissenschaften* (Vandenhoeck, Jahrbuch Akademie Göttingen, 1983).

- [205] P. R. Callis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 271 (1997).
- [206] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1546 (1978).
- [207] H.J. Neusser, *Ber. Bunsenges. Phys.chem.* **85**, 168 (1981).
- [208] H.J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **79**, 141 (1987).
- [209] L.S. Vasilenko, V.P. Chebotayev, A.V. Shishaev, *JETP Lett.* **12**, 1 (1970).
- [210] H.J. Neusser, *Chimia* **38**, 379 (1984).
- [211] H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Angew. Chemie* **104**, 269 (1992).
- [212] H.J. Neusser, R. Sußmann, A.M. Smith, E. Riedle, Th. Weber, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1252 (1992).
- [213] H. Sieber, E. Riedle, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 191 (1990).
- [214] G. Berden, T. Groot, T. van der Veldt, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **365**, 204 (1997).
- [215] H. Kato, K. Sawa, H. Kuwano, Sh.Kasahara, M. Baba and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.* **100**, 4798 (1998).
- [216] J.-I. Murakami, K. Kaya, M. Ito, *J. Chem. Phys.* **72**, 3263 (1980).
- [217] D. M. Sammeth, S. Yan, L. H. Spangler, P. R. Callis, *J. Phys. Chem.* **94**, 7340 (1990).
- [218] J. Pliva, A. S. Pine, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 209 (1982).
- [219] L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 216 (1976).
- [220] N. Gonohe, A. Shimitzu, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* **107**, 22 (1984).
- [221] K. Walter, U. Boesl, E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 261 (1989).
- [222] P. v. Unold, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1996).
- [223] L. Nygaard, I. Bjesen, T. Pedersen, J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.* **2**, 209 (1968).
- [224] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, E. Tannenbaum, *J. Chem. Phys.* **26**, 134 (1957).
- [225] S. Jans-Bürli, M. Oldani, A. Bauder, *Mol. Phys.* **68**, 1111 (1989).
- [226] E. D. Lipp and C. J. Seliskar, *J. Mol. Spectrosc.* **87**, 242 (1981).

- [227] G.H. Kirby, Mol. Phys. **19**, 289 (1970).
- [228] T. Cvitas, J.M. Hollas, G.H. Kirby, Molec. Phys., **19**, 305 (1970).
- [229] A.S. Abramson, K.G. Spears, S.A. Rice, J. Chem. Phys. **56**, 2291 (1971).
- [230] J. Christoffersen, J. M. Hollas, G. H. Kirby, Molec. Phys. **16**, 441 (1969).
- [231] J. Christoffersen, J. M. Hollas, G. H. Kirby, Proc. R. Soc. A. **307**, 97 (1968).
- [232] J. N. Murrell, *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules* (Methuen, London, 1963).
- [233] K. Kimura, S. Nagakura, Molec. Phys. **9**, 117 (1965).
- [234] B. P. Stoicheff, Can. J. Phys. **32**, 339 (1954).
- [235] J. H. Callomon, T. M. Dunn, I. M. Mills, Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A **259**, 499 (1966).
- [236] Th. Weber, A. von Bargaen, E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **92**, 90 (1990).
- [237] Th. Weber, A. M. Smith, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **175**, 79 (1990).
- [238] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **183**, 77 (1991).
- [239] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, Z. Phys. D **20**, 43 (1991).
- [240] Th. Weber, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **94**, 7689 (1991).
- [241] R. Nowak, J.A. Menapace, E.R. Bernstein, J. Chem. Phys. **89**, 1309 (1988).
- [242] S.M. Beck, M.G. Liverman, D.L. Monts, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. **70**, 232 (1979).
- [243] T. A. Stephenson, S. A. Rice, J. Chem. Phys. **81**, 1083 (1984).
- [244] R.L. Rosman, S.A. Rice, J. Chem. Phys. **86**, 3292 (1987).
- [245] K.H. Fung, H.L. Selzle, E.W. Schlag, Z. Naturforsch. **36a**, 1338 (1981).
- [246] K.H. Fung, W.E. Henke, T.R. Hays, H.L. Selzle, E.W. Schlag, J. Phys. Chem. **85**, 3560 (1981).
- [247] N. Gonohe, N. Suzuki, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, Chem. Phys. Lett. **94**, 549 (1983).
- [248] J.A. Menapace, E.R. Bernstein, J. Phys. Chem. **91**, 2533 (1987).

- [249] B. Kamke, W. Kamke, Z. Wang, E. Rühl, B. Brutschy, J. Chem. Phys. **86**, 2525 (1987).
- [250] Th. Brupbacher, A. Bauder, Chem. Phys. Lett. **173**, 435 (1990).
- [251] G.V. Hartland, B.F. Henson, V.A. Venturo, R.A. Hertz, P.M. Felker, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 1950 (1990).
- [252] M. Schmidt, M. Mons, J. Le Calvé, Chem. Phys. Lett. **177**, 371 (1991).
- [253] Th. Weber, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1991).
- [254] H. J. Neusser, H. Krause, Chem. Rev. **94**, 1829 (1994).
- [255] H. Krause, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1988).
- [256] K. Siglow, H.J. Neusser, Faraday Discuss. **115**, 245 (2000).
- [257] J. Kraitchman, Am. J. Phys. **21**, 17 (1953).
- [258] Persönliche Mitteilung U. Achatz.
- [259] W. G. Read, E. J. Campbell, G. Henderson, J. Chem. Phys. **78**, 3501 (1983).
- [260] [178], S. 609.
- [261] Y. Ohshima, H. Kohguchi, Y. Endo, Chem. Phys. Lett **184**, 21 (1991).
- [262] J.B. Hopkins, D.E. Powers, R.E. Smalley, J. Phys. Chem. **85**, 3739 (1981).
- [263] K. Rademann, B. Brutschy and H. Baumgaertel, Chem. Phys. **80**, 129 (1983).
- [264] F.M. Garforth, C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 417 (1948).
- [265] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1967).
- [266] C. S. Parmenter, Adv. Chem. Phys. **22**, 365 (1972).
- [267] W.A. Noyes, Jr; W.A. Mulac, D.A. Harter, J. Chem. Phys. **44**, 2100 (1966).
- [268] K.G. Spears, S.A. Rice, J. Chem. Phys. **55**, 5561 (1971).
- [269] L. Wunsch, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **32**, 210 (1975).
- [270] C.E. Otis, J.L. Knee, P.M. Johnson, J. Phys. Chem. **87**, 2232 (1983).

- [271] J.H. Callomon, J.E. Parkin, R. Lopez-Delgado, Chem. Phys. Lett. **13**, 125 (1972).
- [272] L. Wunsch, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Z. Naturforsch. **36a**, 1340 (1981).
- [273] D.B. Moss, C.S. Parmenter, J. Phys.Chem. **90**, 1011 (1986).
- [274] R.J. Longfellow, D.B. Moss, C.S. Parmenter, J. Chem. Phys. **92**, 5438 (1988).
- [275] E. Riedle, Th. Weber, U. Schubert, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **93**, 967 (1990).
- [276] E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, S. H. Lin, J. Phys. Chem. **88**, 198 (1984).
- [277] A. Helman, R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **99**, 5002 (1993).
- [278] A. Helman, R.A. Marcus, J. Chem. Phys. **99**, 5011 (1993).
- [279] M. Sumitami, D.V. O'Connor, Y. Takagi, N. Nakashima, K. Kamogawa, Y. Udagawa, K. Yoshihara, Chem. Phys. **93**, 357 (1985).
- [280] U. Schubert, E. Riedle, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **84**, 6182 (1986).
- [281] E. Riedle, Habilitation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1990).
- [282] Y. Achiba, A. Hiraya, K. Kimura, J. Chem. Phys. **80**, 6047 (1984).
- [283] A. Kiermeier, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1988).
- [284] T. Suzuki, M. Ito, J. Chem. Phys., **91**, 4564 (1989).
- [285] M.Y. Prais, D.F. Heller, K.F. Freed, Chem. Phys., **6**, 331 (1974).
- [286] A.S. Abramson, K.Y. Spears, S.A. Rice, J. Chem. Phys., **56**, 2291 (1972).
- [287] J.W. Perry, N.F. Scherer, A.H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **103**, 1 (1983).
- [288] P.M. Felker, S.H. Zewail, Chem. Phys. Lett. **108**, 303 (1984).
- [289] P.M. Felker, A.H. Zewail, J. Phys. Chem. **88**, 6106 (1984).
- [290] M. Stockburger, Z. Phys. Chem. **35**, 179 (1962).
- [291] N. Krause, *Metallorganische Chemie: Selektive Synthesen mit metallorganischen Verbindungen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996).
- [292] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1993).

- [293] K. Latzel, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1998).
- [294] M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, *J. Mol. Struct.* **480**, 207 (1998).
- [295] L. Banares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, *J. Chem. Phys.* **108**, 5799 (1998).
- [296] S.A. Trushin, W. Fuss, K.L. Kompa, W.E. Schmid, *J. Phys. Chem.* **104**, 1997 (2000).
- [297] S.K. Kim, S. Pedersen, A.H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 500 (1995).
- [298] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature* **168**, 1039 (1951).
- [299] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes* (VCH, Weinheim, New York, 1995).
- [300] A.T. Armstrong, F. Smith, E. Elder, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **46**, 4321 (1967).
- [301] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **85**, 3026 (1981).
- [302] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **74**, 11 (1980).
- [303] P.C. Engelking, *Chem. Phys. Lett.* **74**, 207 (1980).
- [304] Y. Nagano, Y. Achiba, K. Kimura, *J. Phys. Chem.* **90**, 1288 (1986).
- [305] H.T. Liou, Y. Ono, P.C. Engelking, J.T. Moseley, *J. Phys. Chem.* **90**, 2888 (1986).
- [306] H.T. Liou, P.C. Engelking, Y. Ono, J.T. Moseley, *J. Phys. Chem.* **90**, 2892 (1986).
- [307] U. Ray, H.Q. Hui, Z. Zhang, W. Schwarz, M. Vernon, *J. Chem. Phys.* **90**, 4248 (1989).
- [308] J. Opitz, P. Härter, *Int. J. Mass. Spec. Ion. Proc.* **121**, 183 (1992).
- [309] J.E. Braun, H.J. Neusser, P. Härter, M. Stöckl, *J. Phys. Chem.* **104**, 2013 (2000).
- [310] K.E. Lewis, G.P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4650 (1984).
- [311] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **71**, 71 (1977).
- [312] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1970 (1954).
- [313] S.-J. Han, M.C. Yang, C.H. Hwang, D.H. Woo, J.R. Hahn, H.Kang, Y. Chung, *Int. J. Mass. Spec.* **181**, 59 (1998).
- [314] R. Bär, Th. Heinis, Ch. Nager, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 440 (1982).
- [315] S. Barfuss, K.-H. Emerich, W. Hirschwald, P. A. Dowben, N. M. Boag, *J. Org. Chem.* **391**, 209 (1990).

- [316] G. M. Begun, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **58**, 2271 (1973).
- [317] G. D. Flesch, G. A. Junk, H. J. Svec, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1102 (1972).
- [318] J.-P. Puttemans, A. Hanson, *Ing. Chim.* **53**, 17 (1971).
- [319] J. Muller, L. D'Or, *J. Organometal. Chem.* **10**, 313 (1967).
- [320] M. F. Ryan, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am Chem. Soc.* **114**, 8611 (1992).
- [321] J. W. Rabalais and L.O.Werme, T. Bergmark, L.Karlsson, M. Hussain, K. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **57**, 1185 (1972).
- [322] V. K. Adamchuk, A. B. Dmitriev, G. V. Prudnikova, L. S. Sorokin, *Opt. Spectrosc.* **33**, 191 (1972).
- [323] G. Huttner, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.* **8**, 299 (1967).
- [324] A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano, G. Innorta, *J. Organometal. Chem.* **7**, 473 (1967).
- [325] C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **19**, 327 (1980).
- [326] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 1847 (1972).
- [327] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, G. H. King, A. F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **70**, 356 (1974).
- [328] L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3689 (1955).
- [329] C. Grun, C. Weickhardt, J. Grottemeyer, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 197 (1996).
- [330] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grottemeyer, *Eur. Mass Spectrom.* **2**, 151 (1996).
- [331] W. Dietz, H.J. Neusser, U. Boesl, E.W. Schlag, S.H. Lin, *Chem. Phys.* **66**, 105 (1982).
- [332] S. Pignataro, F. P. Lossing, *J. Organometal. Chem.* **10**, 531 (1967).
- [333] W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions* (Academic Press, New York, 1973).
- [334] National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov>, (2000).
- [335] T. Vondrak, *Polyhedron* **4**, 1271 (1985).
- [336] A. M. Al-Saeed, E. A. Seddon, K. R. Seddon, A. A. Shimran, S. Tompkins, M. C. Grossel, J. P. Knychala, *J. Organometal. Chem.* **347**, C25 (1988).

- [337] M. Rosenblum et al, J. Am .Chem. Soc. **85**, 316 (1963).
- [338] R.A. Marcus, O.K. Rice, J. Phys. Colloid. Chem. **55**, 894 (1951).
- [339] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, Angew. Chem. **73**, 695 (1961).
- [340] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, A. Siemiarczuk, D. J. Cowley, W. Baumann, Nuov. J. Chim. **3**, 443 (1979).
- [341] U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, J. Phys. Chem. **95**, 2013 (1991).
- [342] W. Schuddeboom, St. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinbos, W. Kuehnle, K. A. Zachariasse, J. Phys. Chem. **96**, 10909 (1992).
- [343] Y. V. Ilíchev, W. Kühnle and K. A. Zachariasse, J. Phys. Che.m. A **102**, 5670 (1998).
- [344] A. L. Sobolewski, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. **259**, 119 (1996).
- [345] A. Mordzinski, A. L. Sobolewski, D. H. Levy, J. Phys. Chem. A **101**, 8221 (1997).
- [346] C. Chudoba, A. Kummrow, J. Dreyer, J. Stenger, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, K.A. Zachariasse, Chem. Phys. Lett. **309**, 357 (1999).
- [347] K. Sakota, K. Nishi, K. Ohashi, H. Sekiya, Chem. Phys. Lett. **322**, 407 (2000).
- [348] U. Dahmen, W. Stahl, H. Dreizler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **98**, 970 (1994).
- [349] J. Casado, L. Nygaard, G. O. Sørensen, J. Mol. Struct. **8**, 211 (1971).
- [350] L. Chia, L. Goodman, J.G. Philis, J. Chem. Phys. **79**, 593 (1983).
- [351] P.J. Thistlethwaite, Aust. J. Chem. **30**, 1595 (1977).
- [352] T. H. Tan, P. J. Thistlethwaite, J. Chem. Phys. **58**, 4408 (1973).
- [353] E. Riedle, Th. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **91**, 4555 (1989).
- [354] U. Schubert, E. Riedle, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **90**, 5994 (1989).
- [355] T.G. Wright, S.I. Panov, T.A. Miller, J. Chem. Phys **102**, 4793 (1995).
- [356] E. B. Wilson Jr., Phys. Rev. **45**, 706 (1934).
- [357] R.C. Hirt, J.P. Howe, J. Chem. Phys. **16**, 480 (1948).
- [358] L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **66**, 386 (1977).

- [359] J.H.S. Green, *Spectrochim. Acta* **17**, 607 (1961).
- [360] R.J. Jakobsen, *Spectrochim. Acta* **21**, 127 (1965).
- [361] R. Vasudev, J.C.D. Brand, *J. Mol. Spec.* **75**, 288 (1979).
- [362] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
- [363] J. C. D. Brand, P. D. Knight, *J. Mol. Spectrosc.* **36**, 328 (1970).
- [364] K.-T. Huang, J.R. Lombardi, *J. Chem. Phys.* **55**, 4072 (1971).
- [365] U. Dahmen, W. Stahl, and H. Dreizler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 970 (1994).
- [366] S. Melandri, D. Consalvo, W. Caminati, P.G. Favero, *J. Chem. Phys.* **111**, 3874 (1999).
- [367] K. Sakota, K. Nishi, K. Ohashi, H. Sekia, *Chem. Lett.* **6**, 618 (2000).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Auswirkung der molekularen Schwingungsstruktur auf den IVR-Prozeß.	17
2.2	Schematische Darstellung eines konischen Schnittes nach [35].	19
2.3	Isomerisierung von elektronisch angeregtem Benzol.	21
3.1	Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur.	28
3.2	Schematischer Aufbau der Ionenoptik.	29
3.3	Schematischer Aufbau des Lasersystems zur Erzeugung Fourier-transform-limitierter Laserpulse im ultravioletten Spektralbereich.	33
3.4	Schematischer Aufbau zur Zwei-Photonen Spektroskopie in einem gekühlten Molekularstrahl.	38
3.5	Darstellung der Konstruktion eines externen Resonators.	39
3.6	Transmissionssignal des Resonators, der aus zwei extrem hochreflektierenden Ringlaserspiegeln besteht.	42
3.7	Momentaufnahme zur Darstellung der Amplitudenänderung der Seitenbänder von phasenmoduliertem Laserlicht nach Reflexion bzw. Transmission durch ein FPI.	44
3.8	Berechneter Frequenzverlauf des demodulierten Reflexionssignals nach [138]. . .	45
3.9	Transmissions- und Diskriminatorsignal der Resonators (Finesse: 210).	46
3.10	Transmissions- und Diskriminatorsignal des Resonators (Finesse: 60).	47
3.11	Langzeitstabilisierung des Resonators.	49
3.12	Darstellung des Resonators, der auf die Laserwellenlänge stabilisiert ist.	51

3.13	Schematischer Aufbau des fs-Lasersystems und der Molekularstrahlapparatur. . .	55
3.14	Interferometrische Autokorrelation 2 nd Ordnung der IR fs-Lichtpulse (790 nm). . .	59
3.15	Interferometrische Autokorrelation 1 st Ordnung der UV fs-Laserpulse ($\lambda = 268$ nm).	60
3.16	Kreuzkorrelation der beiden UV fs-Laserpulse.	61
4.1	Energieniveaus des asymmetrischen Rotors.	76
4.2	Energieschema des Pump-Probe Experiments für ein Drei-Niveau System.	80
4.3	Berechnete Ionensignale für das in Abb. 4.2 dargestellte Energieschema als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probe Puls mit einer Pulslänge von 200 fs.	84
4.4	Berechnete Dynamik der Besetzung der Zustände $ 1\rangle$ und $ 2\rangle$, die durch ein starkes Laserfeld miteinander gekoppelt sind.	85
4.5	Berechnetes Ionensignale des Mutter Kations und eines Fragment-Ions.	87
5.1	Übersichtsspektrum von Benzol bei einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1} . . .	93
5.2	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol (\uparrow).	95
5.3	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol (\odot).	96
5.4	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des $14_0^1 1_0^1$ Übergangs von Benzol (\odot).	98
5.5	Vergleich der experimentellen Zwei-Photonen Spektren des 14_0^1 Übergangs von Benzol bei 300 K und 12 K.	100
5.6	Breite der $J_K=6_3$ Linie von Benzol im Molekularstrahl.	101
5.7	Mit externer Kavität aufgezeichnetes rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Benzol. . .	103
5.8	Darstellung der experimentell bestimmten Rotationstemperatur als Funktion des Abstands zwischen Wechselwirkungszone und Austrittsöffnung der Düse.	104

5.9	Zwei-Photonen Übersichtsspektrum von Fluorbenzol bei einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1}	106
5.10	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Fluorbenzol (\uparrow).	107
5.11	Mit externer Kavität aufgezeichnetes rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs von Fluorbenzol.	109
5.12	Struktur von Fluorbenzol.	112
5.13	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs des Benzol-Ar-Clusters (\odot).	116
5.14	Struktur des Benzol-Ar-Clusters.	118
5.15	Struktur des Benzol-N ₂ -Clusters.	120
5.16	Zwei-Photonen Übersichtsspektrum des Benzol-N ₂ -Clusters mit einer spektralen Auflösung von 0.15 cm^{-1} in der Umgebung des elektronischen Ursprungs.	124
5.17	Rotationsaufgelöstes Zwei-Photonen Spektrum des isotropen ($\Delta K=0$) Q-Zweigs ($\Delta J=0$) des 14_0^1 Übergangs des Benzol-N ₂ -Clusters (\odot).	126
6.1	Ein-Farben resonanzverstärkte Zwei-Photonen Ionisations Spektrum von C ₆ H ₆	133
6.2	Ein-Farben resonanzverstärktes Zwei-Photonen Ionisations Spektrum von C ₆ D ₆	135
6.3	Stufenförmiges Ansteigen des gemessenen Ionenstroms bei einer Pump-Probe Anregung des 6^1 Zustands.	137
6.4	Pump-Probe Signal des 7^1 und $6^1 1^3$ Zustands von C ₆ H ₆	139
6.5	Pump-Probe Signal des $7^1 1^1$ und $6^1 1^4$ Zustands von C ₆ H ₆	140
6.6	Pump-Probe Signal der simultan angeregten $6^1 1^3$ und des $7^1 1^1$ Zustände von C ₆ D ₆	142
6.7	Pump-Probe Signal der simultan angeregten $6^1 1^4$ und des $7^1 1^2$ Zustände von C ₆ D ₆	143
6.8	Schematische Darstellung des Ionisationsverhaltens von hellen und dunklen Zuständen.	145
7.1	Die Struktur der Ferrocenderivate Ferrocen und [3]-Ferrocenophan.	153
7.2	Nanosekunden und Femtosekunden Mehr-Photon Massenspektren von Ferrocen.	157

7.3	Energieschema für Anregungswege von Ferrocen mit UV fs-Laserpulsen.	159
7.4	Femtosekunden Mehr-Photon Massenspektren von [3]-Ferrocenophan.	163
7.5	Pump-Probe Messungen der Ferrocen Kationen und deren Fragment FeCp^+ mit $\lambda_{pu} = 244 \text{ nm}$ und $\lambda_{pr} = 272 \text{ nm}$	167
7.6	Pump-Probe Messungen der Ferrocen Kationen und deren Fragment FeCp^+ mit $\lambda_{pu} = 237 \text{ nm}$ und $\lambda_{pr} = 257 \text{ nm}$	168
7.7	Pump-Probe Messungen des Ferrocen Fragments Fe^+ mit $\lambda_{pu} = 237 \text{ nm}$ und $\lambda_{pr} = 257 \text{ nm}$	170
7.8	Pump-Probe Messungen der [3]-Ferrocenophan Kationen und deren Fragment Fe^+ mit $\lambda_{pu} = 244 \text{ nm}$ und $\lambda_{pr} = 272 \text{ nm}$	171
8.1	Schwingungsaufgelöste Ein- und Zwei-Photonen Spektren von Benzonitril im gekühlten Molekularstrahl.	181
8.2	Zwei-Photonen Fluoreszenz Anregungs-Spektrum des 27_0^1 Übergangs mit unterschiedlichen polarisierten Photonen.	184
8.3	Vergleich der zusätzlich zu den beiden Ursprüngen mitangeregten totalsymmetrischen Schwingungen im Zwei-Photonen Spektrum von Benzonitril.	186
8.4	Definition der Hauptträgheitsachsen im Benzonitril-Monomer	190
8.5	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergang in Benzonitril.	193
8.6	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 11_0^1$ Übergang in Benzonitril.	194
8.7	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 31_0^1$ Übergang in Benzonitril.	195
8.8	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$ Übergang in Benzonitril-Wasser.	197
8.9	Struktur des Benzonitril-Wasser-Clusters.	198
8.10	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 31_0^1$ Übergang in Benzonitril-Wasser.	200
8.11	Hochaufgelöster $S_1 \leftarrow S_0, 11_0^1$ Übergang in Benzonitril-Wasser.	201

Tabellenverzeichnis

3.1	Charakteristika des fs-Lasersystems.	56
4.1	Tensorformen der Zwei-Photonen Übergangsmatrix verschiedener Symmetrien für Moleküle der Punktgruppe D_{2h} und D_{6h}	70
4.2	Auswahlregeln für Zwei-Photonen Absorption in Molekülen verschiedener Punktgruppen.	71
4.3	Auswahlregeln für Ein-Photonen Absorption in Molekülen verschiedener Punktgruppen.	72
4.4	Geometriefaktoren C_0 , C_1 und C_2 für verschiedene Polarisationsrichtungen der zwei absorbierten Photonen.	74
5.1	Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren verschiedener Schwingungsbanden von Benzol.	97
5.2	Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, der Rotationstemperatur und der Bandenursprünge aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren von Fluorbenzol.	110
5.3	Strukturdaten von Fluorbenzol	113
5.4	Zusammenstellung der Werte der Rotationskonstanten, der Rotationstemperatur und des Bandenursprungs aus der Analyse der dopplerfreien Zwei-Photonen Spektren des Benzol-Ar-Clusters.	117
5.5	Vergleich der Rotverschiebungen der Benzol-Ar- und Benzol-N ₂ -Cluster, die bei verschiedenen Ein- und Zwei-Photonen Übergängen bestimmt wurden.	125

6.1	Übersicht über die Anregungswellenlängen und der Überschußenergien der Schwingungsbanden von C_6H_6 und C_6D_6	134
6.2	Vergleich der Schwingungsenergien, der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsenergie und des adiab. Ionisationspotentials von protoniertem und deuteriertem Benzol.	135
6.3	Gemessene Zerfallszeiten der Schwingungszustände von C_6H_6 und C_6D_6 im S_1 . .	141
7.1	Literaturwerte der appearance energy der Fragment-Ionen von Ferrocen	158
7.2	Literaturwerte der Ionisationsenergien von Ferrocen und einiger seiner Fragmente	161
8.1	Schwingungsenergien der induzierenden Schwingungen ν_6 und ν_{14} (Wilson's Notation [356]) im S_1 für Benzol, monosubstituierte Benzole und Benzonitril. . .	180
8.2	Notationen, Frequenzen und Symmetrien der Schwingungen im S_1 von Benzonitril.	182
8.3	Zusammenstellung der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge von Benzonitril für verschiedenen Schwingungen.	191
8.4	Zusammenstellung der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangsfrequenzen verschiedener Schwingungsbanden in Benzonitril-Wasser und deren Differenz zu den entsprechenden Monomer Übergängen.	199
8.5	Zusammenstellung der Rotationskonstanten, Rotationstemperaturen und der Bandenursprünge von Benzonitril-Wasser für verschiedenen Schwingungen.	202
8.6	Vergleich der UV Linienbreiten von Benzonitril und Benzonitril-Wasser verschiedener Schwingungsbanden.	203

Eigene Veröffentlichungen

I.B. Gornushkin, M. Clara, B.W. Smith, J.D. Winefordner, U. Panne, R. Niessner
Time-resolved resonance shadow imaging of laser-produced lead and tin plasmas
Spectrochimica Acta B **52**, 1617 (1997).

D.A. Rusak, M. Clara, E.E. Austin, K. Visser, R. Niessner, B.W. Smith, J.D. Winefordner
Investigation of the Effect of Target Water Content on a Laser-Induced Plasma
Appl. Spectrosc. **51**, 1628 (1997).

U. Panne, C. Haisch, M. Clara, R. Niessner
Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics
Spectrochimica Acta B **53**, 1957 (1998).

U. Panne, M. Clara, C. Haisch, R. Niessner
Analysis of glass and glass melts during the vitrification of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II: Process analysis
Spectrochimica Acta B **53**, 1969 (1998).

R.M. Helm, M. Clara, Th.L. Grebner, H.J. Neusser
Hydrogen Bonding in the Indole-Water Complex: A High Resolution UV Study of the Hydrogen Donor Conformer
J. Phys. Chem. **102**, 3268 (1998).

M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser
Doppler-free two-photon spectroscopy of benzene in a cold supersonic beam
Z. Phys. Chemie **214**, 493 (2000).

M. Clara, Th. Hellerer, H. J. Neusser
Fast Decay of High Vibronic S_1 States in Gas Phase Benzene
Appl. Phys. B **71**, 431 (2000).

M. Clara, H. J. Neusser
Ultrafast Dissociation Dynamics of Ferrocene and [3]-Ferrocenophan
J. Phys. Chem. A, submitted.

M. Clara, J.E. Braun, Th. Hellerer, H.J. Neusser

Femtosecond Laser Mass Spectroscopy of Ferrocenes: Photochemical Stabilization by Bridged Cyclopentadienyl rings?

Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., **203**, 71 (2000).

M. Clara, K. Siglow, H.J. Neusser

Two-Photon Spectroscopy of Jet-Cooled Benzonitrile: New results for a Charge Transfer Molecule

Z. Phys. Chemie, in press.

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. J. Neusser, danke ich sehr herzlich für die engagierte Betreuung, die vielseitige Themenstellung, die zahlreichen fachübergreifenden Anregungen und Diskussionen und das rege Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. E. W. Schlag danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und die Schaffung einer innovativen Arbeitsumgebung.

Besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Phys. Th. Hellerer, der es verstand, im Rahmen seiner Diplomarbeit seinen Kopf durchzusetzen und somit wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit lieferte.

Dem 'anderen letzten Mohikaner' der Hochauflösungsspektroskopie, Herrn Dr. K. Siglow, möchte ich für seine freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Seine bewundernswerte Geduld beim Justieren der Laser und die wichtigen gemeinsamen, nikotingefüllten Pausen ermöglichten erst diese Arbeit.

Herrn Dr. R. M. Helm möchte ich für die hervorragende Zusammenarbeit danken, zu der Zeit als ich noch ein hochmotivierter Jungdoktorand war. Seine ausführlich dokumentierten Programme waren ein geeignetes Werkzeug zur Interpretation der Spektren. Auch Herr Dr. R. Neuhauser, der mir bei manchem Bier durch viele motivierende Anregungen geholfen hat, sei an dieser Stelle erwähnt. Herrn Dr. L. Lehr danke ich für die gute Zusammenarbeit im Femto-Labor und den Herren aus dem Nachbarlabor Dipl. Phys. J. Braun, Dipl. Phys. W. Auchter und Dr. Th. Grebner für die kollegiale Zusammenarbeit.

An dieser Stelle sollen die, die sich selbst Knechte nennen, aber eigentlich Praktikanten sind, nicht vergessen werden. Ihre chemisch orientierte Sichtweise hat zur Lösung mancher Probleme beigetragen und zur Belebung des Instituts geführt.

Ein besonderer Dank gilt auch der elektronischen Werkstatt. Herr A. Müller und Herr M. Wiedemann hatten stets ein offenes Ohr für meine Fragen. Herrn A. Geiger sei an dieser Stelle besonders gedankt, da die Stabilisierungseinheit des externen Resonators ohne seine zeitintensive Hilfe nicht realisierbar gewesen wäre. Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstätten des Physik Departements soll für die konstruktive Realisierung des Resonators gedankt sein.

Meinen zwar fachfremden aber äußerst genauen Lektoren Andrea und Stroh danke ich für ihre Geduld beim lesen dieses Machwerks.

Ganz besonders verbunden bin ich Nici, Maria, Stroh, August und meinen Eltern für die Unterstützung während der Jahre meiner Ausbildung.