

Photodissoziation von Polyhalogenmethanen in Fluiden: Kurzzeitdynamik und Mechanismen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Philipp Wagener
aus Hameln

Göttingen 2008

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. D. Schwarzer

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2008

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Reaktionsdynamik in Lösung	5
2.1 Der Käfigeffekt	7
2.2 Vom Diffusionsmodell zum kinematischen Käfigeffekt	8
2.3 Solvation in überkritischen Lösungsmitteln	12
3 Die Polyhalogenmethane	15
3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften	15
3.2 Photodissoziation der Polyhalogenmethane in der Gasphase	16
3.2.1 Diiodmethan	17
3.2.2 Chloriodmethan	18
3.2.3 Bromiodmethan	19
3.2.4 Iodoform	20
3.2.5 Zwei-Photonen-Photodissoziation der Polyhalogenmethane	21
3.3 Photodissoziation von Iodmethan der Gasphase	23
3.4 Primäre Photofragmente	26
3.5 Photodynamik und -isomerisierung in der kondensierten Phase	29
3.5.1 Photoisomerisierung in Matrixumgebung	29
3.5.2 Photodynamik in fluiden Lösungsmitteln	30
3.5.3 Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie in Lösung	34
4 Experimentelle Technik	37
4.1 Das UV/VIS-Lasersystem	37
4.1.1 Clark MXR-CPA 2001	39
4.1.2 NOPA	40
4.1.3 Erzeugung der Dritten Harmonischen (THG)	41
4.1.4 TOPAS	42
4.1.5 Interferometer	43
4.1.6 Datenaufnahme	43
4.1.7 Hochdrucksystem	45
4.2 Das IR-Lasersystem	46
4.2.1 Ti:Sa Laser	46
4.2.2 Erzeugung der IR-Probepulse	47
4.2.3 Das IR-Spektrometer	48

4.3	Probenpräparation	50
4.3.1	Messungen in überkritischen Fluiden	50
4.3.2	Messungen in flüssigen Lösungsmitteln	50
4.3.3	Messungen von Iodmethan in flüssigen Lösungsmitteln	51
4.4	Anpassung der experimentellen Daten	51
4.5	Verwendete Chemikalien	55
5	Experimentelle Ergebnisse	57
5.1	Diiodmethan	57
5.1.1	Druckabhängige Messungen bei 340 nm Anregung	58
5.1.2	Zeitaufgelöste Spektren bei 340 nm Anregung	59
5.2	Bromiodmethan	61
5.2.1	Zeitaufgelöste Spektren bei 258 nm Anregung	64
5.2.2	Druckabhängige Messungen bei 288 nm Anregung	65
5.3	Iodoform	66
5.3.1	Zeitaufgelöste Spektren bei 365 nm Anregung	70
5.3.2	Druckabhängige Messungen bei variabler Anregungswellenlänge	72
5.3.3	Variation des Fokusvolumens	74
5.4	Chloriodmethan	76
5.5	Iodmethan	80
5.5.1	Stationäre Absorptionsspektren	80
5.5.2	fs-UV-Pump/UV-Probemessungen in Lösung	81
5.5.3	fs-UV-Pump/VIS-Probemessungen in Lösung	86
5.5.4	fs-UV-Pump/IR-Probemessungen in Lösung	87
6	Diskussion	91
6.1	Ultrakurzzeitdynamik der Photoisomerisierung von Polyhalogenmethanen	91
6.1.1	Beteiligte Spezies im Ultrakurzzeitbereich	92
6.1.2	Bildung von Ladungstransferkomplexen	94
6.2	Isomerisierungsgeschwindigkeit	99
6.2.1	Spektrale Dynamik in überkritischen Lösungsmitteln	100
6.2.2	Anregungswellenlängenabhängigkeit der Isomerisierung	106
6.2.3	Dichteabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{iso}	107
6.3	Quantenausbeute	112
6.4	Spezielle Fälle	115
6.4.1	Isomerisierung und Zerfall von Chloriodmethan	115
6.4.2	Photodynamik von Bromiodmethan nach 258 nm Anregung	118
6.4.3	Photoinduzierte Heterolyse von Iodoform in Lösung	119
6.4.4	Niederdruckmessungen von Iodoform in überkritischem Kohlenstoffdioxid	124
6.5	Geminale Rekombination der Polyhalogenmethane	127
6.6	Photodynamik von Iodmethan	129
6.6.1	Bildung von CTTS-Komplexen	129
6.6.2	Quantenausbeuten der CTTS-Komplexe	132
6.6.3	Dynamik nach Zwei-Photonen-Absorption	133

6.6.4	Dynamik des solvatisierten Elektrons	138
6.6.5	Kurzzeitdynamik von Iodmethan nach Photoionisation in Lösung	140
6.6.6	Diffusive und nicht-diffusive Rekombination solvatisierter Elektro- nen und Kationen	145
6.6.7	Geminale Rekombination von Iodmethan in Lösung	153
6.6.8	Zusammenfassung der photoinduzierten Dynamik von Iodmethan in Lösung	155
7	Ausblick	159
7.1	Theoretische Modellierung durch quantenchemische Rechnungen	159
7.2	Zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie	160
A	Anpassungsparameter der Meßdaten	163
B	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Chemikalien	171
	Abbildungsverzeichnis	173
	Tabellenverzeichnis	177
	Literaturverzeichnis	179

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit Hilfe der Pump/Probe-Femtosekundenspektroskopie der molekulare Mechanismus der photoinduzierten Dynamik und Isomerisierung von Polyhalogenmethanen in überkritischer und flüssiger Lösung untersucht. Dazu wurde die transiente Absorption verschiedener halogener Methanverbindungen (CH_2I_2 , CHI_3 , CH_2BrI , CH_2ClI sowie CH_3I) unter variablen Bedingungen in Lösung gemessen. Durch die Verwendung überkritischer Lösungsmittel konnte dabei ein weiter Dichtebereich zwischen verdichteter Gasphase und Flüssigkeit abgedeckt werden.

Eine Anregung in die erste Absorptionsbande der untersuchten Polyhalogenmethane (CH_2I_2 , CH_2BrI , CH_2ClI und CHI_3) führt zu einer Fragmentierung in ein Iodatom und ein CH_2X bzw. CHI_2 -Radikal. Im Gegensatz zur Gasphase können die Photofragmente im Lösungsmittelkäfig lange genug zusammengehalten werden, um eine X-I-Bindung und somit ein CHYX-I -Isomer ($\text{Y} = \text{H, I, X} = \text{I, Br, Cl}$) zu bilden. Dazu bilden die im Lösungsmittelkäfig gefangenen Photofragmente sehr schnell (< 200 fs) einen CT-Komplex (engl. *charge-transfer*-Komplex), der aufgrund seiner charakteristischen, extrem breitbandigen Absorption identifiziert wurde. Die Rekonstruktion zeitaufgelöster Spektren aus transienten Absorptionsmessungen zeigt anschließend das charakteristische Verhalten der Relaxation einer schwingungsangeregten Spezies. Diese Schwingungsenergielaxation konnte als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Isomerbildung identifiziert werden, da die primären Photofragmente mit einer hohen Überschussenergie gebildet werden und die Dissoziationsenthalpie des resultierenden CHYX-I -Isomers nur gering ist. Eine Anregung mit kürzerer Wellenlänge und somit höherer Überschussenergie der Photofragmente bewirkte eine langsamere Bildungsgeschwindigkeit des Isomers, wobei der Effekt beim CH_2I_2 im Vergleich zum CHI_3 wesentlich ausgeprägter ist. Diese Beobachtung konnte mit der Postulierung eines schnellen Vergleichgewichts zwischen CT-Komplex und lösungsmittelseparierten Photofragmenten zufriedenstellend erklärt werden. Die nicht-lineare Dichteabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Isomerbildung setzt sich dabei aus der Dichteabhängigkeit ihrer Teilschritte zusammen.

Die Quantenausbeute der Isomerbildung verläuft bei ausreichend hohen Dichten linear zur Lösungsmitteldichte. Dieses deutet auf einen rein kinematischen Käfigausbruch der Photofragmente direkt nach der Photodissoziation hin. Eine spätere, diffusionskontrollierte Separation der Photofragmente spielt nur bei niedrigen Dichten eine Rolle.

Die Photodynamik von CH_3I in Lösung unterscheidet sich stark von der der anderen untersuchten Polyhalogenmethane. Im Vergleich zu diesen findet keine Isomerisierung

innerhalb des Lösungsmittelkäfigs statt, da im Molekül lediglich ein Iodatomb zur Verfügung steht. Im Falle des CH_3I muß zwischen einer Ein-Photonen- und einer Zwei-Photonen-Absorption unterschieden werden. Die Ein-Photonen-Absorption führt zu einer Dissoziation in ein CH_3 -Radikal und ein Iodatomb, welches sehr schnell (< 200 fs) einen CT-Komplex mit einem Lösungsmittelmolekül bildet. Diese Bildung eines CTTS-Komplexes (engl. *charge transfer to solvent complex*) konnte in Methanol, Acetonitril und Methylcyclohexan mit einer Quantenausbeute von $\Phi \sim 0,1$ nachgewiesen werden. In *n*-Perfluorhexan findet aufgrund des hohen Ionisierungspotentials des Lösungsmittels keine CTTS-Bildung statt. Die Aufnahme zeitaufgelöster IR-Spektren in CD_3CN zeigte, daß ein kleiner Anteil der primären Photofragmente innerhalb von etwa 40 ps geminal rekombiniert.

Die Zwei-Photonen-Absorption von CH_3I bewirkt eine Photoionisierung, dabei wird ein freies Elektron in Lösung abgegeben, welches innerhalb einiger Pikosekunden solvatisiert wird. Die Solvationsdynamik des freien Elektrons ließ sich dabei durch Messung der transienten Absorption beobachten. Nach thermischer Äquilibration wird das Elektron sehr schnell (< 200 fs) in einer „Falle“ aus elektrostatisch günstig ausgerichteten Lösungsmittelmolekülen im angeregten Zustand p' gefangen. Dieser relaxiert mit einer lösungsmittelabhängigen Zeitkonstante von etwa 2 ps in den modifizierten Grundzustand s'' . Dabei konnte eine Emissionsbande um 400 nm durch stimulierte Emission zwischen dem p' - und s'' -Zustand nachgewiesen werden. Nach Abschluß der Solvation im s'' -Zustand findet eine diffusiv gesteuerte nicht-geminale Rekombination der solvatisierten Elektronen und Kationen in unpolaren Lösungsmitteln wie Methylcyclohexan statt. Eine Simulation der diffusiven Rekombination mit Hilfe der Smulochowski-Gleichung zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

In polaren Lösungsmitteln wie Methanol und Acetonitril konnte aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Ladungsträger keine diffusive Rekombination beobachtet werden. Stattdessen findet innerhalb von etwa 30 ps teilweise eine geminale Rekombination der primären Ladungsträger statt.

1 Einleitung

Zum Verständnis chemischer Reaktionen ist eine Untersuchung der Reaktionsdynamik auf der Ebene von Elementarreaktionen (wie z. B. Dissoziationen, Rekombinationen oder Isomerisierungen) unerlässlich. Die Untersuchung der beteiligten Elementarreaktionen liefert erst ein genaues Bild über den Ablauf einer chemischen Reaktion, eine Beeinflussung und Steuerung ist nur durch genaue Kenntnis des vorherrschenden molekularen Mechanismus möglich. Die Erforschung der Reaktionsdynamik ist somit ein Grundstein der chemischen Forschung.

Der überwiegende Teil der chemischen Reaktionen findet in Lösung statt, die Spanne reicht dabei von biochemischen Prozessen in Lebewesen bis hin zur großtechnischen Synthese von chemischen Produkten aller Art. Der Einfluß eines Lösungsmittels auf eine chemische Reaktion, insbesondere auf Elementarreaktionen, ist somit von fundamentalem Interesse für die chemische Forschung und deren praktische Anwendung. Im Gegensatz zur Gasphase ist die Reaktionsdynamik in Lösung jedoch ungleich komplizierter, die vielseitigen Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel führen zu einem wesentlich höheren Grad an Komplexität und zu sehr viel schnelleren Prozessen. Die Verfügbarkeit größerer Rechenkapazitäten für computergestützte Untersuchungen und Spektroskopiemethoden mit ultraschneller Zeitauflösung haben in diesem Bereich in den vergangenen Jahrzehnten jedoch zu großen Fortschritten geführt. Insbesondere die Pump-Probe-Spektroskopie in Femtosekundenauflösung kann hier einen wesentlichen Beitrag liefern, da die schnellen Prozesse in Lösung auf dieser Zeitskala stattfinden und somit eine chemische Reaktion in „Echtzeit“ beobachtet werden kann.

Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des photolytischen Käfigeffekts mit Hilfe von Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie in Femtosekundenauflösung, als Modellsystem wurde hierzu die Photodissoziation und -isomerisierung von Polyhalogenmethanen in flüssigen und überkritischen Lösungsmitteln gewählt. Dabei soll der Einfluß des Lösungsmittels, insbesondere der Käfigeffekt, untersucht und der genaue Mechanismus aufgeklärt werden, um ein möglichst detailliertes Modell für die Photoisomerisierung in Lösung aufzustellen. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wirkung des Käfigeffekts auf einer sehr schnellen Femto- bis Pikosekundenzeitskala stattfindet, die Anwendung einer Untersuchungsmethode mit sehr hoher Zeitauflösung ist also essentiell. Weiterhin bringt die Verwendung überkritischer Lösungsmittel große Vorteile, da dadurch die Dichte des Lösungsmittels und somit die Käfigeigenschaften über einen großen Bereich variiert werden können.

Grundlegende Betrachtungen zur Reaktionsdynamik in Lösung sowie der aktuelle Stand der Forschung zum Käfigeffekt werden im folgenden Kapitel 2 dargestellt. In Kapitel

3 werden die als Modellsysteme verwendeten Polyhalogenmethane CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3 , CH_2BrI und CH_2ClI vorgestellt, während Kapitel 4 dem experimentellen Aufbau und der Spektroskopie in Femtosekundenauflösung gewidmet ist. Die gemessenen Daten sind in Kapitel 5 zusammengestellt und werden in Kapitel 6 ausführlich diskutiert. Auf ihrer Basis wird ein Modell für die Photoisomerisierung von Polyhalogenmethanen sowie die photoinduzierte Dynamik von CH_3I in Lösung vorgestellt. Kapitel 7 faßt noch offene Fragen zusammen und gibt einen kurzen Überblick über mögliche weiterführende Arbeiten.

2 Reaktionsdynamik in Lösung

Der Übergang von der isolierten Gasphase zu einer dichten Lösungsumgebung führt zu sehr unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, welche Auswirkungen sowohl auf die Kinetik als auch auf die Thermodynamik einer Reaktion haben. Einen Überblick über chemische Reaktionsdynamik in Lösung geben beispielsweise Schroeder [1], Hynes [2] oder auch Harris [3]. Die wichtigsten Punkte sollen hier in aller Kürze zusammengetragen werden.

Der Hauptunterschied zwischen Gasphase und Lösung liegt in erster Linie in ihrer Dichte, in Lösung nimmt die Anzahl der Stöße mit dem Solvens stark zu und isolierte Stöße sind aufgrund der hohen Dichte an Lösungsmittelmolekülen praktisch bedeutungslos. Für druckabhängige Reaktionen wie unimolekulare Reaktionen bedeutet dies, daß sie normalerweise ihren Hochdruckgrenzwert erreicht haben; der Einfluß des Lösungsmittels ist jedoch nicht allein auf die Stoßaktivierung und -desaktivierung begrenzt. So spielt beim Durchlaufen des Übergangszustands viskositätsabhängige Reibung mit dem Solvens zunehmend eine Rolle, welches in einer Verringerung der Geschwindigkeitskonstante mündet (s. Kramers-Theorie [4]), weiterhin kann das Lösungsmittel in bestimmten Fällen Einfluß auf die Barriere nehmen und die Reaktion z. B. durch Absenkung der Barriere beschleunigen [5]. Auch der Verlauf von bimolekularen Reaktionen in Lösung ist im Vergleich zur Gasphase Änderungen unterworfen. Ist in der Gasphase die Stoßsequenz von zwei Reaktanten noch ein reiner Markow-Prozeß, also rein statistisch und unabhängig von den vorherigen Ereignissen, ändert sich dieser Prozeß in Lösung durch Ausbildung einer Lösungsmittelstruktur. Nach dem ersten Stoß zweier Reaktanten sind weitere Stöße sehr wahrscheinlich, da diese Reaktanten durch die Lösungsumgebung räumlich zusammengehalten werden. Dieses geschieht durch die Ausbildung eines Lösungsmittelkäfigs um die Reaktanten herum (s. Abschnitt 2.1). Innerhalb des Lösungsmittels sind einzelne Moleküle zudem nicht mehr frei beweglich, neben Transportphänomenen wie Diffusion kommt mikroskopische Reibung zunehmend zum Tragen und erschwert z. B. Translation oder Rotation eines Moleküls im Solvens (vergl. Stokes-Einstein-Reibung).

Die Solvatation innerhalb eines Lösungsmittels bedeutet in erster Linie einen elektrostatischen Effekt auf das Gelöste, durch Wechselwirkung zwischen einem polaren Lösungsmittel mit Ladungen, Dipolen, Quadrupolen bzw. fluktuierenden Dipolen bei unpolaren Lösungsmitteln wird das Gelöste durch die freie Gibbs-Energie ΔG_{Solv} stabilisiert. Nach dem klassischen Modell von Onsager [6] und Kirkwood [7] auf der Grundlage des Born-Formalismus für Wechselwirkungen von Ladungen mit einer dielektrischen Umgebung [8] befindet sich das Gelöste innerhalb einer sphärischen Kavität aus Lösungsmittel. Dieses

Lösungsmittel wird im Onsager-Modell durch ein homogenes Dielektrikum mit der Dielektrizitätszahl ϵ_r repräsentiert, welches mit dem Gelöstem, dargestellt als ein Dipol μ_G , wechselwirkt. Die freie Gibbsenergie ΔG_{Solv} beträgt somit:

$$\Delta G_{\text{Solv}} = -N_A \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \frac{\mu_G^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.1)$$

Im Falle von geladenen Molekülen kommt noch der entsprechende Born-Term dazu. Ein Lösungsmittel kann so Reaktionsprodukte und Übergangszustände und somit auch Reaktionsbarrieren durch elektrostatische Wechselwirkungen energetisch beeinflussen und zu essentiellen Änderungen in Produktspektrum, Thermodynamik und Kinetik im Vergleich zur Gasphase führen. Das einfache auf Dipolmomente beschränkte Onsager-Modell wurde durch Kirkwood [7] durch Einführung von Multipolen verbessert, auch heute sind noch Kontinuums-Modelle zur Beschreibung von Solvatationseffekten in Gebrauch (vergl. Übersichtsartikel von Cramer und Truhlar [9]). Weitergehende Modelle fassen das Lösungsmittel nicht als Kontinuum, sondern als explizite Lösungsmittelmoleküle auf (Supermolekülansatz). Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen werden in diesem Ansatz wesentlich besser erfaßt, dieses ist insbesondere für sehr große Moleküle wie Proteine wichtig.

Weiterhin dient das Lösungsmittel als eine Art Wärmebad, durch Stöße zwischen Gelöstem und Lösungsmittel kann Überschußenergie abgeführt werden und instabile Reaktionsprodukte werden so stabilisiert. Eine Möglichkeit zur Beschreibung des Energieflusses zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ist die Übertragung des Modells der isolierten, binären Stöße (engl. *isolated binary collisions*, IBC-Modell) von der Gasphase auf die flüssige Phase [10, 11]. Dabei wird angenommen, daß zwischen Gelöstem und Solvens von einander unabhängige, binäre Stöße stattfinden, bei denen jeweils ein dichteunabhängiger Energiebetrag übertragen wird. In der Gasphase ist die Anzahl der Stöße direkt proportional zur Dichte, in Lösung verliert dieser lineare Zusammenhang durch die komplexe Solvenstruktur seine Bedeutung und muß durch Radialverteilungsfunktionen modelliert werden [12, 13]. Die bedeutendste Art der Energieübertragung ist der Schwingungsenergie-transfer (engl. *vibrational energy transfer*, VET), dabei wird Schwingungsenergie vom Gelöstem auf die Translations- und Schwingungsfreiheitsgrade des Lösungsmittel umverteilt (V–V bzw. V–T Energietransfer). Ein anderer Ansatz zur Modellierung des Energieflusses ins Lösungsmittel sind Langevin-Simulationen, die Langevin-Gleichung beschreibt dabei die Schwingungsbewegung des Gelösten in der Lösungsmittelumgebung. Die Relaxation einer Schwingungsmode erfolgt in der generalisierten Langevin-Gleichung durch Verwendung eines frequenzabhängigen Reibungskoeffizienten [14], Langevin-Simulationen ermöglichen dabei eine gute Beschreibung der Korrelation zwischen den Schwingungsmoden des Gelösten und dem Solvens.

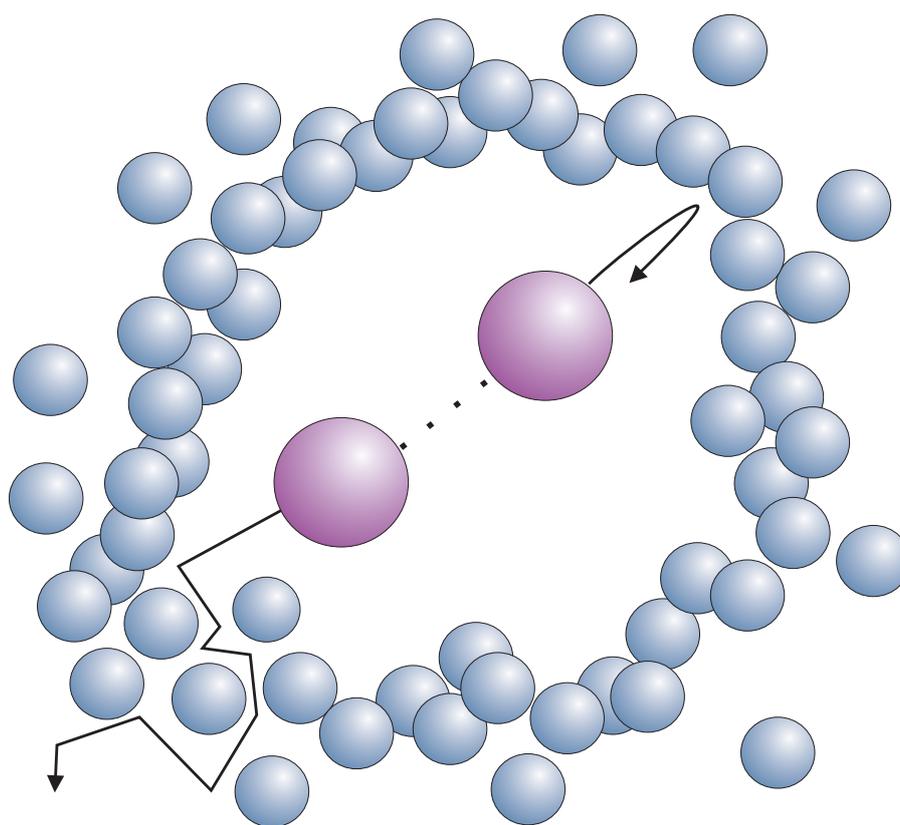


Abbildung 2.1: Iodatome nach Photodissoziation im Lösungsmittelkäfig

2.1 Der Käfigeffekt

In Lösung bildet sich um das Gelöste ein „Käfig“ aus Lösungsmittelmolekülen. Bimolekulare Reaktionen können innerhalb des Käfigs einen völligen anderen Verlauf als in der Gasphase nehmen.

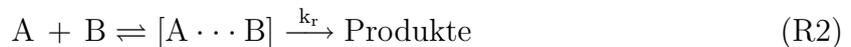
Das Konzept des Käfigeffekts wurde 1934 von Franck und Rabinowitch [15–17] eingeführt, um die Abnahme der Quantenausbeute der I_2 -Photodissoziation in Lösung im Vergleich zur Gasphase zu erklären. Sie postulierten, daß nach der Photodissoziation die Iodatome in einem Käfig aus Lösungsmittelmolekülen gefangen sind, welcher sie räumlich und zeitlich ausreichend lang zusammenhält, um eine geminale Rekombination zu ermöglichen (s. Abbildung 2.1). In Konkurrenz zur geminalen Rekombination steht der Käfigausbruch der Photofragmente, eine nicht-geminale Rekombination erfolgt durch einen diffusiv gesteuerten Prozeß.

Der Käfigeffekt spielt eine bedeutsame Rolle in nahezu allen Gebieten der Reaktionsdynamik in Lösung. Neben der geminalen Rekombination kleinerer Moleküle wie I_2 und Br_2 [18–21], I_3^- [22–24] oder CS_2 [25, 26] wurden auch Photoisomerisierungen von Halogenoxiden und Nitrosylhalogenen wie $OCIO$ oder $CINO$ [27–29], $HOCl$ [30, 31], ICN [32, 33] oder verschiedener Polyhalogenmethane (s. Kapitel 3) als Modellsysteme für den Käfigeffekt untersucht.

Neben der Untersuchung solcher Modellsysteme wird das Konzept des Käfigeffekts vielseitig zum Verständnis und zur Modellierung von Reaktionsdynamiken jeglicher Art angewendet. Exemplarisch genannt seien die Photochemie von Coenzym B₁₂ [34, 35], die Reaktion von Häm mit O₂ und CO [36, 37], Polymerisationsreaktionen bezüglich den Schritten der Initiation, Propagation und Terminierung [38], Oberflächenchemie [39], Photolyse und Produktspektrum arylsubstituierter Ketone in überkritischen Lösungsmitteln [40], Photodissoziation und insbesondere Elektrontransferreaktionen von Carbonylmetallkomplexen in Lösung [41–43].

2.2 Vom Diffusionmodell zum kinematischen Käfigeffekt

Das erste Modell für eine diffusionsbestimmte Reaktion in Lösung stammt von Smoluchowski [44]. Dabei reagieren zwei Moleküle A und B, welche sich durch Diffusion in verdünnter Lösung bewegen. Die Teilchen der Sorte B sind dabei im Überschuß vorhanden und es wird die zeitliche Entwicklung der Konzentration von B um A herum betrachtet, welches der Verteilungsfunktion $c(r, t)$ entspricht. Die Annäherung ist dabei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die eigentliche Reaktion findet beim Stoß statt und ist wesentlich schneller ($k_r \gg k_{\text{diff}}$):



Die Geschwindigkeitskonstante k_{diff} , welche die Begegnung der Reaktanten in Lösung steuert, kann aus der Fick'schen Diffusionsgleichung

$$\frac{\delta c(r, t)}{\delta t} = D \left(\frac{\delta^2 c(r, t)}{\delta r^2} \right) \quad (\text{2.3})$$

abgeleitet werden. In der einfachen Smoluchowski-Näherung für die Verteilungsfunktion $c(r, t)$ gilt zum einen die Startbedingung $c(r, t = 0) = c_0$ und desweiteren die Smoluchowski-Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeit viel schneller als die Diffusion ist, also jeder Stoß reaktiv ist [45]. Als ein Stoß wird dabei die Annäherung auf den Kontaktabstand R betrachtet.

Als stationäre Lösung für Gleichung 2.3 ergibt sich unter diesen Bedingungen die Lösung:

$$k_{\text{Smoluchowski}} = 4\pi R D_{AB} \quad (\text{2.4})$$

Dabei ist D_{AB} der wechselseitige Diffusionskoeffizient von A zu B. Für den zeitabhängigen Geschwindigkeitskoeffizienten $k(t)$ bedeutet die Smoluchowski-Annahme jedoch, daß $k(t)$ bei $t = 0$ unendlich wird. Um diese unphysikalische Lösung zu vermeiden, nahmen Collins und Kimball [46] an, daß jeder Stoß nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Reaktion führt. Dazu führten sie in die Smoluchowski-Theorie eine entsprechende mathematische Randbedingung ein, diese Collins-Kimball-Randbedingung ist allgemein unter der englischen Bezeichnung *radiation boundary condition* bekannt geworden.

Obwohl das erweiterte Smoluchowski-Modell für viele diffusionsgesteuerte Reaktionen gute Übereinstimmung ergibt (vergl. mit Übersichtsartikeln [47–49]) lassen sich nicht alle Reaktionen dieser Art so beschreiben, da der Käfigeffekt des Solvens nicht berücksichtigt wird. Im Smoluchowski-Modell sind die Stöße auch mit Collins-Kimball-Randbedingung ein Markow-Prozeß, also rein statistischer Natur. Nach einem nicht-reaktiven Stoß besitzen die Stoßpartner kein „Gedächtnis“, also der nächste findet völlig unabhängig vom vorherigen statt. Innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs treten Stöße jedoch gehäuft auf, da die Reaktanten räumlich durch die umgebenen Lösungsmittelmoleküle zusammengehalten werden. Sobald also zwei Reaktanten innerhalb eines Käfigs gefangen sind, steigt die Wahrscheinlichkeit, daß auf einen Stoß weitere folgen. Im Vergleich zur Gasphase mit einer statistischen Gleichverteilung von Stößen kommt es in Lösung also zu diffusionskontrollierten Begegnungen, während denen viele Stöße stattfinden.

Die Untersuchung einer Käfigreaktion unter Anwendung der Smoluchowski-Theorie erfolgte durch Noyes *et al.*. Dabei führten sie zur Photodissoziation und Rekombination von Iod eingehende experimentelle Untersuchungen durch [50–55]. Noyes entwickelte dazu eine Theorie [56], in welcher er das Konzept eines Lösungsmittelkäfigs wie es von Franck und Rabinowitsch postuliert worden war, einzuarbeiten versuchte. Dazu führte er eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(t)$ ein, welche die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit eines weiteren Stoßes der Reaktanten nach einem nicht reaktiven Stoß bei $t = 0$ angibt. $f(t)$ ist dabei unabhängig von der vorhergehenden Anzahl von Stößen, liegt also zwischen den beiden Grenzfällen sehr hoher Reaktivität (jeder Stoß führt zur Reaktion) und sehr niedriger Reaktivität (der zeitabhängige Anteil $f(t)$ spielt keine Rolle). Wie Noyes feststellte, ist die Funktion $f(t)$ nicht experimentell zugänglich, ein Versuch der Berechnung mit Hilfe von Diffusionsgleichungen führte lediglich zu einer asymptotischen Abschätzung von $f(t)$ bei späten Reaktionszeiten. Somit waren Noyes *et al.* bei der Interpretation ihrer Daten auf das einfache Smoluchowski-Modell beschränkt. Einen Versuch zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsfunktion $f(t)$ mit Hilfe von modernen Molekular-Dynamischen-Simulationen (engl. *Molecular Dynamics* (MD-Simulationen)) unternahm van Beijeren *et al.* [57].

So wird in Noyes' Interpretationsansatz die Lösungsumgebung als ein homogenes, viskoses Kontinuum aufgefaßt. Die Iodatome als primäre Photofragmente geben ihre kinetische Überschußenergie aus der Photodissoziation durch viskositätsabhängige Stokes-Reibung an das Lösungsmittel ab. Die anschließende Rekombination erfolgt als ein rein diffusiver Prozeß. Dieses vereinfachte Diffusionsmodell von Noyes *et al.* konnte jedoch die experimentellen Daten nur bedingt beschreiben, so daß der Käfigeffekt der Photodissoziation von Iod weiterhin im Fokus verschiedenster Untersuchungen blieb.

Luther und Troe verwendeten anstelle von flüssigen Lösungsmitteln komprimierte Gase [58] und konnten zeigen, daß eine lösungsmittelinduzierte geminale Rekombination bereits weit vor Dichten der flüssigen Phase stattfindet. Darüber hinaus zeigten Messungen zur Photodissoziation von Iod bzw. Brom im Molekularstrahl [59–61], daß eine Rekombination bereits durch einfache Komplexierung des Halogenmoleküls mit einzelnen Solvensmolekülen möglich ist. Ein umfassendes Modell zur Photodissoziation von Iod über einen weiten Dichtebereich in verschiedenen Lösungsmittelumgebungen wurde schließlich von Otto, Schroeder und Troe [18] aufgestellt. Das Otto-Schroeder-Troe-Modell (OST-Modell) geht dabei von unterschiedlichen, dichteabhängigen Mechanismen der Iodrekombination aus. Bei niedrigen Dichten kommt es zu einer Komplexierung der primären Photofragmente ähnlich dem in Molekularstrahlexperimenten beobachteten „Ein-Atom-Käfigeffekt“, das angeregte I_2 wird durch Solvensmoleküle stabilisiert und gibt seine Überschussenergie durch Dissoziation in I_2 und Solvensmolekül ab, nicht komplexierte Iodmoleküle dissoziieren. Bei höheren Dichten erfolgt die Beschreibung durch ein Diffusionsmodell, die Iodatome geben ihre Überschussenergie aus der Dissoziation durch Reibung mit dem Lösungsmittel ab und werden beim Abstand r_0 auf thermische Geschwindigkeit abgebremst. Von da an setzt eine diffusiv gesteuerte Bewegung ein, die Quantenausbeute ergibt sich aus der Konkurrenz zwischen Energierelaxation der Photofragmente im Käfig und diffusivem Käfigausbruch. Ein direkter, nicht diffusiver Käfigausbruch findet in diesem Modell nicht statt. Messungen von Eisenthal *et al.* [62] zur Rekombination von Iod mit Pikosekundaauflösung zeigten Dynamiken in der Größenordnung von ~ 100 ps, welche sie ebenfalls auf diffusiv gesteuerte geminale Rekombination zurückführten.

Theoretische Untersuchungen zum Lösungsmittelkäfig konnte eine andere Sichtweise als die eines rein diffusiven Prozesses etablieren. Northrup und Hynes [63, 64] modellierten den Lösungsmittelkäfig mit Hilfe von Lennard-Jones-Potentialen und der Smoluchowski-Gleichung. Sie fanden abweichend zur Beschreibung des Lösungsmittels durch ein viskoses Kontinuum für kurze Abstände einen Lösungsmittelinfluß auf das Potential zwischen den Reaktanten sowie einen dynamischen, separationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Die direkte Rekombination innerhalb des Käfigs vor Einsetzen eines diffusiven Prozesses wurde durch weitere Rechnungen bestätigt, Bunker und Jakobsen [65] sagten mit Hilfe von Monte-Carlo-Experimenten dafür eine Zeitskala von $\lesssim 10$ ps voraus. Die von Eisenthal *et al.* [62] gemessene Dynamik von ~ 100 ps wurde deshalb entweder auf sekundäre, diffusiv gesteuerte Rekombination oder Schwingungsenergie transfer (VER) des nach Rekombination schwingungsangeregten Iods [66, 67] zurückgeführt. Weitere theoretische Untersuchungen zur Iodrekombination in komprimierten Edelgasen [68–71] unterstützen das Bild einer primären Rekombination auf einer Femtosekundenzeitskala, die sekundäre diffusiv gesteuerte Rekombination ist von untergeordneter Bedeutung.

Die Verfügbarkeit von Spektroskopiemethoden in Piko- bzw. Femtosekundaauflösung half schließlich, das Bild des Käfigeffekts der Ioddissoziation zu vervollständigen. Hierbei seien beispielsweise die Arbeiten von Zewail *et al.* [20, 72–75], Scherer *et al.* [76, 77] oder Zadoyan *et al.* [78] genannt. Die genaue Kenntnis der beteiligten Potentialzustände des I_2 (s. Abbildung 2.2) ermöglicht eine zuverlässige Zuordnung der bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Dynamiken.

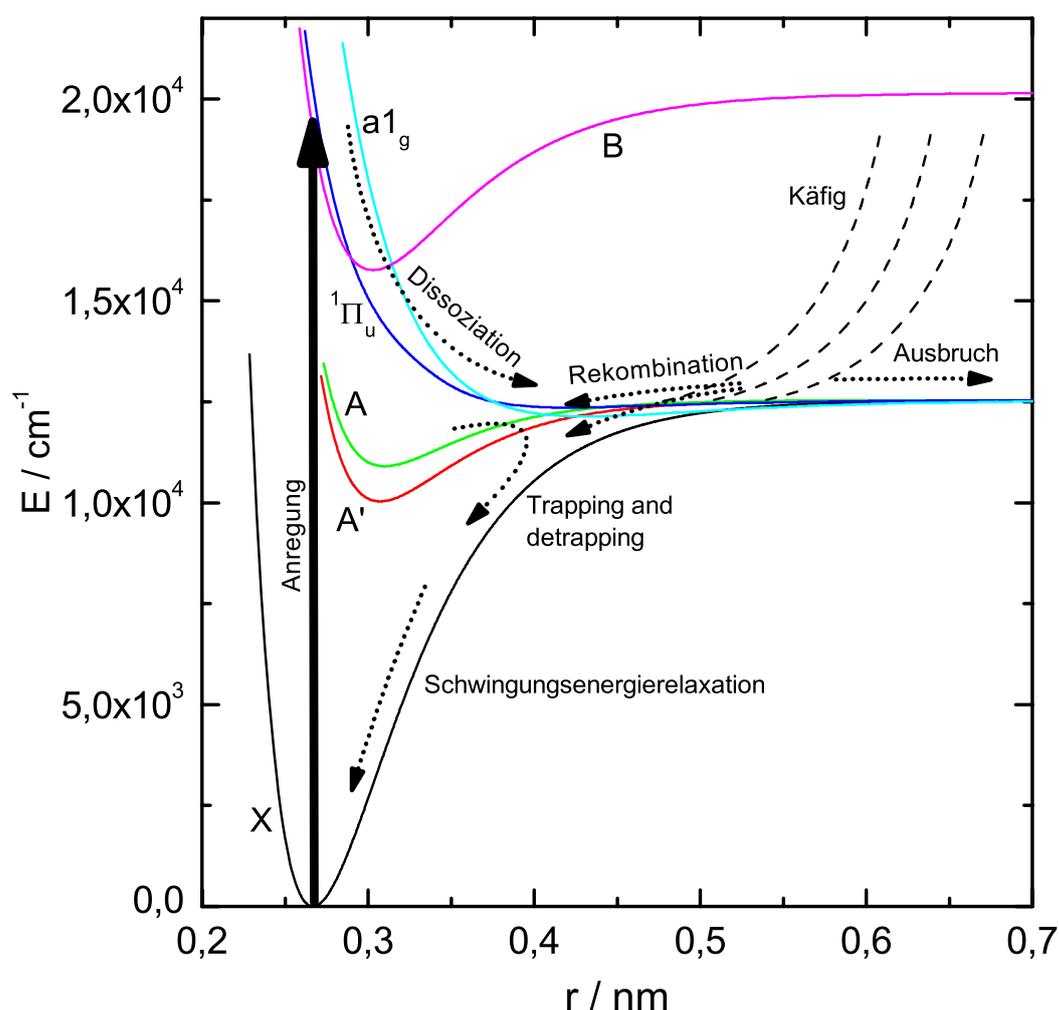


Abbildung 2.2: Relevante Potentialkurven von I_2 zur Photodissoziation und -rekombination [19]

Den Prozeß der Photodissoziation und -rekombination kann man vereinfacht wie folgt zusammenfassen: Nach der Anregung in einen dissoziativen oder prädissoziativen B -Zustand, (s. Potentialdiagramm 2.2) kommt es zu einer schnellen Dissoziation, das generierte Wellenpaket läuft aus der ursprünglich angeregten Franck-Condon-Region heraus und führt zu einer Separierung der Iodatome. Diese können nun entweder aus dem Käfig ausbrechen oder werden von der Käfigwand reflektiert, was zu einer Rekombination auf dem Grundzustandpotential oder einem schwach gebundenen A/A' -Potential führt (engl. *trapping*). Dieser Prozeß der Dissoziation und Käfigrekombination ist innerhalb von 1–2 ps beendet, Diffusion spielt auf dieser Zeitskala keine Rolle. Der Käfigausbruch ist dabei ein rein kinematischer Prozeß, also nur von der kinetischen Energie der Photofragmente und der Packungsdichte des Lösungsmittels abhängig. Messungen der Ioddissoziationsquantenausbeute in überkritischen Lösungsmitteln von Schwarzer *et al.* [19] konnten einen direkten linearen Zusammenhang zwischen Quantenausbeute und reduzierter

Dichte als Maß für die Packungsdichte des Lösungsmittels zeigen. Anschließend wird das schwingungsangeregte Rekombinationsprodukt durch nachfolgende Schwingungsenergielaxation (VER) auf einer Pikosekundenzeitskala (Relaxationszeiten sind lösungsmittelabhängig) stabilisiert. Die im A/A'-Zustand „gefangenen“ Iodmoleküle können durch strahlungslosen oder strahlenden Übergang in den Grundzustand übergehen, die Relaxationszeiten sind dabei vom Lösungsmittel abhängig und reichen von 60 ps in Alkanen bis hin zu 2,7 ns in CCl₄.

Die wichtigsten Aspekte des Käfigeffekts lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

1. Kinematischer Käfigeinfang

Nach der Dissoziation brechen die primären Photofragmente entweder auf einer Femtosekundenzeitskala aus dem Käfig aus oder bleiben darin gefangen und können rekombinieren. Die Konkurrenz dieser beiden Prozesse wird durch die Packungsdichte des Lösungsmittels gesteuert, es handelt sich um einen rein kinematischen Effekt.

2. Schwingungsenergielaxation

Die Überschussenergie, welche die Photofragmente und insbesondere die Rekombinationsprodukte in sich tragen, wird über Stöße durch Energietransfer ins Lösungsmittel abgegeben. Dadurch können die Rekombinationsprodukte stabilisiert werden.

3. Diffusion

Erst auf einer viel späteren Zeitskala (Piko-/Nanosekundenbereich) setzt eine diffusive Bewegung ein, die zu sekundären geminalen Rekombinationen oder nicht-geminaler Rekombination führen kann.

Im Falle der Ioddissoziation ergibt sich für den Käfigeffekt ein genaues und umfassendes Bild. Deswegen ist es möglich und wünschenswert die Untersuchung des Käfigeffekts auf komplexere Moleküle zu übertragen. Insbesondere zur Untersuchung des Einflusses von Schwingungsenergielaxation sind größere Moleküle von Interesse, die in polyatomare Photofragmente zerfallen, welche neben der Translation auch innere Freiheitsgrade wie Rotation und Schwingung besitzen. Als nächstkomplexere Modellsysteme für den Käfigeffekt bieten sich nach I₂ die Polyhalogenmethane an. Im folgenden Kapitel 3 sollen daher verschiedene Polyhalogenmethane mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften in Bezug auf den Käfigeffekt vorgestellt werden.

2.3 Solvation in überkritischen Lösungsmitteln

Ein Fluid ist dann überkritisch, wenn seine Temperatur und Druck über dem stoffspezifischen kritischen Punkt liegen. Überkritische Lösungsmittel besitzen einige interessante Eigenschaften, welche sie oft zu einer Alternative herkömmlicher Lösungsmittel machen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei darauf, daß überkritische Lösungsmittel im Gegensatz

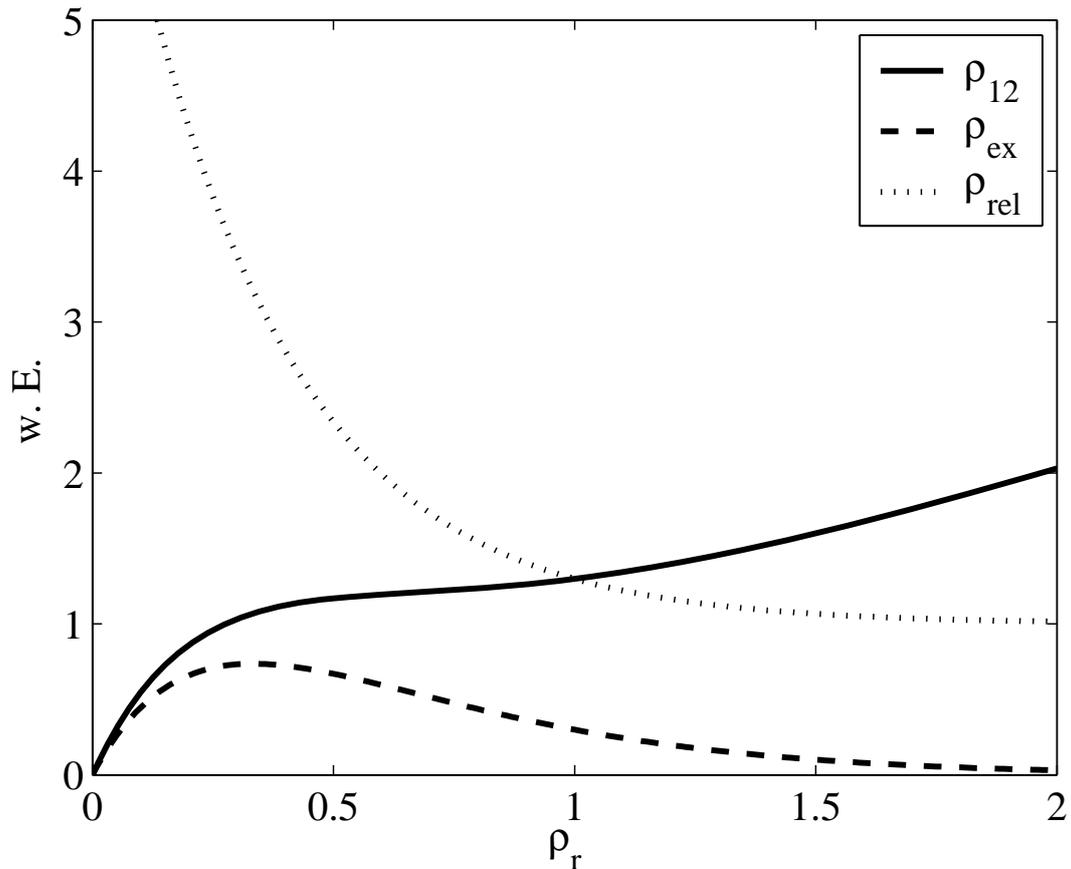


Abbildung 2.3: Auftragung der lokalen Dichte ρ_{12} , der lokalen Dichtevergrößerung ρ_{ex} und der relativen lokalen Dichte ρ_{rel} in überkritischen Fluiden nahe des kritischen Punktes

zu Flüssigkeiten gut komprimierbar sind, durch Variation des Druckes können Eigenschaften wie Dichte, Polarisierbarkeit, Viskosität u.ä. geändert werden. Die Lösungseigenschaften eines überkritischen Gases (z. B. CO_2) können dabei annähernd so gut wie die eines organischen Lösungsmittels sein.

Eine weitere besondere Eigenschaft eines überkritischen Fluids ist die Inhomogenität insbesondere im Bereich des kritischen Punktes. Aufgrund attraktiver oder repulsiver Wechselwirkungen bilden sich fluktuierende Bereiche höherer bzw. niedriger Dichte heraus [79], dabei kommt es in dem System zu einem Entropieverlust, welcher jedoch durch den Enthalpiegewinn (Annäherung der Teilchen in den Potentialtopf der attraktiven Wechselwirkung) der Clusterbildung kompensiert wird. Im Falle einer attraktiven Mischung aus Gelöstem und überkritischen Fluid ist das Gelöste in einen Cluster aus Solvensmolekülen eingelagert, die lokale Dichte um das Gelöste ρ_{12} ist somit größer als die homogene Dichte des Lösungsmittels: $\rho_{12} > \rho_{11}$ (Indizes: 1 = Lösungsmittel, 2 = Gelöstes). Die lokale Dichtevergrößerung ρ_{ex} (eng. *local density augmentation*, $\rho_{\text{ex}} = \rho_{12} - \rho$) steigt bei niedrigen Dichten stark an, erreicht bei etwa einem Drittel der kritischen Dichte ρ_k ein Maximum und fällt danach wieder ab (s. Abbildung 2.3). Dadurch ergibt sich für den

dichteabhängigen Verlauf der lokalen Dichte $\rho_{12} = \rho + \rho_{\text{ex}}$ ein Plateau im Bereich der kritischen Dichte anstelle eines linearen Anstiegs. Die relative Dichte $\rho_{\text{rel}} = \rho_{12}/\rho$ fällt von niedrigen Dichten monoton ab und läuft schließlich gegen 1 [80]. Bei Temperaturen von $T_r = T/T_k \geq 1,05$ sind in der Regel keine lokalen Dichtevergrößerungseffekte mehr zu beobachten, die Cluster um das Gelöste werden mit zunehmender Temperatur kleiner und nähern sich der homogenen Dichte an. [81].

Durch Messung einer von der lokalen Dichte linear abhängigen Größe kann man indirekt den Verlauf der lokalen Dichte ρ_{12} bestimmen, in diesem Fall erhält man für die Observable charakteristische Kurven, welche bei niedrigen Dichten stark ansteigen, anschließend ein Plateau im Bereich der kritischen Dichte bilden und danach proportional zur homogenen Dichte des Lösungsmittels laufen. Messungen solcher Größen wurden Ende der 90er Jahre beispielweise in den Arbeitsgruppen von Fayer [82, 83], Schwarzer [13, 84] oder auch Brennecke [85] vorgenommen. Weiterhin kann man die Solvationsstruktur durch Modellierung mit Monte-Carlo- oder MD-Simulationen bestimmen [86].

3 Die Polyhalogenmethane

In dieser Arbeit wurden die Dihalogenmethane CH_2BrI und CH_2ClI und die Reihe der Polyiodmethane CH_3I , CH_2I_2 , CHI_3 als Modellsysteme für den photolytischen Käfigeffekt untersucht.

3.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Zur Struktur und den Bindungsverhältnissen der für diese Arbeit relevanten Polyhalogenmethane (s. Abbildung 3.1) existieren viele experimentelle Untersuchungen z. B. durch Mikrowellen- und Infrarotspektroskopie, Elektronenbeugung in der Gasphase und am Kristallgitter [87–93] sowie theoretische Berechnungen [94]. Marshall *et al.* [94] haben in einer Arbeit über die Thermochemie von brom- und iodhaltigen Methanen sowie Methylradikalen die Strukturen verschiedener Polyhalogenmethane durch *ab-initio*-Rechnungen auf QCISD/6-311G(d,p)-Niveau berechnet. Ihre Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten und sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. So unterscheiden sich die untersuchten Polyhalogenmethane nur wenig in ihrer Struktur, annähernd gleich ist sowohl die C–H-Bindungslänge (um 1,08 Å) als auch die C–X-Bindungslänge (um 2,1 Å). Die Bindungswinkel weichen je nach Art der Substituierung teils deutlich vom Tetraederwinkel (109,47°) ab.

Polyhalogenmethane sind die wichtigste Quelle halogenhaltiger Kohlenwasserstoffe und spielen als Vorstufe reaktiver Halogenverbindungen und -radikale eine wichtige Rolle beim stratosphärischen Ozonabbau. Diese flüchtigen Polyhalogen-Verbindungen werden aus Meeressalzen freigesetzt oder biogen in den Ozeanen gebildet und gelangen von dort in die unterste Atmosphärenschicht, der maritimen Grenzschicht (engl. *marine-boundary-layer*, MBL). Durch Photolyse gebildete Abbauprodukte (insbesondere Iodatome) spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie, sie tragen in besonderem Maße zum Ozonabbau bei [95, 96].

Molekül	$R(\text{C-H}) / \text{Å}$	$R(\text{C-X}) / \text{Å}$	Θ_{HCH}	Θ_{HCX}	Θ_{XCX}	$I_a I_b I_c / 10^{-135} \text{kg}^3 \text{m}^6$
CH_3I	1,088	2,146	110,9°	108,0°		$6,79 \times 10^{-2}$
CH_2I_2	1,086	2,143	111,2°	107,5°	115,9°	73,3
CHI_3	1,084	2,155		105,7°	113,0°	$5,11 \times 10^3$
CH_2BrI	1,086	1,945	111,3°	107,9°	114,9°	33,1

Tabelle 3.1: Strukturparameter Polyhalogenmethane nach Marshall [94]

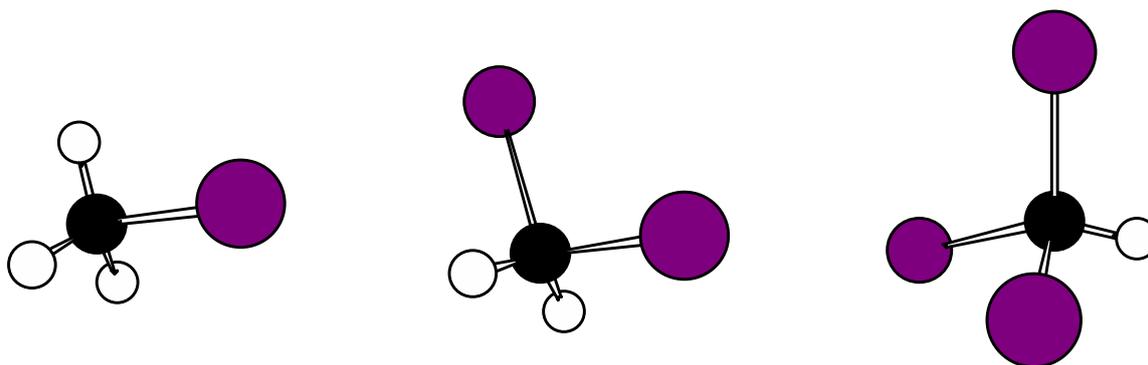


Abbildung 3.1: Strukturformeln von Iodmethan, Diiodmethan und Triiodmethan (Iodoform)

Für die Menge an freigesetzten Polyhalogenmethanen ist entscheidend in welchem Maße sie bereits durch Photolyse im Ozean abgebaut wurden. Die bisherigen Untersuchungen des Mechanismus der photoinduzierten Dissoziationsdynamik dieser Verbindungen in fluider Phase werden in Abschnitt 3.5 behandelt.

Wichtige Bedeutung in der organischen Synthese kommt CH_2I_2 z. B. in der Simmons-Smith-Synthese zu [97–99], es dient dabei als Reaganz zur Cyclopropanierung von Olefinen.

3.2 Photodissoziation der Polyhalogenmethane in der Gasphase

Die Photodissoziation von Polyhalogenmethanen in der Gasphase insbesondere von CH_2I_2 und CH_3I ist bis heute oftmals Gegenstand sowohl theoretischer als auch experimenteller Untersuchungen gewesen. So veröffentlichte Mulliken bereits 1940 eine Arbeit über die Photoanregung von Alkylhalogeniden [100], in der er die unterschiedlich stark ausgeprägten UV-Absorptionsbanden verschiedener Alkylhalogenide einem elektronischen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zuordnet. Dabei wird ein nicht-bindendes Elektron eines am Halogen lokalisierten Orbitals mit p -Charakter in ein anti-bindendes σ^* -Orbital der C–X-Bindung angeregt. Kimura und Nagakura [101] ordnen die Absorptionsbanden längerer Wellenlängen als 200 nm ebenfalls einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zu, charakteristisch für diesen $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ist spektrale Verschiebung der Absorptionsbande zu kürzeren Wellenlängen bei polaren Lösungsmitteln. Dabei wird der Grundzustand durch das polare Lösungsmittel stabilisiert und energetisch abgesenkt. Die bei allen Alkylhalogeniden vorhandene starke Absorptionsbande bei 194 nm ist nach Kimura dem ersten Rydberg-Übergang $np(\text{I}) \rightarrow ns(\text{I})$ zuzuordnen.

Eine Anregung in der ersten Absorptionsbande ($\lambda > 200 \text{ nm}$) der untersuchten Polyhalogenmethane führt somit zu einer Dissoziation in ein Iodatomb und ein CH_2X - bzw.

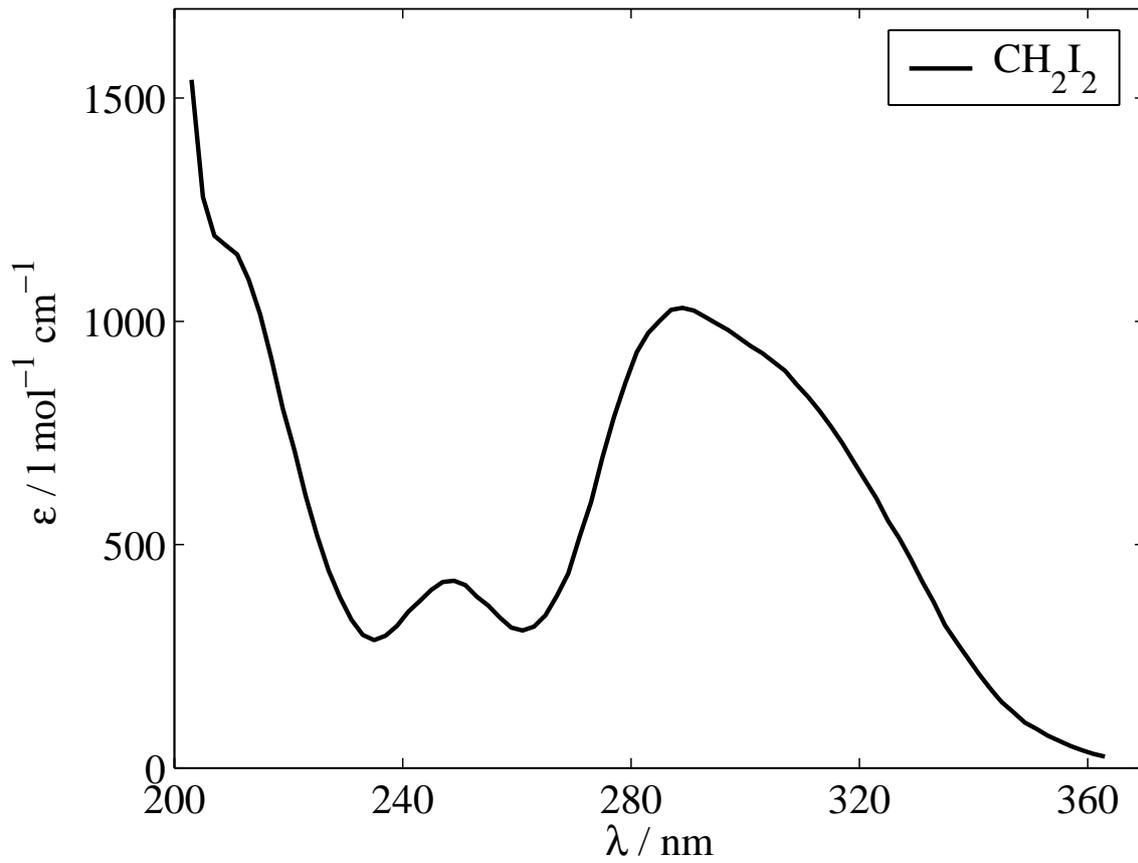


Abbildung 3.2: Gasphasen-Absorptionsspektrum von Diiodmethan [102]

CHI_2 -Radikal. Eine Abspaltung von molekularem Iod (bei CH_2I_2 und CHI_3) bzw. einem I-X-Molekül (bei CH_2BrI und CH_2ClI) ist nur durch eine Zwei-Photonen-Anregung möglich, diese wird in Abschnitt 3.2.5 behandelt.

3.2.1 Diiodmethan

Eine ausführliche Beschreibung der Photodissoziation von Diiodmethan in der Gasphase findet sich in meiner Diplomarbeit [103] sowie bei Grimm [104] und Zerbs [86]. Deswegen sollen hier nur die wichtigsten Aspekte in Kürze zusammengefaßt werden.

In Abbildung 3.2 ist das UV-Absorptionsspektrum von CH_2I_2 dargestellt. Für die erste Absorptionsbande ergeben sich in der Betrachtungsweise eines einfachen Exciton-Modells nach Kawasaki [105] 5 erlaubte Übergänge aus Zuständen in der energetischen Reihenfolge $1B_1$, $2B_1$, B_2 , $1A_1$ und $2A_1$. Dabei korrelieren die Zustände $1B_1$ und $2A_1$ mit der Bildung von einem CH_2I und einem Iodat im Grundzustand ($^2P_{3/2}$), während die Übergänge aus $2B_1$, B_2 und $1A_1$ zu angeregten Iodatomen ($^2P_{1/2}$) führen. Im Absorptionsspektrum von CH_2I_2 lassen sich allerdings nur vier gaußförmige Banden zentriert bei 209, 249, 284 und 312 nm auflösen, die Übergänge aus dem B_2 - sowie $1A_1$ -Zustand

bei 249 nm lassen sich experimentell nicht auflösen. Neue theoretische Untersuchungen der Photodissoziation von CH_2I_2 unter Berücksichtigung relativistischer Effekte und der Spin-Bahndrehimpuls-Kopplung finden sich bei Liu *et al.* [106]. Für die beiden tiefsten Singulett-Zustände errechneten Liu *et al.* im Gegensatz zu Kawasaki unterschiedliche Symmetrien B_1 und B_2 , welcher beide B_1 zuordnet. Beide Zustände sind repulsiv und führen zu schnellen Dissoziationen in Grundzustandsprodukte. Die Spin-Bahndrehimpuls-Kopplung des tiefsten Singulett-Zustands 2^1A bzw. 1^1B_2 in C_{2v} -Symmetrie führt zu einer Aufspaltung in zwei Dissoziationskanäle, einer korreliert mit der Bildung von I ($^2P_{3/2}$), der andere mit I^* ($^2P_{1/2}$). Der nächsthöhere Singulett-Zustand 3^1A (1^1B_2 in C_{2v} -Symmetrie) führt nur zur Bildung von angeregtem Iod. Dieses steht in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten, daß das Verhältnis von angeregtem Iod I^* zu Grundzustandsiod I abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge ist. Bei langwelliger Anregung wird nur der 1^1B_2 -Zustand besetzt, bei kurzwelligerer Anregung spielt der energetisch höhere 1^1B_1 -Zustand zunehmend eine Rolle und das I^*/I -Verhältnis wird größer. Messungen von Hunter [107] sowie Koffend [108] zeigen dafür eine annähernd lineare Abhängigkeit, das Verhältnis I^*/I fällt von ca. 50 v. H. bei 240 nm auf nahezu Null bei 340 nm Anregungswellenlänge ab [86, 103].

3.2.2 Chloriodmethan

Das Absorptionsspektrum von CH_2ClI ist in Abbildung 3.3 dargestellt, es ähnelt dem von CH_3I bestehend aus einer breiten Bande zentriert bei 271 nm, welche mit einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang an der C–I-Bindung verknüpft ist [110]. Die leichte Rotverschiebung im Vergleich zu CH_3I erklärt sich durch die Anwesenheit des Chloratoms, welches das anti-bindende σ^* (C–I)-Orbital stärker als das nicht-bindende Grundzustandsorbital $n(\text{I})$ stabilisiert. An diese A-Bande schließt sich bei 225 nm die sehr intensive B-Bande zentriert um 192 nm an, sie ist dem ersten Rydberg-Übergang am Iodatombindung zuzuordnen. Die C-Bande, welche ihren Ursprung im C–Cl-Chromophor des Moleküls hat, liegt bei 173 nm und ist im dargestellten Spektrum nicht mehr abgebildet. Für die Photodissoziation von CH_2ClI mit Anregungswellenlänge > 250 nm ist somit nur die A-Bande von Belang, welche zur Dissoziation in ein CH_2Cl -Radikal und ein Iodatombindung führt. Wie im Falle des CH_2I_2 kann dabei entweder ein Iodatombindung im angeregten Zustand ($^2P_{1/2}$) oder im Grundzustand ($^2P_{3/2}$) gebildet werden. Untersuchungen von Senapati *et al.* [110] zeigen keine eindeutige Abhängigkeit des I^*/I -Verhältnisses von der Anregungswellenlänge, im Wellenlängenbereich von 220–280 nm gibt es einen leichten Anstieg von 0,45 auf 0,55, um bei Anregungswellenlängen > 300 nm auf etwa 0,3 abzufallen. In ihrem Modell zur Photodissoziation von CH_2ClI korreliert der $3A'$ - sowie der $5A'$ -Zustand mit der Bildung von I-Atomen, während der $4A'$ -Zustand zu angeregtem I^* führt. Weiterhin ist es möglich, daß auch bei Anregung in die A-Bande ein geringer Anteil an Chloratomen durch Energietransfer zwischen dem C–I-Chromophor und C–Cl-Chromophor gebildet wird [111]. Diese Kopplung ist jedoch sehr schwach [109].

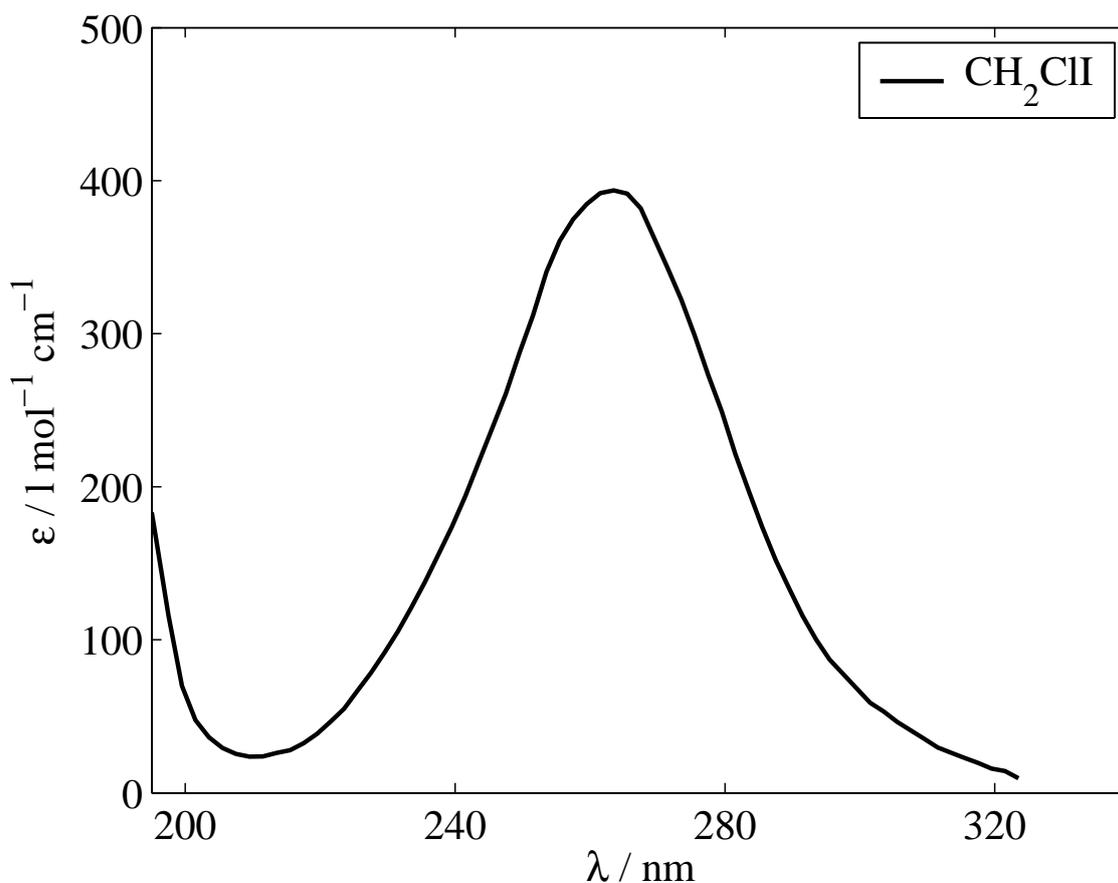


Abbildung 3.3: Gasphasen-Absorptionsspektrum von Chloriodmethan [109]

3.2.3 Bromiodmethan

Das Absorptionsspektrum von CH_2BrI (s. Abbildung 3.4) besteht aus zwei Banden, welche einem $n(\text{I}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-I})$ -Übergang bei 268 nm und einem $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Br})$ -Übergang bei 213 nm zugeordnet werden können [113, 114]. Im Vergleich zum CH_2ClI kommt neben dem C–I-Chromophor auch dem C–Br-Chromophor eine verstärkte Bedeutung zu, so daß sich bei einer Anregungswellenlänge > 200 nm zwei Dissoziationskanäle öffnen:



Untersuchungen zur Anregungswellenlängenabhängigkeit wurden von Butler *et al.* [114] und Lee [113] durchgeführt. Bei einer Anregung in die erste Absorptionsbande, dem C–I-Chromophor, bei 258 nm ergab die massenspektrometrische Analyse der Photofragmente einen Anteil von 86 v. H. Iodatomen und 14 v. H. Bromatomen. Eine Anregung im

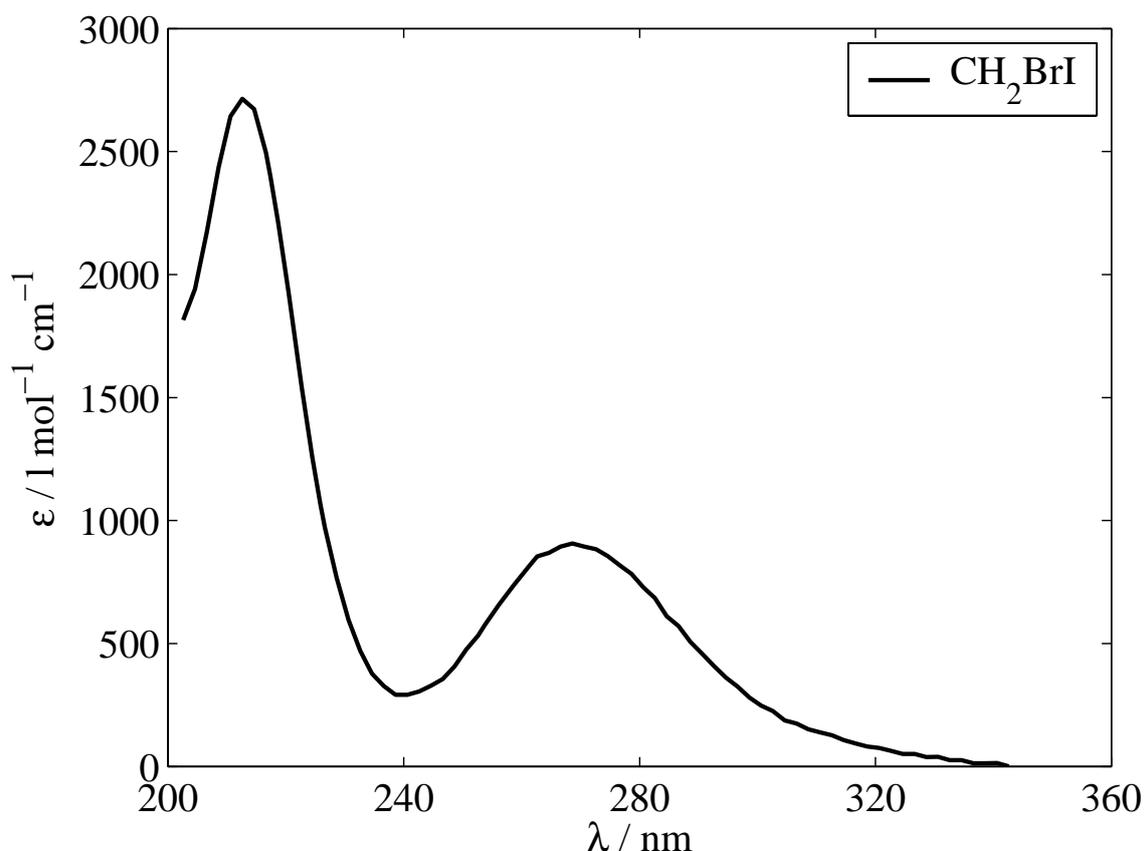


Abbildung 3.4: Gasphasen-Absorptionsspektrum von Bromiodmethan [112]

Überlappungsbereich der beiden Banden (248 nm) führt zu einem Verhältnis von gebildeten Iodatomen zu Bromatomen von 1,2. Der Reaktionskanal R1 dominiert in diesem Wellenlängenbereich nur noch schwach, dabei werden Iodatome im Grundzustand und angeregte Iodatome etwa im Verhältnis 1:0,75 gebildet. Bei einer Anregung von 210 nm wird kein Iod mehr abgespalten, nur Bromatome über Kanal R2. Weiterhin zeigten Abrashkevich *et al.* [115], daß sich die Selektivität der gespaltenen C–X-Bindung nicht nur über die Anregungswellenlänge, sondern auch durch kohärente Kontrolle des Anregungslaserpulses bei fester Wellenlänge steuern läßt.

3.2.4 Iodoform

Beim Absorptionsspektrum des Iodoforms (s. Abbildung 3.5) zeigt sich die Aufspaltung in vier verschiedene Banden (bei 233, 274, 306 und 350 nm) vergleichbar zum CH_2I_2 besonders deutlich. Bei Anregung mit $\lambda > 200$ nm findet ausschließlich eine Fragmentierung in ein Iodatome und ein CHI_2 -Radikal statt.

In der Betrachtungsweise des Exciton-Modells von Kawasaki [105] ergeben sich 5 Energieniveaus $E\sigma$, $E\pi$, $E\pi'$, $A_1\pi$ und $A_1\sigma$, wobei $E\sigma$ und $A_1\sigma$ mit der Bildung von Iodatomen

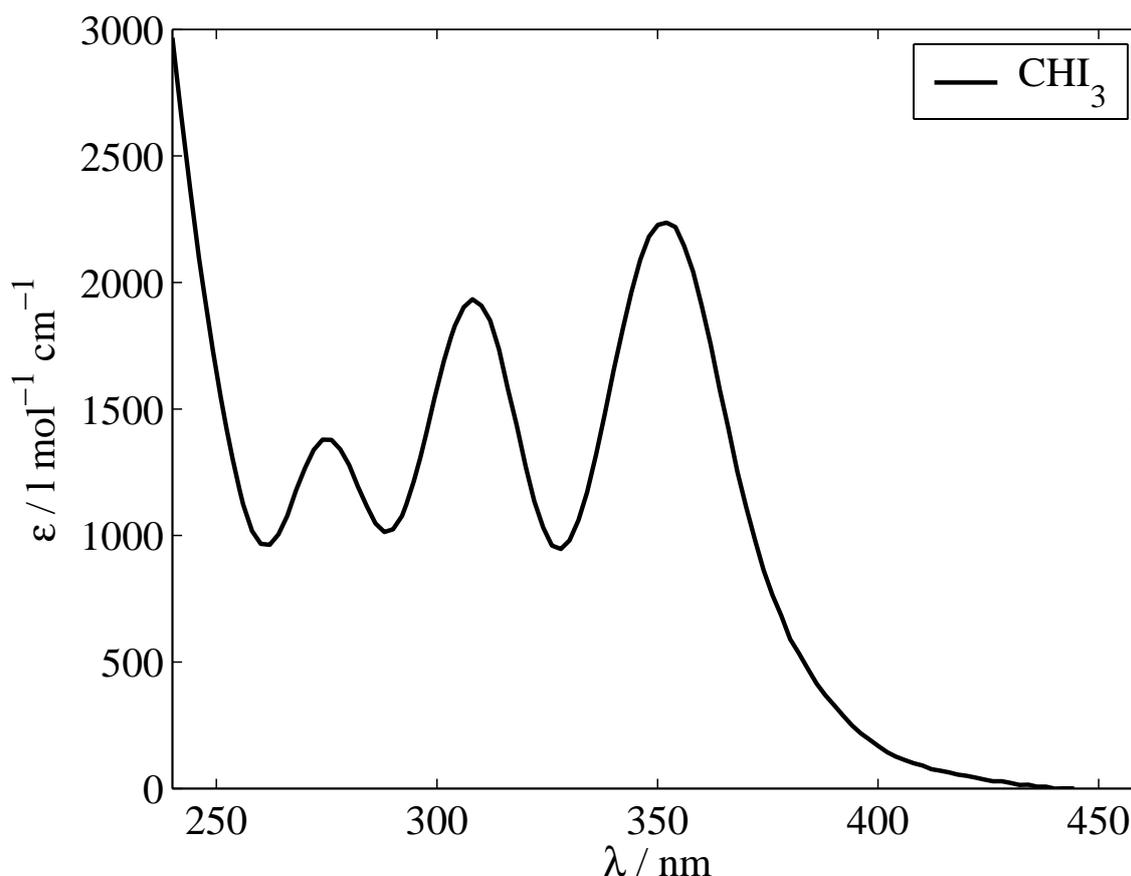


Abbildung 3.5: Absorptionsspektrum von Iodoform in Cyclohexan [116]

im Grundzustand ($^2P_{3/2}$) korrelieren. Übergänge aus den anderen Energieniveaus führen zum angeregten I^* ($^2P_{1/2}$), wobei die beiden Zustände $E\pi$, $E\pi'$ energetisch so nah beieinander liegen, daß im Spektrum nur 4 Banden aufgelöst werden können. Die spektrale Blauverschiebung des Spektrums in polaren Lösungsmitteln ist bei Iodoform besonders ausgeprägt.

3.2.5 Zwei-Photonen-Photodissoziation der Polyhalogenmethane

Eine Anregung in die erste Absorptionsbande der Polyhalogenmethane führt in allen bisher untersuchten Fällen zu einer schnellen Abspaltung eines Iodatoms. Andererseits ist z. B. im Falle der CH_2I_2 -Dissoziation bereits bei Anregungswellenlängen < 333 nm die Dissoziation in I_2 und ein CH_2 -Carben (s. R3) thermodynamisch möglich, wird jedoch experimentell nicht beobachtet [105].



Kawasaki führt dieses darauf zurück, daß die Potentialflächen der B -Zustände von CH_2I_2 eine Knotenebene zwischen den Iodatomen besitzen. Dadurch wird eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den Iodatomen bewirkt und somit kann unter Beibehaltung der C_{2v} -Symmetrie die Potentialfläche der B -Zustände nicht zu einer Dissoziation in I_2 -Moleküle führen. Dieses ist nur durch eine Anregung in einen energetisch höheren A_1 -Zustand möglich. Die direkte Bildung von I_2 durch Vakuum-UV-Photolyse von CH_2I_2 wurde ohne Zeitauflösung bereits in den 50er Jahren durch Style *et al.* [117, 118] sowie Okabe *et al.* [119] nachgewiesen, die Ausbeuten sind jedoch verschwindend gering. Analog dazu zeigten Fotakis *et al.* [120], daß die I_2 -Abspaltung aus CH_2I_2 nicht allein durch VUV-Anregung, sondern auch durch Zwei-Photonen-Anregung bei 248 nm möglich ist.

Im Falle des CH_2ClI sind die Ausbeuten des CH_2 -Dissoziationskanals signifikant größer, Untersuchungen von Schmitt *et al.* [109] zeigen eine starke quadratische Abhängigkeit zwischen Anregungsintensität und Folgeprodukten wie C_2H_4 oder C_2H_2 , welche aus den primär gebildeten CH_2 entstehen (s. R4, R5, R6).



Der endgültige Nachweis, daß das I_2 konzertiert während der Photodissoziation gebildet wird und nicht erst später durch nicht-geminale Rekombination entsteht, wurde von Marvet und Dantus erbracht [121]. Sie konnten eine kohärente Modulation der Iodfluoreszenz nachweisen, welche nur durch konzertierte Iodabspaltung aus dem Muttermolekül erklärt werden kann.

Weitere Untersuchungen zur konzertierten Abspaltung von I_2 bzw. gemischten Dihalogenen (wie ICl oder IBr) aus Polyhalogenverbindungen vervollständigen das Bild dieses Dissoziationskanals [122–125]. Eine Betrachtung der Dissoziation von Dihalogenmethanen (CX_2Y_2) mit Hilfe der Hückel-Grenzorbitale von Cain *et al.* [122] zeigt, daß der synchrone, konzertierte Reaktionskanal, also der gleichzeitige Bruch beider C-X -Bindungen unter Beibehaltung der C_{2v} -Symmetrie, eine Barriere besitzt. Diese wird jedoch bei Bruch der C_{2v} -Symmetrie durch Rotation der CH_2 -Gruppe von der X-X -Achse ($\text{X} = \text{Halogen}$) weg abgesenkt. Während dieses asynchronen, jedoch weiterhin konzertierten Mechanismus werden die C-X -Bindungen nacheinander gebrochen, das resultierende Halogenmolekül wird dabei rotationsangeregt gebildet. Die Anwesenheit der Barriere erklärt die geringen Ausbeuten, welche bei der Zwei-Photonen- bzw. VUV-Anregung von CH_2I_2 beobachtet werden. Im Falle von gemischten Dihalogenmethanen wie CH_2ClI oder CH_2BrI , welche keine C_{2v} -Symmetrie besitzen, ist die Barriere für die Abspaltung ICl oder IBr nicht vorhanden [124]. Die Dissoziation findet also nach dem konzertierten, synchronen Mechanismus statt. In Übereinstimmung zu diesem barrierelosen Vorgang zeigt sich, daß

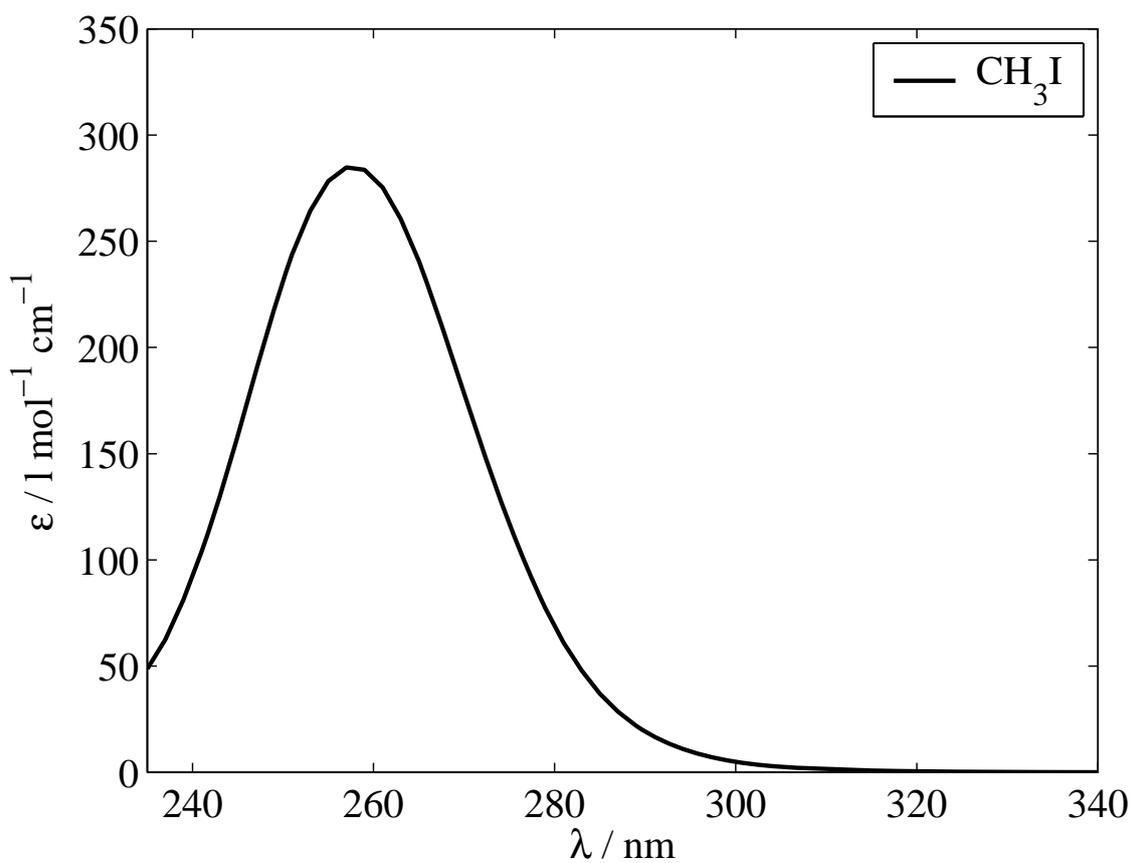


Abbildung 3.6: Gasphasen-Absorptionsspektrum von Iodmethan [126]

die Photoprodukte der Zwei-Photonen-Dissoziation von CH_2ClI nach Schmitt [109] (s. R4, R5, R6) einen deutlich meßbaren Beitrag zur Photolyse von CH_2ClI liefern.

Für die Zwei-Photonen-Photolyse von CHI_3 wurden von Tweeten *et al.* [125] LIF-Untersuchungen und *ab-initio*-Berechnungen vorgenommen. Dabei besitzt CHI_3 im Übergangszustand ebenfalls keine C_{2v} -, sondern C_{3v} -Symmetrie, welche durch die Dissoziation in ein I_2 -Molekül ohnehin gebrochen wird. Dadurch besitzt der molekulare Dissoziationskanal von CHI_3 ebenfalls eine wesentlich kleineren Barriere als CH_2I_2 .

3.3 Photodissoziation von Iodmethan der Gasphase

Die Photodissoziation von Iodmethan gehört wohl zu den am besten untersuchten Modellsystemen für die Photodissoziationsdynamik kleiner Moleküle in der Gasphase. In den vergangenen 30 Jahren wurde sowohl eine Vielzahl experimenteller als auch theoretischer Untersuchungen durchgeführt, so daß sich für die Photodissoziation und die beteiligten Zustände und Photofragmente ein detailliertes Bild ergibt.

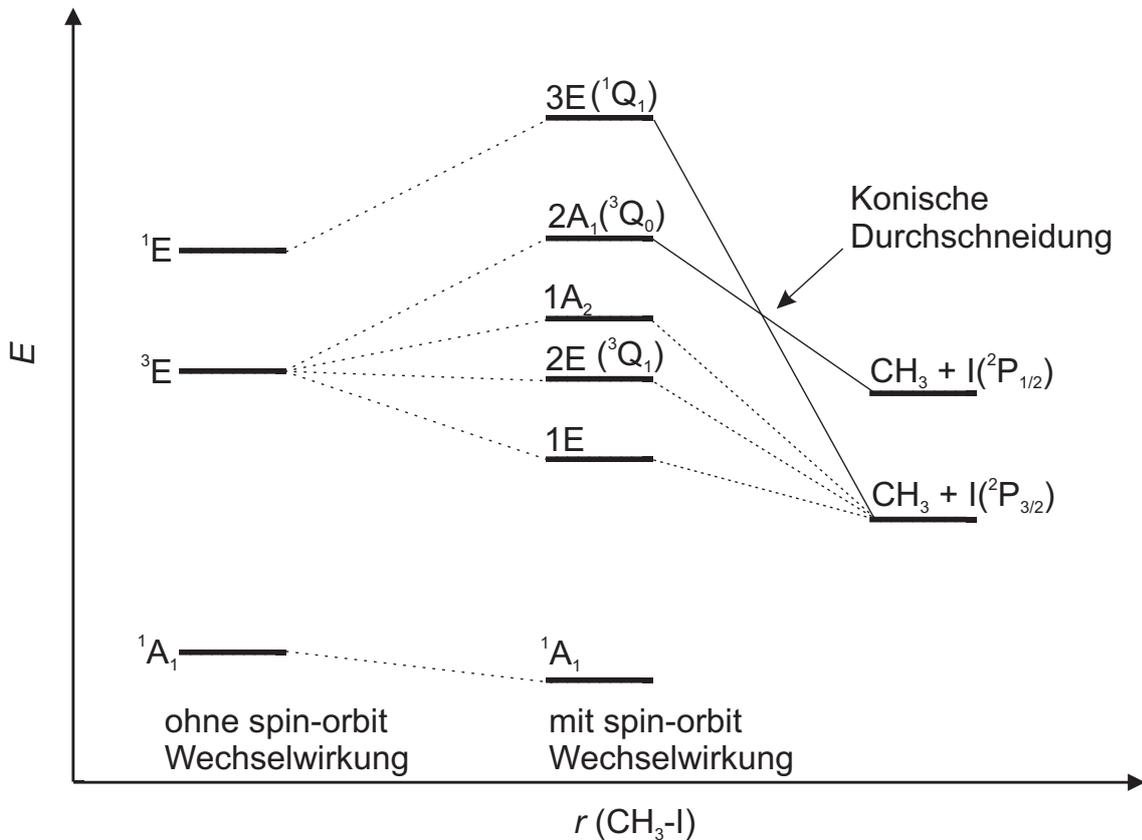


Abbildung 3.7: Korrelationsdiagramm von Iodmethan der Potentialflächen der Dissoziation mit und ohne *spin-orbit*-Wechselwirkung [127]

Das Absorptionsspektrum von CH_3I (s. Abbildung 3.6) besteht im Wellenlängenbereich von 220–350 nm aus einer breiten Bande, der *A*-Bande, welcher verschiedene dissoziative Zustände zugeordnet werden [100]. Die 5 dissoziativen angeregten Zuständen korrelieren zu $\text{CH}_3 + \text{I} (^2\text{P}_{3/2})$ und $\text{CH}_3 + \text{I}^* (^2\text{P}_{1/2})$ (s. Abbildung 3.7). Drei dieser Zustände ($^3\text{Q}_1$, $^3\text{Q}_0$ und $^1\text{Q}_1$ in der Notation von Mulliken [100]) sind durch einen erlaubten optischen Übergang zugänglich [127, 128], welcher im Fall des $^3\text{Q}_1$ und $^1\text{Q}_1$ -Zustands senkrecht und bei $^3\text{Q}_0$ parallel polarisiert ist. Gedanken und Rowe [129] entfalteten die *A*-Bande in der Form, daß die Anregung in den $^3\text{Q}_0$ -Zustand dominiert und nur ein kleinerer Beitrag dem $^1\text{Q}_1$ -Zustand (~ 20 v. H.) bzw. dem $^3\text{Q}_1$ -Zustand (~ 1 v. H.) zuzuordnen ist. Dabei korreliert der $^3\text{Q}_0$ -Zustand mit der Bildung von I^* , während $^3\text{Q}_1$ und $^1\text{Q}_1$ zu Iod im Grundzustand führen (s. Korrelationsdiagramm Abbildung 3.7). Weitere Untersuchungen bei variabler Anregungswellenlänge zeigen jedoch keine Abhängigkeit des I/I^* -Verhältnisses [130, 131], welche sich anhand einer Superposition des $^3\text{Q}_0$ - und $^1\text{Q}_1$ -Zustands erklären ließe, bei 266 nm Anregung wird der $^3\text{Q}_0$ -Zustand nahezu als einziger besetzt (< 98 v. H.) [132]. Die Bildung von Iodatomen im Grundzustand erfolgt somit nicht durch eine gleichzeitige Anregung von $^3\text{Q}_0$ - und $^1\text{Q}_1$ -Zustand, sondern wird durch eine konische Durchschneidung der beiden Zustände bewirkt, wodurch der $^3\text{Q}_0$ -Zustand teilweise in den $^1\text{Q}_1$ -Zustand entleert wird. Das I/I^* -Verhältnis ist somit ein direktes

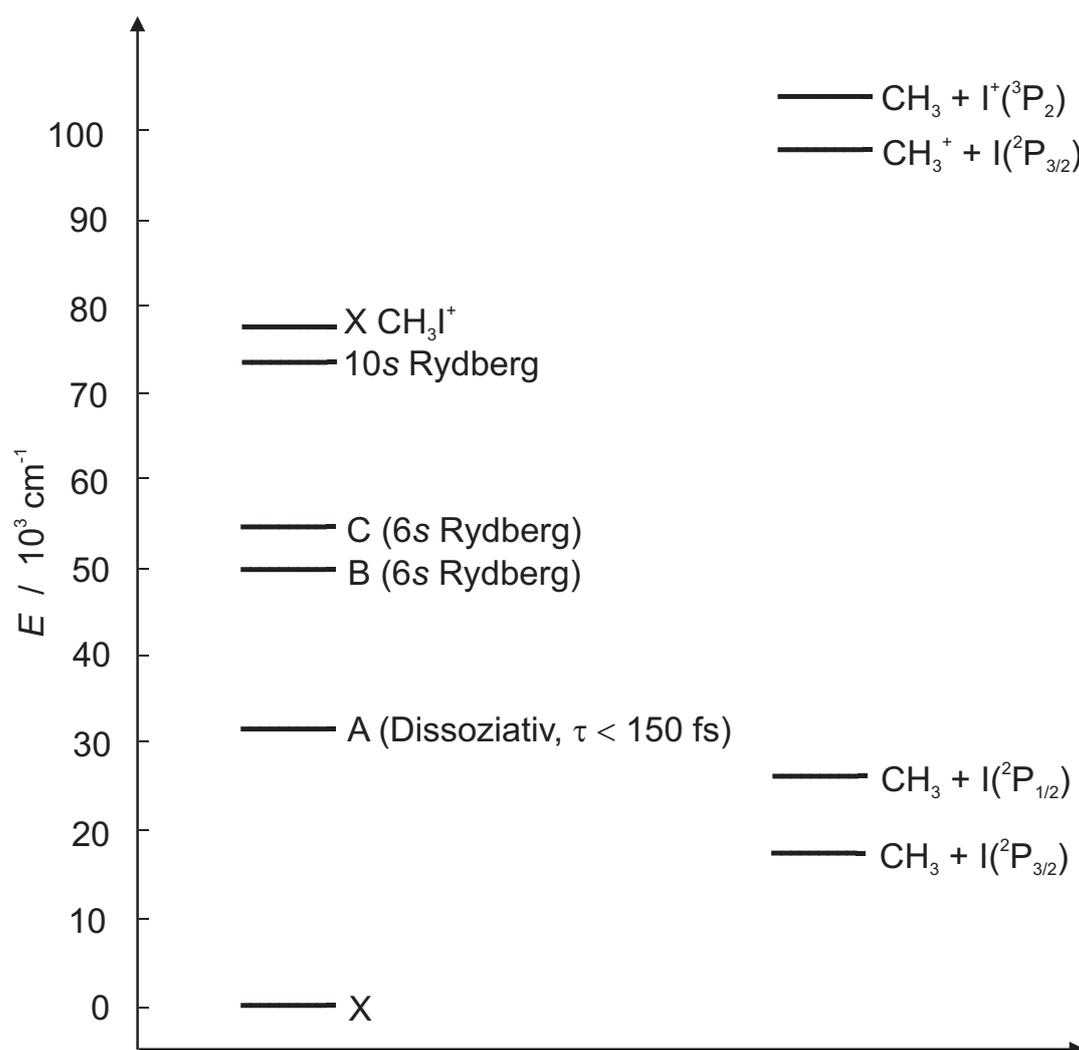


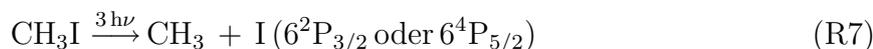
Abbildung 3.8: Energiezustandsdiagramm von Iodmethan und Photoprodukte in der Gasphase

Maß für die nicht-adiabatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Potentialflächen. Nach Messungen von Parker *et al.* [133] ergibt sich bei einer Anregung von 240–280 nm für die Quantenausbeute an I^* etwa $\Phi^* = 0,7$, bei längerer Anregungswellenlänge fällt Φ^* auf etwa 0,1 bei 333 nm ab.

Neben der *A*-Bande besitzt CH_3I weitere höhere Energiezustände, welche insbesondere durch Multi-Photonen-Absorption besetzt werden können und in einer sehr unterschiedlichen Photochemie münden, ein Überblick über die Energiezustände findet sich in Diagramm 3.8. So schließen sich an die *A*-Bande die *B*-Bande bei 200 nm und die *C*-Bande bei 187 nm an, diesen Banden liegt ein Rydberg-Übergang von einem $5p$ -Iodorbital in einen Rydbergzustand wie den $6s$ - oder den $6p$ -Zustand des Iodatoms zugrunde [134]. Höhere Rydberg-Übergänge $5p\pi \rightarrow 6p$ bei 170 nm und 150 nm wurden von Dobber *et al.* [135] mit REMPI-Spektroskopie und Tsukiyama *et al.* [136] mit VUV-Fluoreszenzspektroskopie

untersucht. Die Lebenszeiten der Rydbergzustände wurden von Syage [137] durch Messung der spektralen Bandbreite für den *B*-Zustand auf 0,87 ps und 0,25 ps für den *C*-Zustand bestimmt. Zeitaufgelöste Messungen von Zewail *et al.* ergaben Lebenszeiten von 115–183 fs für diese Rydberg-Zustände. Die kurze Lebenszeit der Zustände ist durch eine Überschneidung mit der stark repulsiven Potentialkurve des *A*-Zustands zu erklären. *B*- und *C*-Zustand unterliegen also demselben Prädissoziationsmechanismus, in dem sie schnell in den *A*-Zustand entleert werden, welcher sehr schnell zur Photodissoziation führt ($\tau_{\text{diss}} < 150$ fs) [138].

Durch diese, insbesondere durch Zwei-Photonenanregung gut zugänglichen, Rydberg-Zustände neigt CH_3I zur Multi-Photonen-Ionisation (MPI). Die Ionisierungsenergie von CH_3I liegt bei 9,54 eV und ist somit bei Wellenlängen < 130 nm oder durch eine MPI zu erwarten. Wenn durch eine Zwei-Photonen-Absorption ein Rydbergzustand wie der *6s*-Zustand besetzt wird, ist die Wahrscheinlichkeit zur Absorption eines dritten Photons, welches zur Photoionisation führt, hoch. Diese resonanz-verstärkte Multi-Photonen-Ionisation (engl. *resonance enhanced multi photon ionisation*, REMPI) ist eine für CH_3I oft benutzte Methode zur Erzeugung und Detektion von Ionen. Der erste angeregte Zustand des CH_3I^+ führt zu einer direkten Fragmentierung in CH_3^+ und I [139]. Neben der Ionisation sind jedoch auch neutrale Kanäle der Multi-Photonen-Absorption zugänglich. Tsukiyama *et al.* [136] konnten durch VUV-Fluoreszenzmessung die Bildung hoch angeregter Iodatome nach Drei-Photonen-Absorption von CH_3I nachweisen:



3.4 Primäre Photofragmente

Nach der photolytischen Abspaltung eines Halogen-, vornehmlich eines Iodatoms, entsteht als zweites primäres Photofragment ein $\text{CH}_2\text{X}\cdot/\text{CHI}_2\cdot$ -Radikal oder im Fall des Iodmethans das $\text{CH}_3\cdot$ -Radikal. Strukturdaten dieser Radikale wurden von Marshall *et al.* berechnet [94] (s. Tabelle 3.2). Die Radikalspektren (s. Abbildung 3.9) von $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$ und $\text{CH}_2\text{Br}\cdot$ ähneln einander stark, sie bestehen aus einer einzigen Bande zentriert bei 200 nm ($\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$) bzw. 230 nm ($\text{CH}_2\text{Br}\cdot$). Das Absorptionsspektrum des $\text{CH}_2\text{I}\cdot$ -Radikals weist zwei unterschiedliche Banden bei 280 und 340 nm auf.

Durch die Photodissoziation werden jedoch keine thermisch äquilibrierten Photoprodukte gebildet, sondern teilweise hoch (schwingungs)angeregte Radikalfragmente. Die Energieverteilung auf die verschiedenen Freiheitsgrade (Translation, Rotation und die verschiedenen Molekülschwingungen) sind eine direkte Folge der Photodissoziationsdynamik im angeregten Zustand. Untersuchungen dazu wurden insbesondere für CH_2I_2 und CH_3I ausführlich durchgeführt.

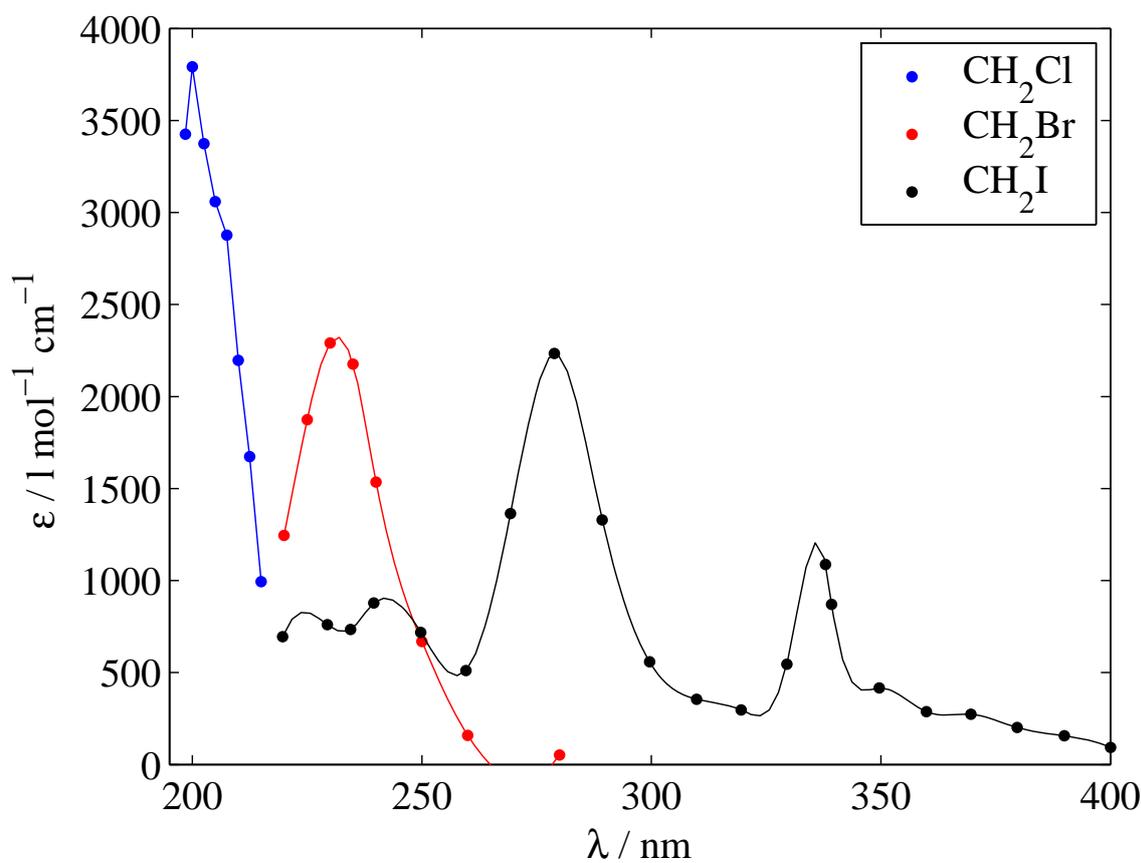


Abbildung 3.9: Gasphasen-Absorptionsspektrum vom CH₂X-Radikalen in der Gasphase: CH₂Cl [140], CH₂Br [141] und CH₂I [142]

Im Falle des CH₂I₂ wurde die Dynamik des angeregten Zustands z. B. von Zhang *et al.* durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) untersucht [143]. Dabei zeigt sich nach 355 nm Anregung eine starke Anregung der symmetrischen C–I-Streckschwingung (ν_3 , s. Tabelle 3.3) sowie der asymmetrischen C–I-Streckschwingung (ν_9). Da von der asymmetrischen Streckschwingung nur der erste Oberton zu sehen ist, ist ein stark repulsives Potential anzunehmen, welches zur Dissoziation führt. Weiterhin führt die starke Anregung von symmetrischer und asymmetrischer C–I-Streckschwingung zu einem Anschwingen der I–C–I-Streckschwingung (ν_4). Die Moden der C–H-Streckschwingung sind von den angeregten Moden entkoppelt, sie werden im Laufe der Photodissoziation nicht angeregt.

Die Energieverteilung auf die verschiedenen Freiheitsgrade des CH₂I-Radikals wurde sowohl von Kroger *et al.* [144] als auch von Xu *et al.* [102] durch massenspektrometrische Untersuchungen am Molekularstrahl studiert. Bei 304 nm Anregung zeigt sich, daß nach einer sehr schnellen Dissoziation (schneller als eine Rotationsperiode, $\tau_{\text{diss}} < 100$ fs) 80–90 v. H. der Überschussenergie aus der Photodissoziation in die inneren Freiheitsgrade des CH₂I übergehen. Unabhängig von der Anregungswellenlänge sind etwa 40 v. H. der Überschussenergie in den Rotationsfreiheitsgraden und 60 v. H. als Schwingungsenergie im Radikal gespeichert, vornehmlich in der C–I-Streckschwingung, welche nahezu bis

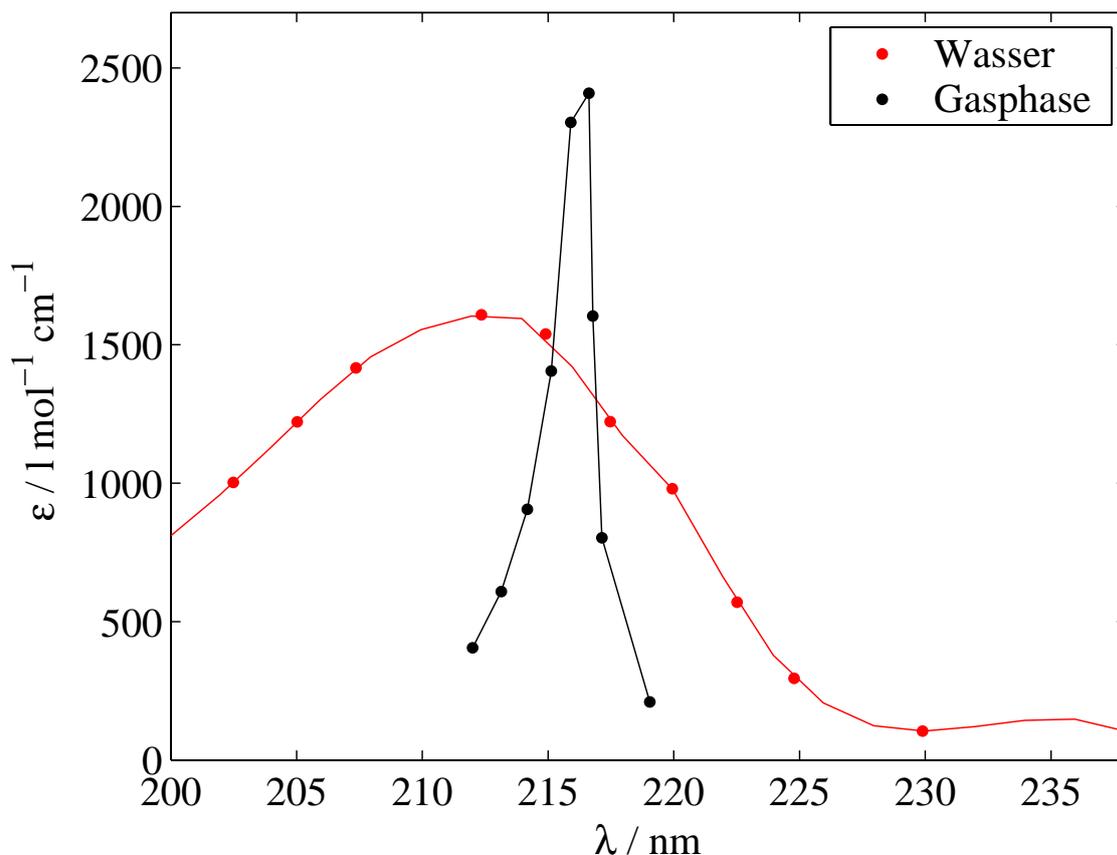


Abbildung 3.10: Absorptionsspektrum des CH₃-Radikals in der Gasphase und in Wasser [145]

ins Quasikontinuum angeregt ist; die Schwingungstemperatur des Radikals beträgt etwa 3000 K. Die Überschussenergie läßt sich aus den Standardbildungsenthalpien gemäß $E_{\text{Exc}} = h\nu - D_0^0 - E_{\text{int}}^P$ (mit D_0^0 = Dissoziationsenthalpie und E_{int}^P = innere Energie Muttermolekül) zu etwa 15800 cm^{-1} abschätzen. Für die anderen Halogenradikale CH₂Cl, CH₂Br sowie CHI₂ gibt es keine analogen Untersuchungen zur Photodissoziation, jedoch ist anzunehmen, daß Mechanismus und die Menge an Überschussenergie in den Photofragmenten ähnlich sind.

Bei der Photodissoziation von CH₃I entsteht ein CH₃-Radikal. Da es kein halogenhaltiges Chromophor besitzt, ist dessen Absorptionsspektrum weit ins UV verschoben (s. Abbildung 3.10). In wäßriger Lösung zeigt sich eine Bande zentriert bei 213 nm [145], in der Gasphase ist diese Bande viel schmäler und etwas zu 216 nm verschoben. Die Dynamik der Dissoziation und insbesondere die Energieverteilung der Photofragmente ist im Laufe der letzten Jahre ausgiebig untersucht worden [128, 132, 133, 146].

Durch die Absorption eines Photons wird beim CH₃I ein sehr hoher Oberton der C–I-Streckschwingung angeregt ($\nu_3 \sim 30$), durch das Herauslaufen des Wellenpakets aus dem repulsiven Potential wird die C–I-Bindung solange gestreckt, bis es zur Dissoziation kommt. Da die Dissoziation sehr schnell zustande kommt ($\tau_{\text{diss}} < 150 \text{ fs}$), bleibt durch die

axiale Rückstoßbewegung die C_{3v} -Symmetrie des Muttermoleküls vorerst gewahrt, das CH_3 -Radikal liegt somit in einer pyramidalen Anordnung vor. Im elektronischen Grundzustand ist CH_3 jedoch planar (s. Tabelle 3.2) (D_{3h} -Symmetrie), somit ist ein Anschwingen der symmetrischen Deformationsschwingung (ν_2 , engl. *umbrella mode*) zu erwarten. Im Vergleich zum CH_2I -Radikal besitzt CH_3 wesentlich weniger Schwingungsenergie, der Großteil der Überschussenergie aus der Photodissoziation wird als Translationsenergie gespeichert. Die kinetische Energie von CH_3 beträgt bei 266 nm Anregung für den I^* -Kanal 9525 cm^{-1} , auf die inneren Freiheitsgrade entfallen 1386 cm^{-1} [128], dabei wird neben dem rotatorischen Anteil in erster Linie die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung (ν_2) und in geringem Maße die symmetrische C–H-Streckschwingung (ν_1) angeregt. Im Falle der Abspaltung eines Grundzustandsiodatoms, steht die Energiedifferenz zum I^* dem CH_3 -Radikal als zusätzliche kinetische Energie zur Verfügung, sie beträgt in diesem Fall 17107 cm^{-1} [133]. Anhand dieser Daten konnte die Dissoziationsenergie von Parker *et al.* zu 19438 cm^{-1} berechnet werden.

3.5 Photodynamik und -isomerisierung in der kondensierten Phase

3.5.1 Photoisomerisierung in Matrixumgebung

Die ersten Untersuchungen zur Photochemie von Polyhalogenmethanen in einer Solvenumgebung wurden durch Einlagerungen in Matrixumgebung vorgenommen. So beobachteten Simons und Tattam [147] bereits 1966 die Änderung der Absorptionsspektren von Polyhalogenmethanen in Kohlenwasserstoffglasmatrizen nach UV-Anregung. Die Anwesenheit der neuen Banden erklärten sie durch Absorption gefangener Elektronen, welche via Rydberg-Orbitale zum Nachbarmolekül tunneln. Ähnliche Beobachtungen machten Mohan *et al.* für CH_2I_2 und CHI_3 in gefrorenen Glasmatrizen [148], die neuen Absorptionsbanden nach UV-Einstrahlung ordneten sie allerdings dem ionisierten Muttermolekül und dem Radikal nach Abspaltung eines Iodatoms zu. Maier *et al.* untersuchten eine ganze Reihe Polyhalogenmethane in Argonmatrix bei 77 K [149, 150], sie postulierten allerdings eine Photoisomerisierung als Ursache für die Änderungen im Absorptionsspektrum. Dabei dissoziiert das Polyhalogenmethan in ein Iodatom und das entsprechende Radikal (s. Abschnitt 3.2), diese rekombinieren (wie in Abbildung 3.11 für CHI_3 dargestellt) innerhalb der Matrix zu einem Isomer mit einem überbrückten Iodatom. Das Absorptionsspektrum

Radikal	$R(C-H) / \text{Å}$	$R(C-X) / \text{Å}$	Θ_{HCH}	Θ_{HCX}	Θ_{XCX}	$I_a I_b I_c / 10^{-135} \text{ kg}^3 \text{ m}^6$
CH_3	1,083		120°			$5,11 \times 10^{-5}$
CH_2I	1,081	2,049	$122,9^\circ$	$118,6^\circ$	$115,9^\circ$	0,0283
CH_2Br	1,081	1,867		$123,4^\circ$	$117,6^\circ$	0,0179
CHI_2	1,082	2,062		$116,8^\circ$	$123,7^\circ$	48,6

Tabelle 3.2: Strukturparameter CH_xI_zX -Radikale nach Marshall [94]

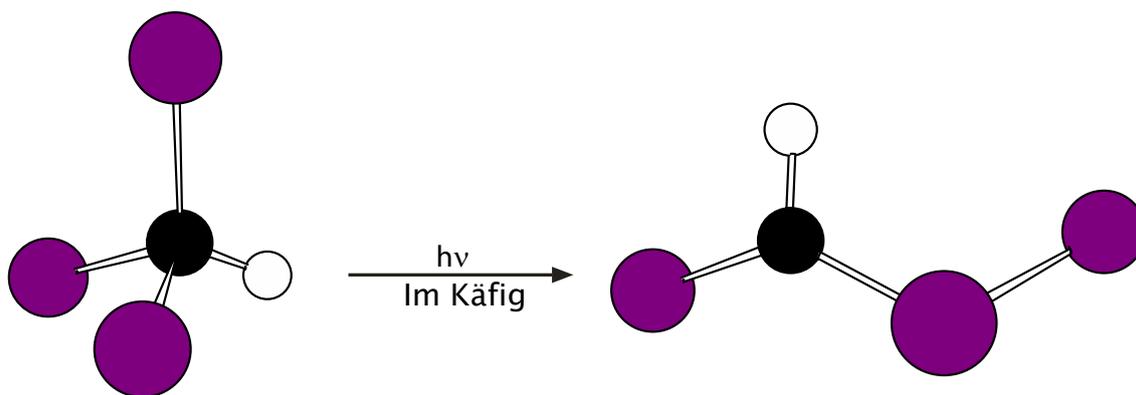


Abbildung 3.11: Photoinduzierte Isomerisierung von CHI_3 innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs

ändert sich dabei signifikant, es entstehen neue Banden sowohl im VIS- als auch im UV-Bereich (s. Abbildung 3.12, im Falle des CH_2I_2 eine starke Bande bei etwa 370 und eine schwächere bei etwa 550 nm), für eine Isomerisierungsreaktion spricht dabei die Tatsache, daß sich durch Anregung des Produktspektrums wieder quantitativ das Eduktspektrum einstellt. Die Struktur des Isomers wurde durch Vergleich der gemessenen IR-Frequenzen mit durch *ab-initio*-Methoden berechneten Frequenzen bestimmt.

3.5.2 Photodynamik in fluiden Lösungsmitteln

Untersuchungen zur Photodynamik von CH_2I_2 in Lösung wurden unter anderem von Harris *et al.* [151] und Yoshihara *et al.* [152] mit Hilfe von zeitaufgelösten Absorptionsmessungen im Piko- bzw. Femtosekundenbereich vorgenommen, sie schlagen als Reaktionsprodukte allerdings eine geminale Rekombination zum Muttermolekül bzw. die konzentrationsabhängige Bildung eines CT-Komplexes vor. Zu dem von Maier *et al.* als Kontakt-Ionenpärchen postulierten $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ -Isomer wurden von Glukhovtsev und Bach [153] quantenchemische Rechnungen durchgeführt, diese zeigen für das Isomer ein energetisches Minimum mit einer Barriere von $134,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ zum CH_2I_2 und somit kovalent bindenden Charakter. Weitergehende quantenchemische Untersuchungen der entsprechenden Reaktionspotentialfläche von Orel und Kühn [154] schließen eine Isomerisierung im Grundzustand aus und legen den Schluß nahe, daß nach der Photodissoziation mit schneller Rekombination zum Isomer zu rechnen ist.

Ausführliche Untersuchungen zur Photodynamik von CH_2I_2 in Lösung nahmen schließlich Tarnovsky *et al.* [99, 155] vor. Die Aufnahme transientser Spektren mit Femtosekundenauflösung nach 266 nm Anregung zeigt zu frühen Reaktionszeiten (0,2–3 ps) eine breitbandige Absorption von 300–800 nm mit schwachen Banden bei 430 und 350 nm. Im Zeitraum von 3 bis 100 ps wachsen zwei ausgeprägte Banden bei 390 und 560 nm heraus. Aufgrund der Ähnlichkeit der transienten Absorptionsspektren mit den Matrixspektrum des

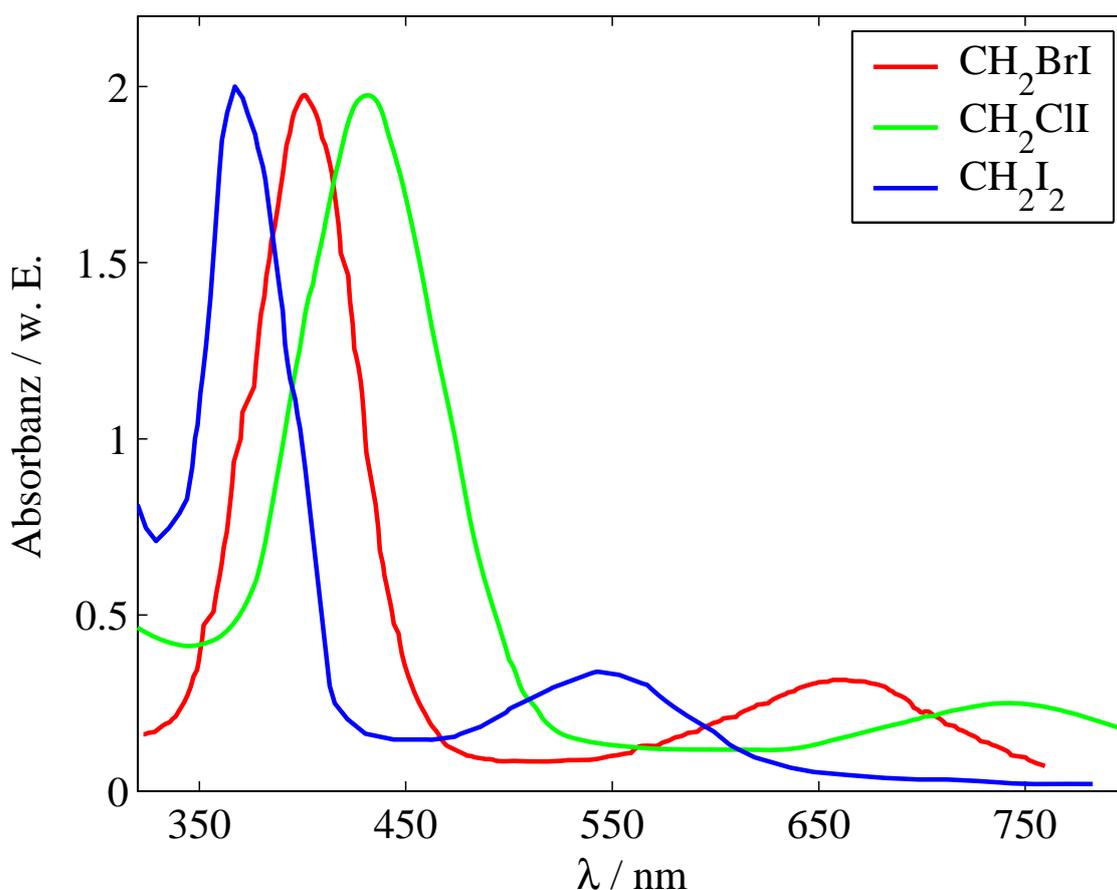


Abbildung 3.12: Absorptionsspektren der Isomere von Dihalogenmethanen in Matrix (77 K) [150]

$\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ folgen sie der Interpretation von Maier, daß nach Photodissoziation die primären Photofragmente innerhalb des Lösungsmittelkäfigs zum $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ -Isomer rekombinieren, ein Beitrag von CH_2I , CH_2I_2 oder CH_2I_2^+ zu den neuen beiden Banden wird ausgeschlossen. Bei ihren transienten Pump/Probeabsorptionszeitprofilen beobachten sie analog zu Harris *et al.* und Yoshihara *et al.* drei verschiedene Zeitkomponenten, eine anfängliche zeitlich von der Pulsbreite limitierte Spitze (engl. *peak*) bestehend aus einem schnellen Anstieg und schnellen Abfall, welcher von einem Anstieg auf einer Pikosekundenzeitskala gefolgt wird. In ihrer Interpretation wird dabei ein Wellenpaket nach UV-Anregung im repulsiven S_1 -Zustand generiert, welches zu einer transienten Absorption des Probestrahlens in S_n -Zustände führt. Die ursprünglich angeregte Franck-Condon-Region verläßt das Wellenpaket auf einer sehr schnellen Zeitskala (> 100 fs) und führt zur Dissoziation, wobei der Franck-Condon-Faktor und somit die transiente Absorption immer kleiner wird. Die sehr schnellen Prozesse der Anregung und das Verlassen des repulsiven S_1 -Zustands sind somit für den anfänglichen schnellen Anstieg und Abfall der transienten Absorption verantwortlich. Die im Käfig gefangenen Photofragmente können nach Tarnovsky *et al.* sehr schnell (~ 1 ps) zum Isomer rekombinieren, die Überschußenergie des nur schwach gebundenen Isomers wird anschließend über Schwingungsenergielaxation

(engl. *vibrational energy relaxation, VER*) an das Lösungsmittel abgegeben. Neben der schnellen Isomerbildung kann das schwingungsheiß gebildete CH_2I -Radikal nach VER auch erst später mit dem Iodat zum Isomer rekombinieren und danach weiter abkühlen, so daß die Isomerbildung nach Tarnovsky *et al.* auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen erfolgt. Das transiente Spektrum zeigt dabei die typische Dynamik der Relaxation schwingungsangeregter Moleküle, ein Anstieg der Bandenmitte und eine Verschmälerung der spektralen Flanken. Anhand einer Extrapolation der aus Matrixspektren bestimmten Extinktionskoeffizienten des Isomers wurde von Tarnovsky *et al.* eine Abschätzung der Quantenausbeute der Isomerisierungsreaktion vorgenommen, diese ist vom verwendeten Lösungsmittel abhängig und reicht von etwa 70 v. H. in Acetonitril bis zu etwa 90 v. H. in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan.

Den wohl endgültigen Nachweis, daß das CH_2I -I-Isomer als Reaktionsprodukt nach Photodissoziation von CH_2I_2 in Lösung entsteht, erbrachten Davidsson *et al.* [156] durch Röntgenbeugungsexperimente mit Pikosekundaauflösung. Dabei wurde nach Anregung von CH_2I_2 bei 267 nm in Methanol die Intensitätsänderung der Röntgenbeugung zu verschiedenen Reaktionszeiten gemessen. Eine Simulation der Signale durch MD-Simulationen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung, wobei die Quantenausbeute der Isomerisierung etwa 38 v. H. beträgt. Der anschließende Zerfall des Isomers auf einer Nanosekundenzeitskala führt in Methanol schlußendlich zur Bildung von I_3^- . MD-Simulationen von Odelius *et al.* [157] der Photodissoziationsdynamik von CH_2I_2 in Gasphase und in Lösung zeichnen ein ähnliches Bild.

Zeitaufgelöste Untersuchungen zur Photodynamik und -isomerisierung anderer Polyhalogenmethane in Lösung wurden von Tarnovsky *et al.* für CH_2ClI [158], CH_2BrI [159], CH_2I_3 [116] analog zu denen von CH_2I_2 vorgenommen. Dabei zeigt sich für die meisten Verbindungen ein im Vergleich zu CH_2I_2 sehr ähnliches Verhalten. Im Falle des CH_2BrI zeigt sich nach Anregung bei 266 nm in Acetonitril zu frühen Reaktionszeiten ein breites, strukturloses Spektrum, aus welchem innerhalb weniger Pikosekunden zwei neue Banden bei 445 und 640 nm heranwachsen. Diese lassen sich wieder dem von Maier in Matrix isolierten CH_2Br -I-Isomer zuordnen (s. Abbildung 3.12), welches durch geminale Rekombination nach Dissoziation in ein Iodat und ein CH_2Br -Radikal (s. Abschnitt 3.2) entsteht. Nach Tarnovsky bildet sich ein Teil des Isomers hochschwingungsangeregt innerhalb 1 ps, danach folgt wellenlängenabhängig ein weiterer Anstieg innerhalb einiger Pikosekunden, eine Integration über die beiden Isomerbanden führt zu einer Zeitkonstante von $\sim 7,5$ ps. Dieser Anstieg wird mit der intramolekularen Schwingungsenergielaxation des Isomers (engl. *intramolecular internal energy-redistribution, IVR*) verknüpft. Die hohe Überschußenergie aus der Photodissoziation der Isomerpopulation muß zuerst umverteilt werden, bevor eine Detektion im Beobachtungsfenster der Absorption des kalten Isomers bei 445 und 640 nm möglich ist. Anschließend kühlt das Isomer auf einer Skala von einigen zehn Pikosekunden ab, dabei zeigt sich wieder das typische Bild der Schwingungsrelaxation (VER), die Absorption fällt an den Flanken ab, während sie im Bandenursprung ansteigt. Die Quantenausbeute der Isomerisierung wird zu 26 v. H. abgeschätzt. Zu langen Reaktionszeiten kann ein weiterer Abfall der Absorption beobachtet werden, welcher mit dem Zerfall des CH_2Br -I mit einer Zeitkonstanten von $\sim 2,5$ ns korrespondiert. Die Bildung von CH_2I -Br wird von Tarnovsky *et al.* nicht beobachtet, obwohl bei 266 nm Anregung

eine Anregung des C–Br-Chromophor ebenfalls möglich ist (s. Abschnitt 3.2). Auch für die Photodynamik von CHI_3 in Lösung zeigen sich große Gemeinsamkeiten, das transiente Spektrum in Acetonitril zu frühen Reaktionszeiten ist breit und strukturlos mit einer stärkeren Absorption bei 400 nm. Anschließend wächst bei ~ 450 nm die intensive und bei ~ 600 nm die schwächere Isomerbande mit einer Zeitkonstanten von ~ 7 ps heraus. Die von Tarnovsky postulierte Bildung des Isomers auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen mit anschließender Schwingungsenergielaxation verläuft analog zu CH_2I_2 und CH_2BrI . Die in den Isomerbanden gemessenen Absorptionszeitprofile in steigen jedoch biexponentiell an, neben dem 7 ps-Anstieg ist noch eine langsame Zeitkomponente von ~ 265 ps vorhanden, diese wird von Tarnovsky der nicht-geminalen diffusiv gesteuerten Rekombination der primären Photofragmente zugeschrieben. Die Photodynamik von CH_2ClI in Acetonitril weicht aufgrund der wesentlich geringeren thermodynamischen Stabilität des $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ -Isomers von den obengenannten Polyhalogenmethanen ab. Das von Tarnovsky *et al.* gemessene transiente Spektrum zeigt zu Reaktionszeiten von 20 ps die typischen Isomerbanden von $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ bei 460 und 710 nm, welche anschließend mit einer Lebenszeit von ~ 100 ps zu einem Reaktionsprodukt mit einer Bande bei etwa 370 nm zerfallen, welche von Tarnovsky *et al.* der Absorption von ICl^- zugeordnet wird.

Weitergehende Untersuchungen zum Zerfall der Isomere, insbesondere des $\text{CH}_2\text{I-I}$, wurden ebenfalls von Tarnovsky *et al.* mit Hilfe von Nanosekundenblitzlichtphotolyse vorgenommen [99]. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Anfangskonzentration von CH_2I_2 und somit 2. Ordnung in Bezug auf CH_2I_2 und seine Zerfallsprodukte. Die Zerfallsprodukte sind dabei abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, in unpolaren Lösungsmitteln sind es ungeladene Verbindungen, während in polaren Lösungsmitteln auch Ionen beteiligt sind. In unpolaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder *n*-Hexan beträgt die Geschwindigkeitskonstante für den intramolekularen Zerfall des Isomers $k = (1,8 \pm 0,4) \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($5,5 \mu\text{s}$) mit einer Aktivierungsenergie von $41 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der genaue Zerfallsmechanismus ist dabei komplexer Natur und führt schließlich zu molekularem I_2 als Endprodukt. Eine wichtige Rolle spielt dabei ein CT-Komplex aus einem Iodatome und Muttermolekül bzw. Isomer, die typische CT-Absorption (für $\text{CH}_2\text{I}_2 \cdot \text{I}$ bei ~ 390 nm) kann in den zeitaufgelösten Spektren nachgewiesen werden. Somit zerfällt das Isomer nicht direkt zum I_2 , sondern spaltet zuerst ein Iodatome ab, welches mit einem anderen Isomer oder auch CH_2I_2 einen CT-Komplex bildet und wieder in Iodatome und CH_2I_2 zerfallen kann. Schließlich reichert sich durch Rekombination der Iodatome I_2 an. In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril ist der intramolekulare Zerfall des Isomers schneller ($k = (4,3 \pm 0,3) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ($230 \pm 20 \text{ ns}$)), und führt zur Bildung von I_3^- als Endprodukt. Dabei zerfällt $\text{CH}_2\text{I-I}$ nicht in zwei Radikale, sondern in zwei Ionen CH_2I^+ und I^- , welche sich spektroskopisch nachweisen lassen. Das I^- -Anion sorgt dabei durch Reaktion mit anderen Iodatomen für die sukzessive Bildung von I_2^- und schließlich I_3^- als Endprodukt.

Der Zerfall des $\text{CH}_2\text{I-I}$ kann dabei als genereller Mechanismus auch für andere Isomere der Polyhalogenmethane wie CH_2BrI , CH_2ClI oder CHI_3 aufgefaßt werden. Dabei besitzen $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ und $\text{CH}_2\text{Br-I}$ eine geringere thermodynamische Stabilität als das $\text{CH}_2\text{I-I}$, sie zerfallen auf wesentlich schnelleren Zeitskalen ($\sim 0,12 \text{ ns}$ (CH_2ClI) bzw.

Schwingungsmode	Energie / cm^{-1}	Zuordnung	Symmetrie
ν_1	2968	CH ₂ sym. Streckschwingung	a_1
ν_2	1351	CH ₂ Deformationsschwingung	a_1
ν_3	486	CI sym. Streckschwingung	a_1
ν_4	121	ICI Knickschwingung	a_1
ν_5	1028	CH ₂ <i>twisting</i> -Schwingung	a_2
ν_6	3049	CH ₂ asym. Streckschwingung	b_1
ν_7	716	CH ₂ <i>rocking</i> -Schwingung	b_1
ν_8	1105	CH ₂ <i>wagging</i> -Schwingung	b_2
ν_9	570	CI asym. Streckschwingung	b_2

Tabelle 3.3: Grundzustandsschwingungsmoden (in cm^{-1}) von CH₂I₂ [164] in Lösung

$\sim 2,5$ ns (CH₂BrI) [158, 159]. Für die Lebenszeit des CHI₃-Isomers zeigt sich mit $\sim 1,8$ μs in Cyclohexan und $\sim 0,2$ μs in Acetonitril ein ähnlicher Trend wie bei CH₂I₂ [116].

Im Gegensatz zur Gasphase ist die Photodynamik des CH₃I in Lösung nur sehr spärlich untersucht worden. Im Vergleich zu anderen Polyhalogenmethanen ist eine direkte Photoisomerisierung der primären Photoprodukte (s. Abschnitt 3.2) innerhalb des Lösungsmittelkäfigs nicht möglich, da dem Molekül lediglich ein Iodatomb zur Verfügung steht. Alternativ dazu ist jedoch eine geminale Rekombination zum Muttermolekül innerhalb des Käfigs analog zur Iodrekombination (s. Abschnitt 2.1) denkbar. Iodmethan kann demnach als Modellsystem für die geminale Rekombination eines polyatomaren Moleküls dienen, ohne daß ein konkurrierender Reaktionskanal wie die Isomerisierung im Falle der Polyhalogenmethane auftreten kann. Frühere Untersuchungen durch Blitzlichtphotolyse mit Zeitauflösung im Minutenbereich konnten lediglich Folgeprodukte wie I₂, HI oder CH₄ nachweisen und keinerlei Hinweise zum Ultrakurzzeitmechanismus der Reaktion liefern [160–162]. Untersuchungen mit Pikosekundenzeitauflösung wurden schließlich von Hopkins *et al.* vorgenommen [163], sie führten transiente Absorptionsmessungen von CH₃I nach Anregung bei 266 nm in verschiedenen Lösungsmitteln durch. Der Probepuls lag bei 213 nm, also im Zentrum der Bande des CH₃-Radikals als primärem Photoprodukt (s. Abschnitt 3.2). Die Absorptionszeitprofile zeigen nach einer anfänglichen Intensitätsspitze einen exponentiellen Abfall auf einer Pikosekundenzeitskala. Hopkins *et al.* führen dies auf Bildung und Schwingungsenergielaxation (VER) des schwingungsheiß gebildeten CH₃-Radikals zurück, die Zeitkonstanten für den VET liegen bei 14 ps, 25 ps und 27 ps in Cyclohexan, Heptan und Hexan.

3.5.3 Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie in Lösung

Zur Photodynamik der Polyhalogenmethane in Lösung wurden insbesondere von Phillips *et al.* schwingungsspektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von zeitaufgelöster Resonanz-Raman-Spektroskopie durchgeführt. Nach UV-Anregung des Diiodmethans in der Gasphase [164] zeigt das Resonanz-Raman-Spektrum die meiste Intensität in den Fundamentalen, Obertönen und Kombinationen verschiedener Normalmoden (s.

Schwingungsmode	CH ₂ ClI	CH ₂ BrI	CHI ₃	CH ₃ I
ν_1	2978	2978	3013	2970
ν_2	1392	1374	425	1252
ν_3	1183	1150	154	533
ν_4	720	616	1068	3060
ν_5	531	517	578	1436
ν_6	196	144	110	882
ν_7	3050	3053		
ν_8	1108	1065		
ν_9	789	754		

Tabelle 3.4: Grundzustandsschwingungsmoden (in cm^{-1}) von CH₂ClI [169], CH₂BrI [170], CHI₃ [171] und CH₃I [170] in Lösung

Tabelle 3.3), insbesondere der symmetrischen C–I-Streckschwingung (ν_3), der I–C–I-Knickschwingung (ν_4) und der antisymmetrischen C–I-Streckschwingung (ν_9). Dies steht in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen von Zhang und Imre [143], in Lösung zeigt sich jedoch ein anderes Bild: Neben einer Änderung der Intensitätsverhältnisse [164–166] erscheinen innerhalb weniger Pikosekunden neue Banden (~ 8 ps in Cyclohexan bzw. 5 ps in Acetonitril), insbesondere eine niederfrequente Schwingung bei $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$ bzw. ihre Obertöne und Kombinationen. Quantenmechanische Rechnungen auf B3LYP/Sadlej-TZVP-Niveau identifizieren diese Schwingung als die I–I-Streckschwingung des CH₂I–I-Isomers, andere mögliche Photoprodukte wie CH₂I oder CH₂I₂⁺ besitzen keine Schwingungsmoden in diesem Frequenzbereich. Weiterhin zeigt sich ein Anwachsen und Verschiebung zu höheren Frequenzen der dem Isomer zugeordneten Schwingungsmoden innerhalb mehrerer zehn Pikosekunden. Dieses steht in guter Übereinstimmung mit dem bei transienten fs-Absorptionsmessungen [86, 155, 167] beobachteten Verhalten, daß das CH₂I–I schwingungsheiß gebildet wird und auf einer Pikosekundenzeitskala durch Schwingungsenergie transfer relaxiert. Die Photoisomerisierung des CHI₃ in Lösung analog zu der von CH₂I₂ konnte von Phillips *et al.* ebenfalls nachgewiesen werden [168].

Neben CH₂I₂ untersuchten Phillips *et al.* weitere Halogenmethane wie z.B. CH₂ClI, CH₂BrI, CHI₃, CH₃I, CF₂I₂, CHBr₂Cl oder CCl₃Br. Diese zeigen zumeist ein dem CH₂I₂ ähnliches Verhalten nach Photodissoziation in Lösung, auf die für diese Arbeit relevanten Verbindungen CH₂ClI, CH₂BrI, CHI₃ und CH₃I soll kurz näher eingegangen werden. Im Falle des CH₂BrI und CH₂ClI sind die Schwingungsmoden denen von CH₂I₂ ähnlich (s. Tabelle 3.4), CHI₃ und CH₃I besitzen aufgrund ihrer höheren Symmetrie weniger Schwingungsmoden. Für das CH₂ClI existieren von Phillips *et al.* ähnlich ausführliche Resonanz-Raman-Messungen mit Nano- und Pikosekundenzeitauflösung wie für das CH₂I₂ [172–175]. Dabei entsteht innerhalb 3 ps nach Anregung bei 267 nm in Acetonitril neben der Fundamentalen, Obertönen und Kombinationen der Franck-Condon-aktiven Schwingungsmoden des Muttermoleküls eine neue Schwingungsmoden bei $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$. Diese kann aufgrund von quantenchemischen Rechnungen (B3LYP/Sadlej-PVTZ-Niveau) der Cl–I-Streckschwingung des CH₂Cl–I-Isomers zugeordnet werden, die neue Bande verschwindet innerhalb von 3–500 ps wieder, während im gleichen Maße eine

weitere Schwingungsbande bei $\sim 207 \text{ cm}^{-1}$ entsteht. Diesen Zerfall des $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ konnten auch Tarnovsky *et al.* [159] durch Messung der transienten Absorptionsspektren beobachten. Im Gegensatz zu ihrer Interpretation, welche ICl^- als primäres Reaktionsprodukt vorsieht, ordnen Phillips *et al.* die neu entstehende Bande bei 207 cm^{-1} aufgrund der Ergebnisse ihrer *ab-initio*-Rechnungen der I-Cl-Streckschwingung des $\text{CH}_2\text{I-Cl}$ -Isomers zu. Somit isomerisiert das instabile $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ wahrscheinlich über einen Übergangszustand, welcher die konzertierte Ausbildung einer C-I-Bindung, Verstärkung der I-Cl-Bindung und Bruch der C-Cl-Bindung beinhaltet.

Im Falle der Photodissoziation von CH_2BrI in Cyclohexan [112, 176, 177] konnten Phillips *et al.* ebenfalls zwei Isomere als Photoprodukte, namentlich das $\text{CH}_2\text{Br-I}$ und das $\text{CH}_2\text{I-Br}$, beobachten. Im Gegensatz zum CH_2ClI erfolgt die Bildung des zweiten Isomers jedoch nicht durch eine konzertierte Isomerisierungsreaktion, sondern beide werden gleichzeitig nach der Photodissoziation gebildet. Da im Absorptionsspektrum des CH_2BrI die Chromophore für die Abspaltung eines Iod- bzw. Bromatoms überlappen (s. Abschnitt 3.2), werden bei Anregungswellenlängen $< 270 \text{ nm}$, wie sie von Phillips *et al.* verwendet wurden, neben dem vornehmlichen Bruch der C-I-Bindung auch C-Br-Bindungen gespalten. Somit können sich im Lösungsmittelkäfig nach Rekombination der primären Photoprodukte entweder $\text{CH}_2\text{Br-I}$ oder $\text{CH}_2\text{I-Br}$ -Isomere bilden, je nachdem welches Chromophor beim betreffenden Molekül angeregt wurde. Dabei ist das $\text{CH}_2\text{I-Br}$ thermodynamisch stabiler als das $\text{CH}_2\text{Br-I}$, auf einer Nanosekundenzeitskala kann $\text{CH}_2\text{I-Br}$ im Gegensatz zu $\text{CH}_2\text{Br-I}$ noch nachgewiesen werden. Desweiteren ergeben *ab-initio*-Rechnungen von Phillips *et al.* eine Stabilisierungsenergie von $17,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das $\text{CH}_2\text{I-Br}$ im Vergleich zum $\text{CH}_2\text{Br-I}$.

Für das CH_3I ist die Situation im Vergleich zu den Polyhalogenmethanen etwas anders. Da das Molekül neben der Methylgruppe nur aus einem Iodatombesteht, ist eine direkte Rekombination zu einer Isomerspezies mit überbrücktem Iodatombestehend nicht möglich. Vergleichbar dazu haben Li *et al.* [178] mit Hilfe von Resonanz-Raman-Spektroskopie die Bildung von $\text{CH}_3\text{I-I}$ nach Anregung bei 266 nm in Lösung beobachtet. Dabei bindet das nach Photodissoziation abgespaltene Iodatombestehend nach Diffusion durch das Lösungsmittel an ein nicht zerfallendes CH_3I . Für diese Reaktion kommt der Käfigeffekt nicht zum Tragen, es handelt sich um einen rein diffusiven Prozeß.

4 Experimentelle Technik

Die Photodynamik und -isomerisierung der Polyhalogenmethane in Lösung läuft auf einer Femto- bis Pikosekundenzeitskala ab, somit muß die verwendete Meßmethode eine extrem hohe Zeitauflösung besitzen.

Die Meßdaten wurden mit Hilfe der Pump/Probe-Spektroskopie aufgenommen, als Laserquelle diente dabei ein modengekoppelter Titan:Saphir-Laser, welcher ultrakurze Pulse auf einer Femtosekundenzeitskala erzeugt und optisch-parametrische Verstärker zur Generierung von Pump- und Probepuls speist. Dadurch kann durch gezielte Verzögerung des Probepulses die transiente Absorption des zu untersuchenden Moleküls gemessen werden. Um einen weiten Spektralbereich für den Probepuls abzudecken, standen zwei verschiedene Lasersysteme zur Verfügung. Mit dem ersten sind Probepulse im UV und VIS-Bereich zugänglich, während das zweite breitbandige IR-Pulse erzeugt. Die beiden Lasersysteme mit ihren einzelnen Komponenten sollen hier kurz vorgestellt werden.

4.1 Das UV/VIS-Lasersystem

Das für diese Arbeit verwendete UV/VIS-Lasersystem wurde bereits ausführlich in verschiedenen Publikationen beschrieben [86, 103, 104, 167, 179] und soll deshalb hier nur kurz vorgestellt werden. Ein schematische Zeichnung ist in Abbildung 4.1 abgebildet.

Bei der Laserquelle handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Lasersystem Clark MXR CPA-2001. Dieses besteht aus einem regenerativen Verstärker auf Titan:Saphir-Basis, welcher mit ultrakurzen Pulsen aus einem modengekoppelten Faserlaser gespeist wird. Der Laser emittiert Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 773 nm mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Ausgangsintensität beträgt 900 mW, davon werden etwa 2/3 über einen Strahlteiler in den TOPAS (s. Abschnitt 4.1.4) zur Erzeugung des Probepulses eingespeist, während der Rest zum Pumpen des NOPA dient (s. Abschnitt 4.1.2), welcher den Pumpimpuls generiert. Alternativ dazu kann als Pumpimpuls die Dritte Harmonische (*engl. Third Harmonic Generation, THG*) des Lasersystems bei einer Zentralwellenlänge von 258 nm erzeugt werden. Der Pumpstrahl wird mit Hilfe einer rotierenden Chopper-Scheibe moduliert, welche jeden zweiten Puls ausblendet. Die Verzögerung des Probestrahls erfolgt über eine rechnergesteuerte Verschiebebühne (VE) der Firma Physik Instrumente (PI M-415.DG), anschließend wird der Strahl über einen Strahlteiler (ST) aufgeteilt. Ein Teil wird über eine Photodiode (PD) mit integrierter Integratorschaltung [180] detektiert, während der andere Teil mit dem Pumpstrahl über ein Interferometer

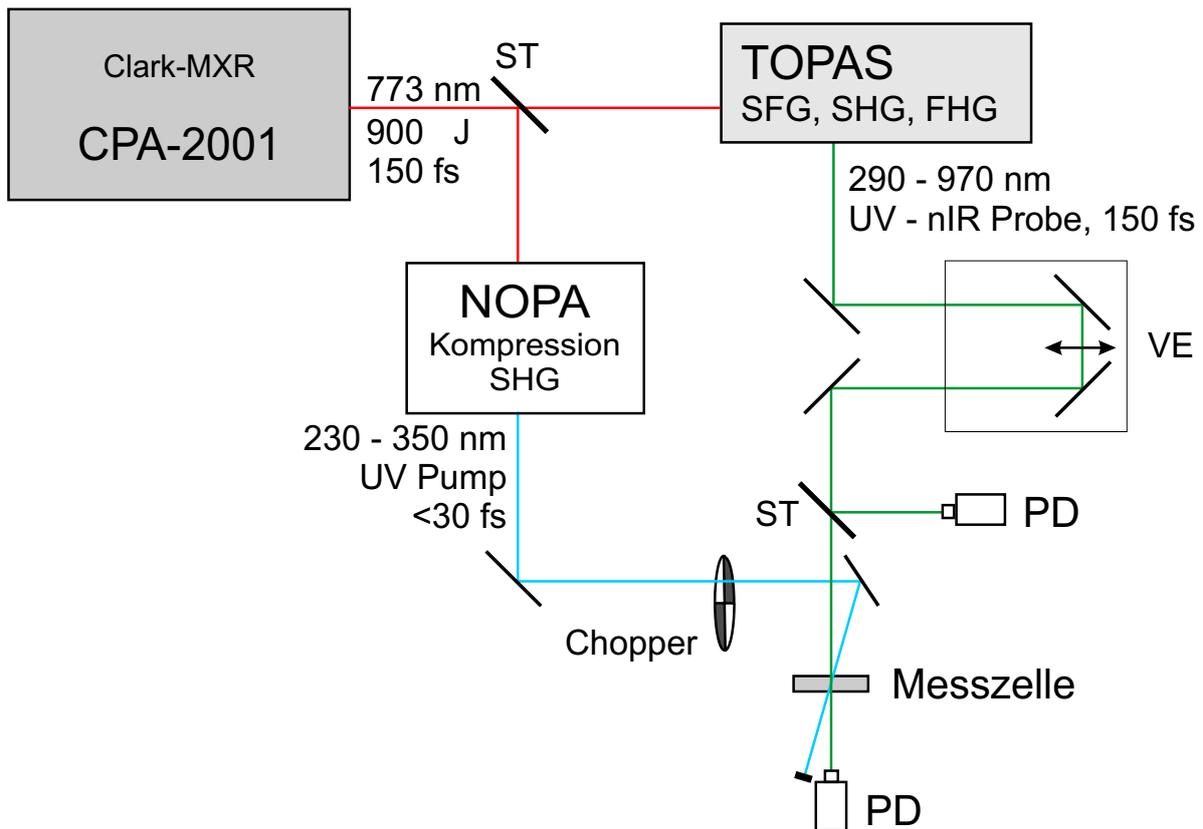


Abbildung 4.1: Aufbau des verwendeten UV/VIS-Lasersystems

in der Meßzelle zum Überlapp gebracht wird. Die Detektion des transmittierten Probe- strahls erfolgt ebenfalls über eine integrierende Photodiode (PD). Die vom Experiment aufgenommene Meßgröße ist dabei die Änderung der optischen Dichte (ΔOD). Nach dem Lambert-Beer-Gesetz der Absorption gilt für diese:

$$OD = -\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (4.1)$$

Durch die Modulation des Pumpstrahls mit der rotierenden Chopperscheibe wird jeder zweite Pumpimpuls ausgeblendet. Eine Differenzbildung aus einer Messung mit Pumpimpuls und einer ohne korrigiert die Absorptionsmessung um ihre Basislinie. Diese Meßgröße wird als die Änderung der optischen Dichte (ΔOD) bezeichnet:

$$\Delta OD = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\text{mit Pumpimpuls}} - \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)_{\text{ohne Pumpimpuls}} \quad (4.2)$$

Die einzelnen optischen Komponenten, die elektronische Steuerung, das verwendete Hochdrucksystem sowie die Anpassungsroutinen für die Meßdaten werden im folgenden kurz vorgestellt.

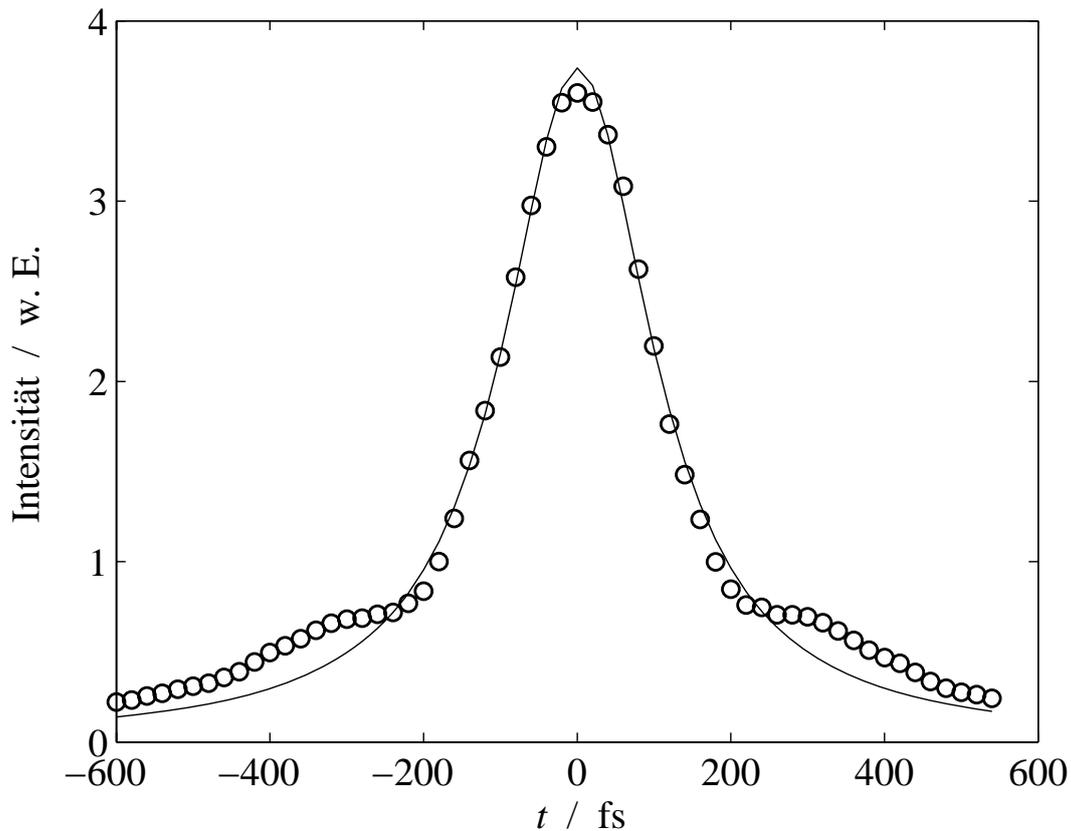


Abbildung 4.2: Autokorrelation des Clark MXR

4.1.1 Clark MXR-CPA 2001

Titan:Saphir basierte Lasersysteme sind zur Erzeugung ultrakurzer Pulse bei weitem die verbreitetsten. Ihre Vorteile liegen in ihrem breitbandigen Laserübergang, welcher eine hohe Zustandsdichte besitzt. Dieses ist eine Grundvoraussetzung der passiven Modenkopplung zur Erzeugung ultrakurzer Pulse. Die Funktionsweise des Clark MXR-CPA 2001 beruht auf dem Prinzip der *chirped pulse amplification* (CPA). Als *chirp* (engl. *Zwitschern*) wird dabei die frequenzabhängige Verzögerung der Frequenzkomponenten eines Pulses bezeichnet, der Puls wird zeitlich verbreitert. Im Rahmen des CPA-Konzepts wird somit ein ultrakurzer Puls zeitlich stark verbreitert, in einem regenerativen Verstärker verstärkt und anschließend wieder komprimiert. Für eine tiefergehende Betrachtung der *chirped pulse amplification* sei z. B. auf die Arbeiten von Maine *et al.* verwiesen [181].

Die eigentliche Quelle der ultrakurzen Pulse im Clark MXR ist ein passiv modengekoppelter Faserlaser. Im Betriebszustand wird von einem Diodenlaser eine Fundamentale von 980 nm über einen 980/1550 nm-WDM-Koppler (engl. *wavelength division multiplexing*, WDM) in eine Ringkavität eingekoppelt. Das laseraktive Medium ist eine Er^{3+} -dotierte Glasfaser mit normaler Dispersion ($\text{GVD} = +0,075 \text{ ps}^2/\text{m}$ bei $1,57 \mu\text{m}$), welche bei 1550 nm emittiert. Dadurch wird eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion

(engl. *group velocity dispersion*, GVD) hervorgerufen, da die verschiedenen Wellenlängenanteile des Pulses unterschiedliche Geschwindigkeiten im dispersen Medium besitzen, der Puls also zeitlich verbreitert wird. Diese positive GVD wird durch eine Faser (SMF-28) mit anormaler Dispersion ($GVD = -0,023 \text{ ps}^2/\text{m}$ bei $1,56 \mu\text{m}$) wieder kompensiert. Der Pulsbetrieb wird nun durch polarisations-additives Modenkoppeln (APM) erreicht, durch Verzögerungsplättchen (engl. *wave plates*, WP) wird ein Teil der Laserenergie (bis 50 v. H.) ausgekoppelt, die Repetitionsrate des Faserlaser beträgt dabei 27,5 MHz. Bei nicht ordnungsgemäßem Pulsbetrieb ist meist lediglich eine kleine Justage der Verzögerungsplättchen notwendig. Nach Auskopplung aus dem Faserlaser wird der Puls auf etwa 100 fs komprimiert, mit Hilfe eines Lithiumtriborat-Kristalles (LTB) auf 775 nm frequenzverdoppelt und durch einen Strecker wieder zeitlich verbreitert.

Das Herzstück des regenerativen Verstärkers ist der Ti:Sa-Kristall, welcher den aus dem Faserlaser eingekoppelten Puls verstärkt. Dazu wird bei einer Repetitionsrate von 1 kHz mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (ORC-1000) eine Besetzungsinversion im Kristall erzeugt. Anschließend wird zeitverzögert der Puls aus dem Faserlaser in den Resonator eingekoppelt und dieser bei jedem Resonatorumlauf durch den Ti:Sa-Kristall verstärkt. Nach maximaler Verstärkung des Seedpulses wird dieser ausgekoppelt und durch einen Gitterkompressor auf etwa 150 fs komprimiert, die Pulsenergie beträgt etwa $900 \mu\text{J}$ bei einer Zentralwellenlänge von 773 nm. Eine Autokorrelationsmessung ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben, die Anpassung entspricht einem Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite von etwa 120 fs.

4.1.2 NOPA

Beim Nopa (engl. *Non-Collinear Optical Parametrical Amplifier*) handelt es sich um einen optisch parametrischen Verstärker mit nicht-kollinearem Aufbau nach dem Riedle-Prinzip [182, 183]. In diesem wird ein Drei-Wellen-Mischverfahren angewandt, um aus der Fundamentalen des Lasersystems Signal- und Idlerpulse über einen weiten Frequenzbereich zu generieren. Für eine weitergehende Betrachtung der nicht-linearen Wellenmischverfahren sei auf weitergehende Literatur wie z. B. von Lauterborn [184] verwiesen.

Der Strahlengang ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Über den Strahlteiler ST1 wird ein geringer Teil des Pumplichts abgetrennt und zur Kontinuumserzeugung (KE) in ein Saphirplättchen fokussiert. Der Rest wird mit Hilfe eines BBO-Kristalls (*Beta-Bariumborat*) ($8 \times 8 \times 0,7 \text{ mm}^3$, $\Theta = 30^\circ$, Typ-I Phasenanpassung) zu 387 nm frequenzverdoppelt. Mit Hilfe eines Strahlteilers (ST2) wird das Pumplicht aufgeteilt, 20 v. H. der Intensität dienen zum Pumpen der ersten Stufe, die restlichen 80 v. H. zum Betrieb der zweiten. Für den erforderlichen Drei-Wellen-Mischprozeß werden nun Weißlichtkontinuum und der Pumpstrahl nicht-kollinear in einem BBO-Kristall ($5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$, $\Theta = 32,5^\circ$, Typ-I Phasenanpassung) überlagert. Dabei entstehen neben Pumpimpuls ein Signal- und ein Idlerpuls, durch die nicht-lineare (der Überlagerungswinkel beträgt etwa 6°) Geometrie ist das Weißlichtkontinuum mit dem Signalpuls überlagert. Da das Weißlichtkontinuum einer starken Gruppengeschwindigkeitsdispersion (engl. *group velocity dispersion*, GVD) unterliegt, kann mit einer Verschiebebühne nun der zur Verstärkung gewünschte

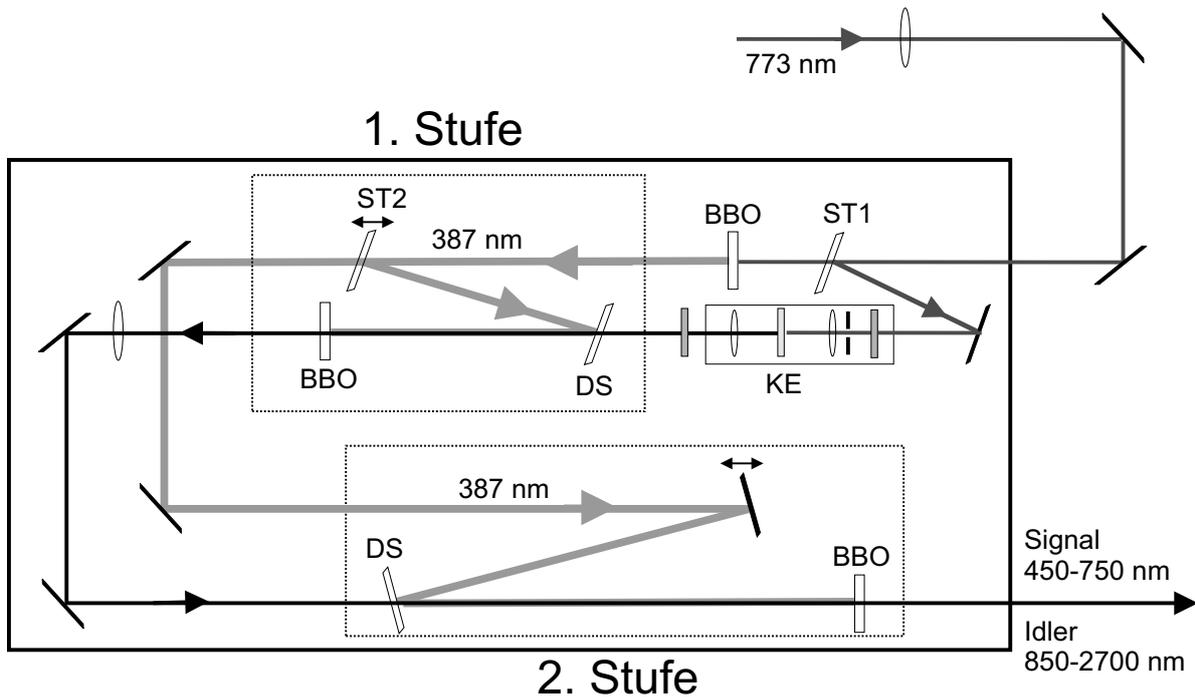


Abbildung 4.3: Aufbau und Strahlengang des NOPA [185]

spektrale Bereich des Weißlichkontinuums ausgewählt werden. Nach Erzeugen des gewünschten Signalpulses werden überschüssiges Pumplicht und Idlerpuls geblockt und der Signalpuls zur weiteren Verstärkung in die zweite Stufe eingespeist. Diese funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie die erste, wird allerdings mit wesentlich mehr Pumpintensität (80 v. H.) betrieben. Schlußendlich steht ein Signalpuls im durchstimmbaren Wellenlängenbereich von 450–750 nm zur Verfügung, die Ausgangsintensität ist wellenlängenabhängig und liegt typischerweise um 15 mW. Anschließend wird der Ausgangspuls durch einen Prismenkompressor [185] zeitlich komprimiert und zur Erzeugung von UV-Pulsen frequenzverdoppelt. Dazu passiert er ein einfaches Kepler-Teleskop (2 Quarzlinzen mit $f = 100$ mm) mit einem BBO-Kristall im Brennpunkt ($5 \times 5 \times 0,1$ mm³, $\Theta = 38^\circ$ bzw. 51° , Typ-I Phasenanpassung), die Fundamentale wird durch einen Polarisationsfilter und dielektrische Spiegel (HR 280–380 nm) abgetrennt. Anschließend durchläuft der frequenzverdoppelte Pumpimpuls (230–370 nm) noch ein wellenlängendurchstimmbares $\lambda/2$ -Plättchen (Fa. ALPHALas), mit welchem seine Polarisationrichtung im Vergleich zum Probepuls eingestellt werden kann. Üblicherweise wurde im „magischen“ Winkel [186] von $54,7^\circ$ gemessen.

4.1.3 Erzeugung der Dritten Harmonischen (THG)

Für die Messungen von CH₂ClI und CH₂BrI wurde anstelle des NOPA mit der Dritten Harmonischen (THG) des Lasersystems angeregt. Dazu wurde die Fundamentale mit einem BBO-Kristall ($5 \times 5 \times 0,5$ mm³, $\Theta = 30^\circ$, Typ-I Phasenanpassung) frequenzverdop-

pelt und mit einem dielektrischen Spiegel (HR 800) in Zweite Harmonische (SHG) und Fundamentale aufgespalten. Durch ein $\lambda/2$ -Plättchen wurde die Polarisationsrichtung der Fundamentalen um 90° gedreht und diese zusammen mit der SHG in einen weiteren BBO-Kristall ($5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$, $\Theta = 47^\circ$, Typ-I Phasenanpassung) fokussiert. Die bestmögliche Frequenzmischung erfolgte durch Einstellung des zeitlichen Überlapps mit Hilfe einer justierbaren Verschiebebühne und durch Einstellung der Phasenanpassung durch Drehen des BBO-Kristalls. Die Ausgangsintensität lag dabei typischerweise um 10 mW bei 258 nm.

4.1.4 TOPAS

Der Probestrahl wurde mit Hilfe eines TOPAS (engl. *Traveling-Wave Optical Parametric Amplifier of Superfluorescence*) der Firma Light Conversion Ltd. erzeugt. Das Prinzip des TOPAS basiert auf der Erzeugung und Verstärkung von Superfluoreszenz. Dazu wird ein Pumpuls in einen nicht-linearen optischen Kristall eingestrahlt, bei genügend hoher Intensität entsteht nun wieder ein Drei-Wellen-Mischprozeß, in welchem Signal- und Idlerpuls entstehen. Im Gegensatz zum NOPA wird jedoch kein bestimmtes Signal/Idler-Pärchen durch Überlagerung mit einem Seedpuls ausgewählt. Die Wellenlängenselektivität wird in diesem Fall durch optische Beugungsgitter gesteuert.

Dazu wird die in den TOPAS eingekoppelte Fundamentale in drei Komponenten aufgeteilt, für den genauen Strahlengang siehe [187]. Mit einem Teil wird in einem dreistufigen Durchlaufen des nicht-linearen Kristalls Superfluoreszenz erzeugt (Signal- und Idlerpuls liegen dazu in einem Bereich von $1\text{--}3 \mu\text{m}$) und die gewünschte Wellenlänge durch ein Gitter selektiert. Der abgetrennte Teil dient als Seedpuls für die Stufen 4 und 5, welche mit dem größten Anteil der Fundamentalen gepumpt werden und den Signal/Idlerpuls auf die erforderliche Intensität verstärken. Dabei können Signalepulse im Wellenlängenbereich von 1070–1560 nm (s-polarisiert) und Idlerpulse von 1560–2790 nm (p-polarisiert) erzeugt werden. Durch nachgeschaltete Wellenmischverfahren kann ein sehr breites Spektrum an Ausgangswellenlängen im TOPAS erzeugt werden.

Mögliche Mischverfahren sind:

- SHI Zweite Harmonische des Idler-Pulses (770–1070 nm, p-polarisiert)
- SHS Zweite Harmonische des Signal-Pulses (571–770 nm, s-polarisiert)
- SFS Summenfrequenzerzeugung aus Signal-Puls und Fundamentaler (450–515 nm, s-polarisiert)
- SFI Summenfrequenzerzeugung aus Idler-Puls und Fundamentaler (515–600 nm, s-polarisiert)
- FHI Vierte Harmonische des Idler-Pulses (385–450 nm, p-polarisiert)
- FHS Vierte Harmonische des Signal-Pulses (285–385 nm, p-polarisiert)

- SH(SFS) Zweite Harmonische aus Signal-Puls und Fundamentalener (225–258 nm, p-polarisiert)
- SH(SFI) Zweite Harmonische aus Idler-Puls und Fundamentalener (258–285 nm, p-polarisiert)

Noch kurzwelligere Pulse können durch Frequenzmischverfahren mit einem Teil der Fundamentalener, welcher vor Einspeisung in den TOPAS abgetrennt und durch eine Einheit mit identischem Strahlengang (Deep-UV-Einheit) gelenkt wird, erzeugt werden.

- P+FHS Summenfrequenz aus Vierter Harmonischer des Signalpulses und der Fundamentalener aus der Deep-UV-Einheit (210–250 nm, s-polarisiert)
- P+SH(SF) Summenfrequenz aus Fundamentalener der Deep-UV-Einheit und SH(SFS) sowie SH(SFI) (190–210 nm, s-polarisiert)

Die Steuerung des TOPAS erfolgt über den Meßrechner mit Hilfe der Software WinTOPAS Deep UV der Firma Light Conversion Ltd. Manuelle Justage ist normalerweise nicht notwendig, bei zu starkem Rauschen des Ausgangspulses kann die Einkopplung in den TOPAS nachjustiert werden.

4.1.5 Interferometer

Die Messung als solche erfolgt durch Überlagerung von Pump- und Probestrahl mit Hilfe eines Interferometers. Dazu wird der Probestrahl mit einem Strahlteiler in zwei Strahlengänge aufgespalten, wobei ein Teilstrahl mit einer Photodiode (Hamamatsu 1226-8BQ bzw. 1336-8BQ0A) vor der Meßzelle als Referenz PD I_0 gemessen wird. Der andere Teilstrahl wird mit einem 90° -*off-axis*-Parabolspiegel ($f = 152,4$ mm) in die Meßzelle fokussiert und hinter dieser mit einer weiteren Photodiode (PD I) detektiert. Der Pumpstrahl wird mit einem zweiten Parabolspiegel ($f = 203,3$ mm) unter spitzem Winkel (etwa 8°) mit dem Probestrahl in der Meßzelle überlagert. Durch diese nicht-kollineare Anordnung kann nicht absorbiertes Pumplicht hinter der Zelle durch eine Blende geblockt werden, ohne daß es auf die Photodiode PD I fällt. Die Signale der Photodioden werden mit Hilfe einer elektronischen Schaltung integriert [180] und von der A/D-Karte in den Meßrechner eingelesen. Zu Justagezwecken können diese Signale auf einem Oszilloskop (Tektronix TDS-3052) beobachtet werden, zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wird das Signal der Referenzphotodiode PD I_0 durch variable Graufilter auf das der Photodiode PD I abgeglichen.

4.1.6 Datenaufnahme

Das Prinzip der Datenaufnahme ist in Abbildung 4.4 skizziert. Die Taktfrequenz wird über die Repetitionsrate des Lasers bestimmt, dazu wird das 1 kHz-Signal der Pockelszelle (DT) (Hochfrequenztreiber DT-505) mit einem Delaygenerator (DG) der Firma Stanford Research Systems Inc. (DG-535) aufgenommen und zeitlich verzögert als Triggersignal für

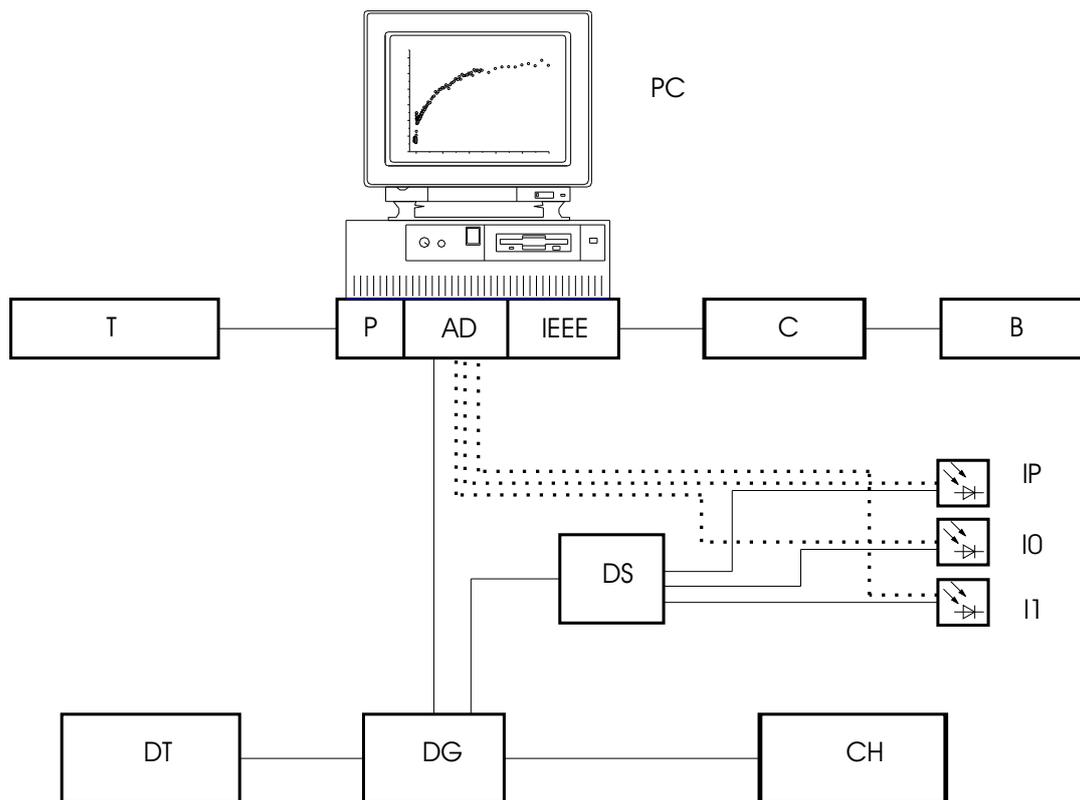


Abbildung 4.4: Elektronische Steuerung und Datenaufnahme des Pump/Probeexperiments [104]

alle anderen Geräte ausgegeben. Neben der Synchronisation der Choppersteuerung (CH) startet das Triggersignal des DG-535 die Integrationsschaltung der Photodioden (DS), welche über jeden detektierten Laserpuls integrieren und das Ergebnis als Spannung zwischen 1–10 V ausgeben. Die Auslesung des Diodensignals erfolgt über eine A/D-Karte (AD) (Data Translation, DT 3010), dabei werden Referenzphotodiode I_0 , die Signalphotodiode I_1 und die Photodiode I_P ausgelesen. Die Photodiode I_P fängt einen Reflex nach der Modulation durch den Chopper auf, sie dient zur Zuordnung, ob ein Signal bei geschlossenem oder geöffnetem Chopper gemessen wurde. Die Signale der Photodioden werden nun nach Gleichung 4.2 in ΔOD umgerechnet, dazu wird über 200 Laserpulse gemittelt und das Ergebnis anschließend graphisch am Meßrechner ausgegeben. Die Verzögerungszeit dieser Messung von Pump- und Probestrahl wird über die Position der Verschiebebühne (B) (Physik Instrumente, PI M-415.DG) eingestellt. Dazu wird diese vom Meßrechner durch eine PCI-Bus-IEEE488.2-GPIB-Interfacekarte über die Steuereinheit (C) (Physik Instrumente, PI C-844) angesteuert. Die Verzögerungszeit liegt dabei üblicherweise im Bereich von 0–500 ps, kann aber auf bis zu 1 ns ausgedehnt werden. Die Datenaufnahme und Ansteuerung aller Komponenten wird dabei über ein selbstgeschriebenes Programm [104] der Software *HP VEE* (Agilent HP VEE 6.2) vorgenommen. Der TOPAS (T) wird ebenfalls vom Meßrechner über eine parallele Schnittstelle (P) angesteuert.

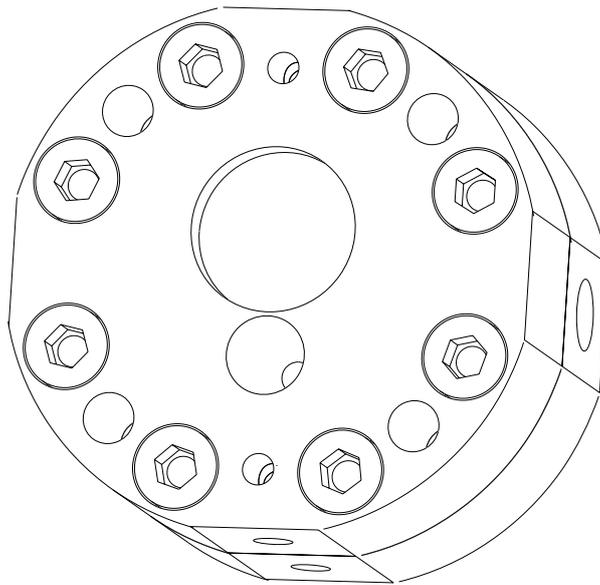


Abbildung 4.5: Hochdruckzelle zur Verwendung von überkritischen Fluiden als Lösungsmittel [104]

4.1.7 Hochdrucksystem

Für Messungen in überkritischen Lösungsmitteln wurde eine spezielle Hochdruckzelle (s. Abbildung 4.5) verwendet. Das Design der Hochdruckzelle ist an einen Entwurf der Arbeitsgruppe von Prof. Kajimoto aus Tokio angelehnt. Diese besteht aus hochfesten, iodresistenten Stahl (Inconel Alloy 718, Materialnummer 2.4969) und wird mit 8 M6-Schrauben mit einem Teflon-O-Ring als Dichtung verschlossen. In der Zelle befindet sich ein Reservoir mit einem Rührstäbchen, welches über einen außen angebrachten Magnetrührer bewegt wird. Die Saphirfenster (Korth \varnothing 10 mm, 2 mm Stärke) sind mit Zweikomponentenkleber (UHU Plus Endfest 300) in die Halterungen eingeklebt. Die optische Weglänge zwischen den Fenstern entspricht etwa 2,5 mm. Zum Befüllen sind an der Zelle Laborverschraubungen angebracht (NOVA Swiss, $\frac{3}{16}$ "-24UNF für $\frac{1}{16}$ "-Kapillaren), die über Bohrungen mit dem Innenraum verbunden sind. Desweiteren besitzt der Zellkörper 4 Bohrungen für Heizpatronen (HotSet HHP, $6,5 \times 45 \text{ mm}^2$, 120 W, 230 V), die Temperaturregelung wird mit Hilfe eines Heizreglers (Haake TP24) und einem Pt-100-Meßfühler vorgenommen.

Zum Befüllen der Zelle wurde ein Hochdrucksystem verwendet, dieses besteht aus einem Kompressor (NOVA Swiss Membrankompressor, 1000 bar, ölfrei), welcher das zu verwendende Gas aus der Druckgasflasche über $\frac{1}{4}$ "-Kapillaren (NOVA Swiss, 4 kbar) in eine Spindelpresse pumpt. Der Vordruck ist dabei einstellbar, üblicherweise liegt er bei 150 bar. Mit der Spindelpresse kann nun ein Druck von bis zu 1000 bar eingestellt werden und das Gas über Kapillaren (Techlab Edelstahlkapillare, $\varnothing_{\text{Innen}}$ 0,25 mm, 1000 bar) in die Meßzelle eingeleitet werden.

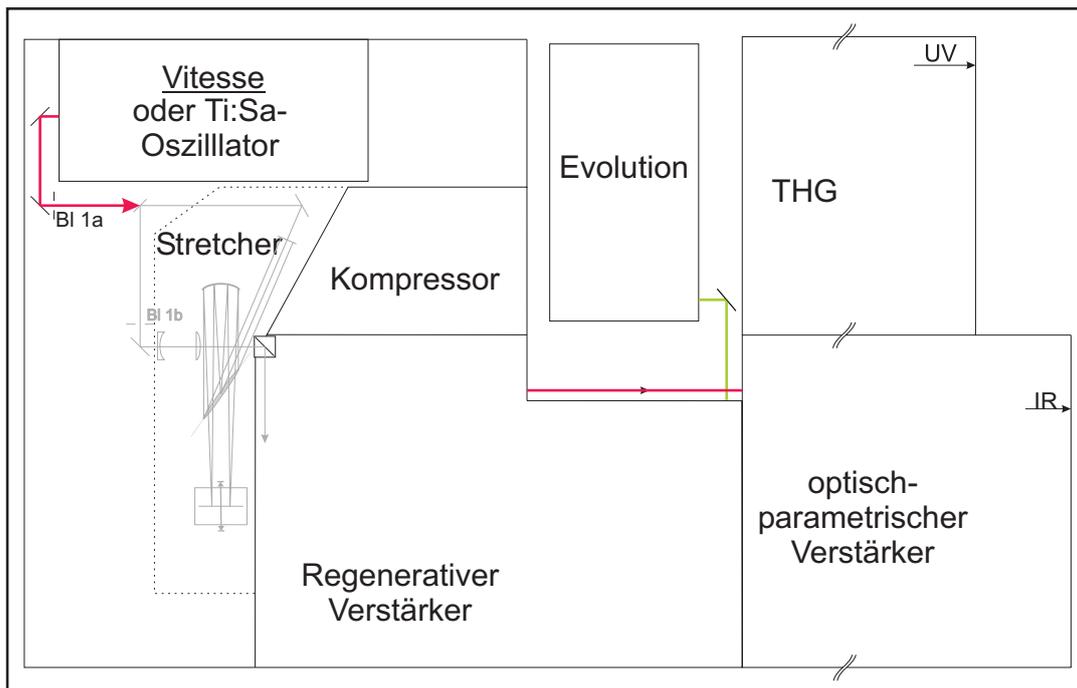


Abbildung 4.6: Komponenten und Strahlengang des IR-Lasersystems [188]

4.2 Das IR-Lasersystem

Die Messungen mit dem fs-UV-Pump/IR-Probelasersystem wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Schwarzer am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie Göttingen durchgeführt. Herzstück dieser Anlage ist ein von Dr. Christian Reichardt konstruiertes fs-Pump/IR-Probe-Spektrometer, welches in der Lage ist, den Probestrahl im Bereich von $3\text{--}9\ \mu\text{m}$ mit einer Bandbreite von etwa $250\ \text{cm}^{-1}$ aufzulösen. Über das Lasersystem und seine einzelnen Komponenten soll hier nur ein sehr kurzer Überblick gegeben werden, eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Arbeit von Dr. C. Reichardt [188].

4.2.1 Ti:Sa Laser

Bei der Laserquelle des IR-Lasersystems handelt es sich ebenfalls um ein Ti:Sa-Lasersystem nach dem CPA-Konzept (*chirped pulse amplification*, vgl. Abschnitt 4.1.1). Der Aufbau und Strahlengang ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Dabei stehen die Abkürzungen HRxxx für hochreflektierende Spiegel für die Zentralwellenlänge xxx nm und GS für goldbeschichtete Spiegel, welche sich durch eine gute IR-Reflektivität auszeichnen.

Der regenerative Verstärker wird mit Seedpulsen aus einem kommerziell erhältlichen Ti:Sa-Laser (Coherent Vitesse) gespeist, als Pumplaser dient ein synchronisierter Nd:YLF-Laser (Coherent Evolution). Der Seedpuls wird mit Hilfe zweier Gitter durch

einen positiven linearen Chirp auf etwa 500 ps zeitlich gestreckt und in den regenerativen Verstärker eingespeist. Dabei durchläuft er mehrfach den Ti:Sa-Kristall, welcher als laseraktives Medium kontinuierlich vom Pumpplaser gepumpt wird. Nach der Verstärkung und Auskopplung aus dem regenerativen Verstärker mit Hilfe einer Pockelszelle beträgt die Pulsenergie etwa 1 mJ bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die ausgekoppelten Pulse werden über holographische Gitter anschließend zeitlich auf etwa 100 fs bei einer Bandbreite von ca. 250 cm^{-1} komprimiert, die Verluste liegen dabei etwa bei 20–30 v. H. Danach wird die Fundamentale mit einem Strahlteiler in einen Pump- und einen Probestrahl aufgeteilt. Der Pumpimpuls wird durch Erzeugen der Dritten Harmonischen bei 266 nm generiert (s. Abschnitt 4.1.3), während der breitbandige IR-Probepuls durch einen optisch parametrischen Verstärker (OPA) erzeugt wird.

4.2.2 Erzeugung der IR-Probepulse

Der in Abbildung 4.7 dargestellte optisch-parametrische Verstärker (OPA) ist ein zweistufiges System, welches Signalpulse von $1,20\text{--}2,47 \mu\text{m}$ und entsprechende Idlerpulse von $2,40\text{--}1,76 \mu\text{m}$ erzeugen kann. Der OPA wird dabei über einen Strahlteiler mit 40 v. H. der Fundamentalen bei 800 nm des regenerativen Verstärker gepumpt. Ein kleiner Teil (1 v. H.) wird mit einem Strahlteiler abgetrennt und dient zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums durch Fokussierung in einen Saphir-Kristall.

Der parametrische Prozeß wird durch Drei-Wellen-Mischen in einem nicht-linearen optischen BBO-Kristall (β -Barium-Borat) erzeugt. Dabei werden für die erste Stufe mit einem Strahlteiler etwa 10 v. H. vom Pumpimpuls abgetrennt und über einen dichroiden Spiegel mit dem Weißlichtkontinuum im BBO-Kristall ($8 \times 4 \times 5 \text{ mm}^3$, $\phi = 0^\circ$ und $\Theta = 27^\circ$, Typ-II Phasenanpassung) zum Überlapp gebracht. Dabei werden ein Signal- und ein Idlerpuls erzeugt, welche anschließend über einen dichroiden Spiegel voneinander abgetrennt werden. Der Idlerpuls wird mit Hilfe einer Ge-Diode (IR D1) detektiert, das Diodensignal kann dabei zur Optimierung der Justage herangezogen werden. Der Signalpuls wird über einen Goldhohlspiegel zurück in den BBO-Kristall geführt, wo er mit dem restlichen Pumplicht zum Überlapp gebracht wird und somit in der zweiten Stufe des OPA Signal- und Idlerpuls erzeugt. Signal- und Idlerpuls verlassen dabei möglichst kollinear den BBO-Kristall und werden anschließend in ein Michelson-Interferometer eingekoppelt, das aus einem dichroiden Spiegel in der Mitte und zwei Goldhohlspiegeln sowie einer Photodiode (IR D2) zur Kontrolle des zeitlichen Überlapps besteht. Danach werden beide Pulse zur Erzeugung der Differenzfrequenz in einen AgGaS₂-Kristall fokussiert. Schließlich stehen damit Pulse im Frequenzbereich von 3000–9000 nm zur Verfügung, die Wellenlänge kann dabei über die beiden Winkel Θ_1 und Θ_2 der beiden nicht-linearen optischen Kristalle eingestellt werden.

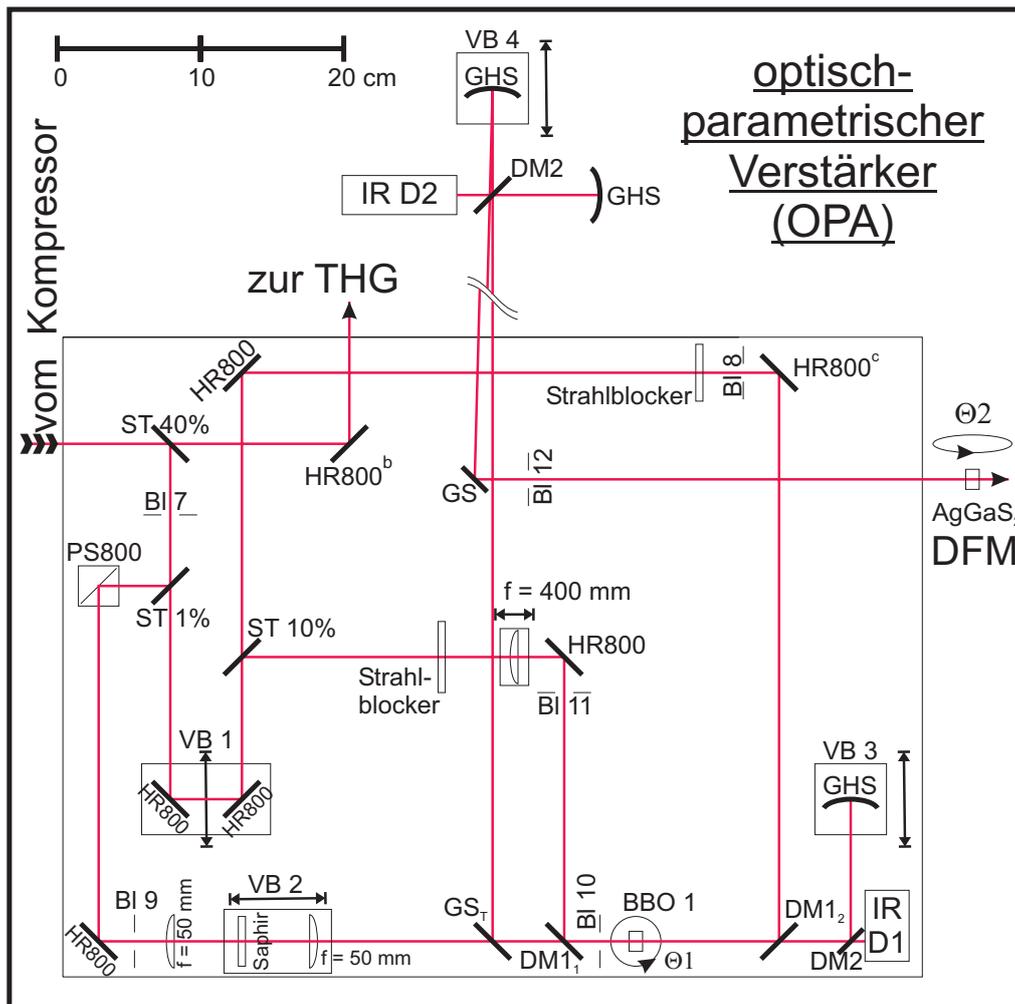


Abbildung 4.7: Aufbau und Strahlengang des IR-OPA [188]

4.2.3 Das IR-Spektrometer

Der im AgGaS_2 -Kristall erzeugte IR-Puls durchläuft anschließend zur Kollimation ein Galilei-Teleskop (CaF_2 -Linsen mit $f_1 = 50 \text{ mm}$ und $f_2 = 100 \text{ mm}$) und wird mit Hilfe eines IR-Strahlteilers aus CaF_2 in einen Referenzpuls I_0 und einen Probepuls I aufgespalten. Nach Durchlaufen von zwei unterschiedlichen Verzögerungsstrecken passieren Referenzstrahl I_0 und Probestrahl I die Meßzelle (MZ). Die Verzögerungsstrecke ist dabei so gewählt, daß der Referenzstrahl immer etwas früher als der Pumpimpuls durch die Meßzelle läuft. Probepuls und Pumpimpuls werden in der Meßzelle räumlich zum Überlapp gebracht, durch die Verschiebebühne VB7 kann die zeitliche Verzögerung variiert werden.

Nachdem Referenzstrahl I_0 und Probestrahl I die Meßzelle durchlaufen haben, werden beide Strahlen durch eine Kombination aus Goldplanspiegeln (GPS1–2 und DGS) über einen Langpaßfilter (blockt Wellenlängen $< 2400 \text{ nm}$) gekreuzt auf einen Silberparabol-

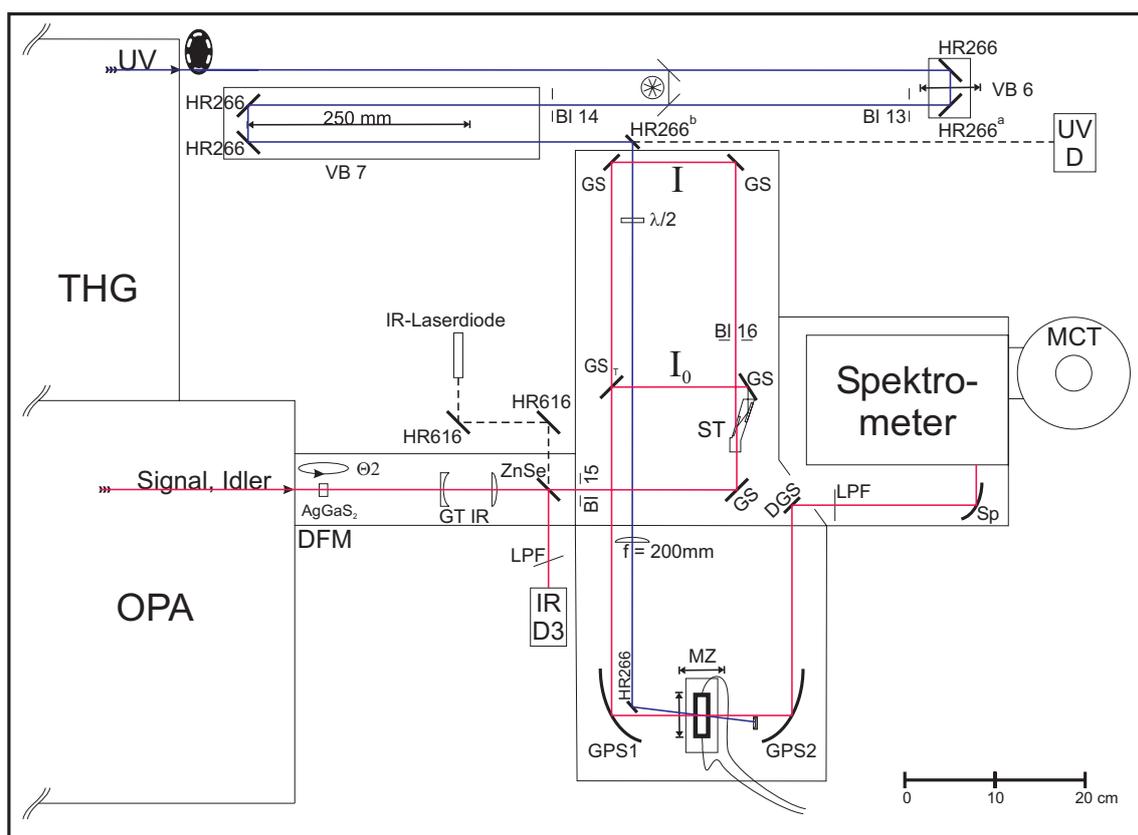


Abbildung 4.8: Aufbau und Strahlengang des IR-Spektrometers [188]

spiegel (Sp) gelenkt, welcher beide Strahlen durch einen einstellbaren Eingangsschlitz in das Spektrometer reflektiert. Das Gitterspektrometer (150 Linien/mm) bildet dabei die Spektren von Referenzstrahl I_0 und Probestrahl I übereinander auf dem MCT-IR-Detektor ab (Fa. Infrared Systems). Dieser besteht aus zwei übereinander angeordneten Diodenarrays mit jeweils 32 HgCdTe-Dioden. Die 64 Kanäle der Photodioden sowie eine Referenzphotodiode zur Zuordnung, ob die Messung bei geöffnetem oder geschlossenem Chopper erfolgte, wurden anschließend mit Hilfe einer A/D-Wandlerkarte in den Meßrechner eingelesen.

Die so aufgenommenen Rohdaten werden anschließend durch ein in der Programmierumgebung *LabView* (National Instruments *LabView 8.0*) geschriebenes Programm aufgenommen und zur Abtrennung vom Hintergrundrauschen diskriminiert. Anschließend wird um das Hintergrundsignal korrigiert und die Daten mit Hilfe eines in *MathCad* (MathSoft *MathCad 13*) geschriebenen Programms ausgewertet. Für nähere Details dieser Datenauswertung sei hier noch einmal auf die Dissertation von Dr. C. Reichardt verwiesen [188].

4.3 Probenpräparation

4.3.1 Messungen in überkritischen Fluiden

Zur Aufnahme der Absorptionszeitprofile der Polyhalogenmethane in sc. CO₂ wurde die in Abschnitt 4.1.7 beschriebene Hochdruckzelle verwendet. Vor Durchführung jeder Messung wurde die Zelle auseinandergeschraubt und mit Methanol (für die UV-Spektroskopie, Fluka) und optischem Papier (Whatman Lens Cleaning Tissue) gereinigt. Anschließend wurden etwa 2,5 µl (CH₂BrI und CH₂I₂) oder ein kleine Spatelspitze (CHI₃) des entsprechenden Polyhalogenmethan in das Reservoir der Zelle gegeben (dies entspricht bei CH₂I₂ bzw. CH₂BrI einer Konzentration von etwa 12 mmol l⁻¹), das Rührstäbchen in die entsprechenden Halterungen eingesetzt und die Zelle wieder zusammengeschaubt (Drehmoment der Schrauben 9 Nm). Die Zelle wurde nun im Interferometer des Lasersystems positioniert und der Magnetprüher vor der Zelle eingeschaltet. Nach Anschluß der Laborverschraubungen an das Hochdrucksystem wurde ein entsprechender Druck an flüssigem CO₂ auf die Zelle gegeben, die Heizpatronen eingesetzt und anschließend die Zelle mit Hilfe der Heizsteuerung auf die gewünschte Temperatur geheizt. Diese lag üblicherweise mit 35 °C knapp über der kritischen Temperatur T_k von CO₂ (entspricht einer reduzierten Temperatur $T_r = T/T_k$ von 1,01). Nachdem sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte, wurde anhand der Absorption des Pumpstrahls geprüft, ob das Polyhalogenmethan sich in ausreichendem Maße gelöst hatte, was bei Drücken > 100 bar jedoch kein Problem darstellte.

Mit diesem Meßaufbau konnte mehrere Stunden bei kontinuierlicher Bestrahlung mit dem Pumpimpuls gemessen werden, ohne daß sich eine Veränderung des Signals oder sonstige Zeichen einer Degeneration der überkritischen Lösung zeigte. Nach Abschluß der Messungen wurden die Hochdruckhähne der Zelle geschlossen, die Verschraubungen zum Hochdrucksystem gelöst und der Inhalt unter dem Abzug abgeblasen. Anschließend wurde die Zelle und das Rührstäbchen mit optischem Papier und Methanol gereinigt.

4.3.2 Messungen in flüssigen Lösungsmitteln

Bei Verwendung von flüssigen Lösungsmitteln wurde mit einem Durchflußsystem gearbeitet. Dieses besteht aus einer Durchflußzelle (wahlweise Schichtdicke 0,5 oder 0,7 cm, Deckglas Quarz Suprasil), welche über Teflonschläuche mit einer modifizierten Laserfarbstoffpumpe und einem Reservoir verbunden ist. Das Reservoir faßt 100 ml und muß zu einer Messung mit etwa 50 ml befüllt werden. Der Flux wird über ein Regelgerät so eingestellt, daß keine Blasen durch die Zelle gepumpt und keine Vibrationen von der Pumpe auf den Lasertisch übertragen werden. Nach Beendigung einer Messung wurde das Durchflußsystem mehrmals zur Reinigung mit dem verwendeten Lösungsmittel gespült. Alle Messungen mit flüssigen Lösungsmitteln wurden bei Raumtemperatur (295 K) aufgenommen. Leermessungen der reinen Lösungsmittel wurden mit einer stationären Küvette (0,1 oder 0,2 cm, Quarz Suprasil) durchgeführt.

4.3.3 Messungen von Iodmethan in flüssigen Lösungsmitteln

Zur Probenpräparation wurde etwas CH_3I im entsprechenden Lösungsmittel in einer stationären Küvette (Schichtdicke 0,2 cm, Quarz Suprasil) gelöst und die Konzentration mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers (Varian CARY 5E) auf eine optische Dichte (OD) von etwa 2–3 eingestellt, dies entspricht einer Konzentration von etwa 30 mmol l^{-1} . Damit konnten mehrere Messungen durchgeführt werden, das Absorptionsspektrum der bestrahlten unterscheidet sich nur sehr geringfügig von der unbestrahlten Lösung, so daß es in der Küvette offenkundig nicht zu einer Anreicherung von Abbauprodukten kommt.

Messungen mit der beschriebenen Durchflußzelle (0,2 cm, Suprasil) bei vergleichbarer Konzentration zeigen keinen signifikanten Unterschied der Absorptionszeitprofile im Vergleich zu Messungen mit der stationären Küvette. Allerdings ist das Signal/Rausch-Verhältnis in diesem Fall wesentlich schlechter, weswegen die stationäre Küvette insbesondere bei Messungen mit sehr teuren Lösungsmitteln, wie n -Perfluorhexan, der Durchflußzelle vorgezogen wurde.

4.4 Anpassung der experimentellen Daten

Die experimentell gemessenen Absorptionszeitprofile wurden mit Hilfe eines mit der Software *Matlab* (Mathworks, Matlab 6.5.1.199709 Release 13) von Dr. C. Grimm geschriebenen Programms [104] ausgewertet und angepaßt. Nach Mittelung der Meßdaten erfolgte die Anpassung der Daten mit einem Programm auf der Grundlage des Levenberg-Marquardt Algorithmus in der Curve-Fitting Toolbox in der Matlab-Umgebung (Matlab Curve Fitting Toolbox 1.1, Release 13). Dabei stehen verschiedene Modellfunktionen $f(t)$ zur Verfügung:

Eine Modellfunktion $f(t)$ setzt sich aus der Faltung einer Gauß-Funktion $g(t)$ mit einer Exponentialfunktion $e(t)$ zusammen:

$$f(t) = (g \otimes e)(t) = \int_0^{\infty} g(t - \tau) \cdot e(\tau) \, d\tau, \quad (4.3)$$

mit

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.4)$$

Die Exponentialfunktion $e(t)$ setzt sich aus der Summe eines monoexponentiellen Abfalls $e_d(t)$ und eines monoexponentiellen Anstiegs $e_r(t)$ zusammen:

$$e(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad \text{bzw.} \quad (4.5)$$

$$e(t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right). \quad (4.6)$$

Die Faltung der Gauß-Funktion $g(t)$ mit dem exponentiellen Abfall $f_d(t)$ führt zu:

$$f_d(t) = \int_0^{\infty} g(t - \tau) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_d}\right) d\tau \quad (4.7)$$

$$= \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{2(t - t_0)\tau_d - \sigma^2}{2\tau_d^2}\right) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{((t - t_0)\tau_d - \sigma^2)\sqrt{2}}{2\sigma\tau_d}\right) + 1 \right]. \quad (4.8)$$

Analog dazu ergibt sich für den exponentiellen Anstieg:

$$f_r(t) = \int_0^{\infty} g(t - \tau) \cdot \exp\left(-\frac{t - \tau}{\tau_r}\right) d\tau$$

$$= \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}(t - t_0)}{2\sigma}\right) \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_r}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\tau_r^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{((t - t_0)\tau_d - \sigma^2)\sqrt{2}}{2\sigma\tau_r}\right) \right.$$

$$\left. + \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_r}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2\tau_r^2}\right) \right] \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_r}\right). \quad (4.9)$$

Den End-Offset I_0 implementiert man über eine weitere Funktion $f_0(t)$ in die Modellfunktion:

$$f_0(t) = I_0 \int_0^{\infty} 1 \cdot g(t - \tau) d\tau$$

$$= \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}(t - t_0)}{2\sigma}\right) + \frac{1}{2} I_0. \quad (4.10)$$

Eine Modellfunktion $f(t)$ mit i exponentiellen Anstiegen und j exponentiellen Abfällen kann wie folgt berechnet werden:

$$f(t) = \sum_i A_i f_d(t, \tau_{d,i}) + \sum_j B_j f_r(t, \tau_{r,j}) + f_0(t) + I_1. \quad (4.11)$$

Die Parameter stehen dabei für:

- A_i, B_j Amplituden
- t_0 Zeitnullpunkt
- σ halbe Halbwertsbreite der Gauß-Funktion
- τ_d, τ_r Lebensdauer des Abfalls/Anstiegs
- I_0 End-Offset
- I_1 Gesamt-Offset

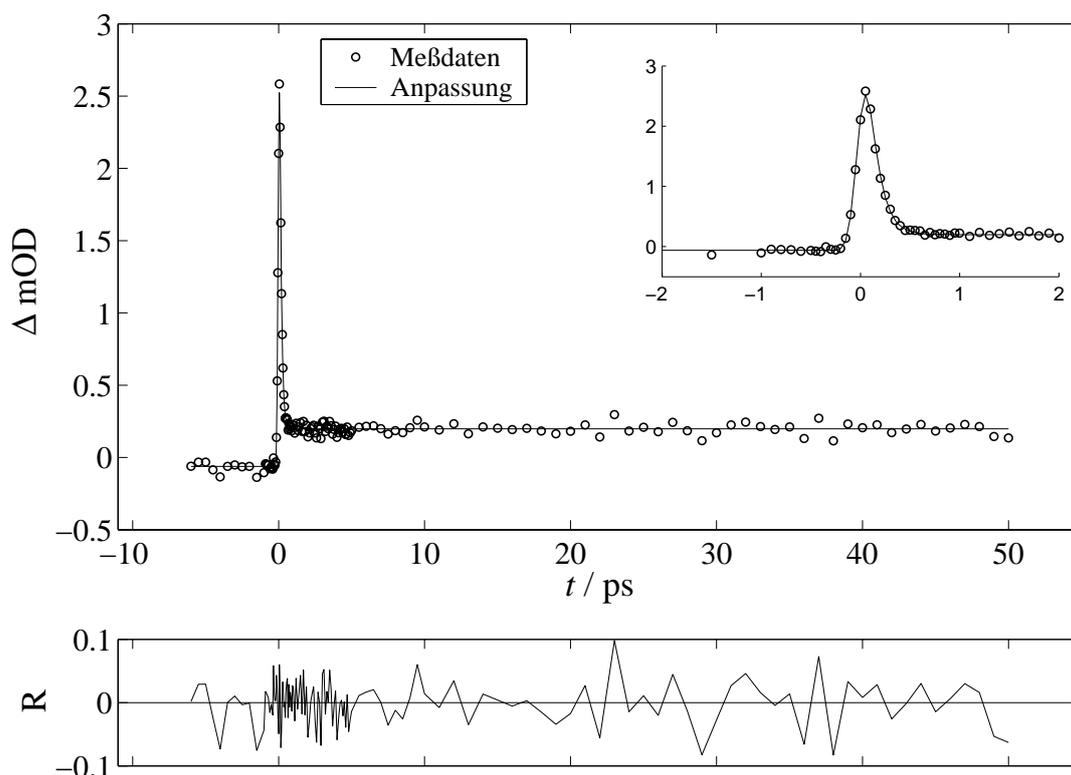


Abbildung 4.9: Messung der transienten Absorption von CH_3I in Methylcyclohexan nach 260 nm Anregung und 330 nm Abfrage mit Anpassung und Residuen (R)

Die Ergebnisse der Anpassung werden als Datei im `.sim`-Format, die verwendeten Anpassungsparameter als Dateien im `.par`- und `.out`-Format sowie die errechneten Residuen im `.res`-Format abgespeichert.

In Abbildung 4.9 und 4.10 sind exemplarisch zwei Messungen der transienten Absorption von CH_3I in Methylcyclohexan und CHI_3 in *sc.* CO_2 sowie ihre Anpassung und die entsprechenden Residuen wiedergegeben. Dem schnellen Anstieg liegt dabei die elektronischer Anregung des untersuchten Moleküls als ultraschneller Prozeß jenseits der verfügbaren Zeitauflösung zugrunde. Anhand der Anpassungsparameter der Gaußfunktion läßt sich somit die erreichte Zeitauflösung des Experiments bestimmen.

Die Halbwertsbreite der Gaußfunktion (engl. *full width half maximum*, FWHM) beträgt 2σ , dieser Wert entspricht der Messung der Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls mit der Zeitkonstanten τ_{cc} . Zur Bestimmung der effektiven Zeitauflösung muß $\tau_{cc} = 2\sigma$ noch durch $\sqrt{2}$ dividiert werden. In der in Abbildung 4.9 dargestellten Messung der transienten Absorption von CH_3I in Methylcyclohexan, konnte τ_{cc} zu 146 fs angepaßt werden, was einer Halbwertsbreite des Pulses und somit einer Zeitauflösung des Experiments von 102 fs entspricht. Die Kreuzkorrelation der Messung von CHI_3 in *sc.* CO_2 beträgt 243 fs, was einer Zeitauflösung von 172 fs entspricht.

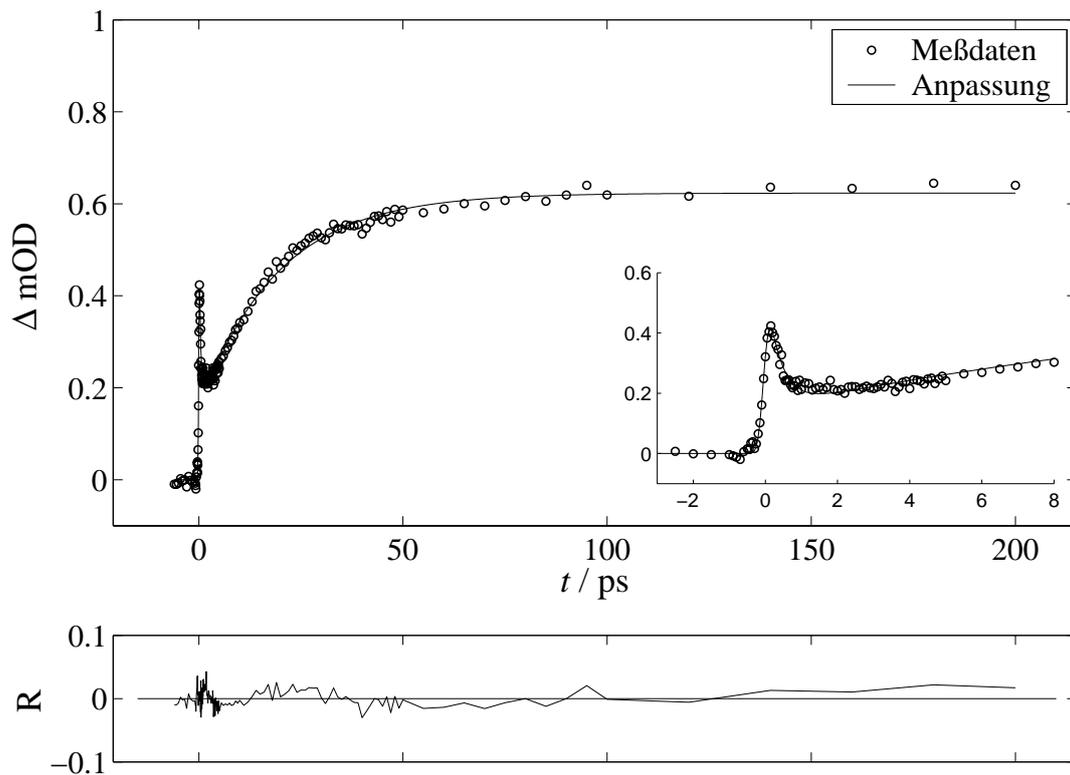


Abbildung 4.10: Messung der transienten Absorption von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C 505 bar) nach 267 nm Anregung und 600 nm Abfrage mit Anpassung und Residuen (R)

Die erreichte Zeitauflösung der Pump/Probe-Messungen ist dabei von der gewählten Wellenlänge des Pump- und Probepulses sowie der Güte der Justage abhängig. Deswegen wird bei der Auswertung für jede Messung die Kreuzkorrelation durch die anfangs beschriebene Faltung mit einer Gauß-Funktion jedesmal neu bestimmt. Sie liegt typischerweise zwischen 150–200 fs, wobei Messungen in flüssiger Lösung aufgrund der kürzeren optischen Weglänge der verwendeten Zellen meist eine etwas bessere Zeitauflösung besitzen.

4.5 Verwendete Chemikalien

Die für diese Arbeit benötigten Chemikalien, Lösungsmittel und Gase (s. Tabelle 4.1) wurden über kommerzielle Anbieter bezogen und ohne weitere Reinigung oder Aufarbeitung verwendet.

Chemikalie	Hersteller	Summenformel	Reinheit
Diiodmethan purum	Fluka	CH_2I_2	> 98 v. H.
Chloriodmethan purum	Fluka	CH_2ClI	> 97 v. H.
Bromiodmethan	Aldrich	CH_2BrI	k. A.
Iodoform purum	Fluka	CHI_3	> 99,0 v. H.
Iodmethan puriss.	Fluka	CH_3I	> 99,5 v. H.
Methanol f. UV-Spektroskopie	Fluka	CH_2OH	> 99,8 v. H.
Acetonitril f. UV-Spektroskopie	Fluka	CH_3CN	> 99,8 v. H.
Acetonitril- d_3	Deutero GmbH	CD_3CN	99,6 v. H.
Methylcyclohexan f. UV-Spektroskopie	Riedel-de Haën	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	> 99,8 v. H.
Tetrachlorkohlenstoff Uvasol	Merck	CCl_4	> 99,9 v. H.
<i>n</i> -Hexan purum	Fluka	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	> 95,0 v. H.
<i>n</i> -Perfluorhexan	Aldrich	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	> 99,9 v. H.
Kohlenstoffdioxid	Messer-Griesheim	CO_2	4,5
Fluoroform	Messer-Griesheim	CHF_3	4,5
Ethan	Messer-Griesheim	C_2H_6	2,5

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate der fs-Pump/Probemessungen an CH_2I_2 , CH_2BrI , CH_2ClI , CHI_3 und CH_3I vorgestellt. Dabei wurden sowohl überkritische als auch flüssige Lösungsmittel verwendet und die transiente Absorption bei unterschiedlichen Anregungs- und Abfragewellenlängen gemessen.

5.1 Diiodmethan

Die Messungen der transienten Absorption von CH_2I_2 wurden bei einer Anregungswellenlänge von 340 nm in sc. CO_2 (35 °C) vorgenommen. Ein typisches Absorptionszeitprofil von CH_2I_2 bei einer Probewellenlänge von 405 nm ist in Abbildung 5.1 wiedergegeben. Die Probewellenlänge ist dabei so gewählt, daß sie innerhalb der isosbestischen Region (s. Abschnitt 6.2.1) liegt und somit die transiente Absorption ohne Überlagerung mit spektraler Dynamik wiedergibt.

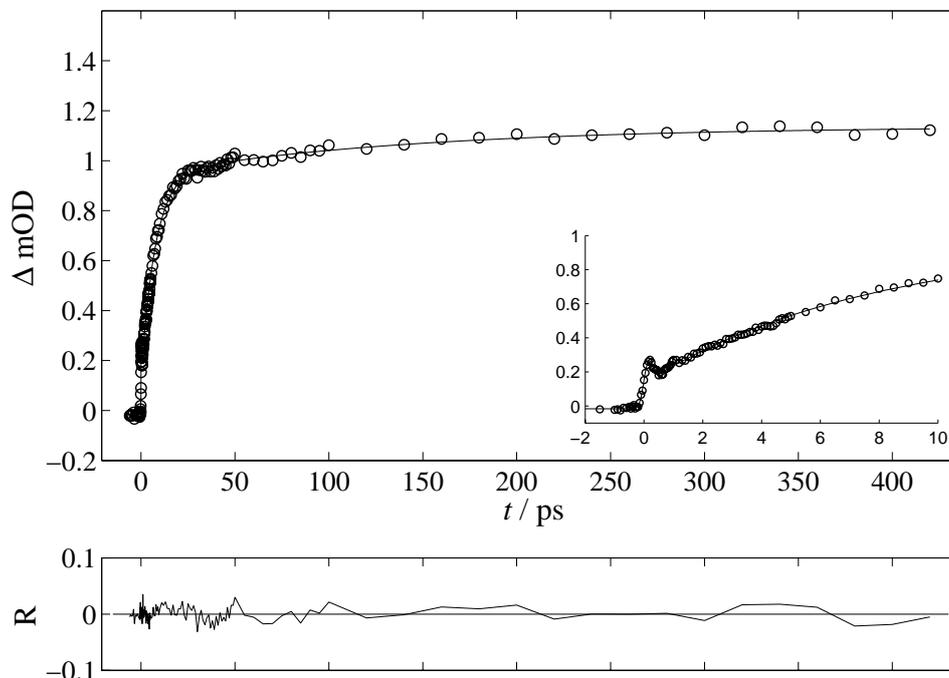


Abbildung 5.1: Typisches Absorptionszeitprofil von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35 °C, 400 bar) bei 340 nm Anregung und 405 nm Abfrage

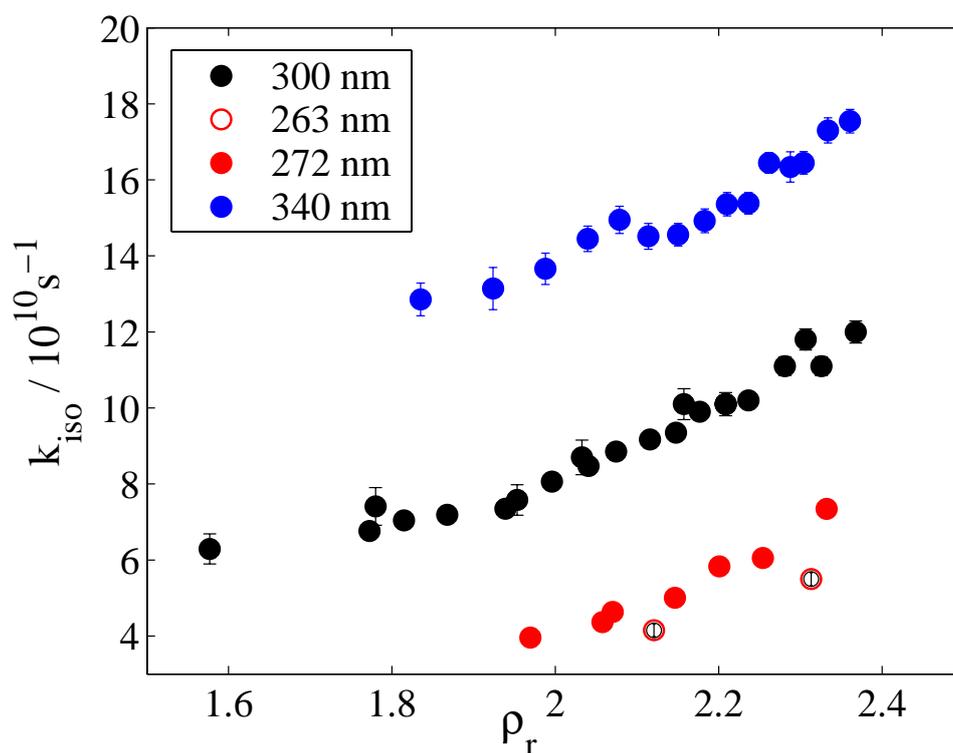


Abbildung 5.2: Dichteabhängigkeit k_{iso} von CH_2I_2 bei variabler Anregungswellenlänge und Probewellenlänge von 405 nm in *sc.* CO_2 (35°C)

5.1.1 Druckabhängige Messungen bei 340 nm Anregung

Zur Vervollständigung früherer Messungen mit variabler Anregungswellenlänge [103], wurden druckabhängige Messungen bei 340 nm Anregung durchgeführt. Die Anregungswellenlänge von 340 nm liegt dabei auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums von CH_2I_2 (s. Abbildung 3.2). Dazu wurden Absorptionszeitprofile mit einer Probewellenlänge von 405 nm bei unterschiedlichen Drücken von 200–1000 bar in *sc.* CO_2 (35°C) aufgenommen. Die Anstiegszeit des langsamen monoexponentiellen Anstiegs wurde dazu mit der Isomerbildung verknüpft (s. Abbildung 5.1) und über die Beziehung

$$k_{\text{iso}} = \frac{1}{\tau_{\text{iso}}} \quad (5.1)$$

in eine Geschwindigkeitskonstante k_{iso} umgerechnet. Die Dichteabhängigkeit von k_{iso} ist in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Als Maß für die Packungsdichte des Lösungsmittels wurde dazu die reduzierte Dichte ρ_r , also der Quotient ρ/ρ_k aus Dichte ρ und kritischer Dichte ρ_k herangezogen. Zum Vergleich sind Daten bei etwa 265 nm Anregung [103] und 300 nm Anregung [167] ebenfalls mit aufgetragen. Da die Quantenausbeute der Reaktion nicht direkt bestimmt werden kann, wird die Endamplitude des langsamen Anstiegs als Maß für die Quantenausbeute herangezogen. Die Vergleichbarkeit der Messungen ist dabei durch die Tatsache gegeben, daß alle dichteabhängigen Messungen bei 340 nm Anregung

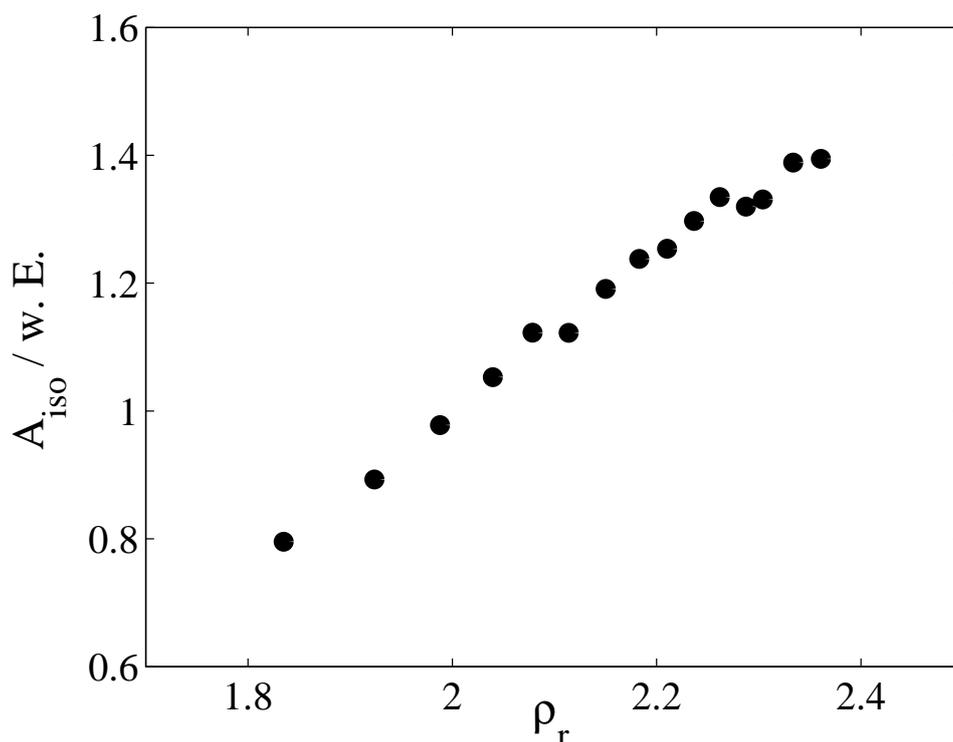


Abbildung 5.3: Dichteabhängigkeit A_{iso} von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C) bei 340 nm Anregung und Probewellenlänge von 405 nm

bei gleichbleibender Pumpintensität unmittelbar nacheinander durchgeführt wurden. Die Dichteabhängigkeit von A_{iso} ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

5.1.2 Zeitaufgelöste Spektren bei 340 nm Anregung

Zur Rekonstruktion zeitaufgelöster Spektren wurden Absorptionszeitprofile von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C , 400 bar) nach 340 nm Anregung bei verschiedenen Probewellenlängen gemessen. Die Versuchsbedingungen wurden dabei konstant gelassen und der Probestrahl von 355–445 nm durchgestimmt. Der verfügbare Spektralbereich ist dabei zu kurzen Wellenlängen von der Absorption des Muttermoleküls begrenzt, bei Wellenlängen < 350 nm ist die Absorption des CH_2I_2 bereits so stark, daß der Probestrahl beim Durchlaufen der Meßzelle komplett absorbiert wird. Bei Wellenlängen > 445 nm ist das Signal/Rausch-Verhältnis der transienten Absorption des gebildeten $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ -Isomers zu klein, um auswertbare Messungen durchzuführen.

Zu Beginn jeder Messung muß die Justage von Pump- und Probestrahl überprüft und das Signal optimiert werden, da ein Wechsel der Ausgangswellenlänge aufgrund der Winkelabhängigkeit der nicht-linearen Mischprozesse im TOPAS immer mit einem kleinem Strahlversatz verbunden ist. Weiterhin ist zu überprüfen, ob sich eventuell durch einen Wechsel des nicht-linearen Mischprozesses im TOPAS die Polarisation des Probestrahls

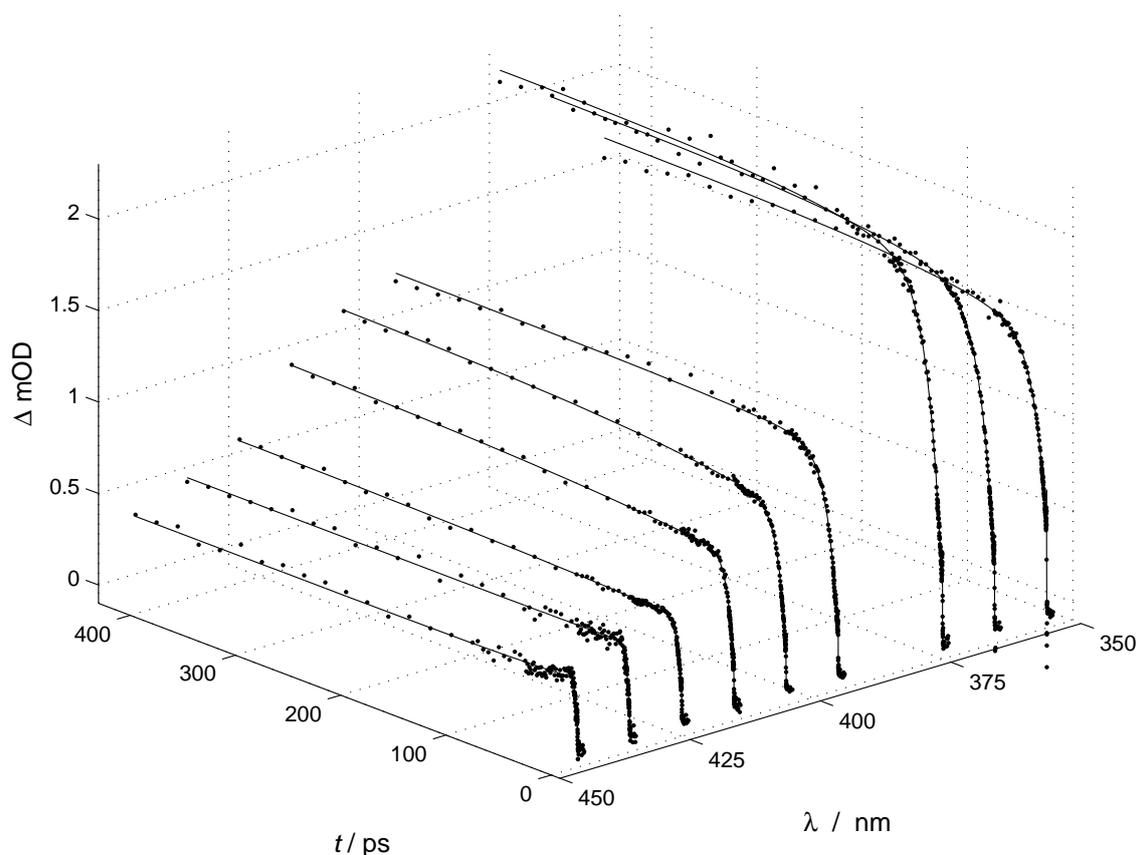


Abbildung 5.4: Transiente Absorption von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C , 400 bar) bei 340 nm Anregung und Probewellenlänge von 355–445 nm

geändert hat. In einem solchen Fall muß das $\lambda/2$ -Plättchen verstellt werden, um den gewünschten Winkel zwischen der Polarisationsrichtung von Pump- und Probestrahl wieder einzustellen (wenn nicht anders vermerkt, wurde im „magischen“ Winkel von $54,7^\circ$ gemessen).

Die gemessenen Absorptionszeitprofile wurden mit dem Matlab-Programm (s. Abschnitt 4.4) je nach Kurvenverlauf mehrfachexponentiell angepaßt. Die Meßdaten wurden anschließend mit dem so ermittelten Gesamt-*off-set* und Zeitnullpunkt t_0 der Anpassung korrigiert, indem die entsprechenden Werte von den ΔOD - bzw. Zeitwerten abgezogen wurden. Die korrigierten Absorptionszeitprofile sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Zeitaufgelöste Spektren können nun durch Auslesen der transienten Absorption der korrigierten Anpassungen zu frei wählbaren Verzögerungszeiten rekonstruiert werden. Die zu den festgelegten Zeiten ausgelesene Absorption wird gegen die Wellenlänge aufgetragen und ergibt ein zeitaufgelöstes Spektrum, wie es in Abbildung 5.5 für CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C , 400 bar) dargestellt ist. Die spektrale Auflösung ist dabei vom Wellenlängenabstand der durchgeführten Messungen mit unterschiedlicher Probewellenlänge abhängig. Die Auflösung ist mit üblicherweise 10 nm relativ gering, sollte allerdings aufgrund der großen spektralen Bandbreite der fs-Probestöße ($\text{FWHM} \sim 6 \text{ nm}$) nicht enger gesetzt werden.

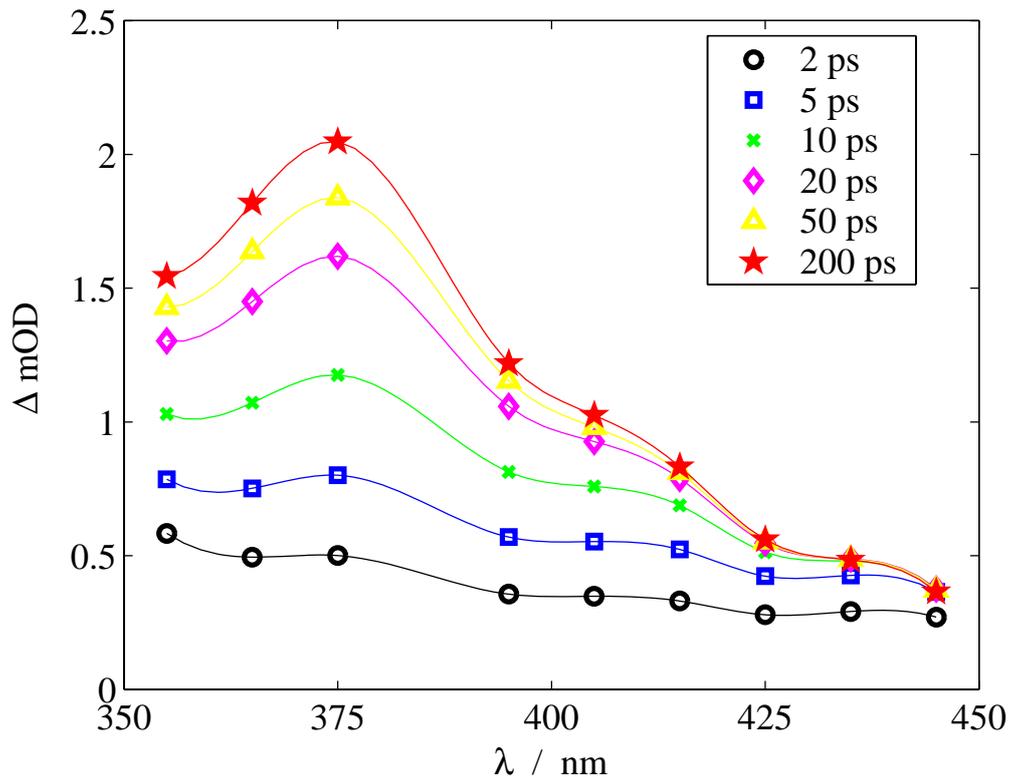


Abbildung 5.5: Zeitaufgelöstes Spektrum CH_2I_2 in sc. CO_2 (35 °C, 400 bar) bei 340 nm Anregung

Das so rekonstruierte Spektrum (Abbildung 5.5) ist zu frühen Reaktionszeiten (2 ps) noch breit und strukturlos, im Laufe einer Pikosekundenzeitskala wächst anschließend eine Bande bei etwa 370 nm heraus, welche dem $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ -Isomer zugeordnet werden kann (s. Abschnitt 3.5). Die Absorption auf der roten Flanke des Spektrums fällt im Laufe der Reaktionszeit wieder ab.

5.2 Bromiodmethan

Die Messung von Absorptionszeitprofilen und Rekonstruktion zeitaufgelöster Spektrum von CH_2BrI wurde analog zur Verfahrensweise bei CH_2I_2 durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Anregungswellenlängen verwendet, zum einen die Dritte Harmonische des UV/VIS-Lasersystems bei 258 nm (s. Abschnitt 4.1.3) sowie der frequenzverdoppelte Ausgangspuls des NOPA bei 288 nm. Die Dritte Harmonische wurde auf eine Pulsenergie von etwa 100 nJ abgeschwächt, um vergleichbare Ergebnisse zur Anregung bei 288 nm zu erzielen (etwa 40 nJ Pulsenergie). In Abbildung 5.6 und 5.7 sind zwei typische Absorptionszeitprofile bei 258 bzw. 288 nm Anregung und 400 nm Abfrage (transiente Bande des $\text{CH}_2\text{Br}-\text{I}$ -Isomers (s. Abbildung 3.12)) dargestellt.

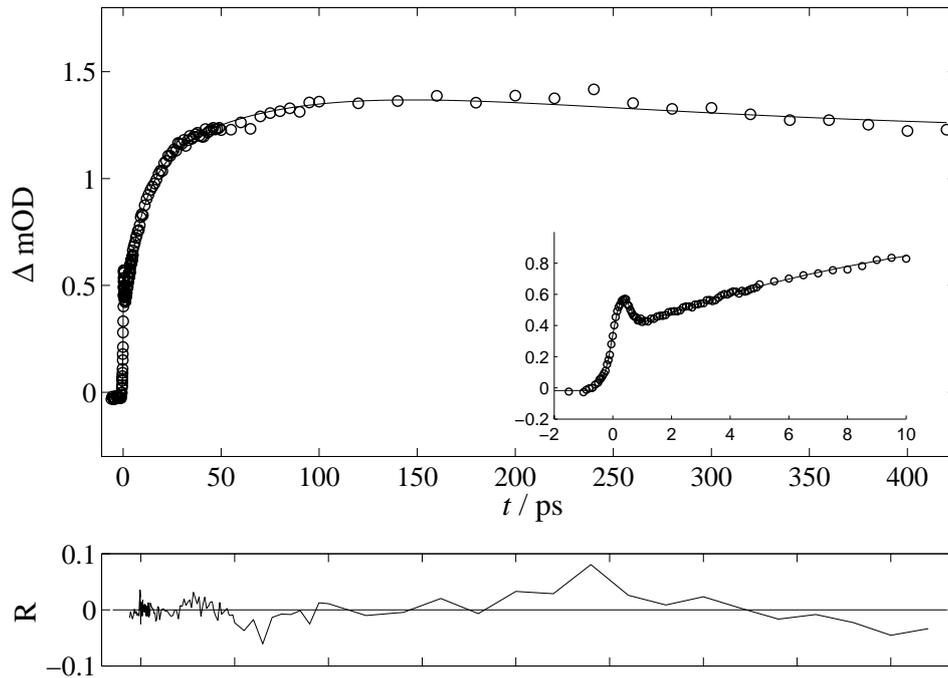


Abbildung 5.6: Absorptionszeitprofil von CH_2BrI in sc. CO_2 ($35\text{ }^\circ\text{C}$, 600 bar) bei 258 nm Anregung und 400 nm Abfrage

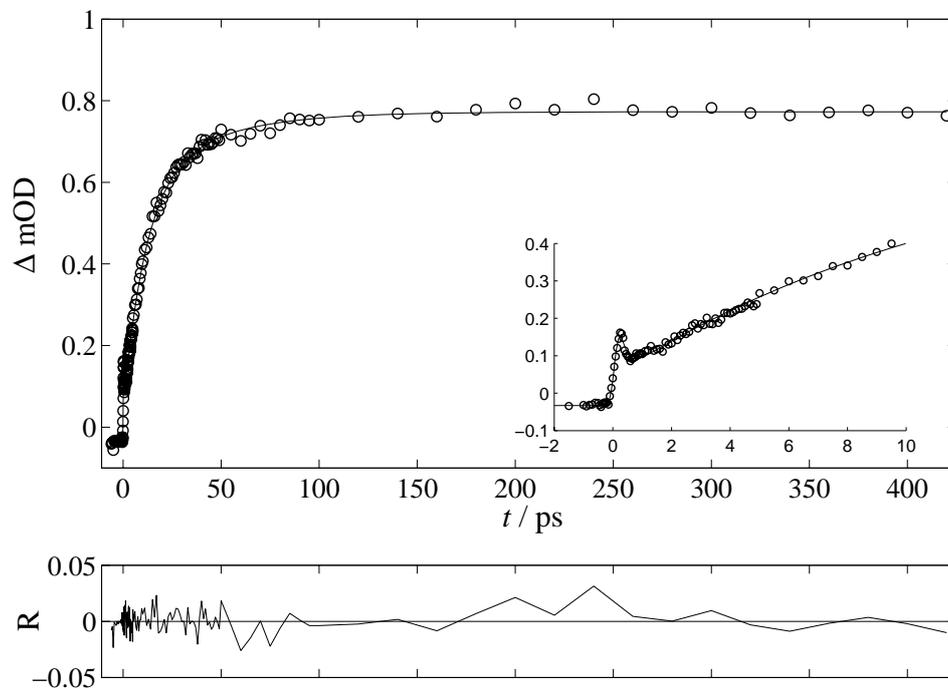


Abbildung 5.7: Absorptionszeitprofil von CH_2BrI in sc. CO_2 ($35\text{ }^\circ\text{C}$, 754 bar) bei 288 nm Anregung und 400 nm Abfrage

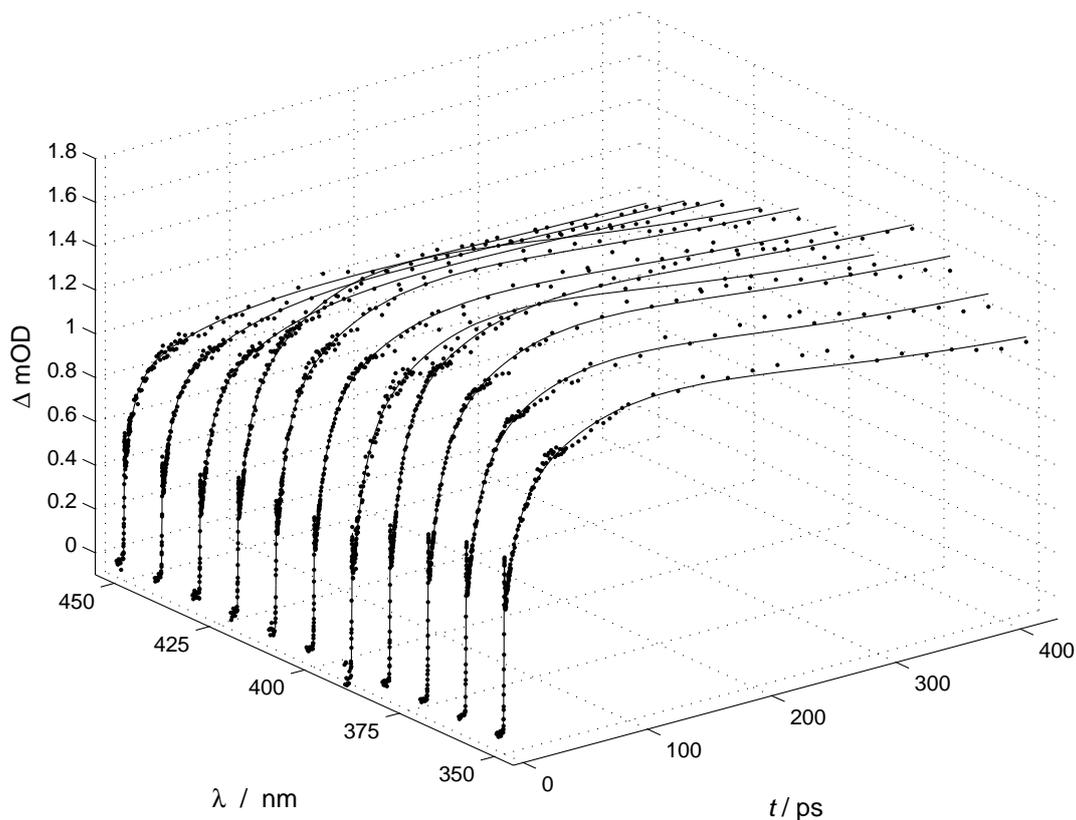


Abbildung 5.8: Transiente Absorption von CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C , 600 bar) nach 258 nm Anregung

Dabei zeigt sich für die Absorptionszeitprofile ein im Vergleich zu CH_2I_2 sehr ähnlicher Verlauf mit drei unterschiedlichen Zeitkomponenten: Einen schnellen Anstieg innerhalb der Zeitauflösung, ein nachfolgender schneller Abfall (~ 200 fs) und anschließend ein Anstieg der Absorption im Laufe einer Pikosekundenzeitskala. Zu langen Verzögerungszeiten zeigt sich bei 258 nm Anregung allerdings ein leichter, monoexponentieller Abfall in der Größenordnung von etwa 200 ps, welcher bei CH_2I_2 nicht beobachtet wurde. Dieser Abfall war auch nach mehrfacher, gründlicher Justage der Verschiebebühne reproduzierbar, so daß nicht von einem Artefakt durch eine Dejustage des Strahlengangs bei verschiedenen Bühnenpositionen auszugehen ist. Bei 288 nm Anregung bleibt die Absorption im gemessenen Zeitbereich bis 400 ps konstant ohne abzufallen.

Die Absorptionszeitprofile von CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C , 600 bar) nach 258 nm Anregung wurden über einen Wellenlängenbereich von 350–450 nm gemessen und sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Der bereits bei 400 nm Abfrage beobachtete Abfall der Absorption zu langen Reaktionszeiten, ist bei allen Wellenlängen < 420 nm zu beobachten.

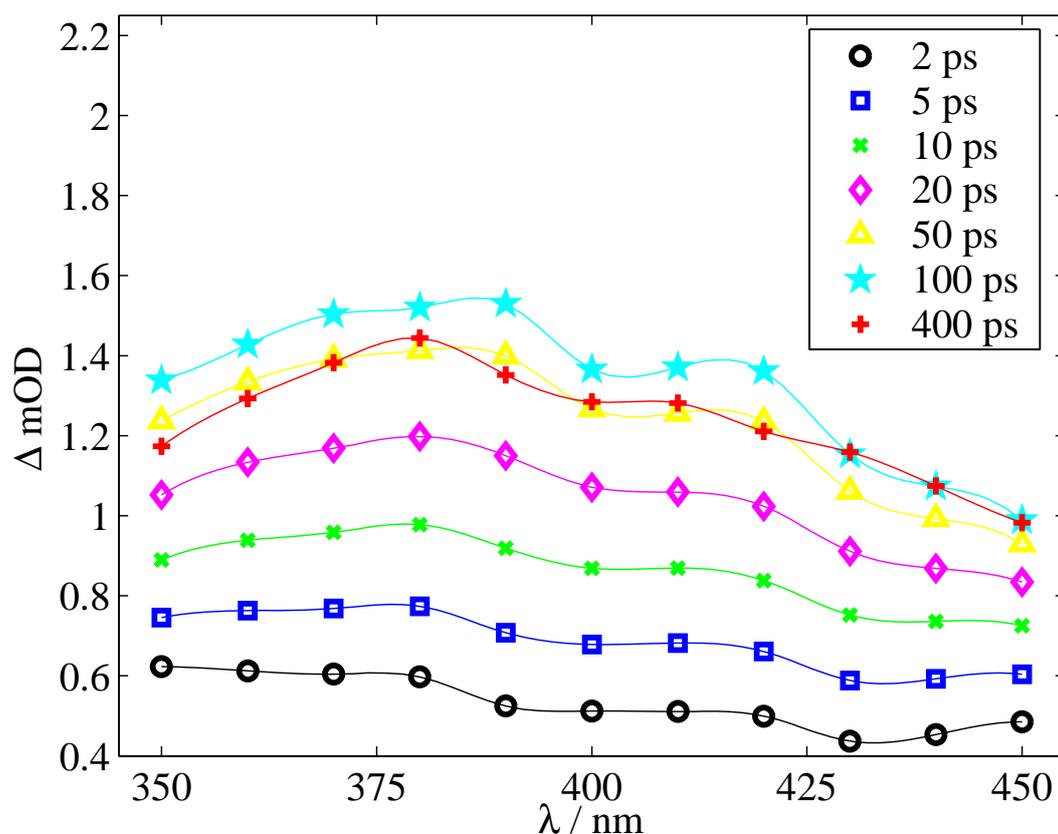


Abbildung 5.9: Zeitaufgelöstes Spektrum CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C , 600 bar) bei 258 nm Anregung

5.2.1 Zeitaufgelöste Spektren bei 258 nm Anregung

Die Aufnahme zeitaufgelöster Spektren von CH_2BrI in sc. CO_2 erfolgte analog zu dem bei CH_2I_2 (s. Abschnitt 5.1.2) beschriebenen Verfahren. Dazu wurden Absorptionszeitprofile von CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C , 600 bar) nach 258 nm Anregung mit der Dritten Harmonischen des UV/VIS-Lasersystems im Probewellenlängenbereich von 350–450 nm gemessen. Ein rekonstruiertes Spektrum zu verschiedenen Verzögerungszeiten ist in Abbildung 5.9 dargestellt.

Dabei zeigt sich zu frühen Reaktionszeiten (2 ps) eine flache, breitbandige Absorption, aus welcher innerhalb einer Pikosekundenzeitskala eine Bande bei etwa 400 nm herauswächst, welche der UV-Absorptionsbande des $\text{CH}_2\text{Br-I}$ -Isomers zugeordnet werden kann (s. Abbildung 3.12). Im Vergleich zu CH_2I_2 ist diese Bande sehr breit und besitzt keinen eindeutigen Peak, sondern zwei lokale Maxima bei etwa 380 und 420 nm. Nach etwa 100 ps ist die maximale Absorption erreicht und anschließend fällt die Bande bei Wellenlängen < 420 nm im Laufe mehrerer hundert Pikosekunden wieder ab. Dieses Verhalten konnte bei CH_2I_2 ebenfalls nicht beobachtet werden.

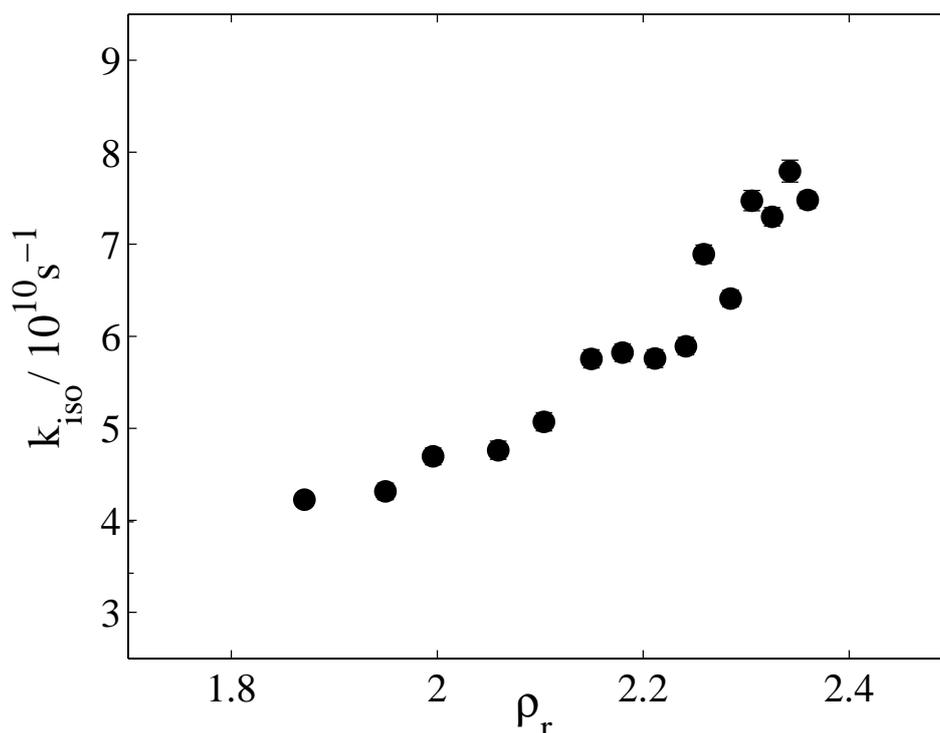


Abbildung 5.10: Dichteabhängigkeit k_{iso} von CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C) bei 288 nm Anregung und Probewellenlänge von 400 nm

5.2.2 Druckabhängige Messungen bei 288 nm Anregung

Da im Falle einer Anregung bei 288 nm kein Abfall der Absorption zu langen Reaktionszeiten zu beobachten war, wurden druckabhängige Messungen bei dieser Wellenlänge durchgeführt. Die Probewellenlänge lag dabei zentriert auf der UV-Absorptionsbande des Isomers bei 400 nm. Anhand der mit dem Matlab-Programm vorgenommenen Anpassungen wurden die Anstiegszeiten des langsamen Anstiegs τ_{iso} nach Gleichung 5.1 in eine Geschwindigkeitskonstante k_{iso} umgerechnet und in Abbildung 5.10 gegen die reduzierte Dichte ρ_r des Lösungsmittels (CO_2 bei 35°C) aufgetragen.

Dabei zeigt sich bei steigender Dichte ein nichtlineares Anwachsen von k_{iso} , ähnlich den Messungen von CH_2I_2 . Als Maß für die Quantenausbeute der Isomerisierung k_{iso} wurde die Endamplitude des langsamen Anstiegs herangezogen. Im Gegensatz zu CH_2I_2 (s. Abschnitt 5.1.1) konnten die Messungen nicht innerhalb eines kurzen Zeitraums aufgenommen werden. Dabei ergibt sich das Problem, daß A_{iso} nicht nur proportional zur Menge an gebildetem Isomer ist, sondern auch von schwankenden experimentellen Parametern wie Pumpintensität und Justage abhängt. Zur Vergleichbarkeit müssen die Messungen deswegen normiert werden; unter der Annahme, daß der transiente Anfangspeak der Absorption proportional zur Menge an angeregtem CH_2BrI ist, kann die Endabsorption A_{iso} auf diesen Peak normiert werden, um den Einfluß experimenteller Parameter auszuschließen. Dadurch sind auch Messungen unter verschiedenen Bedingungen, wie leicht unterschiedlicher Pumpintensität, vergleichbar. In Abbildung 5.11 sind die normierten

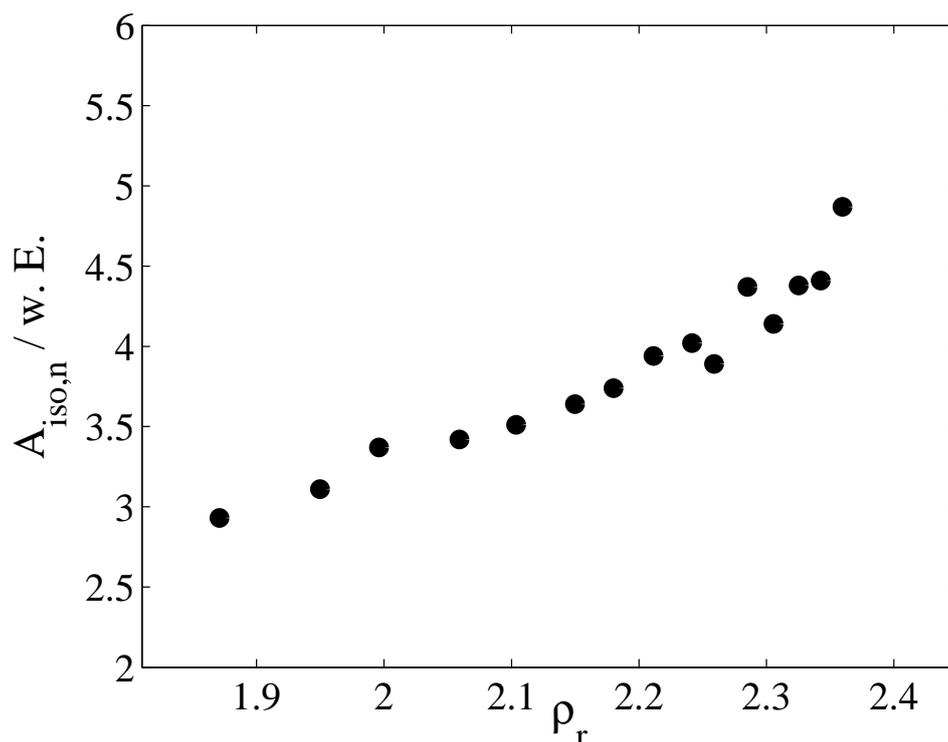


Abbildung 5.11: Dichteabhängigkeit $A_{\text{iso},n}$ von CH_2BrI in sc. CO_2 (35°C) bei 288 nm Anregung und Probewellenlänge von 400 nm

Endamplituden $A_{\text{iso},n}$ gegen die reduzierte Dichte in sc. CO_2 (35°C) aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß die normierte Endamplitude $A_{\text{iso},n}$ als Maß für die Quantenausbeute der Isomerisierungsreaktion nahezu linear von der Dichte abhängt. Dieses Verhalten konnte schon bei CH_2I_2 nach Anregung auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums beobachtet werden (340 nm bei CH_2I_2 bzw. 288 nm bei CH_2BrI).

5.3 Iodoform

Die Messung von Absorptionszeitprofilen und zeitaufgelösten Spektren von CHI_3 in überkritischen und flüssigen Lösungsmitteln erfolgte analog zu CH_2I_2 und CH_2BrI . Die Löslichkeit von CHI_3 in den verwendeten Lösungsmitteln ist etwas schlechter als die von CH_2I_2 und CH_2BrI , was allerdings durch den wesentlich höheren Extinktionskoeffizienten von CHI_3 (s. Abbildung 3.5) kompensiert wurde. Ein typisches Absorptionszeitprofil von Iodoform in Acetonitril ist in Abbildung 5.12 wiedergegeben, dabei wurde CHI_3 bei 267 nm angeregt und die transiente Absorption im Zentrum der stärkeren Isomerbande bei 460 nm abgefragt. Im Gegensatz zu den anderen Polyhalogenmethanen konnte bei CHI_3 auch die schwächere Isomerbande im VIS-Bereich bei etwa 600 nm durch transiente Absorptionsmessungen gemessen werden. Ein typisches Absorptionszeitprofil von CHI_3 nach 267 nm in sc. CO_2 bei 600 nm Probewellenlänge ist in Abbildung 5.13 abgebildet.

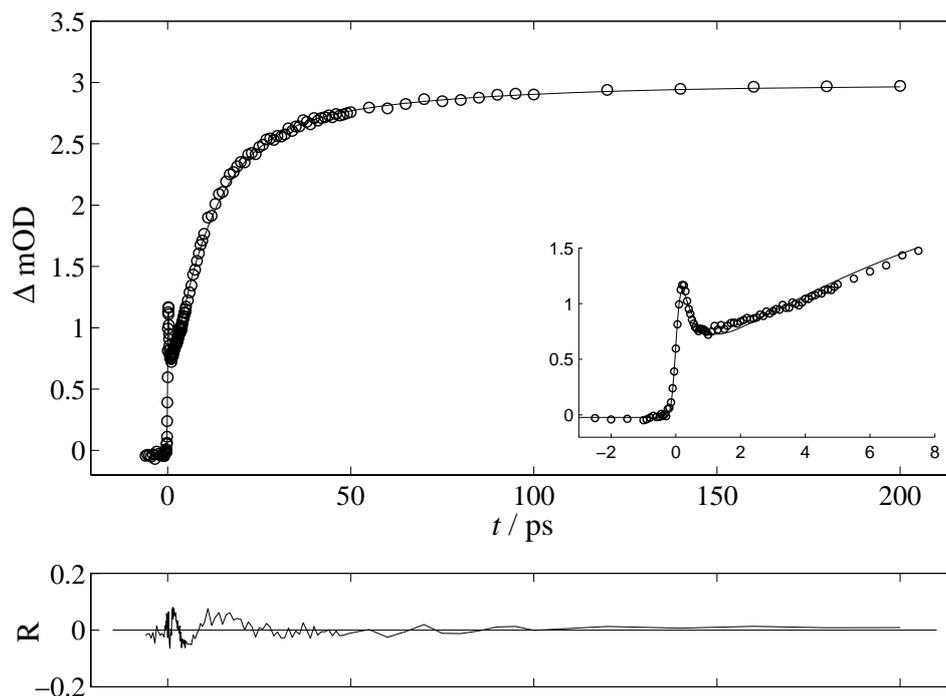


Abbildung 5.12: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm Anregung und 460 nm Abfrage

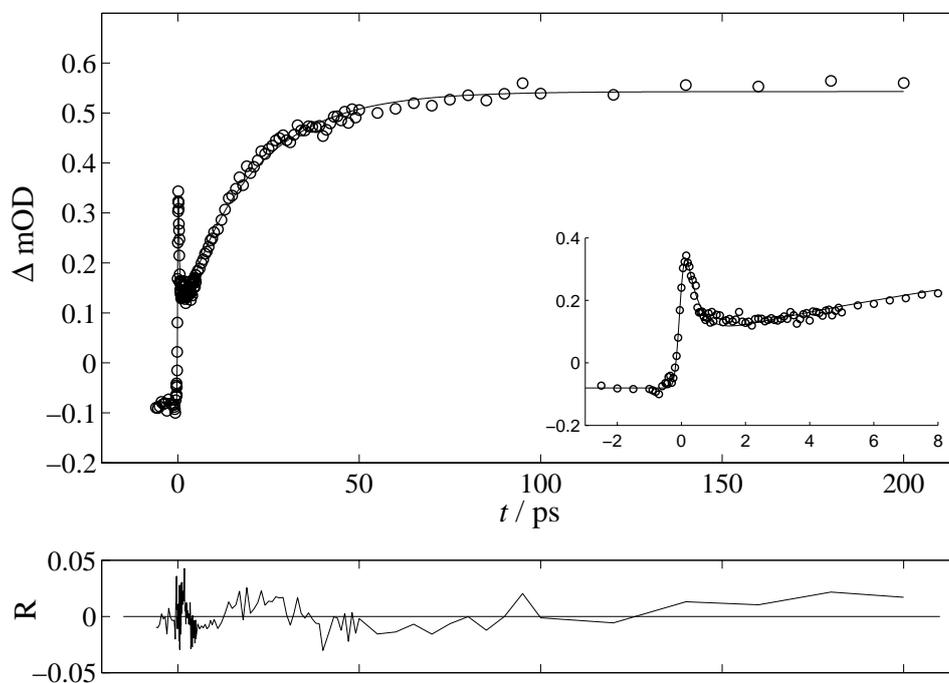


Abbildung 5.13: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 505 bar) bei 267 nm Anregung und 600 nm Abfrage

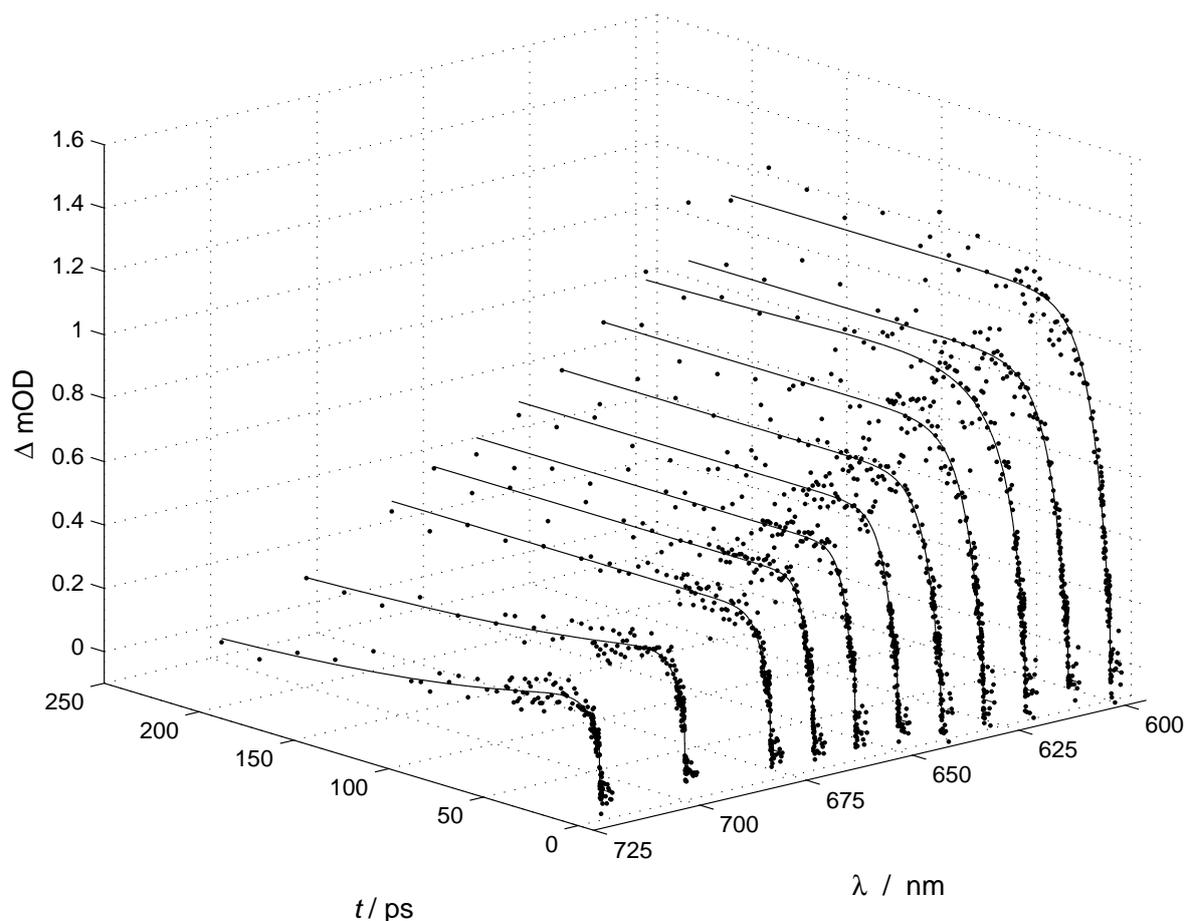


Abbildung 5.14: Transiente Absorption von CHI_3 in sc. CO_2 ($35\text{ }^\circ\text{C}$, 505 bar) nach 365 nm Anregung

Im Bereich der VIS-Absorptionsbande des Isomers wurde die transiente Absorption bei verschiedenen Probewellenlänge aufgenommen, Probewellenlängen $< 600\text{ nm}$ waren aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses des TOPAS in diesem Bereich leider nicht zugänglich. Für die Spektren wurde sc. CO_2 als überkritisches Lösungsmittel verwendet, in Abbildung 5.14 sind entsprechende Absorptionszeitprofile von CHI_3 nach 365 nm Anregung in sc. CO_2 ($35\text{ }^\circ\text{C}$) bei 505 bar dargestellt. Eine Anregung in die erste Bande des CHI_3 bei 267 nm führte zu sehr ähnlichen Ergebnissen, die Messungen in sc. CO_2 bei 505 bar sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Da insbesondere der Niederdruckbereich für die Photoisomerisierung von besonderem Interesse ist, wurden die Messungen bei 267 nm Anregung zu niedrigen Drücken ($< 200\text{ bar}$) ausgedehnt, dabei gibt es jedoch zunehmend Probleme mit der Löslichkeit des CHI_3 . Nichtsdestotz wurden einige Absorptionszeitprofile bei 192 und 142 bar aufgenommen, die Messungen bei 192 bar sind in Abbildung 5.16 exemplarisch dargestellt.

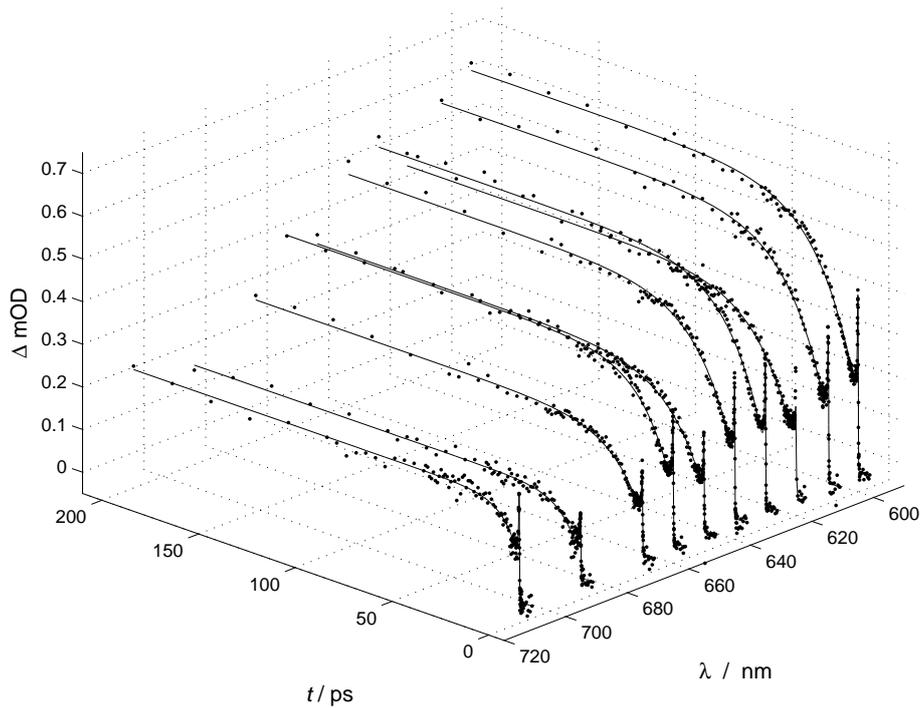


Abbildung 5.15: Transiente Absorption von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 505 bar) nach 267 nm Anregung

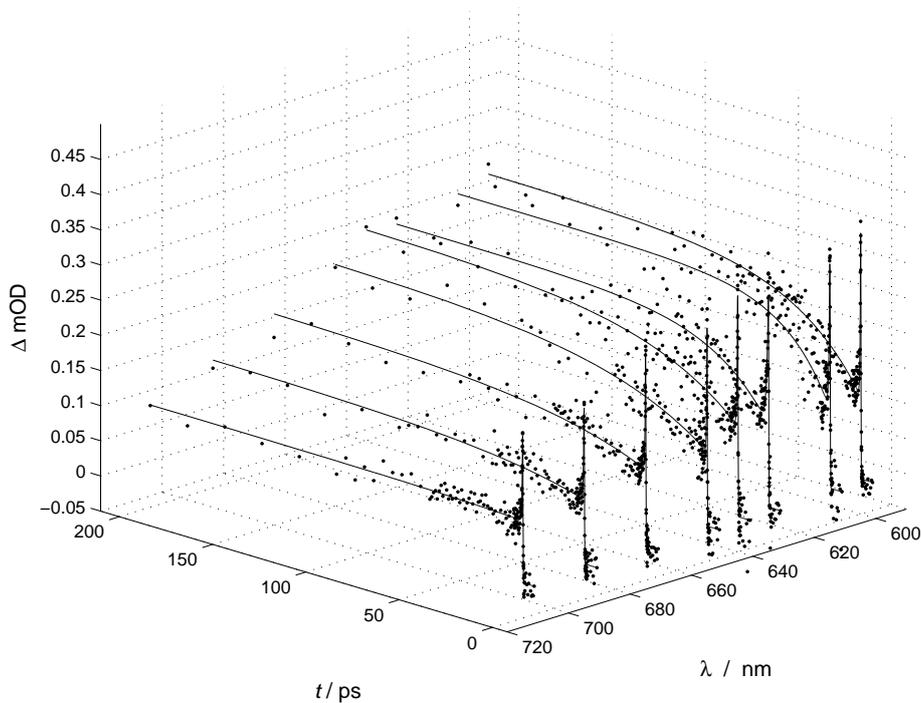


Abbildung 5.16: Transiente Absorption von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 192 bar) nach 267 nm Anregung

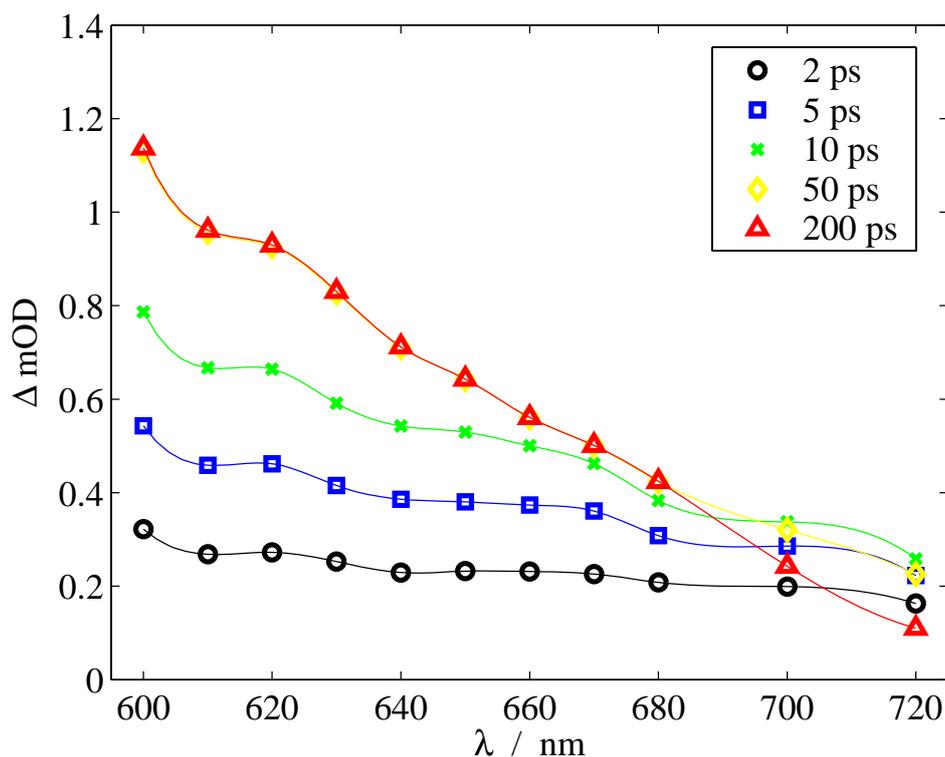


Abbildung 5.17: Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 505 bar) nach 365 nm Anregung

5.3.1 Zeitaufgelöste Spektren bei 365 nm Anregung

Mit dem bereits beschriebenen Verfahren wurden aus den Absorptionszeitprofilen bei verschiedenen Drücken und variabler Anregungswellenlänge zeitaufgelöste Spektren rekonstruiert. Das Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 505 bar) nach 365 nm Anregung ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Dabei zeigt sich für die VIS-Absorptionsbande des Isomers ein sehr ähnliches Bild wie im Fall der UV-Bande. Am Anfang ist das Spektrum breit und strukturlos, woraus im Anschluß im Laufe einiger Pikosekunden eine Bande zentriert bei etwa 600 nm herauswächst. Das Anwachsen ist nach 50 ps beendet und die Absorption ändert sich bis zu einer Verzögerungszeit von 200 ps nicht mehr. Die blaue Flanke dieser Bande konnte nicht aufgelöst werden, da in diesem Wellenlängenbereich die Ausgangspulse des TOPAS ein sehr kleines Signal/Rausch-Verhältnis erzeugen. Die rote Flanke zeigt bei Wellenlängen > 700 nm einen leichten Abfall der Absorption. Die Spektren von CHI_3 nach 267 nm Anregung bei verschiedenen Drücken (505, 192 und 142 bar) sind sehr ähnlich und in Abbildung 5.18, 5.19 und 5.20 dargestellt. Dabei ist der Anstieg der Bande bei niedrigen Drücken wesentlich langsamer, sowie die Amplitude geringer. Die zu kurzen Zeiten (um 2 ps) beobachtete Anfangsabsorption ist jedoch bei allen Drücken nahezu gleich groß.

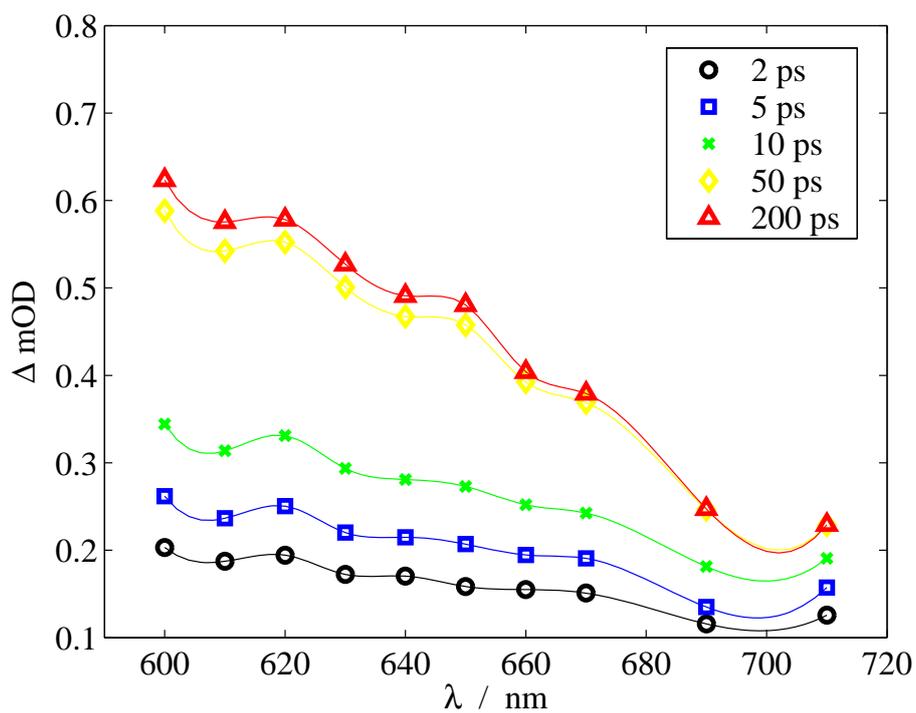


Abbildung 5.18: Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 505 bar) nach 267 nm Anregung

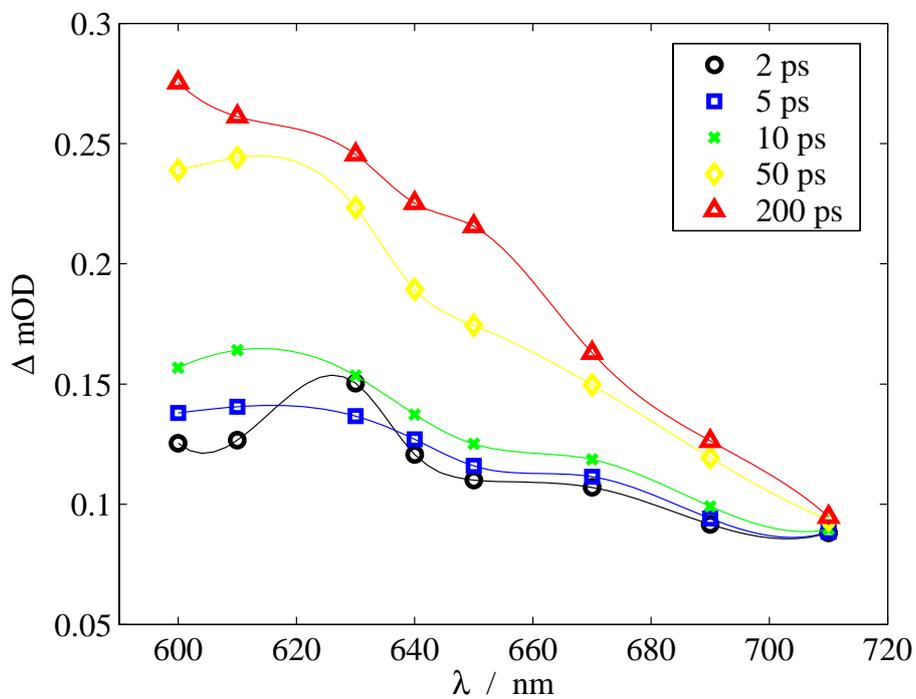


Abbildung 5.19: Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 192 bar) nach 267 nm Anregung

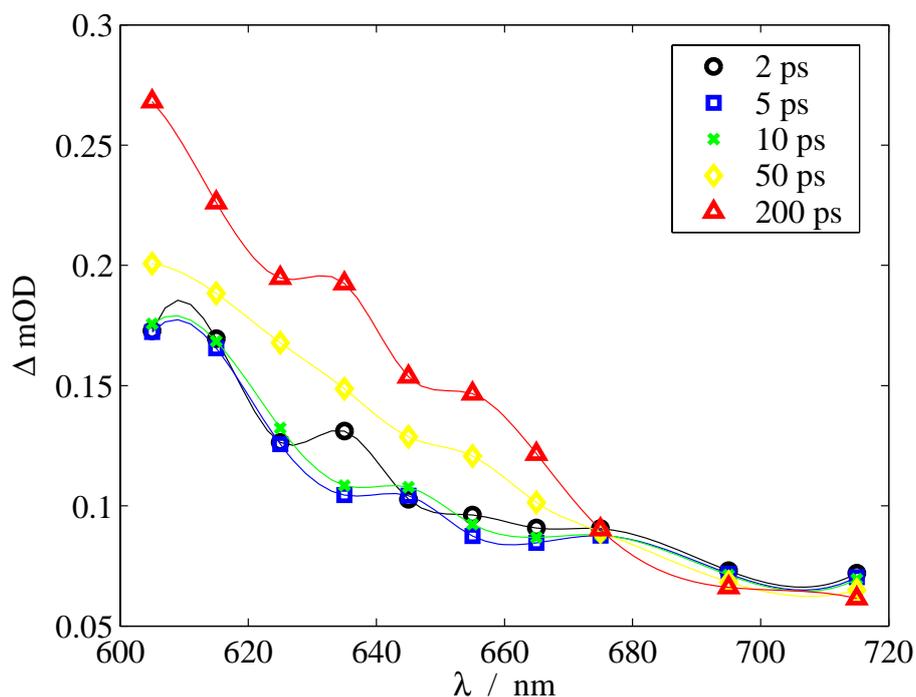


Abbildung 5.20: Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 142 bar) nach 267 nm Anregung

5.3.2 Druckabhängige Messungen bei variabler Anregungswellenlänge

Analog zu den druckabhängigen Messungen von CH_2I_2 und CH_2BrI wurde die Druckabhängigkeit der Absorptionszeitprofile von CHI_3 in sc. CO_2 bei verschiedenen Anregungswellenlängen gemessen. Dabei wurde jeweils in eine der drei Absorptionsbanden von CHI_3 bei 340, 295 und 267 nm angeregt, die Probewellenlänge lag bei 460 nm (Maximum der UV-Absorptionsbande des Isomers). Die Zeitkonstante k_{iso} des langsamen Anstiegs, welche mit der Isomerisierung verknüpft wird, zeigt dabei eine deutliche Dichteabhängigkeit. In Abbildung 5.21 ist k_{iso} gegen die reduzierte Dichte ρ_r des Lösungsmittels aufgetragen.

Dabei zeigt sich ein dem CH_2I_2 sehr ähnliches Verhalten. Die Dichteabhängigkeit von k_{iso} ist bei allen drei gemessenen Anregungswellenlängen sehr ähnlich, allerdings sind die Geschwindigkeitskonstanten bei einer langwelligen Anregung größer als bei Anregung mit einem kurzwelligeren Pumpimpuls. Die Reaktion wird somit nach Absorption eines Photons mit höherer Energie langsamer, dieses Verhalten konnte bereits bei CH_2I_2 beobachtet werden (s. Abbildung 5.2). Allerdings ist der Effekt bei CHI_3 wesentlich kleiner als im Falle des CH_2I_2 . Neben k_{iso} wurde die Druckabhängigkeit von $A_{\text{iso},n}$ als Maß für die Quantenausbeute der Isomerisierungsreaktion ausgewertet. Dazu wurde die Endamplitude A_{iso} , wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, auf den Anfangspeak normiert. Die normierte Endamplitude $A_{\text{iso},n}$ ist in Abbildung 5.22 gegen die reduzierte Dichte des Lösungsmittels aufgetragen. Dabei zeigt sich für die unterschiedlichen Anregungswellenlängen ein nahezu linearer Verlauf.

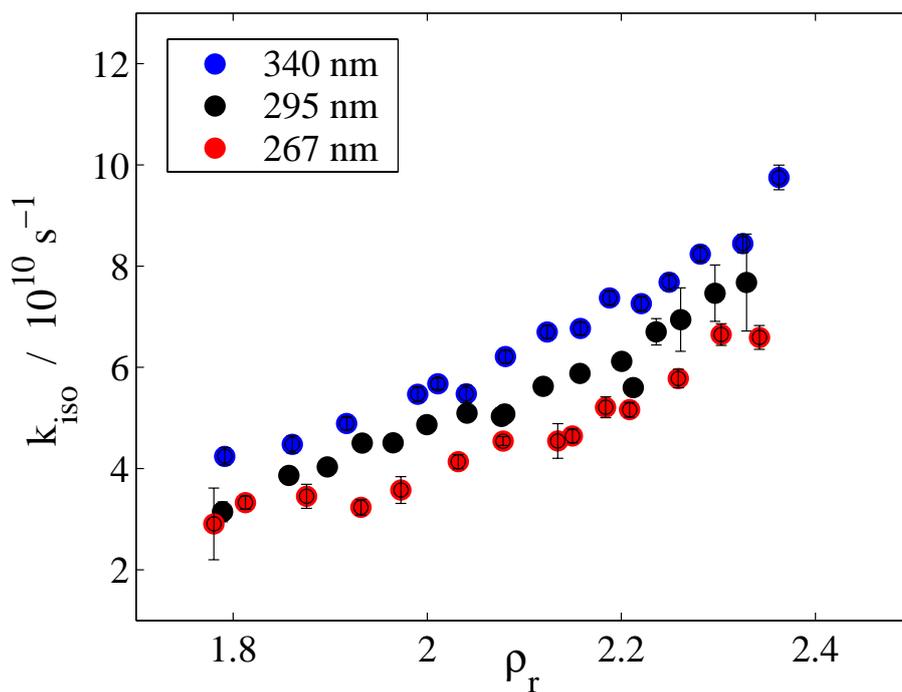


Abbildung 5.21: Dichteabhängigkeit k_{iso} von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C) bei 267, 295 und 340 nm Anregung und Probewellenlänge von 460 nm

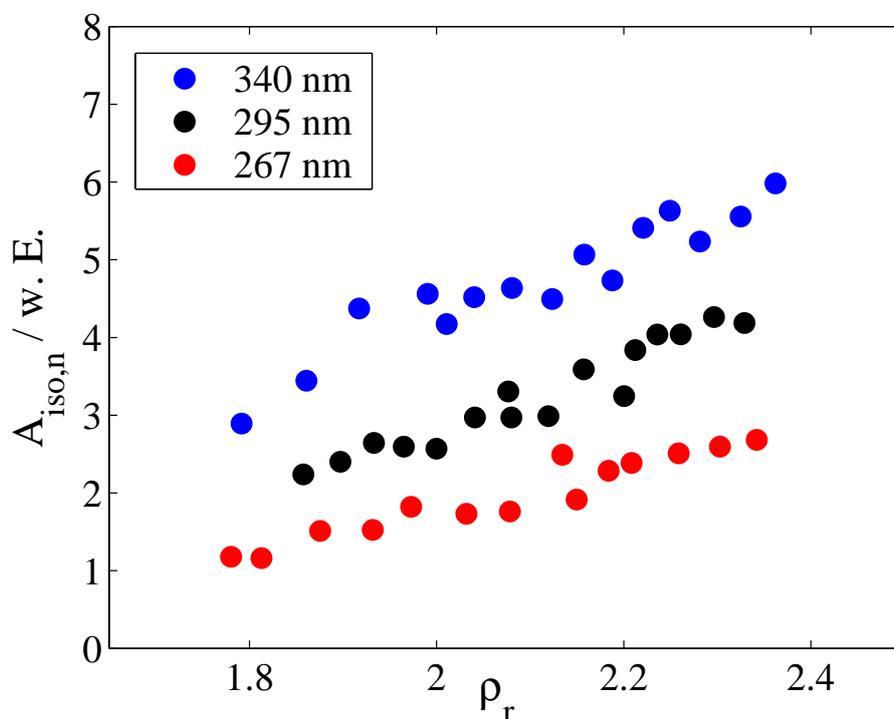


Abbildung 5.22: Dichteabhängigkeit $A_{\text{iso},n}$ von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C) bei 267, 295 und 340 nm Anregung und Probewellenlänge von 460 nm

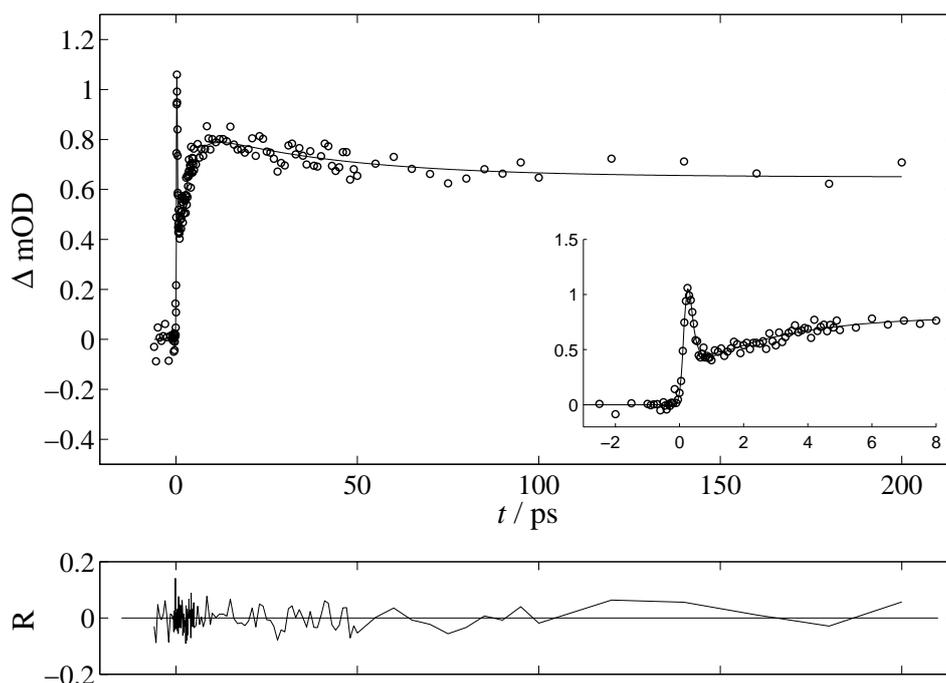


Abbildung 5.23: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm Anregung und 370 nm Abfrage (Fokuslage vor der Zelle)

5.3.3 Variation des Fokusvolumens

Um die Frage nach einer möglichen geminalen Rekombination der primären Photofragmente innerhalb des Lösungsmittelkäfigs zu beantworten, wurden Ausbleichexperimente von CHI_3 in Acetonitril durchgeführt. Dazu wurde in die erste Bande des CHI_3 bei 267 nm angeregt und die transiente Absorption auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums bei etwa 370 nm abgefragt. Anstelle der Hochdruckzelle wurde die Durchflußzelle für flüssige Lösungsmittel verwendet. Für eine Messung wurden etwa 0,3 g CHI_3 in 50 ml Acetonitril gelöst und mit der Lösung die Zelle befüllt, das entspricht einer Konzentration von etwa 15 mmol l^{-1} .

Ein Absorptionszeitprofil einer Messung von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm Anregung und 370 nm Abfrage ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Dabei zeigt sich das typische Isomersignal. Anschließend wurde der Fokusbereich des Pumpstrahls in der Zelle verkleinert, um eine höhere Pumpintensität in der Meßzelle zu erzeugen. Dafür wurde der Fokus, welcher üblicherweise etwas vor der Zelle lag, direkt in die Zelle gelegt. Dabei ändert sich die Form des Absorptionszeitprofils signifikant, zwei Messungen mit verschiedenen großen Pumpfoki sind in Abbildung 5.24 und 5.25 dargestellt. Anstelle des Anfangspeak mit anschließendem langsamen Anstieg tritt nun ein negatives Signal, welches mit einer Zeitkonstante von etwa 5 ps wieder relaxiert.

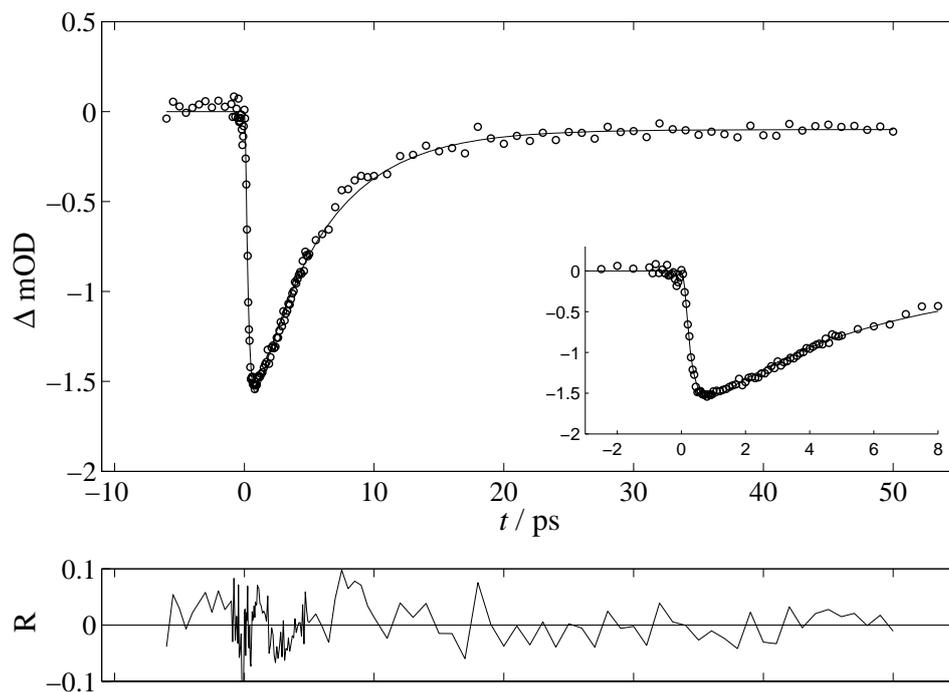


Abbildung 5.24: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm Anregung und 370 nm Abfrage (Fokusslage direkt in der Zelle)

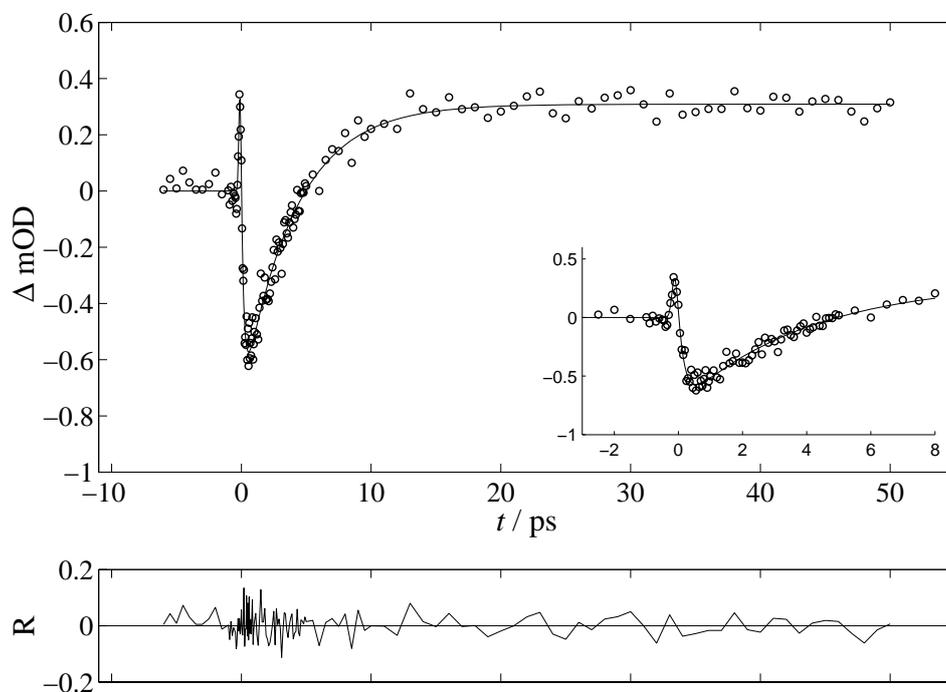


Abbildung 5.25: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm Anregung und 370 nm Abfrage (Fokusslage knapp vor der Zelle)

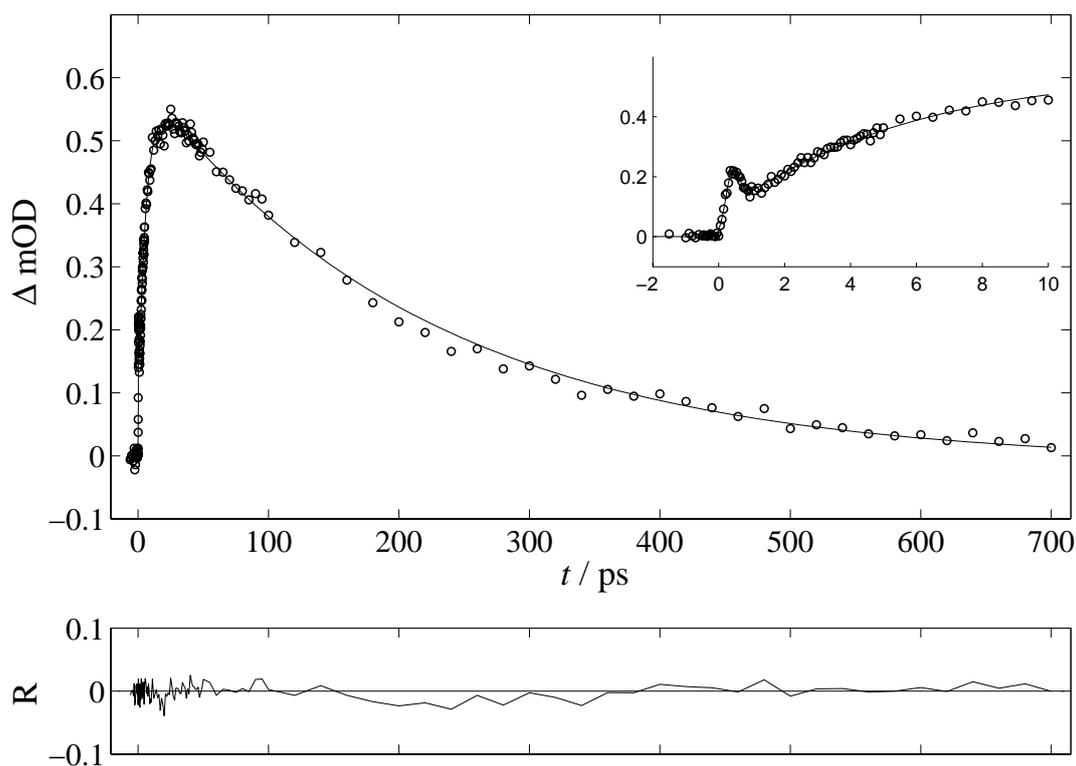


Abbildung 5.26: Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in Acetonitril nach 258 nm Anregung und 590 nm Abfrage

5.4 Chloriodmethan

Im Gegensatz zu den anderen Polyhalogenmethanen besitzt CH_2ClI in der *A*-Bande bei 260 nm nur einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten (s. Abbildung 3.3). Für ein ausreichend großes Signal/Rausch-Verhältnis muß demnach mit einer höheren Pumpintensität angeregt werden. Dazu wurde anstelle mit der Zweiten Harmonischen des NOPA-Ausgangspulses mit der wesentlich intensiveren Dritten Harmonischen (THG, s. Abschnitt 4.1.3) des UV/VIS-Lasersystems bei 258 nm angeregt. Die Pulsenergie betrug dabei etwa 500 nJ.

Zur Aufnahme von Absorptionszeitprofilen bei unterschiedlichen Probewellenlängen wurde die bereits beschriebene Durchflußzelle verwendet. Dazu wurde eine Lösung von CH_2ClI in Acetonitril mit einer Konzentration von etwa $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ verwendet. Ein typisches Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in Acetonitril bei einer Probewellenlänge von 590 nm ist in Abbildung 5.26 dargestellt.

Dabei ist der Verlauf der transienten Absorption bis zu einer Verzögerungszeit von etwa 100 ps denen der anderen Polyhalogenmethane sehr ähnlich. Nach einem Anfangspeak, welcher durch die Zeitauflösung begrenzt ist, steigt die Absorption im Laufe einiger Pikosekunden an, fällt danach jedoch monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von etwa 200 ps wieder ab. Bei CH_2I_2 und CHI_3 ist nach dem langsamen Anstieg kein Abfall der

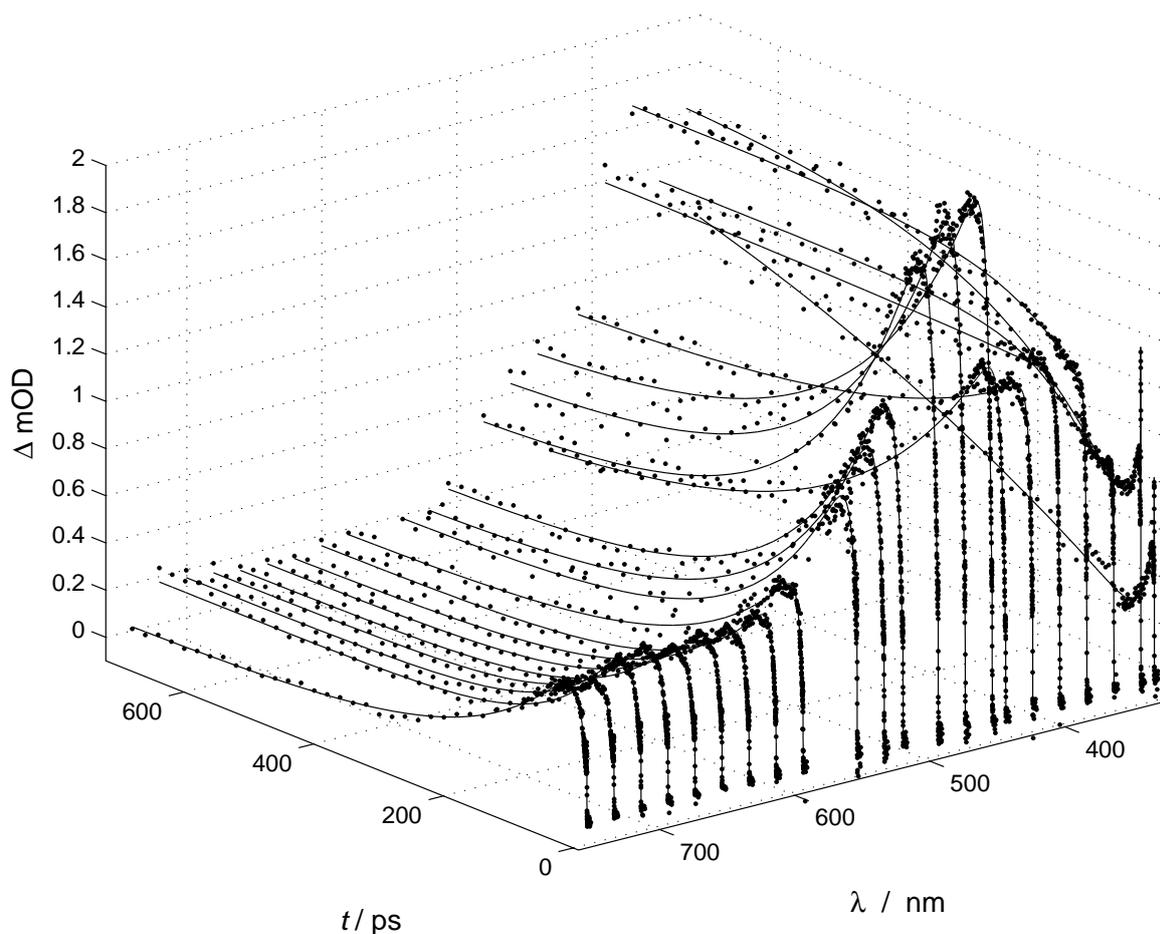


Abbildung 5.27: Transiente Absorption von CH_2ClI in Acetonitril nach 258 nm Anregung

Absorption zu beobachten, im Falle von CH_2BrI verläuft der Abfall nur mit geringer Amplitude. In Abbildung 5.27 sind die Absorptionszeitprofile von CH_2ClI in Acetonitril über einen breiten Spektralbereich von 330–750 nm dargestellt. Das zeitliche Verhalten der transienten Absorption ist dabei stark von der Wellenlänge abhängig. Bei allen Wellenlängen folgt auf den Anfangspeak ein Anstieg mit einer probenwellenlängenabhängigen Zeitkonstante von 4,5–12,5 ps, anschließend fällt die Absorption innerhalb von 100–250 ps wieder ab. Bei Probewellenlängen < 400 nm ist kein Abfall, sondern ein weiterer Anstieg der Absorption innerhalb einiger hundert Pikosekunden zu beobachten. Neben Acetonitril wurden auch unpolare und überkritische Lösungsmittel verwendet. Typische Absorptionszeitprofile sind dazu in den Abbildungen 5.28 (CCl_4), 5.29 (*n*-Hexan), 5.30 (sc. CHF_3) und 5.31 (sc. Ethan) abgebildet. In überkritischen Fluiden konnte dabei erst bei hohen Drücken (> 900 bar) eine transiente Absorption mit akzeptablem Signal/Rausch-Verhältnis gemessen werden. Aus diesem Grunde konnte keine druckabhängigen Messungen durchgeführt werden, da der Maximaldruck der verwendeten Meßzelle (1000 bar) schon fast erreicht war.

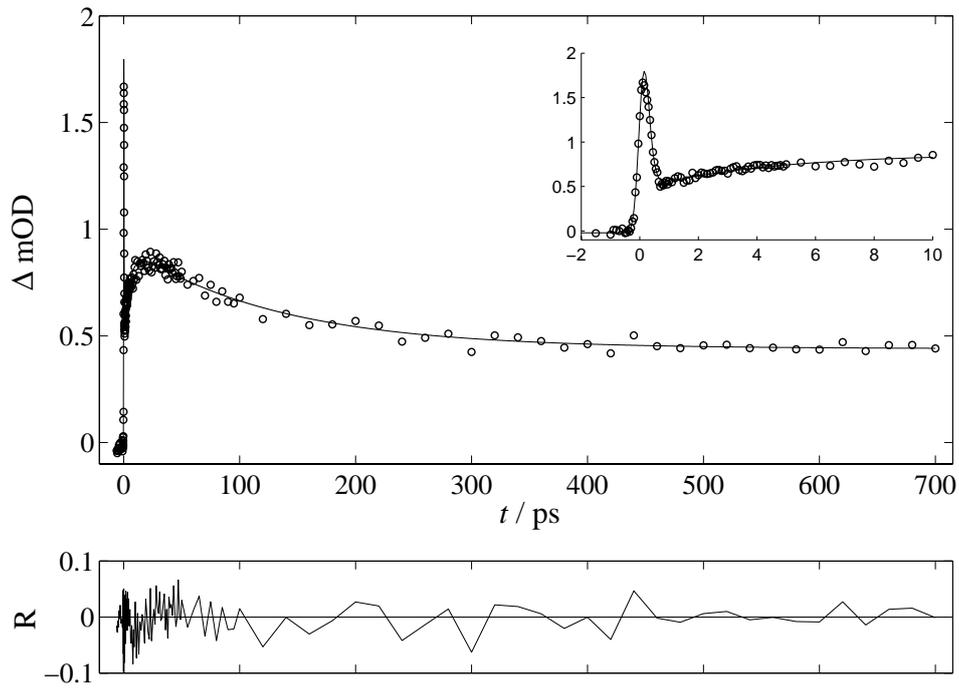


Abbildung 5.28: Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in CCl_4 nach 258 nm Anregung und 450 nm Abfrage

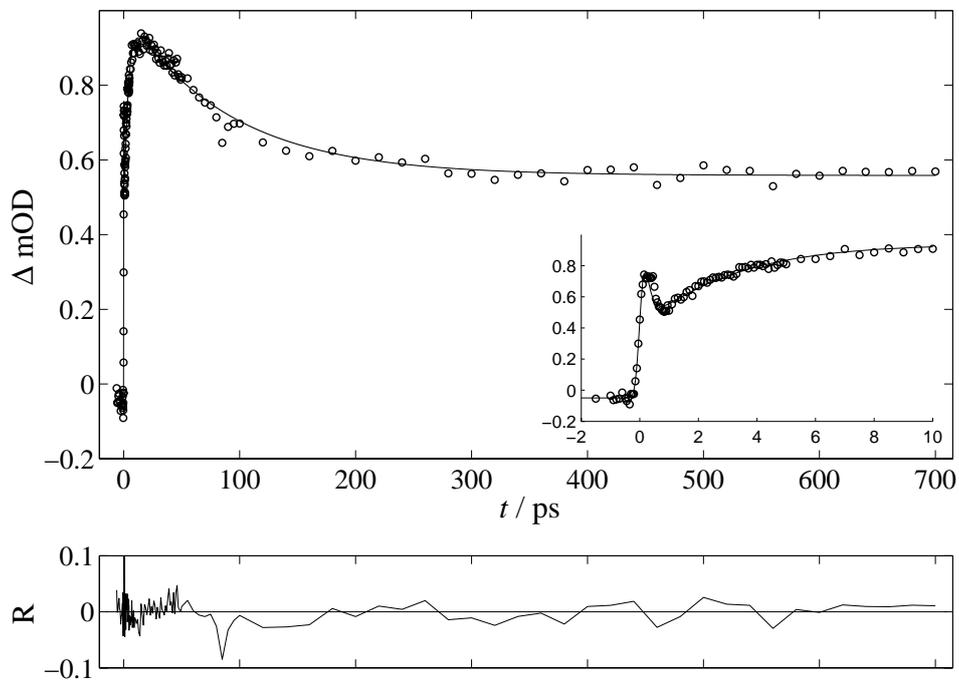


Abbildung 5.29: Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in *n*-Hexan nach 258 nm Anregung und 450 nm Abfrage

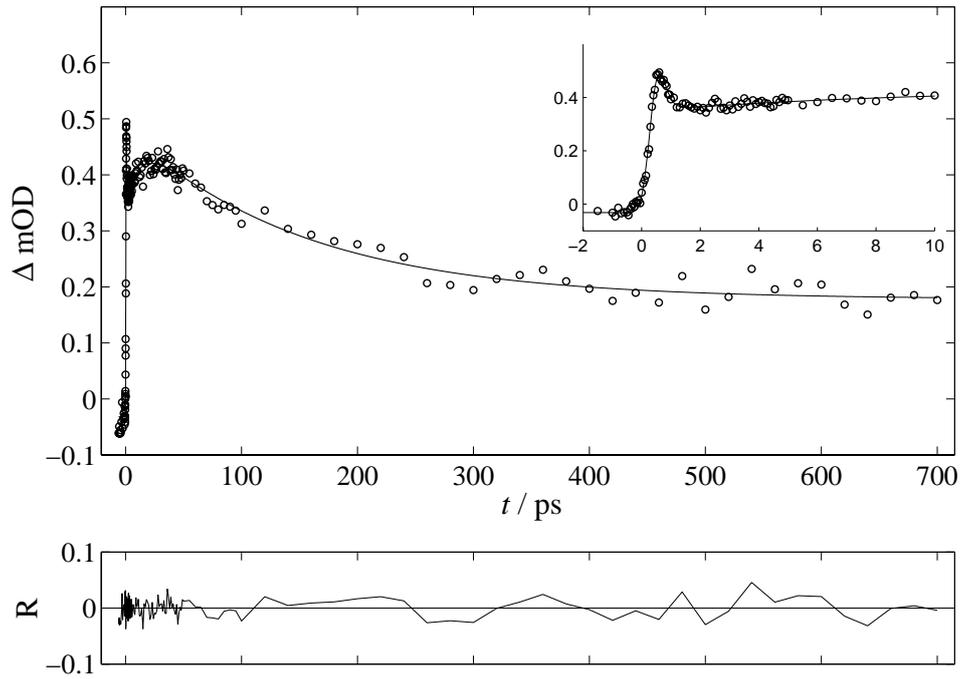


Abbildung 5.30: Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in sc. CHF_3 (37°C , 951 bar) nach 258 nm Anregung und 450 nm Abfrage

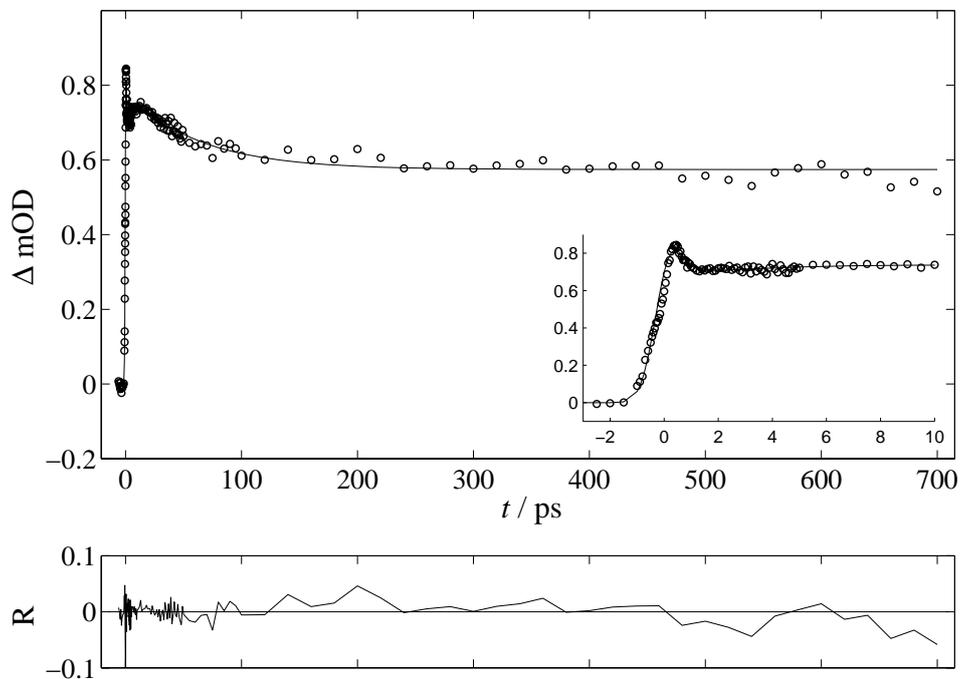


Abbildung 5.31: Absorptionszeitprofil von CH_2ClI in sc. Ethan (37°C , 950 bar) nach 258 nm Anregung und 450 nm Abfrage

5.5 Iodmethan

5.5.1 Stationäre Absorptionsspektren

Stationäre Absorptionsspektren von CH_3I in verschiedenen Lösungsmitteln wurden mit Hilfe eines Absorptionsspektrometers (Varian CARY 5E) aufgenommen. Dazu wurde etwas CH_3I im entsprechenden Lösungsmittel in einer Küvette (0,2 cm, Quarz Suprasil) gelöst und ein Spektrum im Wellenlängenbereich von 200–800 nm aufgenommen, die Konzentration lag dabei bei etwa 50 mmol l^{-1} . Anschließend wurden die Daten um die Absorption des reinen Lösungsmittels korrigiert und auf ihr Maximum normiert (s. Abbildung 5.32). Die Gestalt des Absorptionsspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln bleibt dabei sehr ähnlich. Es findet lediglich eine geringe Blauverschiebung (s. Tabelle 5.1) in polaren Lösungsmitteln statt, welche auf eine Stabilisierung des Grundzustands in polaren Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Das Spektrum in *n*-Perfluorhexan ist dem der Gasphase sehr ähnlich.

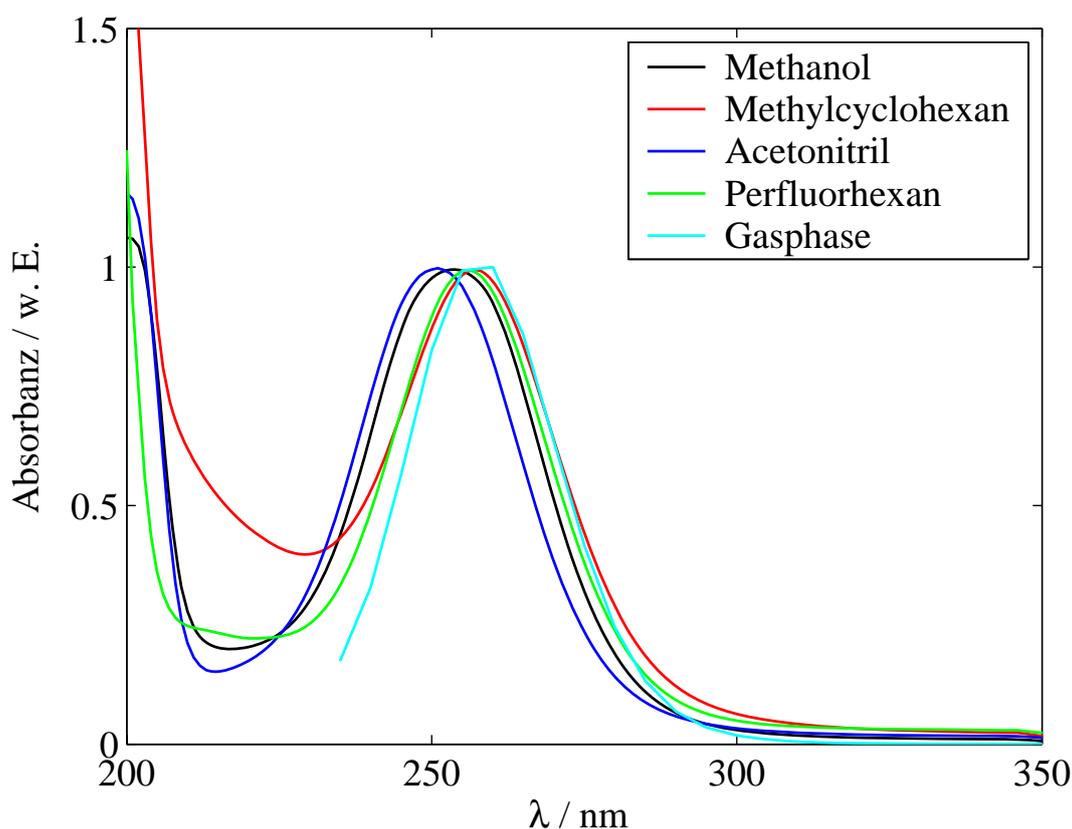


Abbildung 5.32: Stationäre Absorptionsspektren von CH_3I in den verwendeten Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Absorptionsmaximum / nm
Acetonitril	251,1
Methanol	253,5
<i>n</i> -Perfluorhexan	255,9
Methylcyclohexan	256,8

Tabelle 5.1: Absorptionsmaximum CH₃I in verschiedenen Lösungsmitteln

5.5.2 fs-UV-Pump/UV-Probemessungen in Lösung

Die UV-Pump/UV-Probemessungen wurden mit dem UV/VIS-Lasersystem bei einer Anregung von 255 nm (Methanol und Methylcyclohexan) bzw. bei 265 nm (Acetonitril und *n*-Perfluorhexan) vorgenommen. Durch Verwendung von hochreflektierenden UV-Spiegeln und eines UV-Strahlteilers für den Probestrahl konnte dieser im Wellenlängenbereich von 280–400 nm durchgestimmt werden.

Typische Messung von CH₃I in Methanol und Methylcyclohexan sind in Abbildung 5.33 und 5.35 dargestellt, sie bestehen aus einem kohärenten Anfangspeak mit einer anschließenden, konstanten Absorption. In Abbildung 5.34 ist eine Serie von Messungen bei durchgestimmten Probestrahl in Methanol abgebildet. Bei Wellenlängen unter 300 nm wird das Signal/Rauschverhältnis aufgrund der Absorption des Muttermoleküls zunehmend schlechter. Neben Methanol wurden Spektren in Methylcyclohexan (s. Abbildung 5.36), Acetonitril (s. Abbildung 5.37) und *n*-Perfluorhexan (s. Abbildung 5.39) aufgenommen. Die Spektren in Methanol, Acetonitril und Methylcyclohexan sind sich relativ ähnlich, während das in *n*-Perfluorhexan deutlich abweicht. Eine typische Messung in diesem Lösungsmittel ist in Abbildung 5.38 abgebildet, dabei schließt sich an den kohärenten Anfangspeak ein monoexponentieller Abfall von mehreren Pikosekunden an. Die Amplitude des monoexponentiellen Abfalls nimmt zu längeren Wellenlängen hin zu.

Um den Beitrag eines Lösungsmittelsignals zu berücksichtigen, wurden zudem Leermessungen mit dem reinem Lösungsmittel vorgenommen. Dabei zeigt sich ein von der Zeitauflösung begrenzter kohärenter Peak, welcher zu kürzeren Probewellenlängen immer intensiver wird. In Abbildung 5.40 sind diese Messungen für Methanol exemplarisch abgebildet, für die anderen Lösungsmittel ergibt sich ein sehr ähnliches Bild.

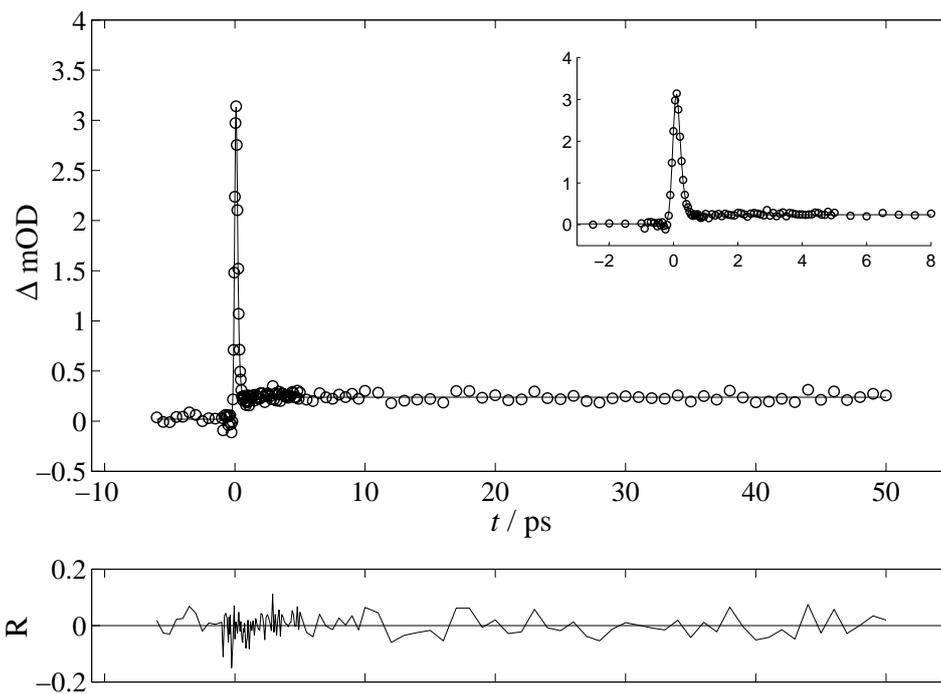


Abbildung 5.33: Absorptionszeitprofil von CH_3I in CH_3OH bei 255 nm Anregung und 320 nm Abfrage

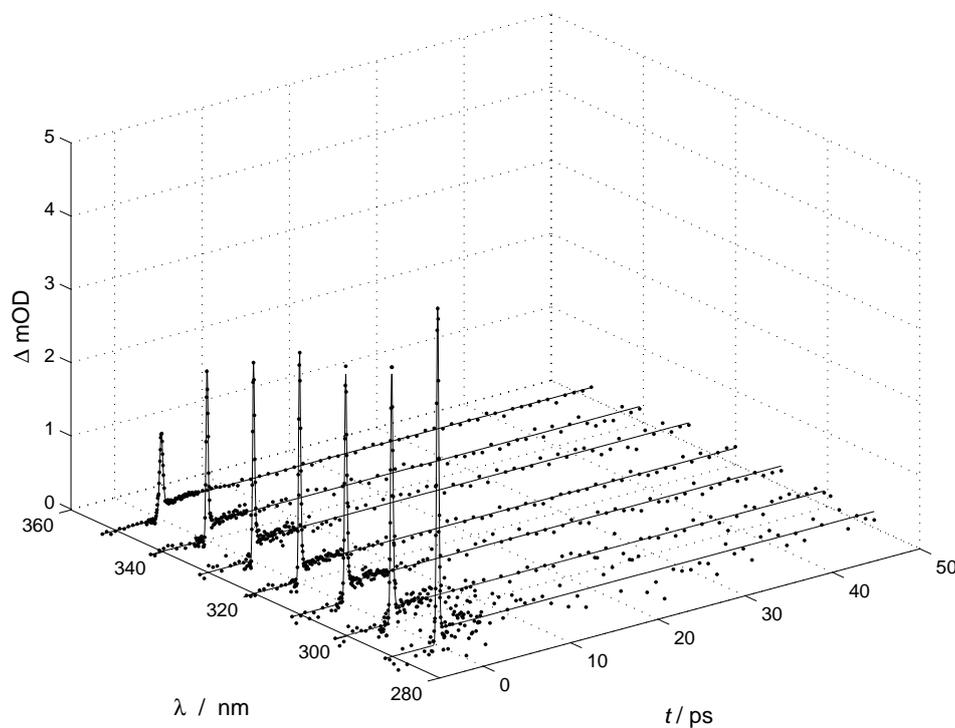


Abbildung 5.34: Transiente Absorption von CH_3I in CH_3OH bei 255 nm Anregung und UV-Abfrage

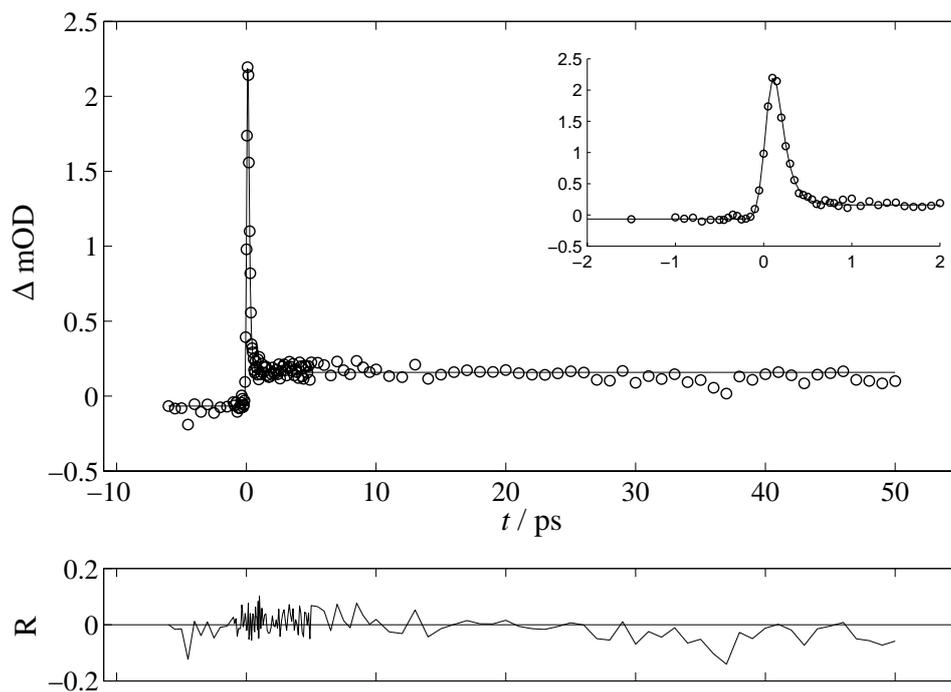


Abbildung 5.35: Absorptionszeitprofil von CH_3I in Methylcyclohexan bei 265 nm Anregung und 360 nm Abfrage

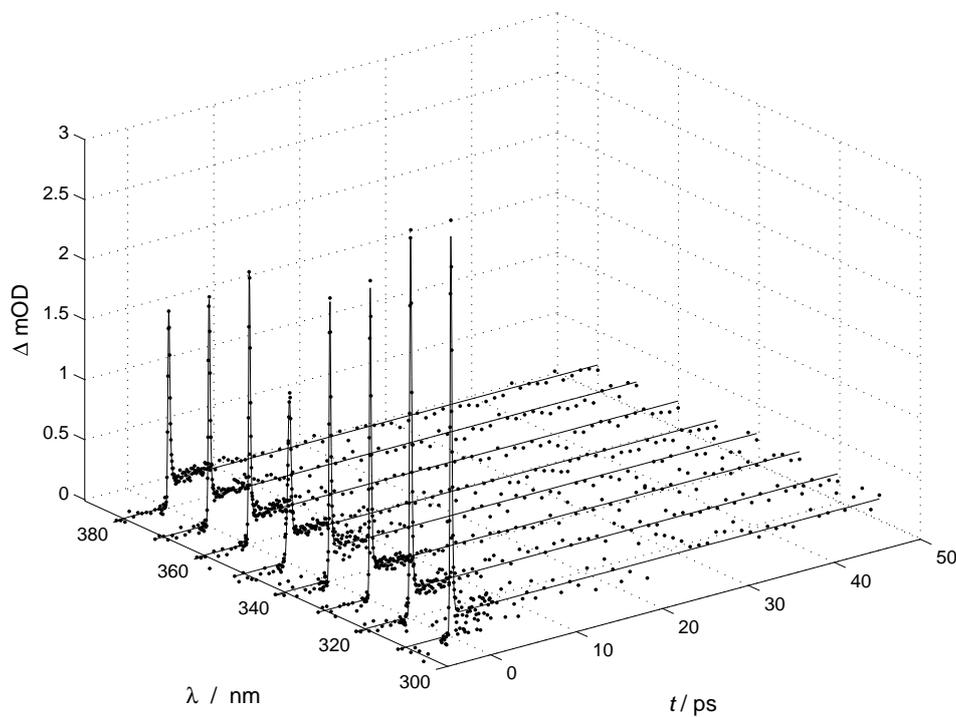


Abbildung 5.36: Transiente Absorption von CH_3I in Methylcyclohexan bei 255 nm Anregung und UV-Abfrage

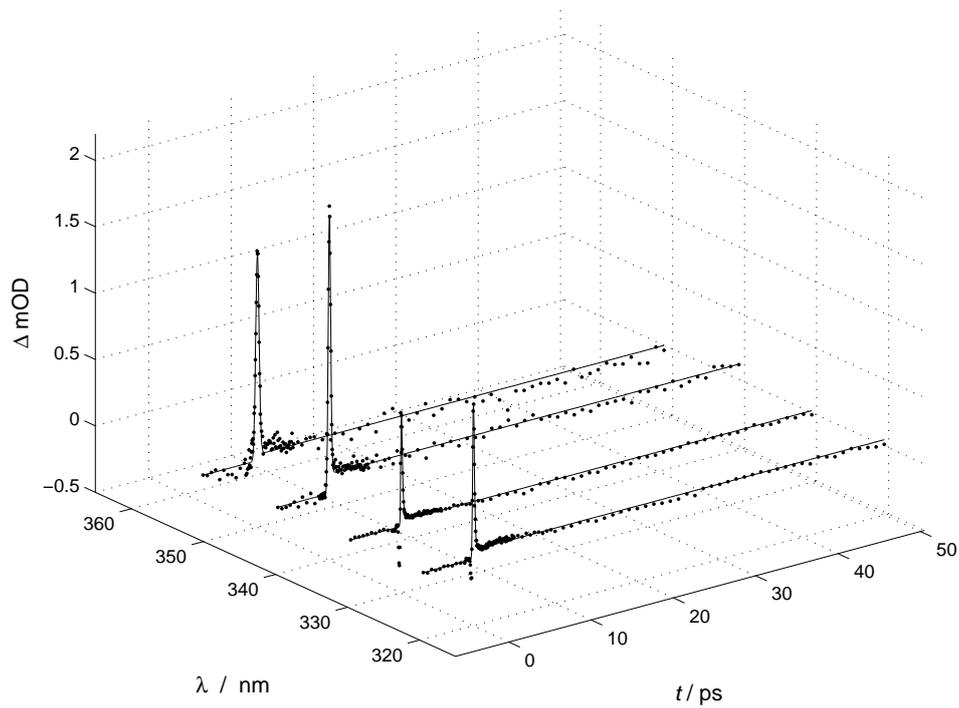


Abbildung 5.37: Transiente Absorption von CH_3I in Acetonitril bei 265 nm Anregung und UV-Abfrage

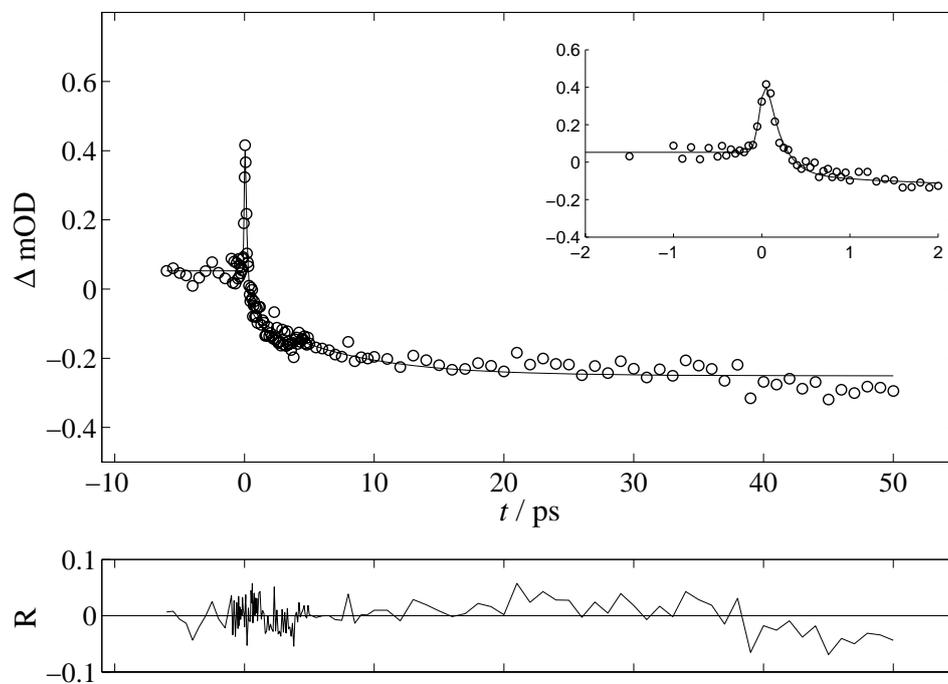


Abbildung 5.38: Absorptionszeitprofil von CH_3I in *n*-Perfluorhexan bei 265 nm Anregung und 330 nm Abfrage

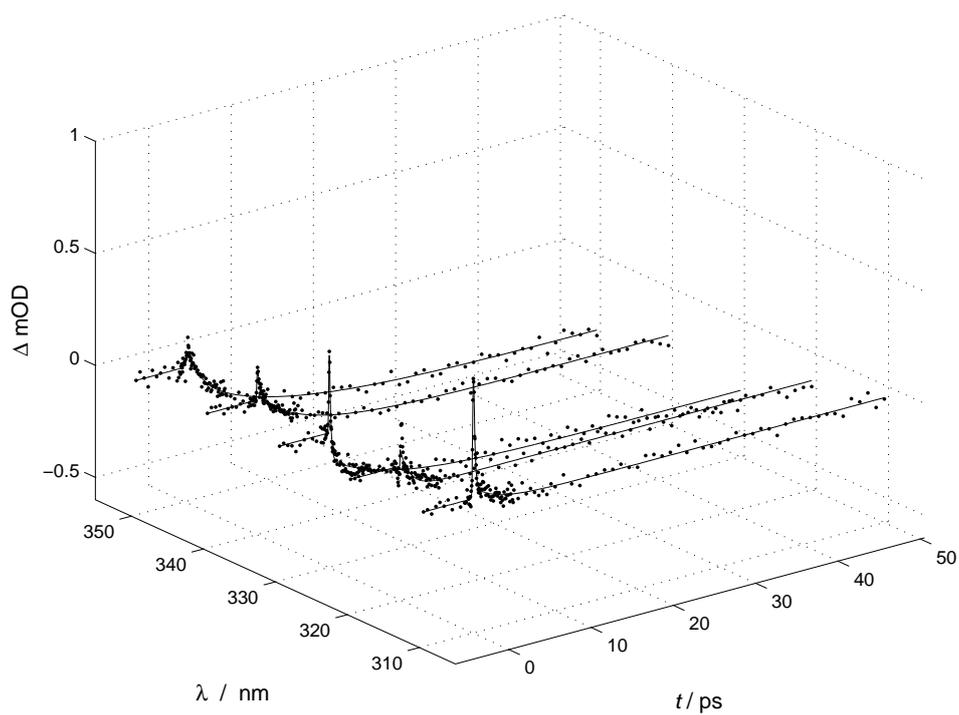


Abbildung 5.39: Transiente Absorption von CH_3I in *n*-Perfluorhexan bei 265 nm Anregung und UV-Abfrage

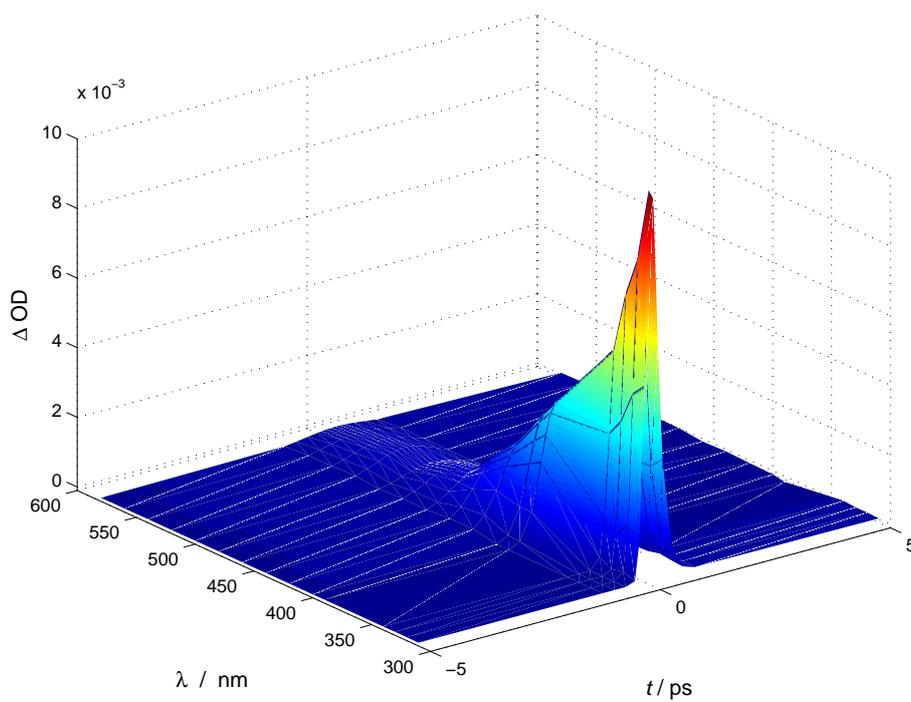


Abbildung 5.40: Lösungsmittelsignal vom Methanol bei 260 nm Anregung

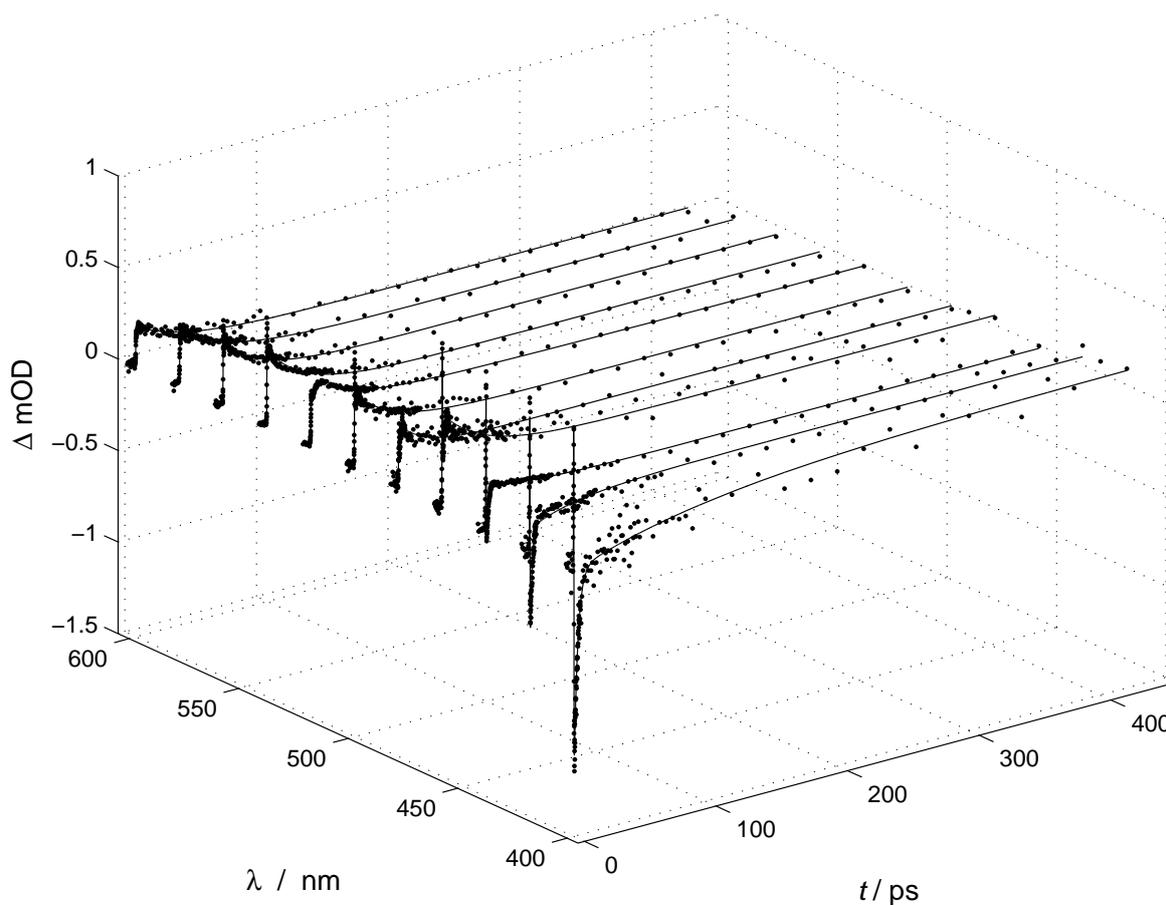


Abbildung 5.41: Transiente Absorption von CH_3I in Methanol bei 255 nm Anregung und VIS-Abfrage

5.5.3 fs-UV-Pump/VIS-Probemessungen in Lösung

Weiterhin wurden Messungen mit sichtbarem Probestrahl durchgeführt. Dazu wurden der TOPAS auf sichtbare Wellenlängen umgestellt und die Spiegel des Probestrahls gegen hochreflektierende Ag-Spiegel ausgetauscht. Außerdem wurde der Strahlteiler, welcher den Probestrahl in einen Referenz- und den eigentlichen Probestrahl aufspaltet, gegen einen für VIS-Wellenlängen geeigneten ausgetauscht. Da die Intensität des Probestrahls im sichtbaren Bereich viel höher als im UV-Bereich ist, mußte der Probestrahl vor Detektion durch Graufilter abgeschwächt werden, um eine Sättigung der Photodioden zu vermeiden. Ansonsten ist die Versuchsdurchführung analog zu den Messungen im UV-Bereich mit einer Probenpräparation, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben.

Die Absorptionszeitprofile im VIS-Bereich (380–600 nm) sind zu denen im UV-Bereich sehr verschieden. Die transiente Absorption zeigt unterschiedliche Gestalt, in polaren Lösungsmitteln wie Methanol (s. Abbildung 5.41) oder Acetonitril (s. Abbildung 5.42) wird zudem ein negatives Signal anstelle einer Absorption bei Wellenlängen um 400 nm gemessen. In Methylcyclohexan (s. Abbildung 5.43) fehlt dieses negative Signal.

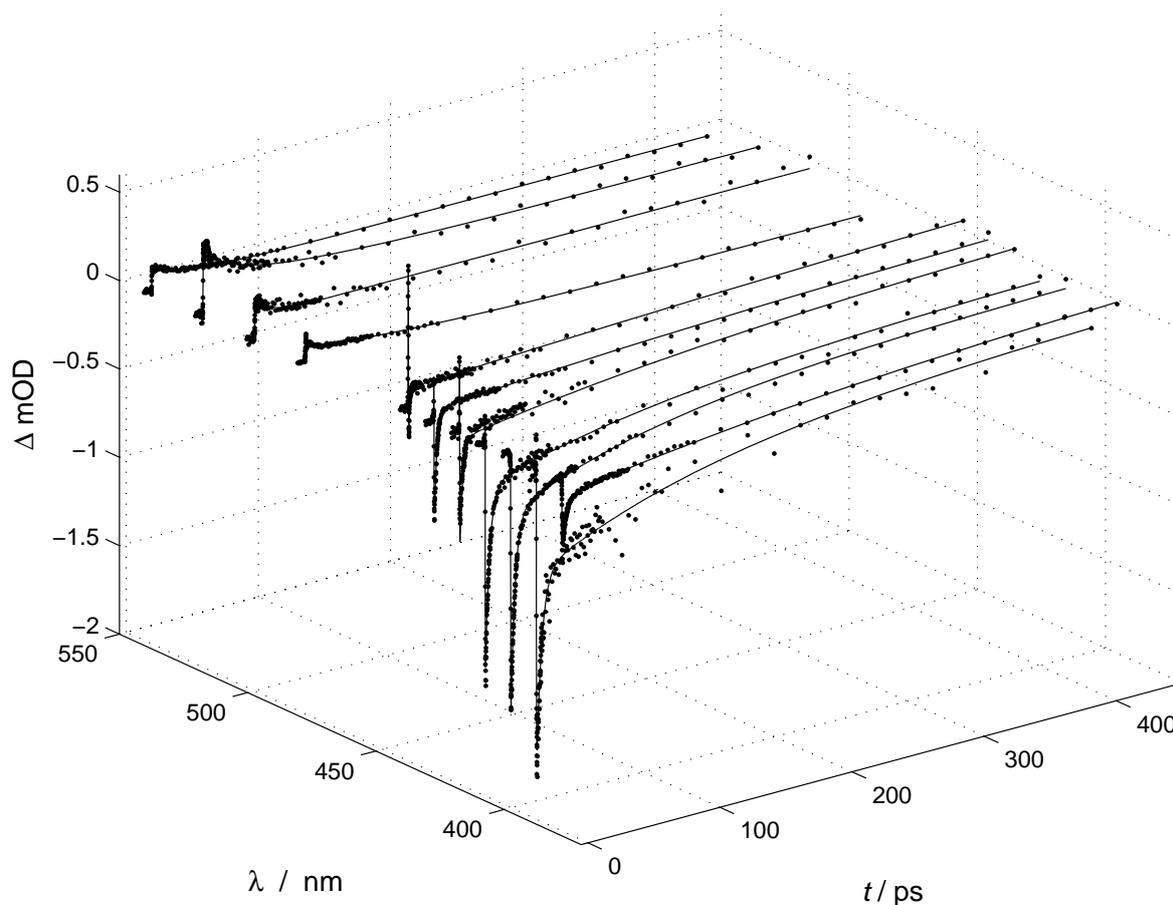


Abbildung 5.42: Transiente Absorption von CH_3I in Acetonitril bei 265 nm Anregung und VIS-Abfrage

Desweiteren fällt die Absorption in Methylcyclohexan im Laufe der Reaktionszeit wieder komplett auf Null ab, während in Methanol und Acetonitril nach einem monoexponentiellen Abfall stets ein konstanter *off-set* stehen bleibt.

5.5.4 fs-UV-Pump/IR-Probemessungen in Lösung

Mit Hilfe des IR-Lasersystems (s. Abschnitt 4.2) wurden zeitaufgelöste Spektren von CH_3I in CD_3CN als Lösungsmittel aufgenommen. Zur Probenpräparation wurden wenige Tropfen CH_3I in 6 ml CD_3CN gelöst und in den Vorratsbehälter der Durchflußpumpe gegeben. Die Meßzelle, welche über Schlauchverbindungen mit der Durchflußpumpe verbunden ist, besteht aus zwei CaF_2 -Fenstern (\varnothing 10 mm, 2 mm Stärke), welche mit einer Viton-Dichtung über zwei Messingzylinder in eine Stahlfassung eingefast sind. Die optische Weglänge zwischen den Fenstern ist einstellbar, üblicherweise wurde ein Wert um 0,6 mm gewählt. Eine genaue Beschreibung der verwendeten Meßzelle findet sich in der Dissertation von C. Reichardt [188]. Die Fließgeschwindigkeit wurde auf etwa 7 ml pro Minute eingestellt.

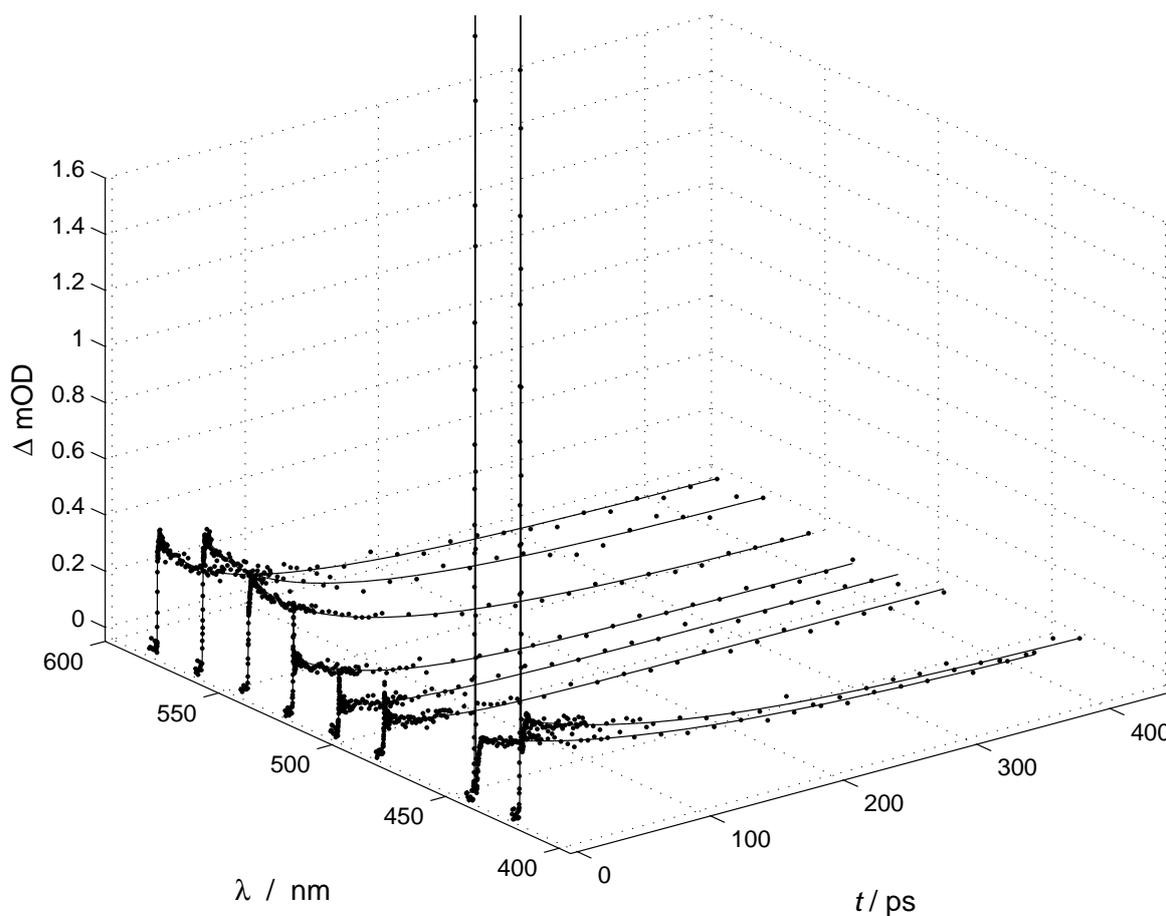


Abbildung 5.43: Transiente Absorption von CH_3I in Methylcyclohexan bei 265 nm Anregung und VIS-Abfrage

Eine Messung bei 266 nm Anregung und einem IR-Probepuls zentriert bei 1250 cm^{-1} ist in Abbildung 5.44 dargestellt, die Pulsenergie des Pumpulses betrug dabei $E_{\text{Puls}} = 17\ \mu\text{W}$. Zu frühen Reaktionszeiten ($< 3\text{ ps}$) ist das Signal vom einem starken nicht-linearen Lösungsmittelsignal überlagert. Zur Vermeidung des Lösungsmittelsignals und für ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis wurden die Messungen mit weniger Pumpleistung (Pulsenergie $E_{\text{Puls}} = 5,5\ \mu\text{W}$) wiederholt (s. Abbildung 5.45). Dabei konnte das nicht-lineare Lösungsmittelsignal zu Beginn verringert werden, allerdings auf Kosten der Signalintensität.

Dabei zeigt sich bei beiden Messungen (s. Abbildung 5.44 und 5.45) ein deutliches Ausbleichen der Bande bei 1250 cm^{-1} innerhalb der Zeitauflösung des Experiments. Anschließend kann ein leichter Anstieg des negativen Signals innerhalb von etwa 40 ps beobachtet werden.

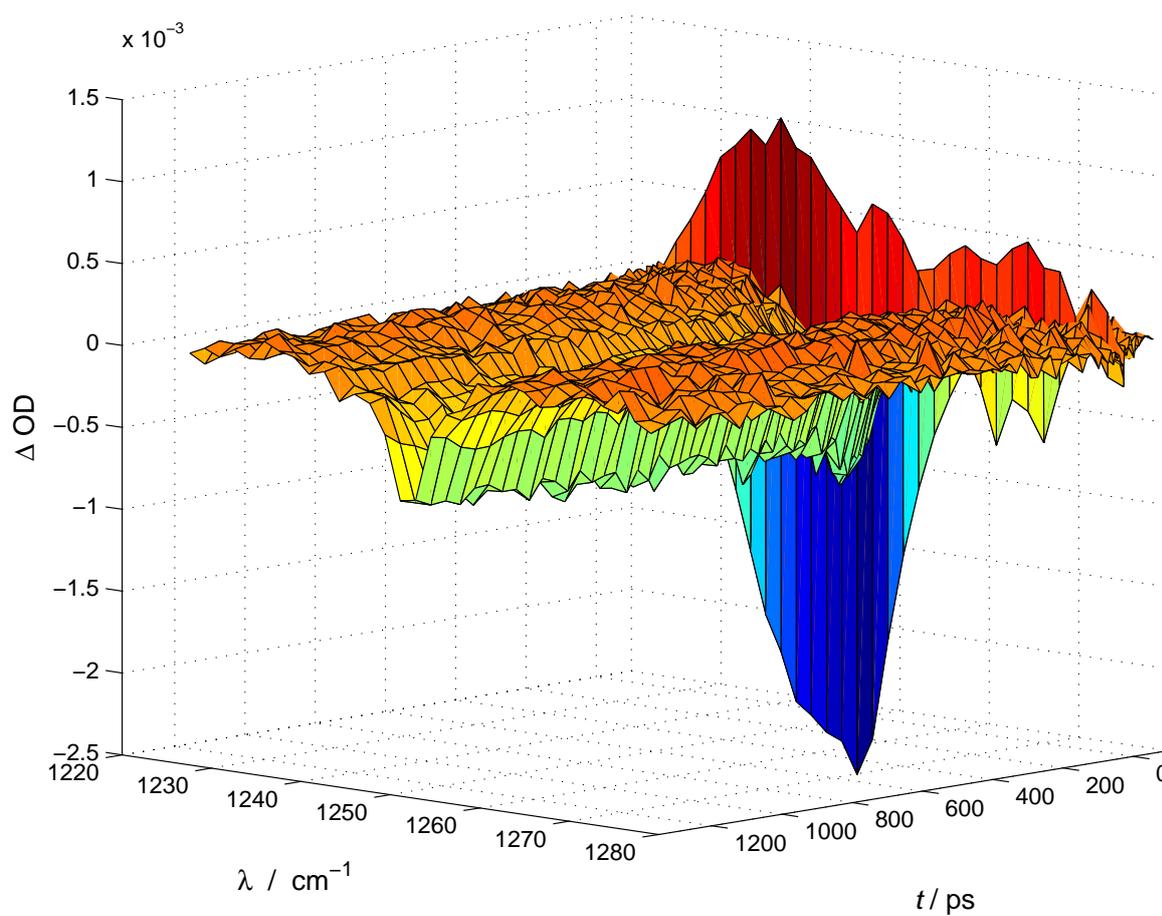


Abbildung 5.44: Zeitaufgelöstes IR-Spektrum von CH₃I in CD₃CN nach 266 nm Anregung ($E_{\text{Puls}} = 17 \mu\text{W}$) im Bereich von 1220–1280 cm⁻¹

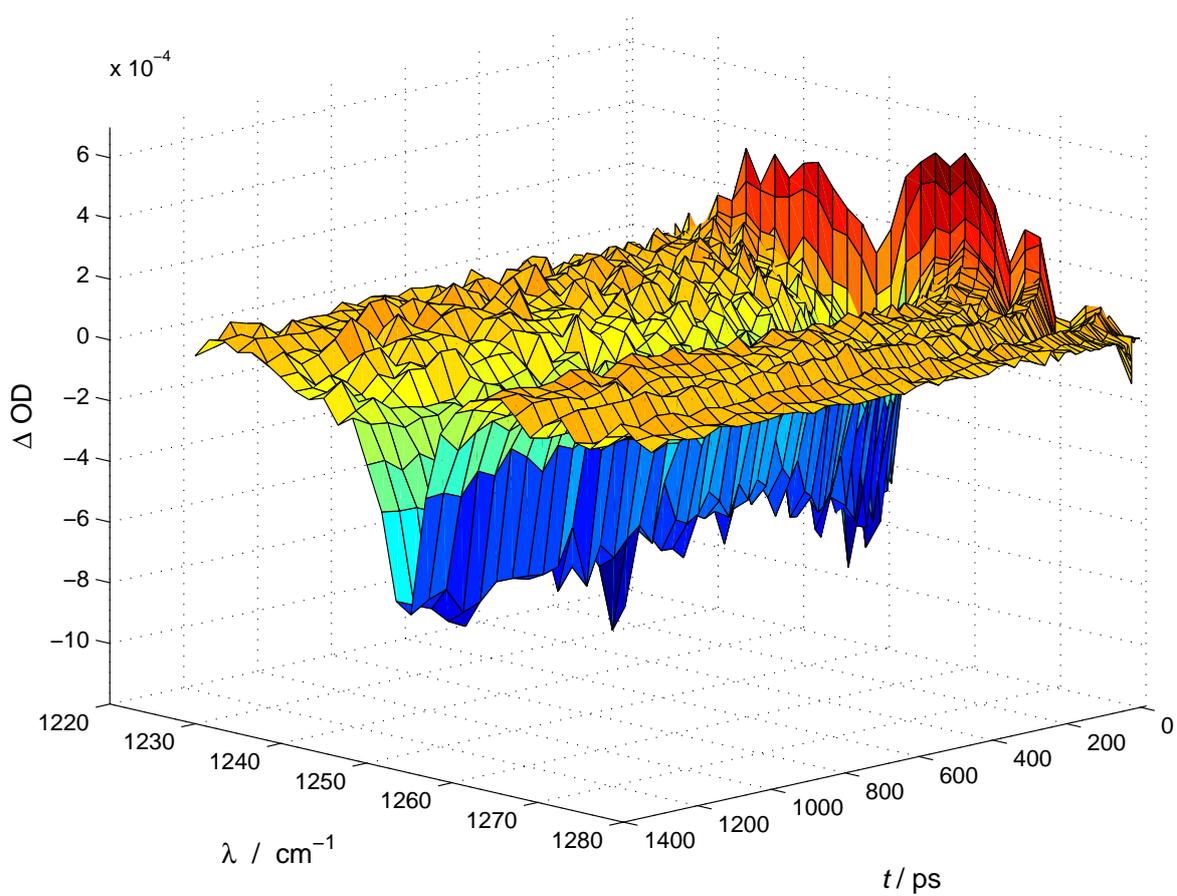


Abbildung 5.45: Zeitaufgelöstes IR-Spektrum von CH₃I in CD₃CN nach 266 nm Anregung ($E_{\text{Puls}} = 5,5 \mu\text{W}$) im Bereich von 1220–1280 cm⁻¹

6 Diskussion

6.1 Ultrakurzzeitdynamik der Photoisomerisierung von Polyhalogenmethanen

Die Ultrakurzzeitdynamik der Polyhalogenmethane CH_2I_2 , CH_2BrI , CHI_3 und CH_2ClI nach Photoanregung in die erste Absorptionsbande ist durch die Dissoziation in ein CH_2X - bzw. CHI_2 -Radikal und ein Iodatome geprägt (s. Abschnitt 3.2). Ein typisches Absorptionszeitprofil wie z. B. von CHI_3 in sc. CO_2 nach 295 nm Anregung (s. Abbildung 6.1) zeigt zwei schnelle Zeitkomponenten auf einer Femtosekundenzeitskala und einen langsamen Anstieg auf einer Pikosekundenzeitskala. Der langsame Anstieg kann dabei der Bildung des entsprechenden Isomers zugeordnet werden.

Der erste Anstieg erfolgt innerhalb der Zeitauflösung des Experiments (um 200 fs) und korrespondiert mit der elektronischen Anregung des Polyhalogenmethans. Dabei wird für alle untersuchten Moleküle im dissoziativen S_1 -Zustand ein Wellenpaket generiert, der Probenpulps detektiert dabei die transiente Absorption in einen S_n -Zustand des Moleküls. Danach läuft das Wellenpaket aus der ursprünglich angeregten Franck-Condon-Region des repulsiven Potentials des S_1 -Zustands heraus, der Franck-Condon-Faktor für die transiente Absorption in einen S_n -Zustand nimmt ab und folglich auch die Absorption, was für den schnellen Abfall (~ 200 fs) des Absorptionszeitprofils verantwortlich ist. Die Dissoziation ist somit nach weniger als 200 fs abgeschlossen und es liegen die primären Photofragmente innerhalb des Käfigs vor. Folgende Reaktionsschritte laufen demnach ab ($Y = \text{H, I}$ und $X = \text{I, Cl, Br}$):



Anhand von Abbildung 6.1 ist jedoch ersichtlich, daß die Absorption nach der Dissoziation nicht komplett auf Null abfällt, sondern im Ultrakurzzeitbereich (um 2 ps) stets eine signifikante Absorption vorhanden ist. Eine kinetische Analyse zeigt, daß dieser Absorptionsverlauf nicht alleine durch den schnellen Abfall und nachfolgenden langsamen Anstieg hervorgerufen werden kann. Extrapoliert man den langsamen Anstieg Richtung Zeitnullpunkt, wird deutlich, daß das lokale Minimum, welches durch Anstieg und Abfall entsteht, viel höher liegt, als durch Kombination der beiden Exponentialfunktionen zu erwarten wäre. Somit muß zu frühen Zeiten ein deutlicher Anteil zur Absorption durch eine

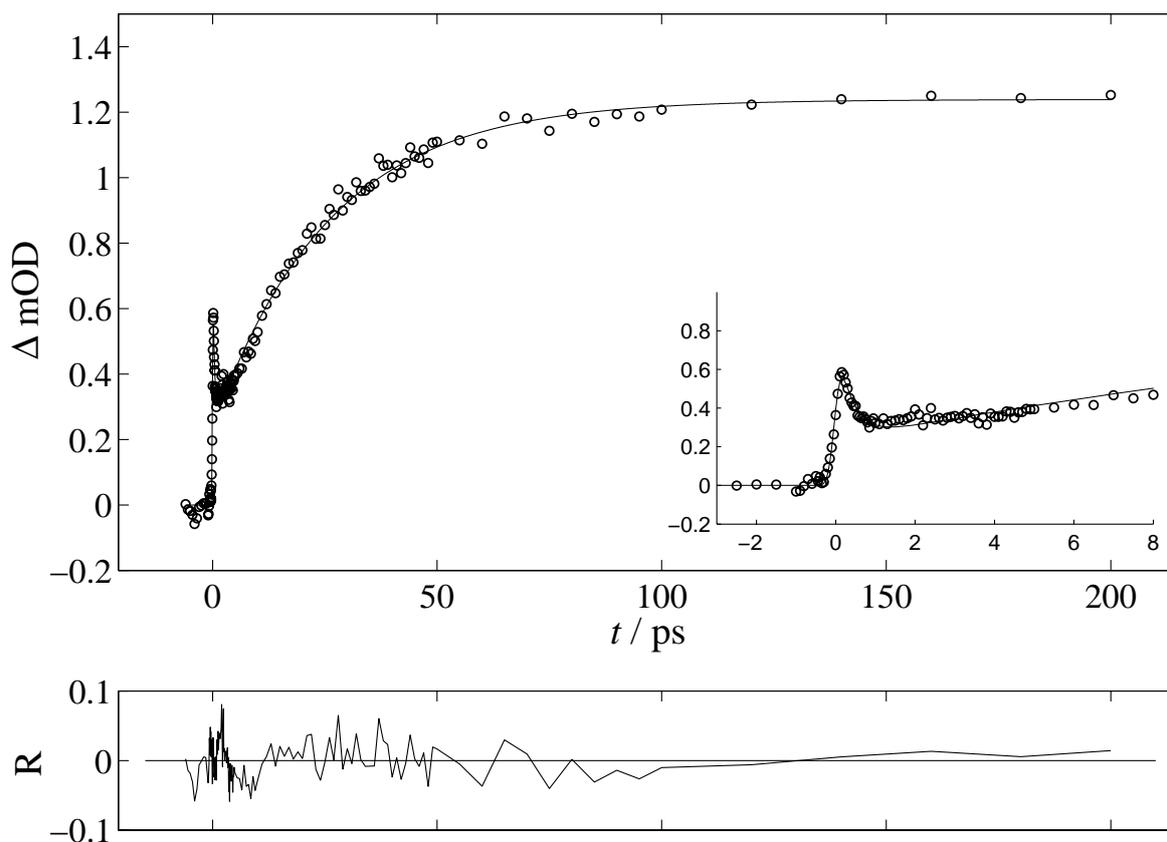


Abbildung 6.1: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C 204 bar) nach 295 nm Anregung und Abfrage bei 460 nm

weitere Spezies beigetragen werden. Dabei ist diese Absorption eines Zwischenzustands für jedes untersuchte Polyhalogenmethan bei Probewellenlängen im Bereich von 350–750 nm beobachtbar. Für diese Kurzzeitabsorption zu frühen Zeiten (um 2 ps) werden in der Literatur unterschiedliche Spezies verantwortlich gemacht.

6.1.1 Beteiligte Spezies im Ultrakurzzeitbereich

Denkbare Spezies im Ultrakurzzeitbereich nach Photodissoziation der Polyhalogenmethane sind:

- Schnell gebildetes Isomer ($\tau_{\text{iso}} < 1$ ps)
- Geminal rekombiniertes Muttermolekül
- Schwingungsangeregtes CH_2X bzw. CHI_2 -Radikal
- Ladungstransferkomplex der primären Photoprodukte

Tarnovsky *et al.* postulieren [158], daß die Bildung des Isomers auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen stattfindet. Neben der Isomerbildung auf der Pikosekundenzeitskala, was mit dem langsamen Anstieg verknüpft wird, soll sich ein Teil des Isomers sehr schnell innerhalb einer Pikosekunde bilden. Dieses aufgrund der Überschußenergie der primären Photofragmente hoch schwingungsangeregte Isomer soll für die Absorption im Ultrakurzzeitbereich verantwortlich sein und relaxiert anschließend nur noch. Gegen diese schnelle Isomerbildung spricht jedoch die große Überschußenergie, welche die primären Photofragmente nach der Dissoziation besitzen. Im Falle des CH_2I_2 nach 304 nm Anregung beträgt die Überschußenergie 15800 cm^{-1} , davon sind etwa 20 v. H. als kinetische Energie und der restliche Anteil in den inneren Freiheitsgraden des CH_2I -Radikals (Rotation und Schwingung) gespeichert [102, 144]. Die Dissoziationsenthalpie des CH_2I -I-Isomers wurde zu etwa 1600 cm^{-1} von Glukhovtsev und Bach [153] berechnet. Somit übersteigt die Überschußenergie des CH_2I -Radikals mit etwa 12500 cm^{-1} die Dissoziationsenthalpie nahezu um den Faktor 10. Es erscheint sehr unwahrscheinlich, daß es möglich ist, ein CH_2I -I-Isomer innerhalb einer Pikosekunde zu bilden und so zu stabilisieren, daß es nicht zu einer sofortigen Dissoziation kommt. Zwar sind für die anderen Polyhalogenmethane keine detaillierten Untersuchungen zur Überschußenergie nach Dissoziation und Dissoziationsenthalpie des entsprechenden Isomers bekannt, allerdings ist anzunehmen, daß es sich um vergleichbare Werte handelt.

Harris *et al.* ordnen den schnellen Abfall der Absorption einer schnellen, geminalen Rekombination zu [151]. Somit könnte es sich bei der Kurzzeitabsorption auch um transiente Absorption des Muttermoleküls handeln. Allerdings sprechen ähnliche Argumente gegen einen signifikanten Anteil an geminal rekombiniertem Muttermolekül. Die Dissoziationsenthalpie des CH_2I_2 ist größer als die seines Isomers, jedoch wird die Überschußenergie der primären Photofragmente kurz nach der Dissoziation zu hoch sein, um das Rekombinationsprodukt innerhalb des Käfigs zu stabilisieren. Desweiteren können schwingungsheiße geminal rekombinierte Polyhalogenmethane nicht für die Kurzzeitabsorption bei Probewellenlängen $> 400\text{ nm}$ verantwortlich gemacht werden, da sie bei Wellenlängen $> 350\text{ nm}$ keine Absorptionsbanden besitzen (s. Abbildung 3.2, 3.3, 3.4 und 3.5).

Eine schnelle Isomerbildung wie von Tarnovsky *et al.* postuliert sowie die schnelle geminale Rekombination können somit ausgeschlossen werden, für die signifikante Absorption im Kurzzeitbereich muß demnach eine andere Spezies verantwortlich sein. Diese Spezies muß zudem ein extrem breitbandiges Absorptionsspektrum besitzen, da die Kurzzeitabsorption bei Probewellenlängen von 350–750 nm gemessen wurde. Dadurch ist ein Beitrag durch die primären Photofragmente wie CH_2X bzw. CHI_2 -Radikal ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da deren Absorptionsspektren (s. Abbildung 3.9) ausnahmslos im UV-Bereich liegen. Aufgrund der hohen Schwingungsanregung der Radikale kann ihr Absorptionsspektrum allerdings wesentlich breiter als das des „kalten“ Radikals sein. Transiente Absorptionsmessungen des schwingungsheißen Radikals nach Photolyse von CH_2I_2 in der Gasphase von Lenzer *et al.* [189] zeigen eine breite Bande von 330–400 nm. Eine Abschätzung des „heißen“ CH_2I -Absorptionsspektrums von Zerbs auf der Grundlage eines modifizierten Sulzer-Wieland-Modells zeigt ebenfalls, daß die spektrale Verbreiterung auch von hoch schwingungsangeregtem CH_2I zu gering ist, um die Kurzzeitabsorption bei Wellenlängen $> 400\text{ nm}$ zu erklären [86].

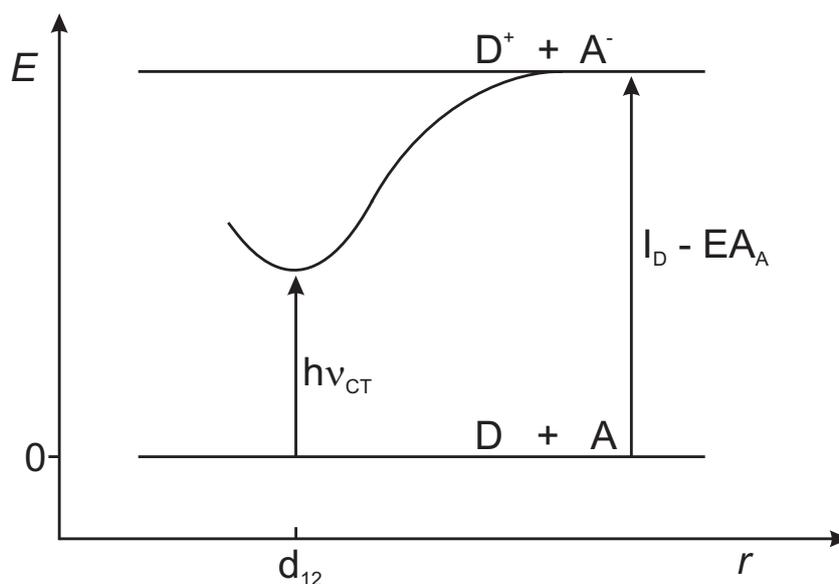


Abbildung 6.2: Potentialdiagramm und CT-Übergang eines Donor-Akzeptor-Komplexes

6.1.2 Bildung von Ladungstransferkomplexen

Die wahrscheinlichste Spezies für die Kurzzeitabsorption ist wohl die schnelle Bildung eines Ladungstransferkomplexes (engl. *charge-transfer complex*, CT-Komplex) aus Iodatom und CH_2X bzw. CHI_2 -Radikal.

Solche CT-Komplexe bestehen aus einem Donor (in diesem Fall das Radikal) und einem Akzeptor (Iodatome). Ihre Bildung und die entsprechenden spektralen Eigenschaften sind ausführlich in der Literatur beschrieben, beispielsweise in verschiedenen Übersichtsartikeln von Tamres [190, 191].

In Abbildung 6.2 ist die Wechselwirkung zwischen einem neutralen Donor und einem neutralen Akzeptor in einem einfachen Potentialdiagramm dargestellt. Dabei wird nur die Coulombwechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor im geladenen Zustand berücksichtigt. Energetische Effekte, welche durch Mischung der beiden Wellenfunktionen $\Psi_{D,A}$ und Ψ_{D^+,A^-} oder Resonanzstabilisierung zustande kommen, bleiben in diesem einfachen Modell unberücksichtigt. Dabei ist I_D die vertikale Ionisierungsenergie des Donors und EA_A die vertikale Elektronenaffinität des Akzeptors. Der ionische Zustand ist durch das Coulombpotential stabilisiert, welches sich aus der Annäherung der Ionen von unendlicher Separation auf den Gleichgewichtsabstand d_{12} ergibt. Das Maximum des CT-Absorptionsspektrums ergibt sich anhand des CT-Übergangs $h\nu_{\text{CT}}$ und läßt sich demnach nach folgender Formel berechnen:

$$h\nu_{\text{CT}} = I_D - EA_A - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{d_{12}} \quad (6.2)$$

Dabei sind die spektralen Eigenschaften der CT-Komplexe nicht auf einen festen Gleichgewichtsabstand d_{12} festgelegt, es handelt sich vielmehr um eine statistische Mittelung über alle möglichen Konfigurationen im thermischen Gleichgewicht [192]. In Lösung kommt neben dem Gleichgewichtsabstand d_{12} also eine Verteilung von verschiedenen Abständen r vor, somit ergibt sich ein breites Absorptionsspektrum für den CT-Komplex. Diese CT-Banden sind üblicherweise sehr intensiv mit Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von $10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Nach der Photodissoziation befinden sich die primären Photofragmente, welche nicht ausgebrochen sind, innerhalb des Lösungsmittelkäfigs. Dem Iodatome als Akzeptor stehen prinzipiell das primäre Radikal und Lösungsmittelmoleküle als Donor zur Verfügung. Die Ionisierungspotentiale möglicher Radikale (CH_2I , CH_2Br und CH_2Cl) sowie der verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt. Der Vergleich zeigt dabei, daß die Radikale wesentlich geringere Ionisierungspotentiale besitzen und somit bevorzugt einen CT-Komplex mit dem Iodatome ausbilden. Ein CT-Komplex aus Iodatome und Lösungsmittel (engl. *charge-transfer to solvent complex*, CTTS-Komplex) spielt demnach nur eine untergeordnete Rolle. Solchen CTTS-Komplexen kommt nur im Falle der Dissoziation von CH_3I eine besondere Bedeutung zu (s. Abschnitt 6.6.1).

Das spektrale Maximum der CT-Absorption hängt nach Gleichung 6.2 noch vom Gleichgewichtsabstand d_{12} ab. Da keine Messungen oder Rechnungen zu den Gleichgewichtsabständen der beobachteten CT-Komplexe verfügbar waren, wurde eine empirische Formel zur Berechnung von λ_{max} verwendet. Eine entsprechende Abschätzung des CT-Übergangs von $\text{I} \cdots \text{Donor}$ -Komplexen in der Gasphase in Abhängigkeit des Ionisierungspotentials I_D des Donors findet sich bei Brosseau *et al.* [194]:

$$h\nu_{\text{CT}} = I_D - C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1} \quad (6.3)$$

Dabei ist I_D das Ionisierungspotential des Donors sowie C_1 und C_2 Anpassungsparameter ($C_1 = 6,9 \text{ eV}$ und $C_2 = 1,2 \text{ eV}$). Damit lassen sich die Maxima der CT-Übergänge berechnen, diese sind ebenfalls in Tabelle 6.1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die CT-Komplexe aus den CH_2X -Radikalen und einem Iodatome ein Absorptionsmaximum λ_{CT} bei etwa 500 nm besitzen. Die Breite dieser Bande hängt nun von der Verteilung der Donor-Akzeptor-Abstände ab. Diese Abstandsverteilung ist in erster Linie von der Größe

Molekül/Radikal	I_D / eV	$\lambda_{\text{CT, max}}$ / nm
CH_2I	8,52	525
CH_2Br	8,61	514
CH_2Cl	8,75	496
CO_2	13,77	176
CH_3CN	12,2	224

Tabelle 6.1: Ionisierungspotentiale der primären Radikale nach Photodissoziation und der verwendeten Lösungsmittel [193]

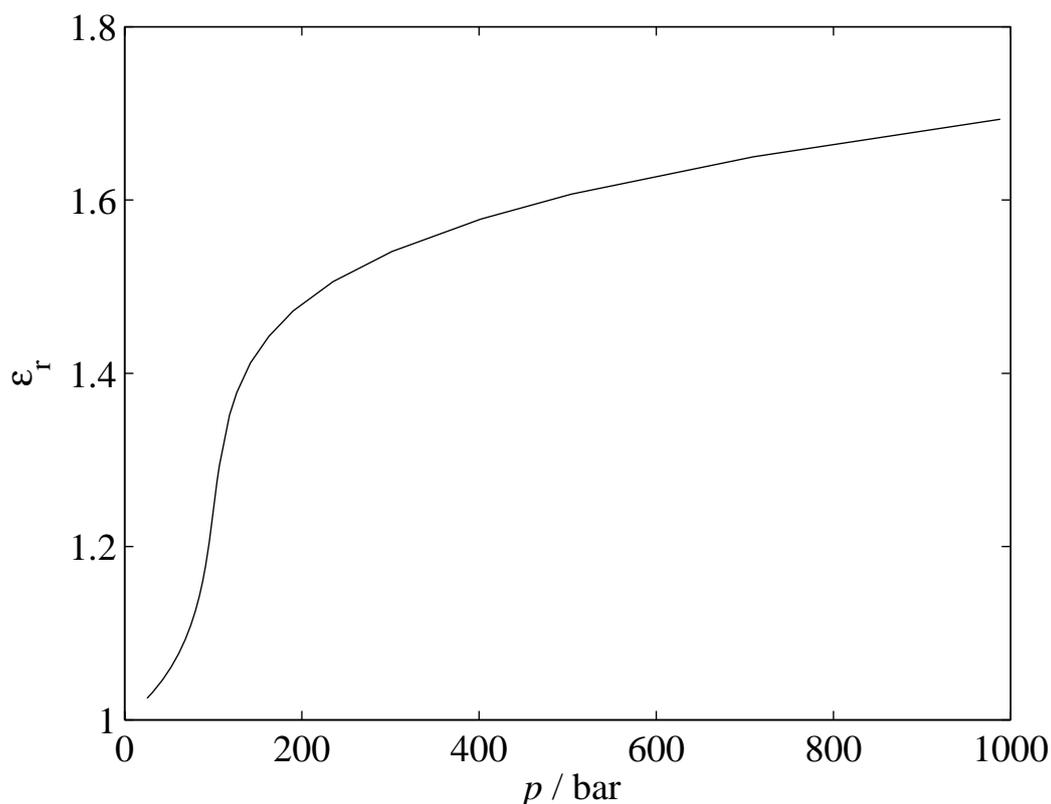


Abbildung 6.3: Druckabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl ϵ_r von sc. CO_2 bei 50°C nach Michels und Kleerekoper [195]

des Lösungsmittelkäfigs bestimmt, in welchem die Photofragmente nach der Dissoziation gefangen sind. Die Größe dieser Kavität und somit mögliche Kontaktabstände lassen sich z. B. durch MD-Simulationen abschätzen. Solche Simulationen wurden von Zerbs und Kandratsenka [86] durchgeführt, dabei wurde die radiale Verteilungsdichte von Lösungsmittelmolekülen (z. B. CO_2) um ein CH_2I_2 -Molekül berechnet. Unter der Annahme, daß der Käfig in den ersten Pikosekunden nach der Photolyse relativ starr bleibt, sich also das CH_2X -Radikal und das Iodatome in einem Käfig mit konstantem Radius r bewegen, kann man den CT-Übergang für alle möglichen Konfigurationen innerhalb des Lösungsmittelkäfigs berechnen. Dazu wird Gleichung 6.2 mit den in Tabelle 6.1 zusammengefaßten Ionisierungsenergien der Radikale CH_2I , CH_2Br und CH_2Cl verwendet. Die Elektronenaffinität eines Iodatoms beträgt $3,06\text{ eV}$ [193]. Die relative Dielektrizitätskonstante von CO_2 ist dabei druckabhängig, in Abbildung 6.3 ist die Druckabhängigkeit von ϵ_r in CO_2 bei 50°C wiedergegeben [195]. Die Temperatur liegt dabei etwas über der experimentellen Temperatur von 35°C , allerdings zeigt der Vergleich mit Daten für ϵ_r bei 35°C (die in der Literatur leider nur bis 100 bar verfügbar sind) keine große Abweichung. Die Dielektrizitätszahl ϵ_r steigt in sc. CO_2 im betrachteten Druckbereich von 100–1000 bar von etwa 1,2 auf 1,7 an. Anhand dieser Daten kann eine Abschätzung zum Absorptionsspektrum des CT-Komplexes innerhalb des Lösungsmittelkäfigs am Beispiel des CH_2I_2 in sc. CO_2 vorgenommen werden. Dazu werden die CT-Übergänge für verschiedene Abstände r

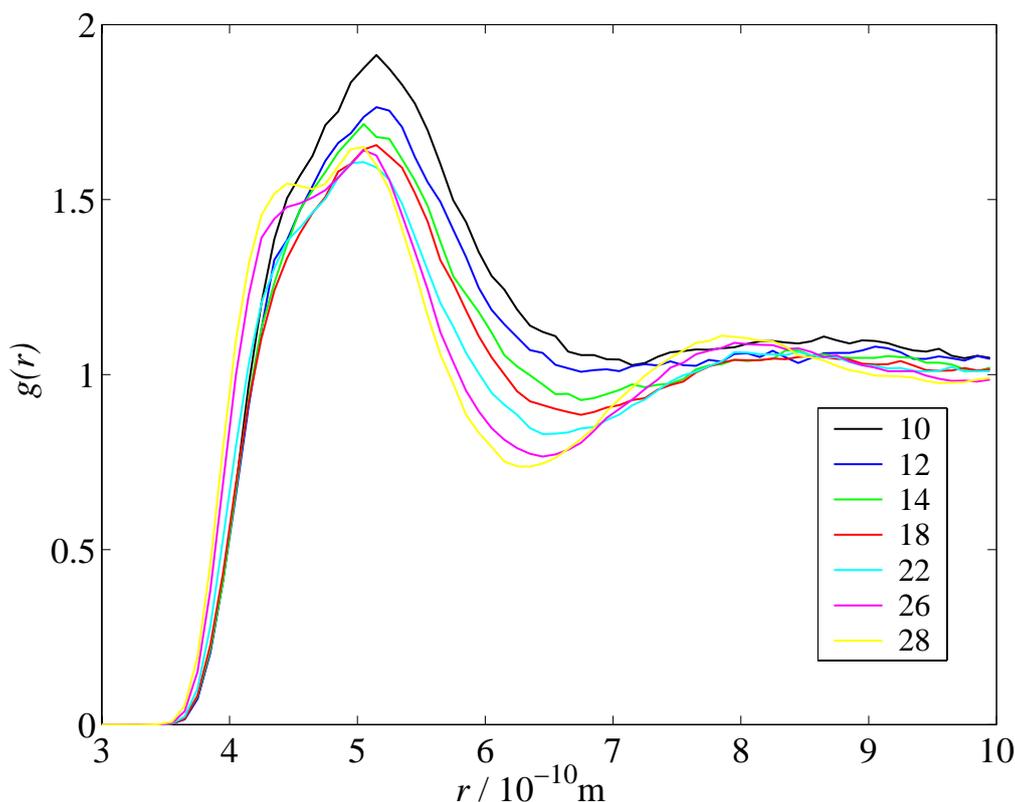


Abbildung 6.4: Radialverteilungsfunktion $g(r)$ CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C) bei verschiedenen Dichten (in mol l^{-1})

berechnet, die untere Grenze wird durch den Kontaktabstand der beiden Iodatome (mit einem kovalenten Radius $r_1 = 133 \text{ pm}$) bestimmt, liegt also bei etwa $2,6 \times 10^{-10} \text{ m}$. Der Maximalabstand wird durch die Größe der Lösungsmittelkavität begrenzt, dazu werden die MD-Simulationen von Zerbs und Kandratsenka [86] herangezogen, in Abbildung 6.4 ist die radiale Verteilungsdichte von CO_2 um CH_2I_2 bei verschiedenen Dichten dargestellt. Es zeigt sich, daß im Abstand von etwa $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ zum gelöstem CH_2I_2 die erste Lösungsmittelschale liegt. Unter Annahme einer sphärischen Lösungsmittelkavität beträgt der Durchmesser der Kugel $10 \times 10^{-10} \text{ m}$, davon sind noch die Radien des Iodatoms sowie des CH_2I abzuziehen. Der maximale Abstand innerhalb des Lösungsmittelkäfigs liegt also bei etwa $8 \times 10^{-10} \text{ m}$. Für die Dielektrizitätszahl ϵ_r wird ein Wert von etwa 1,5 angenommen, was einem Druck von etwa 400 bar entspricht. In Abbildung 6.5 ist aufgrund dieser Daten die Wellenlänge des CT-Übergangs aller möglichen Käfigkonfigurationen des CT-Komplexes im Abstand von $2,5\text{--}8 \times 10^{-10} \text{ m}$ dargestellt.

Dabei zeigt sich eine Absorption im Bereich von 300–750 nm. Über die genaue Abstandsverteilung und somit die Bandenstruktur des Spektrums kann leider keine Angabe gemacht werden. Nach der Photodissoziation besitzen die Fragmente eine Geschwindigkeitsverteilung, aus welcher eine Abstandsverteilung resultiert, die anschließend thermisch äquilibriumiert. Diese Dynamik kann im Experiment nicht beobachtet werden, jedoch ist erkenntlich, daß für jede Wellenlänge im Probewellenlängenbereich von 350–750 nm

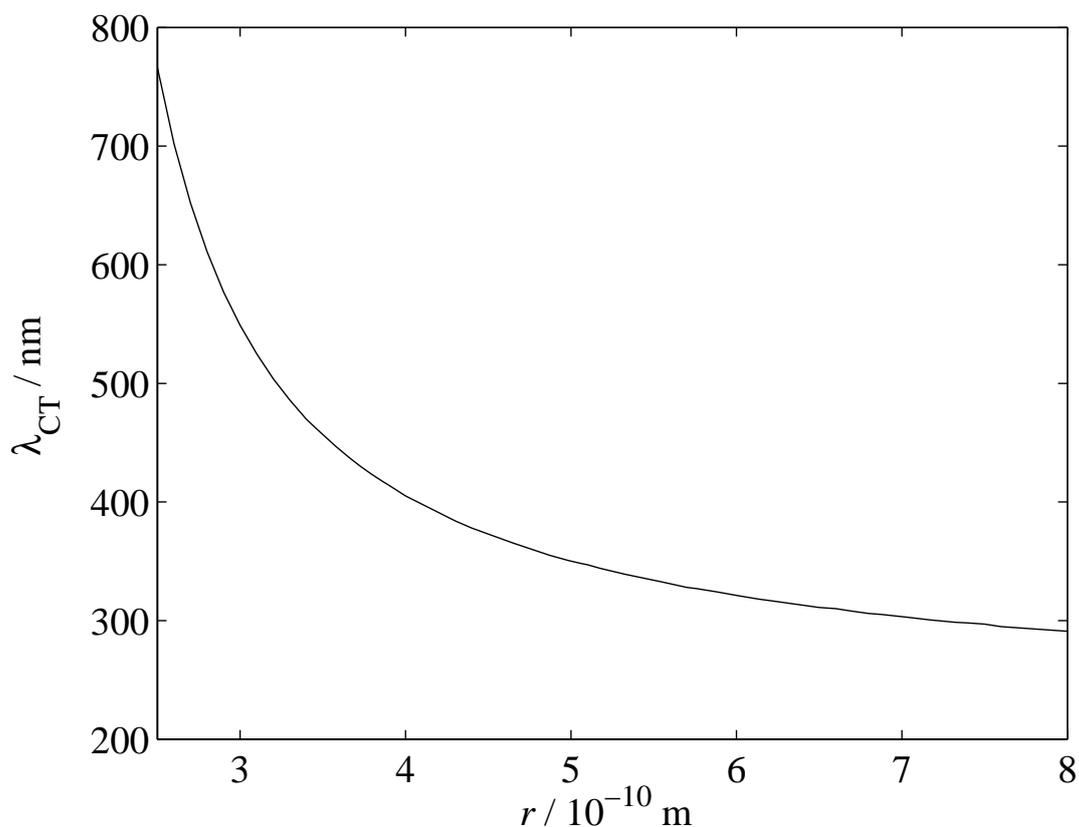
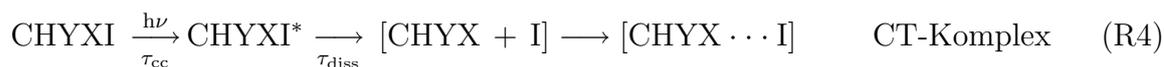


Abbildung 6.5: Abstandsabhängigkeit des CT-Übergangs innerhalb der Lösungsmittelkavität

eine mögliche CT-Konfiguration im Käfig existiert. Die transiente Kurzzeitabsorption kann somit auf die CT-Wechselwirkung der primären Photofragmente im Lösungsmittelkäfig zurückgeführt werden. Nach Ausbruch der Photofragmente bzw. wenn diese durch mindestens ein Lösungsmittelmolekül getrennt werden, findet keine CT-Wechselwirkung mehr statt.

Die Ultrakurzzeitreaktionsdynamik der Photodissoziation von Polyhalogenmethanen in Lösung läßt sich somit folgendermaßen in einem kinetischen Schema zusammen fassen ($Y = \text{H, I}$ und $X = \text{I, Br, Cl}$):



Die beobachteten Absorptionszeitprofile lassen sich wie folgt interpretieren: Der Anfangspeak setzt sich aus transientser Absorption des elektronisch angeregten Muttermoleküls und anschließender Dissoziation zusammen. Nach dem Zerfall in die primären Photofragmente erfolgt innerhalb des Lösungsmittelkäfigs die schnelle Ausbildung eines CT-

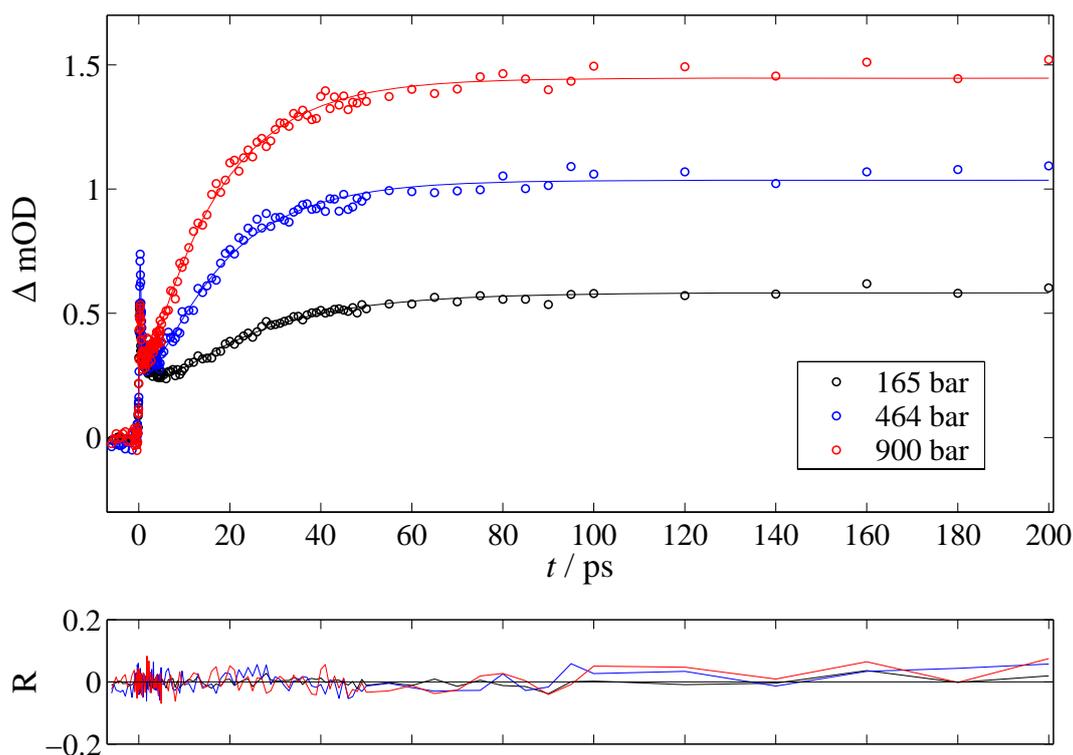


Abbildung 6.6: Druckabhängigkeit der Absorptionszeitprofile von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C) nach 267 nm Anregung und 460 nm Abfrage

Komplexes. Dieser Spezies kann die signifikante Absorption zu frühen Reaktionszeiten (um 2 ps) zugeordnet werden.

6.2 Isomerisierungsgeschwindigkeit

Der langsame Anstieg eines Absorptionszeitprofils bei einer für das Isomer resonanten Probewellenlänge resultiert aus der Bildung des entsprechenden Isomers. Der Anstieg erfolgt dabei lösungsmittelabhängig innerhalb 5–50 ps, in überkritischen Lösungsmitteln wie CO_2 zeigt sich zudem eine ausgeprägte Druckabhängigkeit. In Abbildung 6.6 sind drei Absorptionszeitprofile von CHI_3 in sc. CO_2 bei verschiedenen Drücken dargestellt. Dabei zeigt sich, daß der Anstieg bei höheren Drücken schneller wird, die Geschwindigkeitskonstante k_{iso} nimmt also bei steigender Dichte ρ des Lösungsmittels zu. Die Dichteabhängigkeit von k_{iso} in sc. CO_2 wurde für CH_2I_2 , CH_2BrI und CHI_3 bei verschiedenen Anregungs- und Probewellenlängen gemessen. Ihr Verlauf ist in Abbildung 5.2 für CH_2I_2 , in Abbildung 5.10 für CH_2BrI und in Abbildung 5.21 für CHI_3 dargestellt.

Dabei zeigt sich ein nicht-linearer Anstieg von k_{iso} mit der reduzierten Dichte des Lösungsmittels. Wie bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben, trägt das $\text{CH}_2\text{X}/\text{CHI}_2$ -Radikal direkt nach der Photodissoziation noch eine zu große Überschussenergie in sich, um direkt zum Isomer rekombinieren zu können. Die Relaxation des schwingungsheißen Radikals

ist demnach die Voraussetzung zur Bildung eines stabilen Isomers. Diese Relaxation wird durch Schwingungsenergie transfer (VET) an das Lösungsmittel vorgenommen, dabei steigt die Effizienz des VET und somit auch k_{iso} mit steigender Dichte des Lösungsmittels an. Die Bedeutung der Schwingungsenergielaxation für die Isomerbildung wurde bereits von Tarnovsky *et al.* [155] und unserer Arbeitsgruppe als geschwindigkeitsbestimmender Schritt erkannt [196]. Im Modell der isolierten, binären Stöße (IBC-Modell) korreliert die Schwingungsenergielaxation mit der Anzahl der Stöße mit dem Lösungsmittel, dabei wird die Annahme gemacht, daß immer der gleiche Energiebetrag pro Stoß übertragen wird (s. Abschnitt 2). Die Anzahl der Lösungsmittelstöße verläuft linear mit der Dichte des Lösungsmittels. Die Geschwindigkeitskonstante der Schwingungsenergielaxation k_{VER} ist somit direkt proportional zur Dichte des Lösungsmittels. Wie bereits erwähnt, zeigt sich jedoch keine lineare Dichteabhängigkeit von k_{iso} . In meiner Diplomarbeit [103] wird dazu der Einfluß von lokalen Dichteeffekten diskutiert, aufgrund attraktiver Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem kommt es im Bereich der kritischen Dichte zu einer lokalen Dichtevergrößerung um das Gelöste herum (s. Abschnitt 2.3). Somit verläuft im Bereich der kritischen Dichte die lokale Dichte nicht mehr linear zur homogenen Dichte, sondern ist etwas erhöht, was sich in einer Art Plateaubildung niederschlägt (s. Abbildung 2.3).

Bei dem Versuch, die Nicht-Linearität von k_{iso} auf lokale Dichteeffekte zurückzuführen, zeigen sich jedoch Unstimmigkeiten. So verläuft die Steigung von k_{iso} in Abhängigkeit von ρ_r bereits in einem Dichtebereich von $\rho_r \sim 2$ nicht mehr linear, sondern wird zunehmend flacher. Die MD-Simulationen von Zerbs zeigen [86], daß erst im Bereich einer Dichte von $\rho_r \leq 1,5$ mit einer lokalen Dichtevergrößerung und somit der Ausbildung eines Plateaus zu rechnen ist. Die Nicht-Linearität von k_{iso} ist somit nicht allein auf einen lokalen Dichteeffekt, sondern auch auf den Einfluß anderer dichteabhängiger Prozesse auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Niederdruckmessungen von CHI_3 und CH_2BrI konnten aufgrund der schlechteren Löslichkeit dieser beiden Verbindungen leider nicht durchgeführt werden, so daß für Messungen bei Dichten $\rho_r < 1,5$ lediglich die Daten von CH_2I_2 zur Verfügung stehen.

6.2.1 Spektrale Dynamik in überkritischen Lösungsmitteln

Um den Einfluß des Schwingungsenergie transfers auf die Reaktion zu untersuchen, wurde die spektrale Dynamik der Modellsysteme in überkritischen Lösungsmitteln gemessen. Rekonstruierte, zeitaufgelöste Spektren von CH_2I_2 (s. Abbildung 5.5), CH_2BrI (s. Abbildung 5.9) und CHI_3 (s. Abbildung 5.17) sind in Kapitel 5 dargestellt.

Anhand des Reaktionsschemas R4 ist ersichtlich, daß die Bildung des CT-Komplexes als Vorgängerspezies für das Isomer auf einer Femtosekundenzeitskala stattfindet. Unter der Annahme, daß nach etwa 2 ps nur noch das Isomer für die spektrale Dynamik des zeitaufgelösten Spektrums verantwortlich ist, kann man dieses populationsnormieren. Dazu wird das Flächenintegral des zeitaufgelösten Spektrums berechnet und diese Fläche für alle Verzögerungszeiten gleichgesetzt. Ein normiertes, zeitaufgelöstes Spektrum von CH_2I_2 in sc. CO_2 nach 340 nm Anregung ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Dabei zeigt

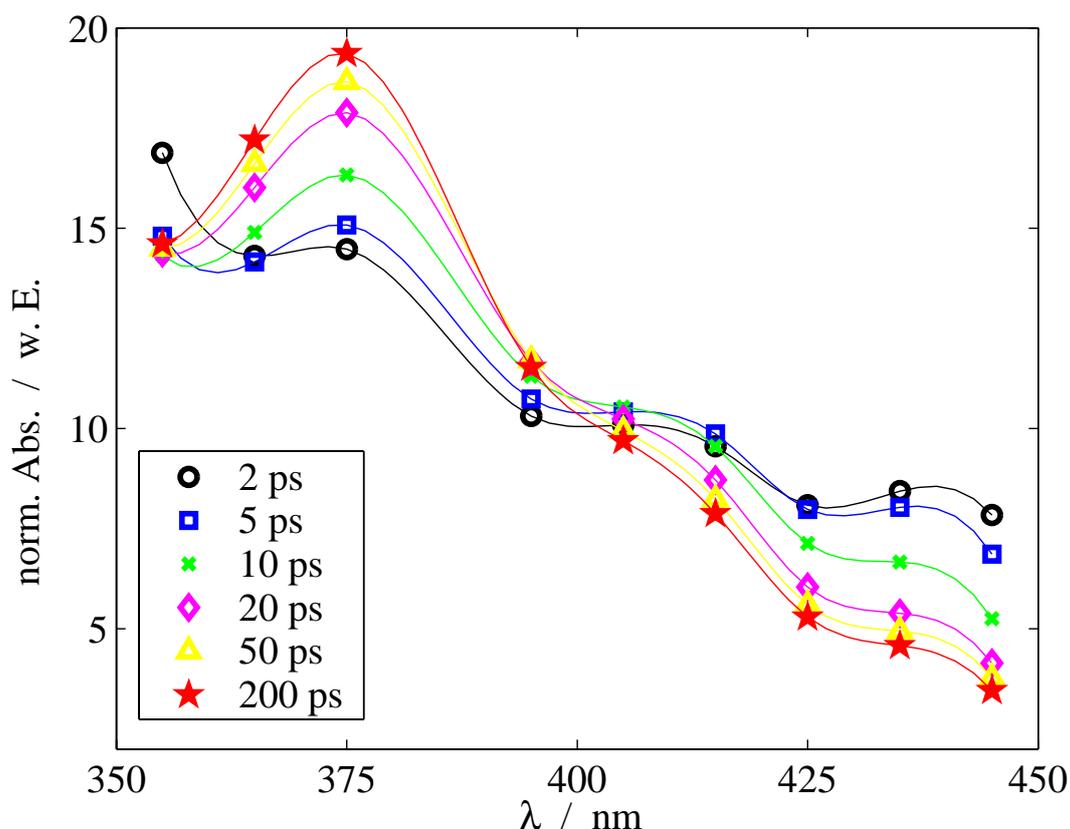


Abbildung 6.7: Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C , 400 bar) nach 340 nm Anregung

sich das typische Bild der Schwingungsenergielaxation einer hoch schwingungsangeregten Spezies. Zuerst ist das Spektrum sehr breit und flach, was einer breiten Verteilung an angeregten Schwingungszuständen entspricht. Anschließend relaxieren die hoch angeregten Zustände am schnellsten, was einen Abfall der Absorption auf der roten Flanke des Spektrums bewirkt. Im Zentrum der Bande steigt die Absorption unterdessen an, dazwischen liegt ein isosbestischer Punkt, an welchem sich die Absorption im Laufe der Zeit nicht ändert. Diese charakteristische spektrale Entwicklung schwingungsangeregter Moleküle, welche eine Verschmälerung der Bande und die Existenz eines isosbestischen Punktes beinhaltet, können insbesondere in Stoßwellenexperimenten beobachtet werden [197].

Für CHI_3 konnte im Gegensatz zu den anderen Polyhalogenmethanen auch die VIS-Absorptionsbande des Isomers als zeitaufgelöstes Spektrum in überkritischer Lösung gemessen werden (s. Abbildung 5.17 (rekonstruiertes Spektrum) und 6.8 (populationsnormiertes Spektrum)). Hier zeigt sich wieder das typische Bild einer abkühlenden Spezies, das zuerst breite und strukturlose Spektrum verschmälert sich und im Laufe einer Pikosekundenzeitskala wächst die Isomerbande bei etwa 600 nm heraus, der isosbestische Punkt liegt bei 655 nm. Im Fall der UV-Bande von CH_2I_2 liegt dieser isosbestische Punkt bei 405 nm, die an Abbildung 5.2 dargestellte Dichteabhängigkeit von k_{iso} wurde bei dieser

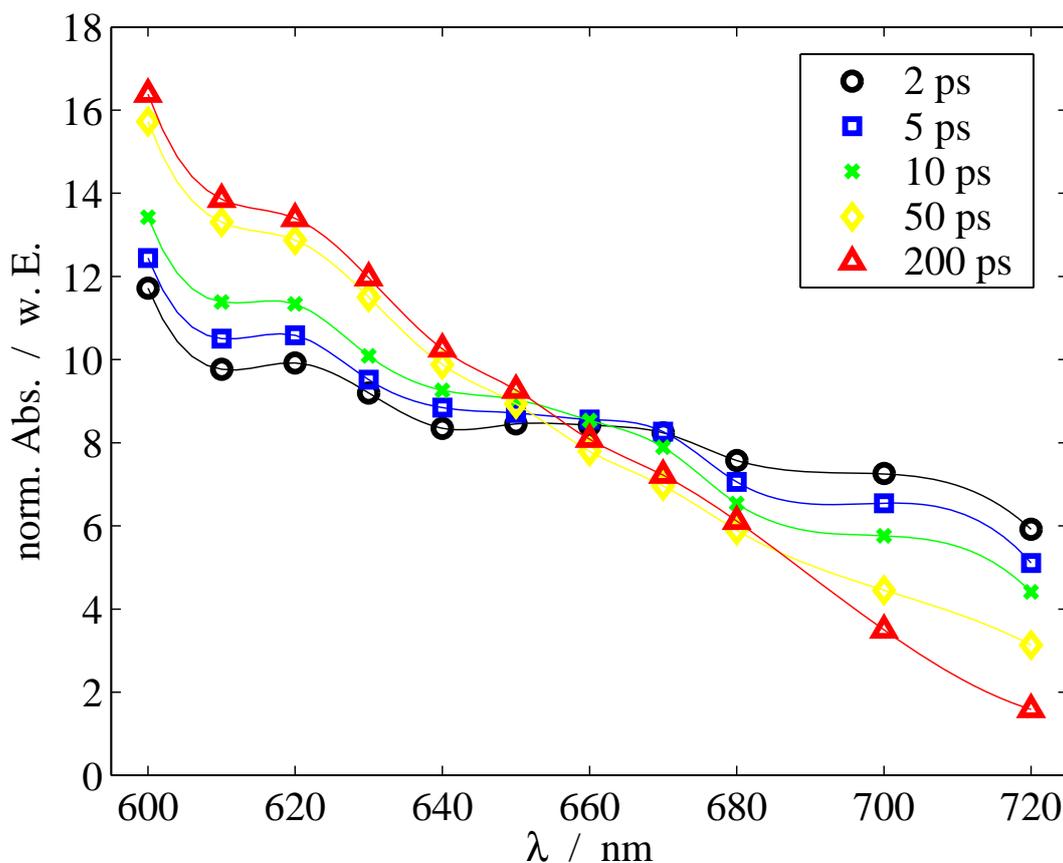


Abbildung 6.8: Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 ($35\text{ }^\circ\text{C}$, 505 bar) nach 365 nm Anregung

Probewellenlänge gemessen, um die reine Isomerbildung ohne Überlagerung von spektraler Dynamik zu messen.

Anhand der spektralen Dynamik lassen sich weitere Informationen über den Energietransfer zwischen hochangeregten Photoprodukten und dem Lösungsmittel gewinnen. Beispielsweise lassen sich die Zeitkonstanten des Schwingungsenergie transfers (VET) bestimmen. Dazu müssen allerdings die schwingungstemperaturabhängigen Extinktionskoeffizienten der abkühlenden Spezies bekannt sein. Im Fall der Relaxation einer schwingungsangeregten Spezies ändert sich die Besetzung der Schwingungszustände und somit auch der Extinktionskoeffizient bei einer bestimmten Wellenlänge. Die Besetzung der Schwingungszustände ist temperaturabhängig und somit kann den unterschiedlichen Besetzungen eine mikroskopische Schwingungstemperatur und eine bestimmte mittlere Energie zugeordnet werden. Die Berechnung der mittleren Energie erfolgt über alle Schwingungsfreiheitsgrade i des Moleküls nach Gleichung 6.5:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^i \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) - 1} + \frac{3}{2}k_B T \quad (6.5)$$

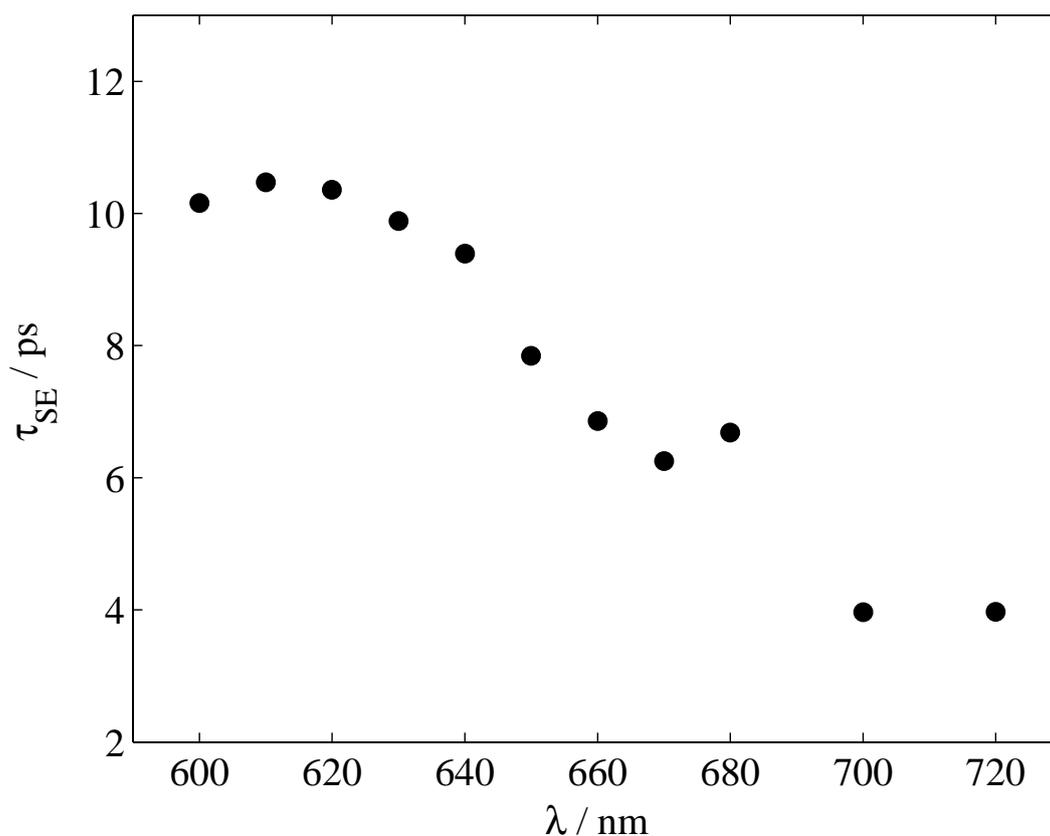


Abbildung 6.9: Zeitkonstanten der spektralen Entwicklung von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 505 bar) nach 365 nm Anregung

Die Relaxation des Moleküls und somit die Änderung der Schwingungstemperatur bzw. der mittleren Energie geht nun mit einer Änderung des Extinktionskoeffizienten einher. Um die korrekten Schwingungsenergielaxationszeiten zu berechnen, muß nun der Zusammenhang zwischen mittlerer Energie des Moleküls und Extinktionskoeffizient bekannt sein. Dieser Zusammenhang kann z. B. mit Hilfe des Sulzer-Wieland-Modells berechnet werden [198], wobei das klassische Modell in seiner Anwendung allerdings auf zweiatomige Moleküle begrenzt ist. Eine Erweiterung des Sulzer-Wieland-Modells auf größere Moleküle wurde von Hippler *et al.* vorgenommen [199]. Eine andere Möglichkeit ist die Aufnahme von Spektren bei definierten Temperaturen wie es beispielsweise durch Stoßwellenexperimente realisiert werden kann [200, 201].

Für die Polyhalogenmethane können Daten über den Zusammenhang von mittlerer Energie und Extinktionskoeffizient der Literatur entnommen werden, beispielsweise für CH_2I_2 von Charvat *et al.* [202]. Im Falle der Isomere der Polyhalogenmethane sind solche Daten nicht vorhanden, da deren Lebensdauer von maximal einigen Nanosekunden zur Durchführung von Stoßwellenexperimenten zu gering ist. Somit können keine direkten Schwingungsenergielaxationszeiten berechnet werden, sondern lediglich die Zeitkonstanten der spektralen Entwicklung bei unterschiedlichen Wellenlängen miteinander verglichen werden. Dazu wurde der zeitliche Verlauf der Absorption im populationsnormierten Spek-

Molekül	$\lambda_{\text{Exc}} / \text{nm}$	$p_{\text{CO}_2} / \text{bar}$	$\tau_{\text{auf}} / \text{ps}$	$\tau_{\text{ab}} / \text{ps}$	$\overline{M}_\tau / \text{ps}$
CH ₂ I ₂	340	400	17,3	15,5	16,4
CHI ₃	365	505	15,1	14,8	15,0
CHI ₃	267	505	26,8	26,2	26,5
CHI ₃	267	142	52,3	54,5	53,4

Tabelle 6.2: Durch Integration der zeitaufgelösten Isomerbande bestimmte Schwingungsenergielaxationszeiten verschiedenener Isomere unter unterschiedlichen Bedingungen in sc. CO₂ (35 °C)

trum bei einer Wellenlänge monoexponentiell angepaßt. Diese Zeitkonstanten τ_{SE} der spektralen Entwicklung sind in Abbildung 6.9 wellenlängenabhängig für CHI₃ in sc. CO₂ (35 °C, 505 bar) nach 365 nm Anregung aufgetragen.

Dabei zeigt sich, daß die zeitliche Entwicklung der Absorption auf der roten Flanke zu längeren Wellenlängen hin immer schneller wird. Bei längeren Wellenlängen wird ein höher angeregter und somit schwächer besetzter Teil der Boltzmann-Verteilung beobachtet, welcher schneller relaxiert. Für CH₂I₂ in verschiedenen überkritischen Lösungsmitteln zeigt sich ein sehr ähnliches Bild, Untersuchungen zur Schwingungsenergielaxation finden sich beispielsweise in der Dissertation von Dr. C. Grimm [104] und in meiner Diplomarbeit [103].

Eine bessere Möglichkeit zur Bestimmung der Zeitkonstanten der Schwingungsenergielaxation bei unbekanntem Extinktionskoeffizienten ist die Integration des normierten Spektrums zu verschiedenen Zeiten. Im normierten Spektrum fällt die Absorption auf der roten Flanke rechts des isosbestischen Punkts ab, während sie links davon anwächst. Durch Integration des Spektrums zu verschiedenen Zeiten rechts und links des isosbestischen Punkt kann die spektrale Dynamik, welche durch den Schwingungsenergie-transfer verursacht wird, am besten beschrieben werden. Dieses zeitabhängige Integral wurde für verschiedene zeitaufgelöste Spektren von CH₂I₂ und CHI₃ in sc. CO₂ gebildet und mit einem monoexponentiellen Anstieg bzw. Abfall angepaßt. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Dabei zeigt sich daß die Zeitkonstanten τ_{auf} für den monoexponentiellen Anstieg im Zentrum der Bande sowie τ_{ab} für den Abfall auf der roten Flanke fast identisch sind und somit den gleichen Prozeß, nämlich den Schwingungsenergie-transfer, beschreiben.

Zum Vergleich mit denen durch die verschiedenen Methoden ermittelten Zeiten für den Schwingungsenergie-transfer können lediglich die Relaxationszeiten der entsprechenden Muttermoleküle herangezogen werden. Für CHI₃ wurde die Relaxation der C–H-Streckschwingung nach Anregung bei 3030 cm⁻¹ in Lösung von Crim *et al.* gemessen [203], die Relaxationszeiten reichen dabei von 10 ps in *d*₆-Aceton bis zu 170 ps in CDCl₃. Der Wert in *d*₆-Aceton liegt dabei sehr nahe an den wellenlängenabhängigen Zeitkonstanten der spektralen Entwicklung (4–10 ps) sowie den durch Integration bestimmten Wert von 15,0 ps. Dabei bleibt zu beachten, daß die Messungen von Crim *et al.* in flüssigen Lösungsmitteln, also bei höherer Dichte als die Messung von CHI₃ in sc. CO₂ durchgeführt wurden. In überkritischer Lösung bei etwas niedrigerer Dichte sollte die spektrale Evolution

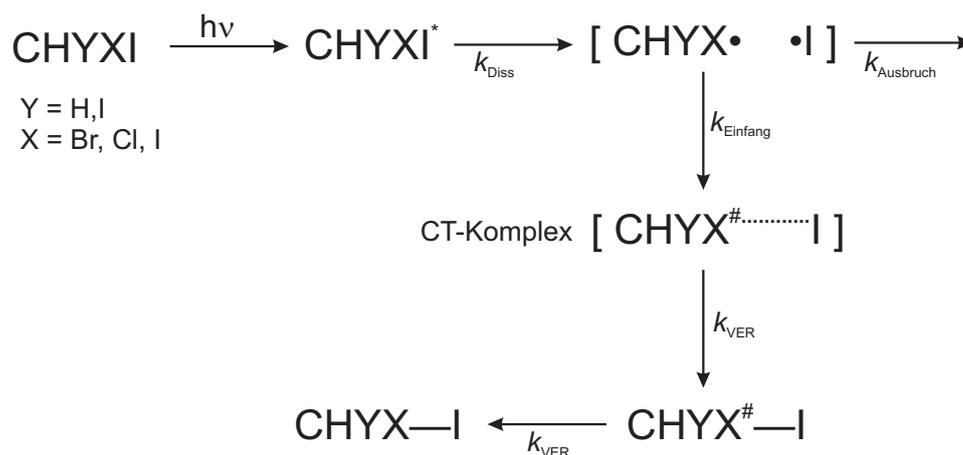


Abbildung 6.10: Vorläufiges kinetisches Schema der Käfigprozesse und Isomerbildung nach UV-Anregung von Polyhalogenmethanen in Lösung

tendenziell etwas langsamer sein. Das läßt sich auch anhand Schwingungsenergielaxationszeiten von CHI_3 in sc. CO_2 bei verschiedenen Drücken zeigen; nach 267 nm Anregung bei 505 bar beträgt diese 26,5 ps während bei dem geringeren Druck von 142 bar diese auf 53,4 ps anwächst. Desweiteren werden hier die Zeiten der Schwingungsenergielaxation des Muttermoleküls mit denen des Isomers verglichen. Die Energieübertragung findet nach dem IBC-Modell durch resonante Stöße zwischen Lösungsmittel und Gelöstem statt. Dabei wird die Energie entweder auf die Translationsfreiheitsgrade (V–T–Stöße) oder auf Schwingungsfreiheitsgrade des Lösungsmittels umverteilt (V–V–Stöße). Die Energieübertragung ist umso effizienter, je besser die Kopplung zwischen den Moden des Gelösten und denen des Lösungsmittels ist. Eine Aussage darüber zu machen, ob das Isomer oder das Muttermolekül die bessere Kopplung mit den Moden des Lösungsmittels besitzt, ist ohne tiefergehende Untersuchungen schwierig. Allerdings läßt sich generell feststellen, daß die Energieübertragung von niederfrequenten Moden wesentlich effizienter als die von hochfrequenten ist. In diesem Fall ist es nützlich, die Schwingungsmoden von Isomer und Muttermolekül (s. Tabelle 3.3 und 3.4) zu vergleichen. Philips *et al.* konnten aufgrund von *ab initio*-Rechnungen zeigen, daß bei der Bildung des Isomers jeweils eine neue, niederfrequente Mode bei etwa 150 cm^{-1} entsteht (s. Abschnitt 3.5.3). Diese niederfrequente Mode kann den Schwingungsenergietransfer ins Lösungsmittel beschleunigen, so daß die Stabilisierung des Isomers schneller abgeschlossen wird. Die normierten Spektren zeigen somit, daß die Schwingungsenergielaxation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Isomerbildung ist. Diese findet im Anschluß an die Ultrakurzzeitdynamik im Lösungsmittelkäfig auf einer Pikosekundenzeitskala statt. Auf dieser Grundlage läßt sich ein vorläufiges kinetisches Schema zum Mechanismus der Isomerbildung aufstellen (s. Abbildung 6.10).

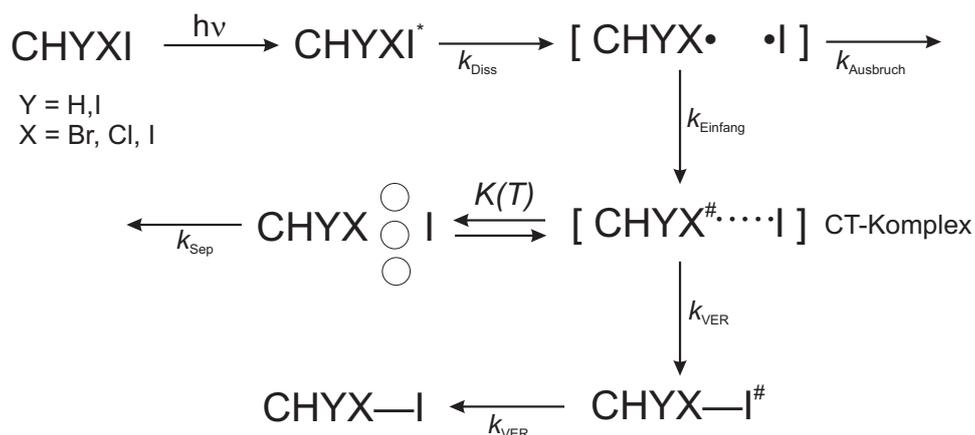


Abbildung 6.11: Um schnelles Vorgleichgewicht erweitertes kinetisches Schema der Käfigprozesse und Isomerbildung nach UV-Anregung von Polyhalogenmethanen in Lösung

6.2.2 Anregungswellenlängenabhängigkeit der Isomerisierung

Messungen der transienten Absorption von CH_2I_2 und CHI_3 bei variabler Anregungswellenlänge zeigen, daß k_{iso} eine je nach Polyhalogenverbindung unterschiedliche Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge besitzt. Der dichteabhängige Verlauf von k_{iso} ist bei unterschiedlichen Wellenlängen gleich, bei Anregung mit kürzerer Wellenlänge wird k_{iso} jedoch kleiner, die Isomerisierungsgeschwindigkeit somit langsamer. Dieser Effekt ist bei CH_2I_2 (s. Abbildung 5.2) ausgeprägter als bei CHI_3 (s. Abbildung 5.21). Dieses auf den ersten Blick ungewöhnliche Verhalten kann nicht mit Hilfe des bisher postulierten kinetischen Schemas erklärt werden. Dieses Modell muß deshalb erweitert werden.

Nach der Photodissoziation wird von allen Photofragmenten, die nicht aus dem Lösungsmittelkäfig ausgebrochen sind, ein CT-Komplex gebildet. Dieser liegt in unterschiedlichen Konfigurationen je nach Energie- und somit Abstandsverteilung vor. Aufgrund der signifikanten Überschussenergie, die die Photofragmente nach der Photodissoziation in sich tragen, können diese den Lösungsmittelkäfig auch nach dem primären Käfigausbruch noch verlassen. Da der kinetische Anteil der Überschussenergie jedoch bereits nach wenigen Stößen äquilibriert ist, handelt es sich dabei nicht mehr um einen kinematischen Ausbruch, der die Photofragmente ausreichend weit im Lösungsmittel separiert. Die Fragmente verlassen lediglich die erste Lösungsmittelschale; schiebt sich dabei mindestens ein Lösungsmittelmolekül zwischen Radikal und Iodatome, wird die CT-Wechselwirkung beendet. Eine Rückreaktion und Neuausbildung des CT-Komplexes ist jederzeit möglich, daher stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen Photofragmenten im Käfig mit CT-Wechselwirkung und den durch das Lösungsmittel separierten Fragmenten ein. Das einfache Reaktionsschema wurde dazu in Abbildung 6.11 um ein schnelles Vorgleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante $K(T)$ ergänzt. Dieses Gleichgewicht ist dabei von der Schwingungstemperatur der Photofragmente abhängig; je größer die Überschussenergie ist, desto mehr verschiebt es sich auf die Seite der Photofragmente ohne CT-Wechselwirkung. Dadurch verlangsamt sich die Reaktion, wenn mit mehr Überschuss-

ßenergie angeregt wird, da die Isomerbildung nur aus einem relaxierten CT-Komplex innerhalb des Käfigs erfolgen kann. Weiterhin deutet sich an, daß neben dem ersten, kinematischen Käfigausbruch noch eine diffusiv gesteuerte Separation der Photofragmente zur Minderung der Quantenausbeute der Isomerisierung beitragen kann. Sind die Photofragmente durch die erste Lösungsmittelschale separiert, können sie neben der Rückreaktion zum CT-Komplex auch diffusiv voneinander getrennt werden. Diese diffusive Separation findet mit der Geschwindigkeitskonstante k_{Sep} statt.

6.2.3 Dichteabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{iso}

Durch einen Blick auf das erweiterte Reaktionsschema in Abbildung 6.11 kann man k_{iso} insbesondere auf die experimentell beobachtete Dichteabhängigkeit untersuchen. Die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung k_{iso} ist dabei als resultierende Gesamtgeschwindigkeitskonstante aufzufassen, welche sich aus allen Teilschritten zusammensetzt. Da die Geschwindigkeitskonstanten der primären Käfigprozesse der Dissoziation k_{Diss} , des Käfigeinfangs k_{Einfang} und -ausbruchs k_{Ausbruch} sehr viel größer als die der nachfolgenden Prozesse (Schwingungsenergielaxation, diffusiver Käfigausbruch) sind, lassen sich die schnellen Prozesse von den langsamen separieren:

$$k_{\text{Ausbruch}}, k_{\text{Diss}}, k_{\text{Einfang}} \gg k_{\text{VER}}, k_{\text{Sep}} \quad (6.6)$$

Somit setzt sich k_{iso} aus der Schwingungsenergielaxation k_{VER} , dem schnellen Vorgleichgewicht $K(T)$ und dem diffusiven Käfigausbruch k_{Sep} zusammen:

$$k_{\text{iso}} = k_{\text{Sep}} + K(T) \cdot k_{\text{VER}} \quad (6.7)$$

Um die Dichteabhängigkeit von k_{iso} zu bestimmen, muß man nun die Dichteabhängigkeit der einzelnen Komponenten, aus denen sich k_{iso} zusammensetzt, betrachten.

Schwingungsenergielaxationsgeschwindigkeitskonstante k_{VER}

Behandelt man k_{VER} auf der Grundlage des IBC-Modells, so ist die Geschwindigkeitskonstante direkt proportional zur Anzahl der Stöße mit dem Lösungsmittel:

$$k_{\text{VER}}(\rho, T) = P(T) \cdot Z(\rho, T) \quad (6.8)$$

Dabei ist $P(T)$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Relaxation und $Z(\rho)$ die Funktion der Stöße mit dem Lösungsmittel. Für $Z(\rho)$ kann man die Gleichung für die Stoßzahl Z_0 in der verdünnten Gasphase heranziehen:

$$Z_0 = \rho \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (6.9)$$

ρ ist dabei die Dichte des Lösungsmittels, σ der effektive Stoßquerschnitt und μ die reduzierte Masse der Stoßpartner. Die Solvensstruktur der lokalen Dichte in Lösung kann anschließend noch mit einer radialen Verteilungsfunktion $g(\rho, T, \sigma)$ implementiert werden:

$$Z = Z_0 \cdot g(\rho, T, \sigma) \quad (6.10)$$

Dabei ist k_{VER} direkt proportional zur lokalen Dichte ρ_{lokal} , welche bei sich Dichten über der kritischen Dichte ρ_{krit} zunehmend der homogenen Dichte ρ annähert.

Gleichgewichtskonstante $K(T)$

Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K(T)$ beruht auf einer Solvensstabilisierung des CT-Komplexes in der Lösungsmittelkavität. Der CT-Komplex besitzt durch die Ladungstrennung zwischen Donor und Akzeptor ein starkes Dipolmoment. Im Onsager-Modell der Solvatation (s. Abschnitt 2) ist dieser Dipol in ein Lösungsmittel eingebettet, dargestellt durch ein dielektrisches Kontinuum. Das Lösungsmittel wird polarisiert und führt somit zu einer Solvatationsstabilisierung nach Gleichung 2.1. Je höher die freie Gibbsenergie der Solvatation ΔG_{Solv} ist, desto stärker wird der CT-Komplex im Vergleich zu den getrennten Fragmenten stabilisiert und das Gleichgewicht verschiebt sich auf dessen Seite. Die einzige dichteabhängige Größe in Gleichung 2.1 zur Berechnung von ΔG_{Solv} ist dabei der sogenannte Clausius-Mosotti-Faktor $f(\epsilon_r)$:

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (6.11)$$

Somit gilt:

$$\frac{\delta \Delta G_{\text{Solv}}}{\delta \rho} = -N_A \frac{\mu_G^2}{4\pi \epsilon_0 r^3} \frac{\delta f(\epsilon_r)}{\delta \rho} \quad (6.12)$$

Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätszahl ϵ_r in CO_2 ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Diese Daten lassen sich leicht in die Dichteabhängigkeit des Clausius-Mosotti-Faktors $f(\epsilon_r)$ übertragen und sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Empirische Gleichungen zur Berechnung des Clausius-Mosotti-Faktors $f(\epsilon_r)$ in anderen überkritischen Lösungsmitteln finden sich bei Maroncelli *et al.* [204]. Der Clausius-Mosotti-Faktor zeigt dabei bei

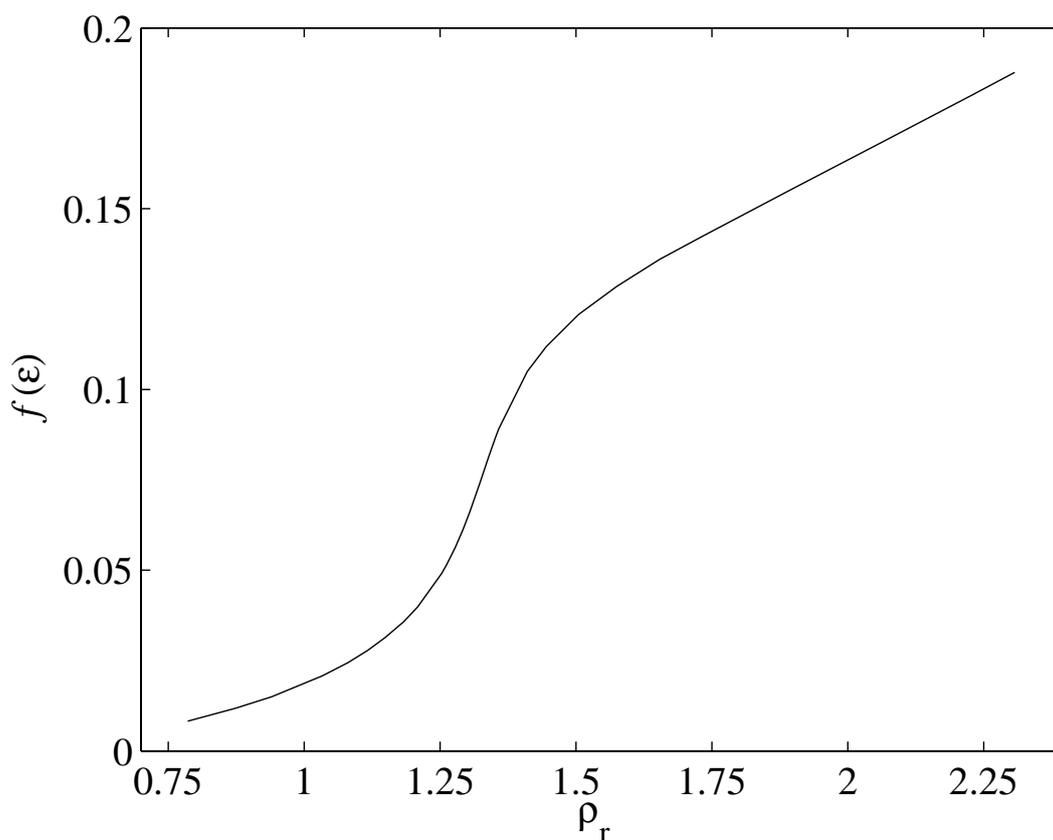


Abbildung 6.12: Abhängigkeit des Clausius-Mosotti-Faktors $f(\epsilon)$ von der reduzierten Dichte ρ_r in sc. CO₂ bei 50 °C [195]

reduzierten Dichten $\rho_r > 1,5$ eine nahezu lineare Dichteabhängigkeit. Die Gleichgewichtskonstante K ist somit nicht nur eine Funktion der Schwingungstemperatur T der Photofragmente, sondern auch von der Dichte des Lösungsmittels ρ abhängig. Bei hohen Dichten wird das Gleichgewicht durch die bessere Solvensstabilisierung des CT-Komplexes auf dessen Seite verschoben.

Diffusive Trennung der Photofragmente k_{Sep}

Wenn die primären Photofragmente durch mindestens ein Solvensmolekül getrennt werden, besitzen sie keine CT-Wechselwirkung mehr. In diesem Fall können sie anfangen, sich durch einen diffusiv gesteuerten Prozeß voneinander zu separieren. Die mittlere quadratische Verschiebung $\langle x^2 \rangle$ innerhalb einer Zeit τ wird dabei wie folgt berechnet [205]:

$$\langle x^2 \rangle = 2D\tau_{\text{Sep}} \quad \text{bzw.} \quad k_{\text{Sep}} = \frac{2D}{\langle x^2 \rangle} \quad (6.13)$$

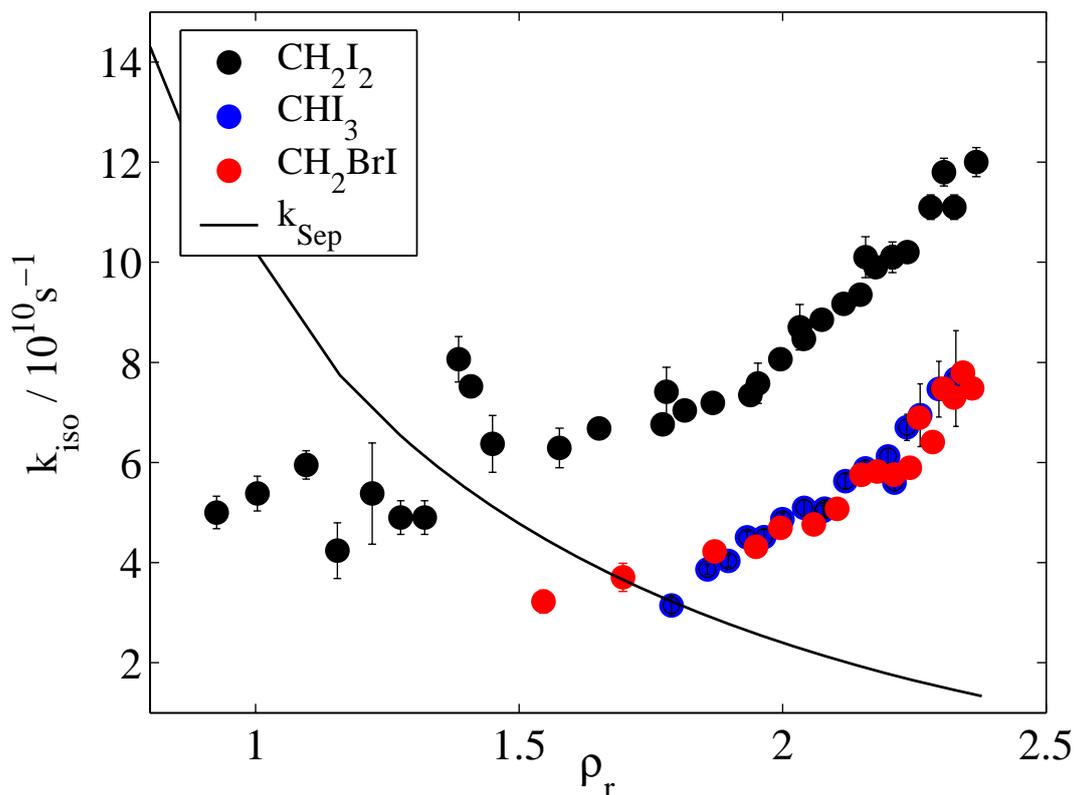


Abbildung 6.13: Vergleich von k_{iso} von CH_2I_2 (300 nm Anregung und 405 nm Abfrage), CHI_3 (295/460 nm) und CH_2BrI (288/400 nm) in sc. CO_2 (35 °C) und der Abschätzung von k_{Sep}

Zur Bedeutung der diffusiven Separation soll diese am Beispiel CH_2I_2 in sc. CO_2 abgeschätzt werden. Dazu wird als erstes der Diffusionskoeffizient D benötigt, in einem viskosen Medium läßt dieser sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung berechnen:

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta\sigma} \quad (6.14)$$

Dabei ist k_{B} die Boltzmann-Konstante, η die Viskosität des Lösungsmittels und σ der Lennard-Jones-Durchmesser der diffundierenden Spezies. Es ist allerdings zu beachten, daß die Stokes-Einstein-Beziehung nur bei ausreichend hohen Dichten, insbesondere in Flüssigkeiten, zu guten Ergebnissen führt. Bei niedrigen Dichten ist es zweckmäßiger eine empirische Gleichung für den Diffusionskoeffizienten D zu verwenden, welche von Hippler *et al.* durch Interpolation von der kinetischen Theorie verdünnter Gase zur Stokes-Einstein-Gleichung für Flüssigkeiten gefunden wurde [206]:

$$\frac{k_{\text{B}}T}{\eta D} = 2\pi\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{\rho}{\rho_r}\right) \right] \quad (6.15)$$

Die Viskosität η für den relevanten Dichtebereich $\rho_r = 0,8\text{--}2,5$ wurde dazu dem NIST Chemistry Webbook entnommen [193] und für σ wird der Lennard-Jones-Durchmesser eines Iodatoms mit $\sigma = 4,32 \times 10^{-10}$ m [18] eingesetzt. Unter der Annahme, daß die Separation der primären Photoprodukte nach der 2. Lösungsmittelschale vollständig und irreversibel ist, kann als Kantenlänge x des mittleren Verschiebequadrats x^2 laut den MD-Simulationen von Zerbs und Kandratsenka [86] etwa 10×10^{-10} m angenommen werden. Mit Hilfe der durch Gleichung 6.15 berechneten Diffusionskoeffizienten D können nun mit Gleichung 6.13 die dichteabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_{Sep} der diffusiven Separation der primären Photofragmente berechnet werden. Diese sind zusammen mit k_{iso} von CH_2I_2 , CHI_3 und CH_2BrI in sc. CO_2 in Abbildung 6.13 dargestellt.

Dabei zeigt sich, daß die diffusive Separation der Photofragmente bei niedrigen Dichten durchaus eine Rolle spielen kann (insbesondere bei CH_2BrI und CHI_3). Bei höheren Dichten (ab $\rho_r \geq 2$) liegt k_{Sep} allerdings signifikant unter der Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung k_{iso} und der Prozeß der diffusiv Separation der Photofragmente ist zu vernachlässigen. Die Abschätzung von k_{Sep} ist jedoch mit verschiedenen Unsicherheiten behaftet. Zum einen kann die makroskopische Viskosität der Lösung nicht direkt auf die mikroskopische Separation zweier Teilchen innerhalb der ersten Lösungsmittelschalen übertragen werden, da sie die Lösungsmittelstruktur unbeachtet läßt. Desweiteren kann der Abstand, ab welchem die Separation der Photofragmente vollständig ist und diese nicht mehr zur Isomerbildung beitragen, nur geschätzt werden. Der dichteabhängige Verlauf von k_{Sep} kann demnach nur als Hinweis gewertet werden, daß bei niedrigen Dichten einem diffusiven Käfigausbruch der Fragmente durchaus eine Bedeutung zukommt, während bei hohen Dichten die Diffusion im Vergleich zu anderen Käfigprozessen wie der Isomerisierung zu langsam ist.

Einen weiteren Hinweis auf eine diffusive Separation der Photofragmente vor Rekombination zum Isomer geben transiente Absorptionsmessungen von CHI_3 bei niedrigen Drücken. In Abbildung 6.14 ist ein typisches Absorptionszeitprofil von CHI_3 bei 180 bar dargestellt. Dabei zeigt sich nach dem Anfangspeak ein leichter Abfall innerhalb mehrerer Pikosekunden. Bei niedrigen Dichten ist somit die Separation der Photofragmente durch Diffusion schnell genug, um sie vor Ausbildung des Isomers zu trennen. Die Photofragmente, die endgültig separiert sind, können nicht mehr zum CT-Komplex zurückreagieren und somit fällt die Absorption zu frühen Zeiten ab. Anschließend schließt sich der langsame Anstieg der transienten Absorption an, welcher auf die Bildung des Isomers zurückzuführen ist. Bei höheren Dichten ist kein Abfall der Kurzzeitabsorption, welche der Absorption durch den CT-Komplex zuzuordnen ist, zu beobachten. Die Photofragmente, welche zwischenzeitlich durch das Lösungsmittel getrennt wurden und nicht in CT-Wechselwirkung stehen, können somit nicht schnell genug auseinander diffundieren und stehen weiterhin im schnellen Gleichgewicht mit dem CT-Komplex, der schlußendlich in das Isomer umgesetzt wird. Bei anderen Polyhalogenmethanen als CHI_3 konnte kein Abfall der anfänglichen CT-Absorption beobachtet werden. Im Falle von CH_2I_2 ist die Isomerbildung wesentlich schneller und somit überdeckt der langsame Anstieg einen eventuellen Abfall. Für CH_2BrI waren aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in sc. CO_2 keine Niederdruckmessungen möglich.

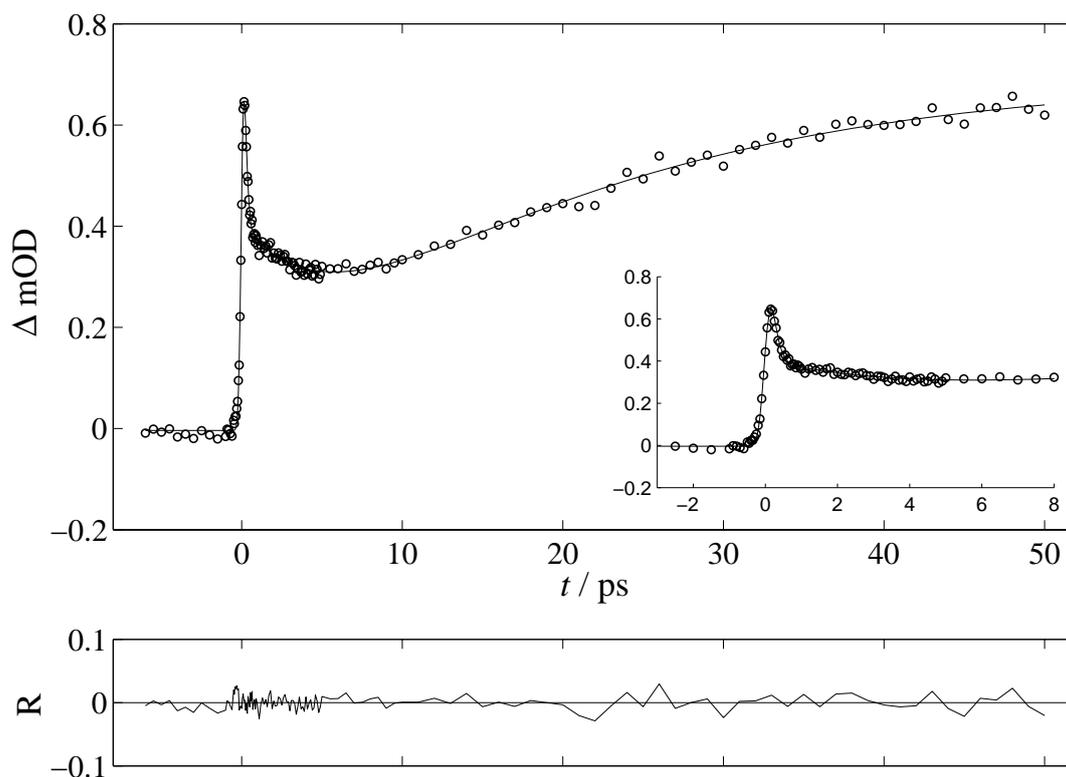


Abbildung 6.14: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 180 bar) nach 267 nm Anregung und 460 nm Abfrage

Abschließend läßt sich sagen, daß der nicht-lineare dichteabhängige Verlauf von k_{iso} darauf zurückzuführen ist, daß k_{iso} nach der Beziehung

$$k_{\text{iso}} = k_{\text{Sep}}(\rho) + K(\rho, T) \cdot k_{\text{VER}}(\rho) \quad (6.16)$$

von drei Größen abhängt, welche alle eine mehr oder weniger starke Dichteabhängigkeit zeigen. Eine genaue Voraussage auf der Grundlage des kinetischen Schemas und der abgeschätzten Dichteabhängigkeiten der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ist jedoch schwierig.

6.3 Quantenausbeute

Da die Berechnung von Quantenausbeuten für die Isomerisierungsreaktion aufgrund des unbekanntem Extinktionskoeffizienten der Isomere leider nicht möglich ist, wird die in Abschnitt 5.2.2 eingeführte Größe der normierten Endamplitude $A_{\text{iso},n}$ als Maß für die Quantenausbeute Φ_{iso} der Reaktion betrachtet. In Kapitel 5 ist die Dichteabhängigkeit von $A_{\text{iso},n}$ in sc. CO_2 bei verschiedenen Anregungswellenlängen für CH_2BrI (s. Abbildung 5.11), CH_2I_2 (s. Abbildung 5.3) und CHI_3 (s. Abbildung 5.22) dargestellt. Dabei zeigt

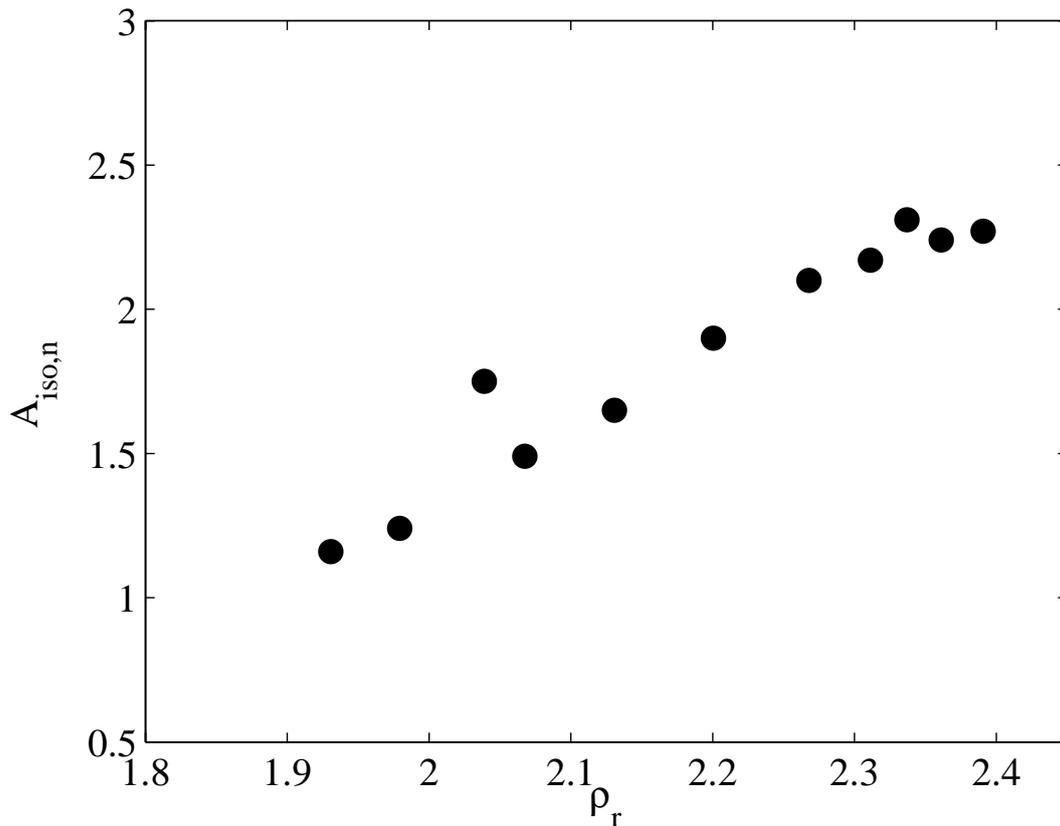


Abbildung 6.15: $A_{\text{iso},n}$ von CH_2I_2 in sc. Xenon (35°C) nach 300 nm Anregung und Abfrage bei 405 nm [103]

sich für die untersuchten Polyhalogenmethane bei reduzierten Dichten $\rho_r > 1,6$ eine annähernd lineare Dichteabhängigkeit. Vergleichbare Beobachtungen für die Dichteabhängigkeit von $A_{\text{iso},n}$ von CH_2I_2 konnten in sc. Xe gemacht werden. Der lineare Zusammenhang von $A_{\text{iso},n}$ und ρ_r ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

Dieser lineare Zusammenhang ist konsistent mit früheren Messungen von Schwarzer *et al.* [19] zum Käfigeffekt in überkritischen Lösungsmitteln (s. Abschnitt 2.1). Der Käfigeffekt ist in diesem Fall als ein rein kinematischer Effekt aufzufassen, nach der Dissoziation brechen die Photofragmente entweder direkt aus dem Lösungsmittelkäfig aus oder sie werden nach einem Stoß mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen darin gefangen gehalten. Die Wahrscheinlichkeit eines Käfigausbruchs ist direkt umgekehrt proportional zur Dichte ρ des Lösungsmittels, die des Käfigeinfangs somit proportional zur Dichte ρ . Alle primären Photofragmente, welche im Käfig gefangen bleiben, werden im Laufe einiger Pikosekunden zum Isomer rekombinieren. Die Quantenausbeute Φ_{iso} bzw. $A_{\text{iso},n}$ ist somit direkt proportional zur Dichte ρ :

$$\Phi_{\text{iso}} \propto A_{\text{iso},n} \propto \rho \quad (6.17)$$

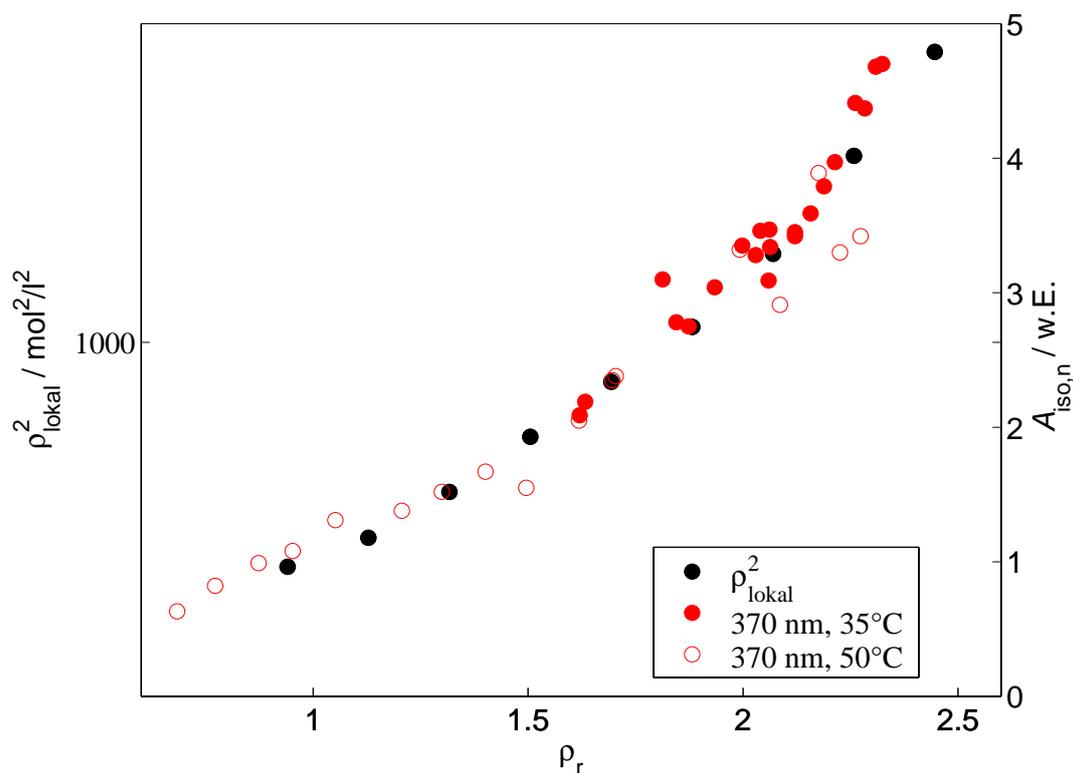


Abbildung 6.16: Vergleich $A_{\text{iso},n}$ von CH_2I_2 in sc. CO_2 (35°C) bei 370 nm Abfrage mit ρ_{lokal}^2

Der annähernd lineare Verlauf von $A_{\text{iso},n}$ zeigt dabei, daß im gemessenen Dichtebereich von $\rho_r \sim 1,6\text{--}2,5$ keine lokalen Dichtevergrößerungseffekte eine Rolle spielen, da sonst die typische S-Form von dichteabhängigen Größen in überkritischen Lösungsmitteln zu beobachten sein sollte. Die MD-Simulationen zur radialen Verteilungsfunktion von CH_2I_2 in sc. CO_2 [86] bestärken diese Beobachtung, da lokale Dichtevergrößerungseffekte erst bei Dichten $\rho_r < 1,5$ auftreten. Die Messungen bei höheren Dichten legen somit nahe, daß nur ein kinematischer Käfigausbruch direkt nach der Dissoziation zur Minderung der Quantenausbeute beiträgt.

Bei niedrigen Dichten ($\rho_r < 1,6$) ist keine lineare Dichteabhängigkeit von $A_{\text{iso},n}$ zu beobachten. In diesem Dichtebereich spielt die bereits angesprochene diffusive Separation der Photofragmente zunehmend eine Rolle. In früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe zur Quantenausbeute der Isomerisierung bei niedrigen Dichten konnte eine nicht-lineare Abhängigkeit nachgewiesen werden [86, 103, 196].

In Abbildung 6.16 ist die Dichteabhängigkeit der normierten Endamplitude $A_{\text{iso},n}$ von CH_2I_2 in sc. CO_2 (300 nm Anregung und 370 nm Abfrage) im Vergleich zum Quadrat der lokalen Dichte ρ_{lokal} aufgetragen. Als Maß für die lokale Dichte wird dabei die aus den MD-Simulationen [86] erhaltene radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ herangezogen (s. Abbildung 6.4). Zur Berechnung von ρ_{lokal} wird der Maximalwert von $g(r)$ für die erste Lösungsmittelschale bestimmt und mit der homogenen Dichte ρ multipliziert. Dabei zeigt

sich, daß die über einen weiten Dichtebereich von $\rho_r = 0,7\text{--}2,5$ gemessenen normierten Endamplituden $A_{\text{iso},n}$ direkt proportional zum Quadrat der lokalen Dichte ρ_{lokal} sind. Dieses Verhalten kann als das Ergebnis zweier konsekutiver Käfigausbrüche verstanden werden, nach dem ersten, rein kinematischen Käfigausbruch, welcher innerhalb einiger hundert Femtosekunden stattfindet, gewinnt bei niedriger Dichte eine weitere Separation der Photofragmente vor der Isomerbildung zunehmend an Bedeutung. Beide konsekutive Käfigausbrüche mindern die Quantenausbeute:

$$\Phi_{\text{iso}} \propto A_{\text{iso},n} \propto \Phi_1 \cdot \Phi_2 \quad (6.18)$$

Vom ersten, kinematischen Käfigausbruch ist bekannt, daß dieser proportional zur Dichte ρ_{lokal} stattfindet [19]. Um die Proportionalität von $A_{\text{iso},n}$ zum Quadrat der lokalen Dichte ρ_{lokal}^2 zu erklären, muß der zweite Käfigausbruch demnach auch proportional zur Dichte sein. Zwar deutet eine direkte Proportionalität zur lokalen Dichte auf einen kinematischen Käfigausbruch hin, jedoch ist thermische Äquilibration der Translationsenergie bereits nach wenigen oder auch nur einem Stoß mit dem Lösungsmittel abgeschlossen. Ein rein kinematischer Ausbruch kommt für die Photofragmente daher auf der Pikosekundenzeitskala des zweiten Ausbruchs nicht mehr in Frage. In diesem Falle muß ein eher diffusiver Charakter der Separation der Photofragmente angenommen werden. Eine Versuch der Beschreibung dieses diffusiven Prozesses insbesondere seiner Dichteabhängigkeit wurde im vorherigen Abschnitt 6.2.3 vorgenommen. Weiterhin ist die starke CT-Wechselwirkung der Photofragmente zu berücksichtigen, welche einer diffusiv gesteuerten Separation entgegenwirkt.

6.4 Spezielle Fälle

Neben vielen Gemeinsamkeiten der Photoisomerisierung in Lösung konnten bei der photoinduzierten Dynamik verschiedener Polyhalogenmethane auch einige Unterschiede beobachtet werden. Diese Eigenheiten sollen hier in Kürze diskutiert werden.

6.4.1 Isomerisierung und Zerfall von Chloriodmethan

Die nach Abspaltung eines Iodatoms innerhalb des Käfigs rekombinierten Isomere von CH_2I_2 , CHI_3 und CH_2BrI sind auf der beobachteten Pikosekundenzeitskala stabil. Ihr Zerfall findet innerhalb von einigen Nanosekunden statt und kann im Rahmen des Experiments nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu ist das aus CH_2ClI gebildete $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ -Isomer instabil, es zerfällt im Laufe einiger hundert Pikosekunden.

Die Absorptionszeitprofile von CH_2ClI in Acetonitril nach 258 nm Anregung, welche in Abbildung 5.27 dargestellt sind, zeigen das gewohnte Bild der Photoisomerisierung mit schnellem Anstieg, Abfall und einen wellenlängenabhängigen Anstieg von 4,5–12,5 ps.

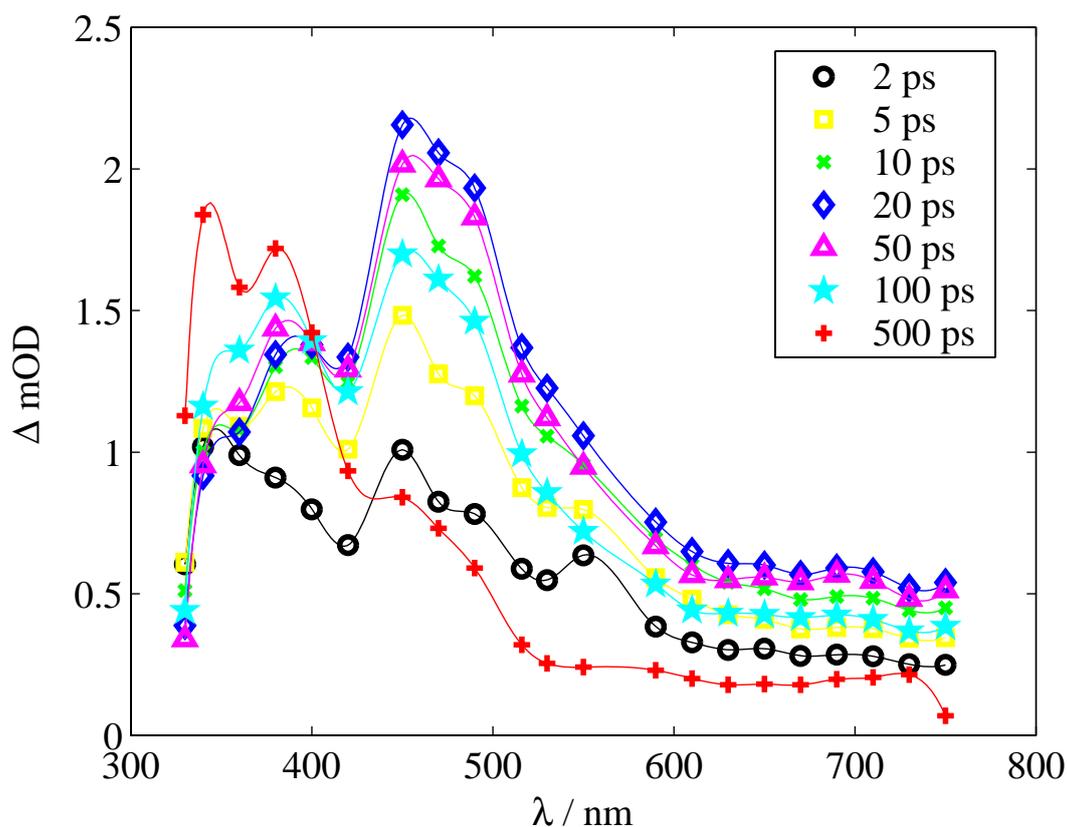


Abbildung 6.17: Rekonstruiertes, zeitaufgelöstes Spektrum von CH_2ClI in Acetonitril nach 258 nm Anregung

Daran schließt sich ein Abfall mit einigen hundert Pikosekunden an. Anhand der Absorptionszeitprofile wurde ein zeitaufgelöstes Spektrum rekonstruiert, welches in Abbildung 6.17 wiedergegeben ist. Eine Populationsnormierung wie sie für andere Polyhalogenmethane vorgenommen wurde, ist in diesem Fall nicht sinnvoll, da das Isomer wieder zerfällt und somit nach absehbarer Zeit auch andere Spezies zur transienten Absorption beitragen.

Im zeitaufgelösten Spektrum in Acetonitril wächst innerhalb einiger Pikosekunden die Isomerbande bei 470 nm heran (vergleichbar zum Matrixspektrum in Abbildung 3.12), um danach im Laufe von etwa 150–200 ps wieder abzufallen. Zu langen Verzögerungszeiten (500 ps) wächst eine starke Absorption bei etwa 360 nm an, wahrscheinlich das primäre Zerfallsprodukt des $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ -Isomers. Somit verläuft der Bildungsmechanismus analog zu den anderen bisher behandelten Polyhalogenmethanen, nach der schnellen Photodissoziation findet innerhalb des Lösungsmittelkäfigs zuerst die Bildung des CT-Komplexes statt. Diesem kann bei jeder gemessenen Wellenlänge von 330–750 nm die Kurzzeitabsorption zu frühen Reaktionszeiten (2 ps) zugeordnet werden. Anschließend findet die Schwingungsenergielaxation (VER) des heißen CH_2Cl -Radikals statt, bis schließendlich das $\text{CH}_2\text{Cl-I}$ -Isomer gebildet werden kann. Messungen der transienten Absorption in unpolaren und überkritischen Lösungsmitteln stützen diese Aussage. Die in Abbildung 5.28

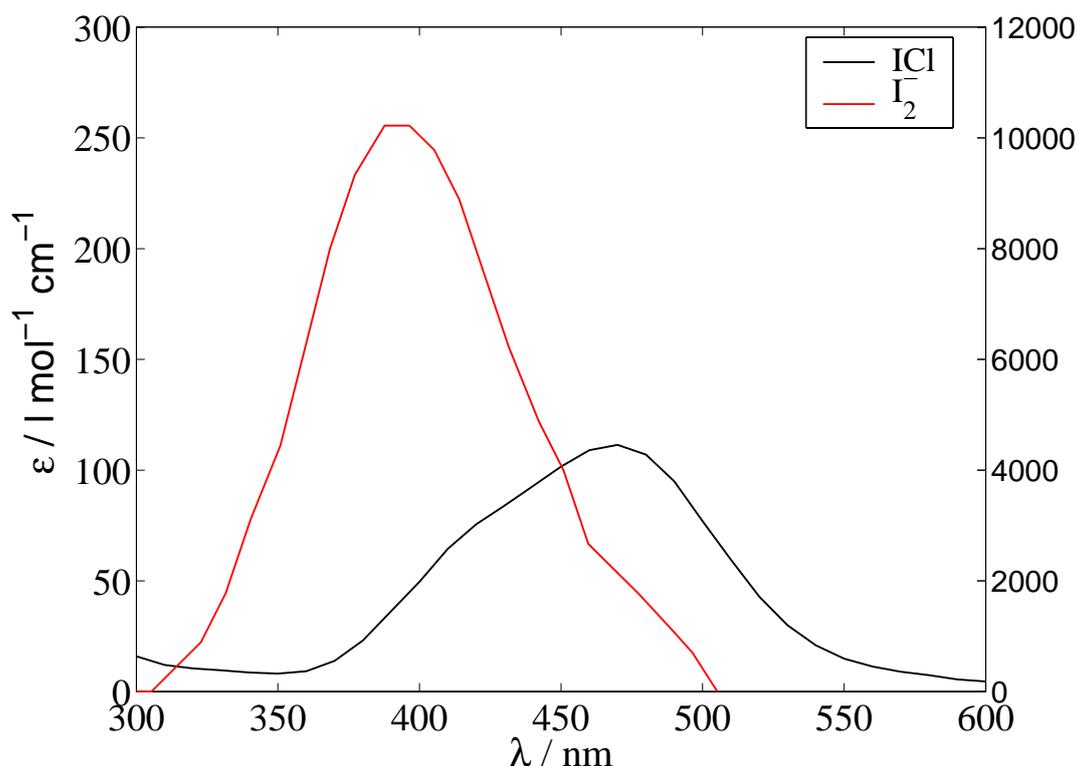


Abbildung 6.18: Absorptionsspektrum von ICl (rechte Skala) in der Gasphase und I $_2^-$ (linke Skala) in Acetonitril

und 5.29 dargestellten Absorptionszeitprofile für CCl $_4$ und *n*-Hexan sind sich sehr ähnlich, sie unterscheiden sich vornehmlich in der Zeitkonstanten des langsamen Anstiegs, welcher der durch Schwingungsenergielaxation begrenzten Isomerbildung zugeordnet wird. Die Anstiegszeit beträgt für CCl $_4$ 5,1 ps, während sie in *n*-Hexan als einem für die Schwingungsenergielaxation effizienteren Lösungsmittel [207] lediglich 3,5 ps beträgt. Einen ähnlichen Trend zeigt der Vergleich der beiden überkritischen Lösungsmittel CHF $_3$ und Ethan, bei vergleichbarer Dichte ist die Anstiegszeit mit 11,9 ps in CHF $_3$ wesentlich langsamer als in Ethan mit 5,5 ps. Die bei niedrigen Dichten beobachtete diffusive Separation der im Käfig gefangenen Photofragmente vor der Rekombination, ist bei den hohen Dichten der gemessenen überkritischen Lösungsmittel sowie in flüssiger Lösung auszuschließen.

Tarnovsky *et al.* ordnen der Absorptionsbande bei 360 nm, welche durch den Zerfall des CH $_2$ Cl–I entsteht, ICl $^-$ als primäres Zerfallsprodukt zu. Ein Absorptionsspektrum von ICl $^-$ ist in der Literatur leider nicht bekannt, lediglich die Absorptionsmaxima wurden von Shida *et al.* [208] durch γ -Bestrahlung von ICl zu 385, 737 und 1030 nm bestimmt. Allerdings ist anzunehmen, daß das Absorptionsspektrum von ICl $^-$ dem von I $_2^-$ (s. Abbildung 6.18) sehr ähnlich ist. Dieses zeigt ebenfalls bei 385 nm eine sehr starke Absorptionsbande.

Die Zuordnung der neu entstehenden Bande bei 360 nm nach Tarnovsky erscheint schlüssig. Wie in Abbildung 6.18 zu sehen, besitzt ICl^- einen sehr großen Extinktionskoeffizienten, selbst wenn dieser Zerfallskanal nicht der dominierende ist, kann auch wenig gebildetes ICl^- einen signifikanten Anteil zur transienten Absorption leisten. Die von Tarnovsky diskutierte mögliche Bildung von I_2^- erscheint auf einer Zeitskala von etwa 200 ps eher unwahrscheinlich. Ein Blick auf die Absorptionszeitprofile in polaren und überkritischen Lösungsmitteln zeigt jedoch, daß neben ICl^- noch andere Zerfalls- und Photoprodukte eine Rolle spielen können. So bleibt in CCl_4 und *n*-Hexan bei einer Probewellenlänge von 460 nm nach dem langsamen Pikosekundenabfall ein signifikanter *off-set* stehen (s. Abbildung 5.28 und 5.29). Beim Zerfall anderer Isomere der Polyhalogenmethane konnte beobachtet werden, daß in unpolaren Lösungsmitteln keine geladenen Zerfallsprodukte gebildet werden (s. Abschnitt 3.5.2). Somit kann auch eine neutrale Spezies für diese Absorption zu langen Verzögerungszeiten bei dieser Wellenlänge verantwortlich sein. Ein denkbare Photoprodukt ist hierbei ICl , welches durch Zwei-Photonen-Absorption bei der Photoanregung vom CH_2ClI abgespalten wird. Im Gegensatz zu CH_2I_2 ist die Zwei-Photonen-Absorption und Dissoziation in ein Carben-Radikal und ein ICl bzw. I_2 für CH_2ClI nicht symmetrieverboten (s. Abschnitt 3.2.5), somit kann ein Teil der Moleküle nach Photoanregung ICl abspalten. Dessen Absorptionsspektrum ist in Abbildung 6.18 dargestellt, das Absorptionsmaximum liegt bei 475 nm und kann somit zum konstanten *end off-set* in CCl_4 , CHF_3 , *n*-Hexan und Ethan beitragen. Eine genaue Betrachtung des zeitaufgelösten Spektrums in Acetonitril (s. Abbildung 6.17) zeigt zudem, daß das Spektrum zu langen Verzögerungszeiten (500 ps) auf der roten Flanke der Bande bei 360 nm im Bereich von 420–500 nm eine leichte Schulter besitzt. Dieser Wellenlängenbereich entspricht ziemlich genau dem Absorptionsspektrum von ICl , somit ist ein Zwei-Photonen-Prozeß denkbar, welcher zur Abspaltung von ICl parallel zur Photodissoziation in ein CH_2Cl -Radikal und ein Iodatome führt.

6.4.2 Photodynamik von Bromiodmethan nach 258 nm Anregung

Der Vergleich der Absorptionszeitprofile von CH_2BrI nach 258 nm (s. Abbildung 5.6) und 288 nm Anregung (s. Abbildung 5.7) zeigt, daß die Absorption nach 258 nm Anregung nach Erreichen der Endamplitude im Laufe einiger Hundert Pikosekunden wieder abfällt. Nach 288 nm Anregung ist dieser Abfall nicht zu beobachten, die Absorption bleibt bis zu einer Verzögerung von 400 ps konstant. Die Beobachtung des Abfalls nach 258 nm Anregung ist auch nach mehrfacher Justage der Verschiebebühne reproduzierbar, so daß nicht von einem Artefakt durch ungenügende Bühnenjustage auszugehen ist.

Für die Photodissoziation von CH_2BrI ist bekannt, daß bei 258 nm neben der Anregung des C–I-Chromophor auch zu etwa 14 v. H. Bromatome abgespalten werden (s. Abschnitt 3.2.3). Bei 288 nm Anregung werden wie bei den anderen untersuchten Polyhalogenmethanen nur Iodatome abgespalten. Somit kann sich bei 258 nm Anregung sowohl das $\text{CH}_2\text{Br}-\text{I}$ - und als auch das $\text{CH}_2\text{I}-\text{Br}$ -Isomer bilden, das $\text{CH}_2\text{Br}-\text{I}$ ist dabei thermodynamisch stabiler. Der Abfall der Absorption kann daher dem Zerfall des $\text{CH}_2\text{I}-\text{Br}$

zugeordnet werden, nach 258 nm Anregung werden beide Isomere innerhalb des Lösungsmittelkäfigs gebildet, anschließend zerfällt das $\text{CH}_2\text{I}-\text{Br}$ innerhalb etwa 150 ps, während die Absorption des $\text{CH}_2\text{Br}-\text{I}$ mit einer Lebensdauer von etwa 2,5 ns auf der beobachteten Pikosekundenzeitskala konstant bleibt.

Im Vergleich zu den anderen Polyhalogenmethanen ist das rekonstruierte, zeitaufgelöste Spektrum des CH_2BrI (s. Abbildung 5.9) auch relativ breit und zeigt keinen eindeutigen Peak, sondern zwei lokale Maxima bei 380 und 420 nm. Diese lokalen Maxima können den Absorptionsmaxima der beiden Isomere zugeordnet werden. Das Absorptionsspektrum des instabileren $\text{CH}_2\text{I}-\text{Br}$ ist dabei etwas rotverschoben, im zeitaufgelösten Spektrum fällt die Absorption bei Wellenlängen < 430 nm im Laufe einiger Hundert Pikosekunden ab. Die Bildung der beiden Photoisomere kann anhand der gemessenen Absorptionszeitprofile nicht unterschieden werden. Der langsame Anstieg, welcher mit der Isomerbildung verknüpft wird, läßt sich monoexponentiell anpassen. Somit findet die Bildung der beiden Isomere mit zumindest sehr ähnlichen Zeitkonstanten statt.

6.4.3 Photoinduzierte Heterolyse von Iodoform in Lösung

Transiente Absorptionsmessungen von CHI_3 in Acetonitril bei 267 nm zeigen einige interessante Besonderheiten, welche bei anderen Polyhalogenmethanen in dieser Form nicht nachgewiesen werden konnten. So ist in Abbildung 5.23 ein typisches Absorptionszeitprofil von CHI_3 in Acetonitril dargestellt. Der Pumpimpuls lag dabei mit 267 nm in der ersten Absorptionsbande des CHI_3 , während der Probepuls auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums des Muttermoleküls bei 370 nm Probewellenlänge eingestrahlt wurde. Dabei zeigt sich ein typisches transientes Signal der Isomerisierungsreaktion mit den drei wohlbekanntesten Zeitkomponenten (Anfangspeak und anschließender langsamer Anstieg). Ein Ausbleichen, welches Rückschlüsse auf eine mögliche geminale Rekombination erlaubt, konnte nicht beobachtet werden. Durch Verschieben der Kollimatorlinse des Kepler-Teleskops der Frequenzverdopplung kann nun der Fokusbereich in der Meßzelle variiert werden. Eine Verkleinerung des Fokusbereichs in der Meßzelle bewirkte ein gänzlich anderes transientes Signal, dieses ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

Dieses Absorptionszeitprofil setzt sich aus einem von der Zeitauflösung begrenzten Abfall in den negativen Bereich und anschließender Relaxation dieses negativen Signals innerhalb einiger Pikosekunden zusammen. Das Verhältnis der negativen Anfangsabsorption und der Amplitude des Pikosekundenanstiegs hängt dabei vom Fokusbereich ab. Je kleiner der Fokus gewählt wird, desto stärker ist die anfängliche negative Absorption und je geringer der langsame Anstieg. Der langsame Anstieg weist mit etwa 4 ps eine sehr ähnliche Zeitkonstante wie die der Isomerbildung in Acetonitril auf. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um denselben Prozeß. Das Signal setzt sich somit aus dem bekannten Isomersignal mit seinem charakteristischen Pikosekundenanstieg sowie einem anfänglichen negativen Signal in der Art eines Ausbleichens zusammen. In Abbildung 6.19 ist das Verhältnis der Amplitude des Pikosekundenanstiegs A_{iso} und der Amplitude des schnellen Abfalls $A_{\text{Ausbleich}}$ in Abhängigkeit vom anfänglichen negativen Signal ΔmOD_{neg} aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß der Anteil der Amplitude des langsamen Anstiegs mit

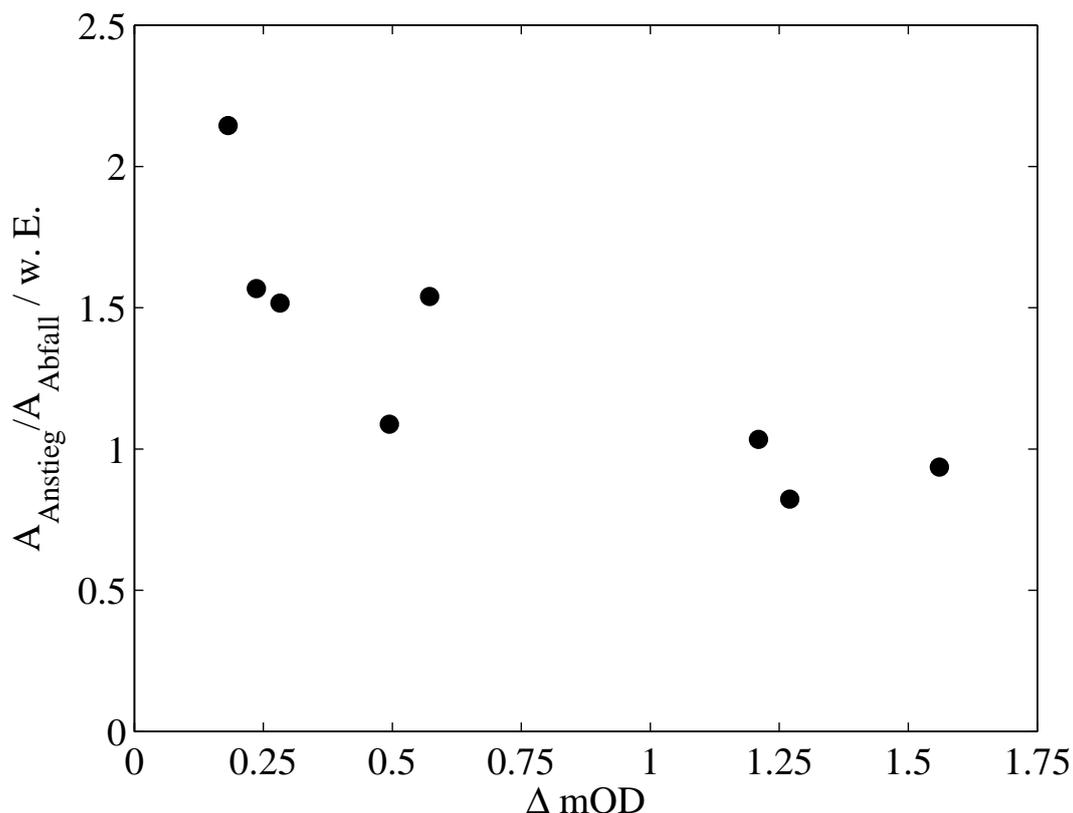


Abbildung 6.19: Amplitudenverhältnis des langsamen Anstiegs A_{Anstieg} und des schnellen Abfalls A_{Abfall} in Abhängigkeit vom anfänglichen Ausbleichsignal

zunehmender negativer Anfangsabsorption abnimmt. Das anfängliche Ausbleichen ist somit ein Konkurrenzprozeß zur Isomerbildung, welcher durch eine Verkleinerung des Fokusbereichs initiiert wird.

Weiterhin ändert sich das Absorptionsspektrum der mit kleinem Fokusbereich bestrahlten Lösung stark. Nach UV-Bestrahlung mit größerem Fokusbereich (1 h bei $36 \mu\text{W}$) und Detektion des bekannten Isomersignals wie in Abbildung 5.23, zeigt das Absorptionsspektrum weiterhin die Banden von CHI_3 und die intensive Bande von I_2 bei 475 nm als Zersetzungsprodukt des Muttermoleküls, welches in Lösung I_2 abspaltet (s. Abbildung 6.20). Bei Bestrahlung mit kleinem Fokusbereich (1 h bei $42 \mu\text{W}$) ändert sich das Absorptionsspektrum der bestrahlten Lösung weitaus stärker (s. Abbildung 6.20). Die I_2 -Bande erscheint nicht im Spektrum, während die Bande des Muttermoleküls bei 300 nm stark anwächst und die Bande bei 350 nm auf der roten Flanke sehr viel breiter wird. Diese signifikante Änderung des Absorptionsspektrums und somit der Photoprodukte nur durch Variation des Fokusbereichs deutet auf zwei unterschiedliche photoinduzierte Prozesse hin. Somit kommen insbesondere Zwei-Photonen-Prozesse in Frage, da eine Verkleinerung des Fokusbereichs zugleich die Intensität und die Wahrscheinlichkeit eines nicht-linearen Prozesses erhöht. Das Fehlen der I_2 -Bande zeigt weiterhin, daß die Photoprodukte mit dem I_2 reagieren müssen, weil CHI_3 in Lösung

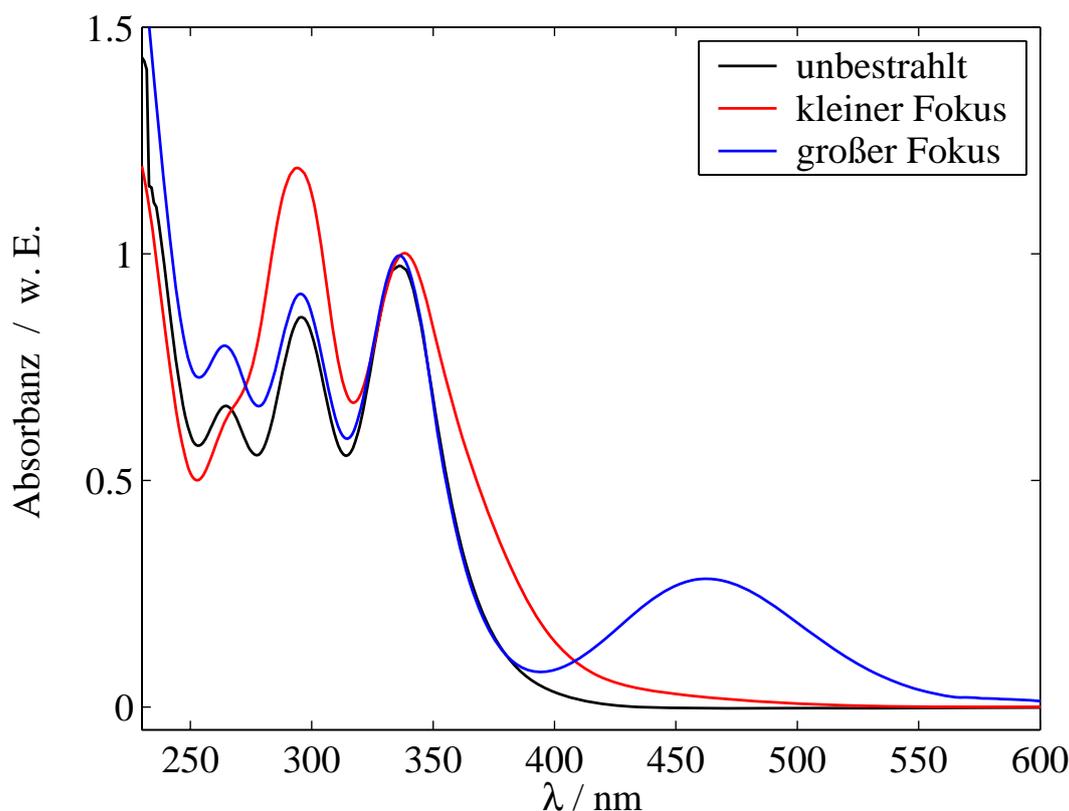


Abbildung 6.20: Absorptionsspektren von CHI_3 vor und nach Photolyse bei 267 nm bei kleinem und großem Fokusbereich in Acetonitril

auch ohne Bestrahlung immer etwas molekulares Iod abspaltet. Wie bereits in Abschnitt 3.2.5 erläutert, ist die Wahrscheinlichkeit einer Zwei-Photonen-Absorption von CHI_3 aus Symmetriegründen wesentlich größer als die von CH_2I_2 . Allerdings zeigt das Produktspektrum keine I_2 -Bande, so daß nicht von einer Fragmentierung in CHI und I_2 ausgegangen werden kann.

Über die höheren Zustände, welche durch Zwei-Photonen-Absorption beim Iodoform besetzt werden können, ist nicht viel bekannt (s. Abschnitt 3.2.5). Eine Zwei-Photonen-Absorption bei Anregung von 267 nm entspricht einer Anregungsenergie von 9,29 eV, damit sind entweder hohe Rydbergzustände oder ionische Zustände erreichbar. Im Falle eines neutralen Kanals könnte ein Rydbergzustand besetzt werden, infolge dessen das CHI_3 wie gehabt in ein CHI_2 -Radikal und ein Iodatomb dissoziiert, die Photofragmente aber so viel Überschussenergie besitzen, daß sie nicht zum Isomer rekombinieren, sondern vollständig aus dem Lösungsmittelkäfig ausbrechen:



Anschließend reagieren die Photofragmente mit anderen Reaktionspartnern in der Lösung. Dazu wurden für mögliche Reaktionen mit Hilfe der von Marshall *et al.* [94] be-

rechneten thermodynamischen Daten halogener Methane die Reaktionsenthalpien berechnet.

Das CHI_2 -Radikal kann z. B. mit dem nicht zerfallenen CHI_3 reagieren:



Das dabei entstehende CI_3 reagiert anschließend mit den anderen Photoprodukten in Lösung:



Nach Reaktionsgleichung R20 entsteht dabei CH_2I_2 , dieses besitzt eine Absorptionsbande bei 300 nm (s. Abbildung 3.2), welche für das Ansteigen der Bande bei 300 nm im Produktspektrum (s. Abbildung 6.20) nach Photolyse unter Zwei-Photonen-Bedingungen (kleiner Pumpfokus) verantwortlich sein kann. Allerdings kann keine der im Reaktionsschema vorgeschlagenen Spezies die Verbreiterung der Bande bei 350 nm und das Verschwinden der I_2 -Bande bei 475 nm erklären.

Anstelle des neutralen Kanals ist wohl eher mit einer Zwei-Photonen-Ionisation des CHI_3 zu rechnen, z. B. als Heterolyse:



Mit der Bildungsenthalpie von 9,77 eV für CHI_2^+ nach der Reaktion [209]



und der Elektronenaffinität eines Iodatoms (3,06 eV [193]) kann die Enthalpie für die Gasphasenheterolyse zu 6,71 eV berechnet werden. Dies entspricht einer Anregungswellenlänge von 185 nm bzw. einem Zwei-Photonen-Prozeß bei 370 nm, ist also bei einer Anregung von 267 nm möglich. Dazu wird in Lösung noch die Solvatationenergie $\Delta G'_{\text{Solv}}$ nach Abschluß der Solvatation frei. Das durch die Heterolyse gebildete I^- kann nun mit dem vom CHI_3 abgespaltenen I_2 reagieren:



Das Triiodid-Ion I_3^- besitzt zwei intensive Absorptionsbanden bei 300 und 375 nm. Diese können für das starke Anwachsen der Bande bei 300 nm und die Verbreiterung der Bande bei 350 nm verantwortlich gemacht werden. Desweiteren erklärt Reaktionsgleichung R26 die Abwesenheit der I_2 -Bande im Produktspektrum, da das molekulare Iod aus dem CHI_3 -Zerfall direkt mit dem I^- aus der Heterolyse reagiert. Die Extinktionskoeffizienten von CHI_3 und I_3^- in Acetonitril können der Literatur entnommen werden [99], somit kann das gemessene Produktspektrum aus den Einzelspektren zusammengesetzt und deren Konzentrationsverhältnis bestimmt werden. In Abbildung 6.21 sind die Absorptionsspektren der bestrahlten Lösung, von CHI_3 und I_3^- sowie eine Kombination aus

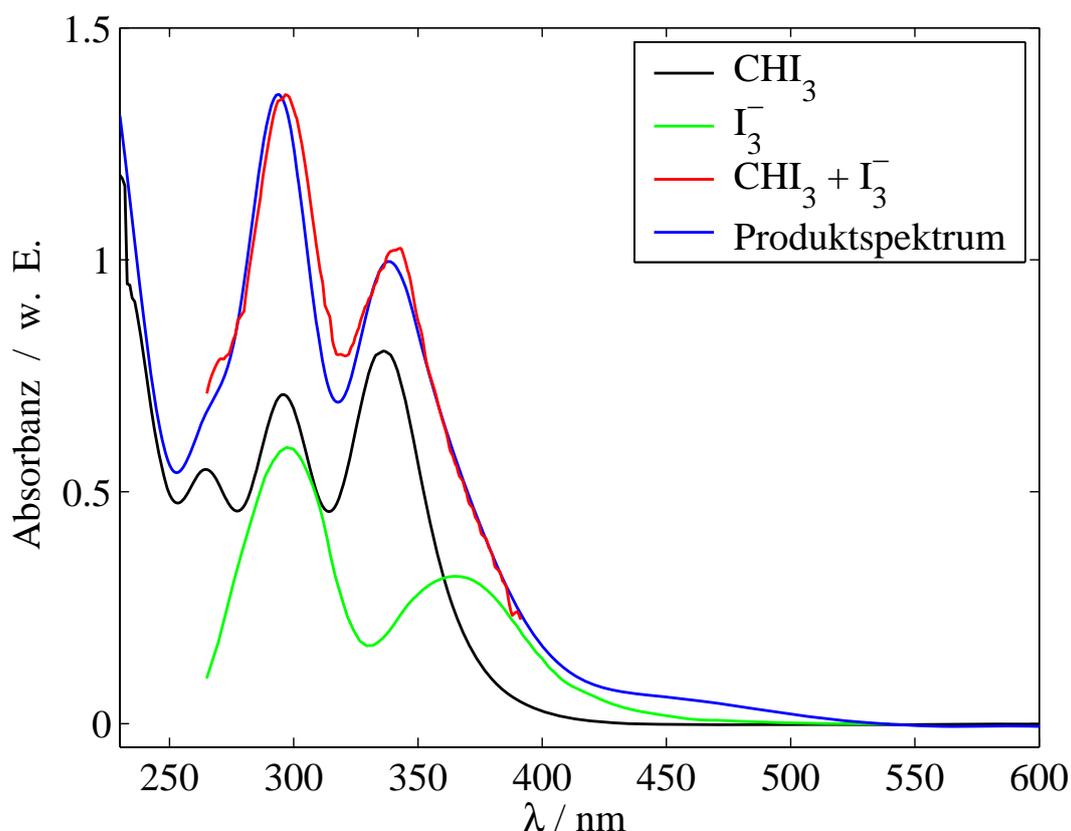


Abbildung 6.21: Absorptionsspektren von CHI_3 vor und nach Photolyse bei 267 nm, I_3^- und simuliertes Produktspektrum aus CHI_3 und I_3^- in Acetonitril

CHI_3 und I_3^- im Konzentrationsverhältnis 38:1 dargestellt. Dabei zeigt das aus CHI_3 und I_3^- zusammengesetzte Spektrum eine sehr gute Übereinstimmung mit dem nach Photolyse unter Zwei-Photonen-Bedingungen gemessenen Produktspektrum. Nach 1 h Photolyse bei 267 nm ($E_{\text{Puls}} = 40 \text{ nJ}$) sind somit 2,5 v. H. des CHI_3 zerfallen.

Die Messungen von CHI_3 in Acetonitril unter Zwei-Photonen-Absorptionsbedingungen (kleiner Pumpfokus) lassen sich demnach wie folgt interpretieren:

- Durch Zwei-Photonen-Absorption wird eine Heterolyse des CHI_3 bewirkt (s. Reaktionsgleichung R24)
- Das dadurch bewirkte Ausbleichen ist in den Absorptionszeitprofilen als schneller Abfall und anschließendes negatives Signal zu beobachten
- Parallel dazu findet eine Isomerisierung nach Ein-Photonen-Absorption statt, welche als der langsame Anstieg in den Absorptionszeitprofilen erkennbar ist
- Das nach Heterolyse gebildete I^- reagiert nach R26 zu I_3^- und bewirkt die Änderungen des beobachteten Produktspektrums

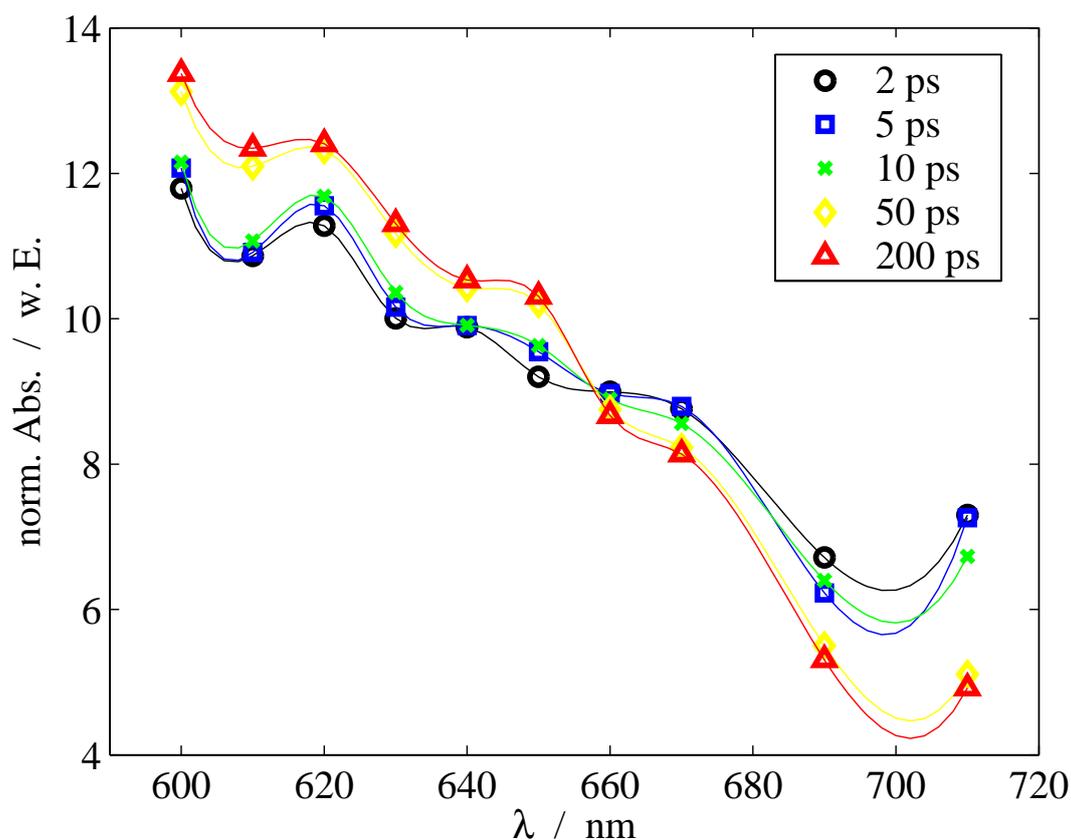


Abbildung 6.22: Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 505 bar) nach 267 nm Anregung

6.4.4 Niederdruckmessungen von Iodoform in überkritischem Kohlenstoffdioxid

Zur Untersuchung der Photoisomerisierung bei niedrigen Dichten wurden zeitaufgelöste Spektren von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C) nach einer Anregung von 267 nm aufgenommen. Diese wurden aus den gemessenen Absorptionszeitprofilen (s. Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16) rekonstruiert und sind in Abbildung 5.18 (505 bar, $\rho_r = 2,15$), Abbildung 5.19 (192 bar, $\rho_r = 1,84$) und Abbildung 5.20 (142 bar, $\rho_r = 1,72$) dargestellt. Zur Populationsnormierung wurde das in Abschnitt 6.2.1 vorgestellte Verfahren verwendet, die populationsnormierten Spektren von CHI_3 in sc. CO_2 bei 505 und 192 bar sind in Abbildung 6.22 und 6.23 dargestellt.

Dabei zeigt sich, daß das zeitaufgelöste Spektrum bei 505 bar nach 267 nm Anregung, dem bei gleichem Druck und 365 nm Anregung gemessenen Spektrum (s. Abbildung 5.17 und 6.8) sehr ähnlich ist. Die populationsnormierten Spektren zeigen beide das typische Bild einer durch Schwingungsenergie transfer abkühlenden Spezies mit einem isobestischen Punkt bei etwa 655 nm, der durch die unterschiedliche Anregungswellenlänge nicht verändert wird. Ein vergleichbares Verhalten konnte bereits beim CH_2I_2 gezeigt werden,

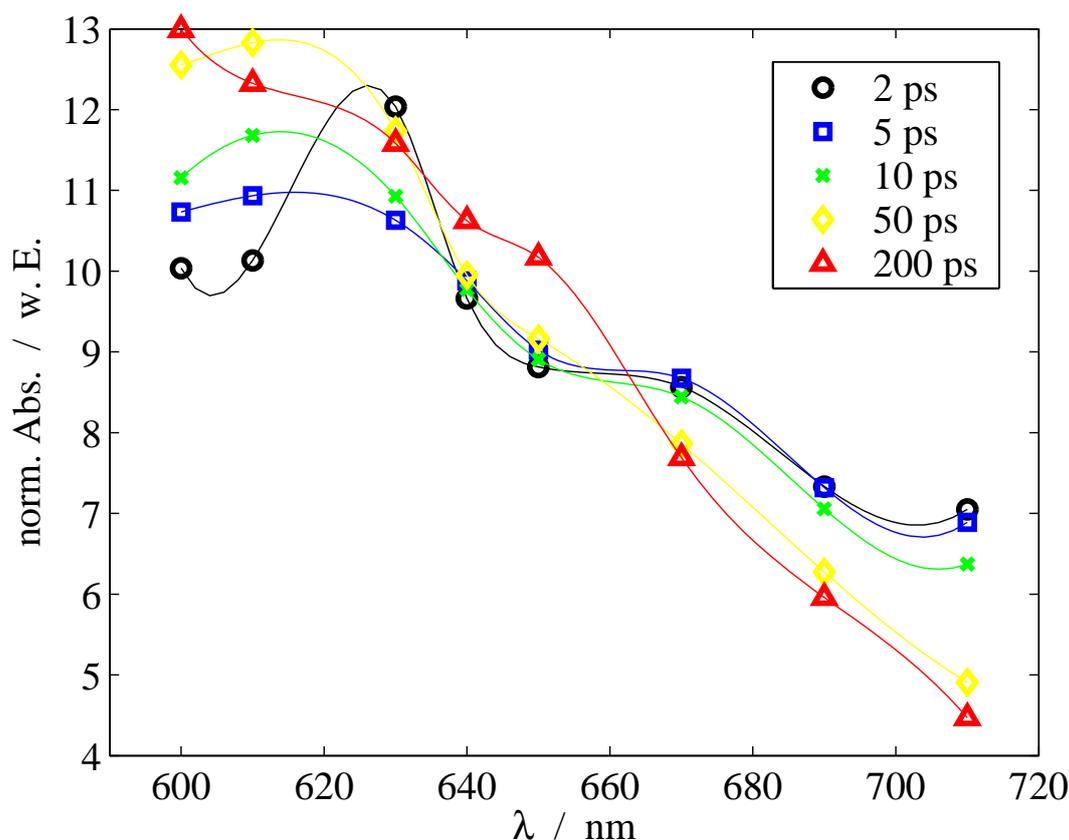


Abbildung 6.23: Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 192 bar) nach 267 nm Anregung

eine Änderung der Anregungswellenlänge beeinflusst zwar die Geschwindigkeitskonstante k_{iso} , hat aber sonst keine signifikante Auswirkung auf die Gestalt des Spektrums.

Das zeitaufgelöste Spektrum von CHI_3 nach 267 nm Anregung und einem Druck von 192 bar (s. Abbildung 6.23) ist dem bei höherem Druck (505 bar, Abbildung 6.22) ebenfalls sehr ähnlich. Das Absorptionsmaximum bei etwa 600 nm bleibt ebenso unverändert wie der isosbestische Punkt bei etwa 655 nm. Die spektrale Dynamik ist erwartungsgemäß etwas langsamer, da der Schwingungsenergie transfer bei niedrigen Dichten weniger effizient ist. Das Spektrum zeigt somit keine Dichteabhängigkeit in Bezug auf die stattfindenden photochemischen Produkte und Prozesse. Allerdings wird die Menge an gebildetem Isomer immer weniger, wie es bereits in Abschnitt 6.3 anhand der Druckabhängigkeit der Quantenausbeute gezeigt werden konnte. Bei Probewellenlänge > 660 nm findet nahezu kein Anstieg mehr statt, die transiente Kurzzeitabsorption und somit die Menge an CT-Komplexes bleibt im Laufe der Reaktionszeit nahezu konstant.

Bei noch niedrigeren Dichten (s. Abbildung 5.20, 142 bar, $\rho_r = 1,72$) wird nahezu kein Isomer mehr gebildet. Die Amplitude des langsamen Anstiegs ist im Vergleich zur Kurzzeitabsorption, welche der CT-Absorption zugeordnet wird, sehr gering. Es wird somit nur noch wenig Isomer gebildet, da bei solch geringen Dichten der kinematische Käfig-

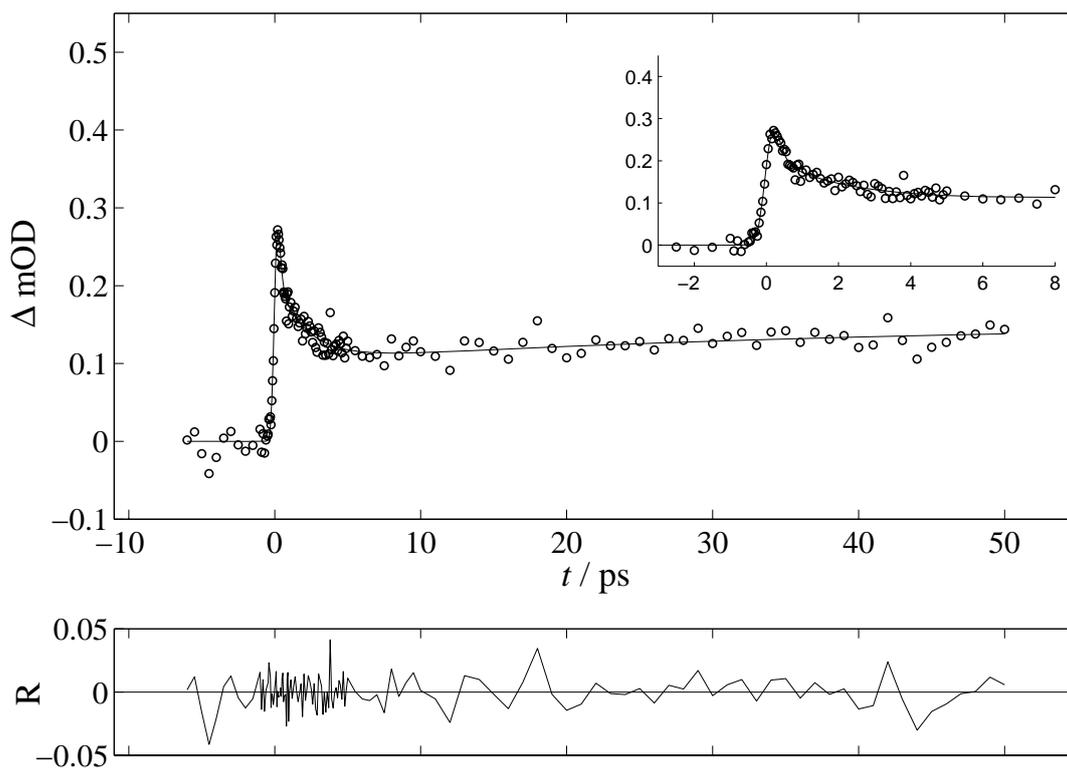


Abbildung 6.24: Absorptionszeitprofil von CHI_3 in sc. CO_2 (35°C , 139 bar) nach 267 nm Anregung und 655 nm Abfrage

ausbruch eine immer größere Rolle spielt. Im zeitaufgelösten Spektrum ist dies dadurch erkenntlich, daß die Absorption auf der roten Flanke des Spektrums im Laufe der Reaktionszeit fast gar nicht anwächst und der Anstieg auf dem Bandenmaximum bei 600 nm nur gering ist. Eine Populationsnormierung wie sie für höhere Dichten durchgeführt wird, ist in diesem Fall nicht sinnvoll, weil das Isomer nicht mehr die dominierende Spezies in der transienten Absorption ist. Stattdessen ist bereits zu frühen Reaktionszeiten (2 ps) eine Absorptionsbande erkennbar, welche bei etwa 700 nm beginnt und zu kürzeren Wellenlängen hin ansteigt (s. Abbildung 5.20). Da 600 nm die kürzeste gemessenen Wellenlänge war, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob diese Absorptionsbande dort bereits ihr Maximum erreicht hat und wie weit sie sich zu kürzeren Wellenlängen erstreckt. Eine wie von Tarnovsky *et al.* postulierte schnelle Isomerbildung konnte bereits in Abschnitt 6.1.1 ausgeschlossen werden. Für diese Absorption zu frühen Reaktionszeiten kann somit der in Abschnitt 6.1.2 behandelte CT-Komplex verantwortlich gemacht werden. Das transiente Absorptionsspektrum zu Verzögerungszeiten von wenigen Pikosekunden steht dabei in Einklang mit den spektralen Informationen, welche über den CT-Komplex gesammelt werden konnten. Das CT-Spektrum besteht dabei aus einer sehr breiten Absorptionsbande (s. Abbildung 6.5), welche der Mittlung über alle möglichen CT-Konfigurationen im Käfig entspricht und ein Maximum bei etwa 500 nm besitzt.

Eine Ausdehnung der Messungen zu noch geringeren Lösungsmitteldichten war leider aufgrund der schlechten Löslichkeit von CHI_3 nicht möglich. Eine Erhöhung der Temperatur

brachte dabei keine Vorteile, da das CHI_3 sich in Lösung bei höheren Temperaturen als 35°C sehr schnell zu Abbauprodukten, insbesondere Iod, zersetzte. Der niedrigste Druck, bei dem noch eine transiente Absorption gemessen werden konnte, lag bei 139 bar, was einer reduzierten Dichte von $\rho_r = 1,71$ entspricht. Diese Messung ist in Abbildung 6.24 abgebildet, dabei zeigt sich nach dem schnellen Abfall ein weiterer Abfall der transienten Absorption innerhalb von etwa 2 ps. Der anschließende Pikosekundenanstieg, welcher die Bildung des Isomers anzeigt, ist bei diesem niedrigen Druck sehr schwach ausgeprägt und nahezu nicht vorhanden.

Diese Daten zeigen an, daß bei niedrigen Drücken kaum noch Isomer gebildet wird, durch den Käfigeffekt jedoch die Photofragmente soweit zusammengehalten werden, daß sich bei allen gemessenen Lösungsmitteldichten noch ein CT-Komplex ausbilden kann. Die CT-Wechselwirkung spielt demnach eine Schlüsselrolle bei der Isomerisierung, sie ist in den ersten Pikosekunden nach der Photodissoziation die vorherrschende Wechselwirkung, wie man anhand der Spektren und Absorptionszeitprofile zu frühen Zeiten belegen kann. Da das bindende Potential des Isomers nur sehr flach ist, müssen die Photofragmente durch die starke CT-Wechselwirkung solange zusammengehalten werden, bis sich eine günstige Konformation zur Isomerbildung eingestellt hat und die Überschussenergie weitestgehend relaxiert ist. Dadurch unterscheidet sich der Käfigeffekt der Photoisomerisierung von Polyhalogenmethanen in Lösung grundlegend von der Photodissoziation und Rekombination von Iod. Im Falle der Ioddissoziation in Lösung ist eine solche stabilisierende CT-Wechselwirkung nicht gegeben, aber zur Rekombination der primären Photoprodukte auch nicht notwendig. Diese besitzen im Vergleich zu den Polyhalogenmethanen wesentlich weniger Überschussenergie und können direkt im Anschluß an die Photodissoziation wieder rekombinieren. Desweiteren ist der Potentialtopf des X -Grundzustands oder der A -Zustände (s. Abbildung 2.2), auf welchem die Rekombination der Iodatome stattfinden kann, wesentlich tiefer als das Grundzustandpotential des Isomers.

6.5 Geminale Rekombination der Polyhalogenmethane

Um die Bedeutung der geminalen Rekombination als Konkurrenzreaktion zur Photoisomerisierung innerhalb des Lösungsmittelkäfigs abzuschätzen, wurden für CH_2I_2 Ausbleichexperimente durchgeführt. Dazu wurde bei 320 nm angeregt und ein Probepuls auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums von CH_2I_2 (s. Abschnitt 3.2) bei 360 nm eingestrahlt, um geminal rekombinierte Moleküle zu detektieren. Bei noch kürzeren Wellenlängen ist die Absorption des Probestrahls durch das Muttermolekül bereits zu groß. Dabei konnte kein Ausbleichen, sondern nur die Bildung des in diesem Bereich ebenfalls absorbierenden Isomers beobachtet werden. Im Falle eines Probepulses auf der blauen Flanke des Spektrums des Muttermoleküls ($\lambda < 300\text{ nm}$) ist das Signal/Rausch-Verhältnis zu schlecht, um auswertbare Messungen durchzuführen. Dieses Problem stellte sich auch bei anderen Dihalogenmethanen (CH_2BrI und CH_2ClI) ein, entweder wurde das Ausbleichsignal der geminalen Rekombination von der Isomerbildung überdeckt oder ein sehr geringes Signal/Rauschverhältnis führte zu keinem auswertbaren Ergebnis.

Normalmode	CH ₂ I ₂	CH ₂ I–I
ν_1 sym. C–H-Streckschwingung	2968	3119
ν_2 CH ₂ -Deformationsschwingung	1351	1409
	CH ₂ ClI	CH ₂ Cl–I
ν_1 sym. C–H-Streckschwingung	2978	3131
ν_2 CH ₂ -Deformationsschwingung	1392	1340
	CH ₂ BrI	CH ₂ Br–I
ν_1 sym. C–H-Streckschwingung	2978	3115
ν_2 CH ₂ -Deformationsschwingung	1374	1340

Tabelle 6.3: Ausgewählte Normalmoden der Dihalogenmethane und ihrer Isomere (in cm^{-1}) [166, 175, 177]

Dabei bleibt die Frage einer möglichen geminalen Rekombination unbeantwortet, entweder sie findet tatsächlich nicht statt, oder sie läßt sich nur nicht mit dem gewählten Experiment beobachten. Zur Klärung dieser Frage wurde ein alternative Experimente mit UV-Pump/IR-Probemessungen herangezogen. Dazu sind in Tabelle 6.3 einige ausgewählte Normalmoden der untersuchten Dihalogenmethane aufgelistet. Dabei fällt auf, daß die Frequenz der symmetrischen C–H-Streckschwingung vom Isomer im Vergleich zum Muttermolekül um über 100 cm^{-1} verschoben ist. Dadurch sollte es nach UV-Anregung möglich sein, ein Ausbleichen dieser Mode und eine anschließende geminale Rekombination zu beobachten. Die Frequenzverschiebung der CH₂-Deformationsschwingung ist hierzu nicht ausgeprägt genug. Trotz ausgiebiger Messungen bei 266 nm Anregung und einem IR-Probepuls zentriert bei 3100 cm^{-1} war es jedoch nicht möglich, für die verwendeten Dihalogenmethane in CD₃CN ein Signal zu finden. Möglicherweise ist die Intensität der beobachteten Bande zu schwach. Die Frage einer möglichen geminalen Rekombination bleibt demnach ungeklärt, da keines der durchgeführten Experimente auswertbare Ergebnisse hervorbrachte. Zu einer Abschätzung der Bedeutung der geminalen Rekombination ist es deshalb nützlich, CH₃I als nächstähnliches Modellsystem zu verwenden (s. Abschnitt 6.6). Da bei diesem Molekül keine Isomerisierung als Konkurrenz zur Rekombination stattfindet, kann auf die Dissoziation neben dem Käfigausbruch nur geminale Rekombination folgen.

6.6 Photodynamik von Iodmethan

Zur Photodynamik von Iodmethan wurden Pump/Probeexperimente in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurde CH_3I in der Absorptionsbande bei 260 nm angeregt und mit dem Probepuls ein breites Spektrum vom UV bis in den IR-Bereich abgedeckt.

6.6.1 Bildung von CTTS-Komplexen

Für Messungen von CH_3I nach Anregung bei etwa 260 nm in Methanol, Acetonitril, Methylcyclohexan und *n*-Perfluorhexan als Lösungsmittel wurde der Probepuls im Bereich von 280–380 nm variiert. Dabei zeigt sich für die meisten Messungen ein sehr ähnliches Absorptionszeitprofil (s. Abbildung 5.33), nach einem von der Zeitauflösung begrenzten Anfangspeak fällt die Absorption auf ein Plateau ab und ändert sich bis zu einer Verzögerungszeit von 200 ps (maximal gemessene Verzögerungszeit) nicht mehr.

Der intensive Anfangspeak ist dabei zum größten Teil einem Lösungsmittelsignal zuzuschreiben. Messungen des reinen Lösungsmittels (s. Abbildung 5.40) zeigen eine starke von der Zeitauflösung begrenzte Absorption, welche zu kürzeren Wellenlängen hin zunimmt und auf nichtlineare kohärente Prozesse (wie z. B. Zwei-Photonen-Absorption, Kerr-Effekt u.ä.) im Lösungsmittel zurückzuführen ist.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, dissoziiert CH_3I nach Anregung bei 260 nm in ein CH_3 -Radikal und ein Iodatom:



Die Absorptionsbande von CH_3 als primären Photoprodukt liegt bei etwa 215 nm (s. Abbildung 3.10). Für die im Bereich von 280–380 nm gemessene bis zu 200 ps konstante Absorption muß demnach eine andere Spezies verantwortlich sein. Eine denkbare Möglichkeit ist dabei die schnelle Bildung eines CT-Komplexes (< 200 fs) aus einem Iodatom und einem Lösungsmittelmolekül:



Die Bildung und die Absorptionsspektren solcher CT-Komplexe (s. Abschnitt 6.1.2) wurden bereits für viele Lösungsmittel-Iod CT-Komplexe in der Literatur beschrieben [190,191]. Diese Komplexe werden häufig als *charge-transfer to solvent*-Komplexe (CTTS)

Molekül	Ionisierungspotential / eV
Acetonitril	12,2
Methanol	10,84
Methylcyclohexan	9,62
<i>n</i> -Perfluorhexan	k. A.

Tabelle 6.4: Ionisierungspotentiale der verwendeten Lösungsmittel nach NIST Chemistry Webbook [193]

bezeichnet. Die entsprechenden Spektren der CT-Komplexe aus Iod mit Methanol, Acetonitril und Methylcyclohexan sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß das Maximum des CT-Übergangs mit höherem Ionisierungspotential (s. Tabelle 6.4) zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist (s. Gleichung 6.2). Die genaue Struktur der Absorptionsspektren läßt sich anhand der vorgenommenen Messungen (s. Spektren in Methanol (Abbildung 5.34), Methylcyclohexan (Abbildung 5.34) und Acetonitril (Abbildung 5.37)) nicht auflösen, dafür ist der gemessene Wellenlängenbereich von 280–380 nm zu klein und die spektrale Auflösung zu gering. Weiterhin ist eine Rekonstruktion von (zeitaufgelösten) Spektren anhand der gemessenen Absorptionszeitprofile fehlerbehaftet, da keine Normierung zum Ausgleich justageabhängiger Parameter vorgenommen werden kann. Eine Normierung auf den Anfangspeak wie es im Falle der Isomersignale (s. Abschnitt 5.2.2) durchgeführt wird, ist hier nicht zulässig, da der Anfangspeak zum größten Teil auf ein von der eigentlichen Reaktion unabhängiges Lösungsmittelsignal zurückzuführen ist. Deswegen wurde viel Wert auf eine gute Reproduktion der Versuchsparameter (Pumpenergie, Justage) gelegt, um die Vergleichbarkeit der Meßdaten zu gewährleisten.

Es zeigt sich anhand der Spektren der CTTS-Komplexe (s. Abbildung 6.25), daß diese im Wellenlängenbereich von 280–380 nm alle eine starke Absorption besitzen und somit der im UV-Bereich gemessenen transienten Absorption zugeordnet werden können. Die CT-Komplexe besitzen dabei eine hohe Stabilität, ihre charakteristische Absorption läßt sich noch auf einer Nanosekundenzeitskala beobachten [210].

Im Falle des *n*-Perfluorhexan als Lösungsmittel ist keine konstante Absorption nach dem Anfangspeak meßbar (s. Abbildung 5.38), welche einem CTTS-Komplex zugeordnet werden kann. Dieses Verhalten kann auf das hohe Ionisierungspotential des perfluorierten Lösungsmittels zurückgeführt werden. Zwar konnte kein Literaturwert für das Ionisierungspotential von *n*-Perfluorhexan gefunden werden, allerdings ist dieses Potential von fluorsubstituierten Molekülen im Vergleich zu unsubstituierten stark erhöht. So steigt das Ionisierungspotential von CH_3CN durch Perfluorierung zu CF_3CN von 12,2 eV auf 13,93 eV an. In der Reihe CH_3F (12,50 eV), CH_2F_2 (12,71 eV), CHF_3 (13,86 eV) und CF_4 (16,2 eV) zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Anstieg, für ein kurzketzigeres Perfluoralkan wie *n*-Perfluorbutan liegt das Ionisierungspotential bei 15,4 eV, so daß für *n*-Perfluorhexan mit einem Wert von etwas weniger als 15 eV zu rechnen ist.

Durch dieses hohe Ionisierungspotential wird ein Ladungstransfer und somit eine CT-Wechselwirkung zwischen *n*-Perfluorhexan und Iodatom verhindert. Anstelle der CT-Absorption tritt in den Absorptionszeitprofilen (s. Abbildung 5.39) ein negatives Signal

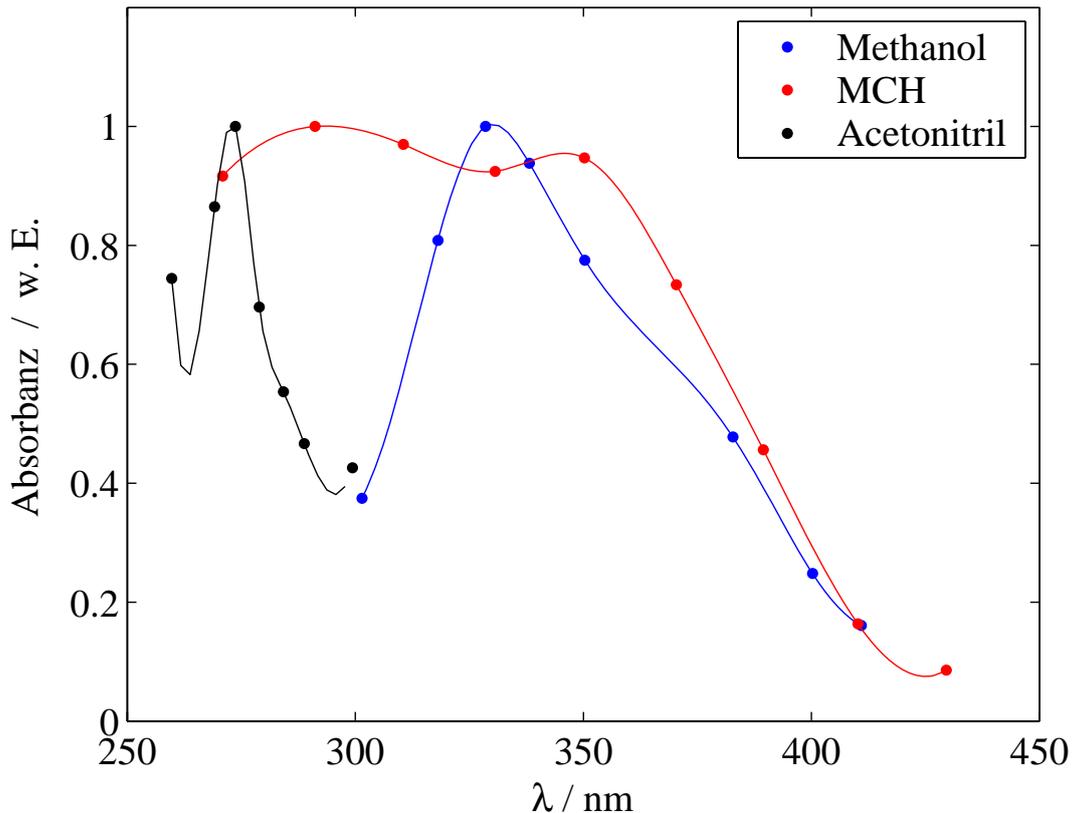


Abbildung 6.25: Normierte Absorptionsspektren von CTTS-Komplexen aus Iodat und Lösungsmitteln (Meßpunkte mit Interpolation der Literatur entnommen (Methanol [211], Methylcyclohexan [210], Acetonitril [212])

auf, möglicherweise ein Ausbleichen des Muttermoleküls nach Dissoziation. Allerdings nimmt dieses negative Signal zu längeren Wellenlängen hin zu und der Abfall verläuft innerhalb 6–10 ps. Da die Dissoziation des CH_3I sehr schnell ($\tau_{\text{diss}} < 200$ fs) ist, sollte ein Abfall, welcher auf eine Dissoziation zurückzuführen ist, innerhalb der Zeitauflösung von etwa 200 fs erfolgen. Desweiteren müßte ein Ausbleichsignal in Richtung Bande des Muttermoleküls größer werden.

Wenn der Ursprung des negativen Signales nicht auf das Ausbleichen infolge geminaler Rekombination zurückgeführt werden kann, dann bleibt noch die Möglichkeit der Emission aus einem langlebigen, besetzten Zustand. Allerdings sind die erreichbaren Zustände des CH_3I alle zu kurzlebig, um eine Emission über einen Zeitraum von bis zu 50 ps zu beobachten. Die *A*-Zustände, welche durch Ein-Photonen-Absorption besetzt werden, sind alle repulsiv mit einer Lebensdauer von < 200 fs. Die höheren Rydbergzustände $6s$ und $10s$, welche durch Zwei-Photonen-Absorption zugänglich sind, besitzen ebenfalls Lebensdauern von wenigen hundert Femtosekunden (s. Abschnitt 3.3) und kommen somit für die beobachtete Emission nicht in Betracht. Die Zeitkonstante des schnellen Abfalls (6–10 ps) liegt in der Größenordnung einer Käfigreaktion, was darauf hindeuten könnte, daß durch Photolyse generierte Radikale innerhalb des Käfigs zu neuen Produkten reagie-

ren, welche die Emission erklären könnten. Allerdings sind Reaktionen des CH_3 -Radikals als primären Photoprodukt mit den nahezu inerten Lösungsmittel *n*-Perfluorhexan sehr unwahrscheinlich. Neben der Reaktion von Iodmethan und seiner primären Photoprodukte kann weiterhin das verwendete Lösungsmittel für die beobachtete Dynamik verantwortlich sein. Um diese Möglichkeit zu überprüfen und einen Beitrag des Iodmethan auszuschließen, müssen weitere Pump/Probe-Experimente mit dem reinen Lösungsmittel *n*-Perfluorhexan durchgeführt werden.

6.6.2 Quantenausbeuten der CTTS-Komplexe

Da für einige CTTS-Komplexe (z. B. für Cyclohexan) die Extinktionskoeffizienten aus der Literatur bekannt sind, können die Quantenausbeuten der Komplexbildung abgeschätzt werden. Die Quantenausbeute Φ_{CTTS} berechnet sich wie folgt:

$$\Phi_{\text{CTTS}} = \frac{n_{\text{CTTS}}}{n_{\text{Ph}}} \quad (6.29)$$

Wobei n_{CTTS} die Menge an gebildeten CTTS-Komplexen und n_{Ph} die Anzahl, der in der Probe absorbierten Photonen ist. n_{CTTS} wird über das Lambert-Beer-Gesetz berechnet, während n_{Ph} über die Pulsenergie abgeschätzt wird. Für Φ_{CTTS} gilt somit folgender Zusammenhang:

$$\Phi_{\text{CTTS}} = \frac{4\Delta OD \pi r^2 N_A}{3n_{\text{Ph}} \epsilon} \quad (6.30)$$

ΔOD ist dabei die konstante Absorptionsstufe nach UV-Anregung, N_A die Avogadro-Zahl, ϵ der Extinktionskoeffizient bei der entsprechenden Wellenlänge und r der Fokusradius, welcher auf etwa $40 \mu\text{m}$ abgeschätzt wurde. Auf diese Weise lassen sich die Quantenausbeuten in Methylcyclohexan berechnen, für die anderen Lösungsmitteln wurden leider keine Extinktionskoeffizienten der CTTS-Komplexe gefunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt.

Die Quantenausbeuten Φ_{CTTS} liegen wellenlängenunabhängig bei etwa 0,1. Dabei ist jedoch zu beachten, daß dieser Wert anhand der relativ ungenauen Abschätzung des Fokusradius r_f fehlerbehaftet ist (s. Abschnitt 6.6.6) Die relativ geringe Quantenausbeute von 0,1 zeigt, daß nach Photodissoziation ein großer Teil der Photofragmente direkt aus dem Käfig ausbricht. Dafür spricht die im Vergleich zu anderen Polyhalogenmethanen relativ hohe kinetische Energie, welche die Photofragmente nach der Dissoziation besitzen (s. Abschnitt 3.4). Weitere relevante Konkurrenzreaktionen, welche die Quantenausbeute der CTTS-Komplexbildung mindern, sind die Zwei-Photonen-Absorption (s. Abschnitt 6.6.5) und die geminale Rekombination der primären Photofragmente nach Käfigeinfang (s. Abschnitt 6.6.7).

λ / nm	Φ_{CTTS}
320	0,093
330	0,115
340	0,106
350	0,088
360	0,099
370	0,106
380	0,115
$\overline{M}_{\Phi_{\text{CTTS}}}$	0,103

Tabelle 6.5: Quantenausbeuten der CTTS-Komplexbildung von CH_3I in Methylcyclohexan bei verschiedenen Probewellenlängen

6.6.3 Dynamik nach Zwei-Photonen-Absorption

Bei Verwendung eines Probestrahls im Wellenlängenbereich von 400–600 nm zeigen sich in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedliche Absorptionszeitprofile (s. Abbildung 5.41, 5.42 und 5.43). Deren Verlauf zeigt zu längeren Wellenlängen ($> 450 \text{ nm}$) einen Abfall in der Größenordnung von 30–50 ps (polare Lösungsmittel) bzw. 100–150 ps (Methylcyclohexan). In polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN und CH_3OH bleibt zudem ein konstanter *off-set* stehen, während in Methylcyclohexan die Absorption wieder komplett abfällt. Bei kürzeren Wellenlängen (um 400 nm) zeigt sich in polaren Lösungsmitteln nach dem kohärenten Anfangspeak ein negatives Signal, welches mit einer Zeitkonstanten von etwa 2 ps wieder relaxiert. Diese Emissionbande konnte in Acetonitril relativ gut aufgelöst werden, in Methanol konnten die Messungen nicht weit genug in den UV-Bereich ausgedehnt werden, um die komplette Bande abzubilden. Aus den gemessenen Absorptionszeitprofilen wurden zeitaufgelöste Spektren nach der bereits beschriebenen Methode rekonstruiert, diese sind in folgenden Abbildungen für Acetonitril (Abbildung 6.26), Methanol (Abbildung 6.27) und Methylcyclohexan (Abbildung 6.28) dargestellt. Dabei zeigt sich folgendes Bild: In Methanol und Acetonitril tritt deutlich eine Emissionsbande im Bereich 450–380 nm hervor, welche mit einer Zeitkonstanten von etwa 2 ps relaxiert. In Methylcyclohexan konnte eine negative Absorption und somit das Ausbilden einer Emissionsbande im Spektrum nicht beobachtet werden. Das zeitaufgelöste Absorptionsspektrum von Methylcyclohexan besteht aus zwei Banden, einer intensiveren bei 560 nm und einer schwachen bei 430 nm, diese fallen im Laufe von 200–250 ps wieder bis auf Null ab. Eine konstant bleibende Absorption zu späten Reaktionszeiten, wie sie in den polaren Lösungsmitteln oder nach Ausbildung von CTTS-Komplexen (s. Abschnitt 6.6.1) beobachtet werden konnte, fehlt in Methylcyclohexan. Der intensive Anfangspeak bei kurzwelligen Messungen ($< 450 \text{ nm}$) ist auf ein kohärentes Lösungsmittelsignal zurückzuführen.

Die Dynamik und Bandenstruktur, insbesondere im sichtbaren Probewellenlängenbereich, von CH_3I in Lösung ist auf den ersten Blick sehr ungewöhnlich. Vergleichbare Messungen aus der Literatur sind nicht bekannt, zudem sich die Arbeiten zu CH_3I auf die Gasphase bzw. das isolierte Molekül konzentrieren. Lediglich die Arbeiten von Poth

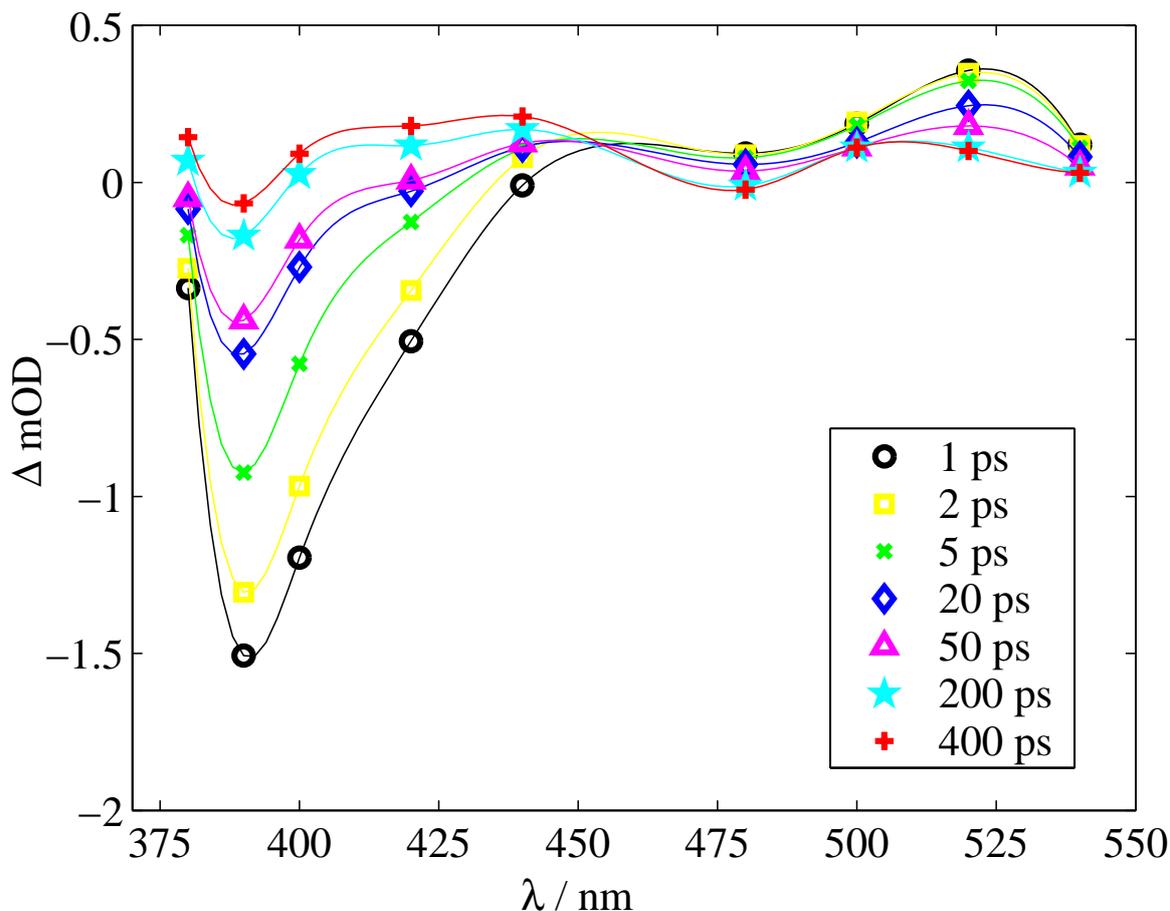


Abbildung 6.26: Rekonstruiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CH₃I in Acetonitril bei 265 nm Anregung

et al. [213] und Hopkins [163] sind insofern vergleichbar, da sie die Photodissoziationsdynamik von CH₃I in Clustern bzw. in Lösung betrachten. Dabei sind die Messungen von Hopkins allerdings auf eine Probewellenlänge von 213 nm beschränkt, welches der Absorptionsbande des CH₃-Radikals als primärem Photoprodukt entspricht (s. Abschnitt 3.4). Für die Dynamiken bei Probewellenlängen > 300 nm kann das CH₃ ebensowenig wie das Iodatome verantwortlich gemacht werden. Eine einfache Dissoziation in Iodatome und CH₃-Radikal kann demnach nicht für die beobachtete Dynamik verantwortlich sein, es müssen weitere Prozesse eine Rolle spielen.

Poth *et al.* [213] untersuchten die Photodissoziationsdynamik von CH₃I-Clustern bei 270 nm Anregung und einem intensiven Probestrahl bei 405 nm zur Erzeugung von Ionen, welche mit einem Massenspektrometer detektiert wurden. In ihrem Modell gehen sie von einer Zwei-Photonen-Anregung in den 10s-Rydberg-Zustand aus (s. Energiezustandsdiagramm 3.8), was zu einer schnellen Dissoziation des Moleküls führt. Innerhalb des Clusters ist es jedoch möglich daß die Fragmente durch den Käfigeffekt auf dem Potential des 6s-Rydberg-Zustands wieder rekombinieren. Das schwingungsheiße Rekombinationsprodukt relaxiert anschließend auf einer Pikosekundenzeitskala und geht danach in den disso-

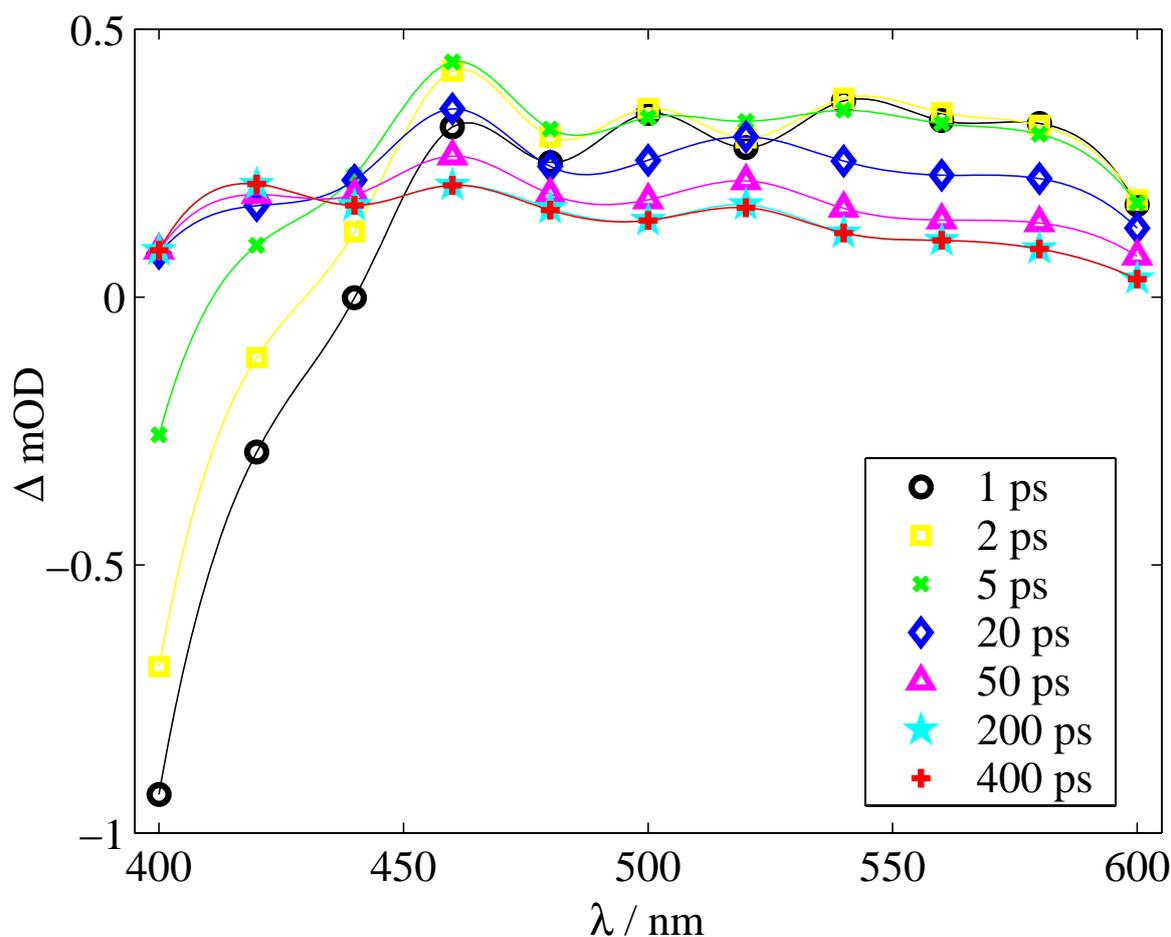


Abbildung 6.27: Rekonstruiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CH_3I in Methanol bei 255 nm Anregung

ziativen A -Zustand über, aus welchem die endültige Dissoziation nach etwa 60 ps erfolgt. Dieser Vorschlag eines Modells zur Photodissoziationsdynamik von CH_3I in Clusterumgebung ließe sich auf die Interpretation der transienten Absorptionssignale in Lösungsmittel übertragen. Im Falle einer Zwei-Photonenanregung in den $10s$ -Rydbergzustand wird dieser schnell dissoziieren (vergl. Lebenszeiten der Rydbergzustände). Die innerhalb des Käfigs auf dem $6s$ -Zustand rekombinierten Moleküle können durch den Probestrahl in ein höheres S_n -Niveau geprobt werden, dadurch steigt das Signal erst ein wenig innerhalb 1 ps an (Rekombination auf dem $6s$ -Potential) und fällt danach exponentiell ab. Dieses entspricht der Schwingungsenergielaxation der heißen Moleküle, welche am Boden des Potentialtopfes vom $6s$ -Zustand in den A -Zustand übergehen und dissoziieren.

Dabei weist das Modell von Poth *et al.* jedoch einige Unstimmigkeiten bei der Erklärung der Dynamik von CH_3I in Lösung auf. So fällt die Absorption im unpolaren Methylcyclohexan zwar wieder komplett ab, ist jedoch mit 100–150 ps um einiges langsamer als die von Poth beobachteten 60 ps. Desweiteren kann diese Relaxationszeit in Lösung wohl kaum auf Schwingungsenergietransfer zurückgeführt werden, da dieser im Vergleich zur

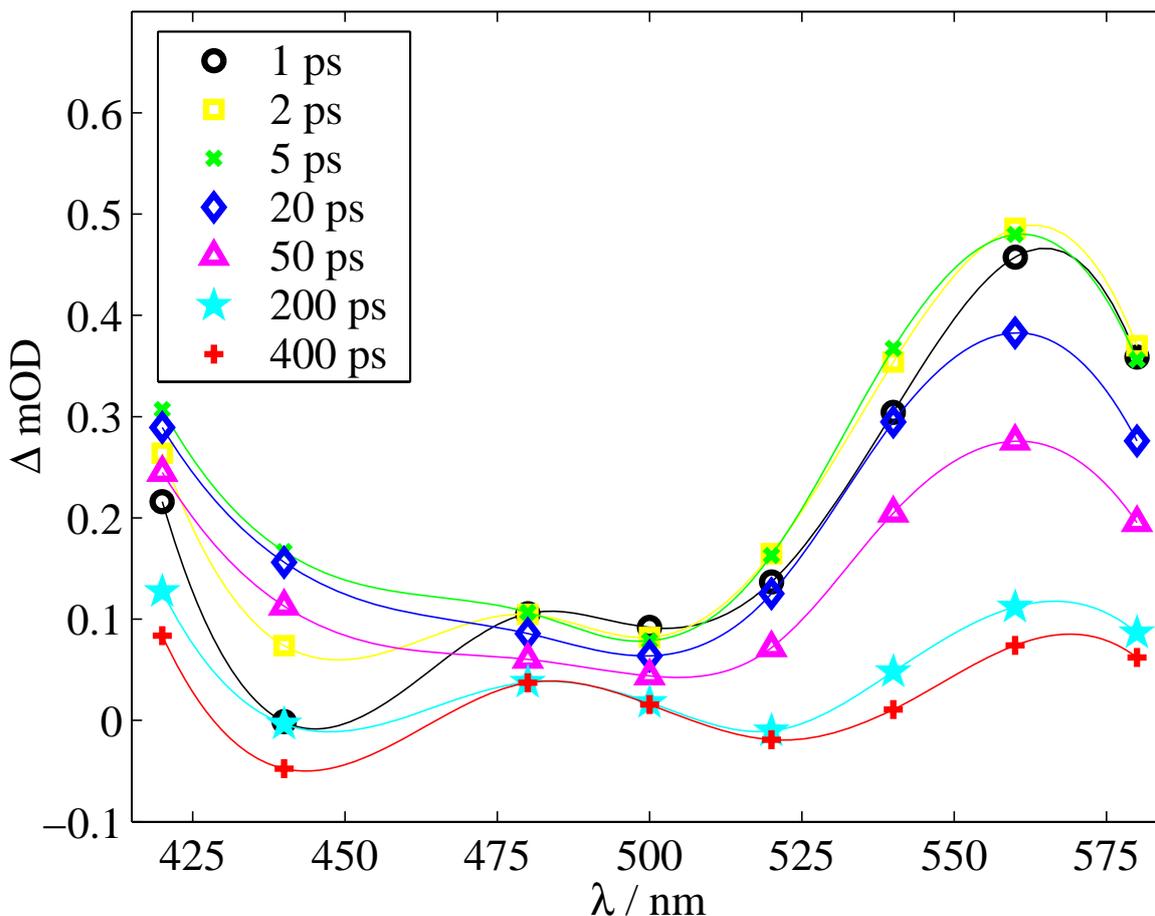


Abbildung 6.28: Rekonstruiertes zeitaufgelöstes Spektrum von CH_3I in Methylcyclohexan bei 265 nm Anregung

Clusterumgebung wesentlich schneller vonstatten gehen sollte. Für polare Lösungsmittel wie Methanol und Acetonitril kann das Modell von Poth ebenfalls keine zufriedenstellende Erklärung für das experimentell beobachtete Verhalten geben. So erklärt es in keiner Form die Anwesenheit einer Emissionsbande, desweiteren fällt die Absorption in diesen Lösungsmitteln zu langen Reaktionszeiten (> 100 ps) nie ganz auf Null ab. Dies würde bedeuten, daß der $6s$ -Rydbergzustand nach Schwingungsenergielaxation nicht entleert wird und damit eine sehr lange Lebenszeit besitzt (> 400 ps). Messungen der Lebenszeiten der Rydbergzustände von CH_3I zeigen jedoch, daß diese im Bereich von wenigen hundert Femtosekunden liegen (s. Abschnitt 3.3). Neben den bereits aufgezählten Rydbergzuständen spielen demnach andere Zustände möglicherweise eine Rolle.

Zur Klärung der Frage welche Zustände beteiligt sind, ist zuerst die Möglichkeit einer Mehr-Photonen-Absorption zu überprüfen, wie sie für CH_3I bereits oft beobachtet wurde. Dazu wurden intensitätsabhängige Messungen von CH_3I bei 255 nm Anregung und 400 nm Abfrage in Methanol durchgeführt. In diesem Wellenlängenbereich zeigt sich im zeitaufgelösten Spektrum des CH_3I die bereits angesprochene Emissionsbande. Die Ab-

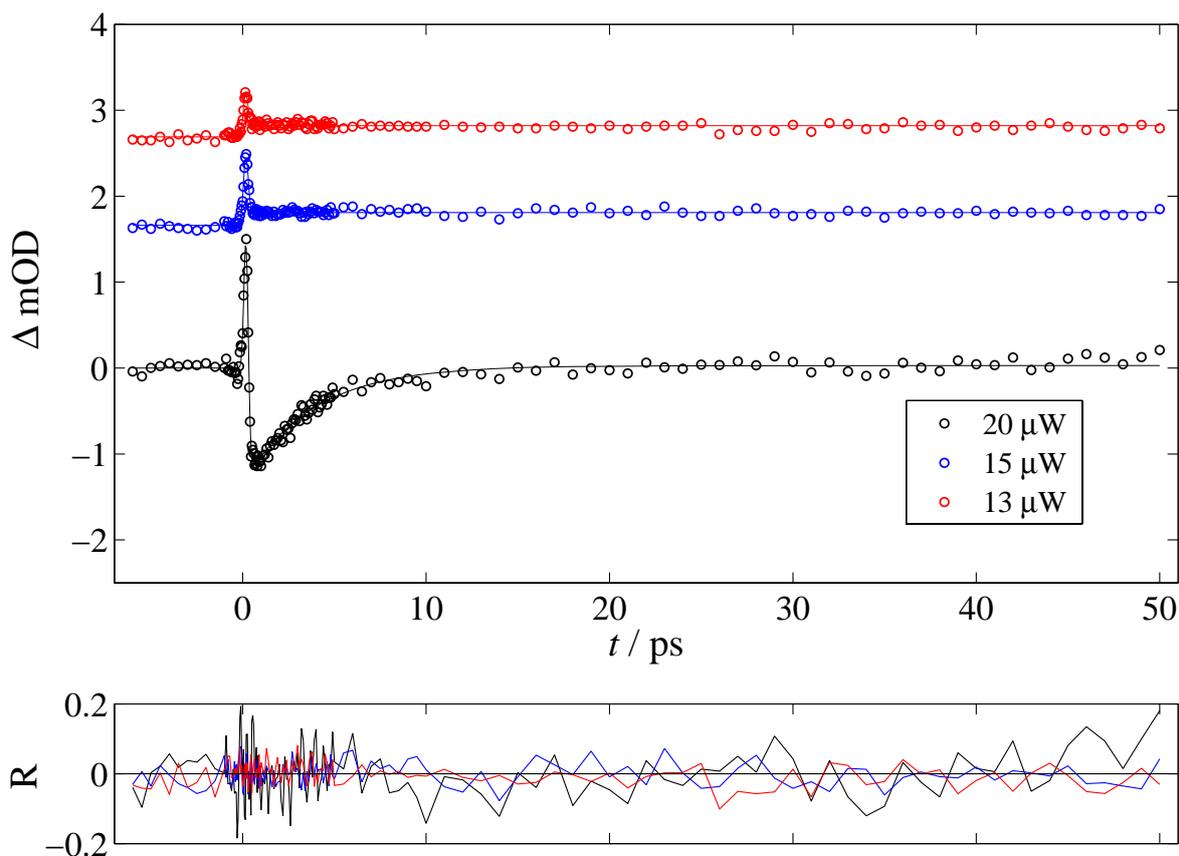


Abbildung 6.29: Intensitätsabhängigkeit der Absorptionszeitprofile von CH_3I in Methanol bei 260 nm Anregung und 400 nm Abfrage. Die Meßdaten bei 15 und $13 \mu\text{W}$ Pumpintensität sind zur besseren Übersicht verschoben dargestellt

sorptionszeitprofile bei einer Pumpintensität von 40, 30 und 26 nJ sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Dabei zeigt sich bei voller Anregungsintensität die bereits beobachtete negative Absorption, geringfügige Abschwächung (15 nJ) führt zu einem völlig anderen Bild. Anstelle der Emission tritt die bereits aus den UV-Spektren wohl bekannte Absorptionsstufe, die der Bildung eines CT-Komplexes aus Iodat und Lösungsmittel zugeordnet werden konnte (s. Abschnitt 6.6.1). Weitere Abschwächung der Pulsenergie auf 13 nJ zeigt ebenfalls eine Absorptionsstufe mit etwas geringerer Intensität.

Diese Messungen sind ein relativ eindeutiger Beleg für das Vorhandensein eines Zwei-Photonen-Prozesses bei hohen Anregungsintensität (um $20 \mu\text{W}$). Bei geringen Intensitäten überwiegt der Ein-Photonen-Prozess, welcher die schnelle Dissoziation in CH_3 -Radikal und Iodat zur Folge hat und zu einer schnellen Bildung des bereits erwähnten CTTS-Komplexes führt. Bei hohen Intensitäten kommt offenbar ein anderer Prozeß zum Tragen, da sich das Bild der Absorptionszeitprofile vollkommen ändert. Ein Blick auf das Energiezustandsdiagramm (s. Abbildung 3.8) identifiziert mögliche durch Mehrfach-Photonen-Absorption anregbare Zustände. Eine Anregungsphoton von 255 nm besitzt

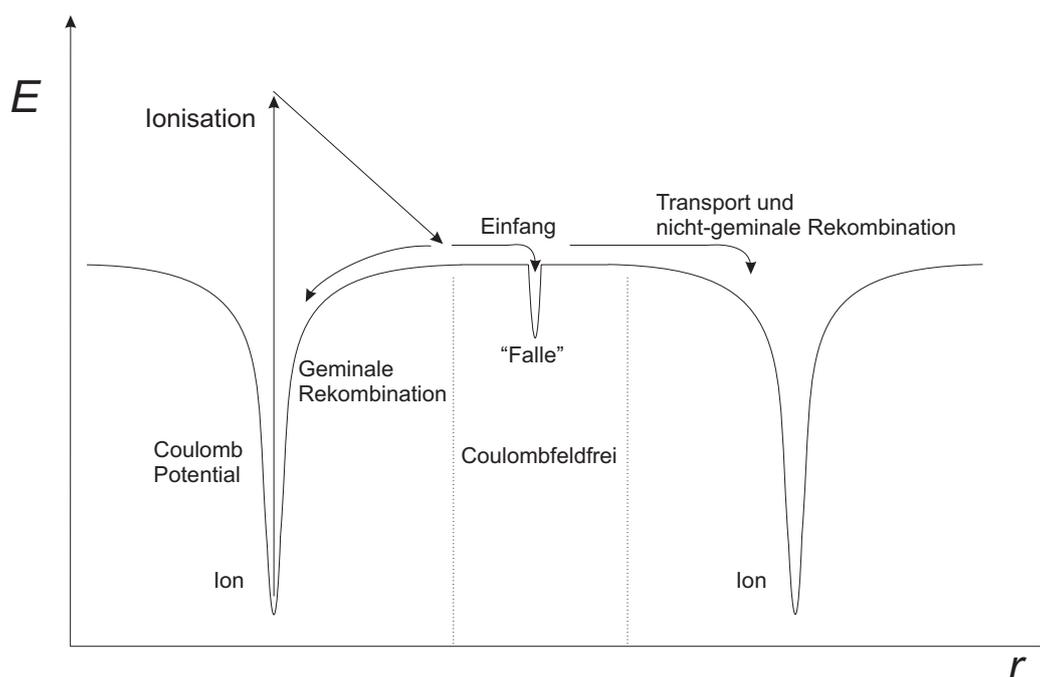


Abbildung 6.30: Dynamik des photogenerierten Elektrons in Lösung (nach Knoesel *et al.* [221])

eine Energie von 39215 cm^{-1} , bei einer Zwei-Photonenanregung sind somit Zustände bis 78430 cm^{-1} zugänglich. Hierfür kommt der bereits von Poth *et al.* [213] diskutierte $10s$ -Rydbergzustand als auch der Grundzustand des CH_3I^+ -Ions in Frage. In polaren Lösungsmitteln ist der ionische Grundzustand durch Solvatationseffekte energetisch abgesenkt und somit noch leichter zugänglich. Das CH_3I kann demnach durch Zwei-Photonen-Absorption direkt zu CH_3I^+ ionisiert werden und ein freies Elektron an das Lösungsmittel abgeben.

6.6.4 Dynamik des solvatisierten Elektrons

Erstmalig nachgewiesen wurde die Existenz von freien Elektronen in Lösung bereits im Jahre 1864 durch Beobachtung gelöster Elektronen in flüssigen Ammoniak [214]. Die Abgabe eines freien Elektrons nach Ionisation zieht eine weitere Dynamik durch Solvatation des Elektrons nach sich. Untersuchungen dieser Dynamik und der daran beteiligten Zustände wurden unter anderem von Barbara *et al.* [215], Turi *et al.* [216], Pepin *et al.* [217] oder Laenen *et al.* [218–220] vorgenommen.

Der generelle Verlauf der Photoionisation und Dynamik des freien Elektrons in Lösung ist in Abbildung 6.30 wiedergegeben. Nach der Ionisation (z. B. durch Zwei-Photonen-Anregung) ist das Elektron im Kontinuumszustand des Lösungsmittelleitungsbands delokalisiert, dieses „freie“ Elektron besitzt eine entsprechende kinetische Überschussenergie. Anschließend gibt es einen Großteil seiner kinetischen Energie sehr schnell (etwa 100–200 fs) an das Lösungsmittel ab. Wenn sich das freie Elektron nach der thermischen Äqui-

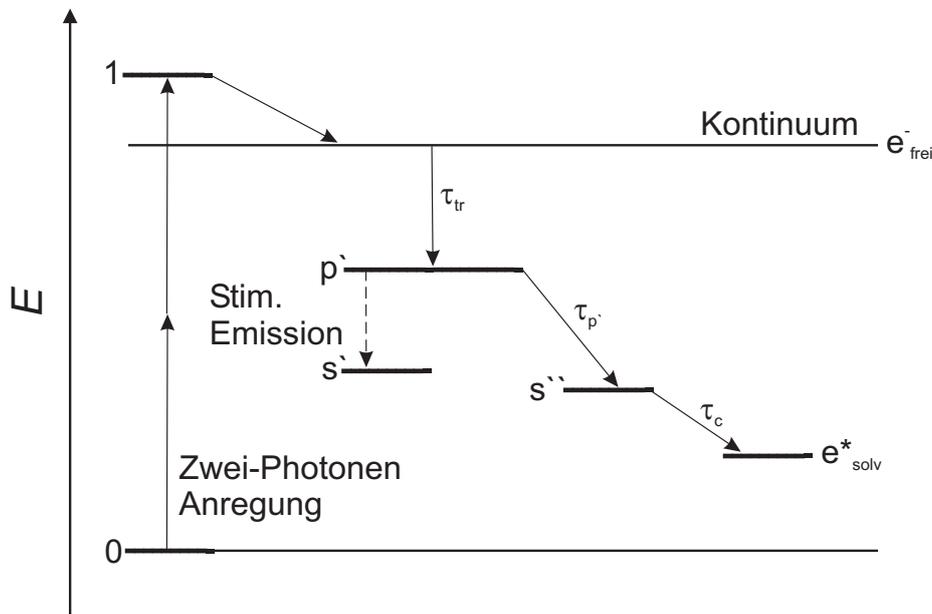
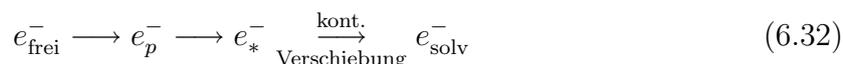


Abbildung 6.31: Energielevelschema des solvatisierten Elektrons nach Scheidt und Laenen [218]

librierung noch im Einflußbereich des Coulombpotential des ionisierten Muttermoleküls befindet, erfolgt geminale Rekombination. Ansonsten kann es in einem geeigneten Zustand des Lösungsmittels, in welchem die Lösungsmittelmoleküle zufällig elektrostatisch günstig für das Elektron angeordnet sind (in Abbildung 6.30 als „Falle“ gekennzeichnet), lokalisiert und damit „gefangen“ werden. Dort wird es vollständig solvatisiert und nach Diffusion im Lösungsmittel kann mit anderen Ionen eine nicht-geminale Rekombination erfolgen. Die Solvatisierung des Elektrons nach dem Einfang in Falle des Lösungsmittels verläuft über unterschiedliche Zustände, in der Literatur werden hierzu verschiedene Modelle diskutiert. Ein einfaches aus zwei Reaktionsschritten bestehendes Modell nach Eisenthal *et al.* [222] beschreibt die Solvatisierung wie folgt:



Dabei verläuft die Solvatation vom freien Elektron e_{frei}^- zum solvatisierten Elektron e_{solv}^- über einen Zwischenzustand e_*^- , welcher in der Form eines „nassen“ oder teilgelösten Elektrons aufgefaßt wird. Trotz erfolgreicher Anwendung des Zwei-Zustands-Modell auf viele Messungen zur Solvatation von freien Elektronen, lassen sich nicht alle experimentellen Daten mit diesem einfachen Modell aus zwei Zuständen erklären. Deswegen wird anstelle des schrittweisen Übergangs zwischen verschiedenen, unterscheidbaren Zuständen in der Literatur zudem die Existenz einer lokalisierten Spezies diskutiert [215], welche einer kontinuierlichen Verschiebung des Absorptionsspektrum zu kürzeren Wellenlänge im Laufe der Solvatation vollzieht. Im einem einfachen kinetischen Schema läßt sich dieses Verhalten wie folgt ausdrücken:



Dabei handelt es sich bei e_p^- um einen angeregten elektronischen Zustand (nach der allgemeinen Konvention als p -Zustand bezeichnet), welcher in den noch nicht vollständig solvatisierten elektronischen Grundzustand e_*^- (s -Zustand) relaxiert. Durch Abgabe der Überschussenergie erfolgt eine Aufheizung der ersten Lösungsmittelschale. Die Relaxation des e_*^- -Zustands wird durch Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle und somit der schrittweisen Solvatation erreicht. Diese Solvatation im elektronischen Grundzustand wird durch eine kontinuierliche spektrale Verschiebung an die experimentellen Daten angepaßt. Ein anderer Vorschlag zur Verbesserung des einfachen Zwei-Zustand-Modells ist seine Ergänzung um weitere transiente Zustände [218–220]. Dieser Ansatz mit verschiedenen diskreten Zuständen hat sich zur Interpretation der gesammelten Meßergebnisse als sinnvoll erwiesen. Das entsprechende Modell von Laenen *et al.* (s. Abbildung 6.31) soll deswegen hier kurz näher vorgestellt werden. Nach der Photoanregung befindet sich das Elektron im Kontinuumszustand, relaxiert und wird anschließend mit der Geschwindigkeitskonstante τ_{tr} (~ 100 fs) in einem geeigneten Zustand des Lösungsmittels „gefangen“. Dabei handelt es sich um den angeregten elektronischen Zustand p' mit dem korrespondierenden Grundzustand s' . Da der Grundzustand nicht populiert wird, besteht eine Besetzungsinversion und stimulierte Emission ist prinzipiell möglich. Nach der Relaxation des angeregten Zustands p' mit $\tau_{p'}$ in den modifizierten Grundzustand s'' muß noch eventuell vorhandene Überschussenergie der ersten Lösungsmittelschale abgeführt werden. Danach liegt das Elektron e^- im gelösten Zustand vor. Anschließend ist durch Diffusion der Elektronen im Lösungsmittel eine nicht-geminale Relaxation möglich.

6.6.5 Kurzzeitdynamik von Iodmethan nach Photoionisation in Lösung

Ein Blick auf die Kurzzeitdynamik (im Bereich 0–15 ps) von CH_3I in Methanol nach UV-Anregung mit Abfrage im VIS-Bereich (s. Abbildung 6.32) zeigt je nach Probewellenlänge ein unterschiedliches Verhalten. Im Bereich von 400–440 nm beobachtet man nach dem kohärenten Anfangspeak eine monoexponentiell abklingende Emission, die Relaxationszeiten liegen um 1,7 ps und sind in Tabelle 6.6 zusammengestellt. Lediglich die Messung bei 400 nm Probewellenlänge weicht mit einer Zeitkonstanten von 2,48 ps von den anderen ab. Bei Wellenlängen > 440 nm ist keine negative Absorption zu beobachten, nach dem kohärenten Anfangspeak steigt die Absorption monoexponentiell an, um danach wieder abzuklingen. Der Abfall findet im Laufe von etwa 30 ps statt und ist für den Kurzzeitbereich nicht weiter relevant. Die Anstiegszeiten liegen bei etwa 1,6 ps (s. Tabelle 6.6) und sind im Rahmen der Zeitauflösung von etwa 250 fs nicht von der Probewellenlänge abhängig, zumindest ist kein eindeutiger Trend in Bezug auf die Wellenlänge festzustellen. Der Vergleich der Zeitkonstanten des monoexponentiellen Anstiegs bei Wellenlängen > 460 nm mit der Zeitkonstante des Abklingens der Emission bei Messungen kürzerer Wellenlänge zeigt, daß diese mit 1,6 ps und 1,7 ps annähernd identisch sind. Dadurch liegt der

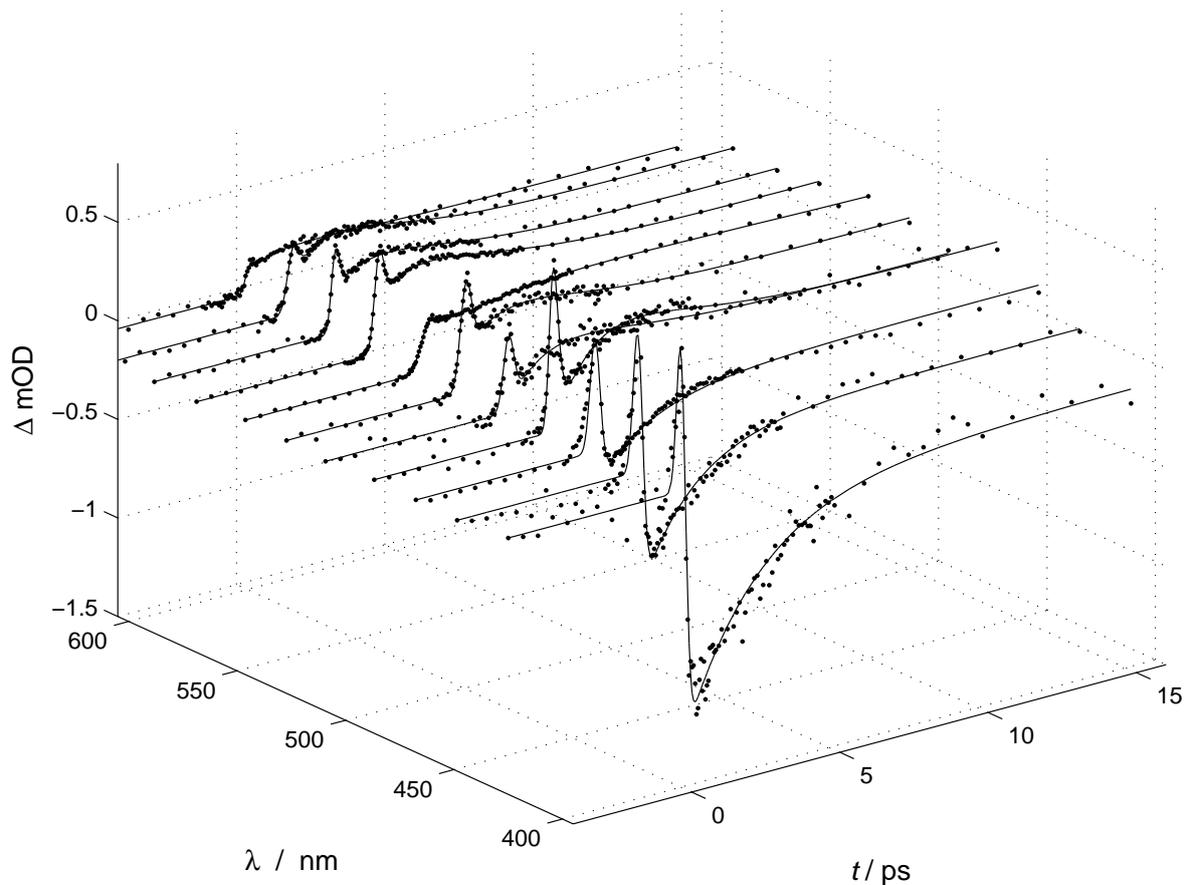


Abbildung 6.32: Kurzzeitdynamik von CH_3I in Methanol bei unterschiedlichen Probewellenlängen nach 260 nm Anregung

Verdacht nahe, daß sowohl die Zeitkonstanten des monoexponentiellen Anstiegs als auch die des Abklingens der Emission der Lebensdauer desselben Zustands zuzuordnen sind. In Acetonitril und Methylcyclohexan als Lösungsmittel zeigt sich ein sehr ähnliches Bild beim Vergleich der Zeitkonstanten. In Tabelle 6.6 sind die Anstiegszeiten für Acetonitril dargestellt, die Emission um 400 nm klingt dabei mit einer Lebenszeit von etwa 2,9 ps ab, während der exponentielle Anstieg im Bereich von 440–560 nm eine Zeitkonstante von etwa 2,5 ps aufweist. In Methylcyclohexan konnte keine Emissionsbande gemessen werden, da keine Messungen bei einer Probewellenlänge < 420 nm aufgrund eines sehr kleinen Signal/Rausch-Verhältnisses möglich waren. Die Absorptionszeitprofile bei einer Probewellenlänge > 420 nm weisen alle nach einem mehr oder weniger intensiven kohärenten Anfangspeak einen monoexponentiellen Anstieg mit einem anschließenden Abfall auf. Die Anstiegszeiten liegen wie in Tabelle 6.6 dargestellt um 2,0 ps, ein den Zeiten in Methanol und Acetonitril sehr ähnlicher Wert.

Dieses sehr ähnliche Verhalten aller drei Lösungsmittel legt den Schluß nahe, daß es sich überall um denselben Prozeß handelt. In allen Lösungsmitteln kann somit nach Photoanregung derselbe Produktzustand beobachtet werden. Dieser Zustand besitzt demnach eine Lebensdauer von etwa 1,6 ps in Methanol, 2,5 ps in Acetonitril und 2,0 ps in Me-

Methanol			Acetonitril			Methylcyclohexan		
λ / nm	τ_{Auf} / ps	τ_{cc} / fs	λ / nm	τ_{Auf}	τ_{cc} / fs	λ / nm	τ_{Auf} / ps	τ_{cc} / fs
600	1,67	269	540	2,36	291	580	1,88	161
580	1,48	359	520	2,57	253	560	2,37	413
560	1,59	260	500	2,28	462	540	2,04	423
540	1,70	300	480	2,46	435	520	2,09	401
520	1,87	429	$\overline{M}_{\tau_{\text{Auf}}}$	2,41		440	1,52	358
500	1,58	369	420	2,71	220	420	1,74	382
480	1,60	345	410	2,95	130	$\overline{M}_{\tau_{\text{Auf}}}$	1,94	
460	1,66	244	400	3,23	174			
$\overline{M}_{\tau_{\text{Auf}}}$	1,72		390	3,08	181			
440	1,51	328	380	2,86	417			
420	1,77	313	$\overline{M}_{\tau_{\text{Emis}}}$	2,97				
400	2,48	293						
$\overline{M}_{\tau_{\text{Emis}}}$	1,64							

Tabelle 6.6: Zeitkonstanten des schnellen exponentiellen Anstiegs von CH_3I in Methanol, Acetonitril und Methylcyclohexan. Die Abklingzeiten der Emission sind durch die vertikale Linie abgetrennt

thylcyclohexan. In den polaren Lösungsmitteln kann zudem eine stimulierte Emission mit fast derselben Lebensdauer beobachtet werden. Was bedeutet, daß der besetzte Produktzustand energetisch über einem anderen schwächer besetzten Zustand liegen muß, um stimulierte Emission bei etwa 400 nm zu ermöglichen. Anschließend relaxiert er in einen anderen Zustand, welcher eine Absorption bei 460–600 nm zeigt. Anhand dieser experimentellen Befunde kann ausgeschlossen werden, daß vorrangig eine einfache Dissoziation in ein CH_3 -Radikal und ein Iodatome stattfindet. Diese primären Photofragmente besitzen keinerlei Absorptionsbanden im gemessenen Probewellenlängenbereich. Wie in Abschnitt 6.6.1 bereits diskutiert, ist im Fall der Messungen von CH_3I mit sichtbaren Probewellenlängen von einer Zwei-Photonen-Absorption auszugehen. Im Falle einer möglichen Zwei-Photonen-Ionisation entsteht neben dem CH_3I^+ -Kation ein freies Elektron. Dieses freie Elektron kann als hauptverantwortliche Spezies für die Kurzzeitdynamik der beobachteten Absorptionszeitprofile identifiziert werden.

Wie in Abschnitt 6.6.4 beschrieben, liegt das Elektron nach Photoionisation zuerst als freies Elektron vor, bevor es innerhalb 100 fs in einem geeigneten Zustand des Lösungsmittels gefangen wird. In Abbildung 6.33 sind die transienten Absorptionsspektren der verschiedenen elektronischen Zustände während der Solvation in Methanol dargestellt. Das freie Elektron besitzt ein sehr breites Absorptionsspektrum, welches für nahezu alle gemessenen Probewellenlängen seinen Teil zur Absorption beiträgt. Somit setzt sich der Anfangspeak aus der Absorption des freien Elektrons vor Einfang in eine „Falle“ des Lösungsmittels und einem kohärenten Lösungsmittelsignal zusammen. Nach dem Einfang des Elektrons befindet es sich in einem angeregten Zustand p' , dieser liegt über einem unbesetzten Grundzustand s' . Dadurch kann stimulierte Emission in der Probe angeregt werden, die Emissionsbande liegt bei etwa 400 nm in Methanol und Acetonitril. In

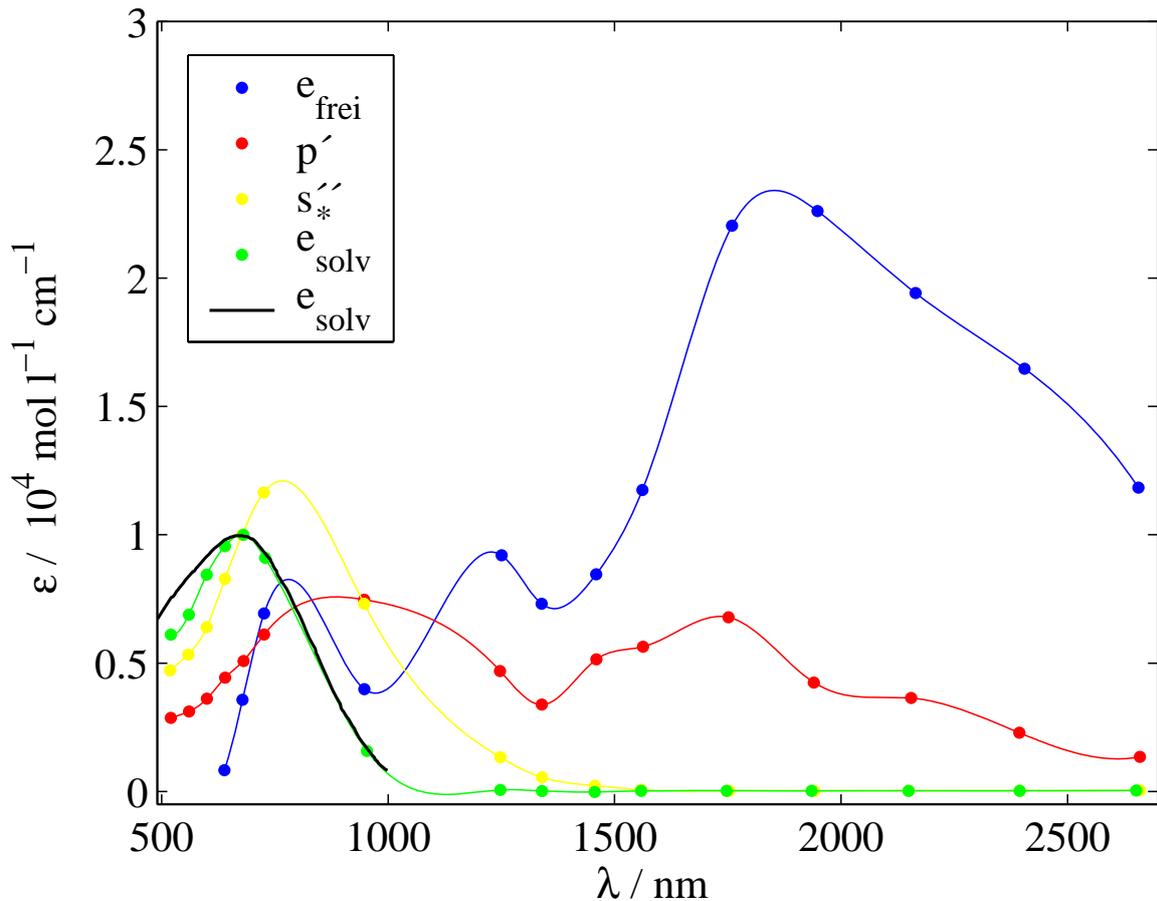


Abbildung 6.33: Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons und seiner transienten Zustände in Methanol [218]

Methylcyclohexan wird die stimulierte Emission nicht beobachtet, dieses könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Messungen aufgrund des geringen Signal/Rauschverhältnis nicht weit genug in den UV-Bereich ausgedehnt wurden. Die andere Möglichkeit ist, daß die in Methylcyclohexan hervorgerufene Besetzungsinversion zwischen p' und s' -Zustand nicht ausreicht. Nach Photoionisation muß das Elektron zuerst aus dem Bereich des Coulombpotential des Kations ausbrechen (s. Abbildung 6.30) bevor es zum freien Elektron werden kann. Methylcyclohexan besitzt eine um den Faktor 15 kleinere relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r (Methylcyclohexan: $\epsilon_r = 2,07$, Methanol: $\epsilon_r = 32,63$, Acetonitril: $\epsilon_r = 37,5$), die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und dem Gegenion sind somit auch um diesen Faktor weitreichender. Ein Maß für die Reichweite des Coulombpotential ist der sogenannte Onsager-Radius r_{Ons} . Dieser beschreibt die Entfernung r_{Ons} , bei welcher die separierende, diffusionsbedingte Kraft und die rücktreibende, durch Coulombanziehung des Gegenion bedingte Kraft gleich groß sind. Der Onsager-Radius berechnet sich nach:

$$r_{\text{Ons}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (6.33)$$

Dabei beträgt r_{Ons} für Methanol 1,7 nm, für Acetonitril 1,5 nm und der entsprechende Wert für Methylcyclohexan ist 27,4 nm. Die Separation der Ionen nach Photoionisation hängt in erster Linie von der Überschußenergie des freien Elektrons ab, eine typische Größenordnung sind 4–6 nm wie Messungen unter vergleichbaren Bedingungen für Hexan als Lösungsmittel ergeben haben [223–225]. Die anfängliche Separation ist somit zumindest in Methylcyclohexan geringer als r_{Ons} , was die Wahrscheinlichkeit der direkten geminalen Rekombination erhöht. Dadurch ist der Anteil der Elektronen, die als freie Ladungsträger in Lösung gehen, wesentlich kleiner und die daraus resultierende Besetzungsinversion zwischen p' und s' -Zustand somit möglicherweise so gering, daß keine stimulierte Emission gemessen werden kann.

Der nach dem Einfang des Elektrons besetzte p' -Zustand relaxiert mit der Zeitkonstanten $\tau_{p'}$. Diese Zeitkonstante kann sowohl für das Abklingen der stimulierten Emission in Methanol und Acetonitril als auch für den monoexponentiellen Anstieg bei längeren Wellenlängen in allen drei Lösungsmitteln gemessen werden (s. Tabelle 6.6). Wie in Abbildung 6.33 ersichtlich, ist das transiente Absorptionsspektrum des s'' -Zustands im Vergleich zu dem vom p' -Zustand zu kürzeren Wellenlängen verschoben, woraus der monoexponentielle Anstieg im Wellenlängenbereich 440–600 nm resultiert. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Zeitkonstante von 1,6–2,5 ps mit bereits in der Literatur veröffentlichten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung. So berechneten Rossky *et al.* die Lebenszeitverteilung des p' -Zustands in Methanol mit Hilfe von nicht-adiabatischen MD-Simulationen zu 0,4–4,3 ps, wobei die durchschnittliche Lebenszeit bei etwa 2,05 ps lag [226]. Experimentelle Untersuchungen von Laenen *et al.* [218] ergaben eine Relaxationszeit des p' -Zustands in Methanol von 4,3 ps, diese Messungen waren allerdings auf Probewellenlängen > 500 nm beschränkt und konnten nicht die stimulierte Emission aus dem p' - in den s' -Zustand beobachten. Weitere experimentelle Daten in Methanol von Pepin *et al.* [217] zeigen eine wellenlängenabhängige Relaxationszeit von 0,4–4 ps, Eisenthal *et al.* bestimmten $\tau_{p'}$ zu 7,1 ps [222]. Für Acetonitril und Methylcyclohexan konnten keine vergleichbaren Daten gefunden werden, für diese Lösungsmittel existieren nur wenige Untersuchungen zur Solvationsdynamik von freien Elektronen.

Die meßbare stimulierte Emission aus dem p' -Zustand zeigt, daß die Relaxation von p' -Zustand nicht in seinen korrespondierenden Grundzustand s' erfolgt, da in diesem Fall die Besetzungsinversion nicht aufrecht erhalten werden könnte. Der p' -Zustand relaxiert somit in einen anderen Zustand, den modifizierten Grundzustand s'' . Der Unterschied zwischen s'' -Zustand und s' -Zustand liegt in erster Linie in ihrer Solvensumgebung. Nach Kimura *et al.* [215] erfolgt eine schrittweise Solvation durch Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle. Pepin *et al.* [217] unterscheidet die beiden Zustände als einen „schwach gebundenen“ und einen „stark gebundenen“ Zustand. Generell wird dabei dem ersten Zustand s' ein nur teilweise gelöstes Elektron zugeordnet, während im s'' -Zustand die Solvation durch Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle weitgehend abgeschlossen ist.

Die vom Elektron abgeführte Überschußenergie trägt zur Aufheizung der ersten Lösungsmittelschale bei, Laenen *et al.* [218] unterscheiden die beiden Zustände s' und s'' anhand der lokalen Temperatur innerhalb der ersten Lösungsmittelschalen. Das Abführen dieser Überschußenergie durch Relaxation des Lösungsmittels hat eine weitere Dynamik zur Folge. Im vollständig relaxierten s'' -Zustand liegt das Elektron schlußendlich in seiner gelösten Form e_{solv}^- vor. Dabei erfolgt eine weitere spektrale Blauverschiebung von s'' zu e_{solv}^- wie in den Spektren von Abbildung 6.33 ersichtlich ist. Diese Langzeitdynamik erfolgt auf einer Pikosekundenzeitskala und wird im folgenden Abschnitt 6.6.6 diskutiert.

6.6.6 Diffusive und nicht-diffusive Rekombination solvatisierter Elektronen und Kationen

Die Langzeitdynamik (Piko- bis Nanosekundenbereich) von Iodmethan nach Photoionisation ist in erster Linie durch Schwingungsenergielaxation und geminale Rekombination von freien Elektronen und Kationen geprägt. Nach Besetzung des s'' -Zustands muß dieser noch die vorhandene Überschußenergie des Elektrons durch Relaxation ans Lösungsmittel abführen. Dabei vollzieht das Elektron auf dem Weg zum vollständig solvatisierten Zustand e_{solv}^- eine weitere spektrale Blauverschiebung, wie anhand von Abbildung 6.33 zu sehen ist. Im sichtbaren Bereich von 460–700 nm steigt die Absorption im Laufe der Solvatisierung des Elektron demnach an. Allerdings ist bei den im sichtbaren Bereich gemessenen Absorptionszeitprofilen (s. Abbildung 5.41, 5.42 und 5.43) kein Anstieg der Absorption zu beobachten. Nach dem monoexponentiellen Anstieg mit einer Zeitkonstante um 2 ps (s. Abschnitt 6.6.5) fällt die Absorption bei allen Wellenlängen > 460 nm in Methylcyclohexan innerhalb mehrerer hundert Pikosekunden ab, in Methanol und Acetonitril erfolgt dieser Abfall schneller (innerhalb einiger zehn Pikosekunden). Dabei bleibt in Methanol und auch in Acetonitril ein konstanter *end off-set* stehen, während in Methylcyclohexan die Absorption wieder nahezu auf Null abfällt. Das Absorptionsspektrum des gelösten Elektron zeigt in diesem Wellenlängenbereich (460–600 nm) allerdings eine ausgeprägte Absorption (s. Abbildung 6.33), dem Abfall der Absorption muß demnach ein Abklingen der Konzentration der solvatisierten Elektronen zugrunde liegen. Ein möglicher Grund für den Abfall der Absorption könnte die diffusionsgesteuerte Rekombination der solvatisierten Elektronen mit entsprechenden Kationen sein. Dabei findet diese Rekombination in Methylcyclohexan nahezu vollständig statt, da die Absorption im Laufe der Zeit komplett auf Null abfällt, während der konstante *end off-set* in Methanol und Acetonitril dafür spricht, daß ein signifikanter Teil der gelösten Elektronen nicht auf der beobachteten Zeitskala rekombiniert. Eine nicht-geminale Rekombination der Ladungsträger nach Photoionisation in Hexan und Cyclohexan auf einer Pikosekundenzeitskala wurde beispielsweise von Knoesel *et al.* [221] durch zeitaufgelöste Terahertzspektroskopie gemessen.

Diffusive Rekombination in unpolaren Lösungsmitteln

Die Modellierung der nicht-geminalen Rekombination erfolgt durch eine homogene, diffusionskontrollierte Reaktion von zwei verschiedenen geladenen Ionen. Dabei rekombiniert das freie Elektron mit einem Kation:



Bei der Reaktion handelt es sich um eine Kinetik 2. Ordnung, welche dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{\delta n(t)}{\delta t} = -kn^2(t) \quad (6.35)$$

gehört. Dabei ist $n(t)$ die Menge an solvatisierten Elektronen in Abhängigkeit von der Zeit, k die Geschwindigkeitskonstante. Auf der rechten Seite der Gleichung wird das Produkt aus Kation- und gelöster Elektronendichte aufgrund der Ladungserhaltung mit dem Quadrat der Elektronendichte ersetzt. Diese Differentialgleichung kann folgendermaßen gelöst werden:

$$\frac{n(t)}{n(0)} = \frac{1}{1 + kn(0)t} \quad (6.36)$$

Dabei ist $n(0)$ die anfängliche Dichte an freien Elektronen nach der Photoionisation. Die Geschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung unter bestimmten Randbedingungen, eine exemplarische Lösung findet sich bei Hummel [227]. Findet zusätzlich zur Diffusion eine elektrostatische Wechselwirkung statt, muß man die Diffusionsgleichung um das entsprechende Potential $V(r)$ der Wechselwirkung ergänzen. Ausgehend von den Fick'schen Gesetzen der Diffusion ergibt sich somit für den stationären Zustand einer solchen Reaktion:

$$\frac{dc_i}{dt} = D_i \left(\frac{dc_i}{dr} + \frac{c_i}{k_B T} \frac{dV(r)}{dr} \right) \quad (6.37)$$

Mit der Startbedingung $c_i(r = \infty) = c_0$ und der Smoluchowski-Randbedingung, daß jeder Stoß reaktiv ist, läßt sich die Differentialgleichung folgendermaßen lösen:

$$k = 4\pi D_{AB}\beta \quad (6.38)$$

Dabei ist β :

$$\beta = \left[\int_R^\infty e^{V(r)/k_B T} r^{-2} dr \right]^{-1} \quad (6.39)$$

Für zwei jeweils mit der Elementarladung e unterschiedlich geladene Spezies A und B beträgt $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r r$. Durch Integration der Gleichung 6.39 erhält man für β :

$$\beta = \frac{r_{\text{Ons}}}{1 - e^{-r_{\text{Ons}}/R}} \quad (6.40)$$

r_{Ons} ist dabei der Onsager-Radius (s. Gleichung 6.33). Durch Einsetzen von Gleichung 6.40 in Gleichung 6.38 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k :

$$k = \frac{4\pi D_{\text{AB}} r_{\text{Ons}}}{1 - e^{-r_{\text{Ons}}/R}} \quad (6.41)$$

In einem unpolaren Lösungsmittel wie Methylcyclohexan ist r_{Ons} wesentlich größer als der Kontaktabstand R (s. Abschnitt 6.6.5), die Gleichung kann somit noch weiter zu

$$k = 4\pi D_{\text{AB}} r_{\text{Ons}} \quad (6.42)$$

vereinfacht werden. D_{AB} ist der wechselseitige Diffusionskoeffizient von solvatisierten Elektronen und Kation in Lösung. Da das Kation im Vergleich zum Elektron wesentlich unbeweglicher ist, kann man D_{AB} allein aus der Beweglichkeit des Elektrons μ_e berechnen:

$$D_{\text{AB}} = \frac{\mu_e k_B T}{e} \quad (6.43)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 6.33 und Gleichung 6.43 in Gleichung 6.42 vereinfacht sich die Berechnung von k zu:

$$k = \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} \mu_e \quad (6.44)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k hängt somit nur von der Elektronenbeweglichkeit μ_e und ϵ_r als Lösungsmittelparameter ab.

Messungen zur durchschnittlichen Beweglichkeit μ_e von Elektronen in Lösung (z. B. durch Radiolyse, Radikalfängermethoden oder Leitfähigkeitsmessungen) finden sich in der Literatur. Da allerdings kein Wert für Methylcyclohexan und Acetonitril gefunden werden konnte, mußte μ_e für Methylcyclohexan in erster Näherung durch den entsprechenden Wert von Cyclohexan ersetzt werden. Für die durchgeführte kinetische Modellierung wurde dabei nun mit μ_e in Cyclohexan $\mu_{\text{Cyc.Hex.}} = 0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\mu_{\text{MeOH}} =$

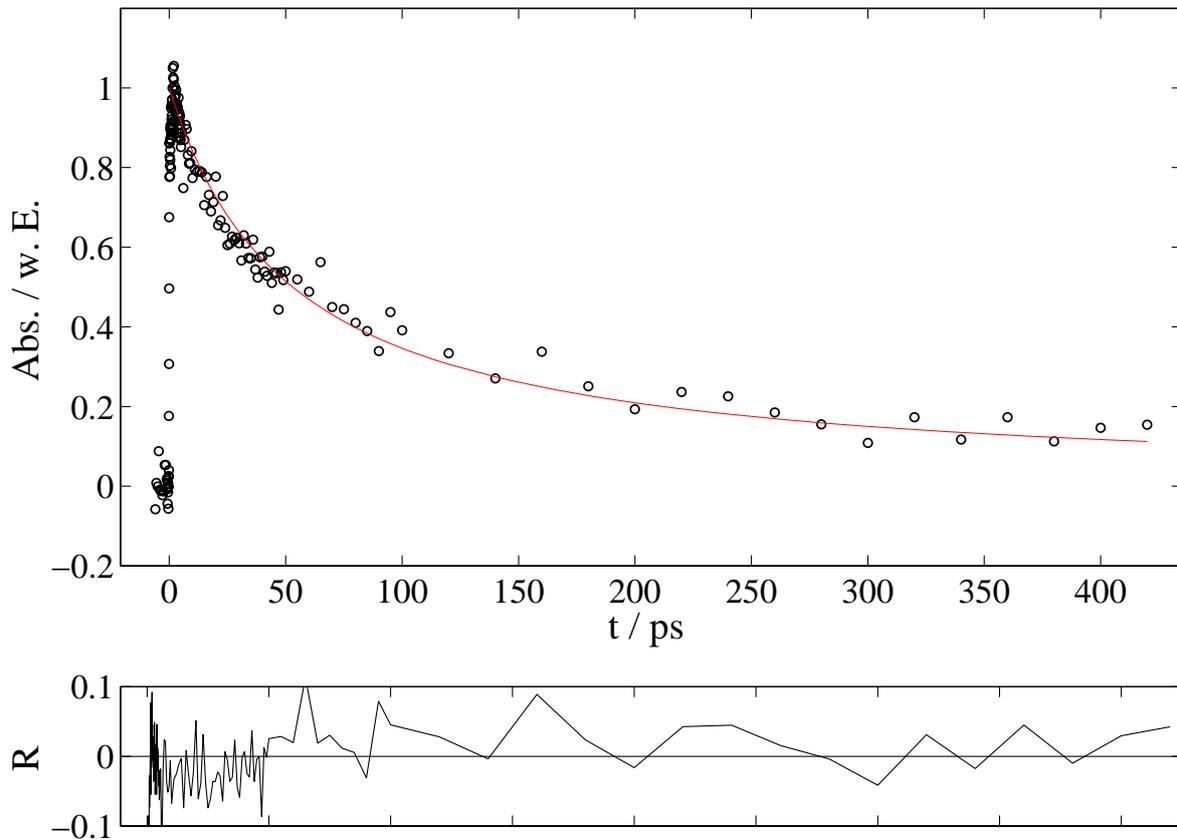


Abbildung 6.34: Kinetische Modellierung eines Absorptionszeitprofils von CH_3I in Methylcyclohexan bei 265 nm Anregung und 580 nm Abfrage

$5,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Methanol gerechnet [228]. Wie aus Gleichung 6.36 ersichtlich hängt die zeitabhängige Rekombination in hohem Maße von der Anfangskonzentration $n(0)$ der freien Elektronen ab. Da diese experimentell nicht zugänglich war, muß sie für die durchgeführten Messungen abgeschätzt werden. Die Pulsenergie bei 265 nm Anregung betrug etwa $E_{\text{Puls}} = 40 \text{ nJ}$. Die Anfangskonzentration der freien Elektronen berechnet sich nun aus der Anzahl Photonen pro Puls und dem Fokusbildungsvolumen, in denen die Photoelektronen generiert werden. Dabei erzeugen zwei Photonen ein Elektron, für diesen nicht-linearen Prozeß wird in erster Näherung eine Effizienz von etwa $\Phi = 0,25$ angenommen

$$n(0) = \frac{3E_{\text{Puls}}\Phi}{h\nu 4\pi r^3 2} \quad (6.45)$$

Der Durchmesser des Pumpfokus wird zu etwa $50 \mu\text{m}$ abgeschätzt, damit ergibt sich eine Photonendichte von etwa $8 \times 10^{23} \text{ Photonen m}^{-3}$ was einer Anfangselektronenkonzentration $n(0)$ von etwa $1 \times 10^{23} \text{ e m}^{-3}$ entspricht.

Mit diesem Wert kann nun die diffusiv gesteuerte Rekombination von solvatisierten Elektronen mit den entsprechenden Kationen im relevanten Zeitbereich von 0–500 ps simu-

liert werden. Zum Vergleich wurde eine typische Messung von CH_3I in in Methylcyclohexan bei 580 nm, also zentriert auf der Bande des solvatisierten Elektrons, herangezogen. Diese Messung wurde dazu um den *off-set* korrigiert und auf ihren Peak normiert. Simulation und Messung sind in Abbildung 6.34 dargestellt und zeigen eine relativ gute Übereinstimmung. Dabei ist allerdings zu beachten, daß einige der gemachten Näherungen mit großen Unsicherheiten versehen sind. So kann der Fokusradius r_f nur grob über Fokussierung durch verschiedene Blenden mit unterschiedlichen Radien eingegrenzt werden, desweiteren sind keine näheren Informationen über die Effizienz der Zwei-Photonen-Ionisierung verfügbar. Die abgeschätzten 25 v. H. stellen dabei nur einen Erfahrungswert über nicht-lineare optische Prozesse dar. Weiterhin läßt diese Abschätzung keinen Raum für die primäre geminale Rekombination der Ladungsträger vor Abschluß der Solvation. Dadurch wird die Anfangskonzentration $n(0)$ verringert und der Abfall verläuft langsamer.

Nichtsdestotrotz läßt sich mit der Modellvorstellung einer nicht-geminalen diffusiven Rekombination der Abfall der Absorption in Methylcyclohexan zu späten Reaktionszeiten sehr gut simulieren. Die Energierelaxation der aufgeheizten Lösungsmittelschale, wie sie von anderen Arbeitsgruppen beobachtet wurde [218], ist möglicherweise von dieser Dynamik überdeckt und deswegen nicht beobachtbar. Trotz dieser Einschränkungen ist die Übereinstimmung zwischen simulierter Kurve und Meßdaten relativ gut, daß von einer diffusiv gesteuerten Rekombination als vorherrschenden Prozeß im Langzeitbereich auszugehen ist.

Rekombination in polaren Lösungsmitteln

Im Falle der polaren Lösungsmittel Methanol und Acetonitril zeigt sich ein etwas anderer Verlauf der transiente Absorption. So fällt das Signal im Spektralbereich des Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons nicht auf Null ab (s. Abbildung 6.35 (Acetonitril) und 6.36 (Methanol)), ein signifikanter Anteil bleibt demnach erhalten. Desweiteren ist der Abfall in Methanol und Acetonitril wesentlich schneller als in Methylcyclohexan, er läßt sich monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von etwa 20–30 ps anpassen während das Abklingen der Absorption in Methylcyclohexan nach 2. Ordnung in mehreren hundert Pikosekunden verläuft. Für eine kinetische Modellierung nach 2. Ordnung wie sie für Methylcyclohexan vorgenommen wurde, zeigt sich daß der Koeffizient für die Beweglichkeit der Elektronen in Methanol mit $\mu_{\text{MeOH}} = 5,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ um drei Größenordnungen kleiner ist als der in Cyclohexan mit $\mu_{\text{Cyc.Hex.}} = 0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Das bedeutet, daß nach Gleichung 6.44 die Geschwindigkeitskonstante k ebenfalls drei Größenordnungen kleiner ist, die größere relative Dielektrizitätskonstante von Methanol ($\epsilon_{r(\text{MeOH})} = 32,63$, $\epsilon_{r(\text{MCH})} = 2,07$) kann diesen Unterschied nicht kompensieren. Dies bedeutet, daß die Rekombination dementsprechend langsam verläuft. Mit der gleichen Anfangskonzentration $n(0)$ findet die Rekombination somit auf einer Nano-/Mikrosekundenzeitskala statt. Dieser relativ langsame Abfall erklärt den konstanten *end off-set*, die Rekombination und somit der Abfall der Absorption ist so langsam, daß er auf der beobachteten Pikosekundenzeitskala als konstant erscheint. Für den exponentiellen Abfall von etwa 20–30 ps, welcher in

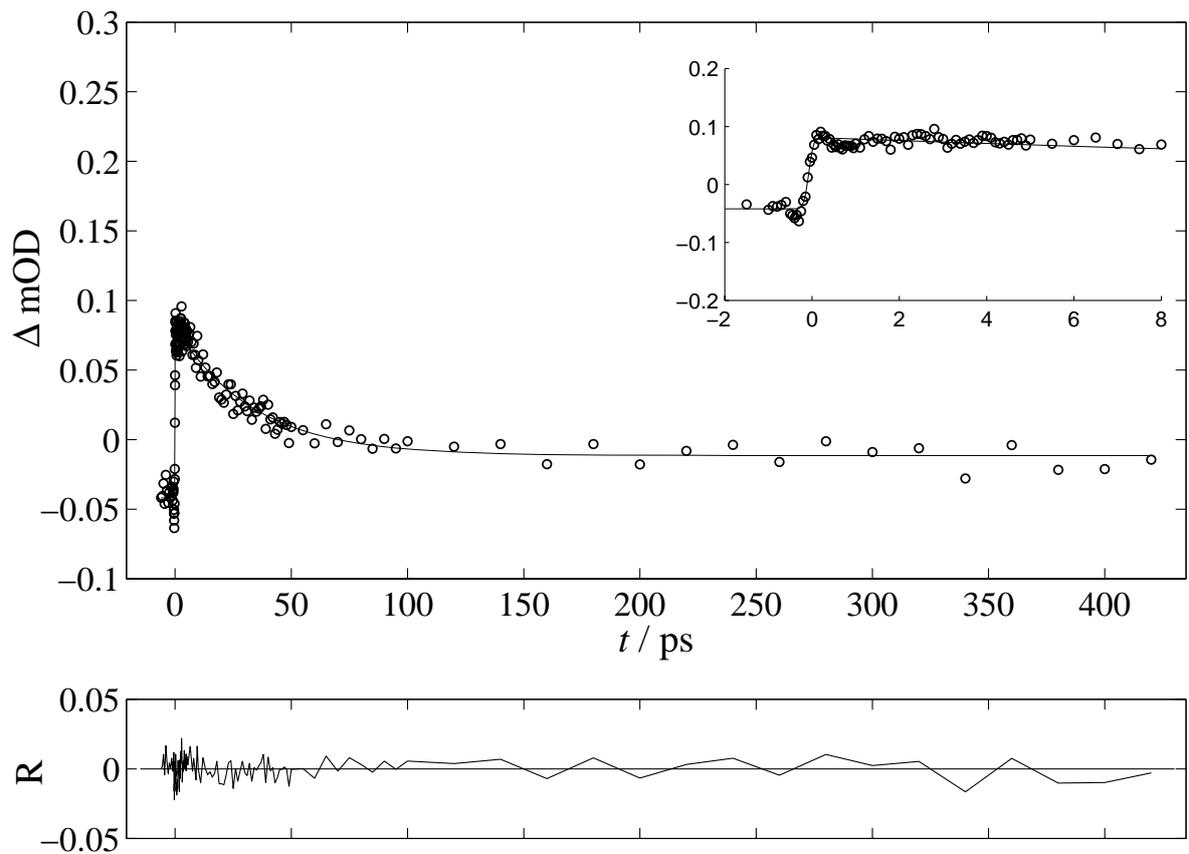


Abbildung 6.35: Absorptionszeitprofil von CH_3I in Acetonitril bei 260 nm Anregung und 540 nm Abfrage

Methanol und Acetonitril beobachtet wird, kann demnach keine diffusiv gesteuerte Rekombination verantwortlich sein.

Jedoch wurde in der bisherigen Betrachtungsweise der Diffusion dabei immer von einer zeitunabhängigen Geschwindigkeitskonstante k_∞ ausgegangen. Neben dem konstanten k_∞ kommt insbesondere im Kurzzeitbereich der Diffusion einem zeitabhängigen, transienten Term $k(t)$ eine besondere Bedeutung zu. Ausgehend vom 2. Fick'sche Gesetz kann die Diffusionsgleichung unter den bekannten Startbedingungen ($c(r, 0) = c_0$ und $c(\infty, t) = c_0$) sowie der Collins-Kimball-Randbedingung (s. Abschnitt 2.2) so gelöst werden, daß die Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $k(t)$ in Form eines transienten Terms berücksichtigt wird. Eine exemplarische Lösung findet sich z. B. bei Nemzek und Ware [229] oder Ware *et al.* [230]. Dabei ergibt sich für $k(t)$:

$$k(t) = 4\pi R D_{\text{AB}} \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D_{\text{AB}} t}} \right] \quad (6.46)$$

Neben dem bekannten Smoluchowski-Ausdruck $k_\infty = 4\pi r D_{\text{AB}}$ gilt es nun, den zeitabhängigen Teil zu beachten. Dabei kann für die betrachtete Rekombination von La-

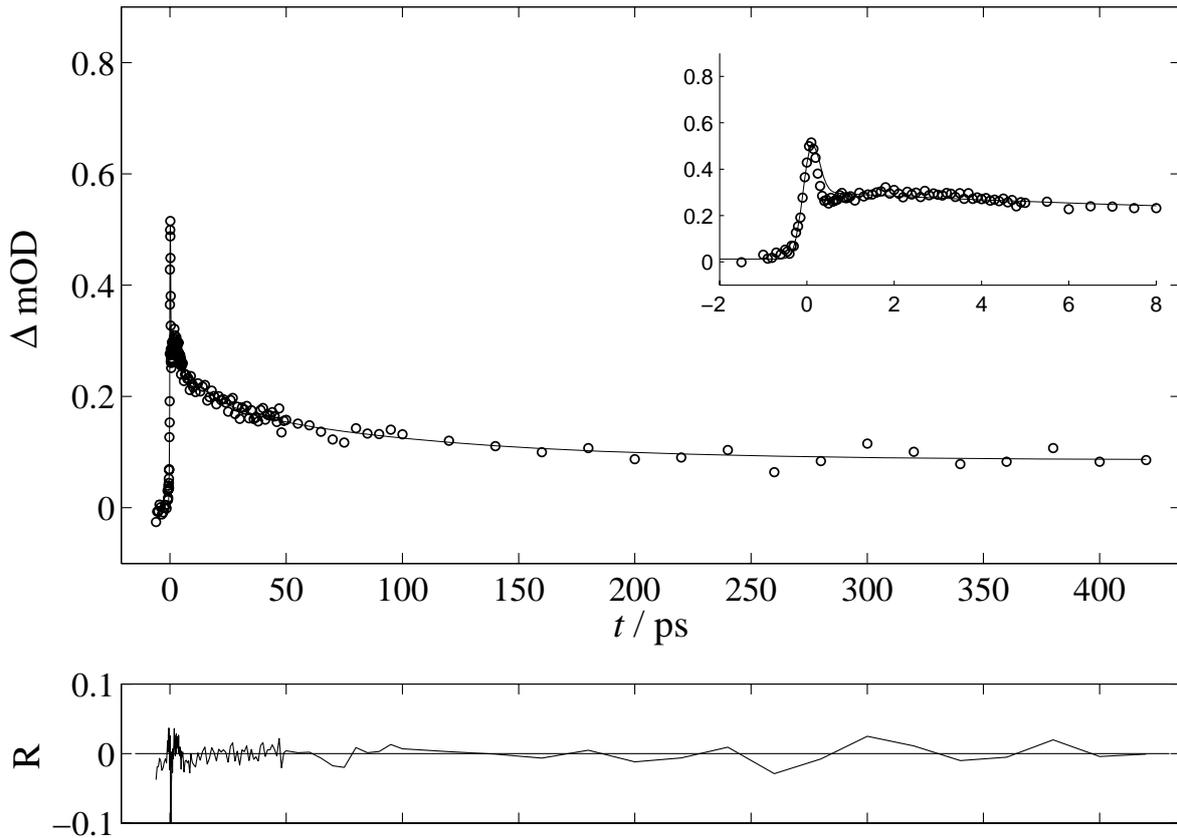


Abbildung 6.36: Absorptionszeitprofil von CH_3I in Methanol bei 260 nm Anregung und 520 nm Abfrage

ungsträgern in Lösung für den Kollisionsabstand R , der zur Reaktion führt, wieder der Onsager-Radius r_{Ons} eingesetzt werden. Somit gilt:

$$k(t) = k_{\infty} + 4\pi D_{\text{AB}} r_{\text{Ons}} \frac{r_{\text{Ons}}}{\sqrt{\pi D_{\text{AB}} t}} \quad (6.47)$$

Der Diffusionskoeffizient D_{AB} für die Bewegung von freien Elektronen in Lösung wird nach Gleichung 6.43 ausgerechnet. Der Einfluß des transienten Terms auf die diffusive Rekombination kann nun am Beispiel der Photoionisation von CH_3I in Methanol ausgerechnet werden. Dazu werden D_{AB} und r_{Ons} nach Gleichung 6.43 und 6.33 berechnet und in Gleichung 6.47 eingesetzt. Die so bestimmte zeitabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(t)$ wird in die Lösung der Differentialgleichung zur Rekombination der Ladungsträger nach 2. Ordnung eingesetzt (Gleichung 6.36). Dazu wird als freie Elektronenkonzentration n_0 der nach Gleichung 6.45 abgeschätzte Wert von $1 \times 10^{23} \text{ e m}^{-3}$ verwendet. Dabei zeigt sich, daß der zeitabhängige Geschwindigkeitskoeffizient $k(t)$ immer noch 2–3 Größenordnungen zu klein ist, um für die beobachtete Dynamik auf der Pikosekundenzeitskala verantwortlich zu sein. Ein diffusiver Prozeß als Grundlage der experimentellen Beobachtungen in polaren Lösungsmitteln kann somit ausgeschlossen werden.

Eine andere Möglichkeit für den Abfall der Absorption ist eine nicht-diffusiv gesteuerte Rekombination der geminalen Ladungsträger. Nach der Photoionisation werden das freie Elektron und das Kation separiert, in Methanol und Acetonitril ist der Onsager-Radius r_{Ons} relativ klein (um 1,5 nm), die Wahrscheinlichkeit einer vollständigen Separation somit relativ hoch. Nach Einfang des freien Elektrons in einer Lösungsmittelfalle und abgeschlossener Solvatation sind die gelösten Ladungsträger noch in relativ naher Entfernung. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol ist die Potentialtopftiefe der „Falle“ des Lösungsmittel größer als unpolaren wie in Methylcyclohexan. Daraus resultiert eine viel kleinere Beweglichkeit der Elektronen, da die Aktivierungsenergie zum Verlassen der Lösungsmittelfalle viel größer ist. Somit können auf der beobachteten Piko/Nanosekundenzeitskala keine nicht-geminalen Ladungsträger rekombinieren, sondern nur die geminalen, welche sich nach der Solvatation noch in relativer Nähe befinden. Das gelöste Elektron kann die Falle nach Solvatation zwischenzeitlich verlassen und sich durch das Lösungsmittel bewegen bevor es von einem anderen Lösungsmittelzustand eingefangen wird oder auf das geminale Kation trifft. Die nachfolgende geminale Rekombination ist wahrscheinlich für den Abfall der Absorption des solvatisierten Elektrons innerhalb der beobachteten 20–30 ps verantwortlich zu machen. Dabei handelt es sich um einen aktivierten Prozeß, da zuerst eine Aktivierungsenergie zum Auslösen der Elektronen aus der Lösungsmittelfalle notwendig ist.

Zeitaufgelöste Pump/Probe-Messungen zur Solvatation überschüssiger Elektronen in Acetonitril von Xia *et al.* [231] zeigen ebenfalls einen Abfall der Absorption des gelösten Elektrons mit einer Zeitkonstante von etwa 30 ps. Dieser Prozeß wird von Xia *et al.* ebenfalls auf die geminale Rekombination der primären Photoprodukte zurückgeführt. Ein ähnliches Verhalten konnten Vilchiz *et al.* [232] bei der Photoanregung von I^- mit anschließender Abgabe des Elektrons an verschiedene polare Lösungsmittel beobachten. Die anschließende geminale Rekombination fand mit Zeitkonstanten zwischen 30 ps (Wasser) und 700 ps (*n*-Butanol) statt. Von dieser sekundären geminalen Rekombination ist die primäre geminale Rekombination zu unterscheiden, welche zwischen den Photofragmenten stattfindet bevor das freie Elektron den Einflußbereich des Coulombpotentials des Kations verlassen hat. Diese Rekombination ist wesentlich schneller da es nicht zur einem Einfang des Elektrons in Lösungsmittelfallen mit anschließender Solvatation kommt. Entsprechende Zeitkonstanten für die primäre geminale Rekombination finden sich z. B. bei Lukin *et al.* [224] mit 0,2 ps in Methylcyclohexan oder bei Reuther *et al.* [233] mit 2,7 ps für Wasser. Bei den gemessenen Absorptionszeitprofilen konnte jedoch kein Abfall der Absorption mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 1–2 ps beobachtet werden. Da im Falle des Methylcyclohexan als Lösungsmittel eine primäre geminale Rekombination aufgrund des großen Onsager-Radius ($r_{\text{Ons}} = 27,4 \text{ nm}$) jedoch sehr wahrscheinlich (s. Abschnitt 6.6.5) ist, wird diese, wie von Lukin *et al.* mit 200 fs vorrausgesagt, sehr schnell innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes stattfinden und somit innerhalb des Anfangspeak nicht auflösbar sein. Für Methanol und Acetonitril können keine abfallenden Zeitkomponenten in der Größenordnung von 1–2 ps beobachtet werden, die primäre geminale Rekombination findet somit aufgrund des kleinen Onsager-Radius ($r_{\text{Ons}} \sim 1,5 \text{ nm}$) nicht statt. Stattdessen entkommen die freien Elektronen aus der Reichweite des Coulombpotentials des Kations, werden solvatisiert und können erst nach Abschluß

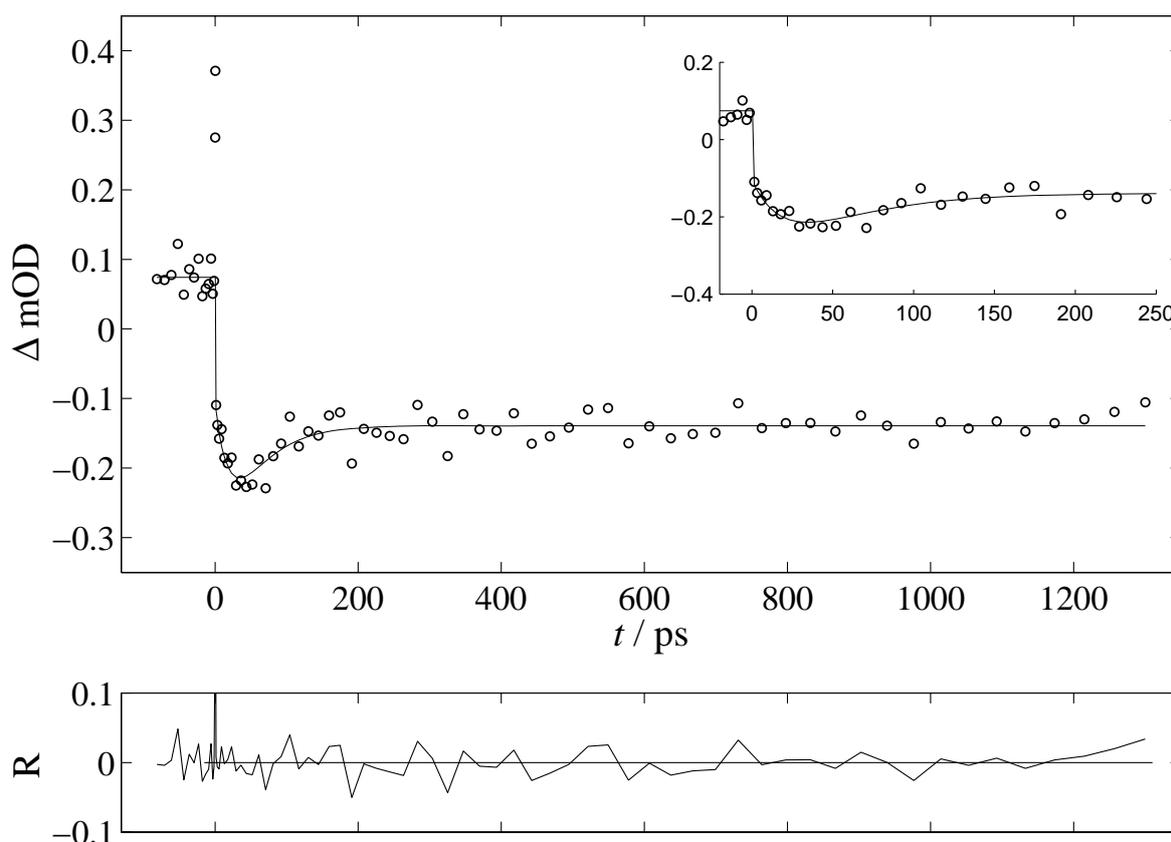


Abbildung 6.37: Zeitaufgelöste Integration über die Schwingungsbande bei 1250 cm^{-1} von CH_3I in CD_3CN nach 266 nm Anregung ($E_{\text{Puls}} = 17\ \mu\text{W}$)

dieser Dynamik mit ihrem geminalen Kation innerhalb der im Experiment beobachteten 20–30 ps rekombinieren.

6.6.7 Geminale Rekombination von Iodmethan in Lösung

Die Fragestellung nach einer geminalen Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs konnte bisher für alle betrachteten Modellsysteme nicht zufriedenstellend beantwortet werden, weswegen weitergehende Messungen vorgenommen wurden. Da die in Abschnitt 6.6.1 bereits diskutierten Ausbleichexperimente keine Hinweise zur geminalen Rekombination geben konnten, sondern lediglich die Bildung von CTTS-Komplexen nachweisen konnten, wurden Pump/Probeexperimente mit IR-Probestrahl durchgeführt. Dazu wurde mit dem IR-Lasersystem (s. Abschnitt 4.2) eine Lösung von CH_3I in CD_3CN bei 266 nm angeregt und das IR-Spektrum zeitaufgelöst im Bereich $1220\text{--}1280\text{ nm}$ detektiert. Dabei wurde der Pumpimpuls durch einen ca. 10 cm dicken Quarzblock geführt, um ihn zeitlich zu verbreitern. Auf diese Weise konnte die Spitzenintensität des Pumpimpulses gesenkt werden, um das kohärente Anfangssignal des Lösungsmittels zu verkleinern und eine Zwei-Photonen-Absorption des CH_3I zu vermeiden. Die Messungen wurden bei unterschiedlich Anregungsintensitäten vorgenommen (s. Abbildung 5.44 und 5.45).

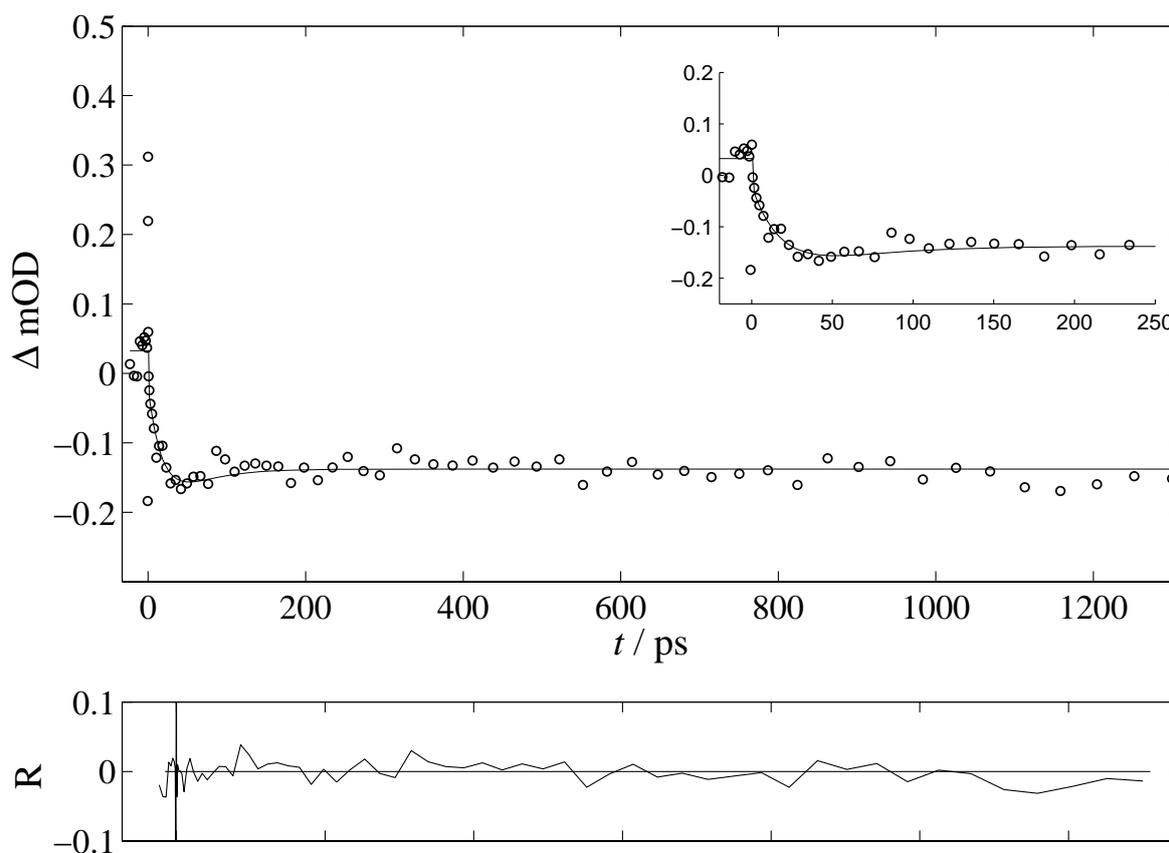


Abbildung 6.38: Zeitaufgelöste Integration über die Schwingungsbande bei 1250 cm^{-1} von CH_3I in CD_3CN nach 266 nm Anregung ($E_{\text{Puls}} = 5,5\ \mu\text{W}$)

Anhand der zeitaufgelösten Spektren läßt sich ein Ausbleichen der Schwingungsbande der symmetrischen CH_3 -Deformationsschwingung bei 1250 cm^{-1} innerhalb der Zeitauflösung beobachten. Die Integration über die komplette Schwingungsbande zeigt, daß die Absorption nach dem anfänglichen Ausbleichen innerhalb 40 ps wieder ansteigt (s. Abbildung 6.37 und Abbildung 6.38). Im Falle der Messung mit hoher Anregungsintensität ($E_{\text{Puls}} = 17\ \mu\text{W}$) liegt die Zeitkonstante bei $42,7\text{ ps}$, während bei geringerer Intensität ($E_{\text{Puls}} = 5,5\ \mu\text{W}$) die Amplitude wesentlich kleiner ist und die Anstiegszeit bei $39,8\text{ ps}$ liegt. Der Wiederanstieg der Absorption kann auf die zu erwartende geminale Rekombination der Photofragmente zurückgeführt werden. Nach der Photodissoziation (Zwei-Photonen-Photoionisation wird durch die zeitliche Streckung des Pumpulses verhindert) können die Photofragmente entweder kinematisch aus dem Lösungsmittelkäfig ausbrechen oder bleiben darin gefangen. Die im Käfig gefangenen Fragmente können wieder rekombinieren, danach gibt das schwingungsheiße CH_3I seine Überschussenergie aus der Photodissoziation durch Schwingungsenergie transfer (VER) an das Lösungsmittel abgeben.

Relaxationszeiten von schwingungsangeregtem CH_3I in Lösung wurden von Crim *et al.* mit Hilfe von IR-Pump/UV-Probe-Experimenten gemessen [203, 234]. Dazu regten sie einen Oberton der C-H-Streckschwingung bei etwa $1,7\ \mu\text{m}$ an und fragten mit einem UV-

Probepuls die Absorption auf der roten Flanke des Absorptionsspektrums des CH_3I ab. Dabei steigt die Absorption zuerst innerhalb weniger Pikosekunden an, um danach innerhalb etwa 50 ps wieder abzufallen. Die schnelle Zeitkomponente ist dabei der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung von der C–H-Streckschwingung in die anderen Schwingungsmoden des Moleküls (engl. *intramolecular vibrational redistribution*, IVR) zuzuordnen, während die langsame Zeitkomponente die Schwingungsenergielaxation des CH_3I durch Energieabgabe an das Lösungsmittel beschreibt. Diese Relaxationszeiten wurden von Crim *et al.* zu 50, 44 und 16 ps für CCl_4 , CDCl_3 und $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ gemessen. Die Zeitkonstanten, insbesondere des Schwingungsenergie transfers in CCl_4 und CDCl_3 als vergleichbare Lösungsmittel, liegen sehr nah an den gemessenen Rekombinationszeiten des CH_3I in CD_3CN . Somit ist naheliegend, daß die Schwingungsenergielaxation bestimmend für die gemessenen Zeitkonstanten bei der geminalen Rekombination von CH_3I in Lösung ist. Die relativ kleine Amplitude des Anstiegs des Bandenintegrals (auch bei hohen Anregungsintensitäten) zeigt, daß die geminale Rekombination nur eine untergeordnete Rolle nach der Photodissoziation von CH_3I in Lösung spielt. Eine exakte Berechnung ist jedoch aufgrund fehlender Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Anhand der Untersuchungen von Parker *et al.* [132, 133] ist bekannt, daß die primären Photoprodukte von CH_3I im Vergleich zu anderen Polyhalogenmethanen wie CH_2I_2 einen hohen Anteil kinetischer Energie nach Photodissoziation besitzen (s. Abschnitt 3.2). Dadurch ist der Käfigausbruch besonders effizient, so daß wenige Moleküle im Käfig gefangen bleiben und nach Schwingungsenergielaxation rekombinieren können. In Konkurrenzreaktion zur geminalen Rekombination steht desweiteren die Bildung eines CTTS-Komplexes aus Iodatom und einem Lösungsmittelmolekül (s. Abschnitt 6.6.1)

6.6.8 Zusammenfassung der photoinduzierten Dynamik von Iodmethan in Lösung

Ausgehend von den in den vorherigen Abschnitten diskutierten Verhalten von CH_3I in Lösung soll ein einfaches Modell zur Photodissoziation und -dynamik aufgestellt werden. Dabei ist in erster Linie das Verhalten nach Ein- bzw. nach Zwei-Photonen-Absorption zu unterscheiden. Ein Schema der photoinduzierten Prozesse von CH_3I in Lösung ist in Abbildung 6.39 dargestellt.

Ein-Photonen-Absorption

Im Falle einer Ein-Photonen-Absorption dissoziiert das CH_3I sehr schnell ($\tau_{\text{diss}} < 100$ fs) in ein CH_3 -Radikal und ein Iodatome:



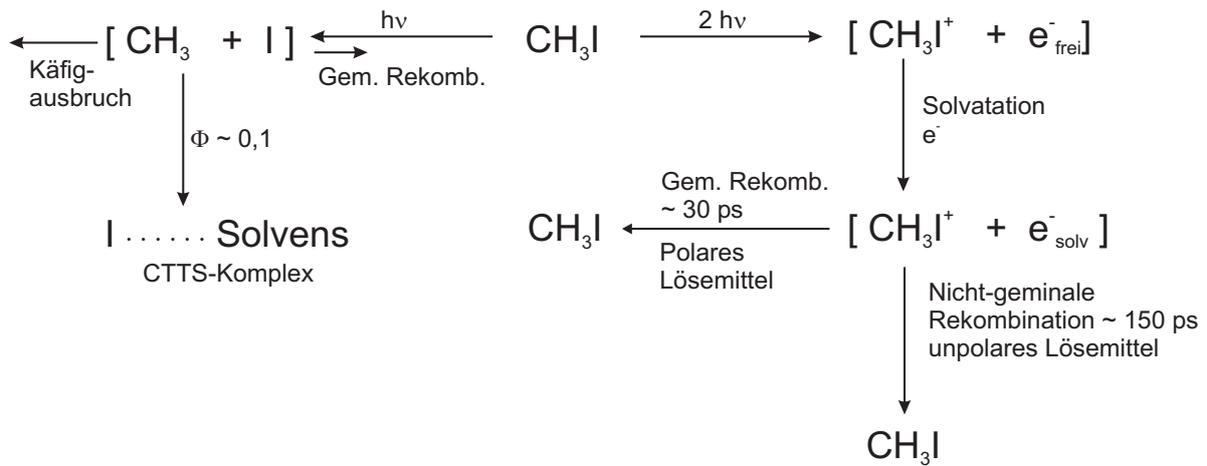


Abbildung 6.39: Modell zur Photoionisation von Iodmethan in Lösung mit anschließender Rekombination der erzeugten Ladungsträger

Die primären Photofragmente können nun entweder aus dem Lösungsmittelkäfig ausbrechen oder bleiben nach einem Stoß mit der Lösungsmittelwand im Käfig gefangen. Die im Käfig gefangenen Photofragmente können rekombinieren, danach gibt das schwingungsangeregte Rekombinationsprodukt seine Überschussenergie durch Schwingungsenergielaxation innerhalb von etwa 40 ps an das Lösungsmittel ab. Vor Abschluß der geminalen Rekombination können die im Käfig gefangenen sowie die ausgebrochenen Iodatome innerhalb weniger Femtosekunden mit einem Lösungsmittelmolekül einen CT-Komplex (CTTS-Komplex) bilden:



Dem Absorptionsspektrum dieser CTTS-Komplexe liegt ihr CT-Übergang im UV-Bereich zugrunde, dieser CT-Übergang hängt in erster Linie vom Ionisierungspotential des verwendeten Lösungsmittels ab. Lösungsmittel mit sehr hohem Ionisierungspotentialen (wie z. B. perfluorierte Kohlenwasserstoffe) bilden keine CTTS-Komplexe. Die Quantenausbeute für die Bildung des CTTS-Komplexes wurde in Methylcyclohexan zu etwa 0,1 bestimmt.

Zwei-Photonen-Absorption

Die Dynamik nach Zwei-Photonen-Absorption unterscheidet sich stark von der Ein-Photonen-Absorption. Durch die gleichzeitige Absorption von zwei Photonen wird das CH_3I direkt ionisiert, also in den CH_3I^+ -Grundzustand unter Abgabe eines Elektrons angeregt. Das freie Elektron kann entweder mit dem CH_3I^+ -Kation geminal rekombinieren (vorzugsweise in unpolaren Lösungsmitteln) oder es wird durch das Lösungsmittel

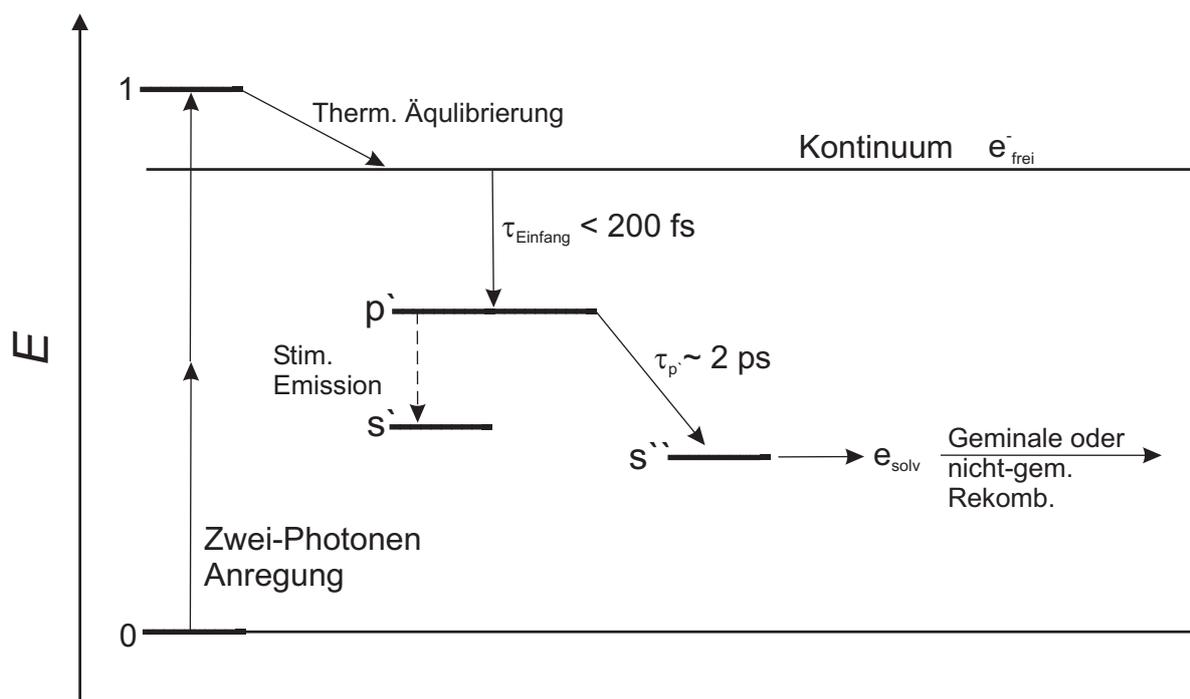


Abbildung 6.40: Modell der Solvataion des freien Elektrons in Lösung

solvatisiert. Nach Abschluß der Solvataion liegen freie Ionen in Lösung vor. Die Beweglichkeit des solvatisierten Elektrons entscheidet nun über die weitere Dynamik. In unpolaren Lösungsmitteln wie Methylcyclohexan ist die Beweglichkeit μ_e und somit die Diffusionsgeschwindigkeit groß genug, daß es zu einer nicht-geminalen diffusionsgesteuerten Rekombination der Ladungsträger kommt. Die Konzentration an freien Elektronen nimmt nach 2. Ordnung im Laufe von 150–200 ps ab.

Ein anderes Verhalten zeigt sich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methanol. Aufgrund der wesentlich besseren Solvataion ist das Elektron in einer tieferen Potentialmulde des Lösungsmittels gefangen und kann sich erst nach Aufbringen einer Aktivierungsenergie frei im Lösungsmittel bewegen. Die durchschnittliche Beweglichkeit des gelösten Elektrons und somit die Diffusionsgeschwindigkeit ist in polaren Lösungsmitteln dadurch viel geringer. Die nicht-geminaler Rekombination findet auf einer Nano/Mikrosekundenzeitskala statt, im Bereich der in dieser Arbeit gemessenen Ultrakurzzeitdynamik ist der diffusionsgesteuerten Rekombination kein nennenswerter Beitrag zuzuschreiben. Aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit können nur geminaler Elektronen und Kationen rekombinieren, diese Rekombination findet in etwa 20–30 ps statt.

Für die Solvataion des freien Elektrons in Lösung läßt sich anhand der aufgenommenen Meßdaten ein einfaches kinetisches Schema (s. Abbildung 6.40), ausgehend vom Modell von Laenen *et al.* [218] aufstellen. Das Elektron wird durch die Zwei-Photonen-Absorption vom Muttermolekül abgelöst und geht als freies Elektron in Lösung. Nach der thermi-

schen Äquilibrierung ist es entweder aus der Reichweite des Coulombpotential des Kation ausgebrochen oder rekombiniert geminal. Das nicht rekombinierte freie Elektron wird anschließend innerhalb 200 fs in einer Falle, also zufällig elektrostatisch günstig ausgerichteten Lösungsmittelmolekülen, im p' -Zustand gefangen. Der entsprechende elektronische Grundzustand s' ist unbesetzt, so daß aufgrund der Besetzungsinversion stimulierte Emission im Experiment bei 400 nm beobachtet werden kann. Der p' -Zustand relaxiert in den s'' -Zustand mit einer lösungsmittelabhängigen Zeitkonstanten von etwa 2 ps. Der relaxierte s'' -Zustand entspricht dabei dem Grundzustand des vollständig solvatisierten Elektrons e_{Solv}^- . Das solvatisierte Elektron wird anschließend wie im vorherigen Absatz beschrieben in polaren Lösungsmitteln zum Teil geminal und im unpolaren Methylcyclohexan nicht-geminal rekombinieren.

7 Ausblick

Aufgrund der zur Photoisomerisierung von Polyhalogenmethanen in Lösung gesammelten Daten ergibt sich ein detailliertes Bild für den Reaktionsmechanismus. Die Möglichkeiten der transienten Absorptionsmessungen wurden dabei weitestgehend ausgeschöpft, es gilt lediglich noch in einigen Bereichen Detailfragen zu klären, wie z. B. den Zerfall des $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{I}$ in unpolaren Lösungsmitteln oder der Beitrag des CHI_2 -Radikals zur Photoisomerisierung von CHI_3 . Für diese Spezies ist das Absorptionsspektrum im Gegensatz zu den entsprechenden Radikalen CH_2I , CH_2Br und CH_2Cl unbekannt. Zur Interpretation der zeitaufgelösten Spektren kann daher ein eventueller Beitrag des CHI_2 -Radikals zur spektralen Dynamik im Gegensatz zu den anderen primären Radikalen nicht berücksichtigt oder ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund werden in unserer Arbeitsgruppe gerade entsprechende Messung zum Spektrum des CHI_2 mit Hilfe von Laserblitzlichtphotolyse in Nanosekundenzeitauflösung durchgeführt.

Im Großen und Ganzen sind die Arbeiten im Rahmen der Durchführung von transienten Absorptionsmessungen jedoch abgeschlossen und weitergehende Untersuchungen sollten auf anderen theoretischen und experimentellen Gebieten durchgeführt werden. Das Hauptaugenmerk liegt dabei in erster Linie auf quantenchemischen Rechnungen und zeitaufgelöster Ramanspektroskopie.

7.1 Theoretische Modellierung durch quantenchemische Rechnungen

Da vielfältige experimentelle Daten zur Photoisomerisierung der Polyhalogenmethane vorliegen und aufgrund diesen ein möglicher Mechanismus postuliert werden konnte, ist es erstrebenswert, sich diesem Thema auch von der theoretischen Seite zu nähern.

Dazu können quantenchemische Rechnungen für die Potentialhyperfläche des $\text{CH}_2\text{I} + \text{I}$ -System durchgeführt werden. Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie des $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ kann die Potentialfläche in Bezug auf Koordinaten wie Bindungslängen und -winkel berechnet werden. Nach Erstellung einer analytischen Potentialfläche können klassische molekulardynamische Simulationen zur Dynamik des Systems vorgenommen werden und deren Ergebnisse mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Aufgrund der zwei im CH_2I_2 enthaltenen Iodatome sind solche quantenmechanischen Rechnungen zur Potentialfläche jedoch relativ anspruchsvoll und können nur in Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe aus dem Bereich der theoretischen Chemie durchgeführt werden.

7.2 Zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie

Quantenchemische Rechnungen von Phillips *et al.* zu den Schwingungsmoden der Isomere der Polyhalogenmethane haben gezeigt, daß diese insbesondere im niederfrequenten Bereich einige charakteristische Normalmoden besitzen. Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie in Ergänzung zu den durchgeführten transienten Absorptionsmessungen kann somit weitere Details zum Mechanismus der Photoisomerisierung aufklären. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten zeitaufgelösten Infrarotabsorptionsmessungen sind dabei nur begrenzt einsetzbar, da sie auf die Untersuchung von Schwingungsmoden $> 1200\text{ cm}^{-1}$ beschränkt sind. Das Mittel der Wahl zur Untersuchungen von niederfrequenten Moden $< 1000\text{ cm}^{-1}$ ist die zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie.

Entsprechende zeitaufgelöste Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde von Phillips *et al.* durchgeführt (s. Abschnitt 3.5.3), so konnte beispielsweise für das $\text{CH}_2\text{I}-\text{I}$ -Isomer die Bildung der I-I-Streckschwingung bei 120 cm^{-1} innerhalb einiger Pikosekunden nachgewiesen werden. Aufgrund der Bandbreite der ultrakurzen Laserpulse ist (Resonanz)-Ramanspektroskopie in Piko-/Femtosekundenauflösung jedoch in ihrer spektralen Auflösung stark eingeschränkt. Mit den von Phillips *et al.* verwendeten Methoden sind niederfrequente Moden $< 100\text{ cm}^{-1}$ nur sehr schwer spektral aufzulösen. In diesem Frequenzbereich besitzen die Isomere jedoch einige charakteristische Moden wie z. B. die C-X-I-Knickschwingung.

Zur Raman-Spektroskopie mit hoher spektraler Auflösung in Femtosekundenauflösung müssen daher spezielle Techniken verwendet werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet ein Drei-Puls-Raman-Experiment wie es von Yoshizawa und Kurosawa [235] beschrieben wurde.

Dazu werden nach Photoanregung mit dem Pumpimpuls mit einer Verzögerungszeit zwei Pulse eingestrahlt, ein spektral schmaler und zeitlich breiter Raman-Pumpimpuls sowie ein ultrakurzer Probestimpuls mit hoher spektraler Bandbreite, vorzugsweise ein Kontinuum. Der Probestimpuls wird anschließend über ein Spektrometer detektiert und das Ramansignal als Änderung der Transmission beobachtet. Die Zeitauflösung wird dabei durch die Kreuzkorrelation von Pump- und Probestimpuls begrenzt. Dadurch daß die Probe durch das Einstrahlen des schmalbandigen Raman-Pumpimpulses in den emittierenden Ramanzustand präpariert wird, erfolgt keine Verbreiterung des beobachteten Ramanspektrums durch den breitbandigen Probestimpuls. So konnten Yoshizawa und Kurosawa mit ihrem Versuchsaufbau eine Zeitauflösung von 250 fs bei einer spektralen Auflösung von 25 cm^{-1} erreichen.

Messungen mit solch hoher zeitlicher und spektraler Auflösung wären eine gute Möglichkeit, das Anschwingen der niederfrequenten Normalmoden der Isomere nach photoinduzierter Isomerisierung der Polyhalogenmethane mit hoher Zeitauflösung zu betrachten. Dazu müßte das verwendete fs-Lasersystem allerdings vollständig umgebaut werden. So müssen drei Laserpulse erzeugt und räumlich und zeitlich in der Meßzelle zum Überlapp gebracht werden. Pump- und Probestimpuls könnten dabei direkt aus der Fundamentalen oder mit den bereits verwendeten optischen Komponenten erzeugt werden. Der zusätzlich

benötigte schmalbandige Raman-Pumppuls kann mit einem Strahlteiler von der Fundamentalen oder dem Pumppuls abgetrennt werden und mit Hilfe von Interferenzfiltern auf die notwendige spektrale Breite gebracht werden. Zur Detektion des Probepulses ist ein Spektrometer mit hoher spektraler Auflösung notwendig.

Neben der experimentellen Herausforderung dieses Unterfangens, bleibt allerdings die Frage offen, ob die niederfrequenten Moden der Isomere ausreichend intensive Ramanlinien besitzen. Ein genügend große Signalintensität ist insbesondere für die Durchführung von Messungen in überkritischen Lösungsmitteln notwendig.

A Anpassungsparameter der Meßdaten

Dateinummer	p / bar	ρ / mol l ⁻¹	τ_{cc} / fs	τ_{Anstieg} / ps	A_{iso} / 10 ⁻³
6021	190	19,506	502	7,78	0,796
6025	246	20,449	343	7,61	0,893
6026	302	21,132	224	7,32	0,978
6027	357	21,682	241	6,92	1,053
6028	404	22,095	292	6,69	1,126
6029	451	22,470	197	6,89	1,122
6031	504	22,858	240	6,87	1,191
6032	556	23,205	183	6,70	1,238
6033	603	23,495	199	6,51	1,254
6034	652	23,774	202	6,50	1,297
6035	703	24,042	141	6,08	1,335
6036	760	24,317	209	6,12	1,320
6037	799	24,491	112	6,08	1,331
6038	877	24,808	115	5,78	1,389
6039	957	25,094	34	5,70	1,394

Tabelle A.1: Anpassungsparameter der druckabhängigen Messungen von CH₂I₂ in sc. CO₂ (35 °C) nach 340 nm Anregung und 405 nm Abfrage

Datein.	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,\text{ab}}$ / ps	$\tau_{2,\text{auf}}$ / ps	$\tau_{3,\text{auf}}$ / ps	A_1	A_2	A_3
6065	395	303	0,065	10,27	100,0	5,9	87,8	6,3
6069	405	276	0,070	7,58	140,3	10,7	71,8	17,5
6072	415	264	0,100	5,69	207,2	21,8	63,8	14,4
6074	425	327	0,115	3,85	200,1	21,5	68,7	9,9
6078	435	369	4,159	9,90	100,0	70,0	26,8	3,2
6080	445	506	1,573	0,200	59,8	56,5	39,6	3,9
6087	375	313	0,109	13,36	99,8	16,5	72,7	10,8
6090	365	259	0,188	13,15	99,8	17,1	70,2	12,7
6095	355	35	0,146	11,91	99,7	20,6	66,3	13,1

Tabelle A.2: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₂I₂ in sc. CO₂ (35 °C, 400 bar) nach 340 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
51	450	566	0,061	150,0	7,27	80,0	0,1	26,5	33,2	40,4
52	440	539	0,054	150,0	7,15	80,0	0,1	26,4	31,2	42,4
54	430	561	0,055	150,0	7,89	80,0	0,1	26,0	31,5	42,5
55	420	621	0,066	150,0	7,30	80,0	0,1	39,0	14,6	46,4
56	410	624	0,050	150,0	7,80	80,0	0,1	35,0	20,5	44,5
58	400	596	0,051	150,0	8,74	80,0	0,1	34,1	23,1	42,7
59	390	620	0,049	150,0	8,74	80,0	0,1	38,6	16,6	44,7
61	380	597	0,048	150,0	9,23	80,1	0,1	32,8	25,0	42,2
63	370	572	0,047	130,5	9,14	81,3	0,1	38,7	15,9	45,5
64	360	570	0,048	130,5	9,29	81,4	0,1	40,0	14,9	45,0
66	350	532	0,047	139,5	9,09	99,2	0,1	44,9	8,0	47,1

Tabelle A.3: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₂BrI in sc. CO₂ (35 °C, 600 bar) nach 258 nm Anregung

Dateinummer	p / bar	ρ / mol l ⁻¹	τ_{cc} / fs	τ_{Abfall} / fs	$\tau_{Anstieg}$ / ps	$A_{iso,n}$
226	210	19,888	266	200	23,67	2,93
227	267	20,726	248	200	23,18	3,11
228	310	21,218	236	200	21,30	3,37
229	380	21,889	244	200	20,99	3,42
230	437	22,362	247	200	19,72	3,51
231	503	22,851	252	200	17,38	3,64
232	551	23,173	244	200	17,18	3,74
233	605	23,507	247	200	17,37	3,94
234	662	23,823	246	200	16,97	4,02
235	697	24,012	257	200	14,51	3,89
236	754	24,289	243	200	15,60	4,37
237	803	24,508	260	200	13,38	4,14
238	854	24,718	261	200	13,70	4,38
239	902	24,901	278	200	12,83	4,41
240	954	25,084	270	200	13,37	4,87

Tabelle A.4: Anpassungsparameter der druckabhängigen Messungen von CH₂BrI in sc. CO₂ (35 °C) nach 288 nm Anregung und 400 nm Abfrage

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,\text{Abfall}}$	$\tau_{2,\text{Anstieg}}$	$\tau_{3,\text{Abfall}}$	A_1	A_2	A_3
138_9	600	147	0,296	9,47		13,8	86,2	
140	610	482	0,193	9,35		18,9	81,1	
142	620	475	0,171	8,82		24,4	75,6	
143	630	555	0,122	9,08		5,6	94,4	
144	640	659	0,208	7,63		23,0	77,0	
145	650	241	1,061	5,91		22,9	77,1	
146	660	324	1,116	4,37		32,8	67,2	
147	670	700	0,773	3,87		40,2	59,8	
148	680	571	0,285	4,81		44,3	55,7	
149	700	585	0,311	3,96	138,4	47,0	19,8	33,2
150	720	466	0,445	3,97	188,9	27,1	31,4	41,5

Tabelle A.5: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 505 bar) nach 365 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,\text{Abfall}}$	$\tau_{2,\text{Anstieg}}$	$\tau_{3,\text{Abfall}}$	A_1	A_2	A_3
269	600	244	0,383	19,28		48,2	51,8	
270_1	610	283	0,532	19,34		42,3	57,7	
279	620	246	0,441	17,72		47,7	52,3	
263	630	251	0,511	18,31		44,4	55,6	
265	640	256	0,484	18,30		45,2	54,8	
248_9	650	278	0,322	18,13		48,1	51,9	
266	660	286	0,491	15,56		50,5	49,5	
251_2_3_4	670	371	0,291	15,55		54,3	45,7	
257_8_9	690	293	1,050	9,18		47,2	52,8	
275_6_7	710	260	0,328	8,05		68,6	31,4	

Tabelle A.6: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 505 bar) nach 267 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,\text{Abfall}}$	$\tau_{2,\text{Anstieg}}$	$\tau_{3,\text{Abfall}}$	A_1	A_2	A_3
475_6	600	240	0,245	34,11		74,1	25,9	
473	610	309	0,404	23,02		71,6	28,4	
470	630	237	0,919	28,09		65,1	34,9	
468_9	640	302	0,297	45,74		75,3	24,7	
477_8	650	188	0,226	53,14		74,7	25,3	
480_1	670	234	0,292	33,52		83,9	16,1	
482	690	257	0,368	29,35		86,0	14,0	
485	710	268	0,274	29,35		97,0	3,0	

Tabelle A.7: Anpassungsparameter (Zeitkonst. und rel. Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 192 bar) nach 267 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,Abfall}$	$\tau_{2,Anstieg}$	$\tau_{3,Abfall}$	A_1	A_2	A_3
529	605	202	0,413	280,6		62,5	37,5	
531_2_3	615	225	0,513	131,2		78,3	21,7	
521_2	625	176	0,508	49,3		77,9	22,1	
519_20	635	301	1,228	66,8		63,1	36,9	
518	645	235	0,339	72,9		82,8	17,2	
517	655	159	0,741	57,3		73,0	27,0	
507	665	220	0,602	85,8		82,5	17,5	
508	675	207	0,470	49,5		98,6	1,4	
509	695	167	0,376	49,5		96,7	3,3	
510	715	203	0,383	49,5		95,1	4,9	

Tabelle A.8: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C, 142 bar) nach 267 nm Anregung

Dateinummer	p / bar	ρ / mol l ⁻¹	τ_{cc} / fs	τ_{Abfall} / fs	$\tau_{Anstieg}$ / ps	$A_{iso,n}$
1010_1	243	20,378	559	67	20,45	4,372
1012_3	304	21,157	630	69	18,29	4,563
1014_5	355	21,686	466	49	18,26	4,517
1020	403	22,117	588	47	16,09	4,636
1021	513	22,938	535	42	14,78	5,066
1042	324	21,375	400	32	17,62	4,171
1043	461	22,574	479	37	14,93	4,494
1044	563	23,257	422	33	13,57	4,734
1045	623	23,606	423	32	13,78	5,411
1046	680	23,909	440	34	13,01	5,631
1047	750	24,252	434	34	12,14	5,235
1048	855	24,716	429	33	11,84	5,556
1049	955	25,112	529	43	10,25	5,981
1055_6	170	19,043	340	28	23,57	2,892
1064_5	206	19,781	377	30	22,34	3,444

Tabelle A.9: Anpassungsparameter der druckabhängigen Messungen von CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C) nach 340 nm Anregung und 460 nm Abfrage

Dateinummer	p / bar	ρ / mol l ⁻¹	τ_{cc} / fs	τ_{Abfall} / fs	$\tau_{Anstieg}$ / ps	$A_{iso,n}$
1110	398	22,075	229	640	19,88	3,306
1112	512	22,932	197	669	17,00	3,589
1128	281	20,886	246	613	22,17	2,594
1121	313	21,257	205	400	20,53	2,569
1122	455	22,530	249	400	17,78	2,989
1129	402	22,109	251	561	19,69	2,970
1131	653	23,769	231	302	14,92	4,038
1134_5	229	20,16	256	355	24,81	2,399
1138	705	24,035	221	400	14,40	4,041
1139	785	24,413	265	400	13,40	4,263
1141	865	24,757	263	400	13,03	4,186
1143_4	204	19,745	254	371	25,89	2,239
1145_6	255	20,548	227	649	22,21	2,644
1147	356	21,696	286	444	19,63	2,970
1150_1_2	585	23,389	178	633	16,34	3,245
1158_9_60_1	169	19,019	167	1997	31,78	2,942

Tabelle A.10: Anpassungsparameter der druckabhängigen Messungen von CHI₃ in sc. CO₂ (35 °C) nach 295 nm Anregung und 460 nm Abfrage

Dateinummer	p / bar	ρ / mol l ⁻¹	τ_{cc} / fs	τ_{Abfall} / fs	$\tau_{Anstieg}$ / ps	$A_{iso,n}$
872	180	19,269	206	34	30,06	1,162
874	400	22,092	308	63	22,01	1,760
875	500	22,851	319	45	21,53	1,914
876	600	23,476	324	964	19,37	2,388
877	700	24,010	324	1240	17,31	2,508
878	800	24,480	315	1155	15,05	2,594
917_8_20_1	165	18,922	289	37	34,41	1,179
923_4	254	20,534	280	38	30,94	1,524
925_6_7	346	21,599	293	44	24,18	1,734
928_9	900	24,899	324	43	15,17	2,682
947_8	215	19,938	247	65	28,97	1,510
949_50_1	288	20,971	263	40	27,97	1,820
973_4_5	477	22,690	290	906	22,00	2,489
976_7_8	556	23,214	264	81	19,19	2,287

Tabelle A.11: Anpassungsparameter der druckabhängigen Messungen von CHI₃ in sc. CO₂ (35 °C) nach 267 nm Anregung und 460 nm Abfrage

Datein.	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
346	330	316	0,121	13,52	1,43	741,3	28,2	14,4	11,8	45,6
342	340	299	0,156	14,33	1,05	197,7	47,8	10,6	18,3	23,3
337	360	337	0,152	17,81	1,26	76,0	37,9	11,6	26,9	23,6
228	380	333	0,113		1,88	107,1	32,7		47,0	20,3
223	400	312	0,150	300	3,13		19,9	3,8	76,3	
214	420	279	0,150	238,8	4,55		26,4	23,5	50,1	
209	440	361	0,150	219,8	7,03		6,2	46,7	47,1	
241	450	388	0,150	174,8	6,80		7,8	42,2	50,0	
246	470	280	0,081	156,6	8,40		9,3	42,5	48,2	
249	490	362	0,081	148,6	8,70		4,7	46,0	49,3	
269	516	481	0,176	150,8	8,62		9,8	46,0	44,2	
282	530	448	0,219	143,9	8,33		12,7	45,3	42,0	
285_6	550	407	0,154	131,9	8,78		19,4	46,1	34,5	
315	590	401	0,107	144,4	5,87		10,1	44,7	45,2	
313	610	366	0,092	124,6	5,86		10,4	43,9	45,7	
314	630	335	0,113	136,4	7,44		16,4	42,5	41,1	
317	650	305	0,126	117,0	9,96		18,9	42,0	39,1	
318	670	326	0,148	117,1	10,98		21,2	40,4	38,4	
319	690	339	0,128	97,1	12,51		19,5	40,5	40,0	
321	710	342	0,177	94,3	11,67		23,9	37,8	38,2	
322	730	286	0,315	88,5	10,45		24,3	36,2	39,5	
325	750	353	0,161	150,3	10,72		22,0	42,8	35,2	

Tabelle A.12: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₂ClI in Acetonitril nach 258 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
447	420	382	0,079	132,1	1,74		78,0	12,1	9,9	
448	440	358	0,157	134,6	1,52		90,2	3,6	6,3	
460_1	480	673	0,143	40,0	1,47		33,4	47,1	19,4	
462_3	500	489	0,237	56,4			75,3	24,7		
467_8	520	401	0,051	64,9	2,09		48,1	51,9	0,1	
474_5	540	423	20,0	100,0	2,04		12,3	50,1	37,6	
476_7	560	413	19,8	100,0	2,37		21,5	52,3	26,2	
489_90_1_2	580	161	19,8	100,1	1,88		29,9	48,8	21,2	

Tabelle A.13: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₃I in Methylcyclohexan nach 265 nm Anregung

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
348_9	400	323	0,129		3,68		61,1		38,9	
346_7	420	310	0,033	41,9	1,95		0,1	8,1	91,8	
341_2_3	440	333	0,082	34,9	1,45		52,4	6,8	40,8	
222_3_4_5_6	460	208	0,117	31,2	3,9		65,5	19,8	14,7	
318_9_20_1	480	136	19,0	100,0	1,15		38,4	7,2	54,3	
234_5_6_7_8	500	307	0,091	134,6	19,7		54,3	18,7	26,9	
296_7_8_9	520	363	12,4	149,4	6,2		46,0	9,0	45,0	
244_5_6	540	273	0,03	30,0	1,70		0,2	96,0	3,8	
247_8_9_50	560	303	0,024	25,6	0,62		0,1	68,8	31,2	
254_5_6	580	274	2,2	30,0			6,1	93,9		
279_80_1_2_3	600	197	37,5		0,81		70,0	30,0		

Tabelle A.14: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH_3I in Methanol nach 255 nm Anregung (Langzeitbereich bis 420 ps)

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
348_9	400	293	0,036		2,48		0,3	99,6		
346_7	420	313	0,34		1,77		0,1	99,9		
341_2_3	440	328	0,042		1,51		1,0	99,0		
222_3_4_5_6	460	244	0,133	1,90	1,66		16,1	39,7	44,1	
318_9_20_1	480	345	0,038	2,0	1,60		0,1	47,1	52,9	
234_5_6_7_8	500	369	0,047	1,85	1,58		0,1	48,8	51,1	
296_7_8_9	520	429	1,072	9,0	1,87		38,4	13,0	48,5	
244_5_6	540	300	0,034	1,96	1,69		0,1	49,9	50,1	
247_8_9_50	560	260	0,028	1,86	1,59		0,1	49,7	50,2	
254_5_6	580	359	0,043	1,63	1,48		0,1	49,3	50,7	
279_80_1_2_3	600	269	0,037	1,70	1,66		0,1	49,7	50,3	

Tabelle A.15: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH_3I in Methanol nach 255 nm Anregung (Kurzzeitbereich bis 15 ps)

A Anpassungsparameter der Meßdaten

Datein.	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
651_2_3	380	413	3,25		3,25	233,3				
694_5_6_7_8	390	97	0,115		3,97	136,2	30,2		46,5	23,3
571_2_3	400	198			3,32	115,3			72,8	27,2
728_9_30	420	250	0,024		2,29	199,9	0,1		72,2	27,8
742_3_4_5	440	263	0,071		0,70	11,7	58,0		30,3	11,7
778_9_80_1	480	444	0,050	5,03	100,0		0,1	18,6	81,3	
838_9_40_1	500	328	1,40	10,2			34,9	65,1		
824_5_6	520	253	0,026	2,08	2,56		0,1	50,4	49,6	
877_8_9_80	540	178	33,6				100			

Tabelle A.16: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₃I in Acetonitril nach 255 nm Anregung (Langzeitbereich bis 420 ps). Messung 824_5_6 und 779_9_80_1 sind mit einem triexponentiellen Abfall angepaßt

Dateinummer	λ / nm	τ_{cc} / fs	$\tau_{1,ab}$	$\tau_{2,ab}$	$\tau_{3,auf}$	$\tau_{4,auf}$	A_1	A_2	A_3	A_4
651_2_3	380	417	1,28		2,86		10,5		89,5	
694_5_6_7_8	390	181	0,149		3,08		68,6		31,4	
571_2_3	400	174	0,121		3,22		17,6		82,4	
728_9_30	420	220	0,054		2,71		46,1		53,9	
742_3_4_5	440	252	0,137		0,40		67,7		32,3	
778_9_80_1	480	435	0,116	2,46	2,97		6,4	46,8	46,7	
838_9_40_1	500	462	0,048	2,28	4,80		0,1	47,8	52,2	
824_5_6	520	253	0,026	2,57	2,08		0,1	50,4	49,6	
877_8_9_80	540	291	0,050	2,36	4,97		3,0	45,8	51,2	

Tabelle A.17: Anpassungsparameter (Zeitkonstanten (in ps) und relative Amplituden) für das zeitaufgelöste Spektrum von CH₃I in Acetonitril nach 265 nm Anregung (Kurzzeitbereich bis 15 ps)

Methanol		Acetonitril		Methylcyclohexan		<i>n</i> -Perfluorhexan	
Datei	λ / nm	Datei	λ / nm	Datei	λ / nm	Datei	λ / nm
23	290	941	320	161	310	1127	310
22	300	944	330	156	320	1110	320
18	310	963	340	107	330	1099	330
43	320	965	350	110	340	1081	340
47	330			136	350	1071	350
49	340			140	360		
50	350			143	370		
				146	380		

Tabelle A.18: Dateinummern der Messungen von CH₃I in verschiedenen Lösungsmitteln mit UV-Probeimpuls

B Physikalische Eigenschaften der verwendeten Chemikalien

Formel	$\rho / \text{g ml}^{-1}$	$M / \text{g mol}^{-1}$	$T_{\text{Sdp}} / ^\circ\text{C}$	R-Sätze	S-Sätze
CH ₂ I ₂	3,325	267,84	67–69 (11 mmHg)	36/37/38	26
CH ₂ ClI	2,422	176,38	108–109	36/37/38	26–36
CH ₂ BrI	2,93	220,84	138–141	37/38–41	26–36/39
CHI ₃	4,008	393,73	118–121 (Smp.)	20/21/22–36/37/38	26–36/37
CH ₃ I	2,28	141,94	41–43	21–23/25–37/38–40	36/37–38–45

Tabelle B.1: Physikalische Eigenschaften und R- und S-Sätze der untersuchten Polyhalogenmethane [236]

Gas	Summenformel	$T_k / ^\circ\text{C}$	p_k / bar	$\rho_k / \text{mol l}^{-1}$
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	30,98	73,8	10,63
Ethan	C ₂ H ₆	32,18	48,72	6,87
Fluoroform	CHF ₃	26,2	48,6	7,60

Tabelle B.2: Kritische Daten der verwendeten Gase (T_k = kritische Temperatur, p_k = kritischer Druck und ρ_k = kritische Dichte) [193]

Abbildungsverzeichnis

2.1	Iodatome im Lösungsmittelkäfig	7
2.2	Potentialkurven I ₂	11
2.3	Lokale Dichtevergrößerung	13
3.1	Strukturformeln Polyiodmethane	16
3.2	Spektrum Diiodmethan	17
3.3	Spektrum Chloriodmethan	19
3.4	Spektrum Bromiodmethan	20
3.5	Spektrum Iodoform	21
3.6	Spektrum Iodmethan	23
3.7	Korrelationsdiagramm Iodmethan	24
3.8	Energiezustandsdiagramm Iodmethan	25
3.9	Spektrum CH ₂ X-Radikale	27
3.10	Spektrum CH ₃ -Radikale	28
3.11	Isomerisierung CHI ₃	30
3.12	Matrixspektren Isomere	31
4.1	Aufbau UV/VIS-Lasersystem	38
4.2	Autokorrelation UV/VIS-Lasersystem	39
4.3	Strahlengang NOPA	41
4.4	Elektronische Steuerung und Datenaufnahme	44
4.5	Hochdruckzelle für überkritische Fluide	45
4.6	IR Lasersystem	46
4.7	IR OPA	48
4.8	IR Detektion und Spektrometer	49
4.9	Absorptionszeitprofil von CH ₃ I in Methylcyclohexan	53
4.10	Absorptionszeitprofil von CHI ₃ in sc. CO ₂	54
5.1	Absorptionszeitprofil CH ₂ I ₂ in sc. CO ₂ 340/405 nm	57
5.2	Dichteabhängigkeit k_{iso} CH ₂ I ₂ bei variabler Anregungswellenlänge	58
5.3	Dichteabhängigkeit A_{iso} CH ₂ I ₂ bei 340 nm Anregung und 405 nm Abfrage	59
5.4	Transiente Absorption CH ₂ I ₂ in sc. CO ₂ bei 340 nm Anregung	60
5.5	Zeitaufgelöstes Spektrum CH ₂ I ₂ in sc. CO ₂ bei 340 nm Anregung	61
5.6	Absorptionszeitprofil CH ₂ BrI in sc.CO ₂ bei 258 nm Anregung	62
5.7	Absorptionszeitprofil CH ₂ BrI in sc.CO ₂ bei 288 nm Anregung	62
5.8	Transiente Absorption CH ₂ BrI in sc. CO ₂ bei 258 nm Anregung	63
5.9	Zeitaufgelöstes Spektrum CH ₂ BrI in sc. CO ₂ bei 258 nm Anregung	64

5.10	Dichteabhängigkeit k_{iso} von CH_2BrI bei 288 nm Anregung	65
5.11	Dichteabhängigkeit $A_{\text{iso},n}$ CH_2BrI bei 288 nm Anregung	66
5.12	Absorptionszeitprofil CHI_3 in CH_3CN bei 267 nm Anregung	67
5.13	Absorptionszeitprofil CHI_3 in sc. CO_2 bei 267 nm Anregung	67
5.14	Transiente Absorption CHI_3 in sc. CO_2 bei 365 nm Anregung	68
5.15	Transiente Absorption CHI_3 in sc. CO_2 bei 267 nm Anregung	69
5.16	Transiente Absorption CHI_3 in sc. CO_2 bei 267 nm Anregung	69
5.17	Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 bei 365 nm Anregung	70
5.18	Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (505 bar) bei 267 nm Anregung	71
5.19	Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (192 bar) bei 267 nm Anregung	71
5.20	Zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (142 bar) bei 267 nm Anregung	72
5.21	Dichteabhängigkeit k_{iso} von CHI_3 bei var. Anregung	73
5.22	Dichteabhängigkeit $A_{\text{iso},n}$ von CHI_3 bei var. Anregung	73
5.23	Absorptionszeitprofil CHI_3 in CH_3CN bei 267 nm Anregung	74
5.24	Absorptionszeitprofil CHI_3 in CH_3CN bei 267 nm Anregung	75
5.25	Absorptionszeitprofil CHI_3 in CH_3CN bei 267 nm Anregung	75
5.26	Absorptionszeitprofil CH_2CII in CH_3CN nach 258 nm Anregung	76
5.27	Transiente Absorption CH_2CII in CH_3CN nach 258 nm Anregung	77
5.28	Absorptionszeitprofil CH_2CII in CCl_4 nach 258 nm Anregung	78
5.29	Absorptionszeitprofil CH_2CII in <i>n</i> -Hexan nach 258 nm Anregung	78
5.30	Absorptionszeitprofil CH_2CII in sc. CHF_3 nach 258 nm Anregung	79
5.31	Absorptionszeitprofil CH_2CII in sc. Ethan nach 258 nm Anregung	79
5.32	Absorptionspektren CH_3I in verwendeten Lösungsmitteln	80
5.33	Absorptionszeitprofil CH_3I in CH_3OH 255/320 nm	82
5.34	Transiente Absorption CH_3I in CH_3OH UV-Abfrage	82
5.35	Absorptionszeitprofil CH_3I in MCH 265/360 nm	83
5.36	Transiente Absorption CH_3I in MCH UV Abfrage	83
5.37	Transiente Absorption CH_3I in CH_3CN UV-Abfrage	84
5.38	Absorptionszeitprofil CH_3I in Perfluorhexan 265/330 nm	84
5.39	Transiente Absorption CH_3I in Perfluorhexan UV-Abfrage	85
5.40	Lösungsmittelsignal Methanol	85
5.41	Transiente Absorption CH_3I in CH_3OH VIS-Abfrage	86
5.42	Transiente Absorption CH_3I in CH_3CN VIS-Abfrage	87
5.43	Transiente Absorption CH_3I in Methylcyclohexan VIS-Abfrage	88
5.44	Absorptionszeitprofil CH_3I in CD_3CN bei 1250 cm^{-1} Abfrage	89
5.45	Absorptionszeitprofil CH_3I in CD_3CN bei 1250 cm^{-1} Abfrage	90
6.1	Absorptionszeitprofil CHI_3 in sc. CO_2	92
6.2	Potentialdiagramm eines CT-Komplexes	94
6.3	Druckabhängigkeit ϵ_r CO_2	96
6.4	Radialverteilungsdichte CH_2I_2 in sc. CO_2	97
6.5	Abstandsabhängigkeit CT-Übergang	98
6.6	Druckabhängigkeit k_{iso}	99
6.7	Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum CH_2I_2 in sc. CO_2	101
6.8	Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2	102

6.9	Zeitkonstanten spek. Entwicklung CHI_3	103
6.10	Vorläufiges kinetisches Schema zur Isomerbildung	105
6.11	Erweitertes kinetisches Schema zur Isomerbildung	106
6.12	Dichteabhängigkeit Clausius-Mosotti-Faktor $f(\epsilon)$	109
6.13	Vergleich k_{iso} und k_{Sep}	110
6.14	Absorptionszeitprofil CHI_3 in sc. CO_2 bei 180 bar	112
6.15	$A_{\text{iso,n}}$ CH_2I_2 in sc. Xe	113
6.16	Vergleich $A_{\text{iso,n}}$ CH_2I_2 in sc. CO_2 mit ρ_{lokal}^2	114
6.17	Zeitaufgelöstes Spektrum CH_2CI in CH_3CN	116
6.18	Absorptionsspektrum von ICl und I_2^-	117
6.19	Amplitudenverhältnis Ausbleichen CHI_3 in CH_3CN	120
6.20	Produktspektren CHI_3 nach Photolyse in CH_3CN	121
6.21	Produktspektren CHI_3 und I_3^- nach Photolyse in CH_3CN	123
6.22	Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2	124
6.23	Normiertes zeitaufgelöstes Spektrum CHI_3 in sc. CO_2	125
6.24	Absorptionszeitprofil CHI_3 in sc. CO_2 (35 °C 139 bar	126
6.25	Absorptionsspektren CT-Komplexe	131
6.26	Zeitaufgelöstes Spektrum CH_3I in CH_3CN	134
6.27	Zeitaufgelöstes Spektrum CH_3I in CH_3OH	135
6.28	Zeitaufgelöstes Spektrum CH_3I in Methylcyclohexan	136
6.29	Intensitätsabhängigkeit Absorptionszeitprofil von CH_3I in CH_3OH	137
6.30	Dynamik photogenerierter Elektronen	138
6.31	Energielevelschemata solvatisiertes Elektron	139
6.32	Kurzzeitdynamik von CH_3I in CH_3OH bei unterschiedlichen Probewellenlängen	141
6.33	Spektrum transienter Zustände des solvatisierten Elektrons	143
6.34	Kinetische Modellierung eines Absorptionszeitprofils von CH_3I in MCH	148
6.35	Absorptionszeitprofil von CH_3I in CH_3CN bei 260/540 nm	150
6.36	Absorptionszeitprofil von CH_3I in CH_3OH bei 260/520 nm	151
6.37	Zeitaufgelöstes Bandenintegral von CH_3I in CD_3CN bei 1250 cm^{-1} ($E_{\text{Puls}} = 17\ \mu\text{W}$)	153
6.38	Zeitaufgelöstes Bandenintegral von CH_3I in CD_3CN bei 1250 cm^{-1} ($E_{\text{Puls}} = 5,5\ \mu\text{W}$)	154
6.39	Modell der Photoionisation und Rekombination von CH_3I	156
6.40	Modell der Solvatation des freien Elektrons in Lösung	157

Tabellenverzeichnis

3.1	Strukturparameter Polyhalogenmethane	15
3.2	Strukturparameter $\text{CH}_x\text{I}_z\text{X}$ -Radikale	29
3.3	Schwingungsmoden CH_2I_2	34
3.4	Schwingungsmoden Polyhalogenmethane	35
4.1	Verwendete Chemikalien	55
5.1	Lösungsmittelabhängiges Absorptionsmaximum CH_3I	81
6.1	Ionisierungspotentiale der primären Radikale und Lösungsmittel	95
6.2	Schwingungsenergielaxationszeiten	104
6.3	Normalmoden Dihalogenmethane und Isomere	128
6.4	Ionisierungspotentiale der Lösungsmittel	130
6.5	Quantenausbeuten CTTS-Komplexbildung in MCH	133
6.6	Anstiegszeiten CH_3I in CH_3OH , CH_3CN und MCH	142
A.1	Anpassungsparameter CH_2I_2 in sc. CO_2 340 nm	163
A.2	Anpassungsparameter Spektrum CH_2I_2 in sc. CO_2 (400 bar) 340 nm Anregung	163
A.3	Anpassungsparameter Spektrum CH_2BrI in sc. CO_2 (600 bar) 258 nm Anregung	164
A.4	Anpassungsparameter CH_2BrI in sc. CO_2 288 nm	164
A.5	Anpassungsparameter Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (505 bar) 365 nm Anregung	165
A.6	Anpassungsparameter Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (505 bar) 267 nm Anregung	165
A.7	Anpassungsparameter Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (192 bar) 267 nm Anregung	165
A.8	Anpassungsparameter Spektrum CHI_3 in sc. CO_2 (142 bar) 267 nm Anregung	166
A.9	Anpassungsparameter CHI_3 in sc. CO_2 340 nm	166
A.10	Anpassungsparameter CHI_3 in sc. CO_2 295 nm	167
A.11	Anpassungsparameter CHI_3 in sc. CO_2 267 nm	167
A.12	Anpassungsparameter Spektrum CH_2ClI in CH_3CN 258 nm Anregung . .	168
A.13	Anpassungsparameter Spektrum CH_3I in MCH 265 nm Anregung	168
A.14	Anpassungsparameter Spektrum CH_3I in CH_3OH 255 nm Anregung . . .	169
A.15	Anpassungsparameter Spektrum CH_3I in CH_3OH 255 nm Anregung . . .	169
A.16	Anpassungsparameter Spektrum CH_3I in CH_3CN 265 nm Anregung . . .	170
A.17	Anpassungsparameter Spektrum CH_3I in CH_3OH 255 nm Anregung . . .	170
A.18	Dateinummern der CH_3I -Messungen mit UV-Probe	170
B.1	Physikalische Eigenschaften verwendeter Chemikalien	171

B.2 Kritische Daten der verwendeten Gase 171

Literaturverzeichnis

- [1] J. Schroeder, in: J. H. Moore, N. D. Spencer, Hgs., *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, vol. 1, Institute of Physics Publishing, **2001** 711–743.
- [2] J. T. Hynes, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1985**, *36*, 573.
- [3] A. L. Harris, J. Brown, C. B. Harris, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1988**, *39*, 341.
- [4] H. Kramers, *Physica*, **1940**, *7*, 284.
- [5] J. Schroeder, J. Troe, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1987**, *38*, 163.
- [6] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, *58*, 1486.
- [7] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **1939**, *7*, 911.
- [8] M. Born, *Z. Physik*, **1920**, *45*, 1.
- [9] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2161.
- [10] T. A. Litovitz, E. H. Carnevale, P. A. Kendall, *J. Chem. Phys.*, **1957**, *26*, 465.
- [11] W. M. Madigosky, T. A. Litovitz, *J. Chem. Phys.*, **1961**, *34*, 489.
- [12] C. Delalande, G. M. Gale, *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, *50*, 339.
- [13] D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 8380.
- [14] S. A. Adelman, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 2213.
- [15] J. Franck, E. Rabinowitsch, *Trans. Faraday Soc.*, **1934**, *30*, 120.
- [16] E. Rabinowitsch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *32*, 547.
- [17] E. Rabinowitsch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, **1936**, *32*, 1381.
- [18] B. Otto, J. Schroeder, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 202.
- [19] D. Schwarzer, J. Schroeder, C. Schröder, *Z. Phys. Chem.*, **2001**, *215*, 183.
- [20] C. Lienau, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 18629.
- [21] H. Hippler, V. Schubert, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 3931.
- [22] T. Kühne, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 10788.
- [23] T. Kühne, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 4177.
- [24] S. Hess, H. Bürsing, P. Vöhringer, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 5461.

- [25] C. L. Thomsen, D. Madsen, J. Thøgersen, J. R. Byberg, S. R. Keiding, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 703.
- [26] C. L. Thomsen, J. Thøgersen, S. R. Keiding, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 4099.
- [27] C. C. Cooksey, P. J. Reid, *Photochem. Photobiol.*, **2004**, *80*, 386.
- [28] J. Thøgersen, C. L. Thomsen, J. A. Poulsen, S. R. Keiding, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 4186.
- [29] C. L. Thomsen, P. J. Reid, S. R. Keiding, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12795.
- [30] C. L. Thomsen, D. Madsen, J. A. Poulsen, J. Thøgersen, S. J. Knak Jensen, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 9361.
- [31] D. Madsen, C. L. Thomsen, J. A. Poulsen, S. J. Knak Jensen, J. Thøgersen, S. R. Keiding, E. B. Krissinel, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3606.
- [32] J. Larsen, D. Madsen, J.-A. Poulsen, T. D. Poulsen, S. R. Keiding, J. Thøgersen, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 7997.
- [33] N. Winter, I. Benjamin, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 2253.
- [34] C. D. Garr, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10440.
- [35] R. J. Sension, D. A. Harris, A. G. Cole, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21954.
- [36] T. G. Traylor, D. Magde, J. Marsters, K. Jongeward, G. Z. Wu, K. Walda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4808.
- [37] T. G. Grogan, N. Bag, T. G. Traylor, D. Magde, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 13791.
- [38] P. Bosch, J. L. Mateo, J. Serrano, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *103*, 177.
- [39] C. J. Jenks, A. Paul, L. A. Smoliar, B. E. Bent, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 572.
- [40] J. M. Tanko, R. Pacut, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5703.
- [41] J. D. Harris, A. B. Oelkers, D. R. Tyler, *J. Organometallic Chem.*, **2007**, *692*, 3261.
- [42] J. F. Cahoon, M. F. Kling, S. Schmatz, C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12555.
- [43] H. K. van Dijk, J. van der Haar, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 75.
- [44] M. Smoluchowskyi, *Ann. Phys.*, **1915**, *48*, 1103.
- [45] M. Smoluchowskyi, *Z. Physik. Chem.*, **1918**, *92*, 129.
- [46] F. C. Collins, G. E. Kimball, *J. Colloid Sci.*, **1949**, *4*, 425.
- [47] S. A. Rice, in: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, R. G. Compton, Hgs., *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 25, Elsevier, **1985** .

- [48] A. Szabo, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 6929.
- [49] G. Weiss, *J. Stat. Phys.*, **1986**, *42*, 3.
- [50] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 2042.
- [51] J. Zimmerman, R. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 658.
- [52] F. W. Lampe, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 2140.
- [53] D. Booth, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1868.
- [54] L. F. Meadows, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1872.
- [55] R. M. Noyes, *Z. Elektrochem.*, **1960**, *64*, 153.
- [56] R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **1954**, *22*, 1349.
- [57] H. van Beijeren, W. Dong, L. Bocquet, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 6265.
- [58] K. Luther, J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *24*, 85.
- [59] J. J. Valentini, J. B. Cross, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 572.
- [60] K. Saenger, G. McClelland, D. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 3333.
- [61] F. G. Amar, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6720.
- [62] T. J. Chuang, G. W. Hoffman, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, *25*, 201.
- [63] S. H. Northrup, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 871.
- [64] S. H. Northrup, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71*, 884.
- [65] D. L. Bunker, B. S. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1843.
- [66] W. Balk, C. Brook, S. Adelman, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 804.
- [67] D. J. Nesbitt, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 2130.
- [68] J. K. Brown, C. B. Harris, J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 6687.
- [69] J. N. Murrell, A. J. Stace, R. Dammell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1978**, *74*, 1532.
- [70] V. S. Batista, D. Coker, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 4033.
- [71] J. P. Bergsma, J. R. Reimers, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **1986**, *85*, 5625.
- [72] A. H. Zewail, M. Dantus, R. M. Bowman, A. J. Mokthari, *Photochem. Photobiol. A*, **1992**, *62*, 301.
- [73] Q. Liu, J.-K. Wang, A. H. Zewail, *Nature*, **1993**, *364*, 427.
- [74] C. Wan, M. Gupta, J. S. Baskin, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 4353.
- [75] J.-K. Wang, Q. Liu, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 11309.

- [76] N. F. Scherer, L. D. Ziegler, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 5544.
- [77] N. F. Scherer, M. D. Jonas, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 153.
- [78] R. Zadoyan, Z. Li, P. Ashjian, C. C. Martens, V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *218*, 504.
- [79] P. G. Debenedetti, R. S. Mohamed, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *90*, 4528.
- [80] W. Song, R. Biswas, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 6924.
- [81] O. Kajimoto, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 355.
- [82] R. S. Urdahl, K. D. Rector, D. J. Myers, P. H. Davis, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 8973.
- [83] R. S. Urdahl, K. D. Rector, D. J. Myers, P. H. Davis, B. J. Cherayil, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 3747.
- [84] D. Schwarzer, J. Troe, M. Votsmeier, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 3121.
- [85] J. F. Brennecke, J. E. Chateaufneuf, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 433.
- [86] J. Zerbs, *Photolytischer Käfigeffekt von Dihalomethanen in überkritischen Lösungsmitteln*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2005**, <http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/2005/zerbs/zerbs.pdf>.
- [87] O. Hassel, H. Viervoll, *Acta Chem. Scand.*, **1947**, *1*, 149.
- [88] I. Ohkoshi, Y. Niide, M. Takano, *J. Mol. Spec.*, **1987**, *124*, 118.
- [89] D. Prystupa, B. H. Torrie, B. M. Powell, P. N. Gerlach, *Molec. Phys.*, **1989**, *68*, 835.
- [90] T. Kawaguchi, A. Wakabayashi, M. Matsumoto, T. Takeuchi, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, *46*, 57.
- [91] H. Takeuchi, T. Ozaki, T. Takeshima, T. Egawa, S. Konaka, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *657*, 381.
- [92] I. J. McNaught, *J. Chem. Educ.*, **1982**, *59*, 879.
- [93] P. D. Mallinson, *J. Mol. Spec.*, **1975**, *55*, 94.
- [94] P. Marshall, G. N. Srinivas, M. Schwartz, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 6371.
- [95] R. Vogt, R. Sander, R. von Glasow, P. J. Crutzen, *J. Atmos. Chem.*, **1999**, *32*, 375.
- [96] J. C. Mössinger, D. E. Shallcross, R. A. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 1391.
- [97] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4256.
- [98] D. C. Blomstrom, K. Herbig, H. E. Simmons, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 959.

- [99] A. N. Tarnovsky, V. Sundström, E. Åkesson, T. Pascher, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 237.
- [100] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1940**, *8*, 382.
- [101] K. Kimura, S. Nagakura, *Spectrochim. Acta*, **1961**, *17*, 166.
- [102] H. Xu, Y. Guo, S. Liu, X. Ma, D. Dai, G. Sha, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 5722.
- [103] P. Wagener, *Käfigdynamik der Photodissoziation von Diiodmethan: Druck- und Temperaturabhängigkeit in überkritischen Lösungsmitteln*, Diplomarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, **2004**.
- [104] C. Grimm, *Femtosekunden Photolyse von Diiodmethan in überkritischen Fluiden: Konkurrenz zwischen Photodissoziation und Photoisomerisierung*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2003**, <http://webdoc.sub.gwdg.de/diss/2004/grimm/grimm.pdf>.
- [105] M. Kawasaki, S. Lee, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 809.
- [106] Y.-J. Liu, L. De Vico, R. Lindh, W.-H. Fang, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, *8*, 890.
- [107] T. F. Hunter, K. S. Kristjansson, *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, *90*, 35.
- [108] J. B. Koffend, S. R. Leone, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *81*, 136.
- [109] G. Schmitt, F. J. Comes, *J. Photochem. and Photobiol. A*, **1987**, *41*, 13.
- [110] D. Senapati, K. Kavita, K. D. Puspendu, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 8479.
- [111] D. Senapati, P. K. Das, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 535.
- [112] S.-Q. Man, W. M. Kwok, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 5842.
- [113] S. J. Lee, R. Bersohn, *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 728.
- [114] L. Butler, E. Hintsas, S. Shane, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2051.
- [115] D. G. Abrashkevich, M. Shapiro, P. Brumer, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 5584.
- [116] M. Wall, A. N. Tarnovsky, T. Pascher, V. Sundström, E. Åkesson, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 211.
- [117] P. J. Dyne, D. W. G. Style, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2122.
- [118] D. W. G. Style, J. C. Ward, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2125.
- [119] H. Okabe, M. Kawasaki, Y. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **1980**, *73*, 6162.
- [120] C. Fotakis, M. Martin, R. J. Donovan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1982**, *78*, 1363.
- [121] U. Marvet, M. Dantus, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *256*, 57.
- [122] S. R. Cain, R. Hoffmann, E. R. Grant, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 4046.
- [123] U. Marvet, Q. Zhang, E. J. Brown, M. Dantus, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 4415.

- [124] U. Marvet, E. J. Brown, M. Dantus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 885.
- [125] E. D. Tweeten, B. J. Petro, R. W. Quandt, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 19.
- [126] O. V. Rattigan, D. E. Shallcross, R. A. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 2839.
- [127] S. Yabushita, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 517.
- [128] A. van den Brom, *Nonadiabatic dynamics in photodissociation of state-selected OCS and CH₃I*, Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, **2003**.
- [129] A. Gedanken, M. D. Rowe, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *34*, 39.
- [130] T. F. Hunter, K. S. Kristjansson, *Chem. Phys. Lett.*, **1978**, *58*, 291.
- [131] M. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 3644.
- [132] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 4758.
- [133] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 832.
- [134] R. S. Mulliken, E. Teller, *Phys. Rev.*, **1942**, *61*, 283.
- [135] M. R. Dobber, W. J. Buma, C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 836.
- [136] K. Tsukiyama, B. Katz, R. Bersohn, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *124*, 309.
- [137] J. A. Syage, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *212*, 124.
- [138] D. Zhong, P. Y. Cheng, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 7864.
- [139] J. A. Syage, *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *143*, 19.
- [140] P. B. Roussel, P. D. Lightfoot, F. Caralp, V. Catoire, R. Lesclaux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 2376.
- [141] E. Villenave, R. Lesclaux, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *236*, 376.
- [142] J. Sehested, T. Ellermann, O. J. Nielsen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1994**, *26*, 259.
- [143] J. Zhang, D. G. Imre, *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*, 309.
- [144] P. Kroger, P. Demou, S. Riley, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *65*, 1823.
- [145] B. Hickel, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 1054.
- [146] R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Durá, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 21101.
- [147] J. P. Simons, P. E. R. Tatham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *A*, 854.
- [148] H. Mohan, K. Rao, R. Iyer, *Radiat. Phys. Chem.*, **1984**, *23*, 505.
- [149] G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.*, **1986**, *98*, 829.
- [150] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Hu, L. J. Schaad, B. A. J. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5117.

- [151] B. J. Schwartz, J. C. King, J. Z. Zhang, C. B. Harris, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *203*, 503.
- [152] K.-i. Saitow, Y. Naitoh, K. Tominaga, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, *262*, 621.
- [153] M. N. Glukhovtsev, R. D. Bach, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *269*, 145.
- [154] A. E. Orel, O. Kühn, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *304*, 285.
- [155] A. N. Tarnovsky, J.-L. Alvarez, A. P. Yartsev, V. Sundström, E. Åkesson, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *312*, 121.
- [156] J. Davidsson, J. Poulsen, M. Cammarata, P. Georgiuo, R. Wouts, G. Katona, F. Jacobson, A. Plech, M. Wulff, G. Nyman, R. Neutze, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, 245503.
- [157] M. Odelius, M. Kadi, J. Davidsson, A. N. Tarnovsky, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 2208.
- [158] A. N. Tarnovsky, M. Wall, M. Gustafsson, N. Lascoux, V. Sundström, E. Åkesson, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 5999.
- [159] A. N. Tarnovsky, M. Wall, M. Rasmusson, T. Pascher, E. Åkesson, *J. Chin. Chem. Soc.-Taip.*, **2000**, *47*, 769.
- [160] W. H. Hamill, R. H. Schuler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 3466.
- [161] R. F. Pottie, W. H. Hamill, R. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 4224.
- [162] C. D. Bass, G. C. Pimentel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, *83*, 3754.
- [163] H. Zhu, J. Chen, J. B. Hopkins, in: *Ultrafast reaction dynamics and solvent effects*, vol. 298, AIP conference proceedings, **1994** 34–49.
- [164] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2529.
- [165] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *235*, 260.
- [166] W. M. Kwok, C. Ma, A. W. Parker, D. Phillips, M. Towrie, P. Matousek, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 7471.
- [167] C. Grimm, M. Kling, J. Schroeder, J. Troe, J. Zerbs, *Isr. J. Chem.*, **2003**, *43*, 305.
- [168] X. Zheng, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *324*, 175.
- [169] V. Sablinskas, P. Klæboe, C. J. Nielsen, D. Sülzle, *Analyst*, **1992**, *117*, 365.
- [170] W. Bacher, J. Wagner, *Z. Phys. Chem. B*, **1939**, *43*, 191.
- [171] H. Bakker, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 8496.
- [172] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 9816.
- [173] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, *270*, 506.

- [174] W. M. Kwok, D. L. Phillips, *Molec. Phys.*, **1997**, *90*, 315.
- [175] W. M. Kwok, C. Ma, A. W. Parker, D. Phillips, M. Towrie, P. Matousek, X. Zheng, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *114*, 7536.
- [176] X. Zheng, D. L. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 3194.
- [177] W. M. Kwok, C. Ma, D. Phillips, A. W. Parker, M. Towrie, P. Matousek, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *341*, 292.
- [178] Y.-L. Li, D. L. Phillips, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *349*, 291.
- [179] M. Kling, *Experimentelle und Theoretische Untersuchungen der Femtosekunden-Kinetik des Photoinduzierten Zerfalls Aromatischer Peroxidverbindungen*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2002**.
- [180] R. Mohrschladt, *Dynamik von Umlagerungsprozessen über kleine Energiebarrieren in komprimierter Lösung: Tetraphenylethylen und 1,1'-Binaphthyl im S_1 -Zustand*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **1993**.
- [181] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pesset, G. Mouru, *IEEE J. Quantum Electron.*, **1988**, *24*, 398.
- [182] J. Piel, E. Riedle, *Optics Letters*, **1997**, *22*, 1494.
- [183] J. Piel, M. Beutter, E. Riedle, *Optics Letters*, **2000**, *25*, 180.
- [184] W. Lauterborn, T. Kurz, *Coherent Optics*, 2 edn., Springer, **2003**.
- [185] Jobin Yvon GmbH, *Manual: NOPA Nichtkollinear gepumptes OPA-System*, **2001**.
- [186] B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- [187] Light Conversion, *TOPAS: User's Manual*, **2001**.
- [188] C. Reichardt, *Aufklärung des photoinduzierten Zerfallsmechanismus von aromatischen Peroxoestern mittels Femtosekunden-IR-Spektroskopie*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2007**.
- [189] T. Lenzer, K. Oum, J. Schroeder, K. Sekiguchi, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 10824.
- [190] M. Tamres, in: R. Foster, Hg., *Molecular Complexes*, vol. 1, Paul Elek (Scientific Books) Ltd., London, **1973** 49–116.
- [191] M. Tamres, in: R. Foster, Hg., *Molecular Associations*, vol. 2, Academic Press Inc. (London) Ltd., London, **1979** 331–456.
- [192] L. E. Orgel, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 4830.
- [193] National Institute of Standards and Technology, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*, 69 edn., **2005**, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

- [194] V. A. Brosseau, J. R. Basilia, J. F. Smalley, R. L. Strong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *94*, 716.
- [195] A. Michels, L. Kleerekoper, *Physica*, **1939**, *7*, 586.
- [196] C. Grimm, A. Kandratsenka, J. Schroeder, P. Wagener, J. Zerbs, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 3320.
- [197] L. Brouwer, J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **1981**, *82*, 1.
- [198] P. Sulzer, K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, **1951**, *25*, 653.
- [199] H. Hippler, J. Troe, H. J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 5351.
- [200] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *233*, 303.
- [201] L. Brouwer, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4608.
- [202] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 2230.
- [203] M. M. Heckscher, L. Sheps, D. Bingemann, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 8917.
- [204] J. Lewis, R. Biswas, A. Robinson, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3306.
- [205] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **1905**, *17*, 549.
- [206] H. Hippler, V. Schubert, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 760.
- [207] U. Sukowski, A. Seilmeier, T. Elsaesser, S. F. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *93*, 491.
- [208] T. Shida, Y. Takahashi, H. Hatano, M. Imamura, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, *33*, 491.
- [209] B. P. Tsai, T. Baer, A. S. Werner, S. F. Lin, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 570.
- [210] S. R. Logan, R. Bonneau, J. Jousset-Dubien, P. Fournier de Violet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1975**, *71*, 2148.
- [211] P. Fournier de Violet, R. Bonneau, J. Jousset-Dubien, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, *19*, 251.
- [212] A. Treinin, E. Hayon, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1974**, *7*, 387.
- [213] L. Poth, Q. Zhong, J. V. Ford, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 4791.
- [214] W. Weyl, *Pogg. Ann.*, **1864**, *123*, 350.
- [215] Y. Kimura, J. C. Alfano, P. K. Walhout, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 3450.
- [216] L. Turi, P. Holpar, E. Keszei, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 5469.

- [217] C. Pepin, T. Goulet, D. Houde, J.-P. Jay-Gerin, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 7009.
- [218] T. Scheidt, R. Laenen, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *371*, 445.
- [219] A. Thaller, R. Laenen, A. Laubereau, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 24515.
- [220] R. Laenen, T. Roth, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 50.
- [221] E. Knoesel, M. Bonn, J. Shan, F. Wang, T. F. Heinz, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 394.
- [222] X. Shi, F. H. Long, H. Lu, K. B. Eisenthal, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 6917.
- [223] L. D. A. Siebbeles, U. Emmerichs, A. Hummel, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 9339.
- [224] L. V. Lukin, A. A. Balakin, *Chem. Phys.*, **2001**, *265*, 87.
- [225] A. Mozumder, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 7062.
- [226] P. Minary, L. Turi, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 10953.
- [227] A. Hummel, in: Farhataziz, M. A. J. Rodgers, Hgs., *Radiation Chemistry: Principles and Applications*, VCH Publishers, Inc., New York, **1987** 97–136.
- [228] J. A. Delaire, M. O. Delcourt, J. Belloni, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *84*, 1186.
- [229] T. L. Nemzek, W. R. Ware, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *62*, 477.
- [230] J. C. Andre, M. Niclause, W. R. Ware, *Chem. Phys.*, **1978**, *28*, 371.
- [231] C. Xia, J. Peon, B. Kohler, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 8855.
- [232] V. H. Vilchiz, X. Chen, J. A. Kloepfer, S. E. Bradforth, *Radiat. Phys. Chem.*, **2005**, *72*, 159.
- [233] A. Reuther, A. Laubereau, D. N. Nikogosyan, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16796.
- [234] C. G. Elles, M. J. Cox, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 6973.
- [235] M. Yoshizawa, M. Kurosawa, *Phys. Rev. A*, **1999**, *61*, 13808.
- [236] Sigma-Aldrich Chemie GmbH, *Sigma-Aldrich online Chemikalienkatalog*, **2008**, <http://www.sigma-aldrich.com>.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Troe danke ich für die fortwährende Unterstützung beim Anfertigen der Arbeit. Die angenehme Arbeitsatmosphäre in seiner Arbeitsgruppe habe ich stets sehr genossen.

Herrn Prof. Dr. J. Schroeder danke ich für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit und seine Diskussionsbereitschaft zu allen auftretenden Fragestellungen.

Herrn Prof. Dr. D. Schwarzer danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und seine tatkräftige Unterstützung beim Durchführen von Messungen.

Weiterhin danke ich allen Kollegen, die mit mir in meiner Zeit das Femtoland bevölkert haben. Da fällt mir als erster Dr. Jochen Zerbs ein, der mich in die hohe Kunst der Femtologie eingewiesen hat und mir schließlich sein Femtoland vererbt hat. Ich habe Monate gebraucht, um den Geist von NC auszutreiben. Dann danke ich Dr. Christian Müller für seine tägliche Anekdotenstunde (sei es nun über Fritze Kausch, Gerhard Herzberg oder barocke Cembalomusik) und sein professionell geheucheltes Interesse an Fußball oder Heavy Metal. In dieser Aufzählung fehlt noch Dr. Christian Grimm, dank ihm und Dr. Jörg Hahn laufen unsere Computer auch nach Jahren der Nichtbeachtung immer noch.

Damit auch in Zukunft neues Leben aus den Ruinen blüht, möchte ich mich auch bei Arne Walter, Sebastian Stalke, René Moré und Lars Sölter für gute Zusammenarbeit bedanken und Ihnen alles Gute an der Femtofront wünschen. Ansonsten möchte ich mich bei allen anderen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe bedanken, insbesondere bei Reinhard, Thomas und Kawon, Olli und meinen vielen fleißigen PC-F Praktikanten. Weiterhin danke ich auch dem an das MPI ausgelagerten Teil unserer Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. Christian Reichardt und Tim Schäfer dafür, daß sie mir so geduldig beim Messen der zeitaufgelösten IR-Spektren geholfen haben. Wenn auch am Anfang eine Menge taube Nüsse dabei waren, haben wir am Ende doch noch ein Signal gefunden.

Daß es an bestimmten Tagen überhaupt noch vorwärts ging, war in erster Linie der schnellen und kompetenten Hilfe der Institutswerkstätten zu verdanken. Dabei möchte ich mich stellvertretend bei den Werkstattleitern Herrn Volker Meyer und Herrn Andreas Knorr bedanken.

Neben der Uni gab es natürlich auch jede Menge Menschen, die mir mit allerlei Spaß und Heiterkeit den Rücken gestärkt haben. Dabei seien in erster Linie meine Eltern erwähnt, die durch ihren unerschütterlichen Rückhalt dafür gesorgt haben, daß ich überhaupt erst soweit gekommen bin.

Auch danke ich Gesine, die meine Promotionszeit entscheidend geprägt, verschönert und am Ende durch fleißiges Korrekturlesen unterstützt hat.

Besonders danke ich denen, die mit mir das Löwenbanner hochgehalten haben: meinen unermüdlichen Berater Constantin (Paul), meinem Vetter Ailrik (Lupus) meinem Knappen Alonzo (Hans), den Heilern Frey und Tyria (Olli und Anna), dem Barden (Lennard), der Löwensteiner Landwehr und allen anderen. Dann sag ich noch der wöchentlichen Weltvernichtungsrunde insbesondere Paul, Thomas, Olli, Lupus sowie Moritz 1 + 2 Danke für viele angenehme Abende.

Desweiteren danke ich dem Göttinger Metal-Stammtisch im Trou für viele heitere Donnerstagabende, dabei besonders hervorzuheben sind Markus die Gurke, Steffen der Killer, Gesine of Death, Eibe of Doom, die Fototante, Leutnant Werner und natürlich Tim der Thekensschläger. Wo wir grad beim Metal sind, geht auch ein Gruß in den Harz und zwar an Sandy & Andy, Arne, Harti und die üblichen Verdächtigen des Festival-Einsatzkommandos, die gerne eine dicke Lippe riskieren und die Nase immer voll haben. Nicht das Stäbele vergessen, hauptsache bunt und leuchtet. Dann danke ich noch meinem langjährigen Kommilitonen Tobias Bender für ungezählte Fußballabende und -diskussionen, wir wären die besten Bundestrainer geworden.

Und niemals würd ich die Mitmenschen aus dem schönen Weserbergland vergessen. Da danke ich insbesondere Wiebke und Tino, König Tobi, Dezi und Jenni stellvertretend für alle TV-Leute, Nico & Melli, dem großen Manitou, Eichhoff, Fabian, Lupus und meinem Chemielehrer Herrn StD. Horst Scheppelmann für seine wunderbare Einführung in die faszinierende Welt der Chemie.

Lebenslauf

Am 13.10.1979 wurde ich als Sohn von Gerhard Wagener und Ehefrau Jutta, geb. Weber, in Hameln geboren, ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit.

Von 1986 bis 1990 besuchte ich die Grundschule Groß Berkel. Nach dem Besuch der Orientierungsstufe West in Hameln von 1990 bis 1992 wechselte ich auf das Schiller-Gymnasium Hameln, wo ich die Allgemeine Hochschulreife im Juni 1999 erhielt.

Von Juli 1999 bis April 2000 leistete ich meinen Wehrdienst bei der 1./Panzerbataillon 33 in Neustadt am Rübenberge.

Im Sommersemester 2000 immatrikulierte ich mich an der Georg-August Universität Göttingen für den Diplomstudiengang Chemie und bestand im April 2002 die Diplomvorprüfung. Die Zeit von März bis Mai 2003 verbrachte ich im Rahmen des Erasmus-Austauschprogramm an der Università degli Studi di Firenze (Florenz, Italien) im Arbeitskreis von Prof. Alberto Brandi. Im Januar 2004 begann ich unter Anleitung von Prof. Jürgen Troe am Institut für Physikalische Chemie meine Diplomarbeit mit dem Titel „Käfigdynamik der Photodissoziation von Diiodmethan: Druck- und Temperaturabhängigkeit in überkritischen Lösungsmitteln“ an und schloss das Studium im November 2004 mit der Diplomprüfung ab. Vom Wintersemester 2005/2006 bis zum Sommersemester 2007 absolvierte ich das Fernstudium Lasertechnik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

Ab Januar 2005 begann ich meine Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen als Stipendiat der „Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie“ und beschäftigte mich mit Femtosekundenspektroskopie von unimolekularen und ultraschnellen Reaktionen in Lösung. Dabei erforschte ich die Photoisomerisierung von *all-trans*-1,4-Diphenylbutadien, ultraschnellen elektronischen Energietransfer in bichromophorischen Molekülen (in Zusammenarbeit mit Prof. Vlastimil Fidler, Prag) und die Photodynamik und -isomerisierung von Polyhalogenmethanen in flüssigen und überkritischen Fluiden als Hauptthema. Als Ergebnis dieser Arbeiten entstand die vorliegende Dissertation.