

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

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

3.5 Photodissoziationsdynamik von CF_2I_2 : Dreikörperzerfall und molekulare Dissoziation

Als letztes Beispiel für indirekte Photodissoziationen soll im folgenden Difluordijodmethan (CF_2I_2) betrachtet werden, das aufgrund der Zahl der beteiligten Zustände und Parallelkanäle die im Vergleich zu den in den vorherigen Unterkapiteln betrachteten Systemen reichhaltigsten und interessantesten Strukturen aufweist. Aufgrund der nicht vorhandenen *ab-initio*-Potentialenergieflächenberechnungen¹² und der Komplexität der

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

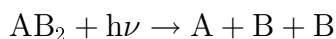
dynamischen Prozesse stellt es eine besondere experimentelle Herausforderung dar und erfordert eine besonders sorgfältige Datenanalyse und -interpretation.

3.5.1 Stand der Forschung

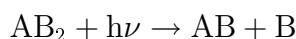
Die Photodissoziation des halogenierten Methans CF_2I_2 im nahen Ultraviolett hat in den vergangenen Jahren aufgrund der besonderen Vielfalt der dabei in Abhängigkeit von der Anregungsenergie auftretenden Dissoziationsmechanismen große¹³ Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

3.5.1.1 Dreikörperdissoziation

Unter den Photodissoziationsmechanismen ist der Bruch zweier identischer chemischer Bindungen mit der Bildung dreier Fragmente

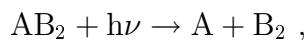


in bezug auf die angeregte Potentialenergiefläche und damit die Zerfalldynamik ein besonderer und sehr interessanter Fall, wie A. H. Zewail herausstellt [KZ90, GRZ90] und wie er ihn mit seiner Gruppe viele Jahre lang zu untersuchen versucht hat, z.B. an dem Aceton-Molekül [KPZ95]. Dieser Prozeß wird als eine *konzertierte* Reaktion eingestuft, wenn die beiden Bindungsbrüche in einem einzigen kinetischen Schritt vollzogen werden. Für eine solche Reaktion kann man ferner zwischen einem synchron konzertierten und einem asynchron konzertierten Mechanismus unterscheiden, je nachdem, ob die anschließende Dissoziationsdynamik einen synchronen bzw. simultanen oder asynchronen Bindungsbruch der beiden (identischen) Bindungen [MG97, SH90] beinhaltet. In Abhängigkeit von der Anregungsenergie und der Symmetrie des beteiligten Anregungszustandes steht der *'Dreikörperzerfall'* in Konkurrenz zum atomaren bzw. Radikal-Kanal eines *Zweikörperzerfalls*

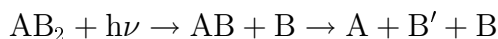


¹³Die Photodissoziationsdynamik von CH_2I_2 , CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CF_2Br_2 und CF_2Cl_2 ist ebenfalls sehr ausgiebig studiert worden, im Falle von CH_2I_2 sogar noch weitaus intensiver. Den enormen Reichtum an sich überlagernden Kanälen wie bei CF_2I_2 bieten diese halogenierten Methanderivate allerdings nicht.

und zum molekularen Kanal



was eine detaillierte Studie zu einer interessanten Herausforderung macht. Insbesondere muß der Dreikörperdissoziationsprozeß von einem *sequentiellen* Zerfall ([KZ90, GRZ90])



unterschieden werden, der in zwei (kinetisch) unabhängigen Schritten über die intermediäre Spezies AB erfolgt. Zwar führt dies letztlich zu den gleichen Produktspezies, jedoch mit einer anderen Energieverteilung und einem unterschiedlichen Geschwindigkeits-’Alignment’. Eine diesbezügliche Unterscheidung läßt sich auf direktestem Wege durch zeitaufgelöste Detektion der Photofragmente [KZ90] treffen, insbesondere anhand des transienten AB-Signals, wie dies in dieser Arbeit versucht wird und wie dies L. R. Khundkar und A. H. Zewail für $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{I}$ [KZ90] vorführten¹⁴. Zielführend ist freilich auch eine andere experimentelle Technik, die die Bestimmung und Auswertung der Rückstoßanisotropie der Fragmente in den Vordergrund rückt (vgl. Kap. 3.1.2.1 zur O_2 -Photodissoziation). Zur Illustration sind in Abb. 3.56 die Geometrie des hier interessierenden CF_2I_2 -Moleküls, des Übergangsdipolmomentes ($\vec{\mu}$) und der Rückstoßgeschwindigkeiten (\vec{v}_I , \vec{v}_{CF_2}) beim synchronen Dreikörperzerfall dargestellt.

Um zwischen einer konzertierten und einer sequentiellen Reaktion zu unterscheiden, wird dabei auf eine Beschreibung zurückgegriffen, die auf der ’internen Uhr’ der Rotationsperiode der intermediären Spezies [SH90] basiert. Demzufolge wird ein Dreikörperzerfall als sequentiell bezeichnet, wenn die Zeitdauer $\Delta t_{I,II}$ zwischen dem ersten und zweiten Bindungsbruch die mittlere AB-Rotationsperiode τ_{rot} überschreitet. Unter diesen Bedingungen hat die intermediäre Spezies AB im allgemeinen ihr ’Gedächtnis’ bezüglich der anfänglichen Orientierung verloren, so daß der nachfolgende Dissoziationsschritt als unabhängig vom ersten betrachtet werden kann. In dem Fall $\tau_{rot} > \Delta t_{I,II}$ hingegen wird die Reaktion als konzertiert angesehen. Für eine detaillierte Diskussion von Dreikörper-Photodissoziationsmechanismen bei verschiedenen Systemen sei der Leser auf den kürzlich erschienenen Review-Artikel von C. Maul und K.-H. Gericke [MG97] verwiesen.

¹⁴Hier waltet der sequentielle Mechanismus, d.h. das erste I-Atom entsteht in der ersten Pikosekunde, das zweite um mindestens zwei Größenordnungen langsamer.

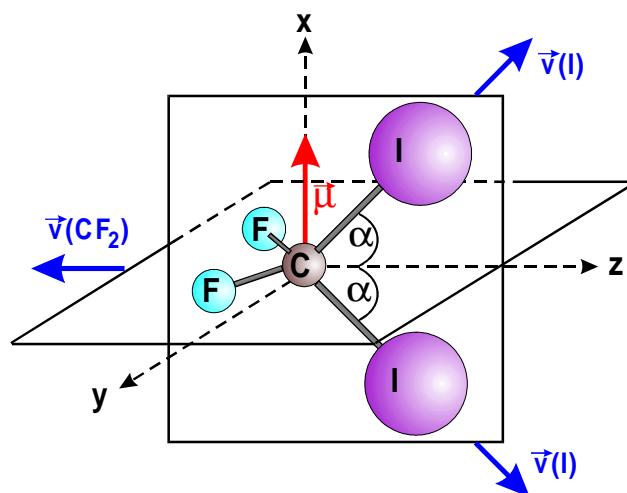
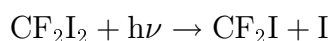
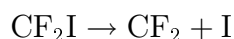


Abbildung 3.56: Schematische Darstellung der Geometrie von CF_2I_2 , des Übergangsdipolmomentes (μ) und der Rückstoßgeschwindigkeiten (v_I , v_{CF_2}) beim synchronen Dreikörperzerfall. Der Rückstoßwinkel α bestimmt dabei die Impulsbilanz.

Durch die Anwendung von Photofragment-Translationsenergie-Spektroskopie und REMPI-Flugzeitmassenspektroskopie sowie Anisotropiemessungen mit Nanosekundenlaserimpulsen im nahen UV hat die Gruppe von J. R. Huber¹⁵ die verschiedenen konkurrierenden Fragmentationskanäle des hier im Vordergrund stehenden Moleküls CF_2I_2 detailliert analysiert [WFH91, BFH93, BCH98]. Nach der Anregung bei einer Laserwellenlänge von 351 nm erfolgt fast ausschließlich ein sequentieller Dreikörperzerfall, der durch den Zweikörperzerfall



eingeleitet wird (s. auch Abb. 3.57a), welchem der spontane, sekundäre Zerfall



folgt. Demgegenüber treten bei 337 nm im ersten kinetischen Schritt neben den Jodatomen im Grundzustand $\text{I}_{3/2} = \text{I}(5p^5 2P_{3/2}^0)$ etwa zu einem Fünftel auch Spin-Bahnangeregte Zustände $\text{I}_{1/2} = \text{I}(5p^5 2P_{1/2}^0)$ auf, die sich energetisch um $\Delta E(\text{I}_{1/2} - \text{I}_{3/2}) \approx 7600 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Die Photolyse von CF_2I_2 wird dann zwar bei 308 nm von letztgenanntem Kanal dominiert, es kommt jedoch auch schon in geringerem Maße zu

¹⁵J. R. Huber gab im Rahmen einer Kollaboration den Anstoß zu den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Studien zur Photodissoziation von CF_2I_2 .

einem konzertierten Dreikörperzerfall



Dabei können J. R. Huber und seine Mitarbeiter mit ihrer Untersuchungsmethode prinzipiell nicht zwischen der Möglichkeit eines synchron konzertierten und eines asynchron konzertierten Mechanismus (s. Abb. 3.57b und c) unterscheiden, die beide in kürzerer Zeit ablaufen, als einer Rotationsperiode des Moleküls entspricht. Bei 248 nm ist der konzertierte Dreikörperzerfall schließlich der einzige vorhandene Kanal, wobei eines der beiden I-Atome vorzugsweise in seinem Spin-Bahn-angeregten Zustand erzeugt wird



Die Obergrenzen für die Dissoziationsenergien zum Brechen einer oder zweier C-I-Bindungen wurden zu $D_0^I = 2.22$ eV and $D_0^I + D_0^{II} = 2.74$ eV (63.3 ± 2 kcal/mol) [BFH93] bestimmt. Die gemessenen Anisotropien der Fragmente bei den verschiedenen Anregungswellenlängen implizieren, daß die entsprechenden angeregten elektronischen Zustände ausschließlich B_1 -Symmetrie aufweisen (Grundzustand A_1) und daß der primäre Bindungsbruch auf der Sub-Pikosekundenzeitskala vonstatten geht. Insbesondere die Rückstoßanisotropien $\beta(\text{CF}_2) = -0.8 \pm 0.05$ und $\beta(\text{I}) = +1.1 \pm 0.05$ bei 248 nm [WFH91] legen eine Dissoziationszeit von unter 150 fs nahe.

Unlängst haben X. Zheng und D. L. Phillips die Dynamik der Photodissoziation von CF_2I_2 im Franck-Condon-Bereich unter Einsatz von Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht [ZP99] und Dichtefunktionalrechnungen zu den angeregten Zuständen durchgeführt [ZP00]. Das Resonanz-Raman-Spektrum von CF_2I_2 in dem unpolaren Lösungsmittel weist einige aktive Moden auf: die symmetrische F-C-F-Streckschwingung (ν_1), die symmetrische F-C-F-Biegeschwingung (ν_2), die symmetrische I-C-I-Streckschwingung (ν_3), die I-C-I-Biegeschwingung (ν_4) sowie die antisymmetrische I-C-I-Streckschwingung (ν_6), was auf die Multidimensionalität der Reaktionskoordinate hindeutet. Von CH_2I_2 -Molekülen weiß man, daß bei Anregungswellenlängen oberhalb von 248 nm kein Dreikörperzerfall auftritt (s. unten), was thermochemisch in der etwa fünfmal so hohen Energie zum Brechen der zweiten C-I-Bindung [BCH98] begründet ist. Vergleicht man die Resonanz-Raman-Spektren von CF_2I_2 und CH_2I_2 bei 341.5 nm, 309.1 nm, 266.0 nm, 273.9 nm und 239.5 nm, so stellt man fest, daß sich die Spektren im Anregungswellenlängenbereich von (309...355) nm, in welchem der Zweikörper-

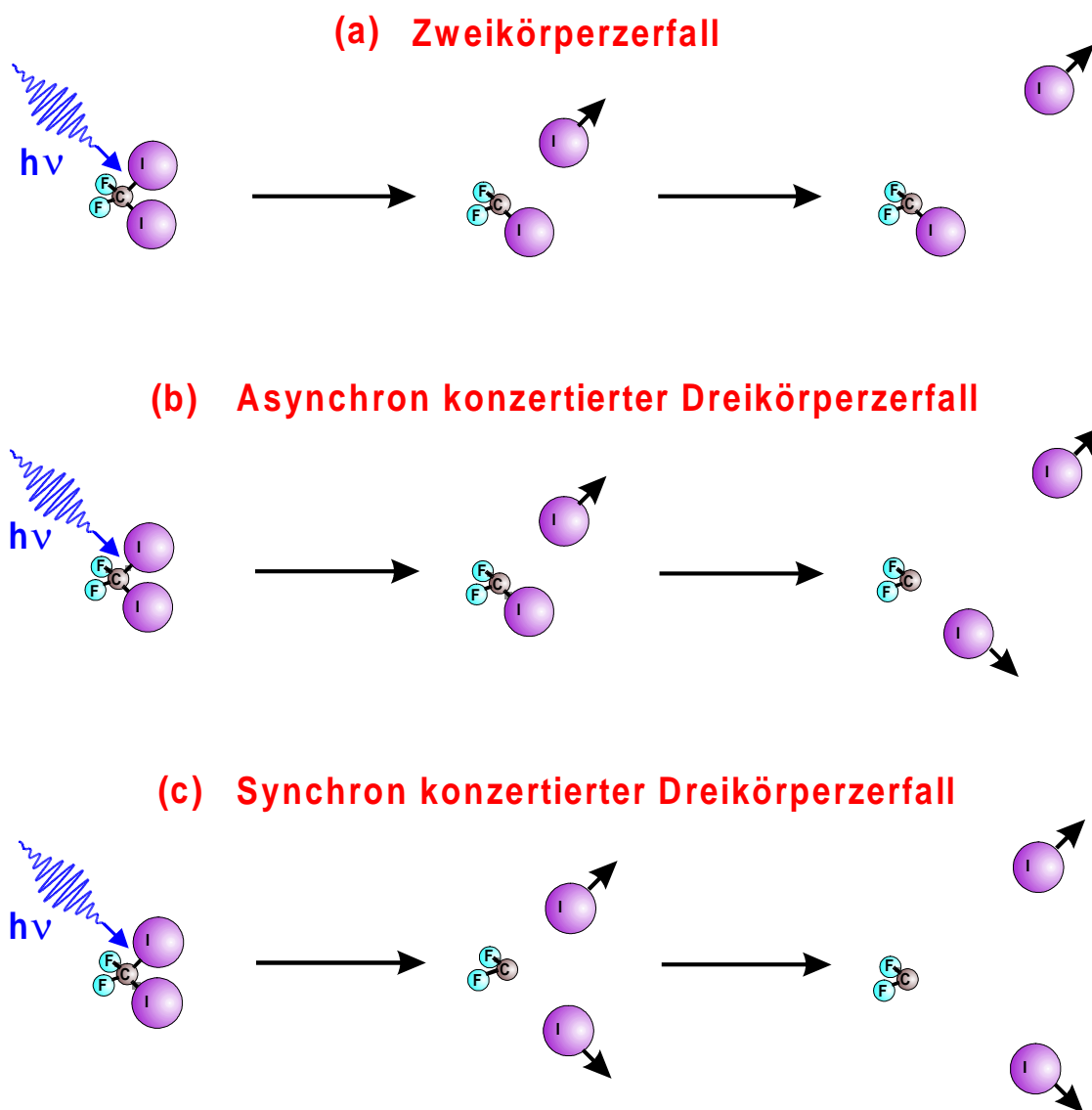


Abbildung 3.57: Photoinduzierter Zweikörperzerfall (a), dem eine weitere spontane, sekundäre Dissoziation in einem unabhängigen kinetischen Schritt folgen kann, asynchron konzertierter (b) sowie synchron (simultan) konzertierter (c) Dreikörperzerfall am Beispiel von CF_2I_2 . Bei der Reaktion (b) liegen zwischen den beiden Fragmentationsschritten einige Schwingungsperioden der intermediären Spezies CF_2I , jedoch im Gegensatz zu einer Folgereaktion von (a) nicht mehr als eine Rotationsperiode des Moleküls.

bzw. sequentielle Dreikörperzerfall der beherrschende Kanal ist, kaum unterscheiden. Demgegenüber sind in den 266 nm- und 273.9 nm-Spektren für CF_2I_2 große Peaks transientser CF_2 -Spezies zu erkennen, nicht jedoch für CH_2I_2 . Dies ist konsistent mit einem aufgrund der Ergebnisse der Huber-Gruppe zu erwartenden konzertierten Dreikörperzerfall.

Abb. 3.58 enthält die Gasphasenabsorptionsspektren von CH_2I_2 (a) und CF_2I_2 (b) von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern sowie das CF_2I_2 -Absorptionsspektrum in Cyclohexan (c) von X. Zheng und D. L. Phillips. Die beiden letztgenannten Autoren haben ihr Spektrum durch den einzelnen elektronischen Übergängen entsprechende, überlappende Gaußkurven (gestrichelte Linien in Abb. 3.58c) angepaßt, deren Lage sie durch dichtefunktionaltheoretische Rechnungen im wesentlichen bestätigten. Auf diesem Wege konnte auch eine Zuordnung der Symmetrien der verschiedenen elektronischen Zustände vorgenommen werden, die mit den jeweils entsprechenden Symmetrien, die von J. R. Huber et al. durch Anisotropiemessungen erhalten wurden, in Einklang stehen. Die drei Spektren zeichnen sich durch eine weitgehende Übereinstimmung aus, was angesichts der Ähnlichkeit von CH_2I_2 und CF_2I_2 bzw. des unpolaren und deshalb lediglich in geringem Maße störenden Charakters des Lösungsmittels Cyclohexan auch nicht überrascht. Der $^1\text{A}_1$ -Zustand, der für CF_2I_2 in der Gasphase praktisch keine Rolle spielt, tritt in Cyclohexan deutlich in Erscheinung, was in dem polaren Lösungsmittel Methanol noch stärker zum Tragen kommt [ZP99]. Auch ist der $^3\text{B}_1$ -Zustand in einer Argon-Matrix sehr viel ausgeprägter [BFH93] (beides hier nicht gezeigt). Singulett-Triplett-Übergänge in CF_2I_2 werden durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. In Abb. 3.58 sind auch die Zentralwellenlängen bzw. Anregungsenergien der drei für die vorliegende Arbeit wichtigeren Übergänge aufgeführt, wie sie von X. Zheng und D. L. Phillips angegeben wurden. Für den $^1\text{B}_2$ -Zustand von CF_2I_2 scheint ein Wert von 4.5 eV statt 4.6 eV angebracht, wenn man die Lage der entsprechenden 'Schulter' im Gasphasenspektrum genauer inspiziert. Auf diese Werte und Zustände wird im folgenden zurückgegriffen.

3.5.1.2 Molekulare Dissoziation

Von einigen einfachen, polyatomaren Molekülen weiß man, daß nach hoher Anregung bei ihrer Dissoziation molekulare Photofragmente entstehen, wie z.B. H_2 bei H_2O , NH_3

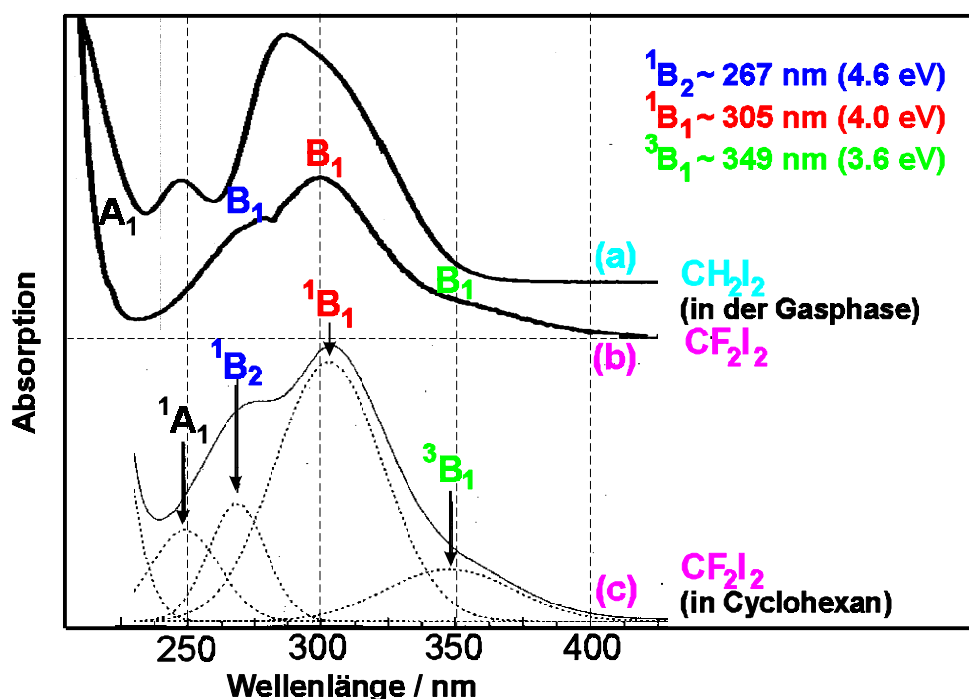
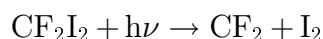


Abbildung 3.58: Der Literatur entnommene UV-Absorptionsspektren von CH_2I_2 [BCH98] in der Gasphase (a), CF_2I_2 in der Gasphase [BCH98] (b) und CF_2I_2 in Cyclohexan [ZP00] (c). Die von den Autoren jeweils getroffene Zuordnung der Symmetrien zu den verschiedenen angeregten elektronischen Zuständen ist ebenfalls angegeben sowie die energetische Lage der $^1\text{B}_2$ -, $^1\text{B}_1$ - und $^3\text{B}_1$ -Zustände so eingezeichnet, wie sie in [ZP00] für CF_2I_2 in Cyclohexan aufgrund der Anpassung des Spektrums durch Gauß-Kurven sowie Dichtefunktionalrechnungen abgeschätzt wurden.

oder H_2CO [Oka78]. Weitere Beispiele sind COCl_2 , CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_8\text{I}_2$ und insbesondere CH_2I_2 [MZB98a]. Anstelle eines einfachen Bindungsbruches wie bei den meisten Photodissoziationen, die bis heute studiert wurden, beinhaltet diese *molekulare Photodissoziation* bzw. das photoinduzierte molekulare 'Detachment' das Lösen und Neuknüpfen mehrerer Bindungen in konzertierter Weise. Im allgemeinen kann man diesen Kanal nur bei hohen Anregungsenergien (>9 eV) und auch lediglich zu geringem Anteil beobachten. Eine molekulare Photodissoziation



kann dabei prinzipiell auf zwei verschiedenen Reaktionspfaden ablaufen, die in Abb. 3.59 illustriert sind. Bei dem synchron konzertierten Mechanismus (a) wird der Bruch beider C-I-Bindungen zum selben Zeitpunkt initiiert und erfolgt auch mit derselben Rate.

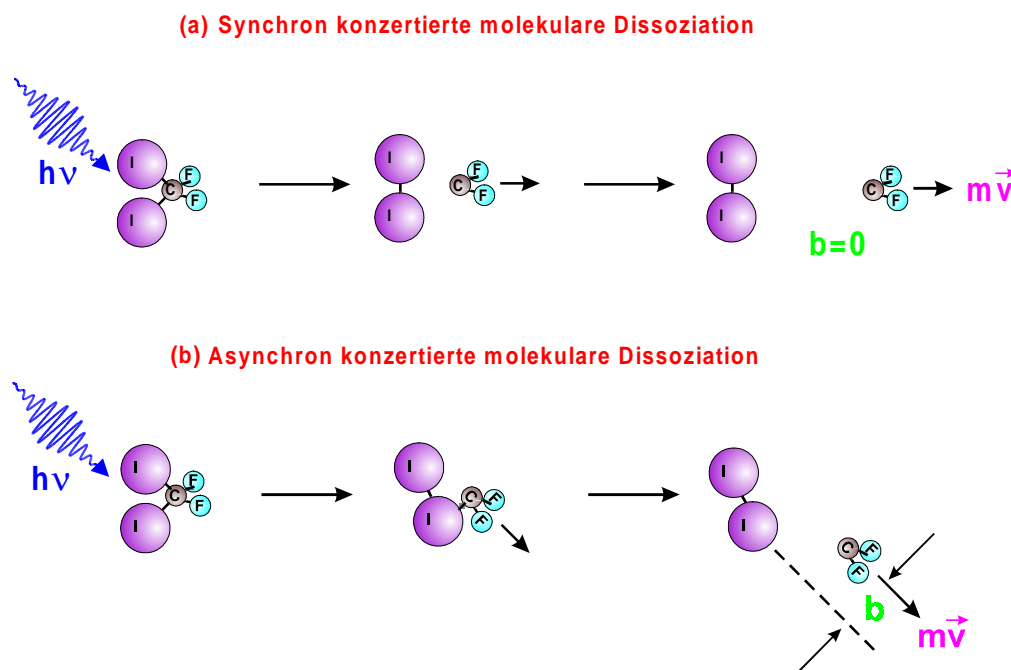


Abbildung 3.59: Mögliche Reaktionspfade der photoinduzierten molekularen Photodissoziation von CF_2I_2 , welche synchron konzertiert (a) oder asynchron konzertiert (b) erfolgen kann. In Fall (a) werden beide C-I-Bindungen zur selben Zeit mit derselben Rate gebrochen und die neue I-I-Bindung noch vor der endgültigen Fragmentation eingegangen, während in Fall (b) die beiden C-I-Bindungen nicht simultan gelöst werden, die neue I-I-Bindung aber vor der zweiten Fragmentation entsteht. Die beiden Reaktionswege führen zu unterschiedlichen Impulsen $m\vec{v}$ bzw. Stoßparametern b des CF_2 -Produktes und lassen sich dadurch unterscheiden, daß im Fall (b) aufgrund der Aufhebung der C_{2v} -Symmetrie das I_2 -Molekül mit einem sehr viel größeren Rotationsdrehimpuls gebildet wird.

Eine neue I-I-Interhalogenbindung wird ausgebildet, ehe die C-I-Bindungen gänzlich gebrochen sind. Beim asynchron konzertierten Mechanismus (b) dagegen ist die Rate, mit der die beiden C-I-Bindungen getrennt werden, unterschiedlich, jedoch wird auch hier eine neue I-I-Interhalogenbindung eingegangen, ehe die zweite C-I-Bindung gänzlich gelöst ist. Das mit CF_2I_2 eng verwandte Molekül CH_2I_2 ist bezüglich seiner Spektroskopie und Photodissoziationsdynamik in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv erforscht worden (s. die Referenzen in [MZB98a] und [ZMD98]). Von den niedrig liegenden elektronischen Zuständen weiß man aufgrund fs-zeitaufgelöster Messungen [SKZ93, SNT96], daß ihre Anregung unter Beteiligung der symmetrischen I-C-I-Streckschwingung zu einem schnellen Zweikörperzerfall in weniger als 120 fs führt. Von sehr hoch

angeregten Zuständen, z.B. in der VUV-Region (125-200) nm, ist schon seit den frühen I₂-Fluoreszenz-Messungen von Style und seinen Mitarbeitern [SW52] bekannt, daß sie bei der Photolyse einer molekularen Dissoziation unterliegen. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von $\Phi_f = 0.006$ durch Okabe et al. [OKT80] ergab ferner, daß der molekulare Detachment-Prozeß für die Photoanregung lediglich einen Relaxationspfad von kleinerem Anteil darstellt. In der Gruppe von M. Dantus ist der molekulare I₂-Kanal in jüngster Zeit mit Hilfe von 310 nm-Dreiphotonenabsorption und Femtosekundenspektroskopie ausgiebig untersucht worden [MD96, ZMD97, MZB98b, PBZ98, MZB98a, ZMD98]. M. Dantus und seine Mitarbeiter registrierten die I₂-Fluoreszenz des I₂-D'-Ionenpaarzustandes, wie dies aus Einphotonenabsorptionsmessungen nach Bestrahlung mit einer Kr-Resonanzlampe bereits hervorgegangen war. Allerdings ist das entsprechende Signal aufgrund von Schwingungskohärenz in dem I₂-Fragment moduliert. Dies ist ein deutlicher Indikator für einen konzertierten Bildungsprozeß, da Schwingungen mit der gleichen Phase nur möglich sind, wenn der Bindungsbruch in CH₂I₂ und die Neuknüpfung der I₂-Bindung innerhalb sehr kurzer Zeit in demselben Bereich der Potentialenergiefläche vor sich gehen. Unter Verwendung eines einfachen kinetischen Modells paßten die Autoren das zeitabhängige CH₂I₂-Signal an und ermittelten eine Zerfallszeit von unter 50 fs. Sie gewannen zudem ein mechanistisches Bild des Detachment-Vorganges, indem sie die innerhalb von 500 fs zerfallende Rotationsanisotropie $r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}$ bestimmten und hieraus eine gaußsche Rotationsverteilung der I₂-Produkte mit einem Maximum bei $j_{\max} = 350$ erhielten. Der damit verbundene, sehr große Rotationsdrehimpuls wiederum läßt den Schluß zu, daß die konzertierte molekulare Dissoziation asynchron ablaufen muß (s. Abb. 3.59b), d.h. eine der beiden C-I-Bindungen bricht schneller als die andere und die neue I-I-Bindung entsteht, noch ehe die zweite C-I-Bindung vollständig gelöst ist. Infolge der Impulserhaltung erhält das CH₂-Fragment so viel Translationsenergie, daß der Betrag seines Bahndrehimpulses auf $L \approx m_{CH_2} v_{CH_2} b$ steigt mit einem Stoßparameter von etwa 2.7 Å. In [MD99] dehnten U. Marvet und M. Dantus ihre Analyse auf die Systeme CX₂Y₂ mit X = H, F, Cl und Y = I, Br aus und gelangten zu analogen Resultaten, während sie in [PBZ98] die Ausbeute bzgl. des I₂-Signals bei der CH₂I₂-Photodissoziation durch die Verwendung 'gechirpter' Laserimpulse um eine Größenordnung variieren konnten.

Eine molekulare Dissoziation von CF₂I₂ ist für 248 nm und größere Anregungswellenlängen nicht beobachtet worden und auch nicht zu erwarten, da alle in diesem En-

ergiebereich liegenden Elektronenzustände eine B_1 -Symmetrie (s. Abb. 3.58b) aufweisen und ihr Potential zwischen den beiden Jod-Atomen repulsiv ist. Die zugehörige Wellenfunktion ist durch einen Knoten zwischen den I-Atomen gekennzeichnet, weshalb sie nicht zu niedrig liegenden Valenzzuständen von I_2 korrelieren kann, wenn man voraussetzt, daß die C_{2v} -Symmetrie während der Dissoziation beibehalten wird. Eine andere Situation liegt bei der Anregung des 1A_1 -Zustandes von CF_2I_2 mit 193 nm vor, die in der Gruppe von J. R. Huber erst vor kurzem durchgeführt wurde [SFH00]. Neben dem bekannten konzertierten Dreikörperzerfall, der das Geschehen bei 248 nm allein bestimmt, tritt ein weiterer Hauptkanal, bei dem molekulares Jod freigesetzt wird, das aufgrund seiner hohen Anregung jedoch einem spontanen, sekundären Zerfall in $I+I$ unterliegt. Außerdem beobachteten J. R. Huber und Mitarbeiter einen Nebenkanal, bei dem stabiles I_2 entsteht, da dem zugehörigen Produkt $CF_2(^1B_1)$ aufgrund seiner elektronischen Anregung der Großteil der Überschußenergie zufällt [Dissoziationsenergie $D_0(CF_2-I_2) = 116$ kJ/mol]. Mit steigender Anregungsenergie erfolgt für CF_2I_2 also nicht nur ein kontinuierlicher Übergang von einem Zweikörper- über einen sequentiellen Dreikörper- zu einem konzertierten Dreikörperzerfall, wobei jeweils auch der elektronisch angeregte Anteil freigesetzter I-Atome steigt, sondern bei noch höheren Energien tritt ein weiterer, molekularer Konkurrenzkanal auf. Wie im folgenden gezeigt wird, geben Multiphotonenprozesse bei fs-Anregung zu noch erstaunlicheren Reaktionskanälen Anlaß.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die ultraschnelle Photodissoziationsdynamik von CF_2I_2 in Echtzeit studiert. Im Rahmen eines kinetischen Modells, das die unterschiedlichen Reaktionskanäle des Dreikörperzerfalls, der molekularen Dissoziation und der dissoziativen Ionisation umfaßt, werden im folgenden für verschiedene Pump-Probe-Wellenlängenkombinationen zunächst die zeitabhängigen Ionensignale analysiert. Anschließend werden die zugehörigen zeitaufgelösten Phototelektronenspektren diskutiert, welche die der molekularen Dynamik zugrundeliegende Energetik erhellen. Sie offenbaren z.B. auch, welche elektronischen Zustände an den Prozessen beteiligt sind, wieviele Pump- bzw. Probephotonen jeweils absorbiert werden oder welche Signalanteile einer dissoziativen Ionisation zugeordnet werden müssen. Schließlich führen Photoelektronenspektren bei einer speziell gewählten Probewellenlänge zum Nachweis eines Fragmentationskanals, bei dem I-Atome ungewöhnlich hoher elektronischer Anregung freigesetzt werden.

3.5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Substanz CF_2I_2 ist bei Raumtemperatur flüssig mit einer Dichte von 2.77 g/cm^3 und einem Dampfdruck von etwa 45 mbar. Sie wird durch Fluorierung von Tetraiodmethan mit Quecksilber(II)fluorid [EDM84] synthetisiert und gereinigt. Für diese Arbeit wurde sie von J. R. Huber zur Verfügung gestellt.

Die CF_2I_2 -Moleküle werden durch adiabatische Expansion in Helium als Trägergas (1.1 bar) durch eine gepulste Düse gekühlt. Die Konzentration des molekularen Gases ist mit $10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-3}$ niedrig genug, um Clusterbildung zu unterbinden. Bei den Experimenten kommen unterschiedliche Wellenlängenkombinationen für den Pump Laserimpuls [$\lambda_1^{(1)} = 267 \text{ nm}$ (4.65 eV) und $\lambda_1^{(2)} = 200 \text{ nm}$ (6.2 eV)] und den Probe Laserimpuls [$\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$ (3.1 eV), $\lambda_2^{(2)} = 267 \text{ nm}$ (4.65 eV), $\lambda_2^{(3)} = 200 \text{ nm}$ (6.2 eV), $\lambda_2^{(4)} = (600 \dots 630) \text{ nm}$] zum Einsatz. Die Wellenlängen 200 nm, 267 nm und 400 nm erzeugt man dabei durch die Bildung der höheren Harmonischen der Grundwelle des Ti:Sa-fs-Lasersystems, wohingegen der Bereich (600...630) nm durch die zweite Harmonische des durchstimmbaren OPA-Systems abgedeckt wird (vgl. Kap. 2.1.3). Mit Hilfe kontinuierlicher Abschwächer kann man die Intensitäten der verschiedenen Strahlen reduzieren und Informationen über den Multiphotonencharakter der Absorptionsprozesse gewinnen. Typische Laserfluenzen betragen für die FHG 0.5 mJ/cm^2 , für die THG und SHG (1...10) mJ/cm^2 . Bei der Aufnahme der Photoelektronenspektren muß man jedoch, da die Photoion-Photoelektron-Koinzidenz-Technik angewendet wird (s. Kap. 2.2.2.2), für eine eindeutige Korrelation verschiedener Ionen mit den jeweils zugehörigen Elektronen die Laserintensitäten stark herabsetzen, um Ionisationsraten von deutlich unterhalb 1 pro Laserimpuls zu erzielen und damit zufällige Koinzidenzen zu unterdrücken. Die Koinzidenzraten überschreiten in diesen Experimenten einen Wert von 0.05 pro Laserimpuls nicht, was erforderlich ist, wenn man den Beitrag unkorrelierter Koinzidenzen auf weniger als 10% beschränken will (s. Kap. 2.2.2.2). Typischerweise werden dann als Fluenzen etwa $5 \mu\text{J/cm}^2$ für den Pumpimpuls und $40 \mu\text{J/cm}^2$ für den Probeimpuls gewählt.

Aufgrund der hohen Ionisationspotentiale der bei der Photodissoziation von CF_2I_2 auftretenden Spezies ist eine Multiphotonenabsorption für deren Ionisation unerlässlich, die dann z.T. auch bei dem Anregungsprozeß auftritt. Zur Unterscheidung der daraus folgenden verschiedenen Dissoziationskanäle ist die zeitaufgelöste Photoelektro-

nenspektroskopie unerlässlich (s. unten). In bezug auf die zeitabhängigen Ionensignale ist eine Separation verschiedener Anteile hingegen nur dann möglich, wenn sich die Zeitkonstanten der jeweils zugrundeliegenden Dynamik deutlich unterscheiden. Zudem ist in letzterem Falle häufig nicht eindeutig zu klären, wieviele Pump- und Probephtonen in den Multiphotonenprozeß tatsächlich involviert sind.

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildet ein einfaches Einfarbenionisationsexperiment, bei dem ausschließlich 130 fs-Laserimpulse der Wellenlänge 200 nm (6.2 eV) eingestrahlt werden. Die Resultate (hier nicht gezeigt) liefern klare Hinweise dafür, daß CF_2I_2^+ -, CF_2I^+ - und I_2^+ -Ionen durch Zweiphotonenabsorption (12.4 eV) von CF_2I_2 gebildet werden, während das Auftreten der CF_2^+ - und I^+ -Fragmentionen die Absorption dreier Photonen (18.6 eV) erfordert. Das Energieniveaudiagramm der Abb. 3.60 beinhaltet die bekannten Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{I}) = 10.44$ eV, $\text{IP}(\text{I}_2) = 9.31$ eV und $\text{IP}(\text{CF}_2) = 11.42$ eV [Her91], die von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung) abgeschätzten Dissoziationsenergien $D_0(\text{CF}_2\text{I} - \text{I}) \leq 2.22$ eV und $D_0(\text{CF}_2 - 2\text{I}) \leq 2.74$ eV [BFH93] sowie das Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CF}_2\text{I}_2) = 9.8$ eV, das man mit Hilfe der Photoelektronenspektren dieser Arbeit zusammen mit einigen anderen Relationen (s. unten) ermitteln kann. Aus dem Einfarbenionisationsexperiment lassen sich zudem für die Bindungsenergie $D(\text{CF}_2\text{I} - \text{I}) \geq 1.96$ eV und darüber hinaus die Relation 8.1 eV $< \text{IP}(\text{CF}_2\text{I}) < \text{IP}(\text{I}) = 10.44$ eV ableiten.

3.5.2.1 Zeitabhängige Ionensignale

In Abb. 3.61 sind die zeitabhängigen Ionensignale für CF_2I_2 und seine Fragmentationsprodukte für die Pumpwellenlänge $\lambda_1^{(1)} = 267$ nm und die Probewellenlänge $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm dargestellt. In Abb. 3.61b ist die Probelaserfluenz um einen Faktor 3 im Vergleich zu Abb. 3.61a reduziert, weshalb die Signalstärken für beide Fälle nicht vergleichbar sind. Messungen der Intensitätsabhängigkeiten erweisen, daß die bei $\tau < 0$ gemessenen Untergrundsignale für CF_2I_2^+ und CF_2I^+ im wesentlichen auf die relativ schwache Vierphotonenabsorption bei 400 nm zurückzuführen sind. Demgegenüber trägt zu den Untergrundsignalen für CF_2^+ , I_2^+ und I^+ auch die verzögerte, zusätzliche Absorption eines Photons bei 267 nm bei, wobei zuvor durch 400 nm-Multiphotonenabsorption längerlebige Eltern- oder Fragmentmolekülzustände gebildet worden sein müssen. Die gemessene Zeitabhängigkeit des Ionensignals jeder Spezies ist durch einen starken Peak

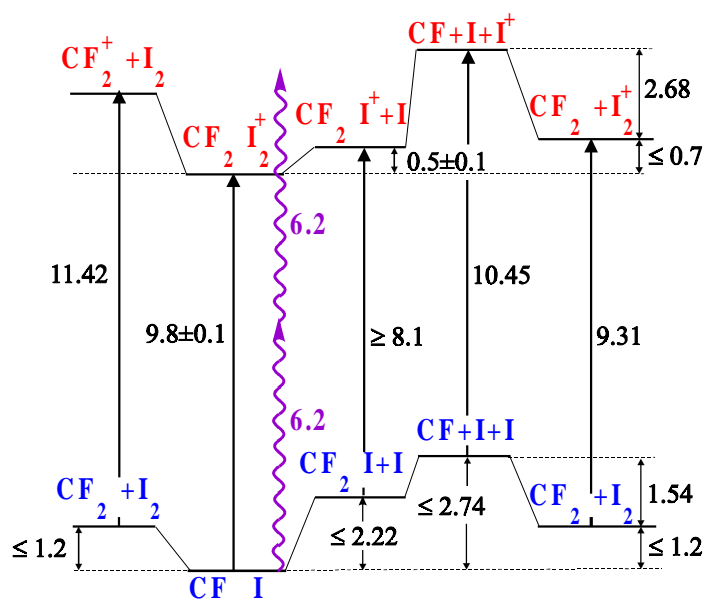


Abbildung 3.60: Energieniveaudiagramm von CF_2I_2 sowie seinen neutralen und ionisierten Fragmenten mit den zugehörigen Bindungsenergien und Ionisationspotentialen. Alle Zahlenwerte sind in der Einheit eV angegeben. Die Dissoziationsenergiegrenzen von $D_0(\text{CF}_2\text{I}\dots\text{I}) \leq 2.22$ eV und $D_0(\text{CF}_2\dots\text{I}) \leq 2.74$ eV sind Ref. [BFH93] entnommen.

bei $\tau = 0$ charakterisiert, der sehr schnell auf der fs-Zeitskala abfällt. Die relative Stärke der Ionenpeaksignale in bezug auf die konstanten Signale bei langen Verzögerungszeiten ($\tau \geq 1$ ps) hängt von der Anzahl der absorbierten Photonen ab. Die absorbierte Gesamtphotonenenergie muß für simultan eingestrahlt Pump- und Probephotonen, d.h. nahe $\tau = 0$, größer sein als für zeitlich versetzte Impulse, weil das Verhältnis von Peakhöhen zu Signal'füßen' für niedrigere Intensitäten des Probeimpulses vermindert sind (s. Abb. 3.61b). Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß die nachgewiesenen stabilen Reaktionsprodukte hoch angeregt erzeugt werden, so daß weniger als vier Probephotonen der Energie 3.1 eV zur Ionisation nötig sind. Eine sehr hohe Anregung der Dissoziationsprodukte wiederum impliziert, daß mehr als ein Pumpphoton zu ihrer Freisetzung beiträgt, die neutralen Fragmente also von Kanälen herrühren müssen, die mit einer hohen primären Anregung des Elternmoleküls verbunden sind. Die gemessene Abhängigkeit der Ionensignale von den Laserimpulsintensitäten (hier nicht gezeigt) offenbart keine ganzzahlige Anzahl absorbierten Photonen. Dies gilt insbesondere für die Probephotonen der Energie 3.1 eV. Ursache für diese Beobachtung sind Sättigungseffekte und ein Überlapp von Prozessen unterschiedlicher Ordnung der Multiphotonen-

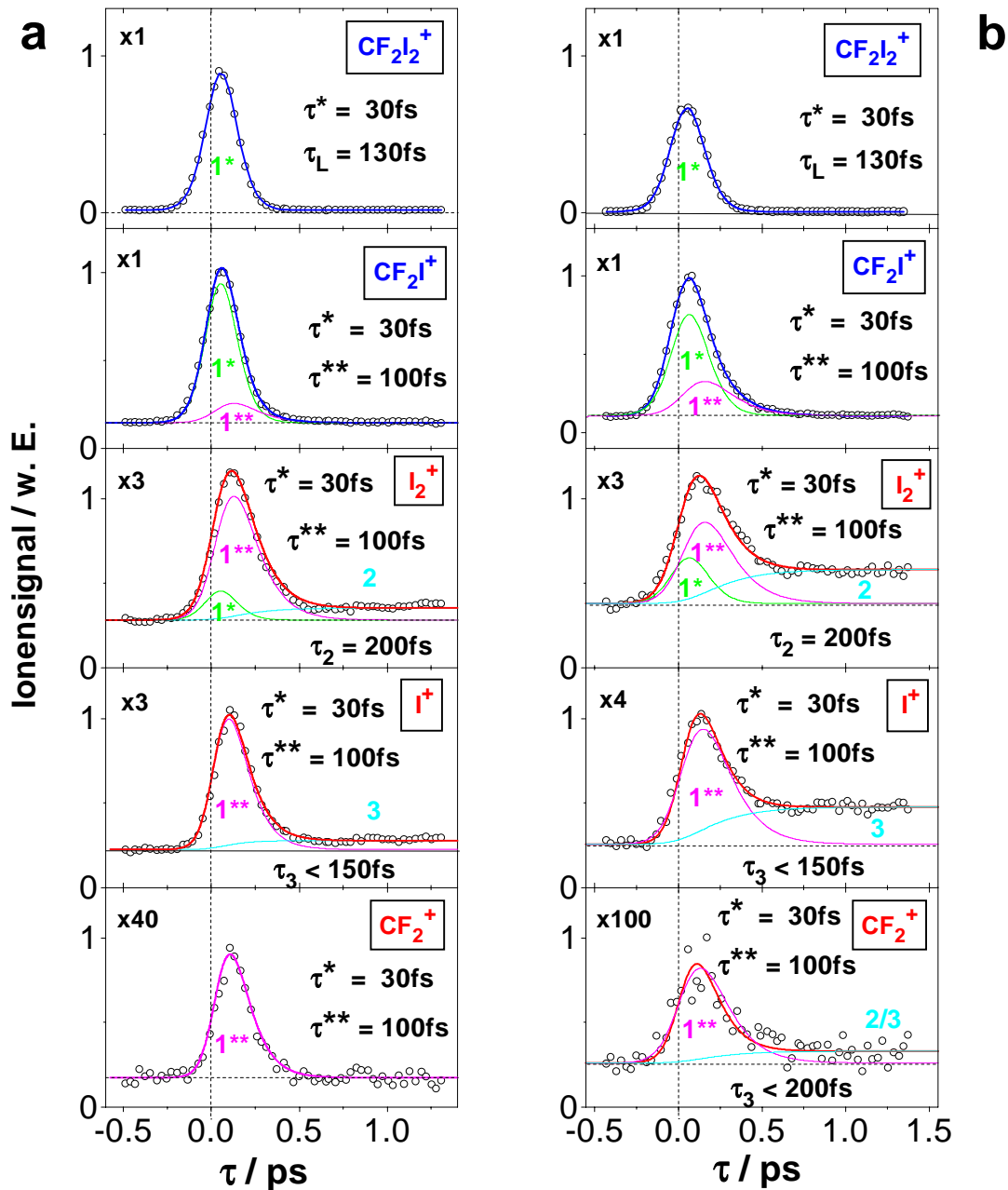


Abbildung 3.61: Ionenausbeute für CF_2I_2^+ und seine Fragmente als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen dem Pumpimpuls bei 267 nm und dem Probeimpuls bei 400 nm. Die Probelaserfluenz in (b) wurde im Vergleich zu (a) um einen Faktor 3 abgeschwächt. Die Ziffern in den jeweiligen linken oberen Ecken geben die Vergrößerung des entsprechenden Signals an. Die dicken Linien sind die theoretischen Anpassungskurven, die sich jeweils aus den beiden Hauptbeiträgen (1*) und (1**) mit den Zeitkonstanten τ^* bzw. τ^{**} sowie den kleineren Beiträgen (2) und (3) mit den Parametern τ_2 bzw. τ_3 zusammensetzen.

absorption. Dies wird allerdings erst durch die unten diskutierte Photoelektronenspektroskopie erhellt, die eine Separation der verschiedenen Prozesse aufgrund der jeweils unterschiedlichen Energetik ermöglicht.

Die Bildung von I_2 -Molekülen bei der Photodissoziation angeregter, neutraler CF_2I_2 -Moleküle ist offensichtlich, wenn man sich die langlebigen 'Füße' der I_2^+ -Signale in Abb. 3.61 vor Augen führt. Elternmoleküle in einem langlebigen Anregungszustand, die durch dissoziative Ionisation zu I_2^+ -Produkten führen könnten, existieren nicht, wie u.a. unten durch die Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen wird. Daß diese neutralen I_2 -Moleküle tatsächlich Dissoziationsprodukte darstellen und nicht auf I_2 -Verunreinigungen der für die Messung verwendeten CF_2I_2 -Substanz zurückzuführen sind, kann man durch separate, jedoch völlig analoge Experimente mit reinem I_2 -Dampf eindeutig belegen, da sich die auf diesem Wege gebildeten I_2^+ -Signale deutlich von denen in Abb. 3.61 unterscheiden. In Abb. 3.62 sind z.B. die von reinem I_2 -Dampf herrührenden I_2^+ - und I^+ -Signale für die Pumpwellenlänge $\lambda_1^{(2)} = 200$ nm und die Probewellenlänge $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm dargestellt. Man beobachtet für reines I_2 stark zeit-

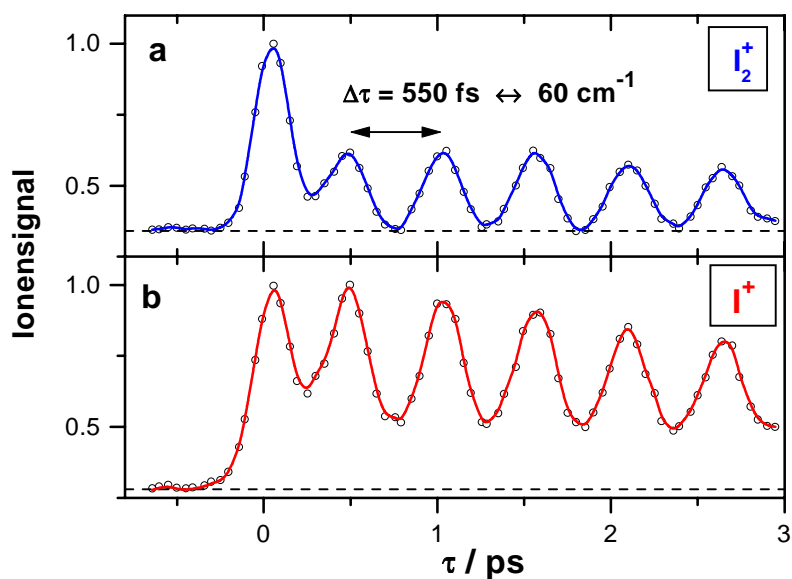


Abbildung 3.62: Ionensignal von reinem, molekularem Jod (a) und den ionischen I^+ -Fragmenten (b) in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ zwischen dem Pump- ($\lambda_1^{(2)} = 200$ nm) und dem Probeimpuls ($\lambda_2^{(1)} = 400$ nm). Die beobachtete Signaloszillation läßt sich auf die Wellenpaketdynamik in I_2^* zurückführen (Schwingungsperiode $\Delta\tau = 550$ fs).

modulierte Ionensignale, die auf die Wellenpaketdynamik in I_2^* [Zew93] zurückzuführen

sind. Auf diese soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Der interessierte Leser sei auf die Publikation hierzu [SRF99] verwiesen. Da das I^+ -Signal genau dieselbe Zeitabhängigkeit wie das I_2^+ -Signal aufweist, kann man folgern, daß es durch Fragmentation der I_2^+ -Ionen erzeugt wird. Oben wurde bereits der Kanal $CF_2I_2^+ \rightarrow CF_2 + I_2^+$ für größere Verzögerungszeiten ausgeschlossen. Insgesamt ist deshalb für CF_2I_2 ein konzentrierter molekularer Photodissoziationskanal ('molecular detachment', s. Einleitung) nachgewiesen.

Um die gemessenen Ionensignale in Abb. 3.61 zu interpretieren und zu diskutieren, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit als erster Ansatz folgendes vereinfachtes Modell entwickelt (s. Abb. 3.63), das die Kinetik der hier studierten Photodissoziation beschreibt:

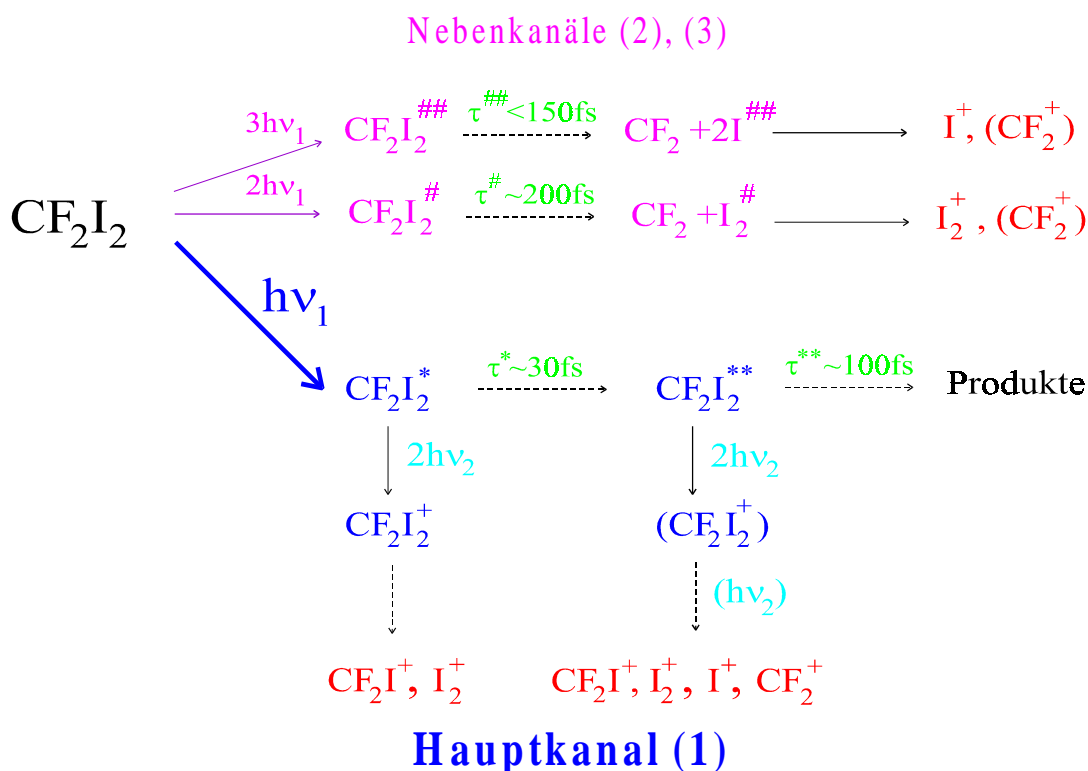


Abbildung 3.63: Reaktionsschema für Einphotonenanregung (Hauptkanal), Zwei- und Dreiphotonenanregung (Nebenkanäle), Deaktivierung, (dissoziative) Ionisation sowie Fragmentation von CF_2I_2 durch simultane ($\tau = 0$) und zeitverzögerte ($\tau > 0$) Einstrahlung des Pump- (λ_1) und des Probe- (λ_2) Impulses. Auf den verschiedenen Ionisationspfaden werden bis zu drei Probephotonen $h\nu_2$ absorbiert (s. Text).

(1) Die Absorption eines 267 nm-Pumpimpulses führt zu dem angeregten Elternmolekül CF_2I_2^* , das durch simultan eingestrahlte Probephtononen ionisiert wird ($\tau = 0$). In Abhängigkeit von der Überschußenergie im ionisierten Zustand dissoziiert CF_2I_2^+ in verschiedene Fragmentationen CF_2I^+ , I_2^+ , I^+ , CF_2^+ , ..., wobei sich die relative Stärke der unterschiedlichen Ionensignale aus der Energetik des molekularen Systems, d.h. insbesondere aus den Ionisationspotentialen der verschiedenen Fragmente ergibt. In diesem ersten Kanal (1^*) werden deshalb fast ausschließlich CF_2I^+ und I_2^+ , die Ionisationspotentiale von unter 10 eV aufweisen, erzeugt. Die Zeitabhängigkeit aller Fragmentationensignale ist mit derjenigen des Elternions (Zeitkonstante τ^*) identisch.

(2) Der mit der 'Rate'¹⁶ $1/\tau^*$ sekundär bevölkerte Zwischenzustand $\text{CF}_2\text{I}_2^{**}$ des Elternmoleküls führt nach seiner Ionisation durch die zeitverzögerten ($\tau > 0$) Probeimpulse zu einer höheren inneren Energie im Ion und deshalb zu allen oben aufgeführten Fragmentationen. Hierbei ist das CF_2^+ -Signal infolge des mit 11.42 eV höchsten zugehörigen Ionisationspotentials aller betrachteten Spezies am kleinsten, da das Verzweigungsverhältnis für die verschiedenen ionischen Komponenten wie unter (1) durch die Energetik des molekularen Systems bedingt ist. Die Maxima dieser sekundär erhaltenen Ionensignale [Kanal (1^{**}) in Abb. 3.61] sind gegenüber denjenigen der primär gebildeten Ionen zu größeren, von τ^* abhängigen Verzögerungszeiten verschoben. Die für alle ionischen Fragmente identische Zerfallszeit τ^{**} dieses Signalbeitrags ergibt sich aus der Überlagerung aller Dissoziationsprozesse in dem neutralen, angeregten Zustand $\text{CF}_2\text{I}_2^{**}$.

(3) Die aus der Dissoziation von $\text{CF}_2\text{I}_2^{**}$ hervorgehenden neutralen Reaktionsprodukte I und CF_2 , die von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung) nachgewiesen wurden, sollten infolge der Ionisation durch die Probephtononen in Form konstanter Ionensignale ('Füße') bei langen Verzögerungszeiten ($\tau \geq 1$ ps) in Erscheinung treten, so daß man nicht nur die beiden dissoziativen Ionisationskanäle 1^* und 1^{**} (*AID*-Prozesse, d.h. Absorption, Ionisation, Dissoziation) beobachten würde, sondern auch einen *ADI*-Kanal (Absorption, Dissoziation, Ionisation). Wie sich im Verlauf dieser Untersuchung jedoch herausstellte, lassen sich die so gebildeten neutralen I-Atome und CF_2 -Radikale durch die in dieser Arbeit verwendeten Probelaserimpulse nicht ionisieren.

¹⁶Die statistisch definierten Begriffe 'Lebensdauer' und 'Rate' sind bei ultrakurzen, durch eine Wellenpaketdynamik bestimmten Prozessen nicht ohne weitere Erläuterung anwendbar, vgl. Kap. 3.1.

(4) Wie erst die Photoelektronenspektroskopie erweist (s. unten), entstehen die langlebigen Anteile (2) bzw. (3) der I_2^+ -, I^+ - sowie CF_2^+ -Signale in Abb. 3.61 zwar durch ADI-Prozesse, jedoch beim Durchlaufen zweier Nebenkanäle (vgl. Abb. 3.63). Diese sind mit der Absorption zweier (2) bzw. dreier (3) Pumpphotonen verbunden und deshalb von wesentlich kleinerem Gewicht. Die Nebenkanäle sind im Hinblick auf das Elternionensignal vernachlässigbar, weil es komplett fragmentiert. Sie generieren jedoch hoch angeregte, neutrale I_2 - [Kanal (2) in Abb. 3.61], I - (3) und CF_2 - (2, 3) Dissoziationsprodukte, die bereits durch ein oder maximal zwei Probephotonen ionisiert werden (vgl. Photoelektronenspektroskopie unten). Da in dem Fall (1), in welchem die I_2^+ - und I^+ -Signale infolge dissoziativer Ionisation des durch ein Pumpphoton angeregten Elternmoleküls entstehen, wenigstens drei Probephotonen der Energie 3.1 eV für das Auftreten dieser Fragmentationen erforderlich sind, wird verständlich, weshalb der bei längeren Verzögerungszeiten konstante Signalanteil (2) bzw. (3) für reduzierte Probelaserfluenzen deutlich an Gewicht in bezug auf das Signalmaximum, d.h. Kanal (1*) und (1**), gewinnt (vgl. Abb. 3.61a und b). Kanal (1) hängt für die I_2^+ -, I^+ - und CF_2^+ -Fragmente wenigstens kubisch von der 400 nm-Probeimpulsintensität ab, die Kanäle (2) und (3) hingegen linear (I^+ , s. unten) bis maximal quadratisch (I_2^+ , CF_2^+).

Für die Anpassung der Signale durch Simulationskurven geht man für den primären Prozeß (1*) von einer resonanten, kohärenten Anregung der Moleküle durch das Pumpphoton aus, der eine ultraschnelle Deaktivierung mit der Zeitkonstanten τ^* folgt. Dies wird wie in den vorhergehenden Unterkapiteln durch optische Blochgleichungen (s. hierzu Kap. 2.3) mit einem einfach exponentiellen Zerfall des angeregten Zustandes beschrieben. An dieser Stelle soll betont werden, daß die Annahme einer exponentiellen Zeitabhängigkeit nur aufgrund der im Vergleich zur primären Molekulardynamik erheblich längeren Laserimpulsdauer zu simulierten Ionensignalverläufen führt, die mit den gemessenen gut übereinstimmen. Der durch die laserinduzierte Wellenpaketdynamik induzierte, eher gaußförmige Zeitverlauf der Besetzung des angeregten Zustandes (s. Kap. 3.1) wird durch die zeitliche Breite der Laserimpulse 'ausgeschmiert', so daß die vereinfachende Beschreibung mit Hilfe eines einfach-exponentiellen Signalabfalls nahezu identische Signalkurven liefert.

Desweiteren ist die für die Blochgleichungen wesentliche Voraussetzung eines Zweiniveausystems nur in grober Näherung erfüllt. Wie die Photoelektronenspektroskopie unten aufdeckt, sind nach der Anregung der CF_2I_2 -Moleküle mit 267 nm, d.h. bei Kanal

(1), insgesamt drei Elektronenzustände - 1B_2 , 1B_1 und 3B_1 (vgl. Abb. 3.58) - an der Dissoziation beteiligt. Der 1B_2 -Zustand wird dabei als höchstliegender der drei Zustände direkt angeregt, bei den anderen beiden kann man nicht unterscheiden, ob sie primär oder aus 1B_2 sekundär besetzt werden. Primäre Zustände werden hier unter $CF_2I_2^*$ subsumiert, sekundäre unter $CF_2I_2^{**}$, wobei das jeweilige Zeitverhalten summarisch in den beiden Zeitkonstanten τ^* und τ^{**} zusammengefaßt wird. Eine genauere Unterscheidung ist aufgrund des durch die Laserimpulsdauer vorgegebenen, begrenzten zeitlichen Auflösungsvermögens mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Lasersystemen nicht möglich. Die Beiträge (2) und (3) der Pumpphotonabsorption höherer Ordnung (Besetzung der Zustände $CF_2I_2^\#$ und $CF_2I_2^{\#\#}$ in Abb. 3.63) kann man in sehr grober Näherung ebenfalls im Rahmen des obigen Modells behandeln, was angesichts des beschränkten Auflösungsvermögens sowie des kleinen Gewichts der Beiträge vertretbar erscheint.

Die sekundäre Bevölkerung des Zustandes $CF_2I_2^{**}$ [Kanal (1**) in Abb. 3.61] wie auch die Bildung (2, 3) der langlebigen Fragmente werden durch Ratengleichungen ermittelt, die man an die Blochgleichungen koppelt (vgl. Kap. 2.3). Die 'Lebensdauern' der Zustände $CF_2I_2^*$, $CF_2I_2^{**}$, $CF_2I_2^\#$ und $CF_2I_2^{\#\#}$ (bzw. korrekter formuliert, die die zugrundeliegende Wellenpaktdynamik erfassenden Zeitkonstanten) wie auch die Gewichtung der Anteile der unterschiedlichen Kanäle (d.h. die verschiedenen Verzweigungsverhältnisse unter Einschluß der zugehörigen Nachweiswahrscheinlichkeiten) erhält man innerhalb eines gewissen Toleranzbereiches als optimierte Parameter der Simulationsskurven während der Anpassungsprozedur. Bei der Faltung der zeitabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten der diversen Spezies mit dem Probeimpulsintensitätsprofil (als inkohärenter Prozeß angenommen) muß man der jeweiligen Ordnung der Probephotonenabsorption durch die entsprechende Potenz der zeitabhängigen Laserintensität in dem Faltungsintegral Rechnung tragen. Den Verzögerungszeitnullpunkt und die Laserimpulsdauern bestätigt man mit Hilfe eines simultan gemessenen Benzolkalibrationssignals.

Die kräftigen Linien in Abb. 3.61 stellen die beste erreichte Anpassung mit den Zeitkonstanten $\tau_L = 130$ fs, $\tau^* = (30 \pm 15)$ fs, $\tau^{**} = (100 \pm 30)$ fs, $\tau^\# = (200 \pm 50)$ fs und $\tau^{\#\#} < 150$ fs dar. Als dünne Linien sind in Abb. 3.61 auch die unterschiedlichen Einzelbeiträge zu den Gesamtsignalen eingezeichnet. Man erkennt, daß die $CF_2I_2^+$ - und CF_2I^+ -Signale durch die zeitabhängige Bevölkerung des primären Zustandes $CF_2I_2^*$

(Kanal 1*) stark dominiert werden, während die I_2^+ -, I^+ - und CF_2^+ -Signale hauptsächlich durch den Beitrag (1**) entstehen. Dies bedeutet, daß die ersteren Ionen fast ausschließlich von der Ionisation von $CF_2I_2^*$ bzw. der Fragmentation des zugehörigen $CF_2I_2^+$ -Ions herrühren, wohingegen die letzteren Fragmentationen vorzugsweise aus der dissoziativen Ionisation von $CF_2I_2^{**}$ resultieren. Wenn man für den Relaxationsprozeß 1* (mit der Zeitkonstanten $\tau^* = 30$ fs) eine interne Konversion von dem 1B_2 -Zustand zu den 1B_1 - und 3B_1 -Zuständen annimmt (diese Deutung wird insbesondere auch durch die unten diskutierten Photoelektronenspektren nahe gelegt), wird das beobachtete Fragmentationsverhalten verständlich. Die höhere Schwingungsenergie in dem $CF_2I_2^{**}$ -Zustand bringt aus Franck-Condon-Gründen eine weitaus größere Fragmentationswahrscheinlichkeit im Hinblick auf diejenigen Spezies mit sich, bei denen mehr als nur eine C-I-Bindung in dem ionisierten Zustand gebrochen wird. Die Gesamtphotonenenergie bzw. Überschußenergie im $CF_2I_2^+$ -Ion ist zwar bei Kanal (1*) und (1**) gleich hoch. Die Aufteilung in kinetische Energie der zugehörigen Photoelektronen und innere Energie der Photoionen unterscheidet sich allerdings beträchtlich (s. unten). Deshalb reicht bei Kanal (1*) die Schwingungsenergie im Ion im wesentlichen lediglich für den Fragmentationsprozeß $CF_2I_2^+ \rightarrow CF_2I^+ + I$ und in geringerem Maße auch für $CF_2I_2^+ \rightarrow CF_2 + I_2^+$ aus, während bei Kanal (1**) das nach dem ersten Fragmentationsvorgang immer noch schwingungsangeregte CF_2I^+ in erheblichem Umfang weiter in $CF_2 + I^+$ bzw. in $CF_2^+ + I$ (mit viel kleinerem Gewicht aufgrund des deutlich höheren Ionisationspotentials von CF_2 im Vergleich zu I) zerfällt. Die Überlagerung der kleineren Beiträge (2) oder (3) mit dem Signal (1*)+(1**) des Hauptkanals ergibt die vollständige Signalkurve der I_2^+ -, I^+ - und CF_2^+ -Dissoziationsprodukte. Die Auswertung des extrem schwachen CF_2^+ -Signals bei längeren Verzögerungszeiten, das sowohl von Kanal (2) als auch von (3) stammen kann, ist mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Der primäre Deaktivierungsprozeß (1*) wird nicht wie der zweite durch Dissoziation verursacht, sondern oben wurde bereits als plausibelste, d.h. auch mit den Photoelektronenspektren (s. unten) am besten in Einklang stehende Erklärung interne Konversion vorgeschlagen. Im Prinzip könnte man jedoch auch an eine andere Möglichkeit für das Zustandekommen der ersten Zeitkonstanten denken: Der schnelle Eltertnionensignalabfall könnte eine nach $\tau^* = 30$ fs auftretende verstärkte Fragmentationseffizienz nach der Ionisation reflektieren, die durch Geometrieänderungen während der Propagation des anfänglich präparierten Wellenpakets auf der angeregten Poten-

tialenergiefläche hervorgerufen wird, welche zu Franck-Condon-Regionen mit größerer innerer Energie im Ion und damit auch zu der höheren Fragmentationswahrscheinlichkeit führt. Denkbar ist ebenfalls, daß beim Hinauslaufen des Wellenpaketes auf einer repulsiven Potentialenergiefläche aus dem Franck-Condon-Fenster, das sich für eine Zweiphotonenionisation ergibt, nach der Zeit $\tau^* = 30$ fs eine Dreiphotonenionisation größere Franck-Condon-Faktoren mit sich bringt und effizienter wird als die Ionisation durch zwei Photonen am Rande des ersten Franck-Condon-Fensters. In beiden Fällen würde man als eine Konsequenz eine zeitliche Verschiebung der Maxima der Ionensignale der Fragmente I_2^+ , I^+ - und CF_2^+ beobachten, welche nur bei einer ausreichend hohen inneren Energie im Elternion gebildet werden. Diese beiden alternativen Erklärungsansätze für die experimentellen Beobachtungen kommen ohne die Annahme eines Zwischenzustandes $CF_2I_2^{**}$ in dem kinetischen Modell der Abb. 3.63 aus. Das Erscheinen der drei Elektronenzustände 1B_1 , 1B_2 und 3B_1 in den unten gezeigten Photoelektronenspektren sowie insbesondere die mit den 1B_1 - und 3B_1 -Zuständen verbundene hohe Schwingungsenergie vor und nach der Ionisation, welche eine fast vollständige Fragmentation des Elternions bewirkt, favorisiert jedoch die Vermutung einer internen Konversion. Zudem erhält man bei einer Anregung mit 6.2 eV ein völlig analoges Bild (s. unten) mit einer etwa gleich großen ersten Zeitkonstanten $\tau^* = 30$ fs, wobei in den Elektronenspektren die A_1 -, 1B_2 - und 1B_1 -Zustände (vgl. Abb. 3.58) erscheinen. Man kann sich schwer vorstellen, daß die Franck-Condon-Argumentation von oben auf alle beteiligten Zustände, noch dazu bei drastisch veränderten Anregungsenergien, in genau gleicher Weise zutrifft. Die Dynamik einer konischen Durchschneidung bei der Anregung mit 4.65 eV und die einer weiteren bei Anregung mit 6.2 eV können hingegen beide durchaus Zeitkonstanten von (20...40) fs aufweisen. Das wohl stärkste Argument für einen internen Konversionsprozeß ist allerdings das folgende: Bei Anpassung der Ionensignale in Abb. 3.61 mit nur einer Zeitkonstanten zur Erfassung der dissoziativen Ionisation erhielt man eine Zeitdauer von circa 150 fs für die Photodissoziation des neutralen Elternmoleküls. Diese ist jedoch mit dem kontinuierlichen und sehr breiten Absorptionsspektrum von CF_2I_2 (s. Abb. 3.58) nicht zu vereinbaren, weil die Entvölkerung des primär angeregten Zustandes aufgrund dessen deutlich schneller als in 100 fs erfolgen muß. Die Dissoziationszeit eines oder mehrerer sekundär besetzter Zustände hingegen hat keine Auswirkung auf das Absorptionsspektrum. Bei der Betrachtung des letzteren fällt ebenfalls auf, daß der 3B_1 -Zustand mit 267 nm-Impulsen nicht primär angeregt werden kann. Da er jedoch mit großem Gewicht in die Pho-

toelektronenspektren (s. unten) eingeht, muß er innerhalb von $\tau^* = 30$ fs sekundär bevölkert werden, wofür nur eine schnelle nichtadiabatische Kopplung vorstellbar ist. Letztendlich erscheint somit die Annahme einer internen Konversion von CF_2I_2^* zu $\text{CF}_2\text{I}_2^{**}$ als wohlbegründet.

Das konstante I_2^+ -Signal (Abb. 3.61) bei langen Verzögerungszeiten ($\tau \geq 1$ ps) ist, wie oben dargestellt, ein klares Indiz für die Existenz eines konzertierten molekularen Photodissoziationskanals. Die Unterscheidung von M. Dantus und seinen Mitarbeitern (s. Einleitung) zwischen einem synchron konzertierten und einem asynchron konzertierten Reaktionsmechanismus (s. Abb. 3.59) bei der Photodissoziation von CH_2I_2 kann man hier nicht treffen, wohl aber die Reaktionszeit zu $\tau^\# = (200 \pm 50)$ fs bestimmen. Aus dem Vergleich der in dieser Studie gemachten Beobachtungen mit den PTS- und REMPI-TOF-Resultaten der Gruppe von J. R. Huber (s. Einleitung) zu Experimenten bei 248 und 266 nm ergibt sich ein wichtiger Unterschied: I_2 ist kein Reaktionsprodukt in den Untersuchungen bei diesen Wellenlängen. Erst bei der Anregungswellenlänge 193 nm weisen J. R. Huber und seine Mitarbeiter einen I_2 -Kanal nach. Dabei stellen im allgemeinen (s. Einleitung) molekulare 'Photodetachment'-vorgänge vergleichsweise schwache molekulardynamische Prozesse dar und erfordern eine noch höhere Anregungsenergie (VakuumUV-Spektralbereich), wie dies ja z.B. auch bei dem eng verwandten CH_2I_2 (vgl. die Absorptionsspektren in Abb. 3.58) der Fall ist. Angesichts dieser Resultate kann als gesichert gelten, daß in dem hier diskutierten Experiment der schwache molekulare Kanal durch die Absorption zweier Pumpphotonen bei $2h\nu_1 = 9.3$ eV, d.h. durch die Besetzung eines Zustandes $\text{CF}_2\text{I}_2^\#$ (s. Abb. 3.63), geöffnet wird. Die Jodmoleküle entstehen bei dem 'Detachment' in angeregtem Zustand (bei der CH_2I_2 -Photodissoziation im elektronischen D'-Zustand, s. Einleitung), so daß vermutlich ein, maximal zwei Probephotonen zu ihrer Ionisation ausreichen, was das Anwachsen des Signal'fußes' im Vergleich zum Maximum bei Reduktion der Probelaserintensität erklärt. Diese Aussage wird durch die Photoelektronenspektroskopie (s. unten) bestätigt, welche auch erweist, daß die I_2 -Produkte auf der hier betrachteten Zeitskala keiner sekundären Dissoziation unterliegen, also in einem stabilen elektronischen Zustand gebildet werden.

In Abb. 3.64 sind die zeitabhängigen Ionensignale von CF_2I_2 und seinen Dissoziationsprodukten für die Pumpwellenlänge $\lambda_1^{(2)} = 200$ nm und die Probewellenlänge $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm dargestellt. In Anlehnung an Abb. 3.61 ist die Probeimpulsintensität

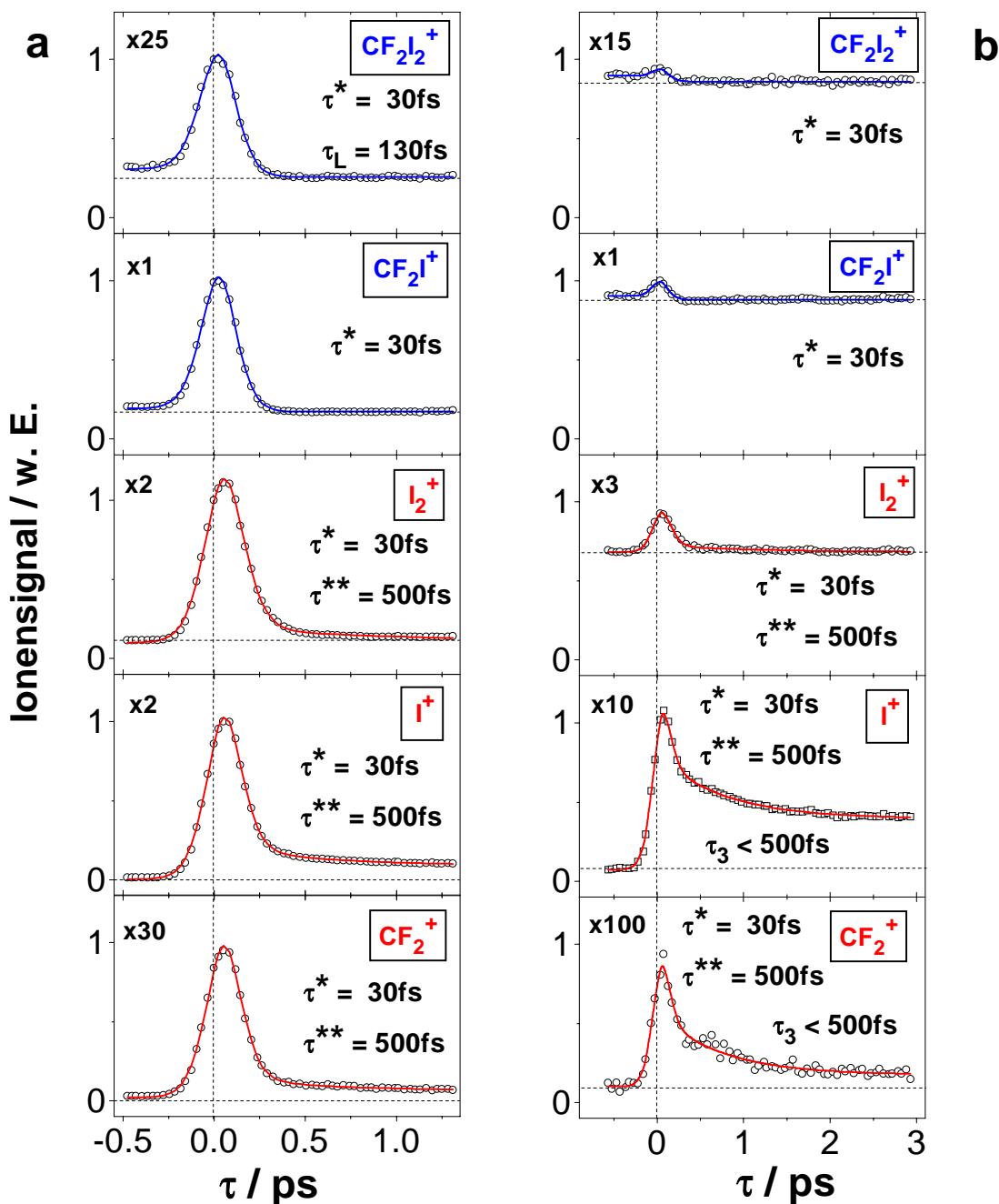


Abbildung 3.64: Ionenausbeute für CF_2I_2^+ und seine Fragmente als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen dem Pumpimpuls bei 200 nm und dem Probeimpuls bei 400 nm. Die Probelaserfluenz in (b) wurde im Vergleich zu (a) um einen Faktor 3 abgeschwächt. Die Ziffern in den jeweiligen linken oberen Ecken geben die Vergrößerung des entsprechenden Signals an. Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Anpassungskurven.

im Fall (b) gegenüber (a) um einen Faktor drei abgeschwächt. Die prinzipiellen Signalverläufe in Abb. 3.64 sind den entsprechenden in Abb. 3.61 analog, weshalb das gleiche kinetische Modell (s. Abb. 3.63) zur Berechnung der Simulationskurven zugrundegelegt wird. Dies wird auch durch die ebenfalls sehr ähnlich strukturierten Photoelektronenspektren (s. unten) nahegelegt, wobei bei der Anregungsenergie 6.2 eV (200 nm), wie oben bereits erwähnt, die drei Zustände A_1 , 1B_2 und 1B_1 in den Photodissoziationssprozeß involviert sind. Bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums (Abb. 3.58) von CF_2I_2 wird klar, daß die beiden tiefer liegenden 1B -Zustände in diesem Fall sicherlich nur sekundär besetzt werden können, wie dies zuvor für den 3B_1 -Zustand bei 267 nm auch gegolten hat. Dies bestärkt die Annahme, daß es sich bei dem ersten kinetischen Schritt nach der Einphotonenabsorption in Abb. 3.63 um eine interne Konversion handelt. Daß die langlebigen Signalanteile der Fragmente I_2^+ , I^{+-} und CF_2^+ im Vergleich zu den Signalmaxima bei Reduktion der Probestruenz beträchtlich ansteigen, deutet darauf hin, daß die zugehörigen neutralen Produkte hochangeregt entstehen, d.h. nach zusätzlicher Pump photonabsorption in einem Nebenkanal. Die Anpassung der gemessenen Ionensignale im Rahmen des kinetischen Modells (Abb. 3.63) liefert für die Anregungswellenlänge 200 nm die Zeitkonstanten $\tau^* = (30 \pm 15)$ fs und $\tau^{**} = (500 \pm 100)$ fs. Da der molekulare Dissoziationskanal, wie aufgrund der entsprechenden Erläuterungen in der Einleitung zu erwarten war, bei der Anregungsenergie 6.2 eV sehr schwach ist, kann man $\tau^\#$ in diesem Fall nicht zuverlässig ermitteln und auch für $\tau^{\#\#}$ läßt sich ebenfalls nur eine Obergrenze von 600 fs angeben.

In Abb. 3.65 sieht man beispielhaft die Einzelbeiträge und das Gesamtsimulationssignal, das zur Anpassung des gemessenen I^+ -Signals in Abb. 3.64b verwendet wurde. Für den Beitrag (3) sind zwei Fälle, $\tau^{\#\#} = 30$ fs sowie $\tau^{\#\#} = 500$ fs, eingezeichnet.

In keinem der hier vorgestellten Experimente kann ein endliches, konstantes Signal für CF_2I^+ bei längeren Verzögerungszeiten beobachtet werden. Dies gilt auch, wenn man als Probewellenlänge 267 oder 200 nm wählt (die entsprechenden Signale ergeben keine neuen Informationen und sind deshalb hier nicht gezeigt). Angesichts seiner hohen Zustandsdichte und seines relativ niedrigen Ionisationspotentials sollte das molekulare Fragment CF_2I jedoch unter den gewählten Bedingungen ionisierbar sein. Trifft diese Vermutung zu, dann kann man daraus den Schluß ziehen, daß CF_2I entweder im Verlaufe der Dissoziation von $CF_2I_2^{**}$ als neutrales Produkt nicht gebildet wird, daß es alternativ dazu selbst einer schnellen sekundären Dissoziation im neutralen Zustand

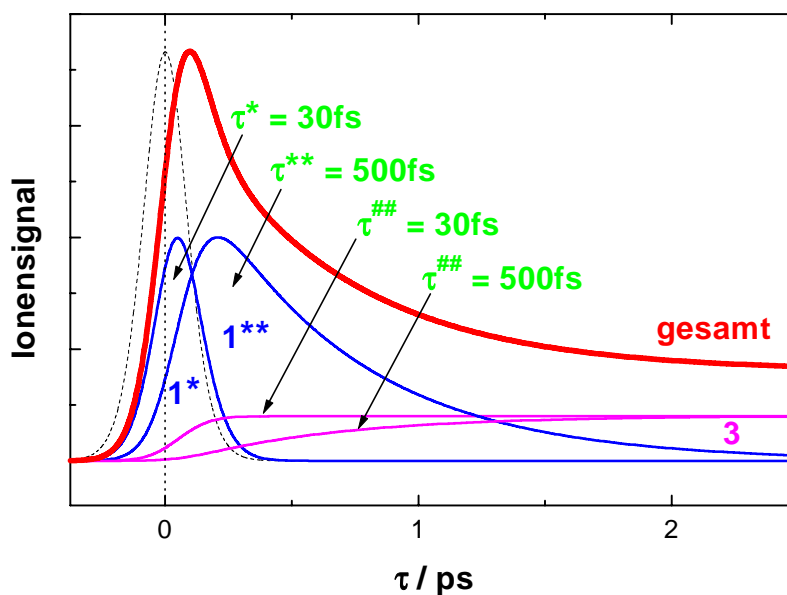


Abbildung 3.65: Simuliertes I^+ -Signal bei der 200 nm-Photodissoziation von CF_2I_2 (dicke Linie). Die Kreuzkorrelationskurve der Laserimpulse (gestrichelte Linie) sowie die Einzelbeiträge der Kanäle (1*), (1**) und (3) sind als dünne Linien ebenfalls eingezeichnet und die jeweils zugehörigen Zeitkonstanten τ^* , τ^{**} , $\tau^{###}$ (2 Fälle) angegeben.

unterliegt oder aber, daß es als dritter Möglichkeit eine vollständige Fragmentation im ionischen Zustand erleidet. Da für die letzten beiden Erklärungsansätze keinerlei Hinweis vorliegt (z.B. eine in dem CF_2I^+ -Signal enthaltene dritte Zeitkonstante τ^{***} oder einander entsprechende Peaks in den Photoelektronenspektren von CF_2I^+ und der zugehörigen Fragmentationen), kann man davon ausgehen, daß die für einen sequentiellen Reaktionsmechanismus charakteristische Reaktion $CF_2I_2^{**} \rightarrow CF_2I + I$ (s. Abb. 3.57a) bei den Anregungswellenlängen 267 und 200 nm nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit durchlaufen wird. Diese Schlußfolgerung deckt sich mit den ns-Experimenten der Gruppe von J. R. Huber (s. Einleitung), die bei den hier gewählten Anregungswellenlängen als dominanten Reaktionskanal den *konzertierten Dreikörperzerfall* von CF_2I_2 nachgewiesen haben. Dieser Reaktionsmechanismus stellt die Motivation für die hier vorgelegte Studie dar. Mit den in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Laserimpulsen ist es jedoch nicht möglich, die bei der Photodissoziation aus dem Zustand $CF_2I_2^{**}$ freigesetzten I-Atome effektiv zu ionisieren und nachzuweisen. Erst die Zeitabhängigkeit eines solchen Produktsignals (oder zumindest der entsprechenden CF_2 -Radikale) kann den Dreikörperzerfall zweifelsfrei belegen und darüber hin-

aus die Frage beantworten, ob ein synchron oder ein asynchron konzertierter Mechanismus (s. Abb. 3.57b und c) vorliegt. Auch die obige Argumentation bezüglich nicht vorhandener neutraler CF_2I -Radikale als Indiz dafür, daß ein Zweikörper- bzw. ein sequentieller Dreikörperzerfall nicht vorliegt, wäre überzeugender, wenn man als Anregungswellenlänge z.B. 350 nm wählen würde, von der man aufgrund der Untersuchungen von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern weiß, daß bei ihr ausschließlich die Reaktion $\text{CF}_2\text{I}_2^* \rightarrow \text{CF}_2\text{I} + \text{I}$ abläuft. Gelänge dabei unter exakter Beibehaltung der Probelaserparameter die CF_2I -Detektion, die bei den Pumpwellenlängen 267 und 200 nm nicht möglich war, so wäre der gewünschte Nachweis eindeutig erbracht. Zum Zeitpunkt der hier diskutierten Messungen bestand die Möglichkeit, die FHG des in Kap. 2.1.3 beschriebenen OPA-Systems zu bilden, mit welcher sich z.B. der Wellenlängenbereich (300...350) nm abdecken läßt, leider noch nicht.

Für I_2 kann man eine sekundäre Dissoziation im neutralen Zustand (im Sub-ps-Zeitbereich) oder eine merkliche Fragmentation im Ion hingegen mit Sicherheit ausschließen, weil weder neben $\tau^\#$ eine zweite Zeitkonstante noch passende, gemeinsame Peaks in den Elektronenspektren von I^+ und I_2^+ auftreten.

Ehe nun der Übergang zu den Photoelektronenspektren vollzogen wird, die für das Verständnis der diversen Photodissoziationskanäle und insbesondere der Energetik von CF_2I_2 unerlässlich sind und auf die deshalb bereits mehrfach verwiesen wurde, soll noch einmal betont werden, daß die durch die Anpassungsprozedur ermittelten Zeitkonstanten τ^* und τ^{**} als eine erste Näherung Gesamtzerfallszeiten darstellen, bei denen jeweils über die Beiträge aller primär angeregten (durch CF_2I_2^* symbolisiert) und aller sekundär besetzten (als $\text{CF}_2\text{I}_2^{**}$ zusammengefaßt) elektronischen Zustände gemittelt wird.

3.5.2.2 Photoelektronenspektren für die Probeimpulswellenlänge 400nm

In Abb. 3.66 (a-c) sind die Koinzidenzelektronenspektren der Elternionen für drei Verzögerungszeiten zwischen dem Pumpimpuls bei $\lambda_1^{(1)} = 267$ nm und dem Probeimpuls bei $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm zum Vergleich einander gegenübergestellt. Für $\tau = -1$ ps beobachtet man nur Untergrundsignale, die durch Multiphotonenionisation entweder allein durch den Pump- oder allein durch den Probeimpuls entstehen. Beispielsweise

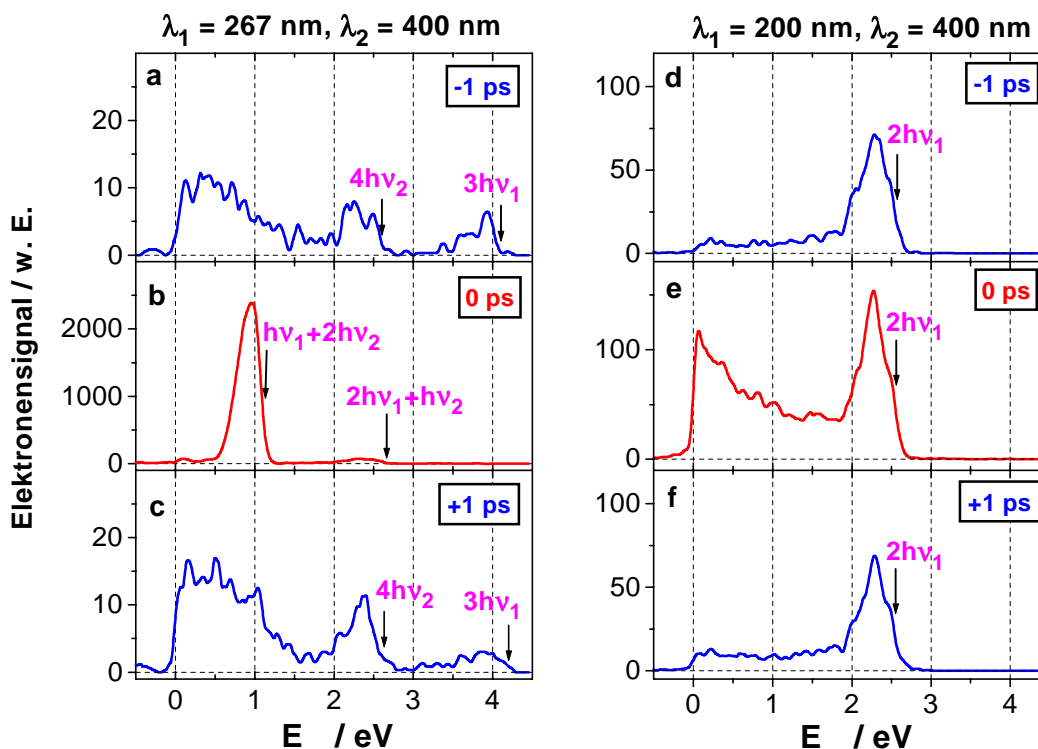


Abbildung 3.66: Photoelektronenspektren von CF_2I_2^+ bei den Verzögerungszeiten $\tau = -1$ ps, 0, +1 ps jeweils zwischen dem Pump- ($\lambda_1^{(1)} = 267$ nm) und dem Probe- ($\lambda_2^{(1)} = 400$ nm) Impuls (a-c) bzw. zwischen $\lambda_1^{(2)} = 200$ nm und $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm (d-f).

markieren die Pfeile bei $E_{el} = 2.6$ eV und $E_{el} = 4.15$ eV in Abb. 3.66a die Energieschwellen für die Absorption von jeweils $4h\nu_2$ - bzw. $3h\nu_1$ -Photonen (s. unten). Bei $\tau = 0$ erhält man ein starkes Elektronenspektrum (man beachte die unterschiedlichen Skalen für die Elektronensignale), das auf die effektive Ionisation des durch den Pumpimpuls angeregten Moleküls durch den gleichzeitig eingestrahlenen Probeimpuls zurückzuführen ist. Daß die 'Lebensdauer' des angeregten Zustandes kurz sein muß, erkennt man auch an dem Elektronenspektrum bei $\tau = +1$ ps, das sehr schwach und demjenigen bei $\tau = -1$ ps ähnlich ist. In den folgenden Abbildungen wurden die Untergrundspektren bei $\tau = -1$ ps von den bei $\tau \geq 0$ gemessenen Elektronenspektren subtrahiert. Daher verschwindet das in Abb. 3.67 gezeigte Elektronenspektrum von CF_2I_2^+ bei $\tau = +1$ ps, was den vollständigen Zerfall des angeregten Elternmoleküls demonstriert. Dies wurde bereits oben anhand von Abb. 3.61 festgestellt. In den Abb. 3.66 (d-f) sieht man analoge Spektren zu denjenigen in den Abb. 3.66 (a-c) mit dem Unterschied, daß erstere nicht bei der Pumpwellenlänge $\lambda_1^{(1)} = 267$ nm, sondern bei $\lambda_1^{(2)} = 200$ nm und

identischer Probewellenlänge $\lambda_2^{(1)} = 400$ nm registriert wurden. Man erkennt auch hier eine Schwelle bei $2h\nu_1$. Es sei darauf hingewiesen, daß die Skala für die Elektronenenergie in Abb. 3.66e im Gegensatz zu der entsprechenden Abb. 3.66b nicht geändert ist. Vergleicht man die Signalstärke des Elternmoleküls bei $\tau = +0$ ps mit denjenigen seiner Fragmente (Abb. 3.69), so stellt man fest, daß das Elternmolekülsignal um zwei Größenordnungen kleiner ist als die Signalsumme seiner ionischen Dissoziationsprodukte. Das Elternion fragmentiert also fast vollständig. Der ohne Berücksichtigung der Größenverhältnisse zunächst irritierende Signalanstieg bei den kleinsten Elektronenenergien in Abb. 3.66e bedeutet also nicht, daß die Elternionen trotz einer den niedrigen Elektronenenergien entsprechenden inneren Energie von 2.5 eV stabil wären.

In dem Elektronenspektrum von CF_2I_2^+ bei $\tau = 0$ (Abb. 3.67a) fallen zwei signifikante Energieschwellen bei $E_{el} = 1.05$ eV und $E_{el} = 2.6$ eV auf, die der simultanen Absorption eines Pump- ($h\nu_1 = 4.65$ eV) und zweier Probephotonen ($h\nu_2 = 3.1$ eV) einerseits oder zweier Pump- und eines Probephotons andererseits entsprechen. Beide Werte (wie auch konsistent dazu die Einfarben-Energieschwellen der Abb. 3.66) führen auf ein Ionisationspotential von $\text{IP} = (9.8 \pm 0.1)$ eV für das Elternmolekül, welches bislang unbekannt war. Die beobachteten maximalen Photoelektronenenergien ergeben sich hierbei aus der Differenz zwischen den Gesamtphotonenenergien und dem Ionisationspotential. In einem solchen Falle enthält das Ion keine innere Energie. Im allgemeinen wird die Überschußenergie zwischen kinetischer Energie des Elektrons und innerer Energie des korrespondierenden Ions aufgeteilt. Betrachtet man das Elektronenspektrum von CF_2I_2^+ , ausgehend von den Schwellwerten hinab zu den niedrigeren Elektronenenergien, so stellt man einen starken Signalabfall aufgrund von Fragmentation bei höheren inneren Energien in dem ionischen Zustand fest. Dies ist sowohl für die Signalabnahme (bis hinunter zu $E_{el} = 0.6$ eV) des dominierenden Beitrags der Fall, der von einer Einpump- und Zweiprobephotonen-Absorption herrührt, wie auch für den wesentlich schwächeren Beitrag infolge einer Zweipump- und Einprobephotonen-Absorption. In dem letzteren Fall wird die obere Schwelle des Elektronenspektrums für das Hauptdissoziationsprodukt CF_2I^+ des Elternions um die entsprechende Bindungsenergie $E(\text{CF}_2\text{I}^+ \dots \text{I}) = (0.5 \pm 0.1)$ eV in bezug auf das Elternion abgesenkt (vgl. Abb. 3.67a, b). An der Schwelle werden die innere und die kinetische Energie des Fragments vernachlässigbar gering sein. Von der Bindungsenergie und dem oben gegebenen Ionisationspotential ausgehend, ist man in der Lage, das bereits oben gezeigte Energiediagramm

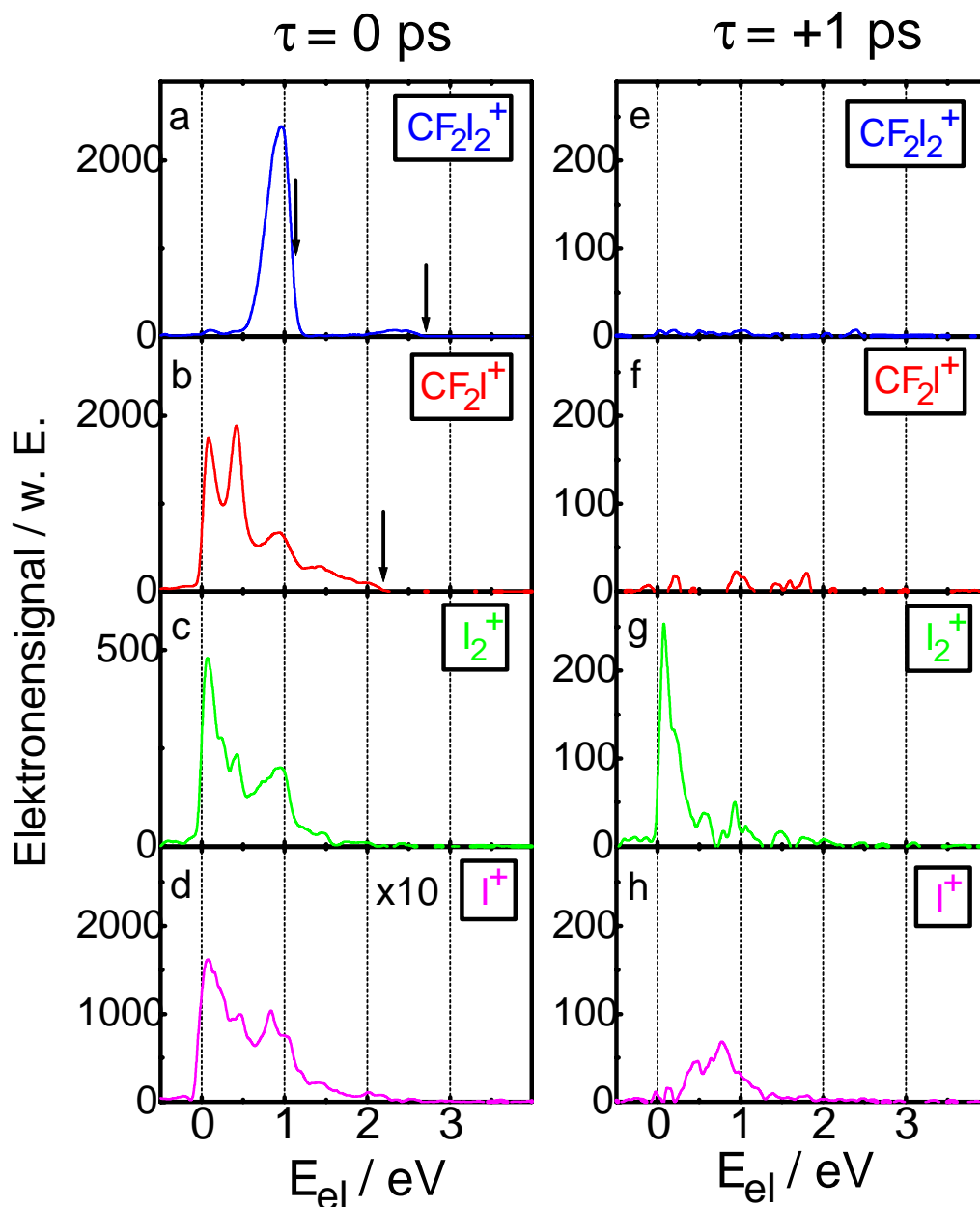


Abbildung 3.67: Elektronenspektren von CF_2I_2^+ und seiner Fragmente bei den Verzögerungszeiten $\tau = 0$ und $\tau = +1$ ps zwischen dem Pump- (267 nm) und dem Probe- (400 nm) Impuls. Die Pfeile in (a) markieren jeweils die Schwellen für die Absorption eines Pump- und zweier Probephotonen sowie zweier Pump- und eines Probephotons. Die obere Schwelle des CF_2I^+ -Spektrums [Pfeil in (b)] ist durch die Bindungsenergie von $\text{CF}_2\text{I}^+\dots\text{I}$ bestimmt. Man beachte den Vergrößerungsfaktor 10 in (d) und die verschiedenen Skalen für die Elektronensignale bei $\tau = 0$ und $\tau = +1$ ps.

gramm von CF_2I_2 und seiner Fragmente in den neutralen wie auch in den ionischen Zuständen aufzustellen (Abb. 3.60). Dort sind auch die aus den Arbeiten der Gruppe von J. R. Huber [BFH93] bekannten Obergrenzen der Bindungsenergien von CF_2I_2 in bezug auf die Freisetzung eines oder zweier I-Atome angegeben.

Infolge der Fragmentation von CF_2I_2^+ bei hohen inneren Energien und entsprechend kleinen Elektronenenergien gehören die beiden Banden, die man für das Fragmentation CF_2I^+ bei $E_{el} = 0.4$ eV und $E_{el} \leq 0.1$ feststellt, eigentlich zu CF_2I_2^+ und spiegeln zwei zusätzliche Absorptionsbanden von CF_2I_2 wider, die man neben der starken bei $E_{el} = 0.9$ eV für CF_2I_2^+ und in schwächerer Form auch für CF_2I^+ beobachtet. Die eindeutige Zuordnung der drei Banden zu der Erzeugung der CF_2I_2^+ -Ionen durch Einpump- und Zweiprobephotonen-Absorption kann man durch die Messung des Ionensignals als Funktion der jeweiligen Pump- und Probelaserfluenzen bestätigen. Dies streicht die Dominanz des Prozesses im Vergleich zu dem wesentlich schwächeren Beitrag heraus, welcher durch Zweipump- und Einprobephotonen-Absorption verursacht wird. Ein möglicher Anteil von Dreipump- und Einprobephotonen-Absorption (vgl. Abb. 3.66a) ist zu klein auf der Elektronensignalskala, als daß er für CF_2I_2^+ und CF_2I^+ zu beobachten wäre.

Unter Annahme der 'Propensity-Regel' kann man die drei starken Banden, die in den Elektronenspektren von CF_2I_2^+ und CF_2I^+ zu verzeichnen sind, naheliegenderweise Übergängen zu den drei elektronischen Zuständen von CF_2I_2 zuordnen, die direkt oder sekundär in verschiedene Schwingungsniveaus durch das absorbierte Pumpphoton der Energie 4.65 eV angeregt werden. Durch die Absorption zweier Probephotonen führen diese Übergänge zu ionischen Niveaus von CF_2I_2^+ mit bestimmter innerer Energie, die den drei Banden entsprechen, welche in den Elektronenspektren erscheinen. Die Energien der drei elektronischen Zustände von CF_2I_2 sind in Abb. 3.68 wiedergegeben und werden mit denjenigen der $A_1 \rightarrow B_1$ -Übergänge verglichen. Auf letztere, die zuvor in der Einleitung anhand des Gasphasenabsorptionsspektrums von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern (Abb. 3.58) eingeführt wurden, wurde bei der Diskussion der zeitabhängigen Ionensignale bereits zurückgegriffen. Zudem wurde ihre Lage, wie in der Einleitung ebenfalls geschildert, auch von X. Zheng und D. L. Phillips mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden berechnet. Wie Abb. 3.68 zu entnehmen ist, stimmen die anhand der Photoelektronenspektren ermittelten Energiewerte hervorragend mit den aus der Literatur bekannten überein, so daß die Zuordnung der drei Elektronenpeaks zu den

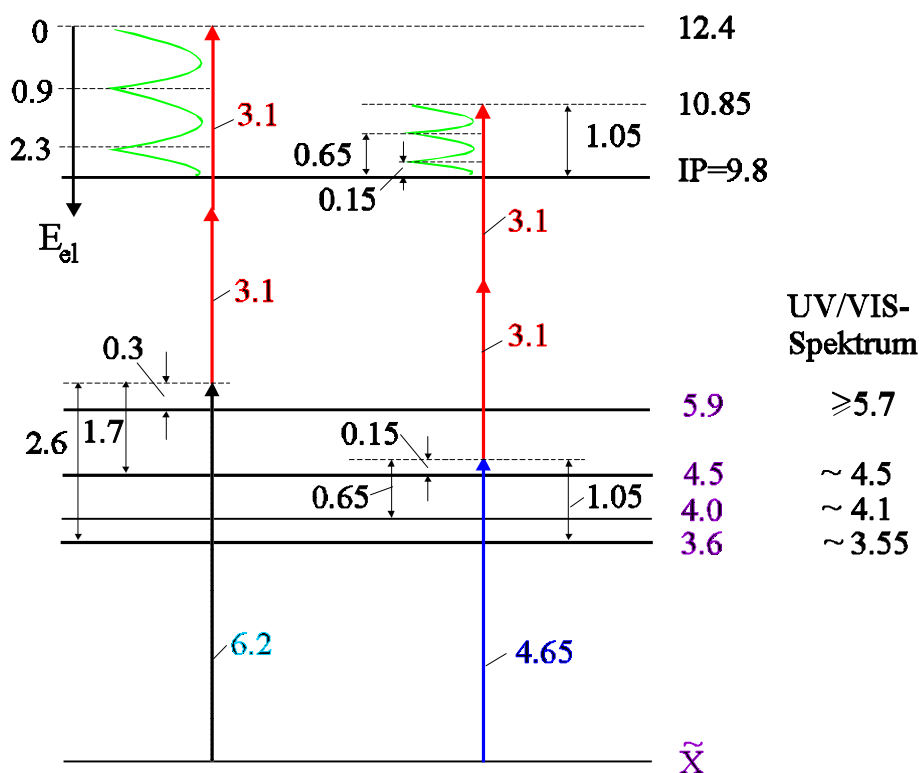


Abbildung 3.68: Energieniveaudiagramm von CF_2I_2 (in eV). Die in den hier vorgestellten Experimenten beobachteten, angeregten elektronischen Zustände bei 3.6 eV, 4.0 eV, 4.5 eV und 5.9 eV werden mit den entsprechenden Übergängen verglichen, die durch Anpassung des UV/VIS-Gasphasenabsorptionsspektrums von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern [BFH93] abgeschätzt wurden. Ganz oben sind die inneren Energien des Ions angegeben, welche die Struktur der Elektronenspektren bestimmen.

Elektronenzuständen $^1\text{B}_2$, $^1\text{B}_1$ und $^3\text{B}_1$ eindeutig ist. Da die Schwingungsenergie in dem elektronischen Grundzustand für die gekühlten CF_2I_2 -Moleküle relativ klein ist, sollten die Übergangswahrscheinlichkeiten zu Niveaus hoher Schwingungsanregung (bis zu 1.05 eV) der $^1\text{B}_1$ - und $^3\text{B}_1$ -Zustände bei Geometrien, die sich von derjenigen des Grundzustandes nicht allzusehr unterscheiden, aus Franck-Condon-Gründen recht klein sein. Der Anpassung des Absorptionsspektrums durch X. Zheng und D. L. Phillips (Abb. 3.58) durch einzelne Gaußkurven folgend, werden bei 267 nm der $^3\text{B}_1$ -Zustand auf keinen Fall und der $^1\text{B}_1$ -Zustand etwa halb so stark angeregt wie der von den dreien am höchsten liegende $^1\text{B}_2$ -Zustand. Deshalb mußte bereits bei der Diskussion der zeitabhängigen Ionensignale offengelassen werden, ob mehr als ein Zustand sekundär besetzt wird. Das durch die Laserimpulsdauer begrenzte zeitliche Auflösungsvermögen gestattet hier

leider keine genauere Aussage und man muß sich auf über die drei Zustände und die zugehörigen Reaktionswege gemittelte Zeitkonstanten beschränken. Nichtsdestotrotz scheint sicher zu sein, daß zumindest der $^3\text{B}_1$ -Zustand und wohl auch der $^1\text{B}_1$ -Zustand (das zugehörige Elektronensignal ist keineswegs nur halb so groß wie dasjenige des $^1\text{B}_2$ -Zustandes) durch eine ultraschnelle interne Konversion mit einer Zeitkonstanten von 30 fs, welche sich aus der obigen Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ergibt, sekundär besetzt werden. Infolgedessen werden zum großen Teil noch während der Impulsdauer des anregenden Laserimpulses hohe Schwingungsenergien in den angeregten neutralen Zuständen erzeugt, die zu entsprechend hohen inneren Energien in den ionischen Zuständen führen. Darüber hinaus muß man in Betracht ziehen, daß auch eine zusätzliche Absorption eines weiteren Probephotons durch das Elternion erfolgen kann. Das beobachtete Erscheinen der Elternresonanzstrukturen auch in den Elektronenspektren der Fragmente (z.B. für I^+ , Abb. 3.67d) kann man allein auf diese Weise verstehen, weil die Auftrittsenergie von I^+ (s. Abb. 3.60) die Gesamtenergie eines Pump- und zweier Probephotonen übersteigt.

Eine weitere Bestätigung der oben gezogenen Schlüsse liefert die Diskussion der Elektronenspektren, die bei einer Pumpwellenlänge von 200 nm (6.2 eV), aber mit identischer Probewellenlänge von 400 nm (Abb. 3.69) aufgenommen wurden. Bei $\lambda_1^{(2)} = 200$ nm beträgt die Überschußenergie in dem Elternionenzustand bei $\tau = 0$ etwa 2.6 eV, was, wie oben bereits angemerkt, zu einer drastischen Reduzierung des Elternionensignals (man beachte den Vergrößerungsfaktor 20 in Abb. 3.69a) und zu starken Signalen der die Fragmentationen führt. Für $\text{C}_2\text{F}_2\text{I}_2^+$ überlebt nur die relativ schwache Bande bei $E_{el} \sim 2.3$ eV aufgrund der kleinen inneren Energie des zugehörigen Elternions. Bei niedrigen Elektronenenergien bewirken die entsprechend hohen inneren Energien der CF_2I_2^+ -Ionen deren Fragmentation. Daher entsprechen die Banden in den Elektronenspektren des Fragmentions CF_2I^+ bei $E_{el} \sim 0.9$ eV und bei $E_{el} \leq 0.1$ eV jeweils einer Schwingungsenergie von 1.7 eV bzw. von 2.5 eV für die CF_2I_2^+ -Ionen. Nimmt man auch hier die 'Propensity-Regel' an, kann man auf die (direkte oder sekundäre) Anregung der drei verschiedenen elektronischen Zustände A_1 , $^1\text{B}_2$ und $^3\text{B}_1$ des neutralen Elternmoleküls schließen. Deren anhand der Photoelektronenspektren ermittelte energetische Lage stimmt sehr gut mit den Literaturwerten bzw. mit denjenigen überein, die oben für die Pumpphotonenenergie von 4.65 eV erhalten wurde (s. Abb. 3.67). Aus dem Absorptionsspektrum in Abb. 3.58 geht klar hervor, daß die beiden tieferliegenden

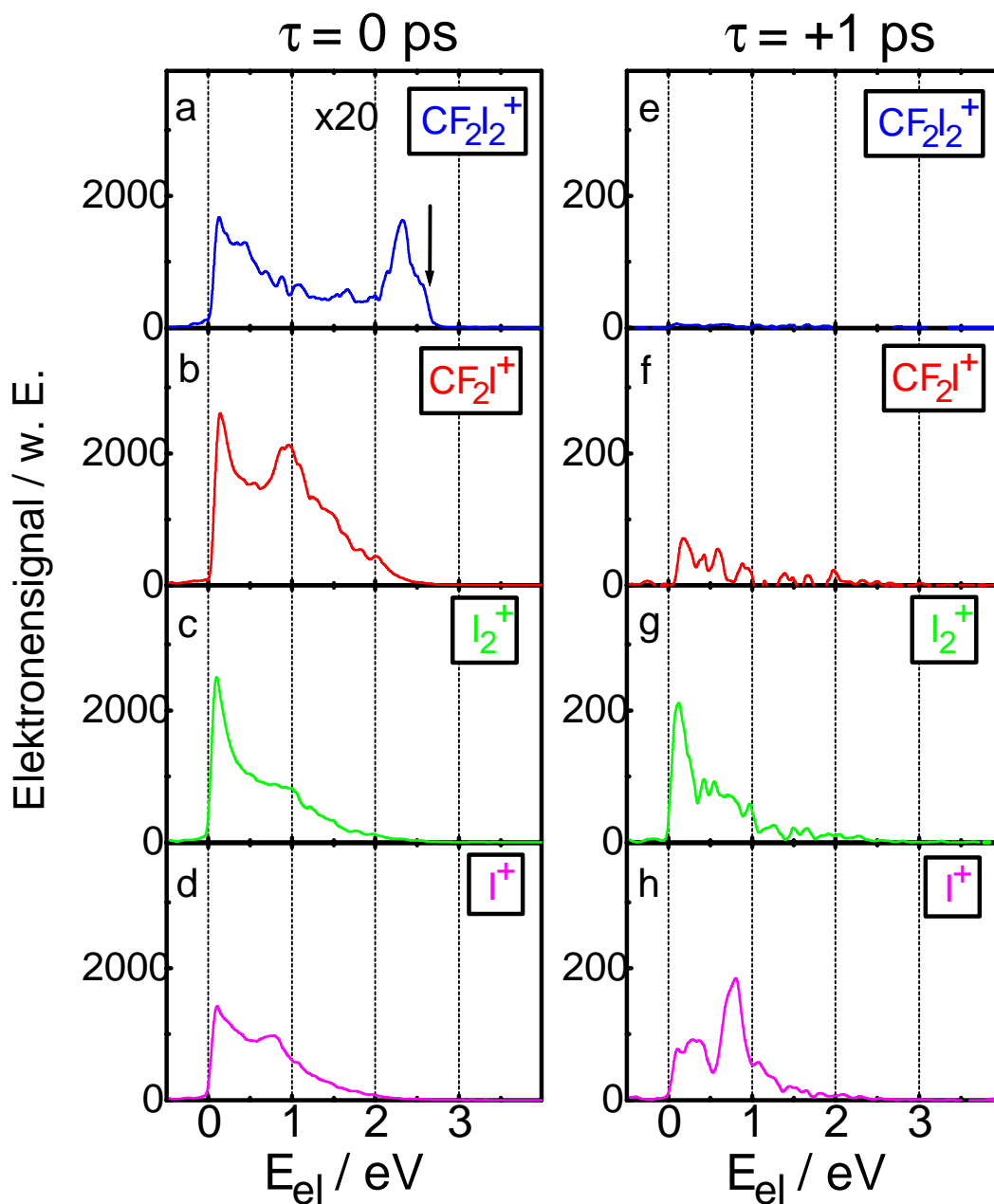


Abbildung 3.69: Elektronenspektren von $CF_2I_2^+$ und seiner Fragmente bei zwei Verzögerungszeiten τ für die Pumpwellenlänge 200 nm und die Probewellenlänge 400 nm. Der Pfeil in (a) markiert die Schwelle für die Absorption eines Pump- und zweier Probephotonen. Man beachte den Vergrößerungsfaktor 20 in (a) wie auch die verschiedenen Skalen der Elektronensignale bei $\tau = 0$ und $\tau = +1$ ps.

B-Zustände sicherlich nicht direkt mit 200 nm-Impulsen angeregt werden können. Daraus muß man den zwingenden Schluß ziehen, daß sie nach Anregung des A_1 -Zustandes sekundär durch interne Konversion besetzt werden, was auch die hohe innere Energie der Elternionen und damit deren starke Fragmentation erklärt. Der 1B_1 -Zustand scheint in diesem Fall nicht oder nur sehr schwach einbezogen zu sein, woraus folgt, daß er nicht oder erheblich schwächer nichtadiabatisch an den A_1 -Zustand gekoppelt ist als z.B. der 1B_2 -Zustand. Ob der von den betrachteten elektronischen Zuständen am niedrigsten liegende 3B_1 -Zustand direkt nichtadiabatisch an den primär angeregten A_1 -Zustand koppelt oder erst über den 1B_2 -Zustand bevölkert wird, läßt sich aufgrund der begrenzten zeitlichen Auflösung dieses Experimentes nicht entscheiden. Hier wären Studien der Wellenpaketpropagation auf *ab initio*-berechneten Potentialenergieflächen mit eventuell identifizierten konischen Durchschneidungen äußerst hilfreich. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, stehen solche theoretischen Beiträge aufgrund des mit ihnen verbundenen immensen Rechenaufwandes jedoch nicht zur Verfügung, so daß man sich mit einer eher phänomenologischen Beschreibung bescheiden muß.

Geht man für die Verzögerungszeit $\tau = +1$ ps zu den Elektronenspektren von $CF_2I_2^+$, CF_2I^+ , I_2^+ und I^+ über (Abb. 3.67 und 3.69), die durch Subtraktion der Untergrundspektren bei $\tau = -1$ ps erhalten wurden, so ist das Verschwinden der Signale für $CF_2I_2^+$ und CF_2I^+ offensichtlich. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des zeitabhängigen Ionennachweises (vgl. Abb. 3.61 und 3.64). Da dieses Resultat für verschiedene Wellenlängenkombinationen (z.B. 267 nm oder 200 nm sowohl als Pump- wie auch als Probewellenlänge, hier nur zum Teil gezeigt) bei verschiedenen Laserfluenzen erhalten wurde, kann man daraus den Schluß ziehen, daß vermutlich keine langlebigen CF_2I_2 - und CF_2I -Spezies nach der Anregung mit den in den hier vorgestellten Experimenten verwendeten Pumpphotonenergien existieren. Um dies für CF_2I zweifelsfrei zu belegen, müßte man, wie oben bereits dargelegt, noch demonstrieren, daß sich bei gleichbleibenden Probeimpulsverhältnissen dieses Radikal bei niedrigeren Anregungsenergien detektieren läßt, von denen man aufgrund der ns-Experimente von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern weiß (s. Einleitung), daß sie infolge eines Zweikörper- oder sequentiellen Dreikörperzerfalls mit Sicherheit zu auf der fs-Zeitskala stabilen CF_2I -Molekülen führen.

Im Gegensatz dazu registriert man für I_2^+ und I^+ relativ kleine, aber signifikante Elektronenspektren für $\tau = +1$ ps, die demzufolge langlebigen, angeregten neutralen

Dissoziationsprodukten zugeordnet werden sollten, die durch einen ADI-Prozeß (Absorption, Dissoziation, Ionisation) ionisiert werden. Bei $\tau = 0$ ps hingegen beobachtet man in erster Linie durch dissoziative Ionisation des Elternmoleküls gebildete Spezies, die infolgedessen alle die gleichen Elektronenbanden (des Elternions) aufweisen. Die Elektronenspektren von CF_2^+ sind in allen untersuchten Fällen für eine zuverlässige Aussage zu klein.

Im Hinblick auf das I_2 -Produkt wurde oben bereits auf den molekularen Dissoziationskanal ('molecular detachment') infolge eines konzertierten Bruchs beider C-I-Bindungen in CF_2I_2 verwiesen. Dieser Prozeß, der als kleinerer Kanal im allgemeinen für vergleichsweise hohe Anregungsenergien oberhalb von 9 eV auftritt (s. Einleitung), wird hier durch die Absorption zweier Photonen von 4.65 eV (Abb. 3.67) oder eines Photons von 6.2 eV (Abb. 3.69) initiiert. Daß die Absorption nur eines Pumphotons von 4.65 eV nicht ausreicht, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

(1) Die zeitabhängigen Ionensignale bei 267 nm zeigen aufgrund des Verhaltens des langlebigen Signalanteils bei Abschwächung der Probeimpulsintensität (vgl. Abb. 3.61a und b), daß zur Ionisation der neutralen Dissoziationsprodukte I_2 ebenso wenig Probenphotonen nötig sind wie für die freigesetzten I-Atome.

(2) Wie die Photoelektronenspektroskopie mit Probephtonen einer Energie um 2 eV ergibt (s. unten), sind diese I-Atome nach der Freisetzung so hoch angeregt, daß bereits ein Probephoton zu ihrer Ionisation genügt. Dies wiederum impliziert, daß auch die im Neutralen abgespaltenen I_2 -Moleküle angesichts ihres Ionisationspotentials von 9.4 eV so hoch angeregt sein müssen (bei der Photodissoziation von CH_2I_2 werden sie im elektronischen D'-Zustand gebildet, s. Einleitung), wie dies bei der Absorption nur eines Pumphotons von 4.65 eV Energie nicht möglich ist.

(3) Die hier vorgestellte Interpretation deckt sich mit den entsprechenden Experimenten mit ns-Laserimpulsen, bei denen J. R. Huber und seine Mitarbeiter (s. Einleitung) den molekularen Dissoziationskanal für die Anregung von CF_2I_2 bei 193 nm, jedoch nicht bei 248 nm beobachten konnten.

Ob ein Teil der I_2 -Dissoziationsprodukte weiter in zwei I-Atome dissoziiert, kann man nicht entscheiden, da in dem vorliegenden Experiment lediglich hochangeregte I-Atome ionisiert werden. Die bei einer eventuellen sekundären Fragmentation der I_2 -Moleküle

entstehenden I-Atome werden also nicht detektiert. Sollte ein solcher Vorgang stattfinden, so müßte er sehr schnell (unter circa 50 fs) oder sehr langsam (oberhalb 10 ps) sein, da man keine weitere Zeitkonstante in den zeitabhängigen I_2^+ -Signalen feststellen kann. Daß ein wesentlicher Anteil der tatsächlich nachgewiesenen I^+ -Ionen durch dissoziative Ionisation von I_2^+ erzeugt wird, kann man durch Vergleich der jeweils einander entsprechenden Photoelektronensignale von I_2^+ und I^+ (s. Abb. 3.67g und h bzw. Abb. 3.69g und h) ausschließen, da sich die Strukturen der I_2^+ -Spektren nicht in den I^+ -Spektren wiederfinden. Das Elektronenspektrum von I_2^+ hat sein Maximum bei beiden Anregungswellenlängen bei $E_{el} \leq 0.1$ eV, was durch die Ionisation der angeregten I_2 -Moleküle (in Abb. 3.63 als $I_2^\#$ bezeichnet) durch ein (9.3 eV-Anregung) bzw. zwei Probephotonen (6.2 eV-Anregung) von 3.1 eV bedingt ist. Dabei könnte die scharfe Bande bei $E_{el} \leq 0.1$ eV die 'abgeschnittene' Kante einer spektralen Struktur mit einem Maximum unterhalb von $E_{el} = 0$ abbilden.

Weitere Einsichten in die Photodissoziationsprozess lassen sich bei der Diskussion der Elektronenspektren von I^+ gewinnen. Man erkennt für beide Pumpwellenlängen relativ breite Peaks in den Elektronenspektren mit identischer Lage bei $E_{el} = 0.8$ eV (vgl. Abb. 3.67h und 3.69h). Die identische Peakposition legt die Annahme nahe, daß nicht die Pumpphotonenergie, sondern die in beiden Experimenten identische Probephotonenenergie für das Elektronenspektrum verantwortlich ist. Die Breite der Peaks in den Elektronenspektren ist erheblich größer, als man für eine einzelne Linie von I-Atomen erwarten würde (die Energieauflösung des hier eingesetzten Elektronenspektrometers beträgt etwa 40 meV bei Energien unterhalb von 1 eV, s. Kap. 2.2.2.2). Zudem läßt sich ihre energetische Position nicht einer Multiphotonenionisation niedrig liegender Jodatommiveaus zuordnen. Im folgenden Abschnitt wird nachgewiesen, daß diese breiten Peaks durch Einprobephotonenionisation von Jodatomen in sehr hoch und dicht zusammenliegenden Zuständen entstehen.

3.5.2.3 Photoelektronenspektren für Probeimpulswellenlängen im Bereich (600...630) nm

In allen bislang beschriebenen Experimenten wurden Probeimpulse bei einer Wellenlänge von 400 nm eingesetzt. Diese sind nicht resonant zu den I-Atomen im elektronischen Grundzustand, welche bei dem dominierenden Prozeß der CF_2I_2 -Photodissoziation

nach Absorption eines Pumpphotons von 4.65 eV (oder 6.2 eV) gebildet werden. Deshalb werden in zwei zusätzlichen Varianten des Experiments Probephotonenergien verwendet, welche die resonante Ionisation der Jodatome [C5858] ermöglichen.

In dem obigen ersten Durchgang wurden die durch die 6.22 eV-Anregung der CF_2I_2 -Moleküle erzeugten Produkte mit Hilfe von Photonen der Energie 4.66 eV abgefragt. Die Energie zweier Probephotonen sollte sich in Resonanz zu dem Übergang $5p^5\ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 7p\ ^2D_{5/2}^0$ in Grundzustandsjod (I) wie auch zu dem Übergang $5p^5\ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow np\ ^7_{3/2}$ in Spin-Bahn-angeregtem Jod (I^*) [C5858] befinden. Trotz starker Fokussierung der Probelerstrahlung ist es bei dem experimentellen Aufbau dieser Arbeit jedoch nicht möglich, signifikante, scharfe Resonanzlinien in dem Elektronenspektrum von I^+ nachzuweisen. Vermutlich sind die Fluenzen der zur Verfügung stehenden Probelerimpulse (etwa $4\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) für eine Detektion der Grundzustandsjodatome durch resonante Multiphotonenionisation zu klein.

In einer zweiten experimentellen Anordnung werden Probeimpulse mit Wellenlängen in dem Intervall (600...630) nm eingesetzt, um die Dissoziationsprodukte nach Anregung von CF_2I_2 durch 267 nm-Pumpimpulse nachzuweisen. Die simultane Absorption von vier Probephotonen bei 610 nm ist nahezu resonant zu dem Übergang $5p^5\ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6p^2\ ^4D_{5/2}^0$ von I und zu dem Übergang $5p^5\ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6p\ ^4D_{1/2}^0$ von I^* . Für diese Probewellenlänge beobachtet man zwar starke, schmale Resonanzen in dem Elektronenspektrum von I^+ , allerdings nicht nur für diese, sondern überraschenderweise auch für die benachbarten Wellenlängen 600 nm und 630 nm. Dies bedeutet, daß auch in diesem Falle nicht den Grundzustand der Jodatome über eine Vierphotonenresonanz abgefragt wird. Hier scheinen ebenfalls die Probeimpulsfluenzen (ungefähr $15\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) zu klein für die (4+2) Multiphotonenionisation der I-Atome zu sein. In einem ähnlichen Experiment von A. H. Zewail und seinen Mitarbeitern [BPZ93] konnten Jodatome in Grundzustandsniveaus, die bei der Photodissoziation von HgI_2 -Molekülen freigesetzt werden, durch Probeimpulse bei 622 nm ionisiert werden, allerdings für Fluenzen, die über $1\ \text{J}/\text{cm}^2$ lagen. Unten wird gezeigt, daß in den hier erläuterten Experimenten nur hoch angeregte I-Atome ionisiert werden, die im Verlaufe des Dissoziationsprozesses durch Multiphotonenabsorption aus dem Pumpaserimpuls heraus gebildet werden. Vergleicht man die Elektronenspektren für verschiedene Pump-, aber identische Probewellenlängen (Abb. 3.70a und b), so entdeckt man keine merkliche Änderung. Zwei schmale Banden bei niedrigen Elektronenenergien wie auch einige breitere Strukturen-

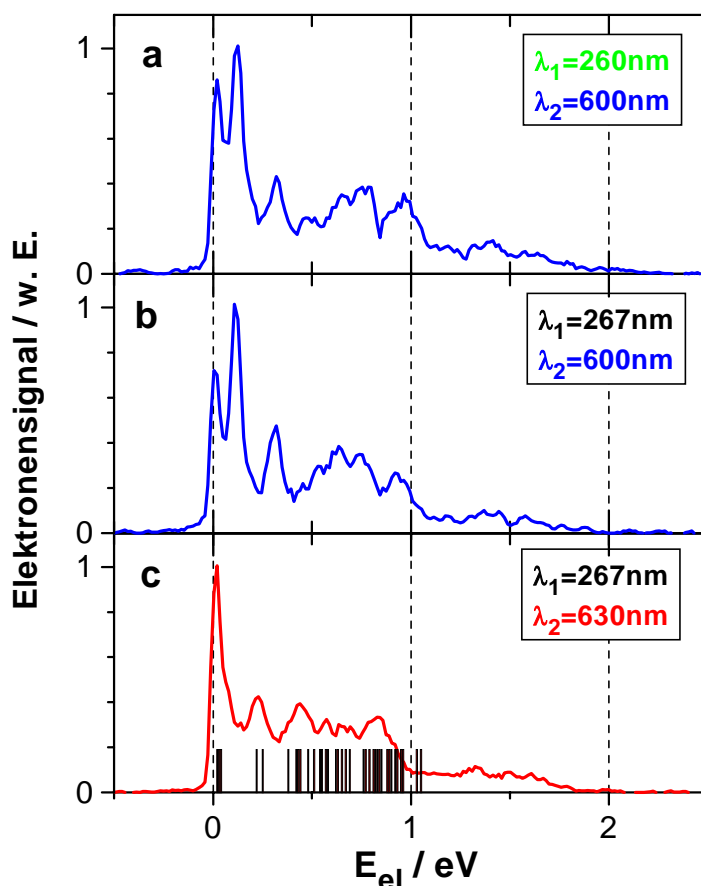


Abbildung 3.70: Elektronenspektren von I^+ bei der Verzögerungszeit $\tau = +1$ ps für drei verschiedene Kombinationen der Pump- (λ_1) und Probe- (λ_2) Wellenlängen. Die Ansammlung von Linien auf der Grundlinie in (c) gibt die Positionen von angeregten, atomaren Jodzuständen nach Ionisation durch ein Probephoton wieder.

treten an identischen Positionen in den Elektronenspektren auf. Die Breite der Linie bei $E_{el} = 0.14$ eV beträgt etwa 50 meV, was ungefähr der Energieauflösung des eingesetzten Elektronenspektrometers entspricht. Das Erscheinen solch scharfer Linien in dem Elektronenspektrum von I^+ bestätigt, daß diese Signale durch die Ionisation neutraler Jodatome und nicht durch dissoziative Ionisation molekularer Spezies entstehen. Das detektierte Elektronenspektrum für I^+ hängt also nicht von der Energie des Pumpphotons ab, wie bereits in oben in den Experimenten mit der Probewellenlänge 400 nm festgestellt wurde (vgl. Abb. 3.67h und 3.69h).

Vergleicht man nun die Elektronenspektren von I^+ für dieselbe Pump-, aber unterschiedliche Probewellenlängen (Abb. 3.70b und c), so beobachtet man eine Ver-

schiebung des gesamten Elektronenspektrums um 0.1 eV zu niedrigeren Elektronenenergien bei der längeren Probewellenlänge. Diese Verschiebung stimmt exakt mit der Differenz der Probephotonenenergien in beiden Fällen überein, was zu dem erstaunlichen Resultat führt, daß das Elektronenspektrum von I^+ aus Einprobephotonenabsorption resultiert. Dementsprechend müssen hochangeregte I-Atome (in Abb. 3.63 mit $I^{##}$ bezeichnet) während des durch den Pumpplaserimpuls initiierten Dissoziationsprozesses gebildet werden, die durch die Absorption nur eines Probephotons von etwa 2 eV ionisiert werden. Die Positionen der bekannten Energieniveaus des Jodatoms [C5858] in dem relevanten Spektralbereich (oberhalb von 8.4 eV) wurden in dem Elektronenspektrum nach einer Ionisation durch ein Probephoton bestimmt. Die Lage der Bande bei $E_{el} = 0.03$ eV in Abb. 3.70c korrespondiert beispielsweise zu den eng benachbarten Jodzuständen $nd = 2, 3$ und 4 bei 68.550 cm^{-1} , 68.588 cm^{-1} und 68.612 cm^{-1} . Wie in Abb. 3.70c zu erkennen, ist diese Zuordnung naheliegend und eindeutig. Daher kann man den Schluß ziehen, daß in den hier durchgeführten Experimenten hoch angeregte Jodatome nachgewiesen werden, die während der Photodissoziation der CF_2I_2 -Moleküle nach der Absorption mehrerer Pumpphotonen freigesetzt werden.

Kehrt man wieder zu den beiden Elektronenspektren von I^+ bei $\tau = +1$ ps zurück, die für verschiedene Pumpwellenlängen, aber dieselbe Probewellenlänge von 400 nm (s. Abb. 3.67h und 3.69h) registriert wurden, so kann man in analoger Weise in beiden Fällen die Peaks bei $E_{el} \approx 0.8$ eV einer Anregungsenergie von etwa 8.15 eV für die bei der CF_2I_2 -Dissoziation erzeugten I-Atome zuschreiben. In der Nähe von 8.15 eV existieren mehrere dicht beieinander liegende Energieniveaus von I [C5858]. Wenn man die Anregungsenergien von Jodatomen oberhalb von 8.15 eV sowie die Bindungsenergie in bezug auf die Freisetzung der I-Atome ($\lesssim 2.74$ eV) einbezieht, so stellt man fest, daß aus energetischen Gründen wenigstens drei Pumpphotonen von jeweils 4.65 eV oder zwei Pumpphotonen von jeweils 6.2 eV erforderlich sind. Die Absorption dreier Pumpphotonen von 4.65 eV oder zweier Pumpphotonen von 6.2 eV durch die Elternmoleküle ist bereits oben als sehr schwacher Kanal demonstriert worden (s. z.B. Abb. 3.66a im Vergleich zu Abb. 3.66b). In diesem Zusammenhang bedeutet diese Feststellung jedoch, daß, obschon die Anregungsenergie von nahezu 14 eV bei weitem das Ionisationspotential von CF_2I_2 übersteigt, eine Dissoziation in dem neutralen Zustand möglich sein muß, noch ehe das Molekül ionisiert bzw. ein Photoelektron freigesetzt wird. Oben wurde eine ultraschnelle interne Konversion ($\tau_{IC} \sim 30$ fs) als Relaxationsprozeß nach der Anre-

gung durch ein Pumpphoton vorgeschlagen, die mit einer hohen Schwingungsanregung des CF_2I_2 -Moleküls und damit auch mit einer Streckung der C-I-Bindungen verbunden ist. Daher können während der Pumpimpulsdauer von 130 fs zwei weitere Photonen durch den gestreckten Komplex absorbiert werden, die zu hoch angeregten Zuständen von CF_2I_2 führen. Diese ionisieren aus Franck-Condon-Gründen nicht schnell genug, sondern dissoziieren zuvor in hoch angeregte I-Atome und CF_2 -Radikale.

Während es in dieser Studie nicht gelang, die Grundzustandsjodatome zu beobachten, die im Verlaufe des dominierenden Dissoziationsprozesses nach Einpumpphotoanregung von CF_2I_2 bei 4.65 eV gebildet werden, so war es doch möglich, die wesentlich kleinere Anzahl hoch angeregter, neutraler I-Atome, die aus der Dreipump-photonenabsorption resultieren, zu detektieren. Vermutlich könnte man bei Verwendung erheblich kürzerer Laserimpulse ($\tau_L \leq 30$ fs) den letzten Beitrag völlig ausschließen. Nichtsdestotrotz stellt dieser außergewöhnliche Dissoziationskanal, der durch eine Multiphotonenanregung geöffnet wird, ein interessantes, neuartiges Phänomen bei der Wechselwirkung von Molekülen mit Femtosekundenlichtimpulsen dar. Komplexe theoretische Studien sind notwendig, um diese Prozesse durch molekulardynamische Simulationen zu erhellen, welche auf den entsprechenden, zur Zeit nicht vorhandenen *ab initio*-Potentialenergieflächen basieren müßten.

3.5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Photodissoziation von CF_2I_2 infolge der Anregung mit 130 fs-Laserimpulsen bei 267 nm (bzw. 200 nm) untersucht, indem die Femtosekunden-Pump-Probe-Technik mit dem Nachweis der Photoionen wie auch der zugehörigen Photoelektronen angewendet wird. Der erste Deaktivierungsschritt, sehr wahrscheinlich eine interne Konversion, vollzieht sich mit einer Zeitkonstanten von $\tau^* = (30 \pm 15)$ fs und führt zu zwei Zwischenzuständen des angeregten Elternmoleküls. Anschließend dissoziieren diese mit einer Zerfallzeit von $\tau^{**} = (100 \pm 30)$ fs in die Produkte I und CF_2 . Für die Existenz der intermediären Spezies CF_2I , die einen sequentiellen Zerfall anzeigen würde, werden keine Anzeichen beobachtet. Dies steht in Übereinstimmung mit ns-Experimenten von J. R. Huber und seinen Mitarbeitern, die einen konzertierten Dreikörperzerfall des Elternmoleküls zu $\text{CF}_2 + 2\text{I}$ als den dominanten Reaktionsmechanismus bei diesen ultraschnellen Dissoziationsprozessen identifizierten.

Die Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die direkte Bestimmung der Multiphotonenordnung der Pump- und Probeimpulsabsorption, des bislang unbekanntes Ionisationspotentials von (9.8 ± 0.1) eV für CF_2I_2 und seiner Bindungsenergien in dem ionischen Zustand. Die Analyse der Elektronenspektren für die Fragmente bestätigt und verfeinert die Schlußfolgerungen aus den zeitabhängigen Ionensignalen. Neben dem Hauptdissoziationskanal, der nach der Anregung von CF_2I_2 durch ein Pumpphoton von 4.65 eV (oder 6.2 eV) durchlaufen wird, beobachtet man Dissoziationsprodukte, die von einer Zwei- bzw. Dreipumpphotonenanregung des Elternmoleküls herrühren. Die Detektion langlebiger I_2 -Produkte ist ein klares Indiz für einen molekularen Dissoziationskanal ('molecular detachment'), der nach Absorption zweier Pumpphotonen von 4.65 eV oder eines von 6.2 eV geöffnet ist. Während die Detektion von Grundzustandsjodatomen, die nach einer Einpumpphotonenanregung freigesetzt werden, mit dem vorhandenen Versuchsaufbau aus energetischen Gründen nicht gelingt, erhält man spektrale Linien neutralen, atomaren Jods. Diese können hoch liegenden, angeregten Zuständen oberhalb von 8.15 eV zugeordnet werden, die durch Dissoziation nach einer Absorption von drei 4.65 eV-Pumpphotonen besetzt werden. Um die Besetzung solch hoher atomarer Anregungsniveaus bei einer Photodissoziation sowie auch die anderen hier diskutierten Prozesse im Detail zu verstehen, wäre eine profunde theoretische Analyse höchst wünschenswert.

Künftige Experimente könnten z.B. darauf abzielen, die Dynamik mit wesentlich kürzeren Impulsen sehr viel genauer zu erfassen. Laserimpulse mit einer zeitlichen Dauer von unter 40 fs stehen inzwischen für die Wellenlängen 267 nm und 400 nm routinemäßig zur Verfügung. Noch wichtiger scheint die Verbesserung der Detektion der Grundzustandsjodatome zu sein, die für den Nachweis und die Untersuchung des konzertierten Dreikörperreaktionsmechanismus unerlässlich ist. Eine Durchstimbarkeit der Probeimpulswellenlänge in Verbindung mit wesentlich höheren Intensitäten ist hier sicher zielführend. Desweiteren sind aus der Literatur eine ganze Reihe weiterer Systeme bekannt (z.B. Azomethan [GFH95] oder Carbonylcyanid [FSH98]), bei denen ns-Experimente Dreikörperprozesse favorisieren und bei denen fs-zeitaufgelöste Messungen sicher interessante Einblicke in die konzertierte Reaktionsdynamik eröffnen würden. Zudem könnte sich der Produktnachweis bei einigen dieser Systeme als wesentlich effektiver herausstellen, z.B. wenn eine Cyano-Gruppe anstelle eines Atomes ionisiert werden soll.

Nachdem in diesem Kapitel verschiedene unimolekulare Reaktionsmechanismen anhand prototypischer Photodissoziationen detailliert analysiert worden sind, widmet sich das folgende Kapitel zwei Systemen mit bimolekularen Reaktionen. Dabei werden nicht nur wie bei den dynamischen Prozessen dieses Kapitels chemische Bindungen auf vielfältige Weise gebrochen, sondern in Verbindung damit auch neue geknüpft. Dieser sehr viel weitreichendere Ansatz führt schließlich dahin, daß im Folgekapitel nicht nur bimolekularen Reaktionen und damit die Entstehung neuer Produkte studiert werden, sondern daß durch einen dritten Laserimpuls steuernd in einer Weise eingegriffen wird, die eine Optimierung bzw. Kontrolle der Produktverteilung ermöglicht.