

**Molekulare Dissoziation im elektronischen
Grundzustand induziert durch
Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot**

Lars Windhorn

**MPQ-Report
288**

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

**Molekulare Dissoziation im elektronischen
Grundzustand induziert durch
Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot**

Lars Windhorn

Dieser MPQ-Bericht ist als Manuskript des Autors gedruckt
Alle Rechte vorbehalten

This MPQ-Report has been printed as author's manuscript
All rights reserved

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
85740 Garching, Bundesrepublik Deutschland

MPQ 288

August 2003

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
BIBLIOTHEK
Hans-Kopfermann-Straße 1
D-85748 Garching
Tel.-Nr.: (089) 32905-148

Summary

A fundamental goal of physical chemistry is to understand how chemical reactions proceed. A detailed understanding of the underlying mechanisms could allow for control of the reaction outcome. Chemical reactions proceed in general in the electronic ground-state and are thus induced by vibrational excitation of molecular bonds. Traditionally, means to influence the outcome of a reaction are limited to variation of external parameters like temperature, pressure or addition of catalysts. With the development of laser sources in the mid-infrared, it became possible for the first time to directly excite single vibrations in a molecule. However, the bond scissions effected were in all cases limited by energy equilibration: the vibrational energy absorbed by the molecule was statistically distributed among all vibrational modes on a sub-picosecond time scale, resulting in complete loss of selectivity and exclusive cleavage of the weakest bond.

The aim of this thesis is to investigate the feasibility of performing ground-state chemistry by means of direct molecular excitation with femtosecond laser pulses in the mid-infrared. Only ultrashort laser pulses allow for excitation on a time scale faster than statistical energy redistribution, in turn achieving non-statistical reaction behavior.

Experiments on gas-phase organometallic compounds show for the first time that direct vibrational excitation with resonant femtosecond pulses can deposit sufficient energy in a molecule to induce dissociation. Comparison of the experimental data with an analytical model indicates that only few degrees of freedom are involved in the excitation process. Excitation with chirped laser pulses, i.e. pulses with altered temporal progression of their frequency components, make it possible to control the dissociation yield. Specifically, matching the chirp to the anharmonicity of the molecular potential enhances the yield. Transient absorption experiments in condensed phase afford state selective measurements of the excitation process.

Time-resolved measurements of the dissociation of diazomethane represent the first ground-state chemical reaction induced by selective excitation of a single vibrational mode with resonant femtosecond pulses in the mid-infrared. Pump-probe experiments with selective detection of the product show two distinct reaction time scales: a slow component in agreement with statistical energy redistribution and a sub-picosecond component which is significantly faster than one would expect for a statistical energy redistribution process. By comparing the results with theoretical calculations of the potential energy surface, the ultrafast reaction mechanism can be detailed. The vibrational energy deposited in the excited mode directly couples into the reaction coordinate, inducing the dissociation reaction on a time scale faster than the statistical limit. Hence, these experiments show for the first time the possibility of using mid-IR irradiation to drive a unimolecular dissociation faster than the statistical limit. Polarization dependent measurements reveal the conformational changes that the molecule undergoes during its ultrafast dissociation process. These results agree with theoretical calculations of the potential energy surface and the minimum energy reaction path.

Zusammenfassung

Ein grundlegendes Ziel der physikalischen Chemie ist das Verständnis des Ablaufs chemischer Reaktionen, da durch die genaue Kenntnis der zugrunde liegenden Mechanismen, eine Kontrolle des Reaktionsausgangs ermöglicht werden kann. Chemische Reaktionen erfolgen in der Regel im elektronischen Grundzustand, das heißt, sie werden durch Schwingungsanregung der Moleküle induziert. Traditionell beschränkte sich die Möglichkeit der Einflussnahme auf den Reaktionsablauf auf die Veränderung äußerer Parameter wie Temperatur, Druck oder die Zugabe von Katalysatoren. Mit der Entwicklung von Laserquellen im mittleren Infrarot ergaben sich erstmals die Mittel, einzelne Schwingungen im Molekül direkt anzuregen. Die damit ausgelösten Bindungsbrüche wurden jedoch ausnahmslos durch die Gesetze der statistischen Thermodynamik begrenzt: Die im Molekül absorbierte Schwingungsenergie wird auf einer Zeitskala im Sub-Pikosekunden-Bereich statistisch auf alle Freiheitsgrade im Molekül verteilt, wobei jede Selektivität verloren geht und schließlich die schwächste Bindung gebrochen wird.

Ziel dieser Dissertationsarbeit ist, die Möglichkeit von Grundzustandschemie durch direkte Schwingungsanregung von Molekülen mittels Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot zu untersuchen. Nur die Anregung mit extrem kurzen Pulsen bietet die Chance, schneller als die statistische Energieumverteilung zu sein und damit ein nichtstatistisches Reaktionsverhalten zu erreichen und zu dokumentieren.

In Experimenten an gasförmigen metallorganischen Verbindungen wurde erstmals demonstriert, dass durch direkte Schwingungsanregung mit resonanten Femtosekundenpulsen so viel Energie im Molekül deponiert werden kann, dass eine Dissoziation erfolgt. Aus dem Vergleich experimenteller Daten mit einem analytischen Modell konnte gefolgert werden, dass nur wenige Freiheitsgrade des Moleküls am Anregungsprozess teilnehmen. Durch Anregung mit gechirpten Pulsen, also mit Pulsen veränderter zeitlicher Abfolge der Frequenzanteile, konnte der Dissoziationsumsatz kontrolliert werden: Durch Anpassung des Chirps an die Anharmonizität des molekularen Potentials wurde eine Steigerung des Umsatzes erzielt. Experimente in kondensierter Phase mittels transientser Absorption erlaubten zustandsselektive Messungen des Anregungsprozesses.

Am Beispiel der Dissoziation von Diazomethan konnten erstmals zeitaufgelöste Messungen einer Grundzustandsreaktion durchgeführt werden, die durch selektive Anregung einer einzelnen Schwingungsmode mit resonanten Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot ausgelöst wurde. Pump-Abfrage-Experimente mit produktspezifischem Nachweis zeigten zwei deutlich unterschiedliche Zeitkonstanten der Reaktion: Eine langsame Reaktionsrate, die mit einer statistischen Energieumverteilung übereinstimmt, und eine schnelle im Sub-Pikosekunden-Bereich, die damit wesentlich schneller ist, als es für einen statistischen Umverteilungsprozess zu erwarten wäre. Durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Potenzialfläche konnte der ultraschnelle Reaktionsmechanismus erklärt werden. Die in der angeregten Schwingung deponierte Energie koppelt direkt an die Reaktionskoordinate und bewirkt den Reaktionsablauf auf einer Zeitskala von Sub-Pikosekunden. Mit diesen Experimenten wurde erstmals demonstriert, dass eine schwingungsinduzierte Grundzustandsreaktion über den statistischen Grenzwert hinaus beschleunigt werden kann. Polarisationsabhängige Messungen erlaubten Rückschlüsse über die Konformationsänderung des Moleküls während des ultraschnellen Dissoziationsprozesses. Diese Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Berechnungen der Potenzialfläche und des Reaktionswegs minimaler Energie überein.

Veröffentlichungen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit erschienen sind:

L. Windhorn, J. S. Yeston, T. Witte, W. Fuß, M. Motzkus, D. Proch, K. L. Kompa, C. B. Moore:
„Getting ahead of IVR: A demonstration of mid-infrared induced molecular dissociation on a sub-
statistical time scale“,
J. Chem. Phys. **119**(2), 641-645 (2003).

T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. L. Kompa:
„Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing“,
J. Chem. Phys. **118**(5), 2021-2024 (2003).

L. Windhorn, T. Witte, J. S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K. L. Kompa, W. Fuß:
„Breaking Bonds with Mid-IR Pulses: Femtosecond Photolysis of Gas-phase Metal Carbonyls“,
in: R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, A. M. Weiner (Eds.), *Ultrafast Phenomena XIII*
(Springer-Verlag, Berlin, 2003), S. 94-96.

T. Witte, L. Windhorn, J. Yeston, M. Motzkus, D. Proch, K.-L. Kompa:
„Chirp-controlled Ground-state Photodissociation of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ “,
in: R. D. Miller, M. M. Murnane, N. F. Scherer, A. M. Weiner (Eds.), *Ultrafast Phenomena XIII*
(Springer-Verlag, Berlin, 2003), S. 340-342.

L. Windhorn, T. Witte, J. S. Yeston, D. Proch, M. Motzkus, K. L. Kompa, W. Fuß:
„Molecular dissociation by mid-IR femtosecond pulses“,
Chem. Phys. Lett. **357**, 85-90 (2002).

L. Windhorn, T. Witte, D. Proch, M. Motzkus, K. L. Kompa, W. Fuss:
„IR Multiphoton Dissociation of Gas-Phase Metal Carbonyls by Femtosecond Pulses at $5\mu\text{m}$ “,
in: A. Douhal, J. Santamaria (Eds.), *Femtochemistry and Femtobiology, Ultrafast Dynamics in
Molecular Science* (World Scientific Publishing, Singapur, 2002), S. 53-60.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Photochemie im elektronischen Grundzustand	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Theorie	5
2.1	Beschreibung der Femtosekundenpulse und der Strahlausbreitung	5
2.1.1	Femtosekunden-Laserpulse	5
2.1.2	Strahlausbreitung eines fokussierten Gaußschen Strahlenbündels	7
2.2	Theoretische Beschreibung der Multiphotonenanregung und -dissoziation	9
2.3	Polarisationsanisotropie	12
2.3.1	Fundamentale Emissionsanisotropie	13
2.3.2	Zeitabhängigkeit der Anisotropie	15
3	Material und Methoden	17
3.1	Molekulare Systeme	17
3.2	Synthesen	17
3.2.1	Diazomethan	17
3.2.2	Diphenyldiazomethan	18
3.3	Lasersystem	19
3.3.1	Ti:Saphir-Lasersystem	19
3.3.2	Charakterisierung der Laserpulse	21
3.3.3	Bestimmung der Fokusparameter	22
3.4	Experimenteller Aufbau	24
3.4.1	Kumulative Dissoziation	24
3.4.2	Transiente Absorption	25
3.4.3	Laserinduzierte Fluoreszenz	26
4	Metallcarbonyle	30
4.1	Allgemeines	30
4.2	Kumulative Dissoziation	32
4.2.1	Kumulative Dissoziation	32
4.2.2	Wellenlängenabhängigkeit	35
4.2.3	Desaktivierung durch Stöße	36
4.2.4	Absorptionsmessungen	39
4.2.5	Vergleich der Metallcarbonyle	40
4.2.6	Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation	43
4.2.7	Vergleich mit analytischem Modell	44
4.3	Chirpkontrollierte Dissoziation	48
4.4	Transiente Absorption	53
5	Diazoverbindungen	60
5.1	Allgemeines	60
5.2	LIF-Experimente am Diphenyldiazomethan	62

5.3	Kumulative Dissoziation des Diazomethans	67
5.3.1	Kumulative Dissoziation	67
5.3.2	Wellenlängenabhängigkeit	68
5.3.3	Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation	70
5.4	LIF-Experimente am Diazomethan	71
5.4.1	Fluoreszenz-Anregungs- und Detektionsschema	72
5.4.2	Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation	74
5.4.3	Zeitaufgelöste Messung der Dissoziation	77
5.4.4	Polarisationsabhängigkeit	78
6	Diskussion der Ergebnisse	84
6.1	Metallcarbonyle	84
6.2	Diazomethan	86
7	Zusammenfassung und Ausblick	93
8	Literaturverzeichnis	98

1 Einleitung

1.1 Photochemie im elektronischen Grundzustand

Chemische Reaktionen erfolgen in der Regel durch Bindungsänderungen im elektronischen Grundzustand und werden daher durch Schwingungsanregung der Moleküle ausgelöst. Seit der Entwicklung von Lasern wird über die Möglichkeit nachgedacht, durch Anregung einer bestimmten Schwingungsmode eines Moleküls dessen chemische Reaktivität gezielt zu beeinflussen oder gar eine beliebige Bindung des Moleküls zu brechen [Kompa, 1972; Zewail, 1980; Zare, 1998; Crim, 1999].

In diesem Zusammenhang erzielte die erstmalige Beobachtung der Infrarot-Vielphotonen-Dissoziation (IRMPD, IR multiphoton dissociation) in den 1970er Jahren große Beachtung: Moleküle, die mit einem Infrarot-Laser hoher Intensität bestrahlt wurden, konnten bis zu mehrere zehn Quanten absorbieren und infolgedessen dissoziieren [Ambartzumian und Letokhov, 1977; Cantrell et al., 1979; Schulz et al., 1979; Fuß und Kompa, 1981]. Die Anregung mit Laserpulsen im Mikrosekunden- und Nanosekunden-Bereich erfolgte hierbei resonant mit einer bestimmten Schwingungsmode des Moleküls. Eine modenselektive Chemie, bei der die Dissoziation über einen anderen als den thermisch erreichbaren Reaktionskanal erfolgt, konnte mit dieser Art der Anregung jedoch nicht erreicht werden [Sudbø et al., 1978; Sudbø et al., 1979; Schulz et al., 1979]: Die im Molekül deponierte Schwingungsenergie koppelt an alle anderen Schwingungsmoden und wird statistisch im Molekül verteilt. Dies erfolgt auf einer ultraschnellen Zeitskala, bevor über die Schwingungsanregung mit Nanosekundenpulsen die notwendige Grenze für die Dissoziation erreicht wird. Dieser Prozess der Energieumverteilung innerhalb eines Moleküls wird IVR (intramolecular vibrational energy redistribution) genannt [Nesbitt und Field, 1996]. Die Infrarot-Vielphotonen-Anregung mit Nanosekundenpulsen bewirkt daher in der Konsequenz nichts anderes als ein schnelles Heizen der Schwingungsmoden des Moleküls, ohne dass die gewünschte Modenselektivität im präparierten Zustand erreicht wird. Da die Anregung resonant mit einer Schwingungsmode des Moleküls erfolgt, ist diese molekül-, aber nicht bindungsselektiv – ein Effekt, der bei der Isotopentrennung mittels IRMPD erfolgreich angewandt wurde [Cantrell et al., 1979; Schulz et al., 1979].

In vielen Experimenten wurde bereits demonstriert, dass durch gezielte Schwingungsanregung die Reaktivität von Molekülen beeinflusst werden kann [Kneba und Wolfrum, 1980; Manz und Parmenter, 1989]. Weiterhin wurde in den Gruppen von Zare und Crim gezeigt, dass durch diese Schwingungsanregung die Ausbeute zweier verschiedener Reaktionskanäle kontrolliert werden kann [Crim, 1999; Sinha et al., 1991; Hsiao et al., 1991; Kim et al., 2001]. Bei all diesen

Experimenten wurde jedoch nur ein einzelnes Quant in einer Schwingungsmode des Moleküls deponiert, was nur einem Bruchteil der für die Reaktion notwendigen Energie entspricht. Den fehlenden Anteil bis zur Überwindung der Reaktionsbarriere lieferte ein energiereiches Photon durch nachfolgende elektronische Anregung (IR mediated photodissociation), oder er wurde durch Stöße in bimolekularen Reaktionen bereitgestellt. Hingegen blieb die Kontrolle einer unimolekularen Dissoziation, induziert durch reine Schwingungsanregung einer Mode, wegen des konkurrierenden Prozesses der IVR unerreichbar.

Der Schlüssel, um modenselektive Chemie durch reine Schwingungsanregung zu erreichen, liegt daher in der Fähigkeit, die für die Reaktion notwendige Anregung des Moleküls auf einer Zeitskala schneller als IVR durchzuführen. Graham R. Fleming schreibt dazu [Fleming, 1986]:

“A complete understanding of unimolecular reactions will entail knowledge of energy flow between the internal modes of the reacting molecule. In particular, the possibility of mode-selective chemistry hinges on the competitive rates of reaction and vibrational energy redistribution.”

Da IVR im Sub-Pikosekunden-Bereich stattfindet [Nesbitt und Field, 1996], müssen die anregenden Laserpulse eine Dauer besitzen, die nicht viel größer ist als die Schwingungsperiode der Molekülschwingung selbst ($\sim 10 - 100$ fs).

In der Gruppe von Zewail wurde erfolgreich demonstriert, dass bei elektronischer Anregung von Molekülen mit Femtosekundenpulsen ein nichtergodisches also nichtstatistisches Reaktionsverhalten möglich ist [Diau et al., 1998; Sølling et al., 2002]. Hierbei wurden die Moleküle zunächst elektronisch angeregt und unterliefen dann eine interne Konversion durch eine konische Durchschneidung, bei der die Schwingungsenergie direkt in die zu brechende Bindung kanalisiert wurde. Dieser Anregungsmechanismus ist jedoch abhängig von erreichbaren Franck-Condon-Übergängen und vorteilhaft gelegenen konischen Durchschneidungen. Diese müssen zufällig so gelegen sein, dass das Wellenpaket beim Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand gerade in die gewünschte Richtung gelenkt wird, wie es bei den in der Zewail-Gruppe durchgeführten Experimenten der Fall war [Sølling et al., 2002].

Eine direkte Anregung der Schwingungen eines Moleküls kann im Prinzip Zugang zu beliebigen Orten auf der Potenzialfläche des Grundzustands ermöglichen. So wurde bereits 1972 von John C. Polanyi die Überlegenheit von Schwingungsanregung im Gegensatz zu translatorischer Anregung bei der Auslösung von Reaktionen mit später Reaktionsbarriere diskutiert [Polanyi, 1972]. Femtosekundenpulse sind sehr geeignet, eine bestimmte Schwingungsmode eines Moleküls bis auf hohe Niveaus anzuregen. Aufgrund ihrer großen spektralen Breite können sie resonant mit vielen Anregungsschritten in einem anharmonischen Potenzial sein.

Die Erzeugung hochenergetischer Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot ist eine technologische Herausforderung. Aus diesem Grund gibt es bislang nur wenige Experimente, bei denen

erfolgreich versucht wurde, mit ultrakurzen Laserpulsen eine bestimmte Schwingungsmode anzuregen und damit die Vibrationsleiter möglichst hoch hinaufzuklettern. In der Gruppe von Heilweil wurde die CO-Streckschwingung (~ 2000 cm^{-1}) von Wolframhexacarbonyl, $\text{W}(\text{CO})_6$, in Lösung resonant mit 2-ps-Pulsen angeregt und ein Besetzungstransfer bis $v = 3$ nachgewiesen [Arrivo et al., 1995; Kleiman et al., 1998]. Noordam und Mitarbeiter benutzten Sequenzen von 150-fs-Pulsen bei 5.3 μm aus einem energiereichen Freie-Elektronen-Laser, um die Streckschwingung von gasförmigem NO bis $v = 5$ anzuregen [Maas et al., 1997; Maas et al., 1998]. Eine Anregung der Vibrationsleiter, die gereicht hätte, einen Bindungsbruch im Molekül auszulösen, ist jedoch bislang in keinem Experiment demonstriert worden.

Geeignete Laserquellen, die hochenergetische Femtosekundenpulse im mittleren Infrarot liefern, stehen erst seit wenigen Jahren zur Verfügung [Fayer, 2001] – wenngleich die mittlerweile erreichbaren Pulsenergien noch um Größenordnungen unter denen der Nanosekundenlaser aus den 70er Jahren liegen. Mit diesen neuen Laserquellen bieten sich Experimentatoren erstmals die Mittel, Photochemie im elektronischen Grundzustand zu betreiben und dabei die eingestrahelte Energie gezielt bestimmten Bindungen zuzuführen und sie dort zu lokalisieren.

1.2 Zielsetzung

Gegenstand der vorliegenden Dissertationsschrift sind Untersuchungen zur Frage, inwieweit chemische Reaktionen im elektronischen Grundzustand durch direkte Schwingungsanregung von Molekülen mittels Femtosekundenpulsen initiiert und gegebenenfalls auch gesteuert werden können. Um die prinzipielle Machbarkeit dieser Methodik zu demonstrieren, sollten zunächst unimolekulare Reaktionen, in diesem Fall Dissoziationen, untersucht werden [Kompa et al., 1993]. Diese Aufgabenstellung ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

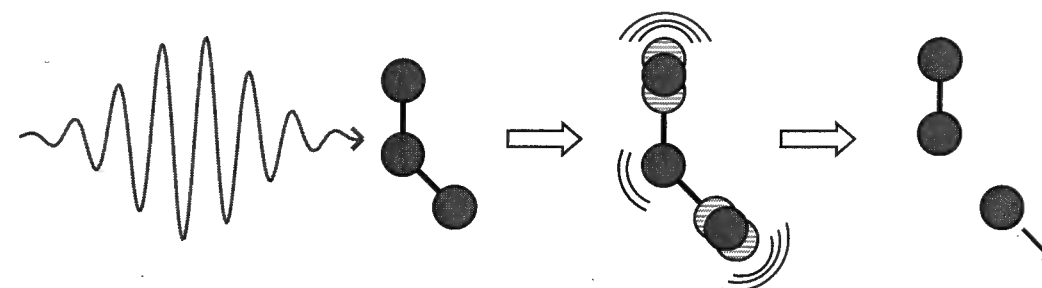


Abbildung 1.1 Schwingungsanregung eines Moleküls mittels Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot soll die Dissoziation des Moleküls induzieren.

Folgende Fragestellungen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit angesprochen:

- Ist die Auslösung einer Dissoziation durch direkte Schwingungsanregung eines Moleküls mit Femtosekundenpulsen prinzipiell möglich?
- Erfolgt die Anregung der Vibrationsleiter und damit die Speicherung der Energie im Molekül selektiv in der angeregten Schwingungsmode?
- Falls modenselektive Anregung möglich ist, kann auch die Dissoziation schneller als statistische IVR erfolgen?
- Ist eine Kontrolle des Dissoziationsprozesses, z. B. eine Optimierung des Umsatzes, durch Anregung mit modulierten Pulsen möglich?
- Kann eine Dissoziation, ausgelöst durch Schwingungsanregung mit Femtosekundenpulsen, auch in kondensierter Phase erfolgen?

Der Aufbau dieser Arbeit orientiert sich an den untersuchten molekularen Systemen, die in separaten Abschnitten behandelt werden: Metallcarbonyle und Diazoverbindungen. Die Auswahlkriterien und experimentellen Eigenschaften werden in den jeweiligen Kapiteln diskutiert. Nach einer Zusammenstellung theoretischer Grundlagen in Kapitel 2 werden die experimentellen Methoden in Kapitel 3 vorgestellt. Kapitel 4 behandelt die Experimente an den Metallcarbonylen, in Kapitel 5 folgen die Diazoverbindungen. Nach einer Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 6 wird eine Zusammenfassung der Arbeit sowie ein Ausblick auf weitere Forschungsansätze in Kapitel 7 gegeben.

2 Theorie

2.1 Beschreibung der Femtosekundenpulse und der Strahl- ausbreitung

Im Folgenden soll eine kurze Einführung in die Beschreibung ultrakurzer Laserpulse und in die räumliche Intensitätsverteilung eines fokussierten Strahlenbündels gegeben werden. Hierbei werden die wesentlichen Formeln hergeleitet, die im weiteren Verlauf der Arbeit benötigt werden. Für eine ausführliche Betrachtung der Grundlagen von Femtosekundenpulsen sei auf das Standardwerk von Diels und Rudolph verwiesen [Diels und Rudolph, 1996]; die Beschreibung eines fokussierten Strahlenbündels wird beispielsweise in den Referenzen [Siegman, 1971; Siegman, 1986] behandelt.

2.1.1 Femtosekunden-Laserpulse

Jeder Laserpuls ist vollständig durch sein raum- und zeitabhängiges elektrisches Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ beschrieben, wobei im Folgenden nur die Zeitabhängigkeit betrachtet werden soll und von einem linear polarisierten Feld ausgegangen wird. Um die analytische Beschreibung zu vereinfachen, wird üblicherweise eine komplexe Darstellung gewählt, wobei das elektrische Feld der Realteil der komplexen Funktion $\tilde{E}(t)$ ist.

$$\tilde{E}(t) = A(t) \exp(i\omega_0 t + i\phi(t)) \quad (2.1)$$

Hierbei ist $A(t)$ die Einhüllende des Laserpulses, ω_0 die Trägerfrequenz und $\phi(t)$ die zeitabhängige Phase. Die Beschreibung mit einer Trägerfrequenz ω_0 ist sinnvoll für nicht zu kurze Pulse, bei denen die spektrale Bandbreite deutlich kleiner als die Trägerfrequenz ist.

Verbreitet ist die Annahme einer Gaußfunktion als Einhüllende des elektrischen Feldes für einen Femtosekundenpuls

$$A(t) = A_0 \exp\left(-\left(t/\tau_{G0}\right)^2\right), \quad (2.2)$$

wobei A_0 die maximale Amplitude ist und $\tau_{G0} = \tau_p / \sqrt{2 \ln 2}$ mit τ_p der Pulsdauer (FWHM – full width at half maximum). Mit der spektralen Halbwertsbreite $\Delta\nu_p$ ergibt sich das Zeit-Bandbreite-Produkt eines gaußförmigen Pulses [Diels und Rudolph, 1996, #2]

$$\tau_p \cdot \Delta \nu_p \geq 0.441. \quad (2.3)$$

Das Gleichheitszeichen gilt im Falle eines bandbreitebegrenzten oder Fourier-limitierten Pulses.

Die zeitabhängige, momentane Frequenz $\omega(t)$ ist in der Gleichung (2.1) gegeben durch den Ausdruck

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d}{dt} \phi(t). \quad (2.4)$$

Eine lineare Phasenfunktion, d. h. $d\phi/dt = \text{const.}$, bedeutet lediglich eine Verschiebung der Zentralfrequenz. Im Fall einer quadratischen Phasenfunktion, also $d^2\phi/dt^2 = \text{const.}$, spricht man von einem linearen Chirp, weil sich die momentane Frequenz des Laserpulses linear mit der Zeit verändert.

Ein linear gechirpter Puls mit einer gaußförmigen Einhüllenden lässt sich analytisch beschreiben durch die Gleichung

$$\tilde{E}(t) = \tilde{E}_0(t) \exp\left(-(1+ia)(t/\tau_G)^2\right). \quad (2.5)$$

Hierbei ist a der Chirp-Parameter. Über die Beziehung $d^2\phi/dt^2 = -2a/\tau_G^2$ ergibt sich für $a > 0$ ein negativer chirp, d. h. erst kommen die hohen Frequenzen, dann die niedrigen. Entsprechend umgekehrt spricht man für den Fall $a < 0$ von einem positiven Chirp.

Die Pulsdauer τ_G eines linear gechirpten, gaußförmigen Pulses ist im Vergleich zu einem ungechirpten Puls der Pulsdauer τ_{G0} erhöht

$$\tau_G = \tau_{G0} \sqrt{1+a^2}, \quad (2.6)$$

so dass sich die Größe des Chirps eindeutig aus der Pulsbreite bestimmen lässt.

Ein Laserpuls, der Materie durchläuft, erfährt eine Veränderung seines elektrischen Feldes, die durch die Polarisierung des Mediums verursacht wird. Vernachlässigt man nichtlineare Effekte, wie z. B. Selbstphasenmodulation, Vier-Wellen-Mischprozesse oder Erzeugung von Harmonischen [Boyd, 1992] und beschränkt sich auf lineare Medien, so wird ein zunächst Fourier-limitierter Puls bei Ausbreitung durch solch ein Medium in Folge von Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD, group velocity dispersion) linear gechirpt. Der relevante Parameter für die GVD ist k''_{ω_0}

$$k''_{\omega_0} = \frac{d^2 k}{d\omega^2} \Big|_{\omega_0} = \left(\frac{\lambda}{2\pi c} \right) \frac{1}{c} \left(\lambda^2 \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda_0} \right) \quad (2.6)$$

mit k der Wellenzahl, ω der Kreisfrequenz, λ der Wellenlänge, c der Lichtgeschwindigkeit und n dem Brechungsindex.

Die Größe des durch Ausbreitung durch ein lineares Medium der Länge L aufgeprägten linearen Chirps a ist hierbei proportional zu L

$$a = -L \frac{2}{\tau_{G0}^2} k''_{\omega_0}. \quad (2.7)$$

Aus (2.6) und (2.7) ergibt sich, dass der Chirp proportional zur zweiten Ableitung des Brechungsindex ist. Durch geeignete Wahl eines dispersiven Mediums lassen sich Femtosekundenpulse daher unterschiedlich stark positiv oder negativ chirpen. In dem für die vorliegende Arbeit relevanten mittleren Infrarotbereich zwischen 3 und 6 μm besitzen z. B. Calciumfluorid (CaF_2) und Lithiumfluorid (LiF) ein $d^2 n/d\lambda^2 < 0$, d. h. sie erzeugen einen negativen Chirp, während Germanium und Silizium ein $d^2 n/d\lambda^2 > 0$ besitzen und einen positiven Chirp erzeugen [Robinson, 1974; Wolfe und Zissis, 1989; Landolt und Börnstein, 1962]. Die Größe des Chirps lässt sich gemäß (2.7) durch unterschiedliche Längen L der Kristalle beeinflussen.

2.1.2 Strahlausbreitung eines fokussierten Gaußschen Strahlenbündels

Die räumliche Verteilung der Energiedichte Φ [J cm^{-2}] eines fokussierten Strahlenbündels mit einem gaußförmigen Intensitätsprofil ist durch folgende Gleichung gegeben [Siegman, 1971, #2]

$$\begin{aligned} \Phi(r, z) &= \frac{2E}{\pi w^2(z)} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right), \\ w^2(z) &= w_0^2 \left(1 + z^2/z_R^2\right), \\ z_R &= \pi w_0^2 / \lambda. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Hierbei ist z der Abstand vom Fokus entlang der optischen Achse, r der radiale Abstand von der optischen Achse, E die Pulsenergie und λ die Wellenlänge des Lichts. $w(z)$ beschreibt den Verlauf der Breite der Strahltaile entlang der optischen Achse (Abbildung 2.1 A). w_0 ist ein Maß für den Strahldurchmesser im Fokus und verhält sich zur Halbwertsbreite (FWHM) $w_{1/2}$ gemäß der

Beziehung $w_{1/2} = \sqrt{2 \ln(2)} w_0$. Die Rayleighlänge z_R ist definiert als die Entfernung vom Fokus auf der optischen Achse, bei der sich die Querschnittsfläche des Strahlenbündels verdoppelt hat.

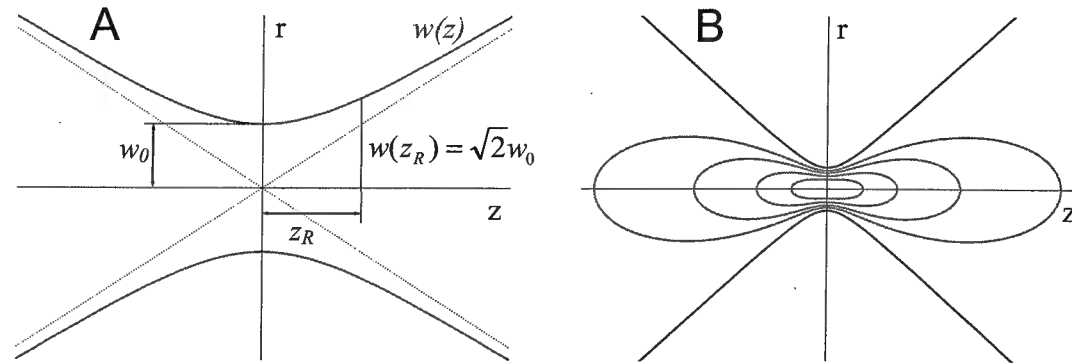


Abbildung 2.1 A: Räumlicher Verlauf der Strahltaile $w(z)$ entlang der optischen Achse z . w_0 ist der Durchmesser der Strahltaile im Fokus und z_R die Rayleighlänge, definiert als die Entfernung vom Fokus auf der optischen Achse, bei der sich die Querschnittsfläche des Strahlenbündels verdoppelt hat. B: Kurven gleicher Energiedichte bzw. Intensität für ein fokussiertes gaußförmiges Strahlenbündel gemäß Gleichung (2.9). Die vier Kurven entsprechen den Werten $\Phi(r,z)/\Phi_{\max} = 0.3$ (innerste), 0.1, 0.03, 0.01 (äußerste).

Die maximale Energiedichte $\Phi_{\max}$ des Laserstrahls im Fokus ist nach (2.8) gegeben durch

$$\Phi_{\max} = \frac{2E}{\pi w_0^2}. \quad (2.9)$$

Löst man die Gleichungen (2.8) für ein gegebenes $\Phi(r,z)$ nach r auf, ergibt sich die Beziehung

$$r(\Phi, z) = \sqrt{-\frac{w_0^2}{2} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right) \ln \left[\frac{\Phi}{\Phi_{\max}} \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right) \right]} \quad \text{für } 0 \leq z \leq z_R \sqrt{\frac{\Phi_{\max}}{\Phi} - 1}. \quad (2.10)$$

Die sich daraus ergebenden Kurven gleicher Intensität bzw. Energiedichte sind in Abbildung 2.1 B dargestellt.

Die Größe des Volumens V mit einer Energiedichte größer als Φ lässt sich durch Integration von $r(\Phi, z)$ über z erhalten

$$V(\Phi) = 2\pi \int_0^{z_R \sqrt{(\Phi_{\max}/\Phi) - 1}} r^2(\Phi, z) dz. \quad (2.11)$$

Das differentielle Volumen $g(\Phi)$ zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ wird durch Differentiation von (2.11) berechnet.

$$g(\Phi) = \frac{dV}{d\Phi} = V_{\text{focal}} \frac{1}{\Phi} \left(1 + \frac{\Phi_{\max}}{2\Phi}\right) \sqrt{\frac{\Phi_{\max}}{\Phi} - 1} \quad (2.12)$$

Hierbei wurde das Fokusvolumen V_{focal} eingeführt, das das Volumen eines Doppelkegels bezeichnet, dessen Höhe der doppelten Rayleighlänge z_R und dessen Radius der Strahltaile im Fokus w_0 entspricht. Weiterhin gilt, dass in dem Fokusvolumen V_{focal} die Intensität bzw. die Energiedichte größer als das ~ 0.45 -fache des Maximalwerts im Fokus ist.

$$V_{\text{focal}} = \frac{2}{3} \pi w_0^2 z_R = \frac{2}{3} \frac{(\pi w_0^2)^2}{\lambda} \quad (2.13)$$

2.2 Theoretische Beschreibung der Multiphotonenanregung und -dissoziation

Für die theoretische Betrachtung der Dissoziationsexperimente ohne Zeitauflösung wurde ein analytisches Modell verwendet, das in diesem Abschnitt vorgestellt wird. Dieses Modell erlaubt die Bestimmung wichtiger Parameter, insbesondere die Anzahl der am Anregungsprozess beteiligten Freiheitsgrade und damit eine Aussage über die Selektivität des Anregungsprozesses.

Zur quantitativen Beschreibung der Dissoziationsausbeute wird üblicherweise der Umsatz U betrachtet. Dieser ist definiert als die Anzahl dissoziierter Moleküle pro Laserpuls geteilt durch die Anzahldichte des Gases. Dadurch ist der Umsatz unabhängig vom Gasdruck und kann als ein äquivalentes Dissoziationsvolumen pro Laserschuss betrachtet werden. U lässt sich aus dem Verhältnis undissoziierter Moleküle nach S Laserpulsen berechnen.

$$N_S / N_0 = \exp(-SU / V_{\text{cell}}) \quad (2.14)$$

Hierbei ist N_S die Anzahl undissoziierter Moleküle nach S Laserpulsen, N_0 die ursprüngliche Anzahl an Molekülen vor der Dissoziation und V_{cell} das Zellvolumen.

Bei bekannter Abhängigkeit der Dissoziationswahrscheinlichkeit P_{diss} von der lokalen Energiedichte Φ , kann der Umsatz aus dieser berechnet werden.

$$U = \int_{V_{\text{cell}}} P_{\text{diss}}(\Phi) dV = \int_{\Phi_{\text{min}}}^{\Phi_{\text{max}}} P_{\text{diss}}(\Phi) g(\Phi) d\Phi, \quad (2.15)$$

wobei $g(\Phi)$ das differentielle Volumen zwischen Φ und $\Phi+d\Phi$ entsprechend Gleichung (2.12) ist. Φ_{max} ist die maximale Energiedichte im Fokus gemäß Gleichung (2.9); die minimale Energiedichte Φ_{min} kann in der Regel gleich Null gesetzt werden, da im Falle eines stark fokussierten Laserstrahls der Einfluss der Zellwände vernachlässigbar ist.

Im Folgenden soll kurz eine analytische Beschreibung der Dissoziationswahrscheinlichkeit gegeben werden, die im Zusammenhang mit IR-Multiphotonendissoziation mit Nanosekundenlasern entwickelt wurde. Dieses Modell ist ausführlich in den Referenzen [Fuß, 1979; D'Ambrosio et al., 1988] hergeleitet und beschrieben. Es basiert auf der Annahme eines stufenweisen Absorptionsprozess (vibrational ladder climbing) bei dem jedes Vibrationsniveau ν ein eigenes Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsquerschnitt σ_ν besitzt. Mit N_ν der Besetzung im Niveau ν und g_ν dem Entartungsgrad des Niveaus ν ergibt sich ein System gekoppelter Ratengleichungen

$$dN_\nu / dt = -I\sigma_\nu [N_\nu - (g_\nu / g_{\nu+1}) N_{\nu+1}] + I\sigma_{\nu-1} [N_{\nu-1} - (g_{\nu-1} / g_\nu) N_\nu]. \quad (2.16)$$

Der erste Term in (2.16) beschreibt die Absorption von ν nach $\nu+1$ und die stimulierte Emission von $\nu+1$ nach ν , der zweite Term entsprechend die Absorption von $\nu-1$ nach ν und die stimulierte Emission von ν nach $\nu-1$.

Dieses Ratengleichungssystem enthält einige Vereinfachungen: So werden z. B. kohärente Effekte vernachlässigt und nur Einphotonen-Prozesse betrachtet. Jedoch lässt es sich mit Hilfe einer Näherung analytisch lösen, in der auftretende Differenzen durch Differentiale ersetzt werden, wie detailliert in [Fuss, 1979; D'Ambrosio et al., 1988] ausgeführt worden ist. Die erhaltene Funktion der Dissoziationswahrscheinlichkeit $P_{\text{diss}}(\Phi)$ lautet

$$P_{\text{diss}}(\Phi) = e_{n-1} \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} \right) \exp \left(- \frac{\Phi_0}{\Phi} \right), \quad (2.17)$$

$$e_n(x) = 1 + x + x^2/2 + \dots + x^n/n!$$

Hierbei ist Φ_0 ein molekülspezifischer Grenzwert für die Energiedichte; bei

$$\Phi_0^* = \Phi_0 / (n + 0.2) \quad (2.18)$$

erreicht die Dissoziationswahrscheinlichkeit einen Wert von $P_{\text{diss}} \approx 40-50\%$ [D'Ambrosio et al., 1988]. Der zweite Parameter ist gegeben durch

$$n = s \cdot m \quad (2.19)$$

mit s der Anzahl der Freiheitsgrade und m dem Exponenten in der Beziehung

$$q \propto \Phi^m, \quad (2.20)$$

wobei q die Anzahl absorbierter Photonen pro Molekül ist.

Setzt man die so erhaltenen theoretischen Kurven für $P_{\text{diss}}(\Phi)$ in Gleichung (2.15) ein, ergibt sich die gesuchte Abhängigkeit des Umsatzes von der maximalen Energiedichte im Fokus $U(\Phi_{\text{max}})$. Diese Kurven sind für verschiedene Parameter n in Abbildung 2.2 dargestellt.

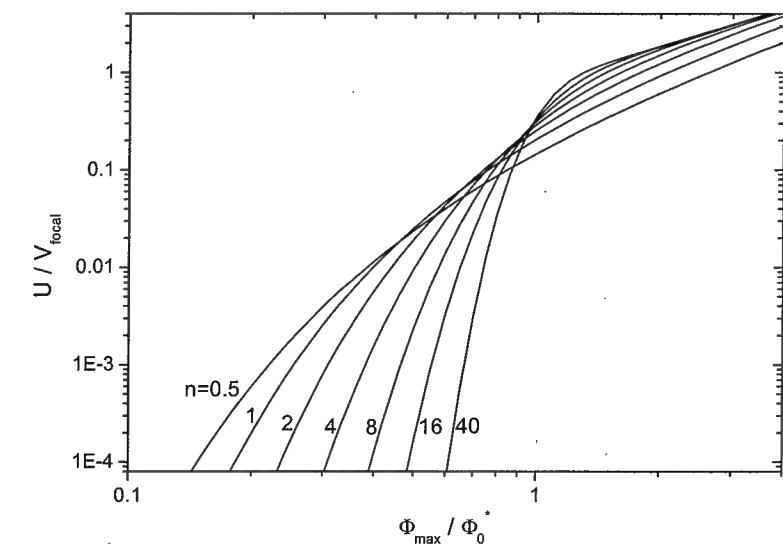


Abbildung 2.2 Theoretische Kurven des Umsatzes $U(\Phi_{\text{max}})$ berechnet nach dem analytischen Modell gemäß Gleichungen (2.15) und (2.17) für verschiedene Parameter n . Siehe Text für Details.

In der Abbildung wurden beide Achsen normiert: Der Umsatz U mit dem Fokusvolumen V_{focal} entsprechend Gleichung (2.13) und die maximale Energiedichte im Fokus Φ_{max} mit Φ_0^* nach Gleichung (2.18). Für kleine Φ_{max} bleibt die Dissoziation auf das Fokusvolumen beschränkt ($U/V_{\text{focal}} \ll 1$). Große Werte von n führen zu einem steilen Anstieg des Umsatzes, kleine Werte von n zu einem flacheren Verlauf. Im Bereich hoher Energiedichten, wo $U/V_{\text{focal}} > 1$ ist, erfolgt eine

Sättigung der Dissoziation im Fokusbereich. Hier kann ein weiterer Zuwachs im wesentlichen nur in einem Doppelkegel beiderseits des Fokus erfolgen (vgl. Abbildung 2.1 B). Auf Grund dieses geometrischen Effekts nähern sich für große Φ_{max} alle Kurven der Steigung 3/2 an.

2.3 Polarisationsanisotropie

In Zusammenhang mit den in Kapitel 5 vorgestellten Experimenten am Diazomethan wurden polarisationsabhängige Messungen durchgeführt, die Schlussfolgerungen über intramolekulare Konformationsänderungen während des Dissoziationsprozesses ermöglichen. Um das Verständnis dieser Schlussfolgerungen zu erleichtern, werden in diesem Abschnitt die grundlegenden Zusammenhänge vorgestellt.

Bei Pump-Abfrage-Experimenten lassen sich durch zeitaufgelöste Messungen der Polarisationsanisotropie Aussagen über die Rotationsdynamik der beteiligten Moleküle treffen. Ein linear polarisierter Pumpuls erzeugt in einem isotropen Medium, wie beispielsweise Gase und die meisten Flüssigkeiten, eine bestimmte Ausrichtung der angeregten Moleküle. Ein zeitlich verzögerter, linear polarisierter Abfragepuls erzeugt ein Signal, das von der Orientierung seiner Polarisation zu der des Pumpulses und der zeitlichen Entwicklung der Orientierung der Moleküle abhängt.

Aus dem experimentell bestimmten Fluoreszenzsignal bei parallel polarisierten Pump- und Abfragepulsen, $S_{\parallel}(t)$, und orthogonaler Polarisation, $S_{\perp}(t)$, berechnet sich die Anisotropie $r(t)$ nach der Gleichung [Scherer et al., 1987]

$$r(t) = \frac{S_{\parallel}(t) - S_{\perp}(t)}{S_{\parallel}(t) + 2S_{\perp}(t)}. \quad (2.21)$$

Die Polarisationsanisotropie $r(t)$ hat folgende theoretische Darstellung [Pereira et al., 1991; Kawski, 1993]

$$r(t) = r_f \cdot \langle P_2(\hat{\mu}_{pump}(0) \cdot \hat{\mu}_{probe}(t)) \rangle. \quad (2.22)$$

Hierbei ist r_f die sogenannte fundamentale Emissionsanisotropie, die in Abwesenheit aller depolarisierender Einflüsse gemessen wird, P_2 das zweite Legendre Polynom, $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$, und $\hat{\mu}_{pump}(0)$ und $\hat{\mu}_{probe}(t)$ die Einheitsvektoren in Richtung der Übergangsdipolmomente des Moleküls für die Anregung zur Zeit $t = 0$ und für die Abfrage zur Zeit t . Die eckigen Klammern bezeichnen hier und im Folgenden die Mittelung über die Gesamtheit.

In der Gleichung (2.22) beschreibt der erste Faktor r_f den Anfangswert der Polarisationsanisotropie zum Zeitpunkt $t = 0$ und der zweite Faktor mit der eckigen Klammer die zeitliche Entwicklung der Anisotropie. In den nächsten zwei Abschnitten werden diese beiden Faktoren getrennt voneinander diskutiert.

2.3.1 Fundamentale Emissionsanisotropie

Die fundamentale Emissionsanisotropie r_f hängt ab von dem Winkel φ zwischen dem Übergangsdipolmoment für die Anregung $\hat{\mu}_{pump}$ und dem Vektor des elektrischen Feldes des Pumpulses $\vec{E}_{pump}$ sowie dem Winkel β zwischen den Übergangsdipolmomenten für Anregung und Abfrage $\hat{\mu}_{pump}$ und $\hat{\mu}_{probe}$. Die Geometrie des Systems ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

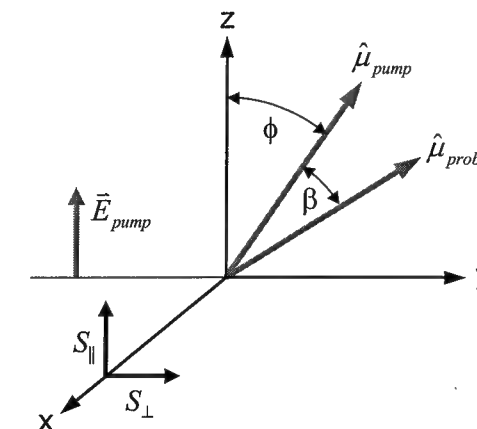


Abbildung 2.3 Geometrie des Systems. Das elektrische Feld des Pump-Lasers liegt in z-Richtung. Die Vektoren $\hat{\mu}_{pump}$ und $\hat{\mu}_{probe}$ entsprechen den Übergangsmomenten für Anregung und Abfrage.

Die fundamentale Emissionsanisotropie r_f lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken [Kawski, 1993].

$$r_f(\beta, \varphi) = \left(\frac{3}{2} \langle \cos^2 \varphi \rangle - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2} \langle \cos^2 \beta \rangle - \frac{1}{2} \right) \quad (2.23)$$

In dieser Gleichung ist die Mittelung des $\cos^2 \varphi$ über die Gesamtheit gegeben durch den Ausdruck [Kawski, 1993]

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi f(\varphi) d\varphi}{\int_0^{\pi/2} f(\varphi) d\varphi}. \quad (2.24)$$

Hierbei gibt die Funktion $f(\varphi) d\varphi$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anregung durch den Pumpuls in Abhängigkeit des Winkels φ an – also abhängig von der räumlichen Orientierung des Moleküls bezüglich des E-Feldes des Pumpulses. Für einen Einphotonen-Prozess ist diese Funktion gegeben durch die Gleichung [Kawski, 1993]

$$f(\varphi) d\varphi = \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi. \quad (2.25)$$

Durch Einsetzen von (2.25) und (2.24) in Gleichung (2.23) ergibt sich die sogenannte Perrin-Gleichung [Perrin, 1929].

$$r_f(\beta) = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{2} \langle \cos^2 \beta \rangle - \frac{1}{2} \right) \quad (2.26)$$

In dem häufigen Fall, dass die Übergangsdipolmomente für Anregung und Abfrage, $\hat{\mu}_{pump}$ und $\hat{\mu}_{probe}$, parallel sind und damit $\beta = 0$ ist, ergibt sich als Maximum der fundamentalen Emissionsanisotropie r_f der bekannte Wert von 0.4 [Kawski, 1993].

Bei den Experimenten, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, erfolgt die Anregung in der Regel durch einen Multiphotonenprozess. In diesem Fall hat die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anregung $f^n(\varphi)$ mit n Photonen die Form

$$f^n(\varphi) = \cos^{2n} \varphi \sin \varphi d\varphi. \quad (2.27)$$

Dies wird anschaulich, wenn in der Wahrscheinlichkeitsverteilung die Projektion der relevanten Intensitätsfunktion auf das Übergangsdipolmoment für die Anregung des Moleküls $\hat{\mu}_{pump}$ betrachtet wird. Die Projektion des elektrischen Feldes des Anregungspulses $\vec{E}_{pump}$ auf $\hat{\mu}_{pump}$ ist durch $\cos \varphi$ gegeben. Entsprechend wird die statistische Gewichtung bei einem n -Photonen-Prozess, der von der n -ten Potenz der Intensität abhängt, durch $\cos^{2n} \varphi$ gegeben. Durch Einsetzen von (2.27) und (2.24) in Gleichung (2.23) ergibt sich für das Maximum der fundamentalen Emissionsanisotropie r_f^n im Falle von $\beta = 0$ der Wert

$$r_f^n = \frac{2n}{3+2n}. \quad (2.28)$$

2.3.2 Zeitabhängigkeit der Anisotropie

Die zeitliche Entwicklung der Rotationsanisotropie $r(t)$ ist in Gleichung (2.22) durch die Korrelationsfunktion des zweiten Legendre-Polynoms des Skalarprodukts von $\hat{\mu}_{pump}$ und $\hat{\mu}_{probe}$ gegeben. Im Folgenden sollen die beiden Fälle eines linearen und eines sphärischen Rotors betrachtet werden.

Im Falle eines linearen Rotors, bei dem die Übergangsdipolmomente $\hat{\mu}$ längs der Achse des Rotors liegen, ist die Zeitabhängigkeit gegeben durch die Gleichung [Kühne und Vöhringer, 1998; Berne und Pecora, 1976]

$$\langle P_2(\hat{\mu}_{pump}(0) \cdot \hat{\mu}_{probe}(t)) \rangle = \int_0^\infty p(\omega_0) P_2(\cos \omega_0 t) d\omega_0. \quad (2.29)$$

Hierbei ist ω_0 die Kreisgeschwindigkeit des Rotors um eine Achse senkrecht zur Symmetrieachse und $p(\omega_0)$ die Maxwellverteilung der Rotationsgeschwindigkeiten.

$$p(\omega_0) = \frac{I}{k_B T} \omega_0 \exp\left(-\frac{I\omega_0^2}{2k_B T}\right) \quad (2.30)$$

I ist das Trägheitsmoments des Rotors, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Nach elementarer Umformung ergibt sich die Funktion [Kühne und Vöhringer, 1998; Berne und Pecora, 1976]

$$\langle P_2(\hat{\mu}_{pump}(0) \cdot \hat{\mu}_{probe}(t)) \rangle = \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \int_0^\infty p(\omega_0) \cos(2\omega_0 t) d\omega_0. \quad (2.31)$$

Näherungsweise kann die Korrelationsfunktion für kleine t durch einen gaußförmigen Abfall beschrieben werden [Kühne und Vöhringer, 1998].

$$\langle P_2(\hat{\mu}_{pump}(0) \cdot \hat{\mu}_{probe}(t)) \rangle \approx \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^2\right] \quad \text{mit} \quad \tau_c = \sqrt{\frac{I}{3k_B T}} \quad (2.32)$$

Als weiterer Fall sei die zeitliche Entwicklung der Rotationsanisotropie $r(t)$ für einen sphärischen Rotor mit Trägheitsmoment I und Kreisgeschwindigkeit ω_0 betrachtet [Berne und Pecora, 1976].

$$\langle P_2(\hat{\mu}_{\text{pump}}(0) \cdot \hat{\mu}_{\text{probe}}(t)) \rangle = \frac{1}{5} + \frac{2}{5}(1 - 4\tau^2)\exp(-2\tau^2) + \frac{2}{5}(1 - \tau^2)\exp\left(-\frac{\tau^2}{2}\right) \quad (2.33)$$

mit $\tau = \sqrt{\frac{1}{3}\langle\omega_0^2\rangle} t = \sqrt{\frac{k_B T}{I}} t$.

Die Korrelationsfunktionen für einen linearen und einen sphärischen Rotor nach Gleichungen (2.31) und (2.33) sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

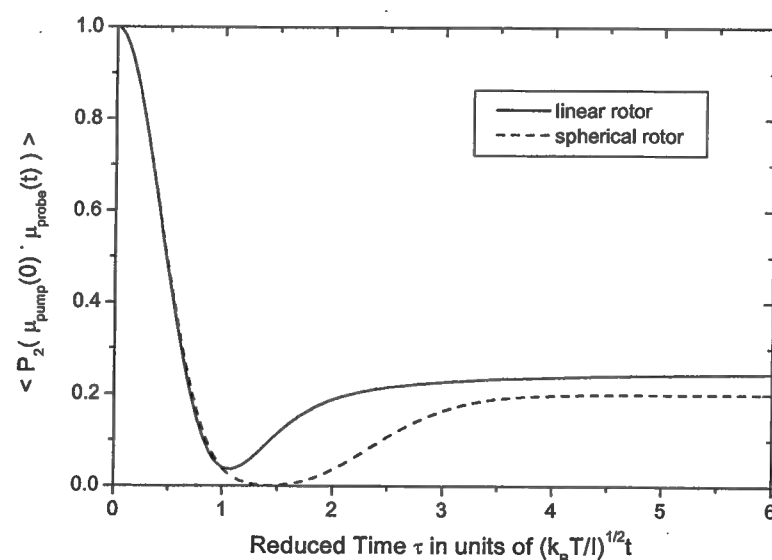


Abbildung 2.4 Zeitliche Entwicklung der normierten Polarisationsanisotropie $r(t)/r_f = \langle P_2(\hat{\mu}_{\text{pump}}(0) \cdot \hat{\mu}_{\text{probe}}(t)) \rangle$ gegeben durch die Korrelationsfunktion des zweiten Legendre Polynoms des Skalarprodukts von $\hat{\mu}_{\text{pump}}$ und $\hat{\mu}_{\text{probe}}$. Die durchgezogene Kurve zeigt den Verlauf eines linearen Rotors und die gestrichelte Kurve den eines sphärischen Rotors. Auf der Abszisse ist die reduzierte Zeit τ in Einheiten von $(k_B T/I)^{1/2} t$ aufgetragen.

Sowohl im Falle des linearen Rotors als auch im Falle des sphärischen Rotors erfolgt keine Abnahme der Polarisationsanisotropie auf $r = 0$ für Zeiten $t \rightarrow \infty$. Dieses liegt daran, dass es in einer statistischen Gesamtheit von Molekülen immer auch einige gibt, die eine zeitunabhängige Projektion des Dipolmoments auf die Rotationsachse besitzen. Da Kollisionen in der Betrachtung ausgeschlossen sind, bleibt ihr Drehimpuls erhalten und bewirkt dadurch eine positive Anisotropie auch für beliebig lange Zeiten.

Die hier vorgestellten theoretischen Kurven werden im Abschnitt 5.4.4 zur Näherung und Modellierung experimenteller Daten verwendet.

3 Material und Methoden

3.1 Molekulare Systeme

Für die Auswahl der untersuchten molekularen Systeme gab es eine Reihe von Kriterien. Zunächst mussten die Moleküle über Vibrationsbanden im experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich von etwa 3 bis 6 μm verfügen, die sich durch einen sehr hohen Absorptionsquerschnitt auszeichnen. Außerdem mussten sie über mindestens eine Bindung verfügen, die eine verhältnismäßig geringe Dissoziationsenergie besitzt. Für die zeitaufgelösten Experimente mit dem Ziel einer direkten, unmittelbaren Induzierung der Dissoziation wurde weiterhin eine möglichst große Übereinstimmung der Anregungskordinate mit der Reaktionskoordinate verlangt, und es musste für den produktspezifischen Nachweis ein mögliches Anregungsschema zur laserinduzierten Fluoreszenzmessung (LIF) vorliegen.

Die jeweiligen Anforderungen wurden von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Metallcarbonylen und Diazoverbindungen erfüllt. Die detaillierte Beschreibung der Eigenschaften der molekularen Systeme erfolgt separat in den entsprechenden Kapiteln.

3.2 Synthesen

Alle untersuchten Metallcarbonyle, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$, sind chemisch rein erhältlich und konnten ohne weitere Behandlung in den Experimenten verwendet werden ($\text{Cr}(\text{CO})_6$: Merck; $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$: Strem Chemicals; $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Fluka; $\text{Ni}(\text{CO})_4$: Alfa). Nur die beiden instabilen Diazoverbindungen, Diazomethan und Diphenyldiazomethan, sind nicht kommerziell erhältlich und mussten synthetisiert werden.

3.2.1 Diazomethan

Diazomethan ist ein gelbes, hoch explosives und äußerst giftiges Gas (der MAK-Wert von 0.2 ppm entspricht dem des Phosgens) [Breuer, 1983]. Auf Grund der Explosionsgefahr wurde Diazomethan in einer speziellen, mit feuerpolierten Schliffverbindungen versehenen Glasapparatur (Mini-Diazald Apparatus, Aldrich) synthetisiert. Die Synthese folgte weitgehend der in der Literatur publizierten Prozedur [Black, 1983; Castro et al., 1989] (Abbildung 3.1).

Im Reaktionsgefäß wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 4 ml einer 10-molaren wässrigen KOH-Lösung und 5 ml Ethanol mit Hilfe eines Wasserbads auf 65°C erhitzt. Mit einem Scheidetrichter wurden 12 mmol des Ausgangsstoffes MNTS (N-Methyl-N-nitroso-p-toluensulfonamid, auch: Diazald, Sigma-Aldrich), gelöst in 22.5 ml 1,4-Dioxan, langsam über einen Zeitraum von 10

Minuten hinzugefügt. Das sich bildende Diazomethan wurde in einer Kühlfalle bei Trockeneis-temperatur gesammelt. Nach Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und Abpumpen der Stickstoff-atmosphäre wurde das flüssige Diazomethan bei Trockeneistemperatur aufbewahrt.

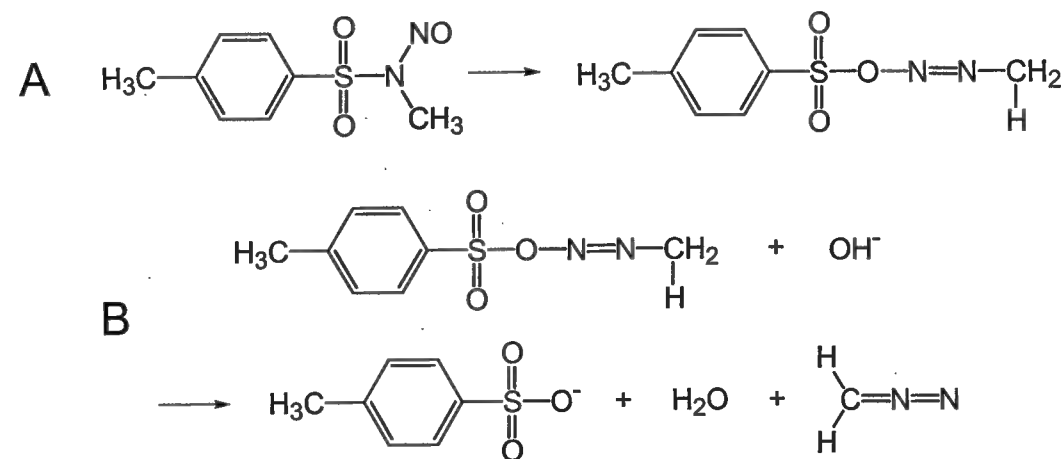


Abbildung 3.1 Darstellung von Diazomethan durch basisch-katalysierte Zersetzung von MNTS. Nach elektronischer Umformung in ein instabiles Zwischenprodukt (A) zieht das Hydroxy-Ion ein Proton der Methylgruppe ab und induziert damit den Bruch der O-N-Bindung (B).

3.2.2 Diphenyldiazomethan

Diphenyldiazomethan liegt bei Raumtemperatur in purpurfarbenen Kristallen vor. Im Gegensatz zu den aliphatischen Diazoverbindungen ist Diphenyldiazomethan ungiftig [Breuer, 1983]. Die Darstellung erfolgte durch Oxidieren des entsprechenden Hydrazons, des Benzophenonhydrazons, welches kommerziell erhältlich ist (Sigma-Aldrich) (Abbildung 3.2) [Humphreys und Arnold, 1977].

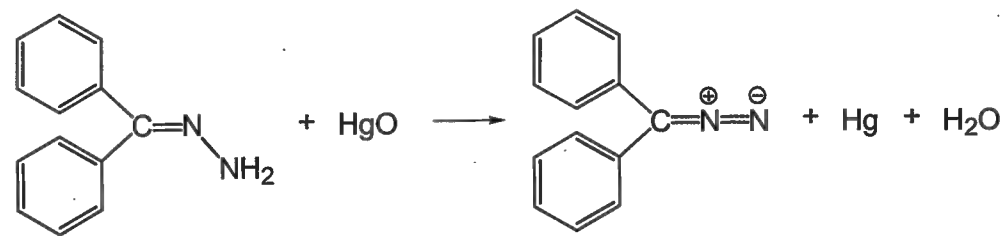


Abbildung 3.2 Darstellung von Diphenyldiazomethan durch Oxidation von Benzophenonhydrazon.

Das Benzophenonhydrazon wurde aus Ethanol umkristallisiert. 8 mmol der gereinigten Kristalle wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 200 ml durch Vakuumdistillation gereinigtem Diethylether gelöst. Nach Zugabe von 80 mmol wasserfreiem Na_2SO_4 , 6 ml gesättigter KOH-Lösung in Ethanol und 30 mmol gelbem Quecksilber(II)-oxid erfolgt die Reaktion in 8 – 12

Stunden. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen Quecksilberverbindungen und Abpumpen des Ethers kristallisiert das Diphenyldiazomethan aus. Die Lagerung erfolgte gekühlt bei unter -30°C .

3.3 Laser-System

3.3.1 Ti:Saphir-Lasersystem

Das für die Experimente verwendete Lasersystem basiert auf einem kommerziellen Ti:Saphir-Femtosekunden-Verstärkersystem von Spectra Physics (Abbildung 3.3). Die Femtosekundenpulse wurden in einem modengekoppelten Ti:Saphir-Oszillator des Typs Tsunami generiert, der auf dem Prinzip der Kerr-Linsen-Modenkopplung basiert [Spence, 1991; Spence, 1991, #2]. Der Oszillator wurde von einem frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Laser des Typs Millennia gepumpt, der wiederum von zwei Matrizen von glasfasereingekoppelten Halbleiterlasern gepumpt wurde. Die Pumpleistung des Millennia betrug 4.4 W im cw-Betrieb bei 532 nm. Die Ausgangsleistung des Oszillators betrug 700 mW bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm, einer Puls-Repetitionsrate von 82 MHz und einer Pulsbreite (FWHM) von rund 70 fs. Die Pulsbreite wurde mit einem kommerziellen Autokorrelator kontrolliert, und das Pulsspektrum mit einem Faserspektrometer gemessen (beide: PulseScope, APE Angewandte Physik und Elektronik).

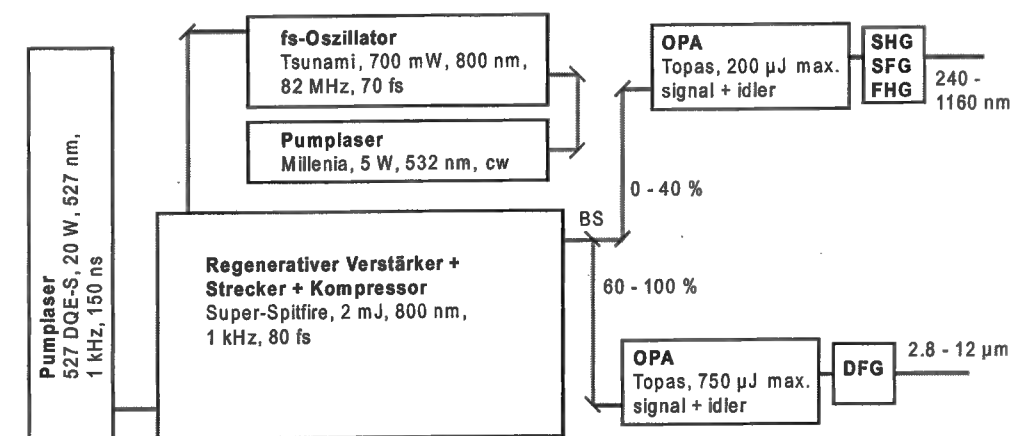


Abbildung 3.3 Schematischer Aufbau des verwendeten Femtosekunden-Ti:Saphir-Lasersystems. BS bezeichnet einen Strahlteiler.

Die Femtosekundenpulse des Oszillators dienen als *seed* Pulse für das regenerative Ti:Saphir-Verstärkersystem des Typs Superspitfire. Dieser basiert auf dem Prinzip der Verstärkung gechirpter Pulse (CPA, chirped pulse amplification) [Diels und Rudolph, 1996, #3; Maine et al., 1988], bei dem die *seed* Pulse zunächst in einem Strecker auf mehrere hundert Pikosekunden verlängert werden und nach Verstärkung wieder in einem Gitterkompressor auf unter hundert

Femtosekunden komprimiert werden. Im Superspitter erfolgt die Verstärkung in einem zweistufigen Prozess: zunächst in einem regenerativen Verstärker und dann in einem Multipass-Verstärker. Ein einzelner *seed* Puls wird in einen Resonator eingekoppelt und in einem ersten Ti:Saphir-Kristall regenerativ verstärkt und nach Auskopplung in einem zweiten Ti:Saphir-Kristall in zwei Durchläufen nachverstärkt. Die Energie eines einzelnen Pulses wird dabei von rund 8 nJ auf 2 mJ erhöht. Der Superspitter wurde mit einem Hochdrucklampen-gepumpten Nd:YLF des Typs 527DQE-S (Quantronix) bei 20 Watt Ausgangsleistung, einer Wellenlänge von 527 nm und rund 150 ns Pulsdauer gepumpt. Die Pulsparameter nach Durchlaufen des Verstärkers sind 2 mJ Pulsenergie bei einer Puls-Repetitionsrate von 1 kHz, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und 13 nm spektraler Bandbreite sowie einer typischen Pulsbreite von 80 fs (FWHM). Gemäß dem theoretischen Zeit-Bandbreite-Produkt für ein angenommenes gaußförmiges Pulsprofil (vgl. Formel 2.3) ergibt sich ein annähernd Fourier-limitierter Ausgangspuls. Die Pulscharakterisierung erfolgte mit den oben genannten Autokorrelator und Faserspektrometer.

Für die Erzeugung von Femtosekundenpulsen in den für die Experimente benötigten infraroten und sichtbaren Spektralbereichen dienten zwei optische parametrische Verstärker (OPA) des Typs Topas 4/800-fs (Light Conversion) sowie nachfolgende optische Mischstufen. Die OPAs wurden mit den 800-nm-Pulsen des Verstärkers gepumpt, wobei die Energien der Pumppulse im Bereich von 0.3 bis 2 mJ lagen. In den beiden OPAs wurde zunächst durch Superfluoreszenz in einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) ein breites Frequenzspektrum generiert und die gewünschten Frequenzen anschließend im selben Kristall in einem insgesamt vierstufigen Prozess parametrisch verstärkt. Die Wellenlängen der erzeugten *signal* und *idler* Pulse lagen im Bereich zwischen 1.15 und 1.6 μm bzw. 1.6 und 2.6 μm bei einer Pulsbreite von ~ 80 fs (FWHM) und einer Gesamtenergie (*signal* plus *idler*) von bis zu 750 μJ .

Die Generierung der Pulse im mittleren Infrarotbereich erfolgte in einer nichtkollinearen DFG-Einheit (difference frequency generation). Die *signal* und *idler* Pulse wurden zunächst getrennt und anschließend in einem 1 mm dicken Silberthiogallat-Kristall (AgGaS_2) nichtkollinear überlagert. Durch Differenzfrequenz-Mischung konnten Pulse im Wellenlängenbereich von 2.7 bis 12 μm und Pulsenergien bis zu 15 μJ (bei 5 μm) erzeugt werden. Typische Pulsdauern waren 110 – 120 fs, bei einer spektralen Halbwertsbreite von $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$.

Durchstimbare Pulse im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich wurden mittels Frequenzverdopplung (SHG, second harmonic generation) von *signal* oder *idler* Pulsen oder Summenfrequenz-Mischung (SFG) von *signal* oder *idler* mit 800 nm Pumpulsen in jeweils einem 1 mm dicken BBO-Kristall erzielt. Dadurch konnten Pulse im Wellenlängenbereich von 475 bis 1160 nm mit Pulsenergien bis zu 160 μJ (bei 500 nm) erzeugt werden. Mittels einer weiteren, optionalen Frequenzverdopplung (FHG, fourth harmonic generation) konnten Pulse im ultravio-

letten Spektralbereich bis hinunter auf 240 nm Wellenlänge bei Pulsenergien von bis zu 50 μJ (bei 250 nm) generiert werden.

3.3.2 Charakterisierung der Laserpulse

Für die Charakterisierung der Laserpulse standen ein Faserspektrometer des Modells SD2000 (Ocean Optics) sowie zwei Monochromatoren der Modelle SpectraPro-500i und SpectraPro-300i (Acton Research Corp.) für den sichtbaren bis mittleren infraroten Spektralbereich zur Verfügung. Je nach Wellenlänge der zu messenden Strahlung konnten beide Monochromatoren mit werkseitigen Si- oder InSb-Detektoren oder MCT-Detektoren (HgCdTe, mit flüssigem Stickstoff gekühlt, Modell: MCT-12-N-2.00, Infrared Associates) ausgestattet werden.

Die Pulsdauern im mittleren Infrarot wurden über einen selbstgebauten Autokorrelator gemessen (Funktionprinzip siehe [Maier et al., 1966; Giordmaine et al., 1967]). Hierbei wurden die Infrarotpulse mittels zweier breitbandiger IR-Strahlteiler (2.5 bis 7 μm , Janos Technology Inc.) getrennt, in einem 100 μm AgGaS_2 -Kristall nichtkollinear überlagert und das Korrelationssignal mit einem MCT-Detektor des Modells MCT-5-N-2.00 detektiert. Abbildung 3.4 zeigt den schematischen Aufbau und ein Beispiel einer gemessenen Autokorrelation.

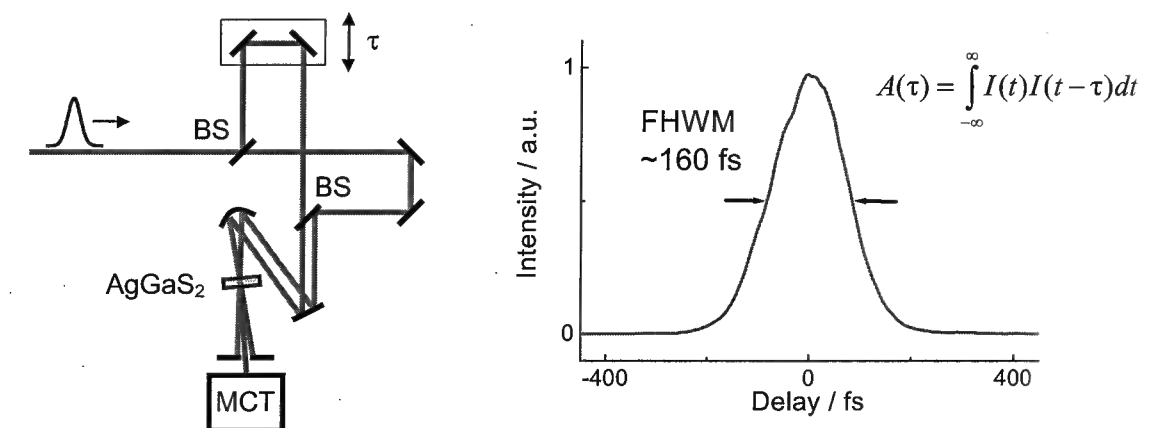


Abbildung 3.4 Schematischer Aufbau des mid-IR-Autokorrelators und Beispiel einer gemessenen Autokorrelation bei 5 μm . Die beiden mid-IR Pulse wurden nichtkollinear in einem 100 μm AgGaS_2 überlagert und das Korrelationssignal bei doppelter Frequenz mit einem MCT-Detektor gemessen. Die Autokorrelationsbreite der mid-IR Pulse bei 5 μm lag typisch bei 160 fs. BS bezeichnet einen Strahlteiler.

Die Pulsdauer τ_p (FWHM der Intensität), wie sie in Abschnitt 2.1.1 definiert wurde, lässt sich aus der gemessenen Autokorrelationsbreite τ_{ac} (FWHM der Intensität) berechnen, wobei auch hier wie bisher von einer Gaußfunktion als Einhüllende des zeitlichen Intensitätsprofils ausgegangen wird [Diels und Rudolph, 1996, #4].

$$\tau_p = \frac{\tau_{ac}}{\sqrt{2}} \quad (3.1)$$

Für die gemessene Autokorrelation aus Abbildung 3.4 ergibt sich mit Gleichung (3.1) eine Pulsdauer τ_p von gut 110 fs.

Um die Zeitauflösung der Fluoreszenzmessungen am Diazomethan zu bestimmen (vgl. Kapitel 5), wurde die Kreuzkorrelation zwischen infraroten Pump- und sichtbaren Abfragepulsen gemessen. Dafür wurde die Transmission der infraroten Pulse durch eine 10 μm dünne, beidseitig polierte, undotierte Siliziumprobe mit einem MCT-Detektor aufgezeichnet, während die sichtbaren Pulse kollinear mit dem infraroten Strahl auf der Siliziumprobe überlagert wurden und die relative Zeitverzögerung beider Pulse variiert wurde. Die Infrarotquanten werden normalerweise nicht von dem Silizium absorbiert, da ihre Energie von 2100 cm^{-1} ($\sim 0.26\text{ eV}$) zu gering ist, um die Bandlücke des Siliziums von 1.11 eV zu überwinden. Kommt jedoch der sichtbare Puls zeitlich vor dem IR-Puls, so können die Photonen bei 537 nm (entsprechend 2.3 eV) Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband anregen, die dann ihrerseits in der Lage sind, die IR-Photonen zu absorbieren. Die Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepulsen führt zu einer entsprechenden Änderung der IR-Transmission (siehe Abbildung 3.5). Das Signal wurde mit einem Gaußschen Fehlerintegral genähert und die Halbwertsbreite bestimmt.

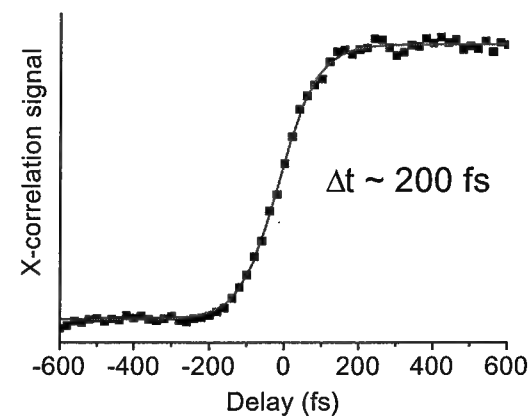


Abbildung 3.5 Kreuzkorrelationssignal zwischen infraroten Pump- und sichtbaren Abfragepulsen bei den Fluoreszenzmessungen am Diazomethan (Kapitel 5). Die Zentralwellenlängen der Pulse lagen bei 4760 nm und 537 nm. Die Kreuzkorrelationsbreite, und damit die Grenze der Zeitauflösung, liegt bei 200 fs.

3.3.3 Bestimmung der Fokusparameter

Sowohl für die Messungen an den Metallcarbonylen (Kapitel 4) als auch für die Messungen am Diazomethan (Kapitel 5) ist eine genaue Kenntnis der Fokusparameter wie Strahltaille und

Rayleigh-Länge (vgl. Kapitel 2.1.2) bzw. der räumlichen Überlappung zwischen Pump- und Abfragepulsen notwendig. Hierzu wurde eine automatisierte Anordnung zur Ausmessung der Fokusparameter aufgebaut (Abbildung 3.6 A).

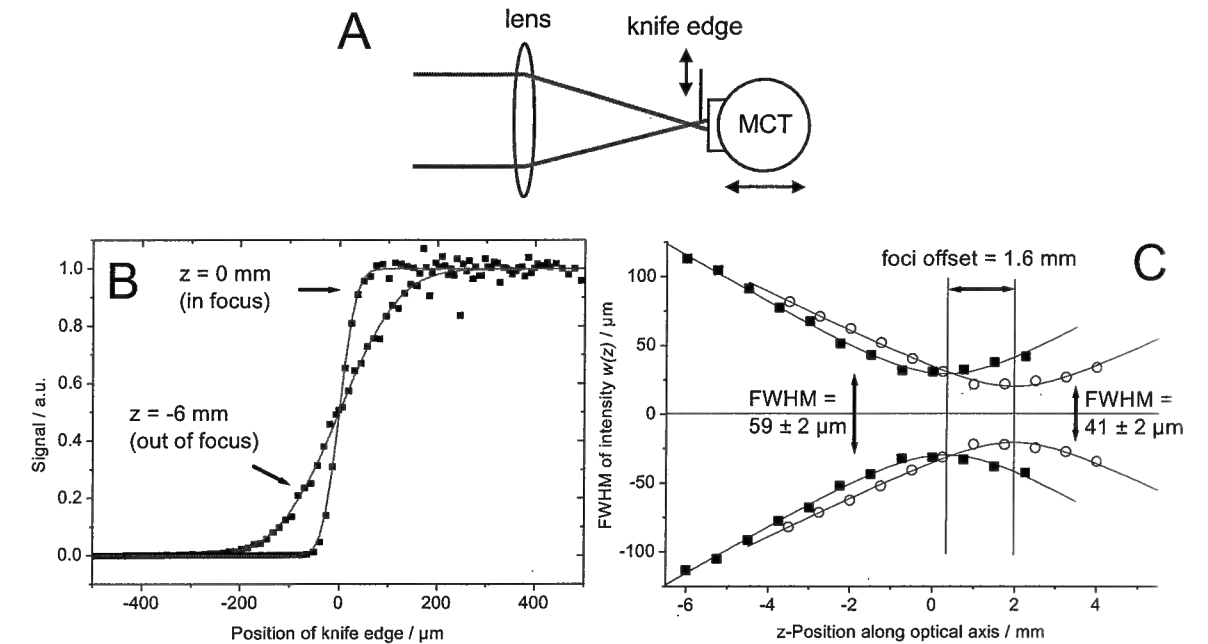


Abbildung 3.6 A: Aufbau zur automatisierten Messung der Fokusparameter. B: Intensitätskurven des Infrarot-Lasers beim Durchfahren einer Klinge vor dem Detektor senkrecht zur optischen Achse. C: Geometrie der infraroten (Quadrate) und sichtbaren (Kreise) Laserstrahlen beim Pump-Abfrage-Experiment zur Dissoziation von Diazomethan (Kapitel 5). Jedem Messpunktpaar in C entspricht eine genäherte Intensitätskurve aus Teil B. Der Infrarot-Fokus liegt 1.6 mm näher zur Linse hin als der Fokus des sichtbaren Lasers, was in ihrer etwas unterschiedlichen Divergenz begründet ist.

Der MCT-Detektor (bzw. Photodiode für sichtbare Laserpulse) befand sich auf einem Verschiebetisch und konnte längs der optischen Achse bewegt werden. Für jede dieser Positionen wurde eine Klinge senkrecht zur optischen Achse vor die Detektorfläche gefahren und der Abfall der detektierten Intensität gemessen, wie in Teil B für zwei Positionen auf der optischen Achse dargestellt. Die Intensitätskurven wurden mit einem Gaußschen Fehlerintegral genähert und die Halbwertsbreite für jede Position auf der optischen Achse aufgetragen (Teil C). Die Änderung der Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Position auf der optischen Achse wurden mit einer Hyperbelfunktion gemäß Gaußscher Strahlenoptik (vgl. Gleichung 2.8)

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - z_f}{z_0} \right)^2} \quad (3.2)$$

genähert, wobei $w(z)$ die Halbwertsbreite des Strahlenbündels bei der Position z auf der optischen Achse, z_f die Position des Fokus, z_0 die Rayleigh-Länge und w_0 die Breite der Strahltaile ist. Die gesamte zweidimensionale Ausmessung des Fokus erfolgte voll automatisiert durch Ansteuerung der zwei Verschiebetische (M-126.DG und M-511.DD, Physik Instrumente) in der Programmiersprache Labview (National Instruments). Die Datenanalyse erfolgte durch ein Auswerteprogramm, das in Mathematica geschrieben wurde (Wolfram Research).

3.4 Experimenteller Aufbau

3.4.1 Kumulative Dissoziation

Die zu untersuchenden Substanzen wurden mit Hilfe einer Vakuumapparatur in eine zuvor evakuierte, mit 2 mm dicken CaF_2 -Fenstern verschlossene Glaszelle bis zum gewünschten statischen Druck gefüllt. Die verwendeten Zellen hatten optische Weglängen zwischen 41 und 50 mm und Volumina zwischen 4.4 und 4.7 cm^3 . Die wellenlängenabhängige Extinktion des Gases wurde mit einem FTIR-Spektrometer gemessen (2000 FT-IR, Perkin Elmer). Anschließend wurde die Probe für einen bestimmten Zeitraum mit fokussierten Laserpulsen im mittleren Infrarot bestrahlt und die Änderung der Extinktion mit dem FTIR-Spektrometer bestimmt. Dies bedeutet, dass die durch einzelne Laserschüsse induzierte mikroskopische Dissoziation im Fokusbereich kumuliert wurde, um nach vielen Tausenden Laserpulsen eine makroskopische Abnahme der Konzentration in der Zelle zu messen.

Der Zusammenhang zwischen der Extinktion A_ν (optische Dichte, absorbance) bei einer bestimmten Frequenz ν und der Transmission T_ν ist durch folgende Relation gegeben [Haken und Wolf, 1998]

$$A_\nu = -\log_{10}(T_\nu) = -\log_{10}(I_\nu / I_{\nu,0}), \quad (3.3)$$

wobei I_ν die transmittierte Intensität bei dieser Frequenz und $I_{\nu,0}$ die entsprechende transmittierte Intensität bei evakuierter Zelle ist.

Die Fokussierung erfolgte mit Linsen aus CaF_2 oder antireflexbeschichtetem Germanium (beide: Korth Kristalle GmbH) sowie goldbeschichteten Fokussierspiegeln (Laser Components GmbH) mit Brennweiten zwischen 50 und 400 mm. Die Laserpulse wurden mittels Monochromator und Autokorrelator charakterisiert und das Strahlprofil im Fokus ausgemessen. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt.

Bei den Experimenten zur Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation konnte die Pulsenergie kontinuierlich mittels eines Gradientenfilters variiert werden. Dieser bestand aus einem CaF_2 -

Substrat (Fläche: $15 \times 5 \text{ cm}^2$), auf das eine Goldschicht aufgedampft wurde, deren Schichtdicke, längs über das Substrat verlaufend, linear von 0 auf ca. 150 Å zunahm. Dieses ermöglichte eine stufenlose Einstellung der Pulsenergie, die in dem üblichen Wellenlängenbereich um 5 μm durch Variation der Transmission von wenigen Prozent bis maximal rund 94 % gewählt werden konnte.

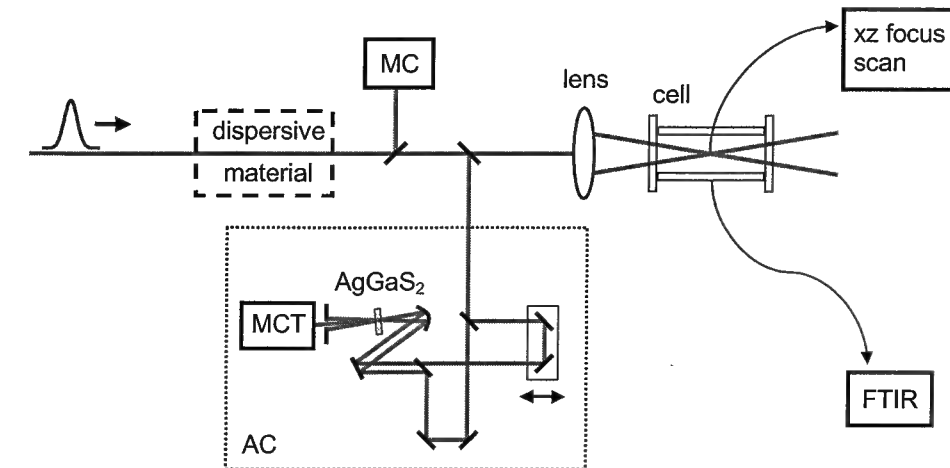


Abbildung 3.7 Schematischer Aufbau der kumulativen Dissoziationsexperimente. Die infraroten Laserpulse durchlaufen dispersives Material aus LiF bzw. Ge (optional). Zur Puls- und Strahlcharakterisierung stehen Monochromator (MC), Autokorrelator (AC) und ein Aufbau zur Ausmessung des Fokus zur Verfügung. Die Infrarotpulse werden mit einer CaF_2 - oder Ge-Linse oder einem goldbeschichteten Fokussierspiegel in eine gasgefüllte Zelle fokussiert und die Änderung der durch die Zelle absorbierten Strahlung mit einem FTIR-Spektrometer gemessen.

Für die Experimente mit gechirpten Anregungspulsen wurden die Infrarotpulse zunächst durch dispersive Kristalle geleitet. Mit LiF wurden negativ gechirpte Pulse und mit Ge positiv gechirpte Pulse erzeugt (vgl. Kapitel 2.1.1). Die Größe des aufgeprägten Chirp wurde über die Messung der Autokorrelationsbreite bestimmt.

3.4.2 Transiente Absorption

Die Messung der transienten Absorption wurden in einem modifizierten Aufbau des Autokorrelators durchgeführt. Anstelle des Kristalls zur Summenfrequenzbildung wurde eine Durchflusszelle mit der zu untersuchenden Probe in den Brennpunkt des Fokussierspiegels gestellt. Des Weiteren wurden die Strahlteiler ausgetauscht, um anstatt zwei Strahlen gleicher Intensität einen Pumpstrahl hoher Intensität (Pulsenergie rund 5 μJ) und einen Abfragestrahl geringer Intensität (20 – 400 nJ) zu erhalten. Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepulsen konnte über einen Verschiebetisch variiert werden (M-126.DG, Physik Instrumente). Beide Pulse wurden nichtkollinear in der Zelle überlagert; der Abfragepuls wurde nach Durchlauf der Probe in einen Monochromator (SpectraPro-300i, Acton Research) geleitet und sein Spektrum aufgenommen. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

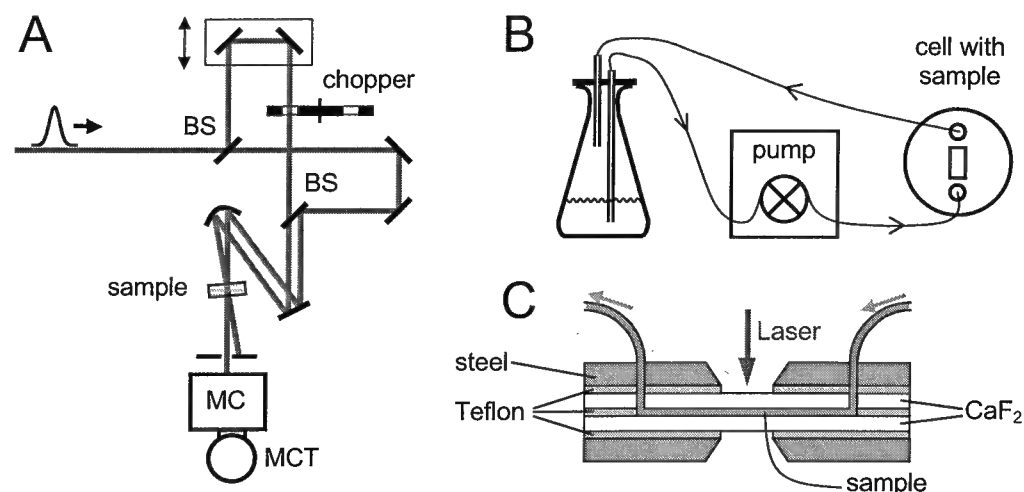


Abbildung 3.8 Schematischer Aufbau der transienten Absorptionsexperimente. Die Experimente wurden in einem modifizierten Aufbau des Autokorrelators aus Abbildung 3.4 durchgeführt (A). Der SHG-Kristall wurde durch eine Durchflusszelle ersetzt. Die Lösung wurde mittels einer peristaltischen Pumpe durch die Zelle gepumpt (B). Der Querschnitt der verwendeten Durchflusszelle ist in C abgebildet.

Jeder zweite Pumpuls wurde mittels eines getriggerten Chopperrads (650/651 Light Chopper, EG&G Inc.) blockiert und so die durch den Pumpuls induzierte, wellenlängenabhängige Änderung der Transmission des Abfragepulses durch die Zelle gemessen. Die Durchflusszelle bestand aus einer verschraubten Stahlfassung, zwei 2 mm dicken CaF_2 -Fenstern und Abstandshaltern aus Teflon; die Probendicke lag bei 1 mm. Die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes wurde so gewählt, dass die Extinktion im relevanten Wellenlängenbereich zwischen 0.3 und 0.4 lag. Die Lösung wurde mittels einer peristaltischen Pumpe (Masterflex PTFE, Cole Parmer) durch die Zelle gepumpt, wobei die Durchflussgeschwindigkeit hinreichend hoch gewählt wurde, dass bei jedem Laserpuls an einem neuen Volumenelement gemessen wurde. Ein luftdicht abgeschlossenes Reservoir mit der Lösung wurde über zwei Kanülen in den Kreislauf eingebunden (vgl. Abbildung 3.8).

3.4.3 Laserinduzierte Fluoreszenz

Für die Pump-Abfrage-Experimente am Diazomethan wurden infrarote Pumpulse bei einer Zentralfrequenz von 2100 cm^{-1} , mit 140 cm^{-1} spektraler Bandbreite und bis zu $12 \mu\text{J}$ Pulsenergie sowie sichtbare Abfragepulse bei 537 nm , mit 240 cm^{-1} Bandbreite und $2 \mu\text{J}$ Pulsenergie verwendet. Die Instrumentenfunktion wurde mit der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Technik zu 200 fs bestimmt; dies ist die Grenze der mit diesem experimentellen Aufbau erreichbaren Zeitauflösung. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

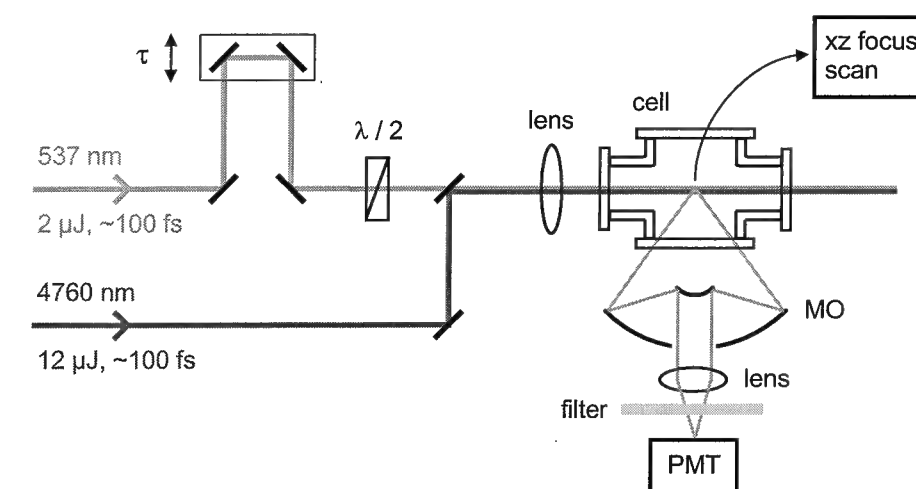


Abbildung 3.9 Schematischer Aufbau der LIF-Experimente an Diazomethan. Die Pumpulse im mittleren Infrarot und die sichtbaren Abfragepulse wurden mit einer CaF_2 -Linse kollinear in die Fluoreszenzzelle fokussiert. Die Fluoreszenz wurde senkrecht zur optischen Achse mittels eines reflektiven Mikroskopobjektivs gesammelt und in einen Photomultiplier (PMT), der mit einem Photonen-zähler gekoppelt war, fokussiert.

Die sichtbaren Abfragepulse wurden über eine 20 cm lange Translationsschiene (M-521.DD, Physik Instrumente) geleitet, die eine relative zeitliche Verzögerung von bis zu 1.35 ns zwischen Pump- und Abfragepulsen ermöglichte. Optional konnte der sichtbare Abfragestrahl durch eine $\lambda/2$ -Platte (480 – 680 nm achr., Bernhard Halle Nachfl. GmbH) geleitet werden, um die relative Polarisation zwischen Pump- und Abfragestrahl zu verändern. Um beide Strahlen kollinear zu überlagern, wurde ein goldbeschichtetes CaF_2 -Substrat verwendet, dessen Reflektivität im relevanten mittleren Infrarotbereich bei 90 % liegt. Die Transmission bei 537 nm liegt bei nur etwa 10 %, jedoch steht hier eine ausreichend hohe Pulsenergie zur Verfügung, so dass diese keinen limitierenden Faktor wie im Infraroten darstellt. Die kollinearen Strahlen wurden mit einer CaF_2 -Linse (Brennweite: $f = 50 \text{ mm}$) in die mit CaF_2 -Fenstern versehene Glaszelle fokussiert. Die Größe des Fokus sowie die räumliche Überlappung der Pump- und Abfragestrahlen konnte mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Technik ausgemessen werden.

Da die Größe der Strahltaile w_0 proportional zur Wellenlänge λ ist (z. B. [Siegman, 1986, #2])

$$w_0 = \frac{f\lambda}{\pi a}, \quad (3.4)$$

wobei a der e^{-1} -Radius eines auf die Linse einfallenden kollimierten Strahlenbündels ist, führt die um einen Faktor ~ 9 kleinere Wellenlänge des sichtbaren Abfragestrahls zwangsläufig zu einem deutlich kleineren Fokus. Dieser Effekt wurde durch einen deutlich kleineren Strahldurchmesser a

des sichtbaren Strahls (ca. 1 - 2 mm) im Vergleich zum Infrarotstrahl (knapp 1 cm) kompensiert, so dass die Größe des abgetasteten Fokusbereichs nur wenig kleiner als die des Anregungspulses war (vgl. Abbildung 3.6 C). Die um 1.6 mm unterschiedliche Fokusslänge im infraroten und sichtbaren Spektralbereich stellte kein experimentelles Problem dar, jedoch musste bei der Detektion berücksichtigt werden, dass das maximale Fluoreszenzsignal im Fokus des infraroten Pumpstrahls und nicht des sichtbaren Abfragestrahls generiert wurde.

In der Zelle befand sich Diazomethan unter einem statischen Druck von typisch 200 Pa. Die Fluoreszenz wurde senkrecht zur optischen Achse mittels eines reflektiven Mikroskopobjektivs (25-0555, Coherent) mit einer numerischen Apertur von 0.5 kollimiert. Mit einer Quarzlinse wurde das Fluoreszenzlicht durch einen Langpassfilter (OG 570, Schott) in einen Photomultiplier (Modell 9893 Q, Electron Tubes Ltd.) fokussiert und mit einem Photonen-zähler (SR 400, Stanford Research) ausgelesen. Die Ansteuerung der Verschiebetische und die Auslesung des Photonen-zählers erfolgte mittels eines in Labview (National Instruments) geschriebenen Messprogramms.

Die Messungen am Diphenyldiazomethan wurden im Rahmen der Doktorarbeit zeitlich vor allen anderen Experimenten durchgeführt. Zu dieser Zeit wurde noch ein älteres System zur Erzeugung der Infrarotpulse verwendet: Mit einem OPA-800 von Spectra Physics wurden *signal* und *idler* Pulse generiert, die anschließend in einer kollinearen DFG-Einheit gemischt wurden, um die gewünschten Pulse im mittleren Infrarot zu erzeugen. Die Experimente erfolgten in flüssiger Phase. Die Konzentration von Diphenyldiazomethan lag im Bereich von $1 - 10 \text{ mmol l}^{-1}$; als Lösungsmittel wurde reines Isooktan oder Cyclohexan verwendet. Die Messungen fanden entweder in der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Durchflusszelle oder in einem offenen Flüssigkeitsstrahl statt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

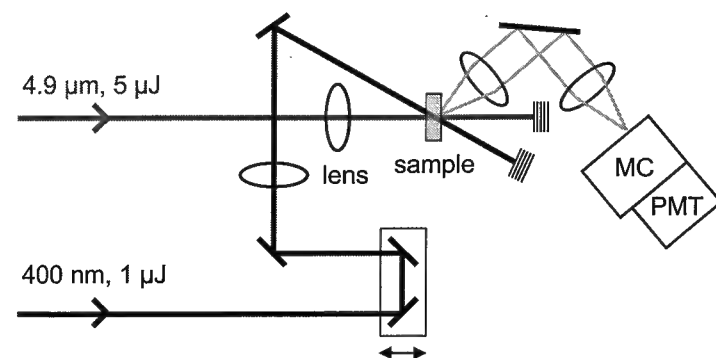


Abbildung 3.10 Schematischer Aufbau der LIF-Experimente an Diphenyldiazomethan. Die Pumppulse im mittleren Infrarot und die Abfragepulse bei 400 nm wurden jeweils mit einer CaF_2 -Linse unter einem Winkel von ca. 20° in die Durchflusszelle oder den Flüssigkeitsstrahl fokussiert. Die Fluoreszenz wurde mittels zweier Linsen gesammelt, in einen Monochromator fokussiert und mit einem Photomultiplier detektiert. Alternativ konnten anstatt der mid-IR Pumppulse auch UV-Pulse bei 266 nm verwendet werden.

Die Pump- und Abfragepulse hatten eine Zentralwellenlänge von $4.9 \mu\text{m}$ bzw. 400 nm und eine Pulsenergie von typisch $4 - 5 \mu\text{J}$ bzw. $1 - 2 \mu\text{J}$. Die Abfragepulse wurden durch Frequenzverdopplung der 800 nm Ausgangspulse des Verstärkersystems in einem $200 \mu\text{m}$ dicken LBO-Kristall (Lithiumtriborat) erzeugt. Die Infrarotpulse wurden mit einer CaF_2 -Linse ($f = 50 \text{ mm}$) und die sichtbaren Abfragepulse mit einer Quarzlinse ($f = 300 \text{ mm}$) unter einem Winkel von ca. 20° in die Zelle fokussiert. Das Fluoreszenzlicht wurde mit einer Quarzlinse ($f/1.4$) gesammelt und mit einer zweiten Linse in einen Monochromator fokussiert. Zur Filterung des Streulichts bei 400 nm wurde ein Langpassfilter (GG 435, Schott) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Photomultiplier (R6358, Hamamatsu) und die Datenaufnahme über einen Boxcar-Integrator (SR-250) oder einen Photonen-zähler (SR-400, beide: Stanford Research).

Alternativ konnten anstelle der infraroten Pumppulse UV-Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 266 nm und einer Pulsenergie von einigen Zehntel Mikrojoule in die Zelle fokussiert werden, die mit einem Tripler (Storck, Clark-MXR) erzeugt wurden. Damit stand eine weitere Laserquelle zur Auslösung der Dissoziation zur Verfügung, mit deren Hilfe die Fluoreszenzdetektion optimiert werden konnte.

4 Metallcarbonyle

Mit Hilfe der Experimente an den Metallcarbonylen sollte zunächst die Fragestellung angesprochen werden, ob die Auslösung einer Dissoziationsreaktion durch Schwingungsanregung mit Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot überhaupt möglich ist. Kann mit resonanten Femtosekundenpulsen die Vibrationsleiter so hoch angeregt werden, also so viel Schwingungsenergie im Molekül deponiert werden, dass ein Bindungsbruch erfolgt?

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung Experimente mit kumulativem Nachweis der Dissoziation vorgestellt, die diese Fragestellung beantworten. Durch Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten theoretischen Modell kann in Folge eine Aussage über die Selektivität des Anregungsprozesses getroffen werden. Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels wird die Frage diskutiert, ob eine Kontrolle des Dissoziationsprozesses durch Anregung mit modulierten Pulsen möglich ist. Schließlich werden im letzten Abschnitt Experimente zur Schwingungsanregung in flüssiger Phase vorgestellt.

4.1 Allgemeines

Metallcarbonyle sind Komplexverbindungen eines Metallatoms mit Carbonyl-Liganden. Diese Verbindungen sind von großer Bedeutung in der metallorganischen Chemie, wo sie insbesondere in katalytischen und synthetischen Prozessen Anwendung finden [Weitz, 1987; Geoffroy und Wrighton, 1979; Werner, 1990; Holleman und Wiberg, 1995; und darin enthaltene Referenzen].

In der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Metallcarbonyle verwendet: $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ihre Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.1 dargestellt (z. B. [Huheey, 1988]). Die Hexacarbonyle besitzen Oktaeder-Symmetrie, die Pentacarbonyle die Struktur einer trigonalen Bipyramide und die Tetracarbonyle eine Tetraeder-Symmetrie. Bei Raumtemperatur liegen die drei Hexacarbonyle als Feststoffe vor, und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sowie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ als Flüssigkeit.

Die Metallcarbonyle wurden auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften für die Experimente ausgewählt: Sie zeichnen sich durch einen außergewöhnlich hohen Absorptionsquerschnitt ihrer CO-Schwingungsbanden von mehreren $\sigma = 10^{-17} \text{ cm}^2$ aus (vgl. Kapitel 4.2.5), die im Wellenlängenbereich um $5 \mu\text{m}$ liegen. Die Dissoziationsenergien der Metall-Kohlenstoff-Bindung der fünf untersuchten Metallcarbonyle, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sind verhältnismäßig gering und liegen bei 148, 163, 186, 167 und 104 kJ mol^{-1} entsprechend obiger Reihenfolge [Lewis et al., 1984; Stevens et al., 1982].

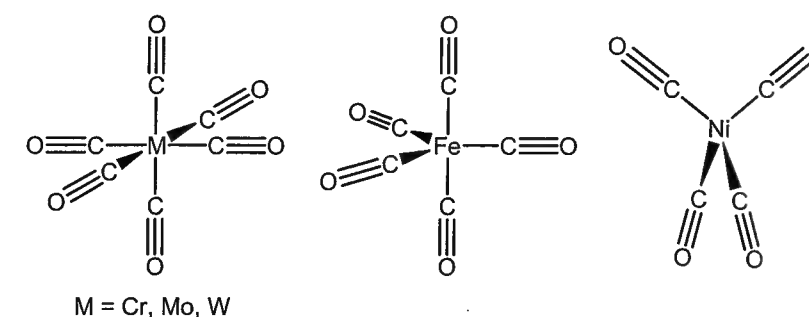


Abbildung 4.1 Molekülstrukturen der in der Arbeit verwendeten Metallcarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Aus Gründen der Übersicht wurde auf Darstellung der Partialladungen verzichtet.

Diese Eigenschaften machen die Metallcarbonyle zu idealen Kandidaten für ein Dissoziationsexperiment, bei dem die CO-Streckschwingung angeregt und die Metall-Kohlenstoffbindung gebrochen wird. Im Detail bedeutet dies, dass die CO-Schwingung resonant mit Femtosekundenpulsen angeregt wird, mit dem Ziel, die Vibrationsleiter so hoch zu klettern, dass nach einem Umverteilungsprozess, bei dem die deponierte Energie in die Metall-Kohlenstoff-Streckschwingung fließen kann, ausreichend Energie zum Bindungsbruch zur Verfügung steht. Dieser Prozess ist schematisch am Beispiel des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Abbildung 4.2 dargestellt.

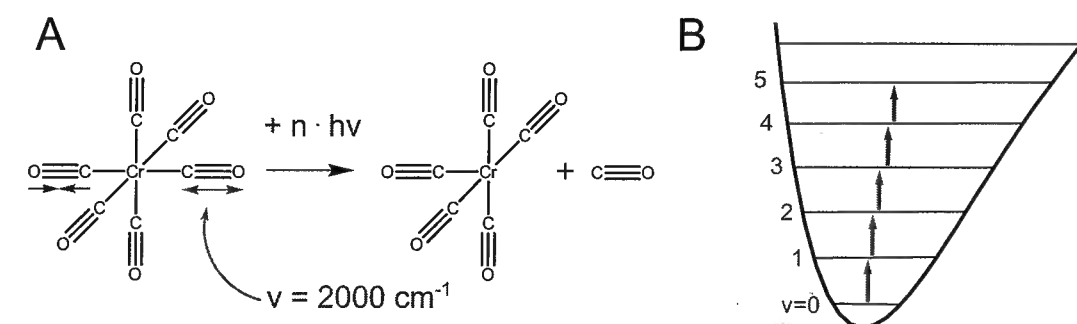


Abbildung 4.2 A: Die Resonante Anregung der CO-Streckschwingung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Femtosekundenpulsen bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ soll den Bruch einer Cr-C-Bindung auslösen. B: Um hinreichend Energie für die Dissoziation im Molekül zu deponieren, muss die CO-Schwingung mit mindestens sieben Quanten über einen Leiterprozess angeregt werden.

Chromhexacarbonyls besitzt eine dreifach entartete CO-Schwingungsmode (T_{1u} -Symmetrie) bei 2000 cm^{-1} , bei der jeweils die beiden gegenüberliegenden Carbonyle mit einem π -Phasensprung relativ zueinander versetzt schwingen. Die Aktivierungsenergie der Dissoziation eines Carbonyls liegt bei $E = 148 \text{ kJ mol}^{-1}$ [Lewis et al., 1984] entsprechend 12350 cm^{-1} . Um eine für die Dissoziation hinreichende Energie im Molekül zu deponieren, ist demnach die Absorption von mindestens sieben Quanten bei 2000 cm^{-1} notwendig.

4.2 Kumulative Dissoziation

Die Experimente wurden mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Vor den Experimenten wurde die Zelle mit den Metallcarbonylen bis zum gewünschten statischen Druck gefüllt. Idealerweise lag dieser so, dass eine Extinktion von 0.3 bis 0.4 bei der CO-Bande im FTIR-Spektrometer gemessen wurde. Typische Werte für die verwendeten Drücke lagen bei $p = 5 - 10$ Pa für die Hexacarbonyle und $p = 20 - 30$ Pa für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

4.2.1 Kumulative Dissoziation

In einem ersten Experiment wurde $\text{Cr}(\text{CO})_6$ für $t = 10$ min mit Laserpulsen bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ und Pulsenergien von $11 \mu\text{J}$ bestrahlt. Abbildung 4.3 zeigt die Änderung der Extinktion von der fundamentalen CO-Streckschwingung bei ihrem Absorptionsmaximum (2000 cm^{-1}) vor und nach der Bestrahlung.

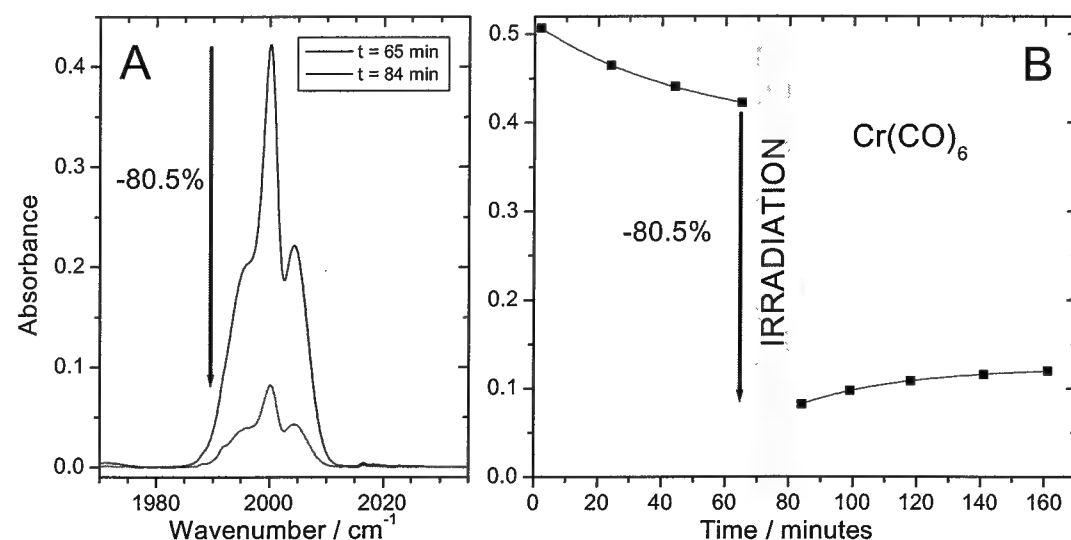


Abbildung 4.3 A: Absorptionsspektren der fundamentalen CO-Streckschwingung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ vor (schwarz) und nach (grau) Bestrahlung für $t = 10$ min mit Femtosekundenpulsen bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ und Pulsenergien von $11 \mu\text{J}$. B: Änderung des Absorptionsmaximums der fundamentalen CO-Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} nach derselben Bestrahlung (grauer Bereich). Das Volumen der Zelle betrug 4.4 cm^3 .

Die Extinktion, und damit die Konzentration an freiem $\text{Cr}(\text{CO})_6$, nimmt um mehr als 80% ab. Beachtenswert ist der Effekt von Adsorption und Desorption in Teil B: Vor Beginn der Bestrahlung nimmt die Extinktion infolge von Adsorption des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an den Zellwänden ab und steigt nach der Dissoziation infolge von Desorption wieder an. Dieser Effekt war bei allen Metallcarbonylen zu beobachten, obwohl der Druck in allen Fällen deutlich unter dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck lag (im Fall des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sogar um mehrere

Größenordnungen). Experimente, die mit Zellen aus Teflon anstatt Glas durchgeführt wurden, lieferten das gleiche Ergebnis. Um bei der quantitativen Analyse der Dissoziationsexperimente den Effekt der Adsorption und Desorption als Fehlerquelle auszuschließen, wurden in allen späteren Experimenten, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, die Zellen mehrere Stunden vor Beginn der Experimente befüllt, um so die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts zu ermöglichen. Weiterhin wurde die laserinduzierte Dissoziation auf wenige Prozent begrenzt, um den Einfluss der Desorption zu limitieren.

In Abbildung 4.4 sind zwei Absorptionsspektren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gezeigt, die direkt vor und nach einer 30-minütigen Bestrahlung bei $\lambda = 4950 \text{ nm}$ aufgenommen wurden.

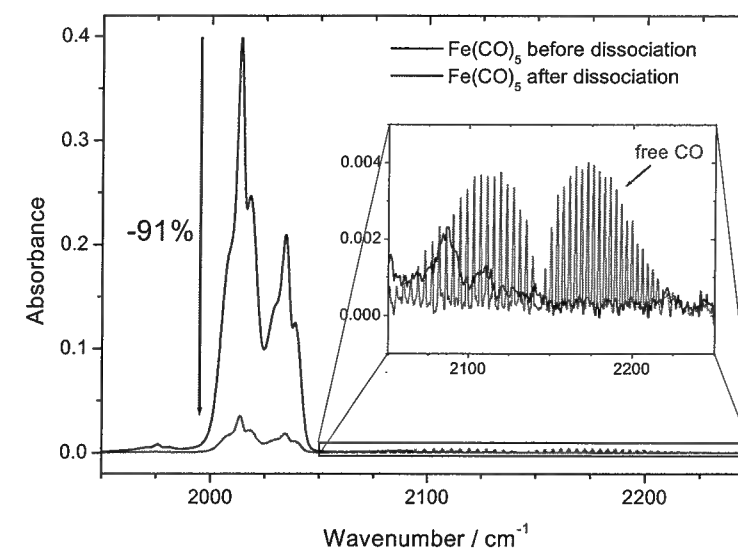


Abbildung 4.4 Zwei Absorptionsspektren von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ vor (schwarz) und nach (grau) einer Bestrahlung für $t = 30$ min bei $\lambda = 4950 \text{ nm}$ und Pulsenergien von $11 \mu\text{J}$. Nach der Dissoziation werden im Spektrum die Rotations-Schwingungs-Banden von freiem CO sichtbar.

Durch die Bestrahlung nimmt die Konzentration an freiem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ um mehr als 90% ab. Nach der Dissoziation erscheint das charakteristische Muster der Rotations-Schwingungs-Banden von freiem Kohlenmonoxid im Spektralbereich zwischen 2050 und 2250 cm^{-1} (P- und R-Zweig, siehe z. B. [Haken und Wolf, 1998, #2]).

Bei allen anderen untersuchten Metallcarbonylen, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, und $\text{Ni}(\text{CO})_4$, ließ sich ebenfalls makroskopische Dissoziation nach nur wenigen Minuten Bestrahlungsdauer beobachten (ohne Abbildung).

Da mit den hier diskutierten Experimenten nur ein kumulativer, aber kein Echtzeitnachweis möglich ist, mussten eine Reihe von Tests durchgeführt werden, um zu beweisen, dass tatsächlich

ein einzelner Laserpuls die CO-Schwingungsmode über einen Leiterprozess anregt und zur Dissoziation führt.

Zum Beweis einer resonanten Anregung der CO-Streckschwingung wurde die Zentralwellenlänge der Anregungspulse variiert und beobachtet, dass Dissoziation nur bei Anregungsfrequenzen resonant mit der CO-Schwingung erfolgt (vgl. folgendes Unterkapitel 4.2.2). Damit ist ausgeschlossen, dass ein reiner Feldstärken-Effekt, wie z. B. Feldionisation mit nachfolgendem dissoziativen Elektroneneinfang, die Dissoziation auslöst. Auch liegt die Intensität, ab der Dissoziation beobachtbar ist, bei nur wenigen $10^{11} \text{ W cm}^{-2}$ und damit deutlich unter der Grenze für Feldionisationsprozesse. Die Ionisationsenergien E_{ion} der fünf untersuchten Metallcarbonyle, Cr(CO)_6 , Mo(CO)_6 , W(CO)_6 , Fe(CO)_5 und Ni(CO)_4 , liegen zwischen 7.96 und 8.28 eV [Lloyd und Schlag, 1969]. Aus der bekannten Formel für Feldionisation (z. B. [Gomer, 1993])

$$I = 4.0 \cdot 10^9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \left(\frac{E_{ion}}{\text{eV}} \right)^4 \quad (4.1)$$

ergeben sich Grenzintensitäten I , ab der Feldionisation einsetzt, die für die Metallcarbonyle zwischen 1.6 und $1.9 \cdot 10^{13} \text{ W cm}^{-2}$ liegen und damit knapp zwei Größenordnungen oberhalb der Intensität, ab der Dissoziation detektierbar ist. Es sei noch angemerkt, dass diese Formel streng nur für atomare Feldionisation gilt, so dass die berechneten Intensitäten für die Metallcarbonyle nur einen Näherungswert darstellen.

Weiterhin musste gezeigt werden, dass die Dissoziation ein reiner Einzelschussprozess ist und nicht eine Summierung mehrerer Laserpulse voraussetzt, bei der z. B. jeder folgende Laserpuls nur ein weiteres Quant in der CO-Schwingung anregt. Um dies zu demonstrieren, wurde gezeigt, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit unabhängig von der Repetitionsrate des Lasers ist. Eine Verringerung der Laser-Repetitionsrate von den standardmäßigen 1 kHz auf 100 Hz, bei entsprechender Verlängerung der Bestrahlungszeit um den Faktor 10 lieferte den gleichen Dissoziationsumsatz (ohne Abbildung). Um die Gültigkeit dieser Argumentation zu belegen, und zu zeigen, dass die Änderung der Repetitionsrate im Bereich von 100 Hz bis 1 kHz relevant ist, muss außerdem demonstriert werden, dass zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen ein wesentlicher Austausch der Moleküle im Fokusvolumen erfolgt. Die Anzahl Z der Kollisionen, die ein Molekül pro Sekunde erfährt, ist gegeben durch [Tinoco et al., 1995]

$$Z = 4\sqrt{\pi} n \sigma^2 \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (4.2)$$

mit n der Anzahldichte, k_B der Boltzmann-Konstante, T der Temperatur, σ dem Durchmesser des Moleküls und m seiner Masse. Die mittlere freie Weglänge l eines Moleküls zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen ist gegeben durch [Tinoco et al., 1995]

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma^2} \quad (4.3)$$

Daraus läßt sich die Distanz berechnen (mittlerer quadratischer Weg), die ein Molekül nach einer Zeit t durch Diffusion zurückgelegt hat [Tinoco et al., 1995]

$$\langle d^2 \rangle^{1/2} = l \sqrt{Z \cdot t} \quad (4.4)$$

Für die Metallcarbonyle ergeben sich unter den gewählten experimentellen Bedingungen Werte von über 1 mm die innerhalb von 1 ms zurückgelegt werden. Bei einer Strahltaile im Fokus von typisch 50 – 100 μm ist damit gewährleistet, dass zwischen zwei aufeinander folgenden Laserpulsen ein nahezu vollständiger Austausch der Moleküle im Fokusvolumen erfolgt. Würde die Dissoziation auf einem kumulativen Effekt mehrerer Laserpulse beruhen, hätte die Verringerung der Repetitionsrate des Lasers um einen Faktor 10 zu einem starken Abfall der Dissoziationswahrscheinlichkeit führen müssen. Da dieses nicht beobachtet wurde, ist gezeigt, dass die Dissoziation auf einem Einzelschussprozess beruht.

4.2.2 Wellenlängenabhängigkeit

Um die resonante Anregung der CO-Streckschwingung zu belegen, wurde am Beispiel des Cr(CO)_6 die Änderung des Dissoziationsumsatzes für verschiedene Zentralwellenlängen der Anregungspulse gemessen. Die Pulsenergien wurden konstant bei $E = 9 \mu\text{J}$ entsprechend $\Phi_{max} = 180 \text{ mJ cm}^{-2}$ gehalten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 aufgeführt.

Dissoziation erfolgt nur mit Anregungspulsen resonant zur fundamentalen CO-Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} . Das mit einem FTIR-Spektrometer gemessene schmalbandige Absorptionsspektrum der T_{1u} -Mode der CO-Streckschwingung ist zum Vergleich in der kleinen Abbildung dargestellt (schwarz). Die spektrale Halbwertsbreite der Mode liegt bei etwa 10 cm^{-1} , während die der Anregungspulse $\Delta\nu_p = 140 \text{ cm}^{-1}$ betrug (graue Kurve).

Bemerkenswert ist die Asymmetrie der Wellenlängenabhängigkeit des Umsatzes. Der Abfall des Umsatzes auf der langwelligen Seite der Fundamentalen von 2000 cm^{-1} erfolgt wesentlich langsamer als auf der kurzwelligen Seite. So wird beispielsweise bei einer Zentralwellenlänge von rund 1900 cm^{-1} noch die Hälfte des maximalen Dissoziationsumsatzes erzielt, während eine entsprechende Blauverschiebung der Zentralwellenlänge um die gleichen 100 cm^{-1} nur noch gut 2 % des

maximalen Umsatzes bewirkt. Diese Beobachtung lässt sich mit der Anharmonizität des Potentials der angeregten CO-Schwingung erklären. Die Anharmonizität ist die Abweichung des Potentials von einem harmonischen Oszillator und bewirkt damit einen Frequenzunterschied zweier aufeinander folgender Einphotonen-Anregungsschritte. Dieser liegt bei den untersuchten Metallcarbonylen bei $10 - 15 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung 4.13). Eine Verschiebung der Anregungswellenlängen zu kleineren Frequenzen im Vergleich zur Fundamentalen bewirkt daher, dass eine höhere Intensität für die letzten rot verschobenen Anregungsschritte der Vibrationsleiter zur Verfügung steht und es daher nur zu einem vergleichsweise kleinen Abfall des Umsatzes kommt. Eine Blauverschiebung der Anregungswellenlänge hat dagegen den gegenteiligen Effekt und bewirkt, dass noch weniger spektrale Intensität für die letzten Stufen der Vibrationsleiter vorhanden ist, was zu einem steilen Abfall der Dissoziationswahrscheinlichkeit führt.

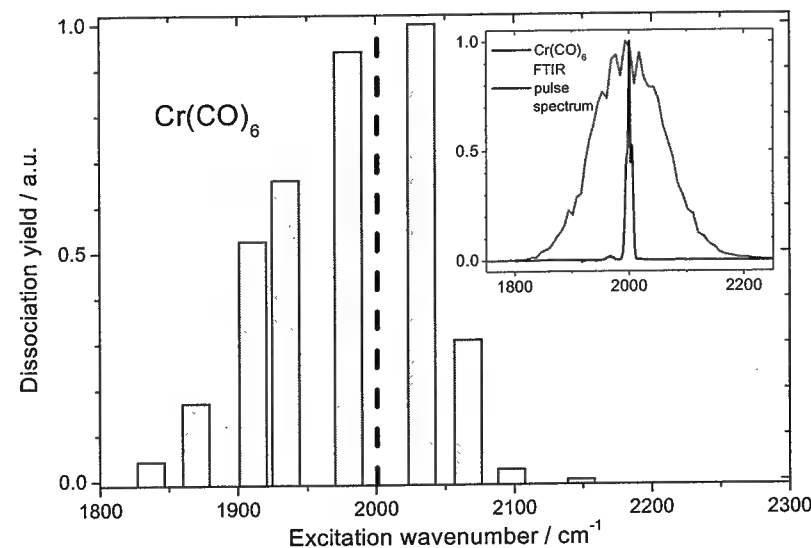


Abbildung 4.5 Abhängigkeit des Dissoziationsumsatzes von der Zentralwellenlänge der Anregungspulse am Beispiel des $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Dissoziation erfolgt nur bei Anregungspulsen resonant mit der CO-Streckschwingung bei 2000 cm^{-1} (gestrichelte Linie). Die eingefügte Abbildung zeigt das mit einem FTIR-Spektrometer gemessene Absorptionsspektrum der CO-Schwingung (schwarz) und im Vergleich dazu das breite Spektrum eines Anregungspulses (grau).

Die Anharmonizität der angeregten CO-Streckschwingung ist besonders bei der Anregung mit gechirpten Pulsen von großer Bedeutung (vgl. Kapitel 4.3).

4.2.3 Desaktivierung durch Stöße

Um einen Hinweis auf die Zeitskala der Dissoziation der Metallcarbonyle zu bekommen, wurde die Desaktivierung der angeregten Moleküle durch Stöße mit molekularen Stickstoff als

Puffergas untersucht. Die Anzahl der Stöße Z , die ein Metallcarbonyl-Molekül pro Sekunde mit Stickstoff-Molekülen erfährt, ist gegeben durch [Yardley, 1980] (vgl. auch Gleichung 4.2)

$$Z = \sigma_{AB}^2 p \sqrt{\frac{8\pi}{\mu k_B T}} \quad (4.5)$$

Hierbei ist p der Partialdruck des Puffergases, $\mu = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ die reduzierte Masse der kollidierenden Moleküle A und B , k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und σ_{AB} der Kollisionsdurchmesser der Moleküle, für den üblicherweise das Mittel der beiden Moleküldurchmesser genommen wird [Yardley, 1980]. Die Experimente wurden am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durchgeführt. Mit $m_{\text{Fe}(\text{CO})_5} = 195.9 \text{ u}$, $m_{\text{N}_2} = 28.0 \text{ u}$, $\sigma_{\text{Fe}(\text{CO})_5} \approx 8 \text{ \AA}$ und $\sigma_{\text{N}_2} = 3.7 \text{ \AA}$ [Yardley, 1980] ergibt sich für die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen τ

$$\tau = \frac{1}{Z} \approx 75 \text{ ps} \frac{1}{p / \text{bar}} \quad (4.6)$$

Die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Moleküle, die durch die Anregung der Vibrationsleiter über eine für die Dissoziation hinreichende Energie ($167.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechend $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ pro Molekül) verfügen, müssen mindestens sieben Quanten in der CO-Streckschwingung absorbiert haben. Die Anzahl an Stößen, die diese hoch angeregten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Moleküle durchschnittlich benötigen, um ein CO-Schwingungsquant abzugeben, ist nicht genau bekannt. Als Puffergas wurde N_2 gewählt, dessen Schwingungsfrequenz von 2359 cm^{-1} [Huber und Herzberg, 1979] sich nur um wenig mehr als $k_B T$ von der des CO unterscheidet. Da es sich folglich um näherungsweise resonante Stöße handelt, wird ein kollisionsinduzierter Transfer an Schwingungsenergie erleichtert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die hoch angeregten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Moleküle bereits durch verhältnismäßig wenige Stöße so viel Energie verlieren, dass sie nicht mehr die nötige Energie zur Dissoziation besitzen.

Die experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit des Dissoziationsumsatzes U vom Partialdruck p des Puffergases sind in Abbildung 4.6 dargestellt. In Teil A der Abbildung wurde der Umsatz U in Abhängigkeit vom Partialdruck des Stickstoffs auf den Umsatz U_0 ohne Puffergas normiert. Beachtenswert ist, dass bereits ein geringer Partialdruck von 100 mbar (entsprechend einer Stoßzeit τ von rund 750 ps nach Gleichung 4.6) zu einer deutlichen Abnahme der Dissoziationsausbeute auf gut 60% des Maximalwerts führt, während ein hoher Druck von 2 bar (entsprechend einer Stoßzeit von rund 37 ps) immer noch einen Umsatz von 40% des Maximalwerts bewirkt.

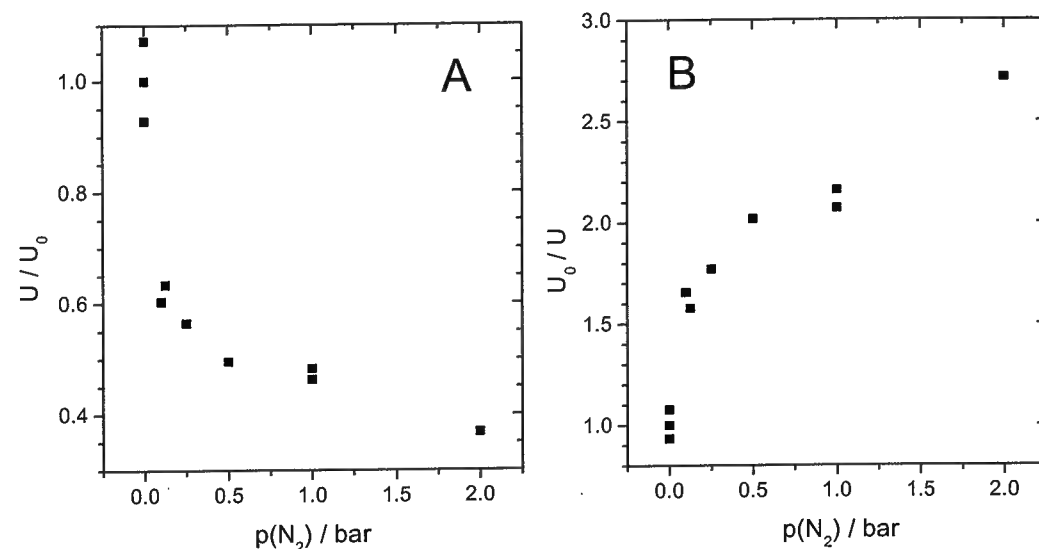
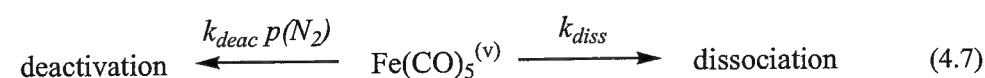


Abbildung 4.6 Die Desaktivierung der Dissoziation von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch Stöße mit Stickstoff als Puffergas. A: Der Umsatz U in Abhängigkeit vom Partialdruck des N_2 wurde auf den Umsatz U_0 ohne Puffergas normiert. Experimentelle Daten von zwei Messtagen sind dargestellt. B: Die reziproke Darstellung $U_0/U = 1 + k_{\text{deac}}/k_{\text{diss}} \cdot p(\text{N}_2)$. Siehe Text für Details.

Eine andere Darstellung verdeutlicht diese Beobachtung. In Anwesenheit des Puffergases treten zwei konkurrierende Prozesse auf, denen ein hochangeregtes Eisenpentacarbonyl-Molekül, $\text{Fe}(\text{CO})_5^{(v)}$, folgen kann: zum einen die Dissoziation, gegeben durch die Dissoziationsrate k_{diss} , und zum anderen die Desaktivierung durch Stöße, welche proportional zum Druck des Puffergases ist. Letztere ist gegeben durch die Rate $k_{\text{deac}} p(\text{N}_2)$.



Der relative Anteil der Moleküle, die dissoziieren, U / U_0 , ist demnach gegeben durch die Beziehung

$$\frac{U}{U_0} = \frac{k_{\text{diss}}}{k_{\text{diss}} + k_{\text{deac}} p(\text{N}_2)} \quad (4.8)$$

Die reziproke Darstellung U_0 / U lässt eine lineare Abhängigkeit mit dem Druck p erwarten.

$$\frac{U_0}{U} = 1 + \frac{k_{\text{deac}}}{k_{\text{diss}}} p(\text{N}_2) \quad (4.9)$$

Aus der Abbildung 4.6 B wird offensichtlich, dass wider Erwarten keine lineare Abhängigkeit vorliegt. Für kleine Drücke und entsprechend lange Stoßzeiten ist $k_{\text{deac}}/k_{\text{diss}}$ deutlich größer als für große Drücke und kurze Stoßzeiten.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Moleküle auf der Vibrationsleiter verschieden hoch angeregt werden und daher mit unterschiedlichen Raten dissoziieren. Die Moleküle, die bis auf $v = 7$ angeregt sind und damit gerade über die minimal notwendige Energie zur Dissoziation verfügen, brauchen verhältnismäßig lange für den Dissoziationsprozess ($k_{\text{deac}}/k_{\text{diss}}$ ist groß) und lassen sich bereits durch einen geringen Druck an Puffergas mit entsprechend langer Stoßzeit desaktivieren. Andererseits gibt es einen Teil der Moleküle, die bis auf $v = 8$ oder noch höher angeregt sind. Durch ihre deutlich höhere Überschussenergie oberhalb der Dissoziationsschwelle, ist ihre Dissoziationsrate deutlich größer ($k_{\text{deac}}/k_{\text{diss}}$ klein) und sie können selbst bei einem hohen Druck an Puffergas mit entsprechend kurzer Stoßzeit noch zu einem großen Teil dissoziieren. Aus den entsprechenden Stoßzeiten folgt nach dieser Annahme, dass die Moleküle in $v = 7$ auf einer Zeitskala nicht kürzer als Nanosekunden dissoziieren, während für höher angeregte Moleküle die Zeitskala einer Dissoziation nicht unter 100 ps liegt. Da die genaue Anzahl der zur Desaktivierung notwendigen Stöße unbekannt ist, können diese Zeitangaben jedoch auch deutlich höher liegen.

4.2.4 Absorptionsmessungen

Zur Anwendung des in Abschnitt 2.2 vorgestellten theoretischen Modells auf die Dissoziationsexperimente der Metallcarbonyle werden unter anderem Aussagen über deren Absorptionsverhalten benötigt. Deshalb wurde in Absorptionsmessungen die mittlere Anzahl der absorbierten Photonen pro Molekül q in Abhängigkeit von der Energiedichte Φ bestimmt. Die Wellenlänge war resonant mit der jeweiligen CO-Streckschwingung der untersuchten Metallcarbonyle. Der (Multiphotonen-)Absorptionsquerschnitt σ ist durch folgende Gleichung definiert

$$q = \sigma \frac{\Phi}{h\nu} \quad (4.10)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum und ν die Frequenz der eingestrahlten Photonen. σ ist im Allgemeinen von Φ abhängig. Um eine konstante Energiedichte in der Zelle zu gewährleisten, wurden die Absorptionsmessungen in einem mit einer langbrennweitigen Linse kollimierten Strahl durchgeführt. Dadurch war die maximal erreichbare Energiedichte Φ auf Werte unter 4 mJ cm^{-2} begrenzt. In Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Anzahl absorbierten Photonen q proportional zur Energiedichte Φ , also σ unabhängig von Φ , ist. Der Absorptionsquerschnitt wurde zu $\sigma = (2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ bestimmt.

Messungen, die bei verschiedenen Drücken durchgeführt wurden, lieferten den gleichen Absorptionsquerschnitt (ohne Abbildung).

Die gemessenen Werte der Absorptionsquerschnitte für die anderen Metallcarbonyle werden im folgenden Abschnitt 4.2.5 gegenübergestellt. In allen Fällen ergab sich eine Proportionalität der Anzahl der absorbierten Photonen q zur eingestrahlten Energiedichte, d. h. die Moleküle verhalten sich als lineare Absorber. Im Bezug auf das in Abschnitt 2.2 vorgestellte analytische Modell bedeutet dies, dass der Parameter m in Gleichung (2.19) und (2.20) in allen Dissoziationsexperimenten gleich 1 ist.

Aus den oben genannten Gründen sind die Messungen von q auf kleine Energiedichten unterhalb von 4 mJ cm^{-2} beschränkt. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Proportionalität von q zur Energiedichte Φ auch für größere Energiedichten erhalten bleibt. Unterstützt wird diese Behauptung durch Experimente von Au et al., die mit Nanosekundenpulsen die Proportionalität von q zur Energiedichte Φ bis hinauf zu Werten von $q \approx 20$ Photonen pro Molekül gemessen haben [Au et al., 1984].

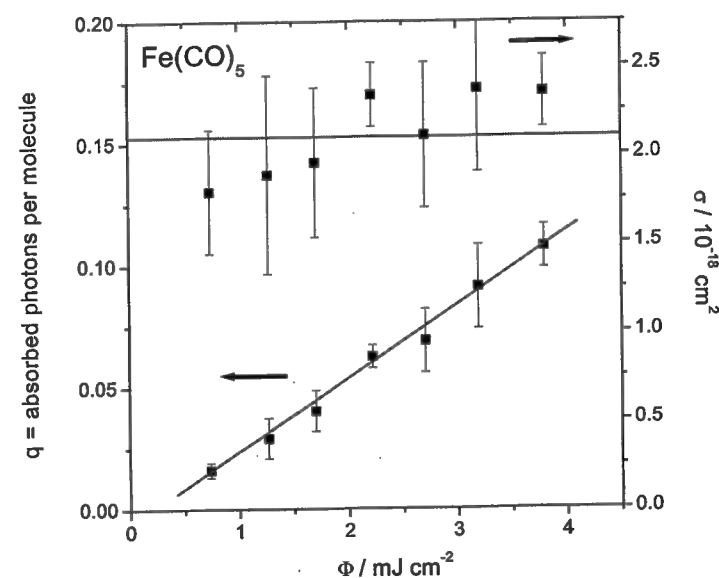


Abbildung 4.7 Die mittlere Anzahl absorbierten Photonen q pro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Molekül und der entsprechende Absorptionsquerschnitt σ bei $\lambda = 4950 \text{ nm}$ für verschiedene Energiedichten Φ . Der Druck des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gases betrug $p = 24 \text{ Pa}$ und die Länge der Zelle $l = 50 \text{ mm}$.

4.2.5 Vergleich der Metallcarbonyle

Im Folgenden soll ein Vergleich der Dissoziationsumsätze U der untersuchten Metallcarbonyle gegeben werden und diese mit Moleküleigenschaften wie den gemessenen Absorptionsquerschnitten und den Dissoziationsenergien in Zusammenhang gebracht werden.

Der Umsatz U wurde in allen Fällen bei einer Pulsenergie von $E = 15 \text{ }\mu\text{J}$ entsprechend einer maximalen Energiedichte im Fokus von $\Phi_{\text{max}} = 300 \text{ mJ cm}^{-2}$ gemessen und auf den maximalen Wert normiert. Zur Bestimmung des schmalbandigen Einphotonen-Absorptionsquerschnitts σ_{FTIR} wurde das Absorptionsspektrum im FTIR-Spektrometer gemessen und die maximale Extinktion der CO-Streckschwingungsbande in den Absorptionsquerschnitt umgerechnet gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (z. B. [Bergmann und Schäfer, 1993])

$$\frac{I}{I_0} = T = \exp(-n\sigma d). \quad (4.11)$$

Hierbei ist I/I_0 das Verhältnis von transmittierter Intensität zum Vergleichswert bei evakuierter Zelle, T die entsprechende Transmission, n die Anzahldichte des Metallcarbonylgases und d die Weglänge durch die Zelle (vgl. auch Formel 3.3). Der Multiphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{mult} wurde für alle Metallcarbonyle mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen Technik der Absorptionsmessungen in einem kollimierten Strahlenbündel der IR-Femtosekundenlaserpulse gemessen. Die Dissoziationsenergien der Metall-Kohlenstoff-Bindung sind den Arbeiten von Lewis et al. und Stevens et al. entnommen [Lewis et al., 1984; Stevens et al., 1982].

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.8 aufgeführt.

	$U / \text{a.u.}$	$\sigma_{\text{FTIR}} / \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{mult}} / \text{cm}^2$	$E_{\text{diss}} / \text{hc cm}^{-1}$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1.00	$9.1 \cdot 10^{-17}$	$3.1 \cdot 10^{-18}$	12 300
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	0.61	$9.7 \cdot 10^{-17}$	$2.4 \cdot 10^{-18}$	13 600
$\text{W}(\text{CO})_6$	0.77	$8.3 \cdot 10^{-17}$	$2.9 \cdot 10^{-18}$	14 600
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0.71	$3.0 \cdot 10^{-17}$	$2.1 \cdot 10^{-18}$	14 000
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0.06	$3.1 \cdot 10^{-17}$	$1.1 \cdot 10^{-18}$	8700

Abbildung 4.8 Vergleich des normierten Dissoziationsumsatzes U , des Einphotonen-Absorptionsquerschnitts σ_{FTIR} , des Multiphotonen-Absorptionsquerschnitts σ_{mult} und der Dissoziationsenergie E_{diss} für die untersuchten Metallcarbonyle. Der Umsatz U wurde bei einer Pulsenergie von $E = 15 \text{ }\mu\text{J}$ entsprechend $\Phi_{\text{max}} = 300 \text{ mJ cm}^{-2}$ gemessen. Der schmalbandige Einphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{FTIR} wurde in einem FTIR-Spektrometer gemessen und der Multiphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{mult} mit der in Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Technik bestimmt.

Die Dissoziationsumsätze der drei Hexacarbonyle und des Eisenpentacarbonyls sind verhältnismäßig ähnlich, während das Nickeltetracarbonyl eine Größenordnung unter den anderen Metallcarbonylen liegt. Die Einphotonen- und Multiphotonen-Absorptionsquerschnitte, σ_{FTIR} und

σ_{mult} , unterscheiden sich bei allen Metallcarbonylen um jeweils mehr als eine Größenordnung. Dies liegt im Wesentlichen darin begründet, dass die Femtosekundenpulse spektral um ein Vielfaches breiter sind als die Absorptionsbanden der CO-Streckschwingung. Dieses wird in der eingefügten Abbildung in 4.5 am Beispiel des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ersichtlich. Das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte $\sigma_{FTIR} / \sigma_{mult}$ entspricht daher in erster Näherung dem Verhältnis der Bandbreiten der CO-Schwingungen zu der der Femtosekunden-Laserpulse. Die Moleküle scheinen im Wesentlichen nur den resonanten Teil des Laserspektrums für den Anregungsprozess zu verwenden.

Betrachtet man zunächst nur die ersten vier Metallcarbonyle, die über vergleichbare Dissoziationsenergien E_{diss} verfügen (entsprechend benötigen alle die Absorption von 7 – 8 Quanten zur Dissoziation), so erstaunt es, dass das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ trotz des um einen Faktor 3 geringeren, schmalbandigen Absorptionsquerschnitts σ_{FTIR} einen vergleichbaren Umsatz wie die drei Hexacarbonyle erzielt. Die Erklärung hierfür ist, dass das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ über ein wesentlich breiteres Absorptionsspektrum der CO-Streckschwingung verfügt als die Hexacarbonyle. Während die Hexacarbonyle nur über eine schmale Absorptionsbande verfügen (T_{1u} -Mode, dreifach entartet), erstreckt sich das Absorptionsspektrum des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ über zwei benachbarte Absorptionsbanden: die äquatoriale E' -Mode (doppelt entartet, Maximum bei 2013 cm^{-1}) und die axiale A_2'' -Mode (nicht entartet, Maximum bei 2034 cm^{-1}). Beispiele für die Absorptionsspektren sind das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Abbildung 4.5 und das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Abbildung 4.4. Der Multiphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{mult} ist daher wesentlich aussagekräftiger bezüglich des Anregungsverhaltens mit Femtosekundenpulsen als der Einphotonen-Absorptionsquerschnitt. Breite und Stärke der Absorptionsbanden sowie Effekte durch Anharmonizität des Potenzials bei der Anregung der Vibrationsleiter werden hierbei berücksichtigt. In der Tat ist der beim $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gemessene Wert für σ_{mult} vergleichbar mit den Hexacarbonylen.

Nickeltetracarbonyl unterscheidet sich von den anderen Verbindungen durch seinen deutlich geringeren Dissoziationsumsatz U , der im Gegensatz zu seiner wesentlich kleineren Dissoziationsenergie E_{diss} steht, die nur entsprechend 5 Quanten zur Dissoziation benötigt. Während der Einphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{FTIR} dem des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gleicht, liegt jedoch beim $\text{Ni}(\text{CO})_4$ wie bei den Hexacarbonylen nur eine schmale Absorptionsbande vor (T_2 -Mode, dreifach entartet, Maximum bei 2058 cm^{-1} , ohne Abbildung). Im Gegensatz zum $\text{Fe}(\text{CO})_5$, das seinen vergleichsweise kleinen Absorptionsquerschnitt σ_{FTIR} durch seine breite Absorptionsbande kompensieren kann, liegt der Multiphotonen-Absorptionsquerschnitt σ_{mult} beim $\text{Ni}(\text{CO})_4$ deutlich niedriger als bei allen anderen untersuchten Metallcarbonylen. Dieses bewirkt zum Teil den geringen Umsatz U , der über eine Größenordnung unter den der anderen Metallcarbonyle liegt. Allerdings zeigen sich in Anbetracht der wesentlich niedrigeren Dissoziationsenergie des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vermutlich noch andere Effekte für dessen geringen Umsatz verantwortlich. In diesem Zusammenhang ist die ebenfalls beobachtete Dissoziation von Cobalttricarboxylnitrosyl, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, unter Abspaltung eines CO

bemerkenswert, da dieses eine vergleichbare Molekülstruktur und einen vergleichbaren Absorptionsquerschnitt wie das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ besitzt. Bei Pulsenergien von $E \approx 10 \text{ } \mu\text{J}$ weist $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ einen über Faktor 10 größeren Dissoziationsumsatz als $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf (ohne Abbildung). Über die Art der Effekte, die den geringen Dissoziationsumsatz des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bewirken, kann nur spekuliert werden, so wäre z. B. durch eine andere Linienstruktur bei höher angeregten Vibrationsniveaus eine daraus resultierende geringere Übergangswahrscheinlichkeit für die letzten Anregungsschritte denkbar.

4.2.6 Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation

Die Abhängigkeit des Dissoziationsumsatzes U von der eingestrahlten Energiedichte Φ wurde für Chromhexacarbonyl und Eisenpentacarbonyl gemessen. Vor jeder Messung wurde der IR-Fokus mit der in Abbildung 3.6 vorgestellten Apparatur ausgemessen, um die Strahltaile w_0 und die Größe des Fokusvolumens V_{focal} zu bestimmen. Die Grad der Dissoziation wurde quantitativ über die Abnahme der Transmission im FTIR-Spektrometer gemessen und nach Gleichung (2.14) der Umsatz U berechnet. Durch Multiplikation von U mit der Anzahlichte des Metallcarbonylgases ergibt sich die Anzahl der pro Laserpuls dissoziierten Moleküle N_{diss} (vgl. Abschnitt 2.2). Üblicherweise wurde in allen Darstellungen der Umsatz U durch das gemessene Fokusvolumen V_{focal} geteilt, um eine vergleichbare Größe zu erhalten, die unabhängig von der Fokussierung des Lasers ist.

In Abbildung 4.9 sind der normierte Dissoziationsumsatz U / V_{focal} sowie die Anzahl der dissoziierten Moleküle pro Laserpuls N_{diss} am Beispiel des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ doppellogarithmisch gegenüber der maximalen Energiedichte im Fokus Φ_{max} aufgetragen. Die Anregung erfolgte mit Femtosekundenlaserpulsen mit einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 4950 \text{ nm}$, resonant mit der CO-Streckschwingungsbande im $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die eingestrahlte Pulsenergie wurde mit dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen, goldbeschichteten Gradientenfilter variiert.

Die Dissoziation U , und folglich auch die Dissoziationswahrscheinlichkeit P_{diss} , sind steile Funktionen der Energiedichte. Eine lineare Näherung der Intensitätsabhängigkeit in der doppellogarithmischen Auftragung ergibt eine Steigung von 6.6 ± 0.2 . Im vorliegenden Fall gilt für alle Energiedichten $U / V_{focal} \ll 1$, d. h. die Dissoziation ist auf das fokale Volumen begrenzt.

Bei dieser Messung wurde ein Bereich geringer Intensität überdeckt, in dem keine Sättigung der Dissoziation im Fokusvolumen erfolgt. In diesem Fall kann aus der gemessenen Steigung von 6.6 ± 0.2 direkt die Ordnung des Prozesses gefolgert werden: Die Steigung lässt auf eine notwendige Zahl von 7 absorbierten Quanten in der CO-Streckschwingung schließen, was in Übereinstimmung mit der Dissoziationsenergie des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ von $14\,000 \text{ cm}^{-1}$ ist.

Durch Fokussierung mit Linsen unterschiedlicher Brennweite war es möglich, einen größeren Intensitätsbereich zu überdecken. Bei der in Abbildung 4.9 dargestellten Messung wurde ausschließlich eine Linse mit einer Brennweite von $f = 100 \text{ mm}$ verwendet, mit der sich Energie-

dichten bis zu 70 mJ cm^{-2} erzielen ließen. Durch härtere Fokussierung mit einer $f = 50 \text{ mm}$ Linse wurden maximale Energiedichten bis zu 300 mJ cm^{-2} erreicht. Die entsprechenden Dissoziationskurven von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ für den gesamten gemessenen Intensitätsbereich werden im folgenden Abschnitt vorgestellt, wo sie den theoretischen Kurven des analytischen Modells gegenübergestellt werden.

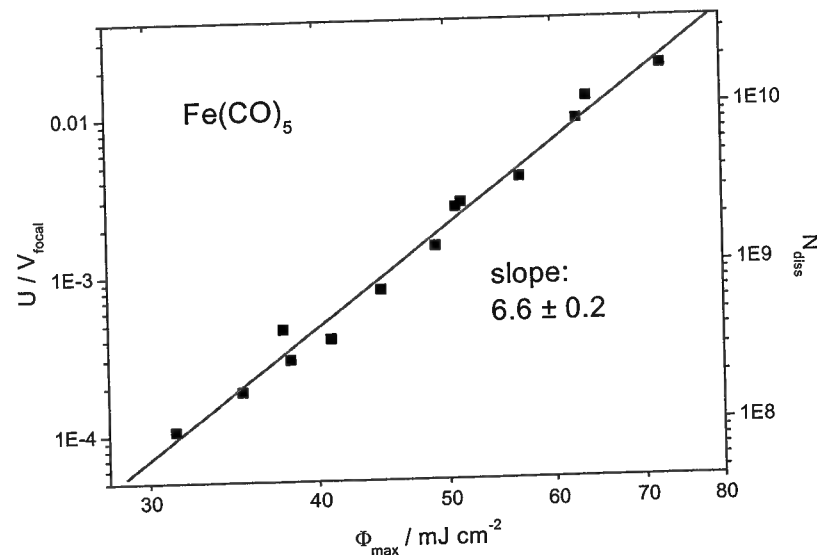


Abbildung 4.9 Doppellogarithmische Auftragung des Dissoziationsumsatzes U und der entsprechenden Anzahl dissoziierter Moleküle pro Laserpuls N_{diss} für $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gegenüber der maximalen Energiedichte im Fokus Φ_{max} . Der Umsatz U wurde auf die Größe des Fokusvolumens V_{focal} normiert. Eine lineare Näherung der Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation ergibt eine Steigung von 6.6 ± 0.2 .

4.2.7 Vergleich mit analytischem Modell

Die gemessenen Kurven für die Abhängigkeit des Dissoziationsumsatzes U von der maximalen Energiedichte im Fokus Φ_{max} sollen im Folgenden mit dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten analytischen Modell verglichen werden. Bei bekannter Intensitätsverteilung im fokussierten Strahlenbündel und durch Gleichung (2.17) gegebene Dissoziationswahrscheinlichkeit P_{diss} lässt sich mit diesem Modell der Umsatz U nach Gleichung (2.15) berechnen.

$$U = \int_{V_{\text{cell}}} P_{\text{diss}}(\Phi) dV$$

$$P_{\text{diss}}(\Phi) = e_{n-1}\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right) \exp\left(-\frac{\Phi_0}{\Phi}\right) \quad (4.12)$$

$$e_n(x) = 1 + x + x^2/2 + \dots + x^n/n!$$

Das Modell hat zwei freie Parameter: Φ_0^* , ein Grenzwert für die Energiedichte nach Gleichung (2.18), und $n = s \cdot m$, mit s der Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls und m gegeben durch Gleichung (2.20). Die in Abschnitt 4.2.4 vorgestellten Absorptionsmessungen zeigen, dass die mittlere Anzahl der absorbierten Photonen pro Molekül q proportional zur Energiedichte Φ ist, so dass folgt: $m = 1$. Im Folgenden gilt daher, dass der Parameter n gleich der Zahl der Freiheitsgrade s ist, die an dem Anregungsprozess beteiligt sind.

In Abbildung 4.10 sind die berechneten Kurven des Umsatzes U in Abhängigkeit von der Energiedichte für verschiedene Parameter n in einem doppellogarithmischen Graphen aufgetragen. Außerdem zeigt die Abbildung die experimentellen Ergebnisse des Dissoziationsumsatzes für $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Der Umsatz U wurde auf das Fokusvolumen V_{focal} normiert und die maximale Energiedichte im Fokus durch Φ_0^* geteilt.

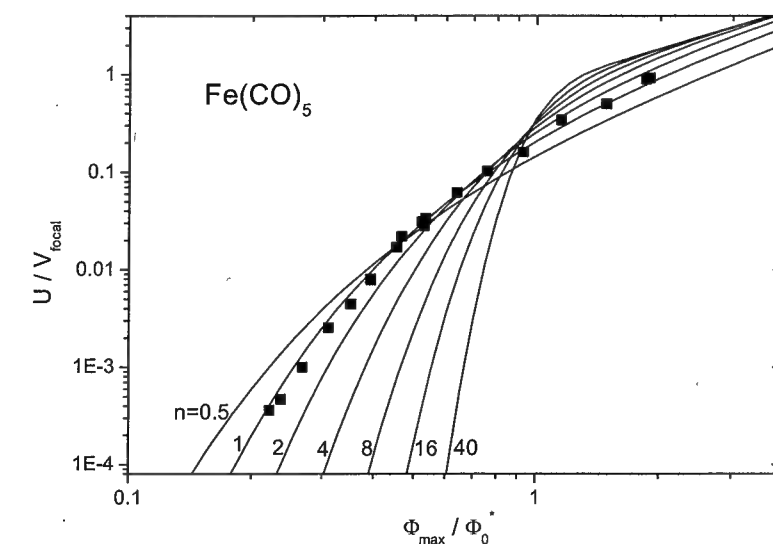


Abbildung 4.10 Theoretische Kurven des Umsatzes $U(\Phi_{\text{max}})$ berechnet nach dem analytischen Modell gemäß Gleichungen (2.15) und (2.17) für verschiedene Parameter n (vergleiche Abbildung 2.2). Außerdem sind in der doppellogarithmischen Auftragung die experimentellen Werte des Dissoziationsumsatzes von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dargestellt. Der Umsatz U wurde auf die Größe des Fokusvolumens V_{focal} normiert und Φ_{max} , die maximale Energiedichte im Fokus, auf Φ_0^* gemäß Gleichung (2.18).

Eine Näherung der experimentellen Daten an das analytische Modell nach der Methode der kleinsten Quadrate liefert als Bestwert das Ergebnis $n = 1.17$ und $\Phi_0^* = 121 \text{ mJ cm}^{-2}$ entsprechend $\Phi_0 = 166 \text{ mJ cm}^{-2}$ nach Gleichung (2.18). Abbildung 4.11 zeigt eine logarithmische Darstellung der entsprechenden Abweichung χ^2 gemäß der Gleichung [Press et al., 2002]

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{U_i^{\text{exp}} - U^{\text{theo}}(\Phi_{\text{max},i}; \Phi_0^*, n)}{\sigma_i^{\text{exp}}} \right]^2. \quad (4.13)$$

Hierbei sind U_i^{exp} die experimentellen Werte des Umsatzes, U^{theo} die theoretischen Kurven nach dem analytischen Modell berechnet für die maximale Energiedichte im Fokus $\Phi_{\text{max},i}$ mit den Parametern Φ_0^* und n sowie σ_i^{exp} die Standardabweichung der experimentellen Werte.

Lage und Ausdehnung des Minimums (weiß) legen nahe, dass die Parameter im Bereich von $n \approx 1 - 2$ und $\Phi_0 \approx 150 - 300 \text{ mJ cm}^{-2}$ liegen. Damit liegt die Anzahl der Freiheitsgrade s , die am Anregungsprozess teilnehmen, bei $s \approx 1 - 2$.

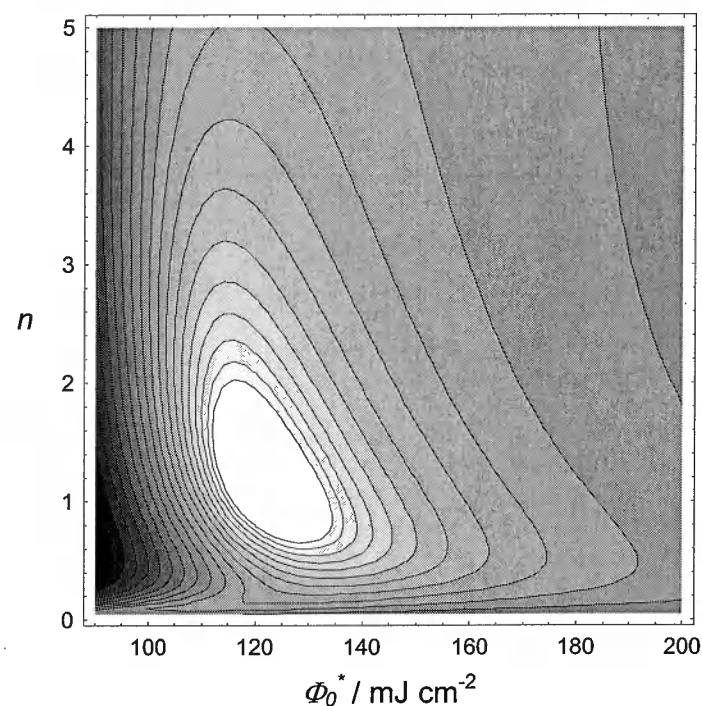


Abbildung 4.11 Logarithmische Darstellung der Abweichung χ^2 (gemäß Gleichung 4.12) der experimentellen Werte des Dissoziationsumsatzes U von den theoretischen Werten des analytischen Modells. Die beiden Parameter des Modells wurden im Bereich von $0 < n < 5$ und $90 < \Phi_0^* / \text{mJ cm}^{-2} < 200$ variiert. Weiß sind die Bereiche minimalen χ^2 und schwarz Bereiche maximalen χ^2 .

In Abbildung 4.12 sind die entsprechenden Umsatzdaten für die Dissoziationsexperimente am $\text{Cr}(\text{CO})_6$ gezeigt. Eine Näherung der experimentellen Ergebnisse an das analytische Modell liefert vergleichbare Werte wie beim $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Methode der kleinsten Quadrate liefert als Bestwert das Ergebnis $n = 0.98$ und $\Phi_0^* = 82 \text{ mJ cm}^{-2}$ entsprechend $\Phi_0 = 97 \text{ mJ cm}^{-2}$ nach Gleichung (2.18). Auch im Falle des $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden daher ähnliche Parameter nahegelegt: Die

Werte liegen im Bereich von $n \approx 1 - 2$ und $\Phi_0 \approx 100 - 200 \text{ mJ cm}^{-2}$. Die Anzahl der Freiheitsgrade s , die am Anregungsprozess teilnehmen, liegt ebenfalls bei $s \approx 1 - 2$.

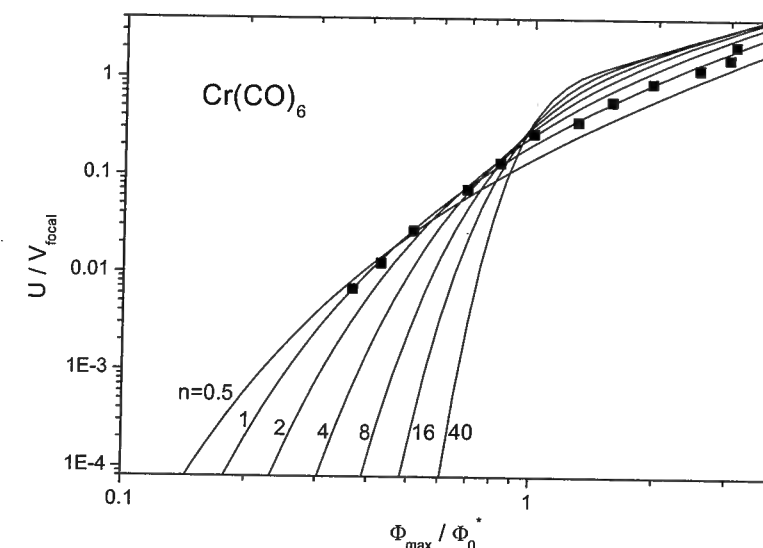


Abbildung 4.12 Theoretische Kurven des Umsatzes $U(\Phi_{\text{max}})$ berechnet nach dem analytischen Modell gemäß Gleichungen (2.15) und (2.17) für verschiedene Parameter n und experimentellen Werte des Dissoziationsumsatzes von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einer doppellogarithmischen Auftragung. Der Umsatz U wurde auf die Größe des Fokusvolumens V_{focal} normiert und Φ_{max} die maximale Energiedichte im Fokus, auf Φ_0^* .

Trotz der guten Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit dem analytischen Modell ist von einer genaueren Aussage über die Anzahl der teilnehmenden Freiheitsgrade abzuraten. In Anbetracht der Näherungen, die dieses Modell beinhaltet (vgl. Abschnitt 2.2), sind keine exakten Aussagen möglich. So ist z. B. keine Aussage darüber möglich, ob nur eine oder beide der im Spektralbereich der Anregungspulse liegenden CO-Streckschwingungen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (äquatoriale E' -Mode und axiale A_2'' -Mode) am Anregungsprozess teilnehmen. Die wesentliche Aussage dieses Vergleichs zwischen Experiment und Modell ist, dass die Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade s eines Moleküls sehr klein ist und keinesfalls ein Großteil der Moden des Moleküls am Anregungsprozess teilnimmt. Zum Vergleich: das 11-atomige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Molekül besitzt eine Gesamtzahl von $3N - 6 = 27$ Schwingungsmoden und das 13-atomige $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Molekül 33 Schwingungsfreiheitsgrade. Die Messungen legen daher nahe, dass die Anregung über das Klettern der Vibrationsleiter im Rahmen der Aussagekraft des Modells selektiv ist und auf die Anregungs-mode beschränkt bleibt.

4.3 Chirpkontrollierte Dissoziation

Die in Abschnitt 4.2.2 diskutierte Asymmetrie in der Wellenlängenabhängigkeit der Dissoziation hat bereits die Bedeutung der Anharmonizität des Potenzials für den Anregungsprozess aufgezeigt. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass durch Anregung mit phasenmodulierten Pulsen eine Kontrolle des Anregungsprozesses ermöglicht wird.

Bei den bisherigen Experimenten erfolgte die Anregung der CO-Streckschwingung der Metallcarbonyle ausschließlich über bandbreitebegrenzte Pulse, so wie sie in der DFG-Mischeinheit generiert wurden. Die Autokorrelationsbreite τ_{ac} (FWHM) lag typisch bei 160 fs (vgl. Abbildung 3.4), was nach Gleichung (3.1) einer Pulsbreite τ_p (FWHM) von gut 110 fs entspricht. Mit einer typischen spektralen Bandbreite $\Delta\nu_p$ von 140 cm^{-1} (siehe z. B. Abbildung 4.5) ergibt sich nach Formel (2.3) ein weitgehend Fourier-limitierter Anregungspuls.

Die Anregung der Vibrationsleiter dieser Schwingung erfolgte jedoch keineswegs in einem harmonischen Potenzial. Die CO-Streckschwingung lässt sich genauer durch ein anharmonisches Potenzial darstellen, wie es beispielsweise durch ein Morse-Potenzial beschrieben wird, dessen Energieniveaus E_n durch folgende Gleichung gegeben sind [Mills, 1987]

$$\frac{E_n}{h} = \nu_n = \nu_m \left(n + \frac{1}{2} \right) - x_m \left(n + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (4.14)$$

Hierbei ist ν_n die der Energie E_n entsprechenden Frequenz, h das Plancksche Wirkungsquantum, ν_m die Grundfrequenz des Morse-Potenzials und x_m die Anharmonizitätskonstante. Man beachte, dass sich ν_m von der Frequenz der Fundamental $\nu_{1 \leftarrow 0}$ unterscheidet; es gilt $\nu_{1 \leftarrow 0} = \nu_m - 2x_m$.

Bei Anregung der Vibrationsleiter nehmen die Frequenzen für den Übergang zweier aufeinander folgender Niveaus $\nu_{n+1 \leftarrow n}$ jeweils um einen konstanten Betrag $\Delta = 2x_m$ ab. Die Anharmonizitätskonstanten x_m lassen sich durch Frequenzmessungen von Obertönen, $\nu_{n \leftarrow 0}$ (mit $n = 2, 3, \dots$), und deren Vergleich mit der Fundamental $\nu_{1 \leftarrow 0}$ berechnen. In Abbildung 4.13 sind für die CO-Streckschwingung der untersuchten Metallcarbonyle experimentell bestimmte Werte für $\Delta = 2x_m$ aufgeführt.

Das Absorptionsmaximum der Fundamental der entsprechenden Schwingung ist durch $\nu_{1 \leftarrow 0}$ gegeben, wobei sich dieses auf die Frequenz der Fundamental in Gasphase bezieht; in kondensierter Phase sind die Übergangsfrequenzen geringfügig niedriger. Die Messungen der Anharmonizitätskonstanten von den Hexacarbonylen wurden in flüssiger Phase durchgeführt und die übrigen in Gasphase. In allen Fällen liegt die gemessene Anharmonizität bei Werten von $\Delta = 10 -$

15 cm^{-1} . Dies bedeutet, dass beispielsweise beim $\text{Cr}(\text{CO})_6$ die Frequenzverschiebung des letzten nötigen Anregungsschritts über die Dissoziationsschwelle $\nu_{7 \leftarrow 6}$ im Vergleich zur Fundamental $\nu_{1 \leftarrow 0}$ etwa 80 cm^{-1} beträgt ($6 \cdot 13\text{ cm}^{-1}$). Dieser Frequenzbereich wird von der spektralen Halbwertsbreite $\Delta\nu_p$ der Anregungspulse von etwa 140 cm^{-1} noch überdeckt, so dass für alle Anregungsschritte der Vibrationsleiter resonant spektrale Intensität zur Verfügung steht. Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, führt eine Rotverschiebung der Anregungspulse von der Fundamental zu einem deutlich langsameren Abfall des Dissoziationsumsatzes als eine Blauverschiebung, da sich auf Grund der Anharmonizität die spektrale Intensität für die letzten Anregungsschritte auf der Vibrationsleiter in beiden Fällen unterschiedlich stark verändert.

	Mode	$\nu_{1 \leftarrow 0} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta = 2x_m / \text{cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	T_{1u}	2000	12 - 14 (liq)	[Smith und Jones, 1966]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	T_{1u}	2003	12 - 14 (liq)	[Smith und Jones, 1966]
$\text{W}(\text{CO})_6$	T_{1u}	1998	10 - 12 (liq)	[Smith und Jones, 1966]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	E'	2013	11 (gas)	[Jones et al., 1972]
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	A_2''	2034	13 (gas)	[Jones et al., 1972]
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	T_2	2058	15 (gas)	[Jones, 1967; Jones et al., 1968]

Abbildung 4.13 Experimentell bestimmte Werte für die Anharmonizitätsverschiebung $\Delta = 2x_m$ von der CO-Streckschwingung der untersuchten Metallcarbonyle. Die Frequenz der Fundamental der entsprechenden Schwingung ist durch $\nu_{1 \leftarrow 0}$ gegeben, wobei sich alle aufgeführten Frequenzen auf das Absorptionsmaximum der Fundamental in Gasphase beziehen.

Das Morse-Potenzial ist durch die folgende analytische Funktion gegeben [z. B. Haken und Wolf, 1998, #3].

$$V(R) = D_e [1 - \exp(-a(R - R_e))]^2 \quad (4.15)$$

Hierbei ist D_e die Höhe der Dissoziationsbarriere, a eine molekülspezifische Konstante, R der Bindungsabstand und R_e der Gleichgewichtsabstand. Dieses Potenzial ist in Abbildung 4.14 A dargestellt.

Wie bereits erwähnt, führt die Anharmonizität des Morse-Potenzials dazu, dass die Frequenz für den Übergang zweier benachbarter Vibrationsniveaus $\nu_{n+1 \leftarrow n}$ abnimmt, je höher die Anregung in der Mode ist. In der Abbildung 4.14 A ist dies dadurch symbolisiert, dass bei der Anregung der

Vibrationsleiter zunächst hohe Frequenzen (blau) und im weiteren Verlauf der Anregung immer niedrigere Frequenzen (rot) benötigt werden.

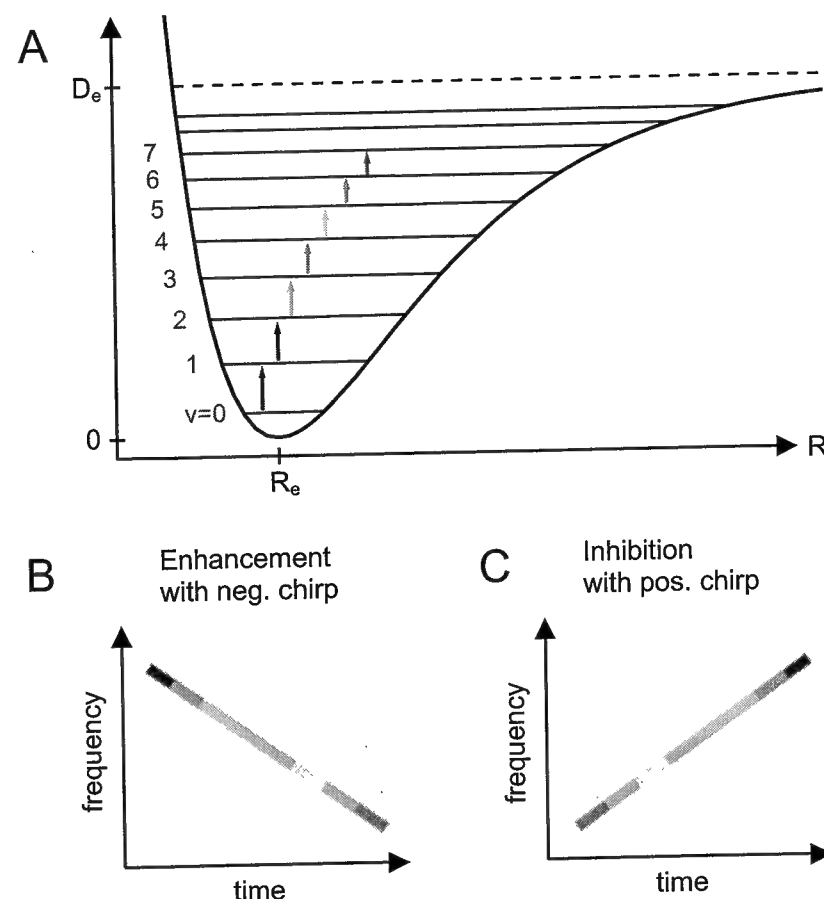


Abbildung 4.14 A: Anregung der Vibrationsleiter in einem Morse-Potenzial mit Energieniveaus v . Durch die Anharmonizität wird der Abstand zweier benachbarter Vibrationsniveaus geringer, je höher die Anregung in der Mode ist. B: Von einem linear gechirpten Puls, bei dem die zeitliche Abfolge der spektralen Intensität der Anharmonizität des Vibrationspotenzials folgt (negativer Chirp), wird eine Verbesserung der Anregung und damit eine Erhöhung des Dissoziationsumsatzes im Vergleich zu einem ungechirpten Puls erwartet. C: Bei einem entsprechend positiv gechirpten Puls, der der Anharmonizität des Potenzials entgegengesetzt ist, wird umgekehrt eine Verschlechterung der Anregung und damit eine Abnahme des Dissoziationsumsatzes erwartet.

Bei Anregung mit einem ungechirpten Puls erreichen alle Frequenzen des Pulses das Molekül zur gleichen Zeit. Während des schrittweisen Anregungsprozesses der Vibrationsleiter kann das Molekül jeweils Quanten mit der passenden Energie absorbieren, die es für den jeweiligen Absorptionsschritt benötigt. Naheliegender ist die Vermutung, dass eine zeitliche Frequenzabfolge des Anregungspulses, die der Anharmonizität des molekularen Potenzials folgt und damit dem Molekül jeweils die Frequenzen anbietet, die es für den nächsten Schritt benötigt, zu einer

effizienteren Anregung führt. Dieses ist schematisch in Abbildung 4.14 B dargestellt. Bei einem negativ gechirpten Puls erreichen zunächst die hohen Frequenzen das Molekül und die niedrigen Frequenzen folgen. Dementsprechend wird erwartet, dass ein negativ gechirpter Puls eine Verbesserung der Anregung und damit eine Erhöhung des Dissoziationsumsatzes im Vergleich zu einem ungechirpten Puls bewirkt.

Der umgekehrte Fall ist in Teil C der Abbildung 4.14 dargestellt. Bei einem positiv gechirpten Puls erfolgt die zeitliche Frequenzabfolge genau entgegengesetzt zu der Anharmonizität des Potenzials. In diesem Fall wird eine Verschlechterung der Anregung und damit eine Abnahme des Dissoziationsumsatzes im Vergleich zu einem ungechirpten Puls erwartet.

Für zweiatomige Moleküle wurde eine effizientere Dissoziation mit negativ gechirpten Anregungspulsen bereits theoretisch vorhergesagt [Chelkowski et al., 1990]. Experimentelle Ergebnisse beschränken sich auf eine Verbesserung des Populationstransfers auf höher angeregte Vibrationsniveaus. Heilweil und Mitarbeiter regten resonant die CO-Streckschwingung von $W(CO)_6$ in Lösung an und beobachteten mit negativ gechirpten 2-ps-Pulsen eine Steigerung des Besetzungstransfers auf das Vibrationsniveau $v=2$ im Vergleich zu ungechirpten Pulsen [Kleiman et al., 1998]. In der Gruppe von Noordam wurde mit Pulszügen aus einem Freie-Elektronen-Laser die Streckschwingung von NO in der Gasphase resonant angeregt und der Populationstransfer auf das Vibrationsniveau $v=3$ für unterschiedlich gechirpte Pulse verglichen. Im Vergleich zu ungechirpten Pulsen wurde mit negativ gechirpten Pulsen eine 6-fache Steigerung des Populationstransfers erzielt, mit positiv gechirpten Pulsen hingegen eine 8-fache Verringerung [Maas et al., 1998].

In den folgenden Experimenten sollte daher untersucht werden, ob es auch möglich ist, die Dissoziation mit gechirpten Anregungspulsen zu kontrollieren. Die Experimente wurden mit dem gleichen Aufbau wie die kumulativen Dissoziationsexperimente in Kapitel 4.2 durchgeführt; der Aufbau ist im Detail in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Zusätzlich zu den im vorigen Kapitel beschriebenen Experimenten wurden die Anregungspulse im mittleren Infrarot mittels Durchlauf durch dispersive Kristalle linear gechirpt. Mit Lithiumfluorid wurde den Pulsen ein negativer, mit Germanium ein positiver Chirp aufgeprägt (vgl. Abschnitt 2.1.1). Die Größe des aufgeprägten Chirps wurde über die Messung der Autokorrelationsbreite gemäß Gleichung (2.6) bestimmt.

Vor den Experimenten wurde durch Messung des Pulsspektrums nach Durchlauf durch die Kristalle sichergestellt, dass diese keinen Einfluss auf die spektrale Intensitätsverteilung der Anregungspulse haben. Des Weiteren wurde die räumliche Ausdehnung des Fokusvolumens ausgemessen, um auch hier zu gewährleisten, dass sich die Strahltaile und die Rayleighlänge des fokussierten Strahlenbündels nach Durchlauf durch die Kristalle nicht ändern.

Die Dissoziationsexperimente wurden am Beispiel des $Cr(CO)_6$ durchgeführt. Die T_{1u} -Mode der CO-Streckschwingung wurde mit resonanten Femtosekundenpulsen bei einer Zentralfrequenz

von 2000 cm^{-1} angeregt und die Vibrationsleiter so hoch hinaufgeklettert ($v = 7$), dass hinreichend Energie zum Bruch der Cr-C-Bindung im Molekül vorhanden war. Quantitativ wurde der Dissoziationsumsatz auch hier über das Absorptionsspektrum des Metallcarbonyls in der Glaszelle und den Vergleich der Konzentration vor und nach einer bestimmten Bestrahlungszeit mit den infraroten Anregungspulsen bestimmt.

Die Ergebnisse der Dissoziationsexperimente sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

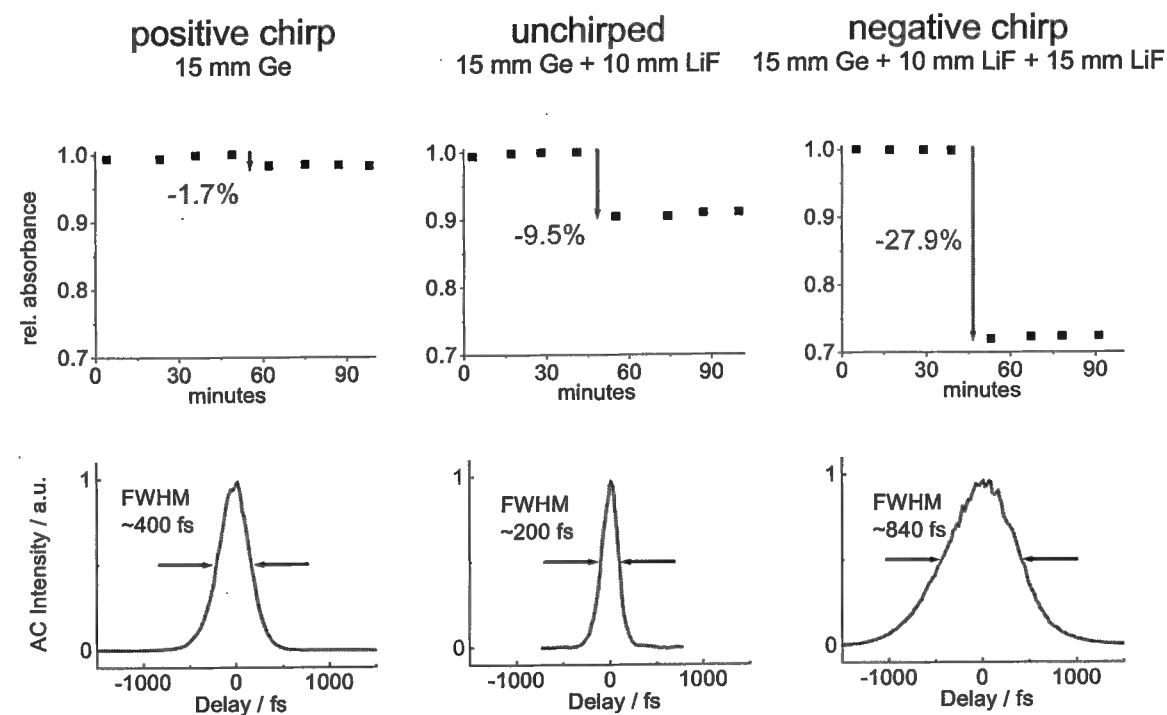


Abbildung 4.15 Dissoziationsexperimente am $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit gechirpten Anregungspulsen. Die erste Reihe zeigt die Änderung der normierten Extinktion nach 8-minütiger Bestrahlung mit Pulsen bei $\lambda = 5\text{ }\mu\text{m}$. In der zweiten Zeile sind die entsprechenden Autokorrelationsmessungen abgebildet.

Die positiv gechirpten Pulse wurden mittels Durchlauf durch einen 15 mm dicken Germaniumkristall erzeugt, so dass die Autokorrelationsbreite auf $\sim 400\text{ fs}$ zunahm. Da das Germanium wegen seines hohen Brechungsindex zu erheblichen Reflexionsverlusten führte, wurde es in allen weiteren Experimenten im Strahl belassen. Dabei wurde der durch das Germanium erzeugte Chirp durch Lithiumfluorid-Kristalle, die einen negativen Chirp aufprägen, kompensiert. Ungechirpte Pulse wurden durch Hinzufügen eines 10 mm LiF-Kristalls erzeugt, der die Autokorrelationsbreite auf $\sim 200\text{ fs}$ erniedrigte und damit wieder einen weitgehend bandbreitebegrenzten Puls erzeugte. Durch einen weiteren 15 mm dicken LiF-Kristall wurden negativ gechirpte Pulse generiert mit einer Autokorrelationsbreite von $\sim 840\text{ fs}$. Die Autokorrelationsmessungen sind in der unteren Reihe in Abbildung 4.15 aufgeführt.

Mit ungechirpten Pulsen wurde eine Dissoziation von 9.5 % erzielt, d. h. 9.5 % des freien $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde nach 8-minütiger Bestrahlung dissoziiert. Mit negativ gechirpten Anregungspulsen konnte die Dissoziation auf knapp 28 % deutlich erhöht werden, und mit positiv gechirpten Pulsen wurde die Dissoziation auf 1.7 % stark erniedrigt.

Damit wurde die Vermutung bestätigt, dass ein gechirpter Puls die Anregung der Vibrationsleiter gemäß der Anharmonizität des molekularen Potenzials beeinflusst. Es sei noch betont, dass bei negativ gechirpten Pulsen eine Verbesserung des Dissoziationsumsatzes erreicht wird, obwohl die Intensität der Anregungspulse um einen Faktor 4 abnimmt (Autokorrelationsbreite 840 fs statt 200 fs). Dieses ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich bei der Anregung der Vibrationsleiter nicht um einen einfachen Intensitätseffekt handelt.

4.4 Transiente Absorption

Die Dissoziationsexperimente an Metallcarbonylen in der Gasphase haben gezeigt, dass es bei Anregung der CO-Streckschwingung mit Femtosekundenpulsen möglich ist, die Vibrationsleiter mindestens bis auf $v = 7$ oder 8 hinaufzuklettern und damit so viel Energie im Molekül zu deponieren, dass der Bindungsbruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgen kann. Es stellt sich daher die Frage, ob auch in kondensierter Phase über die Anregung der Vibrationsleiter eine Dissoziation ausgelöst werden kann.

Die Energieumverteilungsprozesse in der Flüssigkeit unterscheiden sich wesentlich von denen in der Gasphase. Zusätzlich zu der bereits beschriebenen intramolekularen Energieumverteilung (IVR) findet auch ein intermolekularer Energietransfer von dem angeregten Molekül ins Lösungsmittel statt (VET, intermolecular vibrational energy transfer) [Stratt und Maroncelli, 1996; Owrutsky et al., 1994]. In der flüssigen Phase ist die Stoßfrequenz eines Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen sehr hoch und liegt bei $10^{12} - 10^{13}$ Stößen pro Sekunde [Yardley, 1980, #2]. Dementsprechend erfolgt die Übertragung der Schwingungsenergie in das Lösungsmittel auf einer ultraschnellen Zeitskala. Seit der ersten direkten Messung der Schwingungsenergielaxation in Flüssigkeiten durch Laubereau et al. im Jahre 1972 [Laubereau et al., 1972; Laubereau und Kaiser, 1978] wurde eine Vielzahl von molekularen Systemen untersucht [Übersicht z. B. in Charvat et al., 2001]. Jedoch wurden vorwiegend Relaxationen der Fundamentalen studiert und nur wenige Experimente mit zeitauflösender Spektroskopie untersuchten die Relaxation von höher angeregten Vibrationsniveaus [Charvat et al., 2001; Charvat et al., 2001, #2; Assmann et al., 2002; Arrivo et al., 1995], wie es bei einem Leiterprozess relevant wäre.

Auch die intramolekulare Schwingungsrelaxation (IVR) in kondensierter Phase unterscheidet sich von IVR bei isolierten Molekülen in der Gasphase. Die Lösungsmittelmoleküle üben eine Wechselwirkungskraft auf das schwingungsangeregte Molekül aus. Bei auftretenden IVR-

Prozessen innerhalb des angeregten Moleküls können die Lösungsmittelmoleküle als Energieakzeptor oder -donor fungieren und so einen eventuell vorhandenen Energieunterschied zwischen den Ausgangs- und Endniveaus des IVR-Prozesses kompensieren. Im Phononenbild bedeutet dies, dass bei einem Umverteilungsprozess von einem hochenergetischen Quant in der Mode mit der Frequenz ν_n nach zwei (oder mehr) Quanten in Moden mit den Frequenzen ν_k und ν_l ein Phonon des Lösungsmittels die gegebenenfalls vorhandene Energiedifferenz aufnehmen oder abgeben kann [Käb et al., 2002].

$$h\nu_n = h\nu_k + h\nu_l \pm h\nu_{\text{phonon}} \quad (4.16)$$

Hierbei ist ν_{phonon} die Frequenz des Phonons und h das Plancksche Wirkungsquantum. Durch diesen Vorgang, bei dem eine Energielücke im IVR-Prozess kompensiert wird, kann der IVR-Prozess durch das Lösungsmittel beschleunigt werden. Die im Lösungsmittel auftretenden IVR- und VET-Prozesse sind also keineswegs dynamisch voneinander entkoppelt.

Bei der Frage, ob über die Anregung der Vibrationsleiter eine Dissoziation in kondensierter Phase ausgelöst werden kann, sind zwei unterschiedliche Prozesse zu unterscheiden, die diesen Prozess verhindern können. Erfolgt die Störung durch das Lösungsmittel extrem schnell, kann verhindert werden, dass die Vibrationsleiter überhaupt bis auf das für die Dissoziation nötige Niveau angeregt wird. Im zweiten Fall ist die Störung zwar langsamer als der Leiterprozess, aber schneller als die Dissoziation. Hierbei wird die Vibrationsleiter zwar bis auf ein für die Dissoziation hinreichend energiereiches Niveau angeregt, aber die Energie fließt immer noch schneller aus dem Molekül, als dieses für die Umverteilung von der Anregungskordinate in die Reaktionskoordinate nötig wäre. Im Falle der Metallcarbonyle wäre diese notwendige Energieumverteilung die Umverteilung der Schwingungsenergie von der CO-Streckschwingung in die Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Um die Möglichkeit einer Dissoziation in flüssiger Phase zu überprüfen, die durch Anregung der Vibrationsleiter induziert wird, wurden transiente Absorptionsexperimente durchgeführt. Diese Messungen erlauben nicht nur die Beobachtung der Dissoziation, sondern ermöglichen auch, die Besetzungsverteilung auf die einzelnen Vibrationsniveaus zu bestimmen. Die Übergänge zwischen diesen Niveaus sind auf Grund der Anharmonizität des Potenzials spektral voneinander getrennt. Des Weiteren sind durch die Pump-Abfrage-Technik der transienten Absorption zeitaufgelöste Messungen über die Besetzung der Niveaus möglich.

Die transienten Absorptionsmessungen wurden am Beispiel des Wolframhexacarbonlys in n-Heptan durchgeführt. Die Konzentration lag bei rund $60 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einer Probendicke von 1 mm, so dass für die Fundamentale eine Extinktion zwischen 0.3 und 0.4 erzielt wurde. In der Gruppe von Heilweil wurden bereits ähnliche Experimente durchgeführt, bei denen mit Infrarotpulsen von

2 ps Pulsdauer und bis zu $1.25 \mu\text{J}$ Pulsenergie resonant die CO-Streckschwingung angeregt wurde und Besetzungstransfer bis $v = 3$ nachgewiesen werden konnte [Arrivo et al., 1995]. Sollte Dissoziation des $\text{W}(\text{CO})_6$ erfolgen, wäre das Dissoziationsprodukt $\text{W}(\text{CO})_5$ spektral über zwei neue Banden bei 1956 und 1928 cm^{-1} nachweisbar [Dougherty und Heilweil, 1994].

Der experimentelle Aufbau ist im Detail in Abschnitt 3.4.2 beschrieben. Das durch die $\text{W}(\text{CO})_6$ -Lösung transmittierte Spektrum des Abfragepulses wird gemessen; ein Beispiel für ein solches gemessenes Spektrum ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

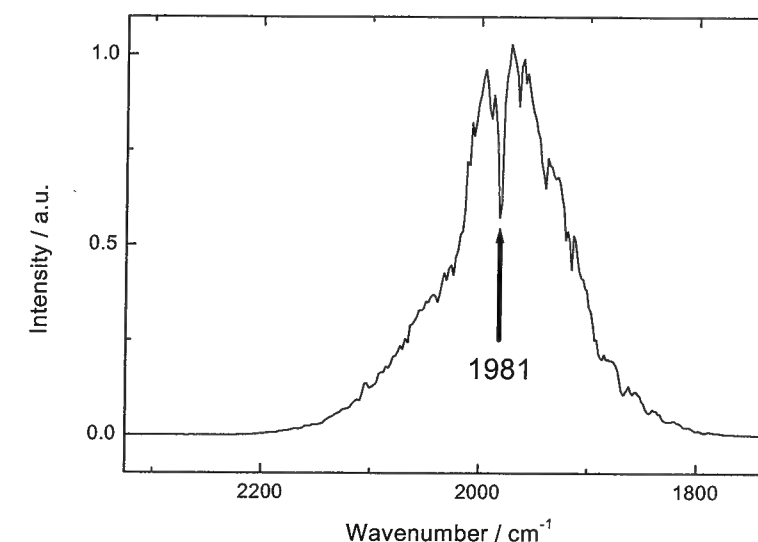


Abbildung 4.16 Spektrum eines durch die $\text{W}(\text{CO})_6$ -Lösung transmittierten Abfragepulses. Die Senke im Absorptionsspektrum bei 1981 cm^{-1} wird durch die Absorption der Fundamentalen der CO-Streckschwingung hervorgerufen.

In dem Absorptionsspektrum erkennt man die Absorptionslinie der Fundamentalen der CO-Streckschwingung im $\text{W}(\text{CO})_6$ bei 1981 cm^{-1} . Das Spektrum des Abfragepulses wird einmal ohne und einmal mit Pumpuls gemessen und die durch den Pumpuls induzierte Änderung der spektralen Intensität bestimmt. Die Änderung der optischen Dichte ΔOD wird analog zu Gleichung (3.3) für jede Wellenlänge separat berechnet.

$$\Delta OD = -\log_{10} \left(\frac{I_p}{I_0} \right) \quad (4.17)$$

Die spektrale Intensität des Abfragepulses bei einer bestimmten Wellenlänge ohne Pumpuls ist hierbei durch I_0 und die entsprechende Intensität mit Pumpuls durch I_p gegeben.

Die wellenlängenabhängige Änderung der optischen Dichte induziert durch den Pumpuls ist in Abbildung 4.17 aufgetragen.

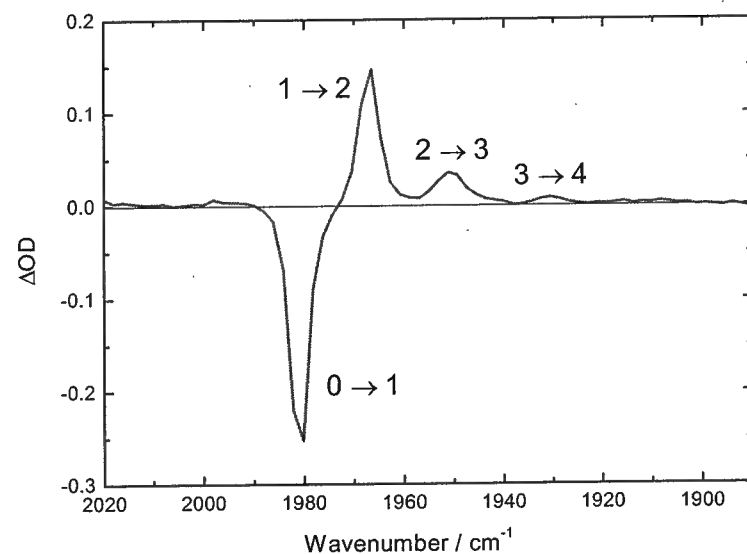


Abbildung 4.17 Wellenzahlabhängigkeit der durch den Pumpuls induzierten Änderung der optischen Dichte ΔOD von $W(CO)_6$ in n -Heptan. Die Konzentration der $W(CO)_6$ -Lösung lag bei $60 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einer Schichtdicke von 1 mm. Die Energie der Pumpulse war $5 \mu\text{J}$ entsprechend $\sim 20 \text{ mJ cm}^{-2}$ und die der Abfragepulse 20 nJ . Die zeitliche Verzögerung des Abfragepulses relativ zum Pumpuls betrug 500 fs .

Im Bereich der Fundamentalen bei 1811 cm^{-1} erfolgt eine starke Abnahme der optischen Dichte. Dies ist dadurch zu erklären, dass der Pumpuls Besetzung aus dem Grundzustandsniveau in angeregte Vibrationsniveaus transferiert. Dementsprechend ist eine Erhöhung der optischen Dichte bei den Frequenzen 1966 , 1951 und 1932 cm^{-1} zu beobachten. Diese entsprechen den Übergangsfrequenzen der angeregten Vibrationsniveaus von $\nu_{2 \leftarrow 1}$, $\nu_{3 \leftarrow 2}$ und $\nu_{4 \leftarrow 3}$. Die beobachteten Frequenzen der Übergänge stimmen innerhalb einer Messgenauigkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ mit publizierten Werten überein [Arrivo et al., 1995].

Wie bei den kumulativen Dissoziationsexperimenten kann die Abhängigkeit des Besetzungstransfers von der Wellenlänge der Anregungspulse untersucht werden. Es wurden Anregungspulse mit drei verschiedenen Zentralfrequenzen für die Experimente verwendet: ein im Vergleich zur Fundamentalen der CO-Streckschwingung bei 1811 cm^{-1} etwas blauverschobener mit einer Zentralfrequenz von 2008 cm^{-1} , ein etwas rotverschobener mit einer Zentralfrequenz von 1969 cm^{-1} und ein stark rotverschobener mit einer Zentralfrequenz von 1930 cm^{-1} . Die experimentellen Ergebnisse hierzu sind in der Abbildung 4.18 aufgeführt.

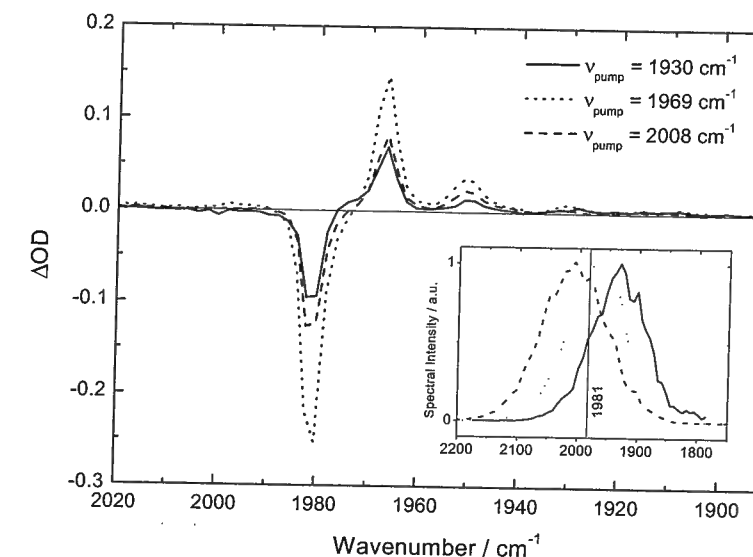


Abbildung 4.18 Abhängigkeit des Populationstransfers im $W(CO)_6$ von der Wellenlänge der Anregungspulse. Die Zentralfrequenz lag bei 1930 (durchgezogen), 1969 (gepunktet) und 2008 cm^{-1} (gestrichelt). Die eingefügte Abbildung zeigt die Spektren der Anregungspulse im Vergleich zur Fundamentalen der CO-Streckschwingung bei 1811 cm^{-1} . Die Konzentration der $W(CO)_6$ -Lösung lag bei $60 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einer Schichtdicke von 1 mm. Die Energie der Pumpulse war $5 \mu\text{J}$ und die der Abfragepulse 20 nJ . Die zeitliche Verzögerung des Abfragepulses relativ zum Pumpuls betrug 500 fs .

Der größte Populationstransfer wurde mit den leicht rotverschobenen Anregungspulsen mit einer Zentralfrequenz von 1969 cm^{-1} erzielt. Dieses stimmt mit den kumulativen Dissoziationsexperimenten überein, die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt wurden und deckt sich mit Beobachtungen, die in der Gruppe von Heilweil mit schmalbandigeren Pikosekundenpulsen von 8 cm^{-1} spektraler Bandbreite (FWHM) gemacht wurden [Arrivo et al., 1995]. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, kann diese Beobachtung mit der Anregung der Vibrationsleiter in einem anharmonischen Potenzial erklärt werden.

Die zeitliche Entwicklung der Besetzung kann durch unterschiedliche zeitliche Verzögerungen des Abfragepulses relativ zum Pumpuls gemessen werden. Die Ergebnisse für drei verschiedene Zeitverzögerungen von $\tau = 0$, 0.5 und 10 ps sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

Die auffälligste Eigenschaft der Kurven ist der starke Unterschied zwischen den beiden Zeitverzögerungen $\tau = 0$ und 0.5 ps . Die rote Kurve bei $\tau = 0 \text{ ps}$ zeigt eine ausgeprägte Vibrationsstruktur, während bereits 500 fs später diese wesentlich schwächer erscheint. Das Verhalten bei $\tau = 0 \text{ ps}$ stellt jedoch keine tatsächliche Besetzung dar, sondern ist lediglich ein Artefakt, das aus nichtlinearen Effekten resultiert, die in der zeitlichen Überlappung von Pump- und Abfragepuls

begründet sind. So induziert die Intensität des Pumpimpulses einen Kerr-Effekt (vgl. [Spence, 1991; Spence, 1991, #2]) in der Probe, d. h. ein sich zeitlich ändernder Brechungsindex wird generiert, der für die Verschiebung der spektralen Intensität verantwortlich ist [Hamm, 2002]. Diese Interpretation wird auch durch die Tatsache unterstützt, dass im Falle für $\tau = 0$ ps sowohl bei großen als auch bei kleinen Frequenzen, die jenseits aller Vibrationsübergänge im Molekül liegen, ein deutlicher Versatz zur Nulllinie zu erkennen ist. Für die anderen Zeitverzögerungen hingegen ist bei diesen Frequenzen immer $\Delta OD = 0$ gegeben.

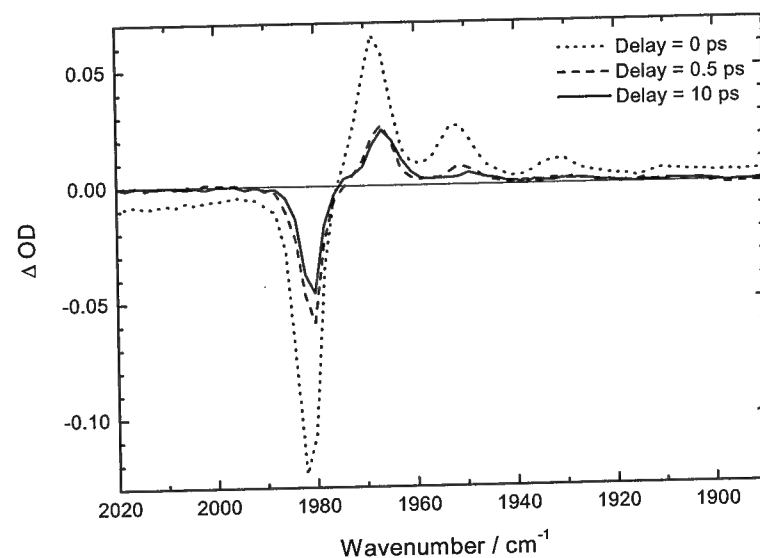


Abbildung 4.19 Zeitliche Entwicklung der Population der Vibrationsniveaus beim Wolframhexacarbonyl. Die zeitliche Verzögerung der Abfragepulse relativ zu den Pumpimpulsen lag bei $\tau = 0$ (gepunktet), 0.5 (gestrichelt) und 10 ps (durchgezogen). Die Zentralfrequenz der Pumpimpulse war 1976 cm^{-1} . Die Konzentration der $\text{W}(\text{CO})_6$ -Lösung lag bei $60 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einer Schichtdicke von 1 mm. Die Energie der Anregungspulse war $5.5 \mu\text{J}$ und die der Abfragepulse 370 nJ .

Aus dem Vergleich der Kurven für $\tau = 0.5$ und 10 ps erkennt man, dass der Abfall der Population für höhere Vibrationsniveaus etwas größer erscheint als für niedrigere Niveaus. So ist die Abnahme des Übergangs $\nu_{3 \leftarrow 2}$ größer als bei $\nu_{2 \leftarrow 1}$. (Der Übergang $\nu_{4 \leftarrow 3}$ ist bei diesen Messungen nicht stark genug ausgeprägt, um auch hierüber eine Aussage treffen zu können.) Diese Beobachtung stimmt überein mit den gemessenen Lebensdauern der einzelnen Vibrationsniveaus, die für höher angeregte Niveaus niedriger sind als für die unteren und im Bereich zwischen 11 und 30 ps liegen [Arrivo et al., 1995].

Zusammenfassend gilt, dass Besetzungstransfer durch den Pumpimpuls nur bis zum Vibrationsniveau $\nu = 3$ eindeutig nachgewiesen werden konnte. Um eine mögliche Anregung in höhere

Niveaus oder gar eine Dissoziation nachzuweisen, reichte die Genauigkeit des verwendeten experimentellen Aufbaus nicht aus, insbesondere da auf Grund der relativ niedrigen Flussdichte von etwa 20 mJ cm^{-2} nur eine geringe Dissoziation zu erwarten war. Der Nachweis des Besetzungstrfers bis zum Vibrationsniveau $\nu = 3$ ist jedoch auch positiv zu bewerten: In der Gruppe von Heilweil wurden vor kurzem vergleichbare Experimente durchgeführt [Kleiman et al., 2002], bei denen statt der früher verwendeten Pikosekundenpulse ($\tau_p = 2 \text{ ps}$, $\Delta\nu_p = 8 \text{ cm}^{-1}$) Femtosekundenpulse ($\tau_p \approx 120 \text{ fs}$, $\Delta\nu_p \approx 180 \text{ cm}^{-1}$) zur Anregung der CO-Streckschwingung verwendet wurden. Bei diesen Experimenten konnte wider Erwarten keine Anregung über die Fundamentale hinaus nachgewiesen werden [Kleiman et al., 2002]. Die vorliegenden Messungen bestätigen daher die Erwartungen und zeigen zum ersten Mal, dass auch mit Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot eine Anregung der Vibrationsleiter in kondensierter Phase möglich ist – auch wenn bislang nur Populationstransfer bis $\nu = 3$ nachgewiesen werden konnte.

Im Gegensatz zu den kumulativen Experimenten ist bei den transienten Absorptionsmessungen eine selektive Messung der einzelnen Vibrationsniveaus möglich. Die Ergebnisse sind daher auch als ein weiterer Beleg für die Annahme zu bewerten, dass die Anregung der CO-Streckschwingung in der Tat selektiv über einen Leiterprozess erfolgt.

5 Diazoverbindungen

Bei den in Kapitel 4 beschriebenen Messungen an den Metallcarbonylen waren kaum Aussagen über die Zeitskala des Reaktionsablaufs möglich. Dagegen erlauben Dissoziationsexperimente an Diazoverbindungen einen experimentell einfachen zeitaufgelösten Nachweis des Reaktionsprodukts. Mit diesen Experimenten sollte versucht werden, zum ersten Mal eine schwingungsinduzierte Grundzustandsreaktion über den statistischen Grenzwert hinaus zu beschleunigen.

Nach einer Einführung werden in Abschnitt 5.2 kurz Experimente am Diphenyldiazomethan vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit zeitlich vor allen anderen Experimenten durchgeführt wurden. Der weitaus größte Teil dieses Kapitels befasst sich mit Messungen am Diazomethan: Zunächst werden in Abschnitt 5.3 vorbereitende Experimente mit kumulativem Nachweis der Dissoziation vorgestellt, wie sie auch bei den Metallcarbonylen durchgeführt wurden. Der nachfolgende Abschnitt behandelt dann zeitaufgelöste Messungen mit produktspezifischem Nachweis.

5.1 Allgemeines

Diazoverbindungen sind durch die charakteristische Gruppe $=N_2$ ausgezeichnet. Ihre wichtigste Reaktion ist die Abspaltung des N_2 unter Bildung von Carbenen, die auch Methylene genannt werden. Diese Carbene besitzen zwei ungepaarte Elektronen am C-Atom und sind von großer Bedeutung als Zwischenprodukte in der synthetischen organischen Chemie [Kirmse, 1971; Moss und Jones, 1975; March, 1992]. Da die Abspaltung des N_2 aus den Diazoverbindungen mit anschließender Reaktion der entstehenden Carbene zu Ethylen-Derivaten stark exotherm ist, sind viele der Diazoverbindungen explosiv [Neumüller, 1981; Breuer, 1983]. In den Experimenten wurden zwei Diazoverbindungen untersucht: Diazomethan, die einfachste Diazoverbindung, und Diphenyldiazomethan. Während das Diazomethan bei Raumtemperatur als Gas vorliegt, lässt sich das kristalline Diphenyldiazomethan leicht in Lösung bringen. Die Molekülstrukturen der beiden Diazoverbindungen sind in der Abbildung 5.1 aufgeführt.

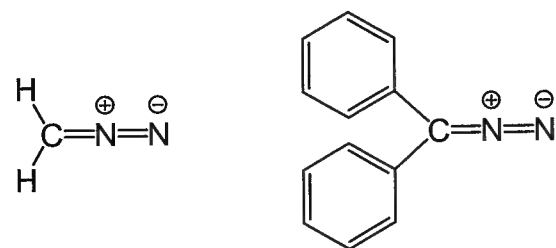


Abbildung 5.1 Molekülstrukturen der in der Arbeit untersuchten Diazoverbindungen: Diazomethan, CH_2N_2 , und Diphenyldiazomethan, $(C_6H_5)_2CN_2$.

Die Diazoverbindungen besitzen einige besondere Eigenschaften, die sie für die Verwendung in den Experimenten attraktiv machen. Die antisymmetrische C-N-N-Streckschwingung weist einen relativ hohen Absorptionsquerschnitt von $1 - 2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ auf. Das Absorptionsmaximum dieser Mode liegt bei 2101 cm^{-1} beim Diazomethan (in Gasphase) bzw. 2042 cm^{-1} beim Diphenyldiazomethan (in Lösung) und damit im gleichen, experimentell leicht zugänglichen Bereich wie die CO-Streckschwingung der Metallcarbonyle.

Weiterhin ist die Bindungsenergie der C-N-Bindung gering. Im Falle des Diazomethans unterscheiden sich die in der Literatur publizierten Werte für die Dissoziation der C-N-Bindung zum Teil erheblich und liegen im Bereich zwischen 105 und 184 kJ mol^{-1} entsprechend 8800 und $15\,400 \text{ cm}^{-1}$ [Setser und Rabinovitch, 1962; Paulett und Ettinger, 1963; Dunning und McCain, 1966; Braun et al., 1970; Laufer und Okabe, 1971]. Diese Unsicherheit ist zum Teil darin begründet, dass der Endzustand der Dissoziationsprodukte (Singulett- oder Triplett-Methylen) nicht eindeutig definiert ist. Die Mehrzahl der experimentellen Ergebnisse sowie theoretische Untersuchungen der Bindungsenergie [Walch, 1995; Papakondylis und Mavridis, 1999] legen jedoch einen Wert um $12\,000 \text{ cm}^{-1}$ nahe. Dies entspricht einer Zahl zwischen 5 und 6 Quanten bei der Frequenz der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung (für die in der vorliegenden Arbeit relevante Bildung von Singulett-Methylen, wie später ausführlich diskutiert wird). Im Falle des Diphenyldiazomethans wurde die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation der C-N-Bindung zu $0 \pm 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt [Simon und Peters, 1983]. Eine Abschätzung der kinetischen Barriere zwischen Edukten und Produkten ergibt, dass 5 Quanten ebenfalls ausreichen sollten, diese zu überwinden (siehe Kapitel 5.2).

Auch bei den Diazoverbindungen soll, wie bei den Metallcarbonylen, die Dissoziation über die Anregung der Vibrationsleiter induziert werden. Ein wesentlicher Vorteil der Diazoverbindungen gegenüber den Metallcarbonylen ist, dass eine große Überlappung der angeregten Vibrationsmode mit der Reaktionskoordinate besteht. Während die CO-Streckschwingung der Metallcarbonyle weitgehend vom Rest des Moleküls abgekoppelt ist (vgl. [Jones et al., 1969]), besitzt die antisymmetrische C-N-N-Streckschwingung der Diazoverbindungen eine große Projektion auf die für die Dissoziation relevante Reaktionskoordinate, nämlich den C-N-Bindungsabstand. Dies macht die Diazoverbindungen zu viel versprechenden Kandidaten, um eine gerichtete und unmittelbare Dissoziation auszulösen, bei der die über die Anregungskordinate im Molekül deponierte Schwingungsenergie direkt und ohne statistische Umverteilung auf die übrigen Freiheitsgrade des Moleküls den Bindungsbruch induziert.

Schließlich sei als letzte wichtige Eigenschaft der Diazoverbindungen, die sie attraktiv für zeitaufgelöste Dissoziationsexperimente macht, der einfache und in vielen Publikationen beschriebene Fluoreszenznachweis der Dissoziationsprodukte genannt. Sowohl das Methylen, CH_2 , als auch das Diphenylmethylen, $(C_6H_5)_2C$, lassen sich mit Laserpulsen im sichtbaren Wellenlängen-

bereich zur Fluoreszenz anregen, wohingegen die entsprechenden Ausgangsverbindungen diese Anregungswellenlänge nicht absorbieren. Die genaue Beschreibung der Fluoreszenznachweise erfolgt in den jeweiligen Kapiteln.

5.2 LIF-Experimente am Diphenyldiazomethan

Die Experimente am Diphenyldiazomethan wurden im Rahmen der Doktorarbeit zeitlich vor allen anderen Experimenten durchgeführt. In diesen ersten Experimenten sollte untersucht werden, ob mittels Anregung der Vibrationsleiter eine Dissoziation in kondensierter Phase induziert werden kann. Die Anregung erfolgte über die antisymmetrische C-N-N-Streckschwingung mit dem Ziel, die C-N-Bindung zu brechen.

Wie bereits erwähnt, liegen die Edukte und Produkte der Dissoziation energetisch auf gleichem Niveau [Simon und Peters, 1983]. Aus der Halbwertszeit $T_{1/2}$ für die thermische Zersetzung des Diphenyldiazomethans bei Raumtemperatur von etwa 1 Tag lassen sich Rückschlüsse auf die Höhe der kinetischen Barriere zwischen Edukten und Produkten ziehen. Gemäß der Theorie des Übergangszustands für eine Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsrate k gegeben durch [Laidler, 1969; Holbrook et al., 1996]

$$k \sim \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right). \quad (5.1)$$

Hierbei ist E_0 die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Edukts und dem Übergangszustand, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und h das Plancksche Wirkungsquantum. Da hier nur ein erster Schätzwert benötigt wird, wurde auf der rechten Seite von Gleichung (5.1) der Einfachheit halber das Verhältnis der Zustandssummen von Übergangszustand und Edukt vernachlässigt. Mit $k = \ln(2) / T_{1/2}$ ergibt sich ein Wert für E_0 , von rund 8400 cm^{-1} , so dass ungefähr 5 Quanten bei 2042 cm^{-1} ausreichen sollten, die Barriere zu überwinden.

Durch Messung des Obertons $\nu_{2\leftarrow 0}$ der C-N-N-Streckschwingung im FTIR-Spektrometer von 4058 cm^{-1} (ohne Abbildung) und Vergleich mit der Fundamental $\nu_{1\leftarrow 0}$ bei 2042 cm^{-1} lässt sich die Anharmonizitätsverschiebung der Vibrationsmode zu $\Delta = 2 x_m = 26 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen (vgl. Gleichung 4.14). Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie bei den Metallcarbonylen (vgl. Abbildung 4.13). Die sich aus der Anharmonizität ergebende Frequenzverschiebung des letzten nötigen Anregungsschritts über die Dissoziationsschwelle $\nu_{5\leftarrow 4}$ im Vergleich zur Fundamental $\nu_{1\leftarrow 0}$ beträgt gut 100 cm^{-1} ($4 \cdot 26 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Frequenzbereich wird von der spektralen

Halbwertsbreite $\Delta\nu_p$ der Anregungspulse von etwa 140 cm^{-1} noch überdeckt, so dass für alle Anregungsschritte der Vibrationsleiter resonant spektrale Intensität zur Verfügung steht.

Nach der Dissoziation der C-N-Bindung kann das Diphenylcarben, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}$, entweder im Singulett- (^1DPC) oder im Triplett-Zustand (^3DPC) gebildet werden. Auf Grund von Spin-Erhaltungsgesetzen bedingt das Dissoziationsprodukt ^1DPC die Bildung von Stickstoff im Singulett-Zustand ($^1\text{N}_2$) und ^3DPC die Bildung im Triplett-Zustand ($^3\text{N}_2$). Da $^3\text{N}_2$ über eine wesentlich höhere Energie als $^1\text{N}_2$ verfügt ($\Delta E = 6.2 \text{ eV}$ zwischen $\text{A}^3\Sigma_u^+$ und $\text{X}^1\Sigma_g^+$ entsprechend rund $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ [Herzberg, 1950]), werden als direkte Reaktionsprodukte ausschließlich die Singulett-, ^1DPC und $^1\text{N}_2$, erwartet. Die Frage nach dem elektronischen Grundzustand der Carbene ist von entscheidender Bedeutung für ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und daher in vielen Experimenten untersucht worden [Kirmse, 1971; Moss und Jones, 1975]. Dabei wurde herausgefunden, dass der Grundzustand der meisten Carbene – so auch des Diphenylcarbens – der Triplett-Zustand ist [Gibbons und Trozzolo, 1966; Trozzolo und Gibbons, 1967]. Die Relaxation des bei der Dissoziation gebildeten ^1DPC in den Triplett-Grundzustand ist in einer Reihe von Publikationen, insbesondere von der Gruppe um Eienthal, untersucht worden [Eienthal et al., 1980; Dupuy et al., 1981; Langan et al., 1984; Eienthal et al., 1984; Sitzmann et al., 1984; Eienthal et al., 1985; Langan et al., 1986; Portella-Oberli et al., 1998]. Die Reaktionsraten für die Spinumkehr (intersystem crossing) von Singulett nach Triplett, k_{ST} , und den umgekehrten Prozess, k_{TS} , wurden gemessen und eine Gleichgewichtskonstante K berechnet [Dupuy et al., 1981].

$$K = \frac{k_{ST}}{k_{TS}} = \frac{9.1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}}{4.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}} = 2.2 \cdot 10^3 \quad (5.2)$$

Mit diesem Wert ergibt sich ein Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand von 16 kJ mol^{-1} entsprechend 1400 cm^{-1} [Dupuy et al., 1981].

Das folgende Schema in Abbildung 5.2 zeigt eine Zusammenfassung der Relaxationsschritte nach der Photodissoziation von Diphenyldiazomethan mit UV-Pulsen bis hin zur Bildung von ^3DPC , so wie sie von den Gruppen von Eienthal und Chergui postuliert wurden [Dupuy et al., 1981; Sitzmann et al., 1984; Portella-Oberli et al., 1998].

Nach der Anregung mit UV-Pulsen bei 260 bzw. 266 nm erfolgt die Abspaltung des N_2 und Bildung eines angeregten DPC im Singulett-Zustand. Dieses angeregte ^1DPC relaxiert auf einer Zeitskala von $\sim 300 \text{ fs}$ in den untersten Singulett-Zustand. Die Spinumkehr in den Triplett-Zustand erfolgt auf einer langsameren Zeitskala von $k_{ST}^{-1} = 95 - 310 \text{ ps}$ je nach Polarität des Lösungsmittels [Langan et al., 1986]. Für den Fall unpolarer Lösungsmittel wie reine Alkan-Lösungen, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, lag die gemessene Zeitskala für die Spinumkehr bei $k_{ST}^{-1} = 95 \pm 9 \text{ ps}$.

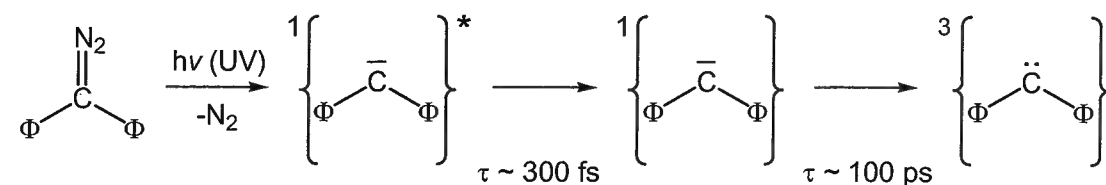


Abbildung 5.2 Schematische Darstellung der Relaxationsschritte zur Bildung von Triplett-Diphenylcarben, ^3DPC , nach Photodissoziation von Diphenyldiazomethan mit UV-Pulsen. Φ bezeichnet einen Phenylring (C_6H_5) und der Stern einen angeregten Zustand. Dieses Schema beruht auf experimentellen Ergebnissen von [Dupuy et al., 1981; Sitzmann et al., 1984; Portella-Oberli et al., 1998]. Siehe Text für Details.

Der Nachweis des ^3DPC erfolgt durch Fluoreszenzanregung im blauen bis ultravioletten Spektralbereich. Das Maximum der Fluoreszenz liegt bei 480 – 500 nm bei einer Lebensdauer von einigen Nanosekunden [Gibbons und Trozzolo, 1966; Trozzolo und Gibbons, 1967; Dupuy et al., 1981]. Eine mögliche Fluoreszenz des ^1DPC wurde noch nicht charakterisiert. Allerdings ist bekannt, dass ^1DPC sogar noch stärker bei 400 nm absorbiert als ^3DPC [Portella-Oberli et al., 1998].

Zunächst wurden Messungen mit UV-Pumppulsen bei 266 nm und Abfragepulsen zum Nachweis des ^3DPC bei 400 nm durchgeführt. Die experimentellen Details sind in Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Die Verwendung von UV-Pulsen zur Auslösung der Dissoziation ermöglichte die Überprüfung des experimentellen Aufbaus und insbesondere die Optimierung der Fluoreszenzdetektion. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

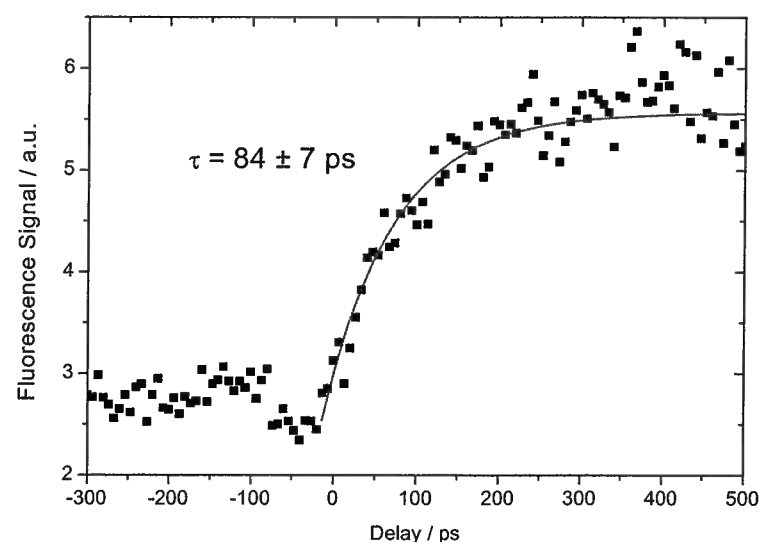


Abbildung 5.3 Dissoziation von Diphenyldiazomethan mit Pumppulsen bei 266 nm und Abfragepulsen bei 400 nm. Die Fluoreszenz des gebildeten ^3DPC wächst mit einer Zeitkonstante von $\tau = 84 \pm 7$ ps in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von [Dupuy et al., 1981; Portella-Oberli et al., 1998]. Die Pulsenergien lagen bei 150 nJ (UV) und 1.8 μJ (400 nm). Die Fluoreszenz wurde bei 500 nm detektiert.

Die Experimente zeigen den Anstieg des ^3DPC -Fluoreszenzsignals mit einer Zeitkonstanten von $\tau = 84 \pm 7$ ps. Diese Beobachtung stimmt mit den erwähnten experimentellen Ergebnissen überein [Dupuy et al., 1981; Langan et al., 1986; Portella-Oberli et al., 1998]. Das Fluoreszenzlicht wurde bei einer Wellenlänge von 500 nm detektiert, welches dem Maximum des Fluoreszenzspektrums entsprach. Eine mögliche Fluoreszenz des Singulett-Zustands wurde nicht gemessen – auch nicht in anderen Spektralbereichen.

Im Folgenden wurden anstelle der Pumppulse im UV Infrarotpulse bei 4.9 μm verwendet, resonant mit der C-N-N-Streckschwingung des Diphenyldiazomethans. Im Falle erfolgreicher Dissoziation und Abspaltung des N_2 wird hierbei eine Bildung von DPC im untersten Singulett-Zustand erwartet: Im Gegensatz zu den UV-induzierten Dissoziationsexperimenten, bei denen das Diphenyldiazomethan eine Energie von umgerechnet 37 500 cm^{-1} absorbiert, wird bei den Infrarotexperimenten nur von einer minimalen Überschussenergie über der Dissoziationsbarriere ausgegangen. Daher wird als Dissoziationsprodukt ^1DPC nicht in einem elektronisch angeregten Zustand erwartet. Mit Abfragepulsen bei 400 nm Wellenlänge sollte nach erfolgreicher Dissoziation in jedem Fall die Fluoreszenz des ^3DPC detektierbar sein und unter Umständen auch eine mögliche Fluoreszenz des ^1DPC . Eine typische aufgenommene Transiente ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

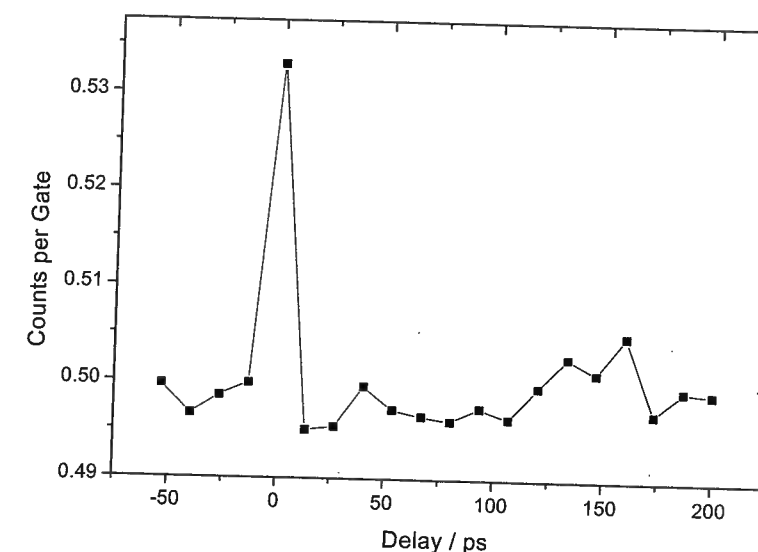


Abbildung 5.4 Versuch zur Dissoziation von Diphenyldiazomethan mit Pumppulsen bei 4.9 μm und Abfragepulsen bei 400 nm. Kein Anstieg des Fluoreszenzsignals auf Grund einer Bildung von DPC konnte detektiert werden. Das Signal bei $\tau = 0$ ps wird durch die Kreuzkorrelation zwischen IR-Pump- und sichtbaren Abfragepulsen erzeugt.

Bei keiner Messung konnte ein Anstieg des Fluoreszenzsignals nachgewiesen werden. Bei einer Verzögerungszeit von $\tau = 0$ ps wurde gewöhnlich ein Kreuzkorrelationssignal zwischen den

Pumpulsen im mittleren Infrarot und den sichtbaren Abfragepulsen beobachtet. Dieses gewährleistet, dass Pump- und Abfragepulse räumlich optimal überlagert wurden.

Auf Grund der gemessenen Schwankung des Untergrundsignals und einer Abschätzung experimenteller Parameter konnte eine grobe Näherung über die Nachweisgrenze der Messapparatur durchgeführt werden. Die Effizienz der Detektion wurde wie folgt abgeschätzt.

$$\text{Detektionseffizienz} = \frac{\text{Raumwinkel Linse}}{1/30} \times \frac{\text{Effizienz PMT}}{1/4} \times \frac{\text{Anteil Spektrum}}{1/4} \times \frac{\text{sonstige Verluste}}{1/2} \approx 1/1000 \quad (5.3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein emittiertes Signalphoton zu detektieren, wird durch den Bruchteil des Raumwinkels der Sammellinse, die Quanteneffizienz des Photomultipliers, den detektierbaren Anteil des Emissionsspektrums der Fluoreszenz und durch weitere Verluste (z. B. Reflexionsverluste an Optiken) vermindert. Auf Grund der gemessenen Schwankung des Untergrundsignals würde mit Sicherheit ein Signal von 0.01 detektierten Photonen pro Gate aufgelöst werden (vgl. Abbildung 5.4). Bei einer Detektionseffizienz von 10^{-3} folgt daher, dass weniger als 10 Fluoreszenzphotonen pro Laserpuls erzeugt werden.

Die Wahrscheinlichkeit P , dass ein ^3DPC -Molekül angeregt wird und ein Fluoreszenzphoton emittiert, ist gegeben durch die Gleichung

$$P = q_e \sigma \Phi \quad (5.4)$$

Hierbei ist q_e die Quantenausbeute der Fluoreszenzemission von ~ 0.2 [Ono und Ware, 1983], σ der Absorptionsquerschnitt des ^3DPC von ungefähr $2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ [Trozolo und Gibbons, 1967] und Φ die Flussdichte der Abfragepulse im Fokus, gemessen in Quanten pro cm^2 . Bei einer Pulsenergie der Abfragepulse von $E \approx 1.5 \text{ } \mu\text{J}$ entsprechend $3 \cdot 10^{12}$ Photonen bei 400 nm und einer Fokussierung auf eine Kreisfläche von $\sim 200 \text{ } \mu\text{m}$ Durchmesser beträgt Φ etwa 10^{16} Photonen pro cm^2 . Damit ergibt sich eine Anregungswahrscheinlichkeit P von $4 \cdot 10^{-5}$. Zusammen mit einer Obergrenze von 10 pro Laserpuls erzeugten Fluoreszenzphotonen ergibt sich eine Nachweisgrenze von $\sim 3 \cdot 10^5$ ^3DPC -Molekülen, die pro Laserschuss erzeugt werden müssen. Aus dem Fehlen eines Fluoreszenzsignals bei den Messungen kann daher gefolgert werden, dass pro Laserpuls weniger als $3 \cdot 10^5$ Diphenyldiazomethan-Moleküle dissoziiert wurden.

Mit einer Konzentration an Diphenyldiazomethan von $1 - 10 \text{ mmol l}^{-1}$ und einem bestrahlten Volumen von $\sim 0.03 \text{ mm}^3$ ergibt sich ein Wert von ungefähr $2 \cdot 10^{13} - 2 \cdot 10^{14}$ für die Gesamtzahl der Moleküle im Bestrahlungsvolumen. Da weniger als $3 \cdot 10^5$ Diphenyldiazomethan-Moleküle dissoziiert wurden, liegt der Anteil dissoziierter Moleküle in der Größenordnung unter $10^{-8} - 10^{-9}$.

5.3 Kumulative Dissoziation des Diazomethans

Um beim Diazomethan zunächst die Möglichkeit der Dissoziation über Anregung der Vibrationsleiter zu demonstrieren, wurden vorbereitende Messungen zur kumulativen Dissoziation entsprechend den in Kapitel 4.2 beschriebenen Experimenten an den Metallcarbonylen durchgeführt. Die antisymmetrische C-N-N-Streckschwingung wird hierbei resonant mit Femtosekundenpulsen bei einer Zentralwellenzahl von 2100 cm^{-1} angeregt mit dem Ziel, die C-N-Bindung im Molekül zu brechen (Abbildung 5.5).

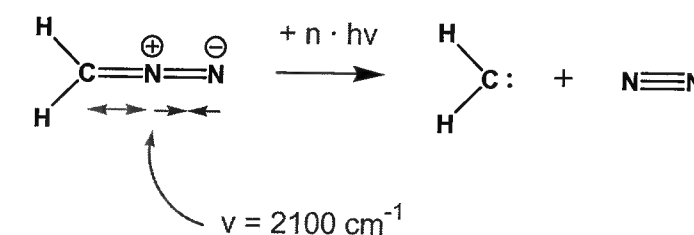


Abbildung 5.5 Resonante Anregung der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung von Diazomethan mit Femtosekundenpulsen bei $\lambda \approx 4.8 \text{ } \mu\text{m}$ soll den Bruch der C-N-Bindung auslösen.

Die Messungen erfolgten mit dem in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Aufbau. Vor den Experimenten wurde die Zelle mit Diazomethan bis zu einem Druck von typischerweise mehreren hundert Pascal gefüllt. Dieser Druck wurde so gewählt, dass im FTIR-Spektrometer eine Extinktion durch die antisymmetrische C-N-N-Bande bei $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ von ungefähr 0.3 gemessen wurde.

5.3.1 Kumulative Dissoziation

In einem ersten Experiment wurde Diazomethan für $t = 5 \text{ min}$ mit Laserpulsen von $12 \text{ } \mu\text{J}$ Pulsenergie und resonant zur antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung bestrahlt. Die Extinktion bei der Frequenz des Absorptionsmaximums wurde vor und nach der Bestrahlung mit einem FTIR-Spektrometer gemessen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.6 dargestellt.

Die fünfminütige Bestrahlung mit Infrarotpulsen ($3 \cdot 10^5$ Pulse) führt zur Abnahme der Konzentration an freiem Diazomethan von 3.4 %. Auch ohne Bestrahlung wird eine Abnahme der Extinktion gemessen – ein Effekt der bereits bei den Metallcarbonylen beobachtet wurde (vgl. Abschnitt 4.2.1). Bei den Metallcarbonylen konnte dies auf Adsorption zurückgeführt werden, da die Abnahme nur bis zu einem Wert größer Null erfolgte und dann konstant blieb. Beim Diazomethan hingegen erfolgt eine stetige Abnahme der Extinktion bis auf den Wert Null, so dass auf eine Zersetzung an den Zellwänden geschlossen werden kann. Bei den später beschriebenen LIF-Experimenten konnte dieser Effekt jedoch vernachlässigt werden, da bei diesen Experimenten eine wesentlich größere Zelle verwendet wurde und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen deutlich kleiner war.

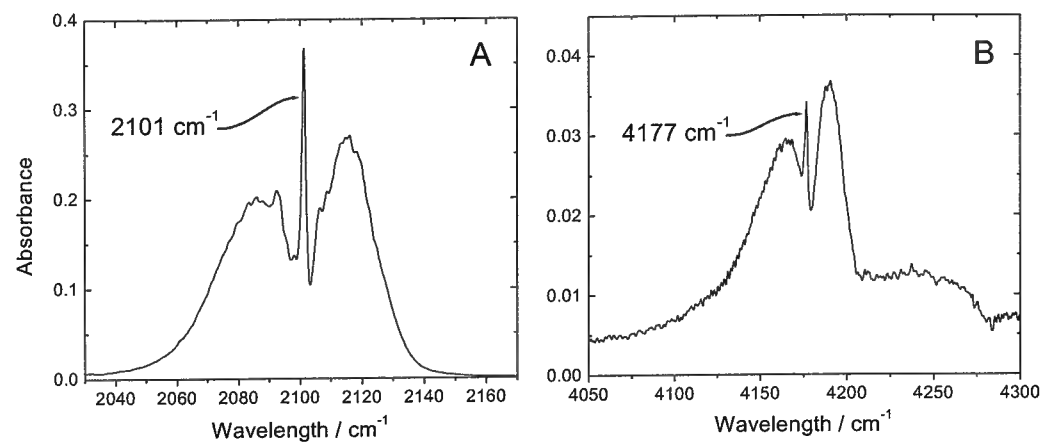


Abbildung 5.8 Messung des Absorptionsmaximums der Fundamentalen $\nu_{1\leftarrow 0}$ (A) und des Obertons $\nu_{2\leftarrow 0}$ (B) der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung von Diazomethan. In beiden Spektren erkennt man den P-, Q- und R-Zweig der Rotationsbanden. Der Druck des Diazomethan-Gases lag bei rund 800 Pa (A) bzw. 3000 Pa (B) und die Zellenlänge betrug 42 mm.

Aus der Frequenz der beiden Absorptionsmaxima (Q-Zweig) ergibt sich mit Gleichung (4.14) eine Anharmonizitätsverschiebung von $\Delta = 2 x_m = 25 \text{ cm}^{-1}$, die damit etwa doppelt so groß ist wie bei den Metallcarbonylen. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, werden etwa 5 oder 6 Quanten bei 2100 cm^{-1} für die Überwindung der Dissoziationsbarriere benötigt. Das bedeutet, dass der letzte Anregungsschritt $\nu_{5\leftarrow 4}$ bzw. $\nu_{6\leftarrow 5}$ gegenüber der Fundamentalen $\nu_{1\leftarrow 0}$ um 100 cm^{-1} bzw. 125 cm^{-1} verschoben sein wird. Dieser Frequenzbereich liegt noch innerhalb der spektralen Halbwertsbreite $\Delta\nu_p$ der Anregungspulse ($\sim 140 \text{ cm}^{-1}$), so dass für alle Anregungsschritte auf der Vibrationsleiter resonant spektrale Intensität zur Verfügung steht. Allerdings ist die Abnahme der spektralen Intensität für die letzten Anregungsschritte bereits so erheblich, dass es zu der in Abbildung 5.6 dargestellten spektralen Verschiebung der Wellenlängenabhängigkeit der Dissoziation kommt.

5.3.3 Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation

Die Experimente zur Messung der Abhängigkeit des Dissoziationsumsatzes U von der eingestrahlten Pulsenergie entsprechen den in Abschnitt 4.2.6 beschriebenen an den Metallcarbonylen. Vor jeder Messung wurde der IR-Fokus mit der in Abbildung 3.6 vorgestellten Apparatur ausgemessen, um die Strahltaile w_0 und die Größe des Fokusvolumens V_{focal} zu bestimmen. Das Ausmaß der Dissoziation wurde über die Abnahme der Transmission im FTIR-Spektrometer gemessen und nach Gleichung (2.14) der Umsatz U berechnet. Bei bekanntem Druck konnte hieraus die Anzahl der dissoziierten Moleküle pro Laserpuls N_{diss} berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.2). Die Anregung erfolgte bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 4750 \text{ nm}$, resonant mit der Fundamentalen der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung des Diazomethans. Die

eingestrahlte Pulsenergie wurde mit dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen, goldbeschichteten Gradientenfilter variiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.9 gezeigt.

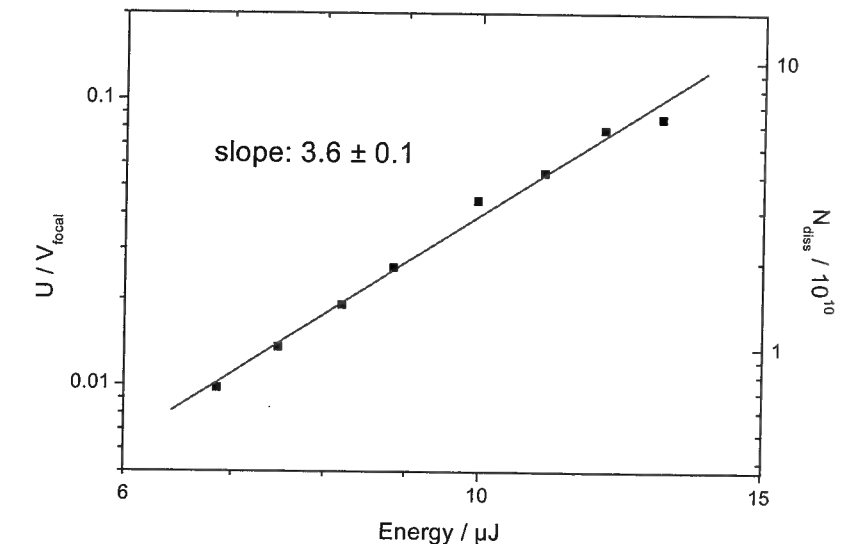


Abbildung 5.9 Doppellogarithmische Auftragung des Dissoziationsumsatzes U und der entsprechenden Anzahl dissoziierter Moleküle pro Laserpuls N_{diss} für Diazomethan gegenüber der eingestrahlten Pulsenergie. Der Umsatz U wurde auf die Größe des Fokusvolumens V_{focal} normiert.

In der Abbildung sind der normierte Dissoziationsumsatz U / V_{focal} sowie die Anzahl der dissoziierten Moleküle pro Laserpuls N_{diss} doppellogarithmisch gegenüber der eingestrahlten Pulsenergie aufgetragen. Eine lineare Näherung der Intensitätsabhängigkeit in der doppellogarithmischen Auftragung ergibt eine Steigung von 3.6 ± 0.1 . Für alle Pulsenergien gilt $U / V_{\text{focal}} \ll 1$, d.h. die Dissoziation ist auf das fokale Volumen begrenzt.

Die Steigung von nur 3.6 erscheint angesichts der benötigten 5 oder 6 Photonen sehr gering. Zwar beginnt die Kurve auch schon für Werte von $U / V_{\text{focal}} < 1$ in Folge der Sättigung der Dissoziation im Fokus ($I^{3/2}$ -Gesetz, vgl. Abschnitt 2.2) flacher zu werden, aber dieser Effekt sollte in dem gemessenen Intensitätsbereich noch nicht so groß sein, dass damit die Diskrepanz erklärt werden könnte. In Abschnitt 5.4.2 wird die Messung der Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation mit einer anderen Methode vorgestellt und in diesem Zusammenhang die Ursache der gemessenen Steigung von nur 3.6 erneut diskutiert.

5.4 LIF-Experimente am Diazomethan

Nachdem im vorigen Kapitel die Möglichkeit der Dissoziation von Diazomethan mittels Anregung der Vibrationsleiter demonstriert wurde, sollen nun Experimente mit Nachweis des

Dissoziationsprodukts über laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) vorgestellt werden. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Experimenten soll damit zum ersten Mal eine zeitaufgelöste Beobachtung des Dissoziationsprozesses ermöglicht werden.

Die Messungen wurden mit dem in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen experimentellen Aufbau durchgeführt. Es wurde jeweils sowohl das gesamte Fluoreszenzsignal als auch das Untergrundsignal, d. h. das Signal ohne infrarote Pumppulse, aber mit sichtbaren Abfragepulsen, aufgenommen. Hierzu konnten die Pumppulse mittels eines vom Messrechner angesteuerten mechanischen Verschlusses blockiert werden. In allen folgenden Darstellungen ist immer das korrigierte Fluoreszenzsignal nach Subtraktion des Untergrundsignals gezeigt. Typische Werte für das Verhältnis von Signal zu Untergrund lagen im Bereich von 20 : 1 bis 30 : 1.

5.4.1 Fluoreszenz-Anregungs- und Detektionsschema

Nach der Dissoziation der C-N-Bindung kann das Methylen, CH_2 , entweder im Singulett- oder im Triplett-Zustand gebildet werden. Wie bereits im Falle des Diphenyldiazomethans beschrieben, erfolgt auch hier die Bildung des Singulett-Zustands, da $^3\text{CH}_2$ aus Spinerhaltungsgründen die Bildung von $^3\text{N}_2$ bedingt, was energetisch äußerst nachteilig ist. Der elektronische Grundzustand des Methylen ist jedoch auch wie beim Diphenylcarben der Triplett-Zustand, wie erstmals 1961 durch Herzberg spektroskopisch gezeigt [Herzberg, 1961]. Die Energieunterschiede zwischen unterstem Triplett- ($\tilde{X}$) und unterstem Singulett-Zustand ($\tilde{a}$) wurden experimentell bestimmt zu 38 kJ mol^{-1} entsprechend 3150 cm^{-1} und bezüglich des nächsthöheren Singulett-Zustands ($\tilde{b}$) zu 138 kJ mol^{-1} entsprechend $11\,500 \text{ cm}^{-1}$ [McKellar et al., 1983; Leopold et al., 1985; Bunker und Sears, 1985; Petek et al., 1987; Jensen und Bunker, 1988; García-Moreno und Moore, 1993]. Für den nächsthöheren Singulett-Zustand ($\tilde{c}$) ist nur ein theoretischer Wert von $\sim 255 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechend $\sim 21\,000 \text{ cm}^{-1}$ publiziert [Papakondylis und Mavridis, 1999]. Die vier untersten Zustände des Methylen lassen sich anschaulich durch Lewis-Formeln und Molekülorbitale wie in Abbildung 5.10 darstellen [Papakondylis und Mavridis, 1999].

Nach der Dissoziation der C-N-Bindung und der Bildung von $^1\text{CH}_2$ im untersten Singulett-Zustand ($\tilde{a}$) erfolgt die Fluoreszenzanregung in den $\tilde{b}$ -Zustand – ein Anregungsschema, das in einer Vielzahl von Publikationen angewandt und beschrieben wurde [Danon et al., 1978; Feldmann et al., 1978; Grimley und Stephenson, 1981; Chou et al., 1982; Petek et al., 1987; Garcia-Moreno et al., 1993]. Die Franck-Condon-Übergänge für diese Anregung $\tilde{b} \leftarrow \tilde{a}$ liegen in einem Bereich der Potenzialfläche, die eine Anregung von 12 bis 16 Quanten in der H-C-H-Biegeschwingung bewirken. Entsprechend dem Anregungsschema von Stephenson, Grant und anderen [Grimley und Stephenson, 1981; Chou et al., 1982] wurde in den folgenden Experimenten bei einer Wellenlänge von 537 nm, gemäß dem Übergang $\tilde{b}^1B_1 (0\,16\,0) \leftarrow \tilde{a}^1A_1 (0\,0\,0)$, abgefragt.

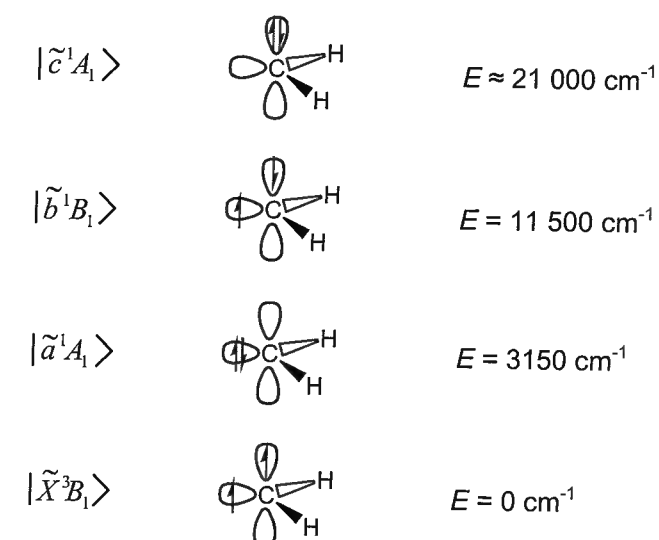


Abbildung 5.10 Lewis-Formeln und Molekülorbitale der vier untersten Zustände des Methylen: $\tilde{X}^3B_1$, $\tilde{a}^1A_1$, $\tilde{b}^1B_1$ und $\tilde{c}^1A_1$. Die gewählte Darstellung entspricht einer sp^2 -Hybridisierung, wobei die Elektronen (Pfeile) nur in den jeweiligen Molekülorbitalen mit größtem Beitrag eingezeichnet wurden (vgl. [Papakondylis und Mavridis, 1999]). Alle Energieangaben beziehen sich auf den elektronischen Grundzustand $\tilde{X}^3B_1$.

Eine schematische Darstellung dieser Fluoreszenzanregung ist in Abbildung 5.11 gezeigt.

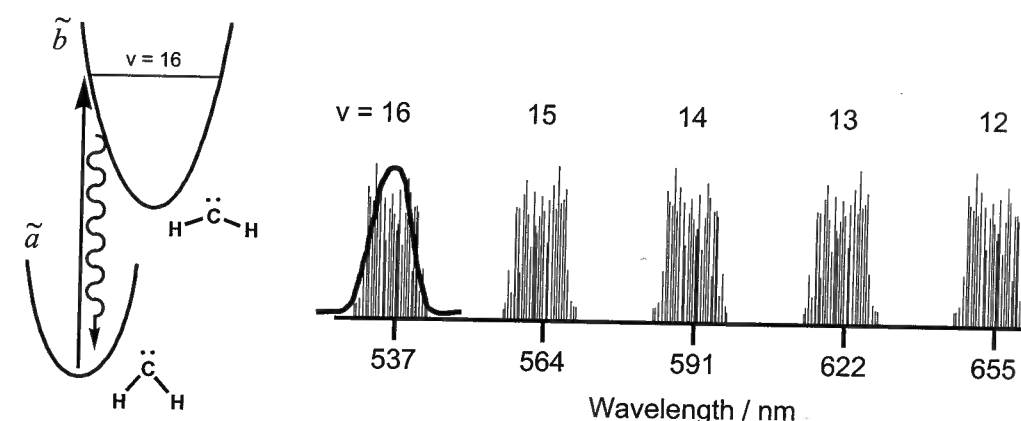


Abbildung 5.11 Schematische Darstellung der Fluoreszenz-Anregung des Methylen, $^1\text{CH}_2$. Die Franck-Condon-Übergänge der Anregung $\tilde{b} \leftarrow \tilde{a}$ bewirken eine Anregung von 12 – 16 Quanten in der H-C-H-Biegeschwingung. Die Fluoreszenz-Anregung bei einer Wellenlänge von 537 nm, entspricht dem Übergang $\tilde{b}^1B_1 (0\,16\,0) \leftarrow \tilde{a}^1A_1 (0\,0\,0)$. Die spektrale Breite des Abfragepulses liegt bei $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ und überdeckt damit einen großen Bereich der Rotationslinien (hier symbolisch dargestellt) für diesen Übergang (vgl. z. B. [Petek et al., 1987, #2]).

Die Frequenzen der einzelnen Rotationslinien für den gewählten Übergang $\tilde{b}^1B_1 (0\,16\,0) \leftarrow \tilde{a}^1A_1 (0\,0\,0)$ wurden in mehreren Arbeiten untersucht [Herzberg und Jones, 1966; Petek et al.,

1978, #2]. Bei einer spektralen Breite der Abfragepulse von ungefähr 240 cm^{-1} wird ein Großteil dieser Rotationslinien überdeckt. In der Gruppe von Moore wurden neben den Frequenzen auch die Lebensdauern der einzelnen Fluoreszenz-Übergänge untersucht und Zeitkonstanten im Mikrosekundenbereich gemessen [Garcia-Moreno et al., 1993].

Um sicherzustellen, dass die Abfragepulse bei 537 nm keinen Einfluss auf den Dissoziationsvorgang haben, wurde der kumulative Dissoziationsumsatz mit und ohne Abfragepulse verglichen. Hierbei wurden Pump- und Abfragepulse in die Zelle fokussiert unter den Bedingungen, die optimales Fluoreszenzsignal geben. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

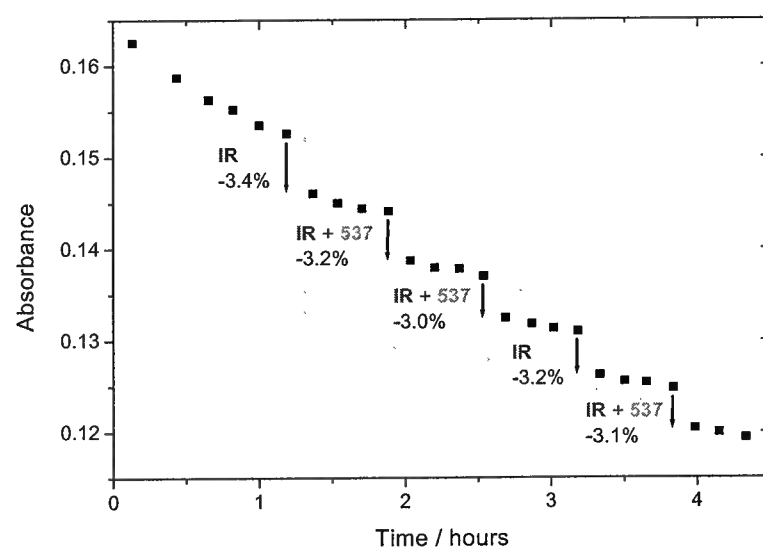


Abbildung 5.12 Vergleich des kumulativen Dissoziationsumsatzes von Diazomethan mit infraroten Pumpimpulsen allein (IR) sowie Pumpimpulsen und Abfragepulsen (IR + 537) zusammen. Der Umsatz ist in beiden Fällen gleich. Die Pulsenergien lagen bei $E = 12\text{ }\mu\text{J}$ (IR) und $E = 2\text{ }\mu\text{J}$ (537 nm). Die Bestrahlungszeit war jeweils 5 min (grauer Bereich); das Zellvolumen betrug 4.4 cm^3 . Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 beschrieben, ist eine Abnahme der Konzentration an freiem Diazomethan durch Zersetzung von Diazomethan an den Zellwänden zu beobachten.

Der Dissoziationsumsatz ist in beiden Fällen gleich. Dadurch ist gezeigt, dass nur die infraroten Pumpimpulse die Dissoziation auslösen und die sichtbaren Abfragepulse die Dissoziation nicht beeinflussen.

5.4.2 Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation

Die in Abschnitt 5.3.3 gemessene Abhängigkeit der Dissoziationsausbeute von der Energie der eingestrahlten Pumpimpulse erfolgte mittels Messung der kumulativen Dissoziation. Im Folgenden soll diese Intensitätsabhängigkeit erneut bestimmt werden, wobei die Dissoziation jedoch über

die Fluoreszenz nachgewiesen wird. Die Anregung erfolgte wie in Abschnitt 5.3.3 resonant mit der Fundamentalen der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung und die eingestrahlte Pulsenergie wurde mit einem Gradientenfilter variiert. Im Gegensatz zu den kumulativen Dissoziationsexperimenten ist beim LIF-Nachweis keine Aussage über die Anzahl der dissoziierten Diazomethan-Moleküle möglich, da der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzsignal und absolutem Dissoziationsumsatz unbekannt ist. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.13 aufgeführt.

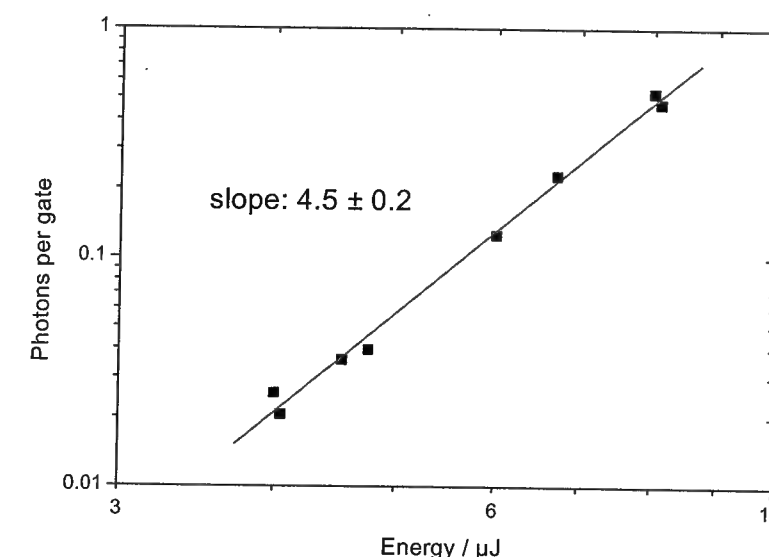


Abbildung 5.13 Doppellogarithmische Auftragung des Fluoreszenzsignals pro Laserpuls gegenüber der eingestrahlten Pulsenergie. Nach der Dissoziation von Diazomethan durch die Infrarotpulse mit einer Zentralwellenlänge von $4.8\text{ }\mu\text{m}$ wurde das gebildete $^1\text{CH}_2$ durch Abfragepulse bei 537 nm zur Fluoreszenz angeregt. Die zeitliche Verzögerung der Abfragepulse bezüglich der Pumpimpulse betrug $\tau = 100\text{ ps}$ mit einer Pulsenergie von $2.6\text{ }\mu\text{J}$. Eine lineare Näherung der Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation ergibt eine Steigung von 4.5 ± 0.2 .

Die lineare Näherung der Intensitätsabhängigkeit des Fluoreszenzsignals in der doppellogarithmischen Auftragung ergibt eine Steigung von 4.5 ± 0.2 . Dieses deutet auf einen 5-Photonen-Prozess zur Überwindung der Dissoziationsbarriere hin. Die publizierten Werte für die Bindungsenergie der C-N-Bindung liegen größtenteils im Bereich von 5 bis 6 Quanten (vgl. Abschnitt 5.1). Angesichts der großen Streubreite der Literaturwerte steht jedoch eine aus der Messung gefolgerte Dissoziationsenergie von entsprechend 5 Quanten bei 2100 cm^{-1} nicht im Widerspruch zu den publizierten Werten. Eine wichtige Folgerung aus der Messung ist, dass über die Anregung der Vibrationsleiter im Diazomethan nur Besetzungstransfer bis knapp über die Dissoziationsschwelle also mit minimaler Überschussenergie möglich ist.

Während die gemessene Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation mittels LIF-Nachweis auf einen 5-Photonen-Prozess hindeutet und damit im Rahmen der Literaturwerte für die C-N-

Bindungsenergie ist, wurde bei der Bestimmung mittels kumulativem Dissoziationsumsatz nur eine Steigung von 3.6 ± 0.1 gemessen. Beim LIF-Nachweis wird selektiv das Dissoziationsprodukt $^1\text{CH}_2$ im $\tilde{a}$ -Zustand nachgewiesen und durch den Einzelschuss-Nachweis werden nur die Moleküle detektiert, die innerhalb der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls dissoziieren (im obigen Fall: 100 ps). Beim Nachweis mittels kumulativer Dissoziation erfolgt hingegen keine zustandsselektive Abfrage eines Dissoziationsprodukts, sondern es wird nur die makroskopische Abnahme des Ausgangsstoffes Diazomethan gemessen. Weiterhin haben die angeregten Moleküle eine wesentlich längere Zeit zu dissoziieren. Die Anzahl Z der Kollisionen, die ein Diazomethan-Molekül pro Sekunde erfährt, lässt sich nach Gleichung (4.2) berechnen. Mit einem Druck p von 500 Pa und einem angenommenen Moleküldurchmesser σ von ~ 4 Å, ergibt sich eine Zeit zwischen zwei Stößen Z^{-1} von ~ 30 ns.

Aus diesen Gründen ist die Messung mittels Fluoreszenznachweis wesentlich glaubwürdiger als durch kumulativen Nachweis, aber es bleibt die Frage nach der Ursache der deutlich geringeren Steigung der Intensitätsabhängigkeit im Falle der kumulativen Dissoziation. Eine mögliche Erklärung kann die Bildung von $^3\text{CH}_2$ im $\tilde{X}$ -Zustand durch Spinumkehr (intersystem crossing) sein, die zusätzlich zur erwarteten Bildung von Singulett-Methylen erfolgt. Hierbei würden als Reaktionsprodukte Triplett-Methylen sowie $^1\text{N}_2$ im Singulett-Grundzustand gebildet, weshalb dieser Übergang aus Spinerhaltungsgründen verboten ist. Die Energie des Triplett-Zustands ($\tilde{X}$) von Methylen liegt 38 kJ mol^{-1} entsprechend 3150 cm^{-1} oder 1.5 Quanten bei 2100 cm^{-1} niedriger als der $\tilde{a}$ -Zustand (vgl. Abschnitt 5.4.1). Demnach könnten die Moleküle, die nur bis auf das Vibrationsniveau $v = 4$ angeregt sind und damit nicht über hinreichende Energie für die Dissoziation unter Bildung des $^1\text{CH}_2$ im $\tilde{a}$ -Zustand verfügen, durch die Barriere tunneln und so den verbotenen Übergang zur Dissoziation unter Bildung von $^3\text{CH}_2$ im $\tilde{X}$ -Zustand nehmen. Da die Anzahl der bis auf $v = 4$ angeregten Moleküle voraussichtlich deutlich größer ist, als die der noch höher angeregten Moleküle, könnte deren Dissoziation mittels Spinumkehr die Dissoziationen der höheren Niveaus ($v \geq 5$) überdecken. Die bei kumulativem Nachweis gemessene Intensitätsabhängigkeit würde von den Dissoziationen aus dem Niveau $v = 4$ dominiert und ein 4-Photonen-Prozess gefolgert.

Um diese Hypothese zu belegen, sind LIF-Messungen mit größerer Zeitverzögerung jedoch nicht erfolgversprechend, da eine Fluoreszenz des $^3\text{CH}_2$ hier nicht gemessen werden kann. Vielversprechend wäre eine kumulative Messung im Bereich höherer Pulsenergien, da hierbei der Beitrag höher angeregter Niveaus zum Dissoziationsumsatz überproportional ansteigen und eine Zunahme der gemessenen Steigung mit der Intensität bewirken sollte. Messungen mit Pulsenergien deutlich über $10 \mu\text{J}$ sind mit dem verwendeten Lasersystem allerdings nicht möglich.

5.4.3 Zeitaufgelöste Messungen der Dissoziation

In diesem Abschnitt sollen zeitaufgelöste Messungen des Dissoziationsprozesses vorgestellt werden, die damit erstmals Aussagen über die Kinetik einer Grundzustandsreaktion ermöglichen, die durch direkte Schwingungsanregung mit resonanten Femtosekundenpulsen ausgelöst wird. Das Fluoreszenzsignal des durch die Dissoziation gebildeten $^1\text{CH}_2$ wurde für verschiedene zeitliche Verzögerungen zwischen Pump- und Abfragepulsen gemessen. In der Abbildung 5.14 sind zwei Transienten für einen Bereich bis zu einer Verzögerung von 100 ps und für einen Ausschnitt bis zu 5 ps gezeigt. Als relative Polarisierung zwischen Pump- und Abfragepulsen wurde die Orientierung des magischen Winkels (54.7°) gewählt, bei der ein von der Rotationsdynamik der Moleküle unbeeinflusstes Fluoreszenzsignal erhalten wird (z. B. [Baskin und Zewail, 1994]). Vor jeder Messung wurde der Zeitnullpunkt der Transienten mittels Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragepulsen bestimmt, wobei das transmittierte Infrarotsignal mit einem Gaußschen Fehlerintegral genähert wurde und dessen Wendepunkt als Zeitnullpunkt der Messungen definiert wurde (vgl. Abbildung 3.5).

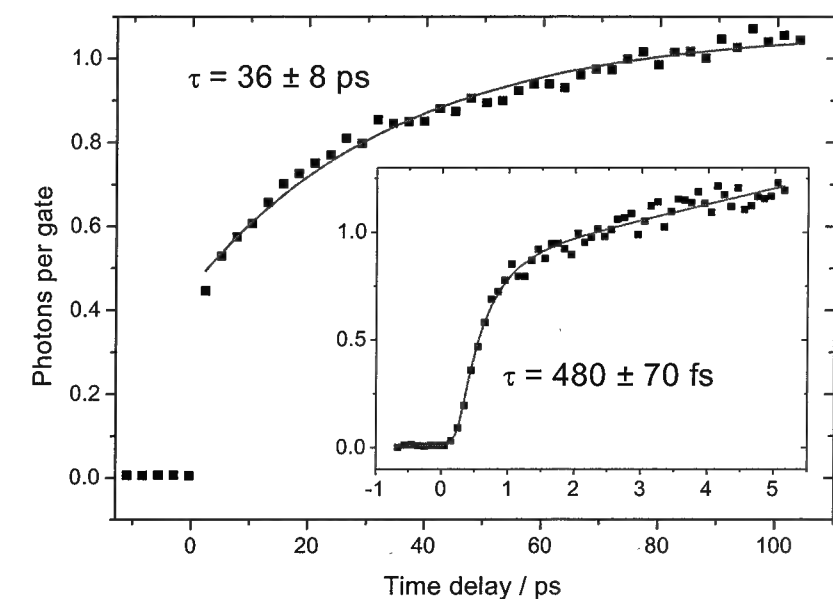


Abbildung 5.14 Transientes Fluoreszenzsignal von gebildetem $^1\text{CH}_2$ nach der Dissoziation von Diazomethan gemessen in detektierten Photonen pro Puls. Die Dissoziation erfolgte durch Pumppulse bei einer Zentralwellenlänge von 4780 nm und die Fluoreszenzanregung des $^1\text{CH}_2$ durch Abfragepulse bei 537 nm. Die zwei gezeigten Messungen über einen Bereich von 100 ps und 5 ps fanden an verschiedenen Tagen statt; die Pulsenergien waren vergleichbar mit $\sim 10 \mu\text{J}$ (Pump) und $\sim 2 \mu\text{J}$ (Abfrage). Die relative Polarisierung von Pump- und Abfragepulsen war unter dem magischen Winkel (54.7°).

Das Fluoreszenzsignal in der großen Abbildung zeigt zunächst einen sehr steilen Anstieg, gefolgt von einem deutlich langsameren. Der schnelle Anstieg ist in der eingefügten Abbildung mit höherer Zeitauflösung dargestellt. Die experimentellen Daten wurden mit einer Funktion genähert, die einen doppel-exponentiellen Anstieg beschreibt und mit der Instrumentenfunktion gefaltet wurde. Der doppel-exponentielle Anstieg ist durch die folgende Funktion gegeben.

$$S(t) = \begin{cases} c_0 + c_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{T_1}\right) \right] + c_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{T_2}\right) \right] & , \text{für } t \geq t_0 \\ c_0 & , \text{für } t < t_0 \end{cases} \quad (5.5)$$

Hierbei wurden sechs Parameter verwendet: t_0 der Zeitnullpunkt, c_0 das Untergrundsignal, c_1 und c_2 die beiden vorexponentiellen Faktoren und T_1 und T_2 die beiden Zeitkonstanten.

Aus der gemessenen Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragepulsen wurde die experimentelle Zeitauflösung bestimmt (vgl. Abbildung 3.5). Die daraus resultierende Instrumentenfunktion $f(t)$ ist bei angenommenem gaußförmigen Pulsprofil gegeben durch die Glockenfunktion.

$$f(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.6)$$

Die in Abschnitt 2.1.1 definierte Pulsbreite τ_p (FWHM) ist dabei durch die Gleichung $\tau_p = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$ mit σ verknüpft.

Die Funktion $S(t)$ wurde anschließend mit der Instrumentenfunktion $f(t)$ gefaltet.

$$S^*(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad (5.7)$$

Die experimentellen Daten wurden anschließend an die Funktion $S^*(t)$ genähert, wobei die sechs Parameter aus Gleichung (5.5) frei variiert wurden und für σ der experimentell aus der Autokorrelation bestimmte Wert fest vorgegeben wurde. Die Näherung erfolgte mittels eines in der Programmiersprache C geschriebenen Levenberg-Marquardt-Algorithmus nach der Methode der kleinsten Quadrate [Press et al., 2002, #2]. Als Bestwerte wurden die Zeitkonstanten von 480 ± 70 fs und 36 ± 8 ps gefunden.

5.4.4 Polarisationsabhängigkeit

Um Aussagen über mögliche Konformationsänderungen des Diazomethan-Moleküls während des Dissoziationsprozesses zu ermöglichen, wurde die Polarisationsanisotropie bestimmt. Das

Fluoreszenzsignal des durch die Dissoziation des Diazomethans gebildeten $^1\text{CH}_2$ wurde jeweils für den Fall paralleler und orthogonaler Polarisation zwischen Pump- und Abfragepulsen aufgenommen. Nach Gleichung (2.21) kann hieraus die Anisotropie $r(t)$ berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

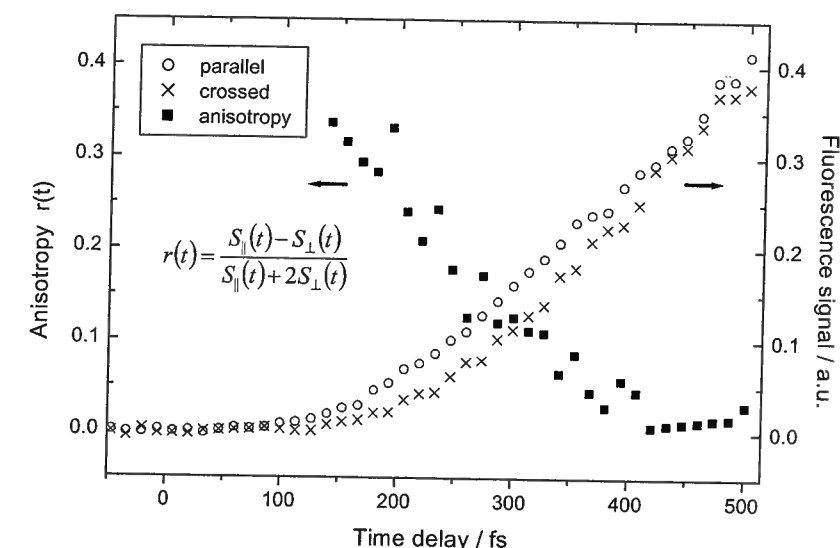


Abbildung 5.15 Transientes Fluoreszenzsignal des $^1\text{CH}_2$ nach der Dissoziation von Diazomethan für parallele (rot) und orthogonale (grün) Polarisation zwischen Pump- und Abfragepulsen. Die Fluoreszenzsignale wurden normiert, so dass sie für große Zeiten (>500 fs, nicht abgebildet) übereinstimmen. Die Polarisationsanisotropie $r(t)$ (blau) wurde nach der abgebildeten Gleichung (2.21) aus den normierten Daten berechnet. Für kleinere Zeiten streuen die berechneten Anisotropie-Daten erheblich und wurden aus der Darstellung entfernt.

In dieser Darstellung wird deutlich, dass der Anstieg des Fluoreszenzsignals bei paralleler Polarisation früher erfolgt, als bei orthogonaler Polarisation. Entsprechend ergibt sich ein positiver Wert für die Anisotropie. Als Zeitnullpunkt der Transienten wurde der Wendepunkt des vor jeder Messung bestimmten Kreuzkorrelationssignals zwischen Pump- und Abfragepulsen gewählt (vgl. Abbildung 3.5). Der beobachtete Anstieg des Fluoreszenzsignals erfolgte in allen Messungen rund 100 – 200 fs nach diesem Zeitnullpunkt.

Bei der in Abbildung 5.15 dargestellten, nach Gleichung (2.21) berechneten Polarisationsanisotropie, handelt es sich um die mit der Instrumentenfunktion gefaltete Anisotropie. Diese ist deutlich langsamer als die tatsächliche, entfaltete Anisotropie. Die Zeitauflösung der gemessenen Anisotropie wird durch die Kreuzkorrelation von Pump- und Abfragepulsen begrenzt, wie bereits im vorigen Abschnitt am Beispiel des Fluoreszenzsignals beschrieben (vgl. Gleichungen 5.6 und 5.7).

Bevor auf die Bestimmung der entfalteten Anisotropie eingegangen wird, soll der theoretisch erwartete Verlauf der Polarisationsanisotropie $r_{\text{simul}}(t)$ betrachtet werden, der in komplexer Weise von der Reaktionskinetik und der Rotationsdynamik des Diazomethans und des gebildeten Methylens abhängt.

Diazomethan kann in guter Näherung als linearer Rotor betrachtet werden, dessen Rotationsdynamik durch die Gleichungen (2.29) bis (2.31) beschrieben wird. Die drei Rotationskonstanten betragen $A = 9.112 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0.3771 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 0.3618 \text{ cm}^{-1}$ [Herzberg, 1966]. Die entsprechenden Trägheitsmomente I_A , I_B und I_C lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen [Herzberg, 1945]

$$I_A = \frac{h}{8\pi^2 c A}, \quad I_B = \frac{h}{8\pi^2 c B}, \quad I_C = \frac{h}{8\pi^2 c C}. \quad (5.8)$$

Für die Näherung als linearer Rotor wird in der folgenden Betrachtung ein Mittelwert von B und C gewählt, für den sich ein entsprechendes Trägheitsmoment von $I_{\text{CH}_2\text{N}_2} = 7.57 \cdot 10^{-46} \text{ kg m}^2$ ergibt. Damit kann nach Gleichungen (2.30) und (2.31) die Rotationsanisotropie $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t)$ berechnet werden.

Im Falle des Singulett-Methylens im $\tilde{a}$ -Zustand ist die Entscheidung zwischen einer Näherung als linearer oder sphärischer Rotor weniger eindeutig. Da die drei Rotationskonstanten von $A = 20.14 \text{ cm}^{-1}$, $B = 11.16 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 7.06 \text{ cm}^{-1}$ [Herzberg, 1966, #2] vergleichbare Werte besitzen, wurde in der Betrachtung ein sphärischer Rotor gemäß Gleichungen (2.33) angenommen. Als Näherungswert wird folglich das geometrische Mittel der drei Rotationskonstanten von 11.66 cm^{-1} gewählt, aus dem ein Trägheitsmoment von $I_{\text{CH}_2} = 2.40 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$ folgt. Nach Gleichung (2.33) kann die entsprechende Anisotropie $r_{\text{CH}_2}(t)$ berechnet werden.

Für die Berechnung der Polarisationsanisotropie $r_{\text{simul}}(t)$, wie sie bei der Dissoziation von Diazomethan theoretisch zu erwarten wäre, wird für jeden inkrementellen Zeitschritt dt der entsprechende Anteil gebildeten Methylens dN betrachtet, dessen Beitrag zum Anisotropie-Abfall durch die für Methylen charakteristische Zeitfunktion $r_{\text{CH}_2}(t)$ gegeben ist. Als Startwert dieses Anisotropie-Beitrags des zum Zeitpunkt t gebildeten Methylens wird der Anisotropiewert gewählt, auf den das Edukt Diazomethan zum Zeitpunkt t bereits abgefallen ist: $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t)$. Die gesamte zum Zeitpunkt t beobachtete Anisotropie $r_{\text{simul}}(t)$ setzt sich aus der Summe aller einzelnen Anisotropie-Beiträge des in jedem inkrementellen Zeitintervall dt gebildeten Methylens zusammen. Da die Anisotropie nur von den zwei polarisationsabhängigen Beiträgen zum Fluoreszenzlicht des bis zum Zeitpunkt t gebildeten Methylens abhängt, wird die Summe der einzelnen Anisotropie-Beiträge normiert und durch die gesamte bis zu diesem Zeitpunkt gebildete Menge an Methylen geteilt. Als Funktion kann die Anisotropie $r_{\text{simul}}(t)$ demnach durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$r_{\text{simul}}(t) = \begin{cases} r_f \cdot \frac{\int_0^t r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t') \cdot \exp(-kt') \cdot r_{\text{CH}_2}(t-t') \cdot dt'}{\int_0^t \exp(-kt') \cdot dt'} & , \text{für } t > 0 \\ r_f & , \text{für } t = 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

Hierbei ist r_f die in Abschnitt 2.3 beschriebene fundamentale Emissionsanisotropie. $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t)$ und $r_{\text{CH}_2}(t)$ beschreiben den zeitlichen Abfall der Anisotropie von Diazomethan und Methylen und sind in dieser Formel für $t = 0$ normiert: $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(0) = r_{\text{CH}_2}(0) = 1$. Die Exponentialfunktion $\exp(-kt)$ beschreibt den Dissoziationsprozess mit der Reaktionsrate k . Da sich die Rotationsanisotropie nur in den ersten wenigen hundert Femtosekunden abspielt, wird der zweite, langsame Beitrag zur Dissoziation mit einer Zeitkonstanten von 36 ps (vgl. Abschnitt 5.4.3) in dieser Betrachtung vernachlässigt, und es wird vereinfacht von einer Dissoziationsreaktion erster Ordnung ausgegangen.

Die berechneten Funktionen der Rotationsanisotropien $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t)$, $r_{\text{CH}_2}(t)$ und $r_{\text{simul}}(t)$ sind in der Abbildung 5.16 dargestellt. Hierbei wurde bei allen drei Kurven für die fundamentale Emissionsanisotropie r_f , also für den Startwert bei $t = 0$, der theoretisch für einen 5-Photonen-Prozess zu erwartende Wert von $r_f^5 = 10/13$ gewählt (vgl. Gleichung 2.28). Als Dissoziationsrate wurde ein Wert von $k = (480 \text{ fs})^{-1}$ angenommen.

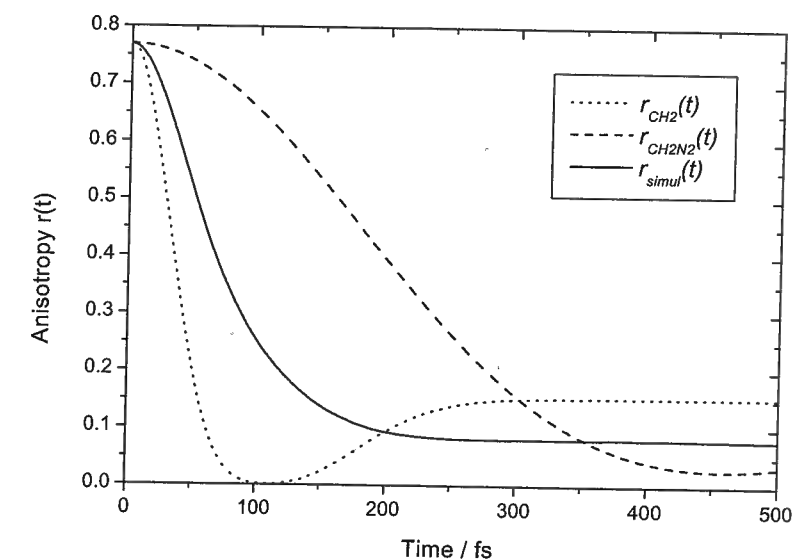


Abbildung 5.16 Berechnete Rotationsanisotropien für Methylen, $r_{\text{CH}_2}(t)$, Diazomethan, $r_{\text{CH}_2\text{N}_2}(t)$ und den theoretisch erwarteten Verlauf für den im Experiment untersuchten Dissoziationsprozess, $r_{\text{simul}}(t)$. Als Wert für die fundamentale Emissionsanisotropie wurde in allen Kurven der für einen 5-Photonen-Prozess erwartete Wert von $10/13$ gewählt und für die Dissoziationsrate ein Wert von $k = (480 \text{ fs})^{-1}$ angenommen.

Da der im Experiment erwartete Verlauf der Anisotropie-Funktion sowohl von der Rotationsdynamik des Methylens, dessen Fluoreszenz detektiert wird, als auch von der des angeregten, aber noch nicht dissoziierten Diazomethans abhängt, liegt der theoretische Verlauf der Anisotropie wie erwartet zwischen den beiden Kurven für Methylen und Diazomethan.

Der in Abbildung 5.16 dargestellte Verlauf der Anisotropie mit dem schnellen anfänglichen Abfall lässt sich mit der im Experiment gegebenen Zeitauflösung von rund 200 fs nicht direkt auflösen. Die Bestimmung der entfaltenen Anisotropie erfolgt durch gleichzeitige Näherung der beiden bei paralleler und orthogonaler Polarisation gemessenen Transienten nach der von Cross und Fleming beschriebenen Methode [Cross und Fleming, 1984]. Die gleichzeitige Näherung beider Transienten erfolgt unter der einschränkenden Bedingung, dass sich die Anisotropie immer aus dem Zusammenhang nach Gleichung (2.21) ergeben muss. Die Näherung erfolgte mit einem in der Programmiersprache C geschriebenen Levenberg-Marquardt-Algorithmus nach der Methode der kleinsten Quadrate [Press et al., 2002, #2]. Als unveränderliche Parameter wurden dem Algorithmus der durch Gleichung (5.9) definierte Verlauf der Anisotropie $r_{\text{simul}}(t)$ (dessen einzige im Algorithmus unabhängige Variable die Zeitkonstante k war), dessen für einen 5-Photonen-Prozess erwarteter Startwert von $r_f^5 = 10/13$, und die aus der Messung der Kreuzkorrelation experimentell bestimmte Zeitauflösung vorgegeben. Die unabhängigen Variablen waren die Zeitkonstante k der Dissoziation, deren vorexponentieller Faktor, der zeitliche Versatz des Fluoreszenzsignals vom Zeitnullpunkt, und ein Skalierungsfaktor zwischen den beiden bei paralleler und orthogonaler Polarisation gemessenen Transienten. Die Näherung lieferte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wie in Abbildung 5.17 dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der genäherten Werte mit den experimentellen Daten bestätigt die Richtigkeit des in Gleichung (5.9) gegebenen zeitlichen Verlaufs der Anisotropie. Als weiterer Test wurde dem Algorithmus in einer neuen Näherung keine unveränderliche Funktion der Anisotropie mehr vorgegeben, sondern ein gaußförmiger Abfall entsprechend Gleichung (2.32) mit frei veränderlichen Parametern angenommen. Der Algorithmus lieferte als Bestwerte für die Halbwertsbreite (HWHM) des gaußförmigen Abfalls der Anisotropie $\tau_{\text{Gauß,HWHM}} = 65 \pm 20$ fs und für die fundamentale Emissionsanisotropie $r_f = 0.7 \pm 0.3$. Der Zusammenhang mit τ_c aus Gleichung (2.32) ist hierbei durch die Relation $\tau_{\text{Gauß,HWHM}} = \tau_c \sqrt{\ln 2}$ gegeben. Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit den in der theoretischen Berechnung nach Gleichung (5.9) fest vorgegebenen Werten: Der Abfall der Anisotropie in der Theorie-Kurve erfolgt näherungsweise mit einer Halbwertsbreite (HWHM) von $\tau_{\text{simul,HWHM}} \approx 70$ fs, und die fundamentale Emissionsanisotropie ist durch den theoretischen Wert eines 5-Photonen-Prozesses von $r_f^5 \approx 0.77$ gegeben.

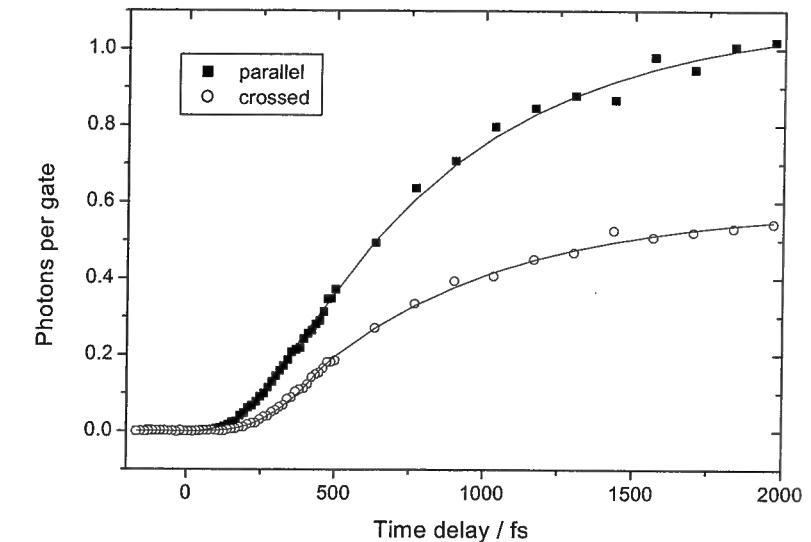


Abbildung 5.17 Gleichzeitige Näherung des experimentellen Fluoreszenzsignals bei paralleler und orthogonaler Polarisation von Pump- und Abfragepulsen. Die Näherung erfolgte unter der vorgegebenen Bedingung, dass die aus beiden Transienten nach Gleichung (2.21) berechnete Anisotropie einer funktionalen Abhängigkeit nach Gleichung (5.9) genügen muss, wobei die Faltung der Transienten und der Anisotropie mit der Instrumentenfunktion berücksichtigt wurde.

Zusammenfassend sei gesagt, dass auf Grund der begrenzten Zeitauflösung nur eine eingeschränkte Aussage über die Zeitskala des Anisotropie-Abfalls abgegeben werden kann. Die experimentellen Ergebnisse und die berechneten Näherungen stimmen jedoch gut mit den theoretisch vorhergesagten Ergebnissen überein. Aus der gemessenen Rotationsanisotropie können Schlussfolgerungen über intramolekulare Konformationsänderungen während des Dissoziationsprozesses gezogen werden, die im Kapitel 6.2 diskutiert werden.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Metallcarbonyle

Die Experimente an den Metallcarbonylen sollten die Möglichkeit überprüfen, mit resonanten Femtosekundenpulsen die Vibrationsleiter so hoch anzuregen, das heißt so viel Schwingungsenergie im Molekül zu deponieren, dass ein Bindungsbruch erfolgt. Bei den untersuchten Modellverbindungen setzt dies die Anregung von mindestens 7 – 8 Quanten in der CO-Streckschwingung voraus.

Allen Experimenten an den Metallcarbonylen ist gemein, dass sie weitreichende IVR als notwendigen Schritt zur Dissoziation erfordern: Die in der CO-Streckschwingung deponierte Energie ist im Molekül delokalisiert und auf mindestens zwei CO-Bindungen verteilt. Diese Schwingungsenergie muss durch einen Umverteilungsprozess in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung umgeleitet werden, welche bei der Dissoziation die Reaktionskoordinate darstellt. Die Anregungskordinate ist jedoch von der Reaktionskoordinate weitgehend abgekoppelt, so dass keine gezielte Umverteilung, sondern nur ein statistischer IVR-Prozess mit vollständiger Gleichverteilung der Schwingungsenergie im Molekül erwartet wird.

Bei allen beschriebenen Dissoziationsexperimenten basierte der Nachweis auf einem kumulativen Effekt – mit Ausnahme der transienten Absorption, bei der jedoch keine Dissoziation nachgewiesen werden konnte. Demnach können keine Aussagen über die Zeitskala der Reaktionen gemacht werden. Lediglich bei den Experimenten zur Desaktivierung der angeregten Moleküle durch Stöße war eine grobe Abschätzung über die untere Grenze dieser Zeitskala möglich.

Da das Dissoziationsprodukt nicht in Echtzeit nachgewiesen werden konnte, wurden eine Reihe von Tests unternommen, um den angenommenen Reaktionsmechanismus belegen zu können:

- Die Konzentration des Ausgangsstoffes nimmt durch Bestrahlung mit resonanten Femtosekundenpulsen innerhalb weniger Minuten im makroskopischen Bereich ab.
- Als Dissoziationsprodukt wird nach der Bestrahlung freies Kohlenmonoxid im Spektrum nachgewiesen.
- Dissoziation erfolgt nur mit Anregungspulsen resonant mit der CO-Streckschwingung, wobei die Asymmetrie in der Frequenzabhängigkeit konsistent mit der Anregung der Vibrationsleiter in einem anharmonischen Potenzial ist. Die Bandbreite der Fourierlimitierten Anregungspulse ist hierbei ausreichend, um für alle Einphotonen-Anregungsschritte auf der Vibrationsleiter resonant spektrale Intensität zur Verfügung zu stellen.

- Die Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation belegt einen Vielphotonen-Prozess, dessen Ordnung in Übereinstimmung mit der Dissoziationsenergie der gebrochenen Bindung steht.
- Der Dissoziationsumsatz pro Laserpuls ist unabhängig von der Repetitionsrate des Lasers.

Durch diese Beobachtungen kann auf den Prozess einer resonanten Anregung der CO-Streckschwingung mit nachfolgender Dissoziation der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch einen einzelnen Laserpuls geschlossen werden.

Der Vergleich des Dissoziationsverhaltens der verschiedenen Metallcarbonyle zeigt, dass die drei untersuchten Hexacarbonyle, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$, und das Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, einen vergleichbaren Dissoziationsumsatz besitzen. Dies ist plausibel angesichts ihrer ähnlichen Absorptionsquerschnitte, Anharmonizitäten der Potenziale und Dissoziationsenergien. Bei gleicher Intensität weist das Nickeltetracarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, eine deutlich schwächere Dissoziationsausbeute auf, was zumindest teilweise auf dessen geringeren Absorptionsquerschnitt zurückzuführen ist.

In einer Reihe von Experimenten wurde versucht, Details über den Prozess der Vielphotonen-Anregung und der nachfolgenden Dissoziation zu gewinnen. Die gemessene Intensitätsabhängigkeit der Anzahl vom Molekül absorbierter Quanten belegt, dass sich die Moleküle wie lineare Absorber verhalten. Experimente zur Desaktivierung der angeregten Moleküle durch Stöße mit einem Puffergas deuten auf unterschiedliche Dissoziationsraten der schwingungsangeregten Moleküle hin. Diese Beobachtung kann mit der Besetzung unterschiedlich hoher Schwingungsniveaus als Resultat der Anregung der Vibrationsleiter erklärt werden. Um eine Aussage über die Moden-Selektivität des Anregungsprozesses zu treffen, wurde die experimentelle Intensitätsabhängigkeit des Dissoziationsumsatzes mit einem auf Ratengleichungen beruhenden Modell verglichen. Hieraus konnte gefolgert werden, dass die Anzahl der am Anregungsprozess beteiligten Freiheitsgrade s des Moleküls sehr klein ($s \approx 1 - 2$) ist, und folglich die Anregung selektiv erfolgt. Diese Selektivität bezieht sich jedoch nur auf die Anregung, da wie oben erwähnt, ein statistischer IVR-Prozess anschließend die Energie im Molekül gleichverteilt und dadurch jegliche Selektivität vernichtet wird.

Um die Möglichkeit einer durch Schwingungsanregung induzierten Dissoziation auch in kondensierter Phase zu untersuchen, wurden Messungen der transienten Absorption an Metallcarbonylen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt. Hierbei ließ sich im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit keine Dissoziation nachweisen. Allerdings wurde ein Besetzungstransfer bis auf $v = 3$ in der angeregten CO-Streckschwingung beobachtet, womit erstmals auch in Lösung die Anregung der Vibrationsleiter mit Femtosekundenpulsen demonstriert wurde.

Des Weiteren wurde der Einfluss von positiv und negativ gechirpten Anregungspulsen auf die Ausbeute der Dissoziation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ untersucht. Im Vergleich zu ungechirpten Anregungspulsen konnte mit negativem Chirp eine Verdreifachung des Dissoziationsumsatzes erzielt werden, während mit positivem Chirp eine Abnahme um einen Faktor 5 beobachtet wurde. Die Erklärung für diesen Effekt ist die Anharmonizität des Potenzials von der angeregten Schwingung. Während bei einem negativen Chirp die Frequenzabfolge des Femtosekundenpulses zur stufenweisen Anregung der Vibrationsleiter passt, verläuft sie bei positivem Chirp dieser entgegen. Durch Anpassung des Chirps lässt sich der Besetzungstransfer auf höhere Schwingungsniveaus optimieren. Diese Experimente bestätigen damit den vorgeschlagenen Anregungsprozess mittels selektiver Anregung der Vibrationsleiter und zeigen, dass durch phasenmodulierte Pulse eine Kontrolle des Anregungsprozesses ermöglicht werden kann.

Um Aussagen über die Geschwindigkeit der Grundzustandsreaktionen zu erhalten, wurde in Folge zu einem molekularen System gewechselt, dessen Reaktionsprodukt in Echtzeit nachgewiesen werden kann.

6.2 Diazomethan

Die wesentlichen Vorteile von Diazomethan, CH_2N_2 , gegenüber den Metallcarbonylen sind der experimentell einfache Fluoreszenznachweis des Dissoziationsprodukts Methylen, $^1\text{CH}_2$, und die weitgehende Übereinstimmung der angeregten antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung mit der Reaktionskoordinate der Dissoziation. Wie die Metallcarbonyle zeichnet sich Diazomethan durch einen hohen Absorptionsquerschnitt einer IR-aktiven Schwingungsmode und eine verhältnismäßig niedrige Dissoziationsenergie von entsprechend $\sim 12\,000\text{ cm}^{-1}$ aus.

Experimente mit kumulativem Nachweis zeigen die Dissoziation des Diazomethans bei Anregung mit resonanten Femtosekundenpulsen. Dies setzt eine Anregung der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung mit mindestens 5 – 6 Quanten bei 2100 cm^{-1} voraus. Messungen der Intensitäts- und Wellenlängenabhängigkeit des Dissoziationsumsatzes bestätigen einen Vielphotonenprozess der Anregung und die resonante Anregung der Vibrationsleiter in einem anharmonischen Potenzial.

Durch Messung des Fluoreszenzsignals von gebildetem $^1\text{CH}_2$ in einem Pump-Abfrage-Experiment wurde erstmals der Ablauf einer durch direkte Schwingungsanregung induzierten Grundzustandsreaktion zeitaufgelöst beobachtet. Der Anstieg des Fluoreszenzsignals erfolgt mit zwei deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeiten: einer langsamen Komponente mit einer Zeitkonstanten von $36 \pm 8\text{ ps}$ und einer schnellen mit $480 \pm 70\text{ fs}$.

Eine Zeitkonstante der Dissoziation von 480 fs ist wesentlich schneller, als es für einen statistischen IVR-Prozess zu erwarten wäre. Dieser bewirkt eine statistische Verteilung der

Schwingungsenergie im Molekül, wie sie im thermischen Gleichgewicht vorliegt. Frühe Experimente zur thermischen Zersetzung von Diazomethan lieferten in der Arrhenius-Gleichung einen vorexponentiellen Faktor von 10^{13} s^{-1} für den Grenzfall hoher Dichten und damit schneller Aktivierung durch Stöße, was im vorliegenden Fall der schnellen Anregung durch Femtosekundenpulse entspricht [Setser und Rabinovitch, 1962].

$$k = 10^{13}\text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{12\,000\text{ cm}^{-1}hc}{k_B T}\right) \quad (6.1)$$

Hierbei ist k die Reaktionsrate, h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Eine statistische Reaktionsrate von $(480\text{ fs})^{-1}$ wird erst bei einer Temperatur von $T = 11\,000\text{ K}$ erreicht. Die dieser Temperatur entsprechende, gesamte im Molekül enthaltene Schwingungsenergie E_{vib} lässt sich durch Summation über alle Moden des Moleküls berechnen, wobei der Energieinhalt einer einzelnen Mode durch die Bose-Einstein-Funktion gegeben ist (z. B. [Kittel und Kroemer, 1980]).

$$E_{\text{vib}} = \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} + E_{\text{ZPE}} \quad (6.2)$$

Hierbei besitzen die Schwingungsmoden des Moleküls die Frequenzen ν_i , und E_{ZPE} ist die Nullpunktsenergie des Moleküls. Literaturwerte für die 9 Moden des Diazomethans sind z.B. in [Moore und Pimentel, 1964] angegeben. Nach Gleichung (6.2) wird für die thermische Schwingungsanregung eines Diazomethan-Moleküls auf $T = 11\,000\text{ K}$ eine Energie von $62\,300\text{ cm}^{-1}$ benötigt, was einer Absorption von 30 Quanten bei 2100 cm^{-1} entspricht. Um eine statistische Reaktionsrate von $(480\text{ fs})^{-1}$ bei thermischer Verteilung der im Molekül deponierten Schwingungsenergie zu erhalten, müssten also 30 Photonen von der angeregten C-N-N-Schwingungsmode absorbiert werden, was eine völlig unrealistische Annahme ist.

Hingegen wird eine statistische Reaktionsrate von $(36\text{ ps})^{-1}$ schon bei einer Temperatur von $T = 2900\text{ K}$ erreicht. Für die thermische Schwingungsanregung auf diesen Wert wird eine Energie von nur $12\,600\text{ cm}^{-1}$ entsprechend 6 Quanten benötigt. Diese Zahl liegt damit in der Nähe des aus der gemessenen Intensitätsabhängigkeit geschlossenen Wertes.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass die Beschreibung der Reaktionskinetik mit dem Arrhenius-Ansatz nur eine erste Näherung darstellt. Statistische Reaktionsraten werden üblicherweise mit dem höher entwickelten RRKM-Modell berechnet, das ausführlich in [Holbrook et al., 1996, #2] vorgestellt wird. Diese Beschreibung setzt jedoch das Vorhandensein eines definierten Übergangszustands voraus, der im Falle der Dissoziation von Diazomethan wegen

fehlender Rekombinationsbarriere nicht existiert. Um auch solche Fälle betrachten zu können, wurde in den vergangenen Jahren ein verfeinerter Ansatz (variational RRKM) entwickelt, der beispielsweise in [Klippenstein et al., 1996] beschrieben wird. Berechnungen auf dieser Grundlage sind geplant, um die obige Behauptung der nichtstatistischen Dissoziation weiter zu untermauern. Allerdings lässt sich die Anwendung der Arrhenius-Gleichung im vorliegenden Fall auch rechtfertigen: Diese Gleichung ergibt sich aus der RRKM-Theorie, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Vibrationsniveaus über eine Boltzmann-Verteilung mittelt [Holbrook, 1996, #3]. Tatsächlich sagt das Ratengleichungsmodell aus Abschnitt 2.2 eine exponentielle Verteilung der Besetzung über die angeregten Zustände voraus.

Aus der Abschätzung der statistischen Reaktionsraten nach der Arrhenius-Gleichung kann auf folgenden Reaktionsablauf geschlossen werden: Ein Teil der Moleküle dissoziiert sofort nach erfolgter Anregung auf einer Sub-Pikosekunden-Zeitskala und damit schneller als die statistische Energieumverteilung, während der restliche Teil der Moleküle einem statistischen IVR-Prozess unterliegt, bei dem die Schwingungsenergie auf alle Freiheitsgrade des Moleküls verteilt wird und die Dissoziation, wie nach entsprechender thermischer Anregung, auf einer langsamen Zeitskala von 36 ps erfolgt.

Aus der Transienten des Fluoreszenzsignals in Abbildung 5.13 ist ersichtlich, dass die Anzahl der Moleküle, die eine schnelle oder eine langsame Reaktion durchlaufen, ungefähr gleich groß ist. Diese Beobachtung widerspricht einer alternativen Interpretation der Daten, wonach die zwei Zeitkonstanten von unterschiedlich hoch angeregten Vibrationsniveaus stammen: die langsame Zeitkonstante von Molekülen direkt oberhalb der Dissoziationsschwelle und die schnelle von höher angeregten Niveaus. Da die Besetzung der Vibrationsleiter mit zunehmender Energie stark abnimmt, würden in diesem Fall unterschiedlich hohe Beiträge im Fluoreszenzsignal erwartet werden. In diesem Zusammenhang ist auch die gemessene Intensitätsabhängigkeit der Dissoziation von Bedeutung, die einen Besetzungstransfer nur bis knapp über die Dissoziationsschwelle, also mit minimaler Überschussenergie, unterstützt.

Die Messungen der Polarisationsanisotropie erlauben Rückschlüsse auf die Änderung der Molekülgeometrie während der schnellen Phase des Dissoziationsprozesses. Das positive Vorzeichen der Anisotropie deutet auf eine Dissoziationsgeometrie hin, bei der die CH_2 -Gruppe weit aus der Ebene abgeknickt ist (Abbildung 6.1).

Das Übergangsdipolmoment der IR-Anregung liegt entlang der C-N-N-Achse des Moleküls. Bei der Abfrage des Singulett-Methylens ($\tilde{b} \leftarrow \tilde{a}$) wird ein Elektron aus dem sp^2 -Orbital in das freie p-Orbital übertragen; das Übergangsdipolmoment dieser Anregung liegt senkrecht zur CH_2 -Ebene. Wird ein starkes Abknicken der CH_2 -Gruppe bei der Dissoziation angenommen, so liegt die Ebene des gebildeten Methylens mehr oder weniger senkrecht zum Übergangsdipolmoment der IR-Anregung. Bei paralleler Polarisierung von Pump- und Abfragepulsen kann dann sofort die

Anregung des Methylens durch die Abfragepulse erfolgen. Entsprechend liegt im Falle orthogonaler Polarisierung der Feldvektor des Abfragepulses in der CH_2 -Ebene, so dass zunächst eine Rotation des Methylens notwendig ist, bevor die Anregung erfolgen kann. Die abgewinkelte Dissoziationsgeometrie verrät sich also durch den verzögerten Anstieg des Fluoreszenzsignals bei orthogonaler Polarisierung im Vergleich zu paralleler. Bei Dissoziation in dieser Geometrie ist also Polarisationsanisotropie positiv. Mit den gleichen Argumenten würde eine Dissoziation aus ebener Geometrie eine negative Anisotropie ergeben, da in diesem Fall bei orthogonaler Polarisierung eine sofortige Anregung des Methylens möglich wäre.

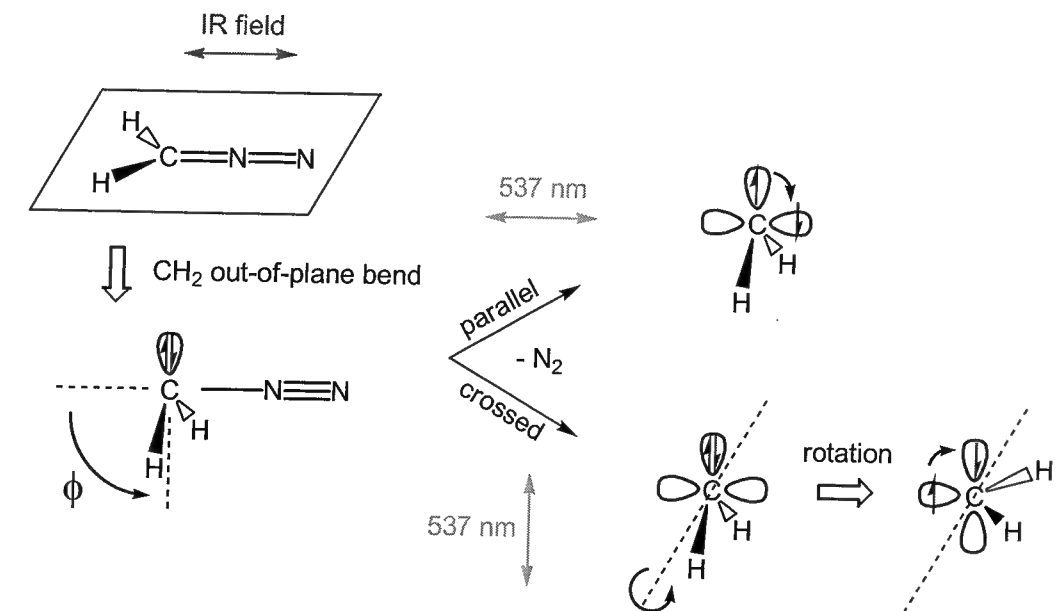


Abbildung 6.1 Reaktionsschema zur Erklärung der gemessenen, positiven Polarisationsanisotropie. Im Falle paralleler Polarisierung von IR-Pump- und sichtbaren (537 nm) Abfragepulsen ist das gebildete $^1\text{CH}_2$ bereits richtig für die sofortige Anregung durch die Abfragepulse orientiert. Bei orthogonaler Polarisierung muss das $^1\text{CH}_2$ erst rotieren, bevor die Anregung möglich ist. Dies erklärt den verzögerten Anstieg des Fluoreszenzsignals bei orthogonaler Polarisierung. Es sei darauf hingewiesen, dass in der Abbildung nur eine von zwei möglichen Orientierungen bei orthogonaler Polarisierung dargestellt ist.

Die Schlussfolgerung einer Dissoziationsgeometrie, bei der die CH_2 -Gruppe des Diazomethans stark aus der Ebene abgeknickt ist, wird durch theoretische Arbeiten bestätigt [Walch, 1995; Papakondylis und Mavridis, 1999]. Eine Dissoziation bei planarer Geometrie besitzt eine zusätzliche Energiebarriere von $\sim 110 \text{ kJ mol}^{-1}$ entsprechend mehr als 9000 cm^{-1} im Vergleich zum Reaktionsweg minimaler Energie [Papakondylis und Mavridis, 1999]. Hingegen ist bei einem Winkel ϕ zwischen der CH_2 -Ebene und der C-N-Bindungsachse nahe 90° keine zusätzliche Energiebarriere vorhanden. Die Ursache der Barriere bei planarer und deren Fehlen bei abgeknickter Dissoziationsgeometrie wird anschaulich, wenn in beiden Fällen die Rekombination der

Das positive Vorzeichen der gemessenen Polarisationsanisotropie beweist eine Konformation des Diazomethans während des Dissoziationsprozesses, bei der die CH_2 -Gruppe stark aus der Ebene abgelenkt ist. Auch dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass das gemessene Fluoreszenzsignal von Molekülen stammt, die nur bis knapp über die Dissoziationsbarriere angeregt sind. Dissoziation aus hoch angeregten Vibrationsniveaus heraus würde schon bei kleinen Winkeln ϕ erfolgen, was zum Verschwinden der Anisotropie führen oder gar ein negatives Vorzeichen bewirken würde.

Mit diesen Messungen ist zum ersten Mal gezeigt worden, dass durch Schwingungsanregung mit Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot eine Reaktion ausgelöst werden kann, die schneller als der statistische Grenzwert abläuft. Während ein Teil der Moleküle einem statistischen IVR-Prozess unterliegt und auf einer langsamen Zeitskala dissoziiert, erfolgt bei einem anderen Teil eine direkte Kopplung der Schwingungsenergie in die Dissoziationskoordinate, bevor durch statistische IVR die Energie auch auf andere nicht für die Reaktion relevante Moden verteilt werden kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen im elektronischen Grundzustand und werden daher durch Schwingungsanregung der Moleküle induziert. Alle bisherigen Versuche, eine bestimmte Bindung in einem Molekül mit einem IR-Laser selektiv anzuregen und die Energie dort so lange zu halten, bis Bindungsbruch erfolgt, scheiterten an intramolekularer Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR). Diese erfolgt auf einer ultraschnellen Zeitskala im Sub-Pikosekunden-Bereich und verteilt die Schwingungsenergie statistisch auf alle Freiheitsgrade im Molekül, wobei jede Selektivität verloren geht.

Zielsetzung dieser Dissertationsschrift ist, die Möglichkeit von Grundzustandschemie durch direkte Schwingungsanregung von Molekülen mittels Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot zu untersuchen. Nur die Anregung mit extrem kurzen Pulsen bietet die Chance, schneller als IVR zu sein und nichtstatistisches Reaktionsverhalten zu erzielen. Um die prinzipielle Machbarkeit dieser Methodik zu demonstrieren, wurde zunächst versucht, als einfachste chemische Reaktionen molekulare Dissoziationen auszulösen.

Die ersten Experimente wurden an Metallcarbonylen durchgeführt, die sich durch sehr hohe Absorptionsquerschnitte ihrer CO-Streckschwingungen auszeichnen. Durch Anregung der Vibrationsleiter mit resonanten Femtosekundenpulsen konnte so viel Schwingungsenergie im Molekül deponiert werden, dass der Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgte. Dies setzt eine Anregung mit mindestens 7–8 Quanten in der CO-Streckschwingungen voraus. Damit konnte erstmals die resonante Vielphotonen-Dissoziation mit Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarot demonstriert werden.

Durch Vergleich der Intensitätsabhängigkeit des Dissoziationsumsatzes mit einem analytischen Modell konnte gefolgert werden, dass nur wenige Freiheitsgrade des Moleküls am Anregungsprozess teilnehmen. Die Anregung der Vibrationsleiter erfolgt damit weitgehend moden-selektiv.

Experimente in kondensierter Phase, in denen die transiente Absorption verfolgt wurde, erlaubten die zustandsaufgelöste Messung des Anregungsprozesses. In der angeregten CO-Streckschwingung konnte dabei Besetzungstransfer bis auf $v = 3$ nachgewiesen werden.

Der Einfluss von gechirpten Anregungspulsen auf den Dissoziationsumsatz wurde untersucht. Mit negativem Chirp, bei dem die Frequenzabfolge der schrittweisen Anregung in einem anharmonischen Potenzial folgt, konnte eine Steigerung der Dissoziation erzielt werden, während ein positiver Chirp entsprechend zu einer Abnahme führte.

Der Nachweis in allen Experimenten an den Metallcarbonylen beruhte auf einem kumulativen Effekt, so dass kaum Aussagen über die Geschwindigkeit der Grundzustandsreaktionen

möglich waren. Daher wurde in Folge das molekulare System gewechselt und zeitaufgelöste Messungen am Diazomethan durchgeführt. Für die im Experiment gewählte Anregung der antisymmetrischen C-N-N-Streckschwingung sind mindestens 5 – 6 Quanten notwendig, um die C-N-Bindung des Moleküls zu brechen.

An diesem System konnten zum ersten Mal zeitaufgelöste Messungen einer Grundzustandsreaktion durchgeführt werden, die durch selektive Anregung einer einzelnen Schwingungsmode mit resonanten Femtosekundenpulsen ausgelöst wurde. Pump-Abfrage-Experimente, bei denen das Dissoziationsprodukt Methylen über Fluoreszenz nachgewiesen wurde, zeigten zwei deutlich verschiedene Zeitkonstanten der Reaktion. Die langsame Reaktionsrate von $(36 \text{ ps})^{-1}$ stimmt mit einem statistischen IVR-Prozess überein, der die im Molekül deponierte Energie zunächst auf alle Freiheitsgrade verteilt. Die schnelle Reaktionsrate von $(480 \text{ fs})^{-1}$ hingegen ist wesentlich schneller, als es für einen statistischen IVR-Prozess zu erwarten wäre.

Durch Vergleich mit theoretischen Berechnungen der Potenzialfläche kann der ultraschnelle Reaktionsmechanismus erklärt werden. Die in der angeregten C-N-N-Schwingung deponierte Energie koppelt direkt an die Reaktionskoordinate und bewirkt den Reaktionsablauf auf einer Zeitskala im Sub-Pikosekunden-Bereich. Mit diesen Experimenten wurde erstmals demonstriert, dass eine schwingungsinduzierte Grundzustandsreaktion über den statistischen Grenzwert hinaus beschleunigt werden kann.

Messungen der Polarisationsanisotropie erlauben Rückschlüsse über die Konformationsänderung des Moleküls während des ultraschnellen Dissoziationsprozesses. Die Dissoziationsgeometrie des Diazomethans ist durch ein starkes Abknicken der CH_2 -Gruppe aus der planaren Gleichgewichtsgeometrie charakterisiert. Dieses Ergebnis stimmt mit den theoretischen Berechnungen der Potenzialfläche und des Reaktionswegs minimaler Energie überein.

Weiterführende theoretische Untersuchungen sollen ein detailliertes Verständnis des Dissoziationsprozesses von Diazomethan ermöglichen. Quantenchemische Simulationen, welche die Anregung der Vibrationsleiter und die nachfolgende Kopplung der Schwingungsenergie in die Reaktionskoordinate untersuchen, sind zur Zeit in Arbeit. Diese Simulationen werden in einem dreidimensionalen Raum mit den internen molekularen Koordinaten C-N- und N-N-Abstand sowie Abknickwinkel ϕ (vgl. Abschnitt 6.2) durchgeführt. Ab-initio Rechnungen der Potenzialfläche wurden bereits fertiggestellt. In Abbildung 7.1 sind zwei Schnitte durch den 3D-Koordinatenraum der Potenzialfläche dargestellt.

In Abbildung 7.1 A und B wurde die Potenzialfläche gegenüber den C-N- und N-N-Abstand aufgetragen, wobei der Abknickwinkel ϕ bei 0° festgehalten wurde. Man erkennt den Dissoziationskanal für den Bruch der C-N-Bindung am rechten Rand der Potenzialfläche. In Abbildung 7.1 C und D ist die Potenzialfläche für einen festen N-N-Abstand von $R_{\text{N-N}} = 1.14 \text{ \AA}$, dem

Gleichgewichtsabstand im Grundzustand, gegenüber ϕ und $R_{\text{C-N}}$ aufgetragen. Bei einem Winkel ϕ von $\pm 90^\circ$ liegen die Dissoziationskanäle (vgl. Abbildung 6.3).

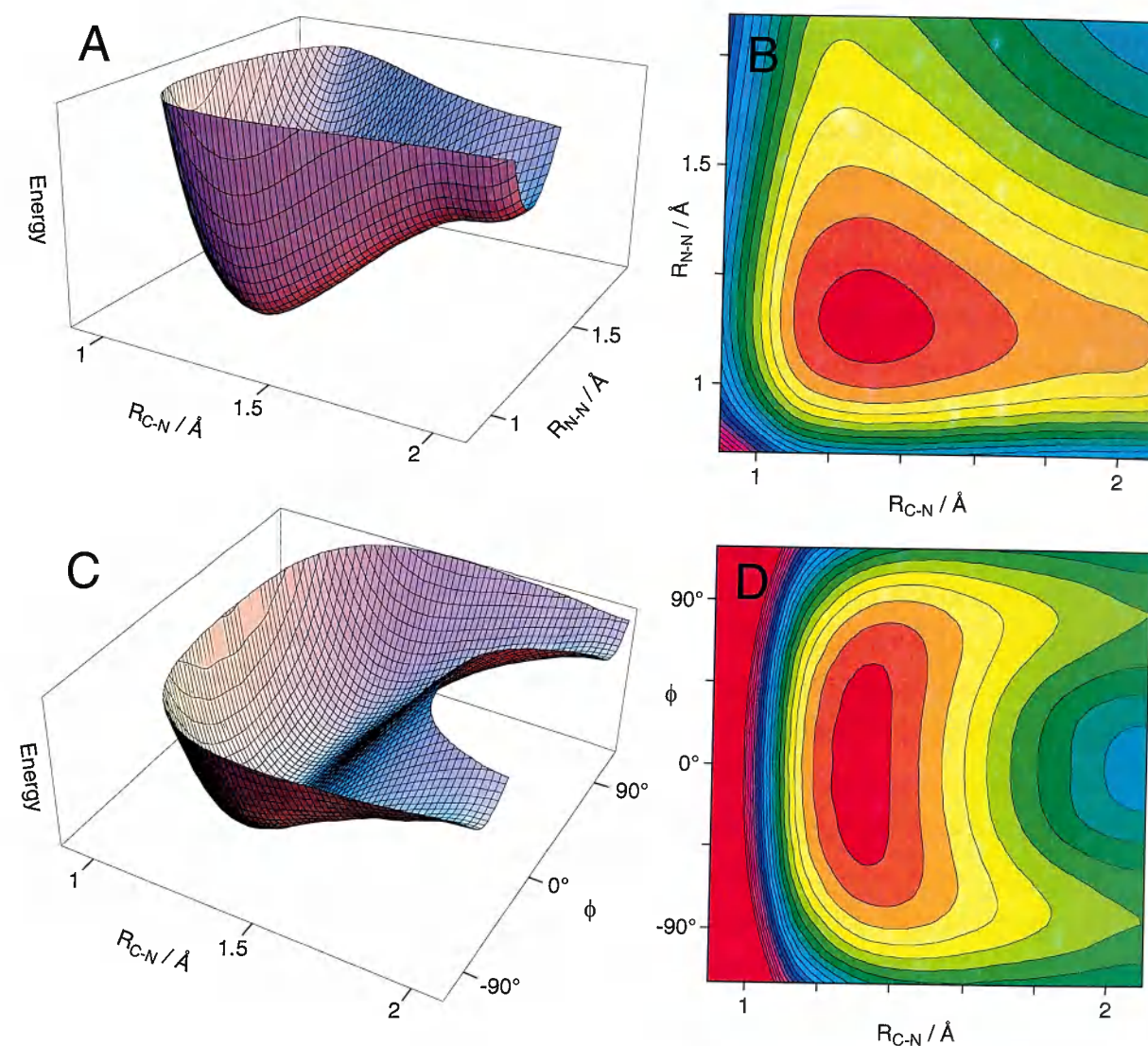


Abbildung 7.1 Ab-initio Rechnungen der Potenzialfläche von Diazomethan. In Teilbild A und B ist ein zweidimensionaler Schnitt durch den Koordinatenraum bei $\phi = 0^\circ$ gegeben, der von den Koordinaten C-N-Abstand $R_{\text{C-N}}$ und N-N-Abstand $R_{\text{N-N}}$ aufgespannt wird. In Teilbild C und D ist ein Schnitt bei $R_{\text{N-N}} = 1.14 \text{ \AA}$ dargestellt mit den Koordinaten $R_{\text{C-N}}$ und ϕ (vgl. Abbildung 6.3).

Durch diese quantenchemischen Simulationen soll der postulierte Reaktionsmechanismus gestützt werden, der aus den experimentellen Ergebnissen sowie den bereits bekannten Berechnungen der Potenzialfläche und des Reaktionswegs minimaler Energie gefolgert wurde.

In einem weiteren theoretischen Ansatz sollen die bisherigen Abschätzungen mit der Arrhenius-Gleichung präzisiert werden. Dafür sind verbesserte Berechnungen der statistischen Reaktionsrate von Diazomethan geplant, die auf dem höher entwickelten Modell des *variational RRKM* beruhen.

Von experimenteller Seite her naheliegend ist die Anwendung von gechirpten Anregungspulsen bei den zeitaufgelösten Messungen am Diazomethan. Analog zu den Befunden bei den Metallcarbonylen wird eine Verbesserung des Besetzungstransfers auf hoch angeregte Schwingungsniveaus durch negativ gechirpte Pulse erwartet. Interessant ist die Frage, ob auch ein Einfluss des Chirps auf die Reaktionsraten auftreten wird. Ein Problem bei der Anwendung von gechirpten Anregungspulsen ist jedoch die damit einhergehende Pulsverlängerung. Bereits bei moderat gechirpten Pulsen ist die resultierende Pulsdauer deutlich größer als die Zeitkonstante der schnellen Dissoziation. Genaue Bestimmung der Instrumentenfunktion zur Entfaltung der gemessenen Transienten ist daher von entscheidender Bedeutung.

Die Erkenntnis, dass schwingungsinduzierte Grundzustandsreaktionen auf einer Zeitskala von Sub-Pikosekunden stattfinden können, lässt die Erfolgsaussichten von entsprechenden Experimenten in Lösung als sehr vielversprechend erscheinen. Auf der Zeitskala der Reaktion muss das angeregte Molekül nur wenige Stöße durch das Lösungsmittel überstehen, ohne deaktiviert zu werden. Dies sollte bei geeigneter Wahl eines Lösungsmittels möglich sein, dessen Absorptionsbanden sich deutlich von den für die Reaktion des Moleküls relevanten Frequenzen unterscheiden.

Bei den Experimenten am Diazomethan wurde zwar nichtstatistische Reaktionskinetik beobachtet, allerdings wurde im Molekül dennoch nur die schwächste Bindung gebrochen – die gleiche, die auch bei statistischer IVR einer thermisch induzierten Reaktion gebrochen wird. Von grundlegender Bedeutung ist jedoch, dass hier erstmals ein nichtstatistisches Verhalten als Folge einer direkten Schwingungsanregung erzielt wurde. Damit wurde gezeigt, dass IR-induzierte Grundzustandschemie nicht zwangsweise durch IVR eingeschränkt wird. Dies beweist die prinzipielle Möglichkeit, auch andere als die thermisch zugänglichen Reaktionskanäle zu erreichen. Ein einfaches Experiment, bei dem der Bindungsbruch bei einer anderen als der schwächsten Bindung erfolgt, ließe sich etwa wie folgt konzipieren: Als Modellsystem ist ein längerkettiges Molekül zu wählen, mit einer Diazobindung an einem Ende und einer anderen, etwas schwächeren Bindung am anderen Ende. Die Diazobindung kann wie im Diazomethan angeregt werden, so dass eine schnelle Dissoziation erfolgt, bevor sich die Schwingungsenergie durch statistische IVR auf das gesamte Molekül verteilt und zum Bruch der schwächeren Bindung am anderen Molekülende führt.

Bei der ultraschnellen Dissoziation wurde eine spezielle Eigenschaft des Diazomethans ausgenutzt, die sich an der besonderen Form der Potenzialfläche zeigt. Das Molekül wurde in einem nichtthermischen Zustand präpariert (selektive Anregung einer Schwingungsmode auf hohe Niveaus), von dem aus eine starke Kopplung in die Reaktionskoordinate vorliegt, so dass die Reaktion mit nichtstatistischer Geschwindigkeit ablaufen kann. Solch eine Kopplung von der angeregten Schwingung in die Reaktionskoordinate wird bei unimolekularen Reaktionen immer notwendig sein, denn ein Molekül kann nicht selektiv entlang der Reaktionskoordinate bis zur Reaktionsschwelle angeregt werden, da der Laser alle Frequenzen bis Nahe Null überdecken müsste

und so jede Selektivität verloren ginge. Eine Grundzustandsreaktion zu beschleunigen, so dass sie schneller als statistisch abläuft, sollte nicht nur auf Systeme mit solch günstigen Eigenschaften beschränkt bleiben. Die Verwendung von zwei oder mehreren Pumpulsen in verschiedenen Spektralbereichen im mittleren Infrarot erlaubt die gezielte Anregung der für eine Reaktion relevanten Schwingungen eines beliebigen Moleküls. Weiterhin verspricht die Amplituden- und Phasenmodulation [Rabitz et al., 2000; Assion et al., 1998; Witte et al., 2002] der Anregungspulse, die kohärente Steuerung eines Wellenpakets zu fast allen Orten auf der Grundzustandsfläche zu ermöglichen.

8 Literaturverzeichnis

- [Ambartzumian und Letokhov, 1977] R. V. Ambartzumian, V. S. Letokhov, in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, C. B. Moore (Ed.), vol. 3 (Academic Press, New York, NY, USA 1977), S. 167.
- [Arrivo et al., 1995] S. M. Arrivo, T. P. Dougherty, W. T. Grupps, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 247 (1995).
- [Assion et al., 1998] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998).
- [Assmann et al., 2002] J. Assmann, A. Charvat, D. Schwarzer, C. Kappel, K. Luther, B. Abel, *J. Phys. Chem. A* **106**(21), 5197 (2002).
- [Au et al., 1984] M.-K. Au, P. A. Hackett, M. Humphries, P. John, *Appl. Phys. B* **33**, 43 (1984).
- [Baskin und Zewail, 1994] J. S. Baskin, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **98**(13), 3337 (1994).
- [Bastide und Maier, 1976] J. Bastide, J. P. Maier, *Chem. Phys.* **12**, 177 (1976).
- [Bergmann und Schäfer, 1993] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3, Optik* (de Gruyter, Berlin, 1993), S. 243-247.
- [Berne und Pecora, 1976] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA, 1976), S. 131-136.
- [Black, 1983] T. H. Black, *Aldrichimica Acta*, **16**(1), 3 (1983).
- [Boyd, 1992] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 1992).
- [Braun et al., 1970] W. Braun, A. M. Bass, M. Pilling, *J. Chem. Phys.* **52**, 5131 (1970).
- [Breuer, 1983] H. Breuer, *dtv-Atlas zur Chemie. Band 2. Organische Chemie und Kunststoffe* (Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, München, 1983), S. 364.
- [Bunker und Sears, 1985] P. R. Bunker, T. J. Sears, *J. Chem. Phys.* **83**, 4866 (1985).
- [Cantrell et al., 1979] C. D. Cantrell, S. M. Freund, J. L. Lyman, M. L. Stitch (Ed.), *Laser Handbook*, vol. 3 (North-Holland, Amsterdam, Niederlande, 1979), S. 485.
- [Castro et al., 1989] A. Castro, J. R. Leis, M. E. Peña, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1861 (1989).
- [Charvat et al., 2001] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5071 (2001).
- [Charvat et al., 2001, #2] A. Charvat, J. Aßmann, B. Abel, D. Schwarzer, K. Henning, K. Luther, J. Troe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2230 (2001).
- [Chelkowski et al., 1990] S. Chelkowski, A. D. Bandrauk, P. B. Corkum, *Phys. Rev. Lett.* **65**(19), 2355, (1990).
- [Chou et al., 1982] J. S. J. Chou, T. E. Adams, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **77**(4), 1886 (1982).
- [Crim, 1999] F. F. Crim, *Acc. Chem. Res.* **32**, 877 (1999).

- [Cross und Fleming, 1984] A. J. Cross, G. R. Fleming, *Biophys. J.* **46**, 45 (1984).
- [D'Ambrosio et al., 1988] C. D'Ambrosio, W. Fuß, K. L. Kompa, W. E. Schmid, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**, 1540 (1988).
- [Danon et al., 1978] J. Danon, S. V. Filseth, D. Feldmann, H. Zacharias, C. H. Dugan, K. H. Welge, *Chem. Phys.* **29**, 345 (1978).
- [Diau et al., 1998] E. W. G. Diau, J. L. Herek, Z. H. Kim, A. H. Zewail, *Science* **279**, 847 (1998).
- [Diels und Rudolph, 1996] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 1996).
- [Diels und Rudolph, 1996, #2] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 1996), S. 9-10.
- [Diels und Rudolph, 1996, #3] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 1996), S. 326.
- [Diels und Rudolph, 1996, #4] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* (Academic Press, San Diego, CA, USA, 1996), S. 383.
- [Dougherty und Heilweil, 1994] T. P. Dougherty, E. J. Heilweil, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 19 (1994).
- [Dunning und McCain, 1966] W. J. Dunning, C. C. McCain, *J. Chem. Soc. (B)*, 68 (1966).
- [Dupuy et al., 1981] C. Dupuy, G. M. Korenowski, M. McAuliffe, W. M. Hetherington III, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **77**(2), 272 (1981).
- [Eisenthal et al., 1980] K. B. Eisenthal, N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, Jr., C. DuPuy, G. Hefferon, W. Hetherington, G. M. Korenowski, M. J. McAuliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6565 (1980).
- [Eisenthal et al., 1984] K. B. Eisenthal, R. A. Moss, N. J. Turro, *Science* **225**, 1439 (1984).
- [Eisenthal et al., 1985] K. B. Eisenthal, N. J. Turro, E. V. Sitzmann, I. R. Gould, G. Hefferon, J. G. Langan, Y. Cha, *Tetrahedron* **41**(8), 1543 (1985).
- [Fayer, 2001] M. D. Fayer (Ed.), *Ultrafast Infrared and Raman Spectroscopy* (Marcel Dekker, New York, NY, USA, 2001).
- [Feldmann et al., 1978] D. Feldmann, K. Meier, R. Schmiedl, K. H. Welge, *Chem. Phys. Lett.* **60**(1), 30 (1978).
- [Fleming, 1986] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, NY, USA, 1986), S. 111.
- [Fuß und Kompa, 1981] W. Fuß, K. L. Kompa, *Prog. Quant. Electr.* **7**, 117 (1981).
- [Fuß, 1979] W. Fuß, *Chem. Phys.* **36**, 135 (1979).
- [Garcia-Moreno et al., 1993] I. Garcia-Moreno, E. R. Lovejoy, C. B. Moore, G. Duxbury, *J. Chem. Phys.* **98**(2), 873 (1993).

- [García-Moreno und Moore, 1993] I. García-Moreno, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **99**, 6429 (1993).
- [Geoffroy und Wrighton, 1979] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry* (Academic Press, New York, NY, USA, 1979).
- [Gibbons und Trozzolo, 1966] W. A. Gibbons, A. M. Trozzolo, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 172 (1966).
- [Giordmaine et al., 1967] J. A. Giordmaine, P. M. Rentzepis, S. L. Shapiro, K. W. Wecht, *Appl. Phys. Lett.* **11**, 216 (1967).
- [Gomer, 1993] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionisation* (American Institute of Physics, New York, NY, USA, 1993).
- [Grimley und Stephenson, 1981] A. J. Grimley, J. C. Stephenson, *J. Chem. Phys.* **74**(1), 447 (1981).
- [Haken und Wolf, 1998] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 1998), S. 297-299.
- [Haken und Wolf, 1998, #2] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 1998), S. 179.
- [Haken und Wolf, 1998, #3] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 1998), S. 182.
- [Hamm, 2002] P. Hamm, persönliche Kommunikation.
- [Herzberg und Johns, 1966] G. Herzberg, J. W. C. Johns, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **295**, 106 (1966).
- [Herzberg, 1945] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, USA, 1945), S. 44.
- [Herzberg, 1950] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, USA, 1950), S. 551-553.
- [Herzberg, 1961] G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **262**, 291 (1961).
- [Herzberg, 1966] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, USA, 1966), S. 583.
- [Herzberg, 1966, #2] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, USA, 1966), S. 623.
- [Holbrook et al., 1996] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions* (John Wiley & Sons, Chichester, England, 1996), S. 6.

- [Holbrook et al., 1996, #2] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions* (John Wiley & Sons, Chichester, England, 1996).
- [Holbrook et al., 1996, #3] K. A. Holbrook, M. J. Pilling, S. H. Robertson, *Unimolecular Reactions* (John Wiley & Sons, Chichester, England, 1996), S. 51-53.
- [Holleman und Wiberg, 1995] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, 1995), S. 1643-1644.
- [Hsiao et al., 1991] M. C. Hsiao, A. Sinha, F. F. Crim, *J. Phys. Chem.* **95**, 8263 (1991).
- [Huber und Herzberg, 1979] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, NY, USA, 1979), S. 420.
- [Huheey, 1988] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität* (de Gruyter, Berlin, 1988), S. 651.
- [Humphreys und Arnold, 1977] R. W. R. Humphreys, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **55**, 2286 (1977).
- [Jensen und Bunker, 1988] P. Jensen, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **89**, 1327 (1988).
- [Jones et al., 1968] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, *J. Chem. Phys.* **48**(6), 2663 (1968).
- [Jones et al., 1969] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, *Inorg. Chem.* **8**(11), 2359 (1969).
- [Jones et al., 1972] L. H. Jones, R. S. McDowell, M. Goldblatt, B. I. Swanson, *J. Chem. Phys.* **57**(5), 2050 (1972).
- [Jones, 1967] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **47**, 1196 (1967).
- [Käb et al., 2002] G. Käb, C. Schröder, D. Schwarzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 271 (2002).
- [Kawski, 1993] A. Kawski, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **23**(6), 459 (1993).
- [Kim et al., 2001] Z. H. Kim, H. A. Bechtel, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **123**(50), 12714 (2001).
- [Kirmse, 1971] W. Kirmse, *Carbene Chemistry* (Academic Press, New York, NY, USA, 1971).
- [Kittel und Kroemer, 1980] C. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics* (W.H. Freeman and Company, New York, NY, USA, 1980), S. 158.
- [Kleiman et al., 1998] V. D. Kleiman, S. M. Arrivo, J. S. Melinger, E. J. Heilweil, *Chem. Phys.* **233**, 203 (1998).
- [Kleiman et al., 2002] V. D. Kleiman, J. S. Melinger, E. J. Heilweil, in *Femtochemistry and Femtobiology, Ultrafast Dynamics in Molecular Science*, A. Douhal, J. Santamaria (Ed.), (World Scientific Publishing, Singapur, 2002), S. 409.
- [Klippenstein et al., 1996] S. J. Klippenstein, A. L. L. East, W. D. Allen, *J. Chem. Phys.* **105**(1), 118 (1996).
- [Kneba und Wolfrum, 1980] M. Kneba, J. Wolfrum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **31**, 47 (1980).

- [Kompa, 1972] K. L. Kompa, *Z. Naturforsch.* **27b**(2), 89 (1972).
- [Kompa et al., 1993] K. L. Kompa, R. D. Levine, F. Rebentrost, *Workshop Report, Femtosecond Infrared Multiphoton Dissociation* (MPQ Report 191, MPI für Quantenoptik, Garching, 1993).
- [Kühne und Vöhringer, 1998] T. Kühne, P. Vöhringer, *J. Phys. Chem. A* **102**(23), 4177 (1998).
- [Laidler, 1969] K. J. Laidler, *Theories of Chemical Reaction Rates* (McGraw-Hill Book Company, New York, NY, USA, 1969), S. 41-55.
- [Landolt und Börnstein, 1962] H. H. Landolt, R. Börnstein, (Ed.), *Landolt-Börnstein, Optische Konstanten, Bd. 2, Teil 8* (Springer, Berlin, 1962), S. 2-405 – 2-431.
- [Langan et al., 1984] J. G. Langan, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **110**(5), 521 (1984).
- [Langan et al., 1986] J. G. Langan, E. V. Sitzmann, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **124**(1), 59 (1986).
- [Laubereau et al., 1972] A. Laubereau, D. von der Linde, W. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1162 (1972).
- [Laubereau und Kaiser, 1978] A. Laubereau, W. Kaiser, *Rev. Mod. Phys.* **50**, 607 (1978).
- [Laufer und Okabe, 1971] A. H. Laufer, H. Okabe, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4137 (1971).
- [Leopold et al., 1985] D. G. Leopold, K. K. Murray, A. E. S. Miller, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **83**, 4849 (1985).
- [Lewis et al., 1984] K. E. Lewis, D. M. Golden, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3905 (1984).
- [Lloyd und Schlag, 1969] D. R. Lloyd, E. W. Schlag, *Inorg. Chem.* **8**, 2544 (1969).
- [Maas et al., 1997] D. J. Maas, D. I. Duncan, A. F. G. van der Meer, W. J. van der Zande, L. D. Noordam, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 45 (1997).
- [Maas et al., 1998] D. J. Maas, D. I. Duncan, R. B. Vrijen, W. J. van der Zande, L. D. Noordam, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 75 (1998).
- [Maier et al., 1966] M. Maier, W. Kaiser, J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1275 (1966).
- [Maine et al., 1988] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-24**, 398 (1988).
- [Manz und Parmenter, 1989] J. Manz, C. S. Parmenter (Eds.), *Special Issue: Mode selectivity in unimolecular reactions, Chem. Phys.* **139**(1), (1989).
- [March, 1992] J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 4th ed. (Wiley, New York, NY, USA, 1992).
- [McKellar et al., 1983] A. R. W. McKellar, P. R. Bunker, T. J. Sears, K. M. Evenson, R. J. Saykally, S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **79**, 5251 (1983).
- [Mills, 1987] I. M. Mills, *Molec. Phys.* **61**(3), 711 (1987).
- [Moore und Pimentel, 1964] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **40**(2), 329 (1964).

- [Moore und Pimentel, 1964, #2] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **40**(2), 342 (1964).
- [Moss und Jones, 1975] R. A. Moss, M. Jones, Jr., *Carbenes* (Wiley Interscience, New York, NY, USA, 1975).
- [Nesbitt und Field, 1996] D. J. Nesbitt, R. W. Field, *J. Phys. Chem.* **100**(31), 12735 (1996).
- [Neumüller, 1981] O.-A. Neumüller, *Römpps Chemie-Lexikon* (Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1981), S. 930-933.
- [Ono und Ware, 1983] Y. Ono, W. R. Ware, *J. Phys. Chem.* **87**, 4426 (1983).
- [Owrustky et al., 1994] J. C. Owrustky, D. Raferty, R. M. Hochstrasser, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **45**, 519 (1994).
- [Papakondylis und Mavridis, 1999] A. Papakondylis, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1255 (1999).
- [Paulett und Ettinger, 1963] G. S. Paulett, P. E. Ettinger, *J. Chem. Phys.* **39**, 825 und 3534 (1963).
- [Pereira et al., 1991] M. A. Pereira, P. E. Share, M. J. Sarisky, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **94**(4), 2513 (1991).
- [Perrin, 1929] F. Perrin, *Ann. Phys.* **12**, 169 (1929).
- [Petek et al., 1987] H. Petek, D. J. Nesbitt, C. B. Moore, F. W. Birss, D. A. Ramsay, *J. Chem. Phys.* **86**, 1189 (1987).
- [Petek et al., 1987, #2] H. Petek, D. J. Nesbitt, D. C. Darwin, C. B. Moore, *J. Chem. Phys.* **86**(3), 1172 (1987).
- [Polanyi, 1972] J. C. Polanyi, *Acc. Chem. Res.* **5**(5), 161 (1972).
- [Portella-Oberli et al., 1998] M. T. Portella-Oberli, C. Jeannin, B. Soep, G. Zerza, M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 323 (1998).
- [Press et al., 2002] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C++* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2002), S. 665.
- [Press et al., 2002, #2] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C++* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2002), S. 688-693.
- [Rabitz et al., 2000] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. L. Kompa, *Science* **288**, 824 (2000).
- [Robinson, 1974] J. W. Robinson, *CRC Handbook of Spectroscopy, Vol. 2* (CRC Press, Cleveland, OH, USA, 1974), S. 4-13.
- [Scherer et al., 1987] N. F. Scherer, L. R. Khundkar, T. S. Rose, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **91**(26), 6478 (1987).
- [Schulz et al., 1979] P. A. Schulz, Aa. S. Sudbø, D. J. Krajnovich, H. S. Kwok, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **30**, 379 (1979).
- [Setser und Rabinovitch, 1962] D. W. Setser, B. S. Rabinovitch, *Can. J. Chem.* **40**, 1425 (1962).

- [Siegman, 1971] A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1971).
- [Siegman, 1971, #2] A. E. Siegman, *Introduction to Lasers and Masers* (McGraw-Hill, New York, NY, USA, 1971), S. 304-321.
- [Siegman, 1986] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1986).
- [Siegman, 1986, #2] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1986), S. 675.
- [Simon und Peters, 1983] J. D. Simon, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5156 (1983).
- [Sinha et al., 1991] A. Sinha, M. C. Hsiao, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **94**, 4928 (1991).
- [Sitzmann et al., 1984] E. V. Sitzmann, J. G. Langan, K. B. Eisenthal, *Chem. Phys. Lett.* **112**(2), 111 (1984).
- [Smith und Jones, 1966] J. M. Smith, L. H. Jones, *J. Mol. Spectr.* **20**, 248 (1966).
- [Sølling et al., 2002] T. I. Sølling, E. W. G. Diau, C. Kötting, S. De Feyter, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **3**, 79 (2002).
- [Spence et al., 1991] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 42 (1991).
- [Spence et al., 1991, #2] D. E. Spence, J. M. Evans, W. E. Sleat, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **16**, 1762 (1991).
- [Stevens et al., 1982] A. E. Stevens, C. S. Feigerle, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5026 (1982).
- [Stratt und Maroncelli, 1996] R. M. Stratt, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.* **100**, 12981 (1996).
- [Sudbø et al., 1978] Aa. S. Sudbø, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **68**(3), 1306 (1978).
- [Sudbø et al., 1979] Aa. S. Sudbø, P. A. Schulz, E. R. Grant, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **70**(2), 912 (1979).
- [Tinoco et al., 1995] I. Tinoco, Jr., K. Sauer, J. C. Wang, *Physical Chemistry: Principles and Applications in Biological Sciences* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, USA, 1995), S. 266-271.
- [Trozolo und Gibbons, 1967] A. M. Trozzolo, W. A. Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 239 (1967).
- [Walch, 1995] S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **103**(12), 4930 (1995).
- [Weitz, 1987] E. Weitz, *J. Phys. Chem.* **91**, 3945 (1987).
- [Werner, 1990] H. Werner, *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* **29**, 1077 (1990).
- [Witte et al., 2002] T. Witte, D. Zeidler, D. Proch, K. L. Kompa, M. Motzkus, *Opt. Lett.* **27**(2), 131 (2002).
- [Wolfe und Zissis, 1989] W. L. Wolfe, G. J. Zissis, *The Infrared Handbook* (Environmental Research Institute, Bellingham, MI, USA, 1989), S. 7-16 ff.

- [Yardley, 1980] J. T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic Press, New York, NY, USA, 1980), S. 15-20.
- [Yardley, 1980, #2] J. T. Yardley, *Introduction to Molecular Energy Transfer* (Academic Press, New York, NY, USA, 1980), S. 172.
- [Zare, 1998] R. N. Zare, *Science* **279**, 1875 (1998).
- [Zewail, 1980] A. H. Zewail, *Phys. Today* **33**, 27 (1980).

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Prof. Karl-Ludwig Kompa für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit in seiner Abteilung, für die freundliche Betreuung und für die Möglichkeit, meine Ergebnisse auf internationalen Konferenzen zu präsentieren. Prof. Wolfgang Zinth danke ich für sein Interesse an der Arbeit und für die Übernahme des Koreferats von Seiten der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Meinen Betreuern Marcus Motzkus und Detlev Proch danke ich sehr für ihre Unterstützung dieser Arbeit und ihre Hilfe bei allen praktischen und wissenschaftlichen Problemen. Sie haben mir den notwendigen Freiraum bei der Durchführung der Projekte gegeben; über das damit entgegengebrachte Vertrauen freue ich mich sehr.

Besonderer Dank geht an Werner Fuß, der mir stets mit seinem umfassenden Wissen geholfen und durch zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen mit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für die anregende Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima: Christine Bucher, Tiago Buckup, Susanne Frey, Matheijs Groenewolt, Thomas Hornung, Tobias Lang, Richard Meier, Hrvoje Skenderovic, Thomas Witte, Wendel Wohlleben, Jake Yeston und Dirk Zeidler.

Especial thanks deserves Jake Yeston with whom I shared many exciting and frustrating moments in the lab. Working together with him was the most successful as well as the most enjoyable time of my research.

Für die Unterstützung von theoretischer Seite danke ich vor allem Ulrike Troppmann, Thomas Hornung und Prof. Regina de Vivie-Riedle. Ihren Berechnungen verdanke ich viel für mein Verständnis molekularer Dissoziationsprozesse. Prof. Aristotle Papakondylis und Prof. Aristides Mavridis sei dafür gedankt, dass sie mir die Daten ihrer Berechnungen zur Verfügung gestellt haben.

Ein herzliches Dankeschön geht an Ted Heilweil und Prof. Bradley Moore, die mich durch zahlreiche Anregungen und wissenschaftliche Diskussionen unterstützten. Insbesondere danke ich Ted Heilweil für die Stunden, die er mit uns im Labor verbracht hat und die Gelegenheit, meine Ergebnisse auf einer bedeutenden Konferenz vorzutragen. Wesentlich profitiert habe ich durch die Kollaboration von Prof. Bradley Moore mit der Abteilung „Laserchemie“, durch welche die Experimente an den Diazoverbindungen initiiert wurden.

Ich danke vor allem Karl Bauer für die technische Unterstützung sowie den Mitarbeitern der Werkstatt am MPQ. Jürgen Perchermeier und Eduard Albert Maier vom IPP sei dafür gedankt, dass sie alle ausgefallenen Wünsche über Beschichtungsarbeiten in die Tat umzusetzen vermochten.

Schließlich möchte ich mich bei allen anderen Mitgliedern der Abteilung „Laserchemie“ und der Arbeitsgruppe „Theoretische Femtosekundenchemie“ für die freundliche Arbeitsatmosphäre und anregende Diskussionen bedanken.



