

FEMTOSEKUNDENSPEKTROSKOPIE DER REAKTIONSDYNAMIK

CHEMISCHER MODELLSYSTEME

UNTERSUCHUNGEN AN BUTADIEN, METHYLNITRIT UND SALPETERSÄURE

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

FRANK ASSENMACHER

aus Remagen

2002

Berichterstatter:

Privatdozent Dr. Michael Gutmann

Prof. Dr. Georg Hohlneicher

Tag der mündlichen Prüfung:

13.5.2002

Für Katrin und Kai Henrik

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1999 bis Februar 2002 am Lehrstuhl II des Instituts für Physikalische Chemie der Universität zu Köln in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Hohlneicher angefertigt. Ihm danke ich sehr herzlich für sein Interesse und seine Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Michael Gutmann danke ich sehr herzlich für die sehr gute Betreuung und das interessante Thema, für die großartige Unterstützung sowie die zahlreichen Diskussionen und Anregungen zum Fortgang dieser Arbeit.

Helmut Lippert danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit, seine Freundschaft und die zahlreichen Fragen, die ich ihm beantworten konnte.

Mein besonderer Dank gilt Prof. W. Radloff, Dr. V. Stert und Dr. Frank Noack für die sehr gute Zusammenarbeit, die wissenschaftlichen Diskussionen und für die Möglichkeit, einen bedeutenden Teil meiner Arbeit am Max-Born-Institut für Kurzzeitspektroskopie und Nichtlineare Optik durchführen zu können.

Oliver Steinkellner danke ich sehr herzlich für die Freundschaft und die Zusammenarbeit bei unseren gemeinsamen Meßkampagnen sowie den nichtgenannten Mitarbeitern des Max-Born-Instituts in Berlin-Adlershof für die herzliche Aufnahme.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank

Dominik Bremm, Johannes Weber, Helge Haberkern und den nicht genannten jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für ihre Freundschaft und die gute Arbeitsatmosphäre,

Jörg Janello und Markus Voss für die Einweisung in das Kölner Femtosekunden-Lasersystem,

Herrn Metzner und den Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt für ihren außerordentlichen Einsatz,

Heinz Baum für die Freundschaft und die Hilfe bei elektronischen und technischen Problemen,

Herrn Dr. H. Gonska und Ruth Bruker bei der Bewältigung administrativer und technischer Probleme

und allen noch nicht genannten Mitarbeitern des Lehrstuhls für das gute und konstruktive Arbeitsklima.

Mein allergrößter Dank gilt jedoch meiner Frau Dr. Katrin Assenmacher-Wesche und unserem Sohn Kai Henrik für ihr Verständnis und ihre unschätzbare Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Femtosekundenspektroskopie	5
2.1	Übergangszustände und Wellenpakete	6
2.2	<i>Molecular Coherence</i>	6
2.3	Optische Kontrolle molekularer Dynamik	8
2.4	Ortsaufgelöste Detektion von Übergangszuständen	9
2.5	Energieaufgelöste Detektion molekularer Dynamik	12
3	Experimentelle Grundlagen	15
3.1	Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse	15
3.2	Propagation ultrakurzer Laserpulse in Materie	19
3.3	Erzeugung ultrakurzer Laserpulse durch Modenkopplung	24
3.4	Verstärkung ultrakurzer Laserpulse	25
3.5	Das Kölner Femtosekunden-Lasersystem	26
3.6	Die Berliner Femtosekunden-Laserapparatur	33
4	Theoretische Modellierung molekularer Dynamik	37
4.1	Optische Blochgleichungen	37
4.2	Dichtematrixformalismus	40
4.3	Erweiterungen der optischen Blochgleichungen	43
4.4	Anpassung der Modellparameter	52
5	Butadien	55
5.1	Einleitung	55
5.2	Experiment	58
5.3	Messungen	60
5.4	Auswertung Toluol	67
5.5	Auswertung <i>trans</i> -Butadien	69
5.6	Diskussion	85
5.7	Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von <i>trans</i> -Butadien	87
6	Methylnitrit	89
6.1	Spektroskopie des Methylnitrit	89
6.2	Zeitaufgelöste Untersuchung der Photodissoziation	99
6.3	Experiment	100
6.4	Auswertung	113
6.5	Diskussion	119
6.6	Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von Methylnitrit	124

7	Salpetersäure	125
7.1	Spektroskopie des HNO_3 -Moleküls	125
7.2	Experiment	129
7.3	Auswertung	132
7.4	Diskussion	141
7.5	Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von Salpetersäure	146
	Abkürzungsverzeichnis	147
	Literaturverzeichnis	149
	Zusammenfassung	159
	<i>Abstract</i>	161
	Erklärung	163

Abbildungsverzeichnis

2.1	Pump-Tast-Schema zur orts aufgelösten Detektion	10
2.2	Pump-Tast-Schema zur energie aufgelösten Detektion	13
3.1	Ultrakurzer Laserpuls	17
3.2	Prismenkompressor	19
3.3	$\chi^{(2)}$ -Frequenzmischprozeß	20
3.4	<i>Kerr-Lens Mode-Locking</i>	24
3.5	<i>Chirped Pulse Amplification</i>	26
3.6	<i>Alpha-10</i> -Femtosekunden-Lasersystem	27
3.7	Femtosekunden-Oszillator <i>MIRA B 900</i>	28
3.8	Zweistufiger Optisch-Parametrischer Verstärker	30
3.9	Molekularstrahlapparatur	31
3.10	Gasmischsystem	32
3.11	Femtosekunden-Lasersystem	33
3.12	Fluoreszenzapparatur	34
4.1	Drei-Niveau-System mit parallelem Populationstransfer	48
5.1	Konische Durchschneidungen in <i>trans</i> -Butadien	56
5.2	UV-Absorptionsspektrum von <i>trans</i> -Butadien	57
5.3	Massenspektrum von <i>trans</i> -Butadien	61
5.4	Multiphotonen-Ionisation höherer Ordnung von <i>trans</i> -Butadien	62
5.5	Transienten von <i>trans</i> -Butadien und Toluol	64
5.6	Transienten der C_2H_y Fragmente von <i>trans</i> -Butadien	65
5.7	Transienten der C_4H_y -Fragmente von <i>trans</i> -Butadien	66
5.8	Bloch-Diagramm der Dynamik von Toluol	67
5.9	Anpassung an Toluol ⁺ -Transiente	69
5.10	Bloch-Diagramme der Dynamik von $C_4H_6^+$	72
5.11	Anpassung Transiente von $C_4H_6^+$, Modell A	73
5.12	Anpassung Transiente von $C_4H_6^+$, Modell B	74
5.13	Dynamik von <i>trans</i> -Butadien mit <i>dephasing</i>	75
5.14	Blochdiagramm der Dynamik von $C_3H_3^+$	75
5.15	Anpassung der Transiente von $C_3H_3^+$	76
5.16	Anpassung der Transiente von $C_2H_4^+$	78
5.17	Sequentielles Modell für <i>trans</i> -Butadien	80
5.18	Anpassung des sequentiellen Modells an Transienten von <i>trans</i> -Butadien	82
6.1	Konformationen von Methylnitrit	90
6.2	Absorptionsspektrum der S_1 -Bande von Methylnitrit	90
6.3	Schwingungsprädissoziation in Methylnitrit	93
6.4	CASPT2- und CASSCF-Konturdiagramme von <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Methylnitrit	95

6.5	CASPT2-Potentialflächen von <i>syn</i> -Methylnitrit	97
6.6	CASPT2-Potentialflächen von <i>anti</i> -Methylnitrit	97
6.7	MCSCF-SDCI-Konturdiagramm von <i>syn</i> -Methylnitrit	98
6.8	Vergleich der berechneten Potentialflächen	98
6.9	DFG-Intensitätskreuzkorrelation	101
6.10	Triethylamin-Flugzeitmassenspektrum	102
6.11	Transiente Triethylamin-Mutterion 101 amu	103
6.12	Transiente Triethylamin-Fragment 86 amu	104
6.13	Transiente Triethylamin-Fragment 84 amu	105
6.14	Methylnitrit-Flugzeitmassenspektrum	106
6.15	NO ⁺ -Transienten von Methylnitrit	107
6.16	Pump-Tast-Schemata in Methylnitrit	109
6.17	Verzweigungsdiagramme der Photodissoziation von Methylnitrit	111
6.18	Optische Blochgleichungen für Transienten von Methylnitrit, Modell B	114
6.19	Transiente Methylnitrit-Fragment NO ⁺ ($v''_{NO} \leq 1$)	115
6.20	Transiente Methylnitrit-Fragment NO ⁺ ($v''_{NO} \geq 2$)	116
6.21	Transiente Methylnitrit-Mutterion CH ₃ ONO ⁺	117
6.22	Transiente Methylnitrit-Fragment HCO ⁺	118
7.1	Absorptionsspektrum von HNO ₃	126
7.2	LIF-Nachweis von OH	132
7.3	Druckabhängigkeit der OH-Fluoreszenz	133
7.4	Bloch-Diagramm der HNO ₃ -Photodissoziation mit OH-Nachweis	134
7.5	Kurzzeitdynamik der OH-Transiente nach Anregung von HNO ₃	135
7.6	Langzeitdynamik der OH-Transiente nach Anregung von HNO ₃	135
7.7	Pump-Tast-Dynamik von Toluol mit 200 nm + 400 nm	136
7.8	NO ⁺ -Transiente von HNO ₃	138
7.9	Langzeitverhalten der NO ⁺ -Transiente	139
7.10	Blochdiagramme der Photodissoziationsdynamik von HNO ₃	140
7.11	NO ⁺ -Transiente von HNO ₃ , Modell A+B	141
7.12	Pump-Tast-Schemata und Energetik von HNO ₃	142

Tabellenverzeichnis

3.1	Pulsformen	18
5.1	Ionisations- und Auftrittspotentiale von <i>trans</i> -Butadien	59
5.2	Ionenfragmente von <i>trans</i> -Butadien	61
5.3	Ordnungen im Zweifarbenmassenspektrum von <i>trans</i> -Butadien	62
5.4	Parameter der Anpassung an Toluol ⁺ -Transiente	69
5.5	Parameter der Anpassung an C ₄ H ₆ ⁺ -Transiente (Modell A)	73
5.6	Parameter der Anpassung an C ₄ H ₆ ⁺ -Transiente (Modell B)	74
5.7	Zeitkonstanten des Modells mit <i>dephasing</i>	75
5.8	Parameter der Anpassung an C ₃ H ₃ ⁺ -Transiente (Modell C)	76
5.9	Parameter der Anpassung an C ₂ H ₄ ⁺ -Transiente (Modell C)	78
5.10	Unabhängige Zeitkonstanten von <i>trans</i> -Butadien	79
5.11	Zeitkonstanten von <i>trans</i> -Butadien (Sequentielles Modell)	81
5.12	Zeitkonstanten des sequentiellen Modells nach Fuß et al.	84
6.1	Vibrationsbanden im S ₁ -Zustand von CH ₃ ONO	91
6.2	Berechnete Zeitdauern der Photodissoziation von CH ₃ ONO	92
6.3	Theoretische Zeitkonstanten der CH ₃ ONO Schwingungsprädissoziation	94
6.4	Ionisations- und Auftrittspotentiale von CH ₃ ONO und Fragmente	100
6.5	Parameter der Anpassung an Transiente des Triethylamin-Mutterion	103
6.6	Parameter der Anpassung an Transiente des Fragments bei 86 amu	104
6.7	Parameter der Anpassung an Transiente des Fragments bei 84 amu	105
6.8	Bezeichnung der NO ⁺ -Transienten	107
6.9	Positionen transienter Maxima	113
6.10	Zeitkonstanten der Dissoziation von Methylnitrit	114
6.11	Parameter der Transiente des Methylnitrit-Fragments NO ⁺ (<i>v</i> _{NO} ^{''} ≤ 1)	115
6.12	Parameter der Transiente des Methylnitrit-Fragments NO ⁺ (<i>v</i> _{NO} ^{''} ≥ 2)	116
6.13	Parameter der Transiente des Methylnitrit-Mutterions CH ₃ ONO ⁺	117
6.14	Parameter der Transiente des Methylnitrit-Fragments HCO ⁺	118
7.1	Ionisations- und Auftrittspotentiale von HNO ₃	130
7.2	Parameter der OH-Transiente von HNO ₃ bei 200 nm	134
7.3	Parameter der Anpassung an Toluol ⁺ -Transiente aus Abbildung 7.7.	136
7.4	Modell A der NO ⁺ -Transiente von HNO ₃	138
7.5	Parameter Langzeitverhalten NO ⁺ -Transiente	139
7.6	Parameter Modell A+B der NO ⁺ -Transiente von HNO ₃	141

Kapitel 1

Einleitung

Das Aufbrechen und die Bildung einer Bindung in einem Molekül gehören mit zu den wichtigsten elementaren Schritten eines chemischen Reaktionsgeschehens. Weitere wichtige chemische Elementarreaktionen sind Isomerisierungen, Ladungstransferprozesse und Ionisationsvorgänge. Im Gegensatz zu diesen chemischen Elementarreaktionen führen physikalische Elementarprozesse zu einer Änderung des Energieinhalts des betrachteten Systems, ohne daß die chemische Identität geändert wird. Ist ein Molekül angeregt, d.h. besitzt es elektronische oder vibratorische Exzeßenergie – oder beides – so treten physikalische Elementarprozesse, wie z.B. *intersystem crossing*, interne Konversion, spontane Emission oder die interne Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR) mit den chemischen Elementarreaktionen in Konkurrenz. Wird die Anregungsenergie durch elektromagnetische Strahlung zugeführt, so spricht man auch von photochemischen oder von photophysikalischen Elementarprozessen.

Die Aufklärung der an einer chemischen Reaktionen beteiligten Elementarreaktionen auf atomarer Ebene ist eines der zentralen Anliegen der chemischen Grundlagenforschung. Ein entscheidender Aspekt ist dabei der zeitliche Ablauf der einzelnen Elementarschritte, der sehr unterschiedlich sein kann. Von besonderer Wichtigkeit ist in diesem Zusammenhang die Bewegung der einzelnen Atome, bei der Entfernungen von 1 Å (Größenordnung einer Bindungslänge) in 10^{-14} bis 10^{-13} Sekunden zurückgelegt werden. Andere wichtige Aspekte sind z.B. die Energetik, die räumliche Struktur und die Quantenzustände der beteiligten Spezies sowie deren Wechselwirkung untereinander. Einen repräsentativen Überblick über die bekannten Elementarprozesse im Zeitbereich von 10^{-14} bis 10^{-8} Sekunden geben G. R. Fleming [1] und A. H. Zewail [2].

Die Methoden zum Studium der zeitlichen Entwicklung chemischer Reaktionen haben sich mit dem technischen Fortschritt immer weiter verfeinert. Die Gesetze der Thermodynamik sind bestimmend für die klassische Chemie in Vielteilchensystemen. Über die Änderung von Druck, Temperatur und Konzentrationen der Reaktionspartner kann man die Voraussetzungen für einen reaktiven Stoß zwischen zwei oder mehr Teilchen, wie z.B. Stoßwahrscheinlichkeit oder verfügbare Energie, beeinflussen. Nach impulsiver Auslenkung eines Systems aus dem thermodynamischen Gleichgewicht lassen sich durch die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung zurück zum Gleichgewicht wichtige Informationen über die Reaktionskinetik chemischer Reaktionen erhalten. Diese Verfahren wurden von M. Eigen (Nobelpreis 1967) entwickelt und erreichten eine Zeitauflösung bis in den Mikrosekundenbereich [3]. Die Zeitauflösung ist durch die technische Realisierbarkeit mechanischer und elektronischer Schaltvorgänge und Beobachtungsmethoden begrenzt. Einen anderen Weg wählten G. Porter und R. Norrish (Nobelpreis ebenfalls 1967) mit der Blitzlampenmethode, um kurzlebige Radikale oder angeregte Moleküle durch Photolyse zu erzeugen. Mit speziellen Blitzlampen ließ sich ebenfalls eine Zeitauflösung bis in den Mikrosekundenbereich erzielen [4]. Mit diesen Methoden konnte man die „äußeren“ Um-

stände chemischer Reaktionen analysieren und indirekte Informationen über schnellere Dynamiken erhalten, jedoch war eine Beobachtung der elementaren Einzelschritte noch außer Reichweite.

Erst die Entwicklung modengekoppelter Lasersysteme, die die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse mit einer Zeitdauer im Femtosekundenbereich ($1 \text{ fs} \hat{=} 10^{-15} \text{ s}$) gestatten, ermöglicht es, dieses Ziel zu erreichen [5]. Femtosekunden-Laserpulse sind die bislang schnellsten kontrollierbaren physikalischen Ereignisse, wobei die kürzesten bisher erzielten Pulsdauern bei $\approx 5 \text{ fs}$ liegen [6, 7]. Die derzeit eingesetzten Femtosekunden-Lasersysteme liefern in Verbindung mit Frequenzkonversionsprozessen Pulsdauern von 10 bis 200 fs in einem weiten Frequenzbereich. Mit diesen Werkzeugen lassen sich elementare Reaktionsmechanismen tatsächlich in Echtzeit verfolgen.

Da es keine elektronischen Bauteile gibt, die es gestatten, Prozesse in diesem Zeitbereich zu verfolgen, ist das sogenannte Pump-Tast-Schema für die Femtosekundenspektroskopie von entscheidender Bedeutung. Ein erster Laserpuls (Pumpimpuls) regt das zu untersuchende System an und definiert damit den Startpunkt der ausgelösten zeitlichen Entwicklung. Ein zweiter Laserpuls (Tastpuls) wird durch sukzessive Variation des Lichtweges gegenüber dem Pumpimpuls zeitlich verzögert und mit diesem wieder in einer interferometrischen Geometrie überlagert. Der Tastpuls fragt den momentanen Zustand des angeregten Systems ab, indem es in anderer Weise als nichtangeregte Systeme in einen detektierbaren Zustand überführt wird. Das Pump-Tast-Schema läßt sich mit vielen Detektionsmethoden kombinieren, die für sich selbst wesentlich langsamer sein können als die Zeitdauern der Laserpulse oder die zu beobachtende molekulare Dynamik. Die zeitliche Auflösung ist nur durch die Zeitdauern von Pump- und Tastpuls begrenzt. Die Zeitachse für das detektierte Meßsignal ist einzig und allein durch die Zeitdifferenz zwischen Pump- und Tastpuls definiert. Das Meßsignal eines Pump-Tast-Ereignisses als Funktion der Verzögerung des Tastpulses wird als Transiente bezeichnet.

Mit der Femtosekundenspektroskopie gelang es in den letzten Jahren, eine Vielzahl von Elementarreaktionen an unterschiedlichen chemischen Systemen in Echtzeit zu untersuchen und damit eine große Zahl von Reaktionsmechanismen aufzuklären. Für seine grundlegenden Beiträge zu diesem Gebiet wurde A. H. Zewail 1999 mit dem Nobelpreis geehrt. Einen umfassenden Überblick über das Gebiet der Femtosekundenspektroskopie und der Femtochemie geben [2,8-13].

In der vorliegenden Arbeit wird über die Untersuchung photophysikalischer und photochemischer Elementarreaktionen an drei chemischen Modellsystemen berichtet, die mit Methoden der Femtosekundenspektroskopie durchgeführt wurden.

Butadien ist ein Vertreter der Stoffklasse der linear konjugierten Polyene, deren Photochemie von den beiden niedrigsten elektronisch angeregten Zuständen bestimmt wird. Die Lebensdauer des optisch anregbaren 1^1B_u -Zustands wird maßgeblich durch eine konische Durchschneidung beeinflusst. Auch hier sollte der Verlauf der strahlungslosen Energierelaxation zeitaufgelöst verfolgt und die erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen quantendynamischer Berechnungen verglichen werden.

Die Schwingungsprädissoziation von Methylnitrit im S_1 -Zustand war bereits Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen, die den zeitlichen Verlauf jedoch nur indirekt vorhersagen konnten. Mit einem geeigneten Pump-Tast-Experiment sollte dieser Vorgang deshalb zeitaufgelöst untersucht werden.

Die Photodissoziationsdynamik von Salpetersäure (HNO_3) ist ein Beispiel für *vibrationally mediated photodissociation*, bei der die Anregung eines Vibrationsniveaus als Zwischenstufe drastische Effekte auf das durch einen zweiten Absorptionsvorgang ausgelöste Dissoziationsverhalten hat. Dies ermöglicht zudem die zeitaufgelöste Beobachtung von Umverteilungsprozessen der Schwingungsenergie. Die Photodissoziationsdynamik von HNO_3 im S_3 -Zustand

wurde nach Anregung bei 200 nm im Detail untersucht. Da die elektronischen Potentialflächen von HNO_3 und die molekulare Dynamik mit quantenchemischen und quantendynamischen Methoden bereits auf hohem Niveau berechenbar sind, erlauben die experimentellen Resultate auch eine kritische Beurteilung der theoretischen Ergebnisse.

Für die Durchführung der genannten Untersuchungen wurden geeignete experimentelle Anordnungen und Pump-Tast-Schemata realisiert. In Kombination mit einem Femtosekunden-Lasersystem wurde für die Präparation der Probe eine Molekularstrahlapparatur mit Überschall-expansion gewählt. Zur Detektion der angeregten Moleküle und Produkte wurden diese durch den Tastpuls ionisiert und in einem Flugzeitmassenspektrometer massenselektiv nachgewiesen. Im Fall von Salpetersäure kam für den spezifischen Nachweis des OH-Produkts durch laserinduzierte Fluoreszenz auch eine Vakuumzelle zum Einsatz.

Die Zeitkonstanten der molekularen Dynamik in den untersuchten Systemen liegen in der Größenordnung der verfügbaren Laserpulse. Um diese Zeitkonstanten aus den gemessenen Transienten extrahieren zu können, wurden geeignete Modelle aufgestellt, die die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdichten mit Hilfe der optischen Blochgleichungen und dem Dichtematrixformalismus ohne Näherungen beschreiben können. Dabei handelt es sich in der Regel um nichtanalytisch lösbare Differentialgleichungssysteme, die die Modellparameter enthalten. Zur numerischen Integration der Differentialgleichungen und zur nichtlinearen Optimierung der Modellparameter wurde ein Programmpaket entwickelt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt. In Kapitel 2 werden die für diese Arbeit nötigen theoretischen Grundlagen der Femtosekundenspektroskopie auf elementarem Niveau dargestellt. In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen zur Erzeugung, Verstärkung und Frequenzkonversion ultrakurzer Laserpulse zusammengefaßt. Die verwendeten Femtosekunden-Lasersysteme, Präparations- und Nachweismethoden werden vorgestellt. Kapitel 4 enthält die Theorie zur Modellierung molekularer Dynamiken und die Methode, mit der die gemessenen Transienten ausgewertet wurden. In den darauffolgenden Kapiteln werden die durchgeführten Experimente sowie die entsprechenden Auswertungen dargestellt und diskutiert. In Kapitel 5 wird die nichtadiabatische Relaxationsdynamik von *trans*-Butadien nach Anregung in den elektronischen 1^1B_u -Zustand untersucht. Kapitel 6 beschreibt die Ergebnisse zur Schwingungsprädissoziation von Methylnitrit im S_1 -Zustand. In Kapitel 7 werden die Untersuchungen zum Photodissoziationsverhalten von Salpetersäure dargestellt. Eine Zusammenfassung beschließt die Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen der Femtosekundenspektroskopie

Die Aufklärung des Mechanismus und des zeitlichen Ablaufs chemischer Elementarreaktionen steht im Mittelpunkt vieler Fragestellungen der Chemie. Entscheidende Fragen zur Dynamik chemischer Reaktionen sind dabei folgende [2]:

1. Wie verteilt sich die Anregungsenergie eines reaktiven Moleküls über die verschiedenen Freiheitsgrade und wie schnell geht das vor sich?
2. Wie groß sind die Geschwindigkeiten der chemischen Umwandlung aus den individuellen Quantenzuständen der Ausgangsprodukte in die Quantenzustände der Endprodukte?
3. Wie und wie schnell verläuft die Bewegung der Atomkerne beim Durchlauf der Reaktion in den Stadien der Übergangszustände im Detail?

Eine Reihe chemischer Elementarreaktionen beruht auf der Bewegung von Atomen, bzw. Atomgruppen, die wegen deren Masse in einem Zeitbereich stattfindet, der mit Femtosekunden-Laserpulsen zeitlich auflösbar ist. Die Bewegung von Elektronen, die parallel dazu oder auch allein erfolgt, kann in der Regel nicht zeitaufgelöst beobachtet werden. Das ist eine Folge des großen Massenunterschieds zwischen Nukleonen und Elektronen. Die mittlere kinetische Energie von Elektronen und Atomkernen hat nach dem Virialtheorem die gleiche Größenordnung, so daß die Geschwindigkeit der beiden Teilchenarten wegen des Massenunterschieds weit auseinander liegen. Die Berücksichtigung dieser Tatsache bei der Separation von Elektronen- und Kernwellenfunktionen bei theoretischen Berechnungen nennt man Born-Oppenheimer-Näherung, die sich in vielen Fällen bewährt hat [14-16]. Auf dem gleichen Sachverhalt baut auch das Franck-Condon-Prinzip auf, nach dem eine elektronische An- oder Abregung durch einen Strahlungsvorgang instantan bei unveränderter Kerngeometrie und -bewegung erfolgt. Ort und Impuls der Atomkerne bleiben unverändert. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei vibronischen Zuständen wird durch einen Franck-Condon-Faktor determiniert, der die räumliche Überlappung der Vibrationswellenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand quantifiziert [15, 16]. Absorptions- und Emissionsvorgänge bei denen die vertikale Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand bei gleicher Kerngeometrie resonant mit der Energie des elektromagnetischen Feldes ist, werden als „vertikale“ Übergänge bezeichnet.

Ultrakurze Laserpulse haben die fundamentale Eigenschaft, daß ihr Frequenzspektrum um so breiter ist, je kürzer sie sind, wie Kapitel 3 noch näher erläutern wird. Dies hat zur Folge, daß bei einem Anregungsprozeß nicht ein einzelner, stationärer Zustand angeregt wird, sondern in der Regel ein instationäres Wellenpaket. Je kürzer der Laserpuls ist, um so mehr äh-

nelt das angeregte Wellenpaket der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ausgangszustands. Entsprechend der Grundzustandswellenfunktion hat das anfängliche Wellenpaket eine räumliche Ausdehnung in der Größenordnung von $\sim 0.1 \text{ \AA}$ pro räumlicher Koordinate [2]. Die weitere zeitliche Entwicklung des instationären Wellenpakets wird in Abschnitt 2.2 diskutiert. Je nach molekularem System und Präparation behält das propagierende Wellenpaket seine räumliche Lokalisierung über einen längeren Zeitraum bzw. über eine längere Wegstrecke bei, bevor es aufgrund von Dispersion zerfließt. Die Erzeugung lokalisierter Wellenpakete ist eine Stärke der Femtosekunden-Laserspektroskopie, da sie es ermöglicht, Übergangszustände zu beobachten, die als Zwischenstufen chemischer Elementarreaktionen auftreten.

2.1 Übergangszustände und Wellenpakete

Die Theorie des Übergangszustandes, die auf M. Evans, H. Eyring und M. Polanyi [17-19] zurückgeht, ist historisch der erste Ansatz, den Verlauf eines reaktiven Stoßes der Reaktionspartner AB und C im Detail zu beschreiben.



Die Entwicklung von den Edukten zu den Produkten in Gleichung (2.1) wird als Trajektorie des Systems im multidimensionalen Phasenraum von Orts- und Impulskoordinaten der Kerne beschrieben, die den Gesetzen der klassischen Mechanik folgt. Die elektronischen Potentialflächen, auf denen die Kernbewegungen stattfinden, lassen sich quantenmechanisch berechnen. Der momentane Zustand des Systems ist ein Punkt in diesem Phasenraum. Der Übergangszustand $[A \cdot B \cdot C]^{\ddagger}$ ist als Sattelpunkt einer Potentialbarriere auf dem Reaktionsweg definiert, obwohl man heute auch die gesamte Trajektorie als Übergangszustand bezeichnet [2]. Im Laufe der Reaktion verändern sich die Kernabstände kontinuierlich und können auf diese Weise den Bruch oder die Ausbildung einer Bindung darstellen, wenn Potentialbarrieren auf der Potentialfläche des Systems überwunden werden. Im obigen Beispiel vergrößert sich der Kernabstand $A \cdot B$ und der Abstand $B \cdot C$ verringert sich. Das Atom B wandert von einem Bindungspartner zum anderen. Im Gegensatz zu einem thermisch angeregten Molekül oder System, wo eine gewisse Anregungsenergie gleichmäßig in vielen Freiheitsgraden verteilt ist, zeichnet sich ein Übergangszustand dadurch aus, daß die Anregungsenergie hauptsächlich in wenigen, bestimmten Freiheitsgraden lokalisiert ist und sich das Molekül einer Trajektorie folgend in bestimmter Weise zeitlich entwickelt.

In Erweiterung dieses Konzepts werden in quantendynamischen Rechnungen die Kernbewegungen auf elektronischen Potentialflächen ebenfalls quantentheoretisch behandelt. Die zeitliche Entwicklung instationärer Wellenpakete, wie sie durch elektronische Anregung auf einer Potentialfläche erzeugt werden, wird durch explizite Evaluierung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.2) berechnet. Die Trajektorie des Systems wird nun durch ein propagierendes Wellenpaket beschrieben (siehe z.B. K. Malsch [20] und darin enthaltene Referenzen). Einen historischen Überblick über die Entwicklung der Methoden und über die Möglichkeiten, chemische Elementarreaktionen durch Wellenpaketdynamik zu beschreiben, gibt J. Manz [21].

2.2 *Molecular Coherence*

Die zeitliche Entwicklung eines instationären Wellenpakets muß mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.2) beschrieben werden. Sie läßt sich nicht durch Eigenfunktionen der

zeitunabhängigen Schrödingergleichung im betreffenden elektronischen Zustand darstellen.

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

Das instationäre Wellenpaket zerfließt und zerfällt aufgrund von Dispersions- und Dekohärenzeffekten schließlich in eine Linearkombination stationärer Eigenfunktionen $|\phi_j\rangle$ mit den Eigenfrequenzen ω_j und den Phasen η_j :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_j c_j(t) e^{i(\omega_j t + \eta_j(t))} |\phi_j\rangle \quad . \quad (2.3)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_j(t)$ und Phasen $\eta_j(t)$ sind implizit zeitabhängig, wenn der betrachtete Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ des Systems eine Zeitabhängigkeit besitzt. In der Regel betrachtet man einen reduzierten Hamiltonoperator, wobei eine vollständige Separation von $\hat{\mathcal{H}}(t)$ in einen zeitunabhängigen Teil $\hat{\mathcal{H}}_0$ und einen zeitabhängigen Teil $\hat{\mathcal{H}}_v(t)$ nicht immer möglich ist. Deshalb kann eine geringe Zeitabhängigkeit in den $c_j(t)$ und $\eta_j(t)$ bestehen bleiben. Der Übergang von einem instationären zu einem stationären Wellenpaket erfolgt auf der Zeitskala der Bewegung der Atomkerne, also im Femto- und Pikosekundenbereich. Im stationären Fall ändern sich die Entwicklungskoeffizienten $c_j(t)$ und Phasen $\eta_j(t)$ mit der Zeit nicht mehr signifikant. Quantendynamische Berechnungen ergaben für diesen Vorgang im Fall von Acetylen nach elektronischer Anregung einen Wert von ca. 100 fs [20, 22]. Der Energieerhaltung entsprechend können nur die Vibrationszustände, die innerhalb der Frequenzbandbreite des Laserpulses angeregt werden können, zum stationären Wellenpaket beitragen.

Die Gestalt eines stationären Wellenpakets, insbesondere seine räumliche Ausdehnung und seine Position auf der Potentialfläche, wird neben den Entwicklungskoeffizienten c_j in der Linearkombination (2.3) auch wesentlich durch die Phasen η_j in den zeitabhängigen Exponentialfunktionen bestimmt. Stehen die η_j zu allen Zeiten t in einer festen Beziehung zueinander, so beschreibt $|\psi(t)\rangle$ einen kohärenten Zustand. Betrachtet man ein ganzes Ensemble gleicher Moleküle, wobei sich jedes Molekül in ein und demselben, kohärenten Zustand $|\psi(t)\rangle$ befindet, so bezeichnet man diese Eigenschaft des Ensembles als *molecular coherence* [2].

Für die experimentelle Untersuchung und Reproduzierbarkeit ultraschneller molekularer Dynamiken ist dies eine essentielle Voraussetzung, will man sich nicht auf die Untersuchung eines einzelnen Moleküls beschränken, was erhebliche technische und experimentelle Anforderungen stellt.

Ultrakurze Laserpulse sind besonders geeignet, makroskopische Ensembles kohärent anzuregen und stationäre Wellenpakete mit zeitlich konstanten und über das Ensemble einheitlichen Phasen η_j zu präparieren, da die Zeitabhängigkeit des Wechselwirkungsoperators des einzelnen Systems mit dem Laserpuls sehr kurz ist. Lang anhaltende Laserfelder würden die zeitliche Entwicklung wieder stören. Da die räumlichen und zeitlichen Kohärenzeigenschaften der Laserpulse selbst einheitlich sind, erfolgt auch der Übergang eines instationären Wellenpakets in ein stationäres Wellenpaket in definierter (kohärenter) Weise. Diese Sachverhalte sind eine zwingende Folge der Definition von *molecular coherence*, die in vielen Femtosekunden-spektroskopischen Experimenten beobachtet wird.

Der Einfluß der Umgebung ist ein wesentlicher Teilaspekt der Dynamik chemischer Reaktionen, der in dieser Arbeit jedoch nicht Gegenstand der Untersuchung ist. Der thermodynamische Einfluß der Umgebung wird in den durchgeführten Experimenten durch Anwendung der Molekularstrahltechnik weitgehend ausgeschaltet. Durch die adiabatische Kühlung im Laufe der Expansion der Probensubstanz ist es möglich, sehr enge thermodynamische Verteilungen der inneren Vibrationsenergie sowie der Rotations- und Translationsenergie zu präparieren, so daß im günstigsten Fall nur einer oder einige wenige Ausgangszustände effektiv besetzt sind.

Erst mit wohldefinierten Anfangszuständen wird die molekulare Reaktionsdynamik zugänglich. Wird die nötige Aktivierungsenergie über die Absorption von Photonen zugeführt, kann man gezielt Energie in bestimmte Quantenzustände deponieren, z.B. in eine elektronische Anregung oder eine Vibrationsanregung.

2.3 Optische Kontrolle molekularer Dynamik

Sowohl die Femtosekundenspektroskopie als auch die optische Kontrolle molekularer Dynamik mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse begründen die *Femtochemie*.

Die Einflußnahme auf Bindungsbruch und -bildung auf molekularer Ebene ist erst mit ultrakurzen Lichtpulsen und der Möglichkeit, makroskopisch kohärente Ensembles zu präparieren, realisierbar geworden. Die zeitliche Entwicklung eines molekularen Systems läßt sich dabei in einer Art und Weise kontrollieren, wie es mit thermodynamischen Methoden nicht möglich ist. Verschiedene Verfahren der optischen Kontrolle molekularer Dynamik sind entwickelt und auch experimentell erfolgreich umgesetzt worden. Einen umfassenden Überblick geben S. A. Rice und M. Zhao [23].

Auf makroskopischer Ebene kann man über Temperatur, Druck und Stoffkonzentrationen Einfluß auf den zeitlichen Ablauf und — je nach System — die Richtung einer chemischen Reaktion nehmen. Diese Einflußmöglichkeiten können nur auf die Ausgangszustände der beteiligten Moleküle abzielen, die dann in einem inkohärenten Stoß miteinander reagieren. Auch unimolekulare Reaktionen müssen auf diese Art und Weise ausgelöst werden, wobei das Ergebnis von den statistischen Eigenschaften der Vielteilchensysteme abhängt. Die eigentliche molekulare Dynamik, die elementaren Reaktionsschritte, kann man auf diese Weise nicht beeinflussen. Anders verhält es sich mit äußeren, elektromagnetischen Feldern, speziell mit Laserstrahlung.¹ Mittels schmalbandiger *cw*-Laser ist es möglich, „fast“ jeden Eigenzustand und auch rein quantenmechanische Überlagerungszustände anzuregen. In der Realität ist es jedoch nur in Einzelfällen geglückt, den Reaktionsweg in einer Weise zu beeinflussen, die sich nicht mit statistischen Methoden erreichen läßt. Die *bond selective chemistry* genannte Methode besitzt als Hauptproblem, daß die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung das präparierte System ähnlich schnell in das thermodynamische Gleichgewicht überführt, wie die beteiligten Elementarreaktionen ablaufen. Ein weiterer Schwachpunkt dieses Ansatzes ist die Vorstellung, daß bei der Schwingungsanregung einer einzelnen Bindung nur diese brechen würde, obwohl die Schwingungseigenzustände eines Moleküls, die Normalmoden, in der Regel nicht einer einzigen Bindung zugeordnet sind, sondern die Schwingungsbewegung des ganzen Moleküls beschreiben. Nur in speziellen Fällen, wie z.B. bei Wasser, ist es möglich, die Normalmoden als lokale Moden zu identifizieren, die nur der Schwingung einer einzelnen Bindung entsprechen.

Die aktive Kontrolle chemischer Reaktionen ist mit ultrakurzen Laserpulsen möglich geworden. Einerseits, weil die Pulsdauer, und damit der Anregungsprozeß, mit der intramolekularen Energieumverteilung konkurrieren kann, und andererseits, weil man diese Laserpulse formen kann. Eine grundlegende Eigenschaft ist ihr breites, kontinuierliches Frequenzspektrum $\Delta\nu$ (siehe Kapitel 3). Zur Pulsformung kann man jedes Frequenzband $\delta\nu$ innerhalb des Spektrums des Laserpulses individuell abschwächen, in der relativen Phase verändern und zeitlich gegeneinander verzögern. Ein geformter Puls kann eine sehr komplizierte Struktur annehmen, die in den meisten Fällen experimentell nicht näher charakterisiert werden kann. Über die geformten Laserpulse erhält auch der Hamiltonoperator der elektromagnetischen Wechselwirkung einen komplizierten zeitlichen Verlauf und nimmt Einfluß auf die Dynamik des ganzen Systems.

¹ Dies bezieht sich auch auf statische, elektrische oder magnetische Felder.

Der neue Ansatz zur Kontrolle der Selektivität der Produktbildung in einer chemischen Reaktion setzt weitgehende Kenntnis der relevanten molekularen Eigenschaften voraus und macht zunächst keine Annahmen über den hypothetischen Reaktionsweg und die beteiligten Freiheitsgrade. Es sind verschiedene Szenarien der Kontrolle möglich, und für jedes ist eine experimentelle Umsetzung gelungen, siehe [23]. In Pump-Tast-Szenarien mit mehreren verzögerten oder auch zeitgleichen Laserpulsen werden quantenmechanische Interferenzeffekte explizit ausgenutzt. Das Tannor-Rice-Kontrollschema [24] wurde von Baumert et al. [25] anhand des Natriumdimers Na_2 realisiert. Das Brumer-Shapiro-Kontrollschema [26] wurde von Gordon et al. [27, 28] experimentell bestätigt. Weitere Kontrollmethoden sind *Stimulated Raman Adiabatic Passage* (STIRAP) [29], die Kobra-Rice-Version von STIRAP [30-32] und die Methode von Charron et al. [33].

Ein anderes Verfahren ist die sogenannte „Optimale Kontrolle“, die keine Kenntnis der molekularen Eigenschaften oder der notwendigen Laserpulse voraussetzt. In einer Rückkopplungsschleife läßt sich durch iterative Pulsformung, die von einem selbstlernenden Algorithmus gesteuert wird, die Ausbeute der erzeugten Produkte entweder maximieren oder minimieren. Da dieses Verfahren keine Kenntnisse voraussetzt, ist das Ausmaß an Kontrolle *a priori* nicht vorhersagbar. Die Theorie zur optimalen Kontrolle geht auf Kosloff et al. [34] zurück. Die experimentelle Realisierung gelang Gerber und Mitarbeitern unter anderem mit der Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [35, 36].

2.4 Ortsaufgelöste Detektion von Übergangszuständen

Damit Übergangszustände ortsaufgelöst auf der betreffenden Potentialfläche detektiert werden können, sind zwei Voraussetzungen notwendig. Die Frequenzbandbreite des Pumpimpulses und die Dichte der angeregten Vibrationswellenfunktionen muß groß genug sein, um ein räumlich lokalisiertes, zeitlich stationäres Wellenpaket erzeugen zu können, das nicht weiter zerfließt. Zeitliche Stationarität bedeutet, daß nur eine periodische Zeitabhängigkeit der Vibrationswellenfunktionen $|\phi_j\rangle$ mit dem Faktor $\exp(i\omega_j t)$ vorliegt. Zweitens muß der Nachweis durch den Tastpuls selektiv für eine bestimmte räumliche Region der Potentialfläche sein.

Diese beiden Bedingungen werden anhand der Abbildung 2.1 erläutert. Dargestellt sind verschiedene Potentialflächen eines Moleküls mit zugehörigen Vibrationsniveaus, wobei zur Veranschaulichung nur eine Kernkoordinate als Reaktionskoordinate verwendet wird. Das System befindet sich im elektronischen Grundzustand ohne Vibrationsanregung. Es werden zwei Szenarien vorgestellt, deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede anschließend diskutiert werden.

Das erste Pump-Tast-Szenario läuft über die Anregung durch den Pumpimpuls ①, der in einen gebundenen Vibrationszustand des ersten elektronischen Zustands anregt. Der folgende Tastpuls ③ ionisiert in einem Schritt in den Grundzustand des positiv geladenen Ions.

Das zweite Szenario regt mit dem Pumpimpuls ② in ein Dissoziationskontinuum mit sehr dicht liegenden Streuwelfunktionen oberhalb der Dissoziationsschwelle des ersten elektronischen Zustands an. Der Tastpuls ④ ist energetisch so abgestimmt, daß über einen resonanten Dreiphotonenprozeß mit einer repulsiven Potentialfläche die durch den Pumpimpuls ② angeregten Streuzustände ionisiert werden können. Der nichtresonante Prozeß, der bei größeren oder kleineren Kernabständen stattfindet, ist wesentlich ineffizienter.

Wie bei der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgen elektronische Übergänge bei unveränderter Kerngeometrie, die durch die Vibrationswellenfunktion im Ausgangszustand bestimmt ist. Die Oszillatorstärke eines einzelnen Elektronen-Schwingungs-Übergangs hängt vom elektronischen Übergangsmoment und vom Franck-Condon-Faktor, der ein Maß für die räumliche Überlappung der Vibrationswellenfunktionen vom Grund- und angeregtem Zustand darstellt,

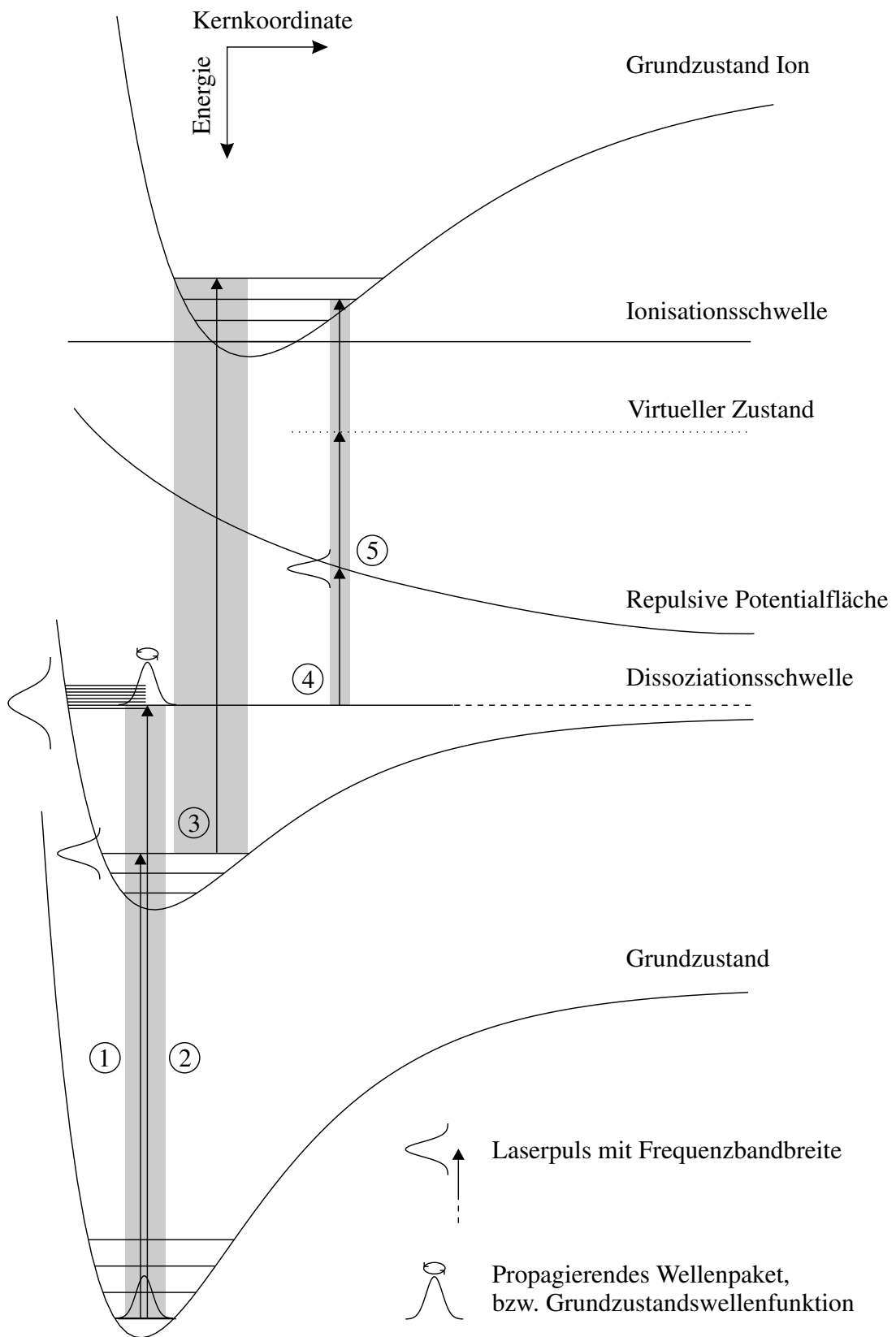


Abbildung 2.1: Mögliche Pump-Tast-Schemata mit lokal unterschiedlich selektivem Nachweis. Erläuterungen siehe Text.

ab. Grau unterlegt sind die Franck-Condon-Regionen der einzelnen Pump- und Tastpulse. Sie kennzeichnen die Bereiche, in denen der Franck-Condon-Faktor überhaupt von Null verschieden sein kann, weil dort beide Wellenfunktionen gleichzeitig ungleich Null und nicht orthogonal sind. Welchen Wert der Franck-Condon-Faktor letztendlich annimmt, und ob er unter Umständen doch verschwindet, hängt individuell von den betrachteten Wellenfunktionen und deren Symmetrien ab.

Die räumlich ausgedehnte, stationäre Grundzustandswellenfunktion $\psi_0(r)$ wird durch den Pumpimpuls vertikal und nichtadiabatisch auf eine höhere Potentialfläche gebracht. Der Frequenzbandbreite des Pumpimpulses entsprechend werden die energetisch erreichbaren Vibrationswellenfunktionen angeregt. Im Fall ① ist es nur eine Vibrationswellenfunktion, während es im Fall ② unendlich viele sein können, da Streuzustände energetisch kontinuierlich dicht liegen. Die angeregten Wellenfunktionen bilden nun das molekular kohärente Wellenpaket bezüglich der betrachteten Kernkoordinate. Im Fall ① ist das Wellenpaket mehr oder weniger delokalisiert und die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung zeitlich stationär, wohingegen im Fall ② ein sehr scharf lokalisiertes Wellenpaket gebildet wird, das frei propagieren kann.

Der Tastpuls ③ im ersten Szenario besitzt eine große Franck-Condon-Region und überführt das vibrationsangeregte System in einen positiv geladenen Ionenzustand, in dem es detektiert werden kann. Da kein lokalisiertes Wellenpaket vorliegt und der Tastpuls nicht räumlich selektiv ist, wird man in diesem Szenario keine Wellenpaketdynamik detektieren können, sondern allein die Lebensdauer des durch den Pumpimpuls ① angeregten vibronischen Zustandes. Sowohl die Vibrationsanregung als auch die elektronische Anregung unterliegen spezifischen Relaxationsprozessen, die bei den Systemen Butadien und Methylnitrit (siehe Kapitel 5 und Kapitel 6) im Mittelpunkt der Untersuchung stehen.

Der Tastpuls ④ im zweiten Szenario besitzt durch die räumlich eng begrenzte Resonanz mit einer weiteren Potentialfläche ⑤ eine sehr kleine Franck-Condon-Region. Zudem wird durch den Pumpimpuls ein stark lokalisiertes Wellenpaket erzeugt, so daß man erst nach einer gewissen Zeit Δt , die das Wellenpaket benötigt, um aus der Franck-Condon-Region (FC) von ② in die FC-Region von ④ zu gelangen, ein Pump-Tast-Signal detektieren kann. Bei Streuzuständen durchläuft das Wellenpaket nur einmal die FC-Region ④. Im Falle gebundener Zustände, deren Vibrationswellenfunktionen hinreichend dicht liegen um ein lokalisiertes Wellenpaket zu erzeugen, kann das Wellenpaket mehrmals die FC-Region ④ durchlaufen, bis es durch Relaxations- und Depopulationsprozesse analog zum ersten Szenario zerstört wird.

Nachdem der Tastpuls das System in einen nachweisbaren Zustand überführt hat, spielen weitere zeitabhängige Prozesse keine Rolle mehr, sie haben lediglich Einfluß auf die Signalamplitude. Nur zeitabhängige Prozesse, die durch den Pumpimpuls initiiert werden, können mit dem Tastpuls abgetastet werden. Dazu wird bei fester zeitlicher Verzögerung des Tastpulses relativ zum Pumpimpuls das Meßsignal detektiert. Die Abhängigkeit des Signals von der zeitlichen Verzögerung wird als Transiente bezeichnet.

Entscheidend bei der orts aufgelösten Detektion ist die Tatsache, daß durch eine den Potentialflächen angepaßte Wahl der Energien von Pump- und Tastpuls räumlich begrenzte Regionen einer Potentialfläche abgetastet werden können. Diese örtliche Auflösung wird nur in zeitaufgelösten Pump-Tast-Experimenten auf der Femtosekunden-Zeitskala zugänglich, wenn molekular kohärente Wellenpakete erzeugt werden. Die in der Franck-Condon-Region des Pumpimpulses gebildeten Wellenpakete propagieren auf der Potentialfläche und wandern in die Franck-Condon-Region des Tastpulses hinein, wo sie nachgewiesen werden können.

Wie bereits zuvor erläutert, repräsentieren Wellenpakete Übergangszustände des molekularen Systems, und hierin liegen die Antworten auf die zuvor gestellten Fragen. Allerdings klammert die Prämisse, daß ein quantenmechanisches Wellenpaket mit dem klassischen Konzept des

Übergangszustandes identifiziert werden kann, den Entstehungsprozeß des Wellenpakets, bzw. des Übergangszustandes aus. In der thermodynamisch bestimmten Chemie, in der Übergangszustände den Verlauf chemischer Elementarreaktionen erklären sollen, wird kein Wellenpaket präpariert, sondern eine statistische Verteilung angeregter Vibrationswellenfunktionen. Insofern ist zum einen der klassische Übergangszustand eine Näherung, und zum anderen müssen molekular kohärent präparierte Wellenpakete, obwohl sie einem Übergangszustand entsprechen, nicht notwendigerweise wie in der thermodynamischen Chemie zu dem identischen zeitlichen Verlauf einer chemischen Elementarreaktion führen. Quantendynamische Berechnungsmethoden können den Entstehungsprozeß eines Wellenpakets berücksichtigen und auf diese Weise eine verbesserte Modellierung der molekularen Dynamik und der Elementarreaktionen liefern.

2.5 Energieaufgelöste Detektion molekularer Dynamik

Übergangszustände als Wellenpakete von Vibrationswellenfunktionen auf einer elektronischen Potentialfläche sind nur eine Form energetisch angeregter Moleküle. In Abbildung 2.1 erzeugt der Pumpuls ① die Anregung eines einzelnen vibronischen Niveaus, dessen Lebensdauer mit dem Tastpuls ③ detektiert werden kann. Die Ortsauflösung ist indirekt über genau abgestimmte Energiedifferenzen möglich. Die zeitliche Entwicklung eines angeregten Moleküls auf einer elektronischen Potentialfläche läßt sich auch ohne die Voraussetzungen eines räumlich lokalen Wellenpakets und kleiner Franck-Condon-Regionen beobachten.

Am Beispiel eines Pump-Tast-Schemas mit Nachweis der produzierten Ionen soll dies illustriert werden. In Abbildung 2.2 wird durch Pumpuls ① ein repulsiver Zustand angeregt. Im Laufe der Dissoziation wird die elektronische Exzeßenergie in kinetische Energie der Kerne in der Reaktionskoordinate umgewandelt. Parallel dazu verändert sich in der Regel auch die Energiedifferenz zwischen den Potentialflächen des neutralen Moleküls und des Ions. Die kinetische Energie der Kerne steht für die Ionisation durch den Tastpuls nicht zur Verfügung, weshalb sich die Anzahl absorbiertes Tastpulsphotonen erhöht. Nach dem Franck-Condon-Prinzip bleibt bei einem vertikalen elektronischen Übergang durch den Tastpuls sowohl die Kerngeometrie als auch die Vibrationsanregung erhalten. Je weiter der Dissoziationsvorgang fortgeschritten ist, um so mehr elektronische Exzeßenergie liegt als Vibrationsenergie im neutralen Molekül vor und um so höher ist die Vibrationsanregung im resultierenden Ion. Der Tastpulsnachweis ② bzw. ③ führt mit zwei Photonen in einen gebundenen Zustand des Ions und produziert $[AB]^+$. Beim Tastpulsnachweis ④ ist bereits ein bedeutender Anteil an elektronischer Exzeßenergie in kinetische Energie umgesetzt worden, wobei die gesamte Anregungsenergie erhalten bleibt, da es sich um ein isoliertes Molekül handelt. Zur Ionisation ist ein weiteres Tastpulsphoton notwendig, und mit der zusätzlichen Vibrationsenergie wird nun kein gebundener Zustand im Ion besetzt. Das Ion dissoziiert zu $A^+ + B$, wobei außerdem eine Reihe anderer Fragmentationswege möglich sind, die z.B. IVR- oder Schwingungsprädissoziationsprozesse involvieren können.

Exemplarisch wird dies durch den Tastpulsnachweis ⑤ verdeutlicht, der in diesem Beispiel ein elektronisch angeregtes Ion erzeugt, das zu anderen Dissoziationsprodukten $A + B^+$ führt als die Dissoziation im Grundzustand des Ions.

Beim Tastpulsnachweis durch ②, ③, ④ oder ⑤ werden die Ionen mit unterschiedlichen Anteilen an interner elektronischer und vibratorischer Anregung gebildet und können deshalb unterschiedlich fragmentieren. In Abhängigkeit von der Region der Potentialfläche, die sich durch ein bestimmtes Verhältnis von elektronischer Exzeßenergie zu Vibrationsenergie auszeichnet, kann ein unterschiedliches Fragmentationsmuster entstehen. Solche Regionen sind in Abbildung 2.2 mit L_1 , L_2 und L_3 gekennzeichnet. Das Verteilungsverhältnis ist durch die zeit-

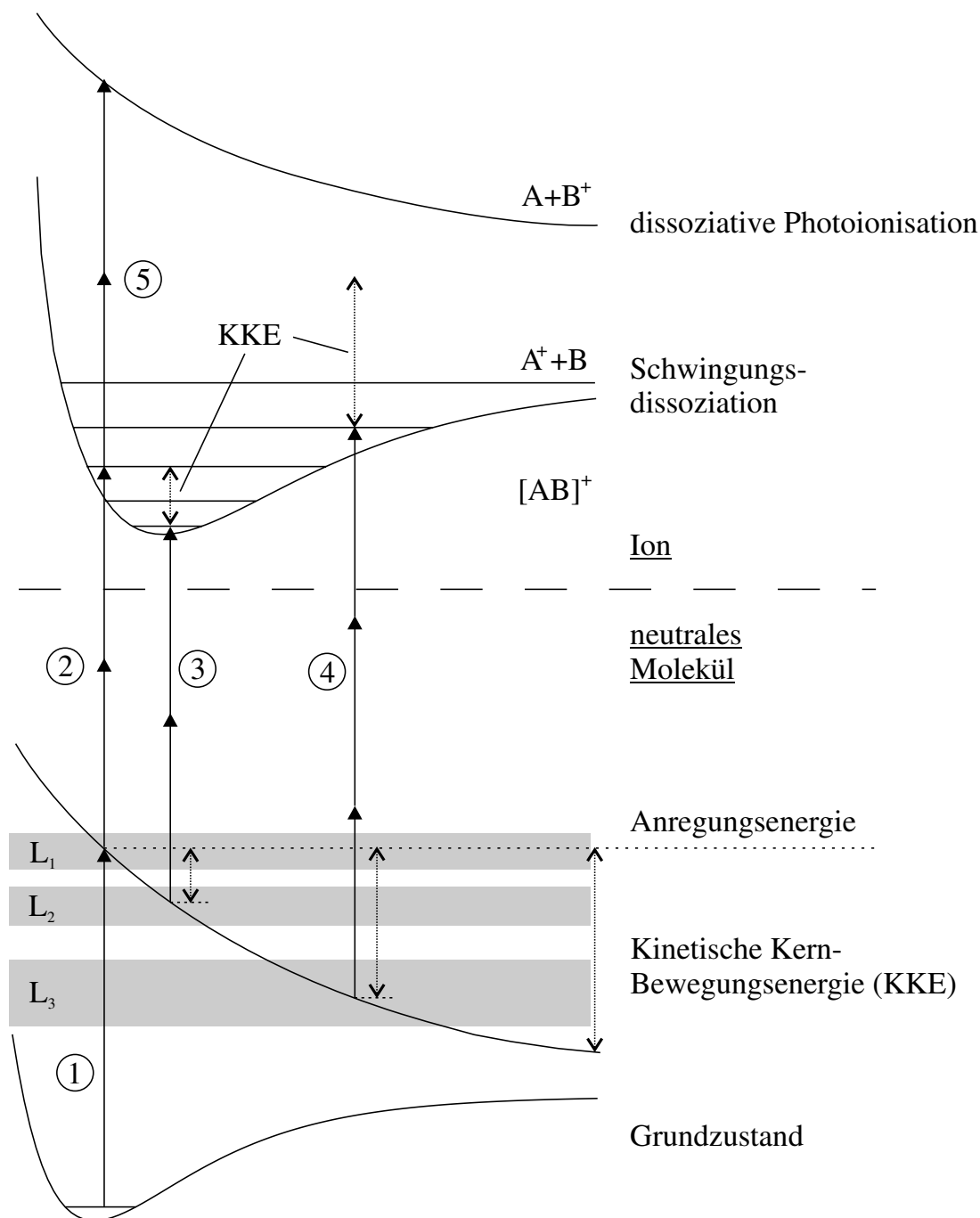


Abbildung 2.2: Schema einer energieabhängigen Detektion unterschiedlicher Regionen einer Potentialfläche. In Abhängigkeit von der umgesetzten Vibrationsenergie bei der Dissoziation werden durch den Tastpuls unterschiedliche Molekülionen produziert.

liche Entwicklung, initiiert durch den Pumpuls, bestimmt und die Regionen L_1 , L_2 und L_3 werden nacheinander durchlaufen. Die energetischen Grenzen der Regionen L_i , die in Abhängigkeit von L_i im Ion induzierten Elementarreaktionen und die zu überwindende Energiedifferenz beim Tastpuls nachweis sind oft unbekannt [37].

Allein die Tatsache, daß eine Veränderung in den Transienten zu detektieren ist, deutet auf ein abgegrenztes Energiefenster hin, wobei die Zeitspannen für das Erreichen, Durchlaufen oder Verlassen einer Energieregion L_i sehr genau bestimmt werden können. Im Fall des Ionennachweises ist es eine Änderung im Fragmentationsmuster, die eine Veränderung im zeitlichen

Ablauf der energetischen Relaxation markiert. Je weiter die Energiedissipation fortgeschritten ist, um so höher ist die vibratorische Anregung im Ion und womöglich auch die elektronische Anregung durch höhere Tastpuls-Ionisation, und desto später erscheinen die Ionenfragmente, die wegen der höheren Exzeßenergie im Mutterion umso kleiner werden.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

Die grundlegenden Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse und ihre Propagation in einem Medium, die Gegenstand der nichtlinearen Optik sind, werden vorgestellt. Die Möglichkeiten der Erzeugung und Verstärkung ultrakurzer Laserpulse werden diskutiert, wobei der Schwerpunkt auf die in dieser Arbeit eingesetzten Femtosekunden-Lasersysteme gelegt wird.

3.1 Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse

Der Begriff des Wellenpakets wurde in den vorangegangenen Kapiteln mehrfach erwähnt. Ein ultrakurzer Laserpuls ist ein elektromagnetisches Wellenpaket im Gegensatz zu den bereits erwähnten quantenmechanischen Vibrationswellenpaketen in Molekülen. Es läßt sich als Superposition monochromatischer elektromagnetischer Wellen darstellen, die sich als Lösungen der homogenen Wellengleichung (3.2) ergeben¹:

$$\vec{E}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\omega) e^{i(k(\omega)x - \omega t)} d\omega \quad . \quad (3.1)$$

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.2)$$

Es gilt die Dispersionsrelation

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \quad . \quad (3.3)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit, ω die Kreisfrequenz und k der Betrag des Wellenvektors der monochromatischen Welle. Die Amplitudenfunktion $\vec{E}(\omega)$ bestimmt die räumliche und zeitliche Entwicklung eines zum Zeitpunkt t gegebenen Wellenpakets. Heutzutage übliche Femtosekunden-Laserpulse, deren Erzeugung in Unterkapitel 3.3 beschrieben wird, lassen sich als Produkt einer Gaußfunktion und einer Cosinusfunktion darstellen. Mit den Anfangsbedingungen

$$\vec{E}(0, t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2t_p^2}\right) \cos(\omega_0 t) \quad \text{und} \quad \partial_x \vec{E}(0, t) = 0 \quad (3.4)$$

¹ Zur Vereinfachung betrachtet man im folgenden nur eine räumliche Richtung x , so daß für das Skalarprodukt der vektoriellen Größen gilt: $\vec{r} \cdot \vec{k} = k_x x = kx$. Die Amplitudenfunktion $\vec{E}(\omega)$ sei im folgenden reellwertig, dadurch erweitert sich der Geltungsbereich von ω auf $(-\infty : +\infty)$. Bei einer komplexwertigen Amplitudenfunktion beschränkt sich ω auf $[0 : +\infty)$.

ergibt sich aus der allgemeinen Lösung der homogenen Wellengleichung (3.2) [38]:

$$\vec{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \left(\vec{E}(0, t) + \frac{i}{k(\omega)} \partial_x \vec{E}(0, t) \right) dt \quad (3.5)$$

die Amplitudenfunktion

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \frac{t_p}{2} \left[\exp \left(-\frac{t_p^2}{2} (\omega - \omega_0)^2 \right) + \exp \left(-\frac{t_p^2}{2} (\omega + \omega_0)^2 \right) \right] \quad (3.6)$$

und durch Fouriertransformation das propagierende Wellenpaket:

$$\vec{E}(x, t) = \exp \left(-\frac{y^2}{2t_p^2} \right) \cos(\omega_0 y) \text{ mit } y = t - \frac{n}{c} x \quad (3.7)$$

Dies ist die geeignete mathematische Beschreibung des elektrischen Feldverlaufs eines ultrakurzen Laserpulses in Raum und Zeit. Für die Anfangsbedingungen (3.4) wurde ein Gaußpuls mit der Trägerfrequenz ω_0 gewählt. Andere mögliche Pulsformen sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt. Ist die Trägerfrequenz selbst zeitabhängig: $\omega = \omega(t)$, so spricht man von einem Puls mit Frequenzmodulation (*chirp*). Wenn keine Einflüsse eines polarisierbaren Mediums auftreten, so ergibt sich für einen festen Raumpunkt x derselbe zeitliche Verlauf $\vec{E}(t)$ des elektrischen Feldes wie in den Anfangsbedingungen (3.4).

Für die instantane Intensität $I(t)$ eines Laserpulses ergibt sich [39]

$$I(t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n \left| \vec{E}(t) \right|^2 \quad [I] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (3.8)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und dem Brechungsindex n des Mediums. Eine direkt zugängliche Meßgröße ist die integrale Intensität $\int I(t) dt$, aus der sich bei Kenntnis der Pulsform eine Abschätzung der maximalen Feldstärke eines Pulses treffen läßt.

Bei Intensitätsbetrachtungen, bei denen sich die schnelle Modulation mit der Trägerfrequenz ω_0 zeitlich wegmittelt, vereinfacht man die Berechnung, indem man den Modulations-term $\cos(\omega_0 t)$ vernachlässigt und den Puls nur durch seine Einhüllende $\exp \left(-\frac{t^2}{2t_p^2} \right)$ beschreibt. Zur Illustration dieser *slowly varying envelope approximation* (SVEA) siehe Abbildung 3.1. Bei den kürzesten experimentell realisierbaren Laserpulsen von 5 fs Dauer sind nur noch wenige optische Zyklen der Frequenz ω enthalten, so daß die SVEA nicht mehr zutreffend ist.

3.1.1 Modenkopplung

Die Lösung (3.1) der homogenen Wellengleichung kann um eine unitäre Funktion $e^{i\Phi_\omega}$ erweitert werden. Die Phasenfunktion Φ_ω ist zunächst nicht explizit zeitabhängig und kann für jede Frequenz ω einen beliebigen Wert annehmen. Die Gleichung (3.1) lautet nun:

$$\vec{E}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\omega) e^{i(k(\omega)x - \omega t)} e^{i\Phi_\omega} d\omega \quad (3.9)$$

Φ_ω kann während des Entstehungsprozesses der elektromagnetischen Welle zeitlich variieren, bleibt aber bei der Ausbreitung in x -Richtung in Bezug auf den Raum-Zeitpunkt (x, t) konstant. Φ_ω ist bei der Ausbreitung in Materie, die durch die inhomogene Wellengleichung beschrieben wird, explizit von (x, t) abhängig. Wenn die Phasen Φ_ω der einzelnen Frequenzen ω eine feste Beziehung zueinander besitzen, so spricht man von Modenkopplung. Gilt z.B. $\Phi_\omega = 0$ für alle ω , so ergibt sich das im vorangegangenen Abschnitt berechnete elektromagnetische Wellenpaket. Die Methoden zur Erzeugung einer Modenkopplung werden im folgenden noch dargestellt.

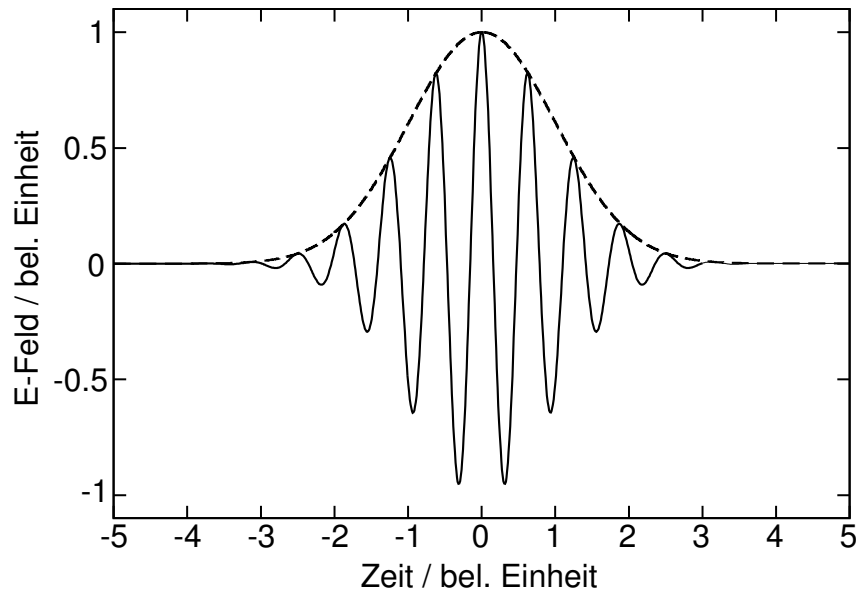


Abbildung 3.1: Wellenpaket am Ort $x = 0$, der zeitlichen Breite $t_0 = 1$ und $\omega_0 = 10$ in dimensionslosen Zeiteinheiten. Einhüllende des Wellenpakets (gestrichelte Linie).

3.1.2 Zeitdauer-Frequenzbandbreite-Relation

Ultrakurze Laserpulse der Zeitdauer Δt_P (FWHM) besitzen gemäß der Fourierbeziehung

$$\Delta t_P \Delta \nu \geq C_B \quad (3.10)$$

eine Frequenzbandbreite $\Delta \nu$ (FWHM), die um so größer ist, je kürzer Δt_P ist. Konventionsgemäß bezieht man sich bei der Angabe einer Pulsdauer auf die ganze Breite des Intensitätsprofils $I(t) \sim |\vec{E}(t)|^2$ bei halber Höhe des Maximums ($\hat{=}$ FWHM). C_B ist eine Konstante der Größenordnung Eins, deren genauer Wert von der Pulsform abhängt. Ist das Produkt aus Frequenzbandbreite und Zeitdauer in Gleichung (3.10) minimal, so heißen die Laserpulse bandbreitelimitiert. Dies impliziert, daß bei gleichem Frequenzspektrum eine weitere Verkürzung der Zeitdauer nicht möglich ist. Falls ein Laserpuls eine größere Frequenzbandbreite besitzt als für die erreichte, minimale Pulsdauer notwendig ist, so enthält das Frequenzspektrum Anteile, die nicht modengekoppelt sind und den Puls im Vergleich zu einem bandbreitelimitierten Puls zeitlich verlängern.

Da die Form des Frequenzspektrums durch die resultierende frequenzabhängige Verstärkung und durch die Transmission der optischen Elemente bestimmt ist, können daraus auch zeitlich unterschiedliche Intensitätsprofile der modengekoppelten Laserpulse entstehen. Gängige Pulsformen sind die Gaußfunktion und der *Cosekans hyperbolicus*. Ausführlicheres findet sich in [39, 40]. Die Konstante C_B der Bandbreiterelation und der Umrechnungsfaktor der Pulsbreiten t_G und t_S in die Standardgröße t_P sind in Tabelle 3.1.2 angegeben.

3.1.3 Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD)

In Materie ist der Brechungsindex n in der Regel von der Frequenz ω abhängig, so daß sich Ausbreitungsgeschwindigkeit und Wellenlänge der elektromagnetischen Welle ändern. Die Dispersionsrelation (3.3) lautet dann:

$$n = n(\omega) \quad \Rightarrow \quad k(\omega) = \frac{n(\omega)}{c} \omega \quad . \quad (3.11)$$

Pulsform	$P(t)$	$t_P =$	C_B
Gauß (\vec{E} -Feld)	$\exp\left(-\left(\frac{t}{t_G}\right)^2\right)$	$1.665 t_G$	0.441
Gauß ² (Intensität)	$\exp\left(-2\left(\frac{t}{t_G}\right)^2\right)$	$1.177 t_G$	0.441
Sech (\vec{E} -Feld)	$\left(\cosh\left(\frac{t}{t_S}\right)\right)^{-1}$	$2.634 t_S$	0.315
Sech ² (Intensität)	$\left(\cosh\left(\frac{t}{t_S}\right)\right)^{-2}$	$1.763 t_S$	0.315

Tabelle 3.1: Zeitliche Pulsformen der Einhüllenden des elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$ und Konstanten der Bandbreitebegrenzung. t_G und t_S sind die Zeitkonstanten der jeweiligen Funktion $P(t)$. Angegeben ist auch der Umrechnungsfaktor in die Größe t_P (FWHM) als Standardangabe für die Pulsdauer des Intensitätsprofils.

Die Phasengeschwindigkeit des Vakuums

$$v_\phi = c \quad (3.12)$$

wird ersetzt durch die Phasengeschwindigkeit in Materie

$$v_\phi = \frac{c}{n(\omega)} \quad (3.13)$$

In Materie ist $n(\omega)$ im Normalfall keine Konstante. Es tritt Dispersion auf, und elektromagnetische Wellen unterschiedlicher Frequenz durchqueren verschieden schnell das Medium. Um die Einflüsse der Dispersion auf ein spektral breites Wellenpaket systematisch zu klassifizieren, wird der Ausdruck in Gleichung (3.11) in einer Taylorreihe um die Trägerfrequenz ω_0 entwickelt:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + k'(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k''(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (3.14)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten:

$$k' = \left(\frac{dk}{d\omega}\right)_{\omega_0} = \left(\frac{n(\omega)}{c} + \frac{\omega}{c} \frac{dn(\omega)}{d\omega}\right)_{\omega_0} \quad (3.15)$$

und

$$k'' = \left(\frac{d^2k}{d\omega^2}\right)_{\omega_0} = \left(\frac{2}{c} \frac{dn(\omega)}{d\omega} + \frac{\omega}{c} \frac{d^2n(\omega)}{d\omega^2}\right)_{\omega_0} \quad (3.16)$$

Entwicklungsterme höherer Ordnung können für Laserpulse in der Größenordnung von 100 fs zunächst vernachlässigt werden. Man definiert als Gruppengeschwindigkeit, die für die Propagation eines Wellenpakets maßgeblich ist

$$v_g := \left(\frac{dk}{d\omega}\right)^{-1} = (k')^{-1} \quad (3.17)$$

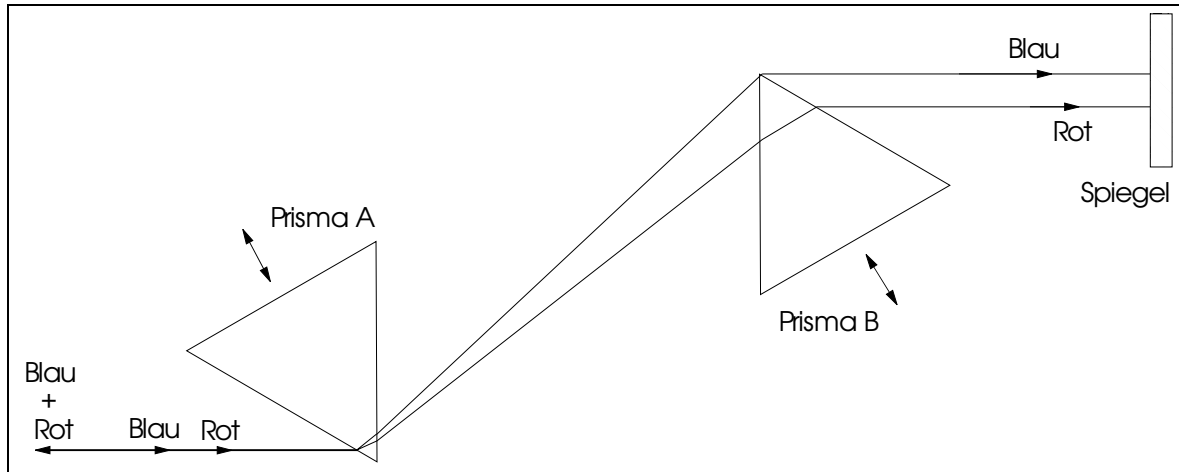


Abbildung 3.2: Schema eines *double-pass* Prismenkompressors mit negativer Dispersion k'' .

Die Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit von der Frequenz

$$k'' = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{v_g} \right) \quad (3.18)$$

wird Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GGD) genannt. Sie führt zur zeitlichen Verlängerung eines Pulses, der dadurch eine zeitliche Frequenzmodulation (*chirp*) erhält. Im Normalfall ist k'' in Materie positiv, und damit auch die GGD. In der Nähe von Absorptionsfrequenzen kann k'' auch negative Werte annehmen. Besitzt ein Laserpuls einen positiven *chirp* (Rot kommt zeitlich vor Blau), so wird der Laserpuls beim Durchgang durch ein Medium mit negativer GGD rekomprimiert und zeitlich verkürzt.

Geeignete optische Bauelemente wie Prismen- oder Gitterpaare lassen sich über ihre Geometrie (Winkel und Abstand) derart konstruieren, daß sie als Ganzes eine effektive negative Dispersion k'' aufweisen. Auf diese Weise läßt sich der zweite Term der Entwicklung der Dispersionsrelation gezielt kompensieren. Für Terme höherer Ordnung (k''') ist dies jedoch wesentlich schwieriger, so daß in der Regel eine zeitliche Pulsverlängerung durch GGD nur teilweise rekomprimiert werden kann. Insbesondere die Rekomprimierung sehr kurzer Laserpulse, die in der Größenordnung von 10 fs liegen und einen sehr großen Frequenzbereich abdecken, gestaltet sich wegen der Dispersionsterme höherer Ordnung experimentell sehr aufwendig.

3.2 Propagation ultrakurzer Laserpulse in Materie

Die Wellengleichung (3.2) beschreibt die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle $\vec{E}(\vec{r}, t)$ im Vakuum. In Anwesenheit eines Mediums (elektrische Ladungen) erzeugt die Welle eine Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ durch Verschiebung der Ladungen in der Materie. Für die folgende klassische elektrodynamische Betrachtung sei die Wechselwirkung nichtresonant und instantan, so daß zeitgeordnete Wechselwirkungsintegrale und Zustandsänderungen vernachlässigt werden können. Für die Behandlung des allgemeinen Falls siehe Butcher und Cotter [41].

Das Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ erzeugt lokal die Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$, wobei letztere im allgemeinen Fall eine Funktion des elektrischen Feldes ist. Durch die hohen Intensitäten, die mit ultrakurzen Laserpulsen erreicht werden, können nichtlineare Terme höherer Ordnung mit signifikantem

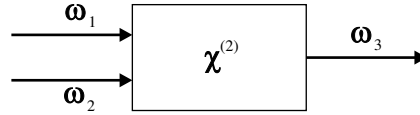


Abbildung 3.3: Schema eines $\chi^{(2)}$ -Prozesses für *Second Harmonic Generation* (SHG), *Difference Frequency Generation* (DFG) und *Sum Frequency Generation* (SFG).

Beitrag in Erscheinung treten. Dies wird durch folgende Entwicklung ausgedrückt, mit $\chi^{(n)}$ als Polarisationsensoren (n+1)-ter Stufe :

$$\vec{P}(\vec{r}, t)[\vec{E}(\vec{r}, t)] = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \right) \quad (3.19)$$

Der in \vec{E} lineare Term führt zu der in Abschnitt 3.1.3 diskutierten Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex $n(\omega)$, nicht aber zu einer Intensitätsabhängigkeit. Elektromagnetische Wellen unterschiedlicher Stärke erfahren die gleiche frequenzabhängige Dispersion.

Durch die Entwicklung des Lasers und den damit erreichbaren hohen Lichtintensitäten ist der Bereich der *Nichtlinearen Optik* [40-42] experimentell zugänglich geworden. Eine vielfältige Anzahl nichtlinearer optischer Effekte läßt sich auf die Suszeptibilitäten $\chi^{(n)}$ mit $n > 1$ zurückführen. Im folgenden werden nur die für diese Arbeit relevanten, nichtlinearen Effekte diskutiert.

3.2.1 $\chi^{(2)}$ -Frequenzmischprozesse

Frequenzmischprozesse wie z.B. Frequenzverdoppelung (SHG) oder *Optical Parametric Amplification* (OPA) sind auf den Entwicklungsterm 2. Stufe $\chi^{(2)}$ zurückzuführen, der in nichtlinearen Kristallen ohne Inversionszentrum signifikante Beiträge liefert. Diese Prozesse ermöglichen die Erweiterung des verfügbaren Wellenlängenspektrums durch Erzeugung neuer Wellenlängen aus den in den Kristall eingestrahnten Lichtfeldern.

Für einen $\chi^{(2)}$ -Prozeß muß die Energieerhaltung (3.20) und die Impulserhaltung (3.21) der beteiligten Photonen mit Frequenz ω_i und Wellenvektor \vec{k}_i erfüllt sein. Die eingestrahnten und die erzeugten Lichtfelder gehen mit unterschiedlichem Vorzeichen in den jeweiligen Erhaltungssatz ein, d.h. sie stehen auf verschiedenen Seiten der Gleichung. Für die Summenfrequenzerzeugung (Abb. 3.3) ergeben sich z.B. die folgenden Erhaltungssätze.

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.20)$$

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (3.21)$$

Als Nomenklatur vereinbart man $\omega_3 \geq \omega_2 \geq \omega_1$. Eine Konversionsprozeß erfolgt in der Regel nicht mit 100%-iger Effizienz, so daß die eingestrahnten Lichtfelder den Kristall abgeschwächt passieren.

Ein weiterer wichtiger $\chi^{(2)}$ -Prozeß ist die *Optical Parametric Amplification* (OPA). Eingestrahlt werden ein intensives Pumpfeld (ω_3, \vec{k}_3) und ein Signalfeld (ω_2, \vec{k}_2), dessen Intensität verstärkt werden soll. Formal gesehen wird aus einem ω_3 -Photon ein ω_2 -Photon (Signal) und ein ω_1 -Photon (*Idler*) erzeugt. Zusätzlich zu den Phasenanpassungsbedingungen sorgen die Intensitätsverhältnisse dafür, aus welchem Lichtfeld Photonen vernichtet und in welchem Lichtfeld Photonen erzeugt werden. Quantitativ werden die Veränderungen der Intensitäten durch die Manley-Rowe-Gleichung beschrieben [43]:

$$-\Delta \left(\frac{I_3}{\omega_3} \right) = \Delta \left(\frac{I_1}{\omega_1} \right) = \Delta \left(\frac{I_2}{\omega_2} \right) \quad (3.22)$$

Der OPA-Prozeß kann auch ohne ein eingestrahktes Signalfeld ablaufen, wobei aus dem Quantenrauschen heraus die Frequenzen ω_2 und ω_3 generiert werden (*Optical Parametric Generation* (OPG)). Da sich die Lichtfelder $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$ über die erzeugte Polarisation $\vec{P}_i(\vec{r}, t)$ wechselseitig beeinflussen, kann man durch Vorgabe eines Signalfeldes das Quantenrauschen als „Signalgeber“ ersetzen und es effizient verstärken. Wie beim optisch aktiven Medium eines Lasers werden beim OPA-Prozeß kohärente Photonen mit identischer Frequenz, identischem Wellenvektor und identischer Polarisation erzeugt, aber ohne Aufbau einer Besetzungsinversion.

Damit Frequenzkonversionsprozesse für ultrakurze Pulse effizient ablaufen können, muß man der Dispersion der beteiligten Lichtfelder Rechnung tragen, die zum Teil große Frequenzunterschiede besitzen. Aufgrund unterschiedlicher Brechungsindizes $n(\omega_i)$ laufen die Lichtfelder unterschiedlich schnell durch einen Kristall. Nach einer gewissen Strecke haben ultrakurze Laserpulse keine zeitliche Überlappung mehr (*Group Velocity Mismatch* (GVM)). Ein Frequenzkonversionsprozeß kann dann nicht mehr stattfinden. Die Phasenanpassungsbedingungen im kollinearen Fall lauten mit den jeweiligen Brechungsindizes:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.23)$$

und

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (3.24)$$

$$\Rightarrow n(\omega_3)\omega_3 = n(\omega_1)\omega_1 + n(\omega_2)\omega_2 \quad (3.25)$$

Die Gleichungen (3.23) und (3.25) können in isotropen Medien mit normaler Dispersion, in denen für gewöhnlich $n(\omega_i) \leq n(\omega_j)$ mit $\omega_i \leq \omega_j$ gilt, nicht gleichzeitig erfüllt werden. Insbesondere ist es dann nicht möglich, die Frequenzen zu variieren.

In anisotropen Medien mit einer optischen Achse \vec{z} ist der Brechungsindex n für Strahlen orthogonaler Polarisation unterschiedlich. Für „außerordentliche“ Strahlen, deren Polarisation \vec{P}_e in der von \vec{k} und \vec{z} aufgespannten Ebene liegt, ist der Brechungsindex $n_e(\Theta)$, neben der Frequenz ω , auch vom Winkel Θ zwischen \vec{P}_e und \vec{z} abhängig. Für „ordentliche“ Strahlen, deren Polarisation \vec{P}_o senkrecht zu der (\vec{k}, \vec{z}) -Ebene steht, tritt diese Winkelabhängigkeit nicht auf.² Durch Wahl der Polarisation der Lichtfelder \vec{E}_1 und \vec{E}_2 eröffnet sich mit dem Anstellwinkel Θ des Kristalls ein weiterer Freiheitsgrad, um die Phasenanpassungsbedingungen (3.26) und (3.28) gleichzeitig zu erfüllen. Im konkreten Beispiel handelt es sich um eine Typ II-Phasenanpassung:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (3.26)$$

und

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 \quad (3.27)$$

$$\Rightarrow n_e(\omega_3)\omega_3 = n_e(\omega_1)\omega_1 + n_o(\omega_2)\omega_2 \quad (3.28)$$

Für Barium- β -Borat (β -BaB₂O₄, (BBO)), einem negativ uniaxialen, doppelbrechenden Kristall mit $n_e(\Theta, \omega) \leq n_o(\omega)$ gilt [43]:

$$n_e(\Theta, \omega) = \left(\frac{\sin^2(\Theta)}{n_e^2(\Theta = 90^\circ, \omega)} + \frac{\cos^2(\Theta)}{n_o^2(\omega)} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

Mögliche Typen der Phasenanpassung sind:

² Wohlgermerkt ist diese Anisotropie ein $\chi^{(1)}$ -Effekt und somit nicht intensitätsabhängig.

Typ	Pumpfeld ω_3	Signalfeld ω_2	Idler-Feld ω_1
I	e	o	o
II	e	o	e
III	e	e	o

Die Eigenschaften des BBO-Kristalls, die ihn für die breite Verwendung als nichtlinearen Kristall prädestinieren, werden in [40,44-46] diskutiert.

3.2.2 $\chi^{(3)}$ -Prozesse

Der optische Brechungsindex n als eine Materialgröße, die die Ausbreitung von Licht in einem Medium entscheidend bestimmt, wird bei hohen Intensitäten I von dieser abhängig und dadurch auch von der zeitlichen und räumlichen Verteilung des Lichtfeldes. Für diesen „Optischen Kerr-Effekt“ ist der Term $\chi^{(3)}$ in der Entwicklung (3.19) verantwortlich, der in jedem Medium auftritt und auch in amorpher oder flüssiger Phase zu beobachtbaren Effekten führt: Selbstfokussierung (SF), Selbstphasenmodulation (SPM) und Weißlichterzeugung (WL) seien an dieser Stelle genannt.

Der optische Brechungsindex n ist durch die effektive Dielektrizität ϵ_{eff} des Mediums bestimmt:

$$n = \sqrt{\epsilon_{eff}} \quad . \quad (3.30)$$

Gleichung (3.19) lautet bei Berücksichtigung der ersten und dritten Ordnung der Suszeptibilität:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \chi^{(3)} \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \right) \vec{E} \quad . \quad (3.31)$$

Für die dielektrische Verschiebung \vec{D} gelten die Zusammenhänge:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \vec{E} \quad (3.32)$$

$$= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad . \quad (3.33)$$

Daraus folgt als Zusammenhang zwischen Dielektrizität und den Suszeptibilitäten:

$$\epsilon_{eff} = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} \langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle \quad . \quad (3.34)$$

Der zeitliche Mittelwert ergibt sich zu

$$\langle \vec{E} \cdot \vec{E} \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c n_0 I \quad . \quad (3.35)$$

Weiter kann man zeigen, daß gilt [39]:

$$n_2 = \frac{3}{4 \epsilon_0 c n_0^2} \chi^{(3)} \quad . \quad (3.36)$$

Damit erhält man für Gleichung (3.30) folgende Näherung:

$$n(I) = n(\vec{r}, t) \approx n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad . \quad (3.37)$$

n_2 besitzt für gängige Materialien einen Wert von $\approx 3.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$.

Selbstphasenmodulation

Die Selbstphasenmodulation (SPM) resultiert aus der Zeitabhängigkeit des Brechungsindex $n(\vec{r}, t)$ und führt zu einer Verbreiterung des Frequenzspektrums. Die Trägerfrequenz ω_0 erfährt beim Durchgang durch ein Medium eine intensitätsabhängige Frequenzverschiebung [40, 47]. Wie bereits zuvor ausgeführt betrachtet man die zeitliche Einhüllende, z.B. eines Gaußpulses mit der zeitlichen Breite t_P :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t^2}{2t_P^2}} \quad (3.38)$$

Der Brechungsindex $n(I)$ geht über die Dispersionsrelation (3.3) in den Phasenfaktor von Gleichung (3.1) ein, die das raum-zeitliche Verhalten eines gaußförmigen Laserpulses beschreibt. Die instantane Frequenz als Ableitung der Phase nach der Zeit ist dann:

$$\omega(t) = \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} \frac{\partial n}{\partial t} x = \omega_0 + n_2 \frac{\omega_0 t}{ct_P^2} I(t) \quad (3.39)$$

Die zeitliche Pulsform $I(t)$ bleibt dabei unverändert. Es wird aber ein nichtlinearer positiver Frequenz-*chirp* induziert, der eine Verbreiterung des Frequenzspektrums impliziert. Zu negativen Zeiten t an der ansteigenden Flanke des Pulses ist die instantane Frequenz rotverschoben und für $t > 0$ an der absteigenden Flanke blauverschoben. Dieser Frequenz-*chirp* entspricht einer positiven Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Gelingt es, mit einer geeigneten negativen GGD den positiven Frequenz-*chirp* zu kompensieren, so erreicht man eine effektive Pulsverkürzung. In Glasfasern kann man bei Wellenlängen von ca. $1.3 \mu\text{m}$ und bei geeigneten Intensitäten eine Balance zwischen positivem Frequenz-*chirp* durch SPM und negativem Frequenz-*chirp* durch GGD erzielen. Wenn sich der Puls immer weiter verkürzt und entsprechend das zeitliche Intensitätsprofil immer schmaler und höher wird, so wird in einem Punkt die Balance erreicht und der Puls verändert sich nicht mehr. Man bezeichnet dies als solitonenartige Pulsformung. Auch in einem Oszillator, in dem ultrakurze Laserpulse erzeugt werden und SPM und GGD in getrennten Bauelementen auftreten, ist eine solitonenartige Pulsverkürzung möglich, da die Verbreiterung des Frequenzspektrums mit einer definierten Phasenbeziehung erfolgt.

Selbstfokussierung

Die Selbstfokussierung (SF) funktioniert analog zur SPM, wobei nun die räumliche Intensitätsverteilung $I(\vec{r}, t)$ relevant ist. Für Gauß-Strahlen, wie sie in der diffraktiven Optik allgemein üblich sind, ergibt sich mit dem Strahlparameter r_0 das transversale Strahlprofil:

$$I(r) = I_0(t) e^{-\frac{r^2}{2r_0^2}} \quad (3.40)$$

Entsprechend verhält sich der Brechungsindex $n(I)$ nach Gleichung (3.37):

$$n(I) \Rightarrow n(r, t) = n_0 + n_2 I_0(t) e^{-\frac{r^2}{2r_0^2}} \quad (3.41)$$

Die optische Weglänge $dl(r) := n(r) ds$ als Produkt des Brechungsindex n und der Wegstrecke ds bestimmt die Ausbreitungsrichtung eines Lichtstrahls. Wegen

$$dl(r) = n(r) ds = n' ds'(r) \quad (3.42)$$

kann man die Kerr-Linse als Analogon zu einer Gauß-Linse aus einem transparenten Material mit Brechungsindex n'_0 und der radialen Dicke $s'(r) = s'_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right)$ betrachten.

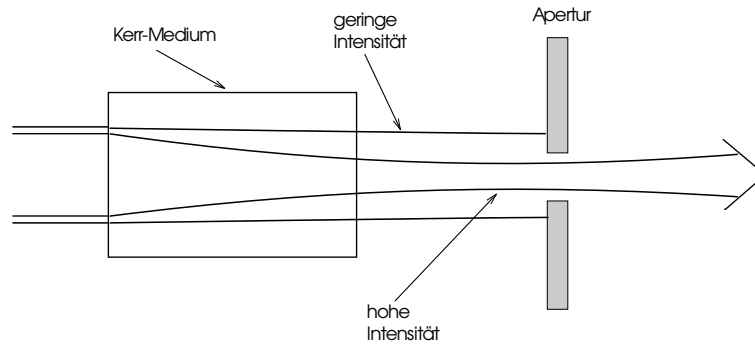


Abbildung 3.4: Schema des *Kerr-Lens Mode-Locking* durch Selbstfokussierung in Verbindung mit einer Apertur.

Als Konsequenz der SF erfahren ultrakurze Pulse durch ihre hohe Intensität im Gegensatz zu *cw*-Laserfeldern eine Fokussierung. Fernab der Sättigung des Verstärkermediums werden sie wesentlich höher verstärkt als konkurrierende *cw*-Laserfelder (*soft aperture, gain guiding*). Aufgrund der räumlichen und zeitlichen Intensitätsverteilung $I(r, t)$ erfahren Vorder- und Hinterflanke eines Pulses eine geringere Fokussierung und Verstärkung als das räumliche und zeitliche Zentrum des Pulses. Dies führt zu einer effektiven Pulsverkürzung. Durch eine zusätzliche Blende, die nur von selbstfokussierten Pulsen passiert werden kann, lassen sich die konkurrierenden *cw*-Laserfelder im Resonator außerdem noch dämpfen (*hard aperture*).

3.3 Erzeugung ultrakurzer Laserpulse durch Modenkopplung

Voraussetzung für die Erzeugung ultrakurzer Pulse ist ein Laser, dessen Emissionsspektrum sehr viele longitudinale Moden der Wellenlänge λ_m enthält, die gemäß der Bedingung

$$\frac{m\lambda_m}{2} = L \quad (3.43)$$

mit L als Länge des Resonators und $m \in \mathbb{N}^+$ ein breites, diskretes Frequenzspektrum bilden. Die Anzahl longitudinaler Moden erreicht bei Ti:Saphir-Lasern mit einem Verstärkungsprofil des aktiven Mediums im Bereich von 670 nm bis 1070 nm einen Wert von bis zu 10^5 . Die Feldamplitude jeder Mode wird durch das resultierende Verstärkungs- bzw. Dämpfungsprofil aller optischen Bauelemente des Lasers bestimmt. Die resultierende Feldamplitude aller Moden unterliegt im Multi-Moden-Betrieb starken statistischen Schwankungen, weil jede Mode mit einer eigenen Phase propagiert.³ Gelingt es nun, die Phasen der einzelnen Moden zu beeinflussen und eine feste Phasenbeziehung zwischen den Moden herzustellen, so verhält sich die resultierende Amplitude nicht mehr statistisch, sondern zeitlich periodisch. Der Laser ist modengekoppelt und emittiert bei geeigneter Phasenbeziehung ultrakurze Pulse mit einer durch die Resonatorlänge gegebenen Repetitionsfrequenz. Näheres hierzu siehe [40, 44]. Die kürzesten Laserpulse, die auf diese Weise bis dato experimentell realisiert wurden, haben eine Pulsdauer von 6 fs bei 620 nm [6], 10 fs im Wellenlängenbereich von 690 bis 750 nm [48] und 4.5 fs bei ca. 790 nm [7]. Diese Laserpulse enthalten nur noch drei bis vier optische Zyklen der Trägerfrequenz.

³ Im *single-mode*-Betrieb emittiert der Laser nur Strahlung einer Wellenlänge, deren Intensität zeitlich sehr stabil ist.

Um die Modenkopplung hervorzurufen, gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, die sich in aktive und passive Modenkopplungsverfahren unterteilen lassen. Bei aktiver Modenkopplung werden elektro-optische oder akusto-optische Bauelemente verwendet, die die Verluste im Resonator periodisch modulieren, um so eine definierte Phasenbeziehung der Moden untereinander herzustellen. Die zeitliche Dynamik, also die schnellste zeitliche Veränderung ihrer optischen Eigenschaften, ist durch die höchste, technisch mögliche Modulationsfrequenz begrenzt. Mit den zur Verfügung stehenden Techniken im GHz-Bereich lassen sich Pulse mit Zeitdauern bis hinunter zu 150 Pikosekunden erzeugen. Eine weitere Verkürzung der Pulsdauer ist mit aktiver Modenkopplung nicht möglich.

Die Erzeugung wesentlich kürzerer Laserpulse, bis hin zu Pulsdauern von wenigen Femtosekunden, ist durch passive Modenkopplung möglich geworden. Hier ist es der ultrakurze Puls selbst, der die optischen Eigenschaften beim Durchgang durch ein nichtlineares Medium so verändert, daß sich der Puls verkürzt. Es gibt mehrere bekannte Verfahren, wobei zum *Colliding-Pulse Mode-Locking* (CPM) und zum Einsatz sättigbarer Absorber auf weiterführende Literatur [39, 40, 47] verwiesen wird.

Eines dieser Verfahren ist das *Kerr-Lens Mode-Locking-Prinzip* (KLM). Es beruht auf Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation in einem nichtlinearen Medium (Abs. 3.2.2). Wie bereits ausgeführt, unterliegt die momentane Intensität $I(t)$ starken zeitlichen Schwankungen aufgrund der unstetigen Phasen der einzelnen Moden. Sind die fluktuierenden, relativen Phasen einer großen Anzahl von Moden zu einem zufälligen Zeitpunkt nahe Null, so kommt eine besonders große Intensitätsspitze zustande. Dies kommt dem *mode-locked*-Zustand bereits sehr nahe. Dieser zufällig entstandene Puls wird nun gezielt durch Selbstfokussierung in Verbindung mit einer Blende (Abb. 3.4) verstärkt. Wenn die Verstärkung in dem optisch aktiven Medium nicht gesättigt ist, so steigt der Verstärkungsfaktor exponentiell mit der Intensität des eingestrahnten Lichtes. Durch Selbstphasenmodulation und Rekomprimierung in einem Prismenkompressor wird der Puls zeitlich verkürzt, wodurch seine Intensität weiter erhöht wird. Aufgrund der Selbstfokussierung passieren nur intensive, kurze Pulse die Blende im Resonator ohne Abschwächung. Über einen Auskoppelspiegel wird bei jedem Umlauf im Resonator ein Teil des Pulses ausgekoppelt, der dann für das Experiment zur Verfügung steht.

3.4 Verstärkung ultrakurzer Laserpulse

Die Energien der ausgekoppelten Laserpulse liegen für einen Oszillator, wie er in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, im Bereich von 10 nJ bei einer Repetitionsrate von 76 MHz. In der Regel ist eine optische Nachverstärkung der Pulse erforderlich, um sie für einen größeren Einsatzbereich attraktiv zu machen. Dabei nimmt man in Kauf, daß die Repetitionsrate durch die eingesetzten Pumplaser beschränkt wird. Bei Verstärkungsfaktoren von bis zu 10^9 werden die Leistungsdichten so hoch, daß bei direkter Verstärkung gängige Festkörpermateriale zerstört werden. Dieses Problem läßt sich mit dem Verfahren der *chirped pulse amplification* (CPA) [50, 51] umgehen (Abb. 3.5). Der Puls wird in einem *stretcher* in definierter Weise zeitlich um mehrere Größenordnungen verlängert. Nach der Verstärkung, die die Phasenkorrelation der Frequenzbestandteile nicht zerstört, läßt sich der verstärkte Puls im Idealfall bis auf die ursprüngliche Zeitdauer rekomprimieren. *Stretcher* [52] und Kompressor, die eine positive, bzw. negative Dispersion aufweisen, müssen genau aufeinander abgestimmt sein. Sie enthalten als dispersive Elemente entweder Prismen- oder reflektierende Liniengitterpaare, über deren Abstand sich eine definierte negative bzw. positive Dispersion erzielen läßt. Nach der Verstärkung kann durch Strahlaufweitung in einem Teleskop die Leistungsdichte verringert und so die Zerstörung optischer Elemente vermieden werden.

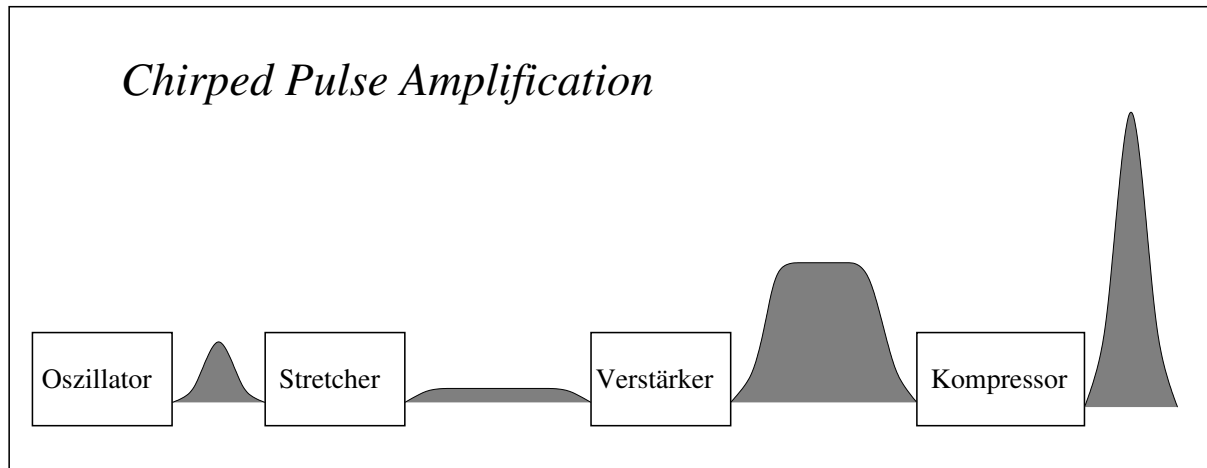


Abbildung 3.5: Schema der *chirped pulse amplification* (CPA) [49].

3.5 Das Kölner Femtosekunden-Lasersystem

Das Femtosekunden-Lasersystem, das am Lehrstuhl II des Instituts für Physikalische Chemie II der Universität zu Köln aufgebaut ist, wurde in den Arbeiten von J. Lindener-Roenneke [44], M. Großekathöfer [53], M. Dickebohm [54], J. Janello [45], S. Reisner [42] und M. Gutmann [55] ausführlich beschrieben. In der aktuellen Konfiguration liefert das System Femtosekundenpulse mit einer zeitlichen Länge von ca. 100 fs bei einer Wellenlänge von 805 nm und einer Energie von 15 mJ. Für Pump-Tast-Experimente wird die Fundamentalwellenlänge mit einem Weißlicht-*seed* und einer zweistufigen OPA-Verstärkung in eine im Bereich von 730 nm bis 480 nm durchstimmbare Wellenlänge konvertiert.

3.5.1 Komponenten des Femtosekunden-Lasersystems

Herzstück der Apparatur ist eine *Alpha-10*-Femtosekundenanlage (BMIndustries, Frankreich) mit einem nach dem *chirped pulse amplification*-Prinzip (siehe Abb. 3.5) arbeitenden Verstärker. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Komponenten ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Femtosekunden-Oszillator *Mira 900 Basic* (COHERENT) besitzt als aktives Medium einen Ti:Saphir-Kristall mit einem breiten Verstärkungsprofil von 670 nm bis 1070 nm, der von einem Ar⁺-Laser (*Innova 310*, COHERENT) im Multiline-Betrieb im Bereich von 458 nm bis 515 nm bei einer Leistung von 8 W kontinuierlich optisch gepumpt wird. Der Ti:Saphir-Kristall verfügt über einen nichtlinearen, intensitätsabhängigen Brechungsindex $n(I) = n_0 + n_2 I$, der zur Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation des Laserfeldes führt. Der dadurch bedingte Kerr-Linsen-Effekt, unterstützt durch eine Apertur, und die solitonenartige Pulsformung durch SPM und die negative GGD des Prismenkompressors ermöglichen die Kerr-Linsen-Modenkopplung und die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse mit einer Zeitdauer von ca. 80 fs, bei einer Repetitionsrate von 76 MHz. Die Ausgangsenergie beträgt 8 bis 12 nJ pro Laserpuls, bei einer spektralen Bandbreite von 13-15 nm. Der optische Aufbau des Oszillators ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt.

Der Oszillatortypus wird in einem *double-pass stretcher* durch ein Liniengitter (1200 Linien/mm) als dispersives Element zeitlich verlängert. Insgesamt wird der Laserpuls achtmal am Gitter reflektiert und innerhalb des *stretchers* räumlich aufgeweitet, wodurch die verschiedenen Frequenzkomponenten unterschiedliche Weglängen zurücklegen. Die Mehrfachdurchgänge durch dieselbe Geometrie kompensieren den räumlichen *chirp* und mögliche Aberrationen

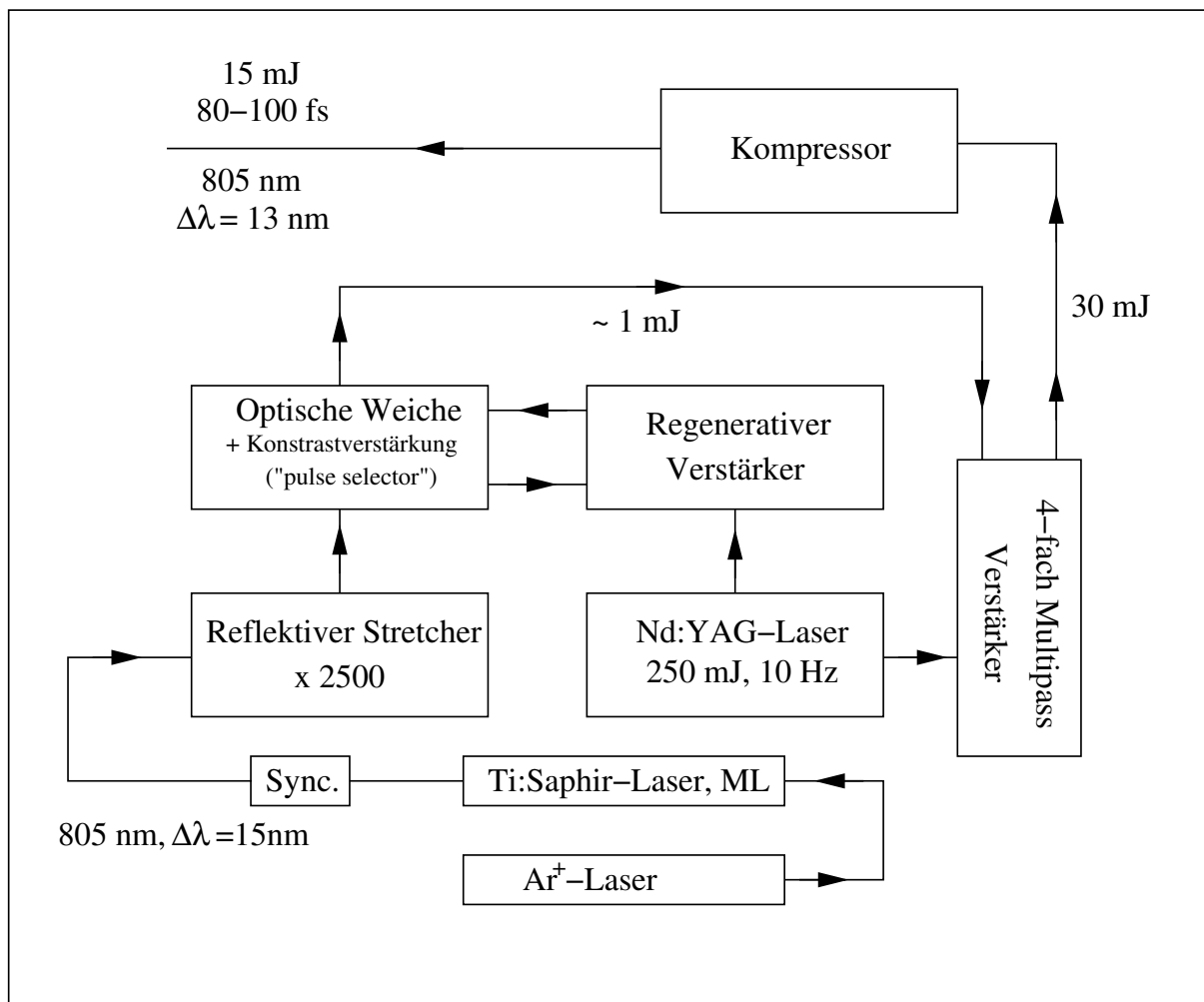


Abbildung 3.6: Schema des *Alpha-10*-Femtosekunden-Lasersystems.

durch die räumliche Ausdehnung des Pulses. Die zeitliche Dauer des Oszillatordpulses ist nach Durchgang durch den *stretcher* um einen Faktor 2500 verlängert. Entscheidend ist, daß die Phasenkohärenz im *stretcher* nicht zerstört wird, so daß die zeitliche Verlängerung durch einen Kompressor rückgängig gemacht werden kann.

Die anschließende Verstärkung erfolgt in zwei Stufen mit Ti:Saphir-Kristallen als optisch aktivem Medium. Die verlängerten Oszillatordpulse werden in einen regenerativen Verstärker, der einen optischen Resonator mit einem aktiven Medium darstellt, als *seed* eingekoppelt. Eine Pockels-Zelle als steuerbarer, dynamischer Phasenschieber und ein Polarisator fungieren zusammen als optischer Schalter, mit dem gezielt einzelne Oszillatordpulse in den Resonator eingekoppelt und wieder ausgekoppelt werden können. Nach einer gewissen Zahl von Umläufen des Pulses, der dabei um einen Faktor 10^6 verstärkt wird, verläßt der Puls den regenerativen Verstärker und eine optische Weiche trennt den verstärkten Puls von dem in den regenerativen Verstärker eingekoppelten Puls. Die Weiche besteht aus einem Faraday-Rotator und einem weiteren $\lambda/2$ -Phasenschieber. Im Gegensatz zu einem $\lambda/2$ -Phasenschieber ist die Polarisationsdrehung durch den Faraday-Rotator nicht spiegelsymmetrisch, wenn der Puls den Rotator in umgekehrter Richtung durchläuft. Ein Puls-Selektor (*pulse picker*) unterdrückt nach dem Prinzip des optischen Schalters mögliche, unerwünschte Vor- und Nachpulse. In der zweiten Verstärkerstufe, einem 4-fach *multipass* in *bowtie*-Anordnung, wird der Laserpuls nochmal um einen Faktor 300 verstärkt. Im anschließenden Kompressor, bestehend aus zwei Liniengittern

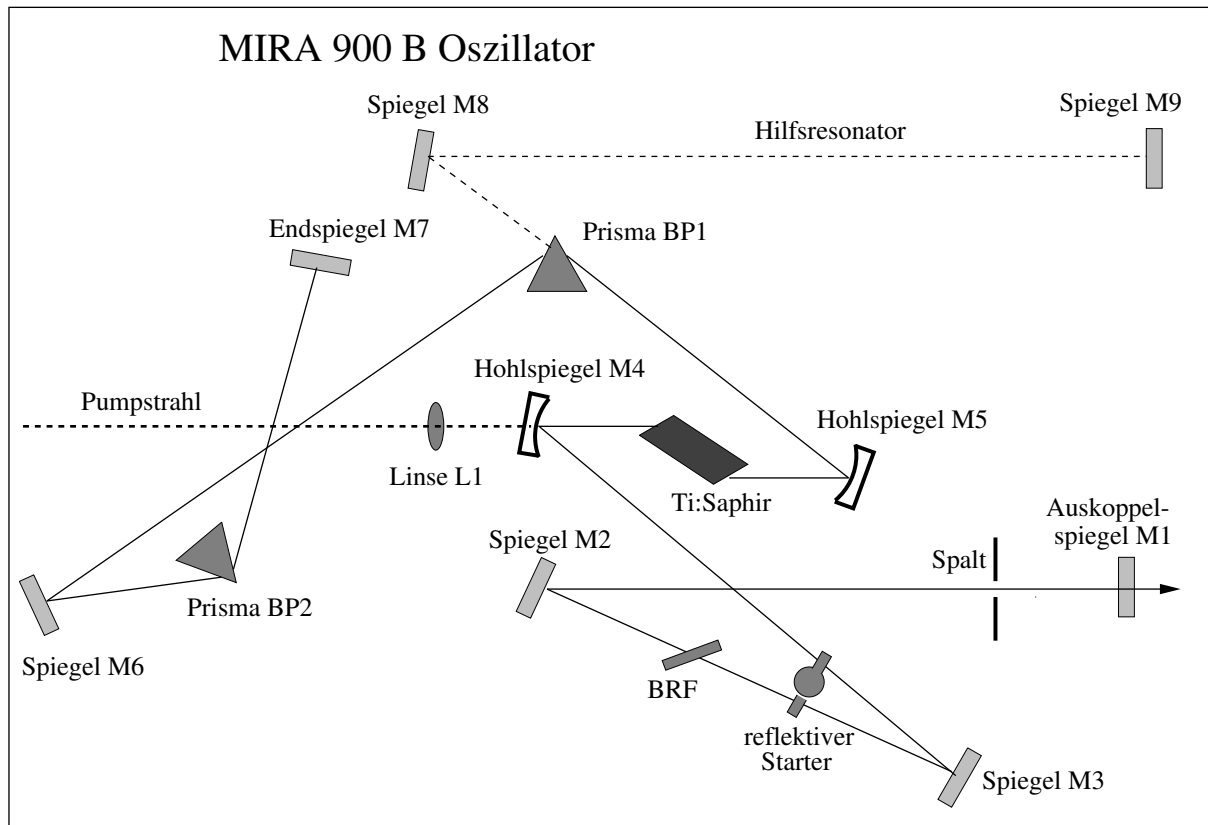


Abbildung 3.7: Schema des Femtosekunden-Oszillators *MIRA B 900*, nach [44].

mit 1200 Linien/mm und einem Retroreflektor, wird der Puls wieder auf seine ursprüngliche zeitliche Länge von 100 fs verkürzt. Durch die unvermeidlichen Verluste bei der Reflektion an den Gittern gehen ca. 50 % an Energie verloren, so daß ca. 15 mJ für die durchzuführenden Experimente zur Verfügung stehen. Durch ein Teleskop wird der Strahldurchmesser von ca. 1 mm auf ca. 2 cm aufgeweitet, um die Spitzenintensität und die Belastung der nachfolgenden optischen Elemente zu reduzieren. Beide Verstärkereinheiten werden vom gleichen gütegeschalteten Nd:YAG-Pumplaser (BMI, *Compact 501 DNS 710*) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz gepumpt. Bei der Verstärkung verringert sich die spektrale Bandbreite des Oszillatorpulses durch sog. *gain narrowing* auf ca. 12 nm.

3.5.2 Erzeugung durchstimmbarer Laserpulse

Zur Durchführung von Pump-Tast-Experimenten wird die Fundamentalwellenlänge von 805 nm, die nur geringfügig variiert werden kann, in einem Optisch-Parametrischen Verstärker einer weiteren Frequenzkonversion unterworfen. Die mit dem in Köln realisierten Aufbau erzeugbaren Wellenlängen liegen im Bereich von 480 bis 730 nm bei Pulsenergien von 20 bis 50 μJ . Grundlage ist ein OPA-Aufbau nach Greenfield und Wasielewski [56, 57], der von Lindener-Roenneke [44] für die speziellen Gegebenheiten des *Alpha-10*-Systems modifiziert wurde. Ein Schema des verwendeten OPA ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Das Pumpfeld $\lambda_3 = 402.5$ nm wird durch Frequenzverdoppelung (SHG) der Fundamentalen ($\lambda = 805$ nm) in einem 0.5 mm dicken BBO-I-Kristall gewonnen. Mit einem Teil der Fundamentalen wird in einer Wasserküvette durch Fokussierung und Selbstphasenmodulation (Abs. 3.2.2) ein kontinuierliches Weißlichtspektrum zwischen 805 nm und der zweiten Harmo-

nischen erzeugt, wobei die einzelnen Frequenzkomponenten die kurze Pulsdauer beibehalten, aber zeitlich unterschiedlich verzögert werden. Das Weißlicht dient als Signalfeld (*seed*) für die folgenden zwei OPA-Stufen, die aus zwei BBO-Kristallen ($\Theta_c = 32^\circ$, $\Phi = 30^\circ$, Dicke 2 mm) mit Typ-II-Phasen Anpassung bestehen. Durch Variation des Winkels Θ der Kristallachse und des zeitlichen Überlapps mit der Pumpwelle durch eine Verzögerungseinheit kommt es in den BBO-Kristallen zur effizienten Verstärkung der gewünschten Frequenzkomponente des Weißlichtes. Im anschließenden Prismenkompressor wird der OPA-Puls, der durch Gruppengeschwindigkeitsdispersion zeitlich verlängert worden ist, wieder rekomprimiert. Durch Frequenzverdoppelung in einem Typ-I-BBO-Kristall wird aus dem OPA-Puls bei 702 nm die Pumpuls-Wellenlänge von 351 nm generiert, die für das Pump-Tast-Experiment an Methylnitrit erforderlich ist. Die mittlere Pulsenergie der OPA-Einheit beträgt ca. 40 μJ , so daß bei 351 nm ca. 5 μJ zur Verfügung stehen.

Der Tastpuls hat eine Wellenlänge von 805 nm und eine Pulsenergie von ca. 3 mJ. Die lineare Polarisation der 805 nm-Pulse kann über eine $\lambda/2$ -Platte gedreht werden. Der Tastpuls wird über eine manuelle sowie eine computer-gesteuerte Verzögerungseinheit geführt und über einen dichroitischen Spiegel mit dem Pumpuls vereint.

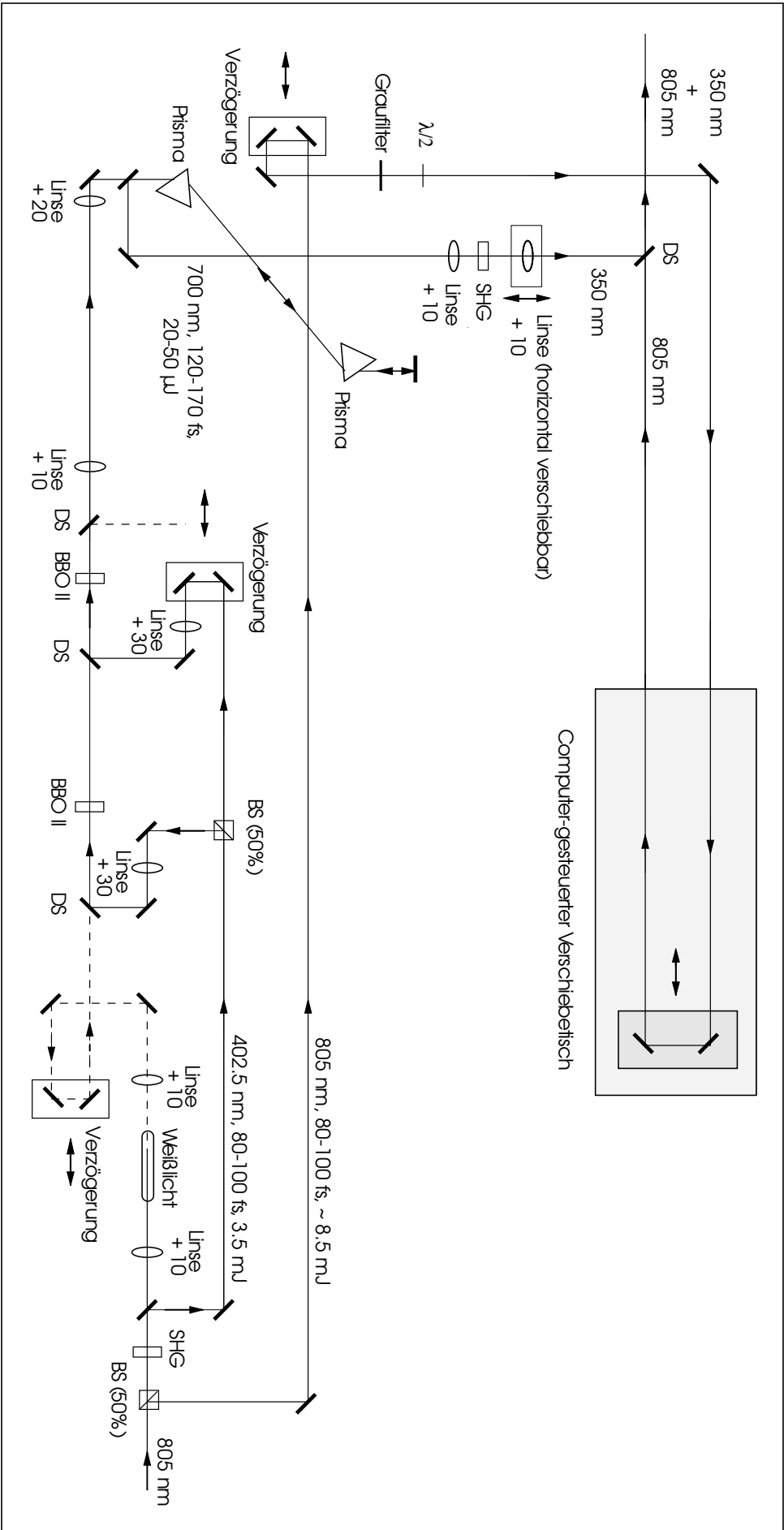


Abbildung 3.8: Schema des OPA und Aufbau des Pump-Tast-Experiments. BS: Strahlteiler, DS: dichroitischer Spiegel, SHG: Second Harmonic Generation.

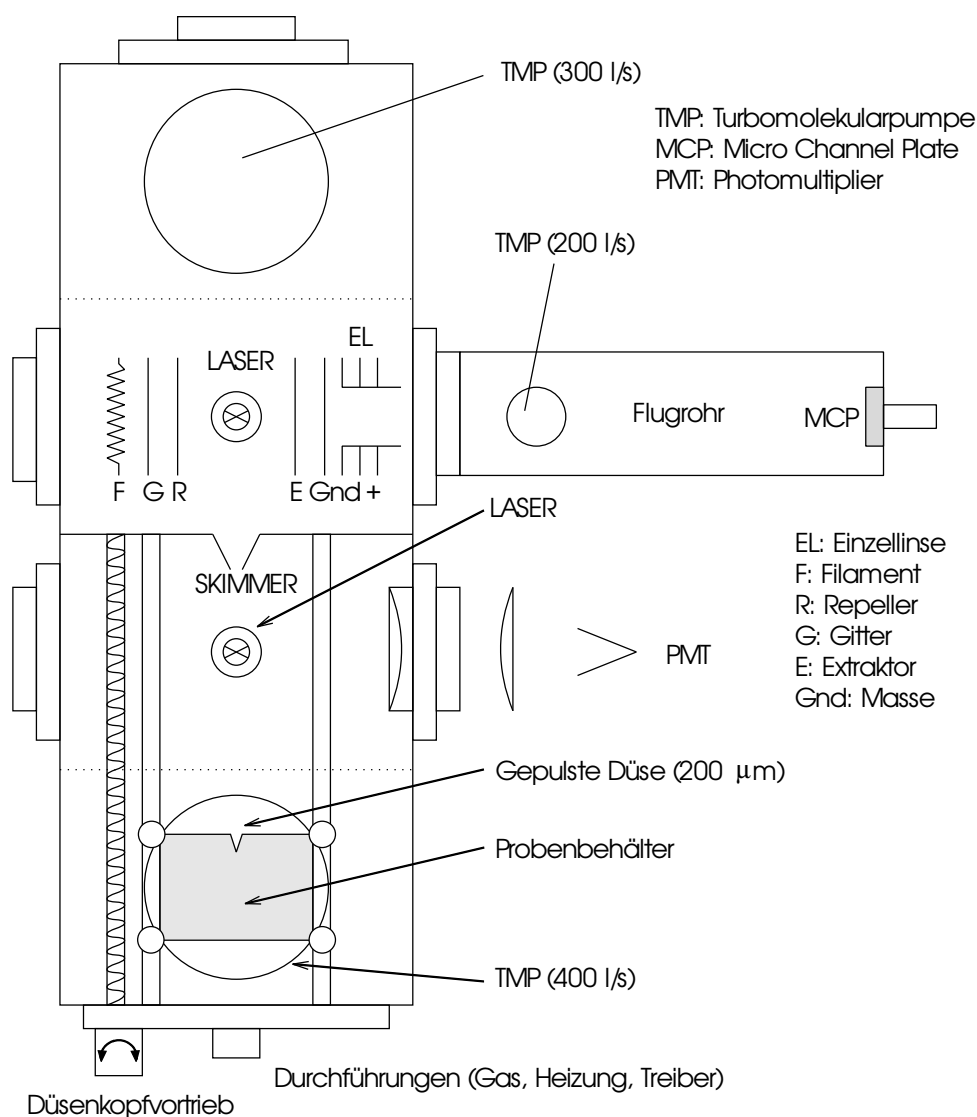


Abbildung 3.9: Schema der Molekularstrahlapparatur in Köln.

3.5.3 Molekularstrahlapparatur

In einem Molekularstrahl wird die thermische Anregung der zu untersuchenden Moleküle effizient gekühlt, womit die Anzahl der Ausgangszustände drastisch verringert und die Präparation wohldefinierter Ausgangszustände erleichtert wird. Ein Trägergas, wie das in den vorgestellten Arbeiten verwendete Neon, reduziert durch Stöße die Translations-, Rotations- und Vibrationstemperaturen der jeweiligen Boltzmann-Verteilungen der Quantenzustände. Typischerweise lassen sich eine effektive transversale Translationstemperatur von weniger als 5 K, eine Rotationstemperaturen von 10 K und Vibrationstemperaturen unter 100 K erzielen. Zur Physik des Molekularstrahls siehe [58].

Die Kölner Molekularstrahlapparatur in Abbildung 3.9 besteht aus drei Einheiten. Die Hauptkammer wird von einer 400 l/s Turbomolekularpumpe (LEYBOLD) auf einen Druck $< 10^{-4}$ mbar gehalten. In dieser Kammer befindet sich die gepulste Düse (GENERAL VALVE, Series 9) auf einem beweglichen Schlitten, um den Abstand der Düse zum Skimmer (BEAM DYNAMICS, 1.5 mm Öffnung) variieren zu können. Die Temperatur der Düse kann mit Hilfe eines Thermostaten auf eine Temperatur von 25° C bis 110° C eingestellt werden, um feste oder flüs-

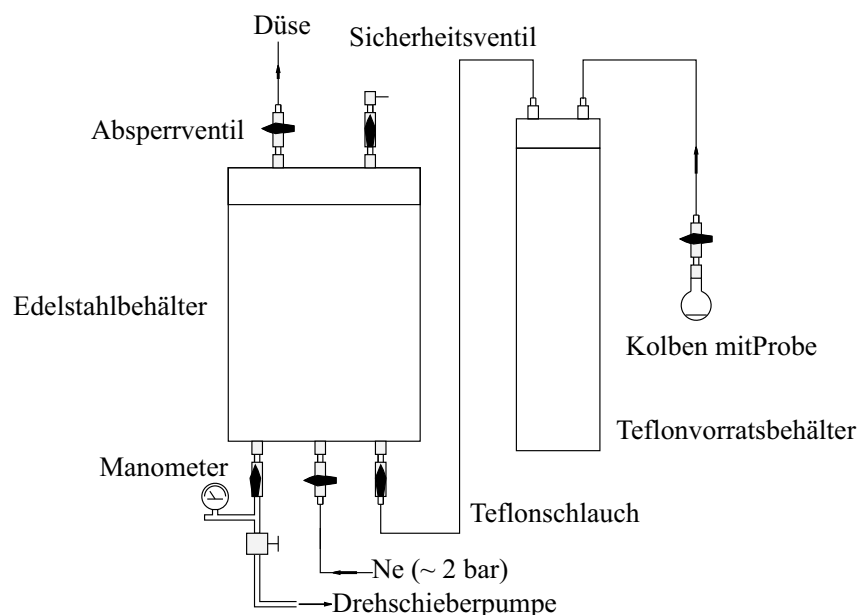


Abbildung 3.10: Gasmischbehälter aus Edelstahl und Teflon.

sige Proben, die sich in eine Vorratskammer hinter der Düse einbringen lassen, zu verdampfen, bzw. zu sublimieren. Das Trägergas und gasförmige Proben werden über einen Teflonschlauch zur Düse geleitet. Die Düse besitzt eine konische Öffnung mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$. Sie wird mit einer Frequenz von 10 Hz betrieben, die auch zur Synchronisation des Lasersystems dient. Die Öffnungszeit der Düse beträgt in der Regel 100-150 μs .

In der Ionisationskammer kreuzen sich der Molekularstrahl und die vertikal eingekoppelten Laserstrahlen. Die Kammer wird von einer 300 l/s-Turbomolekularpumpe (EDWARDS, EXT 351) auf einen Basisdruck von ca. 5×10^{-7} mbar evakuiert. Das Kreuzungsgebiet von Laserstrahlen und Molekularstrahl ist umgeben von Ionenoptiken, die die entstehenden Ionen über ein gepulstes elektrisches Hochspannungsfeld beschleunigen und in das angeschlossene Flugrohr des Flugzeit-Massenspektrometers (Wiley-McLaren-Typ) fokussieren. Der Nachweis der Ionen erfolgt mit einer zweistufigen *micro channel plate* (HAMAMATSU, F1552-29S), einem Sekundärelektronenverstärker und einem Vorverstärker zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Das Flugrohr wird durch eine 200 l/s-Turbomolekularpumpe (EDWARDS, EXT 200) auf 5×10^{-7} mbar evakuiert.

Die Massenauflösung $m/\Delta m$ des Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometers wird durch eine zweistufige Beschleunigungsstrecke verbessert. Sie ermöglicht ein gleichzeitiges Eintreffen der Ionen gleicher Masse am Detektor auch dann, wenn das Entstehungsgebiet der Ionen eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzt. Ohne diese Maßnahme würde es zu einer breiten Verteilung der Flugzeiten isobarer Ionen kommen. Die Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers und die Physik des Molekularstrahls sind in [53] illustriert.

Das vorhandene Probeneinlaßsystem wurde im Rahmen dieser Arbeit für Messungen an der gasförmigen Substanz Methylnitrit modifiziert und durch ein Gasmischsystem ersetzt (Abb. 3.10). Damit wurde es möglich, die Probensubstanz genau zu dosieren und mit dem Trägergas zu mischen.

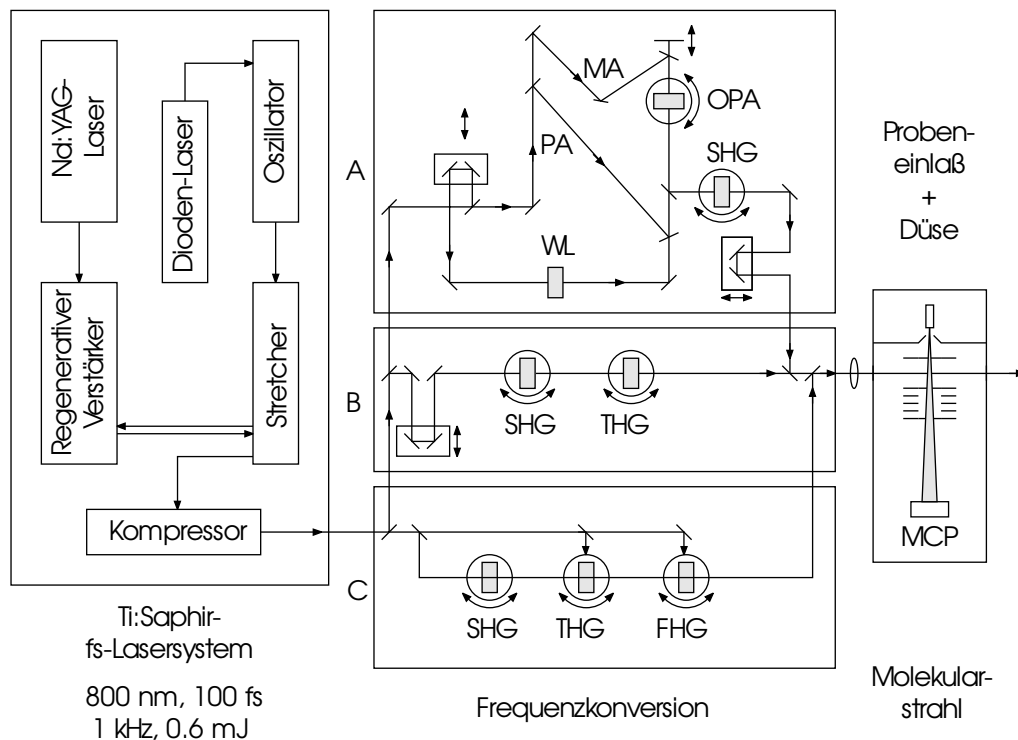


Abbildung 3.11: Schema des Femtosekunden-Lasersystems am Max-Born-Institut [59].

3.6 Die Berliner Femtosekunden-Laserapparatur

Das Femtosekunden-Lasersystem (CLARK-MXR) am Max-Born-Institut für Kurzzeitspektroskopie und Nichtlineare Optik, im folgenden „Clark-System“ genannt, funktioniert nach den gleichen Prinzipien wie das Kölner Femtosekunden-Lasersystem (Abb. 3.11, linker Rahmen). Der Oszillator, der von einem Dioden-Laser gepumpt wird, erzeugt ultrakurze Laserpulse, die im *stretcher* nach dem CPA-Prinzip verlängert und nach der Verstärkung im regenerativen Verstärker wieder rekomprimiert werden. Das Clark-System besitzt keinen Multipass-Verstärker und liefert allein mit dem regenerativen Verstärker eine Pulsenergie von 0.6 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz und einer Pulsdauer von 100 fs bei 800 nm. Die Wellenlängendurchstimmbarkeit des mit einem Ti:Saphir-Kristall ausgestatteten Oszillators und des Basissystems reicht von ca. 760 nm bis 840 nm. Zur Durchführung von Pump-Tast-Experimenten besitzt das Clark-System verschiedene Möglichkeiten der Frequenzkonversion (Abb. 3.11, Rahmen A, B, C). Die erreichbaren Pulsenergien variieren je nach Justierung des Systems und Aufteilung der Pumpenergie der Fundamentalen zwischen den einzelnen Frequenzkonversionseinheiten.

Einheit A ist ein OPA (CLARK I-GOR-SHG) mit Weißlicht-*seed*, wobei der OPA-Kristall zweimal durchlaufen wird. Zuerst wird das Weißlicht (WL) mit einem Teil der Fundamentalen als Pumpwelle vorverstärkt (PA) und anschließend im zweiten Durchgang mit einem weiteren Pumpimpuls (MA) weiterverstärkt, der über die obere Verzögerungseinheit synchronisiert wird. Die Signalwelle überdeckt den Wellenlängenbereich von 1180 bis 1400 nm und die *Idler*-Welle den Wellenlängenbereich von 1870 bis 2400 nm. Der Abstimmbereich des OPA kann durch Veränderung der Fundamentalwellenlänge noch erweitert werden. Durch nachfolgende Frequenzverdoppelung, bzw. Vervierfachung stehen weitere Wellenlängenbereiche zur Verfügung. Mit einer Verzögerungseinheit lassen sich Pump-Tast-Experimente durchführen.

Einheit B erzeugt die zweite Harmonische (SHG) und bei Bedarf aus der SHG und der durchgehenden Fundamentalen durch Summenfrequenzbildung die dritte Harmonische (THG).

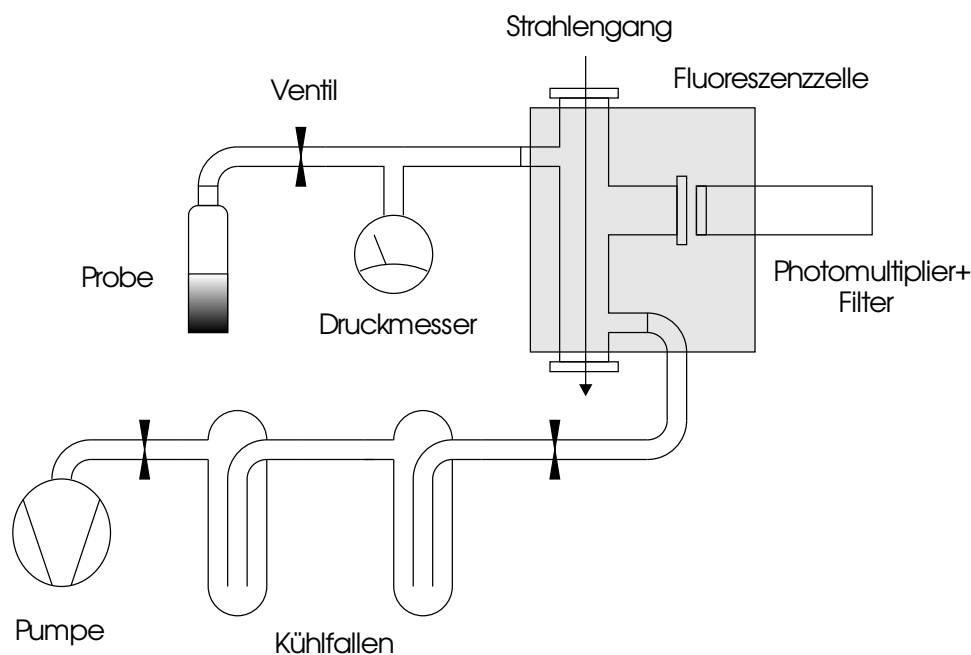


Abbildung 3.12: Schema der Fluoreszenzapparatur zur Untersuchung von HNO_3 .

Der letzte Schritt ist mit erreichbaren 5% wenig effizient, da durch die Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung (GVM) zwischen der Fundamentalen und der SHG die Pulse zeitlich nicht mehr optimal überlappen. Typische Pulsenergien sind ca. $100 \mu\text{J}$ bei der SHG und $5 \mu\text{J}$ bei der dritten Harmonischen (THG) mit Pulsdauern von 130 bis 150 fs (FWHM).

Einheit C ist eine verbesserte Version zur Erzeugung der höheren Harmonischen, bei der für die Generierung der dritten Harmonischen und der vierten Harmonischen (FHG) die Fundamente in jedem Summenfrequenzschritt einzeln über eine Verzögerungseinheit (nicht eingezeichnet) synchronisiert wird. Die vierte Harmonische wird in einem dreistufigen Frequenzmischaufbau aus BBO-Kristallen erzeugt, wobei die Phasenanpassung der Wellenvektoren nichtkollinear erfolgt. Typische Parameter der FHG sind 0.5 bis $1 \mu\text{J}$ Pulsenergie bei 150 fs (FWHM) Pulsdauer. Eine detaillierte Darstellung dieser Frequenzkonversionstechnik findet sich in [60]. Eine direkte Frequenzvervierfachung in zwei Verdoppelungsschritten ist mit bekannten nichtlinearen Kristallen bei Zielwellenlängen um 200 nm nicht mehr effizient bzw. nicht möglich.

Je nach Experiment werden die erforderlichen Wellenlängen generiert und über dielektrische Spiegel, die nur in einem engen Wellenlängenbereich reflektierend sind und ansonsten transmittierend, zusammengeführt und mit einer Linse in die jeweilige Untersuchungsapparatur fokussiert. In Abbildung 3.11 ist schematisch eine Molekularstrahlapparatur eingezeichnet, wie sie bei den Messungen an HNO_3 und Butadien verwendet wurde.

3.6.1 Fluoreszenz-Apparatur

Für die Messungen an HNO_3 wurde auch eine Fluoreszenzapparatur eingesetzt, die in Abbildung 3.12 skizziert ist. Die Apparatur basiert auf einer Konstruktion von J. Janello [61] und wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt und verbessert.

Die Fluoreszenz-Apparatur ist für die Untersuchung sehr korrosiver Gase bei Raumtemperatur ausgelegt. Die Teilchendichte wird durch Vakuum-Verdampfung und stetigen Durchfluß, der über Drosselventile geregelt werden kann, sowie mit einem korrosionsbeständigen Kapazitätsdruckmesser (MKS, Baratron 750B12MGA2GA) als Drucküberwachung, eingestellt. Die Fluoreszenzzelle besteht aus einer Glaszelle aus Borsilikat-Glas mit Teflon-Verbindungsstücken. Die

Ein- und Austrittsfenster für die Laserstrahlen und das Fluoreszenzlicht werden mit Metallverschraubungen, die mit dem Glasgrundkörper verklebt sind, befestigt. Durch Viton-Dichtungsringe sind die Metallteile vor Kontakt mit der Probe geschützt. Die Fenster lassen sich auf diese Weise leicht austauschen und das Innere des Glasrohres ist für Justagezwecke problemlos zugänglich. In der ersten Version der Fluoreszenzzelle handelte es sich um aufgeklebte Quartzfenster in einem Brewsterwinkel von ca. 57° . Ein Austausch der Fenster kann erforderlich werden, da durch die hohen Laserpulsintensitäten das Material irreversibel geschädigt werden kann und stark fluoreszierende Farbzentren erzeugt werden können. Des Weiteren lassen sich passende Blenden zum Abblocken des Umgebungslichtes auf den Metallverschraubungen außerhalb der Glaszelle befestigen. Die zentrale Glaszelle und der Photomultiplier sind lichtdicht in einem geschwärzten Metallgehäuse installiert, wobei auch die Glasleitungen außerhalb des Gehäuses mit lichtundurchlässiger Folie verkleidet sind, da Glas über innere Totalreflexion lichtleitend ist. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen aus Glas kondensieren die Probe aus und schützen die nachfolgende zweistufige Drehschieberpumpe (EDWARDS E2M5). Mit diesem Aufbau wird ein Basisdruck von 5×10^{-3} mbar erreicht.

Kapitel 4

Theoretische Modellierung molekularer Dynamik

Die Auswertung der experimentell gewonnenen Transienten erfordert zwei Teilschritte. Als erstes muß ein Modell aufgestellt werden, das physikalisch interpretierbare Parameter enthält. Der Anregungsprozeß durch den Pumpimpuls wird durch die optischen Blochgleichungen beschrieben. Die anschließende zeitliche Entwicklung des molekularen Systems kann auf unterschiedlichen Wegen, zum Teil parallel oder in sequentiellen Schritten, ablaufen. Neben der eigentlichen molekularen Dynamik spielt auch der Tastpulsprozeß, der den momentanen Gesamtzustand des Systems in eine Meßgröße abbildet, eine wichtige Rolle. Diese Abbildung ist in der Regel surjektiv, d.h. je nach experimenteller Realisierung werden mehrere quantenmechanische Zustände des Systems in ein und dieselbe Meßgröße abgebildet. Diese Surjektion tritt z.B. auch dann auf, wenn die Tastpulsdauer deutlich größer ist als die charakteristische Zeitdauer eines der beteiligten Prozesse.

Im zweiten Schritt erfolgt die Bestimmung der Modellparameter. Die Modellierung der molekularen Dynamik führt zu Differentialgleichungen, für die es in der Regel keine analytischen Lösungen gibt. Ihre Berechnung erfordert ein numerisches Integrationsverfahren für ein System gekoppelter Differentialgleichungen erster Ordnung. Die in dem Differentialgleichungssystem enthaltenen Modellparameter werden mit Hilfe eines Optimierungsalgorithmus unter Anwendung des Kleinst-Quadrat-Kriteriums bestimmt. Bei einer solchen Anpassung handelt es sich in der Regel um ein nichtlineares Optimierungsproblem.

4.1 Optische Blochgleichungen

Die theoretische Modellierung der molekularen Dynamik eines Systems erfordert die genaue Kenntnis der zeitlichen Entwicklung während der Zeit des Einwirkens der Lichtfelder. Gerade dann, wenn die Zeitkonstanten der Dynamik in der Größenordnung der Zeitdauer der eingesetzten Laserpulse liegen, gelingt es nur mit Hilfe der optischen Blochgleichungen, diese Zeitkonstanten zu bestimmen. Für die Auswertung von Transienten und zur Bestimmung der in den modellierten Prozessen auftretenden effektiven Zeitkonstanten beschränkt man sich auf eine kleine Anzahl ($n = 2 \dots 10$) von Eigenzuständen eines Systems.

Die Kenngrößen, die den momentanen Zustand des Systems beschreiben, sind zeitabhängige Populationsdichten quantenmechanischer Eigenzustände sowie Kohärenzdichten als Mischzustände von Eigenzuständen.

Die Wechselwirkung eines molekularen Systems mit einem Lichtfeld kann durch ein Zwei-Niveau-System beschrieben werden, da in den diskutierten Experimenten der vorliegenden

Arbeit in der Regel eine resonante Anregung elektronischer Zustände erfolgt. Im Falle einer schwachen und kontinuierlichen Wechselwirkung führt die Behandlung mittels zeitabhängiger Störungstheorie zu analytischen Lösungen für die Populations- und Kohärenzdichten. Um die Wechselwirkung mit ultrakurzen, hochintensiven Laserpulsen zeitgenau beschreiben zu können, ist es jedoch vorteilhafter, die differentielle Form der optischen Blochgleichungen beizubehalten. Mit einem Differentialgleichungssystem ist eine kanonische Erweiterung auf ein N-Niveau-System durchführbar. Diese Erweiterung wird zweckmäßigerweise im Dichtematrixformalismus durchgeführt. Dabei ist es möglich, die von der Umgebung des Quantensystems herrührenden und wegen ihrer Komplexität nicht vollständig in das Modell integrierbaren Effekte mittels effektiver Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

4.1.1 Zeitabhängige Störungstheorie eines Zwei-Niveau-Systems

Der Anregungsprozeß durch ein elektromagnetisches Feld und die zeitliche Entwicklung des Systems werden im folgenden analysiert. Das Gebiet der Quantenelektrodynamik und die Wechselwirkung von Licht mit Materie wird ausführlich in den Werken [43,61-66] dargestellt.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung mit zeitunabhängigem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$, zeitabhängigem Wechselwirkungsoperator $\hat{\mathcal{H}}_w(t)$ und der Wellenfunktion $\Phi(t)$ lautet:

$$i\hbar\partial_t |\Phi(t)\rangle = \left(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_w(t) \right) |\Phi(t)\rangle \quad . \quad (4.1)$$

Der zeitunabhängige Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ besitze die beiden Eigenzustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$. Die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit den Energien $E_j = \hbar\omega_j$ sind:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |\psi_j\rangle = E_j |\psi_j\rangle \quad , j = 1, 2 \quad . \quad (4.2)$$

Die zeitliche Entwicklung der Eigenzustände ist ohne $\hat{\mathcal{H}}_w(t)$ gegeben durch:

$$|\Psi_j(t)\rangle = e^{-i\omega_j t} |\psi_j\rangle \quad . \quad (4.3)$$

Ein Lösungsansatz für die zeitabhängige Schrödingergleichung (4.1) ist:

$$|\Phi(t)\rangle = c_1(t) |\Psi_1(t)\rangle + c_2(t) |\Psi_2(t)\rangle \quad , \quad (4.4)$$

der zu folgender Gleichung führt (das Zeitargument für $c_j(t)$, $|\Psi(t)\rangle$ und $\hat{\mathcal{H}}_w(t)$ wird im folgenden weggelassen):

$$\hat{\mathcal{H}}_w (c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle) = i\hbar \left(|\Psi_1\rangle \frac{dc_1}{dt} + |\Psi_2\rangle \frac{dc_2}{dt} \right) \quad . \quad (4.5)$$

Multiplikation von links mit den komplex-konjugierten Wellenfunktionen $\langle\Psi_1|$ und $\langle\Psi_2|$, und Ausnutzung der Orthogonalitätsbedingung $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$ von Eigenfunktionen ergibt folgendes gekoppeltes Differentialgleichungssystem:

$$i\hbar \frac{dc_1}{dt} = \langle\Psi_1|\hat{\mathcal{H}}_w|\Psi_1\rangle c_1 + e^{-i\omega_0 t} \langle\Psi_1|\hat{\mathcal{H}}_w|\Psi_2\rangle c_2 \quad (4.6)$$

$$i\hbar \frac{dc_2}{dt} = \langle\Psi_2|\hat{\mathcal{H}}_w|\Psi_2\rangle c_2 + e^{+i\omega_0 t} \langle\Psi_2|\hat{\mathcal{H}}_w|\Psi_1\rangle c_1 \quad . \quad (4.7)$$

$\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$ ist die Übergangsfrequenz zwischen den Eigenzuständen $|\Psi_1\rangle$ und $|\Psi_2\rangle$ mit $\omega_2 > \omega_1$. Setzt man für den Wechselwirkungsterm $\hat{\mathcal{H}}_w(t)$ in der elektrischen Dipolnäherung

$$\hat{\mathcal{H}}_w(t) = -\hat{\mu} \cdot \hat{E}_0 \cos(\omega t) \quad , \quad (4.8)$$

so ergibt sich mit der Abkürzung

$$\mathcal{V} \equiv \frac{1}{\hbar} \langle \psi_1 | \hat{\mu} \cdot \hat{E}_0 | \psi_2 \rangle = \frac{1}{\hbar} \langle \psi_2 | \hat{\mu} \cdot \hat{E}_0 | \psi_1 \rangle^* \quad (4.9)$$

das Differentialgleichungssystem:

$$i \frac{dc_1}{dt} = \mathcal{V} \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} c_2 \quad , \quad (4.10)$$

$$i \frac{dc_2}{dt} = \mathcal{V} \cos(\omega t) e^{+i\omega_0 t} c_1 \quad . \quad (4.11)$$

Bei Anregung mit Laserpulsen ist \hat{E}_0 und damit auch \mathcal{V} selbst zeitabhängig. Bis zu diesem Punkt liefert das Differentialgleichungssystem eine exakte Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Zwei-Niveau-Systems. Eine analytische Näherungslösung läßt sich berechnen, wenn man $\mathcal{V} \ll \omega_0$ annimmt, wie es für gängige Lichtquellen und Übergänge im sichtbaren Bereich sinnvoll ist. Dann ist die anfängliche Änderung der Koeffizienten $\frac{dc_j}{dt}$ sehr klein und mit den Anfangsbedingungen $c_1(0) = 1$ und $c_2(0) = 0$ läßt sich das Differentialgleichungssystem iterativ analytisch integrieren. Die erhaltenen Funktionen für $c_j^{(l)}(t)$ werden im nächsten Iterationsschritt $l + 1$ als bessere Annäherungen wieder eingesetzt, um den nächsten Satz Funktionen $c_j^{(l+1)}(t)$ zu berechnen.

Der Übergang zum Dichtematrixformalismus erfolgt durch eine Variablentransformation der Koeffizienten $c_j(t) \mapsto \tilde{\rho}_{ij}(t)$:

$$\tilde{\rho}_{ij}(t) := c_i(t) c_j^*(t) \quad . \quad (4.12)$$

Die komplexwertigen Koeffizienten $c_j(t)$ der Eigenzustände $|\Psi_j(t)\rangle$ werden durch reellwertige Populationsdichten $\tilde{\rho}_{jj}(t)$ und weiterhin komplexwertige Kohärenzterme $\tilde{\rho}_{ij}(t)$ ($i \neq j$) ersetzt. Ihre Eigenschaften werden im folgenden Unterkapitel zusammengefaßt erläutert. Die zeitliche Entwicklung der Dichtematrixelemente $\tilde{\rho}_{ij}(t)$ ergibt sich aus:

$$\frac{d\tilde{\rho}_{ij}}{dt} = \frac{dc_i}{dt} c_j^* + c_i \frac{dc_j^*}{dt} \quad . \quad (4.13)$$

Unter Verwendung der bereits bekannten Ausdrücke (4.10) und (4.11) der Zeitableitung der Koeffizienten $c_j(t)$ findet man:

$$\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} = -i\mathcal{V} \cos(\omega t) (e^{i\omega_0 t} \tilde{\rho}_{12} - e^{-i\omega_0 t} \tilde{\rho}_{21}) \quad , \quad (4.14)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} = -\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} \quad , \quad (4.15)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} = i\mathcal{V} \cos(\omega t) e^{-i\omega_0 t} (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}) \quad , \quad (4.16)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{21}}{dt} = \frac{d\tilde{\rho}_{12}^*}{dt} \quad . \quad (4.17)$$

Bei der *rotating wave approximation* (RWA) werden harmonische Funktionen mit dem Argument $(\omega_0 + \omega)$ gegenüber Funktionen mit $(\omega_0 - \omega)$ vernachlässigt, weil sie wesentlich schneller

oszillieren und durch ihren zeitlichen Mittelwert ($=0$) ersetzt werden können. Mit Hilfe des Additionstheorems $\cos(x) = 1/2(e^{ix} + e^{-ix})$ erhält man:

$$\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} = -i\frac{1}{2}\mathcal{V} (e^{i(\omega_0-\omega)t}\tilde{\rho}_{12} - e^{-i(\omega_0-\omega)t}\tilde{\rho}_{21}) \quad , \quad (4.18)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{11}}{dt} = -\frac{d\tilde{\rho}_{22}}{dt} \quad , \quad (4.19)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} = i\frac{1}{2}\mathcal{V}e^{-i(\omega_0-\omega)t} (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}) \quad , \quad (4.20)$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{21}}{dt} = \frac{d\tilde{\rho}_{12}^*}{dt} \quad . \quad (4.21)$$

Diese Gleichungen werden als die „optischen Blochgleichungen“ bezeichnet. Sie können bei Kenntnis der Wechselwirkungsstärke \mathcal{V} analytisch umgeformt werden. Durch eine weitere Variablentransformation:

$$\rho_{12} = e^{i(\omega_0-\omega)t}\tilde{\rho}_{12} \quad , \quad (4.22)$$

$$\rho_{21} = e^{-i(\omega_0-\omega)t}\tilde{\rho}_{21} \quad , \quad (4.23)$$

$$\rho_{11} = \tilde{\rho}_{11} \quad , \quad (4.24)$$

$$\rho_{22} = \tilde{\rho}_{22} \quad . \quad (4.25)$$

erhält man:

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -i\frac{1}{2}\mathcal{V}(\rho_{12} - \rho_{21}) \quad , \quad (4.26)$$

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} \quad , \quad (4.27)$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = i\frac{1}{2}\mathcal{V}(\rho_{11} - \rho_{22}) + i(\omega_0 - \omega)\rho_{12} \quad , \quad (4.28)$$

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = \frac{d\rho_{12}^*}{dt} \quad . \quad (4.29)$$

Dieses gekoppelte Differentialgleichungssystem ist immer noch nicht allgemein analytisch lösbar. Ein Lösungsansatz, der keine Näherungen bezüglich Stärke und Zeitabhängigkeit der Wechselwirkung \mathcal{V} voraussetzt, ist die numerische Integration, die den zeitlichen Verlauf von $\rho_{ij}(t)$ für gegebene Anfangsbedingungen und Integrationsbereiche sehr gut approximieren kann. Für das eingesetzte numerische Verfahren siehe Abschnitt 4.4.1.

4.2 Dichtematrixformalismus

Im folgenden Unterkapitel wird ein kurzer Überblick über den Dichtematrixformalismus gegeben, soweit er für diese Arbeit relevant ist. Ausführlichere Darstellungen finden sich in [67-69].

4.2.1 Reiner Zustand

Der anhand eines zeitabhängigen Zwei-Niveau-Systems hergeleitete Lösungsansatz wird im folgenden auf ein N -Niveau-System erweitert. Der allgemeine Zustand eines einzelnen Quantensystems ist in der Regel eine Superposition aller N Eigenzustände mit noch unbekanntem, zeitabhängigen, komplexen Koeffizienten $c_i(t)$:

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_{i=1}^N c_i(t) |\Psi_i\rangle \quad . \quad (4.30)$$

Ist das Quantensystem durch genau eine Wellenfunktion $\Phi(t)$ beschreibbar, befindet es sich also in einem reinen Zustand, so lautet der Dichteoperator:

$$\hat{\rho}(t) \equiv |\Phi(t)\rangle \langle \Phi(t)| \quad . \quad (4.31)$$

Mit

$$|\Phi(t)\rangle = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ \vdots \\ c_N(t) \end{pmatrix} \quad (4.32)$$

lautet die Dichtematrix

$$\hat{\rho}(t) = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* & \dots & c_1 c_N^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* & & \\ \vdots & & \ddots & \\ c_N c_1^* & & & c_N c_N^* \end{pmatrix} \quad . \quad (4.33)$$

Die N Diagonalelemente sind reellwertige Populationsdichten $\rho_{ii}(t) \in [0, 1]$. Die $N(N-1)/2$ komplexwertigen Nebendiagonalelemente werden als Kohärenzterme bezeichnet. Aus der Normierung $\int \Phi^*(t)\Phi(t)dV = 1$ folgt:

$$\sum_{i=1}^N \rho_{ii} \equiv \sum_{i=1}^N |c_i(t)|^2 = 1 \quad . \quad (4.34)$$

Aus der Hermitezität des Dichteoperators folgt für die Nebendiagonalterme:

$$\rho_{ij} = c_i c_j^* = (c_j^* c_i)^* = \rho_{ji}^* \quad . \quad (4.35)$$

An die Stelle der Schrödingergleichung für die Gesamtwellenfunktion $\Phi(t)$ tritt die Liouville-von-Neumann-Gleichung als Bewegungsgleichung des Dichteoperators $\hat{\rho}(t)$:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{\rho}, \hat{H}] \quad . \quad (4.36)$$

Für reine Quantenzustände bietet der Dichteoperator (4.31) eine äquivalente Beschreibung zum Schrödingerformalismus bzw. Heisenbergformalismus. Allerdings ist es nur für wenige, kleine Quantensysteme möglich, die Eigenzustände vollständig zu bestimmen. Deshalb unterteilt man große Quantensysteme häufig in zwei Subsysteme, *System* und *Bad*, zwischen denen nur eine schwache Kopplung existieren soll. Dies stellt eine drastische Vereinfachung dar, die die tatsächlichen Verhältnisse um so besser beschreibt, je schwächer die System-Bad-Kopplung ist. Das Bad wird rein klassisch mit Hilfe der statistischen Thermodynamik beschrieben und durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen geeigneter Kenngrößen (Temperatur, chemisches Potential, etc.) sowie durch Zustandsdichten charakterisiert. Das System steht über eine effektive Wechselwirkung mit dem Bad in Kontakt, wodurch die zeitliche Entwicklung des Systems über die System-Bad-Kopplung beeinflusst wird. Da für ein Bad kein reiner Zustand definiert ist, befindet sich das System in der Regel auch nicht in einem reinen Zustand, sondern muß im Sinne einer probabilistischen Wahrscheinlichkeitsverteilung durch ein Ensemble von reinen Zuständen beschrieben werden.

4.2.2 Gemischter Zustand

Der Zustand eines Ensembles von Quantensystemen läßt sich in der Regel nicht durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben, sondern nur durch eine Menge von Wellenfunktionen $|\Phi_k(t)\rangle$, von denen jede mit der Wahrscheinlichkeit p_k auftritt. Der Dichteoperator lautet dann:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k p_k |\Phi_k(t)\rangle \langle \Phi_k(t)| \quad . \quad (4.37)$$

Für die Wahrscheinlichkeiten p_k gilt:

$$p_k \in [0, 1] \quad , \quad \sum_k p_k = 1 \quad . \quad (4.38)$$

Bei der Aufteilung des Gesamtsystems gelangt man durch partielle Spurbildung des gesamten Dichteoperators über die Basis der Zustände des Bades zu einem reduzierten Dichteoperator. Dabei geht die Korrelation zwischen System und Bad verloren. Die zeitliche Entwicklung von $\hat{\rho}_{System}$ wird nun nicht mehr vollständig durch die Bewegungsgleichung (4.36) erfaßt. Der Einfluß des Bades äußert sich je nach der effektiven Wechselwirkung in einer zeitlichen Dämpfung von Populationen und Kohärenzen. Erst durch die Aufteilung in System und Bad erhält man Depopulation und Dekohärenz als Folge der Wechselwirkung mit der Umgebung. Der reduzierte Dichtematrix-Operator lautet:

$$\hat{\rho}_{System}(t) = \text{Tr}_{Bad}(\hat{\rho}(t)) \quad . \quad (4.39)$$

Zur Modellierung einer molekularen Dynamik durch zusätzliche, phänomenologisch motivierte Zeitkonstanten wird das Differentialgleichungssystem der optischen Blochgleichungen erweitert. Das ist in der Dichtematrixformulierung leicht möglich, weil die reellwertigen Populationsdichten $|c_i(t)|^2$ als Variablen direkt mit physikalischen Meßgrößen (Ionensignal, Fluoreszenzsignal, usw.) identifiziert werden können. Im Schrödingerformalismus ist dies mit den komplexen Koeffizienten $c_i(t)$ der Superposition (4.30) nicht ohne weiteres möglich. Auch die Kohärenzterme $c_i(t)c_j(t)$ ($i \neq j$) lassen sich physikalisch interpretieren. Ihre Abhängigkeit von einer Bad-Umgebung kann ebenfalls über effektive Wechselwirkungen berücksichtigt werden [40]:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{i}{\hbar} \left([\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}_0] + [\hat{\rho}, \hat{\mathcal{H}}_w] \right) + \left. \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \right|_{Bad} \quad . \quad (4.40)$$

Die effektive System-Bad-Wechselwirkung macht sich als exponentielle Relaxation der ρ_{ij} mit der Zeitkonstanten T_{ij} bemerkbar:

$$\left. \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} \right|_{Bad} = -\frac{1}{T_{ij}} \left(\rho_{ij} - \rho_{ij}^{(0)} \right) \quad . \quad (4.41)$$

$\hat{\rho}^{(0)}$ bezeichnet den Dichteoperator im thermischen Gleichgewicht. Die entsprechenden Populationsdichten (Diagonalterme) von $\hat{\rho}^{(0)}$ ergeben sich bei gegebener Temperatur aus der relevanten Teilchenstatistik (Bose-Einstein-, Fermi- oder Boltzmannstatistik), während die Kohärenzterme von $\hat{\rho}^{(0)}$ identisch Null sind.

In den konkreten Fällen dieser Arbeit, bei denen es sich um elektronische Quantenzustände isolierter Moleküle handelt, gilt die Boltzmannstatistik. Bei Temperaturen unterhalb von 300 Kelvin ist der elektronische Grundzustand vollständig besetzt: $\rho_{11}^{(0)} = 1$ und $\rho_{ij}^{(0)} = 0$ sonst. Die Wechselwirkung mit dem Pumpimpuls kann als so schwach angesehen werden, daß die Depopulation des Grundzustandes vernachlässigbar ist.

4.3 Erweiterungen der optischen Blochgleichungen

Die Form der optischen Blochgleichungen, wie sie für die Interpretation von experimentell beobachteten Transienten herangezogen wird, enthält eine kohärente und resonante Wechselwirkung des Pumpimpulses mit dem Zwei-Niveau-System. Die Wechselwirkung des Grund- und des elektronisch angeregten Zustands mit dem Tastpuls erfolgt nichtresonant und inkohärent durch die Faltung der Populationsdichten mit dem zeitlichen Profil des Tastpulses. Die Intensitäten der Laserpulse in den geschilderten Experimenten sind so niedrig, daß reine Feldstärke-Effekte wie z.B. Feldionisation vernachlässigt werden können.

Die in Gleichung (4.9) eingeführte Größe \mathcal{V} ist ein Maß für die Stärke der Anregung des molekularen Systems durch das elektromagnetische Feld $\vec{E}(t)$.¹ Insbesondere geht hier der zeitliche Verlauf des Pumpimpulses ein:

$$\mathcal{V} = \frac{1}{\hbar} \vec{\mu}_{12} \cdot \vec{E}_0 G(t) \quad , \quad (4.42)$$

mit dem Übergangsdipolmoment

$$\vec{\mu}_{12} = \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle \quad (4.43)$$

zwischen dem Grundzustand $|\psi_1\rangle$ und dem angeregten Zustand $|\psi_2\rangle$, der Stärke des elektromagnetischen Feldes \vec{E}_0 und der Einhüllenden des ultrakurzen Laserpulses

$$G(t) = e^{-\left(\frac{t}{t_G}\right)^2} \quad . \quad (4.44)$$

Angegeben ist hier exemplarisch eine Gaußfunktion für die Einhüllende des elektrischen Feldes. Andere mögliche Pulsformen sind in Tabelle 3.1.2 aufgeführt. Der Faktor $\cos(\omega t)$, mit dem das elektrische Feld oszilliert, ist zuvor bereits in den Gleichungen (4.18-4.21) eingeführt und mit der *rotating wave approximation* in den Term $(\omega_0 - \omega)$, die Resonanzbedingung, überführt worden.

Das Skalarprodukt in Gleichung (4.42) trägt der gegenseitigen räumlichen Orientierung des elektrischen Feldvektors zum Dipolmoment des Moleküls Rechnung. Die Ensemblemittelung führt für eine isotrope Probe und polarisierten Licht zu:

$$\vec{\mu}_{12} \cdot \vec{E}_0 = \frac{1}{3} |\vec{\mu}_{12}| |\vec{E}_0| \quad . \quad (4.45)$$

Aus spektroskopischen Absorptionsmessungen läßt sich der Wert von $\vec{\mu}_{12}$, wie im folgenden noch beschrieben wird, bestimmen. Wurden diese Messungen mit isotropen Proben durchgeführt, so ist die Ensemblemittelung implizit im Absorptionskoeffizienten und damit im Übergangsdipolmoment enthalten. Deshalb ist der Faktor 1/3 je nach Art der Bestimmung von $\vec{\mu}_{12}$ zu berücksichtigen. Der Faktor 1/3 ist kein intrinsischer Bestandteil der elektromagnetischen Wechselwirkungsstärke. Man definiert:

$$\phi_{12} \equiv \frac{1}{\hbar} |\vec{\mu}_{12}| |\vec{E}_0| \quad . \quad (4.46)$$

ϕ_{12} bezeichnet man auch als *Rabi-Frequenz*. Sie ist durch die experimentellen Randbedingungen gegeben. Wenn mit der zeitlichen Dauer τ_{pump} des Pumpimpulses die Bedingung $\phi_{12} \tau_{pump} \lesssim \pi/10$ erfüllt ist, findet keine Sättigung des Übergangs $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ statt [70].

¹ In Gleichung (4.9) wird aus dem Operator \hat{E} durch Anwendung auf den Quantenzustand des elektromagnetischen Feldes die Vektorfunktion \vec{E} . Bei der semiklassischen Behandlung der elektromagnetischen Wechselwirkung kann die Ersetzung $\hat{E} \rightarrow \vec{E}$ erfolgen.

Die elektrische Feldstärke \vec{E}_0 wird durch Messung der Intensität der Laserpulse bestimmt, wobei für gewöhnlich nur die integrale Intensität über Raum und Zeit meßbar ist. Bei Kenntnis des transversalen Durchmessers des Laserpulses und seiner Zeitdauer ist es möglich, mit Hilfe der Gleichung (3.8) eine Abschätzung für \vec{E}_0 zu gewinnen.

Das Übergangsdipolmoment (4.43) ist eine rein molekulare Größe, die den Dipoloperator enthält [71]:

$$\hat{\mu} = -e \underbrace{\sum_i \hat{\mathcal{R}}_i^{(e)}}_{:=\hat{\mu}^{(e)}} + e \underbrace{\sum_j Z_j \hat{\mathcal{R}}_j^{(n)}}_{:=\hat{\mu}^{(n)}} . \quad (4.47)$$

Dieser besteht aus einem elektronischen Anteil $\hat{\mu}^{(e)}$ und einem nuklearen Anteil $\hat{\mu}^{(n)}$. Bei Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung lassen sich die Wellenfunktionen der Zustände wie folgt darstellen:

$$|\psi_k\rangle = \phi_k^{(e)}(\vec{r}_i | \vec{R}_j) \chi_k^{(n)}(\vec{R}_j) . \quad (4.48)$$

Das Übergangsdipolmoment (4.43) läßt sich mit (4.48) weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{12} &= \langle \psi_2 | \hat{\mu} | \psi_1 \rangle \\ &= \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} (\hat{\mu}^{(e)} + \hat{\mu}^{(n)}) \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} \\ &= \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(e)} \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} + \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(n)} \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} \\ &= \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(e)} \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} + \int \phi_2^{(e)*} \phi_1^{(e)} d\tau^{(e)} \int \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(n)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(n)} \\ &= \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(e)} \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} . \end{aligned} \quad (4.49)$$

Wegen der Orthogonalität der elektronischen Wellenfunktionen

$$\int \phi_2^{(e)*} \phi_1^{(e)} d\tau^{(e)} = \delta_{21} = 0 \quad (4.50)$$

liefert der nukleare Dipoloperator $\hat{\mu}^{(n)}$ keinen Beitrag zum Übergangsdipolmoment. Die weitere Evaluierung von (4.49) führt unter Berücksichtigung der parametrischen Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktionen $\phi_k^{(e)}(\vec{r}_i | \vec{R}_j)$ von den Kernkoordinaten \vec{R}_j zu [72]:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{12} &= \int \phi_2^{(e)*} \chi_2^{(n)*} \hat{\mu}^{(e)} \phi_1^{(e)} \chi_1^{(n)} d\tau^{(e)} d\tau^{(n)} \\ &= \underbrace{\int \chi_2^{(n)*} \chi_1^{(n)} d\tau^{(n)}}_{:=FC_{12}} \underbrace{\int \phi_2^{(e)*} \hat{\mu}^{(e)} \phi_1^{(e)} d\tau^{(e)}}_{\vec{\mu}_{12}^{(e)}} + HT + \dots \end{aligned} \quad (4.51)$$

FC_{12} ist der Franck-Condon-Faktor der Anregung $\psi_1 \rightarrow \psi_2$. Generell kann bei einem elektronischen Übergang eine Vibrationsstruktur auftreten, wobei mehrere Franck-Condon-Faktoren $FC_{ij} \neq 0$ sein können. Der Herzberg-Teller-Term (HT) ist eine Folge vibronischer Kopplungen, bzw. des Zusammenbrechens der Born-Oppenheimer-Näherung. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen kann der HT -Term vernachlässigt werden.

Eine wichtige Voraussetzung für die qualitative Evaluierung der optischen Blochgleichungen ist die Kenntnis der Rabi-Frequenz (4.46) und damit der Größe von $\vec{\mu}_{12}$. Eine grobe Abschätzung für das Dipolmoment ist $\vec{\mu} = 1e\text{\AA} = 1.6 \times 10^{-29}$ [Coulomb×Meter] und für den Franck-Condon-Faktor $FC_{12} \approx 0.1 \dots 0.3$.

Der numerische Wert des Übergangsdipolmoments des Übergangs $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ mit der Energiedifferenz $E_{12} = h\nu_{12} = E_2 - E_1$ läßt sich auch aus dem Absorptionsspektrum berechnen. Die Stärke einer vibronischen Absorptionsbande wird durch Integration des molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\nu)$ über den Bereich $\Delta\nu$ der vibronischen Bande bestimmt:

$$\mathcal{A}_{12} = \int_{\Delta\nu} \epsilon(\nu) d\nu \quad . \quad (4.52)$$

Über die Oszillatorstärke f_{12} erhält man den Zusammenhang von \mathcal{A}_{12} und $\vec{\mu}_{12}$:

$$|\vec{\mu}_{12}|^2 = \frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 N_A \nu_{12}} \mathcal{A}_{12} \quad . \quad (4.53)$$

Bei der Verwendung der Rabi-Frequenz (4.46) und unter Berücksichtigung der in 4.2.2 besprochenen Depopulations- und Dekohärenzeffekte erhalten die optischen Blochgleichungen (4.27-4.29) die Form²:

$$\dot{\rho}_{22} = +\frac{1}{2i}\phi_{12}G(t)(\rho_{12} - \rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_{22}} \quad , \quad (4.54)$$

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{1}{2i}\phi_{12}G(t)(\rho_{12} - \rho_{21}) + \frac{\rho_{22}}{T_{22}} \quad , \quad (4.55)$$

$$\dot{\rho}_{12} = +\frac{1}{2i}\phi_{12}G(t)(\rho_{22} - \rho_{11}) - \rho_{12} \left(i(\omega_0 - \omega) + \frac{1}{T_{12}} \right) \quad , \quad (4.56)$$

$$\dot{\rho}_{21} = \dot{\rho}_{12}^* \quad . \quad (4.57)$$

Die Zeitkonstante T_{22} beschreibt Depopulationsprozesse, die den angeregten Zustand wieder in das Ausgangsniveau überführen. Dies können für Atome oder Moleküle in einem Medium Kopplungen mit einem Wärmebad sein oder — dominierend für ein isoliertes Zwei-Niveau-System — die spontane Emission. Mit dieser Depopulation der Besetzungsdichte ist eine Relaxation des Kohärenzterms ρ_{12} verbunden, beschrieben durch die Zeitkonstante T_{12} [68]:

$$\frac{1}{T_{12}} = \frac{1}{2T_{22}} + \frac{1}{T_P} \quad (4.58)$$

Der erste Summand rührt allein von der Depopulation des Zustands ψ_2 mit der Zeitkonstanten T_{22} her, der zwangsläufig auch zu einem Verlust an Kohärenz führt. Die zweite Zeitkonstante T_P der Dekohärenz ist auf zusätzliche Wechselwirkungen mit dem Bad zurückzuführen, die nicht zur direkten Depopulation, aber zu einer Störung der zeitlichen Entwicklung des Quantensystems führen, wie z.B. elastische Stöße mit anderen Molekülen. Möglich sind aber auch intramolekulare Wechselwirkungen, die in angeregten Zuständen stattfinden können. Die Gleichungen (4.55) bis (4.57) wurden mit entsprechenden Erweiterungen bereits erfolgreich zur Modellierung der ultraschnellen Dynamik unterschiedlicher Systeme eingesetzt [59, 70, 73].

² Im folgenden wird für die Zeitableitung einer Funktion $f(t)$ die Notation $\dot{f}(t)$ verwendet.

4.3.1 Inkohärente, resonante Anregung

Im Gegensatz zur kohärenten Anregung, formuliert durch die optischen Blochgleichungen im Dichtematrixformalismus, ist auch eine Beschreibung der optischen Anregung eines Zwei-Niveau-Systems durch einen Laserpuls auf der Basis von Ratengleichungen möglich, ohne daß dabei kohärente Effekte berücksichtigt werden. Die erste Formulierung dieser Art wurde von A. Einstein für die Wechselwirkung mit thermischem Licht gegeben. Sie behandelt den Fall eines Zwei-Niveau-Systems in einem Strahlungsfeld im thermodynamischen Gleichgewicht, das induzierter Absorption, Emission und spontaner Emission unterliegt. Aus Gleichgewichtsbedingungen können Ausdrücke für die entsprechenden Einstein-Koeffizienten hergeleitet werden. Diese Koeffizienten sind reine Materialeigenschaften und damit unabhängig vom umgebenden Strahlungsfeld. Betrachtet man die Anregung durch einen ultrakurzen Puls, so handelt es sich keineswegs um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht. Trotzdem ist die Beschreibung mittels Einstein-Koeffizienten gültig, wenn man voraussetzt, daß die Materialeigenschaften nicht intensitätsabhängig sind. Im folgenden wird die Zeitkonstante für die spontane Emission vernachlässigt, da diese wesentlich größer als die Pulsdauer üblicher Femtosekunden-Laserpulse ist. Die Koeffizienten für die induzierte Emission B_{21} und Absorption B_{12} sind über die folgende Gleichung verknüpft, wobei g_1 und g_2 mögliche Entartungen der Zustände berücksichtigen:

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad . \quad (4.59)$$

Als Ratengleichung für die induzierte Absorption $\psi_1 \rightarrow \psi_2$ ergibt sich:

$$d\rho_{22} = B_{12} f(\nu, t) \rho_{11} dt \quad . \quad (4.60)$$

Analog gilt für die induzierte Emission $\psi_2 \rightarrow \psi_1$:

$$d\rho_{11} = B_{21} f(\nu, t) \rho_{22} dt \quad . \quad (4.61)$$

Die spektrale Energiedichte $f(\nu, t)$ wird in der Frequenzdomäne durch die Verteilung $f(\nu)$ mit der Trägerfrequenz ν_0 und in der Zeitdomäne durch den zeitlichen Verlauf $G_P^2(t)$ der Intensität des Pumpulses beschrieben:

$$f(\nu, t) = f(\nu) G_P^2(t) \quad . \quad (4.62)$$

Für induzierte Absorption und Emission ergibt sich:

$$\dot{\rho}_{22}(t) = f(\nu) G_P^2(t) B_{12} \left(\rho_{11} - \frac{g_1}{g_2} \rho_{22} \right) \quad , \quad (4.63)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = f(\nu) G_P^2(t) B_{12} \left(\frac{g_1}{g_2} \rho_{22} - \rho_{11} \right) \quad . \quad (4.64)$$

Für ein monochromatisches Laserfeld gilt $f(\nu_0) = f_0$ und $f(\nu) = 0$ sonst. f_0 ist proportional zur Stärke des Laserfeldes und hat die Dimension $[\text{Js m}^{-3}]$. Wenn keine Entartungen zu berücksichtigen sind, d.h. $g_1 = g_2$, erhält man bei resonanter Einstrahlung Ratengleichungen, die eine ähnliche Form wie die optischen Blochgleichungen aufweisen, jedoch ohne Kohärenzterme:

$$\dot{\rho}_{22}(t) = +G_P^2(t) B_{12} f_0 (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad , \quad (4.65)$$

$$\dot{\rho}_{11}(t) = -G_P^2(t) B_{12} f_0 (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad . \quad (4.66)$$

Diese Gleichungen lassen sich unter der Annahme $\rho_{11}(t) \approx (\rho_{11} - \rho_{22}) \approx 1$ entkoppeln und integrieren, wobei zusätzlich noch eine molekulare Dynamik $D(t; T_{22}, \dots)$ mit einer oder mehreren Zeitkonstanten hinzugefügt werden kann:

$$\rho_{22}(t) = B_{12} f_0 \int_{-\infty}^t G_P^2(t') D(t'; T_{22}, \dots) dt' \quad . \quad (4.67)$$

Durch anschließende Faltung der Besetzungsdichte $\rho_{22}(t)$ mit dem zeitlichen Intensitätsprofil $G_T^2(t)$ des Tastpulses erhält man eine den experimentellen Meßgrößen (Ionensignal, Fluoreszenzsignal) proportionale Größe $I(t)$:

$$I(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{22}(t) G_T^2(t - t') dt' \quad . \quad (4.68)$$

Diese inkohärente Modellierung erlaubt es nicht, den zeitlichen Verlauf während der Anregung durch den Pumpuls detailliert zu beschreiben. Molekulare Dynamiken, deren Zeitkonstanten deutlich größer als die Zeitdauern der Laserpulse sind, lassen sich jedoch auf diese Weise modellieren.

4.3.2 Dissipative Kanäle

Die optischen Blochgleichungen (4.55-4.57) können um zusätzliche Kanäle erweitert werden, die z.B. eine Depopulation des angeregten Zustands ψ_2 in einen dritten Zustand ψ_3 beschreiben. Die Gleichungen (4.55-4.57) werden zuvor weiter vereinfacht, indem $T_{22} = \infty$ und $\omega_0 - \omega = 0$ gesetzt wird. T_{22} ist die Zeitkonstante der spontanen Emission und kann auf der Femtosekunden-Zeitskala vernachlässigt werden. Die Bedingung $\omega_0 - \omega = 0$ entspricht einer resonanten Anregung des Zwei-Niveau-Systems. Gemäß dem geschilderten Verfahren der Berücksichtigung einer Wechselwirkung mit einem externen Bad werden zusätzliche Zeitkonstanten in das System der Differentialgleichungen eingeführt (siehe Abschnitt 4.2.2). Die zusätzliche Depopulationskonstante in Gleichung (4.69) taucht ebenso als Dekohärenzterm in Gleichung (4.71) auf. Für die weiteren Zustände ψ_i mit Populationsdichten ρ_{ii} , ($i = 3, \dots$) werden keine zusätzlichen Kohärenzterme ρ_{ij} , $i \neq j$ eingeführt.

$$\dot{\rho}_{22} = +\frac{1}{2i} \phi_{12} G(t) (\rho_{12} - \rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_{33}} \quad , \quad (4.69)$$

$$\dot{\rho}_{11} = -\frac{1}{2i} \phi_{12} G(t) (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad , \quad (4.70)$$

$$\dot{\rho}_{12} = +\frac{1}{2i} \phi_{12} G(t) (\rho_{22} - \rho_{11}) - \left(\frac{\rho_{12}}{2T_{33}} \right) \quad , \quad (4.71)$$

$$\dot{\rho}_{33} = +\frac{\rho_{22}}{T_{33}} \quad . \quad (4.72)$$

Der Term ρ_{22}/T_{33} bilanziert die „inkohärenten“ Gewinne und Verluste der Populationen der Zustände innerhalb des Differentialgleichungssystems, ähnlich einer Ratengleichung.

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen Toluol und Butadien beschreibt der dissipative Kanal die konische Durchschneidung des angeregten elektronischen Zustands ψ_2 (Besetzungsdichte ρ_{22}) mit einem weiteren elektronischen Zustand ψ_3 (Besetzungsdichte ρ_{33}). Aufgrund der Nicht-Adiabatizität der internen Konversion ist dies ein irreversibler Prozeß, so daß keine zeitlich kohärente Überlagerung von ψ_2 und ψ_3 auftritt. Lediglich der Einfluß der

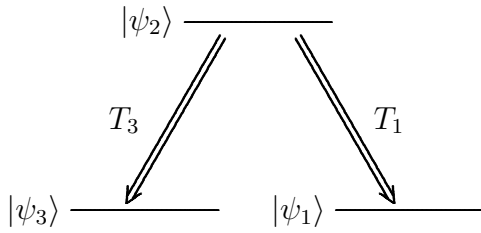


Abbildung 4.1: Schema eines Drei-Niveau-Systems mit zwei parallelen Zerfallskanälen.

zusätzlichen Depopulation von ρ_{22} auf die Relaxation der Kohärenz ρ_{12} wird berücksichtigt. Im Fall von Methylnitrit und Salpetersäure verläuft die Photodissoziation ebenfalls irreversibel, weshalb auch hier keine Kohärenzterme ρ_{23} zu berücksichtigen sind.

4.3.3 Parallele Kanäle

Die Depopulation eines angeregten Zustands kann auch parallel in mehrere Zustände stattfinden. In diesem Fall erfolgt die Besetzung der einzelnen Zielzustände unabhängig vom Verzweigungsverhältnis mit der gleichen Zeitkonstante wie die Depopulation des Ausgangsniveaus. Zur Veranschaulichung werden die Faltungen der Besetzungsdichten mit dem Pumpimpuls (kohärente oder inkohärente Anregung) und mit dem Tastpuls vernachlässigt. Sie haben idealerweise keinen Einfluß auf das Depopulationsverhalten zwischen den beteiligten Zuständen. Diese Näherung führt zu einer korrekten Beschreibung in Form von kinetischen Ratengleichungen, wenn die involvierten Zeitkonstanten T_i deutlich größer als die Laserpulsbreiten τ_L sind: $T_i \gg \tau_L$. Die Ausgangssituation besteht aus einem Drei-Niveau-System mit den Zuständen $|\psi_i\rangle$, $i = 1, 2, 3$ (Abb. 4.1). Die Anfangsbedingungen lauten:

$$\rho_{22}(t = 0) = 1 \quad , \quad (4.73)$$

$$\rho_{11}(t = 0) = 0 \quad , \quad (4.74)$$

$$\rho_{33}(t = 0) = 0 \quad . \quad (4.75)$$

Die Depopulationszeitkonstante T_2 des Zustands $|\psi_2\rangle$ ist gegeben durch:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3} \quad . \quad (4.76)$$

Dies folgt aus der Erhaltung der gesamten Besetzungsdichte $\sum_{ii} \rho_{ii} = 1$ zu jedem Zeitpunkt t . Das Differentialgleichungssystem lautet:

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{\rho_{22}}{T_2} \quad , \quad (4.77)$$

$$\dot{\rho}_{11} = +\frac{\rho_{22}}{T_1} \quad , \quad (4.78)$$

$$\dot{\rho}_{33} = +\frac{\rho_{22}}{T_3} \quad . \quad (4.79)$$

Die Gleichung (4.77) besitzt mit der Anfangsbedingung (4.73) die Lösung:

$$\rho_{22}(\vartheta) = e^{-\vartheta/T_2} \quad . \quad (4.80)$$

Die Gleichungen (4.78) und (4.79) lassen sich formal integrieren:

$$\rho_{ii}(t) = \rho_{ii}(0) + \frac{1}{T_i} \int_0^t \rho_{22}(\vartheta) d\vartheta \quad . \quad (4.81)$$

Die Integration von (4.80) ergibt:

$$\int_0^t e^{-\vartheta/T_2} d\vartheta = \frac{1}{T_2} (1 - e^{-t/T_2}) \quad . \quad (4.82)$$

Mit den Anfangsbedingungen (4.73), (4.73) und der Lösung (4.82) für $\rho_{22}(t)$ ergeben sich für (4.78) und (4.79):

$$\rho_{11}(t) = \frac{T_2}{T_1} (1 - e^{-t/T_2}) \quad , \quad (4.83)$$

$$\rho_{33}(t) = \frac{T_2}{T_3} (1 - e^{-t/T_2}) \quad . \quad (4.84)$$

Die Besetzungsdichten ρ_{11} und ρ_{33} der Zielzustände entwickeln sich mit der gleichen Zeitkonstante T_2 wie die Depopulation des Ausgangszustandes. Bezogen auf ein Experiment bedeutet es, daß die Beobachtung nur eines Zerfallskanals ausreicht, um die relevante Zeitkonstante T_2 zu bestimmen. Das Verzweigungsverhältnis T_2/T_1 zu T_2/T_3 geht in die Signalamplituden ein und erfordert eine Kalibrierung der Nachweiseffizienzen für die einzelnen Zustände, so daß ihre Besetzungsdichten nicht nur relativ, sondern auch absolut bestimmt werden können.

4.3.4 Faltung mit dem Tastpuls

Die vorgestellten optischen Blochgleichungen beschreiben bisher nur die Wechselwirkung mit dem Pumpimpuls. Die Wechselwirkung mit dem Tastpuls, die das angeregte System in einen detektierbaren Zustand überführt, läßt sich als inkohärenter Prozeß beschreiben, wobei der Tastpulsprozeß selbst als zeitlich instantan und irreversibel betrachtet wird. In diesem Fall ist das Signal $I(t)$ proportional zur Faltung der momentanen Besetzungsdichte mit dem zeitlichen Intensitätsprofil des Tastpulses. Bei nichtresonanten Mehrphotonenprozessen der Ordnung n_T geht das zeitliche Profil $G_T(t)$ des elektrischen Feldes in $2n_T$ -ter Potenz ein.

$$I(t) \sim \int_{-\infty}^{+\infty} G_T^{2n_T}(t - \vartheta) \rho_{ii}(\vartheta) d\vartheta \quad (4.85)$$

Mit geeigneten Randbedingungen ist (4.85) formal äquivalent zu der Integration einer Differentialgleichung:

$$I(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df(t, \vartheta)}{d\vartheta} d\vartheta \quad \text{mit} \quad \frac{df(t, \vartheta)}{d\vartheta} = G_T^{2n_T}(t - \vartheta) \rho_{ii}(\vartheta) \quad . \quad (4.86)$$

In Form einer Differentialgleichung läßt sich die Faltung zum System der optischen Blochgleichungen hinzufügen, zumal es sich ebenfalls um eine Differentialgleichung 1. Ordnung handelt. Da das Differentialgleichungssystem bei der Auswertung numerisch integriert wird, erfordert die Faltung mit dem Tastpuls keinen zusätzlichen Aufwand.

4.3.5 Intensitätskreuzkorrelation

Der in der Femtosekundenspektroskopie typische Fall einer Intensitätskreuzkorrelation von Pump- und Tastpuls kann nicht im Rahmen der optischen Blochgleichungen beschrieben werden. Vom Grundzustand aus erfolgt ein nichtresonanter Mehrphotonenabsorptionsprozeß über ein virtuelles Zwischenniveau, das keine reale Lebensdauer besitzt. Ein Intensitätskreuzkorrelationssignal entspricht einer Faltung zwischen den zeitlichen Intensitätsprofilen von Pump- und Tastpuls, die sich an den Zeitpunkten t_1 und t_2 , befinden. Bei nichtresonanten Mehrphotonenprozessen der Ordnung n geht das zeitliche Profil $G(t)$ des elektrischen Feldes in $2n_T$ -ter Potenz ein.

$$K(t_1, t_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_T^{2n_T}(t_2 - t) G_P^{2n_P}(t - t_1) dt. \quad (4.87)$$

Das System erfährt keine Anregung in Form einer effektiven Besetzung angeregter Zustände, die eine weitere Dynamik zeigen könnten. Die Polarisierbarkeit des Systems folgt instantan den elektrischen Feldern von Pump- und Tastpuls, die bei zeitlicher Überlappung nichtlineare Effekte auslösen können. Der Fall einer interferometrischen Kreuzkorrelation wird in der vorliegenden Arbeit nicht in Betracht gezogen. Analog zu der Faltung einer Besetzungsdichte ρ_{ii} mit dem Tastpuls läßt sich eine Intensitätskreuzkorrelation als Faltung der beiden Pulse auch als Differentialgleichung schreiben:

$$\dot{k}(t) = G_P^{2n_P}(t - t_1) G_T^{2n_T}(t_2 - t) \quad . \quad (4.88)$$

In dieser Form kann man eine Intensitätskreuzkorrelation in das Differentialgleichungssystem der optischen Blochgleichungen hinzufügen und numerisch integrieren. In den Gleichungen (4.87) und (4.88) ist implizit enthalten, daß die Intensitätskreuzkorrelation vom Grundzustand ausgeht. Dieser wird nicht effektiv depopuliert und die Besetzungsdichte $\rho_{11}(t) \approx 1$ bleibt unverändert. Wenn diese Näherung nicht zutrifft, oder wenn eine Intensitätskreuzkorrelation von einem angeregten, höheren Niveau in Betracht kommt, sind die Gleichungen (4.87) und (4.88) mit der entsprechenden Besetzungsdichte $\rho_{ii}(t)$ zu erweitern. Sind die Einzelpulse, mit jeweils einer Gaußfunktion $G^{2n}(t)$ als zeitlichem Intensitätsprofil n -ter Ordnung, zeitgleich ($t_1 = t_2$) und die Besetzungsdichten ρ_{ii} näherungsweise konstant, so ist die Kreuzkorrelation $K(t)$ wieder eine Gaußfunktion $G^2(t)$ mit einem Maximum zum Zeitpunkt $t_1 = t_2$ und der zeitlichen Breite

$$\tau_K = \sqrt{\tau_P^{2n_P} + \tau_T^{2n_T}} \quad . \quad (4.89)$$

4.3.6 Retardierung

Ein möglicher Reaktionsweg eines Moleküls nach Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls ist die Bewegung des Kerngerüsts in eine neue Gleichgewichtslage, bzw. die Ausführung einer oszillatorischen Bewegung um diese. Nach elektronischer Anregung befindet sich das Kerngerüst nicht im Gleichgewicht und beginnt, sich als Wellenpaket auf der elektronischen Potentialfläche zu bewegen. Gelangt dieses Wellenpaket z.B. in den Bereich einer konischen Durchschneidung, erfolgt erst nach dieser ballistischen Bewegung eine Depopulation von einem elektronischen Zustand in den anderen. Die Depopulation wird dann durch eine Rategleichung beschrieben, die von der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den elektronischen Zuständen bei gleicher Kernkonfiguration bestimmt ist. Die Depopulation kann erst verzögert (retardiert) einsetzen, wenn die entsprechende Kernkonfiguration erreicht ist.

Dieses Konzept ist sinnvoll, denn die Bewegung eines Wellenpakets auf einer Potentialfläche entspricht nicht dem Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen des Systems, die die Basis für den Dichteoperator $\hat{\rho}$ bilden. Alternativ ist es auch nicht korrekt, verschiedene Bereiche einer Potentialfläche, zwischen denen sich das Wellenpaket oszillatorisch bewegt, als unterschiedliche Zustände des Systems zu bezeichnen.

Formal gestaltet sich die mathematische Implementierung der Retardierung recht einfach durch Einführung einer zeitlichen Verzögerung Δt . Die optische Anregung (als vertikaler Übergang) erfolgt in die Region B der angeregten Potentialfläche, deren Besetzungsdichte z.B. durch ρ_{22} gegeben ist. Nach Ausführung einer ballistischen Bewegung in eine Region A der Potentialfläche, die erst nach einer Zeitdauer Δt erreicht wird, beträgt die Besetzungsdichte in Region A:

$$\rho_{22}(t) \Big|_A = \rho_{22}(t - \Delta t) \Big|_B . \quad (4.90)$$

Da sich ρ_{22} aus einem System gekoppelter Differentialgleichungen berechnet, muß das ganze System retardiert werden.

$$\dot{\rho}_{11}(t) \Big|_A = f_{11}(\rho_{11}(t - \Delta t), \rho_{22}(t - \Delta t), \rho_{12}(t - \Delta t), t - \Delta t) \Big|_B , \quad (4.91)$$

$$\dot{\rho}_{22}(t) \Big|_A = f_{22}(\rho_{11}(t - \Delta t), \rho_{22}(t - \Delta t), \rho_{12}(t - \Delta t), t - \Delta t) \Big|_B , \quad (4.92)$$

$$\dot{\rho}_{12}(t) \Big|_A = f_{12}(\rho_{11}(t - \Delta t), \rho_{22}(t - \Delta t), \rho_{12}(t - \Delta t), t - \Delta t) \Big|_B . \quad (4.93)$$

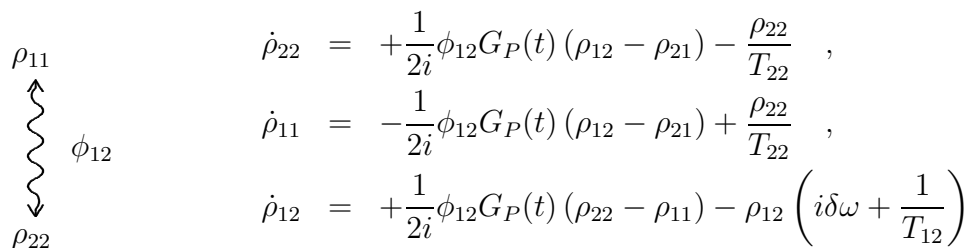
Unter Umständen kann es notwendig sein, die optischen Blochgleichungen sowohl zum Zeitpunkt t als auch zum Zeitpunkt $t - \Delta t$ zu evaluieren. Dies erfordert die parallele Integration eines zweiten Satzes der Differentialgleichungen. Die Zeitverschiebung Δt läßt sich für die optischen Blochgleichungen als Verschiebung des Zeitpunktes t_1 des Pumpimpulses $G_P(t - t_1 - \Delta t)$ realisieren, weil dieser als einzige Größe explizit zeitabhängig ist.

$$t \rightarrow t - \Delta t \iff t_1 \rightarrow t_1 + \Delta t \quad (4.94)$$

4.3.7 Diagrammatische Darstellung der optischen Blochgleichungen

Für die Auswertung der Messungen werden verschiedene Erweiterungen der optischen Blochgleichungen benutzt. Um den Vergleich zweier Modelle zu erleichtern, wird eine diagrammatische Darstellung gewählt, die vom Ausgangszustand aus in Einzelschritten zu dem transienten Meßsignal führt. Ein Einzelschritt repräsentiert einen „Fluß“ der Besetzungsdichte zwischen zwei Zuständen des Systems, gekennzeichnet durch die entscheidende physikalische Größe, die für diesen Einzelschritt bestimmend ist.

- Kohärente Anregung



$$\begin{aligned} \rho_{11} & & \dot{\rho}_{22} &= +\frac{1}{2i}\phi_{12}G_P(t)(\rho_{12} - \rho_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_{22}} , \\ \updownarrow & & \dot{\rho}_{11} &= -\frac{1}{2i}\phi_{12}G_P(t)(\rho_{12} - \rho_{21}) + \frac{\rho_{22}}{T_{22}} , \\ \phi_{12} & & \dot{\rho}_{12} &= +\frac{1}{2i}\phi_{12}G_P(t)(\rho_{22} - \rho_{11}) - \rho_{12} \left(i\delta\omega + \frac{1}{T_{12}} \right) \\ \rho_{22} & & & \end{aligned}$$

- Depopulation

$$\begin{array}{ccc}
 \rho_{22} & & \dot{\rho}_{22} = \dots - \frac{\rho_{22}}{T_{23}} , \\
 \Downarrow T_{23} & & \dot{\rho}_{33} = \dots + \frac{\rho_{22}}{T_{23}} , \\
 \rho_{33} & & \dot{\rho}_{12} = \dots - \frac{\rho_{12}}{2T_{23}} .
 \end{array}$$

- Retardierung

$$\begin{array}{ccc}
 \rho_{22}(t - t_{20}) & & \\
 \Downarrow T_{20} & & \rho_{22}(t) = \rho_{22}(t - T_{20}) \\
 \rho_{22}(t) & &
 \end{array}$$

- Tastpuls-Nachweis

$$\begin{array}{ccc}
 \rho_{11} & \xrightarrow{G_P^2 * G_T^2} & Ion^+ \\
 \rho_{22} & \xrightarrow{G_T^2} & Ion^+
 \end{array}$$

Nachweis einer Spezies mit dem Tastpuls $G_T^2(t)$ oder im Rahmen einer Intensitätskreuzkorrelation $G_P^2(t) * G_T^2(t)$ durch die Faltung von Pump- und Tastpuls.

4.4 Anpassung der Modellparameter

4.4.1 Numerische Integration der optischen Blochgleichungen

Eine Differentialgleichung, die komplexe Größen enthält, lässt sich formal in getrennte Gleichungen für den Realteil und den Imaginärteil zerlegen. Eine solche Zerlegung ist für die Behandlung mit numerischen Algorithmen auf einem Rechner von Vorteil. Die Diagonalelemente des Dichtematrixoperators $\hat{\rho}$ sind entsprechend ihrer Konstruktion stets reell. Die Nebendiagonalelemente lassen sich zerlegen in Real- und Imaginärteil:

$$\dot{\rho}_{22} = +\phi_{12}G_P(t)\text{Im}(\rho_{12}) - \frac{\rho_{22}}{T_{22}} , \quad (4.95)$$

$$\dot{\rho}_{11} = -\phi_{12}G_P(t)\text{Im}(\rho_{12}) + \frac{\rho_{22}}{T_{22}} , \quad (4.96)$$

$$\text{Im}(\dot{\rho}_{12}) = -\frac{1}{2}\phi_{12}G_P(t)(\rho_{22} - \rho_{11}) - \text{Re}(\rho_{12})\delta\omega - \text{Im}(\rho_{12})\left(\frac{1}{T_{12}}\right) , \quad (4.97)$$

$$\text{Re}(\dot{\rho}_{12}) = -\text{Re}(\rho_{12})\left(\frac{1}{T_{12}}\right) + \text{Im}(\rho_{12})\delta\omega . \quad (4.98)$$

Im Falle einer Resonanz $\delta\omega = 0$ werden Realteil und Imaginärteil des Kohärenzterms entkoppelt und der Realteil braucht nicht weiter betrachtet zu werden. Je nach Modell werden die optischen Blochgleichungen mit Differentialgleichungen für die Faltung mit dem Tastpuls oder einer Kreuzkorrelation sowie um weitere Ratengleichungen für Depopulationen ergänzt bzw. für eine Retardierung adaptiert.

Für ein solches Differentialgleichungssystem ist es in der Regel nicht möglich, geschlossene, analytische Lösungen zu finden. Deshalb wird es mit gegebenen Anfangsbedingungen

numerisch evaluiert und es werden approximierende Zeitreihen für die $\rho_{ij}(t)$ berechnet. Das Verfahren wird anhand eines einfachen Beispiels erläutert.

Gegeben sei eine Differentialgleichung 1. Ordnung mit der Randbedingung $y(t_0) = y_0$:

$$\dot{y}(t) = f(y(t), t) \quad . \quad (4.99)$$

Die einfachste numerische Integrationsmethode, um eine Näherung für die Funktion $y(t)$ zu erhalten, ist das Euler-Verfahren, das von einem gegebenen Zeitpunkt t linear auf den nächsten Zeitpunkt $t + h$ extrapoliert:

$$y(t + h) = y(t) + hf(y(t), t) \quad . \quad (4.100)$$

Die Schrittweite des Verfahrens ist h und der Fehler liegt in der Größenordnung $O(h^2)$. Wesentlich genauer ist das Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung, das mehrere einzelne „Eulerschritte“ geeignet mittelt. Deshalb ist der Fehler dieses Verfahrens in der Ordnung $O(h^5)$. Dies ist noch nicht hinreichend für eine ausreichende Genauigkeit der numerischen Integration. Sie wird erst durch eine adaptive Schrittweitenkontrolle nach der *Cash-Karp-Methode* erreicht, die die Schrittweite h entsprechend anpaßt, um eine vorgegebene Genauigkeit zu erzielen. Der Fehler des erweiterten Verfahrens liegt in der Größenordnung $O(h^6)$. Die verwendeten FORTRAN-77-Routinen sind den *Numerical Recipes, 2nd ed.* entnommen [74].

Der zweite wesentliche Bestandteil der Auswertung ist der nichtlineare *Least-Squares-Fit*-Algorithmus nach Marquart und Levenberg zur Bestimmung der Parameter des Differentialgleichungssystems. Beide Verfahren werden in einem eigens dafür entwickelten Programm integriert, so daß für jeden Evaluierungsschritt in der *Least-Squares-Fit*-Routine für jede Position t_2 des Tastpulses eine numerische Integration der optischen Blochgleichungen mit gegebenen Parameterwerten durchgeführt wird. Die gemessene Transiente besteht aus Wertepaaren $(t_2^{(i)}, y^{(i)})$, wobei $t_2^{(i)}$ die Position des Tastpulses angibt. Der Integrationsbereich erstreckt sich über einen vorgegebenen Zeitraum, der den Zeitbereich der Transiente einschließt und darüber hinaus geht, damit der Tastpuls am Anfang und am Ende der Transienten nicht abgeschnitten wird. In die zu berechnende *Fit*-Funktion gehen nur mit dem Tastpuls gefaltete Besetzungsdichten oder Intensitätskreuzkorrelationen ein, deren Zahlenwerte sich bei festgesetzter Tastpulsposition als Endwert der numerischen Integration ergeben. Anhand der transienten Dynamik von Toluol wird in Unterkapitel 5.4 das Verfahren der Modellbildung und die Bestimmung der Modellparameter im Detail dargestellt.

Für die Aussagefähigkeit eines Modells ist die Zulässigkeit der Näherungen und die Qualität der experimentell gewonnenen Transienten entscheidend. Die Qualität der Transienten schließt nicht nur das Signal-Rausch-Verhältnis, sondern auch den Informationsgehalt ein. Die Transienten mehrerer Ionenfragmente, die aus demselben dynamischen Prozeß resultieren und unterschiedliche zeitliche Verläufe zeigen, haben einen höheren Informationsgehalt als eine einzelne Intensitätskreuzkorrelation. Erstrebenswert ist es, möglichst viel an experimentellen Informationen mit einem möglichst einfachen Modell zu erklären.

In der Regel wird es jedoch nicht möglich sein, im objektiven Sinn die vollständige Information über einen realen, molekularen Vorgang auf experimentelle Weise zu erhalten. Aus diesem Grund können auch qualitativ unterschiedliche Modelle das gleiche Experiment erklären. Je nach Komplexität und der Anzahl korrelierter Parameter eines Modells ist eine gefundene optimale Anpassung nicht notwendigerweise das globale Minimum, sondern nur ein lokales. Insofern müssen nicht nur das verwendete Modell, sondern auch die damit bestimmten Parameter einer Plausibilitätsprüfung unterzogen werden. Dabei helfen zusätzliche, unabhängige Informationen, die aus anderen experimentellen Untersuchungen oder theoretischen Berechnungen gewonnen wurden. Diese Problematik wird gegebenenfalls in den entsprechenden Kapiteln der untersuchten Systeme diskutiert.

Kapitel 5

Butadien

5.1 Einleitung

Polyene sind eine Stoffklasse von großem praktischen und theoretischen Interesse, das daher rührt, daß konjugierte Ketten in Chemie und Biologie Bestandteil vieler wichtiger Verbindungen sind. So ist z.B. das Retinal, dessen Grundgerüst einem Polyen mit 11 Doppelbindungen entspricht, das für den Sehvorgang entscheidende Molekül [75]. 1,3-Butadien (C_4H_6) ist der kürzeste Vertreter der Polyene mit der Strukturformel $CH_2=CH-CH=CH_2$. Es tritt in in zwei isomeren Formen auf, wobei die planare *trans*-Form die stabilere ist. Der elektronische Grundzustand von *trans*-Butadien besitzt die Symmetrie C_{2h} mit der irreduziblen Darstellung 1^1A_g . Bei Raumtemperatur und darunter kann die *cis*-Form vernachlässigt werden. Sie absorbiert außerdem kürzerwellig als die *trans*-Form, so daß im langwelligen Bereich keine Gefahr unerwünschter Einflüsse der *cis*-Form besteht. Butadien ist heute mit *ab initio*-Quantenchemie-Methoden auf hohem Niveau behandelbar.

Die Photophysik der *all-trans*-Polyene wird durch die beiden niedrigsten elektronisch angeregten Zustände 1^1B_u und 2^1A_g bestimmt, deren energetische Lage zueinander von verschiedenen Faktoren abhängt. Diese sind die Länge des Polyens, mögliche Substituenten, Lösungsmiteleinflüsse und Temperatur. Eine Übersicht über den aktuellen Stand experimenteller und theoretischer Ergebnisse zu den elektronischen Spektren kleiner Polyene findet sich in [76]. Gerade beim Butadien gestaltet sich die genaue Bestimmung der Termwerte der elektronisch angeregten Zustände 1^1B_u und 2^1A_g sowohl experimentell als auch quantentheoretisch als schwierig. Der optisch erlaubte 1^1B_u -Zustand ist spektroskopisch gut faßbar, aber seine theoretische Berechnung ist schwieriger als die des dipolverbotenen 2^1A_g -Zustands, der vom Grundzustand aus mit optischer Einphotonenanregung nicht erreicht werden kann. Die theoretische Berechnung der Eigenschaften des kovalenten 2^1A_g -Zustands liefert relativ genaue Ergebnisse [77, 78].

Die beiden elektronischen Zustände liegen energetisch eng benachbart. Durch vibronische Kopplung mit Moden von b_u -Symmetrie kommt es zu einer konischen Durchschneidung der beiden Potentialflächen. Dabei handelt es sich um eine energetische Entartung bei einer bestimmten Kerngeometrie, die nicht aus Symmetriegründen oder mangelnder Anzahl an Freiheitsgraden verboten ist, bzw. vermieden wird. An einer konischen Durchschneidung sind mindestens zwei Koordinaten beteiligt, ansonsten würde es zu einer vermiedenen Kreuzung kommen [20, 79, 80]. Die reale Kreuzung ermöglicht einen nichtadiabatischen Populationstransfer, der, durch effizientes IVR¹ unterstützt, eine strahlungslose Relaxation der elektronischen An-

¹ *Internal Vibrational Energy Redistribution* bezeichnet Energieumverteilungsprozesse innerhalb eines Moleküls, das in einem Vibrationsfreiheitsgrad angeregt worden ist. In der Regel bestehen zwischen

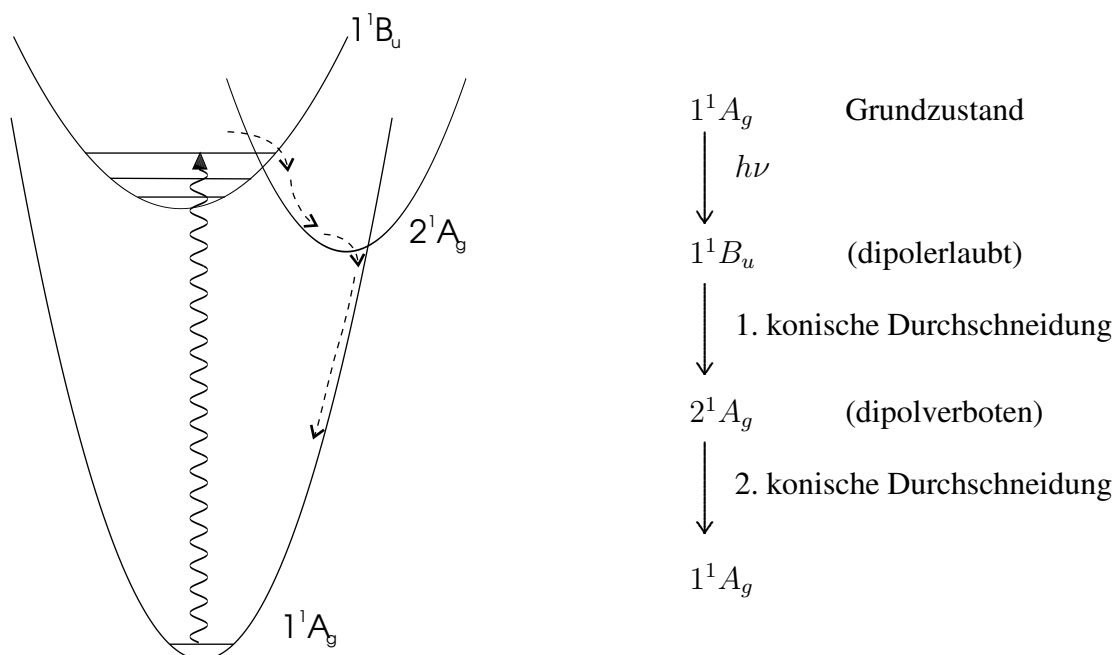


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der konischen Durchschneidungen und des Populationstransfers in den elektronischen Zuständen 1^1A_g , 1^1B_u und 2^1A_g . Die gestrichelten Pfeile symbolisieren die Zustandsänderungen in *trans*-Butadien aufgrund der Übergänge zwischen den adiabatischen elektronischen Potentialflächen und der Dissipation der Vibrationsenergie in andere Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls.

regung bis in den Grundzustand erlaubt, da 2^1A_g selbst wieder über eine konische Durchschneidung mit 1^1A_g depopuliert wird (Abb. 5.1). Experimentelle Hinweise auf eine sehr schnelle strahlungslose Depopulation des optisch erlaubten 1^1B_u -Zustands sind das Fehlen von Fluoreszenz [81] und die Linienbreite der vibronischen Banden von ca. 1000 cm^{-1} im Absorptionsspektrum [82] (Abb. 5.2). Da bisher alle Versuche, die Linienbreite der vibronischen Niveaus des im Molekularstrahl präparierten Butadiens zu verringern, gescheitert sind, wird die Linienbreite als homogen angesehen. Sie entspricht einer Lebensdauer von ca. 5 fs^2 .

Die genaue energetische Lage der beiden ersten angeregten Zustände und ihre vibronische Kopplung sind von essentieller Bedeutung für das Verständnis der Photochemie der *all-trans*-Polyene. Die Bedeutung konischer Durchschneidungen und ihr Auftreten in linear konjugierten Polyenen wurde von Fuß et al. [83, 84] experimentell untersucht und die Interpretation für die linearen und zyklischen Mitglieder dieser Verbindungsklasse verallgemeinert. Von K. Malsch [20] wurden quantendynamische Untersuchungen zur Photophysik des Cyclohexadiens durchgeführt. In Abbildung 5.1 sind die relevanten elektronischen Zustände von *trans*-Butadien, die durch die konischen Durchschneidungen betroffen sind, schematisch dargestellt. Nach optischer Anregung in den 1^1B_u -Zustand durchläuft Butadien die angegebene Sequenz von elektronischen Zuständen, wobei die elektronische Anregungsenergie in vibratorische Anregungsenergie umgewandelt wird.

der angeregten Schwingungsmode und anderen Schwingungsmoden Kopplungen, die für den Austausch der Schwingungsenergie verantwortlich sind. Im Grenzfall einer mit einem thermischen Bad gekoppelten Schwingungsmode wird die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Energietransferprozeß in das Bad durch Fermis Goldene Regel beschrieben. Der Energietransferprozeß verläuft in diesem Fall irreversibel, denn in die Goldene Regel geht die Dichte der Zielzustände ein. Aus diesem Grund ist der umgekehrte Vorgang nicht äquivalent.

$$^2 \Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1}$$

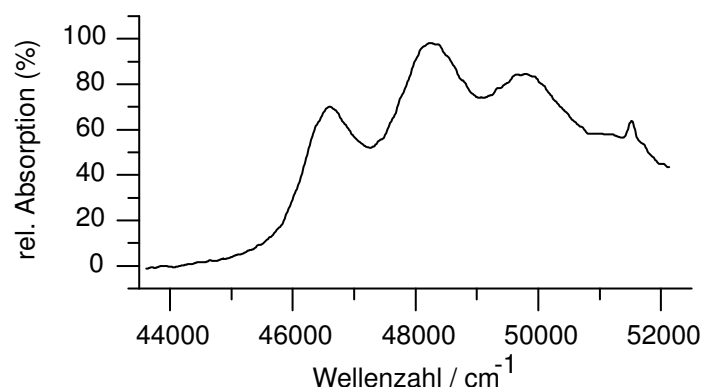


Abbildung 5.2: UV-Absorptionsspektrum von 1,3-*trans*-Butadien, gemessen im Molekularstrahl von Leopold et al. [82]. Die vibronischen Banden liegen bei 216, 210 und 204 nm (46300, 47620, 49020 cm^{-1}) und besitzen eine Linienbreite von ca. 1000 cm^{-1} .

Neuere *ab initio*-Berechnungen der 1^1B_u und 2^1A_g -Potentialflächen von *trans*-Butadien wurden von Krawczyk et al. [77, 78] auf CASSCF/CASPT2-Niveau durchgeführt. Darauf aufbauende quantendynamische Wellenpaket-Propagationsrechnungen können Informationen über die Populationsdynamik im angeregten Zustand liefern [20]. Die Wellenpaketpropagation setzt die Kenntnis eines effektiven Hamiltonoperators voraus, dessen Potentiale wegen der vibronischen Kopplung zweckmäßigerweise in einer diabatischen Darstellung angegeben werden. Durch die energetische Entartung und die Stärke der Kopplung der beiden elektronischen Zustände kommt es zum Zusammenbruch der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung.

Aus der Autokorrelationsfunktion der zeitabhängigen Wellenfunktion des angeregten Zustands ergab sich in den Rechnungen von Krawczyk et al. eine Populationslebensdauer des 1^1B_u von ca. 30 fs. Die zweite konische Durchschneidung des 2^1A_g mit dem 1^1A_g führt zu einer sehr effizienten, strahlungslosen Relaxation in den Grundzustand. Aus diesem Grund tritt keine Wiederbesetzung des 1^1B_u aus dem 2^1A_g auf [85, 86]. Die Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion liefert das theoretische Absorptionsspektrum. Die experimentellen Intensitätsverhältnisse und die Abstände der vibronischen Banden des experimentellen Absorptionsspektrums konnten durch die quantendynamischen Rechnungen gut wiedergegeben werden. Für die Reproduktion der Linienbreite von 5 fs war jedoch die Einführung einer zusätzlichen, phänomenologischen Dämpfungskonstante von 15 fs erforderlich.

Eine mögliche Erklärung für die Notwendigkeit einer zusätzlichen Dämpfungskonstanten ist das Auftreten eines *electronic dephasing* [78]. Dieser Prozeß führt zu einem Verlust der Kohärenz, die aus der optischen Anregung resultiert, ohne den angeregten elektronischen Zustand zu entvölkern. Der Kohärenzverlust wirkt sich ebenso wie die Depopulation auf die Linienbreite des Absorptionsspektrums aus. Die Störung der Kohärenz kann nur intramolekulare Ursachen haben, da innerhalb der kurzen Zeitspanne von 30 fs keine Wechselwirkung mit der Umgebung, z.B. durch Stöße, stattfindet. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Diskrepanz zwischen der theoretischen und experimentellen Linienbreite wäre eine inhomogene Verbreiterung der Absorptionslinien, die — aus welchen Gründen auch immer — im Molekularstrahl nicht reduziert werden konnte. Die direkte Bestimmung der Lebensdauer des 1^1B_u -Zustands soll als unabhängiger Test die Überprüfung der theoretischen Vorhersagen gestatten und Hinweise auf die Ursachen der Linienverbreiterung des Absorptionsspektrums liefern.

5.1.1 Zeitaufgelöste Messungen

Zur gleichen Zeit als die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen durchgeführt wurden, untersuchten Fuß et al. ebenfalls experimentell die ultraschnelle Dynamik von *trans*-Butadien [37]. Die erhaltenen Ergebnisse wurden unabhängig voneinander in kurzem zeitlichen Abstand publiziert [37, 87]. Im Unterschied zu den hier vorgestellten Untersuchungen führten Fuß et al. ihre Messungen bei Raumtemperatur in der Gasphase und nicht in einem Molekularstrahl durch. Deshalb konnten sie die thermische Vibrationsanregung des *trans*-Butadiens nicht reduzieren. Ebenso unterscheiden sich das verwendete Wellenlängenpaar des Pump-Tast-Schemas und die dabei eingesetzten Leistungsdichten.

Fuß et al. regten 1,3-Butadien mit 200 nm-Laserpulsen der Pulslänge 150 fs und einer Leistungsdichte von 10^9 W/cm² an. Mit sehr intensiven 800 nm-Pulsen (110 fs, 10^{13} W/cm²) wurde nach der Anregung die zeitliche Entwicklung des *trans*-Butadiens durch nichtresonante Multiphotonen-Ionisation abgetastet. Neben dem Mutterion $C_4H_6^+$, das den Hauptbestandteil des Massenspektrums bildet, detektierten die Autoren eine Reihe kleinerer Fragmente $C_xH_y^+$. Der Pump-Tast-Prozeß lieferte ein transientes Fragmentationsmuster von *trans*-Butadien, dessen auf einzelnen Ionenfragmenten gemessene Transienten unterschiedliche zeitliche Verläufe zeigen. Mittels der nichtresonanten Multiphotonen-Ionisation an Xenon konnten der Zeitnullpunkt und die Zeitauflösung des Experiments bestimmt werden. Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden mit den am Molekularstrahl gewonnenen Resultaten verglichen.

Fuß et al. führen die unterschiedlichen Zeitkonstanten der beobachteten Transienten der einzelnen Massen auf eine Fragmentation im ionisierten *trans*-Butadien $C_4H_6^+$ zurück, die vom Fortgang der Dynamik im neutralen C_4H_6 beeinflusst wird. Der primär angeregte 1^1B_u -Zustand relaxiert strahlungslos über IVR-Prozesse und die konischen Durchschneidungen bis in den Grundzustand. Je weiter diese Relaxation fortgeschritten ist, um so größer ist der Anteil der elektronischen Anregungsenergie von 6.2 eV, der in Vibrationsmoden des Moleküls überführt wurde. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip wird bei der vertikalen Tastpulsionisation diese Vibrationsenergie in das Mutterion transferiert, das nun auf einer Zeitskala im Nanosekundenbereich fragmentiert. Je weiter die Relaxation im neutralen *trans*-Butadien fortgeschritten ist, um so höher ist die vibratorische Anregungsenergie im Ion und um so kleiner sind die entstehenden Fragmente (siehe auch Abschnitt 2.5). Die Grenzen der Energiefenster auf den Potentialflächen, sowie die tatsächlich ablaufenden Energietransfer- und die damit hervorgerufenen Fragmentationsprozesse können nicht näher präzisiert werden. Allein die Tatsache, daß sich das Fragmentationsmuster ändert, deutet auf eine Änderung im zeitlichen und energetischen Verlauf der molekularen Dynamik hin. Diese Zeitpunkte identifizieren Fuß et al. in einem theoretischen Modell mit sequentiell aufeinanderfolgenden Prozessen, wie der Propagation auf einer Potentialfläche oder dem nichtadiabatischen Populationstransfer durch eine konische Durchschneidung.

5.2 Experiment

In dieser Arbeit wurde die ultraschnelle Dynamik von *trans*-Butadien im Düsenstrahl untersucht. In einem Pump-Tast-Experiment mit den Wellenlängen 204 nm und 408 nm erfolgte der Tastpulsnachweis durch Ionisation und Detektion der Molekülonen in einem Flugzeitmassenspektrometer.

trans-Butadien wurde in einem Einphotonenprozeß mit dem Pumpimpuls 204 nm in eine vibronische Bande des S_1 -Zustands 1^1B_u resonant angeregt. Die Anregungswellenlänge liegt kürzerwellig als der 0-0-Übergang bei 217 nm und kürzerwellig als die vermutete energetische Lage der konischen Durchschneidung. Für das angeregte vibronische Niveau im S_1 -Zustand genügt bereits ein Tastphoton mit 408 nm, um das angeregte *trans*-Butadien zu ionisieren. Die

Masse/[amu]	Ionisationspotential	IP/[eV]	
54	$C_4H_6^+$	9.072 ± 0.007	
	Auftrittspotential	AP/[eV]	andere Produkte
53	$C_4H_5^+$	11.39 ± 0.05	H
51	$C_4H_3^+$	15.5 ± 0.6	
39	$C_3H_3^+$	11.35 ± 0.05	CH ₃
28	$C_2H_4^+$	12.45 ± 0.1	C ₂ H ₂
27	$C_2H_3^+$	15.4 ± 0.3	
26	$C_2H_2^+$	15.9 ± 0.5	

Tabelle 5.1: Ionisations- und Auftrittspotentiale von *trans*-Butadien [88].

relevanten Eigenschaften von *trans*-Butadien sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Durch die [1+1]-Ionisation wird das *trans*-Butadien-Kation mit einer Exzeßenergie von nur 50 meV gebildet, die nicht für eine Fragmentation von $C_4H_6^+$ ausreicht. Mit fortschreitender zeitlicher Entwicklung wird beim Ionisationsvorgang vibratorische Exzeßenergie aus der strahlungslosen Relaxation in das Mutterion transferiert, so daß dieses von einem bestimmten Zeitpunkt an fragmentieren kann. Zu späteren Zeitpunkten ist für die Ionisation eine Mehrphotonenabsorption des Tastpulses notwendig.

Zur *in situ*-Eichung der Zeitskala des verwendeten Wellenlängenpaares wurde Toluol herangezogen, da dessen Pump-Tast-Dynamik sehr gut bekannt ist [59]. Nach Anregung mit dem Pumpuls in den S_2 -Zustand durchläuft Toluol eine interne Konversion in den S_1 -Zustand mit einer Zeitkonstanten $\tau_{IC} \approx 50$ fs. Die anschließende Relaxation aus dem S_1 - in den Grundzustand erfolgt mit einer Zeitkonstanten von 4.3 ps. Bei Toluol wird die Dynamik durch Ionisation des Muttermoleküls mit dem Tastpuls nachgewiesen. Es findet keine Fragmentation des gebildeten Toluol-Kations statt. Mit Kenntnis der Zeitkonstanten von Toluol läßt sich durch Anpassung eines Modells der optischen Blochgleichungen der Zeitnullpunkt bestimmen.

Der experimentelle Aufbau ist in Unterkapitel 3.6 beschrieben. Das Clark-MXR-System (Abb. 3.11) lieferte Pumppulse der Wellenlänge 204 nm (6.08 eV) mit einer Pulsdauer von ca. 150 fs (FWHM), einer Ausgangsenergie von ca. 500 nJ/Puls und einer für das Experiment abgeschwächten Leistungsdichte von 6×10^7 W/cm². Der Tastpuls besaß eine Wellenlänge von 408 nm (3.04 eV), eine Pulsdauer von ebenfalls 150 fs (FWHM), eine Energie von ca. 10 μ J und eine Leistungsdichte von 2×10^{10} W/cm². Die Fokussierung erfolgte mit einer CaF₂-Linse (f=30cm). Die Polarisierungen der beiden Pulse waren parallel zueinander. Als Trägergas wurde Helium verwendet. 1,3-Butadien (99% Reinheit) wurde von SIGMA-ALDRICH bezogen. Die Konzentration des bei Raumtemperatur gasförmigen *trans*-Butadiens betrug ca. 1 %. Eine Druckregulierungsautomatik hielt den Druck des Gasgemisches über die Dauer der Messung auf 1 bar konstant. Die Konzentration von Toluol betrug ca. 0.5% in separaten und 0.1% in gleichzeitigen Messungen mit Butadien. Die Messung von Transienten von reinem *trans*-Butadien ohne Toluolzusatz zeigte, daß keine Mischeffekte auftraten und die Fragmentmassen allein dem *trans*-Butadien zuzuschreiben sind. Die Transienten wurden in aufeinanderfolgenden Messungen mit jeweils 10 Wiederholungen und 80 Einzelmessungen pro Datenpunkt aufgenommen. Mit Schrittweiten von 10, 20 und 100 fs wurden die Transienten in unterschiedlich großen Ausschnitten aufgezeichnet. Nach linearer Skalierung der Ordinate und Mittelung über 8 Messungen enthalten die Datenpunkte im relevanten Bereich in der Regel 5600 Einzelmessungen.

5.3 Messungen

5.3.1 Massenspektrum und Intensitätsabhängigkeit

Abbildung 5.3 zeigt ein Massenspektrum von Butadien, das durch ein Pump-Tast-Ereignis erzeugt wurde. Für dieses Zweifarbensignal sind sowohl Pumpuls als auch Tastpuls notwendig. Die maximale Energie betrug für den Pumpuls $E_P = 500$ nJ und für den Tastpuls $E_T = 10$ μ J. Die Durchmesser der Foki betragen in beiden Fällen ca. 100 μ m, wobei der Fokus ca. 5 cm hinter den Molekularstrahl gelegt wurde. Der Strahldurchmesser am Ort des Molekularstrahls wurde für den Pumpuls mit ca. 200 μ m und für den Tastpuls mit ca. 300 μ m abgeschätzt. Mit Pulsbreiten von $\tau_P = \tau_T = 150$ fs (FWHM) ergaben sich ohne Abschwächung am Ort des Molekularstrahls Leistungsdichten von ca. $I_P = 2 \times 10^9$ W/cm² und $I_T = 2 \times 10^{10}$ W/cm². Der Tastpuls allein war auch bei voller Leistungsdichte nicht in der Lage, Butadien zu ionisieren oder positiv geladene Fragmente von Butadien zu erzeugen. Beim Pumpuls war dies anders: hier zeigte sich das Auftreten nichtlinearer Mehrphotonenprozesse, die zur Ionisierung und Fragmentierung von *trans*-Butadien führten (vgl. Abb. 5.4). Erst unterhalb von 3% der zur Verfügung stehenden Ausgangsenergie wurde das durch den Pumpuls allein verursachte Ionensignal vernachlässigbar klein. Die mit variablen Abschwächern eingestellten, relativen Pulsenergien betragen für das gezeigte Massenspektrum $0.028 \times E_P$ und $1.0 \times E_T$.

Die in dem Massenspektrum 5.3 identifizierbaren Ionen sind in Tabelle 5.2 angegeben. Das Ion $^{13}\text{CC}_3\text{H}_6^+$ mit der Masse 55 amu enthält ein Isotop ^{13}C , welches mit einer natürlichen Häufigkeit von ca. 1 % auftritt. Da jeweils eines der vier C-Atome in *trans*-Butadien ersetzt sein kann, sollte der Signalanteil im Massenspektrum 4 % betragen, was gut mit dem beobachteten Intensitätsverhältnis übereinstimmt (Abb. 5.3).

Die Fragmentation von *trans*-Butadien wurde bereits von Hofstein et al. [89] bei Anregung mit Nanosekundenpulsen beobachtet. In diesem Experiment wurde *trans*-Butadien durch Anregung im VUV-Bereich in einem Rydbergzustand knapp unterhalb der Ionisationsgrenze von 9.072 eV präpariert. Die Rydbergzustände sind in diesem Energiebereich mit einer Lebensdauer von mehreren μ s sehr langlebig. Die erzeugten Rydbergzustände wurden mit einem zweiten Laserpuls mit einer Energie zwischen 2.1 eV und 2.6 eV ionisiert. Die Fragmentation findet bei diesem Experiment im Molekülion C_4H_6^+ statt. Die Gesamtenergie dieser Rydberg-resonanten Ionisation lag mit 11.1 eV bis 11.6 eV im Bereich der Auftrittspotentiale der geladenen Fragmente (Tab. 5.1). Die Auftrittswahrscheinlichkeit der Fragmentionen zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität des zweiten Pulses.

Intensitätsabhängigkeit des Massenspektrums

Mit den in dieser Arbeit verwendeten fs-Pulsen lag das Maximum des Zweifarbensignals bei einer Verzögerung des Tastpulses gegenüber dem Pumpuls im Bereich von 50 fs. An diesem Maximum wurde die Abhängigkeit des Ionensignals von den Pulsenergien untersucht. Die Stärke des Ionensignals Z einer Masse m/z im Massenspektrum ist proportional zu einer Potenz n der Intensitäten I_{pump} und I_{tast} von Pump- und Tastpuls.³

$$Z \sim (I_{\text{pump}}^{n_{\text{pump}}}) (I_{\text{tast}}^{n_{\text{tast}}}) \quad (5.1)$$

Zur Bestimmung von n_{pump} wurde der Tastpuls auf 10% abgeschwächt und die Pumpulsintensität zwischen $0.01 \times I_P$ und $0.06 \times I_P$ variiert. Entsprechend wurde zur Bestimmung von n_{tast} eine Pumpulsintensität von $0.028 \times I_P$ und eine Variation von I_{tast} zwischen $0.1 \times I_T$

³ Die Ionisationsrate eines Multiphotonenprozesses der Ordnung n wird beschrieben durch $R_n = \sigma_n I^n$ mit dem verallgemeinerten Absorptionsquerschnitt σ_n [90].

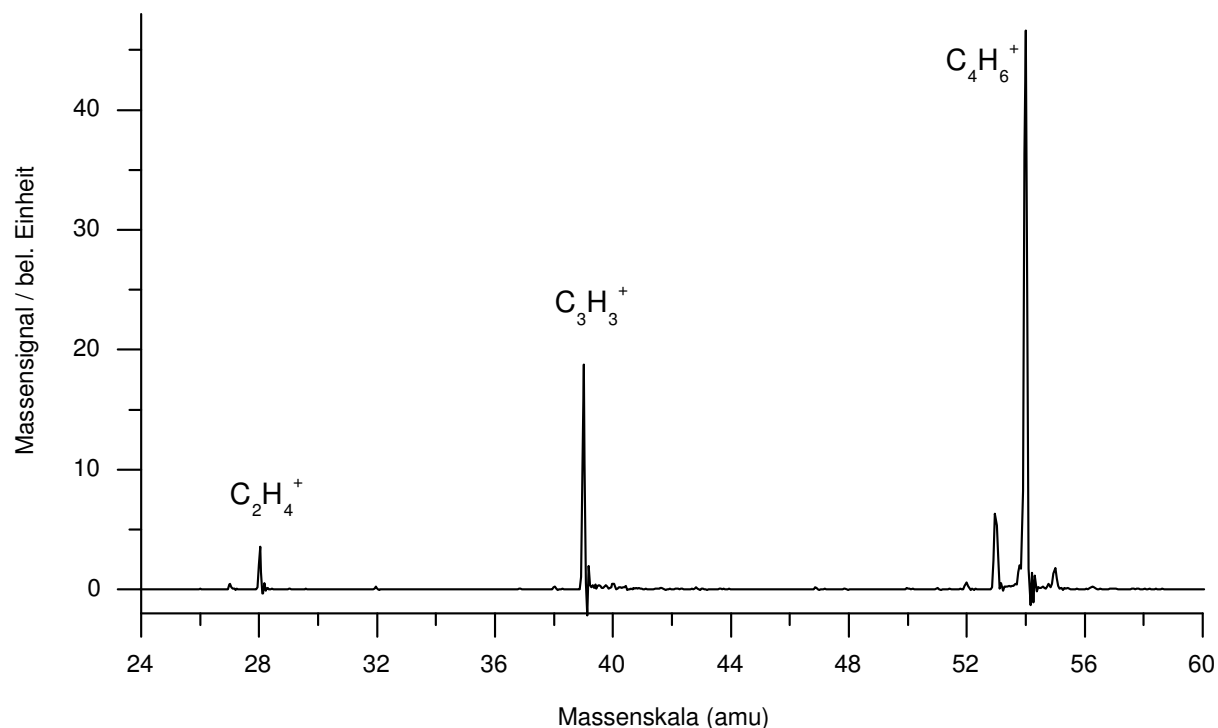


Abbildung 5.3: Zweifarbigen-Massenspektrum von *trans*-Butadien mit den Leistungsdichten $I_P = 6 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ und $I_T = 2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$. Gekennzeichnet sind die Hauptfragmente C_4H_6^+ (54 amu), C_3H_3^+ (39 amu) und C_2H_4^+ (28 amu).

Masse (m/z)	Ion	rel. Häufigkeit in %
27	C_2H_3^+	0.9
28	C_2H_4^+	7.7
39	C_3H_3^+	40.2
52	C_4H_4^+	1.3
53	C_4H_5^+	13.6
54	C_4H_6^+	100
55	$^{13}\text{C}\text{C}_3\text{H}_6^+$	3.9

Tabelle 5.2: Detektierte Massen (m/z), zugeordnete Molekülionen und relative Häufigkeit (%) im Zweifarbigen-Massenspektrum von *trans*-Butadien (Abb. 5.3).

und $1.0 \times I_T$ verwendet. Die erhaltenen Kurven in Abbildung 5.4 wurden durch die Funktion (5.2) angepaßt.

$$Z(I) = aI^n + b \quad (5.2)$$

Die gefundenen Exponenten sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die Annahme einer Modellfunktion entsprechend Gleichung (5.2) setzt voraus, daß sich die Ordnung n nicht mit der Intensität I des Pulses ändert. Der allgemeine Fall für nichtlineare Prozesse ist aber $n = n(I)$. In Abhängigkeit von der Intensität können ab bestimmten Grenzwerten andere Mehrphotonenprozesse auftreten. Bei konkurrierenden Mehrphotonenprozessen steigt die relative Ausbeute von Prozessen höherer Ordnung stärker mit der Intensität an als bei Prozessen niedriger Ordnung. Um die Ordnung n bei gegebener Intensität I bestimmen zu können, darf I nur in einem klei-

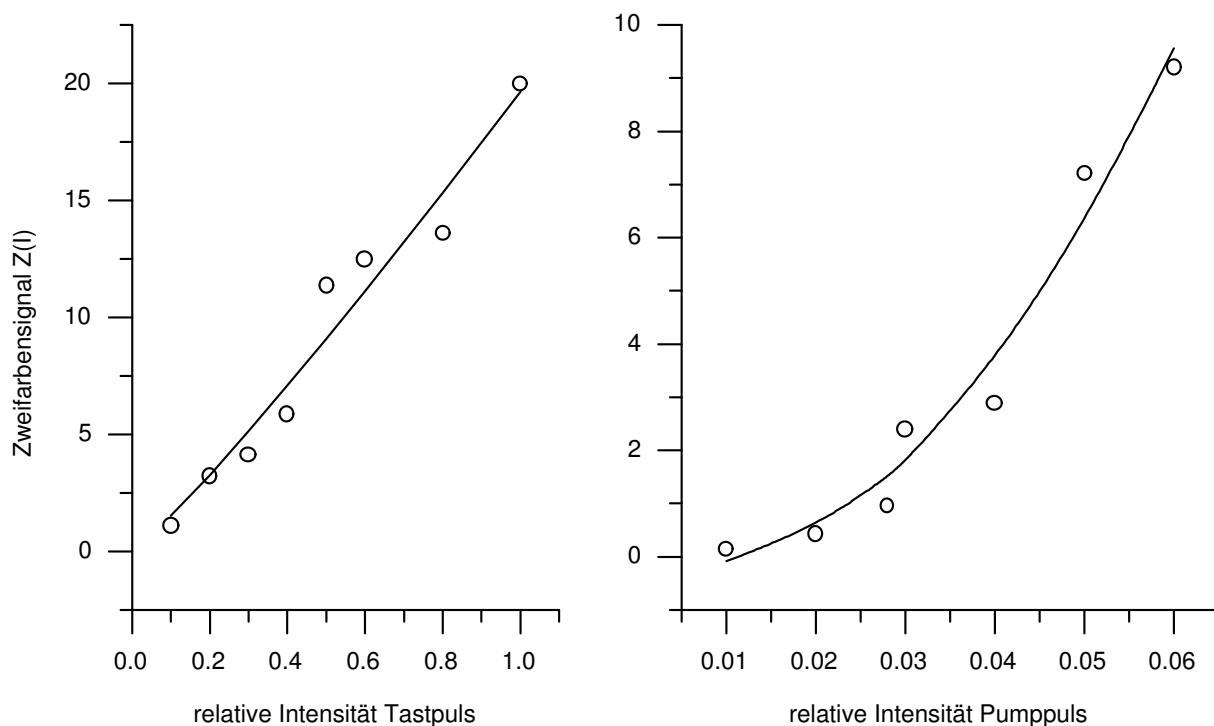


Abbildung 5.4: Beispiel für eine Kurvenanpassung zur Bestimmung der Ordnung der Multiphotonenionisation für das Mutterion $C_4H_6^+$. Tastpuls: $a_{tast} = 19.6 \pm 1.2$, $n_{tast} = 1.1 \pm 0.13$, $b_{tast} = 0.4 \pm 0.3$; Pumpuls: $a_{pump} = 5700 \pm 9000$, $n_{pump} = 2.3 \pm 0.6$, $b_{pump} = -0.3 \pm 0.8$.

Ionensignal (m/z)	n_{tast}	n_{pump}
27	2	3
28	2	6
39	1	3
52	1	6
53	1	2
54	1	2
55	1	2

Tabelle 5.3: Ordnungen n von Pump- und Tastpuls im Zweifarben-Massenspektrum von Butadien. Ausgangsintensitäten $I_P = 2 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ und $I_T = 2 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$.

nen Bereich geändert werden. Dies stellt hohe Ansprüche an den Signalnachweis von $\Delta Z/Z$ bei $\Delta I \ll I$. Aus Tabelle 5.3 ergibt sich, daß für Pumpintensitäten größer $8 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ n_{pump} für alle auftretenden Massen größer als 1 ist. Die Bestimmung des Exponenten ist mit einem Fehler von ± 1 bis ± 3 behaftet. In der Tabelle wurde jeweils der nächstliegende ganzzahlige Wert angegeben. Wegen der nichtlinearen Abhängigkeit des Ionensignals von der Pumpintensität wurde für die weiteren Untersuchungen ein Wert von $0.028 \times I_P$ eingestellt. Mit dieser Pumpintensität erzeugte der Pumpuls allein nur noch ein minimales Ionensignal. Die Ordnung von n_{tast} ist wesentlich besser zu ermitteln. Für die Fragmente $C_2H_3^+$ (27 amu) und $C_2H_4^+$ (28 amu) gilt $n_{tast} = 2$ und für alle anderen Massen $n_{tast} = 1$.

5.3.2 Transienten

Die Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 zeigen die gemessene Pump-Tast-Dynamik, wobei die kleinste gewählte Schrittweite im Bereich der Maxima 10 fs beträgt.⁴ Die Größe des Ionensignals ist auf das Intervall [0,1] skaliert, um die Transienten der einzelnen Massen miteinander vergleichen zu können. In Abbildung 5.5 sind die Transienten des Mutterions $C_4H_6^+$ (Masse 54 amu) und der Fragmentionen $C_3H_3^+$ (39 amu) und $C_2H_4^+$ (28 amu), zusammen mit der für Toluol beobachteten Transiente, dargestellt. In Abbildung 5.6 und 5.7 sind die Transienten der Fragmentionen $C_2H_3^+$ (27 amu) und $C_2H_4^+$ (28 amu) bzw. der Fragmentionen $C_4H_4^+$ (52 amu), $C_4H_5^+$ (53 amu), $C_4H_6^+$ (54 amu) und $^{13}CC_3H_4^+$ (55 amu) gegenübergestellt. Die Transienten von $C_4H_5^+$ und $C_2H_4^+$ fallen nicht wieder auf Null ab, sondern zeigen bei Verzögerungszeiten von bis zu 3 ps ein deutlich erkennbares Plateau. Auch bei $C_2H_3^+$ ist ein solches Plateau angedeutet, jedoch ist hier wegen der geringen Signalintensität das Signal-Rausch-Verhältnis sehr schlecht.

⁴ Messungen mit einer Schrittweite von 5 fs, die ebenfalls durchgeführt wurden, brachten keine Verbesserung des Signals, da mit der hohen Anzahl der Datenpunkte die Meßdauer zu lang geworden war.

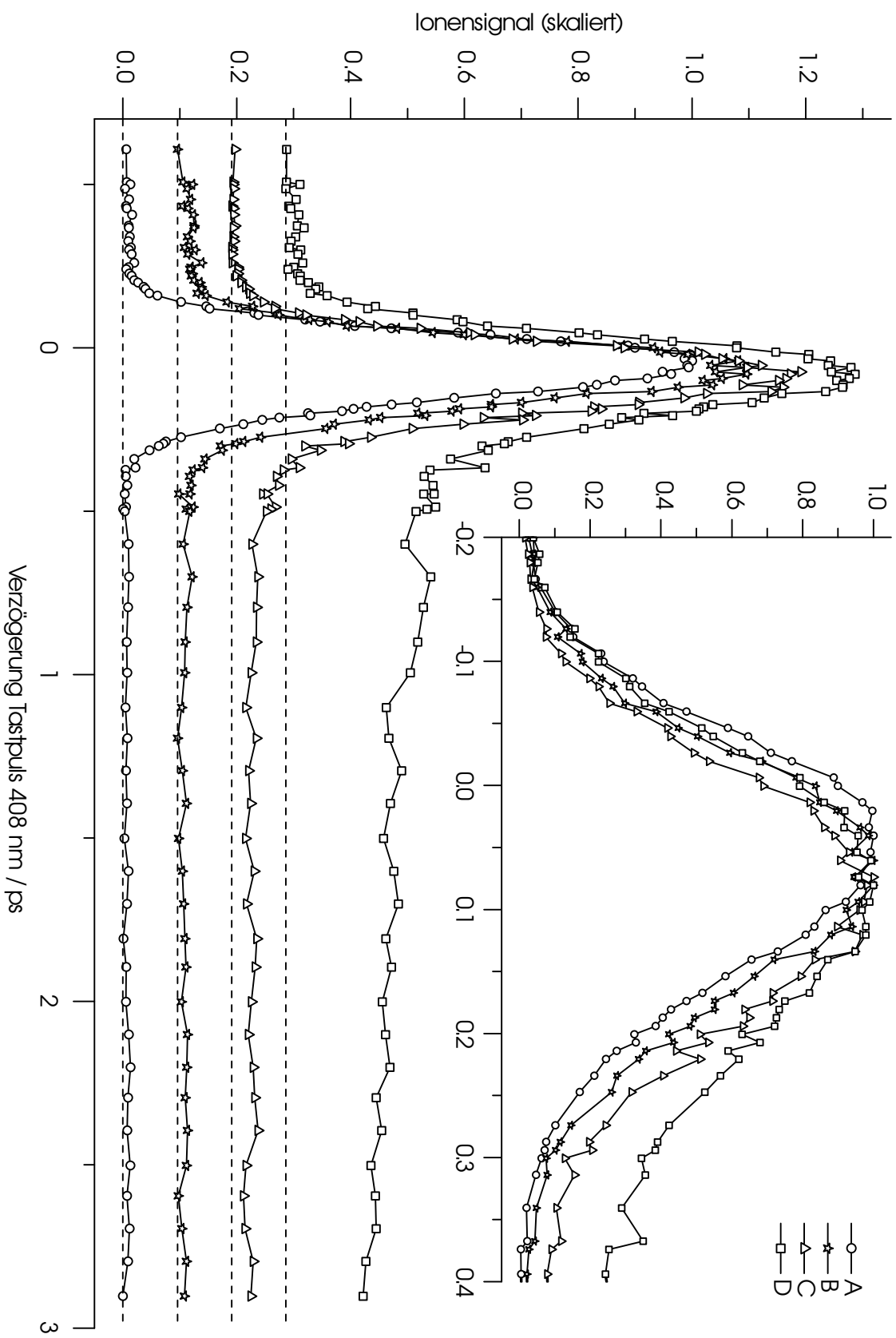


Abbildung 5.5: Transienten der Hauptfragmente von *trans*-Butadien und Toluol: (A) $C_4H_6^+$ (Masse 54 amu), (B) $C_3H_3^+$ (Masse 39 amu), (C) $C_2H_4^+$ (Masse 28 amu), (D) $C_7H_8^+$ (Masse 92 amu). Die gestrichelte Linie markiert die jeweilige Nulllinie.

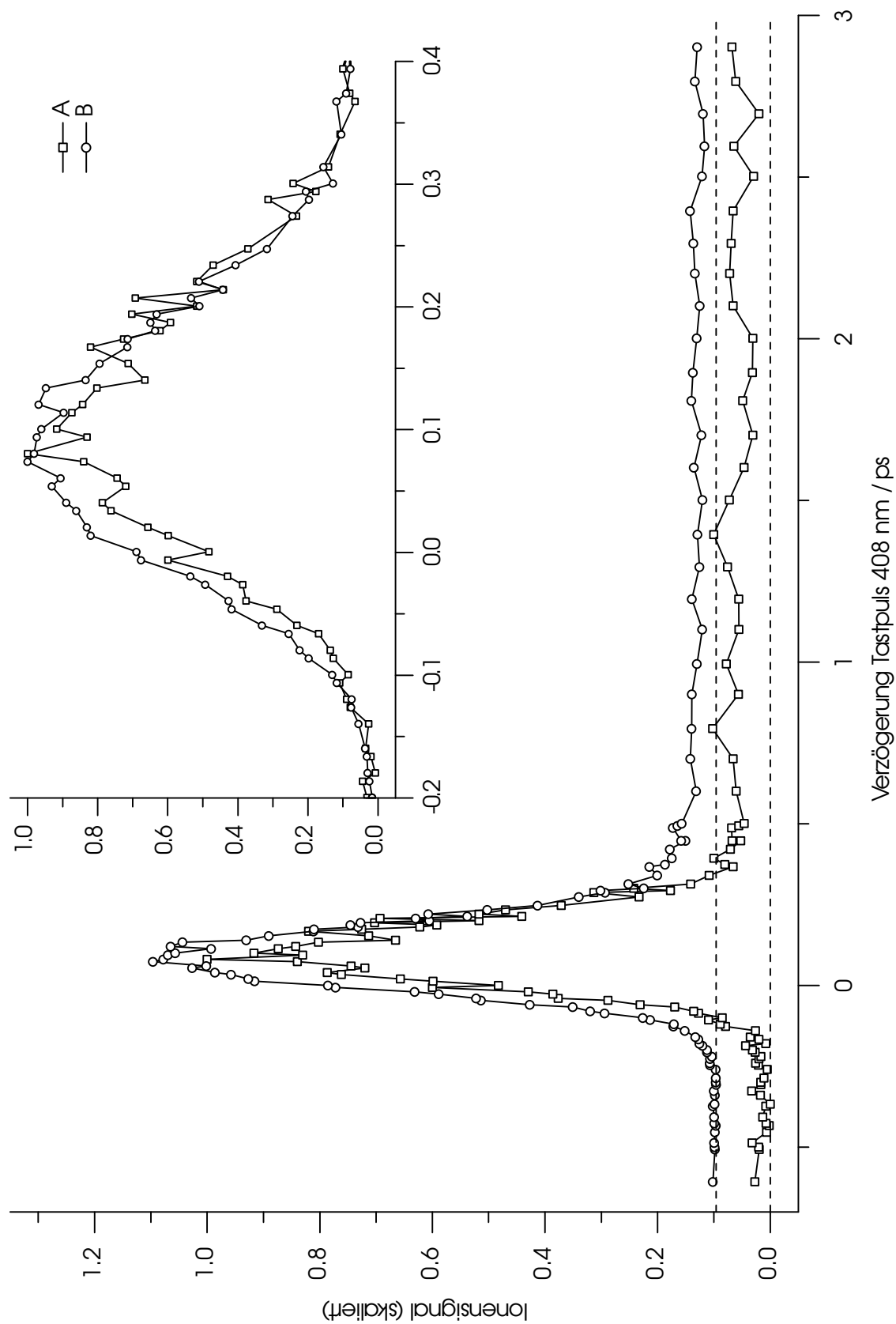


Abbildung 5.6: Transienten der C_2H_y -Fragmente von *trans*-Butadien: (A) $C_2H_3^+$ (Masse 27 amu), (B) $C_2H_4^+$ (Masse 28 amu). Die gestrichelte Linie markiert die jeweilige Nulllinie.

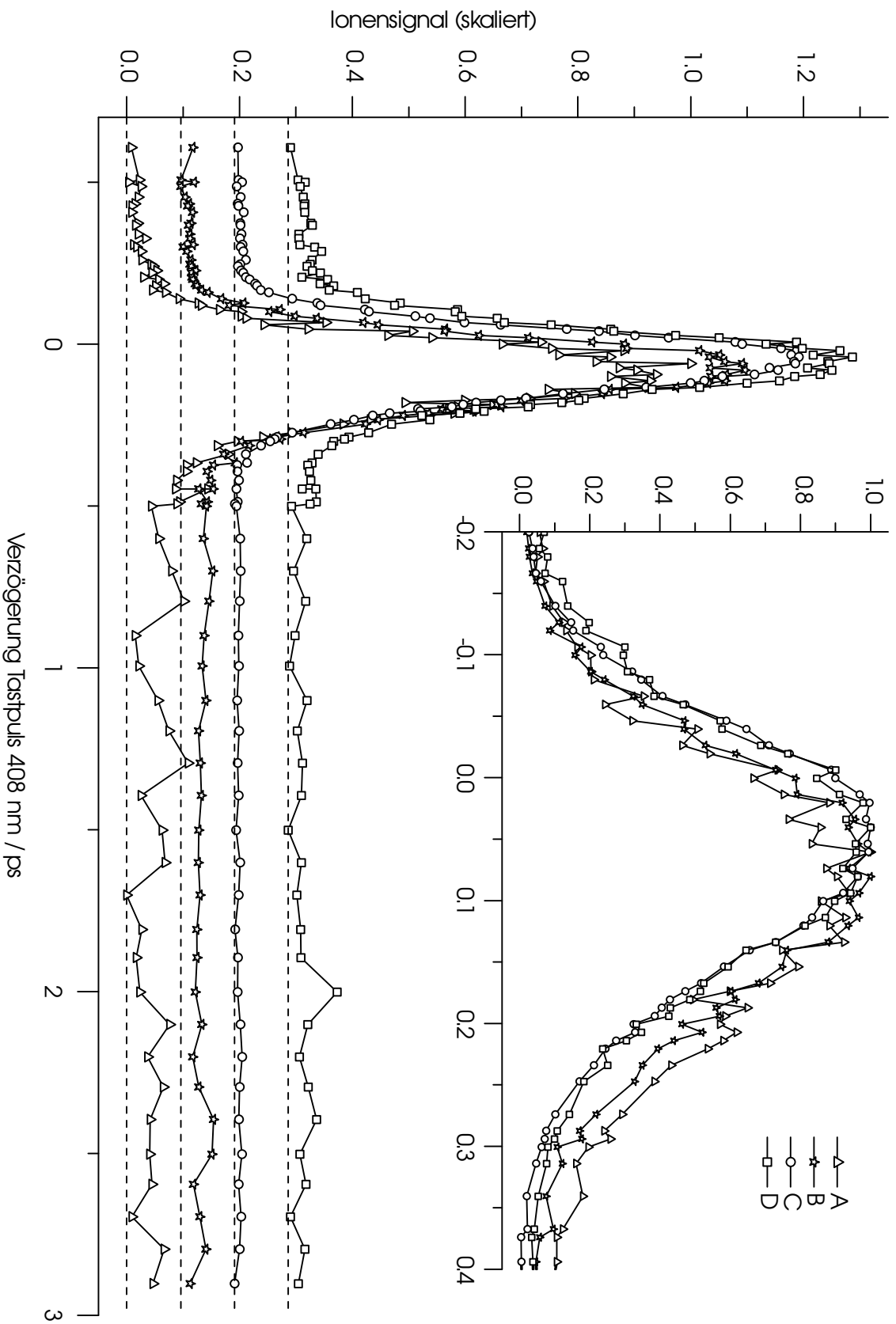


Abbildung 5.7: Transienten der C_4H_y -Fragmente von *trans*-Butadien: (A) $C_4H_4^+$ (Masse 52 amu), (B) $C_4H_5^+$ (Masse 53 amu), (C) $C_4H_6^+$ (Masse 54 amu), (D) $^{13}C_3H_6^+$ (Masse 55 amu). Die gestrichelte Linie markiert die jeweilige Nulllinie.

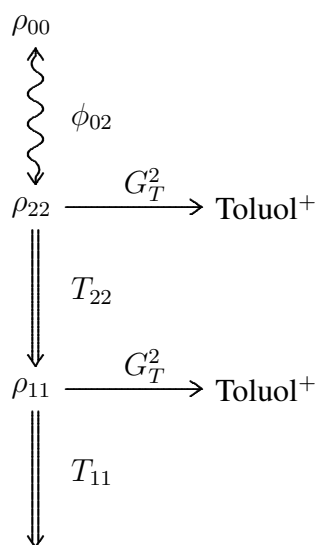


Abbildung 5.8: Diagrammatische Darstellung der optischen Blochgleichungen für die Anregung von Toluol in den S_2 -Zustand.

5.4 Auswertung Toluol

Nach Anregung von Toluol durch den Pumpuls in den S_2 -Zustand führt die interne Konversion hauptsächlich zu einer Depopulation in den Grundzustand S_0 . Zu einem kleinen Teil führt die interne Konversion aber auch in den S_1 -Zustand, der eine wesentlich längere Lebensdauer als der S_2 -Zustand aufweist [59]. Dementsprechend sind zur Beschreibung der Dynamik neben dem Grundzustand S_0 mit der Besetzungsdichte ρ_{00} die elektronisch angeregten Zustände S_1 und S_2 mit den Besetzungsdichten ρ_{11} und ρ_{22} zu berücksichtigen.

Das transiente Ionensignal $I(t_2)$, gemessen in Abhängigkeit von der Position t_2 des Tastpulses, setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Bei kurzen Verzögerungszeiten erfolgt die Ionisation durch den Tastpuls im wesentlichen aus dem S_2 -Zustand, der mit der Zeitkonstanten T_{22} depopuliert wird. Bei größeren Verzögerungszeiten erfolgt die Ionisation nur noch aus dem S_1 -Zustand, der mit der Zeitkonstanten T_{11} depopuliert wird. Die Zeitkonstante der Besetzung von S_1 ist mit der Zeitkonstanten T_{22} der Depopulation von S_2 identisch. Wie in Abschnitt 4.3.3 ausgeführt, gilt dies unabhängig vom Verzweigungsverhältnis $S_2 \rightarrow S_0$ zu $S_2 \rightarrow S_1$. Aus diesem Grund kann der Vorgang $S_2 \rightarrow S_0$ bei der Auswertung vernachlässigt werden. Seine Untersuchung würde außerdem die experimentelle Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Besetzungsdichte des Grundzustandes erfordern, was aus folgenden Gründen schwierig ist. Einerseits wird der Grundzustand nicht wesentlich depopuliert, da es sonst zu einer unerwünschten Sättigung der Anregung kommen würde. Bei den in diesem Experiment eingesetzten Pump- und Tastpuls findet keine Entvölkerung des Grundzustandes statt, so daß die Depopulation des S_2 -Zustands nur einen kleinen Beitrag zur Besetzungsdichte $\rho_{00}(t)$ liefert. Andererseits würde die Ionisation aus dem Grundzustand zu einem unerwünschten Einfarben-Ionensignal des Tastpulses führen.

In Abbildung 5.4 ist das Diagramm zu dem Differentialgleichungssystem (5.3 - 5.8) dargestellt. t_1 bezeichnet die Position des Pumpulses und damit den Zeitnullpunkt. t_2 bezeichnet die Position des Tastpulses. τ_P und τ_T bezeichnen die Laserpulsbreiten von Pump- und Tastpuls. G_P und G_T sind die Einhüllenden des \vec{E} -Feldes von Pump- und Tastpuls, für die eine Gaußfunktion angenommen wird. ϕ_{02} ist die Rabi-Frequenz des durch den Pumpuls induzierten Übergangs $S_2 \rightarrow S_0$.

$$\dot{\rho}_{22} = +\phi_{02}G_P((t-t_1)/\tau_P)\text{Im}(\rho_{02}) - \frac{\rho_{22}}{T_{22}} \quad (5.3)$$

$$\dot{\rho}_{00} = -\phi_{02}G_P((t-t_1)/\tau_P)\text{Im}(\rho_{02}) \quad (5.4)$$

$$\text{Im}(\dot{\rho}_{02}) = -\frac{1}{2} \left(\phi_{02}G_P((t-t_1)/\tau_P) (\rho_{22} - \rho_{00}) + \text{Im}(\rho_{02}) \left(\frac{1}{T_{22}} \right) \right) \quad (5.5)$$

$$\dot{\rho}_{11} = +\frac{\rho_{22}}{T_{22}} - \frac{\rho_{11}}{T_{11}} \quad (5.6)$$

Die Werte der Zeitkonstanten T_{11} und T_{22} sind aus den Messungen von Farmanara et al. [59] bekannt (Tab. 5.4). Die Pulsbreiten von Pump- und Tastpuls betragen bei den hier durchgeführten Messungen je 150 fs. Mit den Integrationsgrenzen $t_a = \min(t_2) - 5\tau_T$ und $t_b = \max(t_2) + 5\tau_T$, innerhalb derer alle Differentialgleichungen des Systems integriert werden, ergeben sich für die Faltungen:

$$\dot{f}_{22}(t, t_2) = \rho_{22}(t)G_T^2((t-t_2)/\tau_T) \rightarrow F_{22}(t_2) = \int_{t_a}^{t_b} \dot{f}_{22}(t_2, t) dt \quad , \quad (5.7)$$

$$\dot{f}_{11}(t, t_2) = \rho_{11}(t)G_T^2((t-t_2)/\tau_T) \rightarrow F_{11}(t_2) = \int_{t_a}^{t_b} \dot{f}_{11}(t_2, t) dt \quad . \quad (5.8)$$

Die Gleichungen (5.3) bis (5.8) werden geschlossen integriert mit den Anfangsbedingungen: (5.10-5.14).

$$\rho_{00}(t_a) = 1 \quad , \quad (5.9)$$

$$\rho_{22}(t_a) = 0 \quad , \quad (5.10)$$

$$\rho_{02}(t_a) = 0 \quad , \quad (5.11)$$

$$\rho_{11}(t_a) = 0 \quad , \quad (5.12)$$

$$f_{22}(t_a) = 0 \quad , \quad (5.13)$$

$$f_{11}(t_a) = 0 \quad . \quad (5.14)$$

Zur Bestimmung des Zeitnullpunkts wird das Ergebnis der Integration an die gemessene Dynamik angepaßt (Abb. 5.9). Neben dem Parameter t_1 sind noch die relativen Signaleffizienzen m_{11} und m_{22} in den beiden Kanälen, die zu Toluol⁺ führen, unbekannt. m_{11} und m_{22} sind vom Franck-Condon-Faktor und der notwendigen, vertikalen Ionisierungsenergie abhängig. Diese können für m_{11} und m_{22} unterschiedlich sein. In m_{11} geht auch der Verzweigungsanteil der Depopulation von S_2 nach S_1 ein. m_b berücksichtigt einen möglichen konstanten Untergrund. Die Anpassungsfunktion für den *Least-Squares-Fit* lautet somit:

$$Y(t_2) = m_{11}F_{11}(t_2) + m_{22}F_{22}(t_2) + m_b \quad . \quad (5.15)$$

Die Anpassung ergibt für t_1 den Wert 97.10 ± 0.01 ps, mit dem die Zeitachse aller gemessenen Transienten geeicht wird. Die Lebensdauer T_{22} des S_2 -Zustands ist der entscheidende Parameter zur Bestimmung des Zeitnullpunkts t_1 . Der angegebene Fehler für t_1 folgt fast ausschließlich aus der Genauigkeit von ± 10 fs mit der T_{22} in [59] bestimmt werden konnte. Der Beitrag zum Fehler des Zeitnullpunkts t_1 , der aus der Anpassung resultiert, ist deutlich geringer (<1 fs).

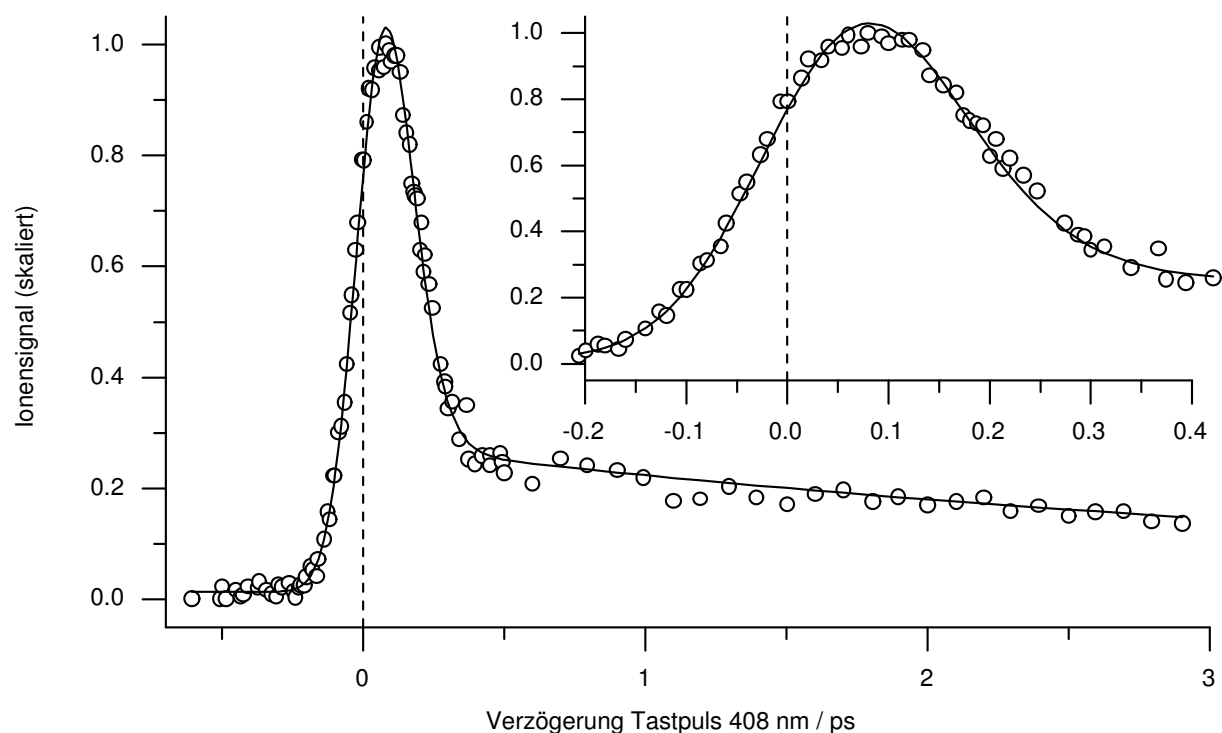


Abbildung 5.9: Anpassung der gemessenen Toluol⁺-Transiente an die optischen Blochgleichungen (5.3-5.8) zur Bestimmung des Zeitnullpunkts (vertikale Linie).

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{02}	0.15 ps^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben) [59]
T_{22}	$0.05 \pm 0.01 \text{ ps}$	Interne Konversion aus S_2 (gegeben) [59]
T_{11}	4.3 ps	Zerfallskonstante von S_1 (gegeben) [59]
τ_P	0.150 ps	Pulsbreite (FWHM) Pumpimpuls (gegeben)
τ_T	0.150 ps	Pulsbreite (FWHM) Tastpuls (gegeben)
t_1	$0.0 \pm 0.01 \text{ ps}$	Zeitnullpunkt (geeicht)

Tabelle 5.4: Parameter der Anpassung an die Toluol⁺-Transiente in Abbildung 5.9.

5.5 Auswertung *trans*-Butadien

Die Auswertung der in den Abbildungen 5.5, 5.6 und 5.7 gezeigten Ionen transienten erfolgt nach einem erweiterten Modell, basierend auf dem Auswertungsmodell von Toluol. Ein erster Vergleich der Ionen transienten von Butadien und von Toluol legt die Verwendung mehrerer Zeitkonstanten und Zwischenzustände nahe, um die zeitliche Dynamik aller Ionen transienten von Butadien in einem einheitlichen Gesamtbild beschreiben zu können. Das sogenannte „sequentielle Modell“, das im folgenden schrittweise entwickelt wird, liefert mit nur wenigen Zeitkonstanten eine solche konsistente Gesamtanpassung aller Ionen transienten von Butadien.

Je nach Erfordernis werden zur optimalen Anpassung der Transienten des Mutterions und der Fragmente Erweiterungen der optischen Blochgleichungen oder zusätzliche Zeitkonstanten in der sequentiellen Dynamik hinzugenommen. Die Bestimmung der einzelnen Zeitkonstanten erfolgt jeweils schrittweise anhand der Transienten der Hauptionenfragmente C_4H_6^+ (54 amu), C_3H_3^+ (39 amu) und C_2H_4^+ (28 amu). Aus der Anpassung der Transiente von C_4H_6^+ , die das beste Signal-Rausch-Verhältnis besitzt, ergibt sich eine erste Zeitkonstante, die dann als vorge-

gebener Wert in die Anpassung der anderen Ionen transienten eingeht. Entsprechendes gilt für die aus den folgenden Ionen transienten ermittelten weiteren Zeitkonstanten.

Die Anpassung der Transiente des Mutterions erfordert die Berücksichtigung einer Intensitätskreuzkorrelation am Zeitnullpunkt, da im Überlappbereich von Pump- und Tastpuls eine Zweifarben-Multiphotonen-Ionisation möglich ist, bei der keine effektive Besetzung des 1^1B_u -Zustands stattfindet. Anstatt einer resonanten [1+1]-Pump-Tast-Ionisation ist auch eine nicht-resonante [1+1]-Tast-Pump-Ionisation möglich, bei der „zuerst“ das Tastpuls-Photon und „anschließend“ das Pumpuls-Photon absorbiert wird. In der Realität werden beide Photonen im Rahmen der Lebensdauer des virtuellen Zwischenniveaus bei 3.04 eV von ca. 1 fs gleichzeitig absorbiert. Die nichtresonante Ionisation ist wesentlich ineffizienter als der resonante Vorgang. Auch bei anderen Ionen transienten von Butadien tritt die Kreuzkorrelation mit unterschiedlicher Gewichtung in Erscheinung. Einige Transienten weisen außerdem ein zeitlich stabiles Plateau bei späteren Tastpuls-Verzögerungszeiten auf, das durch einen zeitlich stabilen Endzustand modelliert wird. Bei der Anpassung der Transiente von $C_4H_6^+$ besteht die Möglichkeit, eine reine *dephasing*-Zeitkonstante, die durch die Linienbreite des Absorptionsspektrums von Butadien (Abb. 5.2) nahegelegt wird, in das Auswertungsmodell zu integrieren.

Die Laserpulsbreiten τ_P , τ_T und der mittels Toluol bestimmte Zeitnullpunkt t_1 werden für die Auswertung als bekannt vorausgesetzt, da sie bereits extern bestimmt wurden. In die Rabifrequenz ϕ_{12} (4.46) gehen das Übergangsdipolmoment μ_{12} und die elektrische Feldstärke \vec{E}_0 ein. Über den Zusammenhang (4.53) läßt sich das Übergangsdipolmoment berechnen. Der molare dekadische Extinktionskoeffizient von *trans*-Butadien hat bei 204 nm einen Wert von [91]:

$$\epsilon'(1.47 \times 10^{15} \text{ Hz}) = 16000 \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}} \quad . \quad (5.16)$$

Als Breite der vibronischen Bande wird die von Leopold et al. [82] bestimmte Linienbreite von $1000 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2.88 \times 10^{13} \text{ Hz}$ angenommen. Damit erhält man die Abschätzung $\mathcal{A} = \epsilon'(1.47 \times 10^{15} \text{ Hz}) \cdot 2.88 \times 10^{13} \text{ Hz}$, und für das Übergangsdipolmoment:

$$|\mu_{12}| = 1.79 \times 10^{-29} \text{ Coulomb} \times \text{Meter} \quad . \quad (5.17)$$

Für die elektrische Feldstärke \vec{E}_0 erhält man aus der Leistungsdichte des abgeschwächten Pumpulses nach (3.8):

$$1.06 \times 10^7 \frac{\text{Volt}}{\text{Meter}} \quad . \quad (5.18)$$

Für die Rabifrequenz ergibt sich somit:

$$\phi_{12} = 1.9 \times 10^{12} \text{ Hz} = 1.9 \text{ ps}^{-1} \quad . \quad (5.19)$$

Wegen $\phi_{12}\tau_P \lesssim \pi/10$ tritt keine Sättigung des Übergangs 1^1A_g nach 1^1B_u ein, was durch numerische Simulationen bestätigt werden konnte.

5.5.1 Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$

Die Bildung des Mutterions von Butadien erfordert eine Ionisationsenergie von 9.072 eV, die mit einem [1+1]-Pump-Tast-Prozeß der Gesamtenergie 9.12 eV erreicht wird. Die Exzeßenergie von ca. 50 meV im Mutterion führt zu keiner Fragmentation. Die Ordnung des Tastpulses wurde mit $n_{Tast} = 1$ bestimmt (Abs. 5.3.1), deshalb kann eine nichtresonante Tastpulsabsorption, die für die Anregung des 1^1B_u oder des 2^1A_g aus dem Grundzustand heraus notwendig

wäre, ausgeschlossen werden. Bei einer Zweiphotonenabsorption ist im Fall von Butadien der Übergang $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ verboten und der Übergang $2^1A_g \leftarrow 1^1A_g$ erlaubt.

Die Modellierung der kohärenten Anregung der Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$ geht von einem Zwei-Niveau-System aus: dem Grundzustand 1^1A_g mit Besetzungsdichte ρ_{11} und dem elektronisch angeregten Zustand 1^1B_u mit Besetzungsdichte ρ_{22} . Wie in Abschnitt 5.3.1 erläutert, kann der Pumpuls bereits bei geringen Intensitäten Multiphotonenprozesse anregen. Deshalb wird zur vollständigen Modellierung der Transienten auch die Intensitätskreuzkorrelation zwischen Pump- und Tastpuls benötigt (Modell B in Abb. 5.10). Das Differentialgleichungssystem inklusive der Faltung und der Intensitätskreuzkorrelation lautet:

$$\dot{\rho}_{22} = +\phi_{12}G_P((t-t_1)/\tau_P)\text{Im}(\rho_{12}) - \frac{\rho_{22}}{T_{22}} \quad , \quad (5.20)$$

$$\dot{\rho}_{11} = -\phi_{12}G_P((t-t_1)/\tau_P)\text{Im}(\rho_{12}) \quad , \quad (5.21)$$

$$\text{Im}(\dot{\rho}_{12}) = -\frac{1}{2} \left(\phi_{12}G_P((t-t_1)/\tau_P)(\rho_{22} - \rho_{11}) + \text{Im}(\rho_{12}) \left(\frac{1}{T_{22}} \right) \right) \quad . \quad (5.22)$$

$$\dot{f}_{22} = \rho_{22}G_T^2((t-t_2)/\tau_T) \quad , \quad (5.23)$$

$$\dot{k} = \rho_{11}G_P^{2n}((t-t_1)/\tau_P)G_T^{2n}((t-t_2)/\tau_T) \quad . \quad (5.24)$$

Der Parameter T_{22} beschreibt die Depopulation des 1^1B_u -Zustands und n die Ordnung der Kreuzkorrelation. Es genügt, nur einen Parameter n zur Beschreibung der Intensitätskreuzkorrelation höherer Ordnung einzuführen, weil Pump- und Tastpuls die gleiche zeitliche Breite haben und das tatsächliche Intensitätsverhältnis der beiden Pulse zueinander nicht weiter betrachtet wird. Wie bei der Auswertung von Toluol werden die Integrationsgrenzen $t_a = \min(t_2) - 5\tau_T$ und $t_b = \max(t_2) + 5\tau_T$ gewählt. Die Anfangsbedingungen lauten $\rho_{11}(t_a) = 1$ und $\rho_{ij}(t_a) = k(t_a) = f_{22}(t_a) = 0$ (vgl. (5.10)-(5.14)). Die gefalteten Populationsdichten lauten:

$$F_{22}(t_2) = \int_{t_a}^{t_b} \dot{f}_{22}(t_2, t) dt \quad , \quad (5.25)$$

$$K(t_2) = \int_{t_a}^{t_b} \dot{k}(t_2, t) dt \quad . \quad (5.26)$$

Um den Einfluß der Intensitätskreuzkorrelation beurteilen zu können, wurde die beobachtete Transiente auch an ein Modell angepaßt (Modell A in Abbildung 5.10), bei dem die Intensitätskreuzkorrelation vernachlässigt ist. Die Anpassungsfunktion für den Marquard-Levenberg-Algorithmus lautet für die beiden Modelle:

$$\text{Modell A} \quad Y(t_2) = m_{22}F_{22}(t_2) + m_b \quad , \quad (5.27)$$

$$\text{Modell B} \quad Y(t_2) = m_{22}F_{22}(t_2) + m_K K(t_2) + m_b \quad . \quad (5.28)$$

In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind die Anpassungen nach Modell A und B dargestellt. Zu den dort angegebenen Fehlern, die aus der Anpassung resultieren, ist noch der Fehler von ± 10 fs hinzuzurechnen, der sich aus der Bestimmung des Zeitnullpunkts ergibt (vgl. Unterkapitel 5.4). Dieser Fehler wirkt sich auf alle Transienten in gleicher Weise aus, so daß für Vergleiche zwischen den verschiedenen Transienten nur der Anpassungsfehler maßgeblich ist. Der Wert von 34 ± 2 fs aus Modell A, bzw. 37 ± 2 fs aus Modell B (vgl. Tabellen 5.5, 5.6), der sich für die Zeitkonstante T_{22} ergibt, entspricht in seiner Größenordnung dem Ergebnis der theoretischen Berechnungen von R. Krawczyk, in denen $\tau_{KD} \approx 30$ fs gefunden wurde [78]. Der Wert von T_{22} ist nicht wesentlich davon abhängig, ob Modell A oder B zugrunde gelegt wird.

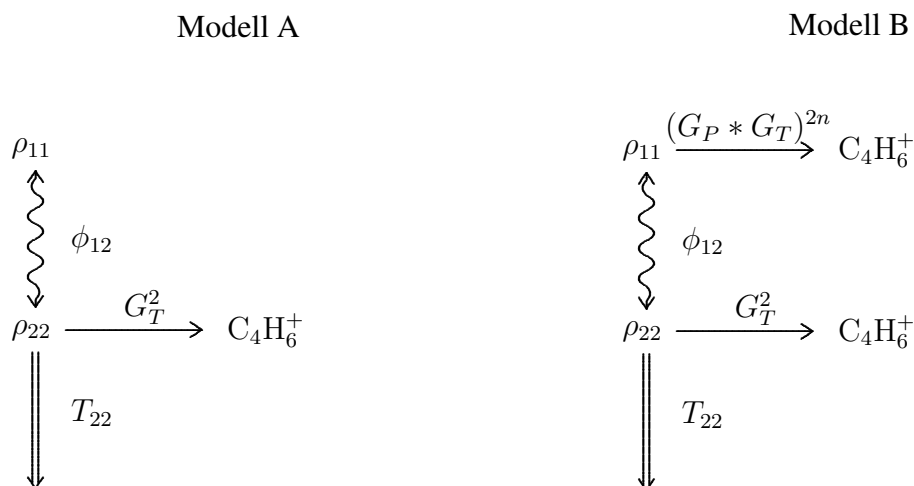


Abbildung 5.10: Bloch-Diagramme der Dynamik von $C_4H_6^+$. Modell A ohne und Modell B mit Intensitätskreuzkorrelation.

Modell B liefert jedoch eine deutlich bessere Anpassung der gemessenen Transiente ohne systematische Abweichungen. Der Signalanteil der Intensitätskreuzkorrelation beträgt nur ca. 5% des gesamten transienten Signals. Die Übereinstimmung in der Zeitkonstante T_{22} der Modelle A und B ist eine Bestätigung dafür, daß die gemessene Pump-Tast-Dynamik mit den gewählten experimentellen Parametern die Bestimmung von T_{22} zuläßt, weil sie nicht durch ein starkes Kreuzkorrelationssignal überlagert wird.

Die Transiente des isotopomeren Mutterions $^{13}CC_3H_4^+$ zeigt den gleichen zeitlichen Verlauf wie $C_4H_6^+$, so daß die Auswertung nach dem gleichen Modellen A und B erfolgen kann. Unabhängig davon, ob eine Kreuzkorrelation in Betracht gezogen wird oder nicht, ergibt sich in beiden Fällen die gleiche Zeitkonstante $T_{22} = 35 \pm 3$ fs. Obwohl das Signal-Rausch-Verhältnis der Transiente von $^{13}CC_3H_4^+$ nur unwesentlich schlechter als bei der Transiente von $C_4H_6^+$ ist, kann bei der um einen Faktor 25 geringeren Signalstärke von $^{13}CC_3H_4^+$ nicht mehr zwischen Modell A oder B unterschieden werden. Die Anpassung der Ionentransiente von $^{13}CC_3H_4^+$ ist zusammen mit den Anpassungen der anderen Ionentransienten in Abbildung 5.18 dargestellt.

Dephasing-Modell

Die mit Modell B für das Mutterion $C_4H_6^+$ bestimmte Zeitkonstante $T_{22} = 37 \pm 10$ fs (Gesamtfehler) entspricht in guter Näherung dem theoretischen Wert von 30 fs [77, 78], nicht jedoch dem Wert von 5 fs, der aus der Breite der Absorptionslinien im UV-Spektrum von *trans*-Butadien abgeleitet wurde [82].

Wie in Kapitel 4 ausgeführt, können zusätzliche Dekohärenzeffekte für die Diskrepanz zwischen Populationslebensdauer und der homogenen, optischen Linienbreite verantwortlich gemacht werden. Formal setzt sich die zeitliche Dämpfungskonstante T_{12} des Kohärenzterms $\text{Im}(\rho_{12})$ in (5.22) aus der Zeitkonstanten T_{22} für die Depopulation des angeregten Niveaus ψ_2 und einer Zeitkonstanten T_P für reines *dephasing* zusammen [68]:

$$\frac{1}{T_{12}} = \frac{1}{2T_{22}} + \frac{1}{T_P} \quad . \quad (5.29)$$

Die Ursachen für ein *electronic dephasing* können vielfältig sein. In seiner Wirkung stört es die zeitliche Entwicklung des Systems ohne dabei die Besetzungsdichten zu ändern. Die gewählte Aufteilung in System und Bad stellt dann keine gute Näherung dar und die Wechselwirkung

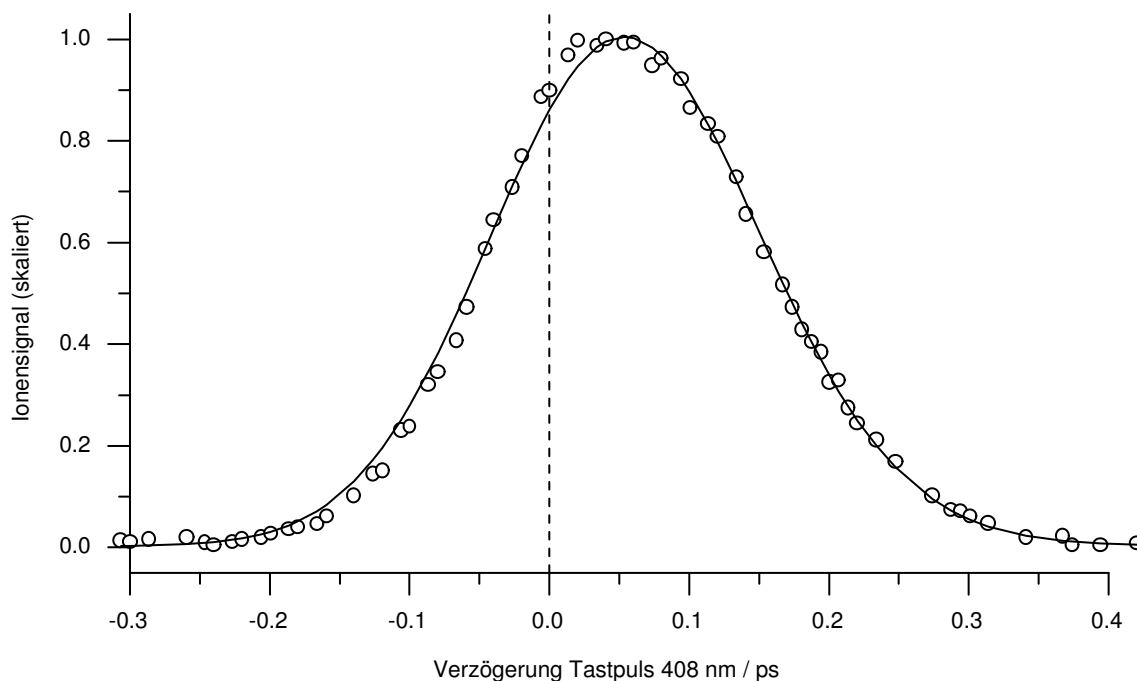


Abbildung 5.11: Anpassung optischer Blochgleichungen an die Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$ durch das Modell A ohne Kreuzkorrelation. Der zeitliche Verlauf im Bereich der ansteigenden Flanke kann nicht vollständig reproduziert werden. Parameter der Anpassung siehe Tabelle 5.5.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
T_{22}	$34 \pm 2 \text{ fs}$	Zerfallskonstante des S_1
τ_P	150 fs	Pulsbreite Pumpimpuls (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite Tastpuls (gegeben)
t_1	$0.0 \pm 10 \text{ fs}$	Zeitnullpunkt (gegeben)

Tabelle 5.5: Parameter der Anpassung von Modell A an die Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$ (Abb. 5.11).

System \Leftrightarrow *Bad* bleibt komplex. Energetische Entartungen von Bohrschen Übergangsfrequenzen in System und Bad können z.B. zu starken Kopplungen führen [64].

Bei *trans*-Butadien bilden die drei elektronischen Zustände 1^1B_u , 2^1A_g und 1^1A_g das System und das Bad enthält die restlichen Molekülzustände. Möglichkeiten für ein *electronic dephasing* sind sicher vorhanden. Die folgende Anpassung verwendet drei unabhängige Zeitkonstanten, T_{22} für eine Depopulation von 1^1B_u , T_P für ein *dephasing* und T_{20} für eine Retardierung. Ohne eine Retardierung ist keine befriedigende Anpassung der Transienten zu finden. Das entsprechende Modell ist in Abbildung 5.13 und die Ergebnisse der Anpassung, die zu einer gleich guten Anpassung wie mit Modell B in Abbildung 5.12 führt, sind in Tabelle 5.7 dargestellt.

Die Zeitkonstante $T_P = 5 \text{ fs}$ wird festgesetzt, weil sich die Anpassung aller drei Zeitkonstanten nicht gleichzeitig durchführen läßt. Die Lebensdauer T_{22} des elektronisch angeregten Zustands bleibt mit $37 \pm 3 \text{ fs}$ unverändert. Für die Retardierung, die eine zeitliche Verzögerung des Aufbaus der Besetzungsdichte im 1^1B_u -Zustand beschreibt, ergibt sich ein Wert von 24 fs . Gibt man einen Wert von $T_P = 10 \text{ fs}$ vor, so ändern sich die anderen Zeitkonstanten nur

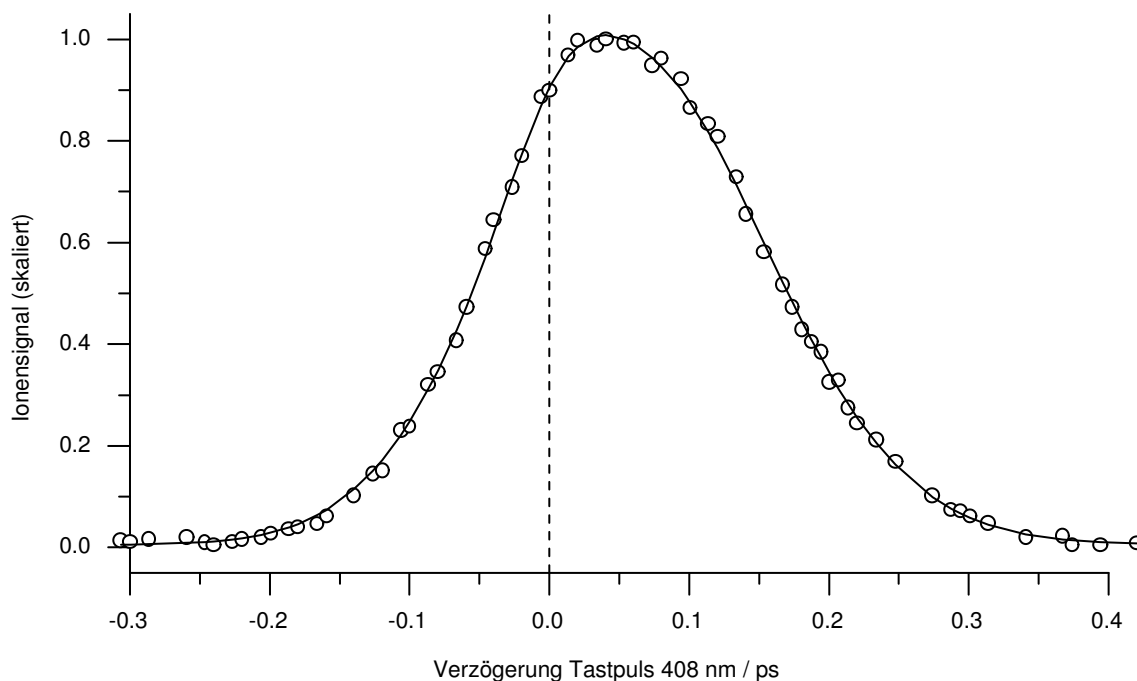


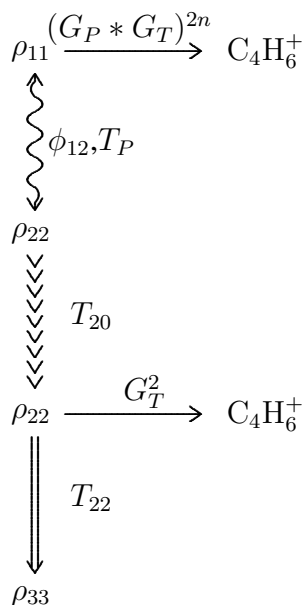
Abbildung 5.12: Anpassung optischer Blochgleichungen an die Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$ durch das Modell B mit Kreuzkorrelation. Der zeitliche Verlauf kann vollständig reproduziert werden. Parameter der Anpassung siehe Tabelle 5.6.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
T_{22}	$37 \pm 2 \text{ fs}$	Zerfallskonstante des S_1
n	2.2 ± 0.8	eff. Ordnung Kreuzkorrelation
τ_P	150 fs	Pulsbreite Pumpuls (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite Tastpuls (gegeben)
t_1	$0.0 \pm 10 \text{ fs}$	Zeitnullpunkt (gegeben)

Tabelle 5.6: Parameter der Anpassung von Modell B an die Transiente des Mutterions $C_4H_6^+$ (Abb. 5.12).

unwesentlich: $T_{20} = 22 \text{ fs}$ und $T_{22} = 37 \text{ fs}$.

Das *dephasing*-Modell (Abb. 5.13) bietet eine alternative Beschreibungsmöglichkeit der molekularen Dynamik zu Modell B (Abb. 5.10), soweit es den Anregungsprozeß durch den Pumpuls betrifft. Die *dephasing*-Zeitkonstante $T_P = 5 \text{ fs}$ muß aus der Linienbreite des Absorptionsspektrum bestimmt und für die Auswertung vorgegeben werden. Mit den gegebenen Laserpulsbreiten ist die Bestimmung von T_P aus dem zeitaufgelösten Experiment nicht möglich. Die Anpassung der Transiente des Mutterions erfordert zusätzlich eine weitere Zeitkonstante T_{20} , die in diesem Fall als Retardierung in das Modell eingeführt wurde. Beide Zeitkonstanten sind dem kohärenten Anregungsprozeß durch den Pumpuls zugeordnet, der den Grundzustand mit dem elektronisch angeregten Zustand koppelt und den Populationstransfer bewirkt. Die ermittelte Depopulationszeitkonstante T_{22} bleibt auch bei der Anpassung durch das *dephasing*-Modell im Vergleich zu Modell B unverändert. Zur Auswertung wird weiterhin Modell B zugrundegelegt. Das *dephasing*-Modell zeigt aber, daß die gemessene zeitaufgelöste Dynamik, trotz der größeren Depopulationszeitkonstante, nicht im Widerspruch zu einer ho-



Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps^{-1}	Rabi-Frequenz
τ_P (FWHM)	150 fs	gegeben
τ_T (FWHM)	150 fs	gegeben
n	2	gegeben
Nullpunkt t_1	$0.0 \pm 10 \text{ fs}$	gegeben
T_P	5 fs	gegeben
T_{20}	$24 \pm 3 \text{ fs}$	
T_{22}	$37 \pm 3 \text{ fs}$	

Tabelle 5.7: Angepaßte Parameter eines Modells mit zusätzlichem *dephasing*.

Abbildung 5.13: Bloch-Diagramm der Dynamik des 1^1B_u -Zustands inklusive *dephasing* T_P und Retardierung T_{20} .

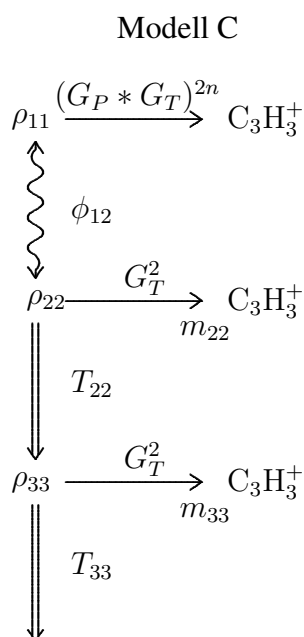


Abbildung 5.14: Blochdiagramm des Modells C zur Auswertung der Transiente von $C_3H_3^+$. Zusätzlich sind die relativen Signaleffizienzen m_{22} und m_{33} angegeben.

mogenen Linienbreite des Absorptionsspektrums im Bereich des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs von ca. 1000 cm^{-1} ($\hat{=} 5 \text{ fs}$) steht. Somit unterstützen auch die experimentellen Befunde die Existenz eines *electronic dephasing*, dessen Ursachen allerdings nicht näher angegeben werden können.

5.5.2 Transiente des Fragments $C_3H_3^+$

Die Bildung von $C_3H_3^+$ benötigt eine Ionisationsenergie von mindestens 11.35 eV, die von einem [1+2]-Pump-Tast-Prozeß aufgebracht wird. Dies widerspricht nicht der gemessenen Tast-

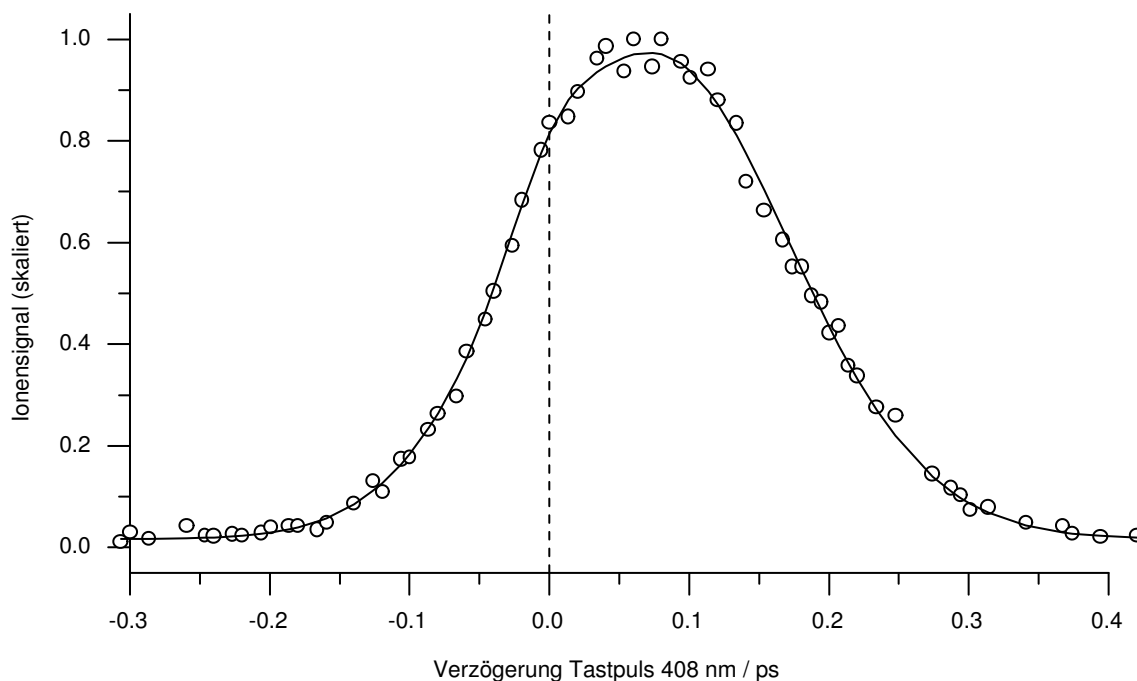


Abbildung 5.15: Kurvenanpassung an $C_3H_3^+$ nach Modell C. Parameter siehe Tabelle 5.8.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
T_{22}	37 fs	Depopulation (gegeben)
T_{33}	$17 \pm 2 \text{ fs}$	Depopulation
m_{22}	2.6×10^{-3}	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{22}
m_{33}	1000	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{33}
τ_P	150 fs	Pulsbreite Pumpuls (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite Tastpuls (gegeben)
t_1	$0.0 \pm 10 \text{ fs}$	Zeitnullpunkt (gegeben)

Tabelle 5.8: Parameter der Kurvenanpassung an $C_3H_3^+$ nach Modell C, siehe Abbildung 5.15.

puls-Ordnung von $n_{Tast} = 1$, wenn es sich um eine resonante Tastpulsabsorption handelt. Eine nichtresonante Tastpulsanregung kann ausgeschlossen werden.

Die Analyse des Fragments $C_3H_3^+$ läßt sich nicht mehr mit den bisher verwendeten Modellen A oder B, die nur eine Zeitkonstante T_{22} enthalten (Abb. 5.10), durchführen. Der Versuch einer Kurvenanpassung nach Modell B führt zu systematischen Abweichungen in der ansteigenden Flanke der Ionentransiente. Aus diesem Grund wurde das Dynamik-Modell durch Einführung eines weiteren Zwischenzustands ψ_3 mit der Besetzungsdichte ρ_{33} und der Zerfallskonstanten T_{33} erweitert. Ein Tastpulsnachweis kann aus beiden Zuständen ψ_2 und ψ_3 erfolgen, wobei die Nachweiseffizienzen als freie Parameter in die Anpassung eingehen. Ein Beitrag der Intensitätskreuzkorrelation wird weiterhin in Betracht gezogen. Das erweiterte Modell mit der Bezeichnung C ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Tabelle 5.8 enthält die Werte der durchgeführten Anpassung nach Modell C. Die Zeitkonstante T_{22} wurde bereits aus der Transiente von $C_4H_6^+$ bestimmt. Für die zweite Zeitkonstante T_{33} ergibt sich ein Wert von $17 \pm 2 \text{ fs}$. Angegeben ist der Fehler der in Abbildung 5.15 dargestellten Anpassung. Bei Variation der vorgegebenen Zeitkonstanten T_{22} innerhalb ihres Anpassungsfehlers ergibt sich für T_{33} ein Variationsinter-

vall von 15 bis 18 fs, das noch innerhalb des Anpassungsfehlers der Zeitkonstanten liegt. Für den gesamten Fehler von T_{33} ist zusätzlich der Fehler des Zeitnullpunkts hinzuzurechnen. Der Signalanteil der Intensitätskreuzkorrelation beträgt weniger als 5%. Aus den relativen Signaleffizienzen m_{22} und m_{33} läßt sich ablesen, daß die Bildung des Ionenfragments $C_3H_3^+$ nur aus dem Zustand ψ_3 erfolgt. Die Modellierung einer resonanten Zweiphotonen-Tastpulsionisation führt im Rahmen der Zeitauflösung des Experiments zu keinem Unterschied in der Anpassung der Ionentransiente und der Bestimmung der zweiten Zeitkonstanten T_{33} .

5.5.3 Transiente des Fragments $C_2H_4^+$

Das Auftrittspotential von $C_2H_4^+$ beträgt 12.45 eV, weshalb für seine Bildung bereits ein [1+3]-Pump-Tast-Prozeß mit einer Gesamtenergie von 15.2 eV notwendig ist. Die gemessene Tastpuls-Ordnung $n_{Tast} = 2$ bestätigt, daß im Vergleich zur Ionisation von $C_3H_3^+$ ein weiteres Tastpulsphoton notwendig und eine nichtresonante Zweiphotonenabsorption involviert ist.

Die Modellierung der zeitlichen Dynamik von $C_2H_4^+$ nach Modell C erfordert einen weiteren Zustand ψ_4 mit der Besetzungsdichte ρ_{44} und der Zerfallskonstanten T_{44} . Die Erweiterung erfolgt kanonisch, wie zuvor die Erweiterung um den Zustand ψ_3 und der Zerfallskonstanten T_{33} . Im Vergleich zu den bisherigen Transienten zeigt das Ionenfragment $C_2H_4^+$ bei späteren Verzögerungszeiten t_2 ein zeitlich stabiles Plateau (Abb. 5.5). Deshalb wird ein weiterer Zustand ψ_5 , der auf der Zeitskala des Experiments zeitlich stabil ist, benötigt. Aus diesem Endzustand heraus kann ein Tastpuls nachweis G_T^{2n} stattfinden. Eine befriedigende Kurvenanpassung erhält man mit dem entsprechend erweiterten Modell C, wobei die bereits zuvor ermittelten Zeitkonstanten T_{22} und T_{33} vorgegeben werden. Die Anpassung des Modells an die Transiente ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Tabelle 5.9 enthält die zugehörigen Parameter der Anpassung. Der Signalanteil der Intensitätskreuzkorrelation beträgt weniger als 5%. Für die dritte Zeitkonstante T_{44} ergibt sich ein Wert von 56 fs mit einem Anpassungsfehler von ± 2 fs. Durch Variation der vorgegebenen Zeitkonstanten T_{22} und T_{33} innerhalb ihrer Fehlergrenzen von ± 2 fs ergibt sich für die Zeitkonstante T_{44} ein Variationsintervall von 45 bis 61 fs. Für den Gesamtfehler ist die Unsicherheit des Zeitnullpunkts t_1 gemäß dem Fehlerfortpflanzungsgesetz hinzuzurechnen.

5.5.4 Unabhängige Auswertung der Ionen transienten

Die Auswertung der Ionen transienten von Butadien läßt sich nach den bereits diskutierten Modellen A, B oder C auch unabhängig voneinander durchführen, wobei bereits zwei Zeitkonstanten ausreichend sind. In Tabelle 5.10 sind die Zeitkonstanten der Einzelauswertungen der Transienten von Butadien zusammengestellt. Die bereits zuvor durchgeführten Auswertungen für die $C_3H_3^+$ - und $C_2H_4^+$ -Transiente wurden mit Modell C, mit oder ohne Plateau, wiederholt, wobei die Zeitkonstante T_{22} diesmal nicht festgesetzt wurde. Angegeben sind die Fehler der jeweiligen Anpassung. Um den gesamten Fehler einer einzelnen Zeitkonstante zu erhalten, muß die Ungenauigkeit von ± 10 fs des Zeitnullpunkts hinzugerechnet werden. Die Ungenauigkeit des Zeitnullpunkts hat auf alle Zeitkonstanten die gleiche Auswirkung. Diese Vorgehensweise führt zu zwei Schwierigkeiten.

1. Wie in Tabelle 5.10 zu erkennen, führt die unabhängige Auswertung für jede Transiente in der Regel zu unterschiedlichen Zeitkonstanten. Deshalb ist es nicht direkt möglich, anhand der gefundenen Werte der Zeitkonstanten einzelne Teilschritte in der zeitlichen Dynamik der Ionenfragmente miteinander identifizieren zu können. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß jedes Ionenfragment über einen eigenen Relaxationskanal im angeregten Butadien entsteht und keine gemeinsamen Zwischenzustände vorhanden sind. Gemeinsame Zwischenzustände führen bei parallelen Zerfallsprozessen zu dem gleichen zeitlichen Verhalten im darauffolgenden Relaxationsschritt (Abschnitt 4.3.3). Deshalb ist es sinnvoll anzunehmen, daß der erste Teilschritt,

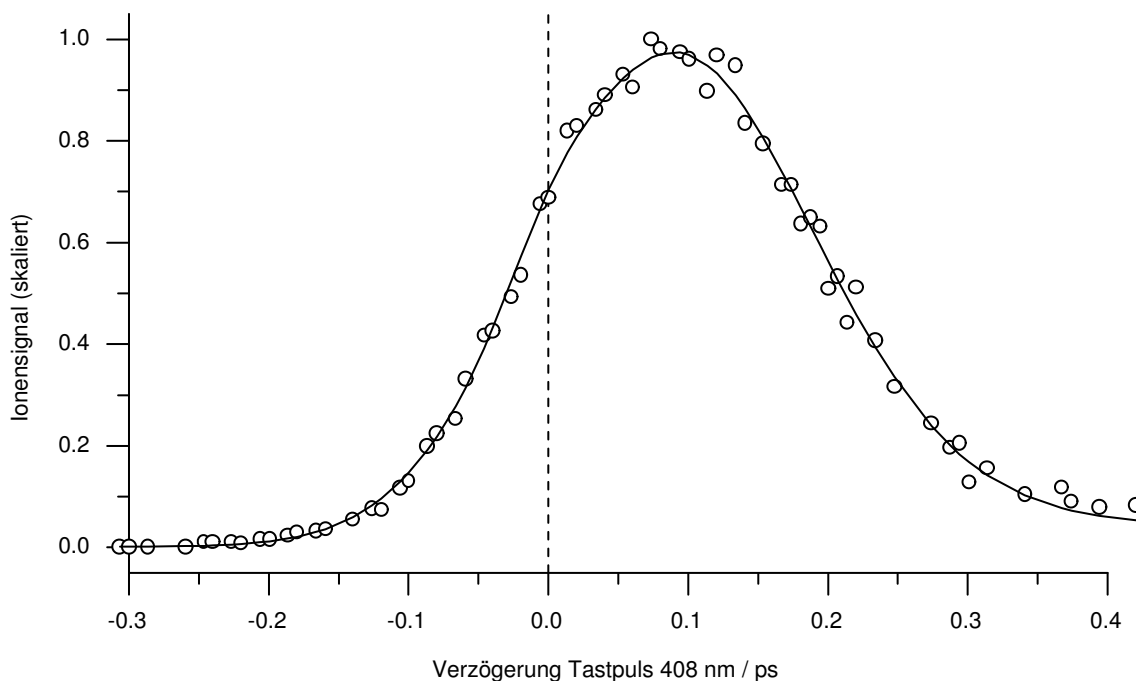


Abbildung 5.16: Kurvenanpassung an $C_2H_4^+$ nach einem erweiterten Modell C (siehe Text). Parameter siehe Tabelle 5.9.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
T_{22}	$37 \pm 2 \text{ fs}$	Depopulation (gegeben)
T_{33}	$17 \pm 2 \text{ fs}$	Depopulation (gegeben)
T_{44}	$56 \pm 2 \text{ fs}$	Depopulation
m_{22}	0	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{22}
m_{33}	1000	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{33}
m_{44}	105	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{44}
m_{55}	4	relative Signaleffizienz für Nachweis aus ρ_{55}
τ_P	150 fs	Pulsbreite Pumpuls (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite Tastpuls (gegeben)
t_1	$0.0 \pm 10 \text{ fs}$	Zeitnullpunkt (gegeben)

Tabelle 5.9: Parameter der Kurvenanpassung an $C_2H_4^+$ nach dem erweiterten Modell C. Siehe Abbildung 5.16.

der sich aus der Transiente des Mutterions mit einer Zeitkonstanten von 37 fs ergibt, auch bei der Bildung der anderen Ionenfragmente durchlaufen wird. Entsprechendes läßt sich auch über die folgenden Relaxationsschritte aussagen.

2. Die gleichzeitige Bestimmung zweier Zeitkonstanten, z.B. T_{22} und T_{33} , ist in der Regel aus der Anpassung nur einer Ionentransiente nicht möglich. Die Zeitkonstanten zweier aufeinander folgender Teilschritte sind stark miteinander korreliert. Man findet $T_{22} + T_{33} \approx \text{const.}$. Es ist möglich, sowohl T_{22} als auch T_{33} im Bereich von 20 bis 50 fs zu variieren und mit der anderen freien Zeitkonstante eine qualitativ gleichwertige Anpassung durchzuführen.

Aus dem oben genannten Gründen wurden die Zeitkonstanten T_{22} , T_{33} und T_{44} anhand der Transienten von $C_4H_6^+$, $C_3H_3^+$ und $C_2H_4^+$ nach dem Verfahren in Abs. 5.5.1 bis 5.5.3 einzeln

Ion	Modell	Signalanteil			Zeitkonstanten / fs		Optimum
		KK	Peak	Plateau	T_{22}	T_{33}	
$^{13}\text{CC}_3\text{H}_4^+$	A		+		35 ± 2		+
C_4H_6^+	A		+		34 ± 2		-
	B	+	+		37 ± 2		+
C_4H_5^+	A		+	+	54 ± 4		-
	C	+	+	+	27 ± 15	37 ± 15	+
C_4H_4^+	A		+		67 ± 5		(+)
	C		+				
C_3H_3^+	A		+		47 ± 4		-
	C	+	+		28 ± 15	29 ± 15	+
C_2H_4^+	A		+	+	63 ± 5		-
	C	+	+	+	24 ± 15	43 ± 15	+
C_2H_3^+	A		+	+	79 ± 5		(+)
	C		+	+	28 ± 20	51 ± 20	+

Tabelle 5.10: Zusammenstellung der Zeitkonstanten der unabhängigen Auswertungen. Bewertung der Anpassung: „+“ optimal, „-“ sichtbare Abweichungen, „(+“ schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. KK: Kreuzkorrelation wurde berücksichtigt. Die Anpassungen mit zwei unabhängigen Zeitkonstanten, deren Qualität mit den Anpassungen mit vorgegebener(n) Zeitkonstante(n) vergleichbar sind, sind in der Tabelle hervorgehoben.

bestimmt, wobei sich gezeigt hat, daß für jede weitere Ionentransiente eine zusätzliche Zeitkonstante hinzugenommen werden muß. Die Auswahl und Reihenfolge der Ionentransienten richtet sich zum einen nach dem Signal-Rausch-Verhältnis, aber auch nach der Art der Fragmentation. In dem beschriebenen zeitaufgelösten Experiment soll die Dynamik in den ersten angeregten elektronischen Zuständen, die durch das π -Elektronensystem des Kohlenstoff-Rückgrats bestimmt sind, untersucht werden. Deshalb wird dem Bindungsbruch in der Kohlenstoffkette mehr Bedeutung für die zeitliche Dynamik zugeschrieben als dem Verlust eines Wasserstoffatoms.

Die schrittweise entwickelten Modelle A, B und C werden im folgenden Abschnitt in einem „sequentiellen Modell“ vereinheitlicht. Es beinhaltet alle relevanten Zeitkonstanten und Zwischenzustände, wobei aus jedem Zwischenzustand die Bildung aller beobachteten Ionenfragmente möglich ist. Es stellt sich heraus, daß die Anpassung der Transienten von $^{13}\text{CC}_3\text{H}_4^+$, C_4H_5^+ , C_4H_4^+ und C_2H_3^+ mit den bereits ermittelten Zeitkonstanten T_{22} , T_{33} und T_{44} vollständig möglich ist.

5.5.5 Sequentielles Modell

Im folgenden wird ein theoretisches Modell verwendet, das auf einem Modell aufbaut, das bereits von Fuß et al. [37] bei der Analyse der von diesen Autoren durchgeführten zeitabhängigen Messungen eingesetzt wurde. Dieses Modell wird — den bisherigen Ergebnissen entsprechend

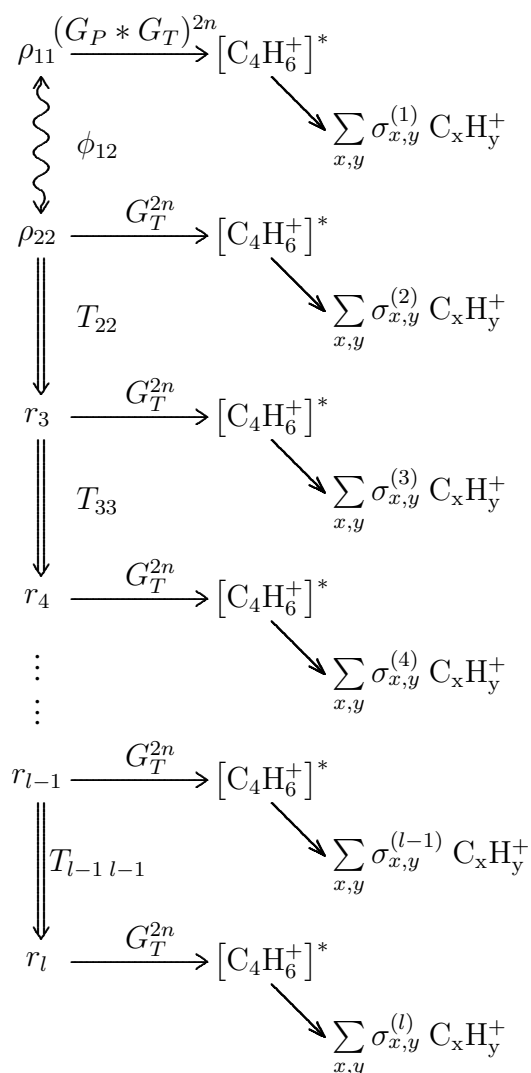


Abbildung 5.17: Bloch-Diagramm des sequentiellen Relaxationsmodells von *trans*-Butadien.

— um die kohärente Pumpimpuls-Anregung und um die Kreuzkorrelation zum Zeitnullpunkt ergänzt (Abb. 5.17).

Hinter dem Modell steht folgende physikalische Interpretation. Nach kohärenter Anregung mit der Rabi-Frequenz ϕ_{12} relaxiert der elektronisch angeregte 1^1B_u -Zustand über die konische Durchschneidung mit dem 2^1A_g und weiter in den Grundzustand. Die elektronische Exzeßenergie wird als Vibrationsenergie über *IVR*-Prozesse im neutralen $[C_4H_6]^*$ dissipiert. Nach vertikaler Ionisation durch den Tastpuls findet sich die dissipierte Exzeßenergie im Mutterion $[C_4H_6^+]^*$ wieder. Je weiter die strahlungslose Relaxation fortgeschritten ist, um so „heißer“ ist dessen Vibrationsanregung und um so stärker verläuft die Fragmentation zu $C_xH_y^+$ mit $x = 2, 3, 4$ und $y = 3, 4, 5, 6$ und den entsprechenden neutralen Komplementärfragmenten. Als Folge der elektronischen Relaxation erhöht sich die notwendige Anzahl Tastpulsphotonen zur Ionisation und damit auch die zusätzliche Exzeßenergie im Mutterion. Eine Veränderung im Fragmentationsmuster $\sigma_{x,y}^{(l)}$ ermöglicht die Unterscheidung zwischen Regionen r_l auf den Potentialflächen, die einem bestimmten Energieintervall entsprechen und nacheinander durchlaufen werden. Die $\sigma_{x,y}^{(l)}$ geben den relativen Anteil des Fragments $C_xH_y^+$, das in der Region r_l entsteht, an. Warum eine Änderung im Fragmentationsmuster erfolgt, ist damit noch nicht geklärt, und auch die Energieintervalle besitzen in der Regel keine scharfen Grenzen. Für das Verhalten der Besetzungsdichte zwischen bzw. in den Regionen r_l gibt es unterschiedliche Möglichkeiten: eine

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	1.9 ps ⁻¹	gegeben
τ_{pump} (FWHM)	150 fs	gegeben
τ_{tast} (FWHM)	150 fs	gegeben
Nullpunkt t_1	0.0 ± 10 fs	gegeben
T_{22}	37 ± 2 fs	gegeben
T_{33}	17 ± 2 fs	gegeben
T_{44}	56 ± 2 fs	gegeben
T_{55}	+∞ fs	gegeben

$\sigma_{x,y}^{(l)}$	$l = 2$	3	4	5
C ₄ H ₆ ⁺	1000	0	0	0
C ₃ H ₃ ⁺	0	1000	0	0
C ₂ H ₄ ⁺	0	1000	105	4
¹³ CC ₃ H ₆ ⁺	1000	0	0	0
C ₄ H ₅ ⁺	0	1000	28	3
C ₄ H ₄ ⁺	0	1000	182	0
C ₂ H ₃ ⁺	0	1000	359	7

Tabelle 5.11: Angepaßte Zeitkonstanten T_{ll} und pro Ion normierte Fragmentationsquerschnitte $\sigma_{x,y}^{(l)}$ des sequentiellen Modells (Max.=1000). Die $\sigma_{x,y}^{(l)}$ eines Fragments geben den Anteil einer Region r_l zum transienten Ionensignal zu diesem Fragment an.

ballistische Bewegung auf der Potentialfläche mit einer für diesen Einzelschritt zeitlich konstanten Besetzungsdichte in r_l , oder eine exponentielle Abnahme der Besetzungsdichte, wie sie für den Übergang zwischen den Potentialflächen einer konischen Durchschneidung typisch ist. Zwischen diesen beiden aufgezeigten und weiteren, unbekanntem Möglichkeiten wird nicht unterschieden. Der Übergang von r_{l-1} nach r_l wird deshalb über einen exponentiellen Zerfall simuliert. Die Bilanzgleichung für die Energieregion r_l lautet:

$$\frac{dr_l}{dt} = +\frac{r_{l-1}}{T_{l-1,l-1}} - \frac{r_l}{T_{ll}} \quad , \quad (5.30)$$

wobei der erste Term den Zuwachs und der zweite Term die Abnahme der Besetzungsdichte beschreibt. Die erhaltenen Zeitkonstanten sind demzufolge als effektive Zeitkonstanten zu betrachten. Durch die Faltung mit dem zeitlichen Profil des Tastpulses G_T^{2n} erhält man aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten r_l die Größen R_l , die in die Anpassung eingehen. Das Modell mit seinen zu bestimmenden Parametern, den Zeitkonstanten T_{ll} und den Fragmentationsquerschnitten $\sigma_{x,y}^{(l)}$, wird gleichzeitig für alle gemessenen Ionttransienten durch numerische Integration des Differentialgleichungssystems ausgewertet. Die Fit-Funktion für die Transiente eines Fragments C_xH_y⁺ lautet:

$$Y_{x,y}(t_2) = \sum_l \sigma_{x,y}^{(l)} R_l(t_2) + m_{x,y}^K K(t_2) + m_{x,y}^b \quad . \quad (5.31)$$

Die nichtlineare Optimierung erfolgt für alle Fit-Funktionen $Y_{x,y}(t_2)$, die von demselben Zeitkonstanten-Satz abhängen, gleichzeitig. Es ergibt sich die in Abbildung 5.18 dargestellte Anpassung mit den in Tabelle 5.11 enthaltenen Parameterwerten. Die bereits ermittelten

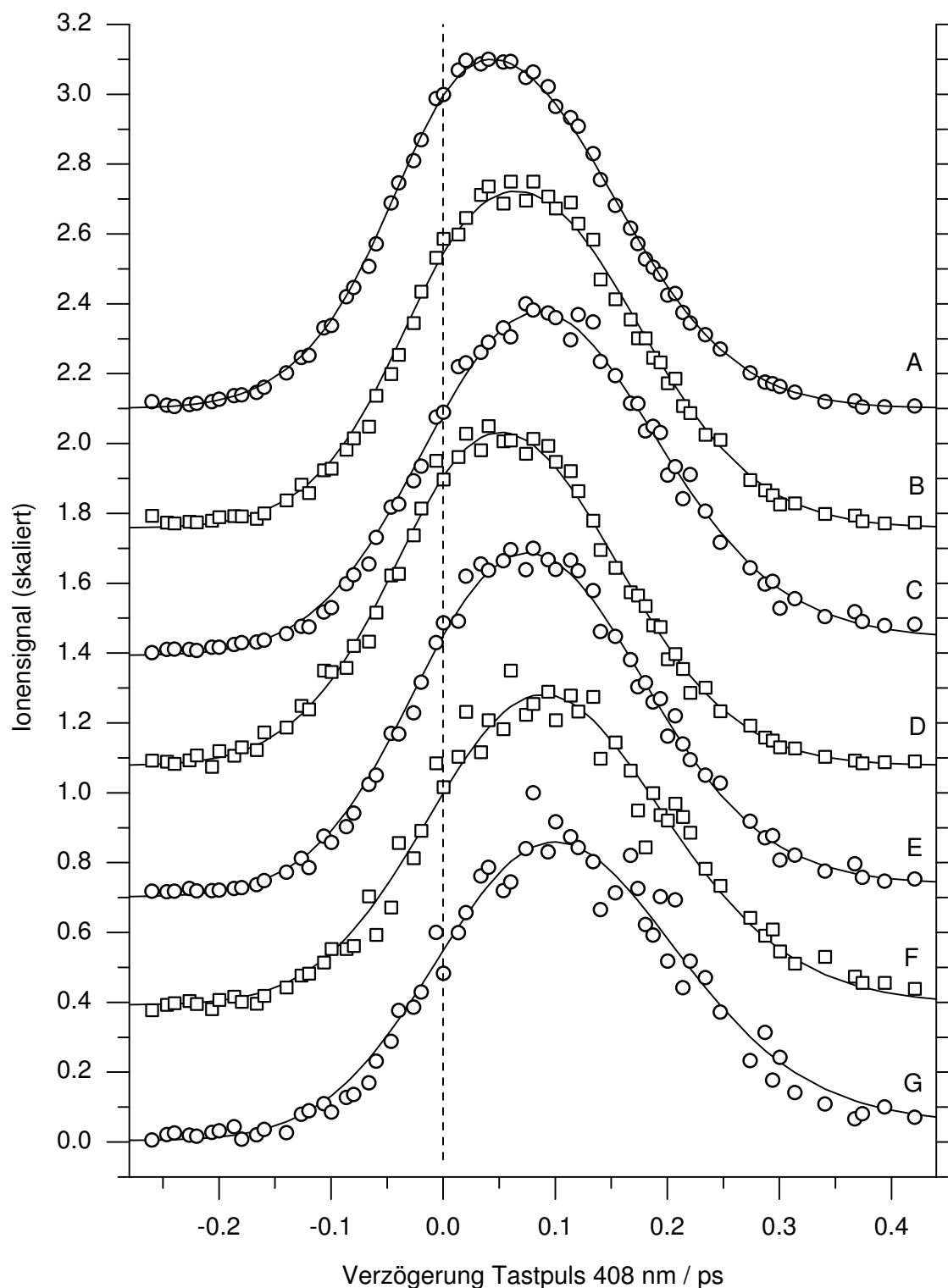


Abbildung 5.18: Anpassung des sequentiellen Modells (Abb. 5.17) an die Fragmenttransienten von *trans*-Butadien. A: $C_4H_6^+$, B: $C_3H_3^+$, C: $C_2H_4^+$, D: $^{13}CC_3H_6^+$, E: $C_4H_5^+$, F: $C_4H_4^+$, G: $C_2H_3^+$. Parameter der Anpassung siehe Tabelle 5.11.

Zeitkonstanten T_{22} , T_{33} und T_{44} wurden vorgegeben und die freien Parameter $\sigma_{x,y}^{(l)}$, $m_{x,y}^K$ und $m_{x,y}^b$ bestimmt. Der letzte Zustand ψ_5 in der Relaxationskette von Butadien wird nicht weiter depopuliert, d.h. $T_{55} = +\infty$, und ermöglicht die Anpassung des Plateaus bei einigen der Ionentransienten. Die Die Fragmentationsquerschnitte $\sigma_{x,y}^{(l)}$ sind für jedes Ionenfragment auf das

Maximum (=1000) normiert. Es ist zu beachten, daß die Fragmentationsquerschnitte als Nachweiseffizienzen zu interpretieren sind. Der tatsächliche Anteil eines Fragmentationskanals am gemessenen Ionensignal ist das Produkt von Nachweiseffizienz und Besetzungsdichte. Deshalb können die Größenverhältnisse der $\sigma_{x,y}^{(l)}$ nicht aus den Transienten abgeschätzt werden. In Tabelle 5.11 sind die Fragmentationsquerschnitte $\sigma_{x,y}^{(l)}$ der ersten drei Ionenfragmente, aus denen jeweils eine Zeitkonstante ermittelt wurde, und die der restlichen Ionenfragmente, die sich mit den bereits ermittelten Zeitkonstanten auswerten lassen, zur Veranschaulichung voneinander abgesetzt. Sowohl bei den Hauptionenfragmenten (oben) als auch bei den Nebenionenfragmenten (unten) zeigt sich ein ähnliches Fragmentationsverhalten.

Die Fragmentationsquerschnitte $\sigma_{x,y}^{(l)}$ zeigen ein deutliches Muster, das die erläuterte Interpretationsweise der unterschiedlichen zeitlichen Entwicklungen der Fragmente unterstützt. In der Region r_2 entsteht nur das Mutterion $C_4H_6^+$, bzw. dessen Isotopomer $^{13}CC_3H_6^+$. Anschließend folgt das Ionenfragment $C_3H_3^+$, das nur in der Region r_3 entsteht. Als Dritte folgen $C_4H_5^+$, $C_4H_4^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$, die neben einem Hauptbeitrag aus der Region r_3 auch wachsende Anteile aus der Region r_4 besitzen. Einige Ionenfragmente besitzen ein zeitlich stabiles Plateau, dessen Anteil an der Transiente durch $\sigma_{x,y}^{(5)}$ beschrieben wird. Darauf wird in der Diskussion noch eingegangen werden. Die genauen Fragmentationsvorgänge und die energetischen Lagen der Regionen r_l sowie die letztendlich im Mutterion deponierte Vibrationsenergie lassen sich nicht näher angeben.

5.5.6 Anpassung nach Fuß et al.

Fuß et al. [37] beobachteten in ihren Experimenten Transienten für die in Tabelle 5.12 aufgelisteten Fragmente. Zusätzlich zu den in dieser Arbeit gefundenen Fragmenten konnten sie auch das Fragment $C_2H_2^+$ nachweisen. Die Ionenfragmente $^{13}CC_3H_6^+$ und $C_4H_4^+$ konnten sie dagegen nicht beobachten. In Tabelle 5.12 sind die Ergebnisse einer Anpassung nach dem sequentiellen Modell aufgelistet, bei der die von Fuß et al. ermittelten Zeitkonstanten T'_{ll} eingehen. Allerdings führt die Einbeziehung aller Zeitkonstanten T'_{ll} zu einer Redundanz mit der eine Anpassung nicht mehr möglich ist. Deshalb werden die Zeitkonstanten T'_{77} und T'_{88} durch die Zeitkonstante $T''_{88} = \infty$ fs ersetzt. *De facto* bedeutet dies, daß die Region R_7 nicht weiter depopuliert wird und die Besetzungsdichte r_7 in die Anpassung des Plateaus bei einigen Ionentransienten eingeht. Bei Fuß et al. haben die Ionensignale aus den Regionen R_7 und R_8 nur einen sehr geringen Anteil im Promille-Bereich am Gesamtsignal, so daß deren Bestimmung großen Unsicherheiten unterworfen ist. Das heißt aber auch, daß die Signalanteile aus diesen Regionen keinen großen Einfluß auf die gesamte Anpassung der Transienten haben. Von den Fragmentationsquerschnitten $\sigma_{x,y}^{(l)}$ werden nur jene angepaßt, die auch bei Fuß et al. einen Beitrag zum Ionensignal liefern, der in Klammern in der Tabelle angegeben ist. Bei der Anpassung werden die Zeitkonstanten T'_{22} bis T'_{66} festgehalten.

Die Anpassung mit den Zeitkonstanten von Fuß et al. (Tab. 5.12) liefert eine gute Beschreibung der Transienten mit einigen wenigen erkennbaren Abweichungen, die auf die unterschiedlichen experimentellen Methoden zurückgeführt werden können. Allerdings ergeben sich für die Fragmentationsquerschnitte des Mutterions stark unterschiedliche Werte. Dies verdeutlicht, daß eine eindeutige Bestimmung zweier Zeitkonstanten aus einer Ionentransiente nicht uneingeschränkt möglich ist. Fuß et al. [37] haben die erste Zeitkonstante T'_{22} anhand einer Analogie zu Cyclohexadien auf einen Wert von 10 fs festgelegt. Weil die Laserpulse deutlich länger sind als die Dauer der Einzelschritte, kann man aus einer Transiente in der Regel nur eine Zeitkonstante zuverlässig bestimmen. Diese Problematik wurde für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen im Abschnitt 5.5.4 diskutiert.

Parameter	Wert	Erläuterung
τ_{pump} (FWHM)	150 fs	gegeben
τ_{tast} (FWHM)	150 fs	gegeben
Nullpunkt t_1	0.0 ± 10 fs	gegeben
T'_{22}	10 ± 10 fs	gegeben [37]
T'_{33}	44 ± 2 fs	gegeben [37]
T'_{44}	18 fs	gegeben [37]
T'_{55}	18 fs	gegeben [37]
T'_{66}	18 fs	gegeben [37]
T'_{77}	270 ± 50 fs	vernachlässigt [37]
T'_{88}	$> 500 \times 10^3$ fs	vernachlässigt[37]
T''_{88}	$+\infty$ fs	gegeben

$\sigma_{x,y}^{(l)}$	$l = 2$	3	4	5	6	8
$C_4H_6^+$	400 (1000)	1000 (230)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
$C_4H_5^+$	0 (0)	0 (0)	1000 (1000)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
$C_3H_3^+$	0 (0)	0 (0)	1000 (1000)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
$C_2H_4^+$	0 (0)	0 (0)	232 (300)	1000 (1000)	0.28 (0.7)	4 (0.7)
$C_2H_3^+$	0 (0)	0 (0)	0 (0)	522 (200)	1000 (1000)	7 (1.5)

Tabelle 5.12: Anpassung des sequentiellen Modells mit Zeitkonstanten T'_l nach Fuß et al. [37]. Die Fragmentationsquerschnitte $\sigma_{x,y}^{(l)}$ eines Fragments sind auf das Maximum (=1000) normiert. Die in Klammern angegebenen Werte sind von Fuß et al. bestimmt worden.

5.5.7 Energetik der Plateaus der Transienten von $C_4H_5^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$

Die in dieser Arbeit gemessenen Transienten der Ionenfragmente $C_4H_5^+$, $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ besitzen ein zeitlich stabiles Plateau, dessen Anteil an der Transiente durch $\sigma_{x,y}^{(5)}$ beschrieben wird. Im Unterschied dazu trat bei dem Experiment von Fuß et al. [37] nur bei den Ionenfragmenten $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$ und $C_2H_2^+$, das in der vorliegenden Arbeit nicht detektiert wurde, ein Plateau auf. Dies kann auf die Art der Tastpuls-Ionisation zurückgeführt werden, die bei Fuß et al. mit wesentlich höherer Leistungsdichte und größerer Wellenlänge (kleinere Photonenenergie, höhere Photonendichte) durchgeführt wurde. Der zeitlich stabile Endzustand, aus dem die Ionenfragmente auch zu späteren Verzögerungszeiten t_2 gebildet werden können, ist dem elektronischen Grundzustand zuzuschreiben.

Die gemessenen Ordnungen für die Tastpuls-Ionisation (Abschnitt 5.3.1) wurden im Maximum der Transiente bestimmt und können somit nicht direkt auf die Plateaus übertragen werden. Deshalb wird zur Argumentation nur die Energetik der Auftrittspotentiale herangezogen. Mit einer [1+2]-Pump-Tast-Ionisation der Gesamtenergie 12.16 eV können die Ionenfragmente $C_4H_5^+$ und $C_3H_3^+$, die ein Auftrittspotential um 11.35 eV besitzen, gebildet werden. Bei $C_4H_5^+$ ist dementsprechend auch ein Plateau zu beobachten. Die Tatsache, daß bei $C_3H_3^+$ kein Plateau zu finden ist, obwohl es energetisch möglich und wahrscheinlich sein sollte, läßt darauf schließen, daß die Exzeßenergie im Mutterion bereits zu hoch für die Bildung von stabilem $C_3H_3^+$ ist. Aus der Fragmentation von $C_3H_3^+$ kann $C_2H_3^+$ entstehen, das bei späteren Verzögerungszeiten ein Plateau zeigt. Das Auftrittspotential von $C_2H_3^+$ beträgt 15.4 eV. Für seine Bildung wird be-

reits eine [1+4]-Pump-Tast-Anregung mit einer Gesamtenergie von 18.24 eV benötigt, da eine [1+3]-Pump-Tast-Anregung mit einer Gesamtenergie von 15.2 eV nicht ausreicht. Es besteht die Möglichkeit, daß das Plateau von $C_2H_3^+$ teilweise oder hauptsächlich von der sekundären Fragmentation von $C_3H_3^+$ herrührt.

Ein Vergleich mit den von Fuß et al. beobachteten Ionenfragmenten und den auftretenden Plateaus bestätigt den Einfluß der hohen Leistungsdichte der Tastpuls-Ionisation auf die Fragmentation des Mutterions. Die Autoren setzten in ihrem Experiment einen ca. 1000fach intensiveren Tastpuls ein. Deshalb konnten sie auch nicht mehr das Plateau des Ions $C_4H_5^+$ beobachten. Stattdessen trat das Fragment $C_2H_2^+$ auf, das in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurde. Es zeigte ebenso wie $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ ein zeitlich stabiles Plateau.

5.6 Diskussion

Nach der optischen Anregung wird der 1^1B_u -Zustand mit einer Zeitkonstanten $T_{22} = 37$ fs depopuliert. Der Anpassungsfehler der Zeitkonstanten ist deutlich geringer als der experimentelle Fehler des Zeitnullpunkts $t_1 = 0.0 \pm 10$ fs. Der von Krawczyk et al. [78] theoretisch für diese Zeitkonstante vorgesehene Wert von 30 fs stimmt im Rahmen des Gesamtfehlers gut mit dem Experiment überein. Die Zuordnung der Zeitkonstanten T_{22} zum elektronischen Zustand 1^1B_u ist eindeutig, da die Ionisation zum stabilen Mutterion $C_4H_6^+$ nur aus diesem Zustand erfolgen kann. Der 2^1A_g liegt wegen der konischen Durchschneidung energetisch sehr nah bei 1^1B_u . Während die Besetzung des 2^1A_g durch den Pumpimpuls dipolverboten ist, gilt diese Auswahlregel für den Ionisationsschritt durch den Tastpuls nicht. Wegen der unterschiedlichen Geometrien der beiden Zustände wird jedoch die Ionisation aus dem 1^1B_u - gegenüber dem 2^1A_g -Zustand bevorzugt. Die Geometrie des Ions im Grundzustand unterscheidet sich nicht wesentlich von der Geometrie im Grundzustand des neutralen Moleküls. Dies läßt sich aus dem Photoelektronenspektrum von Butadien [92] ableiten, das bei der Ionisationsschwelle beginnend eine Schwingungsprogression vergleichsweise scharfer Vibrationslinien zeigt. Direkt an der Schwelle bei 9.07 eV ist der Ionisationsquerschnitt maximal, und die Stärke der weiteren Vibrationslinien nimmt linear ab. Die Stärke dieser Bande im Vergleich zum gesamten Ionisationsspektrum bis 19 eV deutet ebenfalls auf einen großen Franck-Condon-Überlapp zwischen dem Grundzustand von C_4H_6 und $C_4H_6^+$ hin. Die Geometrie des 1^1B_u unterscheidet sich nur wenig von der Grundzustandssymmetrie und besitzt deshalb einen deutlich größeren Franck-Condon-Überlapp als der 2^1A_g [93]. Die Geometrie des 2^1A_g unterscheidet sich stark von der Grundzustandsgeometrie, wie bereits in theoretischen Berechnungen zur konischen Durchschneidung von 2^1A_g mit dem Grundzustand 1^1A_g festgestellt wurde [37, 94, 95].

Nach einem exponentiellen Zerfall wird im ersten Teilschritt mit der Zeitkonstanten T_{22} das Energiefenster von 50 meV verlassen, in dem eine Einphotonen-Ionisation durch den Tastpuls möglich ist. Anschließend muß eine Zweiphotonen-Ionisation stattfinden, die resonant mit Rydbergzuständen in C_4H_6 [89] erfolgt. In diesem zweiten Teilschritt führt die Zweiphotonen-Ionisation durch den Tastpuls zu einer elektronischen Exzeßenergie von 3 eV im Mutterion. Diese Energie reicht zur Bildung der Fragmente $C_4H_5^+$ und $C_3H_3^+$ aus, die ein Auftrittspotential von 2.3 eV oberhalb der Ionisationsschwelle besitzen. Die Bildung von $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$, für die zusätzlich zum Ionisationspotential 3.4 eV notwendig sind, ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich (Tab. 5.1).

Die erste Veränderung im Fragmentationsmuster $\sigma_{x,y}^{(l)}$ von $l = 2$ nach $l = 3$ ist auf den Übergang von einer [1+1]- zu einer [1+2]-Ionisation zurückzuführen, wobei die Breite des Ionisationsfensters mit 50 meV $\hat{=} 400$ cm⁻¹ noch innerhalb der Linienbreite des vibronischen Übergangs bei 204 nm liegt. Der Durchgang durch die konische Durchschneidung ist ein nichta-

diabatischer Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen, die bei einer bestimmten Geometrie energetisch entartet und über Vibrationsmoden gekoppelt sind. Die zweite Veränderung im Fragmentationsmuster von $l = 3$ nach $l = 4$ erfolgt nach einem weiteren Depopulationsprozeß mit der Zeitkonstanten $T_{33} = 17$ fs, die als Lebensdauer des 2^1A_g interpretiert werden kann. Der Betrag der Dissipation der elektronischen Anregungsenergie bei Erreichen des 2^1A_g -Zustands läßt sich wie folgt abgeschätzt. Aus den neueren theoretischen Potentialflächenberechnungen von Krawczyk et al. [77, 78] und Ostojić et al. [96] läßt sich für den 1^1B_u -Zustand eine Differenz zwischen vertikaler und adiabatischer Anregungsenergie von ca. -0.2 eV ablesen. Mit dem experimentellen Wert von 5.92 eV für den vertikalen Übergang [76] ergibt sich für das adiabatische Minimum des 1^1B_u 5.72 eV. Die Position des adiabatischen Minimums des 2^1A_g ist schwieriger zu bestimmen; zum einen sind keine direkten, experimentellen Untersuchungen dazu bekannt und zum anderen ist die *ab initio*-Berechnung der energetischen Lage des 2^1A_g in *trans*-Butadien nicht genau möglich. An der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands liegt der 2^1A_g ca. 0.2 eV oberhalb des 1^1B_u , aber die Lage des Potentialflächenminimums wird im Bereich von +0.2 bis -0.9 eV relativ zum adiabatischen Minimum des 1^1B_u vermutet [76, 85]. Nach dem Durchgang durch die konische Durchschneidung in den 2^1A_g -Zustand sind mindestens 0.15 eV und höchstens 1.26 eV an elektronischer Anregungsenergie umgesetzt worden. Dieser Energiebetrag fehlt bei der [1+2]-Ionisation mit 12.16 eV Gesamtenergie, findet sich aber dafür im Mutterion als vibratorische Exzeßenergie wieder. Im Extremfall eines Umsatzes von 1.26 eV erfolgt die Ionisation mit 10.9 eV elektronischer Energie, und die Bildung der Fragmente $C_4H_5^+$ und $C_3H_3^+$ kann nicht direkt, sondern nur mit Hilfe der ins Mutterion transferierten vibratorischen Exzeßenergie erfolgen.

Demzufolge ist das Auftreten von $C_3H_3^+$, analog zu dem Auftreten von $C_4H_5^+$, der Ionisation aus dem 2^1A_g -Zustand (R_3 -Region) zuzuschreiben. Jedoch können aus dieser Region nicht die Fragmente $C_2H_y^+$ durch [1+2]-Ionisation entstehen, da deren Auftrittspotential 12.45 eV beträgt. Ihr Erscheinen ist dem zeitlich darauffolgenden Prozeß T_{44} zuzuschreiben, wobei über eine konische Durchschneidung der 2^1A_g -Zustand in den 1^1A_g -Zustand verlassen wird. Die strahlungslose Relaxation läuft nun sehr schnell ab, da keine Energiebarriere vorhanden ist [37, 83, 84].

Im Verlauf der strahlungslosen Relaxation nach Verlassen der 2^1A_g -Potentialfläche muß ein großer Teil der verbleibenden elektronischen Exzeßenergie von ca. 5 eV umgesetzt werden. Durch vibronische Kopplung wurde bereits ein Teil der Anregungsenergie in Vibrationsmoden von Butadien dissipiert. Die Energieregion R_5 ist unterhalb des 2^1A_g einzuordnen. Sie ist aber weit ausgedehnt und nicht scharf abgegrenzt. Dem Relaxationsprozeß auf der 1^1A_g -Potentialfläche wird eine effektive Depopulationszeitkonstante $T_{44} = 56 \pm 2$ fs zugeschrieben. Die Energieregion R_5 , aus der nun die Bildung von $C_2H_y^+$ beobachtet wird, befindet sich bereits im Grundzustand 1^1A_g , fernab der Gleichgewichtsgeometrie. Die Ionisation durch den Tastpuls muß nun mit höherer Ordnung erfolgen, wobei auch ein nichtresonanter Zwischenschritt erforderlich ist, wie sich bei der Untersuchung der Intensitätsabhängigkeit des Ionensignals gezeigt hat (siehe Abschnitt 5.3.1). Während bei allen anderen Fragmenten und beim Mutterion die Ordnung $n_{tast} = 1$ festzustellen ist, zeigt sich bei den Fragmenten $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ die Ordnung $n_{tast} = 2$.

Fuß et al. erhielten für die ersten sechs Zeitkonstanten T'_{22} bis T'_{66} eine Summe von 108 fs, die sehr gut mit der Summe der in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten T_{22} bis T_{44} von 110 fs übereinstimmt. In ihrer Analyse setzten die Autoren $T'_{33} = 44$ fs anhand der Transienten von $C_4H_5^+$ und $C_3H_3^+$ fest. Den Wert von $T'_{22} = 10$ fs bestimmten sie aus einer Analogie zu 1,3-Cyclohexadien und schlossen auch die Möglichkeit $T'_{22} = 0$ nicht aus. Die Unterschiede in den Zeitkonstanten können auf das unterschiedliche Pump-Tast-Schema und die entsprechende experimentelle Realisation zurückgeführt werden. Während in dieser Arbeit mit 204 nm ein vi-

bronisches Niveau resonant angeregt wird, erfolgt bei Fuß et al. die Anregung mit 200 nm nicht-resonant, aber noch innerhalb der elektronischen Absorptionsbande. Für die Tastpuls-Ionisation muß ein Franck-Condon-Überlapp mit vibronischen Niveaus im Mutterion vorhanden sein. Da die Tastpulswellenlängen mit 408 nm (diese Arbeit) und 800 nm (Fuß et al.) zum Teil unterschiedliche vibronische Niveaus anregen, ist eine Verschiebung der Energiefenster R_l zu erwarten. Ebenso wird im Laufe der elektronischen Relaxation beim Tastpuls nachweis mit 800 nm öfter die Ordnung der Tastpulsionisation gewechselt und es sind häufigere Resonanzen zu erwarten als bei 408 nm. Daraus können ebenfalls Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung des Fragmentationsmusters resultieren. Übereinstimmend mit Fuß et al. ist die Rückkehr in den Grundzustand mit weitgehender Dissipation der Exzeßenergie nach einer Gesamtzeit von $T_{22} + T_{33} + T_{44} = 110$ fs bzw. $T'_{22} + T'_{33} + T'_{44} + T'_{55} + T'_{66} = 108$ fs abgeschlossen.

5.7 Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von *trans*-Butadien

Zusammenfassend läßt sich der gesamte Relaxationsprozeß nach optischer Anregung wie folgt beschreiben. Der angeregte Zustand 1^1B_u hat eine Lebensdauer von 37 ± 10 fs (Gesamtfehler), aus dem nur die Bildung des Mutterions $C_4H_6^+$ über Einphotonen-Ionisation zu beobachten ist. Nach der Depopulation durch die konische Durchschneidung findet sich das Molekül im Zustand 2^1A_g wieder, der eine Lebensdauer von 17 fs aufweist. Aus diesem Zustand erfolgt nun über Zweiphotonen-Ionisation die Bildung der Fragmente $C_4H_5^+$, $C_4H_4^+$ und $C_3H_3^+$. Über die zweite konische Durchschneidung des 2^1A_g mit dem 1^1A_g erfolgt die Depopulation in den Grundzustand mit einer effektiven Zeitkonstante von 56 fs, die den gesamten weiteren Relaxationsprozeß umfaßt. Auf der 1^1A_g -Potentialfläche ist eine noch höhere Mehrphotonenionisation durch den Tastpuls erforderlich als zuvor, und die Fragmente $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ tauchen im Massenspektrum auf. Auf der 1^1A_g -Zustandsfläche angekommen befindet sich das System in einem metastabilen Zustand, fernab der Gleichgewichtsgeometrie. Die Ionentransienten von $C_2H_4^+$ und $C_2H_3^+$ zeigen bis 2 ps keinen weiteren zeitlichen Abfall.

Kapitel 6

Methylnitrit

Methylnitrit ist der Prototyp einer Klasse von chemischen Verbindungen $R - ONO$, die wegen ihres Photodissoziationsverhaltens bereits intensiv studiert wurden [97-140]. Es wurde vermutet, daß nach optischer Anregung in den elektronischen S_1 -Zustand eine Schwingungsprädissoziation stattfindet; d.h. bevor das Molekül dissoziieren kann, ist erst eine Vibrationsenergieumverteilung in die dissoziierende Koordinate, bzw. Normalmode, notwendig [15]. Eine indirekte Photodissoziation wie die Schwingungsprädissoziation benötigt eine gewisse Zeitspanne, die durch den Vibrationsenergieübertragungsprozeß bestimmt ist. Eine direkte Photodissoziation läuft dagegen deutlich schneller ab und ist innerhalb weniger Femtosekunden ($\lesssim 10$ fs) abgeschlossen. Die bisherigen experimentellen Befunde ermöglichen keine eindeutige Aussage über den Dissoziationsmechanismus. Neuere theoretische Berechnungen [136] unterstützen, im Gegensatz zu früheren Rechnungen [125, 127], einen direkten Dissoziationsweg.

Mit dem Ziel, eine Entscheidung zwischen den beiden in der Literatur diskutierten Dissoziationswegen zu ermöglichen, wurde die Photodissoziationsdynamik im S_1 -Zustand von Methylnitrit in einem Pump-Tast-Experiment untersucht. In einer Molekularstrahlapparatur wurde mit einem Femtosekunden-Laserpuls der Wellenlänge 351 nm Methylnitrit zur Photodissoziation angeregt und die mit einem weiteren ultrakurzen Laserpuls der Wellenlänge 805 nm erzeugten Molekülionen über Flugzeitmassenspektrometrie detektiert.

6.1 Spektroskopie des Methylnitrit

CH_3ONO ist das kleinste Mitglied der Klasse der Alkylnitrite $R - ONO$ mit einem aliphatischen Rest R . Die funktionelle Gruppe $C-O-N=O$ besitzt eine planare, gewinkelte Geometrie, so daß ihre Symmetrie-Eigenzustände, ohne Berücksichtigung der Symmetrie von R , gemäß der Punktgruppe C_s klassifiziert werden können. Die möglichen geometrischen Konformationen innerhalb der $C-O-N=O$ -Ebene und in Bezug auf die C_3 -symmetrische CH_3 -Einheit sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Der Energieunterschied zwischen der *syn*- und *anti*-Geometrie beträgt ca. $219 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ zugunsten von *syn*-Methylnitrit, das bei Raumtemperatur im Mischungsverhältnis *syn:anti* mit 3:1 dominiert [141].

Die elektronischen Anregungen, die für die ersten beiden Absorptionsbanden im UV-Bereich verantwortlich sind, sind auf der NO-Einheit lokalisiert. Eine Anregung sowohl in den S_1 - als auch in den S_2 -Zustand führt mit einer hohen Quantenausbeute zur Photodissoziation von Methylnitrit in die Produkte CH_3O und NO in ihren elektronischen Grundzuständen. Der S_2 -Übergang ($S_2 \leftarrow S_0$) im Bereich von 280 bis 160 nm ist ein starker (π, π^*)-Übergang, der keine Vibrationsstruktur zeigt und dessen Übergangsdipolmoment in der $C-O-N=O$ -Ebene liegt. Das Übergangsdipolmoment des relativ schwachen ($S_1 \leftarrow S_0$)-Übergangs vom Typ (n, π^*)

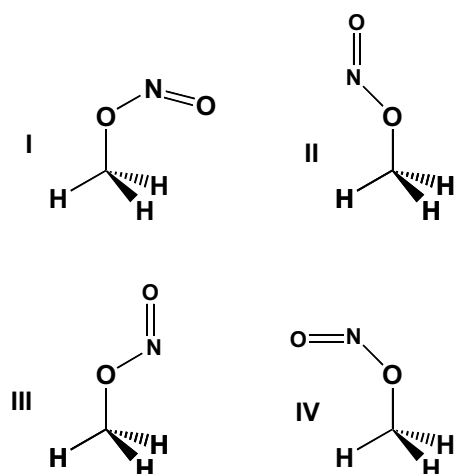


Abbildung 6.1: Konformationen von Methylnitrit nach [142], Abbildung aus [136]. Typ I: *syn*-Konformer, II: *anti*-Konformer, III,IV: metastabile Sattelpunkte.

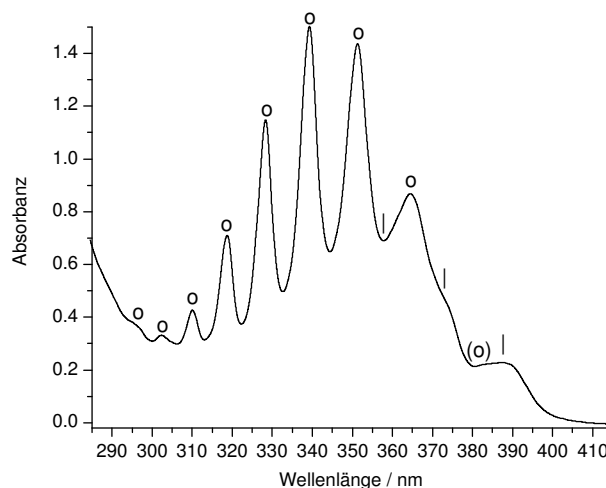


Abbildung 6.2: Absorptionsspektrum der S_1 -Bande von Methylnitrit in der Gasphase bei Raumtemperatur. Die Hauptprogression geht auf *syn*-(o) und die längerwellige, schwache Nebenprogression auf *anti*-Methylnitrit (l) zurück. Für eine Zuordnung der *syn*-Vibrationsbanden siehe Tabelle 6.1

liegt vertikal zur C–O–N=O-Ebene. Der Absorptionsquerschnitt der S_1 -Bande ist bei 351 nm mit $\sigma = 1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ maximal [143]. Das Absorptionsspektrum der S_1 -Bande in Abbildung 6.2 zeigt eine Schwingungsprogression der ν_3 -Mode von *syn*-Methylnitrit (Symbol o). Sie wird als lokale Mode betrachtet und der terminalen N=O-Streckschwingung zugeordnet [137]. Daneben beobachtet man im langwelligen Teil der Bande noch eine weitere schwache Progression (Symbol l), die der ν_3 -Schwingung von *anti*-Methylnitrit zugeordnet wird. Die Abstände der Vibrationsbanden betragen im Mittel $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$. Im elektronischen Grundzustand beträgt die Schwingungsfrequenz der ν_3 -Mode $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ [137]. Die Schwingungsfrequenz im freien NO-Radikal hat einen Wert von $\approx 1904 \text{ cm}^{-1}$ [144]. Die Breite der Vibrationsbanden beträgt sowohl bei Raumtemperatur als auch im Molekularstrahl $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ [120, 145]. Das deutet auf eine im wesentlichen homogene Linienbreite hin, entsprechend einer sehr kurzen Lebensdauer des angeregten Zustands von $\approx 10 \text{ fs}$. Diese kurze Lebensdauer wurde als Indiz für eine direkte Photodissoziation angesehen [97, 98].

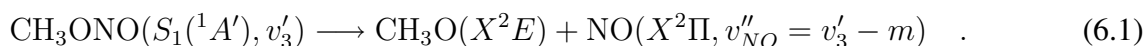
Ein grundlegendes Problem entsteht bei der Zuordnung der Vibrationsbanden im Absorptionsspektrum in Abbildung 6.2. Tarte [137] legte den Bandenursprung der *syn*-Progression nach 381 nm (Zuordnung II in Tabelle 6.1). Diese Zuordnung wurde in fast allen bisherigen experimentellen und theoretischen Publikationen zur Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit verwendet. Neuere experimentelle Untersuchungen von Hippler et al. [116-118] und Engert et al. [124] legen jedoch eine Revision der Zuordnung nahe (Zuordnung I in Tabelle 6.1). Engert et al. präparierten in einer Argon-Matrix *syn*-Methylnitrit in reiner Form durch Photolyse des *anti*-Isomers. Gemäß dem Absorptionsspektrum des reinen *syn*-Isomers legten sie den Bandenursprung 3_0^0 nach 365 nm, wo Tarte den vibronische Übergang 3_0^1 zuordnete. Wie in Abschnitt 6.1.2 näher erläutert wird, ist die Zuordnung der Vibrationsbanden für die Beantwortung der Frage nach dem Dissoziationsmechanismus von großer Relevanz.

ν_3 -Mode im S_1 -Zustand von <i>syn</i> -CH ₃ ONO			
Wellenlänge [143]		[116-118,124]	[119, 137, 145]
nm	cm ⁻¹	Zuordnung I	Zuordnung II
381	26247	-	0
365	27397	0	1
351	28490	1	2
340	29412	2	3
329	30395	3	4
319	31348	4	5
310	32258	5	6

Tabelle 6.1: Zuordnung der Vibrationsbanden im S_1 -Zustand von CH₃ONO. Die Zuordnung II ist in der Literatur zu Methylnitrit am weitesten verbreitet. Neuere experimentelle Untersuchungen befürworten Zuordnung I.

6.1.1 Schwingungsprädissoziation

Die Schwingungsprädissoziation verläuft im Fall von angeregtem Methylnitrit nach dem Schema:



v'_3 ist die Quantenzahl der angeregten N=O-Streckschwingung im S_1 -Zustand von Methylnitrit. v''_{NO} ist die Quantenzahl der Streckschwingung im freien NO-Fragment. In theoretischen Berechnungen wird die räumliche Koordinate dieser Schwingung mit r_{NO} und die Koordinate der dissoziierenden Bindung CH₃O–NO mit R_{ON} bezeichnet. m ist die Anzahl der Schwingungsquanten, die von der primär angeregten r_{NO} - in die R_{ON} -Koordinate übertragen wird, wobei $m = 0, 1, \dots, v'_3$ auftreten kann. Der Fall $m = 0$ entspricht einer direkten Photodissoziation, da im Gegensatz zu einer Schwingungsprädissoziation mit $m > 0$ keine Vibrationsenergieumverteilung stattfindet. Die Dissoziationsprodukte werden in ihren elektronischen Grundzuständen gebildet. Im Grundzustand von CH₃ONO liegt die Schwelle für eine Dissoziation nach Gleichung (6.1) bei 14600 cm⁻¹ [146]. Nach Anregung bei 351 nm werden ca. 1855 cm⁻¹ der verfügbaren Exzeßenergie von 13890 cm⁻¹ in die Rotationsanregung von NO und ein vergleichbarer Energieanteil in die Vibrations- und Rotationsanregung des Fragments CH₃O umgesetzt [99].

6.1.2 Zustandsselektive Untersuchungen an *syn*-CH₃ONO

Lahmani et al. [104, 105, 107] bestimmten mittels hochauflösender LIF-Spektroskopie zustandsselektiv die Vibrations- und Rotationsverteilung des Photofragments NO. Nach Anregung in die verschiedenen Vibrationsbanden v'_3 des S_1 -Zustands von CH₃ONO fanden die Autoren unter anderem, daß die Vibrationsquantenzahl v'_3 nicht erhalten bleibt und im Produkt NO bevorzugt niedrigere Quantenzahlen v''_{NO} auftreten. Die Autoren ermittelten Populationsverteilungen im Bereich von $v''_{\text{NO}} = v'_3 - 2$ bis $v''_{\text{NO}} = v'_3 + 1$ mit einem Maximum bei $v''_{\text{NO}} = v'_3 - 1$. Ihre Bandenzuordnung basierte auf der Arbeit von Tarte [137]. Im Mittel entspricht die Vibrationsenergie der NO-Fragmente der in der ν_3 -Mode von CH₃ONO deponierten Schwingungsenergie. Dies ergibt sich aus dem großen Unterschied der Vibrationsfrequenzen der N=O-Bindung in CH₃ONO und im freien NO. Lahmani et al. [105] interpretierten ihre Ergebnisse zunächst als direkte Photodissoziation, da die Vibrationsenergie lokal auf die NO-Einheit beschränkt bleibt.

v''_{NO}	Zeitdauer / fs
0	320 ± 100
1	120 ± 50
2	$0 - 50$

Tabelle 6.2: Berechnete Zeitdauern der Dissoziationskanäle von CH_3ONO nach Anregung bei 351 nm [113] ($v'_3 = 2$ nach [137]).

In einer späteren Arbeit [122] wurde diese Interpretation jedoch geändert und eine indirekte Photodissoziation bevorzugt.

Weitere experimentelle Untersuchungen, die von Huber et al. [98, 108, 111, 113, 120, 147] mit zum Teil vergleichbaren Verfahren durchgeführt wurden, bestätigten die Ergebnisse von Lahmani et alii. Huber und Mitarbeiter bestimmten aus Vektorkorrelationsmessungen nach Photolyse bei 351 nm den Anisotropieparameter β der Rotationszustandsverteilung und die Rotationsausrichtung des Photofragments NO in den Vibrationszuständen $v''_{NO} = 0, 1, 2$, wobei entsprechend Zuordnung Π $v'_3 = 2$ angenommen wurde. Mit Hilfe eines pseudo-zweiatomigen, klassischen Modells zur Beschreibung des photoinduzierten Dissoziationsvorgangs bestimmten die Autoren aus den Werten für β unterschiedliche Zeitdauern für die Dissoziationskanäle $v''_{NO} = 0, 1, 2$ (Tab. 6.2). Demzufolge sahen sie den Dissoziationsweg $v''_{NO} = 2$ als direkt und die anderen Kanäle $v''_{NO} = 0, 1$ als indirekt an [113]. Weitere Messungen des Besetzungsverhältnisses der Drehimpulszustände ${}^2\Pi_{\pm 1/2}$ (F_1) und ${}^2\Pi_{\pm 3/2}$ (F_2) in Abhängigkeit von den Vibrationsquantenzahlen (v'_3, v''_{NO}) führten zu dem Ergebnis, daß für $v''_{NO} < v'_3$ der energetisch tiefer liegende F_1 -Zustand bevorzugt besetzt wird. Für den Fall $v''_{NO} = v'_3$ wäre eine gleichstarke Besetzung der Zustände F_1 und F_2 zu erwarten.

Die aufgeführten, experimentellen Hinweise auf einen indirekten Photodissoziationsmechanismus wurden von Schinke et al. [128] und Huber [101] durch eine Potentialbarriere von ca. 0.1 eV in der elektronischen (S_1, v'_3)-Potentialfläche erklärt (Abb. 6.3). Diese Potentialbarriere, die in theoretischen Berechnungen, die im folgenden noch beschrieben werden, gefunden wurde, unterdrückt den direkten Dissoziationsvorgang zugunsten des indirekten Dissoziationswegs. In Abbildung 6.3 ist der indirekte Weg mit (1) und der direkte mit (2) gekennzeichnet. Die Potentialbarriere entlang der dissoziierenden R_{ON} -Koordinate führt zu einem gebundenen Zustand, obwohl die Vibrationsanregung $v'_3 = 1, 2, \dots$ in der r_{NO} -Koordinate deutlich über der Potentialbarriere liegt. Der direkte Dissoziationsprozeß, wegen $v''_{NO} = v'_3$ auch adiabatisch genannt, erfolgt über einen Tunnelprozeß durch die Potentialbarriere. Auf dem indirekten, nichtadiabatischen Weg ($v''_{NO} = v'_3 - 1$) landet das angeregte Methylnitrit durch Transfer eines Schwingungsquants von der N=O-Streckschwingung (r_{NO} -Koord.) an die brechende O–N-Bindung (R_{ON} -Koord.) oberhalb der Potentialbarriere der nächsttieferen Potentialfläche ($S_1, v'_3 - 1$), so daß nach diesem Zwischenschritt die Dissoziation erfolgen kann.

6.1.3 Zeitaufgelöste Untersuchungen an *syn*- CH_3ONO

Mestdagh et al. [122] führten zeitaufgelöste Femtosekundenexperimente an Methylnitrit sowie den verwandten Alkylnitriten n- und t-Butylnitrit und i-Amylnitrit durch. In der Gasphase wurde Methylnitrit bei Raumtemperatur und bei einem Druck von 100 bis 400 Pa durch einen Pumpimpuls bei 351 nm zur Dissoziation angeregt. Das gebildete NO wurde durch Zwei-Photonenabsorption mit der Tastpulswellenlänge 467 nm über die emittierte Fluoreszenz nachgewiesen. Die Zeitdauer der verwendeten Laserpulse betrug 210 fs (FWHM) für den Pumpimpuls und 150 fs (FWHM) für den Tastpuls. Die Energie des Pumpimpulses betrug 3 bis 5 μJ und die des

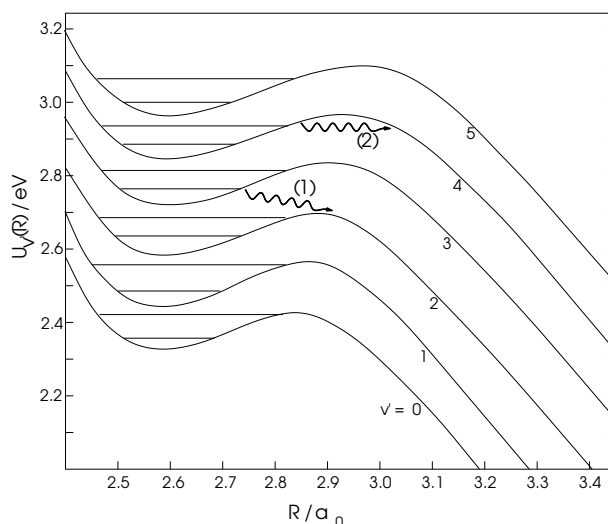


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Potentialkurven entlang der dissoziierenden R_{ON} -Koordinate. Die einzelnen Kurven entsprechen der Vibrationsanregung in der r_{NO} -Koordinate [101].

Tastpulses 2 bis 5 μJ . Mestdagh et al. konnten für das verwendete Wellenlängenpaar keine *in situ*-Kreuzkorrelation bestimmen, so daß sie für die Charakterisierung der zeitlichen Auflösung auf ein alternatives Wellenlängenpaar ausweichen mußten. Aus diesem Grunde war ihnen der Zeitnullpunkt ihres Experiments, der ein wichtiger Parameter für die Auswertung der Transienten ist, nicht bekannt. Als Ergebnis ihrer Auswertung, die auf kinetischen Ratengleichungen und der Annahme einer inkohärenten Pumpimpulsanregung beruht, fanden die Autoren eine effektive Lebensdauer von 125 ± 50 fs für den bei 351 nm angeregten S_1 -Zustand ($v'_3 = 2$ nach Tarte [137]). Für die Lebensdauer der anderen Alkylnitrite ergab sich im Rahmen der Fehler nahezu der gleiche Wert. Die Pump-Tast-Untersuchung der anderen Verbindungen wurde mit dem gleichen Wellenlängenpaar durchgeführt. Der vibronische Übergang nach $v'_3 = 2$ im S_1 -Zustand, der in den anderen Substanzen bei anderen Wellenlängen liegt, wurde dabei allerdings nicht angeregt.

Farmanara et al. [100] führten zeitaufgelöste Messungen der Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit im elektronischen S_2 -Zustand durch. Das dabei eingesetzte Femtosekunden--Lasersystem ist in Abschnitt 3.11 beschrieben. Nach Anregung mit einem Femtosekunden--Laserpuls bei 200 nm detektierten sie in Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung des Tastpulses (400 nm oder 267 nm, je nach Experiment) die auftretenden Dissoziationsprodukte. Die Laserpulsdauern betragen jeweils 125 fs (FWHM). Die Autoren bestimmten *in situ* die zeitliche Auflösung und den Zeitnullpunkt ihres Experiments mit Hilfe einer Eichsubstanz. Methylnitrit wurde in diesen Experimenten unter Molekularstrahlbedingungen präpariert. Für die Lebensdauer des S_2 -Zustands wurden 25 ± 15 fs gefunden. Diese kurze Lebensdauer kann eindeutig auf die direkte Photodissoziation von Methylnitrit auf der rein repulsiven Potentialfläche von S_2 zurückgeführt werden.

6.1.4 Theoretische Berechnungen für CH_3ONO

Bereits ein Jahrzehnt vor den Untersuchungen zur Photodissoziationsdynamik von Mestdagh et al. [122], wurden theoretische Potentialflächenberechnungen der S_1 -Zustandsfläche und darauf aufbauende Dynamikrechnungen durchgeführt. Nonella et al. [125] führten theoretische MCSCF-Berechnungen der S_1 -Potentialfläche in zwei Dimensionen, der terminalen $\text{N}=\text{O}$ -

v_3'	$t/fs (\beta)$	$t/fs (2D,qm)$	$t/fs (3D,kl)$	$t/fs (3D,qm)$
[137]	[127]	[128]	[127]	[134]
0	300	2250	410	~ 245
1	250	250	270	~ 207
2	200	150	200	~ 160
3	-	110	150	~ 127
4	-	90	120	~ 96

Tabelle 6.3: Theoretisch bestimmte Dissoziationszeitdauern der Schwingungsprädissoziation von CH_3ONO aus Dynamikrechnungen. β : berechnete Dissoziationszeitdauer aus den Zeitkonstanten der indirekten experimentellen Messungen von [113]. 2D, 3D: Dimension der Potentialfläche. qm: quantenmechanische Wellenpaketdynamik. kl: klassische Trajektorienrechnung.

und der dissoziierenden O–N-Bindung, durch. In ihren Berechnungen ergab sich in der O–N-Koordinate eine Potentialmulde von ca. 0.086 eV (694 cm^{-1}) Tiefe. Die Potentialmulde in der dissoziierenden O–N-Koordinate ermöglicht die Anregung quasigebundener Vibrationszustände der N=O-Schwingung. Diese Vibrationszustände liegen energetisch oberhalb der Potentialmulde und führen zu einer Schwingungsprädissoziation. Auf dieser Potentialfläche aufbauende quantenmechanische Dynamikrechnungen, sowohl zeitunabhängiger als auch zeitabhängiger Natur, konnten das Absorptionsspektrum qualitativ gut reproduzieren [127, 128, 134]. Allerdings fielen die Linienbreiten wesentlich schmäler als experimentell beobachtet aus. Für die Diskrepanz zwischen den theoretischen und experimentellen Linienbreiten machten die Autoren die nicht berücksichtigte planare Biegeschwingung, die mit der Rotationsanregung des NO-Fragments korreliert ist, sowie die ebenfalls unberücksichtigte nichtplanare Torsionschwingung verantwortlich. Bei der experimentell bestimmten Linienbreite ist außerdem eine inhomogene Verbreiterung durch eine mögliche Überlagerung mit der Schwingungsprogression des *anti*- CH_3ONO möglich. Die Schwingungszustandsverteilung für das Dissoziationsprodukt NO als Folge einer indirekten Photodissoziation wurde gut wiedergegeben. Eine Berechnung der Potentialfläche auf MCSCF-SDCI-Niveau wurde in drei Dimensionen, unter zusätzlicher Berücksichtigung der planaren Biegeschwingung, durchgeführt [127]. Darauf bauten klassische Trajektorienrechnungen zur Bestimmung der Vibrationszustandsverteilung und Prädissoziationslebensdauer auf. Die Schwingungszustandsverteilung wurde in Abhängigkeit von v''_{NO} des NO-Produkts gut wiedergeben, aber nicht dessen Rotationszustandsverteilung. Verbesserte quantenmechanische Dynamikrechnungen auf der 3D-Potentialfläche ergaben bezüglich der Intensitätsverhältnisse des S_1 -Absorptionsspektrums eine gute Übereinstimmung, jedoch konnten auch hier die Linienbreiten nicht reproduziert werden [132, 134]. Weiterführende Potentialflächenberechnungen, die eine Torsionsschwingung der O–N-Bindung aus der Ebene heraus näherungsweise mit einbezogen, approximierten die experimentellen Linienbreiten besser, weshalb man nun auch von der theoretischen Seite her die Linienbreiten als homogen ansah [134]. Die Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die Zeitkonstanten der Schwingungsprädissoziation, die aus den theoretischen Dynamikrechnungen gewonnen wurden. Die in [113] bestimmten Zeitkonstanten (Tab. 6.2) wurden in [127] auf Zeitdauern für das Erreichen einer bestimmten Kerngeometrie umgerechnet.

6.1.5 CASSCF/CASPT2 - Theoretische Berechnungen

Neuere *ab initio*-Berechnungen der *syn*- und *anti*-Potentialflächen des S_1 -Zustands wurden von H. Lippert [136] auf CASSCF/CASPT2-Niveau durchgeführt. Damit sollten die MCSCF-

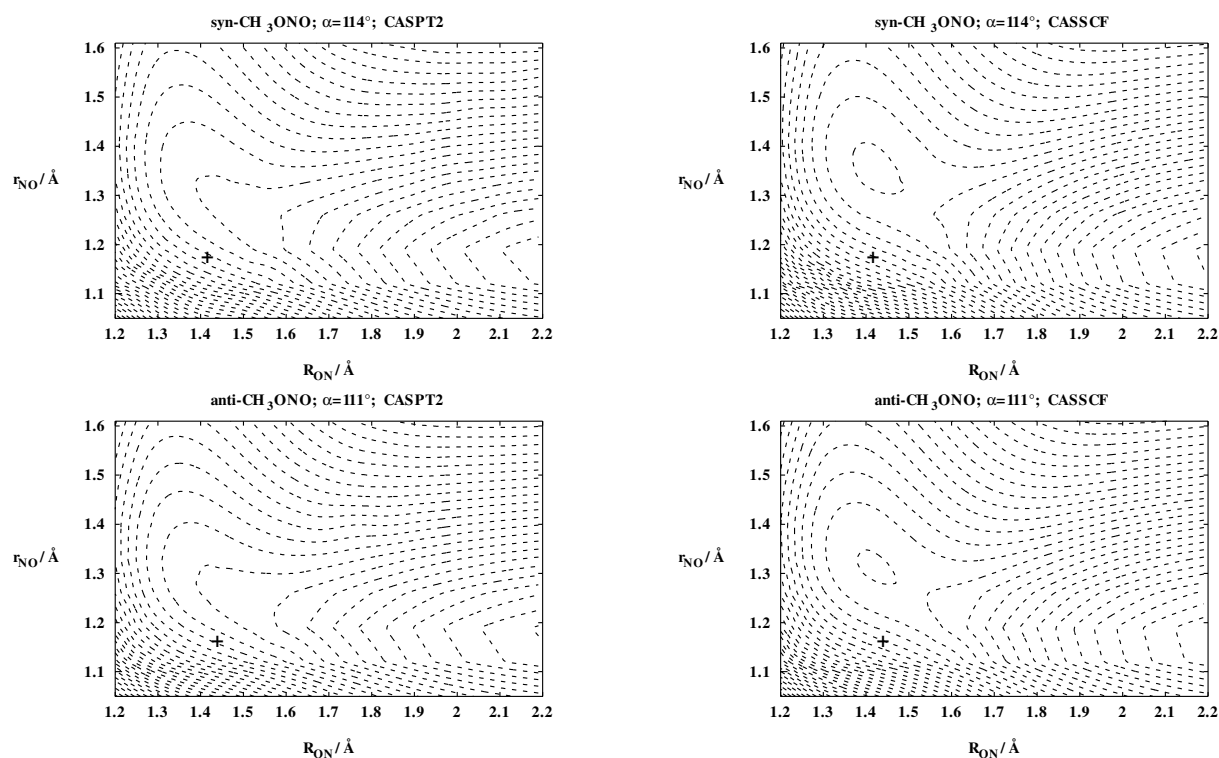


Abbildung 6.4: Konturdiagramme der CASPT2- (links) und CASSCF- (rechts) Potentialflächen für *syn*- (oben) und *anti*- (unten) Methylnitrit. Abstand zweier Konturlinien: $\Delta E = 0.136$ eV. Berechnungen und Abbildung aus [136].

SDCI-Ergebnisse für die *syn*-Potentialfläche überprüft und eventuell verbessert werden. Als relevante Koordinaten wurden R_{ON} für die dissoziierende Bindung, r_{NO} für die terminale NO-Schwingung und α als planarer Winkel von O–N=O gewählt. Der Winkel wurde nicht als vollwertige Koordinate behandelt, sondern mit ausgewählten Werten um die Gleichgewichtsgeometrie vorgegeben. Zum Einsatz kam das *ab initio*-Quantenchemie-Paket *MOLCAS-4*. Parallel dazu wurde mit dem CASSCF/CASPT2-Verfahren auch die adiabatische Potentialfläche von *anti*-Methylnitrit berechnet, für die es noch keine adäquaten theoretischen Rechnungen gab.

Die CASSCF/CASPT2-Rechnungen für die *syn*-Potentialfläche (Abb. 6.4 und Abbildung 6.5) reproduzieren die früheren MCSCF-SDCI-Rechnungen von Nonella et al. [125]. Allerdings taucht die für die Schwingungsprädissoziation verantwortliche Potentialbarriere in den CASPT2-Rechnungen nicht mehr auf. Es ist nur noch eine Abflachung der repulsiven Potentialfläche in der R_{ON} -Koordinate zu finden. Zur Überprüfung, ob es sich um ein Artefakt des gewählten Basissatzes oder des CAS-Raums handelt, die beide von denen der MCSCF-Rechnungen verschieden sind, wurde von H. Lippert eine MCSCF-SDCI-Rechnung mit dem Basissatz und dem Orbitalraum der CASSCF/CASPT2-Rechnung durchgeführt (Abb. 6.7). Die MCSCF-SDCI-Potentialfläche von Nonella et al. wird in ihrer Form gut reproduziert. Im Konturdiagramm erkennt man eine Potentialmulde, die mit 0.24 eV deutlicher ausfällt als diejenige mit 0.086 eV in den MCSCF-SDCI-Rechnungen von Nonella et al. Demzufolge ist das Auftauchen einer Potentialmulde auf das verwendete Verfahren (MCSCF-SDCI) und nicht auf den Basissatz oder den aktiven Raum der beteiligten Molekülorbitale zurückzuführen. In den Konturdiagrammen der CASSCF-Rechnungen (Abb. 6.4), die den CASPT2-Rechnungen vorausgehen, läßt sich noch eine schwache Potentialmulde mit einer Tiefe von 0.04 eV erkennen.

Die Begründung für diese systematischen Unterschiede liegt in der unterschiedlichen Berücksichtigung der dynamischen Korrelation bei elektronisch angeregten Zuständen. Die Berücksichtigung der dynamischen Korrelation spielt für Übergangszustände chemischer Reaktionen bekanntermaßen eine wichtigere Rolle als für Gleichgewichtsgeometrien. Diese Korrelation wird am stärksten im CASPT2-Verfahren berücksichtigt, gefolgt vom CASSCF-Verfahren und schließlich dem MCSCF-SDCI-Verfahren [136]. Eine vergleichende Gegenüberstellung des Potentialverlaufs für die unterschiedlichen *ab initio*-Verfahren und Konformere entlang einer Schnittfläche, die den Dissoziationsweg annähert, zeigt Abbildung 6.8. Vergleichbare Auswirkungen der unterschiedlichen Berücksichtigung der dynamischen Korrelation auf das Aussehen elektronischer Potentialflächen und insbesondere auf das Auftreten von Potentialbarrieren wurden auch bei der verwandten Verbindung HONO beobachtet [148-150].

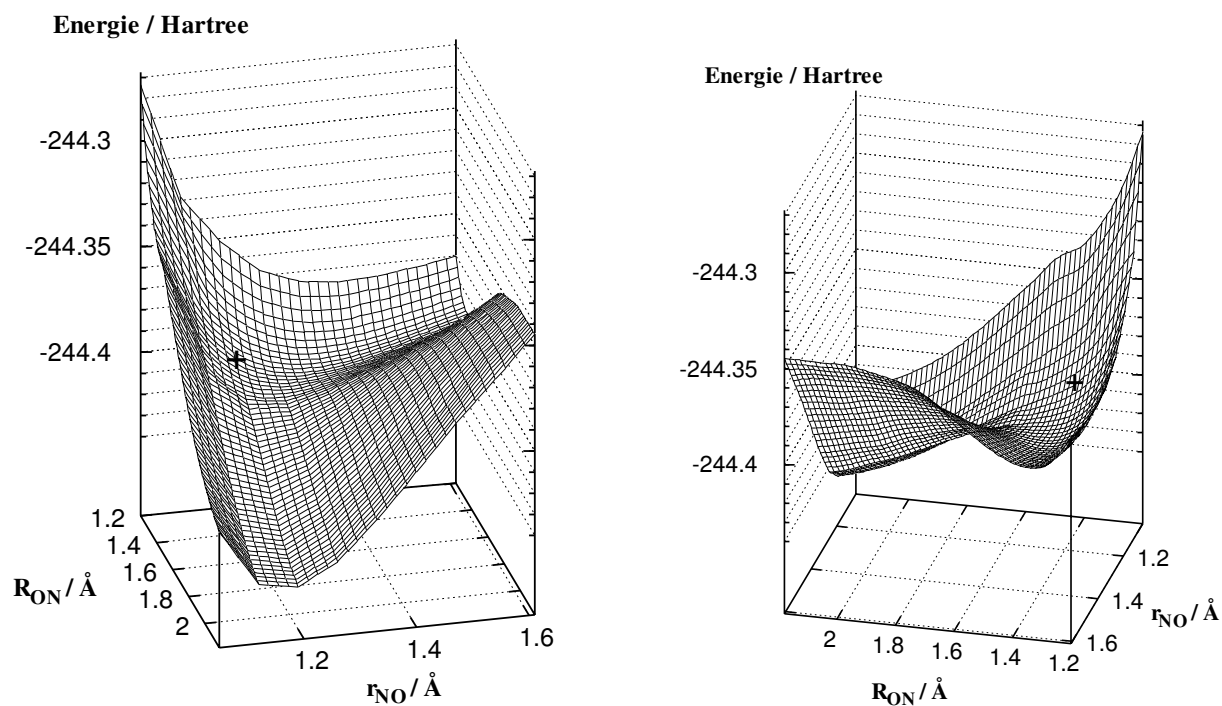


Abbildung 6.5: CASPT2-Potentialflächen für den S_1 -Zustand von *syn*-CH₃ONO mit planarem Bindungswinkel O–N–O $\alpha = 114^\circ$. Die Franck-Condon-Region der vertikalen Anregung (Grundzustands-symmetrie) ist mit „+“ markiert. Berechnungen und Abbildung aus [136].

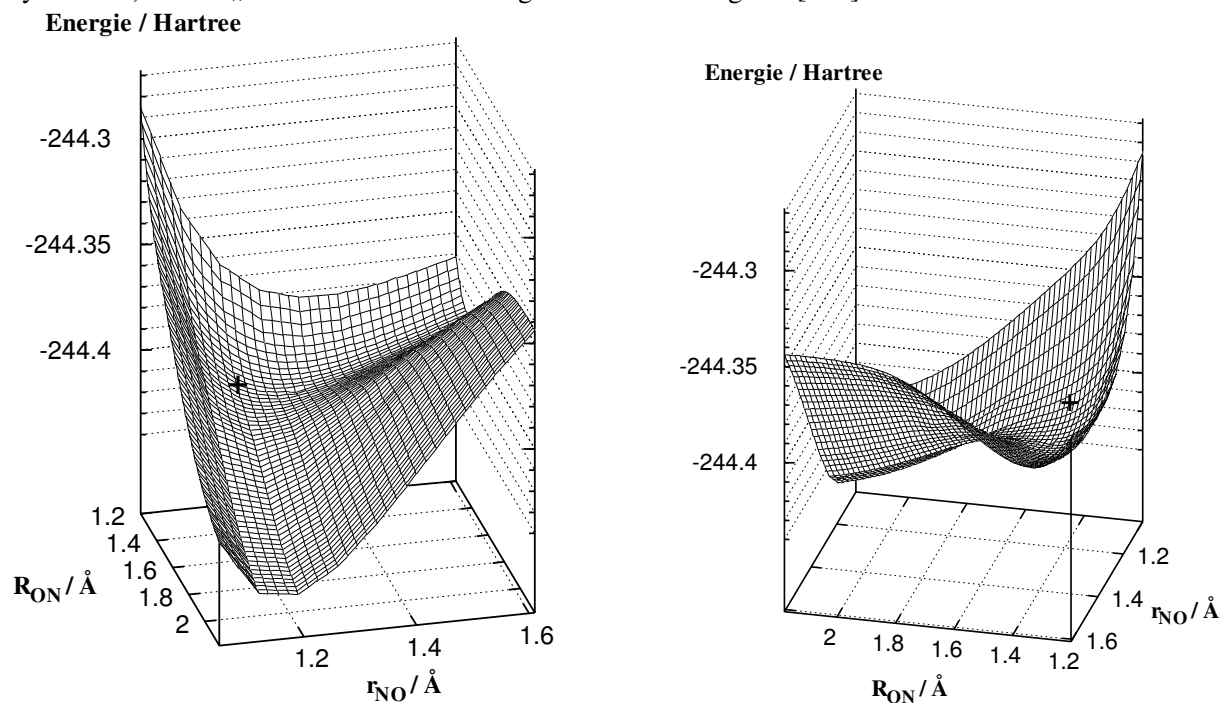


Abbildung 6.6: CASPT2-Potentialflächen für den S_1 -Zustand von *anti*-CH₃ONO mit planarem Bindungswinkel O–N–O $\alpha = 111^\circ$. Die Franck-Condon-Region der vertikalen Anregung (Grundzustands-geometrie) ist mit „+“ markiert. Berechnungen und Abbildung aus [136].

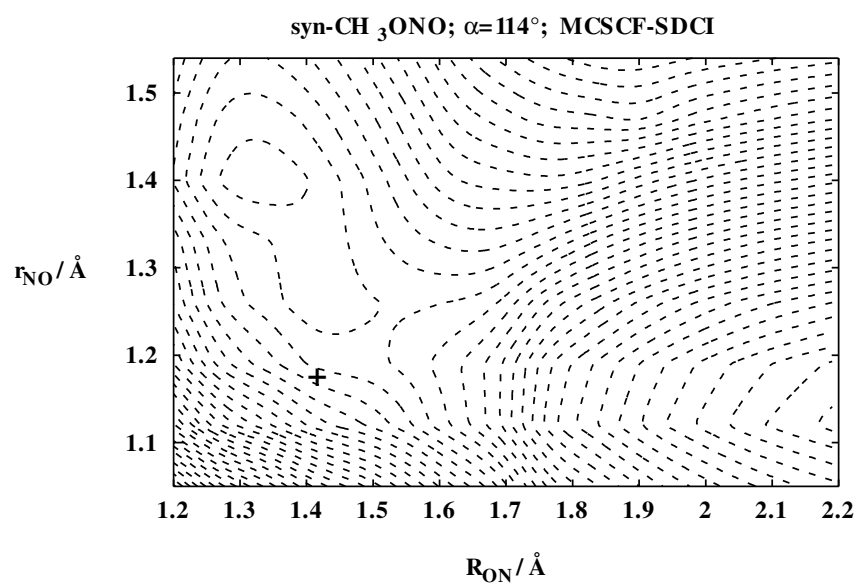


Abbildung 6.7: Konturdiagramm der MCSCF-SDCI-Potentialfläche von *syn*-Methylnitrit. $\Delta E = 0.136$ eV. Berechnung und Abbildung aus [136].

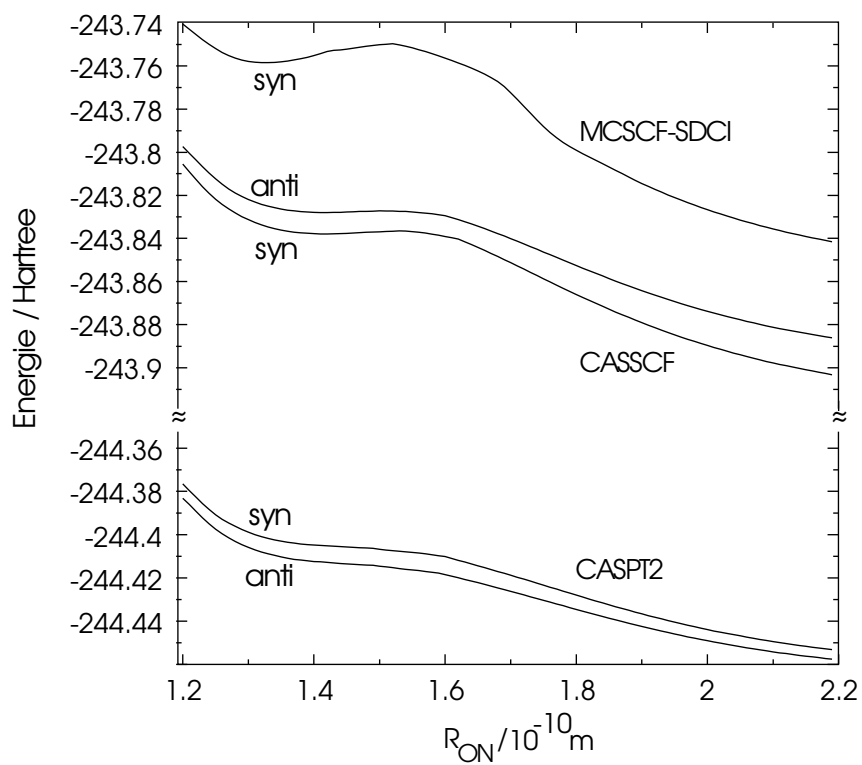


Abbildung 6.8: Gegenüberstellung der Potentialverläufe entlang der Dissoziationskoordinate R_{ON} bei optimierter Progressionskoordinate r_{NO} . Berechnung und Abbildung aus [136].

6.2 Zeitaufgelöste Untersuchung der Photodissoziation

Die bisher vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Mechanismus der Photodissoziation von Methylnitrit im S_1 -Zustand geben aus den nachfolgend dargestellten Gründen kein einheitliches Bild:

Die Interpretation der bisherigen experimentellen Befunde zur Schwingungsprädissoziation hängt grundlegend von der Zuordnung der Schwingungsprogression des *syn*-Methylnitrits ab. Geht man von der etablierten Bandenzuordnung nach Tarte [137] aus, dann reduziert sich die Schwingungsquantenzahl v'_3 in der angeregten NO-Einheit um -1 auf $v''_{NO} = v'_3 - 1$ im freien Photofragment NO. In diesem Fall müssen die experimentellen Befunde als indirekte Photodissoziation interpretiert werden. Legt man dagegen die Bandenzuordnung von Hippler et al. [116-118] zugrunde, für die es unabhängige experimentelle Beweise gibt [124], so ergibt sich für die Vibrationsquantenzahlen $v'_3 = v''_{NO}$, d.h. die Dissoziation muß auf direktem Weg erfolgen.

Die verbesserten theoretischen Berechnungen von H. Lippert [136] verneinen die Existenz einer Potentialbarriere, die für einen indirekten Dissoziationsweg verantwortlich gemacht wurde. Trotz einer rein repulsiven Dissoziationskoordinate R_{ON} besteht die Möglichkeit, daß die Dissoziation zwar ungehindert verläuft, aber in der r_{NO} -Koordinate noch eine Schwingungsbewegung stattfinden kann. Die Überlagerung der Bewegungen beider Koordinaten führt zu einer langsameren Dissoziation als die alleinige Bewegung entlang der R_{ON} -Koordinate.

Die bisher auf direktem oder theoretischem Weg bestimmten Werte der Zerfallskonstanten des S_1 -Zustands können die Linienbreite der Absorptionslinien nicht reproduzieren. Sie wird als homogen angesehen und korrespondiert mit einer Lebensdauer von 10 fs.

Die von Mestdagh et al. [122] durchgeführte Untersuchung zur direkten Bestimmung der Lebensdauer des S_1 -Zustands besitzt eine große Unsicherheit der beobachteten Zeitkonstanten, da der Zeitnullpunkt und die zeitliche Auflösung nicht *in situ* bestimmt werden konnten. Die Untersuchung wurde zudem bei Raumtemperatur in der Gasphase ohne Reduktion der thermischen Vibrationsanregung durchgeführt.

Aufgrund dieser Sachlage wurden in der vorliegenden Arbeit direkte, zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Die nachfolgend beschriebenen experimentellen Untersuchungen der Photodissoziationsdynamik des S_1 -Zustands von Methylnitrit zeichnen sich durch folgende Verbesserungen aus:

Der Zeitnullpunkt und die zeitliche Auflösung des eingesetzten Pump-Tast-Schemas konnten *in situ* mit Hilfe der Eichsubstanz Triethylamin zuverlässig bestimmt werden.

Die Präparation der Probe erfolgte in einer Molekularstrahlapparatur, um die thermische Vibrationsanregung zu minimieren und einen definierten Ausgangszustand herzustellen.

Die Modellierung der molekularen Dynamik erfolgte mit Hilfe der optischen Blochgleichungen, was die Berücksichtigung der kohärenten Anregung ermöglicht. Auf diese Weise können auch Zeitkonstanten zuverlässig bestimmt werden, die deutlich kürzer als die Zeitdauern der verwendeten Laserpulse sind.

	Molekül	Produkt(e)	Potential / eV	Quelle
Dissoziationsschwelle	CH ₃ ONO(<i>S</i> ₀)	CH ₃ O + NO	1.81 (14600 cm ⁻¹)	[146]
Ionisationspotential	CH ₃ ONO(<i>S</i> ₀)	CH ₃ ONO ⁺	10.38	[151]
Auftrittspotential	CH ₃ ONO(<i>S</i> ₀)	CH ₃ O ⁺ + NO	10.69	[151]
	CH ₃ ONO(<i>S</i> ₀)	CH ₃ O + NO ⁺	10.83	[151]
	CH ₃ ONO(<i>S</i> ₀)	CHO ⁺ + ...	13.2	[152]
Ionisationspotential	CH ₃ O (<i>X</i> ² <i>E</i>)	CH ₃ O ⁺	10.7	[152]
Ionisationspotential	NO (<i>X</i> ² <i>Π</i>)	NO ⁺	9.26438	[153]

Tabelle 6.4: Ionisationspotentiale und Auftrittspotentiale von CH₃ONO und seiner Fragmente.

Ein wichtiger Unterschied in den Pump-Tast-Schemata dieser Arbeit und den Untersuchungen von Mestdagh et al. ist die Selektivität des Tastpuls-Nachweises. Beim Fluoreszenznachweis von Mestdagh et al. wurde nur die Fluoreszenz von NO, das entweder elektronisch angeregt gebildet oder frei aus dem Grundzustand zur Fluoreszenz angeregt wurde, nachgewiesen. Andere Produkte aus der Dissoziation wurden nicht detektiert. Der Ionennachweis, der in dieser Arbeit mit relativ hoher Pulsintensität eingesetzt wurde, ermöglichte es, auch andere Fragmente zu ionisieren und nachzuweisen. Daraus ergab sich die Möglichkeit, weitere Informationen über die molekulare Dynamik zu erhalten.

6.3 Experiment

Die zeitaufgelösten Messungen an Methylnitrit wurden mit einem kollinearen Pump-Tast-Schema der Wellenlängen 351 nm (28490 cm⁻¹, 3.532 eV) und 805 nm (12422 cm⁻¹, 1.54 eV) in einem Molekularstrahl durchgeführt. Die Ausgangssubstanz und die Dissoziationsprodukte wurden durch den Tastpuls ionisiert. Die Molekülionen wurden in einem Flugzeitmassenspektrometer massenselektiv nachgewiesen. Der apparative Aufbau ist in Unterkapitel 3.5 dargestellt. Der Pumpimpuls ist für die Anregung des Vibrationszustandes $v'_3 = 1$ (bzw. $v'_3 = 2$ nach [137]) im *S*₁-Bandensystem des Methylnitrits selektiv. Die Energie pro Puls betrug ca. 3 bis 5 μJ. Die Pulslänge der Pumpimpulse wurde mit Triethylamin (s.u.) *in situ* zu 265 ± 10 fs (FWHM) bestimmt. Die mittlere Leistungsdichte ergab bei einem Strahlquerschnitt von ca. 2 × 10⁻³ cm² einen Wert von 9 × 10⁹ W/cm². Die Zeitdauer der Tastpulse war in vorausgehenden, unabhängigen Autokorrelationsmessungen zu 100 ± 10 fs (FWHM) bestimmt worden. Die Energie der Tastpulse hatte ohne Abschwächung einen Wert von ca. 3 mJ. Eine Abschwächung der Tastpulsenergie um einen Faktor 20 auf 150 μJ führte zu einem optimalen Verhältnis von Zweifarben- zu Einfarbensignal und somit zu einem optimalen Signal-Rausch-Verhältnis. Die Fokussierung des Tastpulses mit einer *f*=5 cm-Linse auf einen Strahlquerschnitt von 5 × 10⁻⁴ cm² ergab eine mittlere Leistungsdichte von 2.5 × 10¹² W/cm². Im Gegensatz zum Pumpimpuls ist die Wellenlänge des Tastpulses nicht spezifisch für ein bestimmtes Molekül oder Fragment. Die niedrige Photonenenergie und hohe Leistungsdichte des Tastpulses ermöglichten gleichermaßen die Detektion von Methylnitrit, seiner Dissoziationsfragmente und der Eichsubstanz Triethylamin durch Mehrphotonenionisation. In Tabelle 6.4 sind die Ionisations- und Auftrittspotentiale von Methylnitrit und seiner Dissoziationsprodukte angegeben.

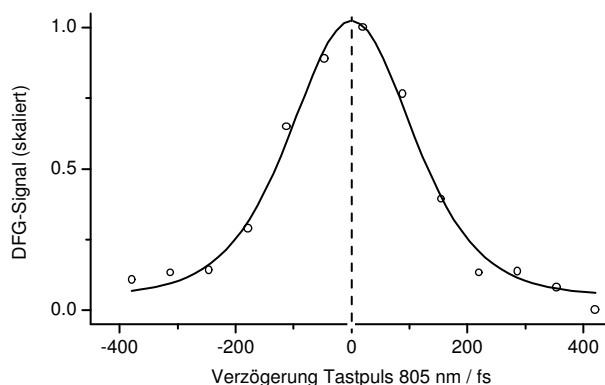


Abbildung 6.9: Intensitätskreuzkorrelation des Pumpulses 351 nm mit dem Tastpuls 805 nm, bestimmt durch Differenzfrequenzzeugung in einem BBO-I-Kristall. Zeitkonstante τ_S der angepaßten $Sech^2$ -Pulsform: 141 fs. Für die Intensitätskreuzkorrelation ergibt sich somit 250 fs (FWHM).

6.3.1 Synthese von Methylnitrit

Die Synthese von Methylnitrit wurde nach Reaktionsgleichung (6.2) mit einer gesättigten Lösung von Natriumnitrit in Methanol und 50%-iger Schwefelsäure durchgeführt [122]:



Das gasförmige Methylnitrit wurde in einer Aceton/Trockeneis-Kühlfalle bei einer Temperatur von 193 K als blaß-gelbliche Flüssigkeit auskondensiert. Durch Temperaturerhöhung ließ sich der Partialdruck des Methylnitrits im Gasmischbehälter (Abschnitt 3.10) gezielt einstellen.

6.3.2 Externe Intensitätskreuzkorrelation im nichtlinearen Kristall

Die Charakterisierung der Laserpulse außerhalb der Molekularstrahlapparatur erfolgt standardmäßig über intensitätsabhängige Prozesse in nichtlinearen Kristallen. Diese Charakterisierung wurde auch in der vorliegenden Arbeit vorgenommen. In einem BBO-I-Kristall wurde durch Erzeugung der Differenzfrequenz (DFG) von 622 nm aus 351 nm und 805 nm die Intensitätskreuzkorrelation untergrundfrei vermessen. Mit Hilfe geeigneter Filter wurden die Wellenlängen 351 und 805 nm nach dem Durchgang durch den Kristall unterdrückt und die DFG-Frequenz mittels eines Photomultipliers aufgezeichnet (Abb. 6.9). Mit Hilfe dieser Methode wurde die Pumpulse-Erzeugung im Optisch-Parametrischen Verstärker auf eine kürzest mögliche Pulsdauer und ein optimales $Sech^2$ -Intensitätsprofil im BBO-Kristall optimiert. Die erhaltene Intensitätskreuzkorrelation hat eine zeitliche Breite von 250 fs (FWHM) und wird sehr gut durch ein $Sech^2$ -Intensitätsprofil beschrieben.

Die mit Hilfe des BBO-Kristalls bestimmten Zahlenwerte für die Pulsdauern und den Zeitnullpunkt entsprechen in der Regel nicht den Zahlenwerten an der Stelle der Wechselwirkungszone in der Molekularstrahlapparatur. Beim Durchgang durch das Eintrittsfenster und eine Fokussierungslinse werden Pump- und Tastpuls wieder zeitlich verlängert und gegeneinander verzögert. Es treten signifikante Differenzen auf, die eine unabhängige Bestimmung des Zeitnullpunkts und der Intensitätskreuzkorrelation am Ort der Wechselwirkungszone (*in situ*) erforderlich machen. Dies ist mit Hilfe der Verbindung Triethylamin möglich, wie im folgenden beschrieben wird. Allerdings war es wegen des wesentlich schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich, auch die Optimierungsprozedur *in situ* durchzuführen.

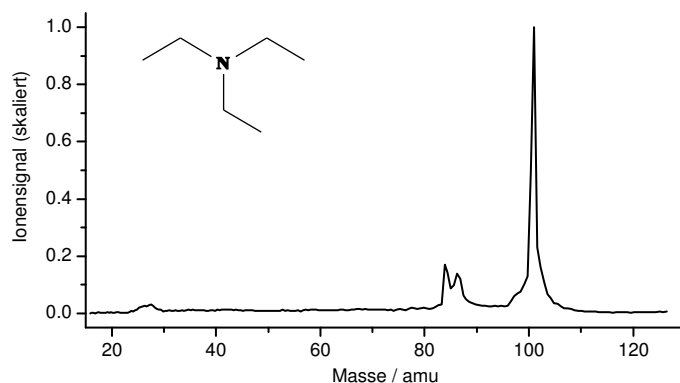


Abbildung 6.10: Flugzeit-Massenspektrum von Triethylamin (TEA) unter den Expansionsbedingungen $x/d = 30$ bei einem Mischungsverhältnis von 70 mbar zu 3 bar Neon. Gezeigt ist das Zweifarben-Ionensignal von 351 nm und 805 nm. Zu erkennen sind das Mutterion bei 101 amu und die Fragmente bei 84 und 86 amu.

6.3.3 *in situ*-Kreuzkorrelation mit Triethylamin

Die genaue Charakterisierung der im Pump-Tast-Schema verwendeten Laserpulse, insbesondere die Bestimmung des Zeitnullpunkts und der zeitlichen Auflösung, ist für die Auswertung der beobachteten Transienten essentiell. Für die gewählte experimentelle Anordnung, die auf den Pump-Tast-Nachweis von Methylnitrit abgestimmt wurde, hat sich Triethylamin (TEA, $C_6H_{15}N$) als geeignete Eichsubstanz erwiesen.

Abbildung 6.10 zeigt das gemessene Flugzeit-Massenspektrum von Triethylamin. Hauptbestandteile sind das Mutterion bei 101 amu sowie die Massen 84 und 86 amu, die den Fragmenten $C_5H_{10}N$ und $C_5H_{12}N$ zugeordnet werden. Die Gruppe im Bereich 26 bis 30 amu ist nicht weiter auflösbar. Bei 351 nm besitzt TEA keinen meßbaren Absorptionsquerschnitt. Die erste elektronische Bande von TEA hat ihr Absorptionsmaximum bei 210 nm [154]. Das Ionisationspotential beträgt 7.53 ± 0.10 eV (165 nm)[155]. Bei dem Zweifarben-Ionensignal handelt es sich demzufolge um eine nichtresonante Intensitätskreuzkorrelation. Vergleichsmessungen mit der Verbindung Diethylanilin (DEA) bestätigten diese Annahme, da ebenfalls eine Intensitätskreuzkorrelation beobachtet wurde, die deckungsgleich mit der von TEA ist. Eine Darstellung dieser Vergleichsmessung findet sich in [136]. Abbildung 6.11 zeigt die Transiente des Signals des Mutterions (101 amu) zusammen mit einer angepaßten Gauß²-Funktion. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Die Breite der Intensitätskreuzkorrelation hat sich gegenüber der externen Messung im BBO-Kristall aufgrund der Dispersion um +40 fs auf 290 ± 15 fs (FWHM) vergrößert. Die Symmetrie der Intensitätskreuzkorrelation ist erhalten geblieben, wobei im Fall der TEA-Messung mit Hilfe einer Gaußfunktion eine bessere Beschreibung der Intensitätskreuzkorrelation als mit $Sech^2$ erzielt wurde. Eine zusätzliche zeitliche Modulation der Einhüllenden des \vec{E} -Feldes der Laserpulse kann deshalb ausgeschlossen werden. Das Auftrittspotential des Fragments $C_5H_{12}N^+$ (86 amu) beträgt 11.48 eV und ist das niedrigste Auftrittspotential der möglichen Ionenfragmente [156]. Das Fragment bei 86 amu (Abb. 6.12) bietet eine unabhängige Möglichkeit für die Bestimmung der Intensitätskreuzkorrelation. Die zeitliche Breite beträgt auch hier 290 ± 15 fs (FWHM). Die Position der Kreuzkorrelation ist gegenüber der des Mutterions lediglich um +5 fs verschoben und liegt somit innerhalb des angegebenen Fehlers von ± 10 fs. Die Transiente von $C_5H_{10}N^+$ (84 amu) zeigt zusätzlich zu einer Kreuzkorrelation, deren Halbwertsbreite bei der Anpassung auf 290 fs festgehalten wurde, ein Plateau (Abb. 6.13). Dieses kann auf die Bildung des neutralen Vorläufers $C_5H_{10}N$ durch eine Mehrphotonenabsorption des Pumpimpulses zurückgeführt werden.

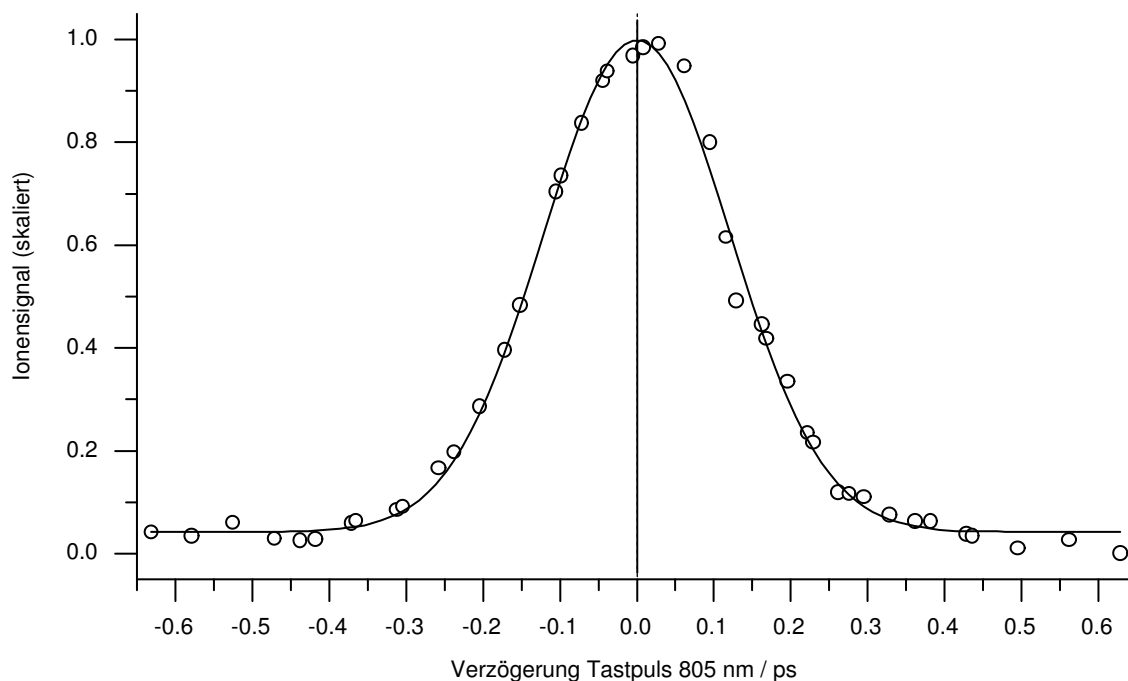


Abbildung 6.11: *in situ*-Bestimmung des Zeitnullpunkts im Molekularstrahl anhand der Transiente des Mutterions von TEA bei 101 amu. Die Anpassung ergibt eine Intensitätskreuzkorrelation mit einer Halbwertsbreite von 290 fs. Parameter siehe Tabelle 6.5.

Parameter	Wert	Erläuterung
	290 ± 15 fs	Breite (FWHM) Gauß ² -Kreuzkorrelation
τ_P	265 ± 10 fs	Pulsbreite Pumpimpuls 351 nm (FWHM)
τ_T	100 ± 10 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 ± 10 fs	Zeitnullpunkt

Tabelle 6.5: Parameter der *in situ*-Intensitätskreuzkorrelation von Triethylamin (Abb. 6.11).

6.3.4 Massenspektrum von Methylnitrit

Abbildung 6.14 zeigt das Zweifarben-Ionensignal von Methylnitrit. Die Einfarben-Signalan-teile von Pump- und Tastpuls betragen jeweils ca. 20% des gesamten Ionensignals. Bei den Einfarben-Ionensignalen war nur das dominante NO^+ -Fragment mit der Masse 30 amu zu erkennen. Die Massenauflösung des Flugzeitmassenspektrometers beträgt $m/\Delta m \approx 200$ [54]. Für die Durchführung der Experimente an Methylnitrit wurde ein Abstand x von Düse zu Skimmer von $x/d = 20$ gewählt. d ist der Durchmesser der Düse (200 μm). Ein Mischungsverhältnis von 500 mbar CH_3ONO zu 2.5 bar Neon führte zu einem ausreichenden Zweifarben-Ionensignal. Eine Clusterbildung wurde weder bei Vergrößerung des Abstands x noch bei Erhöhung des Basisdrucks beobachtet.

Im Massenspektrum 6.14 sind folgende Ionen zu erkennen: CH_3ONO^+ ($m/z=61$ amu), NO^+ ($m/z=30$ amu), CHO^+ ($m/z=29$ amu) und Ne^+ ($m/z=20$ amu). Bei der Masse $m/z=30$ amu kann neben NO^+ auch CH_2O^+ auftreten, worauf die Existenz von CHO^+ hindeutet. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt die Anpassung dreier Gaußfunktionen zur Trennung der überlappenden Massensignale im Bereich 29 bis 31 amu. Eine Gaußfunktion dient zur Approximierung des Ionensignals von CHO^+ bei $m/z=29$ amu (links) und die zwei überlappenden Gaußfunktionen zur Approximierung des Ionensignals von NO^+ bei $m/z=30$ amu (rechts). Die Positionen

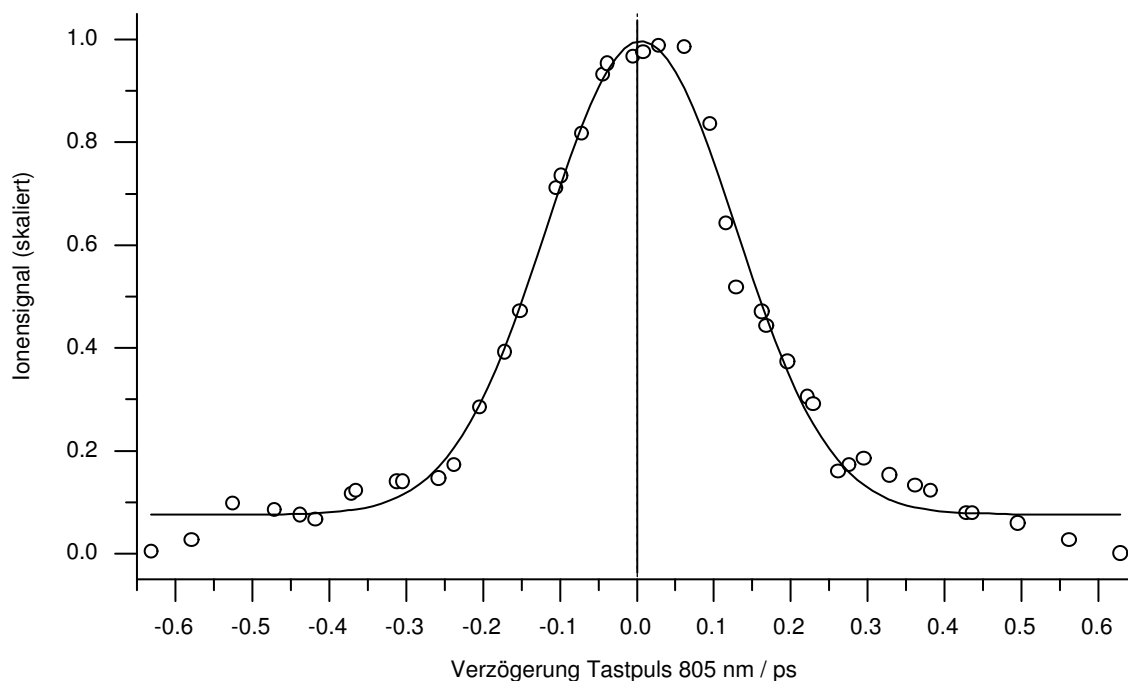


Abbildung 6.12: Transiente des Fragments $C_5H_{12}N^+$ (86 amu) von TEA. Parameter siehe Tabelle 6.6.

Parameter	Wert	Erläuterung
	290 ± 15 fs	Breite (FWHM) Gauß ² -Kreuzkorrelation
τ_P	265 ± 10 fs	Pulsbreite Pumpimpuls 351 nm (FWHM)
τ_T	100 ± 10 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	$+5 \pm 10$ fs	Zeitnullpunkt

Tabelle 6.6: Parameter der Intensitätskreuzkorrelation des Triethylamin-Fragments bei 86 amu (Abb. 6.12).

der beiden rechten Gaußfunktionen liegen bei 30 amu und 30.5 amu. Die asymmetrische Linienform ist jedoch nicht auf ein weiteres Ion, wie z.B. CH_3ONO^{2+} oder CH_3O^+ , zurückzuführen, sondern auf eine asymmetrische Verbreiterung der Flugzeiten von NO^+ , wie Untersuchungen von Keller et al. [109] gezeigt haben. Die Autoren analysierten in einer Molekularstrahlapparatur die Translationsenergieverteilung von NO , das bei der Photodissoziation von CH_3ONO nach Anregung bei 350 nm gebildet wurde. Die neutralen Dissoziationsprodukte legten entsprechend ihrer Translationsenergie eine bestimmte Flugstrecke in unterschiedlicher Zeit zurück. Die auf ein Quadrupolmassenspektrometer auftreffenden Moleküle wurden ionisiert und massenselektiv nachgewiesen. Die Autoren fanden eine asymmetrische Verteilung der Flugzeiten des Dissoziationsprodukts NO , die sie durch die unterschiedlichen Schwingungszustände $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ in denen NO gebildet wird, erklärten. Je höher die Vibrationsanregung ist, desto geringer ist der Restbetrag der Exzeßenergie, die für eine Umverteilung in die weiteren Freiheitsgrade, unter anderem auch die Translation, zur Verfügung steht, und desto später erreichen die höher vibrationsangeregten NO -Fragmente das Quadrupolmassenspektrometer. Keller et al. konnten insgesamt vier Gaußfunktionen für die einzelnen Beiträge von NO in den Vibrationszuständen $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ an ihre gemessene Flugzeitverteilung anpassen. Die relativen Amplituden der Gaußfunktionen betragen jeweils 0.08, 0.60, 0.22, 0.1 für $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$. Diese Verteilung steht in Einklang mit früheren zustandsselektiven Untersuchungen der Vibra-

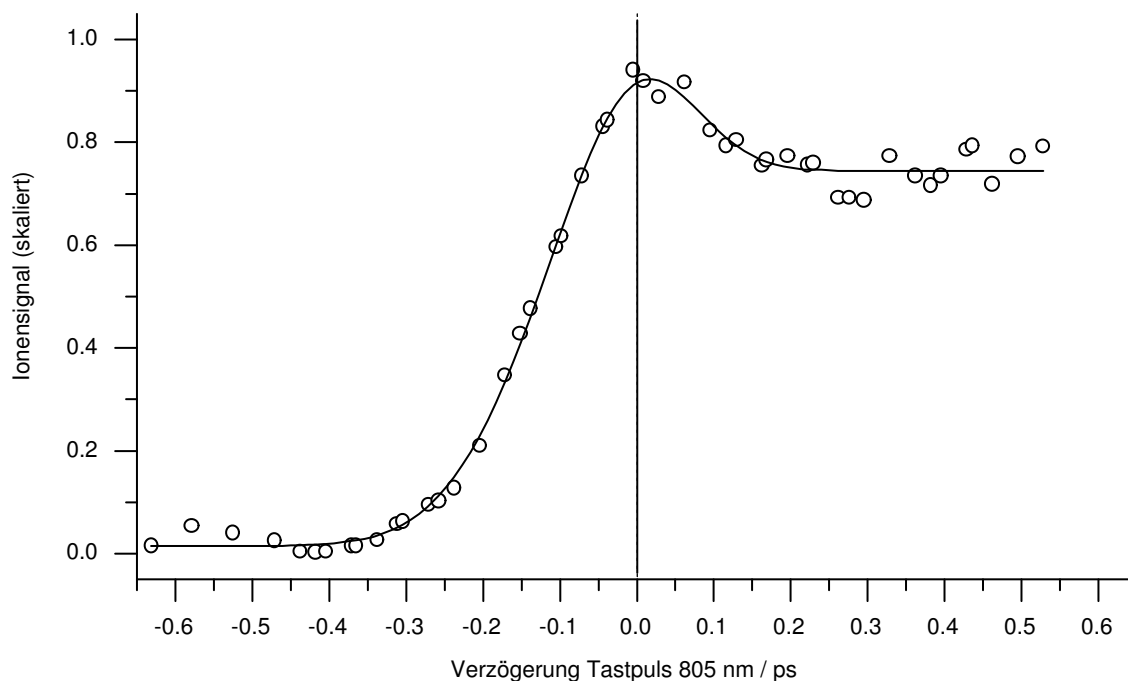


Abbildung 6.13: Transiente des Fragments $C_5H_{10}N$ (84 amu) von TEA. Der zeitliche Verlauf der Transiente wird durch eine Kreuzkorrelation beschrieben, gefolgt von einem Plateau. Parameter siehe Tabelle 6.7.

Parameter	Wert	Erläuterung
	290 ± 15 fs	Breite (FWHM) Gauß ² -Kreuzkorrelation (gegeben)
τ_P	265 ± 10 fs	Pulsbreite Pumpuls 351 nm (FWHM) (gegeben)
τ_T	100 ± 10 fs	Pulsbreite Tasterpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 fs	Zeitnullpunkt (gegeben)

Tabelle 6.7: Parameter der Transiente des Triethylamin-Fragments bei 84 amu (Abb. 6.13).

tionsverteilung des Dissoziationsprodukts NO [104, 105].

An das in dieser Arbeit gemessene, asymmetrische Ionensignal von NO^+ im Massenspektrum 6.14 können zwei Gaußfunktionen angepaßt werden. Eine eindeutige Anpassung von drei oder mehr Gaußfunktionen ist nicht möglich. Der Signalanteil bei 30 amu wird auf NO in den Schwingungszuständen $v''_{NO} = 0, 1$ und der Signalanteil bei 30.5 amu auf die Schwingungszustände $v''_{NO} = 2, 3$ zurückgeführt. Es ist zu beachten, daß die anfängliche Verteilung der Flugzeiten, die durch die Translationsenergieverteilung der Dissoziationsprodukte gegeben ist, durch die Art der Flugzeitmessung beeinflusst werden kann. Keller et al. verwendeten eine Driftstrecke, die von den Dissoziationsprodukten im neutralen Zustand und ohne vorherige Beschleunigung durchlaufen wurde. Dadurch wurde ein externer Einfluß auf die Flugzeitverteilung minimiert. In der vorliegenden Arbeit kam ein Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer zu Einsatz, bei dem die Dissoziationsprodukte zuerst ionisiert und durch ein elektrisches Feld beschleunigt wurden, bevor sie die eigentliche Driftstrecke durchliefen. Das verwendete Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer ist dahingehend konzipiert, mögliche Flugzeitverbreiterungen aufgrund unterschiedlicher Entstehungsorte und auch unterschiedlicher Translationsenergie der nachzuweisenden Ionen zu minimieren. Aus diesem Grund entspricht die in dieser Arbeit gemessene Verteilung der Flugzeiten nicht mehr der ursprünglichen Translati-

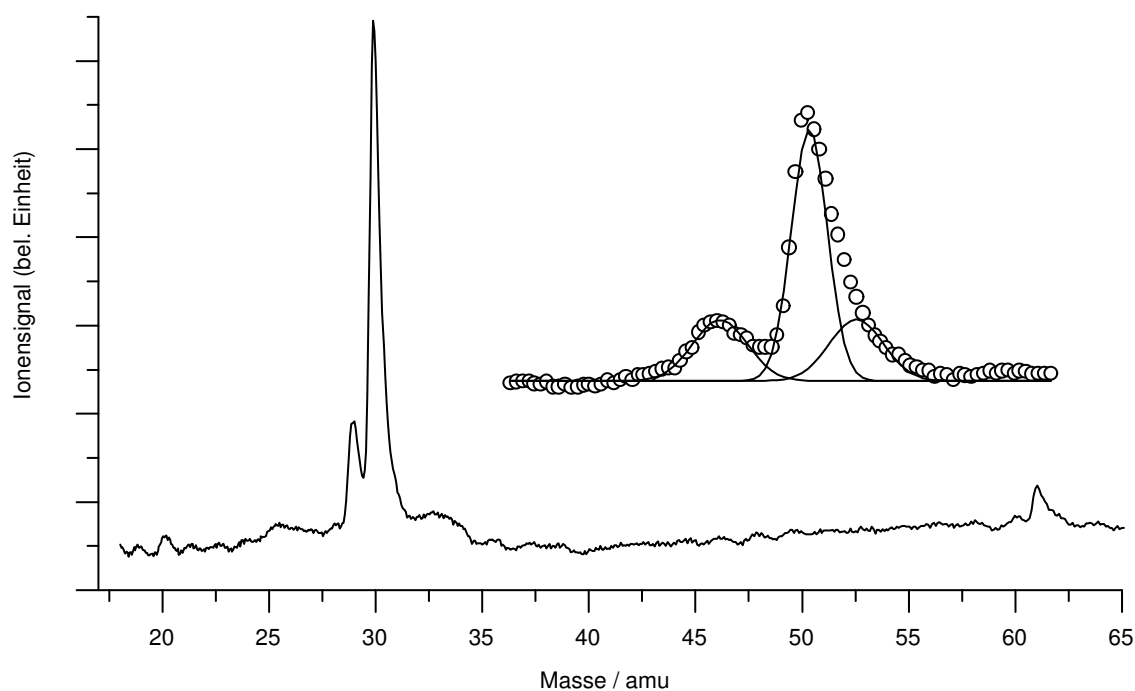


Abbildung 6.14: Flugzeit-Massenspektrum von Methylnitrit im Molekularstrahl, erzeugt mit Pump- und Tastpuls. Die Ausschnittsvergrößerung zeigt die Anpassung dreier Gaußfunktionen zur Separierung der überlappenden Massensignale im Bereich 29 bis 31 amu.

onsenergieverteilung des NO-Produkts. Die Zuordnung der Schwingungszustände $v''_{NO} = 0, 1$ zum Massensignal bei 30 amu und $v''_{NO} = 2, 3$ zum Massensignal bei 30.5 amu ist nicht notwendigerweise eindeutig, aber wegen der Amplitudenverhältnisse von 0.08, 0.60, 0.22, 0.1 für $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ [109] im großen und ganzen zutreffend.

Eine Störung des Massenspektrums durch Signale, die aus der Anregung von *anti*-Methylnitrit stammen könnten, ist nicht zu erwarten. Der Anteil des *anti*-Isomeren ist im Molekularstrahl aufgrund der Temperaturniedrigung deutlich kleiner als 1:3. Gilman et al. [151, 157] bestimmten bei 200 K bereits ein Verhältnis von 1:3.6. Außerdem findet man, daß bei Extrapolation der Bandenpositionen der *anti*-Progression [124, 137] die angeregte Vibrationsbande des *syn*-Methylnitrits bei 351 nm in guter Näherung mittig zwischen zwei aufeinanderfolgenden *anti*-Methylnitrit-Vibrationsbanden liegt. Der Absorptionsquerschnitt des *anti*-Isomeren bei 351 nm ist mindestens um einen Faktor 10 kleiner als der des *syn*-Isomeren. Beide Faktoren zusammen lassen erwarten, daß der Beitrag des *anti*-Methylnitrit zu den beobachteten Ionensignalen weniger als 3 % beträgt.

6.3.5 Transienten von Methylnitrit

In Abbildung 6.15 sind verschiedene NO^+ -Transienten, die mit der beschriebenen Pump-Tast-Anregung von Methylnitrit gemessen wurden, dargestellt. Die einzelnen Transienten stammen aus verschiedenen Meßzeiträumen und wurden unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen und Zeitaufösungen aufgenommen. Die Zeitachsen aller drei Transienten wurden mittels TEA geeicht. Die Signalintensitäten sind auf das Intervall [0,1] skaliert, wobei die drei Transienten zum Zweck der Darstellbarkeit jeweils um +0.5 gegeneinander verschoben wurden. Die Signalintensität wurde bei den in dieser Abbildung gezeigten Transienten aus der Flächenintegration über das gesamte asymmetrische Massensignal von NO^+ gewonnen. Eine

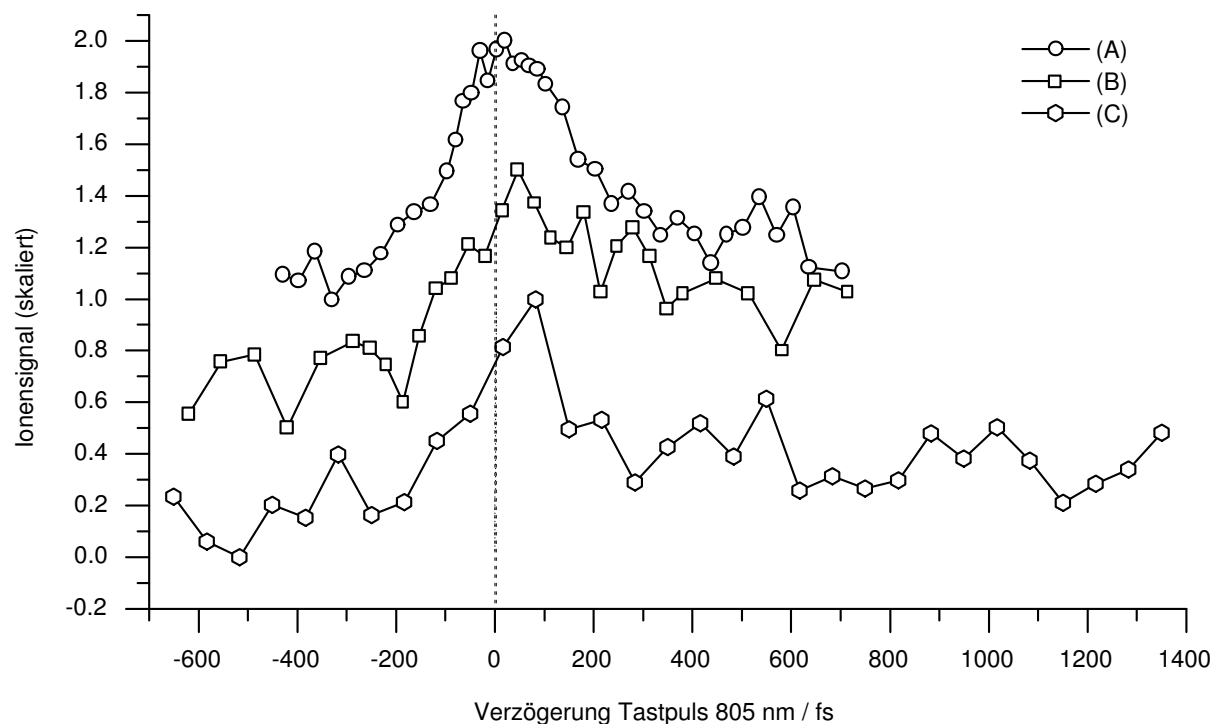


Abbildung 6.15: Zusammenstellung von NO^+ -Transienten von Methylnitrit aus verschiedenen Meßzeiträumen. Eine Unterscheidung nach Vibrationsanregungen v''_{NO} wurde hier noch nicht durchgeführt. Der Zeitnullpunkt der einzelnen Transienten wurde mit TEA bestimmt. Transiente A ist Gegenstand dieser Arbeit. Die Transienten B und C wurden in vorausgehenden Meßzeiten gemessen und von H. Lippert [136] ausgewertet. Die Transienten sind auf das Intervall $[0,1]$ skaliert und zum Zweck der Darstellbarkeit jeweils um $+0.5$ gegeneinander verschoben worden.

Unterscheidung nach den Vibrationsanregungen v''_{NO} wurde hier noch nicht vorgenommen. Im folgenden werden für die NO^+ -Transienten, die sich bezüglich der Vibrationsanregung v''_{NO} im Dissoziationsprodukt NO unterscheiden, folgende Bezeichnungen gewählt:

Bezeichnung	Vibrationsanregung in NO	Massensignal m/z
$\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 0)$	$v''_{\text{NO}} = 0, 1, 2, 3$	30 und 30.5 amu
$\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \leq 1)$	$v''_{\text{NO}} = 0, 1$	30 amu
$\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 2)$	$v''_{\text{NO}} = 2, 3$	30.5 amu

Tabelle 6.8: Bezeichnung der NO^+ -Transienten differenziert nach der Vibrationsanregung im Dissoziationsprodukt NO.

Die Transiente A beschreibt das Fragment $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 0)$ und ist Gegenstand dieser Arbeit. Sie wird bei der folgenden Auswertung in die Transienten von $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \leq 1)$ und $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 2)$ aufgeschlüsselt. In den Fällen, wo sich die Transienten von $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \leq 1)$ und $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 2)$ qualitativ gleich verhalten, wird die weitere Diskussion für beide Transienten stellvertretend anhand der Transiente von $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 0)$ durchgeführt. Die Transienten B und C sind vom Typ $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 0)$ und wurden von H. Lippert [136] im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgenommen und ausgewertet. Wie aus Abbildung 6.15 zu erkennen ist, war das bei den Transienten B und C erzielte Signal-Rausch-Verhältnis nicht ausreichend, um schlüssige Ergebnisse zu erhalten. Die neu gewonnene Transiente zeigt gegenüber den früheren

Messungen ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis, das durch weitergehende Optimierung des Lasersystems und der Pumpimpulserzeugung, genauere Justierung der Fokussierung auf den Molekularstrahl und stärkere Abschwächung des Tastpulses erzielt wurde. Im interessanten Zeitbereich wurden die Transienten mit Schrittweiten bis herab zu 16 fs gemessen, um die sehr schnelle Dynamik des Methylnitrits analysieren zu können. Mehrere Datenreihen unterschiedlicher Schrittweiten und Zeitbereiche wurden geeignet skaliert, über 5600 Einzelmessungen akkumuliert und in einem Datensatz zusammengefaßt.

Die resultierende Transiente des $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 0)$ -Fragments zeigt ein starkes transientes Maximum in der Nähe des Zeitnullpunkts, gefolgt von einem niedrigen, deutlich erkennbaren Plateau (Abb. 6.19 und 6.20). Die Breite des transienten Maximums ist vergleichbar mit der Breite der TEA-Transienten, die allein durch die Pulsdauern bestimmt ist. Aus dieser Tatsache folgt nicht notwendigerweise, daß es sich bei der Methylnitrit-Transiente ebenfalls um eine Intensitätskreuzkorrelation handelt. Im Gegensatz zu TEA erfolgt hier durch den Pumpimpuls eine resonante Anregung, die zu einer effektiven Besetzung des angeregten Zustands führt. Die Lebensdauer des resonant angeregten Niveaus hat somit unmittelbaren Einfluß auf das Pump-Tast-Signal. Eine schnelle molekulare Dynamik äußert sich dann weniger in einer Verbreiterung des transienten Maximums, sondern hauptsächlich in einer Verschiebung relativ zum Zeitnullpunkt (vgl. Kap. 5 „Butadien“).

Im Vergleich zu den zeitaufgelösten Messungen von Mestdagh et al. [122] kam bei dem in dieser Arbeit durchgeführten Experiment ein anderes Pump-Tast-Schema zum Einsatz. Die Pumpimpulsanregung war identisch, aber der Tastpuls-Nachweis war grundlegend verschieden. Trotzdem zeigen die Fluoreszenz-Transienten aus [122] (nicht dargestellt) und die Ionen-Transienten aus dieser Arbeit einen qualitativ ähnlichen Verlauf. Anhand von Abbildung 6.16 wird erläutert, wie das zustande kommt.

Die Abbildung 6.16 enthält drei Teilbereiche. In der Mitte ist das Absorptionsspektrum von Methylnitrit in der Einheit $\epsilon/[\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ dargestellt (Quelle: Bereich 5-11 eV: [158], Bereich 3-6.5 eV: [109]). Zu erkennen sind die elektronischen Anregungen S_1 , S_2 und oberhalb von 7.5 eV mehrere überlagerte Zustände S_x . Bei 10.38 eV ist die Ionisationsgrenze angegeben. Die durch das jeweilige Pump-Tast-Experiment im Methylnitrit energetisch erreichbaren Niveaus und Zwischenzustände $[i+j]$ (i : Anzahl Pumpimpuls-Photonen, j : Anzahl Tastpuls-Photonen) sind maßstabsgetreu eingezeichnet.

Auf der linken Seite der Abbildung 6.16 ist das von Mestdagh et al. verwendete Pump-Tast-Schema mit Fluoreszenz-Nachweis des NO-Fragments dargestellt. Methylnitrit wird durch den Pumpimpuls mit 351 nm in den S_1 -Zustand angeregt. Über den Kanal ① entstehen mit der Zeitkonstanten T_{22} die Produkte CH_3O und $\text{NO}(v''_{\text{NO}} = 0, 1, 2, 3)$, wobei in der Abbildung nur letzteres angegeben ist. Das Pump-Tast-Schema ist daraufhin konzipiert, das im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ gebildete NO über eine nichtresonante Zweiphotonenabsorption des Tastpulses mit 467 nm in den fluoreszierenden Zustand ($A^2\Sigma^+$) anzuregen. Der nichtresonante Pump-Tast-Vorgang detektiert das Entstehen des Dissoziationsprodukts NO ($X^2\Pi$) mit einer Zeitkonstanten T_{22} und ist für das zeitliche stabile Plateau zu späteren Verzögerungszeiten verantwortlich. Darüberhinaus ist ein weiterer Pump-Tast-Weg möglich, der zu nachweisbarem, fluoreszierendem NO ($A^2\Sigma^+$) führt. Bevor das in den S_1 -Zustand angeregte CH_3ONO mit der Zeitkonstanten T_{22} dissoziiert, kann es durch resonante Zweiphotonenabsorption der Tastpuls-wellenlänge 467 nm in die elektronischen Zustände S_x angeregt werden. Die $[1+1]$ -Anregung besitzt eine Gesamtenergie von 6.18 eV und ist mit dem elektronischen Zustand S_2 , der sich von ca. 4.4 eV bis 7.7 eV erstreckt, resonant. Eine weitere Tastphotonenabsorption führt zu dem Energieniveau $[1+2]$ in den S_x -Zuständen von Methylnitrit. Aus den S_x -Zuständen entsteht über den Dissoziationskanal ③ elektronisch angeregtes NO ($A^2\Sigma^+$), dessen Fluoreszenz detektiert wird. Das über den $[1+2]$ -Pump-Tast-Prozeß gebildete fluoreszierende NO ($A^2\Sigma^+$)

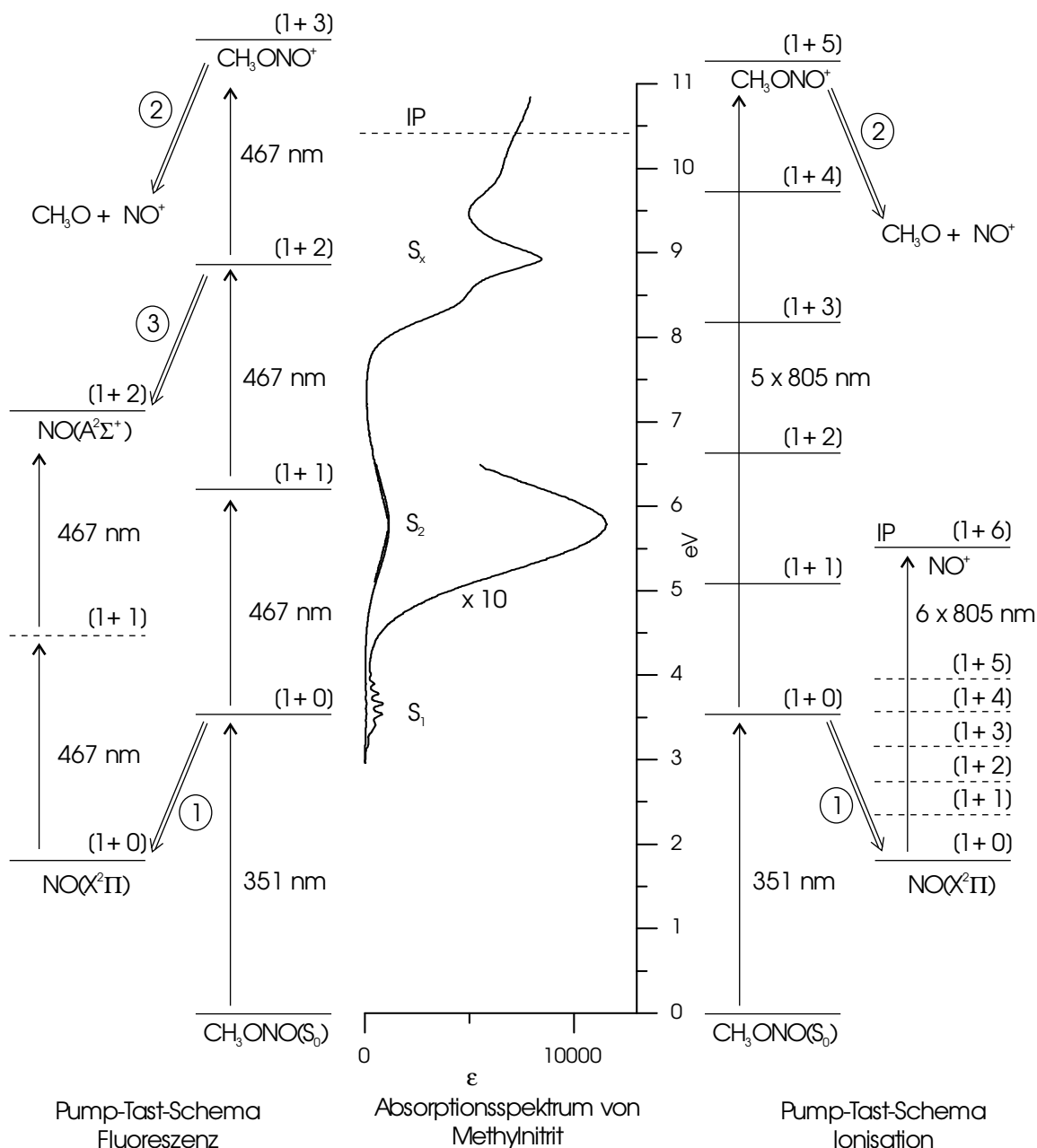


Abbildung 6.16: Absorptionsspektrum von Methylnitrit (Mitte) und Pump-Tast-Schemata zum Nachweis der Dissoziationsdynamik des S_1 -Zustandes.

ist für das transiente Maximum am Zeitnullpunkt verantwortlich. Dieser zweite Pump-Tast-Weg detektiert die Besetzungsdichte des in den S_1 -Zustand angeregten CH_3ONO und bietet somit eine weitere Möglichkeit, die Zerfallskonstante T_{22} dieses Zustands zu bestimmen. Eine weitere Tastphotonabsorption, ausgehend vom S_x -Zustand, führt mit einer Gesamtenergie von 11.5 eV bereits in das Ionisationskontinuum. Nach Gilman et al. [151, 157] erfolgt die Fragmentation ② von CH_3ONO^+ bei dieser Ionisationsenergie in CH_3O und NO^+ . In diesem Fall kann keine NO -Fluoreszenz detektiert werden. Dieser Verlustkanal wurde von Mestdagh et al. nicht in Erwägung gezogen, obwohl die dreifache Tastphotonenabsorption [1+3] in jeder Stufe resonant unterstützt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Tastpuls-Vorgang eine vergleichbare Effizienz wie die nichtresonante Zweiphotonenabsorption im NO -Produkt besitzt

und einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf die Bestimmung der Zeitkonstanten T_{22} nach der Vorgehensweise von Mestdagh et al. ausübt.

Auf der rechten Seite der Abbildung 6.16 ist das Pump-Tast-Schema, das in dieser Arbeit zum Einsatz kam, abgebildet. Die Anregung des S_1 -Zustands in CH_3ONO durch den Pumpimpuls 351 nm erfolgt analog wie beim bereits zuvor beschriebenen Fluoreszenz-Pump-Tast-Schema. Ausgehend von diesem Niveau existieren ebenfalls zwei Möglichkeiten, detektierbare Moleküle zu produzieren. Bei der ersten Möglichkeit wird das bei der Dissoziation über Kanal ① entstehende NO ($X^2\Pi$), das ein Ionisationspotential von 9.23 eV besitzt, durch die Absorption von sechs Tastpulsphotonen à 805 nm ionisiert. Die Zwischenniveaus $[1+j]$ in NO , die aus Platzgründen nicht maßstabsgetreu dargestellt sind, können mit elektronischen Zuständen in NO zusammenfallen. Daraus kann eine resonante Erhöhung der Absorptionswahrscheinlichkeit von sechs Tastpulsphotonen resultieren. Dieser Pump-Tast-Weg detektiert die Entstehung des Dissoziationsprodukts NO ($X^2\Pi$) mit der Zeitkonstanten T_{22} und ist für das zeitlich stabile Plateau bei späteren Verzögerungszeiten verantwortlich. Der zweite mögliche Pump-Tast-Weg führt vom angeregten S_1 -Zustand in CH_3ONO über die Absorption von fünf Tastpulsphotonen à 805 nm in das Ionisationskontinuum. Die Gesamtenergie dieses $[1+5]$ -Ionisationsvorgangs beträgt 11.23 eV. Bei einer Exzeßenergie von 0.85 eV im Mutterion zerfällt es über Kanal ② in CH_3O und NO^+ . Die Bildung von CH_3O^+ ist in diesem Energiebereich nicht mehr möglich. Das durch den $[1+5]$ -Pump-Tast-Prozeß gebildete NO^+ ($A^2\Sigma^+$) ist für das transiente Maximum am Zeitnullpunkt verantwortlich. Dieser zweite Pump-Tast-Weg detektiert ebenfalls wie beim Fluoreszenznachweis die Besetzungsdichte und die zeitliche Dynamik des in den S_1 -Zustand angeregten CH_3ONO .

Der Tastpulsnachweis der Besetzungsdichte des angeregten S_1 -Zustands wird in beiden Pump-Tast-Schemata durch die elektronischen Zustände S_2 und S_x resonant unterstützt. Die Tastpulswellenlängen 805 nm und 467 nm wirken sich jedoch unterschiedlich auf die Eingrenzung der Franck-Condon-Region des Übergangs von der S_1 -Potentialfläche nach S_2 , S_x oder dem Grundzustand des Mutterions aus. Die vertikale, energetische Breite des S_2 -Zustands ist mit 3.32 eV mehr als doppelt so groß wie die Einzelenergie eines Tastpuls-Photons mit 1.54 eV (805 nm). Im Falle der kürzerwelligen 467 nm-Tastpulse ist die energetische Absorptionsbreite des S_2 -Zustands nur unwesentlich größer. Deshalb wird die resonante Unterstützung durch den S_2 für 805 nm-Tastpulse in einem größeren Franck-Condon-Bereich erfolgen als beim Tastpulsnachweis mit 467 nm. Je größer der Franck-Condon-Bereich der Tastpulsabsorption ist, um so weniger besteht die Möglichkeit, die detektierte molekulare Dynamik auf ein auf der S_1 -Potentialfläche propagierendes Wellenpaket zurückführen zu können. Der Tastpuls-Nachweis mit 805 nm ist deshalb nicht in der Lage, im Laufe der Photodissoziation auf der S_1 -Potentialfläche einen räumlich lokalisierten Übergangszustand bevorzugt zu detektieren, weil zu jedem Zeitpunkt und energetischen Abstand der Potentialflächen S_1 und S_2 eine zweifache Tastpuls-Resonanz vorhanden ist.

6.3.6 Verzweigung der Dissoziationskanäle des S_1 -Zustandes

In diesem Abschnitt wird dargestellt, welche zeitliche Photodissoziationsdynamik experimentell festgestellt werden kann und welche Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen gezogen werden können.

Die Pumpimpuls-Anregung mit der Wellenlänge 351 nm präpariert einen einheitlichen Vibrationszustand v_3' im S_1 -Zustand von CH_3ONO . Bei der anschließenden Photodissoziation wird das Fragment NO in den Schwingungszuständen $v''_{\text{NO}} = 0, 1, 2, 3$ gebildet [104, 105, 107]. Es findet eine Verzweigung in mehrere Kanäle statt, die im folgenden nach der Vibrationsquantenzahl v''_{NO} benannt werden. Huber et al. [113] schlugen eine parallele Verzweigung in

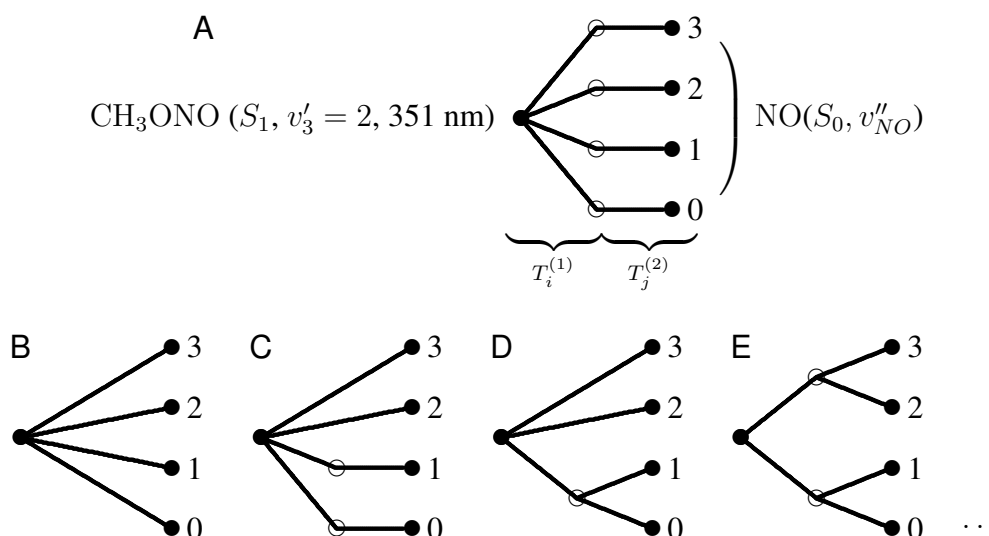
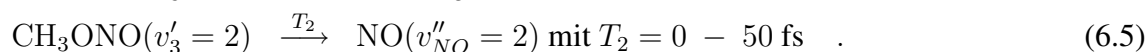
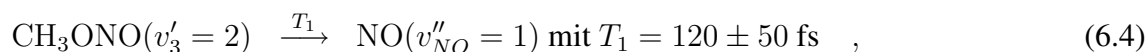
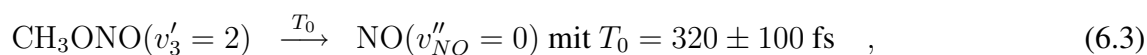


Abbildung 6.17: Verzweigungsdiagramme der Photodissoziation von Methylnitrit nach Anregung in den S_1 -Zustand bei 351 nm. Es liegt die Bandenzuordnung nach Tarte zugrunde [137]. Diagramm A: indirekte Dissoziation in jedem Kanal. Diagramm B: direkte Dissoziation in jedem Kanal. Diagramme Diagramm C, D, E, usw.: Kombinationen direkter und indirekter Dissoziationskanäle mit Verzweigungen.

die verschiedenen Kanäle vor. Die Autoren gingen von der Zuordnung $v_3' = 2$ nach [137] aus. Der Kanal $v_{NO}'' = 3$ wurde von Huber et al. nicht betrachtet, aber von Lahmani et al. [104, 105, 107] nachgewiesen. Die Exzeßenergie von ca. 14000 cm^{-1} ist für eine Dissoziation im Kanal $v_{NO}'' = 3$ mit zusätzlicher Schwingungsanregung des Produkts NO ausreichend. Der detaillierte Mechanismus ist jedoch ungeklärt und wurde in der bisherigen Literatur nicht weiter untersucht.



Zur weiteren Analyse der verzweigten Dissoziationsdynamik wird im folgenden eine kontrahierte Version der in Kapitel 4 verwendeten graphischen Darstellung verwendet, die anhand von Diagramm A in Abbildung 6.17 erläutert wird. In Diagramm A sind die Bezeichnungen des Ausgangszustands und der Endzustände, die mit dem Symbol \bullet gekennzeichnet sind, aufgelistet. Mit dem Symbol \circ werden Zwischenzustände, deren Natur und Anzahl *a priori* nicht festgelegt ist, markiert. Die Zwischenzustände zeichnen sich dadurch aus, daß eine qualitative Unterteilung in zwei Teilschritte mit den unabhängigen Zeitkonstanten $T_i^{(1)}$ und $T_j^{(2)}$ möglich ist. Die Indizes i und j numerieren die einzelnen Zeitkonstanten in der jeweiligen Teilstufe. Die Zwischenzustände können Eigenzustände eines Moleküls, Übergangszustände oder spezifische Regionen auf einer Potentialfläche sein, die mit einer Änderung der Dynamik einhergehen. Ebenso gibt es bezüglich der Verzweigungen und möglicher Zusammenführungen, die hier nicht dargestellt sind, keine Einschränkungen. Ohne zusätzliche Verzweigungen und Zusammenführungen hat ein Zwischenzustand keinen Einfluß auf die Quantenausbeute dieses Kanals. Im folgenden werden maximal zwei Teilstufen, also maximal ein Zwischenzustand pro Kanal, betrachtet. Im einfachsten Fall verläuft die Dissoziationsdynamik in jedem Kanal ohne Zwischenschritte, d.h. auf direktem Weg. In Abbildung 6.17 entspricht dies dem Verzweigungs-

diagramm B. Wie in Abschnitt 4.3.3 bereits ausgeführt, beträgt dann die gesamte Lebensdauer $T_{ges}^{(1)}$ des S_1 -($v'_3 = 2$)-Zustandes:

$$\frac{1}{T_{ges}^{(1)}} = \sum_{i=0}^3 \frac{1}{T_i^{(1)}} \quad (6.6)$$

$T_2^{(1)} \approx 0 - 50$ fs besitzt den mit Abstand kleinsten Wert von $T_0^{(1)}$, $T_1^{(1)}$ und $T_2^{(1)}$. Über das Zeitverhalten von Kanal $v''_{NO} = 3$ und der Zeitkonstanten $T_3^{(1)}$ existieren keine Informationen. Im parallelen Fall erfolgen sowohl die Depopulation von S_1 als auch die Zunahme der Dissoziationsprodukte NO ($v''_{NO} = 0, 1, 2$) mit ein und derselben Zeitkonstanten $T_{ges}^{(1)}$. Ein zeitaufgelöstes Experiment wird deshalb in erster Linie nur $T_{ges}^{(1)}$ detektieren können und nicht die den einzelnen Kanälen v''_{NO} zugeordneten Zeitkonstanten $T_i^{(1)}$. Die $T_i^{(1)}$ bestimmen das Verzweungsverhältnis und somit die Quantenausbeute der gebildeten Produkte. Das Verzweungsverhältnis ist zustandsselektiv, experimentellen Methoden zugänglich und wurde in diesem konkreten Fall von Lahmani et al. [104, 105] zu 0.2, 0.5, 0.3 und 0.05 für $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ bestimmt. Umgekehrt lassen sich aus dem Verzweungsverhältnis nicht die absoluten Werte von $T_i^{(1)}$ herleiten, sondern nur die relativen Quantenausbeuten $T_i^{(1)}/T_{ges}^{(1)}$.

Die von Huber et al. [113] bestimmten Zeitkonstanten T_0 , T_1 und T_2 (Tab. 6.2) stimmen weder mit einer einheitlichen Zeitkonstanten $T_{ges}^{(1)}$ noch mit dem von Lahmani et al. experimentell bestimmten Verzweungsverhältnis überein, wonach der Kanal $v''_{NO} = 1$ die höchste Quantenausbeute besitzt (siehe Abschnitt 6.1.2). Aus diesem Grund postulierten Huber et al. [113], ausgehend von $v'_3 = 2$ nach [137], für die Kanäle $v''_{NO} = 0, 1$ einen indirekten und für $v''_{NO} = 2$ einen direkten Dissoziationsmechanismus (Verzweigungsdiagramm C in Abbildung 6.17). Das Verzweigungsmodell D kommt ebenfalls in Betracht. Bei dieser Konstellation bestimmen die Zeitkonstanten $T_i^{(1)}$ der ersten Stufe das Verzweungsverhältnis und die für alle Zerfallskanäle einheitliche Zeitkonstante $T_{ges}^{(1)}$. In der zweiten Stufe können die Zeitkonstanten $T_j^{(2)}$ zu unterschiedlichen Gesamtzeitkonstanten $T^{(ges)}(v''_{NO}) = T_i^{(1)} + T_j^{(2)}$ der einzelnen Kanäle v''_{NO} führen, da die zeitliche Entwicklung im zweiten Schritt in allen Kanälen unabhängig voneinander erfolgt.¹ Der Kanal $v''_{NO} = 3$ wurde von Huber et al. — und auch allgemein in der Literatur — nicht betrachtet, bzw. in ihren experimentellen Untersuchungen nicht festgestellt. Der Kanal $v''_{NO} = 3$ hat einen gewissen Einfluß auf die Gesamtzeitkonstante $T_{ges}^{(1)}$ der ersten Stufe und das Verzweungsverhältnis der Quantenausbeute. Da die zeitliche Entwicklung in den einzelnen Kanälen v''_{NO} im zweiten Schritt unabhängig verlaufen muß, kann der Kanal $v''_{NO} = 3$ bei der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der anderen Kanäle trotzdem vernachlässigt werden.

Das auf dem Fluoreszenz-Nachweis basierende Pump-Tast-Schema von Mestdagh et al. ist nicht für die Detektion der unterschiedlichen Vibrationszustände v''_{NO} in NO selektiv. Die von ihnen bestimmte Zeitkonstante von 125 ± 50 fs enthält die Beiträge aller Dissoziationskanäle, unabhängig davon, ob sie einem direkten oder indirekten Dissoziationsmechanismus folgen. Selbst wenn man die Unsicherheit des Zeitnullpunkts ihres Experiments außer Acht läßt, läßt sich aufgrund ihrer Ergebnisse die Existenz eines direkten Dissoziationsmechanismus im Kanal $v''_{NO} = 2$ nicht ausschließen.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Pump-Tast-Schema ist eingeschränkt selektiv für die verschiedenen Dissoziationskanäle v''_{NO} . Mit Hilfe des Flugzeitmassenspektrometers ist es möglich, die Kanäle $v''_{NO} = 0, 1$, denen eine indirekte Dissoziation zugeordnet wird, und $v''_{NO} = 2, 3$ (direkte Dissoziation) getrennt zeitaufgelöst zu beobachten.

¹ Die Addierbarkeit zweier Zeitkonstanten setzt voraus, daß die zeitlichen Vorgänge durch Exponentialfunktionen beschrieben werden können.

Masse / amu	Position / fs	Breite / fs	
101	0 ± 10	290 ± 15	Mutterion TEA ⁺
61	-2 ± 20	270 ± 30	Mutterion CH ₃ ONO ⁺
30	24 ± 10	300 ± 20	NO ⁺ ($v''_{NO} \geq 0$)
29	45 ± 20	275 ± 50	CHO ⁺

Tabelle 6.9: Positionen und Breiten (FWHM) angepaßter Gaußfunktionen (Modell A).

Eine Entscheidung zwischen den Verzweigungsmodellen A, B, C, D oder E muß letztendlich anhand der experimentell bestimmten Zeitkonstanten $T^{(ges)}(v''_{NO})$ und der Quantenausbeuten geschehen, soweit es nicht möglich ist, einzelne Zeitkonstanten $T_l^{(k)}$ experimentell zu unterscheiden.

6.4 Auswertung

An die verschiedenen Ionen transienten wird zunächst eine Gaußfunktion angepaßt (Modell A). Diese erste, einfache Auswertung kann die tatsächlich stattfindende molekulare Dynamik nicht beschreiben, liefert dafür aber eine erste Näherung für die Positionen und Breiten (FWHM) der Maxima, die in Tabelle 6.9 angegeben sind. Das Mutterion (61 amu) taucht genau am Zeitnullpunkt auf. Die anderen Massen zeigen eine zeitliche Verschiebung gegenüber dem Zeitnullpunkt und entstammen deshalb einer vom Pumpimpuls induzierten molekularen Dynamik. Die transienten Maxima der Methylnitrit-Fragmente haben im Rahmen der Fehler eine vergleichbare Breite (FWHM) wie die *in situ*-Kreuzkorrelation von TEA. Die weitere Auswertung erfolgt mit Hilfe optischer Blochgleichungen (Modell B in Abbildung 6.18). Dabei wird nur die kohärente, resonante Anregung des S_1 -Zustands durch den Pumpimpuls berücksichtigt. Die Besetzungsdichten ρ_{22} des S_1 -Zustands und ρ_{33} des freien NO-Fragments werden mit dem Tastpuls gefaltet. Die Pulsbreiten werden festgehalten und als einziger Zeitparameter geht nur die Zerfallskonstante T_{22} in die Anpassung ein. Die Amplituden der gefalteten Besetzungsdichten werden ebenfalls angepaßt und beschreiben die experimentell gegebenen Nachweiseffizienzen.

Eine Intensitätskreuzkorrelation am Zeitnullpunkt, wie sie bei der Auswertung der Transienten von Butadien (Kap. 5) berücksichtigt wurde, wird für die Auswertung der Transienten von Methylnitrit nicht benötigt. Bei Butadien ist die Intensitätskreuzkorrelation, die einen Anteil von ca. 5% am gesamten Meßsignal hat, auf eine nichtresonante [1+1]-Tast-Pump-Ionisation zurückzuführen, die ein virtuelles Zwischenniveau involviert. Eine Pump-Tast-Ionisation von Methylnitrit muß für den Pumpimpuls die Ordnung 1 und für den Tastpuls mindestens die Ordnung 5 haben, wobei die Tastphotonen größtenteils resonant absorbiert werden (Abb. 6.16). Wenn sich die energetische Reihenfolge umkehrt und eine Tast-Pump-Ionisation stattfindet, so sind unterhalb des S_1 -Zustands zwei virtuelle Zwischenzustände vorhanden. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen zweifach-nichtresonanten Vorgang ist in der Größenordnung von 10^{-3} und somit im Vergleich zu Butadien vernachlässigbar klein. Betrachtet man gemischte Ionisationsprozesse wie z.B. [1 Tast + 1 Pump + 4 Tast], so wird über ein virtuelles Zwischenniveau unterhalb des S_1 -Zustands der S_2 -Zustand durch ein Tast- und ein Pumpphoton resonant erreicht. In diesem Fall handelt es sich aber um eine Zwei-Photonenabsorption, die aufgrund der Auswahlregeln für den dipolerlaubten S_2 -Zustand verboten ist. Dieses Verbot der Zwei-Photonenabsorption trifft im Fall der Ionisation von Butadien nicht zu. Aus diesem Grund sind bei Methylnitrit auch gemischte Tast-Pump-Prozesse, die zu einer Intensitätskreuzkorrelation führen können, vernachlässigbar.

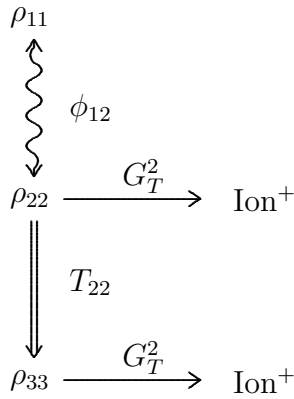


Abbildung 6.18: Modell B der optischen Blochgleichungen zur Beschreibung der Transienten der Ionenfragmente. Besetzungsdichte des Grundzustands S_0 in Methylnitrit: ρ_{11} , S_1 : ρ_{22} . Besetzungsdichte des Dissoziations- oder Fragmentationsprodukts: ρ_{33} . T_{22} : Lebensdauer des S_1 .

Abbildung 6.19 zeigt die Transiente ($v''_{NO} \leq 1$) des NO^+ -Fragments mit einer entsprechenden Anpassung nach Modell B. Die Werte der in die Anpassung eingehenden Parameter sind in Tabelle 6.11 angegeben. Für die Zerfallskonstante des S_1 -Niveaus ergibt sich mit dem Fehler der Anpassung ein Wert von $T_{22} = 30 \pm 5$ fs. Zusätzlich geht in den Fehler von T_{22} der Fehler des Nullpunktes t_0 von ± 10 fs ein. Weitere Fehlerquellen, die aus den Laserpulsbreiten oder der Rabifrequenz resultieren können, werden in einem gesamten experimentellen Fehlerintervall von ± 20 fs berücksichtigt. Der Einfluß der einzelnen experimentellen Parameter auf die Anpassung wurde für die NO^+ -Transiente exemplarisch in numerischen Simulationen untersucht und für die anderen beobachteten Ionen transienten verallgemeinert. Die Rabifrequenz ϕ_{12} berechnet sich nach Gleichung (4.46) zu 0.0024 fs^{-1} . Zugrunde liegen ein Absorptionsquerschnitt der vibronischen Bande bei 351 nm von $1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ und eine Bandenbreite (FWHM) von ca. 500 cm^{-1} . Der Pumpintensität von $9 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ entspricht eine elektrische Feldstärke von $2.6 \times 10^6 \text{ V/cm}$. Der geschätzte Wert von ϕ_{12} ist mit einem relativ großen Fehler behaftet. Der Einfluß von ϕ_{12} auf die Anpassung wird allerdings durch den festgehaltenen Zeitnullpunkt t_0 eingeschränkt. Für Werte von ϕ_{12} , die kleiner als 0.01 sind, ist kein signifikanter Einfluß festzustellen. Für Werte größer 0.02 verschiebt sich der Anstieg der Transiente zu früheren Zeiten, was zu einer schlechteren Anpassung der ansteigenden Flanke führt. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die geschätzte Rabifrequenz zumindest in der richtigen Größenordnung liegt. Untersuchungen zum Einfluß der einzelnen Parameter auf die simulierten optischen Blochgleichungen finden sich unter anderem in [136] und [59].

Masse / amu	Zeitkonstante T_{22} / fs	gesamter Fehler	
61	1 ± 13	± 24	CH_3ONO^+
30	9 ± 15	± 25	$\text{NO}^+(v''_{NO} \geq 2)$
30	30 ± 5	± 21	$\text{NO}^+(v''_{NO} \leq 1)$
29	57 ± 9	± 22	CHO^+

Tabelle 6.10: Zusammenstellung der erhaltenen Zeitkonstanten T_{22} von Methylnitrit aus der Anpassung von Modell B. Der gesamte Fehler ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus dem Anpassungsfehler und dem experimentellen, systematischen Fehler von ± 20 fs.

In den Abbildungen 6.20, 6.21 und 6.22 sind die Anpassungen nach dem Modell B an die anderen Ionen transienten dargestellt. Die Zusammenstellung der resultierenden Zeitkonstanten T_{22} in Tab. 6.10 bestätigt die bereits mit dem größeren Modell A (Tab. 6.9) gefundenen Tendenzen. Entsprechend ihren Signalintensitäten im Massenspektrum haben die Transienten von CH_3ONO^+ , $\text{NO}^+(v''_{NO} \geq 2)$ und CHO^+ ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis als die Transiente von $\text{NO}^+(v''_{NO} \leq 1)$, was sich im Anpassungsfehler der Zeitkonstanten T_{22} auswirkt.

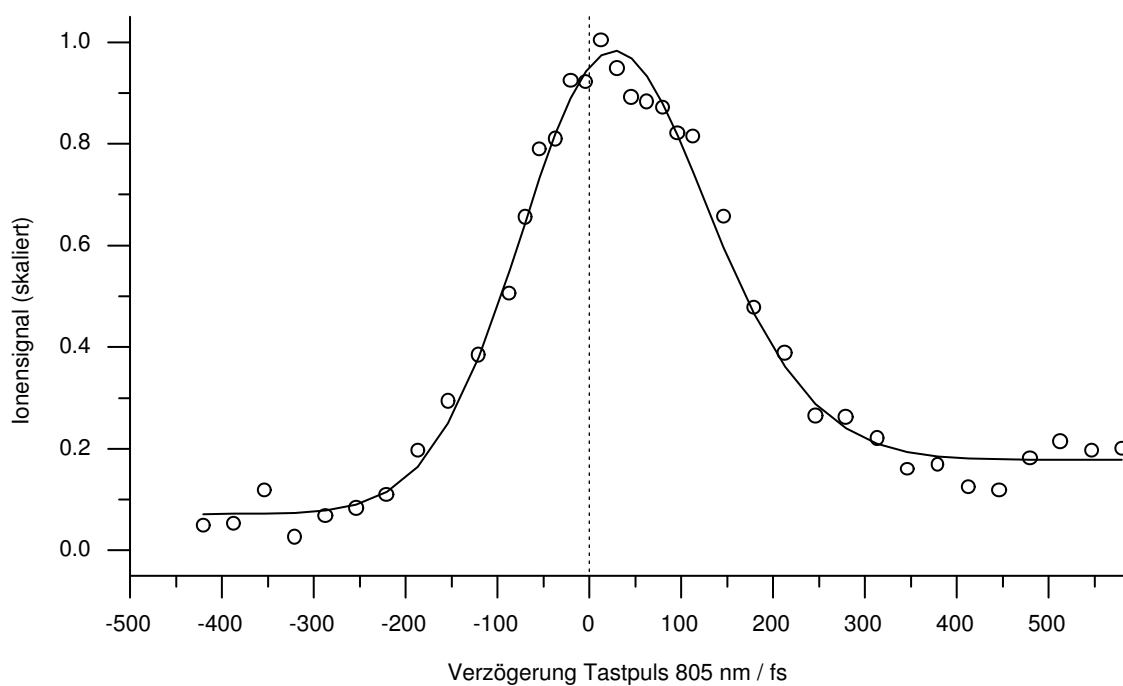


Abbildung 6.19: Transiente des Fragments $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \leq 1)$ von Methylnitrit. Parameter siehe Tabelle 6.11.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.0024 fs^{-1}	Rabifrequenz (gegeben)
τ_P	265 fs	Pulsbreite Pumpuls 351 nm (FWHM) (gegeben)
τ_T	100 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 fs	Zeitnullpunkt (gegeben)
T_{22}	$30 \pm 5 \text{ fs}$	Zerfallskonstante mit Fehler der Anpassung

Tabelle 6.11: Parameter der Transiente des Fragments $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \leq 1)$ von Methylnitrit. Siehe Abbildung 6.19.

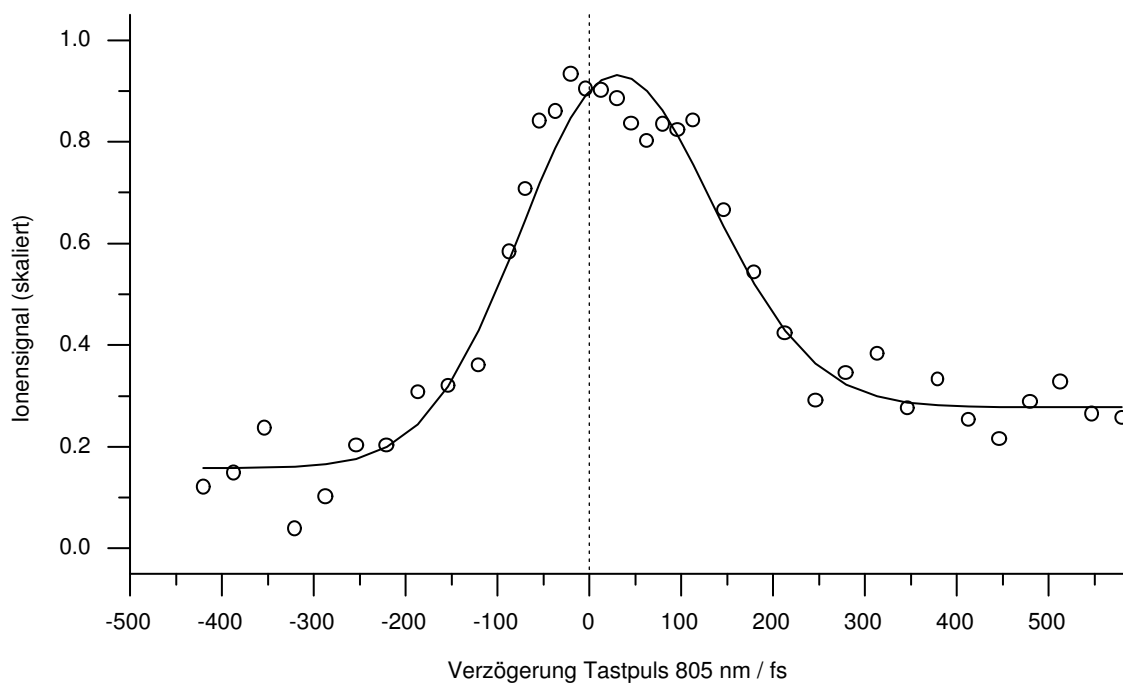


Abbildung 6.20: Transiente des Fragments $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 2)$ von Methylnitrit mit Anpassung. Parameter siehe Tabelle 6.12.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.0024 fs^{-1}	Rabifrequenz (gegeben)
τ_P	265 fs	Pulsbreite Pumpuls 351 nm (FWHM) (gegeben)
τ_T	100 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 fs	Zeitnullpunkt (gegeben)
T_{22}	$9 \pm 15 \text{ fs}$	Zerfallskonstante mit Fehler der Anpassung

Tabelle 6.12: Parameter der Transiente des Fragments $\text{NO}^+(v''_{\text{NO}} \geq 2)$ von Methylnitrit. Siehe Abbildung 6.20.

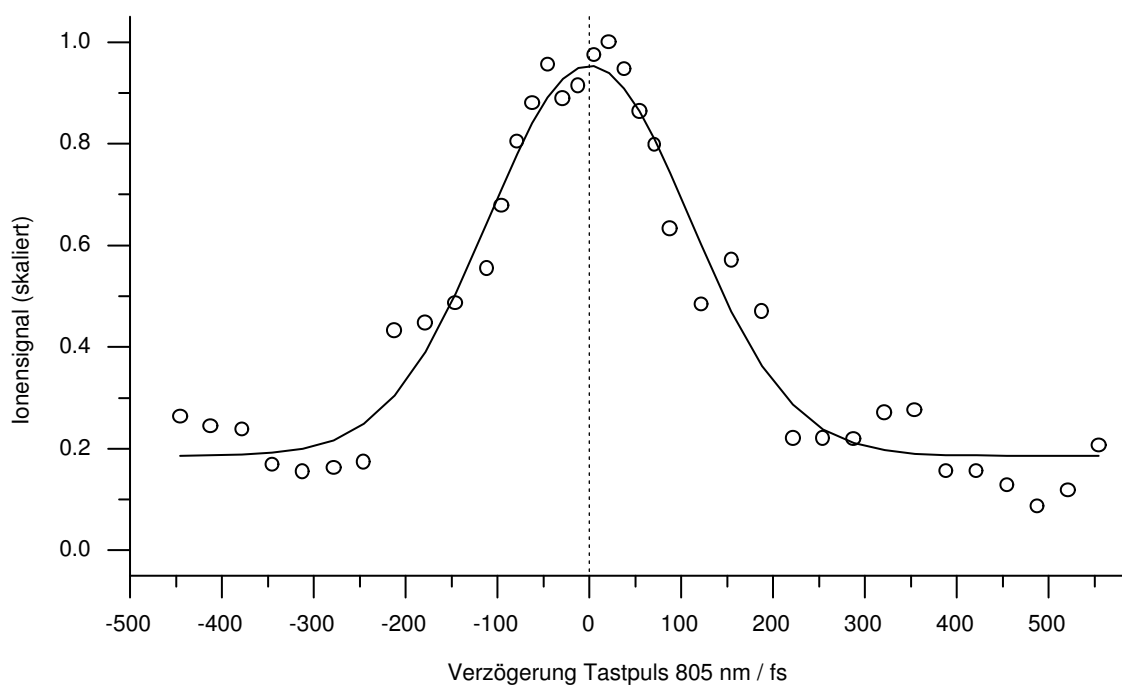


Abbildung 6.21: Transiente des Mutterions CH_3ONO^+ von Methylnitrit. Parameter siehe Tabelle 6.13.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.0024 fs^{-1}	Rabifrequenz (gegeben)
τ_P	265 fs	Pulsbreite Pumpuls 351 nm (FWHM) (gegeben)
τ_T	100 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 fs	Zeitnullpunkt (gegeben)
T_{22}	$1 \pm 13 \text{ fs}$	Zerfallskonstante mit Fehler der Anpassung

Tabelle 6.13: Parameter der Transiente des Mutterions CH_3ONO^+ von Methylnitrit. Siehe Abbildung 6.21.

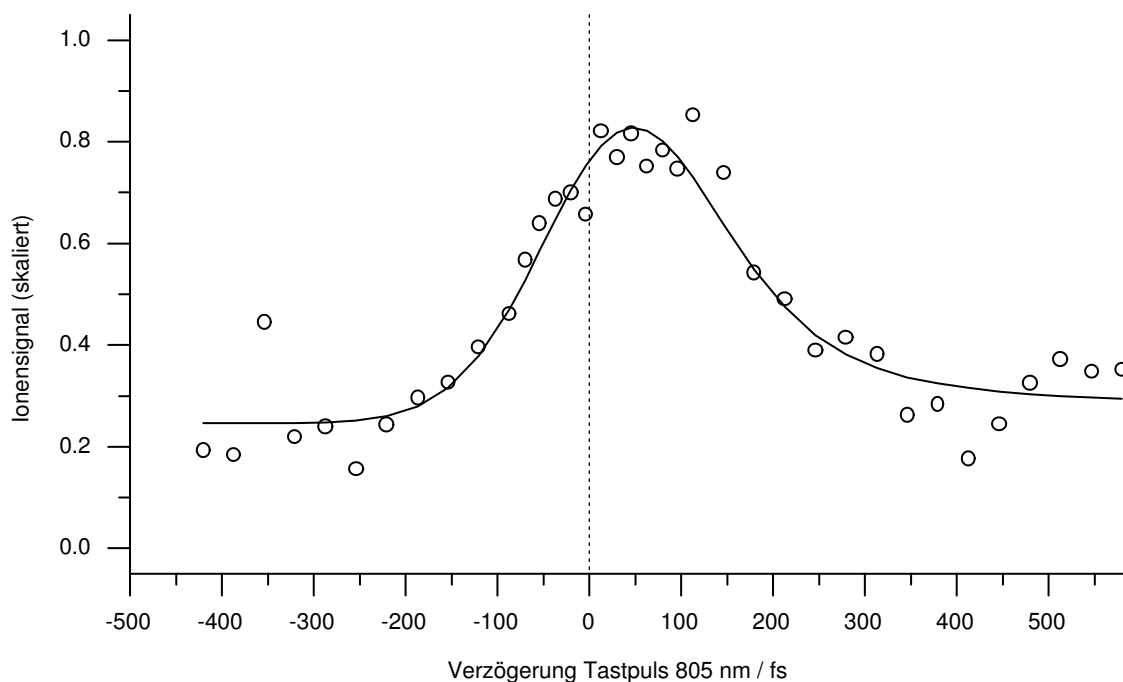


Abbildung 6.22: Transiente des Fragments HCO^+ von Methylnitrit. Parameter siehe Tabelle 6.14.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.0024 fs^{-1}	Rabifrequenz (gegeben)
τ_P	265 fs	Pulsbreite Pumpuls 351 nm (FWHM) (gegeben)
τ_T	100 fs	Pulsbreite Tastpuls 805 nm (FWHM) (gegeben)
t_0	0 fs	Zeitnullpunkt (gegeben)
T_{22}	$57 \pm 9 \text{ fs}$	Zerfallskonstante mit Fehler der Anpassung

Tabelle 6.14: Parameter der Transiente des Fragments HCO^+ von Methylnitrit. Siehe Abbildung 6.22.

6.5 Diskussion

Die in Tabelle 6.10 zusammengefaßten Werte der Zeitkonstanten T_{22} der verschiedenen Ionen-transienten von CH_3ONO werden im folgenden mit den Ergebnissen früherer Arbeiten verglichen. Die erhaltenen Zeitkonstanten sollen Hinweise auf das Verzweigungsmodell und die möglichen Dissoziationsmechanismen geben.

Die Unterschiede in den Zeitkonstanten T_{22} in Tabelle 6.10 können im Rahmen der Anpassungsfehler als signifikant angesehen werden. Die angegebenen Intervalle des Gesamtfehlers der einzelnen Zeitkonstanten sind in erster Linie auf die Unsicherheit der Rabi-Frequenz ϕ_{12} , des Zeitnullpunkts t_0 und der Pulsbreiten der Laserpulse zurückzuführen. Diese Fehlerquellen wirken sich auf die Zeitkonstanten aller Transienten annähernd gleich aus, weshalb für Vergleiche der Zeitkonstanten untereinander der Anpassungsfehler relevant ist.

Das Auftreten des Mutterions CH_3ONO^+ zum Zeitnullpunkt markiert den Beginn der Dissoziation. Die Position und Breite der Transiente, die sich aus den Modellen A und B ergeben, sind im Rahmen der Fehler unverändert gegenüber den Werten der Intensitätskreuzkorrelation von TEA (Tab. 6.9). Im Gegensatz zu den anderen Ionenfragmenten zeigt CH_3ONO^+ kein Plateau bei späteren Verzögerungszeiten.

Die Auswertung der Transienten von NO^+ ($v''_{\text{NO}} \geq 2$) und von NO^+ ($v''_{\text{NO}} \leq 1$) ergab in dieser Arbeit die Zeitkonstanten $T_{22} = 9 \pm 15$ fs und $T_{22} = 30 \pm 5$ fs. Bei den früheren Messungen von H. Lippert [136] konnte keine Unterscheidung der Vibrationszustände v''_{NO} im Dissoziationsprodukt NO vorgenommen werden. Im folgenden werden die von H. Lippert aus der Auswertung verschiedener Modelle erzielten Zeitkonstanten für NO^+ ($v''_{\text{NO}} \geq 0$) mit der in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten T_{22} von NO^+ ($v''_{\text{NO}} \leq 1$) verglichen. H. Lippert bestimmte für die Zeitkonstante T_{22} von NO^+ ($v''_{\text{NO}} \geq 0$) einen Wert von 34 ± 20 fs und für CHO^+ einen Wert von 116 ± 20 fs (Modell I aus [136]). Das Mutterion CH_3ONO^+ bei 61 amu konnte nicht detektiert werden. Die Herkunft des CHO^+ wurde ebenso wie bei NO^+ auf die Fragmentation von CH_3ONO^+ nach Ionisation auf dem Pump-Tast-Weg ② (Abb. 6.16) zurückgeführt. Dem Lippertschen Modell I zufolge hätten beide Fragmente die gleiche Zeitkonstante T_{22} besitzen müssen und weil dies nicht zutraf, wurde das Modell I verworfen. Im folgenden wird noch erläutert werden, warum diese Annahme nicht zutreffend ist. Wegen des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses ließ sich der Unterschied in den Zeitkonstanten nicht eindeutig feststellen. Die weiteren von H. Lippert diskutierten Modelle II und III gingen von der Detektion einer Übergangsspezies aus, die außerhalb der Franck-Condon-Region der Pumpul-sanregung durch eine eng begrenzte Resonanz des Tastpulses mit der S_2 -Potentialfläche stattfinden sollte [136]. Für das Lippertsche Modell III, ausgestattet mit zwei Zeitkonstanten T_{22} und T'_{22} für die Zunahme und Abnahme der Populationsdichte in der Franck-Condon-Region des Tastpulses, wurden unter der Annahme $T_{22} = T'_{22}$ die Zeitkonstanten $T_{22} = 75 \pm 30$ fs für NO^+ und $T_{22} = 70 \pm 30$ fs für CHO^+ bestimmt. Wie bereits zuvor erläutert, ist es wegen der großen energetischen Breite der Tastpulsresonanz mit dem S_2 -Zustand und der im Vergleich mit den Laserpulsbreiten schnellen Dynamik ($T_{22} \ll \tau_P, \tau_T$) jedoch nicht möglich, einen räumlich lokalisierten Übergangszustand zu detektieren. Aus diesen Gründen sind die Modelle II und III keine adäquaten Beschreibungen der Dissoziationsdynamik. In dieser Arbeit wurde für die NO^+ ($v''_{\text{NO}} \leq 1$)-Transiente nach Modell B für die Zeitkonstante T_{22} ein Wert von 30 ± 21 fs ermittelt. Für den Vergleich mit anderen Messungen ist der experimentelle Gesamtfehler zu veranschlagen. Mit dem von H. Lippert gefundenen Wert von 34 ± 20 fs (Modell I) besteht im Rahmen der Fehler eine gute Übereinstimmung. Weil die früheren Messungen unter anderen experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden, kann man davon ausgehen, daß die Bestimmung der Zeitkonstanten T_{22} weitgehend unabhängig von der verwendeten Tastpulsenergie und der zeitlichen Pumpulslänge ist.

Der in dieser Arbeit ermittelte Wert von T_{22} ist deutlich kleiner als die von Mestdagh et al. [122] bestimmte Zeitkonstante von 125 ± 50 fs. Die Autoren konnten jedoch keine unabhängige Bestimmung des Zeitnullpunkts und ihrer Pulslängen vornehmen. Aufgrund der Größenordnung der Zeitkonstanten schlugen sie einen indirekten Dissoziationsmechanismus für den S_1 -Zustand vor. Mit dem eingesetzten Tastpuls-Nachweis konnten die Autoren keine Differenzierung zwischen den verschiedenen Dissoziationskanälen $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ vornehmen. Eventuell vorhandene, einem direkten Dissoziationsmechanismus folgende Kanäle können daher nicht ausgeschlossen werden.

Der erhaltene Wert für T_{22} ist mit einer Lebensdauer von 10 fs, die sich aus der homogenen Linienbreite des Absorptionsspektrums ableiten läßt, vereinbar. Die Linienverbreiterung des Absorptionsspektrums ist nicht allein durch die Depopulation gegeben, sondern kann auch von Dekohärenzeffekten und möglichen anderen elektronischen Relaxationsprozessen bestimmt sein. Ob sich die Zeitkonstante T_{22} für NO ($v''_{NO} \leq 1$) aus weiteren, schnelleren Teilschritten zusammensetzt, läßt sich mit den gegebenen Pulsauern nicht ausschließen. Die für NO ($v''_{NO} \geq 2$) gefundene Zeitkonstante von 9 ± 15 fs legt im Gegenteil eine Unterteilung des Dissoziationsmechanismus für die Kanäle $v''_{NO} = 0, 1$ nahe, die sich aufgrund der experimentell gegebenen Zeitauflösung allerdings nicht verifizieren läßt.

NO wird in einem naszierenden Stadium starker elektronischer Störung gebildet, wie der große Unterschied in der NO-Streckschwingungsfrequenz im gebundenen Zustand und im freien Produkt vermuten läßt. Im freien Produkt entspricht der Eigenfrequenz $\nu_{NO} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ eine Schwingungsperiode von 18 fs. Der Frequenz $\nu_3 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ im gebundenen Zustand entspricht eine Schwingungsperiode von 33 fs, so daß man davon ausgehen kann, daß im Laufe der Photodissoziation auf der S_1 -Potentialfläche entlang der r_{NO} -Koordinate eine Auslenkung stattfindet. Ebenso ist der (negative) Gradient der S_1 -Potentialfläche in der Franck-Condon-Region des Pumpulses nicht direkt auf den Dissoziationskanal gerichtet, der hauptsächlich entlang der R_{ON} -Koordinate verläuft (Abb. 6.5).² Die aus den zuvor geschilderten theoretischen Quantendynamik-Rechnungen erhaltenen Zeitkonstanten sind durchweg deutlich größer. Der Grund dafür dürfte in der von Nonella et al. [125, 127] berechneten S_1 -Potentialfläche des *syn*-Konformers liegen, die die dynamische Korrelation der elektronischen Anregung nicht ausreichend berücksichtigt und eine Potentialbarriere im Dissoziationskanal aufweist. Bei den CASPT2-Rechnungen in [136] ist keine Potentialbarriere mehr festzustellen. Lediglich eine Abflachung der Potentialfläche in Dissoziationsrichtung ist zu erkennen. Man kann annehmen, daß das im S_1 -Zustand angeregte *syn*-Methylnitrit zwar ungehindert entlang der R_{ON} -Koordinate dissoziiert, jedoch wird die Dissoziationsbewegung mit einer Schwingungsbewegung in der r_{NO} -Koordinate überlagert. Zusammen mit der Abflachung im Dissoziationskanal führt dies zu einer langsameren Dissoziation als im Idealfall (≤ 10 fs) möglich wäre.

Das Auftreten der NO^+ -Transiente ($v''_{NO} \geq 2$) mit einer gegenüber NO^+ ($v''_{NO} \leq 1$) verschiedenen Zeitkonstante $T_{22} = 9 \pm 15$ fs (Anpassungsfehler) impliziert für die Entstehung von NO in den beiden Vibrationszuständen ($v''_{NO} = 1, 2$) zwei unterschiedliche Dissoziationskanäle. Wie in Abschnitt 6.3.6 anhand von Verzweigungsdiagrammen erläutert wurde, ist die zeitaufgelöste Detektion unterschiedlicher zeitlicher Dynamik nur dann möglich, wenn der letzte Schritt in den beiden Kanälen auf unterschiedliche Ausgangs- bzw. Zwischenzustände zurückgeht. Die Unterteilung in indirekte Zerfallskanäle für die Endprodukte NO ($v''_{NO} = 0, 1$) und einen direkten Dissoziationsmechanismus für NO ($v''_{NO} = 2$) wurde von Huber et al. [113] bereits vorgeschlagen. Da die in dieser Arbeit gemessenen NO^+ -Transienten nur eine Unterscheidung der Vibrationszustände ($v''_{NO} \leq 1$) und ($v''_{NO} \geq 2$) zulassen, kann zunächst nicht

² In diesem Kontext bezeichnet der Dissoziationskanal die räumliche Richtung der Dissoziation, die durch den Weg des größten Potentialgefälles gegeben ist.

zwischen den Verzweigungsmodellen C, D und E (Abb. 6.3.6) unterschieden werden. Eindeutig auszuschließen ist aber das Verzweigungsmodell B, das nur direkte Dissoziationskanäle enthält. Das Verzweigungsmodell A wird aufgrund von Erfahrungswerten ausgeschlossen, wonach die zu NO ($v''_{NO} \geq 2$) führenden, indirekten Kanäle eine deutlich größere gesamte Zeitkonstante $T^{(ges)} > 10$ fs aufweisen sollten. Allerdings erlaubt dieses Kriterium keine eindeutige Abgrenzung, denn für die Bildung von NO ($v''_{NO} \leq 1$), die über einen indirekten Mechanismus erfolgt, wurde eine Zeitkonstante von 30 ± 5 fs (Anpassungsfehler) gefunden.

Der Unterschied in den Zeitkonstanten der NO^+ -Transienten der Dissoziationsprodukte NO ($v''_{NO} \leq 1$) und NO ($v''_{NO} \geq 2$) deutet auf unterschiedliche Zerfallsmechanismen und die Existenz eines Zwischenzustandes in den indirekten Kanälen, die zu NO ($v''_{NO} \leq 1$) führen, hin. Daraus lassen sich aber keine Indizien auf die Natur des Zwischenzustandes ableiten. Huber et al. vermuteten die Ursache für die Verzweigung bereits beim Anregungsprozeß in den Vibrationszustand $v'_3 = 2$ des elektronischen S_1 -Zustands von Methylnitrit (Zuordnung II nach [137]). Ihrer Meinung nach transferiert der Pumpimpuls die Phasenverteilung bezüglich des momentanen Bewegungszustandes des Muttermoleküls aus dem Grundzustand in den angeregten Eigenzustand [113]. Wie in Kapitel 2 erläutert wurde, ist die Femtosekundenspektroskopie in der Lage, solche Phasenverteilungen zu minimieren, da der Anregungsprozeß auch für ein Teilchenensemble kohärent verläuft.

Es ist jedoch wahrscheinlicher, daß die Verzweigung erst nach der Anregung auf der S_1 -Potentialfläche stattfindet. Durch den Anregungsprozeß wird das Grundzustandswellenpaket, welches der Gleichgewichtskerngeometrie im S_0 -Zustand entspricht, auf die S_1 -Potentialfläche transferiert. Weil dieses Wellenpaket keinen Eigenzustand im elektronischen S_1 -Zustand darstellt, beginnt es unter dem Einfluß des Gradienten der Potentialfläche am Ort des vertikalen Übergangs zu propagieren und zu zerfließen. Durch das Zerfließen und mögliche Aufspalten an Umkehrpunkten der Bewegung können unterschiedliche Regionen auf der S_1 -Potentialfläche nach unterschiedlichen Zeitdauern erreicht werden, die mit den unterschiedlichen Vibrationszuständen im Dissoziationsprodukt NO ($v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$) korrelieren. Bei den quantendynamischen Berechnungen von Engel et al. [159], die auf einer zeitabhängigen Wellenpaketpropagation auf der von Nonella et al. [125] berechneten S_1 -Potentialfläche beruhen, läßt sich ein solches Zerfließen und Aufspalten des Wellenpakets feststellen.

Als weiteres Fragment taucht CHO^+ mit einer Zeitkonstanten von 57 ± 20 fs auf. Die Form der Transiente besteht wie bei der Transiente von NO^+ ($v''_{NO} \geq 0$) aus einem starken transienten Maximum und einem schwachen Plateau zu späteren Verzögerungszeiten, weshalb auch hier zwei Pump-Tast-Wege existieren müssen. Das transiente Maximum ist auf die Dynamik im angeregten S_1 -Zustand in CH_3ONO zurückzuführen, von dem aus durch Tastpuls-Ionisation instabiles CH_3ONO^+ gebildet wird (Pump-Tast-Schema ② in Abb. 6.16). In Abhängigkeit von der Exzeßenergie im Mutterion fragmentiert es in unterschiedliche Kanäle. Der [1+5]-Pump-Tast-Prozeß, der in niedrigster Ordnung die Ionisationsschwelle überschreitet, führt zur Bildung von NO^+ , da die Exzeßenergie für die Bildung von stabilem CH_3O^+ bereits zu hoch ist. Das transiente Maximum von CHO^+ läßt sich dadurch erklären, daß durch eine [1+6]-Pump-Tast-Ionisation das Mutterion mit einer Exzeßenergie von 2.4 eV entsteht und daß bei dieser Exzeßenergie die Bildung von CHO^+ im Laufe der Fragmentation des Mutterions möglich ist. Die experimentellen Untersuchungen von Gilman et al. [151, 157] lassen erkennen, daß ab einer Exzeßenergie von ca. 2 eV weitere Fragmentationskanäle zugänglich werden, die die Autoren aber nicht näher spezifizieren. Wegen der Erhöhung der Tastpulsordnung im Laufe der energetischen Relaxation im S_1 -Zustand erscheint das transiente Maximum von CHO^+ zu einem späteren Zeitpunkt als das transiente Maximum von NO^+ .

Die schwache Ausbildung eines Plateaus zu späteren Verzögerungszeiten deutet auf eine durch den Pumpimpuls gebildete, langlebige Spezies hin (Pump-Tast-Schema ① in Abb. 6.16).

Dafür kommt nur CH_3O in Frage, das als einziges weiteres Dissoziationsprodukt nach Anregung bei 351 nm entsteht. Die Bildung von neutralem CHO durch weitere Fragmentation von CH_3O kann ausgeschlossen werden, da dessen interne Vibrationsanregung nach der Dissoziation für die Abspaltung zweier Wasserstoffatome nicht ausreicht und außerdem innerhalb von 10 bis 20 fs stattfinden müßte. Bereits ionisierte Spezies, die durch Mehrphotonenabsorption des Pumpulses gebildet werden müßten, können wegen der erforderlichen hohen Ordnung von $n_{\text{pump}} \geq 3$ ausgeschlossen werden.

Das Ionisationspotential von CH_3O beträgt 10.7 eV und erfordert die Absorption von mindestens 7 Tastpulsphotonen im Gegensatz zur Ionisation von NO, die bereits mit 6 Tastpulsphotonen möglich ist. Resonanzen mit elektronischen Zuständen in den Dissoziationsprodukten können zu einer beträchtlichen Änderung der Quantenausbeute der Photoionisation und der Nachweiseffizienz durch den Tastpuls führen. Von dem Dissoziationsprodukt CH_3O ist jedoch kein Ionensignal CH_3O^+ zu beobachten, weshalb man darauf schließen kann, daß es bei der Tastpulsionisation wie bei CH_3ONO^+ mit genügend Exzeßenergie gebildet wird, um in CHO^+ und 2H oder in CH_2O^+ und H zu zerfallen. Die Ionenfragmente CH_2O^+ und NO^+ sind isobar mit einer Masse von 30 amu, weshalb der letztgenannte Fragmentationsprozeß nicht festgestellt werden kann. Keller et al. [109, 147] konnten in ihren experimentellen Untersuchungen der Translationsenergieverteilung der Dissoziationsprodukte kein CH_3O^+ bei 31 amu detektieren. Stattdessen fanden die Autoren die Fragmente CHO^+ (29 amu) und CH_3^+ (15 amu), die bei der Ionisation von CH_3O durch Elektronenstoß mit 100 eV Energie gebildet wurden. Ein eventuell auftretendes CH_2O^+ wurde auch in ihren Untersuchungen durch NO^+ überdeckt. Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Tastpuls-Nachweis besitzt offensichtlich eine genügende Leistungsdichte, um die für die Ionisation von CH_3O erforderliche Anzahl von 7 Tastpulsphotonen deutlich zu überschreiten, so daß der Übergang zur Feldionisation von CH_3O nicht auszuschließen ist.

Die Entstehung von CH_3O ist direkt mit der Entstehung von NO korreliert. Der Anstieg der Plateaus muß deshalb eine identische Zeitkonstante aufweisen. Für die verschiedenen Kanäle $v''_{\text{NO}} = 0, 1, 2, 3$ können aber unterschiedliche Zeitkonstanten auftreten. Weil das bei der Dissoziation gebildete neutrale CH_3O bei der anschließenden Tastpuls-Ionisation fragmentiert, äußert sich die durch das Pump-Tast-Schema ① (Abb. 6.16) detektierte zeitliche Dynamik in dem Plateau von CHO^+ und eventuell von CH_2O^+ , das jedoch mit dem gleichschweren NO^+ zusammenfällt. Das Plateau einer Transiente, das die Entstehung eines Dissoziationsprodukts wiedergibt, setzt sich demnach aus den Signalanteilen der verschiedenen Dissoziationskanäle und ihrer zeitlichen Signatur zusammen. Während bei den NO^+ -Transienten eine Differenzierung in die Vibrationskanäle ($v''_{\text{NO}} \leq 1$) und ($v''_{\text{NO}} \geq 2$) möglich ist, enthält die CHO^+ -Transiente die zeitliche Dynamik des Dissoziationsprodukts CH_3O aus allen vier Kanälen ($v''_{\text{NO}} \geq 0$).

Der Anstieg des Plateaus von CHO^+ und von NO^+ wird jedoch vom transienten Maximum überdeckt. Der Signalanteil des Plateaus, der zu späteren Verzögerungszeiten deutlich geringer als die Signalstärke des transienten Maximums ist, fällt im Anstiegsbereich zudem noch kleiner aus. Deshalb kann der zeitgleiche Anstieg der Plateaus von NO^+ und von CHO^+ nicht beobachtet werden. Das vermutlich gebildete CH_2O^+ sollte ebenfalls zeitgleich mit NO^+ erscheinen. Da beide Ionenfragmente gleichschwer sind, lassen sich ihre Transienten in diesem Experiment nicht unterscheiden. Eine Unterscheidung wäre zwar mit deuteriertem Methylnitrit möglich, jedoch ist auch hier eine Überlagerung mit dem transienten Maximum zu erwarten.

Wie bereits zuvor erläutert, tragen zwei Pump-Tast-Schemata zu den beobachteten Transienten bei. Das transiente Maximum bei NO^+ ($v''_{\text{NO}} \leq 1$), NO^+ ($v''_{\text{NO}} \geq 2$) und CHO^+ ist auf die Fragmentation von CH_3ONO^+ zurückzuführen, das aus der Pump-Tast-Ionisation ② des angeregten CH_3ONO entstammt (Abb. 6.16). Dieser Prozeß detektiert die Dynamik und die Relaxation des angeregten vibronischen Niveaus $v'_3 = 1$ im S_1 -Zustand von Methylni-

trit. In Abhängigkeit von der Tastpulsordnung, die sich im Laufe der Relaxation ändert, fragmentiert CH_3ONO^+ unterschiedlich. Zu frühen Zeitpunkten wird NO^+ und unter Umständen auch CH_2O^+ gebildet. Zu späteren Zeitpunkten erfolgt die Bildung von CHO^+ . Parallel mit NO^+ entsteht auch neutrales CH_3O , das aber nicht mehr nachgewiesen werden kann, weil der Tastpuls bereits auf das System eingewirkt hat. Demzufolge können mit NO^+ nicht zeitgleich CHO^+ oder CH_2O^+ auftauchen, wie es beim Pump-Tast-Nachweis ① möglich ist, aber aus anderen Gründen nicht beobachtet werden kann. Analoges gilt auch bei der Bildung der anderen beobachteten Ionenfragmente im transienten Maximum. Aus diesem Grund lassen sich bei den aus der Dynamik des S_1 -Zustands entstammenden transienten Maxima unterschiedliche Zeitkonstanten beobachten.

Die transienten Maxima der verschiedenen Ionentransienten liefern drei unterschiedliche Zeitkonstanten für die Lebensdauer des angeregten S_1 -Zustands in Methylnitrit. Offensichtlich führt der Tastpuls-Nachweis in unterschiedlichen Regionen der S_1 -Potentialfläche zu unterschiedlichen Fragmentationsmustern von CH_3ONO^+ (vgl. Abschnitt 5.5.5). Dafür kann es mehrere Gründe geben. In Abhängigkeit von den Koordinaten r_{NO} und R_{ON} auf der S_1 -Potentialfläche kann sich der energetische Abstand zum Grundzustand des Mutterions und damit die erforderliche Tastpulsphotonenzahl ändern. Das Fragmentationsmuster wird wesentlich von der Exzeßenergie im Mutterion bestimmt. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip wird dann auch während des vertikalen Ionisationsvorgangs das Mutterion bei unterschiedlichen Kerngeometrien und Bewegungszuständen gebildet. Weitere Möglichkeiten der Zustandsänderung, die bei den indirekten Zerfallskanälen stattfinden können, sind IVR-Vorgänge im S_1 -Zustand in CH_3ONO . Zum Beispiel kann der in der Literatur als Schwingungsprädissoziation diskutierte Vibrationsübergang $\Delta v_3 = -1$ ($\Delta E_{\text{vib}}(v_3) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) stattfinden, wenn Teile des angeregten Wellenpakets, das im Laufe der Propagation zerläuft, nicht in den direkten Dissoziationskanal gelangen. Ein indirekter Dissoziationsvorgang kann auch ohne eine Potentialbarriere stattfinden, jedoch mit einer wesentlich geringeren Wahrscheinlichkeit als ein konkurrierender, direkter Dissoziationsvorgang. Relaxationsvorgänge der Vibrationsanregung v_3 in der r_{NO} -Koordinate deuten darauf hin, daß der lokale Charakter der v_3 -Schwingung nicht vollkommen ist.

Mit den möglichen IVR-Prozessen kann eine *syn-anti*-Isomerisierung im S_1 -Zustand einhergehen. Im elektronischen Grundzustand sind die beiden Konformere durch eine Potentialbarriere von $219 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ getrennt, wobei die *syn*-Konformation energetisch niedriger liegt. Im elektronisch angeregten S_1 -Zustand kehrt sich energetische Lage von *syn* und *anti* um. Nach den CASPT2-Rechnungen von H. Lippert (Abb. 6.8) liegt die *anti*-Potentialfläche entlang des Schnitts des größten Potentialgefälles ca. 0.2 eV (1600 cm^{-1}) unterhalb der *syn*-Potentialfläche und ist deshalb energetisch zugänglich. Der Isomerisierungsvorgang findet im wesentlichen in der planaren Winkelkoordinate der Gruppe C–O–N statt und betrifft nicht direkt die bei der Dissoziation involvierten Schwingungskordinaten r_{NO} und R_{ON} . Über die Form der Potentialfläche entlang dieser Winkelkoordinate sind noch keine theoretischen Berechnungen, die mögliche Sattelpunkte oder Potentialbarrieren enthüllen könnten, bekannt. In Abwesenheit einer Potentialbarriere könnte eine Isomerisierung bei der vergleichsweise kleinen funktionellen Gruppe C–O–N=O deutlich schneller ablaufen als üblicherweise bei einer „normalen“ Isomerisierungsreaktion zu erwarten wäre. Der Isomerisierungsvorgang ist mit der Ausrichtung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} des NO-Produktes korreliert (siehe Abbildung 6.1). Huber et al. [113] führten experimentelle Untersuchungen der Vektorkorrelation zwischen \vec{J} und dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ in den S_1 -Zustand durch. Die Autoren fanden eine bevorzugte parallele Ausrichtung von \vec{J} und $\vec{\mu}$, das im Fall der S_1 -Anregung senkrecht zur Molekülebene steht, die durch die planare Gruppe C–O–N=O festgelegt ist. Somit ist auch \vec{J} bevorzugt senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet und die Rotationsbewegung des NO-Fragments findet entsprechend

innerhalb der Molekülebene statt. Lahmani et al. [105] fanden bei ihren zustandsselektiven Untersuchungen eine hohe, nichtthermische Rotationsanregung $J \approx 30 - 35$ des Photofragments NO in den Vibrationszuständen $v''_{NO} = 1, 2, 3$. Die theoretischen und experimentellen Befunde legen nahe, daß im elektronischen S_1 -Zustand von Methylnitrit eine *syn-anti*-Isomerisierung stattfindet, die vergleichbar schnell oder schneller als der Dissoziationsprozeß abläuft. Demnach würden sich die Dissoziationsbewegung und die Isomerisierungsbewegung überlagern. Die Isomerisierung muß nicht notwendigerweise vollständig durchlaufen werden, sondern es ist bereits ausreichend, wenn sich im Zuge der elektronischen Relaxation von *syn* nach *anti* die Tastpuls-Ordnung ändert und dadurch ein höherer Energiebetrag im Mutterion deponiert wird, das dann in anderer Weise fragmentiert.

6.6 Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von Methylnitrit

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Dissoziation von Methylnitrit nach Anregung bei 351 nm in das vibronische Niveau $v'_3 = 1$ im S_1 -Zustand erfolgt über mehrere Kanäle mit der Bildung des Dissoziationsprodukts NO in den Vibrationszuständen $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$. In den Kanälen $v''_{NO} = 2, 3$ läuft die Dissoziation mit einer Zeitkonstanten von 9 ± 15 fs und in den Kanälen $v''_{NO} = 0, 1$ mit einer Zeitkonstanten von 30 ± 5 fs ab. Die bei der CHO^+ -Transienten gefundene Zeitkonstante von 57 ± 9 fs kann zunächst nicht eindeutig einem bestimmten Dissoziationskanal zugeordnet werden, sondern eher einem Zwischenzustand auf der elektronischen S_1 -Potentialfläche von Methylnitrit. Unter anderem kommt dafür auch das *anti*-Konformer in Frage. Die Existenz mehrerer unterschiedlicher Zeitkonstanten schließt einen für alle Kanäle einheitlichen, direkten Dissoziationsmechanismus aus. Die Dissoziationskanäle müssen unabhängig voneinander unterschiedliche Zwischenzustände durchlaufen können. Aufgrund der Zahlenwerte der gefundenen Zeitkonstanten kann man den Kanälen $v''_{NO} = 2, 3$ einen direkten und den Kanälen $v''_{NO} = 0, 1$ einen indirekten Dissoziationsmechanismus zuordnen. In der älteren Literatur wurde als indirekter Dissoziationsweg eine Schwingungsprädissoziation angenommen. Dafür sprachen die Existenz einer stabilisierenden Potentialbarriere und eine Änderung der Schwingungsquantenzahl in der angeregten NO-Einheit. Beide Indizien wurden in der neueren Literatur widerlegt. Als Teilschritt eines indirekten Dissoziationsmechanismus kommt stattdessen die *syn-anti*-Isomerisierung in Frage.

Kapitel 7

Salpetersäure

Die Photochemie von HNO_3 und die Produktzustandsverteilung der Photodissoziationsreaktion nach Anregung im UV-Wellenlängenbereich sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [160-180]. Die Photodissoziation von HNO_3 im Ultravioletten ist wesentlicher Bestandteil der Atmosphärenchemie. Man vermutet eine Beteiligung der Photochemie von HNO_3 im NO_x -Kreislauf, der für den Ozon-Abbau verantwortlich ist [181-185]. Die UV-Photolyse [186] und die Photolyse im Sichtbaren, kombiniert mit einer OH-Obertonanregung, führen zu den Produkten OH und NO_2 und sind somit eine Quelle für OH-Radikale in der Stratosphäre [187-189].

HNO_3 ist ein interessantes Molekül für die Untersuchung unimolekularer, photophysikalischer Reaktionen wie *vibrationally mediated photodissociation* (VMP) [190-194] und intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (IVR) [195]. Informationen über die Topologie der elektronischen Potentialflächen und über Zeitskalen der Dynamik sind von großer Bedeutung für die Photochemie. Die Eignung von HNO_3 als Prototyp eines molekularen Systems zur Erforschung dieser Fragestellungen resultiert aus der Möglichkeit, es sowohl durch Echtzeit-Experimente als auch mit quantenchemischen und quantendynamischen Berechnungsmethoden auf hohem Niveau untersuchen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wurde die ultraschnelle Photodissoziationsdynamik von gasförmigem HNO_3 nach Anregung in den elektronischen $2^1A'(S_3)$ -Zustand bei 200 nm in zwei unabhängigen Femtosekunden-Pump-Tast-Experimenten zeitaufgelöst untersucht. Unterkapitel 7.1 enthält die für diese Arbeit relevanten spektroskopischen Untersuchungen des HNO_3 . Im Unterkapitel 7.2 werden die experimentellen Aufbauten und die verwendeten Pump-Tast-Schemata beschrieben. Die Ergebnisse werden im Unterkapitel 7.3 präsentiert und im Unterkapitel 7.4 diskutiert.

7.1 Spektroskopie des HNO_3 -Moleküls

Das elektronische Gasphasen-Absorptionsspektrum im UV- und VUV-Bereich ist im wesentlichen kontinuierlich [160, 163, 164, 166, 182, 196]. Einen Ausschnitt zeigt Abbildung 7.1. Im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 320 nm lassen sich drei dissoziative, elektronische Singulett-Zustände identifizieren, die gemäß der Punktgruppe C_s klassifiziert werden:

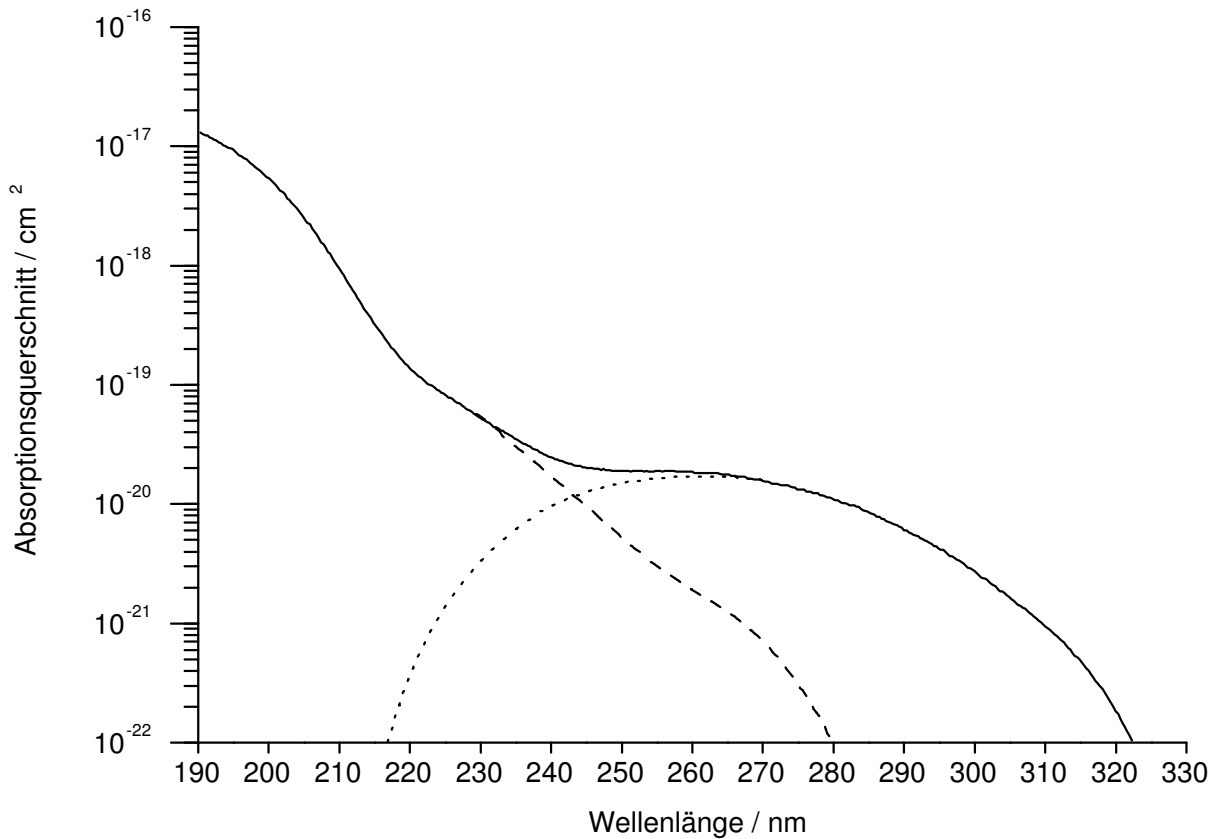


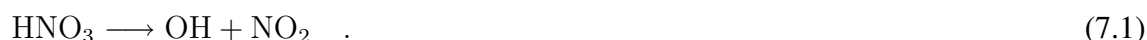
Abbildung 7.1: Gasphasen-Absorptionsspektrum von HNO_3 bei Raumtemperatur, aus Johnston et al. [160]. Die gepunktete Kurve deutet die S_1 -Bande bei 260 nm an, die vom Absorptionsspektrum subtrahiert, die gestrichelte Kurve ergibt (man beachte die logarithmische Abszisse).

Singulett-Zustand	Symmetrie
S_0	$1^1 A'$ (Grundzustand)
S_1	$1^1 A''$
S_2	$2^1 A''$
S_3	$2^1 A'$

Der intensiven Absorptionsbande bei 190 nm, mit einem Absorptionsquerschnitt von $1.32 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ [162], wurde der Übergang $S_3 \leftarrow S_0$ zugeordnet. Zwei weitere, sehr schwache Übergänge vom Grundzustand nach S_2 und S_1 können unterschieden werden [161, 197]. Der $S_2 \leftarrow S_0$ ist unter dem langwelligeren Flügel der intensiven S_3 -Bande verborgen. Die S_1 -Bande findet sich bei 270 nm [173] mit einem Absorptionsquerschnitt von $1.63 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [162]. Die elektronischen Anregungen $S_2 \leftarrow S_0$ und $S_1 \leftarrow S_0$ besitzen durchweg (n, π^*) -Charakter, während die $S_3 \leftarrow S_0$ -Anregung als Mischung eines (n, π^*) - und eines (π, π^*) -Übergangs beschrieben werden kann. Alle drei elektronischen Anregungen sind auf der NO_2 -Einheit des HNO_3 -Moleküls lokalisiert [197].

7.1.1 Zustandsselektive Untersuchungen

Die Anregung in jeden der drei Singulett-Zustände S_1 bis S_3 führt zur Photodissoziation von HNO₃. Der bei weitem wichtigste Reaktionsweg ist [186]



Eine Reihe von Untersuchungen beschäftigten sich mit der Produktzustandsverteilung der Fragmente, die nach Photolyse im UV-Bereich und speziell bei 193 nm gebildet werden [165, 170, 173, 176, 177, 179, 180, 198, 199]. Aus diesen Studien ist bekannt, daß oberhalb von 153 nm das Radikal OH im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ ohne Vibrationsanregung und nur mit geringer Rotationsanregung gebildet wird. Das komplementäre Fragment NO₂^{*} ist nach der Photodissoziation elektronisch und vibratorisch hoch angeregt. Die Fluoreszenz von elektronisch angeregtem, naszierendem NO₂^{*} wurde von Miller et al. [173] beobachtet. Bei Wellenlängen unterhalb von 153 nm ändert sich die Produktzustandsverteilung wesentlich. Aus der Photodissoziation entsteht elektronisch angeregtes OH im Zustand $A^2\Sigma^+$ [166].

Wenn HNO₃ in den Zustand $2^1A'(S_3)$ angeregt wird, tritt ein weiterer Reaktionskanal in Erscheinung [170, 176, 179, 200]:



Die Lebensdauer von HONO wurde von Stuhl et al. [200] mit $\tau > 20 \mu\text{s}$ bestimmt. Butler et al. [179] fanden für das Verzweigungsverhältnis der Reaktionen (7.1) und (7.2) nach Anregung bei 193 nm einen Wert von

$$\frac{\text{HNO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2}{\text{HNO}_3 \rightarrow \text{O} + \text{HONO}} = 0.5 \pm 0.05 \quad . \quad (7.3)$$

Die Produktzustandsverteilung des Reaktionskanals (7.2) wird dominiert von den Produkten O(¹D) und HONO(X^1A'); nur ein geringer Anteil der Photodissoziation führt zu O(³P) und HONO im niedrigsten Triplett-Zustand [176, 179].

Huber et al. [176, 180] beobachteten eine bimodale Verteilung der Translationsenergie der Dissoziationsprodukte im Reaktionskanal (7.1) nach Anregung von HNO₃ bei 193 nm. Daraus folgerten die Autoren, daß die Photodissoziation zu zwei Spezies von NO₂-Fragmenten führt, von denen eine stabil ist. Die zweite, hoch angeregte, instabile Spezies NO₂^{*} durchläuft einen weiteren Dissoziationsprozeß



Die Quantenausbeute der instabilen NO₂^{*}-Fragmente beträgt ca. 2/3 [176]. Die interne Anregungsenergie von NO₂^{*} muß größer als die Dissoziationsenergie von NO₂ von 25128.57 cm⁻¹ (3.12 eV) [201] sein. Chen et al. [177] untersuchten rotationsaufgelöst die Nah-Infrarot Emissionsspektren von NO, das durch Photolyse von HNO₃ bei 193 nm erzeugt wurde. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen sind konsistent mit dem vorgeschlagenen Produktionsmechanismus (7.4) von NO aus instabilem NO₂^{*}. Weiterführende Messungen der Translationsenergieverteilung der Dissoziationsfragmente von Butler et al. [179] bestätigten dieses Ergebnis. Die Autoren schlossen daraus, daß das stabile NO₂ im Zustand 1^2B_2 entsteht, der adiabatisch mit dem $2^1A'(S_3)$ -Zustand von HNO₃ korrespondiert [197]. Butler et al. vermuteten weiter, daß das instabile NO₂^{*} in einem noch unbekanntem elektronischen Zustand gebildet wird. Chen et al. [199] verglichen die Produktzustandsverteilungen von NO, das nach Photolyse von HNO₃ bei 193 nm auf dem Reaktionsweg (7.4) gebildet wurde, mit Resultaten aus der Literatur, die aus direkter Anregung von NO₂ aus dem 1^2A_1 elektronischen Grundzustand erzielt wurden. Die Autoren schlossen,

daß der unbekannte elektronische Zustand von NO_2 , analog zum 1^2B_2 -Zustand, stark mit dem Grundzustand, aus dem die Dissoziation erfolgt, gekoppelt sein muß.

Das OH-Fragment wird nach Photolyse bei 193 nm auf dem Reaktionsweg (7.1) im elektronischen Grundzustand ohne Vibrationsanregung und mit nur geringer Rotationsanregung gebildet [165]. Nur 3% der verfügbaren Energie verteilt sich auf die innere Anregung von OH [178]. Bei Wellenlängen größer als 200 nm ergibt die Photodissoziation von HNO_3 nach Reaktionsweg (7.1) fast ausschließlich OH und NO_2 [167]. August et al. [168, 169, 174] untersuchten im Detail die Produktzustands- und die Vektorkorrelationsverteilung von OH bei der Photolyse von HNO_3 mit einer Wellenlänge von 280 nm. Die Autoren fanden ebenfalls, daß OH im elektronischen Grundzustand mit geringer Rotationsanregung (4.6% der gesamt verfügbaren Energie) und ohne Vibrationsanregung gebildet wird. In denselben Studien wurde für beide Dissoziationsfragmente die Translationsenergie aus der Doppler-Linienbreite der OH-Rotationslinien bestimmt. Die Autoren schlossen daraus, daß tatsächlich der Großteil der verfügbaren Exzeßenergie sich als interne Anregung mit einem Energiebetrag von $13000 \pm 6800 \text{ cm}^{-1}$ in NO_2^* wiederfindet [168]. In einer anderen Untersuchung der Produktzustandsverteilung von OH fanden Crim et al. [191, 193] nach der Photolyse von HNO_3 bei 241 nm, daß 86% der verfügbaren Energie als interne Energie im NO_2^* -Fragment deponiert wird.

7.1.2 Theoretische Berechnungen

Von Bai et al. [197] wurden theoretische *ab initio*-Berechnungen der vier niedrigsten elektronischen Singulett-Potentialflächen S_0 bis S_3 von HNO_3 unterhalb von 7 eV durchgeführt. Als Koordinate wählten die Autoren die Dissoziationskoordinate von HNO_3 , die zu den Produkten $\text{OH}(X^2\Pi)$ und NO_2 in den elektronischen Zuständen X^2A_1 bzw. 1^2B_1 führt. Die eindimensionalen Potentialkurven von S_1 bis S_3 sind rein dissoziativ. Die Potentialkurven von S_2 und S_3 zeigen eine Abflachung bzw. eine flache Potentialmulde, deren energetische Lage und Tiefe nur ungenau bekannt sind.

Oppel et al. [202-208] führten quantenchemische und quantendynamische Simulationen zur zustandsspezifischen Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand und zur Photodissoziation von HNO_3 durch. Die Autoren berechneten auf CASSCF/MP2-Niveau zweidimensionale *ab initio*-Potentialflächen mit der O–H- und N–O-Bindung als Koordinaten. Darauf aufbauend wurde von den Autoren mit Hilfe von quantendynamischen Methoden Simulationen der laserkontrollierten Moleküldynamik durchgeführt. Mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse simulierten die Autoren die Präparation hochangeregter, gebundener und im Dissoziationskontinuum liegender Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand. Die berechneten, optimalen Laserpulse liegen im Wellenlängenbereich des IR, sind in der Regel kürzer als 1 ps, besitzen Leistungsdichten im Bereich von 10^{13} W/cm^2 ($\approx 275 \text{ MV/cm}$) und können Frequenz- und Amplitudenmodulationen aufweisen. Die auf diese Weise selektiv im Dissoziationskontinuum des elektronischen Grundzustands präparierten Zustände zeigen ein quasi-kohärentes Schwingungsverhalten mit Lebensdauern, die im Bereich von 10 bis 100 ps liegen. Mit Hilfe speziell geformter Laserpulse ist die Simulation der Kontrolle verschiedener molekularer Prozesse möglich. Zum Beispiel läßt sich durch Variation der Phasenbeziehung der Laserpulse die Bindungslänge OH– NO_2 kontrollieren. Ebenso können durch Frequenz- und Amplitudenmodulation sowie durch Polarisierung und zeitliche Verzögerung der IR-Laserpulse die Verteilung der Vibrations- und Rotationszustände im Photofragment OH kontrolliert werden.

7.1.3 Zeitaufgelöste Experimente

Bingemann et al. [194] führten ein zeitaufgelöstes Pump-Tast-Experiment mit den Wellenlängen 1440 nm und 266 nm an HNO_3 in der Gasphase bei Raumtemperatur durch. Nach Anregung einer OH-Obertonvibrationsschwingung bei 1440 nm (Pumpimpuls) und anschließender Anregung mit 266 nm (Tastimpuls) zur Photodissoziation konnte die Lebensdauer des Schwingungsobertons $v''_{OH} = 2$ und damit die Zeitkonstante der internen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) direkt bestimmt werden.

Das eingesetzte Pump-Tast-Schema ist ein Beispiel für *vibrationally mediated photodissociation*, bei dem eine deutlich größere Quantenausbeute der Photodissoziation als bei einer Einphotonen-Anregung mit der gleichen Gesamtenergie erzielt wird. Durch den beim ersten Absorptionsvorgang angeregten Vibrationszustand besteht die Möglichkeit, auf der Potentialfläche räumliche Regionen außerhalb der Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes zu populieren. Ausgehend von der erweiterten Franck-Condon-Region erfolgt der zweite, zur dissoziativen Potentialfläche führende Absorptionsvorgang mit einer deutlich höheren Übergangsrate. Im Fall von HNO_3 wurde die Streckschwingung entlang der O–H-Koordinate, die als lokale Schwingungsmode beschrieben werden kann, mit der Quantenzahl $v''_{OH} = 2$ resonant angeregt. Nach anschließender Schwingungsenergieumverteilung in die HO–NO₂-Koordinate, entlang der die Photodissoziation erfolgt, wird durch die entstandene Schwingungszustandsverteilung im HNO_3 eine erweiterte Franck-Condon-Region erreicht, aus der die zweite, dissoziative Anregung mit der Wellenlänge 266 nm auf die S_2 -Potentialfläche mit deutlich höherer Quantenausbeute erfolgen kann.

In ihrem Experiment detektieren die Autoren das bei einer Pump-Tast-Anregung gebildete, elektronisch angeregte Dissoziationsprodukt NO_2^* über dessen emittierte Fluoreszenz. Das Fluoreszenzsignal wurde als Funktion der Zeitverzögerung von Pump- und Tastimpuls aufgezeichnet. Die verwendeten Laserpulse hatten eine durchschnittliche Pulslänge von 100 fs für Pump- und Tastimpuls. Die Autoren fanden bei Verzögerung des Tastimpulses 266 nm gegenüber dem Pumpimpuls 1440 nm eine Zeitkonstante von 12 ps für den exponentiellen Anstieg der NO_2^* -Fluoreszenz. Bis zu einer Zeitdauer von 1 ns änderte sich die Fluoreszenzausbeute nicht mehr. Den exponentiellen Anstieg identifizierten die Autoren mit der oben beschriebenen Schwingungsenergieumverteilung von der angeregten O–H-Streckschwingung in die dissoziative HO–NO₂-Bindung. Die lange Lebensdauer der entstandenen Schwingungszustandsverteilung von bis zu 1 ns ist charakteristisch für eine ungestörte Schwingungsanregung, die nur durch spontane Emission relaxieren kann.

7.2 Experiment

Die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Untersuchungen an HNO_3 wurden am Clark-System des Max-Born-Instituts in Berlin durchgeführt. Das Lasersystem ist in Unterkapitel 3.6 beschrieben. Mit Hilfe der Pumpimpulse bei 200 nm (6.2 eV) wurde HNO_3 in den S_3 -Zustand angeregt und die Photodissoziation initiiert. Die Wellenlänge der Tastimpulse war je nach Experiment unterschiedlich. In der ersten experimentellen Anordnung wurde HNO_3 in einer Gaszelle bei Raumtemperatur präpariert. Das Dissoziationsprodukt OH wurde durch einen Tastimpuls der Wellenlänge 308 nm zur Fluoreszenz angeregt. Die emittierte Fluoreszenz wurde durch einen Photomultiplier nachgewiesen. In der zweiten experimentellen Anordnung wurde HNO_3 in einer Molekularstrahlapparatur bei wenigen Grad Kelvin innerer thermischer Anregung präpariert. Der Tastimpulsnachweis des Dissoziationsprodukts NO_2 und sekundärer Fragmente wie NO basierte auf der Ionisation durch einen Laserimpuls mit der Wellenlänge 400 nm. Die entstande-

Masse / amu	Ionisationspotential	IP / eV	Anmerkung
17	OH	13.017	
30	NO	9.26438 eV	[153]
46	NO ₂	9.586	adiabatisch
		11.23	vertikal
63	HNO ₃	11.96	adiabatisch (instabil)
		12.39	vertikal (instabil)
	Auftrittspotential aus NO ₂	AE / eV	andere Produkte
30	NO ⁺	12.34	O
16	O ⁺	16.82	NO
	Auftrittspotential aus HNO ₃	AE / eV	andere Produkte
46	NO ₂ ⁺	11.9	OH
30	NO ⁺	13.07	
17	OH ⁺	16.6	NO ₂

Tabelle 7.1: Ionisations- und Auftrittspotentiale von HNO₃ und seiner Photodissoziationsprodukte [88].

nen Ionenfragmente wurden in einem Flugzeitmassenspektrometer massenselektiv durch eine *micro channel plate* detektiert.

In den beiden durchgeführten Experimenten wurde HNO₃ durch Durchleiten eines Gasstroms von Stickstoff oder Argon durch ein Reservoir rauchender Salpetersäure (Merck, 100%) frisch präpariert, bis sich vollständige Farblosigkeit eingestellt hatte. Eine Gelbfärbung, die nach einigen Stunden auftrat, war auf gelöste Stickoxide zurückzuführen, die durch thermische Zersetzung entstanden. Zur Aufbewahrung und Nachreinigung wurde die Probe unter Vakuumbedingungen gehalten und die gebildeten Stickoxide bei Bedarf abgepumpt.

In Tabelle 7.1 sind die Ionisationspotentiale und Auftrittspotentiale von HNO₃ und seiner Photofragmente aufgelistet. Im folgenden werden die zwei verwendeten Präparations- und Nachweismethoden im Detail beschrieben.

7.2.1 Fluoreszenz-Experiment

In der ersten Serie von Experimenten wurde HNO₃ in einer Glaszelle bei Raumtemperatur untersucht. Das bei der Photodissoziation durch Pumppulse bei 200 nm gebildete OH(X²I) befindet sich größtenteils ohne Vibrationsanregung im elektronischen Grundzustand. Es kann durch laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) nachgewiesen werden, wenn es mit Tastpulsen der Zentralwellenlänge 308 nm in den A²Σ⁺-Zustand angeregt wird und dann fluoresziert (Tastnachweis A in Abbildung 7.12). Die Tastpulse wurden als vierte Harmonische der Signalwellenlänge des OPA des Clark-Systems erzeugt. Pump- und Tastpulse, mit Energien von ≈ 1 μJ bzw. ≈ 2 μJ wurden mit Hilfe einer motorisierten Verzögerungseinheit gegeneinander verzögert und langbrennweitig in die Fluoreszenzzelle fokussiert, nachdem sie über einen dichroitischen Spiegel zusammengeführt worden waren. Die zeitliche Pumpimpulsbreite betrug τ_P = 135 ± 10 fs (FWHM) und die zeitliche Tastimpulsbreite τ_T = 195 ± 10 fs (FWHM). Diese Werte wurden in früheren Experimenten bestimmt und können als zuverlässiger Standard angesehen werden [209]. Die rechnerische Intensitätskreuzkorrelationsbreite betrug unter der Annahme eines gaußförmigen Zeitprofils der beiden Laserpulse 240 fs (FWHM). Eine Überprüfung der Intensitätskreuzkorrelation, die mit Hilfe der Differenzfrequenzerzeugung zwischen 308 nm und 200 nm in

einem BBO-I-Kristall bestimmt wurde, ergab einen Wert von 255 ± 20 fs (FWHM), was die angegebenen Laserpulsdauern bestätigt.

Die bei dem Fluoreszenz-Experiment eingesetzte Apparatur ist in Abschnitt 3.6.1 beschrieben. Die Fluoreszenzzelle wurde bis auf einen Basisdruck von 0.5 Pa evakuiert. Vakuumverdampftes HNO_3 wurde im Durchfluß bei einem Druck im Bereich von 60 bis 100 Pa und bei Raumtemperatur durch die Fluoreszenzzelle geleitet. Eine Ansammlung der Dissoziationsprodukte wurde auf diese Weise verhindert. Die langbrennweitig fokussierten Laserstrahlen ($f = 50$ cm) wurden kollinear durch Quartzfenster (SQ7) in die Zelle ein- und ausgekoppelt. Die laserinduzierte Fluoreszenz von OH wurde im rechten Winkel zum Strahlengang durch einen Photomultiplier nachgewiesen. Das Streulicht der Umgebung wurde durch einen Interferenzfilter, der bei 308 nm mit einer Frequenzbreite (FWHM) von ca. 10 nm transmittiert, vollständig abgeblockt. Die Transmission des Filters beträgt bei 308 nm ca. 30%. Das Signal des Photomultipliers wurde mit Hilfe eines Boxcar-Integrators (Becker & Hickl, BCI-150) mit einer Torbreite von 50 ns gemessen und digitalisiert. Durch Positionierung des Integrationsfensters ca. 300 ns nach den Laserpulsen wurde das direkte Streulicht des Tastpulses aus der digitalisierten Meßgröße eliminiert. Das direkte Streulicht, verursacht durch Rayleigh-Streuung an HNO_3 , führte nicht zur Sättigung des Photomultipliers. Die Abklingzeit des eingesetzten Photomultipliers betrug weniger als 10 ns. Die Fluoreszenzmessung wurde deshalb nicht durch die Laserpulse gestört. Die Laserintensität des 308 nm-Strahls wurde ebenfalls durch eine Photodiode detektiert und über den Boxcar-Integrator aufgezeichnet, um Einflüsse von Intensitätsschwankungen des Lasersystems auf die Messungen korrigieren zu können. Bei der Auswertung stellte sich heraus, daß eine Korrektur aufgrund der hohen Anzahl der Meßwerte nicht notwendig war und zu keiner erkennbaren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses führte. Die Transienten des Fluoreszenz-Experiments wurden mit Schrittweiten von 33 fs und einer Mittelung von 2560 Einzelmessungen pro Einzelschritt aufgenommen. Es wurden 50 Durchgänge mit je 10 Transienten gemittelt.

7.2.2 Molekularstrahl-Experiment

In der zweiten Serie von Experimenten wurde HNO_3 in einem Molekularstrahl bei wenigen Grad Kelvin innerer thermischer Anregung untersucht. Das bei der Photodissoziation entstehende NO_2^* wurde mittels Multiphotonen-Ionisation durch Tastpulse der Wellenlänge 400 nm ionisiert und nachgewiesen (Tastnachweis B in Abbildung 7.12). Die Tastpulse wurden durch Frequenzverdoppelung eines Teils der Fundamentalen des CPA-Systems erhalten. Typische Laser-Energiedichten waren 0.1 mJ/cm^2 für die Pumppulse und 20 mJ/cm^2 für die Tastpulse. Pump- und Tastpulse hatten eine zeitliche Länge von $\tau_P \approx \tau_T \approx 150 \pm 10$ fs (FWHM), die etwas länger waren als die 135 fs des Pumpulses im Fluoreszenz-Experiment. Daraus ergibt sich für die Intensitätskreuzkorrelation eine rechnerische Breite von 212 ± 14 fs (FWHM). Pump- und Tastpulse wurden mit Hilfe einer motorisierten Verzögerungseinheit gegeneinander verzögert und nach Zusammenführung über einen dichroitischen Spiegel langbrennweitig in die Molekularstrahl-Kammer fokussiert.

Im Molekularstrahl-Experiment wurden die HNO_3 -Moleküle durch adiabatische Expansion aus einer gepulsten Düse rotations- und vibrationsgekühlt. Die Konzentration von HNO_3 in Helium-Trägergas (1000 hPa) betrug im Durchschnitt 1%. Bei einigen Messungen wurde ein geringer Anteil von Toluol dem Gasgemisch zu Kalibrationszwecken hinzugefügt. Die Ionenfragmente wurden in einem Flugzeitmassenspektrometer massenselektiv aufgetrennt und mit einer *micro channel plate* nachgewiesen. Die Digitalisierung wurde entweder mit einem Oszilloskop (TEKTRONIX, TDS 520A) oder direkt von einer schnellen AD-Wandlerkarte im Meßrechner durchgeführt. Die Datenpunkte einer Transiente wurden beim Molekularstrahl-

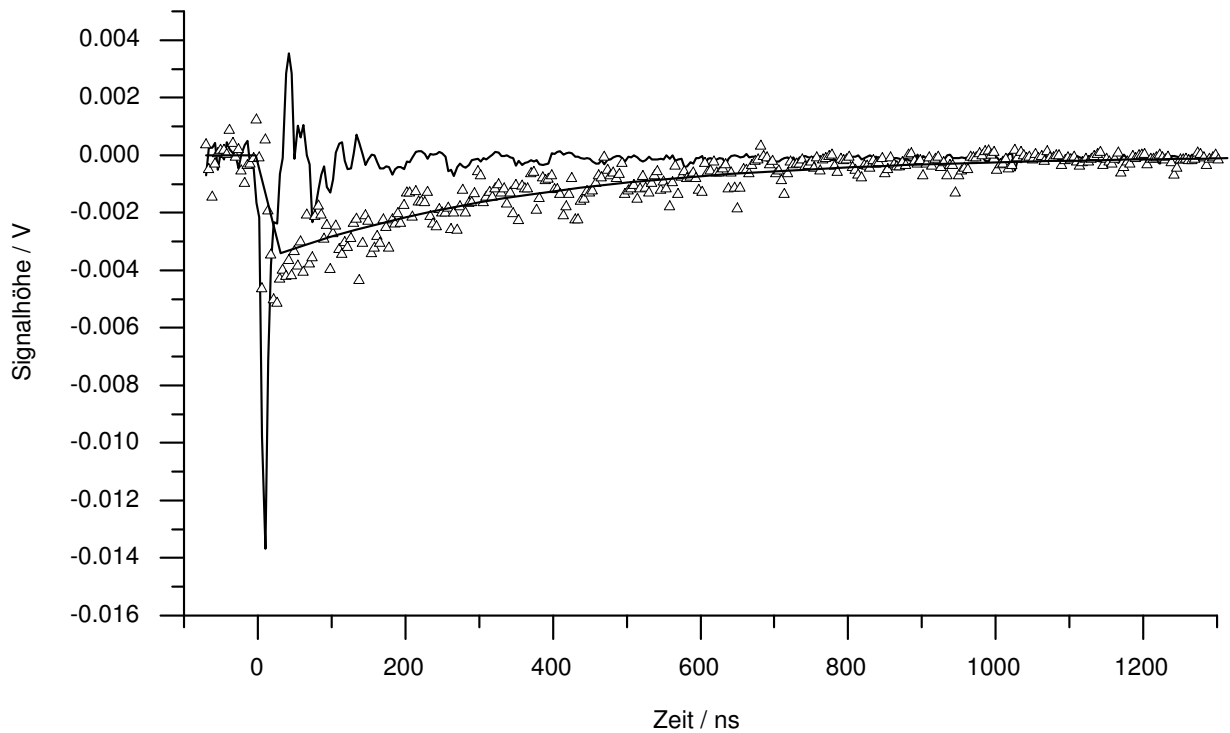


Abbildung 7.2: Photodissoziation von HNO_3 mit 200 nm und LIF-Nachweis mit 308 nm. Fluoreszenzsignal von OH (Symbol Δ) bei 92 Pa HNO_3 -Druck nach Subtraktion der durchgezogenen Basislinie (Meßkurve) zusammen mit der Anpassung einer exponentiellen Zerfallsfunktion zur Bestimmung der druckabhängigen Lebensdauer von OH.

Experiment mit Repetitionsraten von 50 Hz über 100 Laserschüsse an jeder Verzögerungsposition akkumuliert. 60 Transienten, die jeweils abwechselnd mit positiver und negativer Verzögerung aufgenommen wurden, wurden gemittelt. Die Schrittweite betrug entweder 50 fs oder 1 ps. Entsprechend wurden die Transienten in unterschiedlichen Zeitbereichen aufgenommen.

7.3 Auswertung

7.3.1 Fluoreszenz-Experiment

Das Fluoreszenzspektrum von ^{16}OH aus dem elektronischen Zustand $A^2\Sigma^+$ wurde von Dieke und Crosswhite [210] und Stark et al. [211] hochaufgelöst untersucht. Die Fluoreszenz von OH unterliegt druckabhängiger Löschung, die durch die Stern-Volmer-Gleichung beschrieben wird. Hauptsächlichster Stoßpartner ist HNO_3 , aber Wasser ist auch ein sehr effektiver Fluoreszenzlöschler. Es kann als minimale Verunreinigung vorhanden sein oder über verbleibende Undichtigkeiten eindringen. Die Bestandteile der Umgebungsluft führen ebenfalls zur Löschung der Fluoreszenz [212]. Die reine Fluoreszenzdauer von OH, das in den elektronischen Zustand $A^2\Sigma^+$ angeregt wurde, beträgt ca. 700 ns [213]. Abbildung 7.2 zeigt als Beispiel ein gemessenes OH-Fluoreszenzsignal nach einem Pump-Tast-Ereignis. Die Basislinie (durchgezogene Meßkurve) ergibt sich, wenn der Pumpimpuls 200 nm zeitlich nach dem Tastpuls 308 nm eingestrahlt wird und deshalb zum Zeitpunkt des Tastpulses kein nachweisbares OH vorhanden sein kann. Die Form der Basislinie ist durch das direkte Streulicht der Laserpulse und die nachfolgende Signalübertragung gegeben (Kabelreflexionen). Die Basislinie ist von Laserschuß zu Laserschuß sehr konstant. Nach Subtraktion der Basislinie ergibt sich die Meßkurve der OH-Fluoreszenz

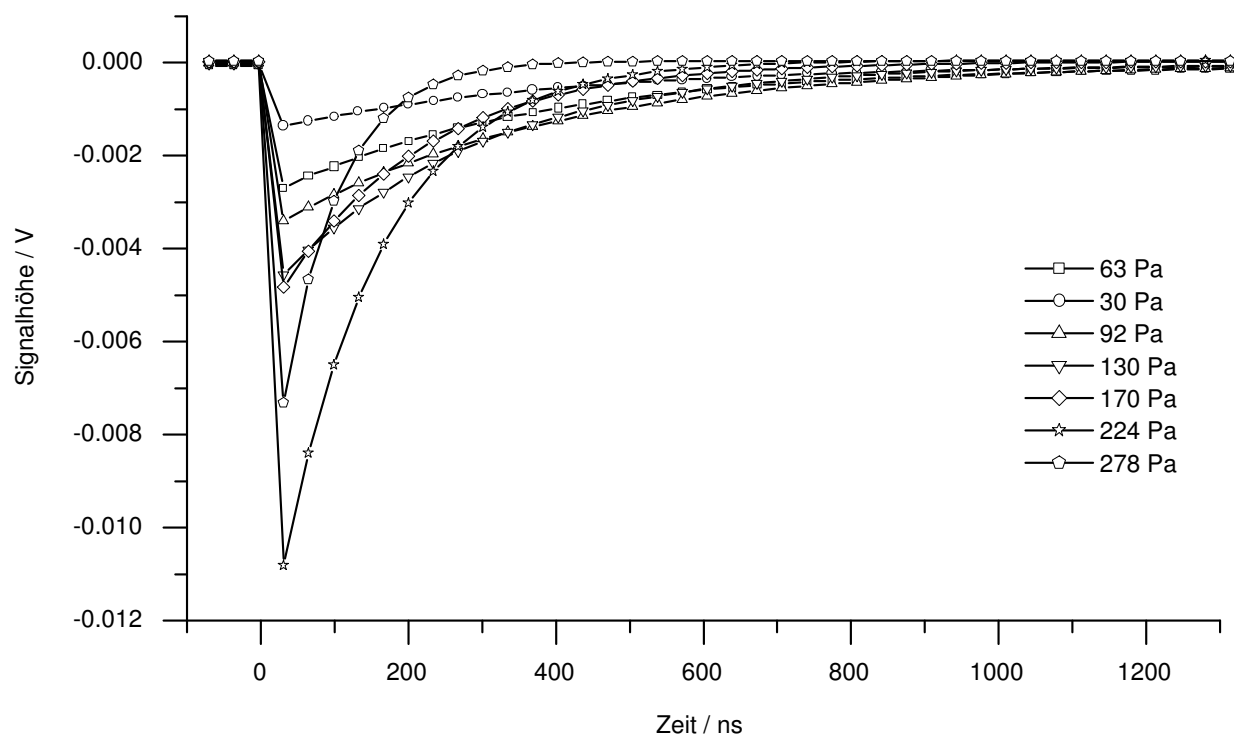


Abbildung 7.3: Fluoreszenzlöschung von OH in Abhängigkeit des HNO₃-Druckes in Pa.

(Symbol Δ), an die eine exponentielle Zerfallsfunktion angepaßt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen, druckabhängigen Fluoreszenzlebensdauern entsprachen den Literaturwerten für OH [212]. Mit zunehmendem HNO₃-Druck verringerte sich die Lebensdauer der Fluoreszenz, bei gleichzeitig steigender Signalintensität zu Beginn der Fluoreszenz. Bei Drücken oberhalb von 250 Pa verringerte sich die maximale Fluoreszenzausbeute zu Beginn des Signals wieder (Abb. 7.3). Dieses Verhalten ist durch eine Reduzierung der Eindringtiefe der Laserpulse in die Glaszelle nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz erklärbar, nach dem die Fluoreszenzausbeute in der Wechselwirkungszone mit der Entfernung exponentiell abnimmt. In Abhängigkeit von der Konzentration des Absorbers wandert die Wechselwirkungszone aus dem Sichtfeld des Photomultipliers heraus. Außerdem ist es möglich, daß die Löschungsrate durch Stöße deutlich größer als die Fluoreszenzrate wird. Um den Einfluß dieser Effekte zu minimieren, wurde die Position des Integrationsfensters des Boxcar-Integrators auf 300 ns gelegt. An dieser Position ist noch ein ausreichendes Fluoreszenzsignal vorhanden, das eine geringere Druckabhängigkeit ausweist als unmittelbar nach dem Streulichtanteil.

Bei der Dissoziation von HNO₃ entsteht neben OH auch elektronisch angeregtes NO₂^{*}, das ebenso fluoreszieren kann. Die Quantenausbeute der NO₂^{*}-Fluoreszenz nach Anregung zur Photodissoziation bei 200 nm beträgt nach Suto et al. 25% [166]. Die NO₂^{*}-Fluoreszenz sollte sich bereits allein durch die Pumpulanregung bei 200 nm zeigen und von der HNO₃-Konzentration abhängig sein. Beide Effekte wurden im Transmissionsbereich des Interferenzfilters nicht beobachtet. Das Untergrundsignal durch den Pumpuls allein war vernachlässigbar gering. Es kann auf Zweiphotonenabsorption des Pumpulses zurückgeführt werden. Bei Anregungswellenlängen unterhalb von 150 nm (Einphotonenabsorption) wird das Dissoziationsprodukt OH im elektronisch angeregten Zustand A²Σ⁺ gebildet, das fluoreszieren kann. Das Untergrundsignal des Pumpulses war so gering, daß eine Druckabhängigkeit nicht festgestellt werden konnte. Die durch den Tastpuls 308 nm hervorgerufene Fluoreszenz war zudem empfindlich von der Zentralwellenlänge abhängig. Eine geringe Verstimmung in den längerwelligen Bereich, z.B. nach

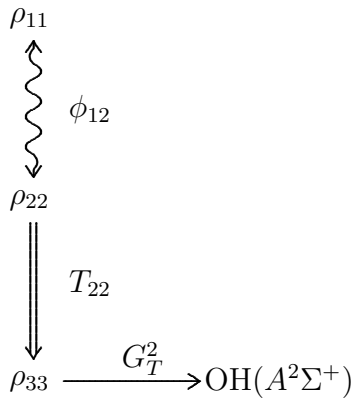


Abbildung 7.4: Pump-Tast-Schema der Photodissoziation von HNO_3 und Nachweis des OH-Fragments. ρ_{11} und ρ_{22} bezeichnen die Besetzungsdichten des Grundzustands und des S_3 -Zustand von HNO_3 . ρ_{33} bezeichnet die Besetzungsdichte des Photofragments $\text{OH}(X^2\Pi)$.

308.5 nm, führte bei gleichbleibender Signalstärke des direkten Streulichts zu starken Einbußen an Fluoreszenzausbeute. Dies ist charakteristisch für das Fluoreszenz-Anregungsspektrum von OH, dessen 0-0-Übergang bei 308 nm liegt und dort auch die höchste Fluoreszenzausbeute besitzt. Aus den angeführten Gründen können Störeinflüsse durch fluoreszierendes NO_2^* ausgeschlossen werden.

7.3.2 Auswertung der OH-Transienten

Abbildung 7.5 zeigt eine OH-Transiente aus den LIF-Experimenten in einem kleinen Zeitbereich. Der Anstieg der Transiente ist im wesentlichen durch die verfügbare zeitliche Auflösung, die durch die Laserpulse gegeben ist, bestimmt. Die gemessene Pump-Tast-Dynamik korrespondiert mit der Bildung des Produkts OH nach Photodissoziation von HNO_3 aus dem S_3 -Zustand. Die Auswertung wird durch numerische Integration der optischen Blochgleichungen vorgenommen, deren Diagramm in Abbildung 7.4 dargestellt ist. Das Modell enthält eine Zeitkonstante T_{22} , die die Bildung des Dissoziationsprodukts OH beschreibt. Die Rabi-Frequenz ϕ_{12} berechnet sich nach Gleichung (4.46) auf 0.06 fs^{-1} . Zugrunde liegen ein Absorptionsquerschnitt des S_3 -Zustands bei 200 nm von $8 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ und eine Bandenbreite (FWHM) von ca. 3500 cm^{-1} . Der Pumpintensität von $2.4 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ entspricht eine elektrische Feldstärke von $4.2 \times 10^6 \text{ V/cm}$. Der Zeitnullpunkt t_1 konnte nicht *in situ* bestimmt werden und wird deshalb ebenfalls angepaßt. Unter Berücksichtigung der zeitlichen Pulsdauern von Pump- und Tastpuls, erhält man eine Anstiegszeit T_{22} von $85 \pm 20 \text{ fs}$. Das Fehlerintervall resultiert hauptsächlich aus der Unkenntnis des Zeitnullpunkts. Bei Variation der Rabi-Frequenz bis zu einem Wert von $\phi_{12} = 0.5 \text{ fs}^{-1}$ wurde kein signifikanter Einfluß auf die Zeitkonstante T_{22} festgestellt. Auf der Pikosekunden-Zeitskala läßt sich bis zu einer Zeitspanne von 10 ps keine Langzeit-Dynamik finden, wie sich anhand der auf einer längeren Zeitskala gemessenen Transiente erkennen läßt (Abb. 7.6).

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.06 fs^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
τ_P	$135 \pm 10 \text{ fs}$	Pulsbreite (FWHM) Pumpuls 200 nm (gegeben)
τ_T	$195 \pm 10 \text{ fs}$	Pulsbreite (FWHM) Tastpuls 308 nm (gegeben)
T_{22}	$85 \pm 20 \text{ fs}$	Zeitkonstante

Tabelle 7.2: Parameter der Kurzzeitdynamik der OH-Transiente nach Anregung von HNO_3 bei 200 nm (Abb. 7.5).

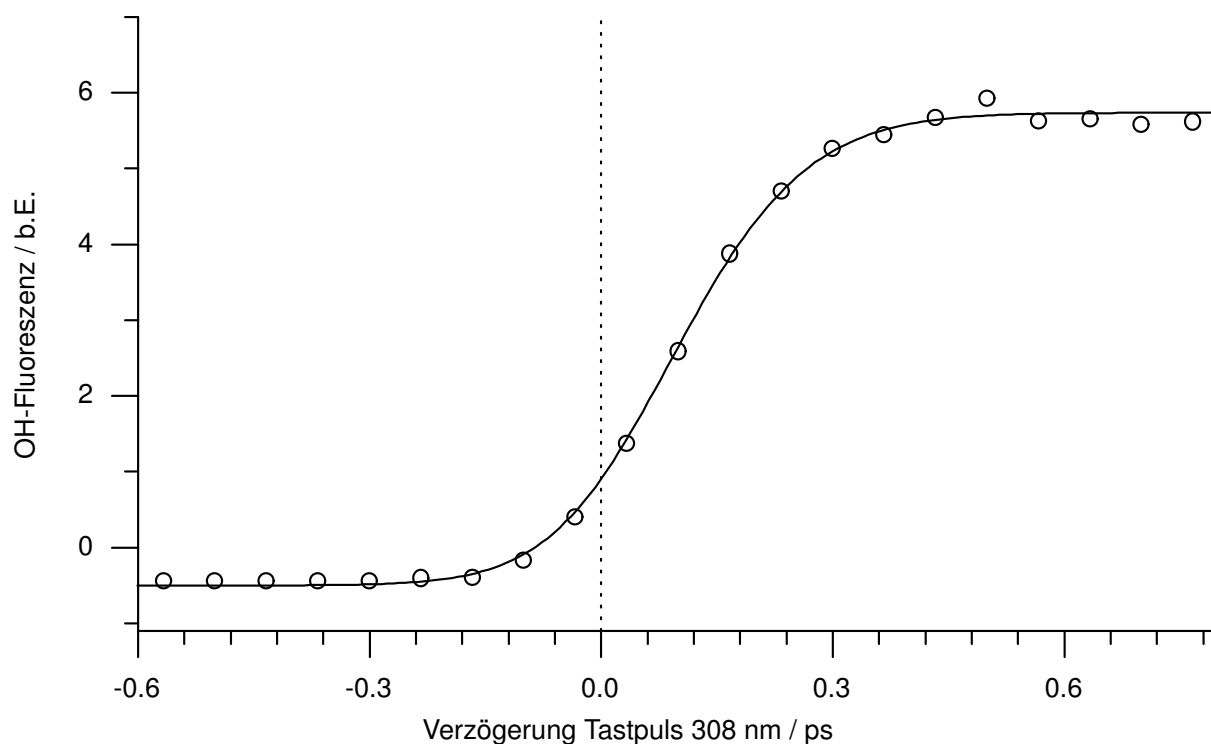


Abbildung 7.5: Transiente der OH-Fluoreszenz nach Anregung von HNO_3 bei 200 nm und LIF-Nachweis von OH durch 308 nm. Durchgezogene Linie: Anpassung optischer Blochgleichungen nach dem Modell in Abbildung 7.4. Parameter der Anpassung siehe Tabelle 7.2.

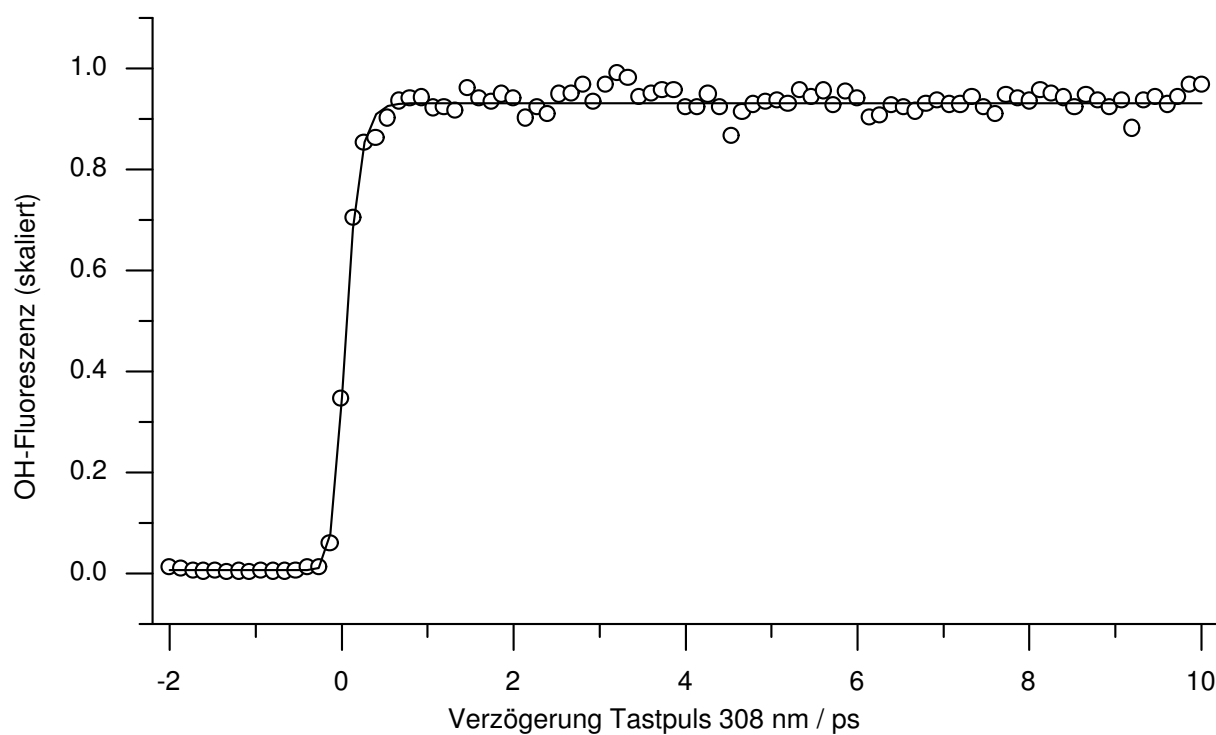


Abbildung 7.6: Die OH-Fluoreszenz-Transiente zeigt auf der Pikosekundenzeitskala keine Abnahme.

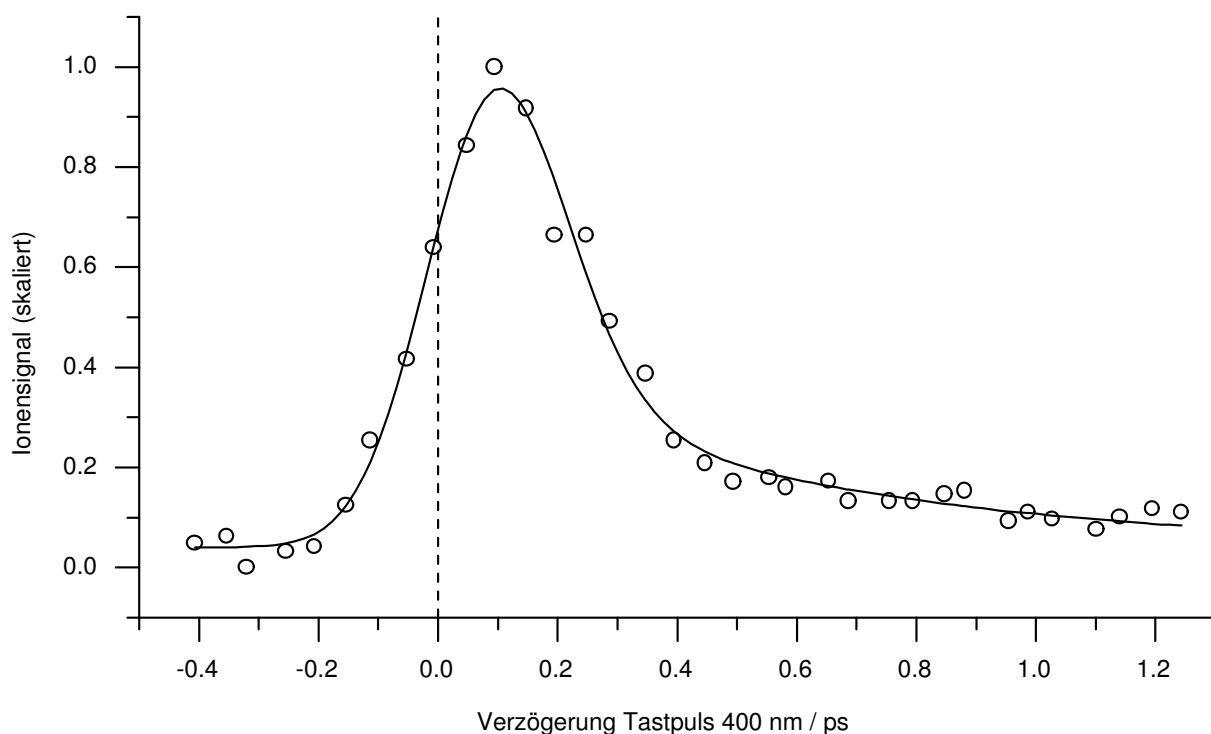


Abbildung 7.7: Pump-Tast-Dynamik von Toluol mit dem Wellenlängenpaar 200 nm + 400 nm. Dargestellt ist die Toluol⁺-Transiente bei 92 amu. Anpassung optischer Blochgleichungen an Toluol-Transiente zur Bestimmung des Zeitnullpunkts (vertikale Linie). Siehe Tabelle 7.3 für die Parameter der Anpassung.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{02}	0.15 ps ⁻¹	Rabi-Frequenz [59]
T_{22}	0.05 ± 0.01 ps	Interne Konversion S_2 [59]
T_{33}	4.3 ps	Zerfallskonstante S_1 [59]
τ_P	150 fs	Pulsbreite (FWHM) Pumpimpuls (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite (FWHM) Tastimpuls (gegeben)
t_1	0.0 ± 0.01 ps	Nullpunkt

Tabelle 7.3: Parameter der Anpassung an Toluol⁺-Transiente aus Abbildung 7.7.

7.3.3 Molekularstrahl-Experiment

Eichsubstanz Toluol

Mittels der Eichsubstanz Toluol wurde die Zeitauflösung des Experiments und der Zeitnullpunkt zwischen Pump- (200 nm) und Tastpuls (400 nm) bestimmt. Die Transiente von Toluol⁺ wurde in Eichmessungen gleichzeitig mit den Iontensienten der Ausgangssubstanz HNO₃ gemessen. Die Pump-Tast-Dynamik von Toluol und die Auswertung mit Hilfe optischer Blochgleichungen wurden ausführlich in Unterkapitel 5.4 beschrieben. Die Abbildung 7.7 zeigt die angepassten Besetzungsdichten aus den optischen Blochgleichungen. In der Tabelle 7.3 sind die zugehörigen Parameter angegeben. Mit Hilfe des so ermittelten Zeitnullpunkts t_1 wurde die Zeitskala der im folgenden dargestellten Iontensienten geeicht.

7.3.4 Auswertung der NO^+ -Transiente

NO^+ ist das dominierende Ionenfragment der Ausgangssubstanz HNO_3 in den Flugzeitmassenspektren des Molekularstrahl-Experiments. Weder das Mutterion HNO_3^+ noch OH^+ tauchen in den Massenspektren auf. Ein sehr schwaches Ionensignal bei der Masse von NO_2^+ (46 amu) war zu beobachten. Es zeigt jedoch keine erkennbare transiente Dynamik, und die Signalhöhe ist zu gering für eine aussagekräftige Auswertung. Von dem bei der Photodissoziation von HNO_3 nach Anregung bei 200 nm ebenfalls entstehenden HONO (47 amu) war in den Massenspektren kein Ionensignal zu beobachten. Das zeitabhängige NO^+ -Ionensignal ist in den Abbildungen 7.8 und 7.9 jeweils für kurze und für lange Verzögerungszeiten des Tastpulses dargestellt. Die NO^+ -Transiente in Abbildung 7.8 zeigt einen schnellen anfänglichen Anstieg zu einem transienten Maximum, das bei $t = 0.3 - 0.6$ ps erscheint und den Beginn eines Zerfalls im Pikosekundenbereich einleitet. Am Zeitnullpunkt ist ein vernachlässigbar geringer Kreuzkorrelationsanteil im Ionensignal zu erkennen, der als nicht signifikant angesehen werden muß. Auf einer längeren Zeitskala bis 10 ps zeigt sich kein asymptotisches Plateau. Die gezeigten Kurvenanpassungen in den Abbildungen 7.8 und 7.9 werden im folgenden noch erläutert. Zuvor erfolgt eine Analyse, welche dynamischen Prozesse in der Ausgangssubstanz HNO_3 oder den Dissoziationsprodukten für das Zustandekommen der beobachteten NO^+ -Transiente in Frage kommen.

Das adiabatische Ionisationspotential von HNO_3 beträgt 11.96 eV und das vertikale Ionisationspotential 12.39 eV [214] (Tab. 7.1). Die Auftrittsenergie von NO_2^+ -Spezies bei Photoionisation von HNO_3 beträgt 11.90 eV und die Auftrittsenergie von NO^+ 13.07 eV. Das vertikale Ionisationspotential von HNO_3 liegt oberhalb der Auftrittsenergie von NO_2^+ , weshalb HNO_3^+ nicht stabil gebildet werden kann. Die experimentellen Untersuchungen von Baumgärtel et al. [215] bestätigen diesen Schluß, weil sie bei der Photoionisation von HNO_3 keine Mutterionen HNO_3^+ beobachten konnten. In dem Molekularstrahl-Experiment ist die [1+2]-Ionisation von HNO_3 mit einem Pumpphoton (200 nm) und zwei Tastphotonen (400 nm) mit einer Gesamtenergie von 12.40 eV energetisch möglich, der Prozeß wird jedoch nicht beobachtet. Weil am Zeitnullpunkt kein Kreuzkorrelationssignal zu finden ist, kann aus einer Pump-Tast-Ionisation von HNO_3 mit anschließender Fragmentation des Mutterions HNO_3^+ kein NO^+ entstanden sein. Aus dem gleichen Grund kann die Pump-Tast-Ionisation von HNO_3 mit noch höheren Ordnungen ausgeschlossen werden, da auch bei keiner anderen Masse transiente Ionensignale am Zeitnullpunkt auftreten. Deshalb läßt sich zusammenfassen, daß die NO^+ -Transiente (Abb. 7.8) nicht mit Fragmenten, die aus einer direkten Ionisation von HNO_3 stammen könnten, kontaminiert ist.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Pump-Tast-Experimente mit Nachweis der OH-Fluoreszenz haben gezeigt, daß der angeregte S_3 -Zustand in HNO_3 sehr kurzlebig ist ($T_{22} = 85$ fs) und nicht für die beobachtete NO^+ -Dynamik, die einige Pikosekunden andauert, verantwortlich gemacht werden kann. Die Zeitkonstante des Zerfalls im Pikosekundenbereich läßt sich durch Anpassung einer einfachen Exponentialfunktion gewinnen, da die Laserpulsbreiten deutlich kleiner sind als die zu erwartende Zeitkonstante. Durch Anpassung einer einfachen Exponentialfunktion im Bereich ≥ 0.4 ps erhält man eine Zerfallskonstante T_{33} von 2.3 ± 0.1 ps. Die Anpassung ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Weiterhin kann das Ionensignal von NO^+ nicht aus einem sekundären Dissoziationsprodukt NO nach der Reaktion (7.4) entstehen, denn die gemessenen Transienten gehen wieder auf das Ausgangsniveau zurück. Wenn aus einem Dissoziationsprozeß neutrales NO , das durch eine Tastpulsionisation nachgewiesen werden kann, gebildet wird, dann müßte ein Plateau bei späteren Verzögerungszeiten des Tastpulses zu beobachten sein. Das Ionisationspotential von NO mit 9.26438 eV [153] kann nur durch eine Dreiphotonen-Tastpuls-Ionisation mit einer Energie von 9.30 eV erreicht werden. Weil in der

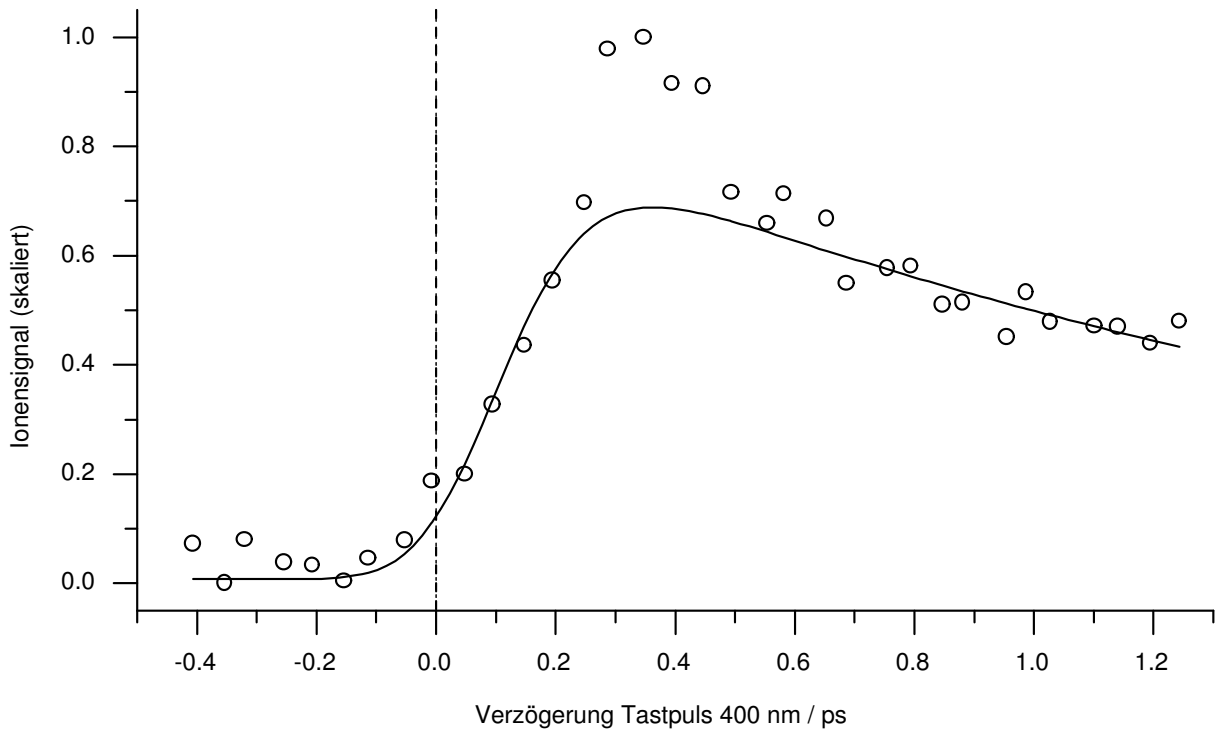


Abbildung 7.8: Transiente des NO^+ -Fragments und Simulation der Besetzungsdichten nach Modell A (Abb. 7.10). Zeitkonstante $T_{22} = 85$ fs bestimmt aus Fluoreszenz-Experiment (Abb. 7.5). Zeitkonstante $T_{33} = 2.3$ ps bestimmt aus Langzeitmessung der NO^+ -Transiente (Abb. 7.9). Parameter der Anpassung siehe Tabelle 7.4.

Parameter	Wert	Erläuterung
ϕ_{12}	0.06 fs^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
T_{22}	85 fs	Depopulation ρ_{22} in HNO_3 (gegeben)
T_{33}	2.3 ps	Depopulation ρ_{33} in NO_2^* (gegeben)
τ_P	150 fs	Pulsbreite (FWHM) Pumpimpuls 200 nm (gegeben)
τ_T	150 fs	Pulsbreite (FWHM) Tastpuls 400 nm (gegeben)
t_1	0 ± 10 fs	Nullpunkt (gegeben)

Tabelle 7.4: Parameter der Simulation von Modell A zur Anpassung an die Transiente des NO^+ -Fragments in Abbildung 7.8.

gemessenen NO^+ -Transiente kein Plateau zu beobachten ist, ist offensichtlich der Tastpuls-nachweis des neutralen Dissoziationsprodukts NO nicht möglich. Deshalb muß das beobachtete NO^+ -Ionensignal aus der Ionisation des primären Photodissoziationsprodukts NO_2^* stammen. Auf dieser Grundlage wird die weitere Auswertung durchgeführt.

Modell A in Abbildung 7.10 beschreibt mit Hilfe der optischen Blochgleichungen die Populationsdynamik des Photoprodukts NO_2^* mit zwei Zeitkonstanten. ρ_{22} ist die Besetzungsdichte des in den S_3 -Zustand angeregten HNO_3 , die aus den oben genannten Gründen nicht beobachtbar ist. Mit einer Zeitkonstanten T_{22} wird das Photofragment NO_2^* mit der Besetzungsdichte ρ_{33} gebildet. Anschließend zerfällt es mit einer Zeitkonstanten T_{33} , deren Wert bereits zu 2.3 ± 0.1 ps bestimmt wurde und für die weitere Auswertung festgehalten wird. Die neutralen Zerfallsprodukte von NO_2^* können, wie zuvor erläutert, nicht detektiert werden. Der Versuch, eine oder beide Zeitkonstanten an die gemessene NO^+ -Transiente anzupassen, scheitert, denn

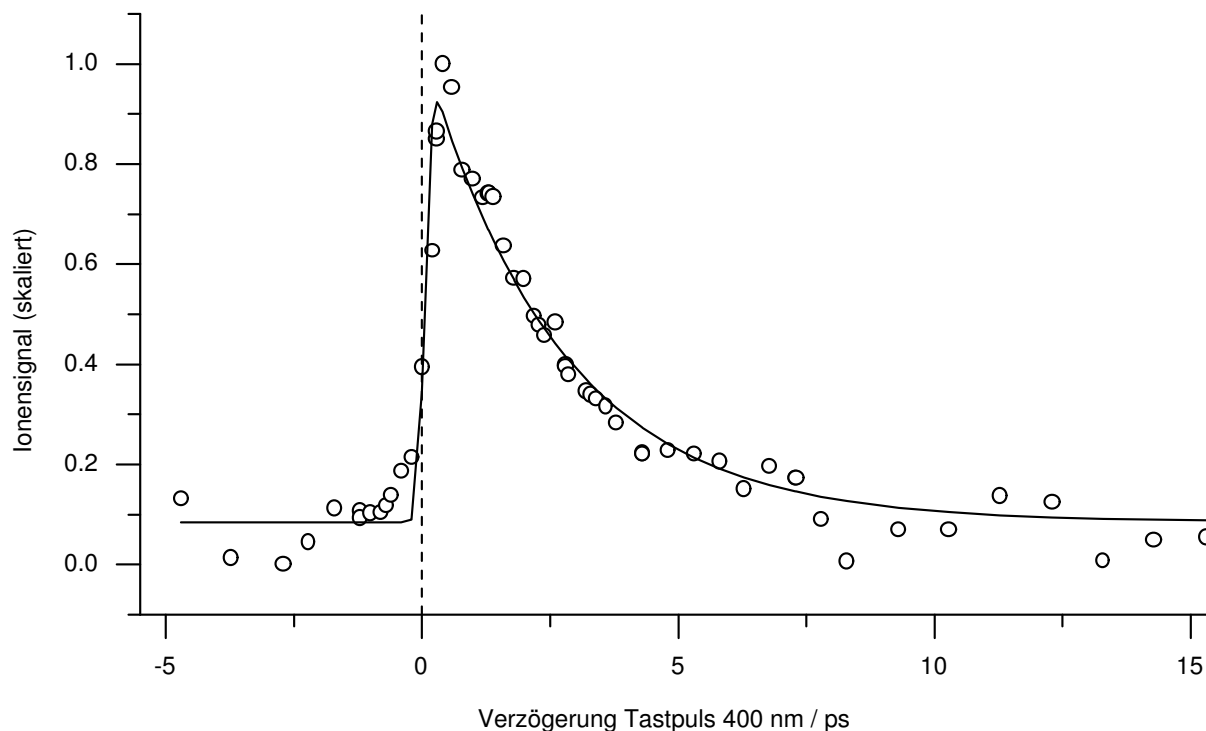


Abbildung 7.9: Langzeitverhalten des NO^+ -Fragments und Anpassung einer Exponentialfunktion mit der Zeitkonstanten T_{33} . Parameter siehe Tabelle 7.5.

Parameter	Wert	Erläuterung
T_{33}	2.3 ± 0.1 ps	Exponentialfunktion für Depopulation von ρ_{33} in NO_2^*

Tabelle 7.5: Parameter des exponentiellen Zerfalls der NO^+ -Transiente auf langer Zeitskala (Abb. 7.9).

für die Zeitkonstanten ergeben sich Werte, die nicht mit den bereits identifizierten Werten von $T_{22} = 85$ fs und $T_{33} = 2.3$ ps in Einklang zu bringen sind. Das transiente Maximum im Bereich von 0.3 bis 0.6 ps führt bei einer Anpassung der Zeitkonstanten nach Modell A zu einer deutlichen Verzerrung und Abweichungen der Anpassungsfunktion von der gemessenen NO^+ -Transiente im gesamten Zeitbereich der Dynamik. Durch Variation des Zeitnullpunkts innerhalb seiner Fehlergrenzen läßt sich keine Verbesserung der Anpassung herbeiführen. Werden die beiden Zeitkonstanten in Modell A auf die bekannten Werte festgesetzt und nur die Skalierungsfaktoren m_{ii} angepaßt, so erhält man die in Abbildung 7.8 gezeigte Anpassungskurve an die NO^+ -Transiente. Das transiente Maximum bleibt im Rahmen von Modell A unberücksichtigt.

Um das transiente Maximum im Bereich von 0.3 bis 0.6 ps zu berücksichtigen, wird ein Modell B (Abb. 7.10) konstruiert, das zusammen mit Modell A im gesamten Bereich der Dynamik eine befriedigende Anpassung an die gemessene NO^+ -Transiente liefern soll. Dahinter steht die Annahme, daß in dem Dissoziationsprodukt NO_2^* zwei unabhängige, dynamische Prozesse stattfinden, deren Tastpuls-Signatur sich im NO^+ -Ionenkanal addiert. Modell B verwendet eine Intensitätskreuzkorrelation (Gaußfunktion) von Pump- und Tastpuls mit den anzupassenden Parametern Δt als zeitliche Position und der Breite τ_B . Die Laserpulsbreiten sind vorgegeben. Die resultierende *Fit*-Funktion ist die Summe der gefalteten Besetzungsdichten aus den beiden Modellen. Für das zusammengesetzte Modell A+B ist dies $m_A \rho_{33} + m_B r_3$. m_A und m_B sind die anzupassenden Skalierungsfaktoren (Signaleffizienzen). Mit dem zusammengesetzten Modell können mit der Festsetzung $T_{33} = 2.3$ ps alle Zeitparameter mit signifikanten Werten angepaßt

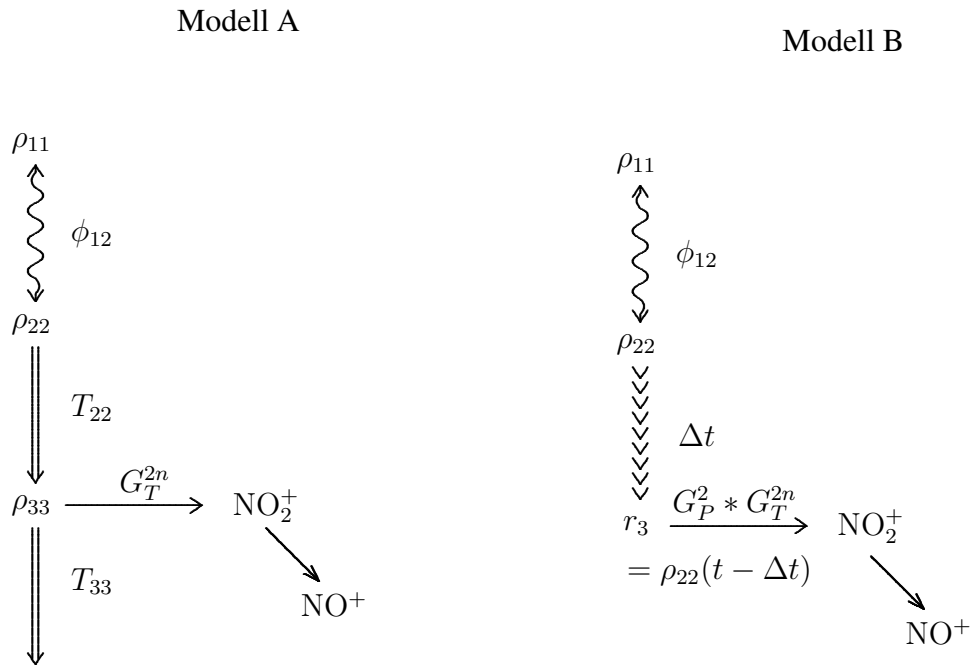


Abbildung 7.10: Blochdiagramme der Modelle A und B zur Auswertung der NO^+ -Transiente aus dem Pump-Tast-Experiment mit HNO_3 . Die vollständige Auswertung ist mit dem Modell A+B möglich. Erläuterungen siehe Text.

werden. Abbildung 7.11 zeigt die Anpassung des Modells A+B. Die Kurven A und B sind die Beiträge der einzelnen Modelle zur zusammengesetzten, gefalteten Besetzungsdichte A+B.

Für die Zeitkonstante T_{22} ergibt sich ein Wert von 105 ± 20 fs, der geringfügig größer ausfällt als der Wert von 85 ± 20 fs aus dem Fluoreszenzexperiment. Der Gesamtfehler der Zeitkonstante T_{22} von ± 20 fs wurde durch Variation der Rabifrequenz, der Laserpulsbreiten und des Zeitnullpunkts innerhalb ihrer Fehlergrenzen abgeschätzt und nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Im Molekularstrahl-Experiment ist die Überlagerung zweier unabhängiger, transienter Dynamiken die Hauptfehlerquelle. Beim Fluoreszenz-Experiment ist es die Unkenntnis des Zeitnullpunkts von Pump- und Tastpuls. Der Mittelwert mit einem konservativ abgeschätzten mittleren Fehler des Mittelwertes von $T_{22} = 95 \pm 20$ fs liefert einen guten Kompromiß zur einheitlichen Beschreibung der beiden unabhängigen Experimente.

Der Signalanteil des transienten Maximums wird durch das Modell B sehr gut beschrieben. Die Verwendung eines Summenmodells A+B erlaubt es, die Verzerrung, die bei alleiniger Anpassung des Modells A auftritt, zu minimieren. Die Anpassung einer Intensitätskreuzkorrelation nach Modell B liefert direkt interpretierbare Parameter, die in Tabelle 7.11 angegeben sind. Die Position Δt der Gaußfunktion ist um 358 fs gegenüber dem Nullpunkt verschoben. Diese Zeitdauer ist deutlich länger als die Dissoziationszeit $T_{22} = 95$ fs von HNO_3 . Offensichtlich findet der dynamische Prozeß, der zu dem transienten Maximum führt, bei der energetischen Relaxation von naszierendem NO_2^* statt. Bei der Mehrphotonen-Ionisation von NO_2^* ist zum Beispiel eine transiente Resonanz des Tastpulses mit Rydbergzuständen, die eine vergleichsweise schmale Absorptionslinienbreite besitzen, möglich. Die zeitliche Breite dieser Resonanz ist mit $\tau_B = 264$ fs (FWHM) nur um ca. 25% größer als die berechnete Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse von 212 fs. Setzt man voraus, daß die molekulare Dynamik in NO_2^* durch ein Vibrationswellenpaket beschrieben werden kann und nach einer Zeitspanne von $\Delta t = 358$ fs noch vollkommen kohärent verläuft (*molecular coherence*), so läßt sich für die Zeitdauer des Durchgangs durch die Energieregion r_3 ein Wert von 50 fs abschätzen. Bei fortschreitendem Verlust der Kohärenz oder durch Auseinanderfließen des Wellenpakets verkürzt sich diese Zeitspanne entsprechend der inkohärenten Verbreiterung der molekularen Dynamik.

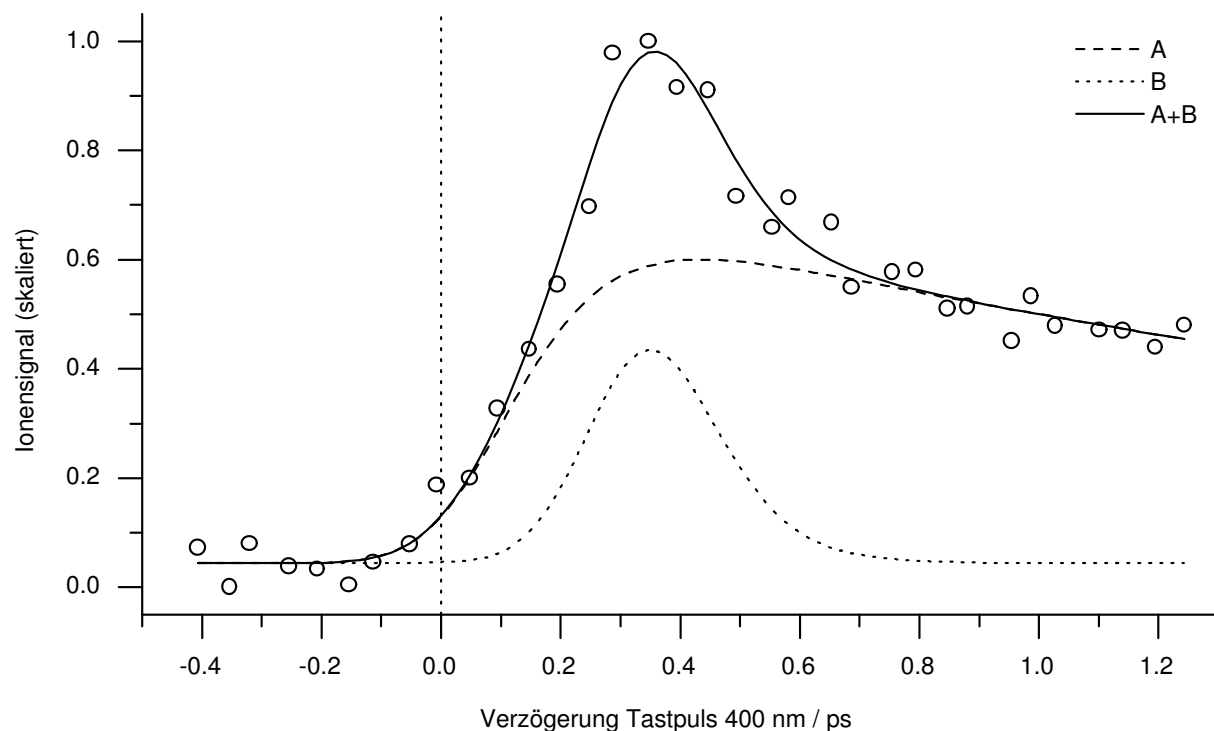


Abbildung 7.11: Transiente des NO^+ -Fragments und Anpassung optischer Blochgleichungen des zusammengesetzten Modells A+B (Abb. 7.10). Die Fehler der einzelnen Zeitkonstanten lassen sich konservativ mit ± 20 fs abschätzen. In Tabelle 7.6 sind die erhaltenen Parameter aufgelistet.

Parameter	Wert	Erläuterung
Externe Parameter		
ϕ_{12}	0.06 fs^{-1}	Rabi-Frequenz (gegeben)
τ_P	$150 \pm 10 \text{ fs}$	Pulsbreite (FWHM) Pumpimpuls (gegeben)
τ_T	$150 \pm 10 \text{ fs}$	Pulsbreite (FWHM) Tastpuls (gegeben)
t_1	$0 \pm 10 \text{ fs}$	Zeitnullpunkt (gegeben)
Modell A		
T_{22}	$105 \pm 20 \text{ fs}$	Depopulation ρ_{22} in HNO_3
T_{33}	2.3 ps	Depopulation ρ_{33} in NO_2^* (gegeben)
Modell B		
Δt	$358 \pm 5 \text{ fs}$	Position
τ_B	$264 \pm 3 \text{ fs}$	Breite (FHWM)

Tabelle 7.6: Angepaßte Parameter der Modelle A+B in Abbildung 7.11.

7.4 Diskussion

In Abbildung 7.12 sind die Pump-Tast-Schemata und die Energetik für das Fluoreszenz- und das Molekularstrahl-Experiment dargestellt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, spiegelt die NO^+ -Transiente als Sekundärionenfragment von NO_2^+ die zeitliche Dynamik von NO_2^* wider. Sowohl die OH-Transiente aus dem Fluoreszenz-Experiment als auch die NO^+ -Transiente aus dem Molekularstrahl-Experiment besitzen mit $T_{22} = 85 \pm 20 \text{ fs}$ bzw. $T_{22} = 105 \pm 20 \text{ fs}$ innerhalb der Fehler vergleichbare Anstiegszeiten. Daraus kann geschlossen werden, daß die Photodissoziation von HNO_3 , die nach Anregung mit 200 nm-Pulsen in den $2^1A'$ -Zustand zu den Produkten $\text{OH}(X^2\Pi)$ und NO_2^* führt, sehr schnell mit einer Zeitkonstanten

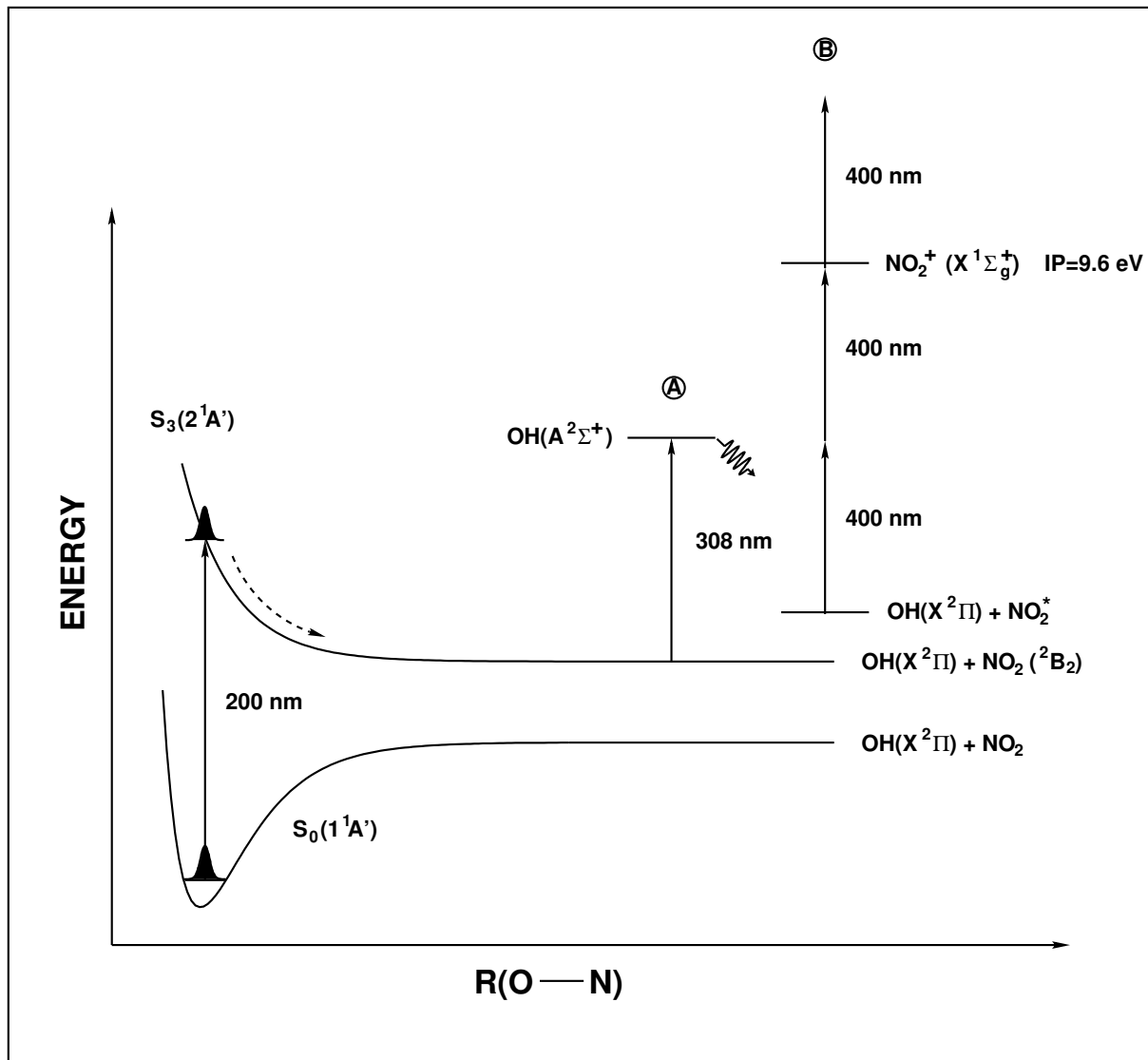


Abbildung 7.12: Pump-Tast-Schemata und Energetik der durchgeführten Experimente. HNO_3 wird durch Pumppulse bei 200 nm in den S_3 -Zustand angeregt, von wo aus die Dissoziation erfolgt. Die gebildeten OH-Fragmente werden durch Tastpulse der Wellenlänge 308 nm zur Fluoreszenz angeregt (A). Naszierende NO_2^+ -Fragmente werden durch Dreiphotonen-Tastpuls-Ionisation der Wellenlänge 400 nm nachgewiesen (B) [73].

$T_{22} = 95 \pm 20$ fs erfolgt.

Ausgehend von der durch den Pumpimpuls populierte Franck-Condon-Region kann der elektronische $2^1A'$ -Zustand entlang der Reaktionskoordinate als rein dissoziativ angesehen werden. Mögliche, schwache Potentialbarrieren in der S_3 -Potentialfläche, die von Bai et al. [197] und von Manz et al. [216] berechnet wurden, können nicht uneingeschränkt bestätigt werden, wenn HNO_3 bei 200 nm angeregt wird. Weiterführende Experimente mit längerwelligen Pumpimpulsen könnten weitere Informationen über eventuell vorhandene, schwache Potentialbarrieren in der Dissoziationskoordinate liefern.

Bei einer zeitlichen Verschiebung von 358 ± 5 fs gegenüber dem Zeitnullpunkt taucht in der NO^+ -Transiente ein lokal begrenztes Maximum auf (Abb. 7.8). Es kann auf eine energetisch eng begrenzte, transiente Resonanz der Mehrphotonen-Tastpulsionisation mit einem höher gelegenen elektronischen Zustand, womöglich einem Rydbergzustand, im Dissoziationsprodukt

NO_2^* zurückgeführt werden. Die Resonanz wird während der elektronischen Relaxation des naszierenden NO_2^* durchlaufen. Eine vergleichbare Resonanz ist bei den OH-Transienten nicht zu beobachten.

Die Langzeitdynamik (Abb. 7.9) mit einer Zeitkonstanten $T_{33} = 2.3 \pm 0.1$ ps kann eindeutig der sekundären Dissoziation von intern hoch angeregten NO_2^* -Fragmenten in $\text{NO}(X^2\Pi)$ und $\text{O}(^3P)$ nach Reaktionsweg (7.4) zugeschrieben werden. Der $2^1A'$ -Zustand von HNO_3 korreliert adiabatisch mit dem 1^2B_2 -Zustand von NO_2 [197]. Der 1^2B_2 -Zustand in NO_2 ist wiederum über eine konische Durchschneidung mit dem elektronischen Grundzustand 1^2A_1 von NO_2 , aus dem die Dissoziation erfolgt [217], stark gekoppelt. Wie bereits in der Einleitung angedeutet, muß das NO_2^* jedoch nicht notwendigerweise im 1^2B_2 -Zustand gebildet werden. Die interne Exzeßenergie des naszierenden NO_2^* läßt sich aus den bekannten Werten der Energetik ableiten. Nach Pump-puls-Anregung von HNO_3 bei 200 nm (50000 cm^{-1} , 6.2 eV) und Dissoziation in die Fragmente OH und NO_2^* (Dissoziationsenergie $D_0 = 16660 \text{ cm}^{-1}$ [218]) verbleiben ca. 33300 cm^{-1} (4.13 eV) an verfügbarer Exzeßenergie im System, die sich auf Translations-, Rotations-, interne Vibrationsfreiheitsgrade und elektronische Anregung der Fragmente OH und NO_2^* aufteilt. Da nur instabiles NO_2^* zum transienten NO^+ -Ionensignal beiträgt, muß die interne Exzeßenergie größer als die Dissoziationsenergie von NO_2 mit $D_0 = 25128.57 \text{ cm}^{-1}$ (3.11 eV) [201] sein.

Das adiabatische Ionisationspotential von NO_2 beträgt 77315.9 cm^{-1} (9.586 eV) [219]. Weil als dominantes Ionensignal in unseren Experimenten NO^+ und nicht NO_2^+ zu beobachten ist, und weil die in dieser Arbeit diskutierten Transienten anhand des NO^+ -Ionensignals erhalten werden, ist bei der Ionisation von NO_2 die Auftrettsenergie von NO^+ mit 12.34 eV [220] entscheidend und nicht die adiabatische Ionisationsenergie von NO_2 . Eine Zweiphotonen-Ionisation des naszierenden NO_2^* durch Tastpulse der Wellenlänge 400 nm (3.1 eV) kann in dem beschriebenen Experiment nicht zu dem beobachteten NO^+ -Ionensignal führen. Wenn die gesamte verfügbare Exzeßenergie von 4.13 eV nur in die innere Anregung von NO_2^* umgesetzt werden würde, d.h. keine kinetische Rückstoßenergie und auch keine innere Anregung des anderen Fragmentes OH, betrüge die gesamte deponierte Energie in NO_2^* 10.33 eV. Dieser Energiebetrag wäre ausreichend, um stabile NO_2^+ -Ionen zu erzeugen, aber keinesfalls ausreichend für die Erzeugung von NO^+ . Stattdessen wird in dem geschilderten Molekularstrahl-Experiment das Gegenteil beobachtet. Deshalb muß die Dreiphotonen-Tastpuls-Ionisation, mit einer deponierten, maximal möglichen Gesamtenergie von 13.43 eV in NO_2^* , als hauptsächlich stattfindender Tastpuls-Nachweiskanal betrachtet werden. Wenn ein [1+3]-Pump-Tast-Ereignis erst über die Bildung von NO_2^* aus dem S_3 -Zustand von HNO_3 zu dem detektierten NO^+ -Ionensignal führt, dann sollte von der Energetik her auch eine [1+3]-Ionisation von HNO_3 (Gesamtenergie 15.50 eV) zu einem NO^+ -Ionensignal (Auftrittsenergie 13.07 eV [215]) im Bereich des Zeitnullpunkts führen. Am Zeitnullpunkt ist jedoch kein signifikantes Ionensignal, das auf ein solches Pump-Tast-Ereignis zurückgeführt werden könnte, zu beobachten. Eine direkte Ionisation von HNO_3 zu HNO_3^+ , das in NO^+ und weitere Fragmente zerfällt, spielt in dem geschilderten Experiment keine Rolle. Es ist wahrscheinlich, daß im Gegensatz zu HNO_3 die Dreiphotonen-Tastpuls-Ionisation von NO_2^* durch Resonanzen mit höher gelegenen elektronischen Zuständen und/oder Rydbergzuständen verstärkt wird. Darauf deutet auch die zeitliche Lage und die zeitliche Breite des transienten Maximums hin.

Subtrahiert man die Energie von drei Tastpulsphotonen (9.30 eV) vom Auftrettspotential von NO^+ aus NO_2 , so ergibt sich eine Energie von ca. 24500 cm^{-1} (3.04 eV), die als minimale, interne Anregungsenergie in NO_2 nach der Photodissoziation von HNO_3 bei 200 nm deponiert werden muß. Dieser minimale Energiebetrag liegt gerade unterhalb der Dissoziationschwelle der Reaktion (7.4) mit $D_0 = 25128.57 \text{ cm}^{-1}$ [201]. Die Tatsache, daß die Transiente in Abbildung 7.9 wieder auf das Nullniveau zurückgeht, deutet darauf hin, daß in un-

serem experimentellen Schema keine stabilen NO_2 -Fragmente detektiert werden können. Aus diesem Grund sind Mehrphotonen-Ionisationsprozesse des Tastpulses mit Ordnungen größer Drei nicht weiter relevant. Weil stabile NO_2 -Fragmente mit einer eher breiten Verteilung an interner Energie produziert werden, ist es wahrscheinlich, daß nur ein geringer Bestandteil von diesen Fragmenten sich im Bereich zwischen 24500 cm^{-1} und der Dissoziationsschwelle D_0 befinden. Deshalb kann der Anteil von stabilen NO_2 -Fragmenten bei dem beobachteten NO^+ -Ionensignal als vernachlässigbar klein erachtet werden. Die Energetik und die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die hier diskutierte NO^+ -Transiente die Dynamik von instabilen NO_2^* -Dissoziationsprodukten, die eine innere Anregungsenergie zwischen 25128.57 cm^{-1} (397.95 nm) und 33300 cm^{-1} (300 nm) besitzen, widerspiegelt.

Dieser Betrag an innerer Anregungsenergie stimmt sehr gut mit Ergebnissen überein, die aus spektroskopischen Untersuchungen [176, 178, 179, 199] der Photodissoziation von HNO_3 bei 193 nm ($2^1A'$ -Zustand) erhalten wurden. Messungen der Produktzustandsverteilung von $\text{OH}(X^2\Pi)$ -Fragmenten zeigen, daß OH nur mit geringer Rotationsenergie gebildet wird [178]. Eine Analyse der Dopplerlinienbreite aus LIF-Messungen der OH-Banden liefert eine Abschätzung der Translationsenergie der Dissoziationsprodukte. Aus diesen Resultaten wird geschlossen, daß 87.8% der verfügbaren Energie in die interne Anregung von NO_2 übergeht. Es wurde eine breite interne Anregungsenergieverteilung mit einem Maximum knapp unterhalb von 30000 cm^{-1} und einer Breite von 12000 cm^{-1} (FWHM) bestimmt. Ungefähr 63% der aus HNO_3 gebildeten NO_2^* -Moleküle besitzen Anregungsenergien oberhalb der Dissoziationsschwelle und sind deshalb instabil [178]. Diese Energieverteilung stimmt mit Messungen der Translationsenergieverteilung der Produkte durch Myers et al. [179] überein. Wenn man annimmt, daß unter den Bedingungen des geschilderten Experiments (Photodissoziation von HNO_3 bei 200 nm) ein vergleichbarer Anteil von 87.8% der verfügbaren Energie in interne Anregungsenergie von NO_2^* umgesetzt wird, so ergibt sich als realistische Obergrenze für die Anregungsenergie ein Wert von 29300 cm^{-1} , was gerade eben über die Dissoziationsschwelle hinausgeht. Die interne Anregungsenergie wird wahrscheinlich eher breit verteilt sein mit einer FWHM-Breite, die vergleichbar mit einem Wert von 12000 cm^{-1} ist, der aus der Photodissoziation von HNO_3 bei 193 nm bestimmt wurde.

Fan et al. [221] führten spektroskopische Untersuchungen der Depolarisation der frequenz aufgelösten, spontanen Resonanz-Raman-Streuung von NO_2 durch, das im Wellenlängenbereich von 235 nm bis 250 nm angeregt wurde. Mit dieser nicht-zeitauflösenden Methode ist es möglich, das Dissoziationsverhalten polyatomarer Moleküle in den ersten Femtosekunden des Bindungsbruchs nach optischer Anregung zu untersuchen [222]. Durch Analyse der Depolarisation des von der Anregungswellenlänge abhängigen Resonanz-Raman-Spektrums kann man die Lebensdauern von intramolekularen photodissoziativen oder prädissoziativen quasi-gebundenen Zuständen bestimmen. Voraussetzung dafür ist, daß die angeregten Prozesse innerhalb der Zeitdauer einer Rotationsperiode stattfinden [221, 223]. Fan et al. bestimmten die Lebensdauer einzelner Schwingungszustände im prädissoziativen 2^2B_2 -Zustand von NO_2 . Die Autoren fanden unter anderem für das vibronische Niveau (010) mit einer einfach angeregten Biegeschwingung eine Dissoziationszeitkonstante von $2.5 \pm 0.5 \text{ ps}$. Ein Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten $T_{33} = 2.3 \text{ ps}$ der Sekundärdissoziation von NO_2^* mit der von Fan et al. bestimmten Zeitkonstanten legt die Schlußfolgerung nahe, daß bei der Photodissoziation von HNO_3 das Produkt NO_2^* ebenfalls im vibronischen Niveau (010) im elektronischen Zustand 2^2B_2 gebildet wird. Aus der Energetik und den experimentellen Ergebnissen des HNO_3 -Experiments wurde gefolgert, daß das instabile NO_2^* -Dissoziationsprodukt mit einer inneren Anregungsenergie zwischen 25128.57 cm^{-1} (397.95 nm) und 33300 cm^{-1} (300 nm) gebildet wird. Dieser Energiebereich liegt jedoch weit unterhalb des 2^2B_2 -Zustands, dessen Bandenursprung sich bei 249.1 nm befindet. Eine Besetzung des 2^2B_2 -Zustands im Dissoziationsprodukt

NO_2^* würde der Dissoziationsenergie von HNO_3 mit $D_0 = 16660 \text{ cm}^{-1}$ widersprechen.

Davies et al. [224] untersuchten in einem Pump-Tast-Experiment mit ultrakurzen Laserpulsen der Wellenlänge 375 nm die dissoziative Multiphotonenionisation von NO_2 . Nach Anregung durch drei Photonen mit der Gesamtenergie 9.9 eV dissoziiert NO_2 in $\text{NO}(C^2\Pi)$ und $\text{O}(^3P)$. Für diesen Schritt fanden die Autoren eine Obergrenze von 500 fs. Im Rahmen der dissoziativen Multiphotonenionisation absorbiert $\text{NO}(C^2\Pi)$ ein weiteres Photon und wird ionisiert. Von Roberts et al. [225] wurden ebenfalls zeitaufgelöste Untersuchungen der dissoziativen Multiphotonenionisation von NO_2 mit einem Pump-Tast-Schema mit der Wellenlänge 400 nm durchgeführt. Nach Absorption von drei Photonen à 400 nm mit der Gesamtenergie 9.3 eV dissoziiert NO_2 in $\text{NO}(A^2\Sigma^+)$ und $\text{O}(^3P)$. Die Absorption eines weiteren Photons durch das Produkt NO führt im nächsten Schritt zu seiner Ionisation. Die Autoren bestimmten für die Zeitdauer des gesamten Prozesses eine Obergrenze von 600 fs. Das transiente Maximum, das bei der Tastpulsposition 358 fs liegt und eine zeitliche Breite von 264 fs (FWHM) aufweist, kann durch eine dissoziative Multiphotonenionisation von NO_2 erklärt werden. Die Modellierung der transienten Dynamik ging von der Annahme aus, daß die Sekundärdissoziation von NO_2^* , die in der NO^+ -Transiente zu dem exponentiellen Zerfall mit der Zeitkonstanten T_{33} führt, und das transiente Maximum zwei unabhängige Vorgänge sind. Aus der Anpassung der optischen Blochgleichungen in Abbildung 7.11 ist zu erkennen, daß das transiente Maximum (Kurve B) bei $t = 700$ fs bereits auf das Ausgangsniveau zurückgekehrt ist. Weil sich die Position des transienten Maximums auf den Zeitpunkt der Anregung von HNO_3 bezieht, ist die Zeitdauer des ersten Dissoziationsschritts zu berücksichtigen. Der Zeitbereich des transienten Maximums steht in Einklang mit den Untersuchungen von Davies et al. und Roberts et al., weshalb das transiente Maximum auf eine dissoziative Multiphotonenionisation von NO_2^* zurückgeführt werden kann.

Wittig et al. [226] führten ein Echtzeit-Experiment zur Bestimmung der Lebensdauer von NO_2 nach Anregung zur Photodissoziation durch. Die Autoren regten in einem Molekularstrahl präpariertes NO_2 in Zustände dicht oberhalb der Dissoziationsschwelle optisch an. Unter Verwendung von Pikosekundenlaserpulsen fanden die Autoren Lebensdauern zwischen 6.25 ps bei 25139 cm^{-1} optischer Anregungsenergie, was direkt über der Dissoziationsschwelle liegt, und 362 fs bei einer Anregungsenergie von 26126 cm^{-1} . Die Lebensdauern werden konsistenterweise mit höherer Anregungsenergie kürzer. Die energieabhängige Erhöhung der Dissoziationsrate wurde mit statistischen Argumenten erklärt, d.h. über die Verfügbarkeit einer größeren Anzahl erreichbarer Dissoziationskanäle bei höheren Anregungsenergien. Vergleicht man die von Wittig et al. bestimmten anregungsenergieabhängigen Lebensdauern mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert der Zerfallskonstanten von NO_2^* von 2.3 ps, so sollte sich bei einer internen Anregungsenergie in NO_2^* von bis zu 29300 cm^{-1} eine wesentlich kürzere Dissoziationszeit ergeben. Entweder besitzt der Großteil der NO_2^* -Moleküle aus der Photodissoziation von HNO_3 bei 200 nm wesentlich weniger interne Anregungsenergie als 29300 cm^{-1} — Wittig et al. erhielten eine Lebensdauer von 2.4 ps nach optischer Anregung von NO_2 bei 25247 cm^{-1} —, oder der Unterschied in den Lebensdauern ist auf die spezifischen Präparationswege von NO_2^* zurückzuführen, die offensichtlich unterschiedlich sind.

Wittig et al. erklärten ihre Resultate durch die optische Anregung eines gemischten Zustands aus den 1^2B_2 - und 1^2A_1 -Mannigfaltigkeiten in NO_2 unter Beteiligung dipolerlaubter Zustände. In dem in dieser Arbeit geschilderten Experiment wird NO_2^* nicht durch optische Anregung präpariert, sondern es wird aus einer chemischen Reaktion, der Photodissoziation von HNO_3 , gebildet. Die Präparationsbedingungen in den beiden Experimenten unterscheiden sich wesentlich und können demnach zur Besetzung anderer vibronischer Zustände in NO_2^* führen. In der Literatur gibt es Hinweise, die diese Annahme unterstützen. Butler et al. [179] photolysierten HNO_3 bei 193 nm und bestimmten die Verteilung der kinetischen Energie der Dissoziations-

fragmente. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, fanden die Autoren zwei Maxima der Translationsenergie, die sie dem Reaktionskanal (7.1) zuschrieben. Das schnellere Maximum wurde der Bildung von stabilem NO_2 , das keine weitere Dissoziation nach Reaktionsweg (7.2) durchläuft, und das langsamere Maximum der Bildung von angeregtem NO_2^* zugeschrieben. In der Analyse ihrer Ergebnisse schlossen die Autoren, daß das stabile NO_2 im elektronischen Zustand 1^2B_2 unterhalb der Dissoziationschwelle gebildet wird, der adiabatisch mit dem angeregten Ausgangszustand $2^1A'$ von HNO_3 korreliert ist. Für die Bildung der instabilen NO_2^* -Fragmente schlugen die Autoren einen nicht-adiabatischen Dissoziationsweg von HNO_3 in einen anderen, bislang unbekanntem, elektronischen Zustand vor, der nicht zu den Zuständen 1^2B_2 , 1^2B_1 und 1^2A_2 gehört und bei niedrigen Anregungsenergien liegt. Für diesen neuen elektronischen Zustand wurde eine starke Kopplung mit dem Grundzustand 1^2A_1 , von dem aus die Dissoziation erfolgt, vorgeschlagen [199]. Demzufolge kann die überraschend lange Dissoziationszeit von NO_2^* durch den Mechanismus der Zustandspräparation erklärt werden.

7.5 Zusammenfassung der Pump-Tast-Dynamik von Salpetersäure

In den in dieser Arbeit vorgestellten Femtosekunden-Echtzeit-Experimenten wurde die Dissoziationsdynamik von HNO_3 nach Anregung in den $2^1A'$ -Zustand durch 200 nm-Pulse untersucht. Der Vergleich der unabhängigen Experimente, durchgeführt in einer Fluoreszenz-Zelle für den Nachweis des OH-Fragments mittels LIF, und im Molekularstrahl mit Nachweis intern angeregter NO_2^* -Fragmente durch Dreiphotonen-Tastpuls-Ionisation, ergab zwei aufeinanderfolgende Dissoziationskanäle. Im ersten Schritt dissoziiert HNO_3 in die Fragmente OH und NO_2^* mit einer charakteristischen Zeitkonstanten T_{22} von 95 ± 20 fs. Im zweiten Schritt durchlaufen die intern hochangeregten NO_2^* -Fragmente eine weitere Dissoziation mit der Zeitkonstanten T_{33} von 2.3 ± 0.1 ps in die Produkte $\text{NO}(X^2\Pi)$ und $\text{O}(^3P)$. Die Gesamtreaktion kann zusammengefaßt werden zu:



Ein Vergleich mit zeitaufgelösten Experimenten mit einer direkten Photoanregung von NO_2 aus der Literatur ergibt, daß der sekundäre Dissoziationsschritt T_{33} mit einer charakteristischen Zeitdauer von 2.3 ps überraschend langsam ist. Die Diskrepanz kann durch die unterschiedlichen Wege der Zustandspräparation erklärt werden, wobei die Dissoziation von NO_2^* einen nicht-adiabatischen Reaktionsweg involviert.

Abkürzungsverzeichnis

BBO	β -BaB ₂ O ₄ (Barium- β -Borat)
BON	Born-Oppenheimer-Näherung
CAS	<i>Complete Active Space</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CPA	<i>Chirped Pulse Amplification</i>
DFG	<i>Difference Frequency Generation</i>
FC	Franck-Condon (-Region, -Faktor, ...)
FHG	<i>Fourth Harmonic Generation</i>
fs	Femtosekunde (10 ⁻¹⁵ s)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GGD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion
GVD	<i>Group Velocity Dispersion</i>
GVM	<i>Group Velocity Mismatch</i>
HF	Hartree-Fock
IR	Infrarot
IVR	<i>Internal Vibrational Energy Redistribution</i>
KLM	Kerr-Linsen-Modenkopplung
LIF	<i>Laser Induced Fluorescence</i>
MCSCF	<i>Multi Configuration Self Consistent Field</i>
MPI	Multiphotonen-Ionisation
OPA	<i>Optical Parametric Amplification</i>
OPG	<i>Optical Parametric Generation</i>
ps	Pikosekunde (10 ⁻¹² s)
PT2	<i>Perturbation Theory</i> (Störungsrechnung 2. Ordnung)
RWA	<i>Rotating Wave Approximation</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
SDCI	<i>Singles Doubles Configuration Interaction</i>
SF	Selbstfokussierung
SHG	<i>Second Harmonic Generation</i>
SFG	<i>Sum Frequency Generation</i>
SPM	Selbstphasenmodulation
SVEA	<i>Slowly Varying Envelope Approximation</i>
THG	<i>Third Harmonic Generation</i>
UV	Ultraviolett
VMP	<i>Vibrationally Mediated Photodissociation</i>
WL	Weißlichterzeugung

Literaturverzeichnis

- [1] G. R. Fleming, *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford (1986)
- [2] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660–5694 (2000)
- [3] M. Eigen, *Immeasurable Fast Reactions*, In: Nobel Lectures (Chemistry). Elsevier, Amsterdam (1972)
- [4] G. Porter, *Flash Photolysis into the Femtosecond - A Race against Time*, In: Femtosecond Chemistry, Vol. I,II. Hg.: J. Manz, L. Wöste. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)
- [5] C. V. Shank, *Science* **233**, 1276 (1986)
- [6] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker, C. V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987)
- [7] C. Spielmann, S. Sartania, F. Krausz, K. Ferencz, M. Nisoli, S. de Silvestri, O. Svelto, *Laser Focus World* **33**, 127 (1997)
- [8] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond, Vol. I, II*, World Scientific, New Jersey, Singapur (1994)
- [9] *Femtosecond Chemistry, Vol. I, II*, Hg.: J. Manz, L. Wöste. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)
- [10] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **100**, 12701 (1996)
- [11] *Femtochemistry. Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems*, Hg.: M. Chergui. World Scientific, Singapur (1996)
- [12] *Ultrafast Phenomena, Vol. XI*, Hg.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1998)
- [13] *Ultrafast Phenomena, Vol. XII*, Hg.: T. Elsaesser, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, W. Zinth. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2000)
- [14] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927)
- [15] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New Jersey (1966)
- [16] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, D. Van Nostrand Company, Inc., New Jersey (1950)

- [17] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. physikal. Chem. Abt. B.* **12**, 279–311 (1931)
- [18] M. G. Evans, M. Polanyi, *Faraday Transactions* **31**, 875 (1935)
- [19] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3**, 107 (1935)
- [20] K. Malsch, *Quantendynamische Beschreibung der Ultrakurzzeitdynamik und der Spektroskopie von Acetylen und Cyclohexadien*, Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1999)
- [21] J. Manz, *Molecular Wavepacket Dynamics: Theory for Experiments 1926-1996*, In: Femtochemistry and Femtobiology. Hg.: V. Sundström. World Scientific, Singapore (1997)
- [22] Georg Hohlneicher, *Persönliche Mitteilung*.
- [23] S. A. Rice, M. Zhao, *Optical Control of Molecular Dynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2000)
- [24] D. J. Tannor, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **83**, 5013 (1985)
- [25] T. Baumert, J. Helbig, G. Gerber, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 47 (1997)
- [26] P. Brumer, M. Shapiro, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 257 (1992)
- [27] J. A. Fiss, R. J. Gordon, *Chem. Phys.* **233**, 335 (1998)
- [28] L. Zhu, R. J. Gordon, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4108 (1997)
- [29] K. Bergmann, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1003 (1998)
- [30] M. N. Kobrak, S. A. Rice, *Phys. Rev. A* **57**, 1158 (1998)
- [31] M. N. Kobrak, S. A. Rice, *Phys. Rev. A* **57**, 2885 (1998)
- [32] M. N. Kobrak, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **109**, 1 (1998)
- [33] E. Charron, A. Giusti-Suzor, F. H. Mies, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2815 (1995)
- [34] R. Kosloff, S. A. Rice, D. J. Tannor, *Chem. Phys.* **139**, 201 (1989)
- [35] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, W. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **282**, 919 (1998)
- [36] T. Brixner, A. Oehrlin, M. Strehle, G. Gerber, *Appl. Phys. B* **70**, S119–S124 (2000)
- [37] W. Fuß, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 91–98 (2001)
- [38] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Aufl. (1983)
- [39] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Academic Press, Inc., San Diego (1996)
- [40] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1998)
- [41] P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1990)

- [42] S. Reisner, M. Gutmann, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1801 (1999)
- [43] A. Yariv, *Quantum Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 3. Aufl. (1989)
- [44] J. Lindener-Roenneke, *Pump-Tast-Spektroskopie mit durchstimmbaren Femtosekundenpulsen: Realisierung eines experimentellen Aufbaus und Untersuchung zur Dynamik der Decarbonylisierung von $Cr(CO)_6$ und $Cr(CO)_6 \bullet (CH_3OH)_n$ -Heteroclustern*, Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1998)
- [45] J. M. Janello, *Femtosekundenexperimente zur Dynamik von Chromhexacarbonyl-Solvens-Clustern nach elektronischer Anregung*, Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1998)
- [46] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Optical Sciences. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl. (1997)
- [47] P. M. W. French, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 169–267 (1995)
- [48] C. H. Brito Cruz, A. G. Prosser, P. C. Becker, *Opt. Comm.* **86**, 65 (1991)
- [49] BMIndustries, France, *Alpha-10 Instruction Manual*, Betriebsanleitung. (1996)
- [50] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Comm.* **56**, 219 (1985)
- [51] BMIndustries, France, *Chirped Pulse Amplification: the Art of Femtosecond Pulse Amplification*, Techn. Ber. (1992)
- [52] O. E. Martinez, *IEEE Journal of Quantum Electronics* pages QE–23, 59 (1987)
- [53] M. Grobckathöfer, *Femtosekunden-Spektroskopie an van-der-Waals-Molekülen: Aufbau einer Molekularstrahlapparatur und Untersuchungen zur Verdampfungsdynamik von $Cr(CO)_6 \bullet (CH_3OH)_n$ -Heteroclustern*, Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1998)
- [54] M. S. Dickebohm, *Ultraschnelle Intraclusterchemie: Femtosekundenspektroskopie an $[Cr(CO)_6]_n$* , Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1998)
- [55] M. Gutmann, *Untersuchung ultraschneller dynamischer Prozesse von $Cr(CO)_6$ in der Gasphase und in Clustern mit Femtosekundenspektroskopie*, Habilitationsschrift - Universität zu Köln. Köln (1999)
- [56] S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Appl. Opt.* **34**, 2688 (1995)
- [57] S. R. Greenfield, M. R. Wasielewski, *Opt. Lett.* **20**, 1394 (1995)
- [58] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. I*, Oxford University Press, New York (1988)
- [59] P. Farmanara, *Femtosekunden-Laserspektroskopie an molekularen Modellsystemen und Clustern*, Dissertation - Freie Universität Berlin. Berlin (2001)
- [60] J. Ringling, O. Kittelmann, F. Noack, G. Korn, J. Squier, *Opt. Lett.* **18**, 2035 (1993)
- [61] J. Janello, *Charakterisierung eines verstärkten Femtosekundenlasersystems und Aufbau eines Meßplatzes für zeitaufgelöste Untersuchungen an Molekülen in der Gasphase*, Diplomarbeit - Universität zu Köln. Köln (1995)

- [62] D. P. Craig, T. Thirunamachandran, *Molecular Quantum Electrodynamics*, Academic Press Inc., London (1984)
- [63] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Introduction to Quantum Electrodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1989)
- [64] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1992)
- [65] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Vol. I, II*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1990)
- [66] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Oxford University Press, Oxford (2000)
- [67] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York (1981)
- [68] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford Series in Optical and Imaging Sciences. Oxford University Press, New York, Oxford (1995)
- [69] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics, Vol. I, II*, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [70] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack, I. V. Hertel, *Z. Phys. D* **36**, 349–364 (1996)
- [71] W. S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1989)
- [72] K. P. Geigle, *Hochaufgelöste Fluoreszenz- und Fluoreszenz-Anregungsspektroskopie an matrixisolierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen: Experiment und Theorie - Benzo[b]fluoren, Chrysen, Pyren*, Dissertation - Universität zu Köln. Köln (1999)
- [73] F. Assenmacher, M. Gutmann, F. Noack, V. Stert, W. Radloff, *Appl. Phys. B* **71**, 385–390 (2000)
- [74] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77, Vol. I*, Cambridge University Press, Cambridge, 2 Aufl. 1992
- [75] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim (1990)
- [76] R. McDiarmid, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 177–214 (1999)
- [77] R. P. Krawczyk, *Dynamische ab initio Untersuchungen der vibronischen Kopplung und deren Einfluß auf die Spektroskopie des trans-Butadiens*, Diplomarbeit - Universität zu Köln. Köln (1999)
- [78] R. P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R. C. Gillen, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 535–541 (2000)
- [79] E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937)
- [80] D. R. Yarkony, *Acc. Chem. Res.* **31**, 51–518 (1998)
- [81] R. M. Gavin Jr., S. Risemberg, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **58**, 3160 (1973)

- [82] D. G. Leopold, R. D. Pendley, J. L. Roebber, R. J. Hemley, V. Vaida, *J. Chem. Phys.* **81**, 4218 (1984)
- [83] W. Fuß, S. Lochbrunner, A. M. Müller, T. Schikarski, W. E. Schmid, S. A. Trushin, *Chem. Phys.* **232** (1998)
- [84] W. Fuß, Y. Haas, S. Zilberg, *Chem. Phys.* **259**, 273–295 (2000)
- [85] P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **102**, 5733 (1995)
- [86] M. Olivucci, F. Bernardi, S. Ottani, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2014 (1994)
- [87] F. Assenmacher, M. Gutmann, G. Hohlneicher, V. Stert, W. Radloff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2981 (2001)
- [88] National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook - <http://webbook.nist.gov>, NIST Standard Reference Database 69 - February 2000.
- [89] J. D. Hofstein, P. M. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 229–237 (2000)
- [90] M. Protopapas, C. H. Keitel, P. L. Knight, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 389–486 (1997)
- [91] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. II*, Academic Press, New York (1975)
- [92] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Japan Scientific Society Press, Tokyo (1981)
- [93] Wolfgang Radloff, *Persönliche Mitteilung*.
- [94] K. Nakayama, H. Nakano, K. Hirao, *Int. Jour. Quant. Chem.* **66**, 157 (1998)
- [95] F. Zerbetto, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* **89**, 3681 (1988)
- [96] B. Ostojic, W. Domcke, *Chem. Phys.* **269**, 1–10 (2001)
- [97] J. R. Huber, R. Schinke, *J. Phys. Chem.* **97**, 3463 (1993)
- [98] H. U. Suter, U. Brühlmann, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **171** (1990)
- [99] E. Kades, M. Rösslein, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **98**, 13556–13562 (1994)
- [100] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, *Chem. Phys. Lett.* **303** (1999)
- [101] J. R. Huber, *Pure Appl. Chem.* **60**, 947–952 (1988)
- [102] R. Schinke, V. Engel, S. Hennig, K. Weide, A. Untch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 295 (1988)
- [103] G. Radhakrishnan, R. C. Estler, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 403 (1983)
- [104] F. Lahmani, C. Lardeux, D. Soldagi, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 523 (1983)
- [105] O. Benoist D’Azy, F. Lahmani, C. Lardeux, D. Soldagi, *Chem. Phys.* **94**, 247 (1985)
- [106] D. Schwartz-Lavi, I. Bar, S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 123 (1986)

- [107] F. Lahmani, C. Lardeux, D. Soldagi, *Chem. Phys. Lett.* **129** (1986)
- [108] U. Brühlmann, M. Dubs, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **86**, 1249–1257 (1987)
- [109] B. A. Keller, P. Felder, J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **91**, 1114–1120 (1987)
- [110] R. Lavi, D. Schwartz-Lavi, I. Bar, S. Rosenwaks, *J. Phys. Chem.* **91**, 5398–5402 (1987)
- [111] U. Brühlmann, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 199 (1988)
- [112] D. Schwartz-Lavi, S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.* **88**, 6922 (1988)
- [113] M. P. Docker, A. Ticktin, U. Brühlmann, J. R. Huber, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **85**, 1169–1183 (1989)
- [114] A. Ticktin, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 372 (1989)
- [115] C. S. Effenhauser, P. Felder, J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **94**, 296–302 (1990)
- [116] M. Hippler, F. A. H. Al-Janabi, J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 173 (1992)
- [117] M. Hippler, M. R. S. McCoustra, J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 168 (1992)
- [118] M. R. S. McCoustra, M. Hippler, J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 451 (1992)
- [119] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann, J. R. Huber, *J. Phys. Chem.* **97**, 989 (1993)
- [120] E. Kades, M. Rösslein, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 275 (1993)
- [121] C. J. S. M. Simpson, P. T. Griffiths, M. Towrie, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 203 (1995)
- [122] J. M. Mestdagh, M. Berdah, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuze, J. P. Visticot, *J. Chem. Phys.* **103**, 1013–1023 (1995)
- [123] K. Bergmann, J. R. Huber, *J. Phys. Chem. A* **101**, 259–267 (1997)
- [124] J. M. Engert, B. Dick, *Chem. Phys. Lett.* **299** (1999)
- [125] M. Nonella, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 376pp (1986)
- [126] S. Hennig, V. Engel, R. Schinke, M. Nonella, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **87**, 3522–3529 (1987)
- [127] M. Nonella, J. R. Huber, A. Untch, R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **91**, 194 (1989)
- [128] R. Schinke, S. Hennig, A. Untch, M. Nonella, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **91**, 2016–2029 (1989)
- [129] V. Engel, H. Metiu, *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 1709 (1990)
- [130] V. Engel, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **92**, 2317 (1990)
- [131] V. Engel, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **95**, 3444 (1991)
- [132] A. Untch, K. Weide, R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 265 (1991)
- [133] C. E. Dateo, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **98**, 1957–1963 (1993)

- [134] A. Untch, R. Schinke, R. Cotting, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **99**, 9553 (1993)
- [135] S. M. Miller, M. H. Alexander, *Chem. Phys. Lett.* **232** (1995)
- [136] H. Lippert, *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Photodissoziationsdynamik von Methylnitrit im S_1 -Zustand*, Diplomarbeit - Universität zu Köln. Köln (2000)
- [137] P. Tarte, *J. Chem. Phys.* **20**, 1570 (1952)
- [138] R. N. Hazeldine, B. J. H. Mattinson, *J. Chem. Soc.* page 4172 (1955)
- [139] H. E. Ungnade, R. A. Smiley, *J. Org. Chem.* **21**, 993 (1956)
- [140] A. P. Altshuller, I. Cohen, C. Meyers-Schwab, *J. Phys. Chem.* **62**, 621 (1958)
- [141] M. Bodenbinder, S. E. Ulic, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **98**, 6441–6444 (1994)
- [142] J. B. P. da Silva, N. B. da Costa, M. N. Ramos, R. Fausto, *J. Mol. Struct.* **375** (1996)
- [143] J. Heicklen, *Adv. Photochem.* **14**, 177 (1988)
- [144] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1979)
- [145] S. A. Reid, J. T. Brandon, H. Reisler, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 22 (1993)
- [146] L. Blatt, *Int. Jour. Chem. Kinet.* **11**, 977 (1979)
- [147] B. A. Keller, P. Felder, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 135 (1986)
- [148] S. Hennig, A. Untch, R. Schinke, M. Nonella, J. R. Huber, *Chem. Phys.* **129**, 93–107 (1989)
- [149] H. U. Suter, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **155**, 203 (1989)
- [150] R. Cotting, J. R. Huber, *J. Chem. Phys.* **104**, 6208 (1996)
- [151] J. P. Gilman, T. Hsieh, G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.* **78**, 3767–3773 (1983)
- [152] L. D'Or, J. Collin, *Bulletin de la Societé Royale des Sciences de Liege* **22**, 285–304 (1953)
- [153] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 119 (1988)
- [154] E. Tannenbaum, E. M. Coffin, A. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **21**, 311–318 (1953)
- [155] J. E. Mathis, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **104**, 8341 (1996)
- [156] V. F. Plotnikov, G. M. Bogolyubov, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zh. Org. Khim.* **5**, 1137 (1969)
- [157] J. P. Gilman, T. Hsieh, G. G. Meisels, *J. Chem. Phys.* **78**, 1174–1179 (1983)
- [158] F. Lahmani, C. Lardeux, M. Lavollee, D. Solgadi, *J. Chem. Phys.* **73**, 1187–1192 (1980)
- [159] V. Engel, R. Schinke, S. Hennig, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **92**, 1 (1990)

- [160] H. S. Johnston, R. Graham, *J. Phys. Chem.* **77**, 62 (1973)
- [161] L. E. Harris, *J. Chem. Phys.* **58**, 5615 (1973)
- [162] H. S. Johnston, R. Graham, *Can. J. Chem.* **52**, 1415 (1974)
- [163] G. S. Beddard, D. J. Giachardi, R. P. Wayne, *J. Photochem. Photobiol. A* **3**, 321–323 (1974)
- [164] H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **72**, 6642 (1980)
- [165] A. Jacobs, K. Kleinermanns, H. Kuge, J. Wolfrum, *J. Chem. Phys.* **79**, 3162 (1983)
- [166] M. Suto, L. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **81**, 1294 (1984)
- [167] G. S. Jolly, D. L. Singleton, D. J. McKenney, G. Paraskevopoulos, *J. Chem. Phys.* **84**, 6662 (1986)
- [168] J. August, M. Brouard, M. P. Docker, A. Hodgson, C. J. Milne, J. P. Simons, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 264–273 (1988)
- [169] J. August, M. Brouard, J. P. Simons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 587 (1988)
- [170] A. A. Turnipseed, G. L. Vaghijani, J. E. Thompson, A. R. Ravishankara, *J. Chem. Phys.* **96**, 5887 (1992)
- [171] J. Schlütter, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 94 (1992)
- [172] A. Schiffman, D. D. Nelson Jr., D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **98**, 6935 (1993)
- [173] C. E. Miller, H. S. Johnston, *J. Phys. Chem.* **97**, 9924–9933 (1993)
- [174] M. Brouard, S. Duxon, P. A. Enriquez, J. P. Simons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **89**, 1435 (1993)
- [175] Sun Jong Baek, Chan Ryang Park, Hong Lae Kim, *J. Photochem. Photobiol. A* **104**, 13–18 (1997)
- [176] P. Felder, X. Yang, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 221 (1993)
- [177] P.-S. Yeh, G.-H. Leu, Y.-P. Lee, I.-C. Chen, *J. Chem. Phys.* **103**, 4879 (1995)
- [178] G.-H. Leu, C.-W. Hwang, I.-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 481–486 (1996)
- [179] T. L. Myers, N. R. Forde, B. Hu, D. C. Kitchen, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.* **107**, 5361 (1997)
- [180] Q. Li, R. T. Carter, J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.* **334**, 39–46 (2001)
- [181] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1973)
- [182] F. Biaueme, *J. Photochem. Photobiol. A* **2**, 139–149 (1973)
- [183] H. I. Schiff, *Can. J. Chem.* **52**, 1536 (1974)
- [184] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford (1991)

- [185] P. J. Crutzen, C. Brühl, *J. Phys. Chem. A* (2000)
- [186] H. S. Johnston, S.-G. Chang, G. Whitten, *J. Phys. Chem.* **78**, 1 (1974)
- [187] D. J. Donaldson, G. J. Frost, K. H. Rosenlof, A. F. Tuck, V. Vaida, *Geophysical Research Letters* **24**, 2651 (1997)
- [188] D. J. Donaldson, J. J. Orlando, S. Amann, G. S. Tyndall, R. J. Roos, B. R. Henry, V. Vaida, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5171–5174 (1998)
- [189] K. R. Lange, N. P. Wells, K. S. Plegge, J. A. Phillips, *J. Phys. Chem. A* (2001)
- [190] F. F. Crim, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 397–428 (1993)
- [191] A. Sinha, R. L. Vander Wal, L. J. Butler, F. F. Crim, *J. Phys. Chem.* **91**, 4645 (1987)
- [192] M. D. Likar, J. E. Baggott, A. Sinha, T. M. Ticich, R. L. Vander Wal, F. F. Crim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **84**, 1483–1497 (1988)
- [193] A. Sinha, R. L. Vander Wal, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **91**, 2929 (1989)
- [194] D. Bingemann, M. P. Gorman, A. M. King, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.* **107**, 661 (1997)
- [195] P. R. Fleming, M. Li, T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **94**, 2425–2437 (1991)
- [196] S. C. Schmidt, A. Goldman, F. S. Bonomo, D. G. Murcray, R. C. Amme, *Appl. Opt.* **13**, 1202 (1974)
- [197] Y. Y. Bai, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **92**, 7479 (1990)
- [198] K. Kleinermanns, H. Kuge, J. Wolfrum A. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **79**, 3162 (1983)
- [199] G.-H. Leu, I.-C. Chen, *J. Chem. Phys.* **107**, 7223 (1997)
- [200] R. D. Kenner, F. Rohrer, Th. Papenbrock, F. Stuhl, *J. Phys. Chem.* **90**, 1294–1299 (1986)
- [201] R. Jost, J. Nygard, A. Pasinski, A. Delon, *J. Chem. Phys.* **105**, 1287 (1996)
- [202] M. Oppel, *Quantenchemische und quantendynamische Rechnungen zur Schwingungsanregung und Photodissoziation von HNO₃ durch ultrakurze Laserpulse*, Dissertation - Freie Universität Berlin. Berlin (1998)
- [203] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Chem. Phys.* **232** (1998)
- [204] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Chem. Phys.* **250** (1999)
- [205] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999)
- [206] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Phys. Rev. A* **60**, 3663 (1999)
- [207] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Appl. Phys. B* **71** (2000)
- [208] M. Oppel, G. K. Paramonov, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 243–254 (2001)
- [209] Frank Noack, *Persönliche Mitteilung*.
- [210] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2**, 97–199 (1962)

- [211] G. Stark, J. W. Brault, M. C. Abrams, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 3 (1994)
- [212] M. A. A. Clyne, S. Down, page 2531 (1973)
- [213] W. L. Dimpfl, J. L. Kinsey, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **21**, 233–241 (1979)
- [214] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **7**, 331–347 (1975)
- [215] H.-W. Jochims, W. Denzer, H. Baumgärtel, O. Löscking, H. Willner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 573 (1992)
- [216] M. Oppel, J. Full, J. Manz, *Unveröffentlichte Ergebnisse.*
- [217] A. Delon, R. Jost, M. Lombardi, *J. Chem. Phys.* **95**, 5701 (1991)
- [218] *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.* **1** (1985)
- [219] G. P. Bryant, Y. Jiang, M. Martin, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **101**, 7199 (1994)
- [220] V. H. Dibeler, J. A. Walker, S. K. Liston, *J. Res. Nat. Bur. Stand., Sect. A* **71**, 371 (1967)
- [221] R. Fan, L. D. Ziegler, *J. of Raman Spectroscopy* **25**, 497–506 (1994)
- [222] B. R. Johnson, C. Kittrell, P. B. Kelly, J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem. A* **100**, 7743–7764 (1996)
- [223] L. D. Ziegler, R. Fan, A. E. Desrosiers, N. F. Scherer, *J. Chem. Phys.* **100**, 1823–1839 (1994)
- [224] J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti, C. C. Hayden, *J. Chem. Phys.* **111**, 1 (1999)
- [225] R. B. López-Martens, T. W. Schmidt, and G. Roberts, *J. Chem. Phys.* **111**, 7183 (1999)
- [226] S. I. Ionov, G. A. Brucker, C. Jaques, Y. Chen, C. Wittig, *J. Chem. Phys.* **99**, 3420 (1993)

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist auf dem Gebiet der Femtosekundenspektroskopie angesiedelt. Mit Hilfe ultrakurzer Laserpulse und geeigneter Pump-Tast-Schemata wurde die Reaktionsdynamik der chemischen Modellsysteme Butadien, Methylnitrit und Salpetersäure nach elektronischer Anregung in Echtzeit untersucht.

Die strahlungslose Relaxationsdynamik im 1^1B_u -Zustand von *trans*-Butadien (C_4H_6) wird durch eine konische Durchschneidung bestimmt. Zur Überprüfung quantendynamischer Vorhersagen wurde die Lebensdauer des 1^1B_u -Zustands nach Anregung bei 204 nm zeitaufgelöst vermessen. Es ergab sich eine Zeitkonstante von 37 ± 10 fs, die mit der Theorie in Einklang steht. Nach der Depopulation durch die erste konische Durchschneidung wird der 2^1A_g -Zustand erreicht, der eine Lebensdauer von 17 ± 10 fs aufweist. Über eine zweite konische Durchschneidung des 2^1A_g mit dem Grundzustand 1^1A_g erfolgt die weitere strahlungslose Relaxation mit einer Zeitkonstanten von 56 ± 10 fs.

Die experimentellen und theoretischen Befunde zum Dissoziationsmechanismus von Methylnitrit (CH_3ONO) im S_1 -Zustand ermöglichten bisher keine eindeutige Aussage, ob eine Schwingungsprädissoziation vorliegt oder nicht. Nach Anregung von Methylnitrit in das vibronische Niveau ($S_1, v'_3 = 1$) bei 351 nm erfolgt die Bildung von NO in den Vibrationszuständen $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ über mehrere Kanäle. Die zeitaufgelöste Untersuchung ergab, daß die Dissoziation in den Kanälen $v''_{NO} = 2, 3$ mit einer Zeitkonstanten von 9 ± 15 fs und in den Kanälen $v''_{NO} = 0, 1$ mit einer Zeitkonstanten von 30 ± 5 fs abläuft. Aufgrund dieser Befunde wird den Kanälen $v''_{NO} = 2, 3$ ein direkter und den Kanälen $v''_{NO} = 0, 1$ ein indirekter (prädissoziativer) Dissoziationsmechanismus zugeordnet.

Salpetersäure ist ein hervorragendes Modellsystem für das Studium unimolekularer, photochemischer Reaktionen in Echtzeit-Experimenten und mit quantenchemischen und quantendynamischen Berechnungsmethoden. Die Dissoziationsdynamik von Salpetersäure ($HONO_2$) nach Anregung bei 200 nm in den S_3 -Zustand und die Entstehung der Produkte OH und des NO_2^* wurden zeitaufgelöst verfolgt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Photodissoziation von HNO_3 in zwei aufeinander folgenden Schritten verläuft. Im ersten Schritt werden die Produkte OH und das intern hoch angeregte NO_2^* mit einer charakteristischen Zeitkonstanten von 95 ± 20 fs gebildet. Im zweiten Schritt durchläuft NO_2^* eine sekundäre Dissoziation in die Produkte NO und O mit einer Zeitkonstanten von 2.3 ± 0.1 ps.

Abstract

This work is related to the field of femtosecond spectroscopy. Utilizing ultrashort laser pulses and appropriate pump-probe schemes, the reaction dynamics after electronic excitation of chemical model systems, namely butadiene, methyl nitrite, and nitric acid, was investigated in real time.

The radiationless relaxation of *trans*-butadiene excited to the 1^1B_u electronic state is determined by a conical intersection. The life time of the 1^1B_u state was measured in real time upon excitation at 204 nm to verify theoretical quantum dynamical predictions. A time constant of 37 ± 10 fs was obtained which agrees with the theoretical prediction. After passing the first conical intersection, the 2^1A_g electronic state is populated with a time constant of 17 ± 10 fs. This state is depleted into the ground electronic state 1^1A_g via a second conical intersection with a time constant of 56 ± 10 fs.

Earlier experimental and theoretical studies of the dissociation mechanism of methyl nitrite in its S_1 electronic state do not allow an unambiguous prediction whether the dissociation occurs by vibrational predissociation. After excitation of methyl nitrite to the vibronic state ($S_1, v'_3 = 1$) at 351 nm, NO is formed along several pathways leading to the vibrational states $v''_{NO} = 0, 1, 2, 3$ of NO. The performed time resolved measurements revealed that the pathways leading to $v''_{NO} = 2, 3$ have a time constant of 9 ± 15 fs and the pathways leading to $v''_{NO} = 0, 1$ have a time constant of 30 ± 5 fs. According to these findings the dissociation channels $v''_{NO} = 2, 3$ were assigned to a direct and the channels $v''_{NO} = 0, 1$ to an indirect (predissociative) dissociation mechanism.

Nitric acid is well suited for real-time experiments and quantum chemical and quantum dynamical investigations of unimolecular photochemical reactions. The dissociation dynamics of nitric acid (HONO_2) upon excitation at 200 nm in the S_3 electronic state and the formation of OH and NO_2^* were observed in real time. The photodissociation of HONO_2 comprises two consecutive steps. First, the products OH and the internally highly excited NO_2^* are formed with a characteristic time constant of 95 ± 20 fs. Next, NO_2^* undergoes a secondary dissociation in NO and O with a time constant of 2.3 ± 0.1 ps.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Michael Gutmann betreut worden.

Köln, den 25. Februar 2002

(Frank Assenmacher)

Teilpublikationen:

Frank Assenmacher, Michael Gutmann, Georg Hohlneicher, Volker Stert und Wolfgang Radloff; Physical Chemistry Chemical Physics, Bd. 3, Ausgabe 15, pp. 2981 (2001)

Frank Assenmacher, Michael Gutmann, Frank Noack, Volker Stert und Wolfgang Radloff; Applied Physics B, Bd. 71, pp. 385-390 (2000)