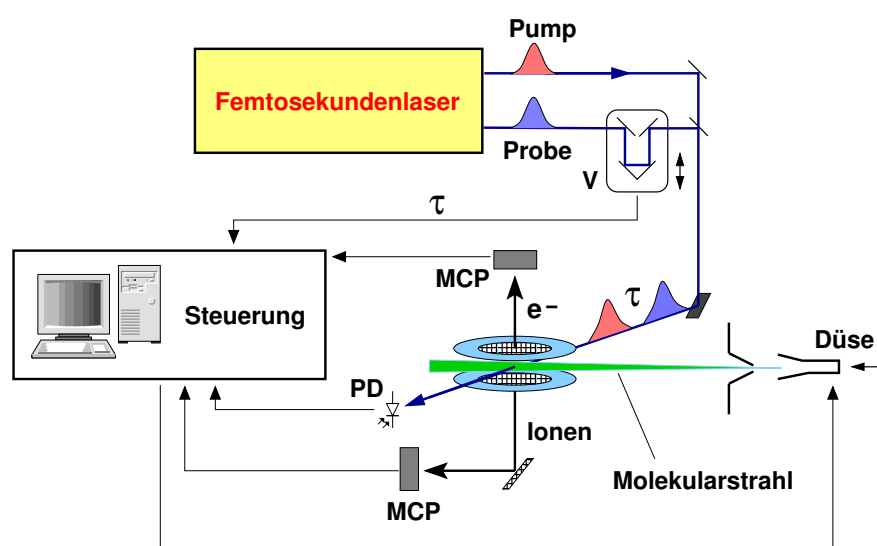


# Kapitel 2

## Experimentelle Grundlagen und Instrumentierung

Abbildung 2.1 zeigt einführend das prinzipielle Schema des in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbaus. Ein Femtosekundenlaser stellt Pump- und Probe-Impulse zur Verfügung, die zueinander zeitlich verzögert mit einem Molekularstrahl in Wechselwirkung treten. Die dabei entstehenden Photoionen und gegebenenfalls auch Elektronen werden ihrer Flugzeit entsprechend mit Mikrokanalplatten (Micro-Channel-Plates, MCP) detektiert. In Verbindung mit der Verzögerungszeit  $\tau$  lassen sich so zeitabhängige Flugzeitmassen- und Photoelektronenspektren bestimmen.

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen erläutert,



**Abbildung 2.1:** Überblick über das Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment. „V“: Verzögerungseinheit; „PD“: Photodiode; „MCP“: Micro-Channel-Plate.

die mit der Femtosekundenspektroskopie im Zusammenhang stehen. Es folgt ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Techniken. An gegebener Stelle werden Apparatur und Lasersysteme vorgestellt, welche zum Einsatz kamen.

## 2.1 Grundlagen zur Femtosekundenspektroskopie

### 2.1.1 Photoinduzierte Prozesse in Molekülen

Die für diese Arbeit interessanten Relaxationsprozesse sind nichtstrahlender Natur und vollziehen sich in der Gasphase unter isolierten Bedingungen. Oft liegen vibronische Kopplungen innerhalb des molekularen Systems zugrunde. Ein Beispiel hierfür ist die *nichtadiabatische interne Konversion*, d.h. der Transfer von elektronischer in vibratorische Energie. Sie ist eine Erscheinung außerhalb des Geltungsbereichs der Born-Oppenheimer-Näherung, deren Aussagen im folgenden kurz umrissen werden. Je nach Stärke der Kopplung können bei der internen Konversion zwei theoretische Konzepte unterschieden werden, die weiter unten im Abschnitt „Nichtstrahlende Relaxationsprozesse“ beschrieben sind. Auch der verwandte Prozess der Schwingungsenergieumverteilung wird angesprochen. Photochemische Reaktionen sind von besonderem Interesse.

#### Born-Oppenheimer-Näherung und kohärente Anregung

Ein molekulares System mit Kernkoordinaten  $\vec{Q}$  und Elektronenkoordinaten  $\vec{q}$  kann mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung

$$i\hbar\partial_t\Psi = \underbrace{\left[\hat{T}_n(\vec{Q}) + \hat{H}_e(\vec{q}; \vec{Q})\right]}_{\hat{H}(\vec{Q}, \vec{q})} \Psi \quad (2.1)$$

beschrieben werden, wobei  $\Psi$  die Zustandswellenfunktion und  $\hat{H}$  der molekulare Hamiltonoperator ist, welcher sich aus den Operatoren der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_n$  sowie dem elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_e$  zusammensetzt [SOs89]. Für jeden Wert von  $\vec{Q}$  lässt sich ein vollständiger Satz adiabatischer Wellenfunktionen  $\Phi_i$  ermitteln, die Eigenfunktionen von  $\hat{H}_e$  mit den Eigenwerten  $V_i$  sind. Sie können zur Entwicklung der Gesamtwellenfunktion in Gleichung 2.1 verwendet werden:

$$\Psi(\vec{Q}, \vec{q}) = \sum_i \chi_i(\vec{Q})\Phi_i(\vec{q}; \vec{Q}) \quad (2.2)$$

In dieser noch exakten *Born-Darstellung* agieren die Kernwellenfunktionen  $\chi_i$  als Entwicklungskoeffizienten. Wird Gleichung 2.2 in die Schrödingergleichung 2.1 eingesetzt,

so ergibt sich ein Satz gekoppelter Gleichungen [KDC84, WCe04]:

$$\left[\hat{T}_n + V_j\right] \chi_j - \sum_i \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i = i\hbar \partial_t \chi_j \quad (2.3)$$

mit den vibronischen Kopplungsmatrixelementen:

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \delta_{ji} \hat{T}_n - \langle \Phi_j | \hat{T}_n | \Phi_i \rangle \quad . \quad (2.4)$$

Die Vernachlässigung der Kopplungsterme 2.4 führt zur *adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung* [BOp27], in der die Gesamtwellenfunktion als einfaches Produkt einer elektronischen Wellenfunktion  $\Phi$  und einer Kernwellenfunktion  $\chi$  geschrieben werden kann. Die Näherung ist physikalisch in der stark unterschiedlichen Masse von Elektronen und Kernen begründet und besagt, dass sich die elektronischen Funktionen  $\Phi(\vec{q}; \vec{Q})$  nur schwach mit den Kernkoordinaten ändern bzw.  $\vec{Q}$  und  $\vec{q}$  quasi entkoppelt sind. Diese Bedingung ist nicht erfüllt, wenn zwei elektronische Zustände energetisch nahe beieinander liegen. In diesem Fall können nichtadiabatische Phänomene auftreten [Yar96]. Beispiele hierfür sind die erwähnte interne Konversion oder die Herzberg-Teller-Kopplung (siehe Kapitel 3.1.1 zur Photophysik des Pyrrols).

Die optische Anregung des molekularen Systems mit kurzen Laserimpulsen lässt sich im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie [Sch93] behandeln. In semiklassischer Dipol-Näherung wird hier zum molekularen Hamiltonoperator aus Gleichung 2.1 ein Störungsterm

$$\hat{H}' = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}(t) \cos \omega t \quad (2.5)$$

addiert, der den Dipoloperator  $\hat{\vec{\mu}}$  sowie ein elektrisches Feld mit der Frequenz  $\omega$  und der zeitabhängigen Amplitude  $E(t)$  umfasst. Für einen Übergang vom untersten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands (Index 1) in einen gebundenen angeregten Zustand (Index 2) kann die störungstheoretische Wellenfunktion in Born-Oppenheimer-Näherung in folgender Weise geschrieben werden:

$$\Psi(\vec{Q}, \vec{q}, t) = \chi_1(\vec{Q}) \Phi_1 + \chi_2(\vec{Q}, t) \Phi_2 \quad . \quad (2.6)$$

Dies entspricht Gleichung 2.2 in abgebrochener Form, wobei die Zustände 1 und 2 nicht vibronisch, jedoch über den Störoperator  $\hat{H}'$  gekoppelt sind.  $\chi_2$  stellt ein *Schwingungswellenpaket* im angeregten Zustand dar, welches sich durch entsprechende zeitunabhängige Schwingungseigenfunktionen  $\eta_{2l}$  mit der Eigenfrequenz  $\omega_{2l}$  und zeitabhängigen Koeffizienten  $a_{2l}(t)$  ausdrücken lässt:

$$\chi_2(\vec{Q}, t) = \sum_l a_{2l}(t) \eta_{2l}(\vec{Q}) e^{-i\omega_{2l}t} \quad . \quad (2.7)$$

Im Rahmen der Störungstheorie (erster Ordnung) [Sch93] können die Koeffizienten einzeln bestimmt werden, und es resultiert für das Wellenpaket:

$$\chi_2(\vec{Q}, t) = -\frac{i}{\hbar} \underbrace{\langle \Phi_2 | \hat{\mu}^e | \Phi_1 \rangle}_A \sum_l \underbrace{\langle \eta_{2l} | \eta_{00} \rangle}_B \eta_{2l}(\vec{Q}) \cdot e^{-i\omega_{2l}t} \times \underbrace{\int_0^t dt' E(t') \cos \omega t' e^{-i(\omega_{2l} - \omega_{10})t'}}_C . \quad (2.8)$$

Das mit  $A$  markierte Integral enthält den Elektronenanteil  $\hat{\mu}^e$  des Dipoloperators und führt zum elektronischen Übergangsmoment, aus dem sich unter anderem Auswahlregeln für elektronische Übergänge ableiten lassen [Hol96]. Das Integral  $B$  steht im direkten Zusammenhang mit dem Franck-Condon-Faktor und damit der Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in den jeweiligen vibronischen Zustand  $l$ . Für die Femtosekundenspektroskopie ist vor allem das Integral  $C$  von Bedeutung, denn es beschreibt, wie viele stationäre Zustände  $\eta_{2l}$  kohärent durch einen Laserimpuls angeregt werden können. Entscheidend hierfür ist die Gestalt und zeitliche Breite der Amplitudenfunktion  $E(t)$  sowie die energetische Dichte der Zustände. Je kürzer der Impuls und/oder je größer die Zustandsdichte, desto mehr Eigenfunktionen sind in Gleichung 2.8 beteiligt. Ein Impuls mit einer Länge von 150 fs besitzt eine spektrale Bandbreite von ca. 100  $\text{cm}^{-1}$ , innerhalb der Übergänge stattfinden können.

Das kohärente Wellenpaket kann auf der angeregten Zustandfläche gemäß Gleichung 2.8 im Prinzip ewig propagieren. Speziell in größeren Molekülen ist seine Lebensdauer jedoch stark eingeschränkt, denn es existieren energetische und phasengerichtete Relaxationsmechanismen, die bislang noch nicht berücksichtigt wurden.

## Nichtradiative Relaxationsprozesse

### *Schwache vibronische Kopplung und interne Schwingungsenergieumverteilung*

Ein erstes Modell für den strahlungslosen Zerfalls durch interne Konversion zwischen zwei elektronischen Zuständen entwickelten Bixon und Jortner [BJo68] für den Fall nicht zu großer Kopplungsmatrixelemente  $\Lambda_{ji}$  (Gl. 2.4). Als wesentliches Ergebnis erhielten sie, dass die Rate  $k_{lm}$  für den Übergang vom vibronischen Niveau  $l$  eines Zustands 2 in eines der Niveaus  $m$  eines Zustands 3 durch eine Formel entsprechend *Fermis Goldener Regel* [HWo94] gegeben ist:

$$k_{lm} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \eta_{3m} \Phi_3 | \hat{H} | \eta_{2l} \Phi_2 \rangle \right|^2 \rho_m = \frac{2\pi}{\hbar} v_{lm}^2 \rho \quad , \quad (2.9)$$

wobei  $v_{lm}$  die Kopplungsstärke zwischen beiden Niveaus und  $\rho_m$  die Niveaudichte im Zustand 2 angibt. Beide Größen werden für einen bestimmten Bereich von  $m$

als konstant angenommen.  $v_{lm} = v_l$  hängt direkt mit dem Kopplungsmatrixelement  $\hat{A}_{32}$  zusammen und kann mit Hilfe weiterer Näherungen in elektronische Anteile sowie Franck-Condon-Überlappintegrale harmonischer Wellenfunktionen aufgegliedert werden. In diesem Ansatz vermitteln so genannte *Promoting-Moden*, deren Schwingungsquantenzahl während der Konversion um  $\pm 1$  geändert wird, die Kopplung zwischen den Zuständen 2 und 3. Der Übergang von einem höheren zu einem tieferen Zustand ist aufgrund des Dichte-Terms in Gleichung 2.9 in der Regel irreversibel. Ist der energetische Abstand zwischen den Zuständen zu groß, so werden die Überlappintegrale und damit die Rate verschwindend klein (Energy-Gap-Law). In einem solchen Fall findet während der Konversion eine vermehrte Anregung hochfrequenter *Akzeptor-Moden* statt, die starke strukturelle Änderungen mit sich bringen [EJo70].

Experimentell beobachtete Zeitkonstanten interner Konversionsprozesse der oben beschriebenen Art liegen etwa im Bereich von 100 fs bis hin zu 10 ps [KMi95]. Mit dem gleichen Formalismus unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung lassen sich auch die Übergänge von Singulett- zu Triplett-Zuständen (Intersystem-Crossing, ISC) behandeln, die wesentlich länger (10 ps bis 1  $\mu$ s) dauern können.

Neben möglichen internen Konversionen existiert in einem Molekül unter stoßfreien Bedingungen immer auch die interne Schwingungsenergieumverteilung (Intramolecular-Vibrational-Energy-Redistribution, IVR). Ihre Zeitskala erstreckt sich vom Piko- bis in den Nanosekundenbereich. In einem intuitiven Bild kann der IVR-Prozess mit dem klassischen Fall gekoppelter Oszillatoren verglichen werden, zwischen denen ein steter Energieaustausch stattfindet [FZe84]. Die Kopplung unterschiedlicher Schwingungsmoden ist zumeist anharmonischer Natur und kann in erster Näherung wie die interne Konversion durch eine Zeitkonstante gemäß Gleichung 2.9 mit identischen Zuständen 2 und 3 charakterisiert werden. Modernere Modelle sind in Übersichtartikeln von Gruebele *et al.* [GBi98, Gru03] beschrieben. Felker und Zewail [FZe85] unterscheiden zwischen restriktiven und dissipativen Schwingungsumverteilungen. Im ersten Fall koppeln nur einige wenige Moden mit einem primär angeregten vibratorischen bzw. vibronischen Zustand, und es können Quantenschwebungen auftreten [FZe84]. Im zweiten Fall sind sehr viele Moden involviert, und der anfängliche Quantenzustand zerfällt relativ schnell durch Dephasierung. Daneben spielen auch nichtkohärente dynamische Prozesse [Zew85] eine Rolle. Allen IVR-Prozessen ist gemein, dass sich die Population einzelner Schwingungsmoden zeitlich ändert. Entspricht der anfängliche Quantenzustand einem Wellenpaket wie in Gleichung 2.8, so ist für größere Moleküle mit einem raschen „Zerfließen“ desselben zu rechnen.

### *Konische Durchschneidungen*

Als ein weiteres Konzept zur Beschreibung interner Konversionsprozesse in Molekülen

hat sich das der *konischen Durchschneidungen* etabliert [Yar96, DSt97, WCe04]. Als solche werden Regionen auf Potentialhyperflächen bezeichnet, in denen eine exakte Entartung zweier adiabatischer elektronischer Zustände vorliegt. Ein vibratorisches Wellenpaket auf der höherenergetischen Fläche wird, sobald es in die unmittelbare Umgebung der Durchschneidung gelangt, zu großen Anteilen auf der unteren Fläche weiterpropagieren. Man spricht daher auch von einem *photochemischen Trichter*.

In einer quantitativen Betrachtung des Problems der Entartung kann zunächst davon ausgegangen werden, dass mit  $\tilde{\Phi}_1$  und  $\tilde{\Phi}_2$  zwei Näherungslösungen des elektronischen Hamiltonoperators  $\hat{H}_e(\vec{q}; \vec{Q})$  gegeben sind, durch deren Linearkombination eine bessere Lösung erhalten werden kann. Über eine säkulare Eigenwertgleichung [KMi95] resultiert für die entsprechenden Zustandsenergien:

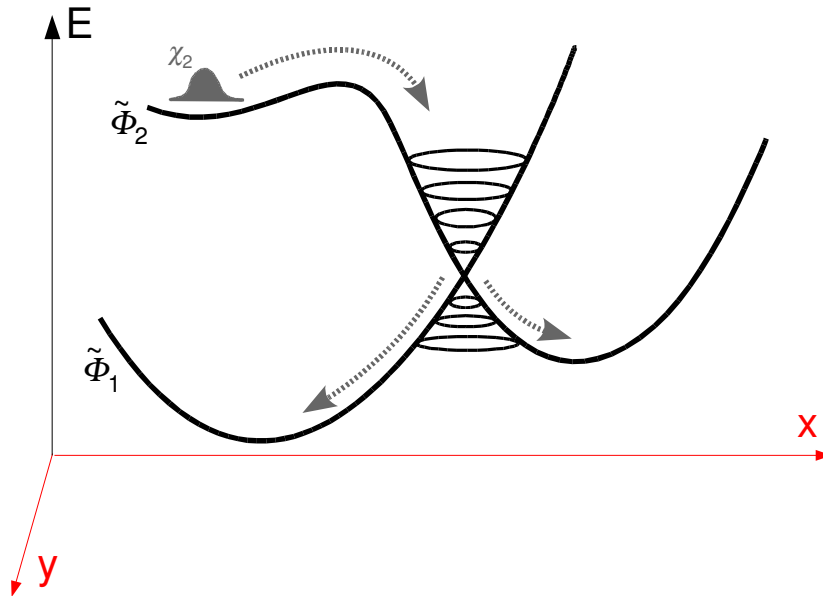
$$V_{1,2} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22} \pm [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2}) \quad , \quad (2.10)$$

$$\text{mit } H_{ij} = \langle \tilde{\Phi}_i | \hat{H}_e(\vec{q}; \vec{Q}) | \tilde{\Phi}_j \rangle \quad . \quad (2.11)$$

Entartete Lösungen ( $V_1 = V_2$ ) existieren, falls  $H_{11} = H_{22}$  und  $H_{12} = 0$  gilt. Besitzen die beiden elektronischen Zustände unterschiedliche Symmetrie, so sind diese Bedingungen für alle denkbaren Moleküle im Prinzip erfüllbar. Man spricht dann von einer *symmetrie-erlaubten* Durchschneidung. Für Zustände gleicher Symmetrie konnten von Neumann und Wigner [NWi29] zeigen, dass die exakte Entartung möglich ist, wenn mindestens zwei unabhängige Kernkoordinaten existieren. Für zweiatomige Moleküle existiert daher die *Nichtüberkreuzungsregel* bzw. *vermiedene Kreuzung*, während in einem System von  $N$  Atomen mit  $M = 3N - 3$  internen Koordinaten eine  $M - 2$ -dimensionale Hyperfläche resultiert, an der sich die beiden Zustandsflächen berühren.

Die Formung des photochemischen Trichter ist anhand einer symmetrie-erlaubten konischen Durchschneidung in Abbildung 2.2 demonstriert. Der Reaktionsweg, entlang dessen die Symmetrie erhalten bleibt und eine echte Durchschneidung auftritt, ist mit „ $x$ “ gekennzeichnet. Bei einer Auslenkung entlang der  $y$ -Koordinate wird die Symmetrie erniedrigt, so dass  $H_{12} \neq 0$  wird. Bei einer solchen Konfiguration koppeln die beiden Zustände, und es resultiert eine schwach vermiedene Kreuzung.

Die theoretische Beschreibung einer internen Konversion durch konische Durchschneidung ist nicht trivial und noch immer aktuelles Forschungsgebiet [BHS03, WCe04, VLM04, Koe04]. Für quantenchemische Rechnungen werden oft *diabatische* Zustandsfunktionen verwendet, welche keine Eigenfunktionen des Operators  $\hat{H}_e$  sind [DSt97]. Da der photochemische Trichter durch relativ wenige Freiheitsgrade charakterisierbar ist, lassen sich auch größere Moleküle behandeln. Die Zustandswechselwirkungen sind denkbar groß. Im Bereich der vermiedenen Kreuzung (Auslenkung entlang  $y$  in Abb. 2.2) ist die Wahrscheinlichkeit  $P$  für den Übergang von der oberen zur unteren adiabatischen Potentialfläche näherungsweise durch die Landau-Zener-Formel [Lan32, Zen32]



**Abbildung 2.2:** Konische Durchschneidung zweier Potentialflächen unterschiedlicher Symmetrie. Entlang der  $x$ -Koordinate bleibt die Symmetrie erhalten, entlang der  $y$ -Koordinate wird sie erniedrigt und es resultiert ein photochemischer Trichter. Ein Wellenpaket  $\chi_2$  passiert den Trichter mit hoher Wahrscheinlichkeit und verzweigt sich danach.

$$P = \exp[-\pi^2 \Delta E^2 / h\nu \Delta S] \quad (2.12)$$

gegeben, wobei  $\Delta E$  der Energiedifferenz zwischen den Zuständen,  $\Delta S$  die Differenz der Steigungen der Zustandsflächen und  $\nu$  die Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets in  $x$ -Richtung bezeichnen. Am Schnittpunkt gilt für den größten Teil des Wellenpakets:  $P \rightarrow 1$ . Entsprechende Übergänge vollziehen sich auf einer Zeitskala von ca. 10 fs. Danach können schnelle IVR-Prozesse einsetzen, die zu einer internen Kühlung der aktiven Moden führen und damit die Konversion irreversibel machen.

### *Photochemische Reaktionen*

Bislang lag der Schwerpunkt bei photophysikalischen Deaktivierungsprozessen, die mit Änderungen der Elektronenstruktur in Molekülen einhergehen. Im Zusammenhang mit der konischen Durchschneidung wurde allerdings bereits die Propagation von vibratorischen Wellenpaketen auf Zustandsflächen angedeutet. Mit einer solchen sind oft strukturelle photochemische Änderungen verbunden, denen auch ohne eine vor- oder nachgeschaltete interne Konversion eine wichtige Rolle bei der Deaktivierung angeregter Zustände zukommt.<sup>1</sup> Sie treten vor allem dann auf, wenn das globale Minimum des Grundzustands nicht mit dem des angeregten übereinstimmt.

<sup>1</sup>Als „Zustand“ ist hier in nicht ganz korrekter Weise ein bestimmter Bereich einer adiabatischen

Ein Extremfall dieser Situation ist die *Photodissoziation*, bei der das globale Minimum der repulsiven Zustandsfläche bei unendlich großen Kernabständen liegt. Potentielle Energie wird in kinetische Energie umgewandelt. Theoretisch kann dies durch eine Superposition von Kontinuumswellenfunktionen (Streuzuständen) beschrieben werden [Sch93]. Wird der repulsive Zustand nicht direkt sondern erst nach einer internen Konversion populiert, so spricht man von elektronischer *Prädissoziation* [Her66]. Schwingungsprädissoziation ist gegeben, wenn eine Barriere existiert, die durch Tunneln oder IVR-Prozesse zu überwinden ist.

Bei *Umlagerungsreaktionen* [KMi95] werden im Molekül Bindungen an einer Stelle lokal gebrochen, während an anderen Stellen neue geknüpft werden. Oftmals ist dabei die Bewegung ganzer Atomgruppen involviert. Unter Umständen sind nur geringe Torsionsauslenkungen am Prozess beteiligt. Wie bei der Schwingungsprädissoziation können auch Tunnel- und IVR-Prozesse eine Rolle spielen. Zu den Umlagerungen zählen eine Vielzahl von Isomerisierungsprozessen wie auch prototrope Tautomerisierungen, zu denen im weiteren Sinne auch die *Protonentransfer-* oder die *Wasserstofftransferreaktion* gehören. Sie sind ein Hauptgegenstand dieser Arbeit und werden später im Detail behandelt.

### 2.1.2 Detektion molekularer Dynamik in der Gasphase

Es existiert mittlerweile ein Vielzahl an Methoden, die es ermöglichen, schnelle molekulare Prozesse in Echtzeit zu verfolgen. Einen aktuellen Überblick geben die Referenzen [cr04] und [MHy04]. Interessant sind dabei auch neuere auf kurzen Röntgenimpulsen bzw. ultraschneller Elektronenbeugung basierende Entwicklungen [cp04]. In der vorliegenden Arbeit werden dagegen die Grundlagen zu optischen Pump-Probe-Experimenten mit Photoionen- bzw. Photoelektronennachweis erläutert. Wie in Kapitel 1 bereits beschrieben wurde, wird die molekulare Dynamik hier in indirekter Weise durch Übergangsdipolmoment-Projektion registriert. Das zu untersuchende System wird durch einen Pumpimpuls angeregt und zeitverzögert durch einen Probe-Impuls ionisiert. Entscheidend ist die Änderung der Ionisationsrate und/oder Photoelektronenenergie in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit.

Die ersten Femtosekunden-zeitaufgelösten Ionisationsexperimente gelangen Greene *et al.* an Benzol und Stilben [WGr83, GFa83]. Pionierarbeit leistete auch die Gruppe um Zewail (siehe z.B. [BHZ93] und [Zew00]). Von Radloff *et al.* [RFR95] stammen frühe Studien zu größeren molekularen Clustern (Benzol-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>). Die ersten ultrakurzzeitaufgelösten Photoelektronenspektren demonstrierten die Gruppen um Stolow [FVV95] und Hayden [CHa96]. Erwähnenswert sind auch Untersuchungen zu negativ

---

Zustandsfläche im Kernkonfigurationsraum zu sehen.



geladenen Molekülen und Clustern von Neumark *et al.* [GZN97, LZF99]. Ein wesentlicher Schritt war die Entwicklung der Femtosekunden-zeitaufgelösten Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Technik (Fs-PhotoElectron-PhotoIon-COincidence-Technique, FEICO) in der Gruppe von Radloff und Hertel (siehe z.B. [SRF97] und Kapitel 2.3.3). Für weitere geschichtliche Hintergründe zur Femtosekundenspektroskopie mit Photoelektronendetektion sei auf die Referenzen [Neu01, SBN04] und die darin zitierten Publikationen verwiesen.

Eine vereinfachte Beschreibung der Einphotonen-Pump-Probe-Ionisationsspektroskopie kann als Erweiterung der in Kapitel 2.1.1 hergeleiteten Gleichungen 2.5–2.8 erfolgen [SDo91, DSt97]. Der Störoperator aus Gleichung 2.5 umfasst nun außer dem Pumpfeld (Index „*pu*“) auch das Probefeld (Index „*pr*“):

$$\vec{H}' = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}_{pu}(t) \cos \omega_{pu} t - \hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{E}_{pr}(t) \cos \omega_{pr} t \quad . \quad (2.13)$$

Sind die Amplitudenfunktionen  $E(t)$  beispielsweise Gauß-förmig um ihr jeweiliges Impulsmaximum zu den Zeiten  $t_{pu}$  und  $t_{pr}$  verteilt, so hängt der gesamte Hamiltonoperator in Gleichung 2.1 nun von der Verzögerungszeit  $\tau = t_{pr} - t_{pu}$  ab. Die molekulare Wellenfunktion aus Gleichung 2.6 muss zur Erfassung des Ionisationsschritts um mindestens ein Ionisationskontinuum erweitert werden:

$$\Psi(\vec{Q}, \vec{q}, t) = \chi_1(\vec{Q})\Phi_1 + \chi_2(\vec{Q}, t)\Phi_2 + \int_0^{E_{\max}} dE_k \chi_{ion}(\vec{Q}, t, E_k)\Phi_{ion}^k \quad . \quad (2.14)$$

Das Pumpfeld koppelt den Grundzustand  $\Phi_1$  mit dem angeregten Zustand  $\Phi_2$ , und das verzögerte Probefeld bewirkt die Kopplung zwischen  $\Phi_2$  und dem Ionenzustand  $\Phi_{ion}^k$ .  $\chi_{ion}(\vec{Q}, t, E_k)$  bezeichnet die der Elektronenenergie  $E_k$  entsprechende nukleare Ionen-Wellenfunktion und  $E_{\max}$  die maximal mögliche Elektronenenergie. Letztere ergibt sich aus den Pump- und Probephotonenenergien sowie dem adiabatischen Ionisationspotential (IP) des molekularen Systems:  $E_{\max} = \hbar\omega_{pu} + \hbar\omega_{pr} - \text{IP}$ . Das gesamte Ionensignal  $I_{ion}$  in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit ist durch die integrierte Populationswahrscheinlichkeit des Ionisationskontinuum für  $t \rightarrow \infty$  gegeben:

$$\begin{aligned} I_{ion}(\tau) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^{E_{\max}} dE_k \left| \langle \Psi(\vec{Q}, \vec{q}, t) | \chi_{ion}(\vec{Q}, t, E_k)\Phi_{ion}^k \rangle \right|^2 \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^{E_{\max}} dE_k \int d\vec{Q} \left| \chi_{ion}(\vec{Q}, t, E_k) \right|^2 \quad . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Entsprechend erhält man für das zeitabhängige Elektronensignal  $P_{el}$ :

$$P_{el}(\tau, E_k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\vec{Q} \left| \chi_{ion}(\vec{Q}, t, E_k) \right|^2 \quad . \quad (2.16)$$

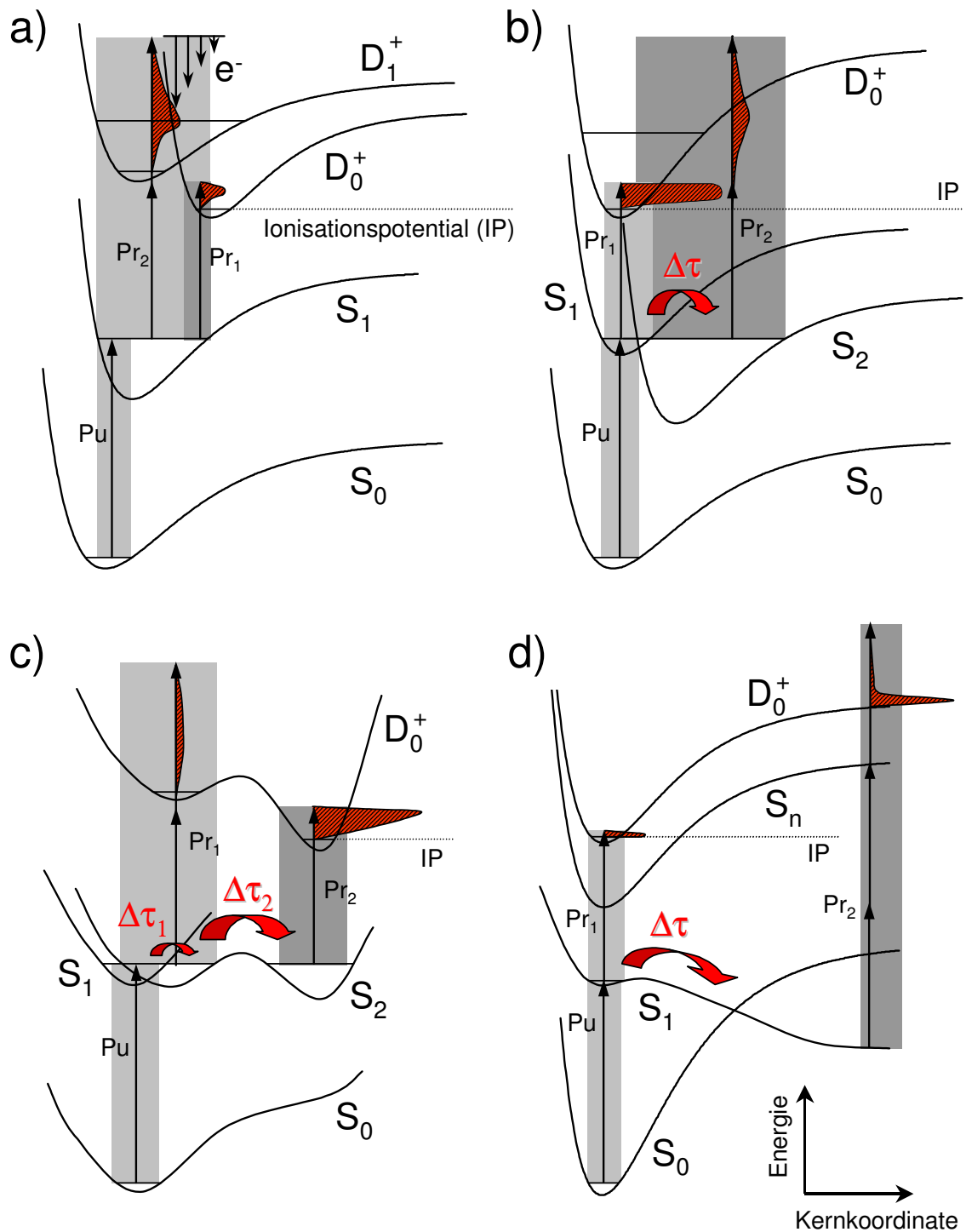
Das nukleare Wellenpaket  $\chi_{ion}$  des Ionenzustands kann ähnlich wie das des angeregten neutralen Zustands mittels zeitabhängiger Störungstheorie ermittelt werden (vgl.

Gl. 2.8). Damit ergibt sich für  $\tau > 0$ , dass das Gesamtsignal  $I_{ion}$  wie auch das spektrale Signal  $P_{el}$  von Franck-Condon-Überlappintegralen zwischen den Schwingungseigenfunktionen des angeregten Zustands und denen des Ionenzustands abhängt (entsprechend dem Integral  $B$  in Gl. 2.8). Sind diese aufgrund ähnlicher Geometrien näherungsweise identisch, so wird die Schwingungsenergie im Ion dieselbe wie im Zustand 2 sein, sofern die Energie der Probephotonen hierfür ausreicht (*Propensity-Regel*). Die elektronischen Auswahlregeln für die Ionisation (entsprechend dem Integral  $A$  in Gl. 2.8) sind aufgrund des freiwerdenden Elektrons nur wenig begrenzend.

Für eine genauere Analyse müssen Relaxationsprozesse im angeregten Zustand berücksichtigt werden, was u.a. zur Einführung weiterer Zustände  $\Phi_n$  in der Wellenfunktion 2.14 führt. Nichtadiabatische Kopplungsmatrixelemente (Gl. 2.4) sind zu bestimmen und unter Umständen ist es vonnöten, andere Ionisationskontinua, d.h. höhere Ionenzustände, mit einzubeziehen. Dies gilt vor allem dann, wenn angeregte Zustände mit unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen beteiligt sind, die gemäß dem Kopman'schen Theorem [SOs89] mit unterschiedlichen Kontinua korrelieren [BZS99, BZS01]. Des Weiteren sind oft mehr als ein Photon in den Probeprozess involviert, weshalb der Störoperator (Gl. 2.13) eine andere Gestalt annimmt. Grundsätzliche Aussagen wie die Propensity-Regel ändern sich dadurch jedoch nicht.

Im folgenden soll die Detektion molekularer Dynamik mittels zeitaufgelöster Ionisation an einigen für diese Arbeit relevanten Beispielen demonstriert werden. In Abbildung 2.3a induziert ein kurzer Pumpimpuls einen Übergang („Pu“) vom  $S_0(0-0)$ -Zustand zu einem vibronischen Niveau des  $S_1$ -Zustands. Die grau unterlegte Fläche kennzeichnet ungefähr den Bereich, in dem ein von Null verschiedener Franck-Condon-Faktor auftreten kann, weil in ihm die beteiligten Kernwellenfunktionen ungleich Null sind. Der angeregte Zustand zeigt keine Dynamik. Durch ein Probephoton kann er in den untersten Ionenzustand  $D_0^+$  überführt werden („Pr<sub>1</sub>“). Allerdings ist der Franck-Condon-Überlapp aufgrund der stark unterschiedlichen Geometrie von  $S_1$  und  $D_0^+$  nur relativ gering, weshalb das Photoionen- bzw. integrierte Photoelektronensignal klein ausfällt. Für den Zweiphotonen-Übergang in den angeregten Ionenzustand  $D_1$  hingegen existiert ein ausgeprägter Überlapp („Pr<sub>2</sub>“). Das schraffiert angedeutete Elektronenspektrum weist entsprechend der Propensity-Regel dort ein Maximum auf, wo die Schwingungsquantenzahlen  $v_1$  und  $v_2$  des  $S_1$ - und  $D_1$ -Zustands etwa gleich sind ( $\Delta v = v_2 - v_1 = 0$ ).

In Abbildung 2.3b ist die Bedingung eines guten Franck-Condon-Überlapps bereits für den Einphotonen-Übergang „Pr<sub>1</sub>“ vom  $S_1$ - zum  $D_0^+$ -Zustand gegeben. Das Elektronensignal ist, da die Probephotonenenergie nicht weit über dem ( $\Delta v = 0$ )-Bereich liegt, v.a. für kleine Elektronenenergien stark ausgeprägt. Allerdings existiert ein nichtadiabatischer Zerfallkanal, durch welchen der  $S_1$ -Zustand innerhalb der Zeit  $\Delta\tau$  ent- und der  $S_2$ -Zustand bevölkert wird. Dadurch ändert sich sowohl die Geometrie als auch die



**Abbildung 2.3:** Beispiele zur Detektion photoinduzierter Prozesse mittels optischer Pump-Probe-Ionisation. Die grau unterlegten Rechteck-Fächen geben die Franck-Condon-Region des jeweiligen Prozesses wieder. Die dunklen bzw. schraffierten Flächen symbolisieren mögliche Photoelektronenspektren (niedrige Elektronenenergien oben).

Schwingungsenergie im angeregten Zustand. Beides bewirkt, dass die Ein-Probephotonen-Ionisation innerhalb  $\Delta\tau$  zurückgeht und dafür die (im allgemeinen schwächere) Zwei-Probephotonen-Ionisation „Pr<sub>2</sub>“ zunimmt. Für längere Verzögerungszeiten  $\tau$  macht sich daher die interne Konversion  $S_1 \rightarrow S_2$  sowohl durch den Abfall des Gesamtsignals als auch durch eine Verbreiterung und Verschiebung im Elektronenspektrum bemerkbar. Ein ähnliches Verhalten ist auch für eine intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung möglich, bei der die mittlere Quantenzahl der anfänglich Franck-Condon-aktiven Mode stark verändert wird.

In Abbildung 2.3c weichen die Geometrie und Energie des  $S_2$ -Zustands nur geringfügig von der des primär angeregten  $S_1$ -Zustands ab. Vor und nach der internen Konversion besteht ein extrem schlechter Einphotonen-Franck-Condon-Überlapp mit dem  $D_0^+(0-0)$ -Zustand. Auch der Zweiphotonenprozess „Pr<sub>1</sub>“ ist schwach ausgeprägt und die interne Konversion ist im Pump-Probe-Signal nicht sichtbar. Für längere Verzögerungszeiten  $\Delta\tau_2$  findet nun eine Umlagerung im  $S_2$ -Zustand statt, die durch IVR- und/oder Tunnelprozesse induziert sein kann. Hierdurch verschiebt sich das vertikale Ionisationspotential und der Ein-Probephotonen-Übergang „Pr<sub>2</sub>“ wird möglich. Die Umlagerung kann gut anhand des Anstiegs der Pump-Probe-Signalintensität im Bereich niedriger Elektronenenergien abgelesen werden.

Abbildung 2.3d zeigt die produktspezifische Detektion einer molekularen Dissoziationsreaktion entlang einer repulsiven Zustandsfläche ( $S_1$ ). Auch sie beruht darauf, dass die Potentialflächen je nach Kernkonfiguration energetisch unterschiedliche Abstände voneinander aufweisen. Zudem steht die bei der Dissoziation freiwerdende kinetische Energie für die Ionisation durch den Probe-Impuls nicht mehr zur Verfügung. Der Einphotonenprozess „Pr<sub>1</sub>“ ist nur für kurze Zeit aktiv, da die angedeutete Barriere des  $S_1$ -Zustands schnell durchtunnelt werden kann. Die Besonderheit des Probeprozesses „Pr<sub>2</sub>“ besteht darin, dass es sich um eine resonante Mehrphotonenionisation handelt, bei welcher der hochangeregte  $S_n$ -Zustand (in seinem Dissoziationslimit) involviert ist. Aufgrund der Resonanzbedingung ist die Detektion spezifisch für einen bestimmten Bereich des Kernkonfigurationsraums, dessen Population zeitaufgelöst am Pump-Probe-Signal abgelesen werden kann. Im speziellen Fall liegt der Bereich jenseits der Dissoziationsschwelle, wo lokale Kernwellenfunktionen durch dicht liegende Streuzustände ersetzt sind. Franck-Condon-Faktoren spielen hier eine untergeordnete Rolle.

Die Beispiele zeigen, wie sehr eine mögliche Detektion molekularer Dynamik vom betrachteten System und den experimentellen Bedingungen z.B. in Form der Pump- und Probephotonenenergien abhängt. Entscheidend sind vor allem die Eigenschaften des Ionenzustands, die in der Analyse der Ionen- und Photoelektronentransienten berücksichtigt werden müssen. Abbildung 2.3 behandelt nicht den Fall einer Wellenpaketdynamik, wie sie beispielsweise von Zewail *et al.* am klassischen Fall des NaI studiert

wurde [Zew00]. In der vorliegenden Arbeit, die ausschließlich größere Moleküle zum Thema hat, wurden solche kohärenten Phänomene nur als schwache Erscheinung beobachtet und werden an gegebener Stelle diskutiert (Kapitel 4.2.2).

## 2.2 Ultrakurze Lichtimpulse

Zur Durchführung der im vorangehenden Abschnitt besprochenen Experimente mit Femtosekunden-Zeitauflösung werden entsprechende optische Impulse benötigt, deren grundlegende Eigenschaften in diesem Kapitel kurz erläutert werden. Es folgt eine Beschreibung der beiden verwendeten kommerziellen Lasersysteme, die unter den Bezeichnungen „Clark“ und „Multicolor“ geläufig sind. Bei allen in dieser Arbeit präsentierten Experimenten lagen die Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu}$  im Bereich von 240 bis 280 nm (Abb. 1.2). Als Probewellenlängen  $\lambda_{pr}$  kam zumeist die zweite Harmonische eines Ti:Saphir-Lasers bei ca. 400 nm zum Einsatz. Ausführliche Abhandlungen zu Femtosekundenimpulsen und der in diesem Zusammenhang wichtigen nichtlinearen Optik finden sich u.a. in den Referenzen [BCo90, DRu96, Rui98, Rei00] sowie den kürzlich am Max-Born-Institut erstellten Dissertationen [Rot00] und [Ste03].

### 2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Bei aktiven Lasermaterialien mit großer Verstärkungsbandbreite können in einem Resonator der Länge  $L$  viele longitudinale Moden mit den Frequenzen  $\omega_n = \omega_0 + n\Delta\omega$  simultan oszillieren, wobei  $\omega_0$  die Zentralfrequenz ist und  $\Delta\omega = 2\pi c/2L$  den Abstand zweier benachbarten Moden markiert. Die Gesamtfeldstärke  $E_g(t)$  kann dann in komplexer Notation als Fourierreihe ausgedrückt werden:

$$E_g(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} E_n \exp[i\omega_n t + \varphi_n] = \exp i\omega_0 t \sum_{-\infty}^{+\infty} E_n \exp[in\Delta\omega t + \varphi_n] \quad . \quad (2.17)$$

Dabei ist  $E_n$  die Amplitude und  $\varphi_n$  die zunächst statistisch fluktuierende Phase der  $n$ -ten Mode. Sobald eine zeitlich stabile Phasenbeziehung  $\varphi_n - \varphi_{n-1} = \text{const.}$  besteht, spricht man von *Modenkopplung*. Sie ist der grundlegende physikalische Prozess zur Erzeugung von Femtosekundenimpulsen [HWi84] und kann durch aktive sowie passive Methoden [KSi99, Dem99] erreicht werden. Setzt man Modenkopplung voraus und nimmt in erster Näherung an, dass das Verstärkungsprofil der Feldamplituden  $E_n$  des Lasers einer Gauß-Funktion mit der Breite  $\Delta\omega_0$  entspricht, so kann man sich anhand der Fourierreihe in Gleichung 2.17 leicht klarmachen, dass nun die Gesamtfeldstärke durch eine periodische Serie von Gauß-Impulsen gegeben ist. Ihr Abstand beträgt  $T = 2L/c$

und für die jeweilige zeitliche Breite  $\tau_0$  gilt:

$$\tau_0 \propto \frac{1}{\Delta\omega_0} \quad , \quad (2.18)$$

d.h. je größer die Bandbreite des Lasermediums ist, desto kürzere Impulse sind möglich. Ein einzelner Impuls  $E_e(t)$  der Serie kann in folgender Form geschrieben werden:

$$E_e(t) \propto \exp[-(t/\tau_0)^2 + i\omega_0 t] \quad . \quad (2.19)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem in Gleichung 2.5 eingesetzten Feld mit Gauß-förmiger Amplitudenfunktion. Reale Verstärkungsprofile liefern natürlich komplexere Impulsformen. Als Näherung reicht die Gauß-Funktion oder der ebenfalls oft verwendete Sekans hyperbolicus  $(\cosh(t/\tau_0))^{-1}$  jedoch in der Regel aus. Ein Lichtimpuls wie in Gleichung 2.19 heißt *fourierlimitiert*, denn seine instantane Frequenz ist zeitunabhängig. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so weist der Impuls einen „Chirp“ auf [Rui98].

Soll die Propagation von Lichtimpulsen in einem transparenten Medium berechnet werden, so ist die Maxwell'schen Wellengleichung unter Berücksichtigung der Polarisation  $\vec{P}$  des Mediums zu lösen [Gre91, DRu96]. Letztere ist allgemein gegeben durch

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \right) \quad , \quad (2.20)$$

wobei  $\chi^{(n)}$  die Suszeptibilitätstensoren  $(n+1)$ -ter Stufe sind. Wird nur  $n=1$  berücksichtigt, so ergibt sich für einen kurzen fourierlimitierten optischen Impuls während der Propagation sowohl eine zeitliche Verbreiterung als auch ein linearer Frequenzchirp [DRu96]. Beides hängt mit der *Gruppengeschwindigkeitsdispersion* (Group-Velocity-Dispersion, GVD)  $k''$  zusammen, die auf den dispersiven Eigenschaften des Mediums, d.h. die Abhängigkeit des Wellenvektors  $\vec{k}$  von der Frequenz  $\omega$  basiert:

$$k'' = (d^2k/d\omega^2)_{\omega_0} \quad . \quad (2.21)$$

Werden in Gleichung 2.20 auch die Suszeptibilitäten höherer Ordnung ( $n \geq 2$ ) berücksichtigt, so gelangt man in den Bereich der *nichtlinearen Optik*, der für ultrakurze Impulse mit hohen Intensitäten von eminenter Bedeutung ist [BCo90, DRu96]. Auf dem  $\chi^2$ -Term beruhen beispielsweise die optisch parametrischen Dreiwellenmischprozesse, die in Medien ohne Inversionssymmetrie auftreten können. Darunter versteht man die Erzeugung bzw. Verstärkung einer *Signalwelle* der Frequenz  $\omega_s$  und einer *Idlerwelle* der Frequenz  $\omega_i$  aus einer *Pumpwelle* der Frequenz  $\omega_p$  ( $\omega_p \geq \omega_s \geq \omega_i$ ). Für diese Arbeit ist vor allem die parametrische Verstärkung (Optical-Parametric-Amplification, OPA) von Bedeutung. Für sie gilt wie auch allgemein die Energie- und Impulserhaltung:

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad , \quad (2.22)$$

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad . \quad (2.23)$$

Gleichung 2.23 wird auch als Phasenanpassungsbedingung bezeichnet. Sie lässt sich trotz Dispersionseffekten in doppelbrechenden Kristallen unter Ausnutzung der Polarisation der Lichtwellen sowie des Kristall-Anstellwinkels  $\theta$  zwischen optischer Achse und Laserpolarisation erfüllen [PPB96]. Je nach relativer Polarisation existieren drei verschiedene Möglichkeiten der Phasenanpassung (Typ I, II, III). Darüber hinaus ist bei der Auswahl der Kristalle das Auseinanderlaufen von Pump- und Signal- bzw. Idlerwelle aufgrund des Group-Velocity-Mismatch (GVM) zu beachten. Wird der Prozess der parametrischen Wechselwirkung umgekehrt, so gelangt man zur Summenfrequenzerzeugung (Sum-Frequency-Mixing, SFM) bzw. im Spezialfall  $\omega_i = \omega_s$  zur Frequenzverdopplung (Second-Harmonic-Generation, SHG), wobei letztere in dieser Arbeit bei jedem Experiment zum Einsatz kam.

Der  $\chi^3$ -Term in Gleichung 2.20 tritt auch für zentrosymmetrische Medien auf und betrifft die Wechselwirkung von vier Photonen unter Beachtung der Erhaltungssätze. Ein Beispiel ist der *optische Kerr-Effekt*, für dessen Beschreibung der Brechungsindex  $n$  der betrachteten Substanz üblicherweise als Funktion der Intensität  $I(\vec{r}, t)$  des eingestrahnten Laserimpulses geschrieben wird [BCo90]:

$$n = n(I) = n_0 + n_2 I(\vec{r}, t) \quad . \quad (2.24)$$

Aus der räumlichen und zeitlichen Abhängigkeit der Intensität folgen die Prozesse der *Selbstfokussierung* (SF) sowie der *Selbstphasenmodulation* (SPM) [Rui98]. Erstere führt dazu, dass die Phasenfläche eines intensiven Laserimpulses im Kerr-Medium zur Strahlachse hin gekrümmt wird. Gleichzeitig werden durch die Zeitabhängigkeit des Brechungsindex neue spektrale Komponenten im Impuls erzeugt. Beides ist wichtig bei der Generierung ultrakurzer Lichtimpulse z.B. im Ti:Saphir-Laser.

## 2.2.2 Verwendete Lasersysteme

Sowohl beim Clark- als auch beim Multicolor-System werden die zunächst niederenergetischen Femtosekundenimpulse in Ti:Saphir-Oszillatoren erzeugt. Das Lasermaterial (mit  $\text{Ti}^{3+}$  dotiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zeichnet sich unter anderem durch ein breites Verstärkungsprofil von 670 bis 1070 nm aus, in dem die Anzahl longitudinaler Moden Werte bis zu  $10^5$  erreicht [SCB94, BKr00]. Die Modenkopplung erfolgt passiv und beruht auf dem oben erwähnten Kerr-Effekt (Kerr-Lens-Mode-Locking, [Her94]). Heutige kommerzielle Systeme erzeugen typischerweise Impulse mit einer Länge von 50 fs bei einigen 100 kW Ausgangsleistung und einer Repetitionsrate von 80 MHz.

Für Gasphasen-Experimente ist in der Regel eine Nachverstärkung der Impulse erforderlich. Bei beiden Lasersystemen kommt dabei das Prinzip der *Chirped-Pulse-Amplification* (CPA, [SMo85, BKr00]) zur Anwendung. Die Oszillatorimpulse werden durch

Gitter zeitlich auf ca. 10 ps gestreckt, durchlaufen einen regenerativen und /oder *Multipass*-Verstärker [Rui98], und werden anschließend wieder rekomprimiert. Da bis zur Messapparatur weitere optische Elemente mit positiver GVD durchlaufen werden, ist es dabei im letzten Schritt angebracht, die Impulse mit einem leichten negativen Prechirp zu versehen.

Um die für die Experimente gewünschten Pump- und Probewellenlängen zu erhalten, muß die Frequenz der ursprünglichen Impulse (Fundamentale) durch parametrische Prozesse in doppelbrechenden Kristallen konvertiert werden. Die Lasersysteme sind hierzu u.a. mit OPA-Einheiten ausgestattet, deren jeweilige Signalwellenlänge im nahen Infrarot-Bereich durchstimmbare ist (1180 – 1400 nm beim Clark- bzw. 1200 – 1550 nm beim Multicolor-System). Durch die nichtlineare Wechselwirkung mit der Fundamentalen wird sie ebenso wie die parallel entstehende Idlerwelle verstärkt und kann anschließend mittels „einfacher“ Summenfrequenzerzeugung und/oder Frequenzverdopplung noch weiter konvertiert werden. SHG und SFM können natürlich auch direkt mit den fundamentalen Impulsen durchgeführt werden, um beispielsweise deren dritte Harmonische (THG) zu erhalten. Als nichtlinearer Kristall kommt in allen hier beschriebenen Fällen Beta-Barium-Borat ( $\beta$ -Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BBO) zum Einsatz, da dieses Material über einen weiten Wellenlängenbereich (190 nm bis ca. 3  $\mu$ m) transparent ist und Phasenanpassung erlaubt.

## Das Clark-System

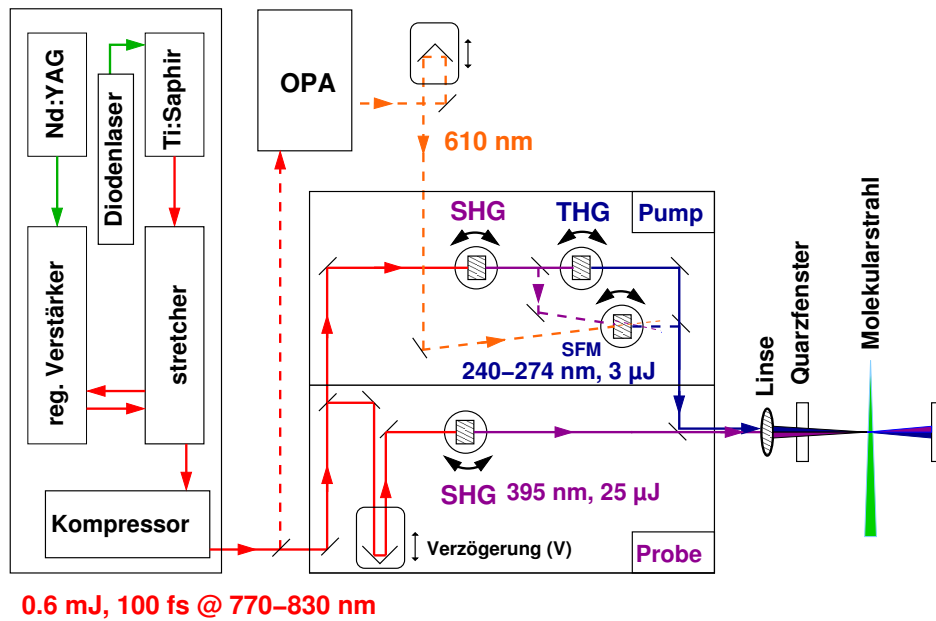
Abbildung 2.4 gibt einen Überblick über das Clark-Lasersystem (Clark MXR) und die hier verwendeten Frequenzkonversionstechniken. Der Ti:Saphir-Laser liefert Impulse mit einer Dauer von ca. 100 fs, die im Bereich von etwa 770 bis 830 nm durchstimmbare sind. In der Regel wurde eine Wellenlänge von 790 nm verwendet. Nach Durchlaufen eines regenerativen Verstärkers (Clark TRA-1000, Pump laser: Nd:YAG, ORC-1000) weisen die Impulse eine Energie von 600  $\mu$ J auf und die Repetitionsrate beträgt 1 kHz. Zur Kontrolle ihrer Eigenschaften steht ein kommerzieller FROG-Aufbau<sup>2</sup> (Clark FROG-1) zur Verfügung.

Für die meisten Experimente wurde als Pumpwellenlänge die dritte Harmonische der Fundamentalen bei 263 nm eingesetzt. Das Verfahren der Erzeugung als Kombination eines SHG- und eines SFM-Prozesses ist ausführlich in [RKN93] beschrieben. Dabei kommen zwei BBO-Kristalle (Typ I, 0.7 mm,  $\theta = 29.2^\circ$  und Typ II, 0.3 mm,  $\theta = 55.4^\circ$ ) zum Einsatz. Kürzere Wellenlängen bis hinab zu 240 nm werden durch Summenfrequenzerzeugung aus SHG- und 610 nm-Impulsen erhalten (gestrichelter Strahlengang in Abb. 2.4). Letztere entsprechen der frequenzverdoppelten Signalwelle des

---

<sup>2</sup>FROG: Frequency-Resolved-Optical-Gating [TDF97].





**Abbildung 2.4:** Überblick über das Clark-System einschließlich Einkopplung in die Molekularstrahlapparatur. Der gestrichelt gezeichnete Strahlengang entspricht Pumpwellenlängen  $< 250$  nm.

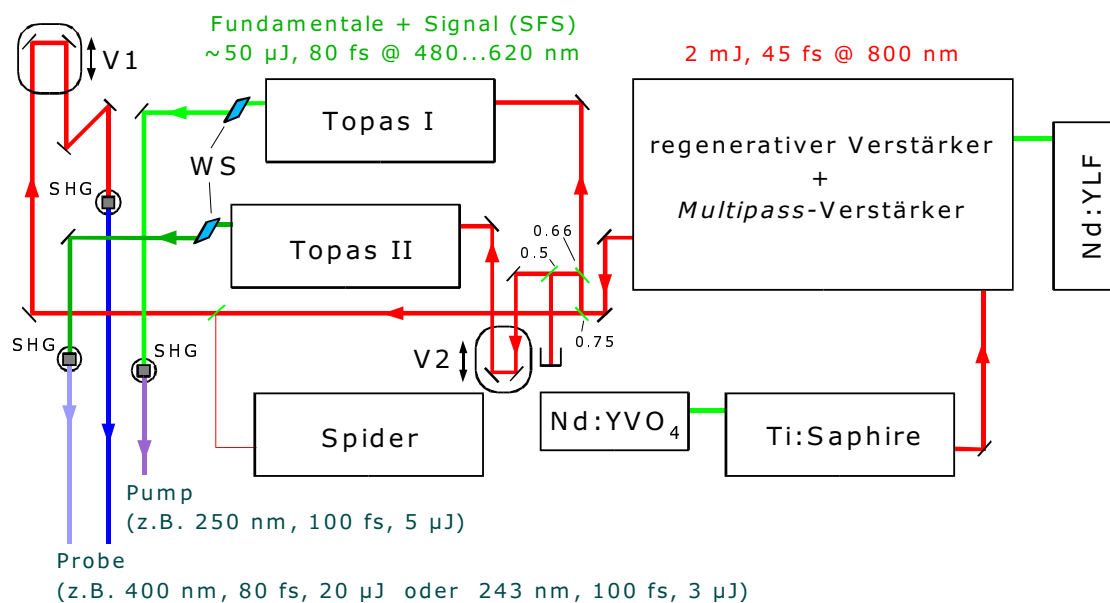
optisch parametrischen Verstärkers (Clark OPA I-GOR-SHG). Energie und Dauer der Pumpimpulse beliefen sich typischerweise auf  $3 \mu\text{J}$  und  $140$  fs.

Probewellenlänge war zumeist die zweite Harmonische der Fundamentalen bei  $395$  nm ( $\sim 25 \mu\text{J}$ ,  $130$  fs). In einigen Messungen (Kapitel 4.2.5) wurde auch die Fundamentale selbst mit einer Impulsenergie von  $\sim 150 \mu\text{J}$  verwendet. Die zeitliche Verzögerung wird am Clark-System mit einer älteren Translationseinheit der Firma Micro-Controle (ITL 09, max. Verzögerung:  $500$  ps, Auflösung:  $7$  fs) realisiert, die über eine IEEE-488-Schnittstelle angesteuert werden kann.

Wie in Abbildung 2.4 angedeutet, werden Pump- und Probe-Impulse über eine dünne Quarzglasscheibe (ca.  $0.5$  mm) in die Molekularstrahlapparatur (Kapitel 2.3.2) eingekoppelt. Die Fokussierung in die Wechselwirkungszone gelingt in der Regel mit einer Quarz- oder LiF-Linse ( $f = 30$  cm). Nicht gezeigt in der Abbildung sind lineare Verlaufsfilter, mit denen die Impulsenergien ohne Änderung der optischen Weglänge abgeschwächt werden können.

### Das Multicolor-System

Seit August 2002 wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Experimente am neu installierten Multicolor-System des Max-Born-Instituts durchgeführt. Abbildung 2.5 gibt einen schematischen Überblick. Das System basiert auf einem Ti:Saphir-Oszillator (Spectra



**Abbildung 2.5:** Überblick über das Multicolor-System. „V1(2)“: Newport-Verzögerungseinheiten; „WS“: Wellenlängenseparator.

Physics, Tsunami, Pumplaser: Nd:YVO<sub>4</sub>, Millennium), welcher bei 80 MHz Repetitionsrate und einigen 100 mW Ausgangsleistung 800 nm-Lichtimpulse mit einer Dauer von 40 fs liefert. Nach Durchlaufen des Verstärkersystems (Spectra Physics Spitfire, Pumplaser: Nd:YLF, Evolution-30) betragen die Impulsenergie, -dauer und -Wiederholrate 2 mJ, 45 fs und 1 kHz. Durch drei dielektrische Teilspiegel mit unterschiedlichen Reflexionen (0.75, 0.66, 0.5) wird die Laserstrahlung in vier energetisch gleiche Anteile separiert. Zur Impulscharakterisierung steht ein kommerzieller SPIDER-Aufbau<sup>3</sup> (APE) zur Verfügung.

Namensgebend für das Multicolor-System sind zwei OPA-Einheiten (Light Conversion TOPAS<sup>4</sup> 4/800/f), welche in einem weiten Wellenlängenbereich Durchstimmbarkeit erlauben. Signal- und Idlerwelle der OPA's entstehen aus einem Teilstrahl der jeweils eingekoppelten Fundamentalen durch optisch parametrische Erzeugung (Superfluorescence) in einem BBO-Kristall. Sie werden in entsprechender Weise bei erneuten Durchläufen mit Hilfe anderer fundamentaler Teilstrahlen verstärkt. Die Wellenlänge kann gemäß der Phasenanpassungsbedingung 2.23 durch den Anstellwinkel des Kristalls eingestellt werden. Ein zweiter nichtlinearer Kristall ermöglicht eine weitere parametrische Wechselwirkung zwischen der Fundamentalen, der Signal- und der Idlerwelle. In den Experimenten dieser Arbeit wurde stets die Summenfrequenz zwischen Signal und Fundamentaler in einem Bereich von 480 bis 560 nm verwendet. Eine typische

<sup>3</sup>SPIDER: Spectral-Phase-Interferometry for Direct Electric-Field-Reconstruction [IWa98].

<sup>4</sup>TOPAS: Traveling-Wave-Optical-Parametric-Amplifier of Superfluorescence

Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 250$  nm kann durch einen anschließenden externen SHG-Prozess (BBO, Typ I, 0.1 mm,  $\theta = 65^\circ$ ) erzeugt werden. Es resultieren Impulse mit 100 fs Dauer und einer Energie von  $3 - 5 \mu\text{J}$ .

Üblicherweise wurde als Probewellenlänge  $\lambda_{pr}$  wie beim Clark-System die zweite Harmonische der Fundamentalen verwendet (ca.  $20 \mu\text{J}$ ). In speziellen Messungen (Kapitel 3.2 und 3.3) kamen mit  $\lambda_{pu} \approx 250$  nm und  $\lambda_{pr} = 243$  bzw. 310 nm beide TOPAS gleichzeitig zum Einsatz. Um in allen Fällen eine zeitliche Verzögerung der Probeimpulse zu ermöglichen, ist das Multicolor-System mit zwei optischen Translationseinheiten (Newport M-TSP 100 (150), max. Verzögerung: 330 (500) ps, Auflösung: 2 fs, Controller: MM4006) ausgestattet. Damit sie im Femtosekundenexperiment beide kontrolliert per IEEE-488-Schnittstelle angesteuert werden können, wurde das verwendete Messprogramm im Rahmen dieser Arbeit um ein entsprechendes Modul erweitert.

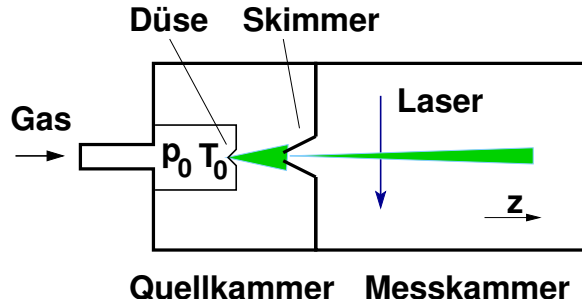
## 2.3 Molekularstrahl- und Nachweistechniken

Dieser Teil der Arbeit ist den Details der Gasphasenexperimente gewidmet. Es werden zunächst die physikalischen Besonderheiten von Molekularstrahlen erörtert, bevor auf die spezielle Apparatur und das Detektionsverfahren zur Messung von Femtosekundenzeitaufgelösten Massen- und Photoelektronenspektren eingegangen wird.

### 2.3.1 Physikalische Vorgänge in Molekularstrahlen

Die Molekularstrahltechnik ist eine der wichtigsten Methoden der Gasphasen-Molekülphysik. Begründet ist dies durch die Möglichkeit, sehr kalte Moleküle unter Doppler- und stoßfreien Bedingungen zu präparieren [Dem99]. Daraus resultiert das Potenzial zur Erzeugung schwach gebundener Komplexe, wofür die für diese Arbeit relevanten Biochromophor-Solvens-Cluster nur ein Beispiel unter vielen darstellen. Im folgenden sollen die wesentlichen Mechanismen erklärt werden. Umfassende Informationen sind in den von Scoles bzw. Haberland editierten Werken [Sco88, Hab94] zu finden.

Abbildung 2.6 zeigt die wesentlichen Komponenten einer Molekularstrahlapparatur. Ein Gas mit dem Stagnationsdruck  $p_0$  und der Temperatur  $T_0$  wird über eine Düse adiabatisch in die evakuierte Quellkammer expandiert, passiert einen Skimmer und gelangt als gebündelter Strahl in die Messkammer, wo sich die Wechselwirkung mit dem Laser vollzieht. Da im hier betrachteten Fall die freie Weglänge der Gasteilchen sehr viel kleiner als die Düsenöffnung ist, finden während der Expansion viele Stöße statt. Hierdurch wird die thermische Energie des Gases in die Expansionsenergie einer gerichteten Molekularströmung mit Flussgeschwindigkeit  $u$  umgewandelt. In thermodynamischer Näherung kann dieser Prozess als Strömung eines idealen Gases in eine



**Abbildung 2.6:** Schema einer Molekularstrahlapparatur.

Richtung  $z$  beschrieben werden [DFo87, Hab94, Dem99]. Aus der Energieerhaltung folgt dann:

$$h_0 + 1/2u_0^2 = h(z) + 1/2(u(z))^2 \quad , \quad (2.25)$$

wobei  $h(z)$  die Enthalpie pro Masseneinheit an der Stelle  $z$  ist. Die mittlere Geschwindigkeit in  $z$ -Richtung vor der Expansion ( $u_0$ ), kann gleich Null gesetzt werden. Mit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck  $c_p$  ergibt sich somit für die Flussgeschwindigkeit:

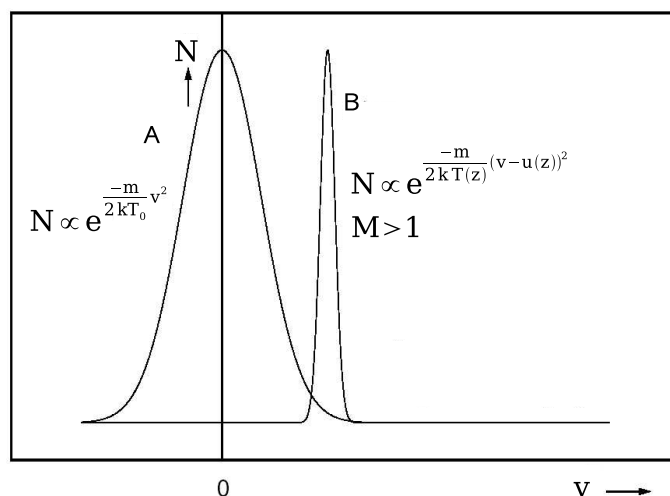
$$u(z) = [2(h_0 - h(z))]^{1/2} = \left[ 2 \int_{T(z)}^{T_0} c_p dT \right]^{1/2} \approx [2c_p(T_0 - T(z))]^{1/2} \quad . \quad (2.26)$$

Man erkennt, dass die Temperatur  $T(z)$  des Strahls umso kleiner wird, je schneller die Strömung ist. Üblicherweise wird  $T(z)$  als Funktion des Adiabatenexponenten  $\kappa = c_p/c_v$  sowie der Machzahl  $M(z) = u(z)/c(z)$  angegeben, wobei  $c(z)$  die lokale Schallgeschwindigkeit darstellt. Aus Gleichung 2.26 folgt mit bekannten Beziehungen der Thermodynamik:

$$T(z) = T_0 \left[ 1 + \frac{\kappa - 1}{\kappa} (M(z))^2 \right]^{-1} \quad . \quad (2.27)$$

Über die adiabatischen Zustandsgleichungen ergeben sich hieraus auch die anderen thermodynamischen Größen ( $p(z)$ ,  $V(z)$ ). Die tiefsten Temperaturen werden in Überschallstrahlen mit  $M > 1$  erhalten. Die Flussgeschwindigkeiten liegen hier zwischen 500 und 1800 m/s. Eine exakte Berechnung der Mach-Zahl ist nicht trivial und hängt stark von der Geometrie der verwendeten Düse ab [DFo87, Sco88].

Die Temperatur  $T(z)$  aus Gleichung 2.27 entspricht der Translationstemperatur  $T_{trans}$  in Strahlrichtung, welche nach Boltzmann ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die Flussgeschwindigkeit  $u(z)$  darstellt. Abbildung 2.7 veranschaulicht diesen Sachverhalt. Man kann sich vorstellen, dass die Gasteilchen durch Stöße im Expansionsraum ihre Geschwindigkeiten aneinander angleichen, so dass eine schmale Verteilung bzw. eine tiefe Temperatur resultiert.



**Abbildung 2.7:** Geschwindigkeitsverteilung  $N$  für Gasteilchen der Masse  $m$  vor (A) und nach (B) der adiabatischen Expansion.

Die Verengung der Verteilungen senkrecht zur Strahlrichtung ist ein rein geometrischer Effekt, der vor allem durch den in Abbildung 2.6 gezeigten Skimmer hervorgerufen wird (geometrische Kühlung). Dabei handelt es sich um eine scharfe polierte Blende, die die beiden Vakuumkammern voneinander trennt. Die Form ist wichtig, um bei konischen und/oder gepulsten Düsen eine mögliche Rückstreuung in den Strahl (Skimmer-Interferences) zu verhindern [Hab94]. Durch die Trennung mittels Skimmer wird zudem vermieden, dass Stoßwellen die Eigenschaften des Strahls zerstören. Solche bilden sich in Bereichen aus, in denen sich der Druck des expandierenden Gases dem Restgasdruck der Quellkammer annähert [Sco88], was in dem oben vorgestellten thermodynamischen Modell nicht berücksichtigt wird.

Das Translations-„Kältebad“ ist auch dazu geeignet, die inneren Freiheitsgrade der Gasteilchen abzukühlen, falls es sich um Moleküle handelt. Hierzu sind Stöße erforderlich, bei denen ein Transfer von Rotations- bzw. Vibrationsenergie in Translationsenergie stattfindet. Für die entsprechenden Wechselwirkungsquerschnitte  $\sigma$  gilt allgemein [DFo87]:

$$\sigma(\text{trans} \rightarrow \text{trans}) > \sigma(\text{rot} \rightarrow \text{trans}) > \sigma(\text{vib} \rightarrow \text{trans}) \quad . \quad (2.28)$$

Entsprechend  $T_{\text{trans}}$  spricht man von einer Rotations- und Schwingungstemperatur  $T_{\text{rot}}$  und  $T_{\text{vib}}$ , obwohl die Voraussetzung einer Boltzmann-Verteilung zumindest im Falle der Schwingungsniveaus nicht erfüllt ist. Da sich im kalten Molekülgas nach Gleichung 2.28  $T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$  ergibt, ist der Abkühlung der inneren Freiheitsgrade eine gewisse Grenze gesetzt.

Eine untere Grenze der Temperatur ergibt sich auch durch Clusterprozesse, die das

obige Modell ebenfalls nicht berücksichtigt. Zwei Teilchen können einen hoch schwingungs-rotationsangeregten Komplex ausbilden, sobald sie sich in einem Dreierstoßvorgang genügend nahe kommen und ein drittes Teilchen die erforderliche Bindungsenergie abführt. Aufgrund der niedrigen Relativgeschwindigkeiten ist die Wahrscheinlichkeit hierfür während der Expansions im Molekularstrahl relativ hoch. In weiteren Stößen wird auch die Schwingungs-Rotationsanregung der Komplexe verringert. Insgesamt ergibt sich so durch das Clustern ein Aufheizen des Molekül-gases. Kaum bemerkbar wird dies allerdings, wenn die zu komplexierenden Moleküle verdünnt in einem inerten Trägergas wie Helium oder Argon (Seed-Gas) expandiert werden. Hier herrscht immer eine ausreichende Abkühlung der Cluster und Moleküle vor, so dass in der Regel gegen Ende der Expansion bezüglich höherfrequenter Moden vornehmlich der Schwingungsgrundzustand populiert ist. In Temperaturwerten ausgedrückt werden typischerweise  $T_{trans} = 0.5$  bis 20 K,  $T_{rot} = 2$  bis 50 K und  $T_{vib} = 10$  bis 100 K erreicht [HWo94].

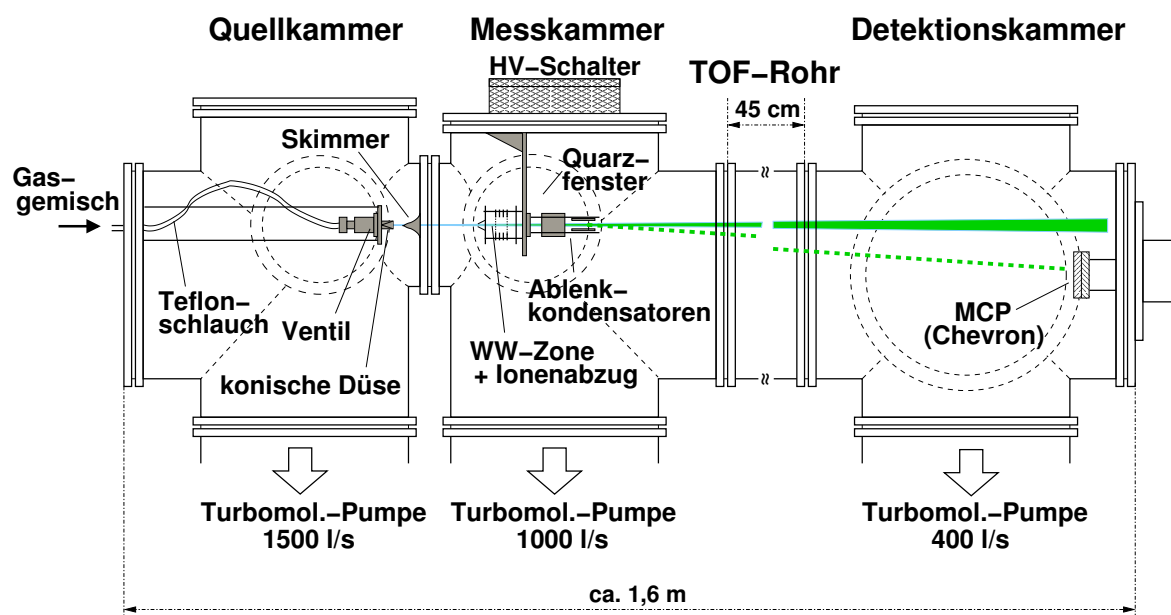
Die Details der Clusterbildung in Molekularstrahlen sind nicht vollends verstanden und immer noch Gegenstand der Forschung [Hab94, HKE03, DBC03]. Da die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts nicht gerechtfertigt ist, reichen klassische Theorien wie die obige zur Beschreibung nicht aus. Als einer der ersten formulierte Hagen [Hag92] ein empirisches Skalierungsgesetz zur Abschätzung der Clusterverteilung bei sehr großen Clustern. Es wurde allerdings für die Experimente dieser Arbeit nur qualitativ angewendet. Allgemein fördern hohe Stagnationsdrücke, große Düsenöffnungen, niedrige Temperaturen und hohe Moleküldichten die Clusterbildung. Auch eine konische Düse wie sie in Abbildung 2.6 angedeutet ist, wirkt sich vorteilhaft auf die Rate der Dreierstöße aus. Grund hierfür ist vor allem, dass der Molekularstrahl bei dieser Geometrie nur eine geringe Divergenz und damit höhere Dichten aufweist [HKE03]. Weiterhin wird das Vermeiden von Stoßwellen in unmittelbarer Umgebung der Düse in diesem Zusammenhang diskutiert [DBC03].

Zur Kontrolle der Clusterverteilung bietet sich außer Stagnationsdruck, Trägergas, Temperatur sowie Teilchenkonzentration vor allem die Verwendung gepulster Düsen an. Dabei kann zum einen die Düsenöffnungs-dauer und zum anderen der Zeitpunkt der Kreuzung zwischen Düsen- und Laserimpuls variiert werden. Beides wirkt sich über die Teilchendichte auf die Dreierstoßrate aus. Findet beispielsweise die Wechselwirkung zwischen Laser und Molekularstrahl in der ansteigenden oder abfallenden Flanke des Düsenimpulses statt, so resultieren eingeschränkte Verteilungen (siehe Kapitel 4.2.1).

## 2.3.2 Molekularstrahl- und Nachweistechiken

### Apparatur und Strahlquelle

Abbildung 2.8 zeigt eine Skizze der verwendeten Molekularstrahlapparatur in ihrer einfachsten Konfiguration. Die Quellkammer ist über einen Skimmer (Beam Dynamics, Ni, Durchmesser: 1 mm) mit der Messkammer verbunden, an welche sich die Driftstrecke des Flugzeitmassenspektrometers (Time-of-Flight, TOF) und die Detektionskammer anschließen. Zwei Turbomolekularpumpen (Leybold Turbovac 340M, 400 l/s bzw. Turbovac 1000, 1000 l/s) sorgen für das nötige Vakuum im hinteren Teil der Apparatur. Ihr kombinierter Ausgang mündet in die vordere Quellkammer, welche an eine weitere Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMH 1600c, 1600 l/s) angeschlossen ist. Zur Erzeugung des Vordrucks sind zwei Membranpumpen (Vacuubrand, 3 m<sup>3</sup>/h) installiert. Im unbelasteten Zustand werden in der Quellkammer Drücke bis  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar gemessen, während die Messkammer auf ca.  $8 \cdot 10^{-7}$  mbar evakuiert werden kann. Im Molekularstrahlbetrieb steigt der Druck üblicherweise auf  $6 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $10^{-5}$  mbar.



**Abbildung 2.8:** Molekularstrahlapparatur mit linearem Flugzeitmassenspektrometer. Die grüne gestrichelte Linie markiert die Ionenflugbahn. „WW“: Wechselwirkung Laser/Molekularstrahl.

Die zu expandierenden Gasgemische werden in einem in der Abbildung nicht gezeigten Reservoir (Volumen ca. 5 l) präpariert, welches an eine separate Drehschieberpumpe angeschlossen ist. Dabei werden die Substanzen, welche untersucht werden sollen, nach Verdampfen mit dem Trägergas Helium (oder Argon) verdünnt. Details zu diesem Verfahren werden an gegebener Stelle in dieser Arbeit erläutert. Ein Zylinder,

dessen Volumen über einen Kolben durch eine elektronisch per Druckmesser gesteuerte Spindel variiert werden kann, ermöglicht es, den Gesamtdruck des Reservoirs bzw. den Stagnationsdruck in einem gewissen Bereich konstant zu halten. In allen Experimenten wurde  $p_{\text{Stag}} \approx 1$  bar gewählt.

Über einen Teflonschlauch gelangt das Gasgemisch in die Düsenkammer bis hin zu einem gepulsten Ventil. In einer Variante (General Valve Series 9,  $\varnothing$  0.8 mm, max. 100 Hz) kommt hierbei ein elektromagnetischer Verschließmechanismus zur Anwendung. Eine andere Variante nutzt den inversen Piezoeffekt in einer bimorphen Piezokeramik aus, durch welchen die Öffnung zur Düse ( $\varnothing$  0.3 mm) mit Wiederholfrquenzen bis zu 1 kHz verschlossen oder freigegeben werden kann.<sup>5</sup> Allerdings ist die Keramik nur bei moderaten Temperaturen und wegen möglicher elektrischer Überschläge nicht für jede Substanz verwendbar. Bei beiden Ventilvarianten betragen typische Öffnungszeiten 100 bis 200  $\mu\text{s}$ . Der Düsenaufsatz selbst besitzt konische Form, wobei der Öffnungswinkel den gewünschten Clusterbedingungen entsprechend gewählt werden kann (z.B.  $22^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $180^\circ$ ). Die Entfernung zwischen Düse und Skimmer beträgt in der Regel 1 – 3 cm.

## Flugzeitmassenspektrometer

Der in der Quellkammer gebildete Molekularstrahl erreicht ca. 10 cm hinter dem Skimmer die Wechselwirkungszone mit dem Laser, in der die Photoionen gebildet werden. Diese können in dem in Abbildung 2.8 gezeigten Aufbau mit Hilfe eines linearen Flugzeitmassenspektrometers massenaufgelöst detektiert werden.

Das Spektrometer, dessen Ionenabzugseinheit am oberen Flansch der Messkammer fixiert ist, entspricht dem Typ Wiley-McLaren [WMc55], d.h. die Ionen werden beim Durchlaufen zweier Potentialgefälle beschleunigt und hinsichtlich ihrer Flugzeit räumlich fokussiert. Die gesamte Beschleunigungsspannung beträgt 1 kV und wird mit Hilfe eines Hochspannungsschalters (Behlke HTS 31, Schaltzeit: 1  $\mu\text{s}$ ) gepulst bereitgestellt. Für eine genauere Beschreibung des Potentialverlaufs im Ionenabzugsbereich sei auf Anhang B verwiesen.

Die Driftstrecke des Spektrometers beläuft sich auf etwa 108 cm. In der Detektionskammer sind 6 cm unterhalb der Molekularstrahlachse als Detektor ein Paar Mikrokanalplatten (Science Brothers MCP-46) in Chevron-Anordnung montiert. Der Versatz bewirkt zusammen mit Ablenkkondensatoren ( $\sim 10$  V), dass die MCP's nur von den erzeugten Ionen nicht aber vom neutralen Strahl getroffen werden (gestrichelte Linie in Abb. 2.8). Die Detektorspannung beträgt üblicherweise -2 bis -2.5 kV und dient auch zur Nachbeschleunigung der Ionen. Insgesamt wird eine Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 300$  erreicht.

---

<sup>5</sup>Die Piezodüse wurde an der Universität Freiburg entwickelt.

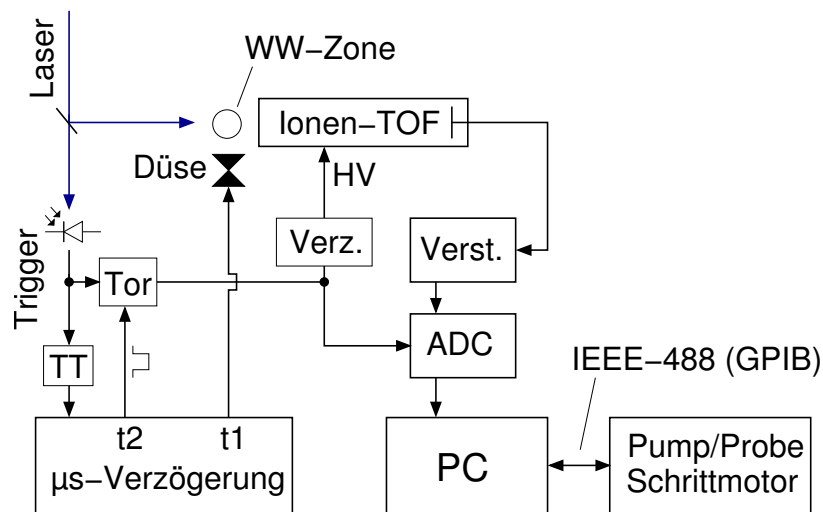


Die Wiley-McLaren-Anordnung ermöglicht zwar eine gute räumliche Auflösung, ist aber hinsichtlich ihrer Energieauflösung eingeschränkt. Gleichartige Ionen, welche zum Zeitpunkt ihrer Entstehung unterschiedliche Geschwindigkeitsvektoren aufweisen, erreichen den Detektor mit unterschiedlichen Flugzeiten. Aus der Breite eines Massenpeaks im TOF-Spektrum kann daher eine Aussage über die mittlere kinetische Energie der betrachteten Ionenspezies abgeleitet werden. Diese Methode, welche in Kapitel 4.2.6 zur Anwendung kommt, ist den KETOF-Techniken (Kinetic-Energy-Time-of-Flight) zuzuordnen. In dieser Arbeit wurde eine speziell auf die Gegebenheiten der vorhandenen Apparatur zugeschnittenes Mess- und Auswerteverfahren diesbezüglich erarbeitet. Anhang B gibt eine detaillierte Beschreibung desselben.

### Aufnahme zeitabhängiger Ionensignale

Bevor Flugzeitmassenspektren als Femtosekunden-Pump-Probe-Signal gemessen werden können, muss nach ordnungsgemäßer Justage bzw. Einkopplung von Molekular- und Laserstrahlen zunächst das Zeitregime des Experiments optimiert werden. Die Bedingungen dafür hängen bei jeder Messzeit vom Laseraufbau und dem zu untersuchenden Gasgemisch ab. Das Blockdiagramm in Abbildung 2.9 veranschaulicht, wie Experimentsteuerung und Datenaufnahme vollzogen werden. Die elektronischen Komponenten wurden, sofern nicht anders vermerkt, in den Vorjahren am Max-Born-Institut entwickelt.

Der Haupttrigger des Experiments ist durch das kHz-Lasersignal gegeben, welches über eine Photodiode registriert wird. Eine Unterscheidung zwischen Pump- oder Pro-



**Abbildung 2.9:** Blockdiagramm zur Aufnahme zeitabhängiger Ionensignale. „TT“: Taktteiler; „ADC“: „Analogue-to-Digital-Converter“ (Transientenrekorder).

be-Impulsen ist dabei unnötig, da deren maximale Verzögerung zueinander kleiner als 1 ns ist und damit für die Nachweistechnik keine Rolle spielt. Das Photodiodensignal wird mittels eines Taktteilers („TT“) in ein TTL-Signal mit der Frequenz des Experiments (20 bis 500 Hz) umgewandelt. Eine  $\mu\text{s}$ -Verzögerungseinheit initiiert die Öffnung des Düsenventils zur Zeit  $t_1$ , so dass der Gasimpuls mit dem nächsten Lichtimpuls des Lasers synchronisiert ist. Zudem wird zur Zeit  $t_2$  ein ca. 200  $\mu\text{s}$  breiter Torimpuls generiert, der das nächste Lichtsignal zeitlich enthalten muss. Ist diese Bedingung erfüllt, so passiert das Lichtsignal die Torschaltung („Tor“) und aktiviert mit einer Verzögerung („Verz.“) von 100 – 200 ns den Behlke-Hochspannungsschalter. Die durch den Laserimpuls erzeugten Photoionen durchlaufen das Flugzeitmassenspektrometer. Das MCP-Signal wird vorverstärkt („Verst.“, Novolec AD100B) und mittels einer als ISA-Steckkarte realisierten Transientenrekorders (Becker & Hickl ADA100 (ADC)) bei einer Samplingrate von 100 MHz digitalisiert. Die Triggerung des Transientenrekorders ist aufgrund der Torschaltung direkt mit dem Lichtsignal gekoppelt, wodurch ein störender Einfluss anderer elektronischer Bauteile verhindert wird.<sup>6</sup> Auf der Karte können TOF-Spektren mit Flugzeiten bis zu 50  $\mu\text{s}$  in 5000 Einzelkanälen abgespeichert werden. Das Auslesen erfolgt durch ein Turbo-Pascal-Messprogramm.

Der Schrittmotor, welcher die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Impulsen steuert, ist mit dem Messprogramm über eine IEEE-488-(GPIB)-Schnittstelle verbunden. So kann die Verzögerungszeit durchgestimmt werden, um beispielsweise mit Hilfe eines geeigneten Pump-Probe-Ionensignals den zeitlichen Überlapp der Impulse zu finden. Weiterhin werden die interessierenden zeitabhängigen Ionensignale über das Programm automatisiert gemessen, wobei das jeweilige Verzögerungsintervall üblicherweise 40 bis 120 mal in beiden Richtungen durchlaufen wird. Dabei erfolgt bei jedem Durchlauf pro Messpunkt (bzw. Verzögerungszeit) eine Integration über ca. 100 Laserschüsse. In einzelnen Messreihen dieser Arbeit waren wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses auch erheblich mehr Durchläufe vonnöten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hinsichtlich der Steuerung und Datenaufnahme vor allem das Messprogramm modifiziert. Es musste auf neueren Computern mit einem anderen Betriebssystem installiert werden und wurde um ein Modul zur Ansteuerung des Newport-Schrittmotor-Controllers am Multicolor-System ergänzt (Kapitel 2.2.2).

### 2.3.3 Femtosekunden-Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie (FEICO)

Zur Aufnahmen zeitabhängiger Photoelektronensignale muss in der Messkammer der Molekularstrahlapparatur (Abb. 2.8) das Elektronenspektrometer eingebaut werden.

---

<sup>6</sup>Die Verzögerungseinheit bewirkt beispielsweise eine störende MHz-Modulation im Signal.

Die Besonderheit des Aufbaus besteht darin, dass er eine koinzidente Detektion von Elektronen und Ionen gestattet. Diese seit längerem bekannte Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-(PEPICO)-Technik ist unerlässlich, sobald wie bei Clusterstudien mehrere neutrale Spezies im Molekularstrahl vorliegen, deren Elektronenspektren unabhängig voneinander gemessen werden sollen. Ein Beispiel hierfür ist die Bestimmung von Ionisationspotentialen in den Clustersystemen  $\text{Xe}_n$  [CGH86] und  $(\text{NH}_3)_n$  [KHW88].

Ein wesentliches Merkmal der PEPICO-Technik ist, dass pro Lichtimpuls nur sehr wenige Ionisationsereignisse stattfinden dürfen, damit eine eindeutige Korrelation zwischen Elektronen und Ionen gegeben ist. Anders ausgedrückt muss die mittlere Anzahl  $\langle n \rangle$  der durch einen Impuls erzeugten Elektronen-Ionen-Paare sehr viel kleiner als 1 sein. Die Wahrscheinlichkeit  $p(n)$ , dass  $n$  Paare erzeugt werden, ist dann durch die Poisson-Verteilung

$$p(n) = \frac{\langle n \rangle^n}{n!} e^{-\langle n \rangle} \quad (2.29)$$

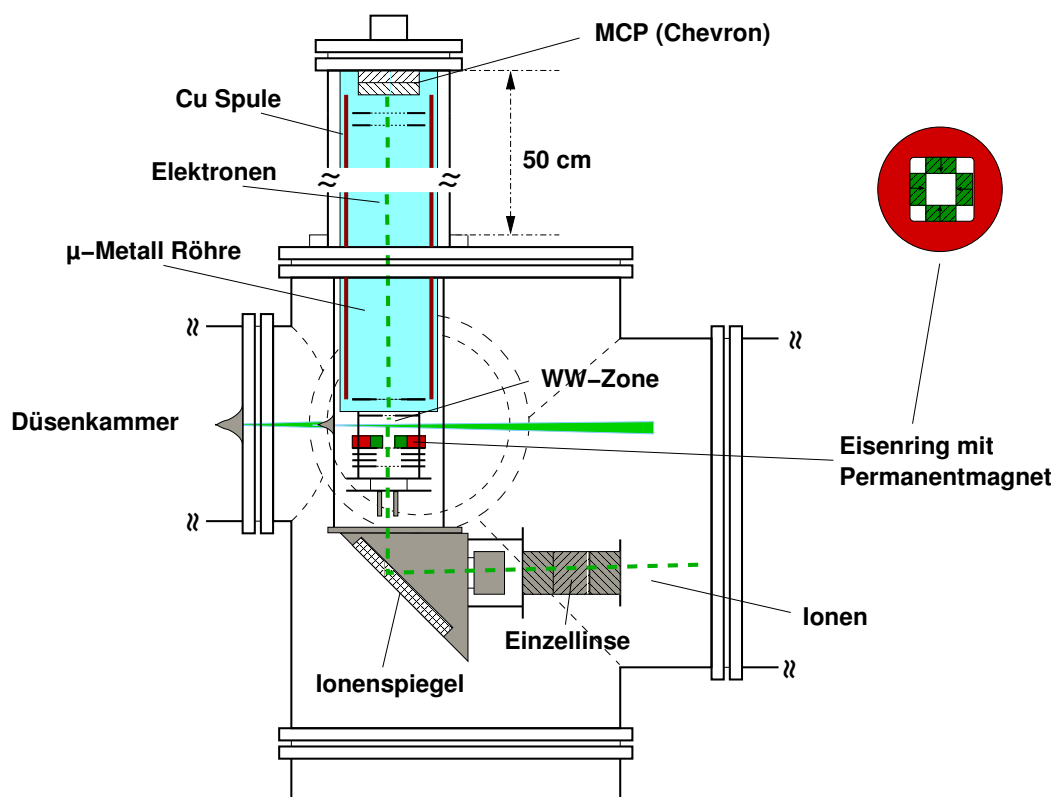
gegeben.

Wird die PEPICO-Technik in einem Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment eingesetzt, so gelangt man zur Femtosekunden-Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz- oder FEICO-Spektroskopie. Sie wurde in der Arbeitsgruppe Hertel, Radloff, Stert am Max-Born-Institut eingeführt [SRF97, RSF97] und konnte im Rahmen dieser Arbeit angewendet werden. Im folgenden werden die entsprechenden messtechnischen Gegebenheiten beschrieben, wobei hierzu auch auf eine entsprechende Veröffentlichung von Stert *et al.* [SRS99] verwiesen sei. Einen allgemeineren Überblick zur Verwendung der Koinzidenzmethode in zeitaufgelösten Studien gibt ein Artikel von Continetti [Con01].

### Aufbau des Spektrometers

Abbildung 2.10 zeigt die modifizierte Messkammer zur Aufnahme der FEICO-Spektren. Im Vergleich zu dem in Abbildung 2.8 gezeigten Aufbau ist am oberen Flansch zusätzlich zu der im unteren Teil befindlichen Ionenabzugseinheit nun das nach oben ausgerichtete Elektronenspektrometer montiert.

Das Schlüsselement für den Elektronennachweis ist ein unterhalb des Kreuzungspunkts zwischen Laser- und Molekularstrahl angebrachter Eisenring, an dem vier Permanentmagnete befestigt sind. Sie erzeugen in der Wechselwirkungszone ein starkes Magnetfeld von etwa 150 mT. Nach oben nimmt die Flussdichte rasch ab und erreicht nach 1 cm im Eintrittsbereich der Elektronenflugröhre ca. 10 mT. Im Inneren der Röhre sorgt eine mit 0.3 A betriebene Kupferspule für ein homogenes B-Feld von 0.3 mT. Insgesamt entspricht der so realisierte Feldlinienverlauf dem einer (halben) „magnetischen Flasche“, wie sie erstmals von Kruit und Read [KRe83] zum  $2\pi$ -Nachweis von Photoelektronen eingesetzt wurde. Ihre Wirkungsweise beruht in erster Linie auf dem



**Abbildung 2.10:** Messkammer mit Photoelektronenspektrometer (vgl. Abb. 2.8). „WW“: Wechselwirkung Laser/Molekularstrahl.

Effekt der parallelen Ausrichtung der Elektronen-Geschwindigkeitsvektoren beim spiralförmigen Übergang von der Hochfeld- (150 mT) in die Tieffeldregion (0.3 mT). Die Energieauflösung ist dabei vornehmlich durch die Feldstärkenverhältnisse bestimmt.

Im hier beschriebenen Aufbau werden die Elektronen mit Hilfe einer Batterie (Feldstärke:  $\sim 1$  V/cm) vorbeschleunigt, um Kontaktpotentiale zu kompensieren, die sich v.a. bei niedrigen Elektronenenergien störend auswirken. Zur Abschirmung des Erdmagnetfelds kommt ein  $\mu$ -Metall-Zylinder zum Einsatz. Vor Erreichen des MCP-Detektors werden die Elektronen mit 300 V nachbeschleunigt. Die Eichung des Spektrometers erfolgte für die Messungen in dieser Arbeit anhand des Mehrphotonenüberganges  $\text{Xe}(^1\text{S}_0) \rightarrow \text{Xe}^+(^2\text{P}_{1/2(3/2)})$  und ist in Anhang A.1 beschrieben. Typischerweise wird eine Energieauflösung von  $\Delta E/E \approx 0.04$  erreicht. Bei ca. 0.5 eV gelangt man somit in den Bereich, welcher der spektralen Breite von 100 fs-Lichtimpulsen entspricht ( $\sim 0.02$  eV).

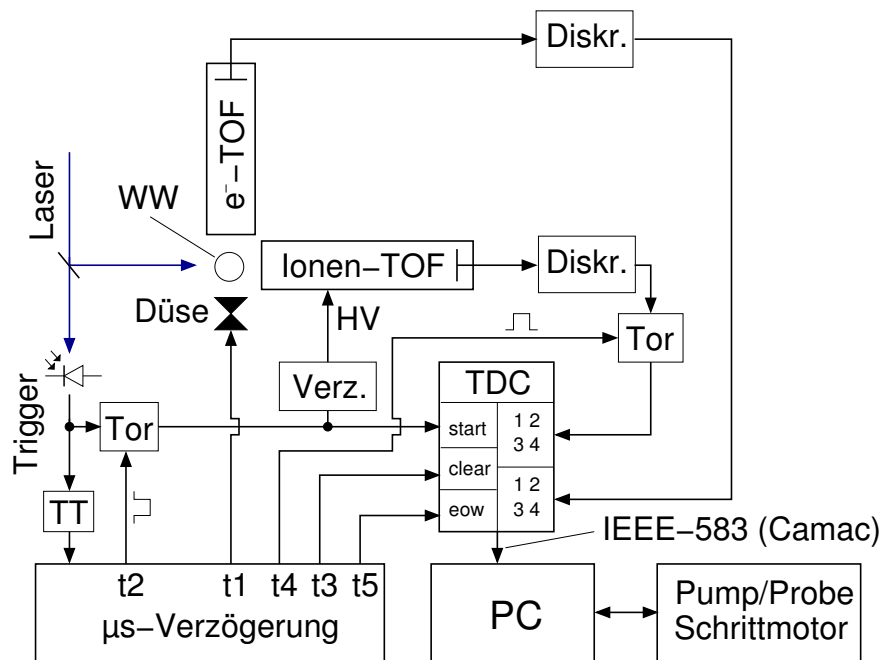
Das Ionen-Flugzeitmassenspektrometer entspricht im Wesentlichen dem, welches in Abschnitt 2.3.2 behandelt wurde. Allerdings werden die Ionen hier mit insgesamt 1 kV zunächst gepulst nach unten abgezogen, um erst im Anschluss mittels eines Ionenspiegels in Richtung des Detektors (Abb. 2.8) abgelenkt zu werden. Die Richtung

und Divergenz des Ionenstrahls kann durch Ablenkkondensatoren und eine Einzellinse optimiert werden.

### Aufnahme der FEICO-Spektren

Die Aufnahme zeitabhängiger Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenzen gestaltet sich etwas aufwändiger als der einfache Photoionennachweis. So ist beispielsweise der Molekularstrahlverlauf präzise durch zwei Skimmer (Abb. 2.10) mit Hilfe eines He/Ne-Lasers zu justieren, da die Elektronen-Detektionseffizienz sehr empfindlich von der Lage der Wechselwirkungszone abhängt. Allgemein sind wegen der Bedingung  $\langle n \rangle \ll 1$  (Gl. 2.29) sehr viele Laserschüsse erforderlich, um aussagekräftige Spektren zu erhalten. Gerade für schwache Clustersignale bedeutet dies bei einer maximalen Repetitionsrate von 500 Hz (Piezodüse) lange Messzeiten.

Die für die Experimentsteuerung und Datenaufnahme benötigten Komponenten sind in Abbildung 2.11 skizziert, welche sich an Abbildung 2.9 anlehnt. Durch die um ca. 200 ns verzögerte Aktivierung des Behlke-Hochspannungsschalters gegenüber dem Tor-Impuls (Verzögerung  $t_2$ ) ist gewährleistet, dass vor dem Ionenabzug zunächst die Photoelektronen aus der Wechselwirkungszone extrahiert werden. Die Signale beider Spezies werden vor der Weiterverarbeitung mit Hilfe von Diskriminatoren („Diskr.“, Novolec AD100B) gefiltert, die jedes hinreichend ausgeprägte MCP-Ereignis in einen NIM-



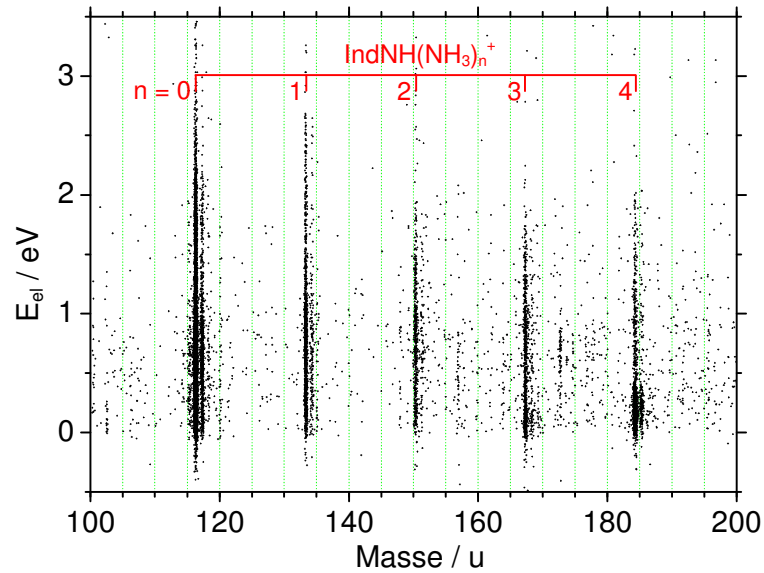
**Abbildung 2.11:** Blockdiagramm zur Aufnahme der FEICO-Spektren. „TT“: Taktteiler; „TDC“: „Time-to-Digital-Converter“.

Impuls umwandeln.

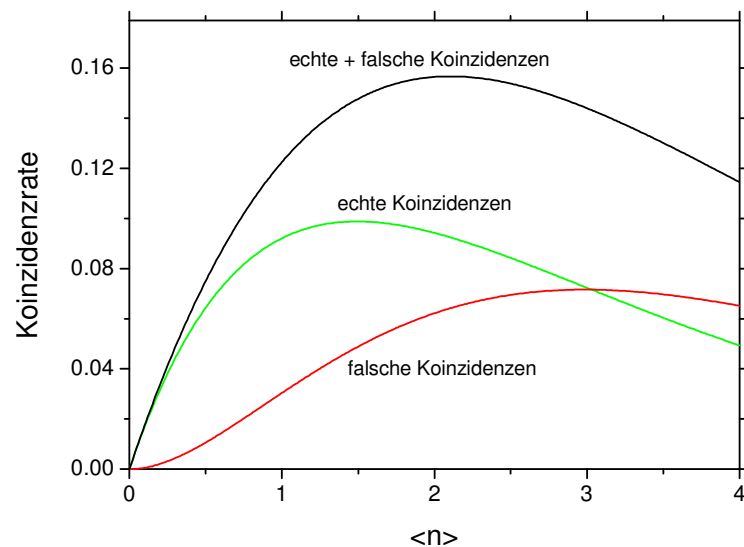
Der Transientenrekorder des reinen Photoionenexperiments (Abb. 2.9) ist durch einen Time-to-Digital-Converter („TDC“) in Form eines Einschubmoduls (LeCroy 4208, 1 ns Zeitauflösung) in einem „Camac-Crate“ ersetzt. Die Verbindung mit dem Messcomputer erfolgt über einen „Camac-Controller“ (Granville-Phillips Model 6001) und eine entsprechende IEEE-583-Schnittstelle. Das TDC-Modul besitzt 8 NIM-Eingangskanäle, von denen jeweils 4 für die zeitliche Ionen- und Elektronenregistrierung zur Verfügung stehen. Der Startimpuls hierfür („start“) ist über die Torschaltung direkt mit dem Lasersignal gekoppelt. Ungefähr 1  $\mu$ s zuvor erfolgt mit der Verzögerung  $t_3$  die Initialisierung des TDC („clear“). Da der Behlke-Hochspannungsschalter am TDC Störsignale auslöst, wird mit der Verzögerung  $t_4$  eine zweite Torschaltung aktiviert, durch welche sichergestellt ist, dass nur in einem bestimmten zeitlichen Intervall (ca. 2 bis 50  $\mu$ s nach der Ionisation) Ionensignale und damit koinzidente Ereignisse detektiert werden können. Das Ende des Intervalls (Verzögerung  $t_5$ ) löst einen End-of-Window- („eow“)-Impuls aus, durch den die Ionen- und Elektronenregistrierung am TDC beendet wird. Die Daten werden im Anschluss an ein Turbo-Pascal-Messprogramm übermittelt.

Der TDC kann gemäß der Anzahl seiner Kanäle bis zu 4 Elektronen- bzw. Ionereignisse pro Laserschuss registrieren. Das Programm wertet nur solcher Ereignisse als relevante Koinzidenzen, bei denen *jeweils genau ein Kanal* für Elektronen und Ionen angesprochen wird. Mit den entsprechenden Flugzeitdaten kann nach Umrechnung auf Energie- bzw. Massenwerte ein Koinzidenzdiagramm erstellt werden, wie es am Beispiel der Indol-Ammoniak-Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  in Abbildung 2.12 demonstriert ist. Als Faustregel lässt sich sagen, dass mindestens 400 bis 800 Koinzidenzen für eine spezielle Clustermasse erforderlich sind, um ein aussagekräftiges Elektronenspektrum zu erhalten.

Nicht jedem der in Abbildung 2.12 dargestellten Punkte ist eine echte Koinzidenz zuzuordnen. Es gibt immer eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das detektierte Elektron und Ion nicht aus dem gleichen Ionisationsprozess resultieren. Eine quantitative Behandlung dieses Aspekts, ausgehend von der Poisson-Verteilung 2.29, ist in [SRS99] zu finden. Dabei sind vor allem die Detektionswahrscheinlichkeiten für die in der Wechselwirkungszone erzeugten Ionen und Elektronen zu berücksichtigen, welche für den in Abbildung 2.10 gezeigten Aufbau zu 0.4 bzw. 0.45 bestimmt werden konnten. Abbildung 2.13 zeigt die mit diesen Werten berechnete gesamte, wahre und falsche Koinzidenzrate als Funktion der mittleren Anzahl an Elektron-Ion-Paaren pro Laserschuss. Man erkennt, dass der Anteil an falschen Koinzidenzen nur für sehr kleine  $\langle n \rangle$  vernachlässigbar wird. Im Experiment müssen die Bedingungen daher so gewählt werden, dass die gesamte Rate stets unterhalb von ca. 10 % bleibt. Eine gewisse Korrektur ist möglich, indem vom Einzelclusterspektrum ein gewisser Anteil des Gesamtelektronen-



**Abbildung 2.12:** Koinzidenzdiagramm zu Indol-Ammoniak-Clustern  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ . Die Ionisation erfolgte als Pump-Probe-Prozess ( $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{pu} = 395 \text{ nm}$ ). Jeder Punkt entspricht einem Koinzidenzereignis.



**Abbildung 2.13:** Gesamte, echte und falsche Koinzidenzrate als Funktion der mittleren Anzahl  $\langle n \rangle$  an Elektronen-Ion-Paaren pro Laserschuss. Details zur Berechnung der Kurven sind in [SRS99] zu finden.

spektrums abgezogen wird. Dies setzt ein statistisches Auftreten falscher Koinzidenzen voraus.

Um Femtosekunden-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren zu erhalten, werden Datensätze wie in Abbildung 2.12 zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- und Probe-Impuls aufgenommen. In der alten Version des Messprogramms konnte hierzu ähnlich wie bei der einfachen Photoionregistrierung ein bestimmtes Zeitintervall vorgegeben werden, welches mit konstanter Schrittweite mehrfach durchlaufen wird. Dieses Verfahren ist angesichts der geringen Ionisationsrate im FEICO-Experimente wenig sinnvoll, da es zeitaufwendig ist und getrennte Messserien für unterschiedliche Zeitskalen erfordert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programm diesbezüglich verbessert, so dass es nun möglich ist, bis zu zehn beliebige  $\tau$ -Werte vorzugeben, die dann vor und zurück nacheinander angefahren werden. So lassen sich die interessierenden Änderungen im Elektronenspektrum auf der Kurz- sowie der Langzeitskala durch geeignete Wahl spezieller Zeitpunkte gleichzeitig in einer Messserie erfassen.

## 2.4 Theoretisches Modell zur Datenanalyse

Die Auswertung der in dieser Arbeit präsentierten transienten Ionensignale erfolgte mit einem Anpassungsverfahren, welches erstmals in der Gruppe von Radloff und Hertel für Gasphasen-Femtosekundenexperimente eingesetzt worden war [FRR96]. Es lehnt sich an das von Bloch [Blo46] entwickelte Gleichungssystem zur Beschreibung paramagnetischer Resonanzeffekte mit phänomenologischen Relaxationszeitkonstanten an. Es wurde später von Feynman *et al.* [FVH57] auf die optische Anregung eines Zwei-Niveau-Systems erweitert, woraus die *optischen Bloch-Gleichungen* resultierten. In diesem Ansatz wird die Kohärenz zwischen den beiden beteiligten Zuständen berücksichtigt, was vor allem dann von Bedeutung ist, wenn sich die Wechselwirkung zwischen System und äußerem Feld auf der gleichen Zeitskala vollzieht wie etwaige Relaxationsprozesse im System. Diese Bedingung ist in der Femtosekundenspektroskopie oft erfüllt, und es konnte für kleine Moleküle bereits mehrfach demonstriert werden, dass sich ultraschnelle dynamische Vorgänge im Rahmen des Zwei-Niveau-Modells simulieren lassen [Far01, Ste03].

Im folgenden ist kurz die Herleitung der optischen Bloch-Gleichungen im Dichteoperatorformalismus skizziert, bevor der kohärente Grenzfall und der inkohärente Grenzfall eingehender diskutiert werden. Es wird gezeigt, dass sich die Anregung großer molekularer Systeme mit hoher Niveaudichte im angeregten Zustand inkohärent behandeln lässt. Des Weiteren sind die Details zur praktischen Anwendung der Gleichungen dargelegt, wobei vor allem ihrer Erweiterung um einfache Ratengleichungen zur Beschreibung dynamischer Folgeprozesse eine besondere Bedeutung zukommt. Dabei ist zu erwähnen,



dass dieser auf exponentiellen Zeikonstanten basierende Ansatz die wahren Verhältnisse nur in grober Näherung wiederzugeben vermag. Die eigentliche Aufgabe der Auswertung ist es jedoch, auf der Basis geeigneter kinetischer Modelle eine Aussage zu den relevanten Zeitskalen zu machen, was in den hier präsentierten Fällen im Rahmen der Näherung gut möglich ist.

## 2.4.1 Die Optischen Bloch-Gleichungen

### Herleitung für ein Zwei-Niveau-System

Die Herleitung der optischen Bloch-Gleichungen ist in mehreren Werken dokumentiert [Lou83, BCo90, Muk95] und soll hier nur kurz angerissen werden. Ausgangspunkt ist die Dichtematrix  $\rho$ , die für einen reinen Quantenzustand  $|\Psi\rangle$  in folgender Weise definiert ist:

$$\rho = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad . \quad (2.30)$$

Durch Entwicklung in einer Basis  $|n\rangle$  mit den Koeffizienten  $c_n$  ergibt sich:

$$\rho = \sum_{n,m} c_n c_m^* |n\rangle\langle m| \quad . \quad (2.31)$$

Die Diagonalelemente  $\rho_{nn}$  der Matrix geben die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass das System im Zustand  $|n\rangle$  vorgefunden wird. Als Bewegungsgleichung der Dichtematrix erhält man durch zeitliche Ableitung von Gleichung 2.30 und Ausnutzen der Schrödingergleichung 2.1 die „Liouville-von-Neumann-Gleichung“:

$$\partial_t \rho = \dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho] \quad . \quad (2.32)$$

Der Vorteil des Dichtematrixformalismus besteht darin, dass in ihm auch statistische Ensembles behandelt werden können, was für große Systeme zweckmäßig ist. In diesem Fall geht Gleichung 2.30 in

$$\rho = \sum_k P_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (2.33)$$

über, wobei  $P_k$  die Wahrscheinlichkeit wiedergibt, dass sich das System im reinen Quantenzustand  $|\Psi_k\rangle$  befindet. Anhand der Nichtdiagonalelemente  $\rho_{nm}$  ist es nun möglich zu unterscheiden, ob zwei Basiszustände  $|n\rangle$  und  $|m\rangle$  kohärent überlagert oder statistisch verteilt vorliegen. Ist  $\rho_{nm}$  identisch Null, so besteht zwischen den Zuständen keine Kohärenz.

Im folgenden wird nun ein Zwei-Niveau-System mit dem Grundzustand  $n = 1$  und dem angeregten Zustand  $n = 2$  betrachtet, wobei beide Zustände Eigenfunktionen des molekularen Hamiltonoperators  $\hat{H}$  mit den Eigenwerte  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  sind. Weiterhin liege

eine Störung durch ein impulsförmiges optisches Lichtfeld gemäß Gleichung 2.5 vor, wie es in Abbildung 2.14a veranschaulicht ist. Mit der Hamiltonmatrix

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -\mu_{12}E(t) \cos \omega t \\ -\mu_{21}E(t) \cos \omega t & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

ergibt sich aus Gleichung 2.32 ein System von Differentialgleichungen für die Elemente der Dichtematrix. Es ist zweckmäßig, dieses in der so genannten „Liouville“-Darstellung und mit der Beziehung<sup>7</sup>  $\tilde{\rho}_{21}^* = \tilde{\rho}_{12} = \rho_{12}e^{-i\omega t}$  aufzuschreiben [Muk95]:

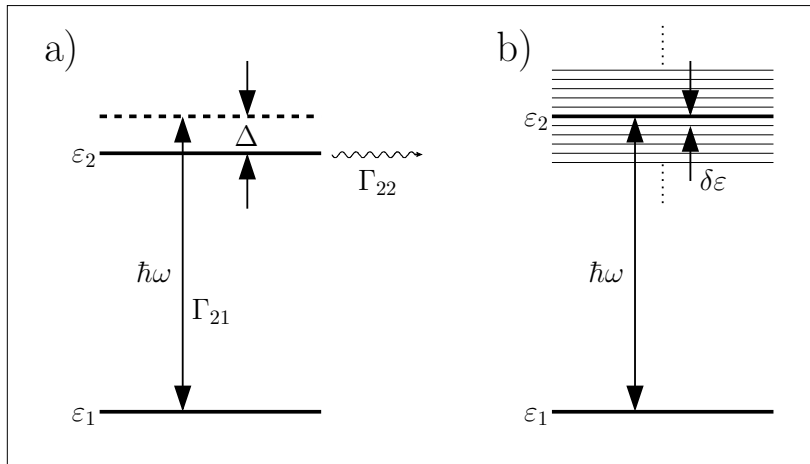
$$\begin{pmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{12} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{21} \\ \dot{\rho}_{11} \\ \dot{\rho}_{22} \end{pmatrix} = -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} \Delta & 0 & -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}^*(t) \\ 0 & -\Delta & \tilde{\Omega}(t) & -\tilde{\Omega}(t) \\ -\tilde{\Omega}^*(t) & \tilde{\Omega}(t) & 0 & 0 \\ \tilde{\Omega}^*(t) & -\tilde{\Omega}(t) & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_{12} \\ \tilde{\rho}_{21} \\ \rho_{11} \\ \rho_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.35)$$

Der Term  $\Delta = \omega - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$  entspricht der Verstimmung zwischen der Laserträgerfrequenz und dem energetischen Abstand der Niveaus.  $\tilde{\Omega}(t)$  kann in folgender Weise geschrieben werden:

$$\tilde{\Omega}(t) = \Omega(1 + e^{i2\omega t}) \approx \Omega = \frac{\mu_{12}E(t)}{\hbar}. \quad (2.36)$$

Die in Gleichung 2.36 gemachte Näherung stellt die so genannte „Rotating-Wave-Approximation“ dar, bei welcher ausgenutzt wird, dass der mit der Frequenz  $2\omega$  schnell oszillierende Anteil von  $\tilde{\Omega}(t)$  bei der Integration des Gleichungssystems 2.35 vernachlässigt werden darf. Der verbleibende Anteil  $\Omega$  wird als Rabi-Frequenz bezeichnet.

<sup>7</sup>Dabei handelt es sich um den Übergang zum sogen. „Rotating-Frame“.



**Abbildung 2.14:** Verstimmter Übergang in einem Zwei-Niveau-System (a) und Superposition unterschiedlich verstimmter Übergänge in einem Viel-Niveau-System (b).

Die Liouville-Darstellung 2.35 erlaubt es, in übersichtlicher Weise phänomenologische Depopulations- und Dephasierungsraten  $\Gamma$  einzuführen. Sie beschreiben den Zerfall (bzw. gegebenenfalls den Anstieg) der Diagonal- ( $\Gamma_{nn}$ ) und Nichtdiagonalelemente ( $\Gamma_{nm}$ ) in der Dichtematrix, der unterschiedliche Ursachen haben kann. Bei Femtosekundenexperimenten unter stoßfreien Bedingungen kommt in einem molekularen System für die Zerfallsrate  $\Gamma_{22}$  beispielsweise der Übergang zu einem dritten Zustand in Frage (Kap. 2.1.1). Die spontane Emission sowie der Zerfall des Grundzustands ( $\Gamma_{11}$ ) können in der Regel vernachlässigt werden. Naturgemäß ist die Dephasierungsrate  $\Gamma_{21}$  mit der Depopulationrate  $\Gamma_{22}$  direkt gekoppelt, und es gilt unter den gemachten Voraussetzungen:  $\Gamma_{22} = 2\Gamma_{21}$  [Lou83, Muk95]. Insgesamt ergeben sich aus den Beziehungen 2.35 und 2.36 mit Einführung der Zerfallsraten die optischen Bloch-Gleichungen in der hier angewandten Form:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{12} E(t)}{\hbar} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \quad , \quad (2.37a)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i}{2} \frac{\mu_{12} E(t)}{\hbar} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) - \Gamma_{22} \rho_{22} \quad , \quad (2.37b)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{21} = \frac{i}{2} \frac{\mu_{12} E(t)}{\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) - (\Gamma_{21} - i\Delta) \tilde{\rho}_{21} \quad . \quad (2.37c)$$

In einem Femtosekunden-Pump-Probe-Ionisations-Experiment wird die Dynamik des angeregten Systems unter anderem anhand zeitlicher Änderungen der Ionisationsrate bestimmt (siehe Kapitel 2.1.2). Diese Änderungen lassen sich als Populationsübergänge zwischen separaten Spezies beschreiben. Gleichung 2.37b gibt den Verlauf der Population  $\rho_{22}(t)$  der primär angeregten Spezies wieder, wobei die Rate  $\Gamma_{22}$  der experimentell beobachteten Zerfallsdynamik entspricht.

### Diskussion der Grenzfälle

In den Experimenten dieser Arbeit werden die molekularen Systeme in der Regel nur moderaten Pumpfeldstärken ausgesetzt, um Mehrphotonenprozesse zu vermeiden. Für diesen Fall stellte H.-H. Ritze (MBI) eine weitergehende Betrachtung der optischen Bloch-Gleichungen 2.37a–2.37c an, die für diese Arbeit relevant ist.<sup>8</sup> Allgemein gelten dabei für die Matrixelemente die Beziehungen einer geringen Umbesetzung:

$$\rho_{11} = 1 + O(E^2), \quad \rho_{22} = O(E^2), \quad \tilde{\rho}_{21} = O(E) \quad . \quad (2.38)$$

Die Envölkerung des Grundzustands ( $1 - \rho_{11}$ ) ergibt sich dann durch Integration der Differentialgleichungen 2.37a und 2.37c zu:

$$1 - \rho_{11}(t) = \frac{\mu_{12}^2}{4\hbar^2} \int_{-\infty}^t dt' E(t') e^{-\Gamma_{21}t' + i\Delta t'} \int_{-\infty}^{t'} dt'' E(t'') e^{+\Gamma_{21}t'' - i\Delta t''} + c.c. \quad . \quad (2.39)$$

<sup>8</sup>Die hier dargestellten Ausführungen basieren auf einer persönlichen Mitteilung.

Da  $E(t)$  die zeitabhängige Amplitude eines Laserimpulses darstellt (siehe Gl. 2.5), können mit Einführung der Impulsbreite  $\tau_L$  zwei Grenzfälle unterschieden werden, wobei die Verstimmung  $\Delta$  im folgenden gleich Null gesetzt wird:

- $\Gamma_{21}\tau_L \ll 1$ : Die Dephasierungszeitkonstante ist sehr viel größer als die Impulsdauer. Die Exponentialausdrücke in Gleichung 2.39 können gleich Eins gesetzt werden. Es liegt der *kohärente Grenzfall* vor mit:

$$1 - \rho_{11}(t) \sim \left| \int_{-\infty}^t dt' E(t') \right|^2 . \quad (2.40)$$

- $\Gamma_{21}\tau_L \gg 1$ : Die Dephasierungszeitkonstante ist sehr viel kleiner als die Impulsdauer. Aus Gleichung 2.39 ergibt sich dann der *inkohärente Grenzfall*:

$$1 - \rho_{11}(t) \sim \int_{-\infty}^t dt' |E(t')|^2 . \quad (2.41)$$

In einem größeren molekularen System sind in der Regel viele rovimronische Niveaus in höheren elektronischen Zuständen zu berücksichtigen. Um diese Situation zu beschreiben, kann in erster Näherung von einer Superposition unendlich vieler unterschiedlich verstimmter Übergänge ausgegangen werden, wie sie in Abbildung 2.14b veranschaulicht ist. Die beteiligten Niveaus sollen ein äquidistantes Spektrum mit konstanter Periode  $\delta\varepsilon$  bilden, und es werden identische Übergangsdipolmomente  $\mu_{12}$  vorausgesetzt. Für jeden einzelnen Niveau gelte zudem  $\Gamma_{21} \rightarrow 0$ . Aus Gleichung 2.39 ergibt sich dann als Superposition:

$$1 - \rho_{11}(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' E(t') \int_{-\infty}^{t'} dt'' E(t'') \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} e^{i\frac{n\delta\varepsilon}{\hbar}(t'-t'')} + c.c. . \quad (2.42)$$

Dies lässt sich unter Anwendung der Poisson'schen Summenformel<sup>9</sup> umschreiben in:

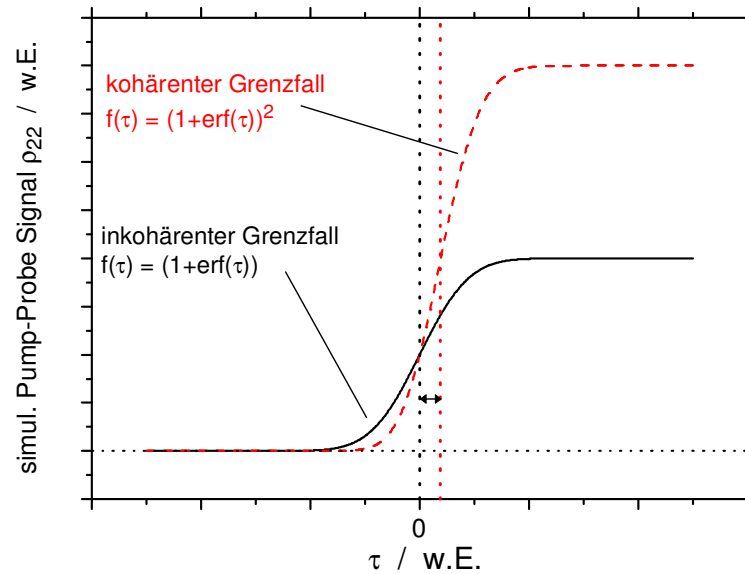
$$1 - \rho_{11}(t) \propto \frac{2\pi}{\delta\varepsilon} \left[ \int_{-\infty}^t dt' |E(t')|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^t dt' E(t') E(t' - 2\pi\hbar n/\delta\varepsilon) \right] . \quad (2.43)$$

Für  $\delta\varepsilon \rightarrow 0$  verschwindet der zweite Summand in der eckigen Klammer von Gleichung 2.43 und man erhält einen ähnlichen Ausdruck wie in Gleichung 2.41. Daraus folgt, dass sich die kohärente Anregung eines Quasi-Kontinuums von Zuständen in gleicher Weise behandelt lässt wie der inkohärente Grenzfall in einem Zwei-Niveau-System [RFS96].

Experimentell ist dieser Fall in einem Pump-Probe-Ionisations-Experiment gut von dem kohärenten Grenzfall zu unterscheiden, wenn der Nullpunkt der Verzögerungszeit

<sup>9</sup>hier:  $\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ina} = (1/2\pi) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixa/2\pi} e^{-inx}$ .

$\tau = 0$  hinreichend genau bekannt ist. Bei Annahme eines Gauß-förmigen Pumpimpulses entspricht Gleichung 2.40 einer quadrierten und Gleichung 2.41 einer einfachen Gauß-Verteilungsfunktion der Art  $G(x) \propto \int_{-\infty}^x dx' e^{-x'^2/\sigma}$ . In Abbildung 2.15 sind beide dargestellt. Für einen langlebigen Zustand  $|2\rangle$  mit  $\Gamma_{22} \rightarrow 0$  und  $\rho_{22}(t) = 1 - \rho_{11}(t)$  spiegeln die Kurven simulierte Pump-Probe-Signalverläufe wider. Im inkohärenten Fall wird die Hälfte der maximalen Signalthöhe genau bei  $\tau = 0$  erreicht, während im kohärenten Fall eine deutliche Verschiebung zu positiven Verzögerungszeiten hin auftritt. Dieser Aspekt wird am Beispiel des Indols in Kapitel 3.3.2 noch eingehender diskutiert.



**Abbildung 2.15:** Simuliertes Pump-Probe-Signal eines langlebigen Zustands mit der Population  $\rho_{22}$  im kohärenten und inkohärenten Grenzfall. Die Kurven wurden mit Hilfe der Fehlerfunktion  $\text{erf}(\tau)$  berechnet. Der Pfeil markiert die Verschiebung des Zeitpunkts der halben maximalen Signalthöhe im kohärenten Fall.

## 2.4.2 Praktische Anwendung der Gleichungen

Die optischen Bloch-Gleichungen 2.37a–2.37c beschreiben in ihrer bisherigen Form zunächst den optisch induzierten Übergang in einen primär angeregten Zustand und dessen Zerfall mit der Rate  $\Gamma_{22}$ . Bei Molekülen kann letzterer durch Prozesse bedingt sein wie sie in Kapitel 2.1.1 besprochen wurden. Dabei treten sekundär angeregte Zustände auf, deren Dynamik im Pump-Probe-Experiment ebenfalls erfasst wird. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird das Gleichungssystem 2.37a–2.37c durch entspre-

chende Ratengleichungen erweitert:

$$\dot{\rho}_{33} = \Gamma_{22}\rho_{22} - \Gamma_{33}\rho_{33} \quad , \quad (2.44a)$$

$$\dot{\rho}_{44} = \Gamma_{33}\rho_{33} - \Gamma_{44}\rho_{44} \quad , \quad (2.44b)$$

$$\dot{\rho}_{55} = \Gamma_{44}\rho_{44} \quad . \quad (2.44c)$$

Neben dieser zumeist angewandten sequentiellen Darstellung können auch parallele Zerfallkanäle berücksichtigt werden. Dies hängt letztlich von dem physikalischen Modell ab, welches den Messdaten zugrunde gelegt wird. Die Annahme exponentieller Zerfallsraten bzw. Zeitkonstanten ist dabei unter Umständen, z.B. im Falle einer kohärenten Wellenpaketdynamik, nicht gerechtfertigt. Im Rahmen dieser Arbeit ergaben sich jedoch diesbezüglich keine kritischen Diskrepanzen.

Zur eigentlichen Anpassung der gemessenen Iontentransienten müssen einige Parameter vorgegeben werden, die in die Rabi-Frequenz  $\Omega$  (Gl. 2.36) eingehen. Sie ist vor allem für kohärente Anregungsprozesse von Bedeutung. Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt wird, sind die in dieser Arbeit betrachteten Pumpprozesse aufgrund der molekularen Gegebenheiten zumeist inkohärenter Natur, weshalb die Annahme eines realistischen Schätzwerts für  $\Omega$  ausreichend ist. In der Amplitudenfunktion  $E(t) = E_{pu}(t) = E_0g(t)$  wird die Profildfunktion  $g(t)$  in gängiger Weise als Sekans hyperbolicus beschrieben, so dass die Pumpimpulsintensität durch

$$I(t) = \frac{E_0^2}{2Z_0} \frac{1}{[\pi \cosh(t/\tau)]^2} \quad (2.45)$$

gegeben ist.  $Z_0 = 377 \text{ V/A}$  ist die Wellenimpedanz des Vakuums und  $\tau$  hängt mit der vollen Halbwertsbreite  $\tau_L$  des Laserimpulses über  $\tau_L = 1.7627\tau$  zusammen. Mit Einführung der experimentell bestimmbaren Laserfluenz  $F = \int I(t)dt$  kann aus Gleichung 2.45 ein Ausdruck für die Rabi-Frequenz abgeleitet werden:

$$\Omega = \frac{\mu_{12}\pi\sqrt{Z_0F/\tau}}{\hbar}g(t) = \Omega_0g(t) \quad . \quad (2.46)$$

Mit den typischen experimentellen Werten ( $F \approx 1 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\tau_L \approx 100 - 140 \text{ fs}$ ) und einer realistischen Annahme für das Übergangsdipolmoment ( $\mu_{12} \approx 1e\text{\AA}\cdot\text{FC}$ ,  $\text{FC} \approx 0.2$ ) kann hieraus ein Schätzwert von  $\Omega_0 \approx 0.0005 \text{ fs}^{-1}$  ermittelt werden. Das Produkt  $\Omega_0\tau_L$  ist kleiner als  $\pi/10$ , und es ist keine Sättigung zu erwarten [FRR96].

Das Anpassungsprozedere beginnt mit der numerischen Integration der erweiterten optischen Bloch-Gleichungen mit Hilfe eines relativ einfachen Labtalk-Programms (Software: Origin), welches z.T. im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurde. Es arbeitet nach dem Euler-Verfahren. Als Integrationsvariablen werden neben der Rabi-Frequenz die Laserimpulsbreite sowie die unterschiedlichen Zerfallsraten vorgegeben. Man erhält

den Verlauf der Matrixelemente  $\rho_{nn}(t)$  als Funktion der Zeit unter Berücksichtigung der Anregung durch den bei  $t = 0$  zentrierten Pumpimpuls. Im nächsten Schritt wird das Probefeld mit einbezogen, wobei ein inkohärenter Ionisationsprozess vorausgesetzt wird. Dies entspricht einer Faltung der Elemente  $\rho_{nn}(t)$  mit dem Intensitätsprofil des Probe-Impulses:

$$s_{nn}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt |E_{pr}(t - \tau)|^{2m} \rho_{nn}(t) \quad . \quad (2.47)$$

Durch den Exponentenfaktor  $m$  kann hierbei einer etwaigen Ionisation durch mehrere Probephotonen Rechnung getragen werden. Parallel wird auch eine Intensitätskreuzkorrelationsfunktion  $k(\tau)$  berechnet, um nichtresonanten Pump-Probe-Signalbeiträgen erfassen zu können. Das gesamte modellierte Ionensignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$I_{ion}(\tau) = P_0 + P_1 \cdot k(\tau) + \sum_{n=2}^{n=2-5} P_n \cdot s_{nn}(\tau) \quad . \quad (2.48)$$

Bei der Anpassung an die experimentellen Daten werden die Faktoren  $P_n$  nach dem Levenberg-Marquart-Algorithmus [PTV92] optimiert. Gleiches gilt für den experimentellen Zeitnullpunkt, sofern dieser nicht anderweitig bestimmt werden konnte, was in den meisten Fällen mit Hilfe eines Referenzsignals gelang. Das Anpassungsverfahren wird so oft wiederholt, bis die gewählten Zerfallszeitkonstanten einen adäquaten Fit liefern. Das bedeutet, es wird ein möglichst großer Variablenraum  $\{\Gamma_{nn}\}$  hinsichtlich eines Minimums des  $\chi^2$ -Wertes [PTV92] der  $P_n$ -Anpassung evaluiert. Gleichzeitig erlaubt dieses Vorgehen eine sinnvolle Abschätzung der Fehlerbereiche, welche mit den so ermittelten Zeitkonstanten einhergehen. Dabei wird unter anderem der Tatsache Rechnung getragen, dass neben den interessierenden Raten  $\Gamma_{nn}$  auch die durch die Parameter  $P_n$  repräsentierten relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten der einzelnen Zustandsspezies des angenommenen Modells prinzipiell unbekannt sind. Die daraus resultierenden z.T. großen Unsicherheitsintervalle stellen allerdings die prinzipiellen Aussagen hinsichtlich der zu untersuchenden molekularen Dynamik nicht in Frage.

