

## 4. Pump&Probe Spektroskopie an $K_2$ und $Na_2$

In den Abschnitten dieses Kapitels werden Ergebnisse von Echtzeitmessungen zur Vibrationsdynamik angeregter  $K_2$  und  $Na_2$  Moleküle vorgestellt und diskutiert. In einer Reihe von Experimenten unter Variation verschiedener Parameter wird die Dynamik der Propagation eines Wellenpaketes im elektronisch angeregten  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand dieser Dimere verfolgt.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die Einfarben-Echtzeitexperimente anhand eines Anregungsschemas genauer erläutert. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit dem Anteil des gemessenen Ionensignals, der tatsächlich der Wellenpaketdynamik zuzuordnen ist. Im dritten Abschnitt werde ich die Ergebnisse der Experimente an  $Na_2$  bei mehreren Anregungsenergien vorstellen und diskutieren. Der Abschnitt 4.4 wird die Einfarben-Pump&Probe Messungen an  $K_2$  bei moderaten Pulsleistungen für verschiedene Anregungsenergien und zwei unterschiedliche Isotopomeren enthalten. Einige dieser Messungen werden im darauffolgenden Abschnitt mit Simulationsrechnungen verglichen. Die Abschnitte 4.6 und 4.7 befassen sich mit der Frage der Durchführbarkeit eines Zweifarben-Pump&Probe Experiments und der Abhängigkeit der Echtzeitspektren an  $K_2$  von der Leistungsdichte der Laserpulse. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels enthält eine kurze Übersicht über die Ergebnisse an den Alkalidimeren.

Bei der Diskussion der Messungen wird stets vom Echtzeitspektrum ausgegangen, um möglichst viele Merkmale der Moleküldynamik in der Zeitdomäne zu beschreiben. Die Fourieranalyse wird zur Hilfe genommen, um in den Echtzeitspektren enthaltene Frequenzen genauer zu bestimmen, und um Komponenten zu erkennen, die nicht direkt in der Zeitdomäne hervortreten. Bei Bedarf wird der Echtzeitdatensatz stückweise einer Fouriertransformation unterworfen (Spektrogramm, siehe Abschnitt 3.3), um die Zeitbereiche des Auftretens einzelner Frequenzkomponenten genauer zu bestimmen. Diese Bestimmung erlaubt Aussagen über die Langzeitdynamik eines Wellenpaketes.

## 4.1 Anregungsschema zu Einfarben-Pump&Probe Experimenten

Das Anregungsschema zu den Einfarben-Experimenten wird anhand des Beispiels  $K_2$  in Abb. 4.1 gezeigt. Ausgehend vom Vibrationszustand  $v'' = 0$  des elektronischen Grundzustandes  $K_2 X^1 \Sigma_g^+$  wird durch den Pumpimpuls bei  $\Delta t = 0$  ein Wellenpaket im elektronisch angeregten  $A^1 \Sigma_u^+$  Zustand erzeugt. Nach dem Franck-Prinzip [Franck 1925] und unter Zugrundelegen der mittels stationärer Spektroskopie gemessenen Potentiale des Grund- und des A Zustandes [Heinze et al 1987, Lyyra et al 1990, Jong et al 1992a] findet dieser Übergang in der Nähe des inneren Umkehrpunktes der Potentialfläche des  $A^1 \Sigma_u^+$  Zustandes statt. Das derart erzeugte Wellenpaket propagiert im Potential des angeregten Zustandes. Mit dem Probepuls wird die Population im A Zustand in einem zweiphotonischen Schritt zum detektierbaren Ion überführt.

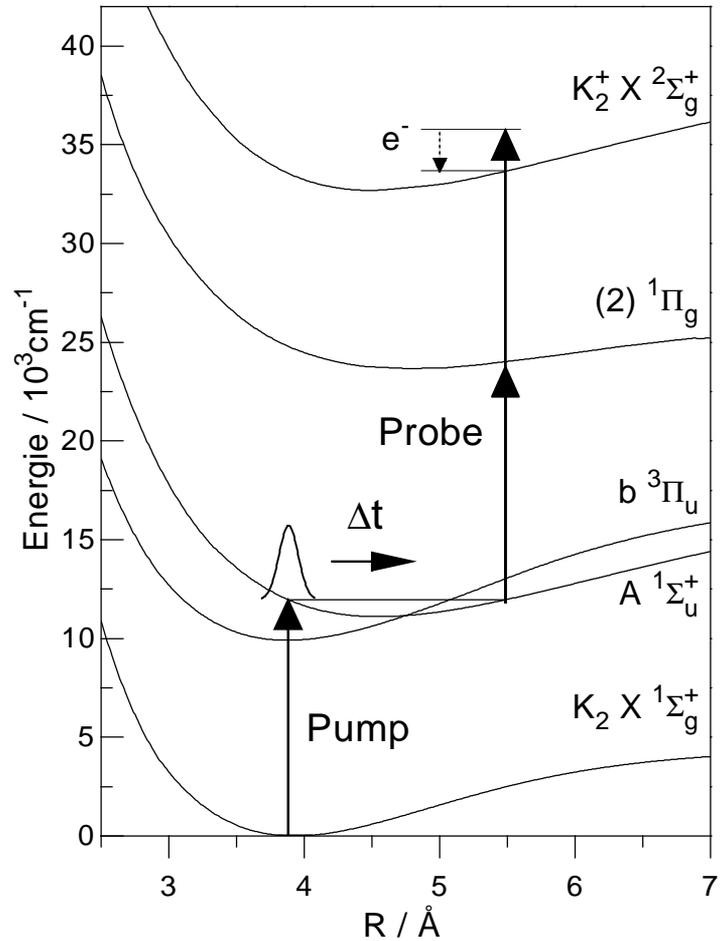
Die Dynamik des Wellenpaketes läßt sich im Ionensignal nachweisen, wenn es entlang der Reaktionskoordinate bevorzugte Übergangspunkte vom A Zustand zum Ion gibt. Solche Punkte existieren bei einem zweiphotonischen Ionisationsschritt, wenn ein resonanter Zwischenzustand gerader Parität nur bei einem bestimmten Kernabstand vom A Zustand durch einen optischen Übergang erreichbar ist. In Abb. 4.1 ist der  $(2)^1 \Pi_g$  Zustand mit dem Übergang zum Grundzustand des Ions am äußeren Umkehrpunkt angegeben. Das beim Ionisationsprozeß freiwerdende Elektron kann überschüssige kinetische Energie aufnehmen.

Bei einem Zweifarben-Experiment wird die Wellenlänge des Probepulses so gewählt, daß eine Ionisation vom A Zustand direkt durch einen einphotonischen Schritt möglich ist. Inwieweit hierbei die Dynamik des Wellenpaketes zu verfolgen ist, wird in Abschnitt 4.6 erörtert.

Der  $b^3 \Pi_u$  Zustand tritt über SBK mit dem A Zustand in Wechselwirkung (siehe Abschnitt 2.1). Sein Einfluß auf ein Wellenpaket im Potential des A Zustandes soll hier von besonderem Interesse sein. Aus stationären Messungen ist bekannt, daß eine starke Kopplung der Zustände im Bereich der Vibrationszustände  $|v'\rangle$  mit  $v' = 12$  und  $13$  des A Zustandes bei  $11964 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $12031 \text{ cm}^{-1}$  anzutreffen ist [Ross et al 1987, Ross 1987, Jong et al 1992a].

Entsprechend werden Messungen an  $K_2$  mit Anregungswellenlängen im Bereich zwischen  $840 \text{ nm}$  und  $833 \text{ nm}$  durchgeführt. Da in diesen Experimenten immer vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes ausgegangen wird, wird als Anregungsenergie des Lasers diejenige Energie bezeichnet, die bezüglich des Minimums des elektronischen Grundzustandes ausgehend von  $v'' = 0$  mit dem Laser erreicht wird. Auf diese Weise ist die Energie des Lasers direkt mit der Gesamtenergie  $T(v, J)$  eines ro-vibronischen Niveaus in einem elektronischen Zustand vergleichbar. Sie berechnet sich also als die Energie  $\frac{1}{\lambda}$  (in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$ ) des Lasers der Wellenlänge  $\lambda$  zuzüglich der Energie des Vibrationsniveaus

**Abbildung 4.1:** Anregungsschema für ein Einfarben-Experiment, hier am  $K_2$ . Im  $K_2$   $A^1\Sigma_u^+$  Zustand wird durch den Pumpuls ein Wellenpaket erzeugt, dessen Propagation auf der Potentialkurve durch den Probepuls in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\Delta t$  durch eine Zwei-Photonen-Ionisation nachgewiesen wird. Der Ionisationsschritt erfolgt über den resonanten Zwischenzustand  $(2)^1\Pi_g$ . Überschüssige Energie wird vom Elektron  $e^-$  aufgenommen. Die Propagation des Wellenpaketes im  $A$  Zustand wird durch den  $b^3\Pi_u$  Zustand gestört. Potentialdaten nach [Heinze et al 1987, Jong et al 1992a, Meyer 1993, Broyer et al 1983].



$v'' = 0$  des Grundzustandes [z.B. für  $K_2$  aus Heinze et al 1987]. Diese Anregungsenergien liegen somit zwischen  $11950,85 \text{ cm}^{-1}$  und  $12040,81 \text{ cm}^{-1}$ . Entsprechende Wellenlängen können direkt durch den Titan:Saphir-Laser erzeugt werden.

Das Anregungsschema für das Experiment an  $Na_2$  ist analog und wurde in früheren Experimenten zur Wellenpaketdynamik bei einer Anregung des  $A$  Zustandes mit einem Laser der Wellenlänge  $623 \text{ nm}$  bei relativ hohen Pulsleistungen realisiert [Baumert et al 1991b, Baumert et al 1991a]. Im Unterschied zum  $K_2$  endet der Ionisationsschritt über dem Dissoziationskontinuum des  $Na_2^+ 2\Sigma_g^+$  Zustandes, so daß das erzeugte Elektron eine größere kinetische Energie aufnehmen muß als beim  $K_2$ .

Die hier bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620 \text{ nm}$  und  $642 \text{ nm}$  (Anregungsenergien  $16208,37 \text{ cm}^{-1}$  und  $15655,67 \text{ cm}^{-1}$ ) vorgestellten Messungen an  $Na_2$  werden mit moderaten Pulsleistungen unter Einsatz des synchron gepumpten optisch parametrischen Oszillators durchgeführt Unterabschnitt 3.1.0. Dabei wird das beim parametrischen Prozeß generierte Signal durch Frequenzverdopplung (SHG) in den Bereich von  $620 \text{ nm}$  bis  $660 \text{ nm}$  konvertiert. Die niedrigere hier

*Tabelle 4.1: Wellenlängen  $\lambda$  und Anregungsenergien  $E$  für die Echtzeitmessungen mit moderaten Pulsenergien an  $N_2$  und  $K_2$ .*

	$\lambda/\text{nm}$	$E/\text{cm}^{-1}\dagger$	Laser
$Na_2$	620.0	16208.37	Titan:Saphir-Laser mit optisch parametrischem Oszillator und SHG
	642.0	15655.67	
$K_2$	833.7	12040.81	Titan:Saphir-Laser
	837.0	11993.53	
	840.0	11950.85	

$\dagger$  Die Anregungsenergien beziehen sich auf  $v'' = 0$  des Grundzustandes [aus: Barrow et al 1984, Heinze et al 1987].

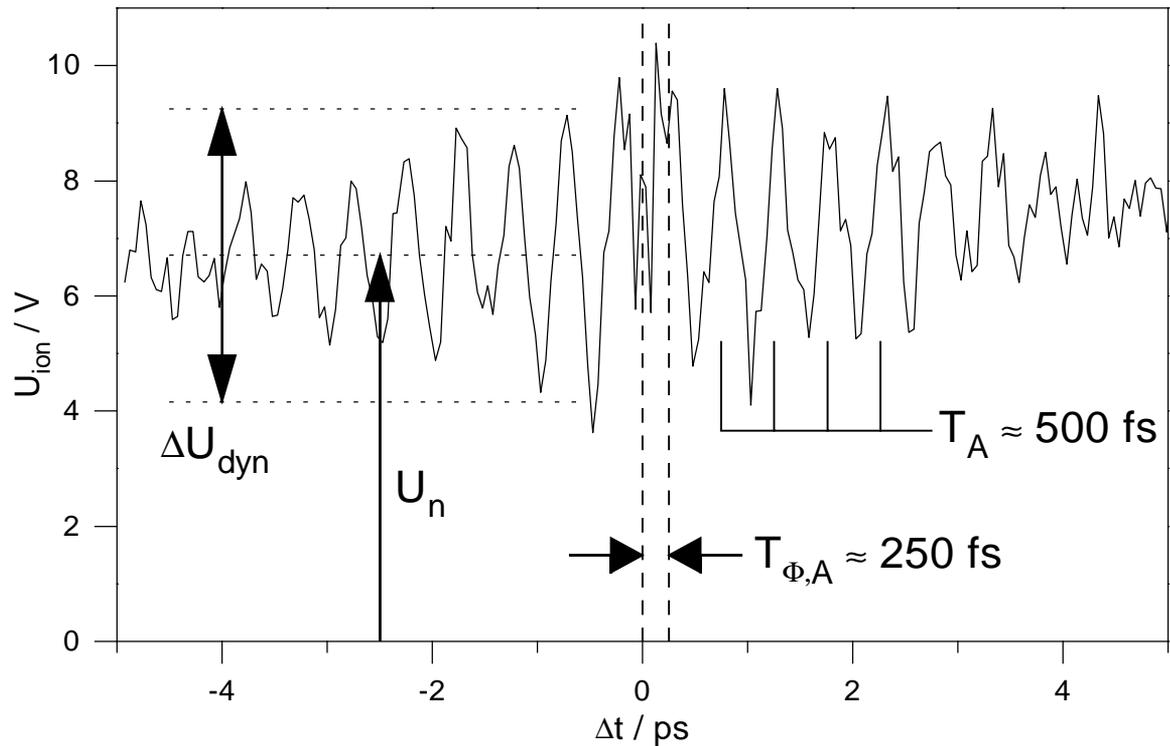
zum Einsatz kommende Wellenlänge (642 nm) wurde gewählt, um die Untersuchung der Störung des A Zustandes durch den b Zustand im Bereich des Vibrationszustandes  $|v' = 8\rangle$ , die in stationären Messungen nicht genau quantifiziert werden konnte, zu ermöglichen [Efantin et al 1985].

Zur Übersicht werden die Wellenlängen bzw. die Anregungsenergien für die Echtzeitexperimente an  $Na_2$  und  $K_2$  bei moderaten Pulsenergien in Tab. 4.1 zusammengestellt.

## 4.2 Vibrationsdynamik in den Echtzeitspektren

In diesem Abschnitt soll anhand eines typischen Echtzeitspektrums an  $^{39,39}K_2$  gezeigt werden, welcher Anteil des gemessenen Ionensignals wirklich der Wellenpaketdynamik eines Wellenpaketes im  $K_2 A^1\Sigma_u^+$  Zustand zugeordnet werden kann. Dabei wird diskutiert, wie groß dieser dynamische Anteil im Vergleich zum mittleren Gesamtionensignal ist. Weiterhin wird die dem A Zustand zuzuordnende Schwingungsperiode  $T_A$  bestimmt, sowie die Phase der Ionisation  $T_{\phi,A}$ . Mit Ionisationsphase wird diejenige Verzögerungszeit bezeichnet, nach der das Ionensignal zum ersten Mal nach dem zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls ( $\Delta t = 0$ ) maximal wird.

In Abb. 4.2 wird ein Ausschnitt des Echtzeitspektrums einer Messung an  $^{39,39}K_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7$  nm ohne jede Aufbereitung der Meßdaten, also ohne daß die Daten nach dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren normalisiert werden, gezeigt. In den nachfolgenden Kapiteln werden ausschließlich normalisierte Messungen präsentiert. Das Ionensignal zeigt



**Abbildung 4.2:** Echtzeitspektrum an  $^{39,39}K_2$  bei den Pump- und Probewellenlängen  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$  (Anregungsenergie  $12040.81 \text{ cm}^{-1}$ ). Dargestellt ist die Größe des Ionensignals als diejenige Spannung  $U_{ion}$ , welche vom Verstärker des Quadrupol-Massenspektrometers direkt auf den Eingang des eingesetzten Analog-Digital-Wandler gegeben wird. Die mittlere Spannung  $U_n$  gibt die Nulllinie des Echtzeitspektrums an, während die Spannungsdifferenz  $\Delta U_{dyn}$  die Variation des Signals aufgrund der Molekulardynamik beschreibt. Das Verhältnis  $\kappa = \frac{\Delta U_{dyn}}{U_n}$  hier: ( $\kappa \cong 0.75$ ) ist ein Maß für die Anteil der beobachteten Oszillation im Gesamtsignal. Die Periodendauer und die Ionisationsphase betragen  $T_A \approx 500 \text{ fs}$  und  $T_{\Phi,A} \approx 250 \text{ fs}$ .

eine für ein Einfarben-Experiment typische Symmetrie zum zeitlichen Nullpunkt des Spektrums [siehe z.B. auch Rutz 1992]. Diese Symmetrie rührt daher, daß bei  $\Delta t = 0$  die Rolle von Pump- und Probepuls vertauscht werden. Die in der Abbildung erkennbare Oszillation im Verlauf des Ionensignals wird durch die Propagation eines Wellenpaketes auf der Potentialkurve des  $K_2$  A Zustandes hervorgerufen und soll in Abschnitt 4.4 ausführlicher diskutiert werden. Die zugehörige Periodendauer und die Ionisationsphase betragen  $T_A \approx 500 \text{ fs}$  und  $T_{\Phi,A} \approx 250 \text{ fs}$ . Sie werden ebenfalls in Abschnitt 4.4 genau erklärt.

Die Stärke der Oszillation des Ionensignals  $\Delta U_{dyn}$  im Vergleich zur mittleren Spannung  $U_n$  des Ionensignals läßt sich durch die Einführung der Größe  $\kappa = \frac{\Delta U_{dyn}}{U_n}$  beschreiben. Das

Verhältnis  $\kappa$  sollte möglichst groß sein, um eine Messung auf die enthaltene Vibrationsdynamik hin zu untersuchen. Der durch die mittlere Spannung beschriebene Untergrund entsteht durch die mehrphotonische Ionisation von Molekülen und Clustern durch den Pump- bzw. den Probepuls allein. Dieser physikalisch bedingte Untergrund kann durch den Einsatz von phasensensitiver Meßtechnik (Lock-In Technik) verringert werden. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Echtzeitmessungen an  $K_2$  und  $Na_2$  mittels Einfarben-Pump&Probe Spektroskopie beträgt  $\kappa$  etwa 0.75 bzw. 0.42. Auf meßtechnische Maßnahmen zur Unterdrückung des Untergrundes wurde hierbei verzichtet. Um alle Messungen, insbesondere auch die Zweifarben-Messungen in Abschnitt 4.6, miteinander vergleichen zu können, wurde auch bei Experimenten mit einem kleinen  $\kappa$  auf den Einsatz des phasensensitiven Verstärkers verzichtet.

### 4.3 Echtzeitspektroskopie an $Na_2$

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Ergebnissen der Einfarben-Pump&Probe Experimente an  $Na_2$  bei den Wellenlängen 620 nm und 642 nm, also bei den Anregungsenergien  $16208.37 \text{ cm}^{-1}$  und  $15655.67 \text{ cm}^{-1}$ . Zunächst werden wie in Abb. 4.2 die Oszillationsperiode sowie die Ionisationsphase für beide Messungen bestimmt. Darauffolgend wird die Dynamik über längere Zeiten beschrieben und auf totale und partielle Wiederkehren hin untersucht. Schließlich werden die Frequenzkomponenten der Echtzeitspektren mit Hilfe einer Fourieranalyse bestimmt und der Wellenpaketpropagation von Wellenpaketen in den beteiligten elektronischen Zuständen zugeordnet. Für den  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand wird diese Zuordnung detaillierter durchgeführt. Für die höhere Anregungsenergie wird mit Hilfe eines Spektrogrammes der Zeitbereich des Auftretens einzelner Frequenzkomponenten bestimmt.

### 4.3.1 Zeitdomäne

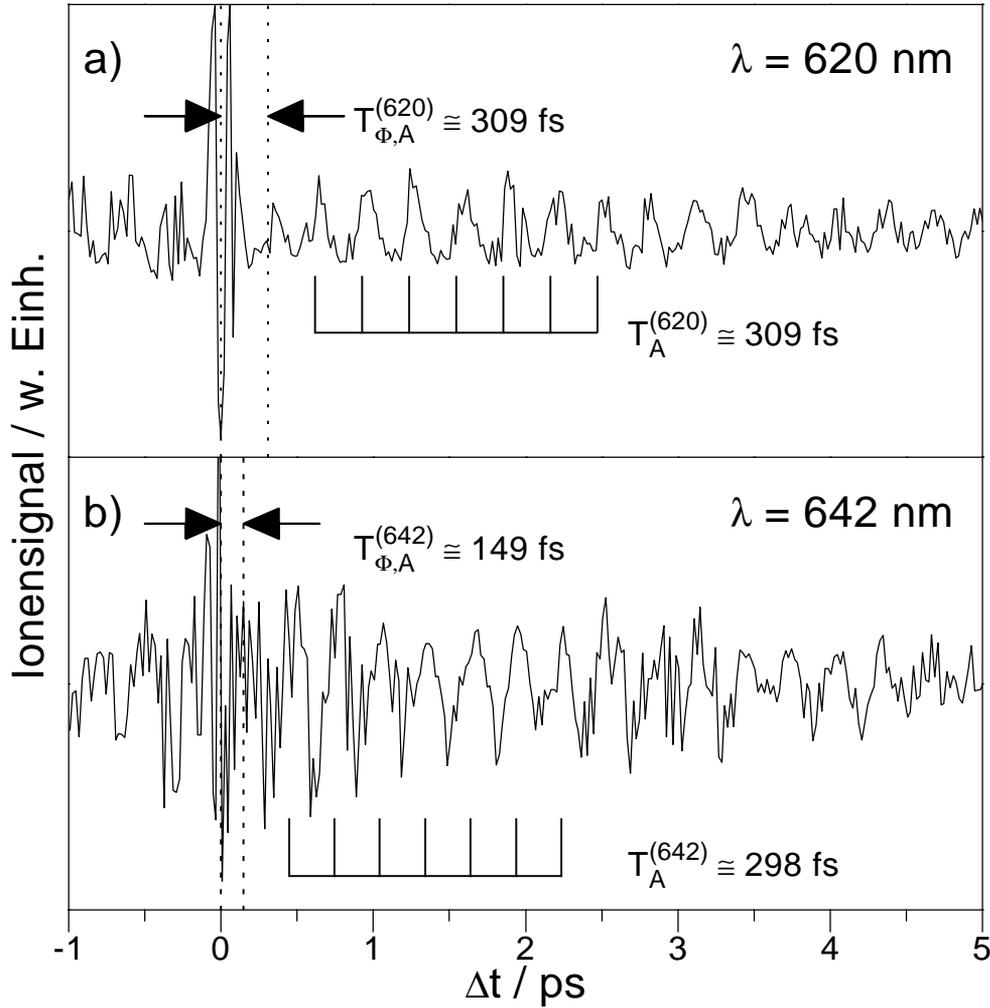
#### Kurzzeitdynamik

Die Pump&Probe Spektren an  $Na_2$  werden bis zu Verzögerungszeiten  $\Delta t = 60$  ps mit einer Schrittweite von 20 fs bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620$  nm sowie 642 nm aufgenommen. Ausschnitte der beiden Messungen sind in Abb. 4.3 im Vergleich dargestellt. Da es sich auch hierbei um Einfarben-Experimente handelt, erscheint der Verlauf des Ionensignals wie schon in Abb. 4.2 symmetrisch zu  $\Delta t = 0$ . Am zeitlichen Nullpunkt selbst erkennt man Interferenzen, da Pump- und Probepuls exakt kollinear justiert werden. Die Periodendauern  $T_A^{(620)} \cong 309$  fs und  $T_A^{(642)} \cong 298$  fs sowie die Ionisationsphasen  $T_{\Phi,A}^{(620)} \cong 309$  fs und  $T_{\Phi,A}^{(642)} \cong 149$  fs lassen sich direkt aus den Spektren bestimmen.

Die Schwingungsdauer  $T_A^{(620)}$  entspricht der Umlaufzeit eines Wellenpaketes im  $Na_2$   $A^1\Sigma_u^+$  Zustand, also der klassischen Vibrationsperiode  $\frac{1}{\omega c}$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Abstand zweier Vibrationsniveaus  $\omega$  (siehe Gl. 2.10). Eine Periodendauer  $T_A = 306$  fs konnte schon von G. Gerber bei  $\lambda_{Pump} \approx 623$  nm gemessen werden [Baumert et al 1991b]. Vom Pumpuls wird dabei ein Wellenpaket unter Beteiligung der kohärent angeregten Vibrationseigenzustände  $v' = 11 \dots 15$  generiert. Eine Schwebung im Ionensignal mit einer Schwebungsperiode  $T_{S,AII} \cong 2$  ps, wie sie in der früheren Arbeit beobachtet wurde, tritt hier nur schwach auf. Diese Schwebung wurde durch die Überlagerung zweier Wellenpaketpropagationen im Ionensignal erklärt, ein Wellenpaket im A Zustand mit der Periode  $T_A^{(620)}$ , sowie ein Wellenpaket im  $(2)^1\Pi_g$  Zustand welches durch den Probepuls am äußeren Umkehrpunkt des Potentials in einen doppelt angeregten Zustand  $Na_2^{**}$  überführt wird. Von dort findet eine Autoionisation statt, also wird ein Beitrag zum Ionensignal geleistet. Bei moderaten Pulsleistungen, wie in den hier vorgestellten Experimenten angewandt, ist die Wahrscheinlichkeit für einen derartigen Prozeß klein [Baumert et al 1995], so daß die Schwebung nicht sehr ausgeprägt erscheint.

Mit der spektralen Verteilung des Femtosekundenlasers der Zentralwellenlänge  $\lambda = 642$  nm erreicht man die Vibrationszustände  $v' = 6 \dots 10$  des  $A^1\Sigma_u^+$  Zustandes. Da die Vibrationsniveaus aufgrund der Anharmonizität des Potentials bei diesen Schwingungsquantenzahlen größere Abstände haben als im Bereich  $v' = 11 \dots 15$ , wird hier die gemäß Gl. 2.10 entsprechend kürzere Umlaufzeit des Wellenpaketes  $T_A^{(642)} = 298$  fs gemessen.

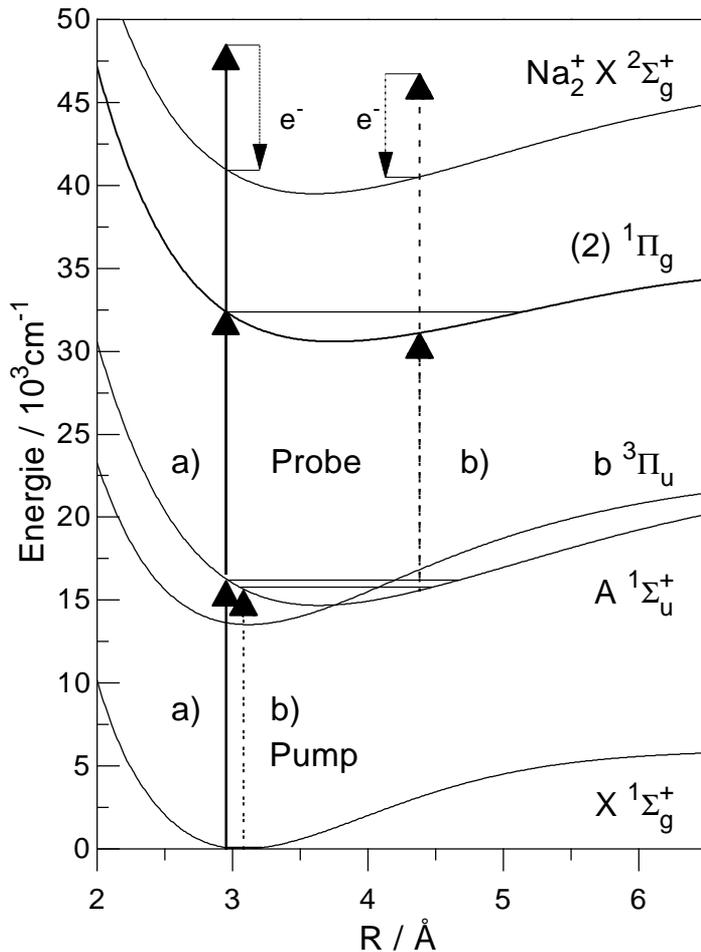
Für die Messung bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620$  nm hat die Ionisationsphase  $T_A^{(620)}$  dieselbe Größe wie die Umlaufzeit des Wellenpaketes selbst. Wird das Wellenpaket in der Nähe des inneren Umkehrpunktes des Potentials erzeugt, wie es nach dem Franck-Prinzip anzunehmen ist, ist somit die Ionisation immer dann besonders gut möglich, wenn das Wellenpaket an den inneren Umkehrpunkt zurückkehrt, ein Ergebnis, das Gerbers Messungen bestätigt. Die Ionisation



**Abbildung 4.3:** Echtzeitspektren für  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620$  nm (a) und 642 nm (b). Die Zeiten  $T_A$  und die Ionisationsphasen  $T_{\Phi,A}$  können direkt verglichen werden.

kann dort über den  $(2)^1\Pi_g$  Zustand als resonanten Zwischenzustand stattfinden, was durch eine Differenzpotential-Analyse nach [Mulliken 1971] nachgewiesen wurde [Baumert et al 1991a]. Dieser Ionisationsweg mittels (1+2) Femtosekundenpulsen wird in Abb. 4.4 mit Prozeß (a) bezeichnet.

Interessant ist der Vergleich der Ionisationsphase bei 642 nm,  $T_{\Phi,A}^{(642)} = 149$  fs, mit der Ionisationsphase  $T_{\Phi,A}^{(620)}$ . Bei dieser höheren Anregungswellenlänge entspricht die Ionisationsphase wegen  $T_{\Phi,A}^{(642)} \approx \frac{1}{2}T_A^{(642)}$  nur der halben Umlaufzeit eines Wellenpaketes im  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand. Somit wird in einem Einfarben-Pump&Probe-Experiment mit der niedrigeren Anregungsenergie das mit dem Pumpuls erzeugte Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt ins Ion



**Abbildung 4.4:** Schema zum Echtzeitexperiment an  $Na_2$  bei den Wellenlängen 620 nm (a) und 642 nm (b). Potentiale nach [Barrow et al 1984, Gerber und Möller 1984, Efantin et al 1985, Whang et al 1991, Bordas et al 1988].

überführt (Prozeß (b) in Abb. 4.4). Die zugehörige Differenzpotential-Analyse wurde schon in [Greschik 1995] durchgeführt.

Es kann also in diesen Messungen gezeigt werden, daß es in dem speziellen System  $Na_2$  schon in einem Einfarben-Experiment möglich ist, den Kernabstand, an dem die im A Zustand angeregten Moleküle ionisiert werden, durch die Wahl der Anregungswellenlänge festzulegen.

### Langzeitdynamik

Die Dynamik in den Echtzeitspektren für größere Zeiten ist für die beiden Anregungsenergien unterschiedlich ausgeprägt. In Abb. 4.5 und Abb. 4.6 werden die Pump&Probe Spektren bei  $\lambda = 620 \text{ nm}$  und  $\lambda = 642 \text{ nm}$  bis zu einer Verzögerungszeit  $\Delta t = 60 \text{ ps}$  vorgestellt. Bei der niedrigeren Wellenlänge verschwindet die Oszillation mit der Periode  $T_A^{(620)}$  um  $\Delta t = 0$  innerhalb von 7 ps. Im weiteren Verlauf des Spektrums tritt die schnelle Oszillation erst wieder bei  $T_R^{(620)} = 47 \text{ ps}$  hervor. Das Auseinanderlaufen des Wellenpaketes ist wiederum

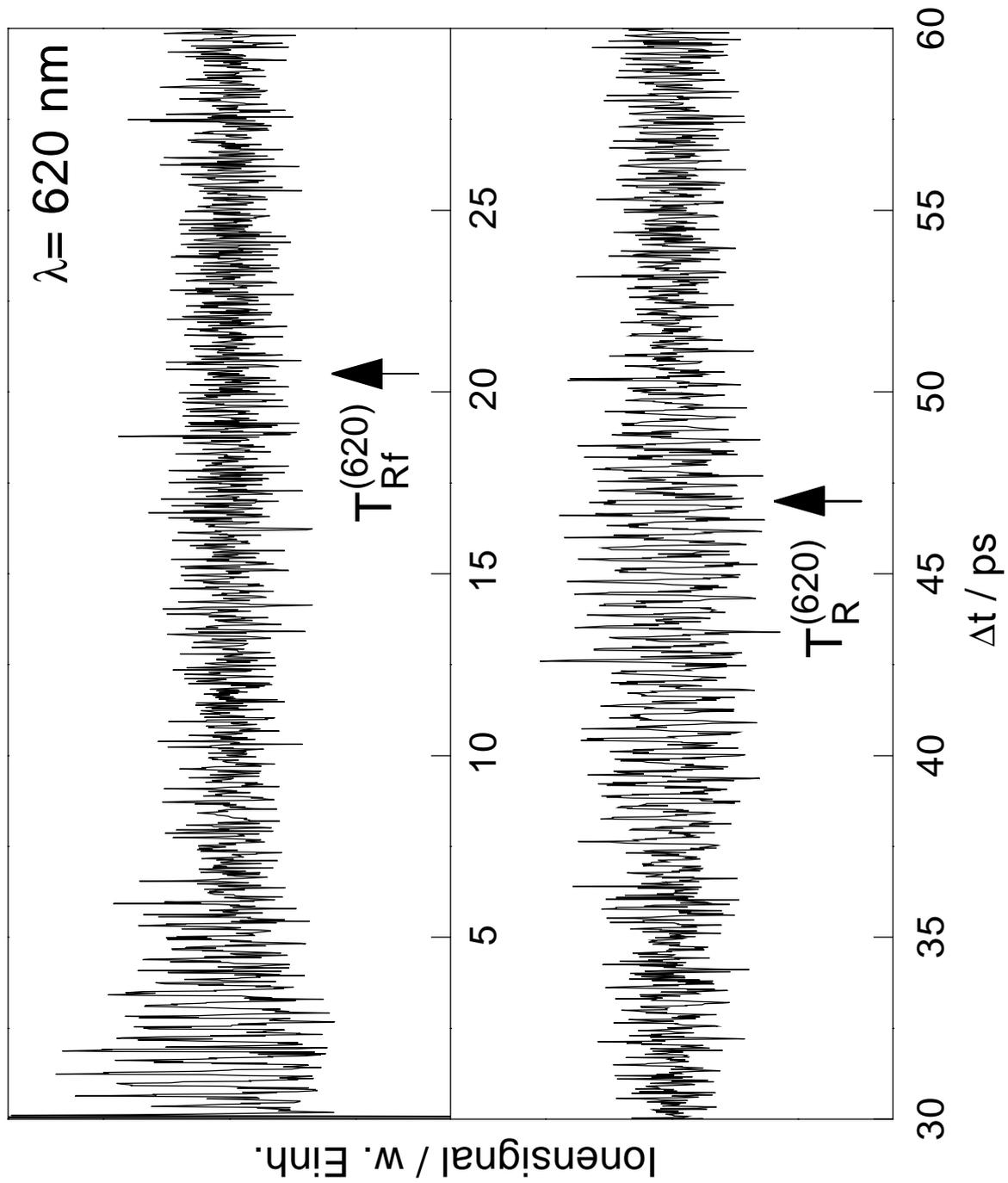


Abbildung 4.5: Langzeitdynamik im Echtzeitspektrum für  $\text{Na}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 620 \text{ nm}$ . Bei  $T_R^{(620)} \cong 47 \text{ ps}$  erfährt die anfänglich beobachtete Oszillation mit  $T_A^{(620)} \cong 309 \text{ fs}$  eine Wiederkehr. Eine Periode  $T_{(2)II}^{(2)} \cong 184 \text{ fs}$  wird bei  $T_{Rf}^{(620)} \cong 18 \dots 22 \text{ ps}$  beobachtet.

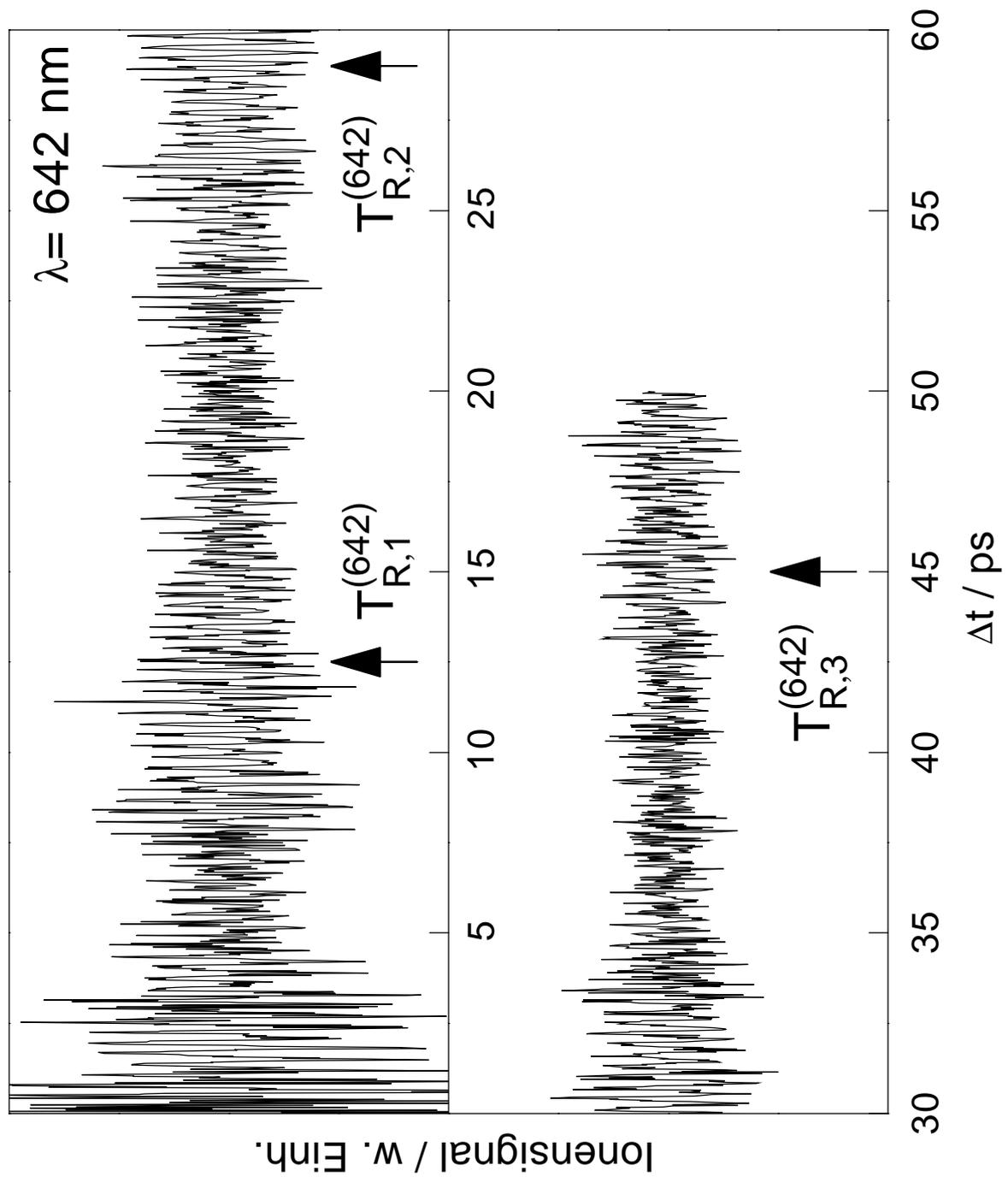
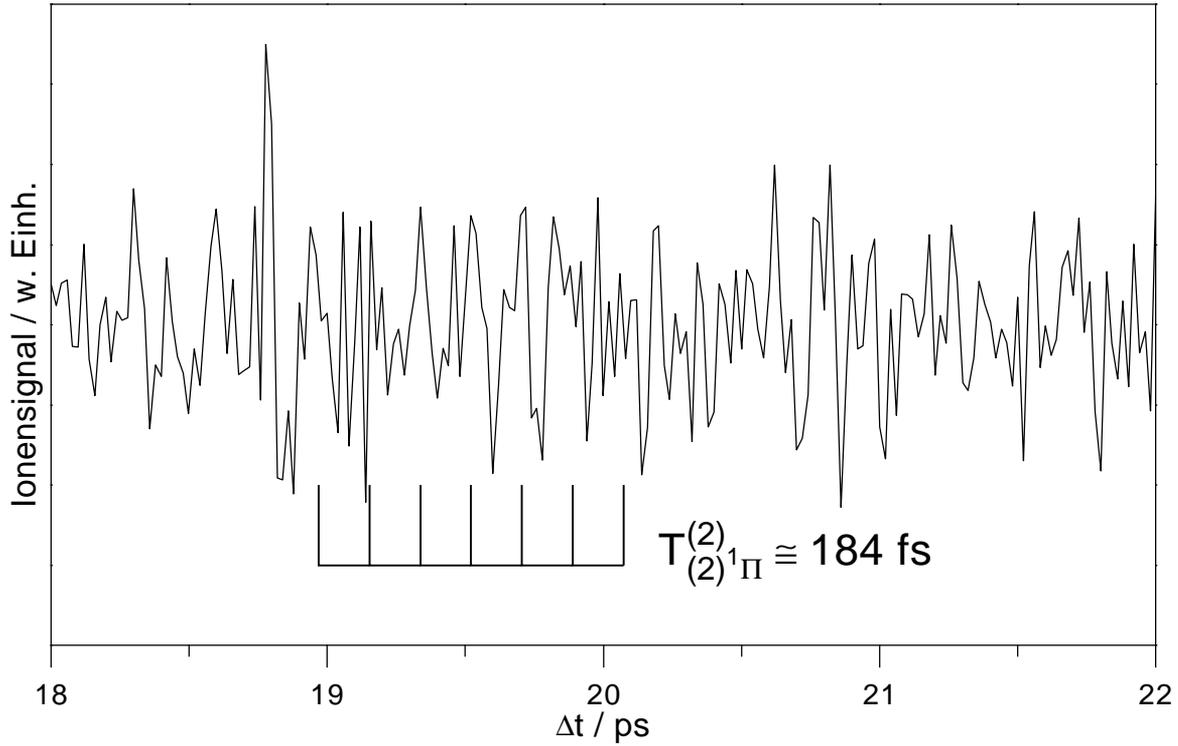


Abbildung 4.6: Langzeitdynamik im Echtzeitspektrum für  $Na_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 642$  nm. Bei  $T_{R,1}^{(642)} \approx 12.5$  ps,  $T_{R,2}^{(642)} \approx 30$  ps und  $T_{R,3}^{(642)} \approx 45$  ps erscheint die Oszillation mit  $T_A^{(642)} \approx 298$  nm wieder im Spektrum, wobei jeweils eine Doppelstruktur zu beobachten ist.



**Abbildung 4.7:** Vergrößerter Ausschnitt des Echtzeitspektrums aus Abb. 4.5 (a) im Bereich  $T_{Rf}^{(620)} \approx 18 \dots 22 \text{ ps}$ . Eine Oszillation des Ionensignals mit der Periode  $T_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 184 \text{ fs}$  ist zu erkennen.

ein Einfluß der Anharmonizität der Potentialkurve, das Wiedererscheinen der anfänglichen Oszillation ist einer totalen Wiederkehr zuzuordnen (siehe Unterabschnitt 2.2.1).

Eine weitere auffällige, einer Wiederkehr ähnlichen zeitabhängige Struktur kann man im Bereich  $T_{Rf}^{(620)} \approx 18 \dots 22 \text{ ps}$  beobachten (siehe Abb. 4.7). Hier erkennt man — wenn auch im Vergleich zu den Verhältnissen in der Nähe des Ursprungs nicht so ausgeprägt — eine Oszillation mit der Periode  $T_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 184 \text{ fs}$ . Die Herkunft dieser Oszillation ist einer partiellen Wiederkehr zuzuordnen und wird in Unterabschnitt 4.3.2 diskutiert.

Das Langzeitverhalten für die niedrigere Anregungsenergie unterscheidet sich drastisch von dem eben dargestellten regulären Verhalten. Nach einem ebenfalls schnellen Auseinanderlaufen der Oszillation erkennt man schon um die Verzögerungszeiten  $T_{R,1}^{(642)} \cong 12.5 \text{ ps}$ ,  $T_{R,2}^{(642)} \cong 30 \text{ ps}$  sowie bei  $T_{R,3}^{(642)} \cong 44 \text{ ps}$  breite Bereiche, in denen die am Anfang des Spektrums initiierte Schwingung wieder erscheint. Mit dem Oszillationsbereich um den zeitlichen Ursprung des Spektrums herum ergibt sich damit eine Schwebung mit einer Schwebungsperiode von  $T_S \approx 12 \dots 15 \text{ ps}$ . Die Bereiche um diese Wiederkehrzeiten herum weisen jeweils eine Doppelstruktur auf. Die Wiederkehrzeitpunkte der Oszillation können nicht sofort durch

die Überlagerung zweier benachbarter Energieabstände der Vibrationszustände in einem „normalen“ anharmonischen Potential erklärt werden, in dem benachbarte Abstände nicht weit genug auseinander liegen, um ein Rephasieren der Frequenzkomponenten schon bei  $T_{R,1}^{(642)} \cong 14$  ps zu erzeugen. Die totale Wiederkehr bei kohärenter Anregung von  $|v' = 7 \dots 9\rangle$  erwartet man nach den RKR-Rechnungen bei  $T_R^{(642)} \cong 47.3$  ps. Eine Erklärung für das frühzeitige Auftreten der totalen Wiederkehr wird in Unterabschnitt 4.3.2 gegeben. Die beobachtete Doppelstruktur kann im Zusammenhang mit den Simulationsrechnungen für die  $K_2$ -Echtzeitspektren interpretiert werden (siehe Unterabschnitt 4.5.2). Bereiche im Spektrum, die wie im Falle der höheren Anregungsenergie bei  $T_{Rf}^{(620)}$  andere Periodendauern als die des A-Zustandes enthalten, werden im Echtzeitspektrum für 642 nm nicht beobachtet.

### 4.3.2 Frequenzdomäne

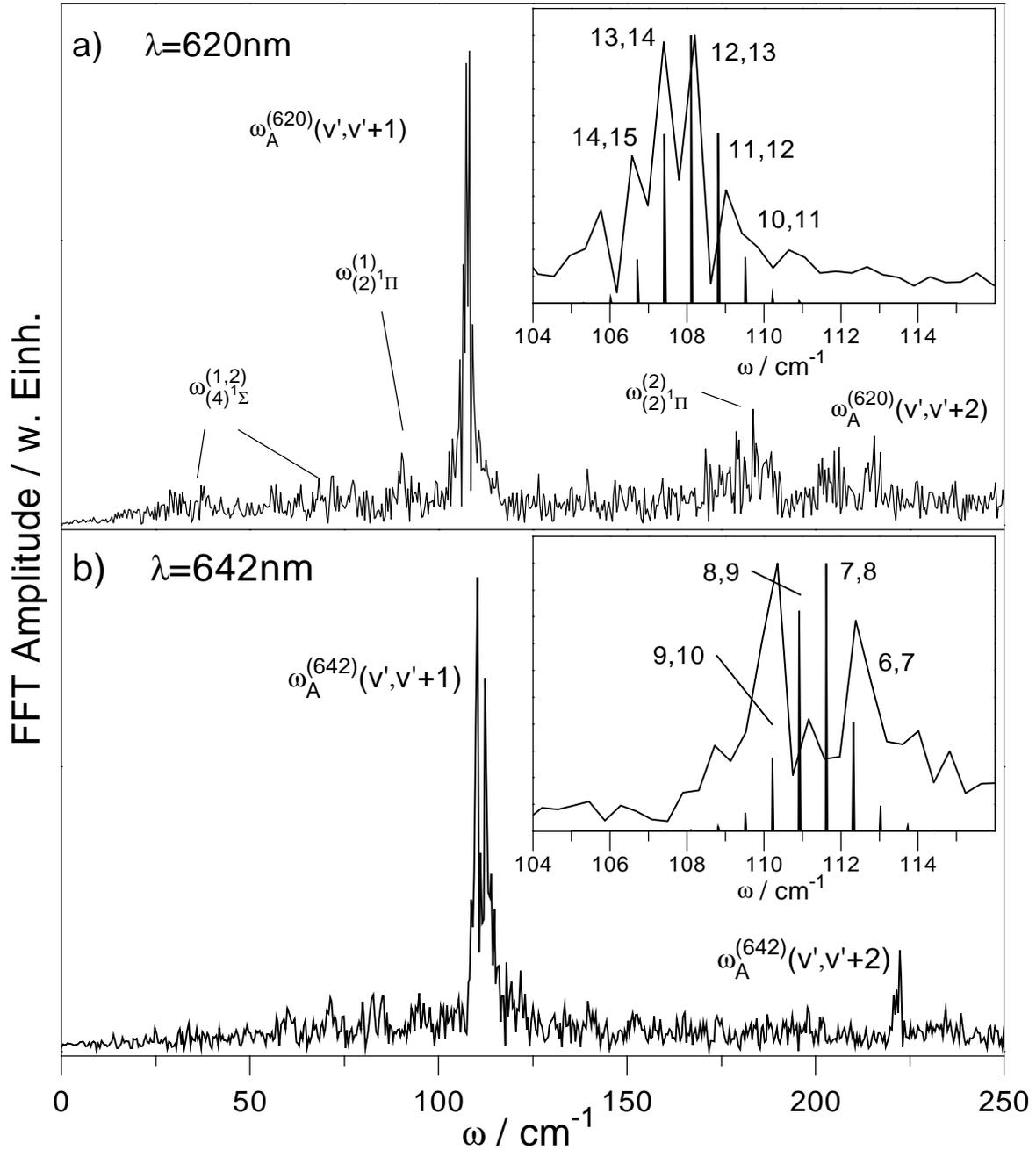
Um genauere Informationen über die an den Wellenpaketen enthaltenen Frequenzen zu erhalten und um diese Frequenzen mit den im A Zustand und in anderen elektronischen Zuständen erwarteten Energieabständen der Vibrationsniveaus zu vergleichen, werden die normalisierten Echtzeitdaten einer Fourieranalyse unterzogen (siehe Abschnitt 3.3).

#### Übersicht über die Frequenzkomponenten

Die Ergebnisse der Fourieranalysen sind in Abb. 4.8 dargestellt. In den Fourierspektren für beide Anregungswellenlängen erkennt man eine dominante Frequenzbande zentriert um  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1) \cong 107.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_A^{(642)}(v', v' + 1) \cong 111.8 \text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Bande bei ungefähr der doppelten Frequenz,  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 2) \cong 215 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_A^{(642)}(v', v' + 2) \cong 221.7 \text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus mißt man für die höhere Anregungsenergie die Frequenzkomponenten  $\omega_{(2)^1\Pi}^{(1)} \cong 90 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 180 \text{ cm}^{-1}$  sowie die sehr schwachen Anteile  $\omega_{(4)^1\Sigma}^{(1)} \cong 30 \dots 40 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{(4)^1\Sigma}^{(2)} \cong 60 \dots 80 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Frequenzen des $A^1\Sigma_u^+$ Zustandes

Gemäß Gl. 2.10 kann man die aus den Echtzeitspektren gewonnenen Frequenzen  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 1)$  den Vibrationszuständen  $|v'\rangle$  und  $|v' + 1\rangle$  des  $A^1\Sigma_u^+$  Zustandes zuordnen (Diese Zuordnung erklärt die aufwendige Indizierung). Anhand des Unterschiedes der Frequenzbanden  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1) \cong 107.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_A^{(642)}(v', v' + 1) \cong 111.8 \text{ cm}^{-1}$  wird wiederum die Anharmonizität des Dimerpotentials deutlich — bei der niedrigeren Anregungsenergie enthält das erzeugte Wellenpaket größere Frequenzen. Die Frequenzkomponenten  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 2)$  sind im Echtzeitspektrum enthalten, da der Femtosekunden-Laserpuls mit seiner spektralen Breite



**Abbildung 4.8:** Fourierspektren der Echtzeitspektren bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 620 \text{ nm}$  (a) und  $642 \text{ nm}$  (b). Dominant ist jeweils eine Frequenzbande  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 1)$ , sowie eine schwächere Bande  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 2)$ . Im Spektrum (a) treten zusätzliche Frequenzbanden bei  $\omega_{(2)1\Pi}^{(1)} \cong 90.5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{(2)1\Pi}^{(2)} \cong 180 \text{ cm}^{-1}$  sowie in den Bereichen  $\omega_{(4)1\Sigma}^{(1)} \cong 30 \dots 40 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{(4)1\Sigma}^{(2)} \cong 60 \dots 80 \text{ cm}^{-1}$  auf. In den Ausschnitten werden die gemessenen Komponenten  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 1)$  mit den erwarteten Frequenzen verglichen (Energieabstände  $\omega_{\text{RKR}}(v', v' + 1)$  aus der RKR-Analyse von G. Gerber [Gerber und Möller 1984]).

in der Lage ist, Schwingungszustände des elektronischen A Zustandes,  $|v'\rangle$  und  $|v' + 2\rangle$ , kohärent anzuregen [siehe auch Gruebele et al 1990, Gruebele und Zewail 1993].

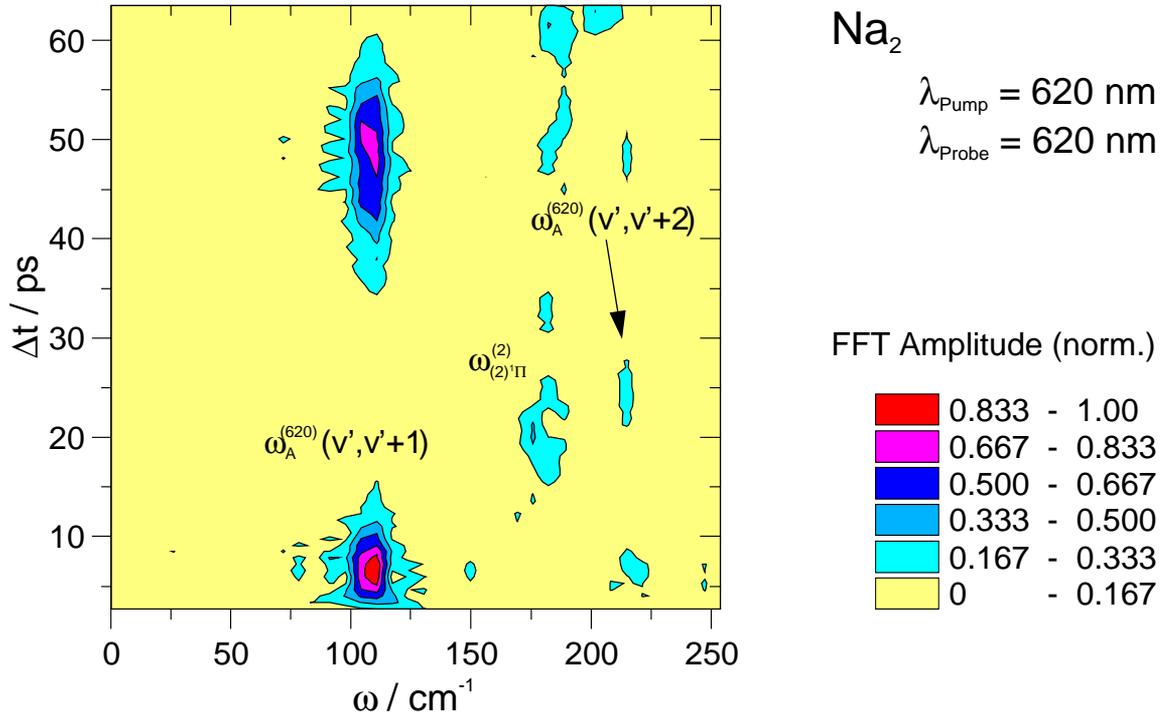
### Frequenzen des $(2)^1\Pi_g$ Zustandes

Die Frequenz  $\omega_{(2)^1\Pi}^{(1)} \cong 90.5 \text{ cm}^{-1}$  kann einem Wellenpaket im  $(^1\Pi_g)$  Zustand zugeordnet werden. Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes erreicht man mit zwei Photonen des Pumplasers die Vibrationsniveaus des  $(2)^1\Pi_g$  Zustandes um  $|v = 17\rangle$  herum [Barrow et al 1984, Tsai et al 1994]. Der Schwingungsenergieabstand  $\omega_{(2)^1\Pi}(16, 17)$  beträgt  $90.5142 \text{ cm}^{-1}$  [Tsai et al 1994]. Es erscheint plausibel, daß das Wellenpaket aus dem  $(2)^1\Pi_g$  Zustand den gleichen Ionisationsprozeß erfährt wie in den Messungen der Gruppe G. Gerber [Baumert et al 1991b], also durch Anregung mittels des Probepulses in einen doppelt angeregten Zustand des  $Na_2$  mit anschließender Autoionisation. Die zu den Frequenzen  $\omega_{(2)^1\Pi}$  gehörende totale Wiederkehr bei etwa 42 ps ist im Echtzeitspektrum in Abb. 4.5 nicht explizit enthalten, da die Wiederkehr der dem A Zustand zugeordneten Schwingung zu dominant ist. Die etwa doppelt so große Frequenz  $\omega_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 184 \text{ cm}^{-1}$  kann ebenfalls dem  $(2)^1\Pi_g$  Zustand zugeordnet werden. Diese Frequenz ist wiederum durch die kohärente Überlagerung der Schwingungszustände  $|v = 16, 18\rangle$  zu verstehen ( $\omega_{(2)^1\Pi}(16, 18) = 183.6 \text{ cm}^{-1}$  [Tsai et al 1994]). Sie ist über  $T = \frac{1}{\omega c}$  (Gl. 2.10) korreliert mit der bei  $T_{Rf}^{(620)} \approx 18...22 \text{ ps}$  im Echtzeitspektrum beobachteten partiellen Wiederkehr mit der Periode  $T_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 184 \text{ fs}$ .

### Partielle Wiederkehr

Partielle Wiederkehren bei der Hälfte der erwarteten Zeit der totalen Wiederkehr für die Oszillation im  $(2)^1\Pi_g$  Zustand kann man klassisch so verstehen, daß nach der zugehörigen Propagationszeit benachbarte Frequenzkomponenten im Wellenpaket um  $\pi$  aus der Phase gelaufen sind [Averbukh und Perelman 1989] (siehe Unterabschnitt 2.2.1). Das momentane Wellenpaket besteht dann aus gegeneinander laufenden Teilwellenpaketen. Im Beispiel der Echtzeitmessung an  $Na_2$  gibt es dann innerhalb der klassischen Oszillationsperiode  $T_{(2)\Pi}$  zwei Zeitpunkte, bei denen durch den Probepuls Ionen am äußeren Umkehrpunkt erzeugt werden können.

Das Auftreten von Frequenzkomponenten bei bestimmten Verzögerungszeiten der partiellen Wiederkehr kann man sich durch die Erstellung eines Spektrogramms verdeutlichen (siehe Abschnitt 3.3). In Abb. 4.9 ist ein derartiges Spektrogramm für die Messung bei  $\lambda = 620 \text{ nm}$  zu sehen. Deutlich zeigt sich darin die Frequenz  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1)$  in der Nähe des zeitlichen Ursprungs und zur Zeit der totalen Wiederkehr bei  $T_R^{(620)} = 47 \text{ ps}$ . Bei der Zeit der partiellen Wiederkehr für das Wellenpaket im  $(2)^1\Pi_g$  Zustand,  $T_{Rf}^{(620)} \approx 18...22 \text{ ps}$ , erkennt man die zu  $T_{(2)^1\Pi}^{(2)} \cong 184 \text{ fs}$  gehörende Frequenz  $184 \text{ cm}^{-1}$ . Relativ stark erscheint außerdem die



**Abbildung 4.9:** Konturplot eines Spektrogramms des Echtzeitspektrums bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 620 \text{ nm}$ . Dargestellt ist die aus der Fouriertransformation errechnete Amplitude als Funktion der Frequenz und der Verzögerungszeit. Dominant sind die schon im Echtzeitspektrum beobachteten Frequenzen  $\omega_A^{(620)}(v', v'+1)$  und  $\omega_{(2)\Pi}^{(2)}$  bei den Zeiten  $0 \text{ ps}$ ,  $T_R^{(620)} = 47 \text{ ps}$  und  $T_{Rf}^{(620)} \approx 18 \dots 22 \text{ ps}$  sowie die Frequenz  $\omega_A^{(620)}(v', v'+2)$ .

Frequenzbande  $\omega_A^{(620)}(v', v'+2)$  bei  $215 \text{ cm}^{-1}$ , die ein Maximum bei etwa  $23.5 \text{ ps}$  einnimmt. Dort ist also auch für die Dynamik im A Zustand eine partielle Wiederkehr zu finden, die jedoch im Echtzeitspektrum von Anteilen anderer Frequenzen überdeckt wird.

Die in Abb. 4.8 (a) noch nicht erklärten Frequenzen  $\omega_{(4)^1\Sigma}^{(1)} \cong 30 \dots 40 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{(4)^1\Sigma}^{(2)} \cong 60 \dots 80 \text{ cm}^{-1}$  können schließlich dem  $(4)^1\Sigma_g^+$  Zustand um die Vibrationszustände  $v = 50$  herum zugeordnet werden. Der Verlauf des Potentials des  $(4)^1\Sigma_g^+$  Zustandes weist in dem entsprechenden Energiebereich einen klippenartigen Verlauf (shelf-state) auf [Wang et al 1991]. Deswegen sind die beobachteten Frequenzen überaus klein im Vergleich zu den Frequenzen des A und des  $(2)^1\Pi_g$  Zustandes. Die Wellenpaketpropagation in diesem Zustand wurde bereits in der Dissertation von T. Baumert nachgewiesen und diskutiert [Baumert 1992].

In Tab. 4.2 wird die bis hier beschriebene Zuordnung der beobachteten Frequenzbanden zu Wellenpaketpropagationen in den angeregten elektronischen Zuständen zusammengefaßt.

**Tabelle 4.2:** Frequenzkomponenten in den Fourierspektren für die Echtzeitmessungen an  $Na_2$  und Zuordnung zu den verantwortlichen elektronischen Zuständen.

Frequenz	$\omega/\text{cm}^{-1}$	Zustand	$v$	$\Delta v$
$\omega_A^{(620)}(v', v' + 1)$	107.8	$A^1 \Sigma_u^+$	11–15	1
$\omega_A^{(620)}(v', v' + 2)$	215	$A^1 \Sigma_u^+$	11–15	2
$\omega_A^{(642)}(v', v' + 1)$	111.8	$A^1 \Sigma_u^+$	6–10	1
$\omega_A^{(642)}(v', v' + 2)$	221.7	$A^1 \Sigma_u^+$	6–10	2
$\omega_{(2)^1\Pi}^{(1)}$	91	$(2)^1\Pi_g$	$\approx 16$ –18	1
$\omega_{(2)^1\Pi}^{(2)}$	184	$(2)^1\Pi_g$	$\approx 16$ –18	2
$\omega_{(4)^1\Sigma}^{(1)}$	30 . . . 40	$(4)^1\Sigma_g^+$	$\approx 47$ –58	1
$\omega_{(4)^1\Sigma}^{(2)}$	60 . . . 80	$(4)^1\Sigma_g^+$	$\approx 47$ –58	2

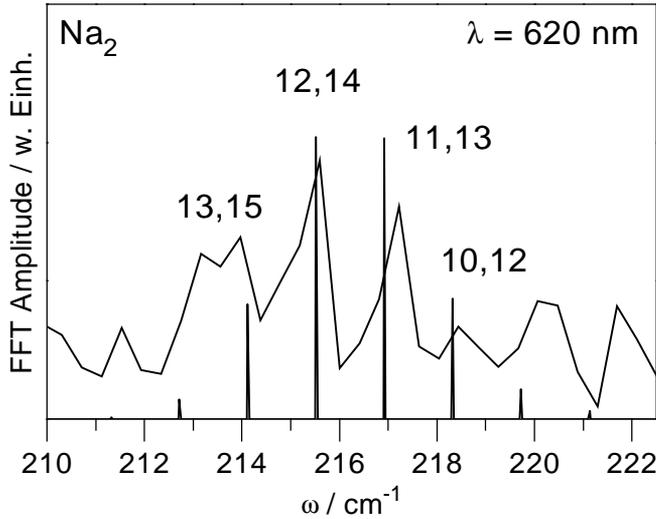
Eine detaillierte Zuordnung der Frequenzen in den Banden  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 1, 2)$  wird im direkt folgenden Textabschnitt durchgeführt.

### Genauere Zuordnung der Komponenten $\omega_A^{(\lambda)}$

In den Ausschnitten von Abb. 4.8 (a) und (b) wird der Frequenzbereich um die starke Komponente  $\omega_A^{(\lambda)}(v', v' + 1)$  vergrößert dargestellt. Einzelne Komponenten in der Hauptbande werden aufgelöst. Diese Frequenzen werden mit denjenigen Frequenzen verglichen, die ein Wellenpaket aufgrund der spektralen Breite des Pumpasers enthalten müßte. Die Frequenzen im Echtzeitspektrum sollten dabei den Abständen benachbarter Vibrationszustände entsprechen. Es wird dabei angenommen, daß die Amplitude  $A(\omega(v'_1, v'_2))$  einer zu erwartenden Frequenzkomponente  $\omega_A(v'_1, v'_2)$  unter Beteiligung der Eigenzustände  $|v'_1\rangle$  und  $|v'_2\rangle$  näherungsweise proportional zum Produkt der Laseramplituden mit dem Franck-Condon-Faktoren  $fcf(v', v'')$  zwischen den Vibrationsniveaus  $v'' = 0$  des X Zustandes und  $v'$  des A Zustandes [aus Baumert 1992] bei den entsprechenden Energien  $E_{v'_1}$  und  $E_{v'_2}$  ist, also

$$A(\omega(v_1, v_2)) \propto L(E_{v'_1})fcf(v'_1, 0) \cdot L(E_{v'_2})fcf(v'_2, 0). \quad (4.1)$$

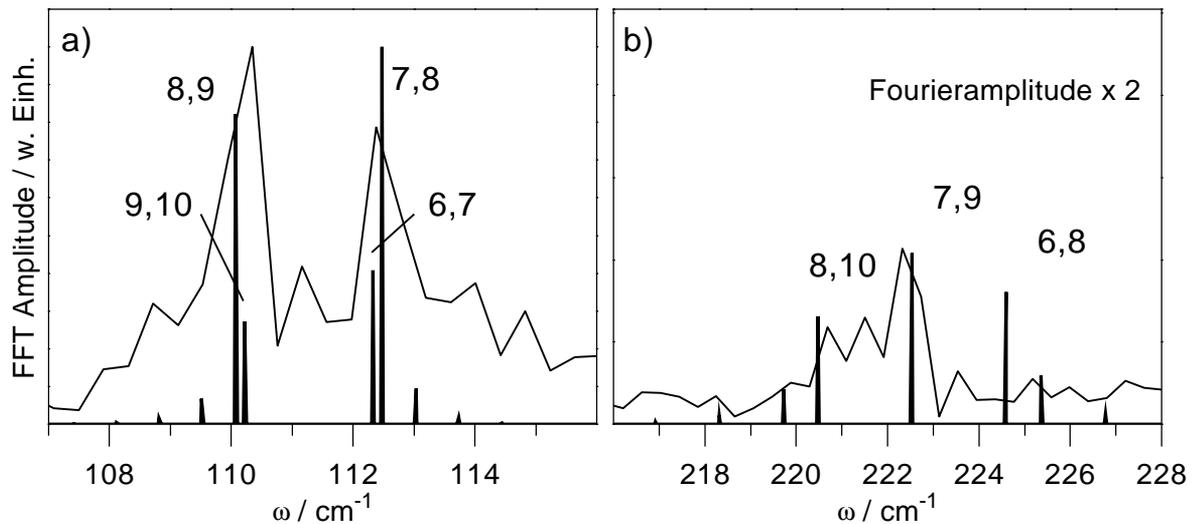
Dabei ist  $L$  die Einhüllende der Laseramplitude des Pumpulses. Für die Energieeigenwerte der Schwingungszustände werden die Daten der RKR-Rechnung gemäß [Gerber und Möller 1984] zugrundegelegt. Für die Anregungswellenlänge 620 nm erkennt man so im Ausschnitt von Abb. 4.8 (a) eine gute Übereinstimmung der mit Hilfe der Echtzeitmethode gemessenen



**Abbildung 4.10:** Frequenzkomponenten des Frequenzspektrums bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620 \text{ nm}$  in der Bande  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 2)$  im Vergleich zu den erwarteten Lagen der Frequenzen (Energieabstände  $(\omega(v', v' + 2))$ ).

Frequenzen mit den RKR-Niveaus, die auf energieauflösenden Messungen basieren. Es zeigt sich, daß die Vibrationsniveaus  $v = 10 \dots 15$  nennenswerte Beiträge zum Wellenpaket liefern. Entsprechend der Annahme, daß die Frequenzen  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 2)$  aufgrund kohärenter Anregung von Vibrationszuständen  $|v'\rangle$  und  $|v' + 2\rangle$  entstehen, wird in Abb. 4.10 der Ausschnitt der Fourieranalyse bei diesen Frequenzen mit den entsprechenden Abständen der RKR-Niveaus verglichen. Die Übereinstimmung ist wiederum hervorragend und unterstützt die durchgeführte Zuordnung.

Ein anderes Bild ergibt die Fourieranalyse für die niedrigere Anregungsenergie (Ausschnitt in Abb. 4.8 (b)). Im Gegensatz zur gleichmäßigen Frequenzverteilung im Fourierpektrum für 620 nm ist die Frequenzbande um  $\omega_A^{(642)}$  aufgespalten. Zwei Komponenten bei  $\omega_{A,1}^{(642)} = 110 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(642)} = 112.4 \text{ cm}^{-1}$  dominieren diese Bande. Die resultierende Schwingungsperiode  $T_S = \frac{1}{c}(\omega_{A,2}^{(642)} - \omega_{A,1}^{(642)})^{-1} = 13.9 \text{ ps}$  entspricht der in Abb. 4.6 ermittelten Schwingung. Eine Übereinstimmung der aus den Echtzeitspektren bestimmten Frequenzen mit den auf den RKR-Niveaus basierenden Werten ist nicht gegeben. Mindestens ein Vibrationsniveau des mit einem Laserpuls von 642 nm erzeugten Wellenpaketes im  $A^1\Sigma_g^+$  Zustand muß also durch einen Vibrationszustand des  $b^3\Pi_u$  Zustandes gestört, d.h. energetisch verschoben, sein. Im Ausschnitt der Abb. 4.8 fällt auf, das die aus RKR-Niveaus berechneten  $\omega_{A,RKR}(7, 8)$  und  $\omega_{A,RKR}(8, 9)$  überhaupt nicht mit hier gemessenen Frequenzen korreliert werden können. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß die Störung des Vibrationszustandes  $|v' = 8\rangle$  im mit  $\lambda_{Pump} = 642 \text{ nm}$  ausgehend von  $|v'' = 0\rangle$  des elektronischen Grundzustandes erzeugten Wellenpaket vorliegt. Die Störung für dieses Vibrationsniveau liegt bei niedrigen Quantenzahlen  $J$  der Rotation vor, wobei die genaue Energieverschiebung für diesen Schwingungszustand allerdings nicht gemessen werden konnte [Effantin et al 1985].



**Abbildung 4.11:** Frequenzkomponenten des Frequenzspektrums der Echtzeitmessung bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 642 \text{ nm}$  in den Banden  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1, 2)$  im Vergleich zu den erwarteten Lagen der Frequenzen (Energieabstände  $(v', v' + 1, 2)$ ) nach Einführung der Energieverschiebung  $\Delta E(v' = 8) = 0.85 \text{ cm}^{-1}$ .

Im hier vorliegenden Experiment liegt die Rotationstemperatur der Moleküle bei  $T_{Rot} \approx 15 \text{ K}$  [Ulbricht 1991], was, ausgehend von einer thermischen Verteilung  $N \propto (2J + 1)e^{-BJ(J+1)\frac{hc}{kT}}$ , zu einem Maximum der Besetzung der Rotationszustände im Grundzustand bei  $J_{max} \approx 6$  führt [Herzberg 1989]. Im Pumpschritt wird die Rotationsverteilung in den A Zustand überführt und durch die Auswahlregeln bei optischen Übergängen lediglich verbreitert [Haken und Wolf 1994]. Der Schwerpunkt der Rotationsverteilung bleibt dabei erhalten. Die resultierende Rotationsbesetzung für die Schwingungszustände im elektronischen A Zustand liegt also für  $v' = 8$  im optimalen Bereich für die Wechselwirkung mit  $v_b = 14$  des  $b^3\Pi_u$  Zustandes.

Um eine Übereinstimmung der durch die Fourieranalyse bestimmten Frequenzen mit den Abständen der Vibrationsniveaus des A Zustandes zu erreichen, muß die Größe der Störung für  $v' = 8$  angepaßt werden. In Abb. 4.11 wird der Vergleich der gemessenen Frequenzen mit den Energieabständen der Schwingungsniveaus mit der angepaßten Energieverschiebung  $\Delta E = 0.85 \text{ cm}^{-1}$  für die Frequenzbanden  $\omega_A^{(642)}(v, v + 1)$  und  $\omega_A^{(642)}(v, v + 2)$  dargestellt. Die Übereinstimmung belegt, daß im Energiebereich des Lasers bei  $\lambda = 642 \text{ nm}$  bei den in diesem Experiment gegebenen Bedingungen für die Rotationsverteilung der Moleküle das Schwingungsniveau  $v' = 8$  des  $Na_2 \text{ A}^1\Sigma_u^+$  Zustandes die angepaßte Energieverschiebung erfährt.

**Tabelle 4.3:** Gemessene Frequenzkomponenten  $\omega_{FT}$  in den Banden  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1)$  und aus RKR-Analysen [Gerber und Möller 1984] errechnete Werte  $\omega_{RKR}(v', v' + 1)$  sowie die Frequenzabstände  $\omega_{\Delta E}$  nach Einführung der störungsinduzierten Energieverschiebung für  $|v' = 8\rangle$  von  $\Delta E = 0.85 \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte für die Frequenzen sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

$v, v + 1$	$\omega_{RKR}$	$\omega_{\Delta E}$	$\omega_{FT}$
5, 6	113.031		
6, 7	112.327		} 112.4
7, 8	111.622	112.472	
8, 9	110.971	110.067	} 110.1
9,10	110.215		
10,11	109.512		
11,12	108.810		108.9
12,13	108.108		108.1
13,14	107.408		107.4
14,15	106.708		106.7
15,16	106.009		

In Tab. 4.3 wird die Zuordnung der Frequenzen zu den Energieabständen der Vibrationsniveaus im A Zustand des  $\text{Na}_2$  zusammengefaßt.

#### 4.4 Echtzeitspektroskopie an $\text{K}_2$

In diesem Unterabschnitt werden Pump&Probe Messungen an den Kaliumdimeren  $^{39,39}\text{K}_2$  und  $^{39,41}\text{K}_2$  bei unterschiedlichen Anregungsenergien vorgestellt und diskutiert. Anhand einer Fourieranalyse werden die in den Echtzeitspektren enthaltenen Frequenzkomponenten erörtert.

Kalium enthält die nichtradioaktiven natürlichen Isotope  $^{39}\text{K}$  (93.26%),  $^{40}\text{K}$  (0.01%) sowie  $^{41}\text{K}$  (6.73%) [Handbook 1993–1994]. Im Kalium-Molekularstrahl entstehen damit die Dimere  $^{39,39}\text{K}_2$ ,  $^{39,41}\text{K}_2$  und  $^{41,41}\text{K}_2$  im Verhältnis 100:14.78:0.55 [Wöste 1978]. Um Echtzeitspektren dieser Isotopomere aufzunehmen, wird lediglich die Masse des entsprechenden Dimers an der Steuerung des Quadrupol-Massenspektrometers eingestellt. Die Spannung des Sekundärelektronen-Vervielfachers sowie die Verstärkung des Ionensignals müssen jeweils angepaßt werden.

### 4.4.1 Zeitdomäne

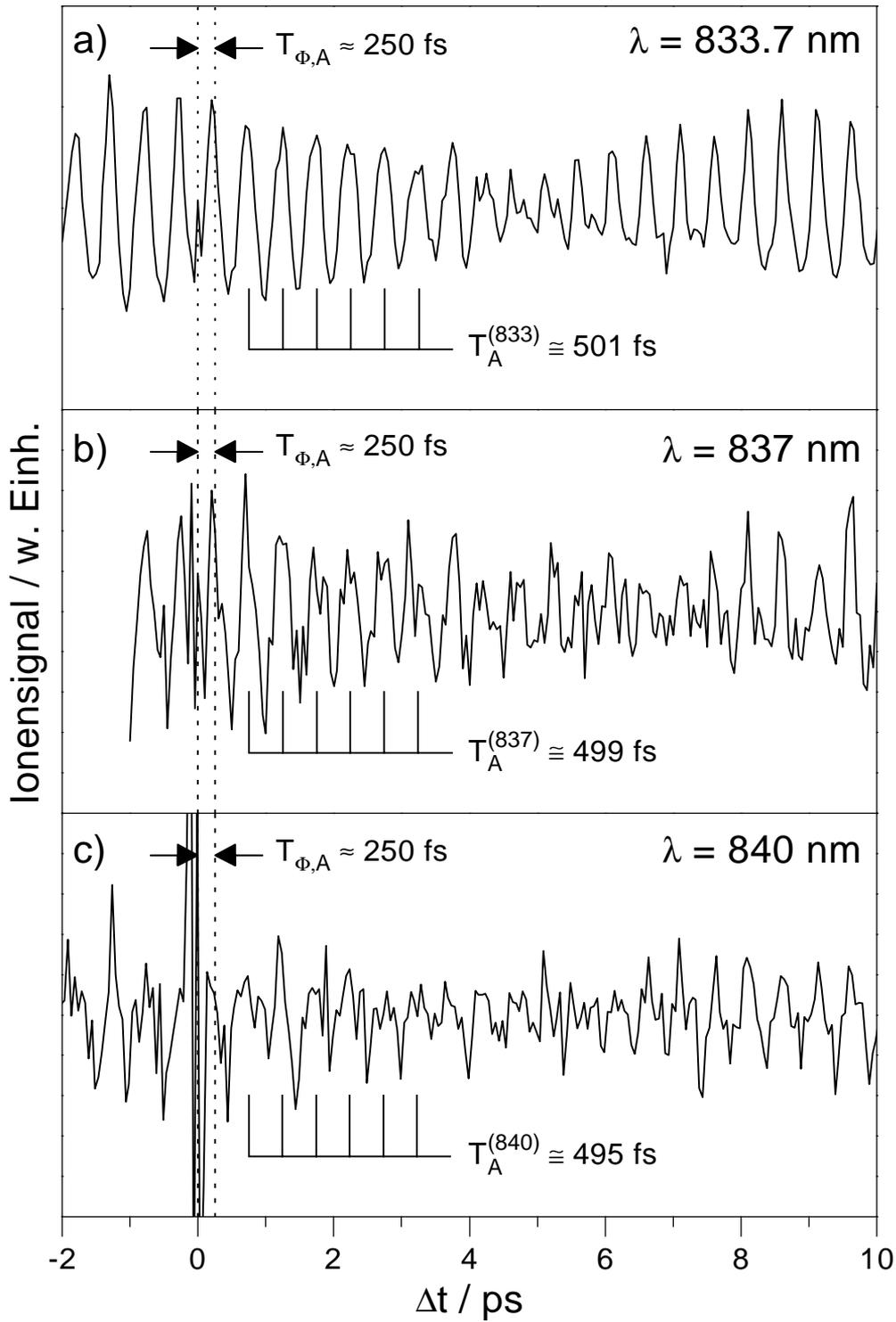
#### Abhängigkeit von der Anregungsenergie

Einfarben-Pump&Probe Experimente an  $K_2$  werden bei den Wellenlängen  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7$  nm, 837 nm und 840 nm (entsprechend Anregungsenergien bei  $12040.81$   $cm^{-1}$ ,  $11993.52$   $cm^{-1}$  und  $11950.85$   $cm^{-1}$ ) durchgeführt. Dabei wird die nachzuweisende Masse am Quadrupol-Massenspektrometer zunächst auf den maximalen Wert der  $K_2$ -Isotopomeren, also auf  $^{39,39}K_2$  justiert. Die Messungen werden direkt mit dem Titan:Saphir-Laser durchgeführt (Abschnitt 3.1). Die entsprechenden Ergebnisse für  $^{39,39}K_2$  werden in Abb. 4.12 präsentiert. Alle drei Echtzeitspektren zeigen die für Einfarben-Experimente erwartete Symmetrie zum zeitlichen Ursprung des Spektrums.

Die in Abb. 4.12 (a) dargestellte Messung bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7$  nm (Anregungsenergie  $12040$   $cm^{-1}$ ) wurde schon einmal in Abb. 4.2 gezeigt. Die hier sehr klar erkennbare Oszillation im Ionensignal verliert bis zur Verzögerungszeit  $\Delta T = 5$  ps ihre Amplitude, um im weiteren Verlauf des Echtzeitspektrums wieder stärker hervorzutreten. Ein analoges Verhalten wurde schon in der Messung an  $Na_2$  bei 642 nm erkannt (siehe Abb. 4.6). Die Oszillationsperiode  $T_A^{(833)} \cong 501$  fs wird als Mittelwert über die im Spektrum sichtbaren Schwingungen bestimmt. Die Ionisationsphase liegt hier bei  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs.

In der Messung bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 837$  nm (Anregungsenergie  $11993.52$   $cm^{-1}$ ) tritt die enthaltene Oszillation ( $T_A^{(837)} \cong 499$  fs) nicht so deutlich hervor wie im Spektrum für 833.7 nm. Das in Abschnitt 4.2 eingeführte Verhältnis  $\kappa$  des Amplitudenbereichs zur Nulllinie der Oszillation beträgt 0.49. Die Langzeitstruktur mit dem Verschwinden der Oszillation bis  $\Delta t = 5$  ps ist auch in diesem Spektrum erkennbar. Die Ionisationsphase beträgt auch hier  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs.

In Abb. 4.12 (c) mit  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 840$  nm ( $11950.85$   $cm^{-1}$ ) schließlich ist die enthaltene Oszillation wesentlich schwächer erkennbar als bei den beiden anderen Anregungsenergien. Das Verhältnis  $\kappa$  beträgt hier nur noch 0.32. Die Oszillation hat hier die Periode  $T_A^{(840)} \cong 495$  fs, und die Ionisationsphase beträgt wiederum  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs. Regelmäßige Schwebungsstrukturen in der Oszillationsamplitude sind hier nur undeutlich zu erkennen (vergl. Abb. 4.12 (a)). Um den zeitlichen Ursprung herum sind starke Interferenzen erkennbar. Die in allen drei Echtzeitspektren gemessene Oszillationsperiode  $T_A \approx 500$  fs entspricht der Umlaufzeit eines Wellenpakets im elektronisch angeregten  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand. Die gemessene Zeit ist gemäß Gl. 2.10 den Abständen der Vibrationszustände im Bereich  $v' = 9-18$  zuzuordnen. Für den Übergang von  $v'' = 0$  des Grundzustandes zu diesen Niveaus sind die Franck-Condon-Faktoren optimal, wobei maximale Franck-Condon-Faktoren für  $v' = 9, 10$  und  $11$



**Abbildung 4.12:** Echtzeitspektren an  $^{39,39}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7$  nm (a), 837 nm (b) und 840 nm (c). Es wird jeweils die Oszillationsperiode im Ionensignal  $T_A^{(\lambda)}$  sowie die Ionisationsphase  $T_{\Phi,A}$  angegeben.

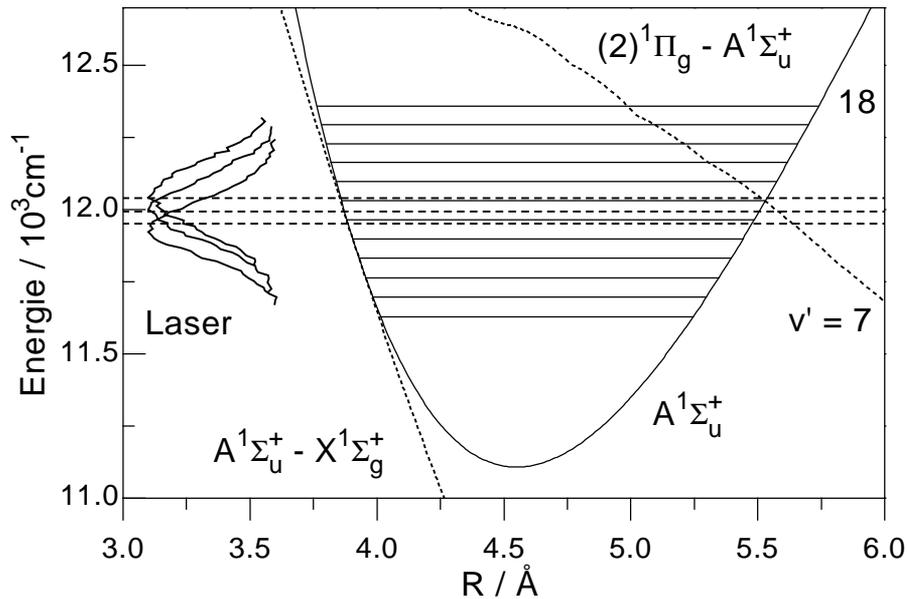
gemessen wurden [Lyyra et al 1990]. Diese Niveaus können von einem Femtosekunden-Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge  $\lambda = 840$  nm und einer spektralen Breite (FWHM) von  $170 \text{ cm}^{-1}$  noch gut erreicht werden, sie liegen bei  $11763.875 \text{ cm}^{-1}$  und  $11831.256 \text{ cm}^{-1}$ . Trotzdem erkennt man in Abb. 4.12, daß die Propagation des Wellenpaketes im A Zustand am optimalsten mit der Wellenlänge  $833.7$  nm zu verfolgen ist (Die Anregung erfolgt dann zentriert bei  $v' \approx 13$ ).

Um diesen Sachverhalt zu klären, möchte ich die Aufmerksamkeit zunächst auf die in allen drei Spektren der Abb. 4.12 gemessenen Ionisationsphase  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs lenken. Die Ionisationsphase entspricht hier etwa der Hälfte der gemessenen Oszillationsperiode. Dies bedeutet, daß analog zur Messung an  $Na_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 642$  nm der Übergang ins Ion durch den zweiphotonischen Probeschritt am äußeren Umkehrpunkt des Potentials des A Zustandes stattfindet, wie es schon in Abb. 4.1 illustriert ist. Aus der Klarheit, mit der die Oszillation durch den Probeschritt für das Experiment bei  $833.7$  nm ins Ionensignal abgebildet wird, kann man folgern, daß genau bei dieser Anregungsenergie ein Zwischenzustand gerader Parität besonders ionisationsfördernd als Franck-Condon-Fenster dient.

Bei dem resonant als Franck-Condon-Fenster wirkenden elektronischen Zustand muß es sich wie im Fall des  $Na_2$  um den  $(2)^1\Pi_g$  Zustand handeln, der als einziger gerade Zustand vom Probelaser am äußeren Umkehrpunkt des Potentials energetisch erreicht werden kann [Jeung und Ross 1988, Meyer 1993]. In Simulationsrechnungen von Wellenpaketen auf *ab initio* Potentialkurven konnte dieser Prozeß auch noch bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 840$  nm nachgewiesen und mit den Experimenten korreliert werden [de Vivie-Riedle et al 1995].

Eine Differenzpotentialanalyse nach [Mulliken 1971] in Abb. 4.13 klärt die vermuteten Anregungs- und Ionisationsverhältnisse in den Experimenten. Verglichen werden das Potential des  $A^1\Sigma_u^+$  Zustandes mit den Differenzpotentialen  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$ . Diese Gegenüberstellung gibt Aufschluß über die nach dem Franck-Prinzip günstigsten Anregungsenergien. Ebenfalls dargestellt ist das Differenzpotential  $(2)^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$ , das den Übergang zum  $(2)^1\Pi_g$  Zustand, der im zweiphotonischen Ionisationsschritt resonant erreicht wird, beschreibt. Verglichen werden die Potentiale mit den drei Anregungsenergien und Verteilungen der Amplitude des Lasers.

Deutlich wird in Abb. 4.13, daß der Übergang nach dem Franck-Prinzip für  $v' = 7-17$  am inneren Umkehrpunkt des Potentials des A Zustandes optimal ist. Die Franck-Condon-Faktoren für die Übergänge  $v' \leftarrow v''$  liegen entsprechend günstig [Lyyra et al 1990]. Der Übergang zum  $(2)^1\Pi_g$  Zustand und damit der zweiphotonische Ionisationsschritt ist dagegen nach der Differenzpotentialanalyse besonders günstig für  $v' = 13$ . Damit können sogar Frequenzen, die unter Beteiligung von Vibrationszuständen mit  $|v' > 13\rangle$  erzeugt werden, zum Ionensignal beitragen, obgleich diese Frequenzen aufgrund der Franck-Condon-Faktoren [Lyyra et



**Abbildung 4.13:** Differenzpotentialanalyse für den Pump- und Probeschritt im Einfarben-Experiment. Das Potential des  $A^1\Sigma_u^+$  Zustandes (—) wird mit den Differenzpotentialen  $A^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$  und  $(2)^1\Pi_g - A^1\Sigma_u^+$  ( $\cdots$ ) verglichen. Zusätzlich werden die zentralen Anregungsenergien (-----) und die spektralen Verteilungen der Anregungslaser der Wellenlängen 833 nm, 837 nm und 840 nm gezeigt.

al 1990] für den Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  nicht so stark im Wellenpaket im A Zustand enthalten sind. Dagegen ist der zweiphotonische Ionisationsschritt bei einer geringfügig kleineren Energie, zum Beispiel bei 840 nm, relativ schwach ausgeprägt. Ein von einem Pumplaser dieser Energie erzeugtes Wellenpaket kann nicht so gut mit einem Probelaser gleicher Energie nachgewiesen werden, selbst wenn die Population im A Zustand selbst stärker ist als bei 833.7 nm.

Die in Abb. 4.12 erkennbare Abnahme der Oszillationsperiode  $T_A$  mit abnehmender Anregungsenergie hat seine Ursache — wie in den Messungen an  $\text{Na}_2$  — in der Anharmonizität des Potentials des A Zustandes.

Es soll hier noch angemerkt werden, daß bei anderen Anregungsbedingungen ( $\lambda = 840$  nm) durch Resonante Stimulierte Ramanstreuung innerhalb der zeitlichen Dauer des Pumpimpulses (engl. Resonant Impulsive Stimulated Raman Scattering, RISRS) Wellenpakete im elektronischen Grundzustand mit Umlaufzeiten  $T_X \cong 385$  fs erzeugt werden können [Kobe 1993, de Vivie-Riedle et al 1996c]. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, daß unter den damaligen Bedingungen der Ionisationsschritt am inneren Umkehrpunkt des Potentials unter Ausnutzung des  $(4)^1\Sigma_g^+$  Zustandes als Franck-Condon-Fenster bevorzugt wurde. Die entsprechenden

Experimente wurden mit Pikosekunden-Laserpulsen durchgeführt, die mittels eines Faserkompressors auf Pulsdauern von  $\approx 50$  fs komprimiert wurden. Die auf solch eine Weise erzeugten Pulse besitzen entsprechend der Pulsdauer eine höhere Spitzenleistung aber ein völlig anderes Spektrum als die hier eingesetzten nahezu bandbreitenbegrenzten Laserpulse [Kobe 1993]. Es erscheint plausibel, daß mit Laserpulsen unterschiedlicher spektraler Verteilung unterschiedliche Frequenzkomponenten in Wellenpaketen angeregt werden können.

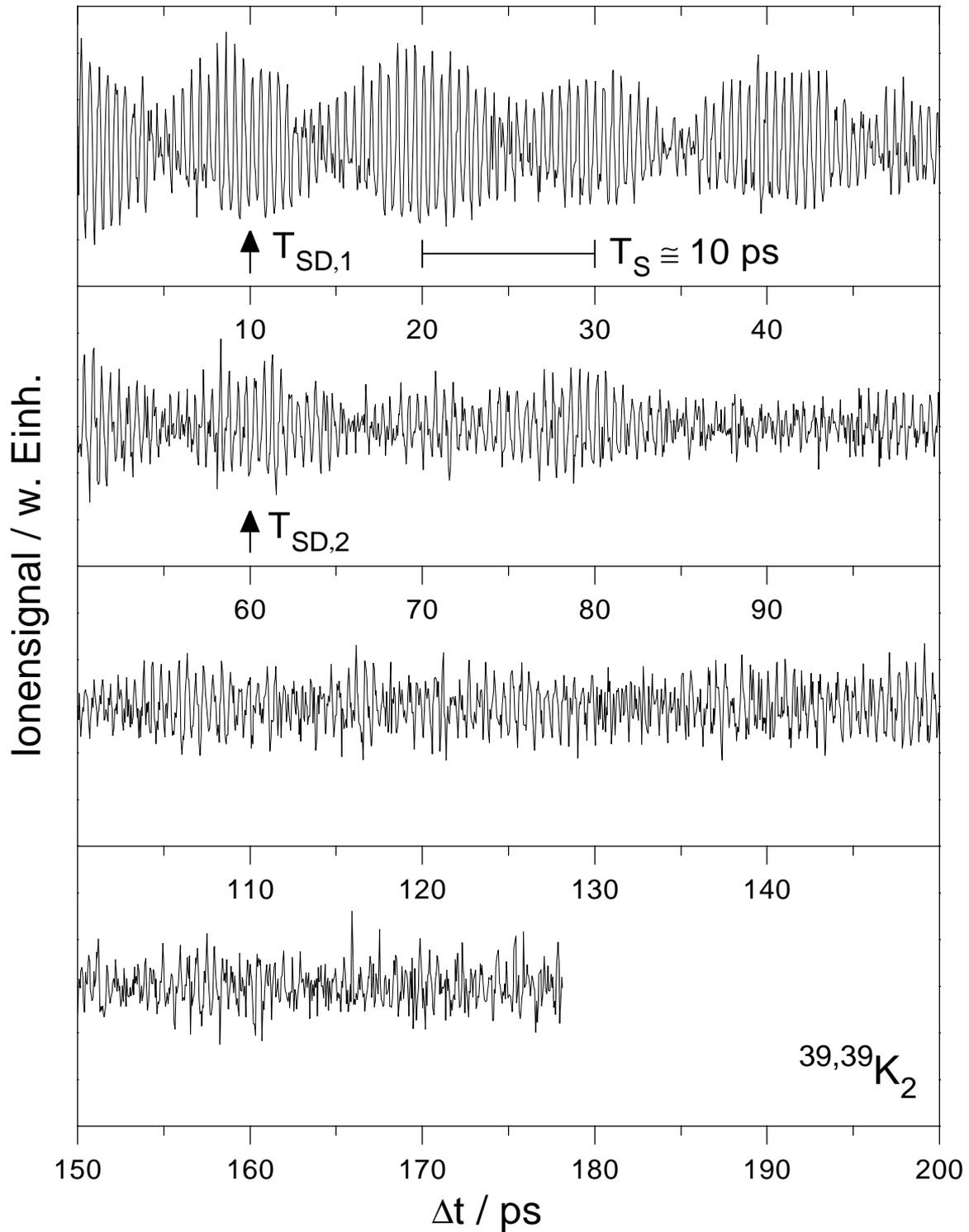
### Die Isotopomeren $^{39,39}K_2$ und $^{39,41}K_2$

Die eben beschriebenen Beobachtungen werden für  $^{39,39}K_2$  auf lange Verzögerungszeiten ausgedehnt und dabei mit dem Langzeitverhalten in den Echtzeitspektren an  $^{39,41}K_2$  verglichen.

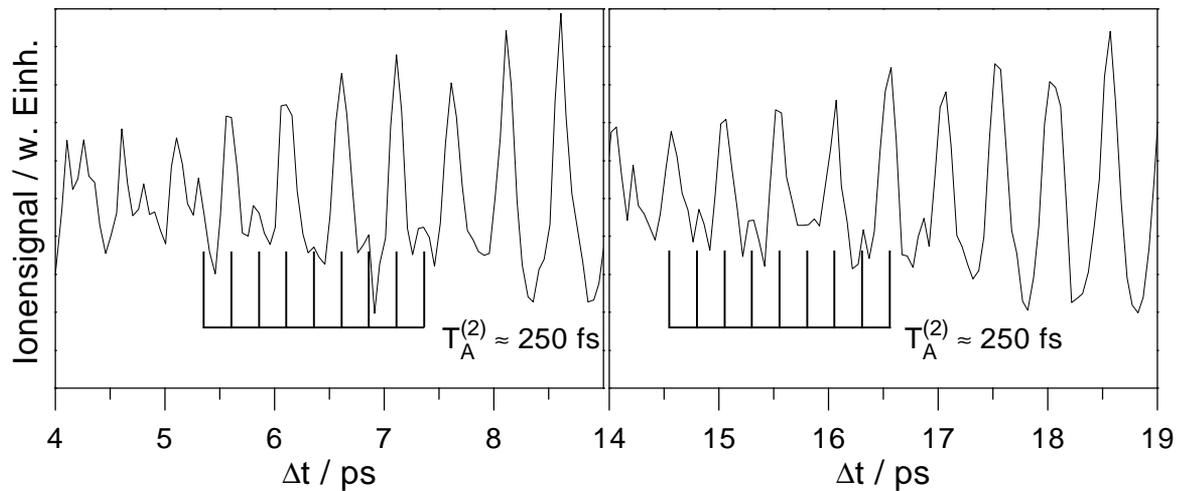
Die Pump&Probe-Spektren werden bis zu Verzögerungszeiten  $\Delta t = 200$  ps mit einer Schrittweite von 50 fs gemessen. Damit wird der Meßbereich auf über 400 Oszillationsperioden der angeregten  $K_2$ -Moleküle ausgedehnt. In Abb. 4.14 ist das Einfarben-Echtzeitspektrum für  $^{39,39}K_2$  bei einer Wellenlänge  $\lambda = 833.7$  nm dargestellt. In dieser langen Messung erkennt man, daß die schon in Abb. 4.2 bzw. Abb. 4.12 ermittelte Periode  $T_A \approx 500$  fs mit der Ionisationsphase  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs einer ausgeprägten Schwebungsstruktur überlagert ist, ähnlich wie im Fall des  $Na_2$  im Experiment mit  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 642$  nm. Die Schwebung mit einer Schwebungsperiode  $T_S \cong 10$  ps sowie die Periode  $T_A$  dominieren den Verlauf des Ionensignals über den gesamten gemessenen Zeitbereich. Bei einigen Maxima der Schwebung zeigt sich eine Doppelstruktur in der Einhüllenden der Schwebung. Besonders deutlich ist diese Doppelstruktur bei  $T_{SD,1} \cong 10$  ps und  $T_{SD,2} \cong 60$  ps.

Zwischen den Maxima der Schwebung in Abb. 4.14 gibt es Bereiche im Spektrum, die ungefähr die halbe Schwingungsdauer  $T_A^{(2)} \approx 250$  fs aufweisen. Das Auftreten dieser Periode wird in Abb. 4.15 für die ersten beiden Schwebungsminima gezeigt.

Das entsprechende Echtzeitspektrum für das schwerere Isotopomer  $^{39,41}K_2$  ist in Abb. 4.16 dargestellt. Auch hier erkennt man die vergleichsweise schnellen Anteile, die Periode  $T_A \approx 500$  fs und die Ionisationsphase  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs. Im Gegensatz zum  $^{39,39}K_2$  beobachtet man im weiteren zeitlichen Verlauf keine Schwebung, sondern zunächst eine Abschwächung der Oszillation im Signal bis zu einer Verzögerungszeit von 12 ps, wie sie auch im  $Na_2$ -Spektrum bei  $\lambda = 620$  nm erscheint. Die Wiederkehr der Oszillation mit der Periode  $\approx T_A$  im Ionensignal ist für größere Zeiten zu erkennen. Bei den Verzögerungszeiten  $T_{R,1} \cong 82$  ps und  $T_{R,2} \cong 63$  ps ist sie besonders dominant. Wie im Spektrum des  $^{39,39}K_2$  gibt es auch für die Messung am schwereren Isotopomer Bereiche, an denen die halbe Periodendauer direkt im Echtzeitspektrum erkennbar ist. Diese Bereiche bei  $T_{Rf,1} \approx 41$  ps und  $T_{Rf,1} \approx 30$  ps werden



**Abbildung 4.14:** Zeitabhängiger Verlauf des normalisierten Ionensignals als Funktion der Verzögerungszeit für  $^{39,39}\text{K}_2$  bei der Wellenlänge  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$ . Die Schrittweite im Experiment beträgt 50 fs.



**Abbildung 4.15:** Auftreten der Periode  $T_A^{(2)} \approx 250$  fs in den ersten beiden Schwebungsminima des Echtzeitspektrums für  $^{39,39}K_2$  bei  $\lambda = 833.7$  nm.

in Abb. 4.17 dargestellt. In diesen Ausschnitten ist diese kürzere Periode immer noch von der Periode  $T_A \approx 500$  fs stark überlagert.

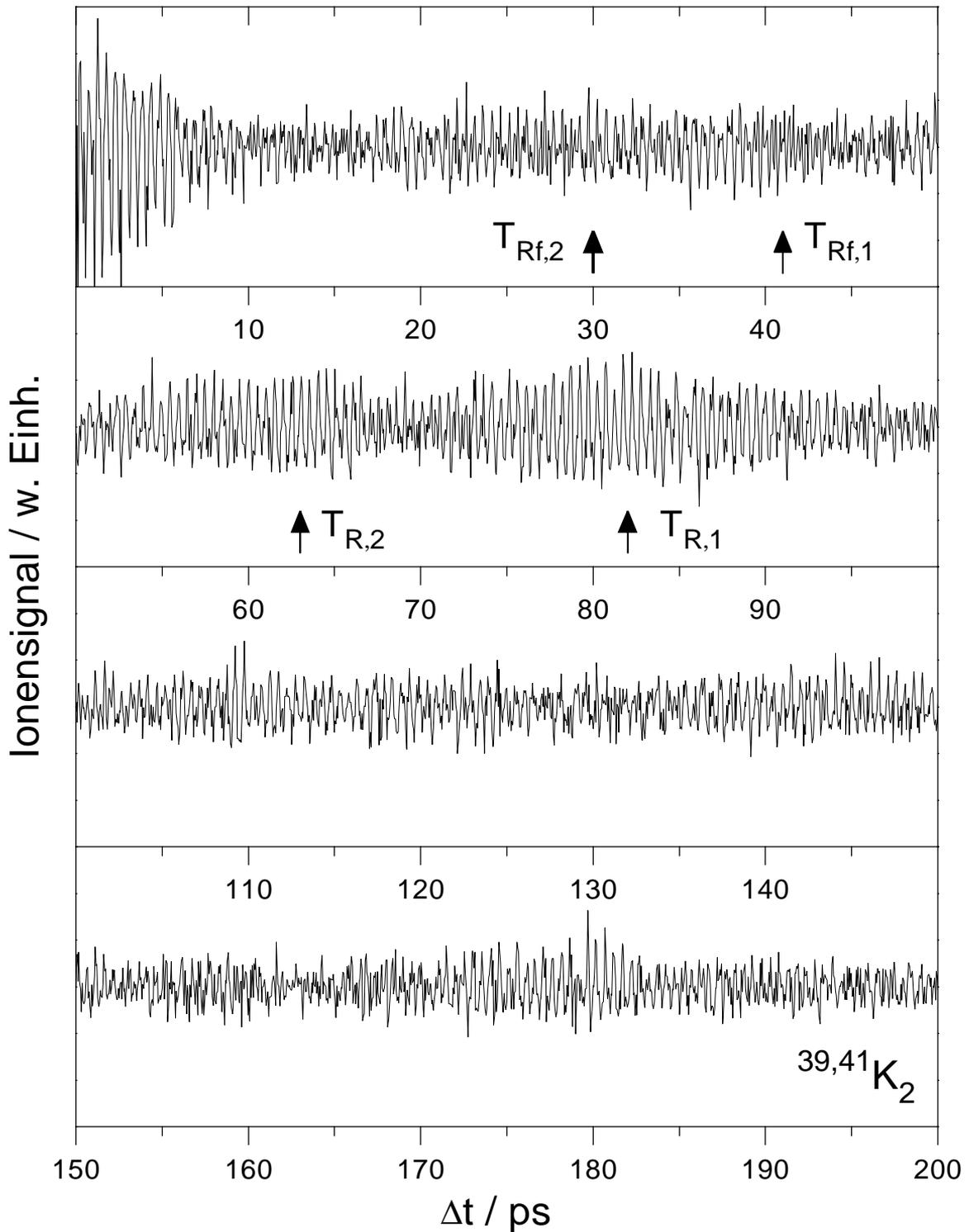
## 4.4.2 Frequenzdomäne

### Abhängigkeit von der Anregungsenergie

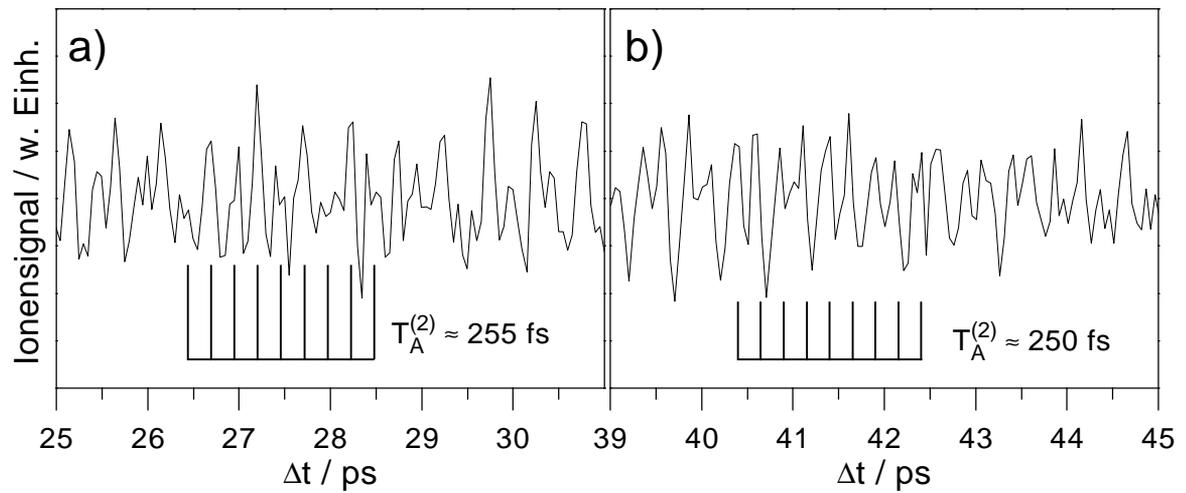
Wie in Unterabschnitt 4.3.2 werden hier die Fourierspektren für die drei Anregungsenergien in den Messungen an  $^{39,39}K_2$  verglichen.

Mehrere Frequenzbanden tauchen in allen drei Spektren auf. Die dominanteste Frequenzbande  $\omega_A(v', v' + 1)$  ist für die drei Wellenlängen bei  $\approx 65$   $\text{cm}^{-1}$  zentriert. Weitere Banden  $\omega_A(v', v' + 2)$  und  $\omega_A(v', v' + 3)$  mit abnehmender Amplitude liegen bei  $\approx 132$   $\text{cm}^{-1}$  und  $\approx 198$   $\text{cm}^{-1}$ . Die drei Banden besitzen jeweils eine Feinstruktur, die für die drei Anregungsenergien unterschiedlich erscheint. Ebenfalls in allen Spektren erkennt man die Frequenz  $\omega_X^{39,39}(0, 1) = 91.75$   $\text{cm}^{-1}$ . Die Fourierspektren enthalten keine weiteren Komponenten.

Die Frequenz  $\omega_A(v', v' + 1) \approx 65$   $\text{cm}^{-1}$  ist wie bei den analogen Messungen zum  $Na_2$  auf die kohärente Anregung von Vibrationszuständen mit  $\Delta v = 1$  zurückzuführen. Dabei können die Vibrationsniveaus aufgrund der spektralen Verteilung der Laserenergien analog zu Abschnitt 4.3 den Quantenzahlen  $v' = 9-18$  (833,7 nm),  $v' = 8-17$  (837 nm) und  $v' = 7-16$  (840 nm) zugeordnet werden [Jong et al 1992a]. Wie im Falle der  $Na_2$ -Spektren erscheinen auch hier Frequenzen durch die kohärente Anregung von Schwingungs-Eigenzuständen mit  $\Delta v = 2$ , die



*Abbildung 4.16: Zeitabhängiger Verlauf des normalisierten Ionensignals als Funktion der Verzögerungszeit für  $^{39,41}\text{K}_2$ . Die Schrittweite im Experiment beträgt ebenfalls 50 fs. Hier ist die Messung bis zu einer Verzögerungszeit von 220 ps möglich.*



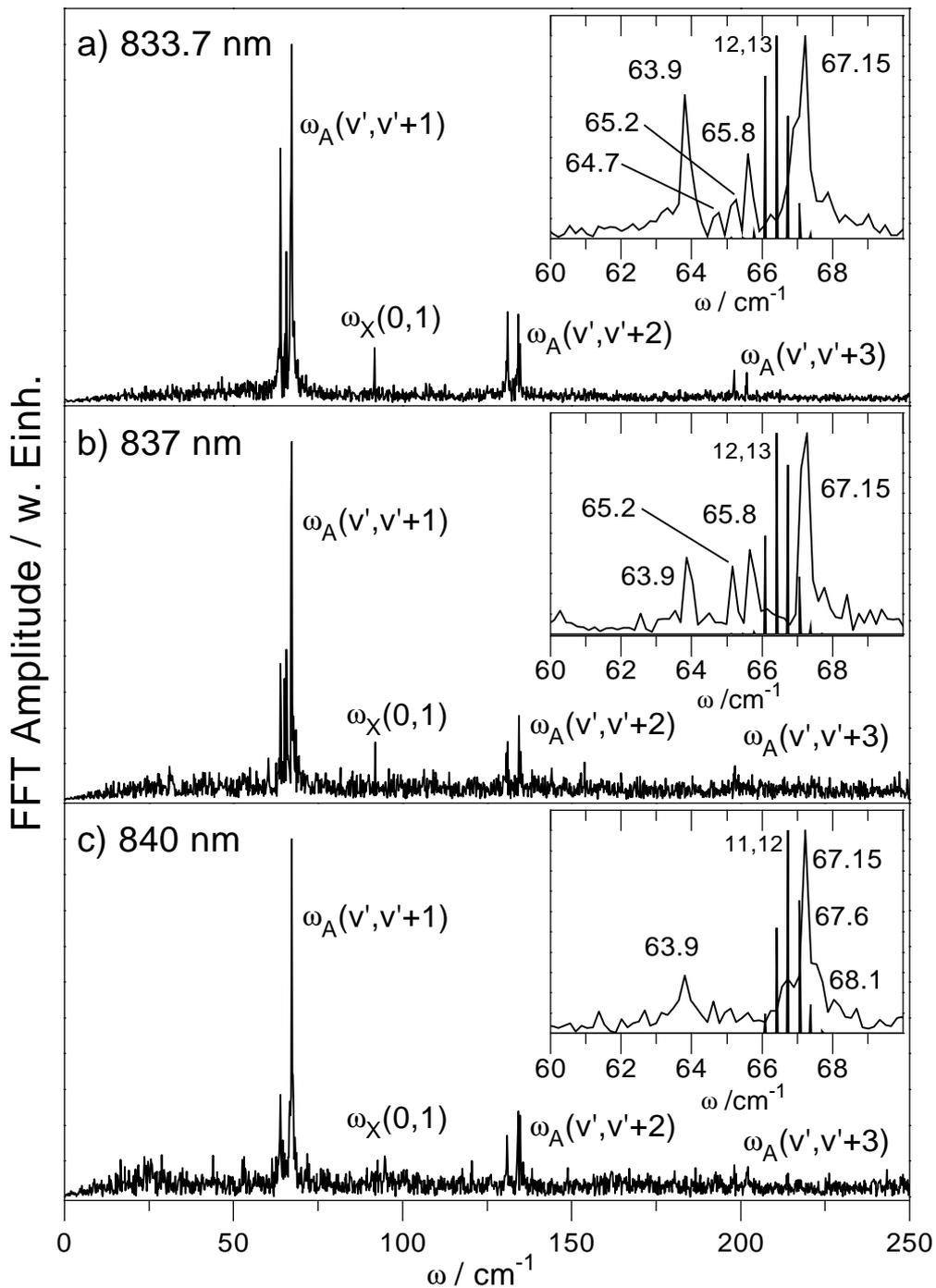
**Abbildung 4.17:** Auftreten der Periode  $T_A^{(2)} \approx 250$  s bei den Zeiten  $T_{Rf,2} \approx 30$  ps (a) und  $T_{Rf,1} \approx 41$  ps (b) des Echtzeitspektrums für  $^{39,41}K_2$  bei  $\lambda = 833.7$  nm. Die Schwebungsperiode  $T_S$  dominiert das Spektrum. Bei  $T_{SD,1}$  und  $T_{SD,2}$  erkennt man eine Doppelstruktur im Schwebungsmaximum.

Amplitude für diese Bande bei  $\omega_A(v', v' + 2) \approx 132 \text{ cm}^{-1}$  liegt in der Größenordnung eines Drittels der Amplitude der  $\omega_A(v', v' + 1)$ . Darüber hinaus haben die Fourieranalysen zum Ergebnis, daß für beide Isotopomeren die kohärente Anregung von Schwingungsniveaus mit  $\Delta v = 3$  zur Wellenpaketdynamik beiträgt. Die entsprechende Frequenzbande  $\omega_A(v', v' + 3) \approx 198 \text{ cm}^{-1}$  hat immer noch eine Amplitude von einem Zehntel der maximalen Amplitude im Fourierspektrum.

Die Frequenzen  $\omega_X^{39,39}(0, 1)$  können nicht der Dynamik eines Wellenpaketes im  $A^1\Sigma_g^+$  Zustand zugeordnet werden. Wie es in den früheren Messungen bei höheren Pulsleistungen nachgewiesen wurde [Kobe 1993, de Vivie-Riedle et al 1996c], kann schon mit den hier angewandten moderaten Pulsleistungen ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand durch RISRS generiert und durch den Probepuls in einem dreiphotonischen Übergang zum Ion nachgewiesen werden.

Die bis hier durchgeführte Zuordnung der in Abb. 4.18 beobachteten Frequenzen ist in Tab. 4.4 zusammengefaßt.

In den Ausschnitten der Abb. 4.18 (a), (b) und (c) sind für die drei Anregungsenergien die Bereiche der Frequenzbande  $\omega_A$  aufgelöst dargestellt. Sie werden verglichen mit den nach Gl. 4.1 abgeschätzten Frequenzen gemäß der spektralen Verteilung der Laser und der Franck-Condon Faktoren aus [Lyyra et al 1990], wobei jeweils die Quantenzahlen  $v', v' + 1$  für die stärkste erwartete Komponente angegeben sind. Wie in der Messung an  $Na_2$  bei  $\lambda = 642$  nm stimmen die gemessenen Frequenzen nicht mit den erwarteten Werten aus RKR-Rechnungen



**Abbildung 4.18:** Fourieranalysen der Echtzeitdaten des Isotopomers  $^{39,39}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$  (a)  $837 \text{ nm}$  (b) und  $840 \text{ nm}$  (c). Dominant ist das Bandensystem bestehend aus  $\omega_A(v', v'+1)$ ,  $\omega_A(v', v'+2)$  und  $\omega_A(v', v'+3)$ . Zusätzlich beobachtet man die einzelne Frequenz  $\omega_X(0,1)$ . Die Frequenzbande  $\omega_A(v', v'+1)$  wird in den Ausschnitten der Teilabbildungen im Vergleich mit den nach RKR-Analysen erwarteten Energieabständen dargestellt. (Für die maximale erwartete Frequenz werden  $v'$  und  $v'+1$  angegeben.)

*Tabelle 4.4: Frequenzbanden in den Fourierspektren der Echtzeitspektren an  $K_2$  und Zuordnung zu den verantwortlichen elektronischen Zuständen.*

Frequenz	$\omega/\text{cm}^{-1}$	Zustand	$v$	$\Delta v$
$\omega_A(v', v' + 1)$	65	$A^1 \Sigma_u^+$	9–18	1
$\omega_A(v', v' + 2)$	132	$A^1 \Sigma_u^+$	9–18	2
$\omega_A(v', v' + 3)$	198	$A^1 \Sigma_u^+$	9–18	3

überein. Damit ist auch in diesem Falle anzunehmen, daß die Schwingungszustände des  $A^1 \Sigma_u^+$  Zustandes bei den hier verwendeten Anregungsenergien und der experimentell bedingten Rotationsverteilung durch den  $b^3 \Pi_u$  Zustand gestört sind.

Für  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$  wird die Bande  $\omega_A$  durch zwei Hauptfrequenzen bei  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$  dominiert. Die aus diesen beiden Frequenzen resultierende Schwebungsperiode  $T_S = (\omega_{A,1}^{(39,39)} - \omega_{A,2}^{(39,39)})^{-1} c^{-1}$  beträgt 10.2 ps, entsprechend der Schwebungsperiode  $T_S \cong 10 \text{ ps}$ , die schon in den Echtzeitspektren (Abb. 4.12, Abb. 4.14) über den gesamten gemessenen Zeitbereich die auffälligste Erscheinung ist. Diese Schwebungsstruktur kann damit als totale Wiederkehr des am zeitlichen Ursprung erzeugten Wellenpaketes mit den Hauptkomponenten  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$  aufgefaßt werden. Weitere, schwächere Frequenzkomponenten werden bei  $65.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $65.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $64.7 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bei der Messung mit dem Laser der Wellenlänge 837 nm sind ebenfalls die Komponenten bei  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$  dominierend. Frequenzanteile werden darüber hinaus bei  $65.8 \text{ cm}^{-1}$  und  $65.2 \text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die Messung (c) schließlich enthält wiederum die Komponenten  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$  sowie schwache Anteile bei  $67.6 \text{ cm}^{-1}$  in der Schulter der Hauptfrequenz und bei  $68.1 \text{ cm}^{-1}$ .

### Zuordnung der Frequenzen in $^{39,39}K_2$

Die in den Fourieranalysen errechneten Frequenzen werden jetzt den Abständen der durch SBK gestörten Vibrationsniveaus im  $A^1 \Sigma_u^+$  Zustand zugeordnet. Aus der Zuordnung lassen sich die störungsinduzierten Energieverschiebungen für die beteiligten Niveaus abschätzen. Nach dieser Prozedur müssen sowohl die Lagen der Frequenzkomponenten als auch die in der Fourieranalyse errechneten Amplituden mit den Lagen und den abgeschätzten Amplituden der Frequenzen aus den energetisch verschobenen Vibrationszuständen so gut wie möglich

Tabelle 4.5: Zuordnung der gemessenen Frequenzen  $\omega_{FT}/\text{cm}^{-1}$  in der Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$  zu den Quantenzahlen der Vibrationszustände für  $^{39,39}\text{K}_2$ .

$\omega_{FT}/\text{cm}^{-1}$	$v', v' + 1$
63.9	13,14
67.1	12,13
67.2	11,12
67.6	10,11
68.1	9,10

Tabelle 4.6: Energieverschiebung der Vibrationsniveaus des A Zustandes durch die Wechselwirkung mit dem  $b^3\Pi_u$  Zustand für  $^{39,39}\text{K}_2$ .

$v'$	$\Delta E(v')/\text{cm}^{-1}$
9	0.073
10	0.791
11	1.33
12	1.789
13	2.47 <sup>†</sup>
14	0.273

<sup>†</sup> nach [Ross et al 1994]

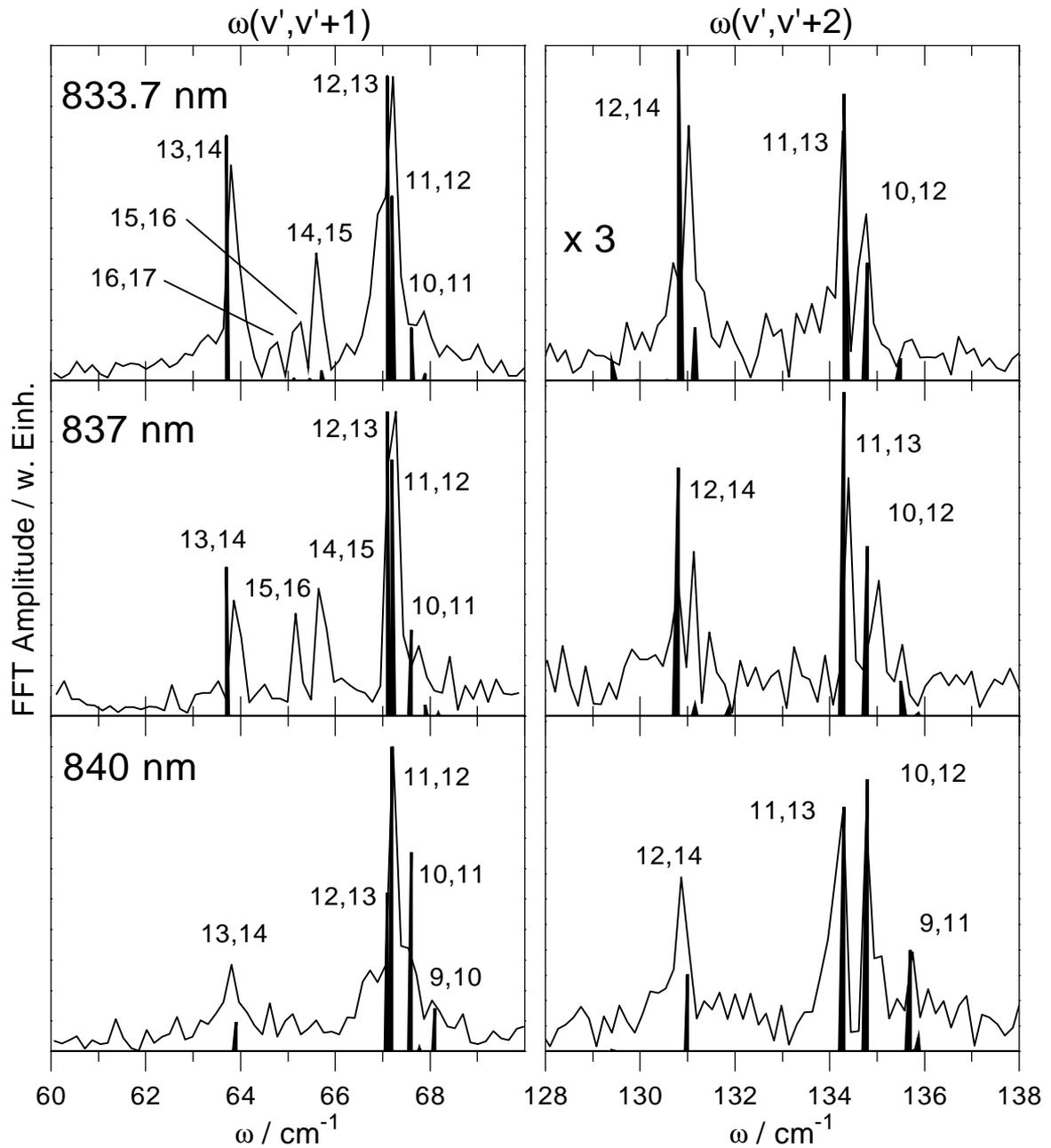
übereinstimmen. Diese Übereinstimmung muß darüber hinaus auch für die Frequenzkomponenten mit  $\Delta v = 2$  und  $\Delta v = 3$  gegeben sein.

Zu berücksichtigen sind bei der Zuordnung folgende Punkte:

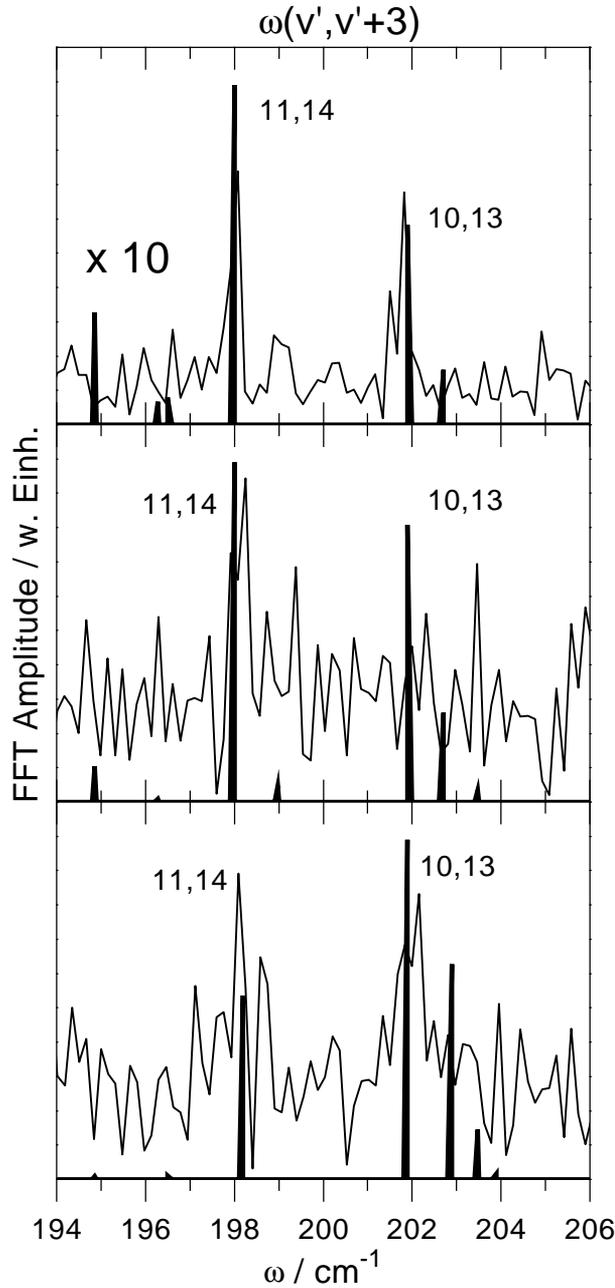
- Für die beiden höheren Anregungsenergien ist die erwartete Amplitude für den Energieabstand  $\omega(12, 13)$  am größten. Diese Frequenz muß also in der gemessenen Hauptfrequenz bei  $67.15 \text{ cm}^{-1}$  enthalten sein.
- Bei der niedrigeren Anregungsenergie erwartet man die größte Amplitude für  $\omega(11, 12)$ . Auch diese Komponente müßte damit in der Hauptfrequenz liegen.
- Die gemessene Amplitude für die Frequenz bei  $63.9 \text{ cm}^{-1}$  nimmt mit der Anregungsenergie zu, was eine Zuordnung zu  $\omega(13, 14)$  erlaubt.
- Die Hauptfrequenz bekommt mit abnehmender Anregungsenergie eine Schulter bei  $\approx 67.6 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser soll der Energieabstand  $\omega(10, 11)$  zugeordnet werden.
- Dem Energieabstand  $\omega(9, 10)$  soll die Frequenz  $68.1 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden, die bei der niedrigen Anregungsenergie beobachtet wird.

In der Zuordnung sind die aus den Zuständen  $|v'\rangle$  mit  $v' = 15 \dots 18$  resultierenden Frequenzen, die aufgrund der schwachen Franck-Condon-Faktoren [Lyyra et al 1990] im Wellenpaket relativ schwach vertreten sind, dafür aber nach der Differenzpotentialanalyse (Abb. 4.13) gut ins Ion überführt werden können, nicht enthalten. In Tab. 4.5 wird die Zuordnung der gemessenen Frequenzen zusammengefaßt.

Die Störung für  $|v' = 12\rangle$  wurde bisher für größere Quantenzahlen  $J$  der Rotation beobachtet, wobei die in der Literatur angegebenen Werte für die Energieverschiebung sich erheblich unterscheiden ( $J \approx 45$ ,  $\Delta E_{max} = 2 \text{ cm}^{-1}$  [Ross et al 1987],  $\Delta E_{max} = -2.84 \text{ cm}^{-1}$  [Jong



et al 1992a)). Für  $|v' = 13\rangle$  findet die Störung bei niedrigeren  $J$  statt [Ross 1987]. Aufgrund der niedrigen Rotationstemperaturen wird daher dieser Schwingungszustand bei den hier angewandten Experimentierbedingungen am stärksten verschoben sein. Nach neueren Rechnungen beträgt die Größe der Energieverschiebung hier  $2.47 \text{ cm}^{-1}$  [Ross et al 1994]. Ausgehend von diesem Wert und der weiter oben im Text durchgeführten Zuordnung sollen



*Abbildung 4.19: Vergleich der gemessenen Frequenzen in den Banden  $\omega_A(v', v' + 1 \dots 3)$  mit denjenigen Energieabständen, die sich nach Einführung der Energieverschiebungen für  $^{39,39}\text{K}_2$  ergeben. Zur Abbildung gehören auch die Graphiken auf der linken Seite.*

*Linke Spalte :  $\omega_A(v', v' + 1)$*

*Mittlere Spalte :  $\omega_A(v', v' + 2)$*

*Rechte Spalte :  $\omega_A(v', v' + 1)$*

*Obere Zeile:  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$*

*Mittlere Zeile:  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 837 \text{ nm}$*

*Rechte Zeile:  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 840 \text{ nm}$ .*

nun die Energieverschiebungen für die anderen Niveaus bestimmt werden. Die Energieverschiebungen  $\Delta E(v')$  ergeben sich aus

$$\omega_{FT}(v', v' + 1) = \omega_{RKR}(v', v' + 1) + \Delta E(v' + 1) - \Delta E(v'), \quad (4.2)$$

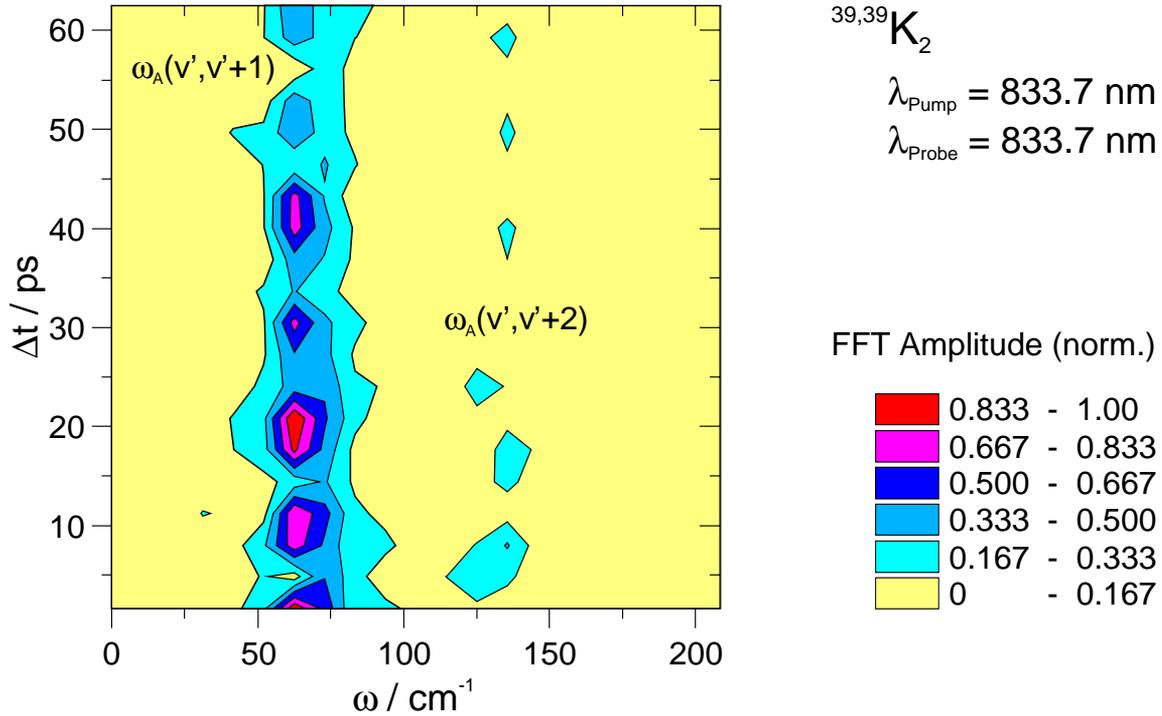
wobei  $\omega_{FT}(v', v' + 1)$  die gemessenen Frequenzen und  $\omega_{RKR}(v', v' + 1)$  die aus RKR-Analysen bestimmten Werte sind. Mit der Festlegung der Energieverschiebung für  $|v' = 13\rangle$ ,  $\Delta E(v' =$

13) =  $2.47 \text{ cm}^{-1}$ , ist dieses Gleichungssystem schrittweise lösbar. Die resultierenden Energieverschiebungen sind in Tab. 4.6 dargestellt.

Nach der Einführung der Energieverschiebungen werden die resultierenden Energieabstände mit den erwarteten Amplituden der in den Banden  $\omega_A(v', v' + 1)$ ,  $\omega_A(v', v' + 2)$  und  $\omega_A(v', v' + 3)$  gemessenen Frequenzen für die drei Anregungsenergien gegenübergestellt. Diese Gegenüberstellung in Abb. 4.19 ergibt eine befriedigende Übereinstimmung der durch Energieverschiebungen veränderten Frequenzen mit den aus den Echtzeitmessungen gewonnenen Frequenzen. Insbesondere die grobe Struktur der Spektren wird sehr gut wiedergegeben. Eine genauere Übereinstimmung ist hier nicht zu erzielen, da die Amplituden der erwarteten Komponenten nur mit den Franck-Condon-Faktoren für den Pumpschritt abgeschätzt wurden. So ist für die Frequenzen bei  $65.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $65.2 \text{ cm}^{-1}$  und  $64.7 \text{ cm}^{-1}$  keine Übereinstimmung mit den abgeschätzten Daten festzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die zugehörigen Vibrationszustände stark im Ionensignal erscheinen, weil sie besonders gute Franck-Condon-Faktoren zum  $(2)^1\Pi_g$  Zustand haben, und nicht weil sie schon im Probeschritt bevorzugt angeregt werden. Nach der Differenzpotentialanalyse in Abb. 4.13 müßte es für die Niveaus  $v' = 14 \dots 17$  immer noch gute Übergangsmöglichkeiten über  $\Pi_g$  Zustand in den Grundzustand des Ions geben. Deswegen werden die fehlenden Frequenzen den Energieabständen  $\omega(14, 15)$ ,  $\omega(15, 16)$  und  $\omega(16, 17)$  zugeordnet, wie es in Abb. 4.19 bereits erkennbar ist.

### Partielle Wiederkehr in $^{39,39}K_2$

Mit Hilfe eines Spektrogramms wird jetzt geklärt, ob die Frequenzen  $\omega_A(v', v' + 2)$  denjenigen Bereichen des Echtzeitspektrums zugeordnet werden können, die die Periodendauer  $T_A^{(2)} \approx 250 \text{ fs}$  aufweisen (siehe noch einmal Abb. 4.15). Das entsprechende Spektrogramm ist in Abb. 4.20 als Konturplot dargestellt. Es wird deutlich, daß im Verlauf der Verzögerungszeit  $\Delta T$  die Frequenzen  $\omega_A(v', v' + 1)$  und  $\omega_A(v', v' + 2)$  alternierend auftreten. Nach jedem Vielfachen einer Schwebungsperiode  $T_S \cong 10 \text{ ps}$  beobachtet man die dominierende Frequenz  $\omega_A(v', v' + 1)$ . Im klassischen Bild schwingen nach einer Schwebungsperiode die am zeitlichen Ursprung erzeugten Frequenzkomponenten des Wellenpaketes im A Zustand (hauptsächlich unter Beteiligung der Schwingungszustände  $|v' = 11 \dots 14\rangle$ ) wieder phasengleich. Zu den Zeiten, bei denen in Abb. 4.20 die doppelte Frequenz  $\omega_A(v', v' + 2)$ , die mit der halben Periodendauer des A-Wellenpaketes korreliert ist, im Spektrogramm erscheint, liegt der quasiklassische Fall vor, in dem die Teilwellenpakete mit den Frequenzen  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$  um  $\pi$  phasenverschoben propagieren. Dann ist im Zeitbild nach jeder halben Periode der Wellenpaketpropagation die Ionisation eines der beiden Teilwellenpakete mit dem Probepuls über den  $(2)^1\Pi_g$  Zustand möglich. Wie im Fall der Echtzeitmessung an  $Na_2$  für die  $\Pi$ -Wellenpaketpropagation beobachtet man hier



**Abbildung 4.20:** Konturplot eines Spektrogramms des Echtzeitspektrums an  $^{39,39}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$ . Dargestellt ist die aus der Fouriertransformation errechnete Amplitude als Funktion der Frequenz und der Verzögerungszeit. Dominant sind die schon im Echtzeitspektrum beobachteten Frequenzen  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1)$  und  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 2)$ . Diese Frequenzen treten alternierend jeweils mit der Schwebungsperiode  $T_S \cong 10 \text{ ps}$  auf.

also eine partielle Wiederkehr der Oszillation im A Zustand [Averbukh und Perelman 1989]. Selbst nach mehreren Schwebungsperioden ist der Wechsel zwischen totaler und partieller Wiederkehr im Spektrogramm immer noch deutlich erkennbar.

### Die Isotopomeren $^{39,39}\text{K}_2$ und $^{39,41}\text{K}_2$

Das unterschiedliche Erscheinen der Echtzeitspektren an den Isotopomeren des  $\text{K}_2$  läßt entsprechend unterschiedliche Fourierspektren erwarten, wie sie tatsächlich aus Abb. 4.21, in der das Fourierspektrum der Messung für  $^{39,41}\text{K}_2$  mit dem des  $^{39,39}\text{K}_2$  aus Abb. 4.18 (a) verglichen wird, hervorgehen.

Die grobe Struktur des Spektrums für  $^{39,41}\text{K}_2$  entspricht der des leichteren Isotopomers. Auch hier werden die dominanten Banden  $\omega_A(v', v' + 1)$ ,  $\omega_A(v', v' + 2)$  und  $\omega_A(v', v' + 3)$  beobachtet. Die Zuordnung dieser Banden erfolgt analog zum  $^{39,39}\text{K}_2$ , da die Schwingungszustände bei schwereren Isotopomeren in guter Näherung lediglich um den Faktor  $\rho = \sqrt{\frac{\mu^{(1)}}{\mu^{(2)}}}$  abgesenkt

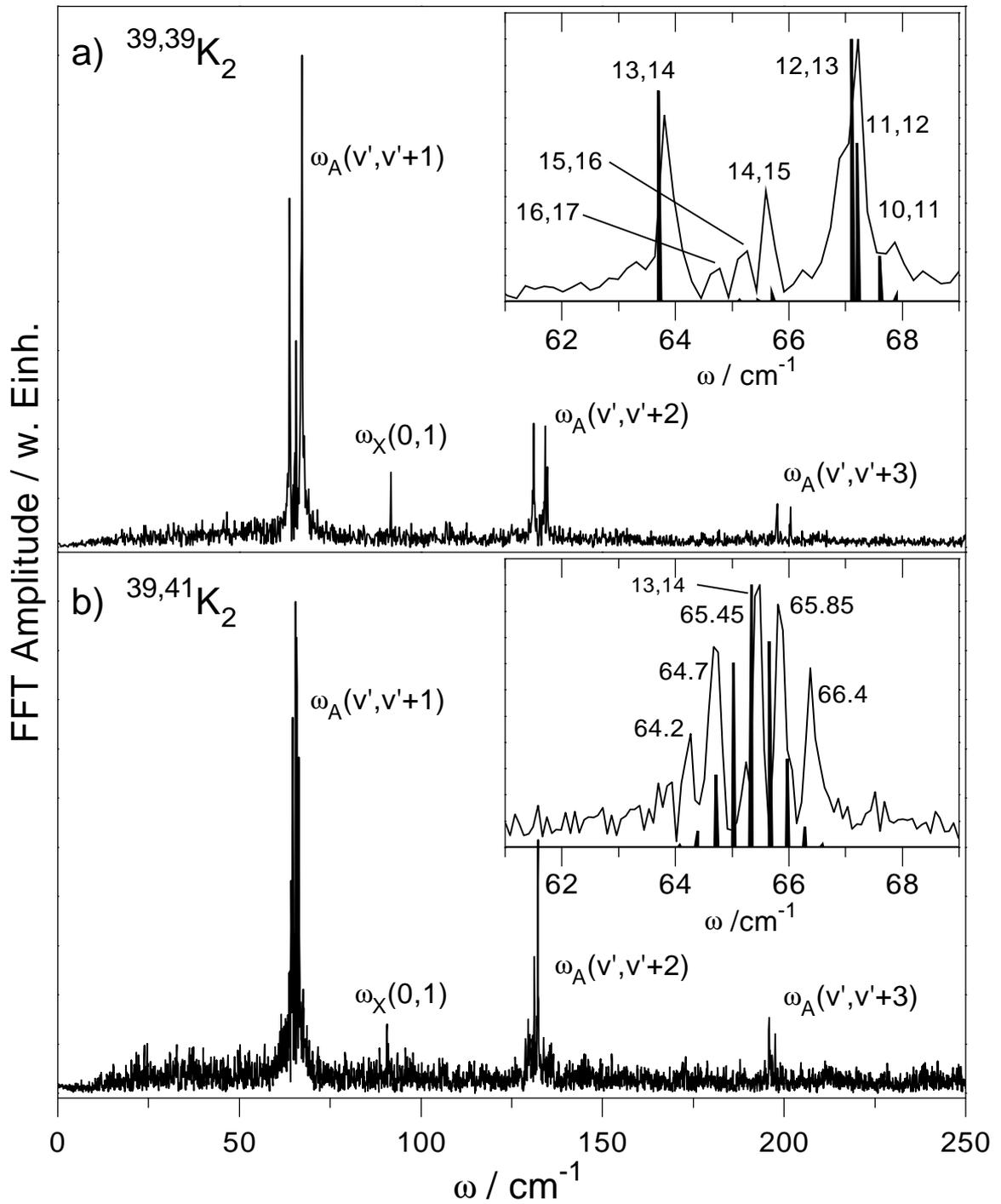


Abbildung 4.21: Fourieranalysen der Echtzeitdaten für  $^{39,39}K_2$  (a) und  $^{39,41}K_2$  (b) bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$ . Dominant sind die gleichen Bandensysteme wie in Abb. 4.18.

**Tabelle 4.7:** Gemessene und erwartete Energieabstände  $\omega_{FT}$  und  $\omega_{RKR}$  (Einheit  $\text{cm}^{-1}$ ) in den Echtzeitspektren für  $^{39,39}\text{K}_2$  und  $^{39,41}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7 \text{ nm}$  mit Zuordnung zu den Vibrationszuständen  $|v''\rangle$  des Grundzustandes  $X^1\Sigma_g^+$ .

	$v'', v''+1$	$\omega_{FT}$	$\omega_{RKR}$
$^{39,39}\text{K}_2$	0, 1	91.75	91.745 <sup>†</sup>
$^{39,41}\text{K}_2$	0, 1	90.62	90.629 <sup>‡</sup>

<sup>†</sup> aus [Heinze et al 1987].

<sup>‡</sup> Abschätzung nach Gl. 4.3

werden ( $\mu^{(1)}$  und  $\mu^{(2)}$  sind die Massen des leichteren bzw. schwereren Isotopomers). Die Größenordnung der resultierenden Energieabstände bleibt dabei erhalten.

Im Bereich  $90 \text{ cm}^{-1}$  wird wie in der Analyse für  $^{39,41}\text{K}_2$  eine einzelne Linie,  $\omega_X^{39,41}(0, 1) = 90.62 \text{ cm}^{-1}$ , beobachtet. Durch den direkten Vergleich zur im  $^{39,39}\text{K}_2$  beobachteten Frequenz  $\omega_X^{39,39}(0, 1) = 91.75 \text{ cm}^{-1}$  kann diese Linie ebenfalls dem  $X^1\Sigma_g^+$  Zustand zugeordnet werden. Dabei muß man davon ausgehen, daß schon bei den hier eingesetzten Lasern mit moderaten Pulsleistungen ein Wellenpaket im Grundzustand durch RISRS erzeugt werden kann [de Vivie-Riedle et al 1996c].

Die Frequenz  $\omega_X^{39,39}(0, 1) = 91.75 \text{ cm}^{-1}$  entspricht dem Energieabstand der Vibrationszustände  $|v'' = 0\rangle$  und  $|v'' = 1\rangle$  im Grundzustand, der mit dem Energieabstand  $91.745 \text{ cm}^{-1}$  der beiden untersten Schwingungsniveaus nach [Heinze et al 1987] für  $^{39,39}\text{K}_2$  hervorragend übereinstimmt. Die für das schwerere  $^{39,41}\text{K}_2$  aus der Fourieranalyse bestimmte Frequenz  $\omega_X^{39,41}(0, 1) = 90.62 \text{ cm}^{-1}$  muß damit dem entsprechenden Energieabstand im schwereren Isotopomer des  $\text{K}_2$  zugeordnet werden. Mangels spektroskopischer Daten für  $^{39,41}\text{K}_2$  aus energieaufgelöst durchgeführten Experimenten kann dieser gemessene Wert nur mit einem abgeschätzten Energieabstand der Eigenzustände  $v = 0$  und  $v = 1$  des elektronischen Grundzustandes verglichen werden. Liegt ein zweiatomiges Molekül in zwei Isotopomeren vor, so gilt für die spektroskopischen Konstanten der Vibration  $\omega_e^{(2)}, \omega_e x_e^{(2)}, \omega_e y_e^{(2)}, \dots$  des Schwereren Isotopomers in guter Näherung (siehe auch Gl. 2.2) [Herzberg 1989]

$$\omega_e^{(2)} = \rho \omega_e^{(1)} \quad , \quad \omega_e x_e^{(2)} = \rho^2 \omega_e x_e^{(1)} \quad , \quad \omega_e y_e^{(2)} = \rho^3 \omega_e y_e^{(1)} \quad , \quad \dots \quad (4.3)$$

mit den Vibrationskonstanten  $\omega_e^{(1)}, \omega_e x_e^{(1)}, \omega_e y_e^{(1)}$ , des leichteren Isotopomers und dem bereits erläuterten Korrekturfaktor  $\rho = \sqrt{\frac{\mu^{(1)}}{\mu^{(2)}}}$ . Der ausgehend von den spektroskopischen Konstanten für  $^{39,39}\text{K}_2$  nach [Heinze et al 1987] gemäß Gl. 4.3 berechnete Energieabstand von  $v = 0$  und  $v = 1$  für das schwerere  $^{39,41}\text{K}_2$  ergibt  $90.629 \text{ cm}^{-1}$ , was nahezu mit dem in den Pump&Probe-Spektren direkt bestimmten Wert übereinstimmt. Hiermit konnte also ein „echter“ Isotopieeffekt aus den Echtzeitexperimenten gemessen werden. Dieses Ergebnis wird in Tab. 4.7 zusammengefaßt.

**Tabelle 4.8:** Zuordnung der gemessenen Frequenzen  $\omega_{FT}/\text{cm}^{-1}$  in der Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$  zu den Quantenzahlen der Vibrationszustände durch Vergleich mit den abgeschätzten erwarteten Werten für  $^{39,41}K_2$ .

$\omega_{FT}/\text{cm}^{-1}$	$v', v' + 1$
64.22	15,16
64.69	14,15
65.45	13,14
65.85	12,13
66.4	11,12

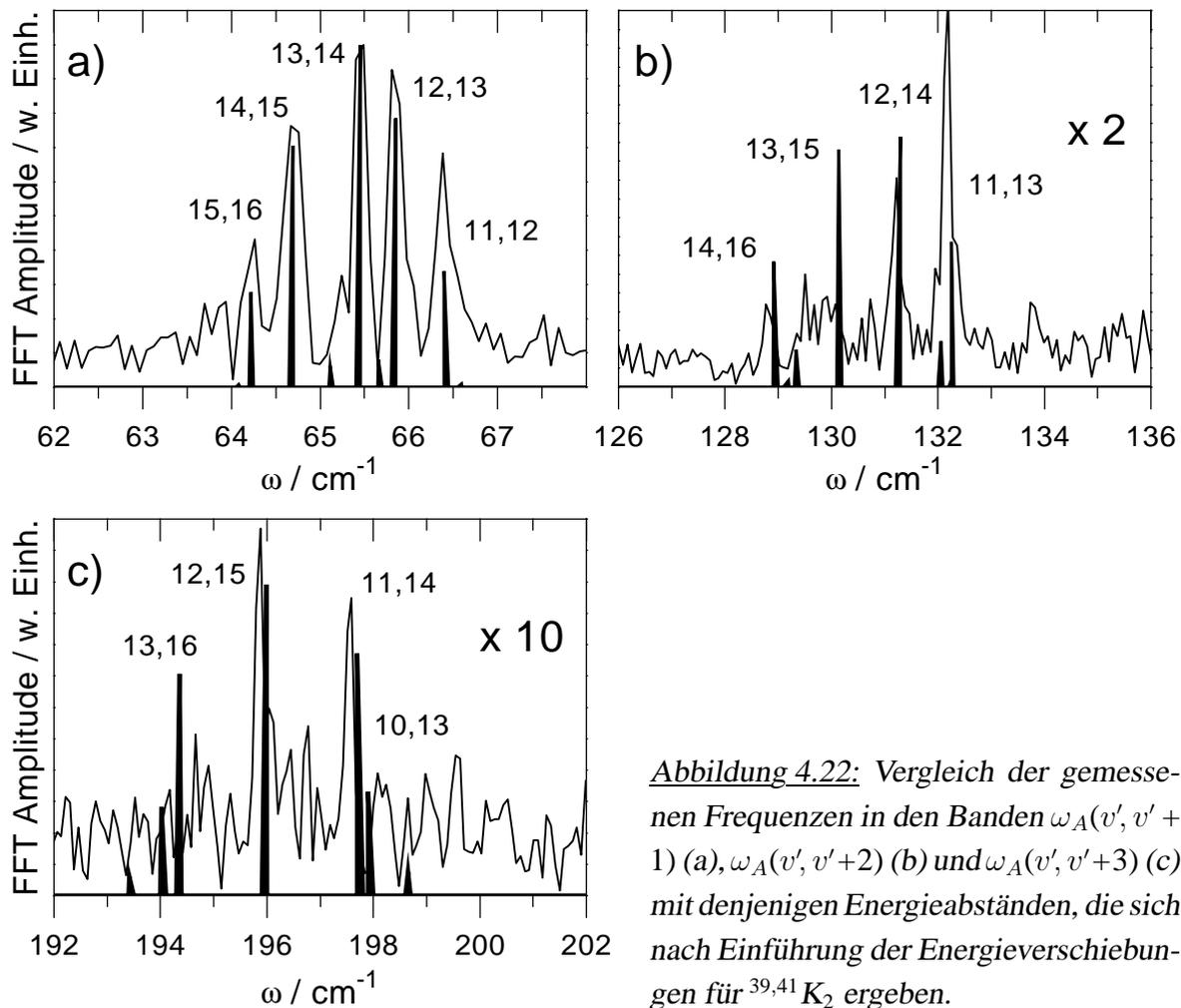
**Tabelle 4.9:** Energieverschiebung der Vibrationsniveaus des A Zustandes bezogen auf die (nicht bekannte) Verschiebung von  $|v' = 13\rangle$  für  $^{39,41}K_2$ .

$v'$	$\Delta E(v') - \Delta E(13)/\text{cm}^{-1}$
11	-0.627
12	-0.195
13	0.000
14	0.109
15	-0.227
16	-0.718

### Zuordnung der Frequenzen in $^{39,41}K_2$

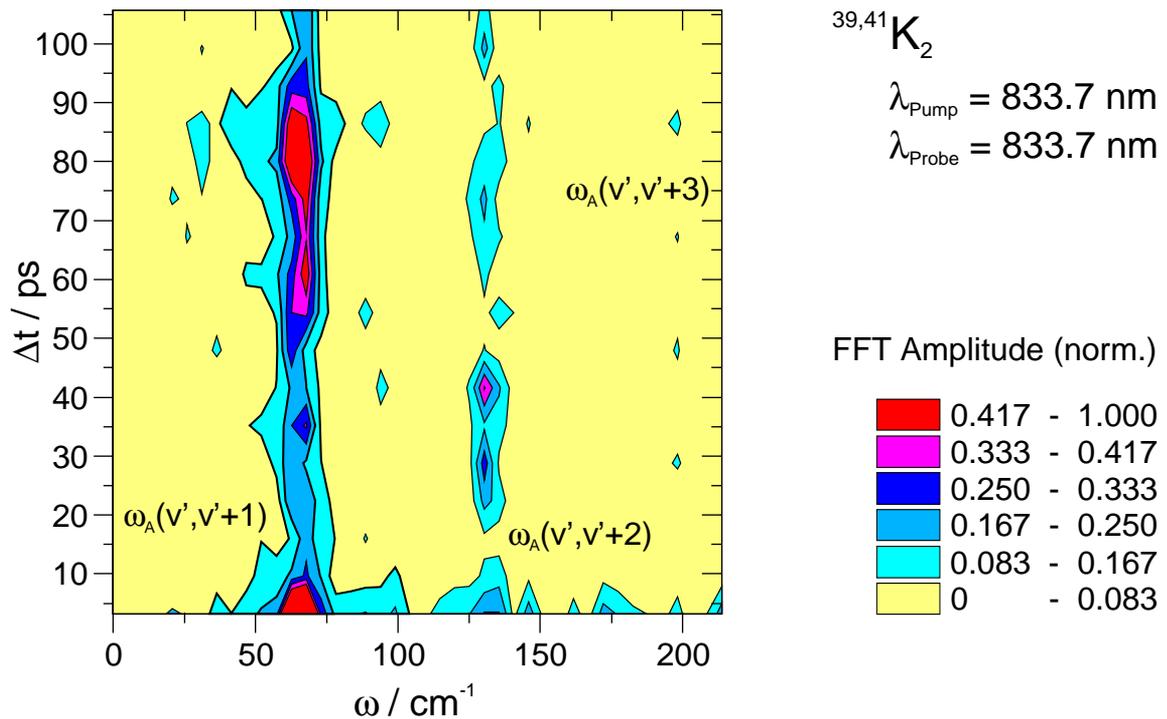
Wie schon in Abb. 4.18 wird auch in den Ausschnitten von Abb. 4.21 die Feinstruktur der Frequenzbande  $\omega_A$  für  $^{39,41}K_2$  dargestellt. Für  $^{39,39}K_2$  (Abb. 4.21 (a)) sind die vorher durchgeführten Zuordnungen zu den Vibrationszuständen bereits enthalten. In Abb. 4.21 (b) ( $^{39,41}K_2$ ) erkennt man im Gegensatz zum leichteren Isotopomer eine auf den ersten Blick sehr regelmäßige, nahezu äquidistante Verteilung der Einzelkomponenten, wie sie schon in der Echtzeitmessung an  $Na_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620 \text{ nm}$  im Fourierspektrum gemessen wurde. Aufgelöst werden die Frequenzen  $\omega_{A,1} \cong 64.22 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{A,2} \cong 64.69 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{A,3} \cong 65.45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{A,4} \cong 65.85 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,5} \cong 66.4 \text{ cm}^{-1}$ . Verglichen werden die gemessenen Frequenzen mit denjenigen Energieabständen der Vibrationszustände  $|v'\rangle$ , die sich aus den in [Jong et al 1992a] angegebenen spektroskopischen Konstanten und dem Isotopenkorrekturfaktor  $\rho = \sqrt{\frac{\mu^{(1)}}{\mu^{(2)}}}$  gemäß Gl. 4.3 ergeben. Die Amplituden werden hier nach Gl. 4.1 ohne Berücksichtigung der Franck-Condon-Faktoren abgeschätzt. Trotz der relativ gleichmäßigen Verteilung der Frequenzkomponenten erkennt man kleine Abweichungen zu den abgeschätzten Werten, so daß auch im schweren Isotopomer davon ausgegangen werden muß, daß einige Vibrationszustände durch den  $b^3\Pi_u$  Zustand gestört sind.

Die Zuordnung der Frequenzen und damit die Ermittlung der störungsinduzierten Energieverschiebungen erfolgt nach der Größe der Amplitude der beobachteten Frequenzen. Das Ergebnis wird in Tab. 4.8 zusammengestellt. Um das gemessene Spektrum zu reproduzieren, sollen nun gemäß Gl. 4.2 die Energieverschiebungen berechnet werden. Für  $^{39,41}K_2$  sind mir keine Angaben zur Stärke der Störung der Schwingungszustände des A Zustandes mit denen des b Zustandes bekannt. Deswegen können nur relative Verschiebungen, hier bezogen auf



*Abbildung 4.22: Vergleich der gemessenen Frequenzen in den Banden  $\omega_A(v', v' + 1)$  (a),  $\omega_A(v', v' + 2)$  (b) und  $\omega_A(v', v' + 3)$  (c) mit denjenigen Energieabständen, die sich nach Einführung der Energieverschiebungen für  $^{39,41}\text{K}_2$  ergeben.*

$|v' = 13\rangle$ , eingeführt werden (siehe Tab. 4.9). Die so gefundenen Energieverschiebungen sind im Zentrum der Laseranregung kleiner als die beim leichteren Isotopomer gefundenen Werte, wenn man diese ebenfalls auf  $|v' = 13\rangle$  bezieht. Bei der entsprechenden Anregungsenergie ist der A Zustand in  $^{39,41}\text{K}_2$  also weniger durch die Wechselwirkung mit dem b Zustand gestört als das leichtere Isotopomer. Die Störung im  $^{39,39}\text{K}_2$  betrifft besonders stark die Vibrationszustände  $|v'\rangle$  mit  $v' = 12, 13$ , was die Schwebungsstruktur im Echtzeitspektrum hervorruft. Wie für  $^{39,39}\text{K}_2$  wird in Abb. 4.22 die Übereinstimmung der gemessenen Komponenten im  $^{39,41}\text{K}_2$  in den Banden  $\omega_A(v', v' + 1 \dots 3)$  demonstriert. Aufgrund der nicht bekannten und hier auch nicht berücksichtigten Franck-Condon-Faktoren im Pump- und im Probeschritt stimmen die Intensitäten in diesem Vergleich nicht überein.



**Abbildung 4.23:** Konturplot eines Spektrogramms des Echtzeitspektrums an  $^{39,41}K_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$ . Dargestellt ist die aus der Fouriertransformation errechnete Amplitude als Funktion der Frequenz und der Verzögerungszeit. Dominant sind die schon im Echtzeitspektrum beobachteten Frequenzen  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 1)$  und  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 2)$  bei den totalen bzw. partiellen Wiederkehren. Zusätzlich erkennt man die Zeiten, bei denen Frequenzkomponenten zu  $\omega_A^{(620)}(v', v' + 3)$  geliefert werden.

### Partielle Wiederkehren in $^{39,41}K_2$

Nachdem die Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Quantenzahlen der Vibrationszustände erfolgt ist, möchte ich einen Bezug der gemessenen Frequenzen zu den in Abb. 4.16 beobachteten Wiederkehren bei  $T_{R,2} \cong 63 \text{ ps}$  und  $T_{R,1} = 82 \text{ ps}$  sowie den Bereichen bei  $T_{Rf,1} \approx 41 \text{ ps}$  und  $T_{Rf,1} \approx 30 \text{ ps}$  herstellen. Berechnet man aus den beiden stärksten Frequenzkomponenten  $\omega_{A,3} \cong 65.45 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,4} \cong 65.85 \text{ cm}^{-1}$  die klassisch zu erwartende Schwebungsperiode  $T_S = (\omega_{A,4} - \omega_{A,3})^{-1} c^{-1} = 83.4 \text{ ps}$ , so kann man diesen Wert der Wiederkehr bei  $T_{R,1} = 82 \text{ ps}$  zuordnen. Entsprechend stellt sich dann bei  $T_{Rf,1}$  die partielle Wiederkehr mit einer Phasenverschiebung der Frequenzen von  $\pi$  ein. Diese partielle Wiederkehr wird im klassischen Bild von der totalen Wiederkehr für die Frequenzen  $\omega_{A,2}$  und  $\omega_{A,3}$  mit  $T_A \approx 500 \text{ fs}$  überlagert. Die totale Wiederkehr für die Frequenzpaare  $\omega_{A,1}$  und  $\omega_{A,2}$

sowie  $\omega_{A,4}$  und  $\omega_{A,5}$  liegt zwischen 60 ps und 67 ps. Diese Zeit entspricht der in Abb. 4.16 beobachteten Wiederkehr bei  $T_{R,1} = 63$  ps sowie der partiellen Wiederkehr bei  $T_{Rf,2} \approx 30$  ps. Deutlich sieht man dieses Verhalten im Spektrogramm in Abb. 4.23. Neben den Frequenzen  $\omega_A(v', v' + 1)$  und  $\omega_A(v', v' + 2)$  zu den eben beschriebenen Zeiten erkennt man zusätzlich die Zeiten, an denen Beiträge zur Frequenzbande  $\omega_A(v', v' + 3)$  geliefert werden.

## 4.5 Simulationen von Wellenpaketen im $K_2$ A Zustand

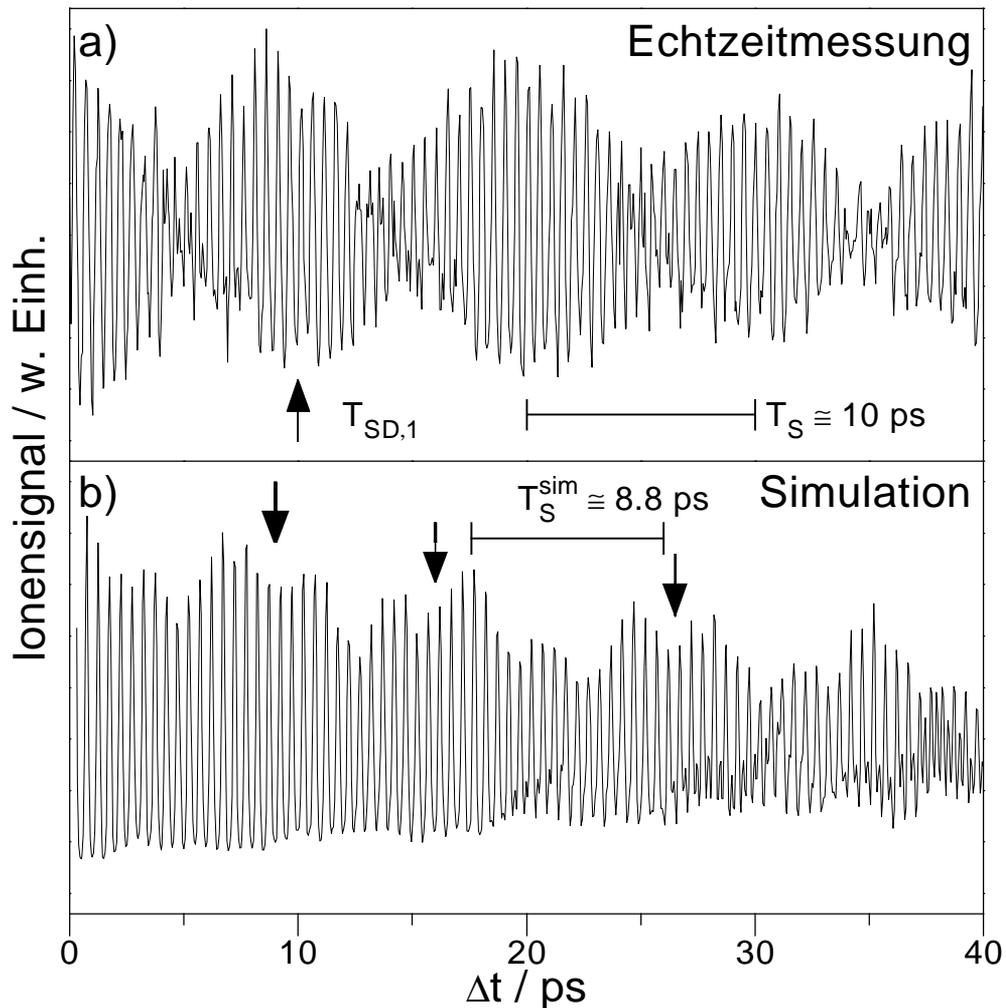
Mit Hilfe der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Methoden werden die in den Pump&Probe Messungen an  $K_2$  entstehenden Echtzeitspektren in enger Zusammenarbeit mit Regina de Vivie-Riedle simuliert. Dabei kommen die in langjähriger Arbeit entwickelten Simulationsprogramme von R. de Vivie-Riedle zum Einsatz. Es wird insbesondere der Isotopomereffekt der unterschiedlichen Auswirkung der Störung des  $b^3\Pi_u$  Zustandes auf ein im  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand propagierendes Wellenpaket nachvollzogen und mit den im vorhergehenden Abschnitt präsentierten experimentellen Ergebnissen verglichen. So kann ein tieferes Verständnis über die Dynamik der elektronischen Population des A und des b Zustandes gewonnen werden.

### 4.5.1 Simulation der Echtzeitspektren

Die Simulationsrechnungen werden auf *ab initio* Potentialflächen von W. Meyer durchgeführt [Meyer 1993, siehe auch de Vivie-Riedle et al 1996c]. Die zeitunabhängigen Außerdiagonalelemente sind in den Simulationen die Spin-Bahn-Wechselwirkungs-Matrixelemente  $\langle b^3\Pi_u | H_{sb} | A^1\Sigma_u^+ \rangle$ , für die in Gl. 2.13 der konstante Wert  $18.6 \text{ cm}^{-1}$  [Jong et al 1992a] gesetzt wird [Rutz et al 1996a].

Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen sind in Abb. 4.24 und Abb. 4.25 im Vergleich zu den gemessenen Spektren gezeigt.

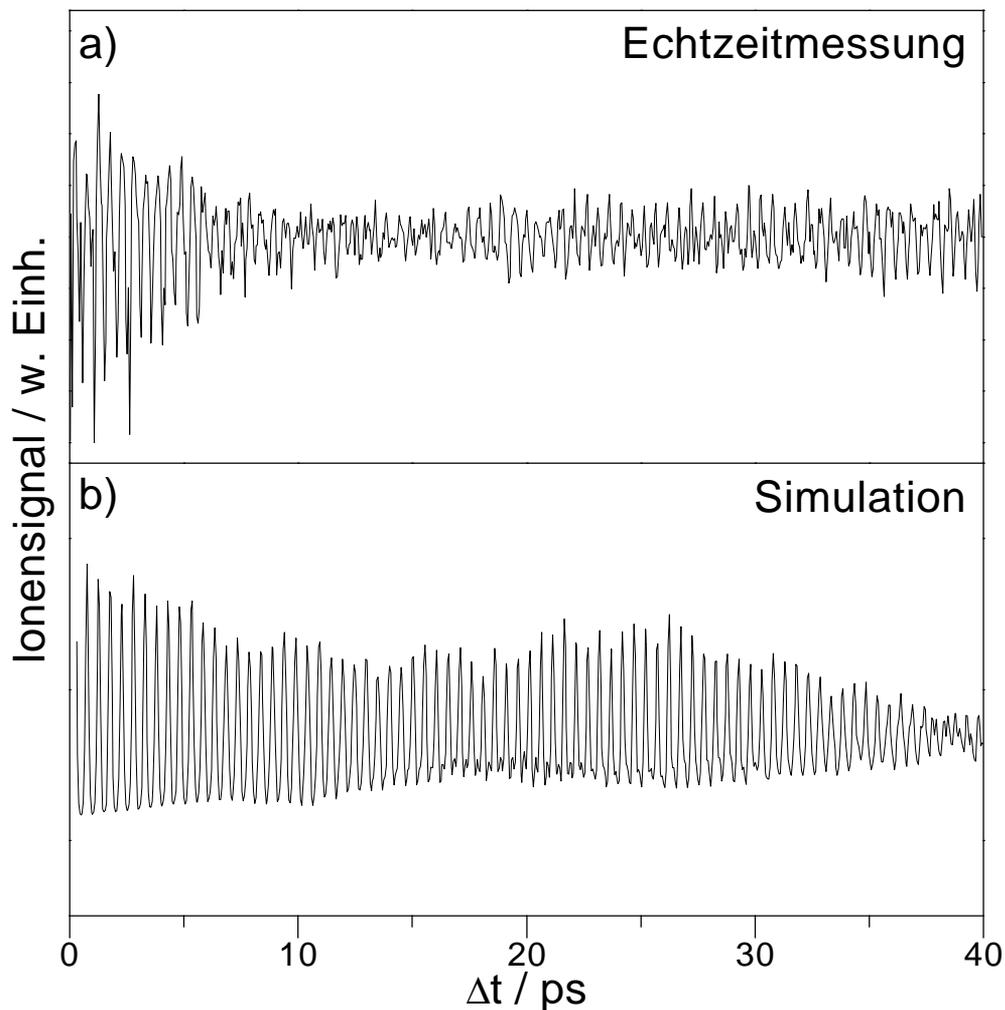
In den Simulationen für beide Isotopomeren wird die schon experimentell beobachteten Oszillationsperiode  $T_A \approx 500$  fs sowie die Ionisationsphase  $T_{\phi,A} \approx 250$  fs deutlich widergespiegelt. Auch die Struktur der Langzeitdynamik wird durch die theoretischen Spektren wiedergegeben. In Abb. 4.24 ( $^{39,39}K_2$ ) erkennt man auch in der Simulation eine Schwebungsstruktur, dessen Periode  $T_S^{sim} \cong 8.8$  ps geringfügig kürzer ist als die Schwebungsperiode im Experiment. Weiterhin erkennt man deutlicher noch als im experimentellen Spektrum bei



**Abbildung 4.24:** Vergleich der Pump&Probe Simulation (b) mit dem Echtzeitspektrum (a) an  $^{39,39}\text{K}_2$  für  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$ . Die Schwebungsperiode  $T_S^{\text{sim}}$  im theoretischen Spektrum ist kürzer als die gemessene. Die Pfeile in Teil (b) markieren Doppelstrukturen im Spektrum, wie sie schon im Teil (a) bei  $T_{SD,1}$  und  $T_{SD,2}$  (Abb. 4.14) erkennbar sind.

$T_{SD,1}$  und  $T_{SD,2}$  (siehe Abb. 4.14) Bereiche, die innerhalb der Schwebung eine Doppelstruktur aufweisen. Die entsprechenden Zeiten sind in Abb. 4.24 durch Pfeile gekennzeichnet. Partielle Wiederkehren mit einer Periode  $\approx \frac{1}{2}T_A$  werden erst im dritten und vierten Schwebungsminimum deutlich.

Im theoretischen Spektrum für  $^{39,41}\text{K}_2$  (Abb. 4.25 (b)) gibt es wie im experimentellen Echtzeitspektrum (Abb. 4.25 (a)) keine ausgeprägte Schwebungsstruktur. Im Gegensatz zum experimentellen Spektrum gibt es schon nach  $\approx 25 \text{ ps}$  eine Wiederkehr der Oszillation mit



**Abbildung 4.25:** Vergleich der Pump&Probe Simulation (b) mit dem Echtzeitspektrum (a) an  $^{39,41}\text{K}_2$  für  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$ .

$T_A \approx 500 \text{ fs}$ . Eine partielle Wiederkehr mit einer Periode  $\approx 250 \text{ fs}$  ist schon nach 20 ps im Spektrum enthalten.

Die Abweichungen der theoretischen von den experimentell beobachteten Echtzeitspektren sind wahrscheinlich auf die Abweichungen der *ab initio* Potentialflächen [Meyer 1993] von den experimentell beobachtbaren PES zurückzuführen. Die Simulation kann bisher nicht auf ausschließlich experimentell bestimmten PES durchgeführt werden, da nicht alle relevanten Zustände bekannt sind. Dennoch sind die Simulationen geeignet, den prinzipiellen Verlauf des in den Echtzeitspektren gezeigten Ionensignals wiederzugeben. Da in den Rechnungen nicht nur die Größe des Ionensignals aufgezeichnet wird, sondern auch die Population in allen

in der Rechnung integrierten Zuständen verfolgt werden kann, eröffnet sich die Möglichkeit, die Dynamik des Spin-Bahn-gekoppelten  $b^3\Pi_u \sim A^1\Sigma_u^+$ -Systems genauer zu betrachten.

#### 4.5.2 Mechanismus der Störung durch den $b^3\Pi_u$ Zustand

Die Spin-Bahn-Wechselwirkungen im System  $b^3\Pi_u \sim A^1\Sigma_g^+$  führen zu Übergängen zwischen dem vom Grundzustand aus optisch zugänglichen  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand und dem optisch dunklen  $b^3\Pi_u$  Zustand. Während und nach der Anregung des A Zustandes durch den Pumpimpuls wird zwischen den Zuständen ein dynamisches Gleichgewicht aufgebaut. Dieser Prozeß wird deutlich in den Abbildungen , und .

Die zeitliche Entwicklung des strahlungslosen Übergangs vom A zum b Zustand wird in einer Folge von repräsentativen Wellenpaketen  $\Psi_{A^1\Sigma_u^+}(Q, t)$  und  $\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)$  als Lösung der gekoppelten Schrödingergleichung (Gl. 2.13) illustriert (Abb. 4.26).

Von  $\Psi_{A^1\Sigma_u^+}(Q, t)$  und  $\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)$  wird eine weitere nützliche Größe, die totale elektronische Population  $P$  der elektronischen Zustände  $A^1\Sigma_u^+$  und  $b^3\Pi_u$  abgeleitet:

$$P(A^1\Sigma_u^+, t) := \int_{Q_u}^{Q_o} |\Psi_{A^1\Sigma_u^+}(Q, t)\Psi_{A^1\Sigma_u^+}(Q, t + \Delta t)| dQ \quad (4.4 a)$$

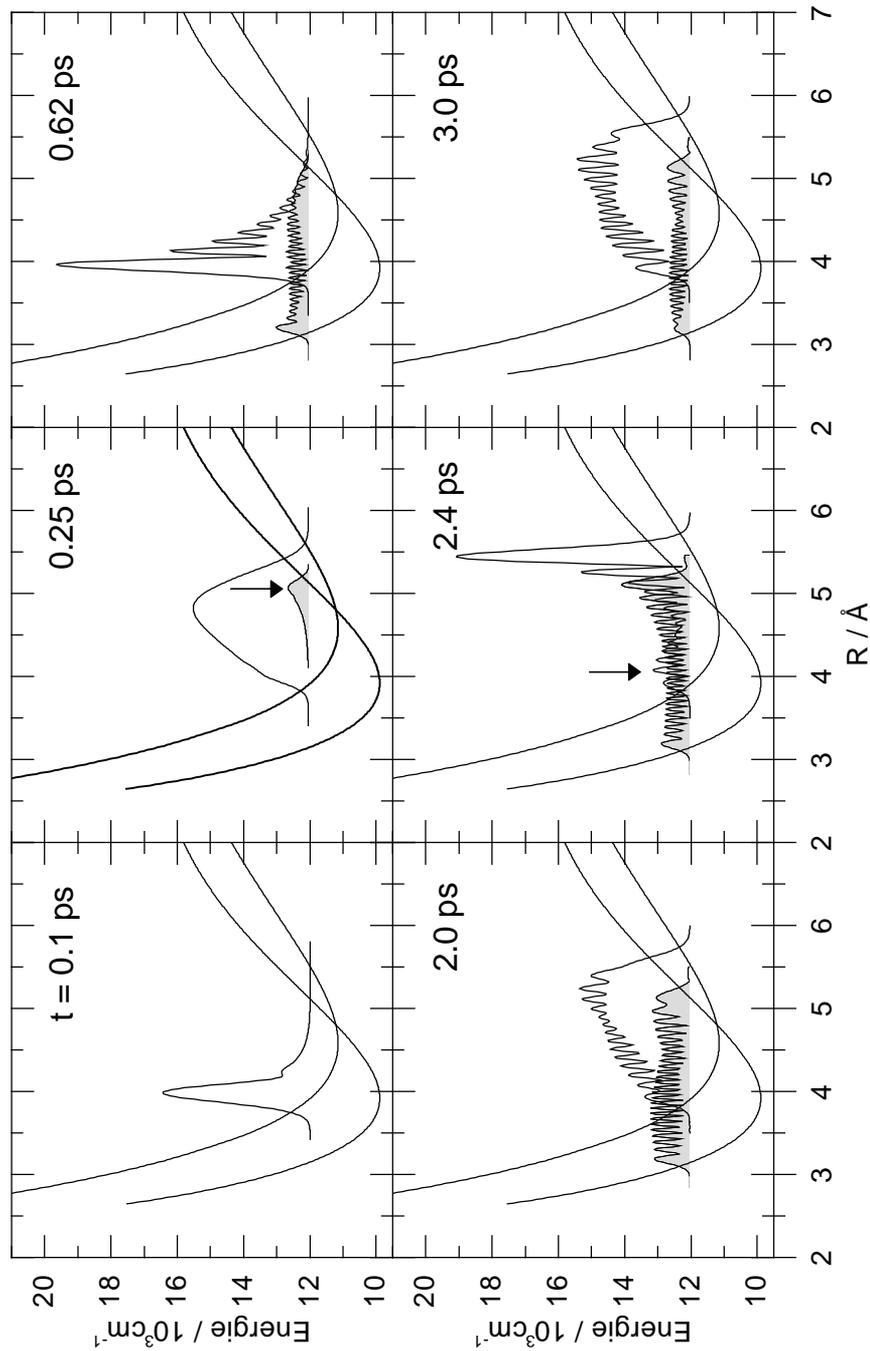
und

$$P(b^3\Pi_u, t) := \int_{Q_u}^{Q_o} |\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t + \Delta t)| dQ \quad , \quad (4.5 b)$$

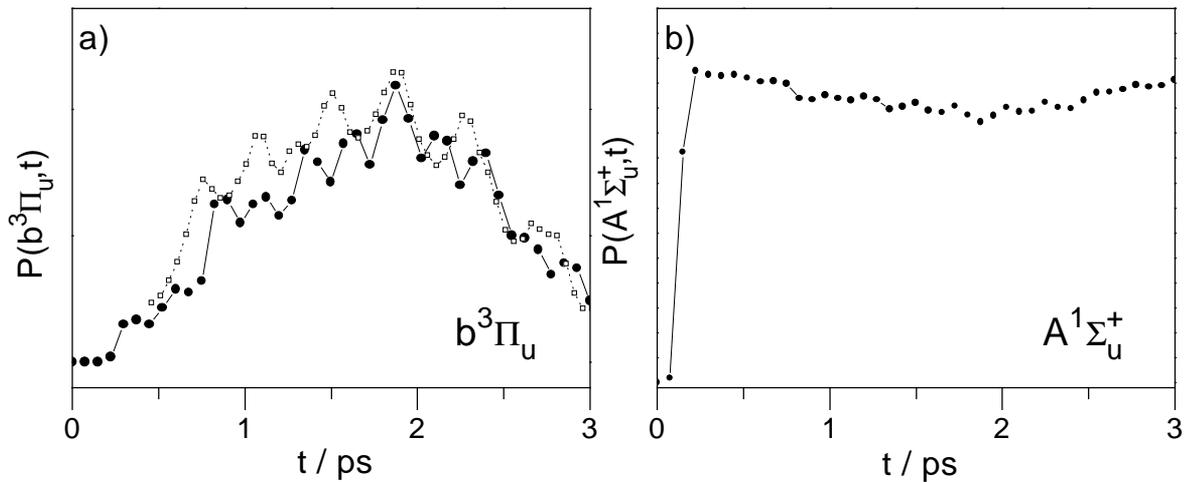
wobei  $Q_u = 5.0a_0 = 2.646 \text{ \AA}$  und  $Q_o = 15.0a_0 = 7.938 \text{ \AA}$  die untere und obere Grenze des in den Rechnungen benutzten räumlichen Gitters bezeichnen. Die totale Population wird in zwei verschiedenen Zeitbereichen, bis 3 ps (Abb. 4.27 und bis 20 ps (Abb. 4.28) dargestellt. In Abb. 4.27 (a) und Abb. 4.28 (a) erkennt man eine Oszillation in der Population des  $^{39,39}K_2$   $b^3\Pi_u$  Zustandes mit einer Periode von  $\approx 3$  ps. Dieser Oszillation ist eine feine periodische Variation mit einer Periode  $\approx 224$  fs überlagert.

Zunächst wird ein Mechanismus für den Übergang zwischen den Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen im leichteren  $^{39,39}K_2$  vorgeschlagen. Die Details dieses zeitabhängigen Prozesses werden in den Abbildungen und deutlich.

Das vom Pumpimpuls im A Zustand erzeugte Wellenpaket formiert sich am inneren Umkehrpunkt des Potentials des A Zustandes (erster Schnappschuß in Abb. 4.26). Der ISC-Prozeß findet erstmalig statt, wenn das Wellenpaket die Region des äußeren Umkehrpunktes des b Zustandes erreicht, also etwa bei  $9.5a_0$  (Abb. 4.26, zweiter Schnappschuß). Diese Region



**Abbildung 4.26:** Schnappschüsse des durch SBK induzierten ISC-Prozesses zwischen dem  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand und dem  $b^3\Pi_u$  Zustand für ausgewählte Propagationszeiten  $t$ . Die Wellenpakete  $\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)$  im  $b$  Zustand sind grau unterlegt. Die Zeitpunkte, an denen der Transfer von Population zwischen den Zuständen deutlich wird, sind durch Pfeile gekennzeichnet.

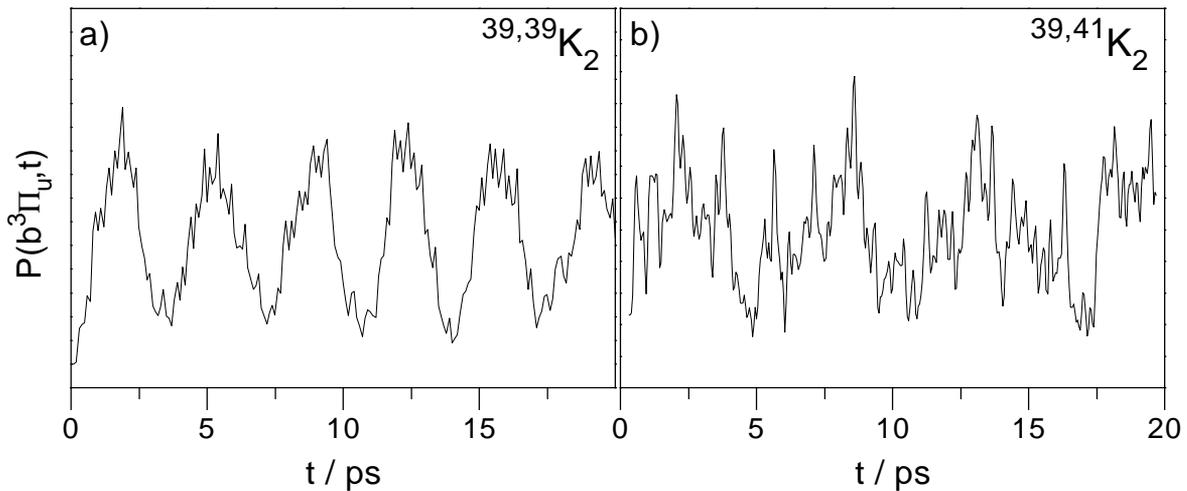


**Abbildung 4.27:** Elektronische Population im  $b^3\Pi_u$  (a) und im  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand (b). In der Teilabbildung (a) wird die Population des b Zustandes nach Einschalten des Pump- (—●—) und des Probepulses ( $\cdots \square \cdots$ ) gezeigt (vergrößert um den Faktor 10). Teil (b) zeigt die Population des A Zustandes nach der Anregung durch den Pumpuls.

ist aufgrund besonders großer Franck-Condon-Faktoren besonders für den strahlungslosen Übergang  $A^1\Sigma_u^+ \rightsquigarrow b^3\Pi_u$  geeignet.

Sobald sich das Wellenpaket durch den ISC-Prozeß im  $b^3\Pi_u$  Zustand gebildet hat, beginnt es, im Potential des b Zustandes zu propagieren (siehe Abb. 4.26). Während das Wellenpaket im A Zustand zum inneren Umkehrpunkt zurückläuft, wird die Übergangsrates  $A^1\Sigma_g^+ \rightsquigarrow b^3\Pi_u$  abgesenkt. Gleichzeitig propagiert das ISC-induzierte Wellenpaket  $\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)$  im Potential des b Zustandes in Richtung des inneren Umkehrpunktes. Beim Passieren des inneren Umkehrpunktes des A Zustandes wird ein Teil von  $\Psi_{b^3\Pi_u}(Q, t)$  zurück in den A Zustand transferiert (Abb. 4.26, dritter Schnappschuß und besonders deutlich im fünften Schnappschuß (Pfeil)). Diese Übergänge während der Oszillationsperioden der Wellenpakete in den beteiligten Zuständen sind der Grund für das Auftreten der feinen Oszillation in den Abbildungen (a) und (a). Diese Oszillation mit der Periode  $\approx 224$  fs kann weder der Wellenpaketdynamik im A noch im b Zustand zugeordnet werden. Vielmehr ist sie mit der Propagation eines Wellenpaketes im „adiabatischen“ Potential, welches durch den inneren Umkehrpunkt des b Zustandes und den äußeren Umkehrpunkt des A Zustandes charakterisiert wird, korreliert. Der Populationstransfer zwischen den Zuständen findet also jeweils an einem Umkehrpunkt des jeweiligen Empfängerzustandes der Vibrationsenergie statt, was wahrscheinlich durch große Franck-Condon-Faktoren gefördert wird [Herzberg 1989].

Modellrechnungen für Systeme von gekoppelten gebundenen Zustände hatten ähnliche Ergebnisse zur Folge [Stock und Domcke 1988, Stock und Domcke 1993]. Die Gruppe von A.



**Abbildung 4.28:** Elektronische Population im  $b^3\Pi_u$  Zustand während und nach dem Einschalten des Pumpimpulses für  $^{39,39}\text{K}_2$  (a) und  $^{39,41}\text{K}_2$  (b).

Zewail beobachtete in dissoziierten Systemen eine Stufenfunktion, die einem exponentiellen Abfall im transienten Signal überlagert ist [Rosker et al 1988, Rose et al 1988]. Dabei findet der Übergang der Population von einem gebundenen angeregten Zustand in einen nicht gebundenen Zustand nur in einer Richtung entlang der Reaktionskoordinate statt.

Im  $^{39,39}\text{K}_2$  wird das Maximum der Population des  $b^3\Pi_u$  Zustandes nach etwa 2 ps erreicht (Abb. 4.27), der ISC-Prozeß findet also auf einer Zeitskala  $\tau_{ISC} \approx 2$  ps statt (siehe auch Abb. 4.26, vierter Schnappschuß). Nach 3 ps ist der Großteil der in den b Zustand überführten Population zurück in den A Zustand übergegangen (fünfter Schnappschuß, Abb. 4.26, Abb. 4.27). Die relative Änderung der Population  $P(A^1\Sigma_u^+)$  beträgt lediglich 8% (Abb. 4.27 (b)). Die gepunktete Kurve in Abb. 4.27 (a) repräsentiert die Population im b Zustand nach dem Anschalten des Probepulses. Feine Oszillationen sind zwar schwach sichtbar, jedoch mittelt der Probepuls darüber hinweg.

Im  $^{39,39}\text{K}_2$  ist die Störung hauptsächlich bei zwei Paaren von Vibrationszuständen des A und des b Zustandes lokalisiert (siehe auch Unterabschnitt 4.4.2). In diesem Isotopomer beobachtet man eine niederfrequente Schwebung mit 3.754 ps in der elektronischen Population des b Zustandes (Abb. 4.28). Diese niederfrequente Schwebungsperiode korrespondiert mit einer mittleren Energieaufspaltung von etwa  $8\text{ cm}^{-1}$  zweier nahegelegener vibronischer Zustände. Dieses Zeitverhalten bleibt nahezu konstant und wird in den Echtzeitspektren durch die der Schwebung mit  $T_S \approx 10$  ps (Theorie  $\approx 8.8$  ps) überlagerten Doppelstruktur bei  $T_{SD,1}$  und  $T_{SD,2}$  (siehe Abb. 4.14, Pfeile in Abb. 4.24) wiedergegeben. Auf diese indirekte Weise ist die Dynamik des Populationstransfers zwischen den Spin-Bahn-wechselwirkenden Zuständen sowohl im experimentellen als auch im theoretischen Echtzeitspektrum sichtbar. Eine analoge

Doppelstruktur wird auch den Schwebungsmaxima im Echtzeitspektrum an  $Na_2$  im Bereich der Wechselwirkung der Zustände  $A^1\Sigma_u^+$  und  $b^3\Pi_u$  mit  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 642$  nm beobachtet (siehe Unterabschnitt 4.3.1, Abb. 4.6). Die Doppelstruktur in der Messung an  $Na_2$  ist also gleichfalls ein Indiz für den Nachweis der Oszillation der elektronischen Population zwischen dem  $A^1\Sigma_u^+$  und dem  $b^3\Pi_u$ -Zustand.

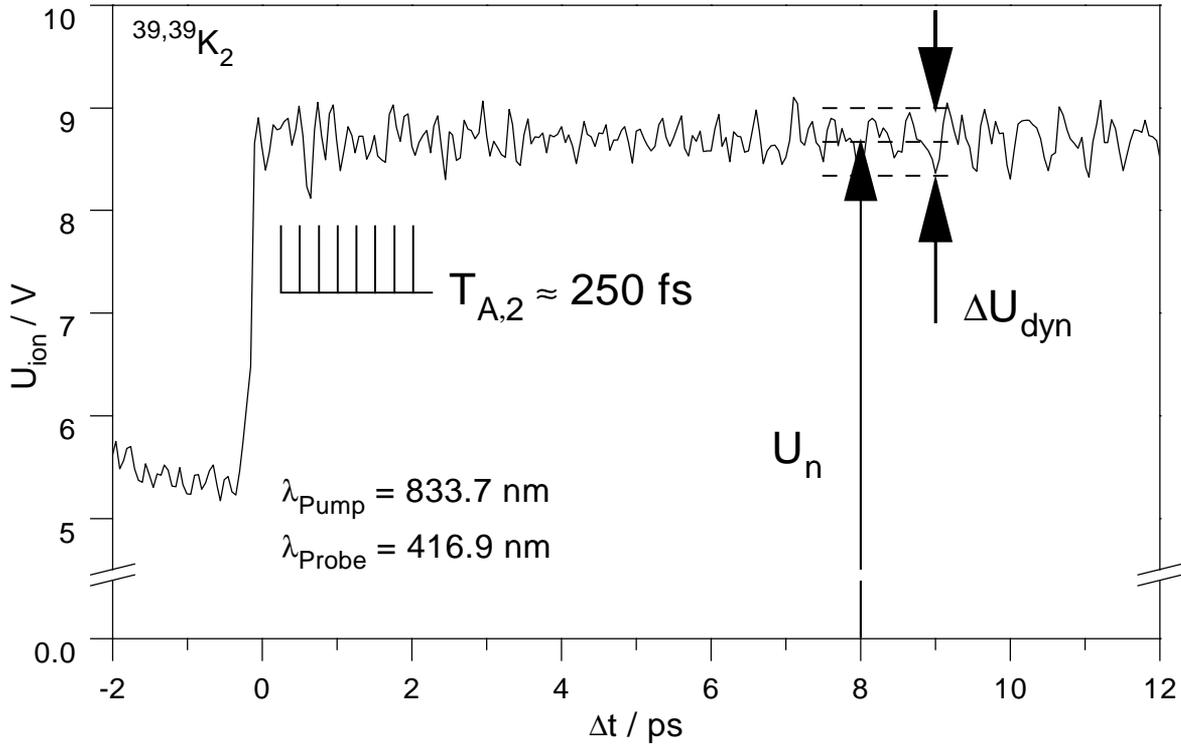
Im weniger gestörten  $^{39,41}K_2$  ist die Störung weiter über die angeregten Vibrationszustände verteilt (siehe Unterabschnitt 4.4.2). Der Energietransfer zwischen dem A und dem b Zustand ist kleiner und der strahlungslose Übergang findet langsamer statt (Abb. 4.28 (b)). Ein Einfluß auf die Echtzeitspektren ist nicht erkennbar.

#### 4.6 Zweifarben-Pump&Probe Experimente am $K_2$ $A^1\Sigma_u^+$ Zustand

In diesem Abschnitt werden Zweifarben-Pump&Probe Experimente am  $^{39,39}K_2$  vorgestellt und diskutiert. Die Experimente wurden wiederum mit den vom Titan:Saphir-Laser emittierten Laserpulsen ( $\lambda_{Pump} = 833,7$  nm) sowie deren Frequenzverdoppelten ( $\lambda_{Probe} = 416,9$  nm) durchgeführt. Da die Durchschnittsleistung der Frequenzverdoppelten lediglich 90 mW beträgt (siehe Abschnitt 3.1), wird die Fundamentale auf etwa 50 mW abgeschwächt, um direkte resonante Prozesse durch die Fundamentale allein zu minimieren.

##### Zeitdomäne

In Abb. 4.29 ist ein typisches Zweifarben-Pump&Probe Spektrum an  $^{39,39}K_2$  bei den Wellenlängen  $\lambda_{Pump} = 833,7$  nm und  $\lambda_{Probe} = 416,9$  nm zu sehen. Bei Verzögerungszeiten  $\Delta T > 0$  (der Laser mit  $\lambda = 416,9$  nm folgt dem mit  $\lambda = 833,7$  nm) ist das Gesamtionensignal stärker als für negative Verzögerungszeiten (in Richtung der negativen Zeitrichtung für  $\Delta T < 0$  wird ein Echtzeitspektrum mit  $\lambda_{Pump} = 416,9$  nm und  $\lambda_{Probe} = 833,7$  nm dargestellt). In dem beobachteten stufenartigen Anstieg des Ionensignals bei  $\Delta T = 0$  auf die mittlere Spannung  $U_N$  spiegelt sich die Wahl der Anregungswellenlänge 833,7 nm wieder. Wie schon in Abschnitt 4.4 diskutiert, ist bei der entsprechenden Anregungsenergie ein nach dem Franck-Prinzip optimaler Übergang vom  $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand in den  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand möglich. Angeregte Moleküle können dann leichter durch den Probepuls ins Ion überführt werden. Um einen analogen Prozeß für negative Verzögerungszeiten zu beobachten, müßte



**Abbildung 4.29:** Echtzeitspektrum aufgenommen an  $^{39,39}K_2$  bei  $\lambda_{Pump} = 833.7$  nm und  $\lambda_{Probe} = 416.9$  nm. Dargestellt ist die Größe des Ionensignals wie in Abb. 4.2 als  $U_{ion}$ , die Ausgangsspannung des Sekundärelektronen-Vervielfachers des Verstärkers des Quadrupol-Massenspektrometers. Die mittlere Spannung  $U_n$  gibt die Nulllinie des Echtzeitspektrums an, während die Spannungsdifferenz  $\Delta U_{dyn}$  die Variation des Signals aufgrund der Molekulardynamik beschreibt. Das Verhältnis  $\kappa = \frac{\Delta U_{dyn}}{U_n} = 0.08$  ist hier deutlich schlechter als in den Einfarben-Pump&Probe Experimenten. Im Echtzeitspektrum dominiert eine Oszillation mit  $T_{A,2} \approx 250$  fs. Bei Verzögerungszeiten  $\Delta T < 0$  sind die Rollen von Pump- und Probepuls vertauscht, in Richtung negativer Zeiten findet somit ein Pump&Probe Experiment mit  $\lambda_{Pump} = 416.9$  nm und  $\lambda_{Probe} = 833.7$  nm statt.

es für einen Laser der Wellenlänge 416.9 nm (Anregungsenergie  $24034.5 \text{ cm}^{-1}$ ) einen ähnlich guten Übergang zu einem Singulett Zustand ungerader Parität geben, was in diesem Echtzeitspektrum nicht zu beobachten ist.

Dem mittleren Ionensignal sind für  $\Delta T > 0$  Oszillationen mit den Periodendauern  $T_{A,2} \approx 250$  fs und die schon in den Einfarben-Messungen enthaltene  $T_A \approx 500$  fs überlagert. Die Periode  $T_{A,2} \approx 250$  fs erscheint schon zu Beginn des Spektrums. Das in Abschnitt 4.2

eingeführte Verhältnis  $\kappa = \frac{\Delta U_{dym}}{U_n}$ , das den Anteil der Oszillation am Ionensignal beschreibt, beträgt hier nur 0.01 (Einfarben-Experiment:  $\kappa = 0.75$ ).

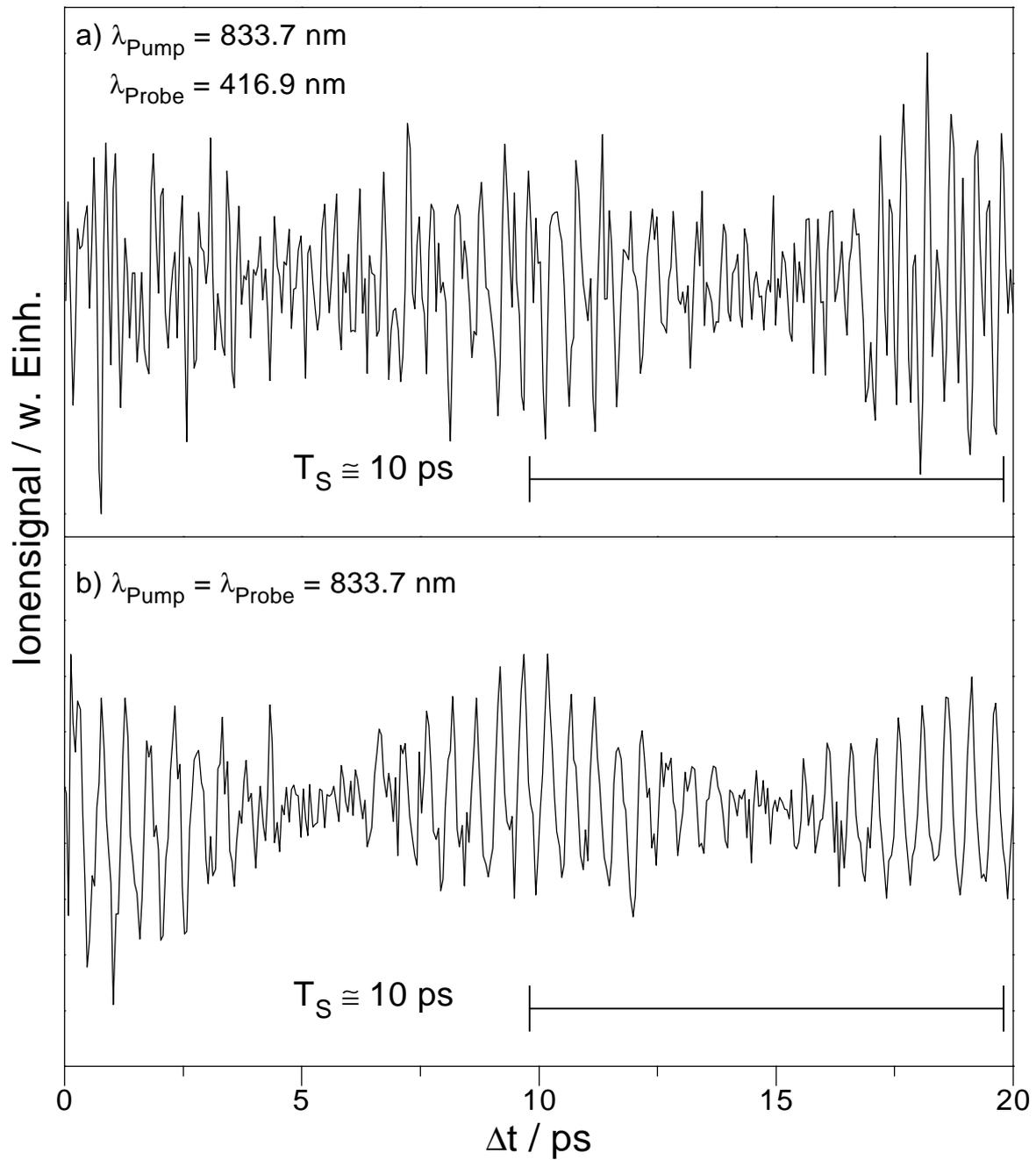
Diese Dynamik im Echtzeitspektrum wird mit der bereits diskutierten Dynamik der Einfarben Pump&Probe-Messungen verglichen. Dazu wird die Zweifarben-Messung in Abb. 4.30 mit der Einfarben-Pump&Probe Messung an  $^{39,39}K_2$  bei  $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 833.7$  nm im direkten Vergleich graphisch dargestellt. Obgleich im Zweifarben-Spektrum die Schwingungsperiode  $T_{A,2} \cong \frac{1}{2}T_A$  deutlicher erscheint als in der Einfarben-Messung, gleicht sich die Langzeitdynamik in beiden Spektren. Im Zweifarben-Echtzeitspektrum wird ebenfalls eine Schwebung mit  $T_S \cong 10$  ps beobachtet, die in Unterabschnitt 4.4.2 bereits den gestörten Vibrationszuständen im elektronisch angeregten A Zustand zugeordnet werden konnte.

### Frequenzdomäne

Eine genauere Diskussion der Ergebnisse der Zweifarben-Messung wird wie schon bei den Ergebnissen der Einfarben-Messungen durch eine Fourieranalyse (Abb. 4.31) und ein Spektrogramm (Abb. 4.32) ermöglicht.

Das Fourierspektrum in Abb. 4.31 enthält wie das Spektrum der Einfarben-Echtzeitmessung (siehe Abb. 4.21 (a)) eine Frequenzbande bei  $\omega_A(v', v' + 1)$  ( $65 \text{ cm}^{-1}$ ) mit den Hauptkomponenten  $\omega_{A,1}^{(39,39)} \cong 67.15 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{A,2}^{(39,39)} \cong 63.9 \text{ cm}^{-1}$ . Die der Differenzfrequenz entsprechende Zeit  $(\omega_{A,1}^{(39,39)} - \omega_{A,2}^{(39,39)})^{-1} c^{-1} = 10.2 \text{ ps}$  entspricht wie im Einfarben-Experiment der schon im Echtzeitspektrum dominanten Schwebungsperiode  $T_S$ . Wie in Abb. 4.21 (a) erscheint auch im Fourierspektrum der Zweifarben-Messung eine Frequenzbande bei  $2\omega_A \cong 131 \text{ cm}^{-1}$ , hierbei allerdings mit einer Amplitude in der gleichen Größenordnung wie die der Bande bei  $65 \text{ cm}^{-1}$ . Innerhalb dieser Bande, die der auch im Echtzeitspektrum vergleichsweise starken Oszillation mit  $T_{A,2} \approx 250 \text{ fs}$  entspricht, sind zwei Hauptkomponenten, bei  $\approx 131 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $\approx 134.3 \text{ cm}^{-1}$  aufgelöst. Dabei ist die Frequenz bei  $131 \text{ cm}^{-1}$  gemäß Abb. 4.19 den Vibrationszuständen  $|v' = 12\rangle$  und  $|v' = 14\rangle$  zuzuordnen. Die Frequenz  $\approx 134.3 \text{ cm}^{-1}$  ist doppelt so groß wie die Hauptfrequenz  $67.15 \text{ cm}^{-1}$  in der Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$ .

Die Zeiten, bei denen die in der Fourieranalyse ermittelten Frequenzen im Echtzeitspektrum enthalten sind, lassen sich im Spektrogramm darstellen (Abb. 4.32). Hierin erkennt man für die Frequenz um  $65 \text{ cm}^{-1}$  wie auch schon in Abb. 4.20 die das Echtzeitspektrum bestimmende Schwebungsperiode  $T_S \cong 10 \text{ ps}$ . Im Gegensatz zum Fall des Einfarben-Experiments erscheint die doppelte Frequenz hier gleichzeitig mit der Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$ . Die Frequenz bei  $131 \text{ cm}^{-1}$  wird also immer dann beobachtet, wenn die Komponenten im Wellenpaket im A Zustand phasengleich anschwingen. Eine Erklärung dieser doppelten Frequenz als partielle Wiederkehr wie im Fall des Einfarben-Experiments ist hier also nicht plausibel. Da die Frequenz  $2\omega_A$  immer dann im Ionensignal des Echtzeitspektrums erscheint, wenn das



**Abbildung 4.30:** Vergleich des Zweifarben-Echtzeitspektrums an  $^{39,39}\text{K}_2$  (a) mit dem schon vorher behandelten Einfarben-Spektrum (b). Die gleiche Schwebungsperiode  $T_S \cong 10 \text{ ps}$  wird beobachtet.

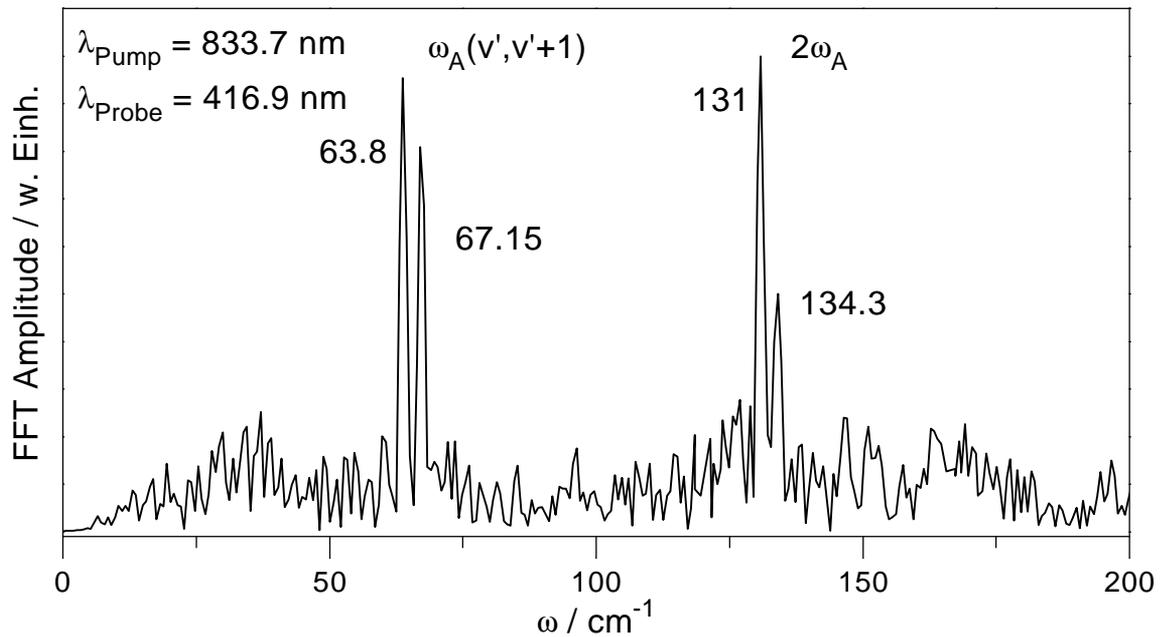


Abbildung 4.31: Fourierspektrum des Zweifarben-Echtzeitexperiments an  $^{39,39}\text{K}_2$ . Im Gegensatz zum Einfarben-Experiment erscheinen Frequenzbanden bei  $65 \text{ cm}^{-1}$  und  $130 \text{ cm}^{-1}$  nahezu gleich stark.

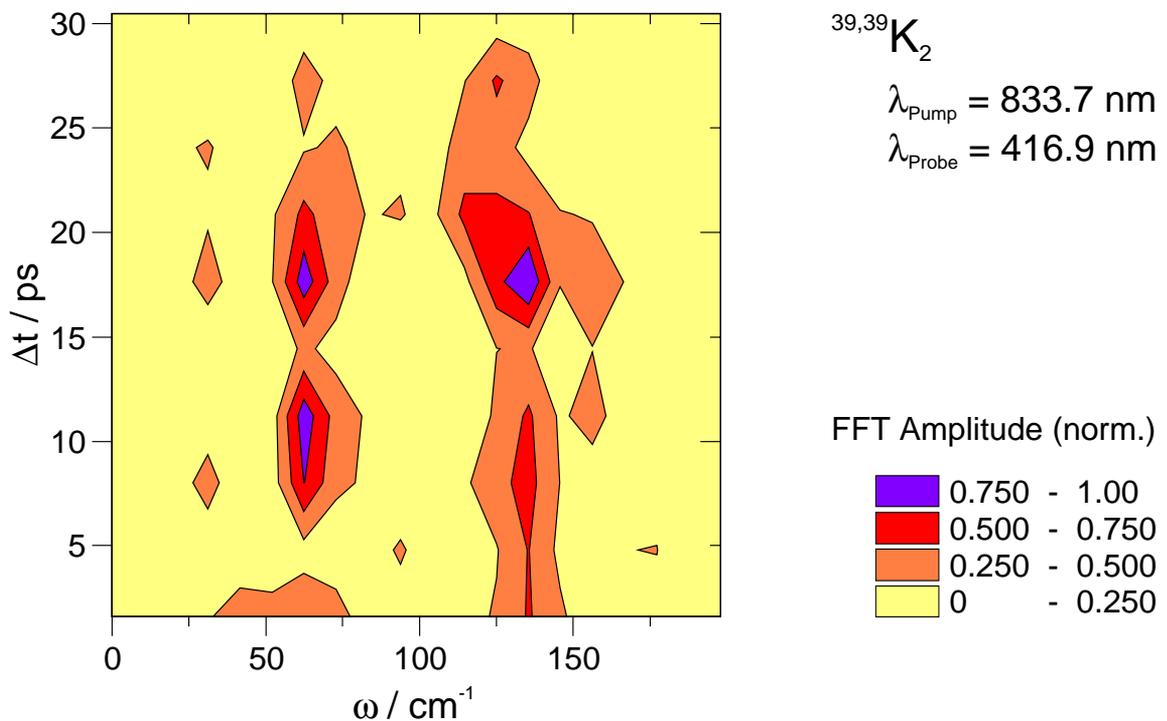
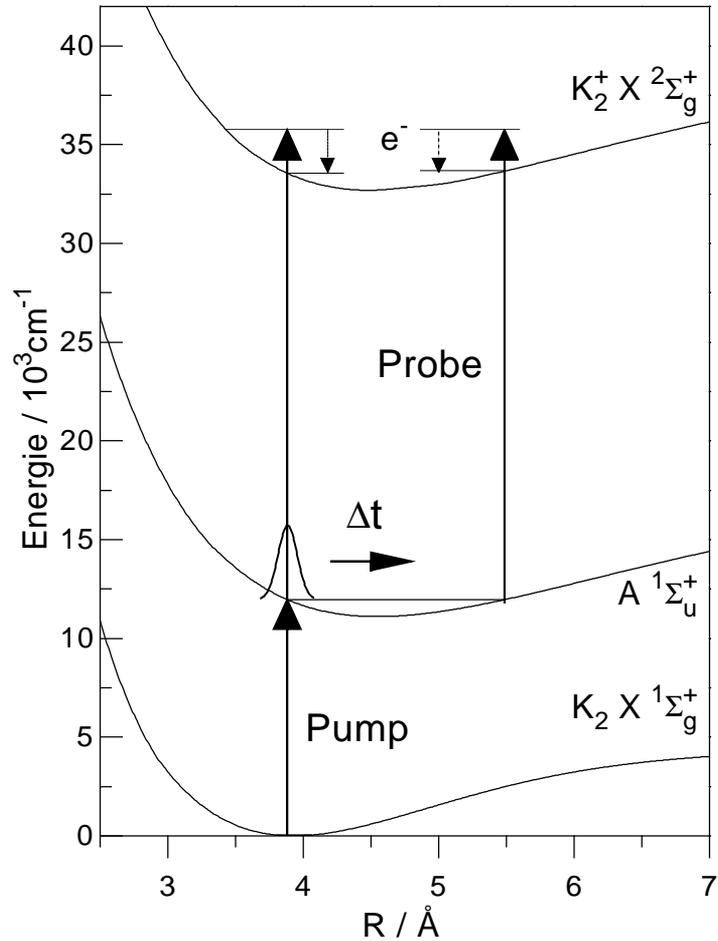


Abbildung 4.32: Konturplot eines Spektrogramms des Echtzeitspektrums für  $^{39,39}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = 833.7 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{Probe}} = 416.9 \text{ nm}$ . Dargestellt ist die aus der Fouriertransformation errechnete Amplitude als Funktion der Frequenz und der Verzögerungszeit.

**Abbildung 4.33:** Anregungsschema für das Zweifarben-Experiment an  $K_2$ . Im  $K_2 A^1\Sigma_u^+$  Zustand wird durch den Pumpuls ein Wellenpaket erzeugt, dessen Propagation auf der Potentialkurve durch den Probepuls in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\Delta t$  durch eine Ein-Photonen-Ionisation nachgewiesen wird. Der Ionisationsschritt wird direkt am inneren und am äußeren Umkehrpunkt der molekularen Schwingung favorisiert. Potentialdaten nach [Heinze et al 1987, Jong et al 1992a, Broyer et al 1983].



Wellenpaket im A Zustand intakt ist, kann diese Frequenz nur dadurch erklärt werden, daß die Ionisation aus dem A Zustand ins Ion durch einen einphotonischen Schritt an beiden klassischen Umkehrpunkten des Potentials gegenüber den dazwischenliegenden Kernabständen favorisiert wird, obgleich die Potentialkurven des A und des ionischen Grundzustandes denselben Verlauf zeigen. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß die Frequenzkomponente bei 134.3 nm genau doppelt so groß ist wie die Frequenzkomponente  $\omega_{A,1}^{(39,39)}$  in der Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$ . Dieser Mechanismus wird in Abb. 4.33 illustriert.

## 4.7 Pulsleistungsabhängigkeit der Echtzeitspektren an $K_2$

Bei den leistungsabhängigen Messungen an  $K_2$  wurde der regenerative Verstärker eingesetzt. Mit einer Durchschnittsleistung von je 50 mW vor der Experimentierkammer und einem Fokus von  $\approx 100 \mu\text{m}$  wurde bei einer Repetitionsrate von 1 kHz sowie einer Pulsdauer von 100 fs eine Spitzenleistungsdichte im Pump- und im Probepuls von mehr als  $5 \text{ TWcm}^{-2}$  erreicht. Zunächst wird die Abhängigkeit des Ionensignals von der Pulsleistungsdichte betrachtet. Darauf werde ich Echtzeitspektren und die zugehörigen Fourieranalysen bei verschiedenen Leistungsdichten vorstellen. Abschließend werden bei diesen hohen Spitzenleistungen mögliche Echtzeitspektren am vergleichsweise seltenen  $^{41,41}K_2$  kurz präsentiert.

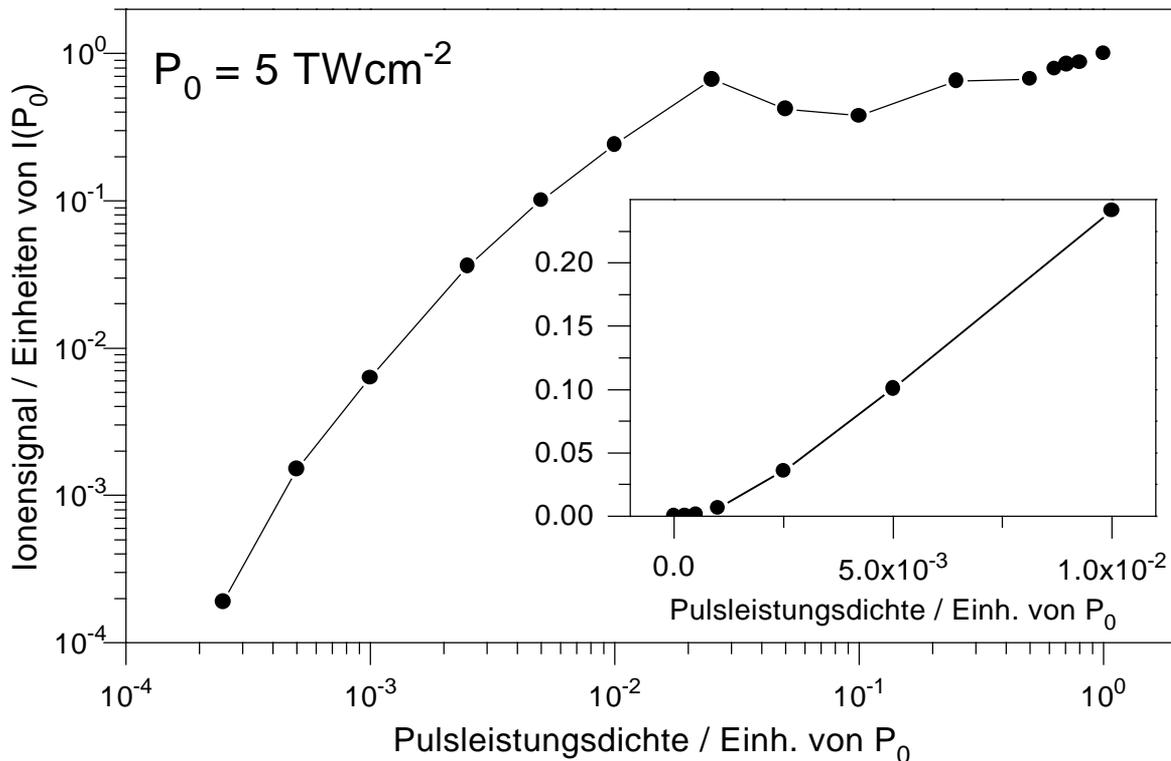
### Spitzenleistung

Zunächst wird die Intensität des Ionensignals im bereits untersuchten Pump&Probe-Prozeß in  $^{39,39}K_2$  (Abschnitt 4.4) als Funktion der Pulsleistungsdichte des Lasers bei 833.7 nm ermittelt. Dabei wird die Spitzenintensität mit optischen Graufiltern schrittweise abgeschwächt und bei konstant gehaltener Verzögerungszeit  $\Delta t \approx 250 \text{ fs}$  das Ionensignal aufgenommen. Die Verzögerungszeit wird auf 250 fs festgesetzt, da hier, wie schon in Abschnitt 4.4 ermittelt, der Ionisationsvorgang über den  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand und den  $(2)^1\Pi_g$  Zustand besonders günstig abläuft.

Der Verlauf der Abhängigkeit von der Spitzenleistungsdichte wird in Abb. 4.34 präsentiert. Bis zu einer Leistungsdichte von  $2.5 \times 10^{-2} P_0$  beobachtet man einen monotonen Anstieg des Ionensignals. Im weiteren Verlauf der Kurve ist ein Plateau zu erkennen.

Im Ausschnitt von Abb. 4.34 ist der untere Bereich der Spitzenleistungs-Charakteristik in einer linearen Skalierung dargestellt. Der beobachtete Anstieg verläuft quadratisch bis kubisch. In einem Ionisationsprozeß über drei Photonen sollte eine rein kubische Abhängigkeit erwartet werden. Abweichungen davon treten auf, wenn es zum genannten Prozeß konkurrierende Vorgänge gibt, wie zum Beispiel die Erzeugung eines Wellenpaketes im Grundzustand des  $^{39,39}K_2$  durch die schon erwähnte RISRS [de Vivie-Riedle et al 1996c].

Mit zunehmender Leistungsdichte kann die Zahl der Konkurrenzprozesse größer werden [Meier und Engel 1995]. Eine Interpretationsmöglichkeit für das Plateau in Abb. 4.34 für höhere Leistungsdichten ergibt sich, wenn man von multiphotonischen, auch nichtresonanten Ionisationsprozessen unter Beteiligung von mehr als drei Photonen ausgeht. Derartige Prozesse würden angeregte, unter Umständen dissoziative Zustände des  $K_2^+$  direkt durch den Pumpimpuls bevölkern können. Fragmentierten solche direkt erzeugten hochangeregten Ionen so stünden sie nicht mehr für den Nachweis durch das Quadrupol-Massenspektrometer zur

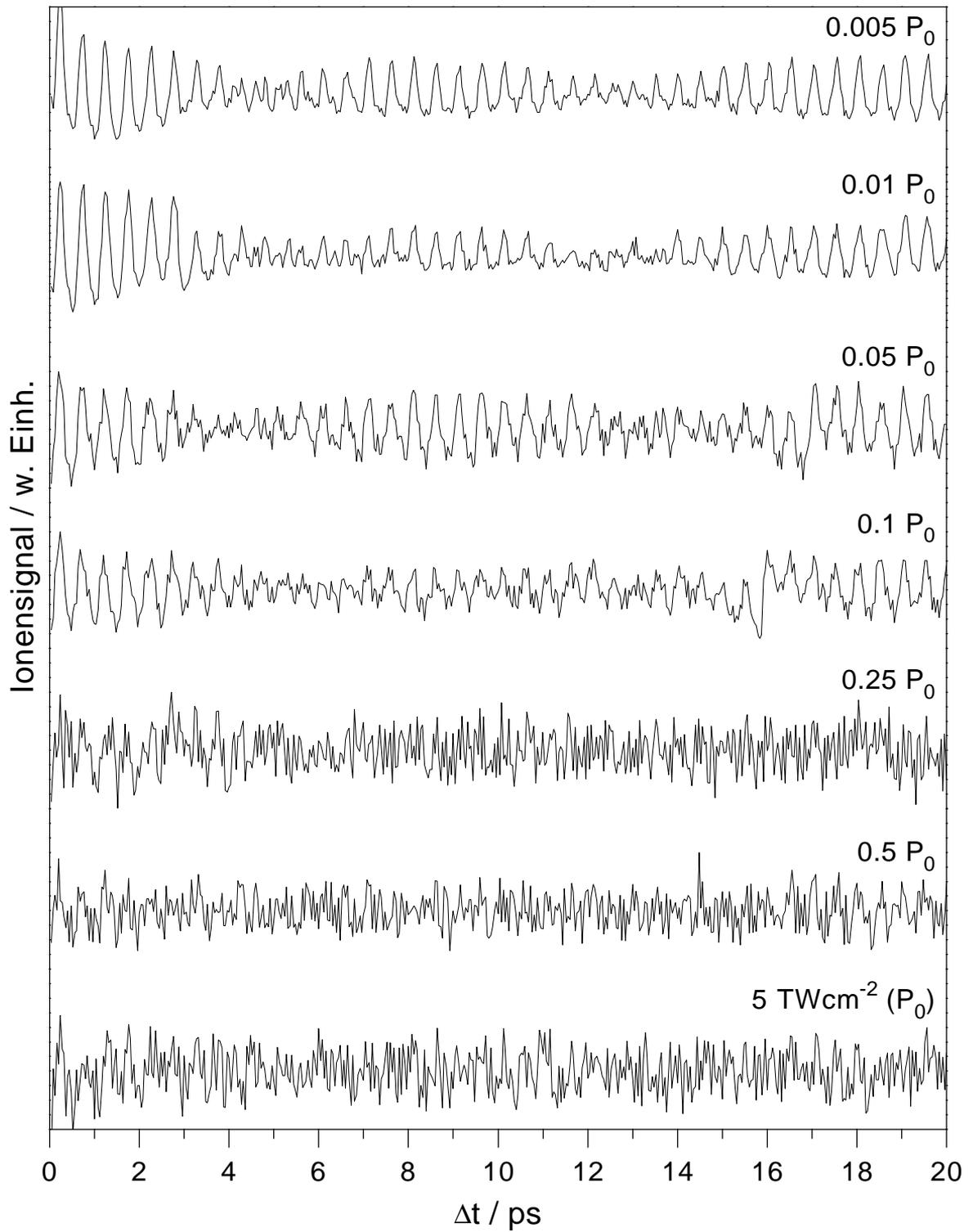


**Abbildung 4.34:** Ionensignal bei der Verzögerungszeit  $\Delta t \approx 250 \text{ fs}$  in Abhängigkeit von der Leistungsdichte.

Verfügung, da vor dem Nachweis eine Fragmentation stattfindet. Bei derartigen Prozessen wird ein Wellenpaket im A Zustand nur schwach initialisiert.

### Pump&Probe Messungen an $^{39,39}\text{K}_2$

Hier werden Ergebnisse der Echtzeitmessungen an  $^{39,39}\text{K}_2$  präsentiert und es wird untersucht, ob bei höheren Leistungen erwartete Konkurrenzprozesse zur bisher beschriebenen Mehrphotonenionisation im zeitabhängigen Ionensignal sichtbar sind. In Abb. 4.35 wird eine Folge von Echtzeitmessungen bei zunehmenden Spitzenleistungsdichten illustriert. Noch bis zur Leistungsdichte  $0.1P_0 = 500 \text{ GWcm}^{-2}$  erkennt man deutlich die schon in Abschnitt 4.4 beschriebene schnelle Oszillation mit  $T_A \approx 500 \text{ fs}$  sowie die störungsbedingte Schwebungsperiode  $T_S \approx 10 \text{ ps}$ , die schon mit den „schwachen“ Lasern bei  $0.5 \text{ GWcm}^{-2}$  den Verlauf des Ionensignals dominierten. Ein Verschmieren der Oszillationen, wie sie bei den früheren Messungen mit einem komprimierten Pikosekundenlaser [Kobe 1993] schon bei  $2 \text{ GWcm}^{-2}$  im Ionensignal beobachtet wurde, kann man hier nicht erkennen. Der Grund dafür könnte am Unterschied der spektralen Verteilungen der hier und früher angewandten sub-100 fs Lasern



*Abbildung 4.35: Echtzeitspektren an  $^{39,39}K_2$  in Abhängigkeit der Pulsleistungsdichte  $P_0$  des Lasers.*

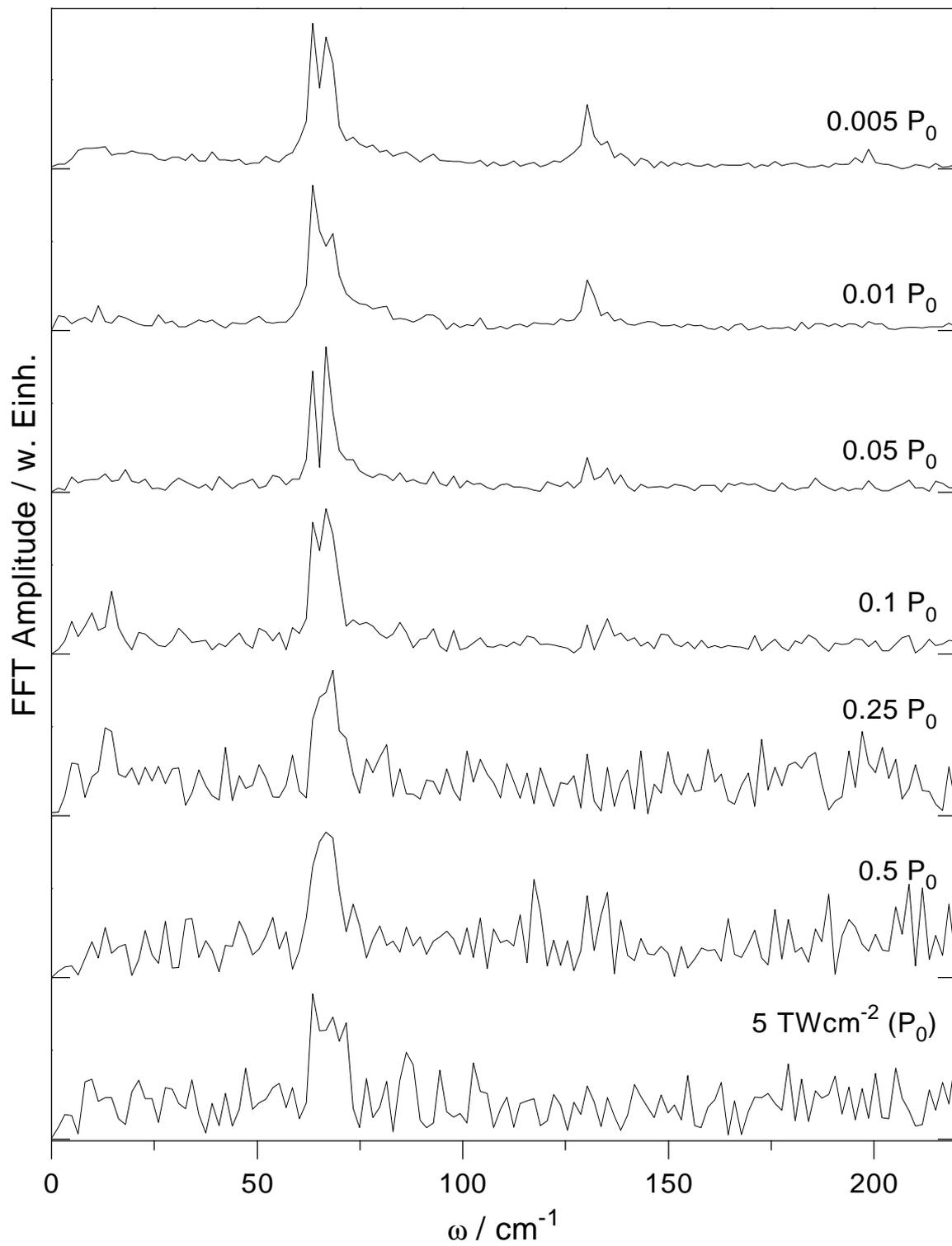


Abbildung 4.36: Fourierspektren der Messungen aus Abb. 4.35.

liegen. Zusätzlich ist die Anregungsenergie hier etwas höher als die in den vorangegangenen Experimenten.

Die Echtzeitspektren für Spitzenleistungsdichten  $\geq 0.25 P_0$  erscheinen im Gegensatz zu den Messungen mit kleineren Leistungen verrauscht. Eine Oszillationsstruktur ist nur schwach zu erkennen. Hier ist es wahrscheinlich, daß nicht primär ein Wellenpaket im A Zustand erzeugt wird, sondern daß hauptsächlich multiphotonische Anregungsprozesse in fragmentierende Zustände des Ions stattfinden.

Die Fourieranalysen zu den Echtzeitspektren in Abb. 4.35 werden in Abb. 4.36 präsentiert. Für die niedrigste Pulsleistungsdichte wird die gleiche grobe Struktur des Frequenzspektrums beobachtet wie schon in Abschnitt 4.4. Die Banden  $\omega_A(v', v'+1)$  und  $\omega_A(v', v'+1)$  können wie vorher der Propagation eines Wellenpaketes im  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand zugeordnet werden. Weitere Frequenzkomponenten treten nicht aus dem Untergrund hervor. Mit zunehmender Leistungsdichte wird der Untergrund stärker, die Hauptkomponenten in den Fourieranalysen bleiben jedoch enthalten. Auch bei den höheren Pulsleistungsdichten erkennt man keine Frequenzkomponenten, die auf die Wellenpaketdynamik in anderen als dem A Zustand hinweisen.

### Pump&Probe Messungen an $^{41,41}K_2$

Mit der hohen Spitzenleistung  $P_0 = 5 \text{ TWcm}^{-2}$  ist es möglich, Pump&Probe Messungen auch am verhältnismäßig seltenen  $^{41,41}K_2$  durchzuführen, wobei hier nur ein typisches Meßergebnis präsentiert wird (Abb. 4.37). Wie in den Echtzeitspektren an den leichteren Isotopomeren beobachtet man eine schnelle Oszillation  $T_A \approx 500 \text{ fs}$ . Die Ionisationsphase beträgt ebenfalls  $\approx 250 \text{ fs}$ . Der verzögerungszeitabhängige Ionisationsprozeß ist also im  $^{41,41}K_2$  der gleiche wie für die leichteren Isotopomeren. Durch den Pumpimpuls wird ein Wellenpaket im A Zustand des  $^{39,41}K_2$  erzeugt und kann immer dann durch den Probepuls ins Ion überführt werden, wenn es den äußeren Umkehrpunkt der Potentialfläche erreicht.

Die Struktur der Wiederkehren des Wellenpaketes ist sehr regulär. Eine Schwebung mit der Periode  $\approx 20 \text{ ps}$  ist der schnellen Oszillation überlagert. Die Amplitude der Schwebung nimmt mit zunehmender Verzögerungszeit ab. Das Auftreten der Schwebungsperiode im Echtzeitspektrum deutet auch in diesem Isotopomer darauf hin, daß die Vibrationszustände, die durch den Laser erreicht werden, durch die Wechselwirkung mit dem  $b^3\Pi_u$  Zustand gestört sind. Ohne eine derartige Wechselwirkung wäre eine Wiederkehr der Oszillation erst im Bereich  $\approx 100 \text{ ps}$  zu erwarten. Da die Periode der Schwebung hier größer ist als im  $^{39,39}K_2$ , kann man folgern, daß die Störung nicht so stark auf wenige Schwingungszustände lokalisiert ist wie im  $^{39,39}K_2$ . Es müßte jedoch eine stärkere Lokalisierung vorliegen als im  $^{39,41}K_2$ , da dort die erste Wiederkehr erst bei größeren Verzögerungszeiten beobachtet wird (siehe Abb. 4.16).

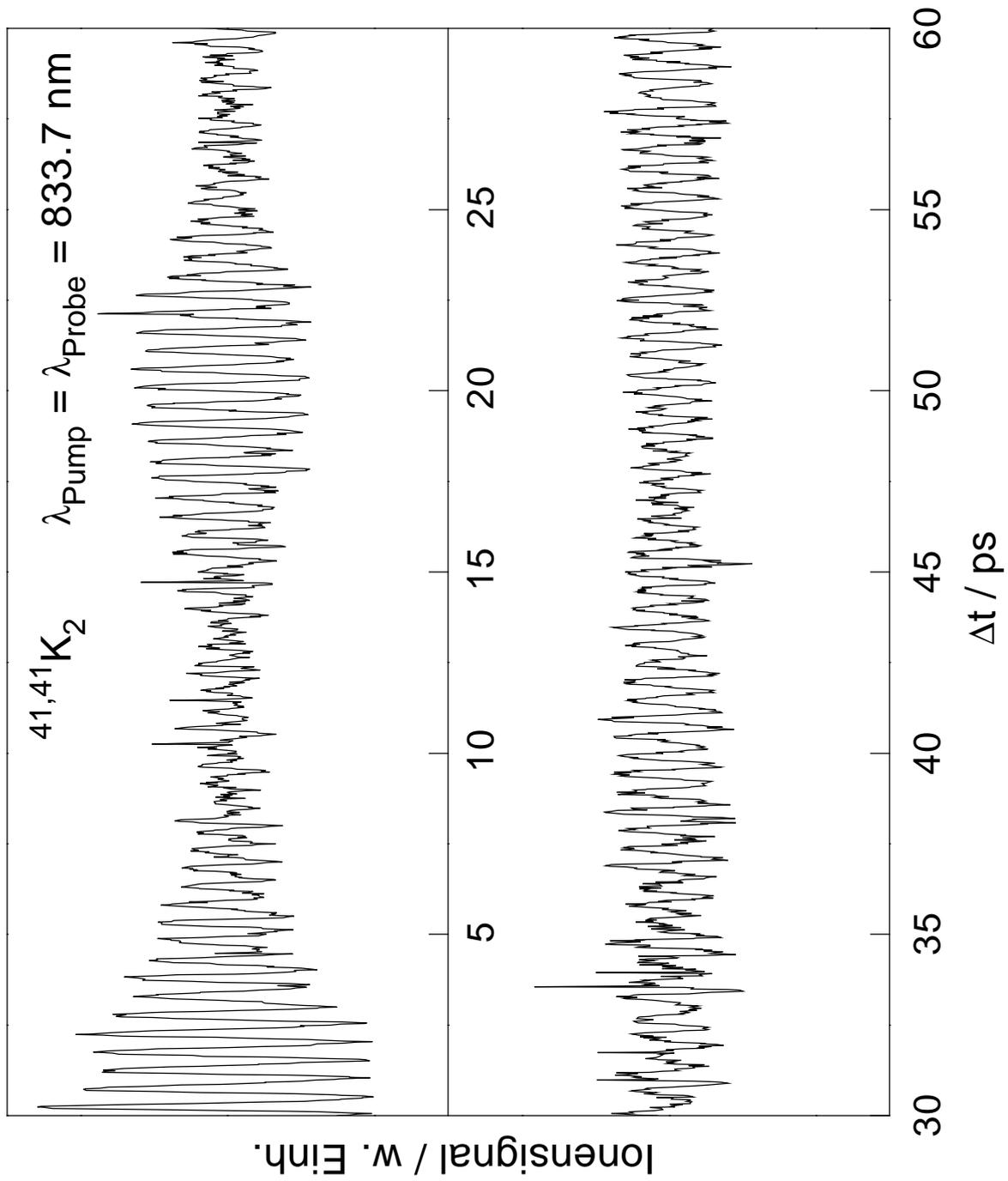
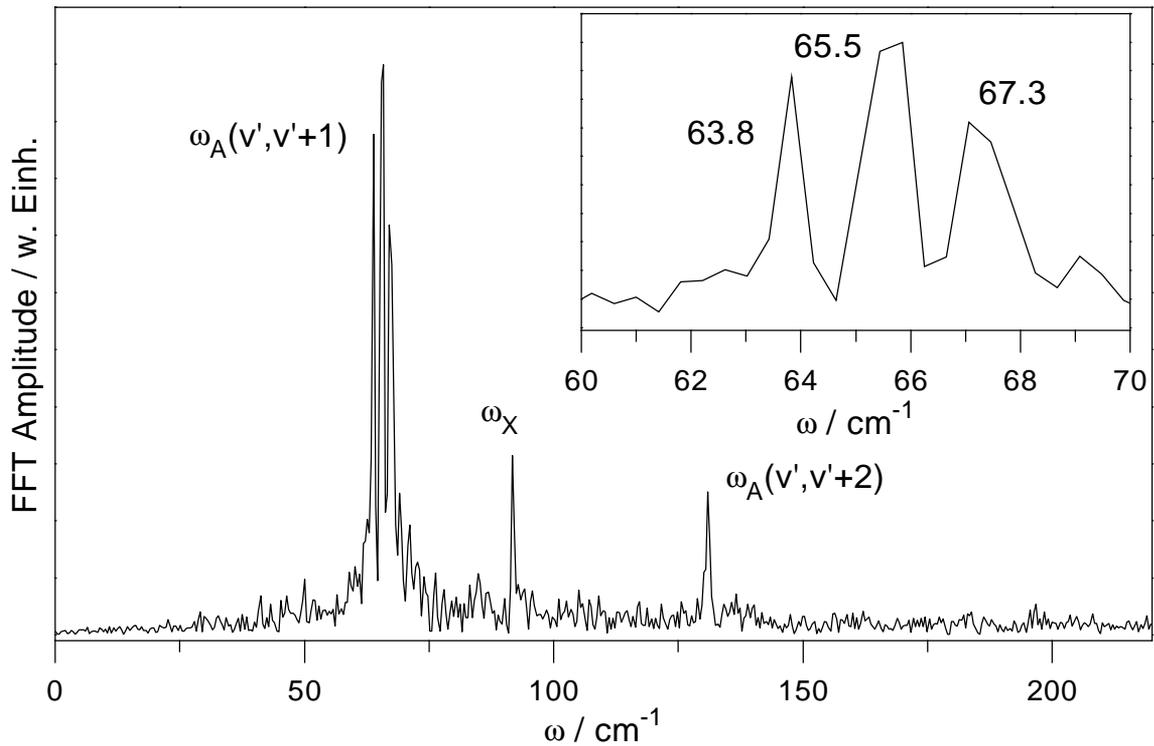


Abbildung 4.37: Echtzeitspektrum für  $^{41,41}\text{K}_2$  bei  $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 833.7 \text{ nm}$  und  $5 \text{ TWcm}^{-2}$ .



**Abbildung 4.38:** Fourierspektrum der Echtzeitmessung an  $^{41,41}K_2$ . Wie für die anderen Isotopomeren dominiert die Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$  das Spektrum. Die Frequenz des Grundzustandes  $\omega_X$  ist hier stärker als  $\omega_A(v', v' + 2)$ .

Die aus dem Echtzeitspektrum gewonnenen Erkenntnisse werden durch die Fourieranalyse (Abb. 4.38) bestärkt. Die Auflösung ist hier schlechter als in Abb. 4.21, da die Zahl der Echtzeitdaten geringer ist. Dominant sind wie bei den beiden anderen Isotopomeren (Abb. 4.21) die Banden  $\omega_A(v', v' + 1)$  und  $\omega_A(v', v' + 2)$ , die somit der Wellenpaketpropagation im A Zustand zugeordnet werden können. Ebenfalls enthalten ist eine Komponente  $\omega_X$ , hier relativ stärker wegen der höheren Pulsleistungsdichte, die wiederum dem Grundzustand zuzuordnen ist.

Im Ausschnitt der Abbildung wird die Bande  $\omega_A(v', v' + 1)$  vergrößert dargestellt. Drei Frequenzkomponenten bei  $63.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $65.5\text{ cm}^{-1}$  und  $67.3\text{ cm}^{-1}$  können aufgelöst werden. Die Verteilung der Komponenten ist wie erwartet gleichmäßiger als im Falle des  $^{39,39}K_2$ . Die Differenzen der Frequenzkomponenten entsprechen den Zeiten  $19.6\text{ ps}$  und  $18.5\text{ ps}$ . Diese klassischen Schwebungsperioden finden sich in der im Echtzeitspektrum dominanten Schwebungsstruktur mit der Periode  $\approx 20\text{ ps}$  wieder.

## 4.8 Kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse an $\text{Na}_2$ und $\text{K}_2$

In umfassenden Meßreihen konnten zahlreiche Detailkenntnisse zur Wellenpaketdynamik im A Zustand von  $\text{Na}_2$  und drei Isotopomeren des  $\text{K}_2$  gewonnen werden. Im  $\text{Na}_2$  wurden anregungsenergieabhängig Schwingungsperioden zwischen 298 und 309 fs bestimmt. Beim  $\text{K}_2$  war die fast selektive Erzeugung eines Wellenpaketes im  $A^1\Sigma_u^+$  Zustand möglich, obgleich durch frühere Messungen bei analogen Anregungsenergien lediglich ein Wellenpaket im Grundzustand nachgewiesen werden konnte. Die Umlaufzeit des Wellenpaketes im  $\text{K}_2$  A Zustand liegt bei  $\approx 500$  fs.

Im  $\text{Na}_2$  konnte die Möglichkeit demonstriert werden, durch die Wahl der Anregungsenergie im Experiment den Ionisationsweg zu bestimmen.

Die Langzeitdynamik eines Wellenpaketes im  $\text{Na}_2$  A Zustand und im A Zustand von  $^{39,39}\text{K}_2$  und  $^{39,41}\text{K}_2$  konnte detailliert untersucht werden. Totale und partielle Wiederkehren konnten direkt in den Echtzeitspektren beobachtet werden und deren Position als Einfluß der Wechselwirkung des A Zustandes mit dem b Zustand interpretiert werden.

Mit Hilfe von Fourieranalysen und der Hinzuziehung bekannter spektroskopischer Daten (für  $\text{Na}_2$  und  $^{39,39}\text{K}_2$ ) konnte eine Zuordnung der gemessenen Frequenzkomponenten zu den Vibrationszuständen im jeweiligen durch den  $b^3\Pi_u$  gestörten A Zustand erfolgen. Dabei wurde die Stärke der störungsinduzierten Energieverschiebungen der Vibrationsniveaus bestimmt, was auch für bisher nicht meßbare Niveaus im  $\text{Na}_2$  und im  $^{39,41}\text{K}_2$  A Zustand möglich war. Im  $^{39,39}\text{K}_2$  liegt die Störung sehr lokal um die Vibrationszustände mit  $v' = 12, 13$ , während im  $^{39,41}\text{K}_2$  weitere Energieniveaus involviert sind. Durch die Aufstellung von Spektrogrammen konnten die totalen und partiellen Wiederkehren zugeordnet werden.

Mit Hilfe von Simulationsrechnungen konnte der zeitabhängige Mechanismus der Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen dem  $A^1\Sigma_u^+$  und dem  $b^3\Pi_u$  Zustand beobachtet und mit den Echtzeitspektren korreliert werden. Diese Wechselwirkung führt zu einem Transfer der elektronischen Population zwischen den beiden gekoppelten Zuständen.

Die Möglichkeit der direkten Durchführung eines Zweifarben-Pump&Probe Experiments konnte demonstriert werden. Dabei wurde in den Echtzeitspektren eine Oszillationsperiode beobachtet, die halb so groß ist wie die in den Echtzeitspektren mit Pump- und Probepuls gleicher Energie gefundene. Diese halb so große Schwingungsperiode weist darauf hin, daß der Probeschritt von der Potentialfläche des A Zustandes an den beiden Umkehrpunkten favorisiert wird, obgleich die PES des A Zustandes und des Grundzustandes des Ions einen ähnlichen Potentialverlauf zeigen. Diese Argumentation konnte mittels eines Spektrogramms belegt werden.

Schließlich war es in Experimenten mit hohen Pulsleistungen möglich, Messungen an  $^{39,39}K_2$  und sogar am relativ seltenen  $^{41,41}K_2$  durchzuführen. Dabei wurde festgestellt, daß im  $^{41,41}K_2$  eine Störung durch den  $b^3\Pi_u$  Zustand vorliegt, die nicht so stark lokalisiert ist wie im  $^{39,39}K_2$ . Die Ergebnisse zu den Experimenten an Dimeren wurden auf einigen Konferenzen vorgestellt und veröffentlicht [Rutz und Schreiber 1994, Rutz et al 1994, de Vivie-Riedle et al 1995, Rutz et al 1996d, Rutz et al 1996c, Schreiber et al 1996b, Schreiber et al 1996a, Schreiber und Rutz 1996, Rutz et al 1996e, de Vivie-Riedle et al 1996c, Rutz et al 1996a, Rutz et al 1996b].

