

# Kapitel 2

## Grundlagen der Femtochemie

### 2.1 Pump-probe-Spektroskopie

Das Prinzip der Pump-probe-Spektroskopie ist schematisch für den Fall eines Systems mit nur einem Freiheitsgrad (z.B. ein zweiatomiges Molekül A-B) in Abbildung 2.1 dargestellt. Der erste Puls („pump“) erzeugt aus einem stationären Zustand  $\Phi_0$  (in der Regel der Schwingungsgrundzustand) ein Wellenpaket  $\Psi_0(t_0)$ , was einer Überlagerung der Eigenzustände  $\phi_i$  des jeweiligen Systems entspricht.

$$\Psi_0(t_0) = \sum_i c_i(t) \phi_i \quad (2.1)$$

Das so erzeugte Wellenpaket  $\Psi_0(t)$  selbst ist kein stationärer Zustand mehr. Es wird eine zeitliche Entwicklung zeigen, daß heißt, es wird sich in irgendeiner Weise auf der Potentialfläche (im hier vorgestellten Fall die des elektronischen Grundzustandes) bewegen. Diese Entwicklung hängt von der jeweiligen Form der Potentialfläche ab. Dieses Verhalten ist es, wofür man sich besonders interessiert. Um nun die Dynamik des durch den Pump-Puls erzeugten Wellenpaketes abzufragen, läßt man nach einer gewissen Verzögerungszeit  $\Delta t$  den Probe-Puls folgen, welcher das Wellenpaket  $\Psi_0(t)$  in der Regel auf eine angeregte Potentialfläche transferiert, deren Population man mit geeigneten experimentellen Mitteln abfragt. Ob und wieviel Anteile der Wellenfunktion des Grundzustandes auf die angeregte Fläche übergehen, d.h. wie die Übergangswahrscheinlichkeit beschaffen ist, hängt in der Regel von der Verzögerungszeit  $\Delta t$  ab. Wird der Probe-Puls so gewählt, daß er nur dann einen Übergang auslösen kann, wenn sich das Wellenpaket an einer bestimmten Stelle der Potentialfläche befindet, so läßt sich durch systematische Variation

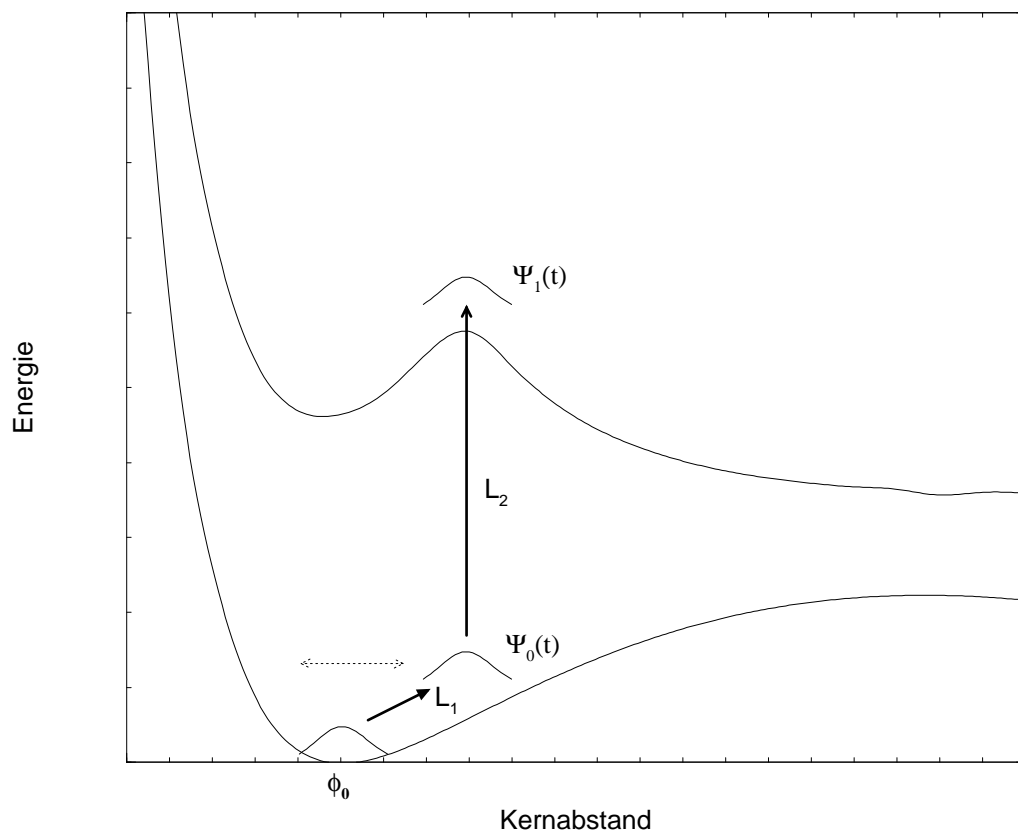


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Pump-probe-Spektroskopie am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls. Der Pump-Puls  $L_1$  erzeugt aus dem stationären Zustand  $\Phi_0$  ein Wellenpaket  $\Psi_0(t)$ , welches sich auf der unteren Potentialfläche bewegt. Nach einer Delayzeit  $\tau$  tastet der Probe-Puls  $L_2$  dieses Wellenpaket ab, indem er einen elektronischen Übergang auf eine angeregte Potentialfläche initiiert. Die Population des so erzeugten Zustandes  $\Psi_1(t)$ , aufgetragen gegen die Delayzeit  $\tau$ , liefert das Pump-probe-Spektrum.

der Verzögerungszeit  $\Delta t$  die Bewegung von  $\Psi_0(t)$  auf der Grundzustandsfläche messen. Entspricht die Bewegung des durch den Pump-Puls erzeugten Wellenpakets im wesentlichen einer Schwingung im Potentialtopf des elektronischen Grundzustandes, so wird das Pump-probe-Spektrum diese periodische Bewegung in der Regel direkt wiedergeben, man bekommt also im wesentlichen eine Sinuskurve. Kommt es hingegen zu einer Dissoziation des Moleküls im Grundzustand, oder verteilt sich die Energie im Laufe der Zeit auf andere Freiheitsgrade des Moleküls („intramolecular vibrational relaxation“, IVR), so daß im Laufe der Zeit immer weniger Anteile der Wellenfunktion durch das Fenster laufen, welches man zum Abtasten gewählt hat, so wird sich dies im Spektrum durch eine abklingende Kurve bemerkbar machen.

## 2.2 Kontrolle der Moleküldynamik mit ultraschnellen Laserpulsen

Im Gegensatz zur klassischen Pump-probe-Spektroskopie, bei der man die ultrakurzen Laserpulse lediglich zur **Analyse** der Dynamik einsetzt, kann man in einem weiteren Schritt diese Pulse auch zur **Kontrolle** der Dynamik chemischer Elementarreaktionen einsetzen. Dabei kommen optimierte Laserpulse zum Einsatz, welche gezielt einen gewünschten, in der Regel nichtstationären Schwingungszustand präparieren, dessen Dynamik zu neuen, mit herkömmlichen Mitteln nicht zugänglichen Reaktionskanälen führt. Denkbar ist hierbei die gezielte Kontrolle von Isomerisierungen [26, 27, 28, 29, 30], die Erschließung spezifischer Dissoziationskanäle [31, 32, 33, 34, 35], die gezielte Anregung bestimmter Schwingungsmoden bzw. Bindungen [36, 37, 38, 39] sowie die Möglichkeit, Reaktionen isotopenselektiv durchzuführen [40]. Einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten einer aktiven Kontrolle chemischer Reaktionen mittels ultrakurzer Laserpulse findet man in [41, 42].

Die Präparation hochangeregter Schwingungszustände kann dabei durch Multiphotonenangregung der Schwingungsmannigfaltigkeit des Systems durch ultrakurze, intensive IR-Laserpulse im Femto- bzw. Pikosekundenbereich erfolgen [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Dazu optimiert man entweder für einen vorher ausgewählten Anregungsweg einen oder mehrere Pulse, welche den gewünschten Zielzustand populieren sollen, [38, 24], oder man bedient sich der „optimal control theory“ [51], wie sie z.B. von Jakubetz et al. [52, 53] oder Rabitz et al. [54, 55, 56] eingesetzt wurde.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl hochangeregte gebundene als auch Kontinuumszustände über selektive Anregungswege populiert, wobei darauf geachtet wird, daß die Population der jeweiligen Zwischenzustände am Ende des Pulses bzw. der Pulssequenz so gering wie möglich ist. Die so präparierten Zustände bieten sich zum einen als mögliche Ausgangspunkte für eine isotopenselektive Dissoziation des Moleküls an (z.B. nur  $\text{HNO}_3$  und nicht  $\text{DNO}_3$ ), da sich die Pulse speziell für jeweils ein Isotopomer optimieren lassen. Zum anderen war es Ziel dieses Vorgehens, hochangeregte Schwingungszustände zu erzeugen, deren nachfolgende Dissoziation bzw. weitere Anregung durch IR- oder UV-Pulse Informationen über den Verlauf und die Eigenschaften der Photodissoziation von  $\text{HNO}_3$  liefern.

## 2.3 Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände

Da Schwingungsanregungen einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf von Photodissoziationen haben, bietet die selektive Präparation angeregter Zustände die Möglichkeit, die elementaren Schritte beim Zerfall des Moleküls genau zu untersuchen. Dieses ursprünglich von Letokov [57] vorgeschlagene, später unter dem Namen „vibrationally mediated chemistry“ [58] bekannte Vorgehen ist in Abbildung 2.2 für ein dreiatomiges Molekül illustriert. Der erste Laserpuls  $\lambda_1$  präpariert den Oberton der Schwingung. Dieser Zustand wird vom zweiten Puls  $\lambda_2$  auf die elektronisch angeregte Potentialfläche transferiert, wo das Molekül schließlich dissoziiert. In einem idealen Experiment wird man die Trägerfrequenzen der Laserpulse  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  so wählen, daß keine alleine ausreicht, um die Dissoziation zu initiieren. Ausserdem sollte die Kombination beider Pulse keine Photolyse aus dem Schwingungsgrundzustand ermöglichen.

Der Hauptunterschied bei der Photodissoziation über schwingungsangeregte Zustände, im Gegensatz zur direkten Anregung des Grundzustandes, liegt in den unterschiedlichen Franck-Condon-Faktoren, welche für die elektronische Anregung von Bedeutung sind. Durch die Präparation hochangeregter Obertöne lassen sich z.B. Regionen der Potentialfläche erreichen, deren Franck-Condon-Faktoren sich wesentlich von denen des Schwingungsgrundzustandes unterscheiden. Einige der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet zeigten deutlich, daß sich durch die Schwingungsanregung die Absorptionsquerschnitte der nachfolgenden Photodissoziation deutlich erhöhen [59, 60, 61, 62]. Mit Hilfe dieser Technik ist es auch möglich, die Verzweigung der Dissoziation auf verschiedene Kanäle gezielt zu steuern [63, 64]. Nicht

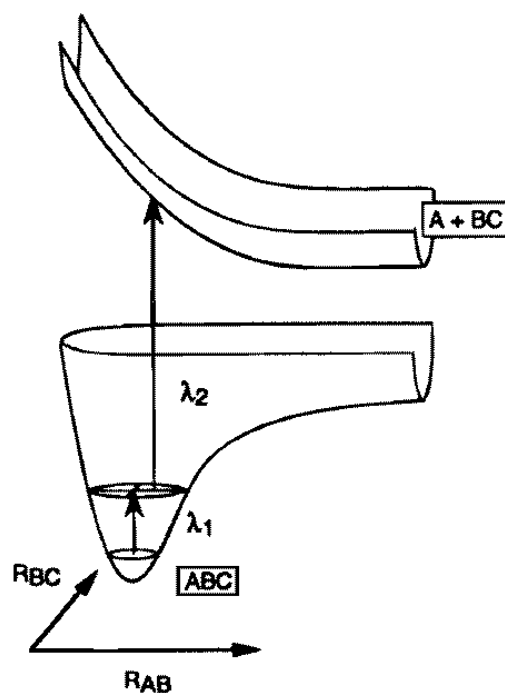


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Photodissoziation über einen schwingungsangeregten Zustand:  $\lambda_1$  bezeichnet den IR-Laser, welcher den Oberton der Schwingung präpariert,  $\lambda_2$  steht für den Laser, welcher die Photolyse initiiert (aus [58]).

---

zuletzt erlaubt diese Vorgehensweise, gezielt nur ein Isotop zu photolysieren [65, 66], so daß sich diese Technik prinzipiell zur Isotopentrennung verwenden läßt. Der Einsatz ultrakurzer, optimierter Laserpulse, im Rahmen dieses Verfahrens erlaubt es schließlich, gezielt nichtstationäre Wellenpakete zu präparieren, welche sich über Bereiche der Potentialfläche erstrecken, die mit herkömmlichen Methoden nicht zu erreichen sind. Dies liefert zum einen die Möglichkeit, weitergehende Informationen über die Dynamik des Systems zu erhalten, zum anderen läßt sich dadurch eine effektive Kontrolle der Reaktion erreichen.