

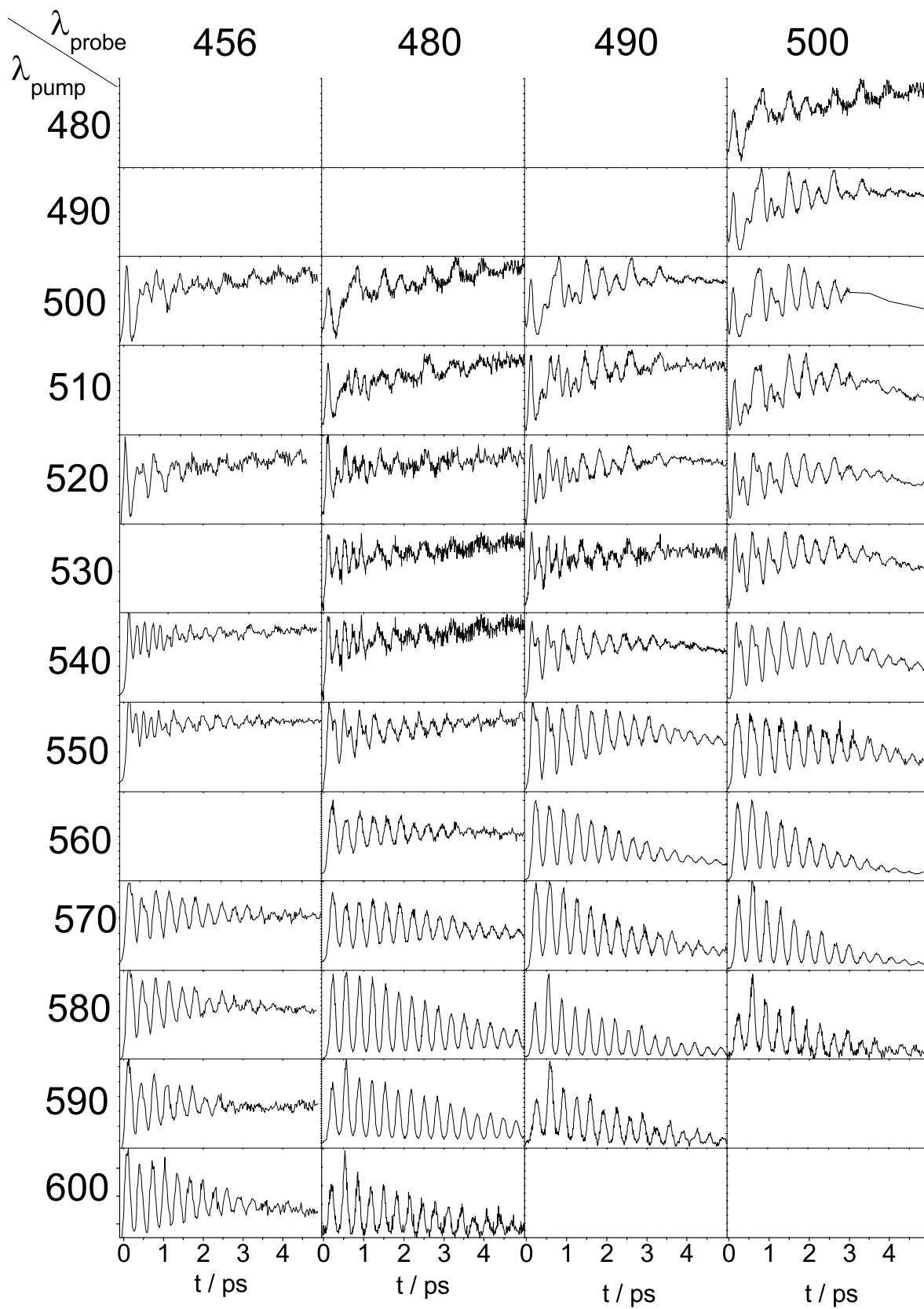
Appendix

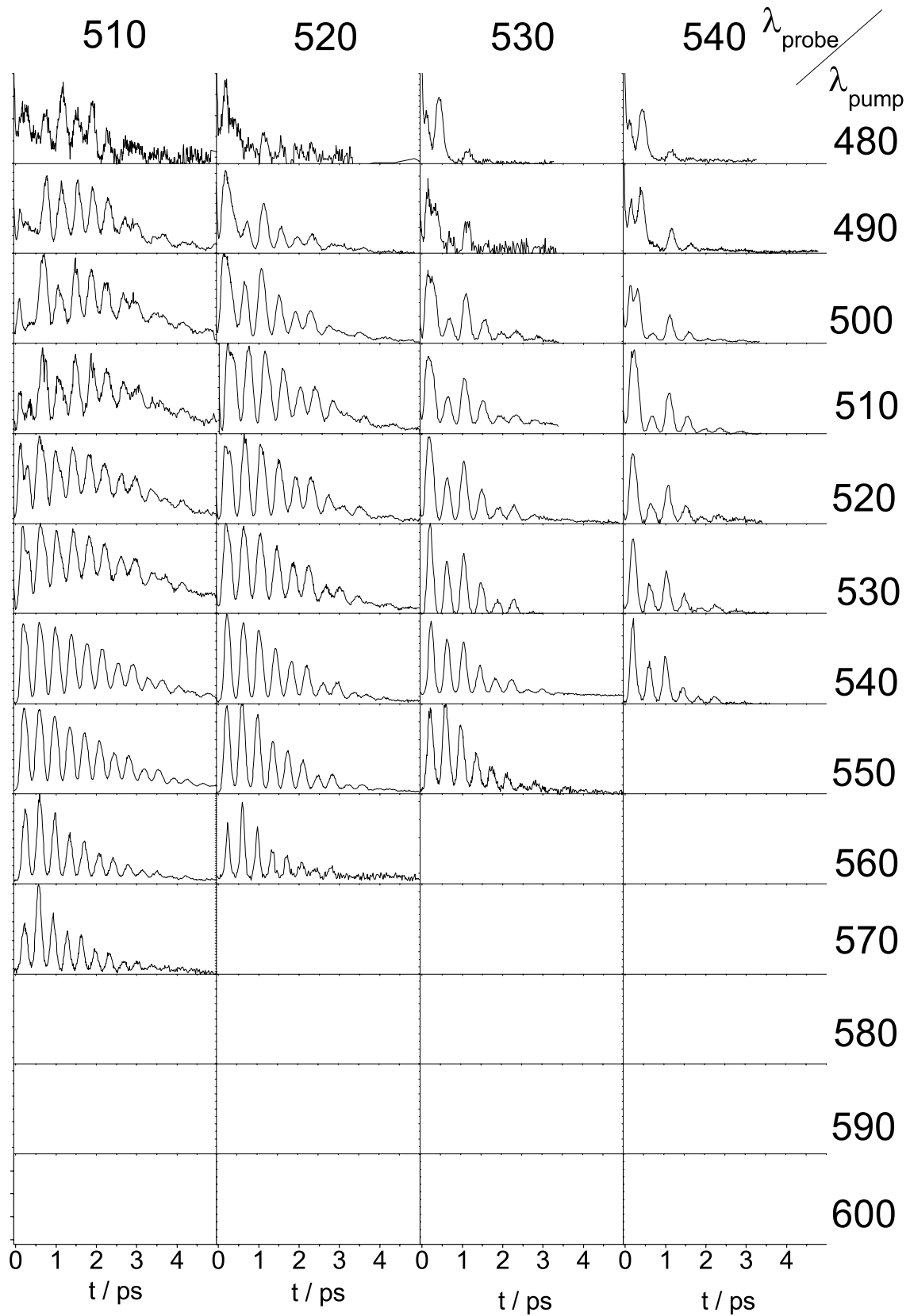
Comments on the lock-in detection

In chapter 6.3.4, pump-probe experiments on ClF/Kr with the detection of the $Kr_2^+F^-$ emission are presented. Wavelengths $\lambda_{probe} < 278$ nm probe all F atoms in Kr , including the thermally equilibrated fragments. This gives rise to a strong background signal, which is independent of the time delay between pump and probe pulse. In addition, the concentration of F fragments changes at the time delay zero of a pump-probe signal due to the photochemical equilibrium discussed in chapter 5.4.2. The solution to the problem is a "lock-in" technique, which uses a light beam chopper to block every second pump-pulse $\lambda_{pump} = 387$ nm. The fluorescence, which is recorded when only λ_{probe} is present, measures the entire unwanted background signal at the right equilibrium concentration. The concentration does not change significantly with a single pulse, but rather on a "timescale" of 1000 pulses. This background is subtracted from the signal measured with λ_{pump} and λ_{probe} present, yielding the desired pump-probe signal that is sensitive only to the wave packet that was triggered with the last pump pulse.

If the signal is measured without the lock-in technique, a pump-probe scan started at negative time delays, i.e. λ_{probe} first, looks as follows. A high signal is measured at negative time delays, which corresponds to the concentration of cold F fragments in the lattice for equilibrium A. When the pump-probe scan passes the time zero, the signal rises since the hot F fragments are detected with higher efficiency and in addition according to the new photochemical equilibrium B. The photochemical equilibrium changes with time delay Δt and the rate of change depends on the number of photons absorbed during a time step of Δt . Therefore, the measured curve depends on the number of shots averaged to obtain one data point, especially near $\Delta t = 0$. In a fast scan, a slow rise with Δt is measured, and in a slow scan the rise with Δt is fast.

The lock-in detection not only greatly improves the signal-to-noise ratio, it also cancels this unwanted change in the signal at $\Delta t = 0$, since the F concentration is equal for the pump-probe sequence and the background measurement with the probe pulse only. Also the dependence of the measured signal on how the time delay Δt is connected to real time cancels out. Note that this lock-in technique locks the signal to an external chopper, i.e. to a function of the repetition rate. It is not the time delay Δt which is varied with a frequency, and therefore, the lock-in signal is not the derivative of the signal without lock-in.

Pump-probe spectra of I_2/Kr summarized in Fig. 6.7

Pump-probe spectra of I_2/Kr summarized in Fig. 6.7

Curriculum vitae

Matias Bargheer

geboren am 24.9.1972 | in Münster

Ausbildung

1979-1992	Schulausbildung in Düsseldorf
Mai 1992	Abitur mit der Gesamtnote 1,1
Sept. 1992 - Sept. 1993	Zivildienst bei der Diakonie in Düsseldorf
Okt. 1993 - Sept. 1995	Grundstudium der Physik an der Universität Konstanz
Juli 1995	Vordiplom in Physik mit der Gesamtnote 1,7
Sept. 1995 bis Juni 1996	Physikstudium an der Rutgers University of New Jersey, USA
Okt. 1996 - März 1999	Physikstudium an der Freien Universität Berlin
Okt. 1997 - Juli 1998	Tutor im Fachbereich Mathematik, Leitung einer Übungsgruppe
Okt. 1997 - März 1999	Diplomarbeit in der AG Schwentner "Wellenpaketdynamik von Iod in Krypton-Matrizen"
März 1999	Diplom in Physik "mit Auszeichnung" und Preis der Wilhelm und Else Heraeus Stiftung
seit April 1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Schwentner

Laborpraktika

Nov. 1995 - Mai 1996	"Research in Physics"-Student im Labor für Tiefemperaturphysik der Rutgers University
Mai 1997	Studentische Hilfskraft im Hahn-Meitner-Institut, Berlin, Bereich Festkörperphysik

Veröffentlichungen

Artikel:

- M. Bargheer, P. Dietrich, K. Donovan and N. Schwentner, "Extraction of potentials and dynamics from condensed phase pump-probe spectra: Application to I_2 in Kr matrices", J. Chem. Phys. **111**, 8556-8564 (1999)
- M. Y. Niv, M. Bargheer and R.B. Gerber, "Photodissociation and recombination of F_2 molecule in Ar_{54} cluster: Nonadiabatic molecular dynamics simulation", J. Chem. Phys. **113**, 6660-6672 (2000)
- M. Bargheer, P. Dietrich, and N. Schwentner, "Spectroscopy and photodissociation of ClF in rare gas solids", J. Chem. Phys. **115**, 149-157 (2001)
- M. Bargheer, J. Pietzner, P. Dietrich, and N. Schwentner, "Ultrafast laser-control of ionic-bond formation: ClF in Ar solids", J. Chem. Phys. **115**, 9827-9833 (2001)
- M. Bargheer, M. Gühr, P. Dietrich, and N. Schwentner, "Femtosecond Spectroscopy of the Fragment-Cage Dynamics: I_2 in Kr ", Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 75-81 (2002)
- M. Bargheer, M. Gühr and N. Schwentner, "Depolarization as a probe for ultrafast reorientation of diatomics in condensed phase: ClF vs. I_2 in rare gas solids", J. Chem. Phys., **117**, 5-8 (2002)
- M. Bargheer, M. Y. Niv, R.B. Gerber and N. Schwentner, "Ultrafast Solvent-Induced Spin-Flip and Non-Adiabatic Coupling: ClF in Argon Solids", Phys. Rev. Lett., **89** 108301 (2002)

Conference Proceedings:

- M. Bargheer, P. Dietrich and N. Schwentner, "Wavepacket Dynamics of Iodine in Kr-Matrices", in: Advances in energy transfer Processes, Proceedings of the International School of Atomic and Molecular Spectroscopy: 16th Course, edited by B. Di Bartolo & Xuesheng Chen, World Scientific Singapore, 2001
- M. Bargheer, J. Pietzner, P. Dietrich and N. Schwentner, "Analysis and Control of condensed phase photochemical reactions: ClF in Ar ", in: Femtochemistry and Femtobiology edited by A. Douhal, World Scientific, approx. 2002

Vorträge

- International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, 16th Course: "Advances in energy transfer Processes", (Erice) Sept. 1999, "Wavepacket Dynamics of Iodine in *Kr*-Matrices"
- Symposium on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio), Juni 2000, "Dynamics of chlorine monofluoride (*ClF*) isolated in rare gas matrices"
- Symposium on Molecular Spectroscopy (Columbus, Ohio), Juni 2000, "Analysis of condensed-phase femtosecond pump-probe spectra: Application to I_2 in *Kr* matrices"
- ECAMP VII, Seventh European Conference on Atomic and Molecular Physics, (Berlin) April 2001, "*ClF* in rare gas matrices: cage exit and recombination dynamics on fs timescale"
- SfB 450 Symposium (Berlin) Nov. 2001, "Analysis and Control of Bond-Breaking and Bond-Formation in the Condensed Phase"
- 65. Frühjahrstagung (Osnabrück), März 2002, "Pump-probe spectroscopy in condensed phases: Potentials and dynamics constructed from experiment"
- 65. Frühjahrstagung (Osnabrück), März 2002, "Ultrafast molecule-solvent interactions in dissociation and recombination dynamics: *ClF* in rare gas solids"

Poster

- 62. Frühjahrstagung (Konstanz), März 1998, "fs-Experimente zur Wellenpaketdynamik von I_2 in Edelgasmatrizen"
- SUSSP52 International Summer-School in Laserphysics (St.Andrews), Sept. 1998, "Control of wave packet dynamics of I_2 in *Kr* by chirped OPA pulses"
- 63. Frühjahrstagung (Heidelberg), März 1999, "Wellenpaketdynamik und Prädissoziation von I_2 in *Kr*-Matrizen"
- 64. Frühjahrstagung (Bonn), April 2000, "Analyse von Pump-Probe-Spektren in der kondensierten Phase: Dynamik und Potentiale von I_2 in Edelgasmatrizen"
- Gordon Research Summer-School on "Chemical Physics", (Rhode-Island), Juni 2000, "Analysis of femtosecond pump-probe spectra in the condensed phase: Dynamics and potentials of iodine in rare gas matrices"
- ECAMP VII, Seventh European Conference on Atomic and Molecular Physics, (Berlin) April 2001, "Spectroscopy and photodissociation of *ClF* in rare gas solids"
- Vth Femtochemistry conference, (Toledo), Sept. 2001, "Analysis and control of condensed phase photochemical reactions: *ClF* in *Ar*"

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Schwentner entstanden. Ihm möchte ich für die freie und freundliche Arbeitsatmosphäre danken, in der wir das noch junge und hochinteressante Gebiet der Femtosekundenspektroskopie bearbeiten. Viele lehrreiche Diskussionen und insbesondere die kritikfreudige Betreuung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ich erinnere mich sehr gerne an die erste Hälfte meiner Arbeit, als Dr. habil. Peter Dietrich immer für Probleme und Diskussionen Zeit hatte. Seit der Atlantische Ozean zwischen uns liegt, muß ich auf die wertvollen Beiträge verzichten, die immer eine große Hilfe waren und viele Fortschritte in den Interpretationen der physikalischen Fragestellungen ermöglicht haben. Markus Gühr gilt ein besonderer Dank für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor und die erfolgreiche Weiterführung der Experimente an I_2/Kr . Er ist bei jeder Bitte sofort mit mindestens zwei goldenen Händen bei der Sache und hat die erste, noch unfertige Version meiner Arbeit Korrektur gelesen. Bei Jörg Pietzner bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit und die immer verlässliche Durchführung einiger Experimente an ClF/Ar . Johanna Turk hat mich bei den letzten Messungen an ClF unterstützt und freundlicherweise dafür gesorgt, daß die Arbeit möglichst fehlerfrei in texanischem Englisch erscheint. David Ambrosek, Gunnar Moos und Verena Dietz habe ich weitere Korrekturen an der Arbeit zu verdanken. Bei J. Herbst, Dr. K. Heyne und Dr. habil. R. Diller aus der Arbeitsgruppe Stehlik bedanke ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit am gemeinsamen Lasersystem und bei den anderen Mitgliedern der AG Schwentner für das angenehme Klima: Dr. V. Berghof, Dr. M. Soltwisch und I. Twesten.

Die Kollaborationen mit anderen Arbeitsgruppen im Sfb 450 waren sehr wertvoll für die Ergebnisse dieser Arbeit. Hier gilt mein Dank den Mitarbeitern der Gruppe um Prof. J. Manz, Dr. habil. O. Kühn, Dr. M. Korolkov und M. Schröder ebenso wie der Gruppe von Prof. R. B. Gerber: Dr. M. Y. Niv und Dr. G. Chaban. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung.

Meine Eltern, die Familie van Kempen/Hoffmann und meine Freunde unterstützen mich mit allen Kräften, und Britta sorgt fleißig dafür, daß wir viel Schönes außerhalb der Physik unternehmen.