

5

Resonante Pump-Probe Messungen

Die resonanten Messungen am SB, $-JT$ und $+JT$ -Zustand wurden mit Pump- und Probepulsen der Zentralwellenlängen 334 nm, 327 nm und 323 nm durchgeführt. Mit einem starken Pumpuls wird in der Nähe der Gleichgewichtskonfiguration bei kleinen Kernausslenkungen das Ag-Atom vom $5s$ -Zustand in einen der $5p$ -Zustände ($+JT$, $-JT$, SB) angeregt. Das Prinzip der resonanten Pump-Probe-Messung, bei der die Änderung der Transmission T des Probepulses als Funktion der Verzögerungszeit t_D zwischen Pump- und Probepuls detektiert wird, ist in Abb. 5.1 verdeutlicht. Unter der Bedingung, daß die Intensität des Probepulses viel kleiner als die des Pumpulses ist, beschreibt die Transmissionsänderung die zeitliche Entwicklung der Besetzungsdifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Ein Anstieg der Transmission bedeutet demnach eine Abnahme der Grundzustandspopulation oder eine Zunahme der Population im angeregten Zustand oder eine Kombination beider Prozesse.

Alle Messungen wurden bei 30 K durchgeführt, da bei diesen Temperaturen die Stabilität der Ag/Xe-Schicht am größten war [42]. Die Zeitauflösung im Experiment ist durch die Dauer der UV-Pulse bestimmt, die um 170 fs liegt. Im Bereich des zeitlichen Überlappes von Pump- und Probepuls ist das Auflösungsvermögen durch die Faltung der Pulse gegeben und liegt um 230 fs.

5.0.2 Bestimmung der Änderung der optischen Dichte

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Transmission T des schwachen Probepulses während einer Messung und zeigt einen stetigen Anstieg, der durch die vom starken Pumpuls hervorgerufenen photoinduzierten Migration der Ag-Atome hervorgerufen wird. Die durch die Migration hervorgerufene Dimerisierung und Clusterbildung führt zu einer Abnahme

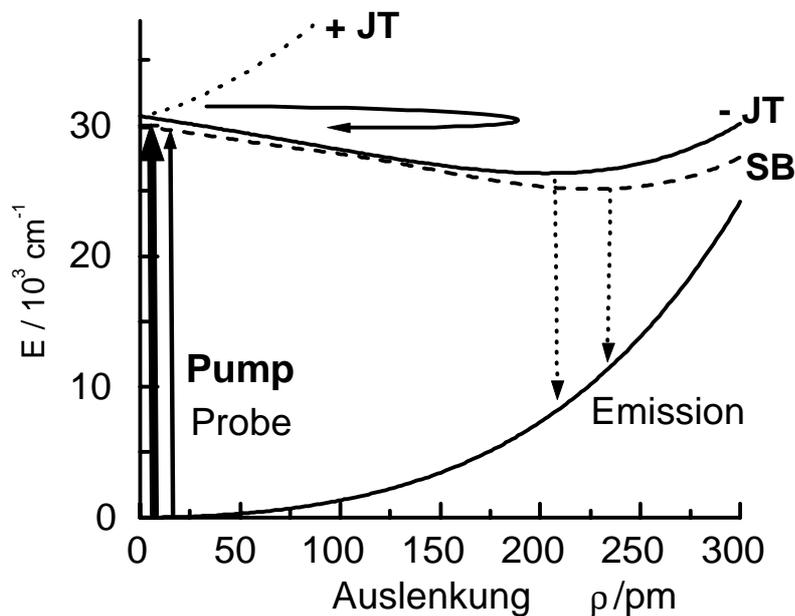


Abb. 5.1: Potentialschema für die Zustände +JT, -JT und SB bei Anregung mit einem starken Pumpuls. Das dadurch erzeugte Wellenpaket entwickelt sich auf den Potentialflächen und diese Dynamik kann durch Abfragen mit einem schwächeren, resonanten Probepuls detektiert werden.

der Ag-Monomerkonzentration. Die optischen Dichte OD eines Systemes ist definiert über:

$$OD = \sigma \cdot n \cdot L = -\ln T ,$$

wobei σ den Wirkungsquerschnitt, n die Konzentration der Teilchen und L die Dicke der Schicht bezeichnet. Um die aktuelle Konzentration der Ag-Atome in der Xe-Schicht zu jeder Verzögerungszeit zu messen, wird die Transmission des Probepulses mit und ohne Pumpuls gemessen. Die Änderung ΔOD , der sogenannte Bleicheffekt, wird bestimmt durch das Verhältnis der Transmission T_1 des Probepulses mit Pumpuls und T_0 ohne Pumpuls. Über die Beziehung

$$-\Delta OD = (-\ln T_0 + \ln T_1) / (-\ln T_0) . \quad (5.1)$$

ist es möglich, den permanenten Anteil des Photobleichens vom transienten Teil zu trennen. In Abb. 5.2 a) ist eine typische Messung bei 30 K für Anregung in den $-JT$ -Zustand mit 327 nm dargestellt, wobei die Transmission des schwachen Probepulses als Funktion der Verzögerungszeit mit (\bullet , T_1) und ohne (\circ , T_0) eingestrahlten Pumpimpuls gemessen wird. Jeder Datenpunkt entspricht einer Mittelung aus zehn Meßpunkten. Diese Mittelung stellt einem Kompromiß zwischen einem hinreichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis und einem moderaten Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht dar. Das Transmissionssignal wurde zusätzlich mit einem Referenzsignal normiert, um Laser bedingte Schwankungen auszugleichen.

Durch das Einstrahlen des Pumpimpulses bedingt, wächst die Transmission des Probepulses innerhalb der Meßzeit um gut 11 %, d. h. die Schicht bleicht irreversibel durch photoinduzierte Migration aus. Durch Berechnung der Änderung ΔOD mittels Gl. 5.1 kann der transiente Bleicheffekt, wie in Abb. 5.2 b) gezeigt, bestimmt werden. Bei der Präsentation der Ergebnisse wird im folgenden der Anteil durch das permanente Bleichen abgezogen und nur der transiente Anteil $-\Delta OD$ gezeigt.

Der Zeitnullpunkt $t_D = 0$ für den zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls konnte aufgrund der Wellenlänge von Pump- und Probepuls um 330 nm und der Pulsintensitäten nicht explizit über eine Autokorrelation bestimmt werden und wurde daher in die halbe ansteigende Flanke gesetzt.

5.1 Ergebnisse der resonanten Messungen

5.1.1 Anregung in den SB-Zustand

Abb. 5.3 zeigt die Änderung der optischen Dichte als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls bei 30 K nach Anregung in den SB-Zustand mit 334 nm. Zur Verdopplung wurde ein KDP-Kristall benutzt und die resultierenden Energien für Pump- und Probepuls lagen bei 500 nJ bzw. 10 nJ bei einer Dauer von 160 fs.

Im Signal ist für kleine Verzögerungszeiten ein steiler Anstieg auf bis zu 18 % zu erkennen. Der Anstieg der Transmission des Probepulses ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Bereich der starke Pumpimpuls die Besetzung des Grundzustandes nahezu invertiert. Durch den Pfeil in der Abbildung wird der Zeitpunkt markiert, in der der Anregungsprozeß der Ag-Atome durch den Pumpimpuls beendet ist und die Dynamik und Relaxation des angeregten Zustandes mit dem Probepuls detektiert werden kann.

Die Anstiegsflanke ist wesentlich steiler als durch die experimentelle Zeitauflösung von 230 fs im Überlapp beschrieben werden kann. Der Anstieg wurde mit Hilfe einer Fehler-

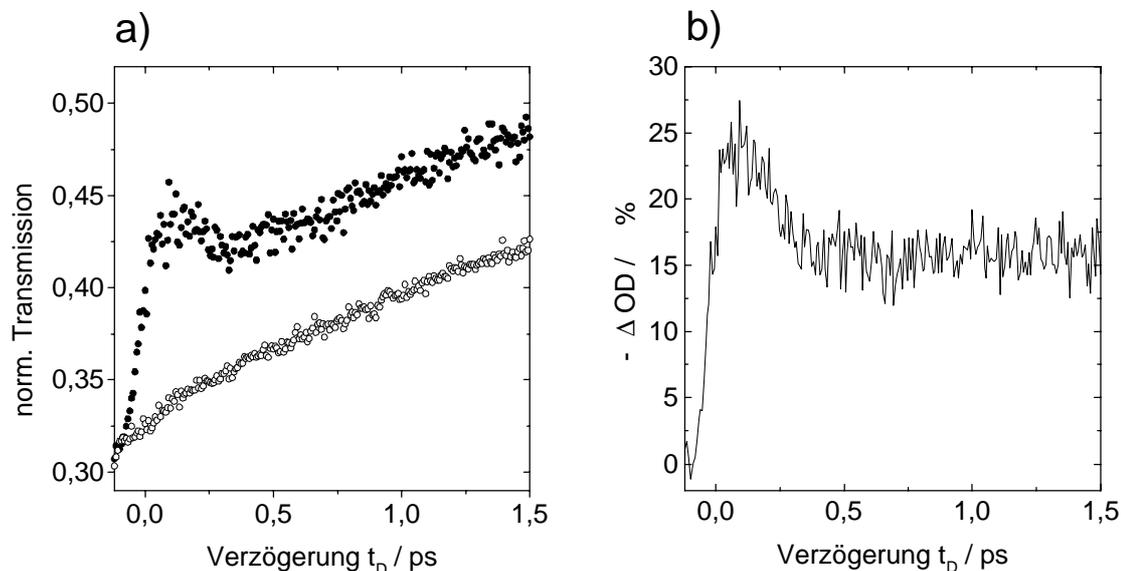


Abb. 5.2: Ergebnisse der resonanten Pump-Probe Messung bei Anregung mit 327 nm: a) Änderung der Transmission als Funktion der Verzögerungszeit t_D mit (\bullet , T_1) und ohne Pumpimpuls (\circ , T_0). b) Änderung der optischen Dichte $-\Delta OD$.

funktion angepaßt und die Breite w zu 88 fs bestimmt. Dem Signalmaximum mit 18 % bei ca. 100 fs folgt ein Abfall um ca. 8 % auf ein konstantes Niveau von 10 % für Verzögerungszeiten ab 500 fs. Das Abklingverhalten des Signales wurde mit einer Exponentialfunktion angepaßt und daraus eine Zeit τ_1 von 110 ± 20 fs ermittelt.

5.1.2 Anregung in den $-JT$ -Zustand

In Abb. 5.4 ist das Ergebnis für Anregung in den $-JT$ -Zustand mit 327 nm bei 30 K gezeigt. Zur Verdopplung wurde ebenfalls ein für 655 nm geschnittener KDP-Kristall benutzt. Die Energie des Pumpimpulses lag bei 500 nJ und die des Probepulses bei 10 nJ bei einer Dauer von 170 fs. Wie auch schon in den SB-Messungen, so kann auch hier für kleine Verzögerungszeiten ein steiler Anstieg im Transmissionssignal des Probepulses beobachtet werden, dessen Breite w zu 95 fs bestimmt wurde. Durch den Pfeil ist der Zeitpunkt gekennzeichnet, in dem die Wechselwirkung des Pumpimpulses mit den Ag-Atomen beendet

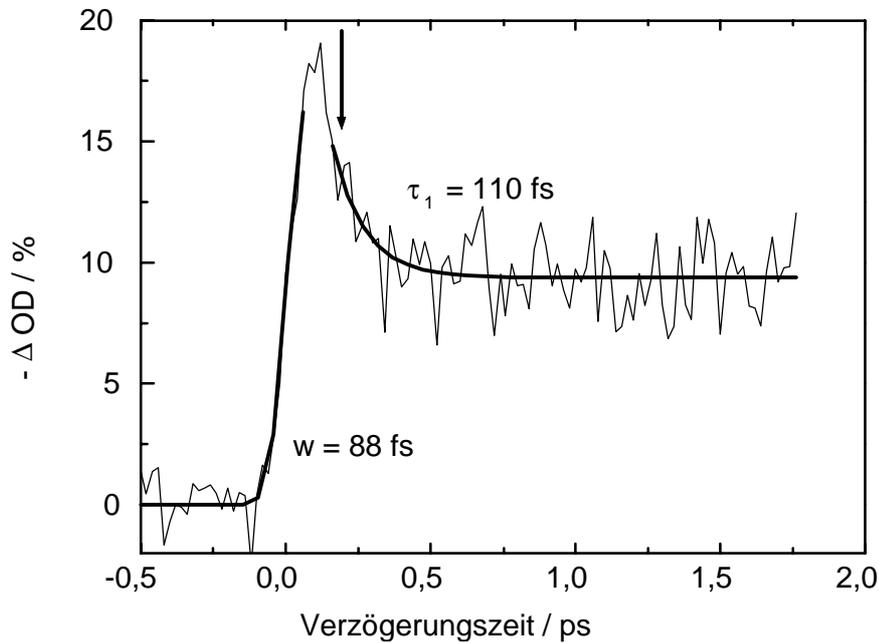


Abb. 5.3: Änderung der optischen Dichte als Funktion der Verzögerungszeit t_D nach Anregung in den SB-Zustand mit 334 nm.

ist. Dem Signalmaximum mit 27 % bei ca. 100 fs folgt ein Abfall um ca. 10 % auf gut 17 %. Das Abklingverhalten wurde mit einer Exponentialfunktion angepaßt und daraus eine Zeit τ_1 von 150 ± 20 fs ermittelt. Im Bereich zwischen 0.7 ps und 1.7 ps ist deutlich eine transiente Erhöhung des Signales zu erkennen. Die Fläche A_S dieser Erhöhung oberhalb der Konstanten des Bleicheffektes ist mit 53 ± 7 % halb so groß wie die Überhöhung bei kleinen Verzögerungszeiten (schraffierter Bereich in Abb. 5.4). Die Erhöhung wurden in mehreren Meßreihen beobachtet und die hier präsentierte Messung stellt eine Mittelung aus drei Einzelmessungen dar. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser Messung liegt um 8 und erlaubt damit die Auflösung der beobachteten transienten Signalerhöhung.

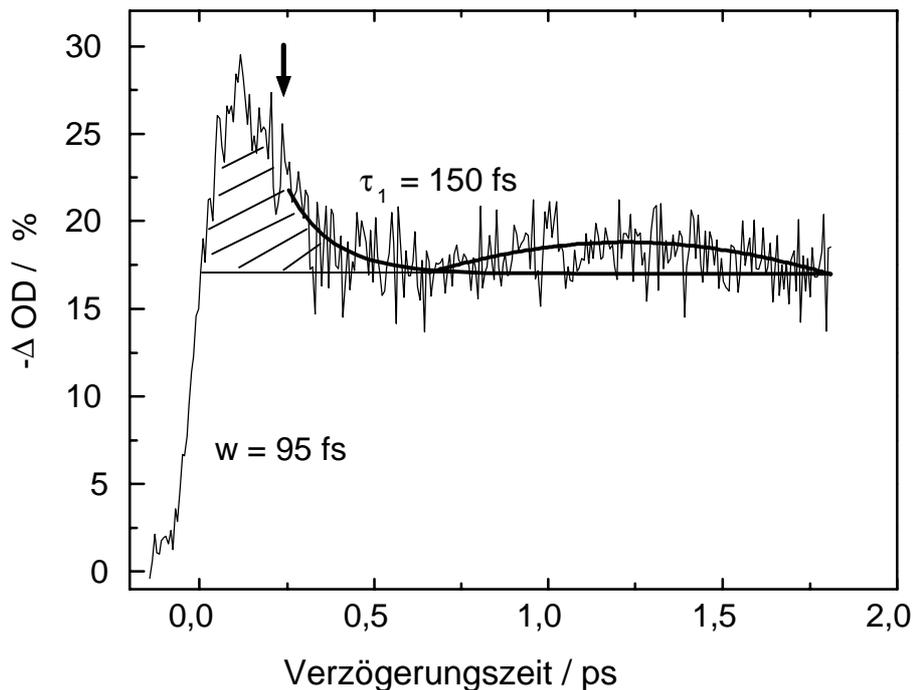


Abb. 5.4: Änderung der optischen Dichte $-\Delta OD$ nach Anregung in den $-JT$ -Zustand mit 327 nm bei 30 K. Zwischen 0.7 ps und 1.7 ps ist eine Erhöhung des Signales zu erkennen.

5.1.3 Anregung in den $+JT$ -Zustand

Zur Frequenzverdopplung wurde im Fall der $+JT$ -Anregung ein BBO-Kristall benutzt. Die Anregungswellenlänge lag bei 323 nm und die Energien für Pump- und Probepuls waren maximal 750 nJ bzw. 15 nJ bei einer Pulsdauer von 168 fs. In Abb. 5.5 ist die Änderung der optischen Dichte als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls dargestellt. Der Anstieg ist in diesem Fall nicht so schnell und die Anpassung der Fehlerfunktion liefert eine Breite w von 153 fs. Der Anstieg ist damit langsamer als im $-JT$ - und SB-Fall, aber immer noch kürzer als die Faltung der UV-Pulse. Dem Anstieg auf ca. 32 % folgt ein Abfall um gut 22 % auf ca. 10 % für größere Verzögerungszeiten. Diese Abnahme ist damit um einen Faktor 2 größer als im SB- bzw. $-JT$ -Fall. Interessanterweise wird das Abklingverhalten im $+JT$ -Fall am besten mit Hilfe zweier Exponentialfunktionen beschrieben. Für den Anfangsbereich ergibt sich eine Zeitkonstante τ_1 von 250 ± 30 fs und für große Zeiten ein τ_2 von 2.4 ± 0.1 ps. Wie schon im $-JT$ -Fall so ist auch hier im

Bereich um 1.3 ps eine Erhöhung im Signal zu erkennen. Deren Fläche A_S ist durch die Exponentialfunktionen begrenzt und wurde im Vergleich mit der Überhöhung bei kleinen Zeiten zu $25 \pm 5 \%$ bestimmt.

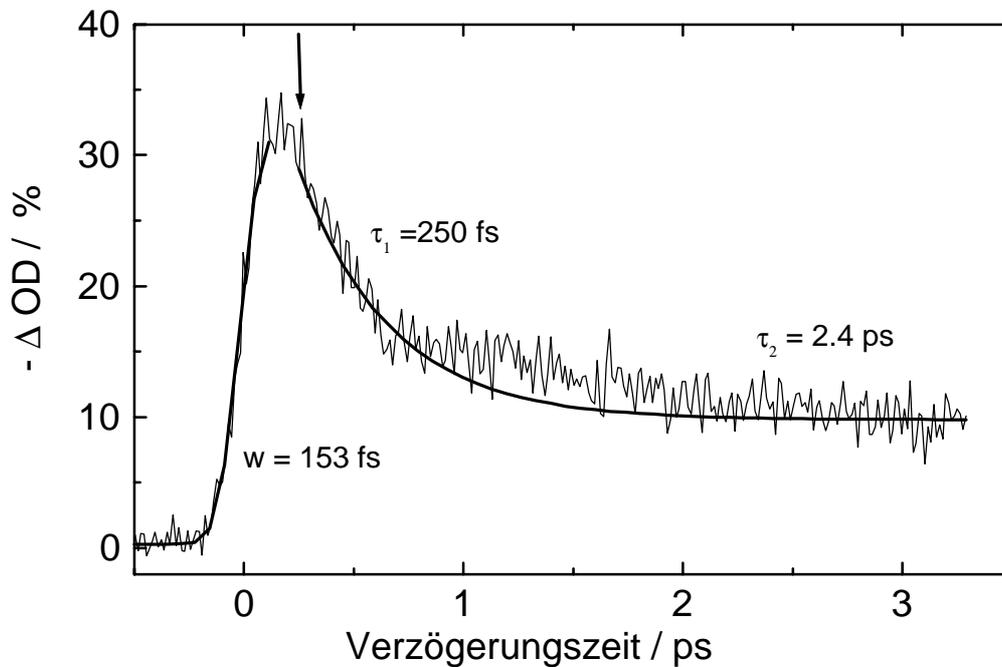


Abb. 5.5: Änderung der optischen Dichte nach Anregung in den +JT-Zustand mit 323 nm bei 30 K. In der abfallenden Flanke ist um 1.3 ps eine Erhöhung im Signal zu erkennen.

5.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Verhalten der Signale im resonanten Pump-Probe-Aufbau bei Anregung in die SB-, -JT- und +JT-Zustände ist im wesentlichen durch die Anstiegsflanke bzw. deren Breite w und die Zeitkonstanten τ_1 bzw. τ_2 charakterisiert. Das Verhältnis zwischen dem Signalmaximum S_{\max} und der Signalthöhe S_D bei großen Verzögerungszeiten wird ebenso wie die Lage und Fläche A_S der beobachteten transienten Erhöhung in den \pm JT-Zuständen in der Diskussion eine wesentliche Rolle spielen. Diese Daten sind in Tab. 5.1 gesammelt. Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Verhalten der +JT-Bande sich von dem

	w / fs	τ_1 / fs	τ_2 / ps	$S_{\text{max}}/S_D / \%$	Lage	$A_S / \%$
+JT	153 ± 10	250 ± 30	2.4 ± 0.1	$32 : 10 (\pm 2)$	$\sim 1.3 \text{ ps}$	25 ± 5
-JT	95 ± 8	150 ± 20	-	$27 : 17 (\pm 2)$	$\sim 1.3 \text{ ps}$	53 ± 7
SB	88 ± 10	110 ± 20	-	$18 : 10 (\pm 2)$	-	-

Tab. 5.1: Ergebnisse nach Anregung in die Jahn-Teller-Banden: w : Breite der ansteigenden Flanke, τ_1 : Zerfallszeit bei kleinem t_D , τ_2 : Zerfallszeit bei großem t_D , S_{max} : Signalmaximum, S_D : Signalthöhe bei großem t_D und A_S : relative Fläche der Erhöhung im Vergleich mit der Erhöhung bei kleinem t_D .

der -JT- und der SB-Bande besonders in Bezug auf die Breite der Anstiegsflanke und die Zeitkonstanten signifikant unterscheidet. Das Abklingverhalten kann mit einer Doppelt-Exponentialfunktion angepaßt werden, wobei die Zeitkonstante τ_1 mit 250 fs nahezu doppelt so groß ist wie im Fall der anderen Banden. Ein sehr wichtiges Ergebnis bei Anregung in den +JT- und -JT-Zustand ist die Beobachtung der transienten Erhöhung bei Verzögerungszeiten um 1.3 ps.

Die hier präsentierten Ergebnisse wurden mit zueinander parallel polarisierten Strahlen durchgeführt. Ergänzend wurden auch Messungen durchgeführt, bei denen die Strahlen 45° bzw. 90° zueinander polarisiert waren. Mit diesen Polarisationen konnten keine signifikanten Abweichungen beobachtet werden.

Vergleich mit Ergebnissen der Pikosekundenmessungen

In Abb. 5.6 sind zum direkten Vergleich die Ergebnisse a) dieser Arbeit bei Anregung in den -JT-Zustand mit b) Ergebnissen der Pikosekundenexperimente aus [42] gezeigt. Der Zeitbereich, der mit Femtosekundenaufösung untersucht wurde, ist zur Demonstration in Abb. 5.6 b) markiert. Bei beiden Messungen beobachtet man für lange Zeiten einen Übergang in einen konstanten Wert für den Bleicheffekt.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst soll der Verlauf des Bleichsignales, der in zwei Bereiche unterschieden werden kann, allgemein diskutiert werden. Die Grenze zwischen den Bereichen ist exemplarisch in Abb. 5.5 durch den Pfeil bei einer Verzögerungszeit von ca. 250 fs gekennzeichnet. Bei

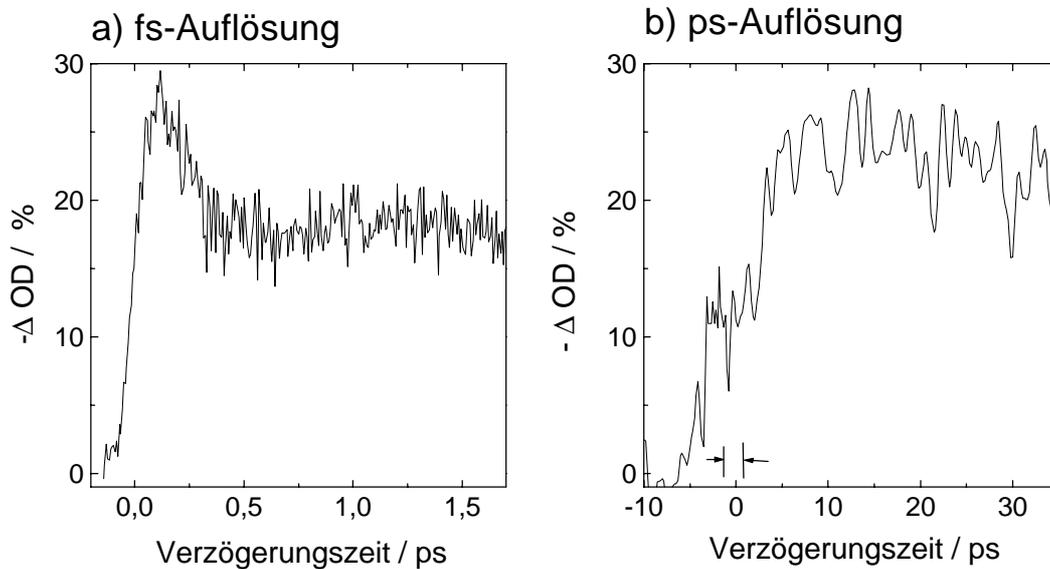


Abb. 5.6: Vergleich zwischen Messungen der resonanten Pump-Probe-Technik am Beispiel –JT: a) Ergebnisse dieser Arbeit und b) Ergebnisse mit Pikosekundenauflösung aus [42].

kleineren Verzögerungszeiten überlappen Pump- und Probepuls zeitlich und die Zeitauf-
 lösung in diesem Bereich ist durch die Faltung der Pulse gegeben, die zu 230 fs bestimmt
 wurde. Der Pfeil bei 250 fs markiert somit den Zeitpunkt, bei dem der Anregungsprozeß
 der Ag-Atome durch den starken Pumpimpuls abgeschlossen ist. Ab dieser Verzögerungszeit
 kann die Dynamik im angeregten Zustand mit dem Probepuls detektiert werden. Die
 zeitliche Auflösung in diesem Bereich ist durch die Pulsdauer von ca. 160 fs bestimmt.
 Im folgenden wird zunächst die sehr schnelle Anstiegszeit des Transmissionssignales disku-
 tiert, die nicht mit der integrierten Autokorrelationsbreite der Pulse zu beschreiben ist.
 Anschließend wird auf das Verhalten für Verzögerungszeiten ab $t_D > 250$ fs eingegangen.

5.3.1 Anstiegszeiten und Rabi-Oszillationen

Der bei Anregung in die Jahn-Teller-Zustände beobachtete schnelle Anstieg des Trans-
 missionssignales ist ein Zeichen für die Entvölkerung des Grundzustandes oder die Be-
 setzung des angeregten Zustandes bzw. eine Kombination beider Prozesse. Die mittels

einer Fehlerfunktion ermittelten Breiten sind besonders im Fall der SB- und $-JT$ -Bande zu schmal, um mit der integrierten Autokorrelationsbreite von 230 fs zwischen Pump- und Probepuls angepaßt werden zu können. Der schnelle Anstieg kann aufgrund der hohen Pumpintensitäten durch Rabi-Oszillationen erklärt werden [38]. Die Frequenz der Rabi-Oszillation ist proportional zum Dipolübergangsmatrixelement $|\mu|$ für den Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand und der Feldstärke E des eingestrahlten Pulses. Die Periode Ω der Rabi-Oszillation läßt sich durch folgenden Ausdruck beschreiben [12]:

$$\Omega = 2 |\mu| E / \hbar \quad (5.2)$$

Im Fall des $5s-5p$ -Überganges ist $|\mu|$ zu $1.148 \cdot e \cdot a_0$ bestimmt worden [23], wobei e die Elementarladung mit $1.602 \cdot 10^{-19}$ C und a_0 die Größe des Bohr-Radius mit 52.92 pm ist. Das Feld E des Pulses ist durch $\sqrt{2I/c\epsilon_0}$ gegeben. Hier ist I die Intensität, c die Lichtgeschwindigkeit und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante. Die Pulsintensität bestimmt sich über die Energie, die Dauer und die Fokusgröße auf dem Ag/Xe-Substrat. Bei Energien von 500 nJ und einer Fokusgröße von $2 \cdot 10^{-5}$ cm² ergibt sich die Periodendauer der Rabi-Oszillationen zu 124 fs. Zu berücksichtigen ist bei diesem Ansatz, daß die Pulsform im allgemeinen durch ein Gaußprofil beschrieben wird und aufgrund der Intensitätsabhängigkeit in Gl. 5.2 besitzt die Rabi-Frequenz ihren größten Wert im Maximum des Pulses. Deshalb beobachtet man kein rein oszillatorisches Zeitverhalten der Besetzung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand und somit keine starke Modulation im Transmissionssignal, sondern einen schnellen Anstieg der Transmission in dem Bereich, in dem die Intensität des Pumpulses maximal ist.

5.3.2 Bleichsignal für Zeiten $t_D > 250$ fs

Die obige Betrachtung hat gezeigt, daß das Verhalten bei kleinen Verzögerungszeiten durch den starken Pumpuls dominiert wird und wegen der hohen Pumpintensitäten die Breite w des Anstieges kleiner als die Zeitauflösung ist. Für Verzögerungszeiten ab ca. 250 fs ist der Einfluß des Pumpulses vernachlässigbar und die zeitliche Entwicklung des angeregten Zustandes wird mit dem Probepuls abgetastet. Dieses Zeitverhalten kann durch eine Exponentialfunktion angepaßt werden. Im Fall der SB- und $-JT$ -Anregung wurden Zeitkonstanten bestimmt, die in der Größenordnung der Pulsdauer liegen. Damit ist die Beobachtung von Prozessen, die auf einer kürzeren Zeitskala ablaufen, ausgeschlossen. Im Gegensatz dazu wurde für den $+JT$ -Zustand eine Zeitkonstante von 250 fs bestimmt, die somit über dem zeitlichen Auflösungsvermögen liegt und

deren physikalische Relevanz bei der Diskussion der Wellenpaketdynamik im folgenden Abschnitt zum Tragen kommt.

5.3.3 Wellenpaketdynamik

Das Maximum der Transmissionsänderung des Probepulses nach Anregung in alle drei Jahn-Teller-Zustände liegt zwischen 100 fs und 200 fs. Die Abnahme des Signales liegt zwischen 10 % und 20 % und geht für große Verzögerungszeiten in ein konstantes Niveau über. Eine strahlungslose Population des Grundzustandes kann ausgeschlossen werden, da in den Pikosekundenmessungen die Quantenausbeute der Fluoreszenz zu 1 ± 0.2 bestimmt wurde [42]. Der konstante Wert für lange Zeiten kann damit erklärt werden, daß die Population des Grundzustandes unter Aussendung einer charakteristischen Fluoreszenz aus den relaxierten Minima des SB- und -JT-Zustandes stattfindet, deren strahlende Lebensdauer zwischen 20 ns und 60 ns liegt (siehe Tab. 4.1). Der dadurch bedingte langsame Abfall ist auf der Zeitskala von 3 ps nicht erkennbar. Der Hauptanteil des Zerfalles wird demnach durch eine Entvölkerung des angeregten Zustandes hervorgerufen, die jedoch nicht zu einer Bevölkerung des Grundzustandes führt.

Die Dauer der UV-Pulse wurde mit Hilfe einer Kerr-Signal-Messung zu 170 fs bestimmt und die Bandbreite lag bei 1.9 nm bzw. 180 cm^{-1} . Bei einer Schwingungsdauer der nicht total symmetrischen Moden im angeregten Zustand von 27 cm^{-1} (vergl. Kapitel 2) können durch den starken Pumpimpuls bis zu sechs Schwingungszustände in den Jahn-Teller-Zuständen kohärent überlagert werden. Als Folge dessen wird ein Wellenpaket auf diesen Potentialflächen erzeugt, das sich unter dem Einfluß der Kernbewegung zeitlich und räumlich entwickelt. Der beobachtete Zerfall im fs-Bereich ist somit durch Wellenpaketdynamik in den angeregten Zuständen zu erklären: Das Wellenpaket verläßt nach der Erzeugung durch den Pumpimpuls das Beobachtungsfenster des Probepulses und dies führt zu der gemessenen Abnahme im Transmissionssignal. Bei großen Kernausslenkungen wird das Wellenpaket vom repulsiven Potential reflektiert und gelangt zurück in das Beobachtungsfenster. Dies führt zu einer Zunahme im Transmissionssignal des Probepulses. Das Transmissionssignal zeigt somit eine Modulation, die im wesentlichen durch die Dynamik des Wellenpaketes bzw. seine Geschwindigkeit bestimmt ist und somit die Auslenkung der Kerne widerspiegelt. Um diese Interpretation zu untermauern, wurden auf den empirisch in Kapitel 2 bestimmten -JT- und SB-Potentialflächen klassische MD (Molekulardynamische)-Simulationen durchgeführt. Dazu wurde die Grundzustandswellenfunktion unter Berücksichtigung des Dipolübergangsmomentes in den angeregten Zustand pro-

jeziert und die zeitliche Entwicklung von 1000 Trajektorien auf den angeregten Potentialflächen simuliert.

Simulation der Wellenpaketdynamik

Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abb. 5.7 für den $-JT$ -Zustand und den SB-Zustand dargestellt. Deutlich ist das unterschiedliche Verhalten der Trajektorien-Simulation auf der $-JT$ - und der SB-Fläche für 0 fs, 250 fs bzw. 500 fs zu erkennen. Im SB-Fall zeigt sich schon nach 250 fs eine gleichmäßige Verteilung der Trajektorien in alle Raumrichtungen, während es im $-JT$ -Fall zu einer Konzentration und kompakten Führung der Trajektorien oberhalb der drei Minima kommt. Diese Form der Kanalisation ist durch die ausgeprägten Barrieren zwischen den Minima und deren Ausdehnung bis zum Potentialursprung gegeben. Die SB-Potentialfläche dagegen besitzt einen Sattelpunkt im Zentrum und mit ihren Doppelminima und den im Vergleich niedrigeren Barrieren wird das räumliche Auseinanderlaufen der Trajektorien gefördert (siehe Tab. 2.6).

Um das unterschiedliche Verhalten in den Messungen interpretieren zu können, wurden die MD-Simulationen für längere Zeiten (einige Pikosekunden) im Fall der $-JT$ - und SB-Anregung durchgeführt und der Überlapp der Trajektorien mit dem Beobachtungsfenster des Probepulses bei kleinen Auslenkungen nach Reflexion des Wellenpaketes an der äußeren Potentialwand berechnet. In diesem Ansatz wurden Verluste durch Dephasierung und Relaxation vernachlässigt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 b) im direkten Vergleich mit den experimentellen Daten in Abb. 5.8 a) für Anregung in die $+JT$ -, $-JT$ - und SB-Zustände dargestellt. In den MD-Simulationen ist für kleine Zeiten das Hinauslaufen des Wellenpaketes aus dem Beobachtungsfenster des Probepulses zu erkennen, d. h. die Anzahl der Trajektorien im Beobachtungsfenster des Probepulses nimmt innerhalb von 80 fs stark ab, wobei die Dynamik im $-JT$ -Fall etwas schneller ist als im SB-Fall. In beiden Fällen ist die Dynamik der Simulation mehr als doppelt so schnell wie die durch den UV-Puls bestimmte Zeitauflösung. Für lange Zeiten ergibt sich im $-JT$ -Fall eine starke Rekurrenz bei 1.2 ps, während der Anteil im SB-Fall mit weniger als 1 % gering und kaum sichtbar ausfällt.

Die Simulation spiegelt das Verhalten in den experimentellen Ergebnissen gut wider und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Erhöhung im $-JT$ -Zustand um 1.3 ps. Diese Erhöhung kann als Schwingungsperiode der nicht total symmetrischen Jahn-Teller-Moden interpretiert werden, wobei aufgrund der Ungenauigkeit des zeitlichen Nullpunktes im Experiment die Lage der Erhöhung mit einem Fehler von ca. 100 fs be-

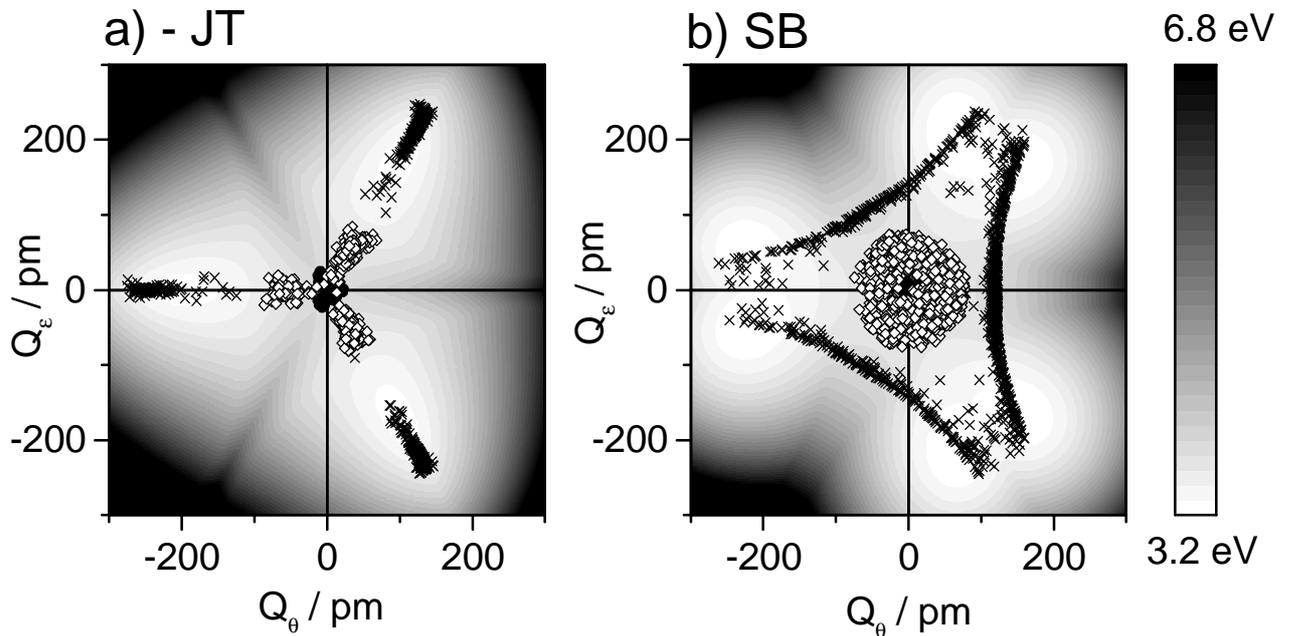


Abb. 5.7: Klassische MD-Simulationen auf der a) $-JT$ - und der b) SB -Potentialfläche nach 0 fs (\bullet), nach 250 fs (\square) und 500 fs (\times) von [23]. Im Gegensatz zur SB -Fläche, in der sich die Trajektorien gleichförmig in alle Richtungen ausbreiten, sind im $-JT$ -Fall die Trajektorien auf die Verbindungslinie zwischen dem Ursprung und den drei Minima konzentriert.

haftet ist. Diese Zuordnung wird unterstützt durch die Ergebnisse der MCD-Messungen, in denen die Periode der Jahn-Teller-aktiven Moden zu 1.38 ps bestimmt wurde [58].

Die gemessene Erhöhung ist niedriger und breiter als die simulierte, da in der Simulation Dephasierungs- und Relaxationsprozesse nicht berücksichtigt wurden. Aufgrund der Form des $-JT$ -Potentialfläche mit ihren weit ausgelenkten Minima und unter Berücksichtigung, daß die Schwingungsfrequenz der nicht total symmetrischen Jahn-Teller-Mode (27 cm^{-1}) vergleichbar mit der der Phononen des Xe-Kristalles ist, kommt es zu einer effizienten Wechselwirkung mit dem umgebenden Phononenbad. Die daraus resultierende Relaxation führt zur Dephasierung und Dämpfung des Wellenpaketes und erklärt somit die Kleinheit der gemessenen Erhöhung. Die Fläche A_R des Rekurrenzsignales ist mit $53 \pm 7 \%$ halb

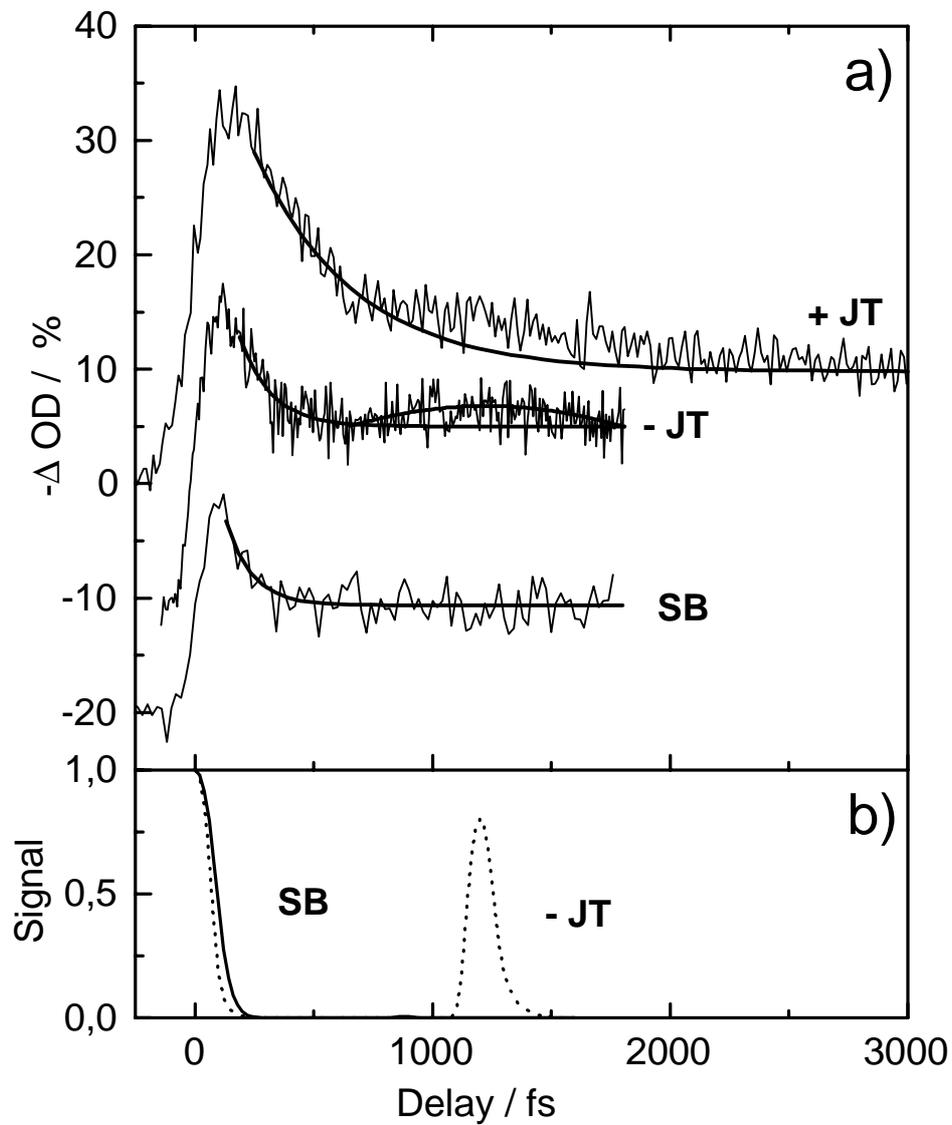


Abb. 5.8: In a) sind die Ergebnisse für Anregung in die +JT, -JT und SB-Zustände zusammengefaßt, wobei das Signal von -JT um -10% und von SB um -20% bzgl. zur Nullage verschoben wurde. b) MD-Simulationen für den -JT- (\cdots) und SB-Fall (-). Das Hinauslaufen des Wellenpaketes aus dem Probefenster für kleine Zeiten ist gut zu erkennen, wobei die Dynamik im -JT-Fall etwas schneller ist und bei 1.2 ps eine Rekurrenz zu beobachten ist.

so groß wie die Fläche der Überhöhung bei kleinen Zeiten und mit einer exponentiellen Dämpfung ergibt sich damit eine Zeitkonstante von 2 ± 0.3 ps. Diese Zeitkonstante ist der in den Pikosekundenexperimenten gemessenen Relaxationszeit von ca. 2 ps ähnlich [42].

5.3.4 Zeitkonstanten τ_1 und τ_2

In dem Bild der Wellenpaketdynamik ist auch die durch Anpassung der Exponentialfunktionen bestimmte schnelle Zeitkonstante τ_1 im SB- und $-JT$ -Zustand zu erklären. Wie in den Simulationen gezeigt, ist die Dynamik des Wellenpaketes sehr schnell. Eine direkte Beobachtung der schnellen Prozesse ist unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen nicht möglich, aber die Größe der anhand der angepaßten Exponentialfunktion bestimmten Zeitkonstante erlaubt es, eine obere Grenze für die Zeitskala der zu beobachtenden Wellenpaketdynamik festzulegen.

Im Gegensatz dazu ist die im $+JT$ -Zustand angepaßte Zeitkonstante τ_1 mit 250 fs länger als die zeitliche Auflösung. Das konische Potential des $+JT$ -Zustandes mit seinem Minimum im Ursprung verhindert eine Entwicklung des Wellenpaketes in diesem Zustand (siehe Abb. 2.7), d. h. die beobachtete Abnahme des Transmissionssignales spiegelt nicht wie im SB- und $-JT$ -Zustand ein aus dem Beobachtungsfenster hinauslaufendes Wellenpaket wider. Nach der Anregung verbleibt die Population in der Nähe des Minimums. Wie in Kapitel 2 anhand des Fluoreszenzverhaltens demonstriert, zeigen die Jahn-Teller-Zustände eine starke Kopplung untereinander. Als Folge dieser Kopplung kann es zu einer Bevölkung des $-JT$ -Zustandes aus dem darüberliegenden $+JT$ -Zustand und dies erklärt die beobachtete Abnahme des Transmissionssignales. Dieser Zerfall im $+JT$ -Zustand wird durch die Zeitkonstante von 250 fs beschrieben, die somit eine signifikante Größe in diesen Messungen darstellt. Diese Interpretation wird durch das Auftreten der Erhöhung im $+JT$ -Zustand nach 1.3 ps gestützt, die gut mit der im $-JT$ -Fall aufgelösten Periodendauer der nicht total symmetrischen Normalmoden übereinstimmt und als Repopulation des $+JT$ -Zustandes aus dem $-JT$ -Zustand erklärt werden kann. Diese Repopulation des $+JT$ -Zustandes aus dem $-JT$ -Zustand führt zu einer zusätzlichen Bleichung der Absorption und damit zu der beobachteten Erhöhung im Signal.

Das Auftreten der Zeitkonstanten $\tau_2 = 2.4$ ps im $+JT$ -Zustand kann ebenfalls in diesem Bild erklärt werden. Wie schon beschrieben, bleibt die Population nach der Anregung in den $+JT$ -Zustand aufgrund der Potentialform in der Nähe des Ursprunges gefangen und entwickelt sich nicht wie im SB- und $-JT$ -Zustand auf den ausgedehnten Poten-

tialflächen. Berücksichtigt man, daß mit den ultrakurzen Pulsen eine Verteilung von Schwingungszuständen angeregt wird, so kann die Zeitkonstante τ_1 als eine Population des $-JT$ -Zustandes aus den Schwingungszuständen im Minimum des $+JT$ -Zustandes interpretiert werden. Die durch den ultrakurzen Puls in höhere Schwingungszustände angeregte Population relaxiert zunächst innerhalb des $+JT$ -Zustandes, bevor es zu einer Bevölkung des $-JT$ -Zustandes aus dem Minimum des $+JT$ -Zustandes kommen kann. Die Zeitkonstante $\tau_2 = 2.4$ ps beschreibt somit die Relaxation innerhalb des $+JT$ -Zustandes, die zu einer Bevölkung des $-JT$ -Zustandes führt und somit die verstärkte Abnahme bei großen Verzögerungszeiten erklärt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß es mit Hilfe der resonanten Pump-Probe-Spektroskopie möglich ist, die kohärente Kopplung zwischen der Kernbewegung und den elektronischen Zuständen zu verfolgen und eine Modulation in den zeitabhängigen Signalen um 1.3 ps aufzulösen. Mit Hilfe der aus den Absorptions- und Emissionsspektren empirisch bestimmten Potentialflächen kann die Dynamik des Wellenpaketes simuliert werden. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß die in der Simulation beschriebene Dynamik im Experiment ebenfalls zu beobachten ist. Dies ist einerseits eine Bestätigung für die Gültigkeit der aus den Absorptions- und Emissionsspektren empirisch bestimmten Potentialflächen und erlaubt andererseits die Lage der auftretenden Rekurrenz als Periode der Jahn-Teller-aktiven Mode zu interpretieren.

Um die Dynamik in den angeregten Zuständen detaillierter zu untersuchen, kann durch die Benutzung dünnerer Verdopplerkristalle die Dauer der UV-Pulse verkürzt und damit die Zeitaufösung des Experimentes verbessert werden. Um die Pulsstabilität und damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen, kann anstelle des Farbstoffsystemes ein KHz-System eingesetzt und die UV-Pulse in einem Optisch-Parametrischen-Oszillator (OPO) bzw. Verstärker (OPA) erzeugt werden. Mit diesen Modifikationen wäre es möglich, die Dynamik in den angeregten Zuständen mit einer höheren Zeitaufösung zu untersuchen und eventuell eine zweite Rekurrenz im $-JT$ -Zustand aufzulösen.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Zwei-Farben-Pump-Probe-Messungen vorgestellt, die die Untersuchung der Dynamik bei großen Kernausslenkungen erlauben.