

7

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie den Einfluß einer Symmetrieänderung der elektronischen Wellenfunktion auf die Umgebung und die Dynamik, die aus dieser Kopplung resultiert, am Beispiel des Modellsystemes Ag/Xe zu studieren. Durch die elektronische Anregung des Ag-Atomes aus dem $5s$ - in den $5p$ -Zustand kommt es aufgrund der verringerten Symmetrie der p -Orbitale zu einer Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen, die zu einer Aufhebung der elektronischen Entartung aufgrund des dynamischen Jahn-Teller-Effektes führt. Mit ultrakurzen Pulse war es möglich, bis zu sechs Schwingungszustände kohärent zu überlagern und Wellenpakete in den angeregten Jahn-Teller-Zuständen zu erzeugen. Die resonante Pump-Probe-Technik bei kleinen Kernausslenkungen erlaubte, eine Wellenpaketdynamik im $-JT$ -Zustand zu beobachten. Die Periode der Rekurrenz mit 1.3 ps wurde in Übereinstimmung mit MCD-Messungen als Schwingungsperiode der Jahn-Teller-aktiven Moden im angeregten Zustand interpretiert. Anhand der beobachteten Dynamik konnte die von Kometter in den Pikosekundenmessungen abgeschätzte Relaxationszeit von 2 ps bestätigt werden. Die schon aufgrund des Fluoreszenzverhaltens geforderte starke Kopplung der angeregten Zustände untereinander konnte im Fall des $+JT$ -Zustandes direkt beobachtet und die Bevölkerungszeit des $-JT$ -Zustandes aus dem $+JT$ -Zustand zu 250 fs bestimmt werden.

Um die Wellenpaketdynamik in den angeregten Zuständen zu simulieren, wurden die Potentialflächen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und höherer Jahn-Teller-Parameter empirisch anhand der Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt und somit erstmalig konsistent behandelt. Obwohl in den MD-Simulationen auf diesen Flächen die Dämpfung und Dephasierung des Wellenpaketes nicht berücksichtigt wurde, zeigen sie die im Experiment beobachteten Aspekte. Diese Übereinstimmung ist auch ein

Hinweis auf die Qualität der empirisch bestimmten Potentialflächen.

Mit Hilfe der Zwei-Farben-Spektroskopie sollte die Dynamik bei großen Kernausslenkungen untersucht werden. Es überwiegt jedoch die Absorption in höhere Zustände des Ag-Atoms gegenüber der Stimulation der spontanen Emission aus den relaxierten Zuständen und dies verhindert eine direkte Beobachtung der Dynamik. Da Lage und Form der angeregten Zustände nicht bekannt sind, können die aus den Zwei-Farben-Messungen erhaltenen Ergebnisse lediglich qualitativ erklärt werden. Ein Indiz für die Absorption in höhere Zustände aus den unrelaxierten Zuständen ist die prompte Schwächung beider Fluoreszenzbanden nahe des Zeitnullpunktes. Im Fall der SB-Anregung beobachtet man eine Zunahme der grünen Emission, die nur durch eine Repopulation aus einem zuvor bevölkerten höheren Rydbergzustand zu erklären ist. Die grüne Emission aus dem relaxierten -JT-Zustand, die nicht mit Hilfe des Probepulses um 660 nm stimuliert werden kann, zeigt für große Verzögerungszeiten eine stärkere Schwächung im Vergleich mit der roten Fluoreszenz aus dem relaxierten SB-Zustand. Diese Beobachtung läßt den Schluß zu, daß die Wiederbevölkerung bevorzugt in den relaxierten SB-Zustand stattfindet und so zu einer Zunahme der spontanen Emission führt.

Die Erhöhung der Transmission bei Verzögerungszeiten zwischen 2 ps und 4 ps und die damit verbundene Erhöhung der Migration der Ag-Atome kann damit erklärt werden, daß die Absorption aus den relaxierten Zuständen in die Rydbergzustände besonders effektiv ist und der ionische Silberrumpf aufgrund seiner geringeren Größe einfacher im Xenon-Kristallgitter diffundieren kann.

Im Fall des +JT-Zustandes beobachtet man einen Einbruch im Fluoreszenzsignal in den ersten 200 fs, der durch Anregung in den ionischen Zustand zu erklären ist. Die Lage der Bandkante in der Xe-Matrix konnte zu 5.757 ± 0.012 eV bestimmt werden.