

Kapitel 4

Nachweis und Analyse photoinduzierter Reaktionen

4.1 Nachweismethoden

Die Analyse ultraschneller photoinduzierter Reaktionen erfordert, dass auch der Nachweis auf der gleichen oder einer schnelleren Zeitskala erfolgt. Da bei Reaktionszeiten im Sub - Pikosekunden - Bereich ein elektronischer Nachweis ausscheidet, finden Korrelationstechniken Verwendung. Üblicherweise wird in einem Pump - Abtast Experiment der zu untersuchende Vorgang mit einem Laserpuls angeregt, ein zweiter variabel verzögerter Laserpuls tastet dann die Dynamik ab. Das Messsignal stellt dann eine zeitliche Korrelation zwischen dem anregenden und dem abtastenden Impuls sowie der Dynamik dar. In dieser Arbeit finden zwei etablierte Techniken [DR96, Sch93] Verwendung.

Bei der zeitaufgelösten Ionisation wird mit dem ersten Impuls ein (repulsiver) Zustand präpariert, ein zweiter Impuls ionisiert das Molekül und/oder ein Fragment. Danach werden die entstandenen Ionen massenselektiv betrachtet. Die von der Verzögerung der beiden Impulse abhängigen Ionensignale liefern Information über die Dynamik des angeregten Zustands.

Bei der klassischen spektral aufgelösten Fluoreszenzmessung ermittelt man die Besetzung einzelner Zustände (Rotation, Vibration) in einem Fragment durch spontane oder laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) und schließt durch geeignete Modelle auf den Fragmentationsprozess zurück [ESV92]. Bei der zeitaufgelösten Fluoreszenz dagegen wird die Zeitabhängigkeit der zu

Fragmentation führenden Prozesse durch Korrelation mit einem ultrakurzen Laserpuls bestimmt. Die Messung zielt somit nicht auf die Fluoreszenz-Lebensdauer an sich (diese liegt normalerweise im Nanosekunden-Bereich und ist damit elektronisch messbar), sondern auf die Dynamik der zur Fluoreszenz führenden Prozesse.

4.1.1 Zeitaufgelöste Ionisation

Bei Experimenten zur zeitaufgelösten Ionisation isolierter Moleküle hat sich die Technik der Düsenstrahlexpansion [JPC84] mit nachfolgender Flugzeitmassenspektrometrie (TOF) bewährt.

Dabei werden die Moleküle durch eine Düse in eine Vakuumkammer expandiert. Dort kreuzt der Molekularstrahl die Laserstrahlen und die im Wechselwirkungsvolumen befindlichen Moleküle werden optisch angeregt und/oder ionisiert. Aufgrund der kleinen Ausdehnung Wechselwirkungszone und der kurzen Pulsdauern der Laserstrahlung können die Moleküle dabei als im Raum feststehend betrachtet werden (bei einem Durchmesser der Wechselwirkungszone von $30 \mu\text{m}$ wäre Lichtgeschwindigkeit notwendig, um diesen Bereich innerhalb 100 fs zu verlassen).

Die in diesem begrenzten Volumen erzeugten Ionen der Masse m und Ladung q werden durch eine Potenzialdifferenz U auf die Geschwindigkeit $v = (2Uq/m)^{1/2}$ beschleunigt und durchlaufen eine feldfreie Zone der Länge l . Abhängig von Masse und Ladung treten in dieser dann unterschiedliche Flugzeiten T auf:

$$T = l \cdot (m/2qU)^{1/2} \quad (4.1)$$

Die Ionen werden danach mit Hilfe von Mikrokanal- oder Mikrokugelplatten detektiert. Leider ist Massenauflösung dieser linearen TOF - Anordnung aufgrund der endlichen Ausdehnung der Wechselwirkungszone begrenzt. Höhere Auflösungen liefert die von Wiley und McLaren vorgeschlagene räumliche Fokussierung durch ein Doppelfeld [WM55] (siehe auch Anhang A.2).

Bei den Experimenten zur Multiphotonenionisation von Wasser (Abschnitt 5.1.2) ist die Massenauflösung von $m/\Delta m \approx 30$ eines linearen TOF ohne Wiley-McLaren Anordnung mit einem Abzugsfeld von 200 V/cm bis 300 V/cm und einer Driftstrecke von 20 cm ausreichend. In der Wechselwirkungszone erfolgt die Expansion eines stöchiometrischen Gasgemisches aus

H₂O, HDO und D₂O (Verhältnis [H] : [D] = 1) mit einem Vordruck von 20 mbar, wobei der resultierende Molekularstrahl senkrecht zur Laserstrahlung orientiert ist. Die erzeugten Ionen werden mit Hilfe des elektrischen Feldes in die dritte Raumrichtung beschleunigt und durch eine Mikrokugelplatte (El-Mul Technologies Ltd., Typ 033DT) detektiert. Die Weiterverarbeitung der Signale erfolgt wahlweise mit einem Integrator nach CAMAC-Standard (Le-Croy Modell 222 / 2249 W ADC) oder einem schnellen Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 3054).

Die Experimente zur Echtzeitdynamik des \tilde{A} - Zustands (Abschnitt 5.1.1) erfordern Vergleichsmoleküle mit größerer Masse und wurden mit adiabatisch gekühlten Molekülen an einem innerhalb anderer Arbeiten [FSR99] aufgebauten Wiley-McLaren TOF durchgeführt. Die Apparatur, welche eine Massenauflösung von $m/\Delta m \approx 300$ erreicht, ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Dabei strömt Helium Puffergas mit einem Druck von 1.1 bar durch einen elektrisch beheizbaren Behälter, welcher eine stöchiometrische Mischung aus H₂O und D₂O enthält. Durch moderates Aufheizen des Behälters auf Temperaturen zwischen 300 K und 330 K kann eine Wasserkonzentration im Puffergas von 5% bis 10% erreicht werden. Desweiteren kann eine kleine Menge Toluol (0.2%) oder Vinylchlorid (0.2%) zugesetzt werden, was die zeitliche Eichung (siehe 5.1.1) erleichtert. Die Mischung wird zunächst mit Hilfe einer gepulsten Düse in eine Vakuumkammer expandiert und gelangt nach dem Durchlaufen einer konischen Blende (Skimmer) in die eigentliche Messkammer, in welcher ein Arbeitsdruck unter 10^{-6} mbar herrscht. Der Skimmer reduziert sowohl die Divergenz des Molekularstrahls, als auch die Gaslast in der Messkammer. Dort kreuzt der Molekularstrahl senkrecht die nahezu kollinearen Pump- und Abtast-Laserstrahlen. Die in der Wechselwirkungszone erzeugten Ionen werden durch ein Abzugsfeldes von etwa 150 V/cm und ein Beschleunigungsfeld von etwa 400 V/cm in Richtung des Molekularstrahls beschleunigt. Dabei verhindert eine leichte Verkipfung des Molekularstrahls zur Achse des Massenspektrometers, dass nicht ionisierte Moleküle auf den Detektor (zwei Mikrokanalplatten in Chevron-Anordnung, Science Brothers) auftreffen. Ionen hingegen werden mit Hilfe eines Kondensatorplattenpaares, welches hinter der Beschleunigungsstrecke installiert ist, nach einer Flugstrecke von 1m auf den Detektor gelenkt. Die Weiterverarbeitung der Signale erfolgt mit einem schnellen Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 520 A).

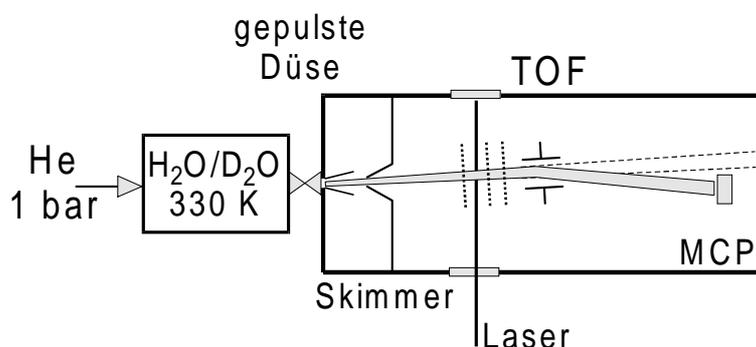


Abb. 4.1: Schema: Molekularstrahlapparatur mit TOF-Detektion

4.1.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Messungen der spontanen sowie der laserinduzierten Fluoreszenz $\text{OH} (A \ ^2\Sigma) \rightarrow \text{OH} (X \ ^2\Pi)$ haben in der Vergangenheit zur Identifikation der Gleichgewichtsgeometrien der angeregten Zustände von H_2O beigetragen [Sch93]. Während bei der Dissoziation von Wasser über den \tilde{A} - Zustand ausschließlich $\text{OH} (X \ ^2\Pi)$ im elektronischen Grundzustand entsteht und damit in jedem Fall laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) notwendig ist, existiert bei der Dissoziation über den \tilde{B} - Zustand ein Kanal, der $\text{OH} (A \ ^2\Sigma)$ liefert.

Eine gesteuerte Dissoziation von HDO erfordert eine Möglichkeit, die Fragmente selektiv zu detektieren. Da sich die Fluoreszenzstrahlung zwischen den vibrationellen Grundzuständen $\text{OH/OD} (A, v=0) \rightarrow \text{OH/OD} (X, v=0)$ aufgrund der sehr ähnlichen elektronischen Strukturen nur sehr wenig unterscheidet, wäre bei der Detektion dieses Übergangs eine spektrale Auflösung unterhalb von 0.1 nm notwendig. Dagegen sind, wie in Abbildung 4.2 gezeigt, die vibronischen Übergänge $\text{OH/OD} (A, v=0) \rightarrow \text{OH/OD} (X, v=1)$ aufgrund der unterschiedlichen Isotopenmassen spektral deutlich getrennt (OH: 346 nm, OD: 329 nm, [HH93]). Dem Vorteil der guten spektralen Trennung steht allerdings eine um etwa eine Größenordnung niedrigere Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber.

Die Experimente zur Dissoziation von Wasser über den \tilde{B} - Zustand (Abschnitt 5.2) sowie zur Prädisssoziation höherer angeregter Zustände (Abschnitt 5.3) wurden mit dieser Technik durchgeführt.

Dabei durchströmt eine Mischung aus Wasser und seinen Isotopen eine

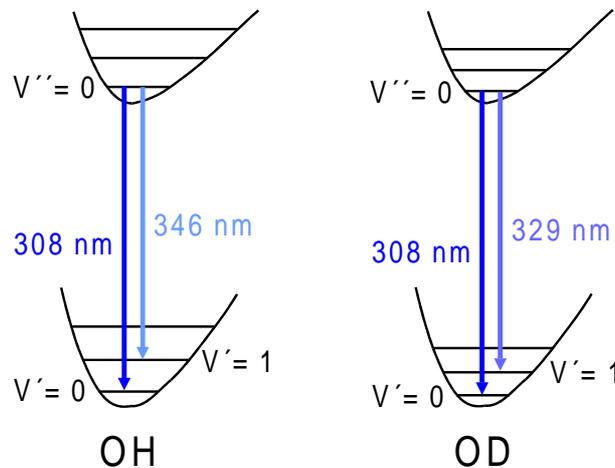


Abb. 4.2: Schema: Fluoreszenz von OH und OD

Fluoreszenzzelle mit einem Arbeitsdruck p von etwa 0.3 mbar. Bei diesem Druck beträgt die mittlere freie Weglänge der Wassermoleküle bei Zimmertemperatur $T = 300\text{K}$, $\bar{l} = k_B T / \sqrt{2} p \sigma = 5 \cdot 10^{-3} \text{m}$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und ein Stoßquerschnitt $\sigma = 2 \cdot 10^{-19} \text{m}^2$ angenommen wurde. Damit ergibt sich gaskinetisch $\bar{\tau} = \bar{l} / \bar{v} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{s}$ als mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Da diese Zeit deutlich über der Fluoreszenzlebensdauer von OH, $\tau_F = 7 \cdot 10^{-7} \text{s}$ [Lee80] liegt, wird Fluoreszenzlöschung durch Stöße vermieden.

Ein angeschlossener Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV, Electron Tubes Pmt 9893Q/350B) kann mit unterschiedlichen Interferenzfiltern bestückt werden (308 nm: $v=0-v=0$ Übergang, 333 nm: $v=0-v=1$ Übergang von OD, 350 nm: $v=0-v=1$ Übergang von OH), wobei sich allerdings herausstellte, dass die starke Fluoreszenz bei 308 nm sowohl bei Verwendung des 333 nm Filters, wie auch beim 350 nm Filter noch messbar ist. Abhilfe schafft ein unter 45° in den Strahlengang eingebrachter Excimerlaser-Endspiegel, so dass davon ausgegangen werden kann, dass zumindest die $v=0-v=1$ Fluoreszenzstrahlung von OH isoliert vermessen werden kann. Die Fluoreszenzsignale werden mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers (EG&G DPS 7265) nachgewiesen und in einem PC weiterverarbeitet.

4.2 Datenauswertung

Die Analyse der zeitabhängigen Signale erfolgt durch eine auf numerische Simulation gestützte Anpassung der im Experiment bestimmten Daten an ein geeignetes Modell. Messungen mit ultrakurzen Laserimpulsen an molekularen Systemen erfordern ein Modell, welches die Kohärenz der Anregung einschließt. Bei vibronischer Anregung mit Femtosekunden-Impulsen gilt im Allgemeinen, dass die Pulsdauer kürzer als die Phasenrelaxationszeit der beteiligten Niveaus ist. Analog dazu ist die spektrale Bandbreite der Laserstrahlung deutlich breiter als die Linienbreite der am Übergang beteiligten Rotations-Schwingungs-Niveaus. Umfasst diese spektrale Bandbreite die gesamte Rotationsbande eines angeregten Vibrationsniveaus, so lässt sich das zeitliche Verhalten des Moleküls in Analogie zu einem Atom behandeln. 1946 entwickelte F. Bloch ein Gleichungssystem zur Beschreibung der magnetischen Kernresonanz [Blo46], welches allgemein auf die Wechselwirkung eines Zwei-Niveau Systems mit äußeren Feldern – und damit auch auf die optische Anregung – übertragen wurde [FVH57]. Einer kurzen Einführung des Formalismus und der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Näherungen schließt sich in den folgenden Abschnitten zunächst die Darstellung der numerischen Verarbeitung der Daten mit Hilfe des Runge-Kutta Verfahrens an. Im Anschluss daran sollen die Grenzen dieser Methodik diskutiert werden.

4.2.1 Molekül-Laser-Wechselwirkung und optische Bloch-Gleichungen

Da in den hier vorzustellenden Messungen ein Ensemble von Teilchen vorliegt, soll die Anregung eines quantenmechanischen Zwei-Niveau-Systems mit den Energie-Eigenwerten E_1 und E_2 durch ein elektrisches Feld $\vec{E}(t)$ im Dichtematrix-Formalismus [Lou83] beschrieben werden:

$$\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle \quad n, m = 1, 2.$$

Dabei geben die Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_{nn} die Wahrscheinlichkeit an, dass sich das System im Eigenzustand $|n\rangle$ befindet, während die Nichtdiagonalelemente ein Maß für das durch das Licht induzierte Dipolmo-

ment darstellen:

$$\overrightarrow{P}(t) = \overrightarrow{\mu}_0 \sum_{n \neq m} \rho_{nm} \quad n, m = 1, 2$$

(μ_0 : Übergangsdipolmoment).

Die zeitliche Entwicklung der Population der beiden Niveaus lässt sich durch folgendes Differentialgleichungssystem beschreiben:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\mu}_0 \overrightarrow{E} (\rho_{21} - \rho_{12}) - \rho_{11} \Gamma_{11} \quad (4.2)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\mu}_0 \overrightarrow{E} (\rho_{21} - \rho_{12}) - \rho_{22} \Gamma_{22} \quad (4.3)$$

$$\dot{\rho}_{12} = \frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\mu}_0 \overrightarrow{E} (\rho_{22} - \rho_{11}) + \rho_{12} \left[\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) - \Gamma_{12} \right] \quad (4.4)$$

$$\dot{\rho}_{21} = -\frac{i}{\hbar} \overrightarrow{\mu}_0 \overrightarrow{E} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \rho_{21} \left[\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) + \Gamma_{21} \right] \quad (4.5)$$

(\overrightarrow{E} : elektrisches Feld des Anregungslasers, E_n : Energie des Grund- ($n = 1$) und des angeregten ($n = 2$) Zustands).

Dabei wird der Wechselwirkung der Moleküle mit ihrer Umgebung, zum Beispiel durch Strahlungsrelaxation oder inelastische Stöße, durch Relaxationsraten Γ_{nm} ($n, m = 1, 2$) beschrieben:

Die longitudinalen oder Besetzungs-Relaxationsraten Γ_{nn} beschreiben die zeitliche Entwicklung der Diagonalmatrixelemente und sind damit ein direktes Maß für die Lebensdauer der Zustände. Zerfällt einer dieser Zustände, so zerfällt auch die Superposition zwischen beiden Zuständen, die transversale oder Phasen-Relaxationsrate $\Gamma_{12} = \Gamma_{21} = (\Gamma_{11} + \Gamma_{22})/2$ gibt die Zeitentwicklung der Nichtdiagonalelemente wieder und steht damit für den Zerfall dieses Superpositionszustands.

Zur Anpassung der Daten aus den Experimenten an Molekularstrahl und Fluoreszenzzelle muss dieses Modell weiter modifiziert werden: Betrachtet man ein isoliertes Zwei-Niveau-System, welches nicht mit der Umgebung wechselwirken kann, so stellt das Vakuum-Feld den einzigen die Besetzung verändernden Kanal dar. In diesem Fall erfolgt die Besetzungsrelaxation aus dem angeregten Niveau $|2\rangle$ immer zurück in den Grundzustand $|1\rangle$. Bei realen Pump-Abtast Experimenten an Molekülen können einerseits noch weitere höher angeregte Zustände beteiligt sein, andererseits kann eine Fragmentation aus Niveau $|2\rangle$ heraus erfolgen. Da beide Prozesse die Besetzung des

Grundzustands nicht erhöhen und bei der Expansion in einem Molekularstrahl oder Fluoreszenzmessungen bei niedrigen Drücken die Wechselwirkungslänge für intermolekulare Stöße sehr groß wird, kann in dem Modell die Näherung $\Gamma_{11} \rightarrow 0$ gesetzt und damit der letzte Term in Gleichung 4.2 vernachlässigt werden.

In der Folge wird die Phasenrelaxationrate Γ_{12} vollständig durch die Besetzungsrelaxationsrate Γ_{22} des angeregten Niveaus bestimmt: $\Gamma_{12} = \Gamma_{22}/2$. Die inversen Relaxationsraten werden Besetzungsrelaxationszeit oder kurz Lebensdauer $T_1 = 1/\Gamma_{22}$ und Phasenrelaxationszeit $T_2 = 1/\Gamma_{12}$ bezeichnet, wobei $T_2 = 2T_1$ gilt.

Bei der Beschreibung des Laserfeldes geht man von einer monochromatischen ebenen Welle mit linearer Polarisation aus und beschreibt die Pulseigenschaften durch eine reelle Funktion $g(t)$, welche das zeitliche Profil der Laserpulse wiedergibt:

$$\vec{E}(t) = \vec{e} \mathcal{E}(t) \cos(\omega t) = \vec{e} E_0 g(t) \cos(\omega t) = \frac{1}{2} \vec{e} E_0 g(t) (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (4.6)$$

(\vec{e} : Einheitsvektor in Polarisationsrichtung).

Da die Moleküle statistisch im Raum orientiert sind, ist dementsprechend zur Ermittlung des effektiven Übergangsdipolmoments μ_{12} bei linearer Anregung die sterische Mittelung [HW92] durchzuführen:

$$\mu_{12}^2 = \frac{\overline{|\vec{\mu}_0 \cdot \vec{e}|^2}}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \mu_0^2 \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta} = \frac{\mu_0^2}{3}. \quad (4.7)$$

Bei hohen Nichtlinearitäten tritt dagegen eine Bevorzugung der optimalen Orientierung auf.

Durch die Einführung von $\tilde{\rho}_{12}(t) = \tilde{\rho}_{21}^*(t) = \rho_{12}(t)e^{-i\omega t}$ lassen sich die Gleichungen 4.2 - 4.5 in ein mit der Trägerfrequenz des optischen Feldes rotierendes Bezugssystem überführen:

$$\dot{\rho}_{11} = \frac{i}{2} \Omega(t) [f(t) \tilde{\rho}_{21} - f^*(t) \tilde{\rho}_{12}] \quad (4.8)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\frac{i}{2} \Omega(t) [f(t) \tilde{\rho}_{21} - f^*(t) \tilde{\rho}_{12}] - \frac{\rho_{22}}{T_1} \quad (4.9)$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{12} = \frac{i}{2} \Omega(t) f(t) (\rho_{22} - \rho_{11}) + \tilde{\rho}_{12} \left[i\Delta - \frac{1}{T_2} \right]. \quad (4.10)$$

Hierbei wurden die Abkürzungen $\Omega(t) = \mu_{12}\mathcal{E}(t)/\hbar$ für die Rabi-Frequenz, $\Delta = E_2 - E_1/\hbar - \omega$ für die Verstimmung der Trägerfrequenz von der Resonanz und $f(t) = 1 + e^{-i2\omega t}$ verwendet.

Bei hinreichend schwachen Feldern und Pulsdauern, welche lang im Vergleich mit der Periodendauer der Anregungswellenlänge sind, wird die Rabi-Frequenz Ω deutlich kleiner als die Trägerfrequenz ω . Für die zeitliche Integration bedeutet dies

$$\int dt \Omega(t) f(t) \approx \int dt \Omega(t) \Leftrightarrow f(t) \approx 1$$

und diese sogenannte “Rotating Wave”- oder “Slowly varying Envelope”-Näherung findet Anwendung. Bei der Auswertung der hier noch vorzustellenden Messungen wurden diese Bedingungen als erfüllt angesehen. Da es nicht möglich ist, eine allgemeine Lösung dieser Gleichungen zu formulieren, wurde das Gleichungssystem numerisch (siehe 4.2.2) unter Beachtung der experimentellen Parameter ausgewertet.

4.2.2 Numerische Integration und Faltung

Die Rabifrequenz als Maß für die Stärke eines optischen Übergangs wird einerseits durch das Übergangsdipolmoment μ_{12} des Moleküls, andererseits durch die elektrische Feldstärke $\mathcal{E}(t) = E_0 g(t)$ des Anregungslasers bestimmt. Dabei ist die Feldstärke im Allgemeinen nicht direkt zugänglich. Über das Intensitätsprofil lässt sich $g(t)$ allerdings mit gängigen Korrelationstechniken bestimmen, wobei folgendes (*sech*²) Profil die gebräuchlichste Beschreibung des zeitlichen Intensitätsverlaufs ist:

$$I(t) = I_0 \frac{1}{[\pi \cosh(t/\tau)]^2} \quad I_0 = \frac{E_0^2}{2\varepsilon_0 c}$$

(c : Vakuumlichtgeschwindigkeit, ε_0 : elektrische Konstante)

Damit gilt für die Einhüllende:

$$g(t) = \frac{1}{\pi \cosh(t/\tau)} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} g(t) dt = \tau.$$

Zur numerischen Integration der Gleichungen 4.8 bis 4.10 wurden zunächst die Zeit- beziehungsweise Integrationsschritte dimensionslos in Einheiten von τ ausgedrückt und danach das gekoppelte Gleichungssystem mit

Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens iterativ gelöst. Die im Folgenden bei der Beschreibung der Experimente verwendete Impulsdauer Δt bezieht sich auf die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Intensitätshüllenden und ist mit den Zeiteinheiten zur Integration über die Beziehung $\Delta t = 1.763\tau$ verknüpft.

Konnten die zur Anpassung der Signale erforderlichen Übergangsdipolmomente nicht in der Literatur ermittelt werden, so wurde, wie in vorangegangenen Arbeiten [FRR96] $\mu_{12} \approx 1e\text{\AA} \cdot FC$ mit dem Frank-Condon-Faktor $FC \approx 0.1$ angenommen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich bei den in den Experimenten verwendeten Feldstärken für die Rabi-Frequenz $\Omega < 10^{13}$ Hz, das heißt, die Anregung ist weit von der Sättigung entfernt.

Die derartig ermittelten Besetzungszahlen geben allerdings noch nicht die in den Pump-Abtast-Experimenten der Ultrakurzzeitphysik vorliegenden transienten Signale wieder, da auch das zeitliche Profil des Abtastpulses berücksichtigt werden muss. Sowohl die inkohärente Ionisation in der zeitaufgelösten Flugzeit-Massenspektroskopie als auch die Anregung in spontan fluoreszierende Dissoziationskanäle fließen in die Anpassung der Signalkurven $S(t)$ mittels einer Faltung der Besetzung ρ_{22} mit dem zeitlichen Intensitätsverlauf des Abtastimpulses $g(t)^2$ ein:

$$S(t) = \int dt' \rho_{22}(t') \cdot g(t' - t)^2.$$

Die numerische Integration beschreibt der vorangehende Teil. Die Auswertung der Signale erfolgte unter Verwendung eines auf früheren Arbeiten [FRR96] basierenden Programms, welches die numerischen Routinen bereitstellt. Bei Mehrphotonenprozessen werden dabei entsprechende Potenzen an den Einhüllendenfunktionen verwendet.

Die in die numerische Simulation eingehenden Parameter Impulsdauer Δt , Spitzenintensität I_0 sowie Zeitnullpunkt zwischen Pump- und Abtastimpuls können mit Hilfe üblicher optischer (zum Beispiel Kreuzkorrelation in Kristallen) und spektroskopischer (zum Beispiel Referenzsignale mit bekannten Lebensdauern) Methoden bestimmt werden. Damit bleiben als freie Parameter die Lebensdauer T_1 und die Höhe des Signalmaximums $S_{max}(t)$, welche zur optimalen Signalanpassung variiert werden. Setzt sich das Signal aus mehreren Reaktionskanälen zusammen, so muss zusätzlich deren Gewichtung optimiert werden. Diese Signalanpassung mit mehreren Parametern kann

zunächst keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Allerdings können die transienten Signale in Verbindung mit den besonders bei Wasser vorhandenen Modellen Aussagen zur Dynamik bestärken oder anzweifeln.

4.2.3 Grenzen des verwendeten Verfahrens

Die Bedeutung der einzelnen in die Datenanpassung benötigten Parameter wurden im Rahmen von Parameterstudien bereits in [Far01] und [FSR99] eingehend erläutert. Hier sollen nur diejenigen besprochen werden, welche in die Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen eingehen.

Soll ein System betrachtet werden, bei welchem die longitudinale Relaxationszeit viel länger als die Impulsdauer ist ($T_1 \gg \Delta t$), so besteht keine zwingende Notwendigkeit, die Anregung des molekularen Systems mit Hilfe der optischen Blochgleichungen zu beschreiben. In diesem Fall genügt es, die Daten exponentiell zu Verzögerungszeiten größer als die Impulsdauer des Pumpimpulses anzupassen. Die Exponentialfunktion liefert dann direkt die entsprechende Zeitkonstante.

Umgekehrt reagiert ein System, bei welchem die longitudinale Relaxationszeit viel kürzer als die Impulsdauer ist ($T_1 \ll \Delta t$), auf der Zeitskala des Laserimpulses nahezu instantan. Das entsprechende transiente Signal weist dann keine Asymmetrien auf und liefert keine Information zu den zugrundeliegenden Prozessen im Molekül. Es gibt lediglich die Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abtastimpuls wieder und kann somit sogar zur zeitlichen Charakterisierung der Laserimpulse dienen.

Abbildung 4.3 zeigt drei Fallbeispiele, welche in dem Zeitbereich dazwischen liegen ($\Delta t/10 \leq T_1 \leq \Delta t$). In diesen Fällen wirkt sich die Kohärenz der Anregung auf den Signalverlauf aus und die Beschreibung durch die optischen Blochgleichungen wird sinnvoll.

Die Parameter in dieser Simulation sind dabei so gewählt, dass sie den Verhältnissen des in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Ionisationsexperiments entsprechen. Entspricht die Relaxationszeit des molekularen Systems der Pumpimpulsdauer ($T_1 = \Delta t$), so unterscheidet sich das Signal noch deutlich von der Kreuzkorrelation. Bei kürzeren Lebensdauern jedoch verringert sich Asymmetrie der Signale zusehends, bei ($T_1 = \Delta t/10$) unterscheidet sich die Form der Kurve nicht mehr von der Kreuzkorrelation.

Allerdings tritt eine durch die optischen Blochgleichungen wiedergegebene

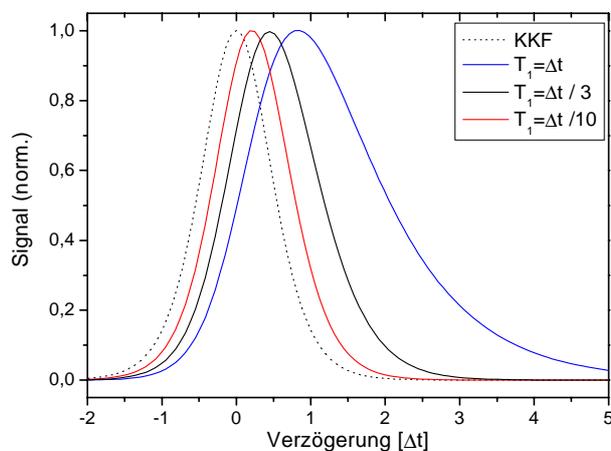


Abb. 4.3: Transiente Signale bei unterschiedlichen Lebensdauern T_1 im Vergleich zur Kreuzkorrelation (KKF). Die Abszisse ist in Einheiten der Pump-pulsdauer (Δt) skaliert. Abtastpulsdauer: $\Delta t/3$

Verschiebung des Signalmaximums auf. Sie bleibt selbst bei kleinen Lebensdauern noch sichtbar und liefert in diesem Zeitbereich ein feineres Kriterium zur Bestimmung der Relaxationszeit. Die genaue Bestimmung der absoluten Zeitskala, simultan durch ein Referenzsignal, erlangt entscheidende Bedeutung. Bei den Ionisationsmessungen im VUV wurde hierfür, in Anlehnung an viele bereits durchgeführte Messungen [Far01], ein Fehler von jeweils ± 10 fs angenommen, was zu einem Gesamtfehler von ± 20 fs führt. Dabei hängt die minimal messbare Verschiebung des Signal-Maximums vom Zeit-Nullpunkt vom Signal-Rausch-Verhältnis der Messkurven ab. Da die Fluoreszenzmes-sungen besonders bei kleinen Signalen deutliches Rauschen zeigten, sind diese mit einem größeren Fehler behaftet. Die relevanten Signalerhöhungen laufen hier allerdings auf deutlich größeren Zeitskalen ab, so dass diesem Umstand entsprechend weniger Gewicht zukommt. Zur besseren Übersicht wurden den Graphen die Residuen beigefügt.