

der unkorrelierten Koinzidenzen ist mit der Energieverteilung des Gesamtelektronensignals identisch, welches man aus der Summation über alle registrierten Elektronen für das gesamte Massenspektrum erhält. Um mit einer solchen Nahrungsprozedur verbundene Fehler zu minimieren, werden in den Experimenten die Signalaraten bewußt unter $\bar{n} = 0.3$ für die mittlere Anzahl von Elektron-Ion-Paaren gehalten, die während des Ionisationsprozesses erzeugt werden. Den Gleichungen (2.18-2.21) entsprechend führt dies zu Gesamtkoinzidenzraten, die kleiner als 0.05 pro Impuls sind, wozu falsche Koinzidenzen mit einem Anteil von weniger als 1/10 beitragen. Aufgrund dessen ist eine Korrektur der experimentellen Ergebnisse, wie sie oben erklärt wurde, unter den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen in der Regel nicht nötig.

Die Voraussetzung einer genügend kleinen Signalarate erreicht man im Experiment dadurch, daß die Fluenz der Laser so stark herabgesetzt wird, daß sich Ionisationsraten von unter 1 pro Impuls ergeben. Typische Werte (die von den Konzentrationen der jeweiligen Moleküle oder Cluster im Molekularstrahl und den zugehörigen Ionisationswahrscheinlichkeiten abhängen), z.B. für Ammoniakcluster, sind $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ für den Pumpstrahl bei 200 nm und $40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ oder $500 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ für den Probestrahl bei 267 nm bzw. 400 nm. Wenn das detektierte Gesamtionensignal jedoch sinkt, beispielsweise bei größeren Verzögerungszeiten zwischen dem Pump- und dem Probestrahl, kann man zur Verkürzung der Meßdauer die Laserimpulsenergien soweit erhöhen, bis wieder eine Koinzidenzrate von 0.05 pro Laserschuß erreicht ist. Im allgemeinen ist bei einer Laserimpulsfolgefrequenz von 1kHz eine Akquisitionszeit von einer Stunde nötig, um etwa $2 \cdot 10^5$ Koinzidenzen zu akkumulieren, die sich jedoch auf alle ionisierten Spezies verteilen bzw. bei Clusterexperimenten häufig insbesondere auf das Monomer konzentrieren. Dies unterstreicht, daß der Einsatz von fs-Lasern und gepulsten Düsen mit kHz-Repetitionsraten für diese neue spektroskopische Technik unerlässlich sind, um die Meßdauern in einem realistischen Rahmen zu halten.

2.3 Datenauswertung im Rahmen des Modells mit optischen Blochgleichungen

In dieser Arbeit wird die Dynamik angeregter Zustände von Molekülen und molekularen Komplexen in erster Linie mit Hilfe von zeitabhängigen Ionensignalen studiert.

Spielen sich die betrachteten Vorgänge jedoch in einem Zeitbereich ab, der sich in der Größenordnung der zeitlichen Dauer der verwendeten Laserimpulse oder darunter befindet (was hier, zumindest für den ersten Reaktionsschritt, zumeist der Fall ist), so muß für die Extraktion der zugrundeliegenden Lebensdauern aus den gemessenen Signalen das zeitliche Impulsprofil der Pump- und Probelerstrahlen berücksichtigt werden. Für den zeitlichen Verlauf der Besetzung ρ des durch den Pumplaserimpuls mit der Intensität $I_{Pump}(t)$ bevölkerten Anregungszustandes, der durch die Lebensdauer τ charakterisiert ist, wird häufig folgende Abhängigkeit angenommen:

$$\rho(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' I_{Pump}(t') e^{-\frac{(t-t')}{2\tau}}.$$

In erster Näherung ergibt sich der Signalverlauf $S(t)$ aus einer Faltung der Besetzung $\rho(t)$ mit dem Intensitätsprofil $I_{Probe}(t)$ des Probelerimpulses

$$S(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \rho(t) I_{Probe}(t-t').$$

Als Startzeitpunkt für die molekulare Dynamik wird dabei häufig die Verzögerungszeit zwischen den Pump- und den Probeimpulsen angenommen, bei welcher das Signal $S(t)$ eines, gemessen an der Impulsdauer, langlebigen Zustandes auf die Hälfte seines Maximalwertes gestiegen ist.

Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß dieser Ansatz nicht richtig ist, da er die Kohärenz zwischen dem Grundzustand und dem Anregungszustand außer acht läßt. Diese hat zur Folge, daß man den reinen Grundzustand durch die Anregung nicht in einen reinen Anregungszustand, sondern in einen gemischten Zustand überführt, weshalb dieser Prozeß zweckmäßigerweise unter Verwendung einer Dichtmatrix beschrieben wird. Dies führt in zeitabhängiger Formulierung zu den sog. *optischen Blochgleichungen*, die im Anhang im Dichtmatrixformalismus für ein Zweiniveausystem hergeleitet und diskutiert werden. Im folgenden wird erläutert, wie diese in der vorliegenden Arbeit bei der Simulation der ultraschnellen molekularen Dynamik Anwendung finden. Dabei muß ausdrücklich betont werden, daß die Annahme eines Zweiniveausystems eine Näherung darstellt, die in einem Molekül oder Cluster die wahren Anregungsverhältnisse nicht vollständig wiederzugeben vermag.

2.3.1 Kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung: Modell mit optischen Blochgleichungen

Um die in dieser Arbeit experimentell erhaltenen zeitabhängigen Ionensignale durch Anpassung an berechnete Signale möglichst detailliert zu analysieren, muß man die entsprechenden theoretischen Kurven zuvor durch numerische Simulation bestimmen. Grundlage hierfür ist ein Modell, das der Kohärenz des Anregungsprozesses dadurch Rechnung trägt, daß die Anregung durch den Pumplaserimpuls in guter Näherung durch die *optischen Bloch-Gleichungen* für ein Zweiniveausystem beschrieben wird:

$$\frac{d}{dt}\rho_{11} = \frac{1}{2}i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12})\Phi_{12}g(t) + \frac{\rho_{22}}{T_1} \quad (2.22)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{22} = -\frac{1}{2}i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12})\Phi_{12}g(t) - \frac{\rho_{22}}{T_1} \quad (2.23)$$

$$\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{12} = \frac{1}{2}i(\rho_{22} - \rho_{11})\Phi_{12}g(t) + \tilde{\rho}_{12}\left(i\Delta - \frac{1}{T_2}\right) . \quad (2.24)$$

Diese werden im Anhang im Dichtematrixformalismus hergeleitet und ihre geometrisch-anschauliche Bedeutung durch den Vergleich mit Spin1/2-Systemen dort ausführlich diskutiert. Die Diagonalelemente ρ_{11} und ρ_{22} der Dichtematrix geben die Wahrscheinlichkeit an, das System im Grund- bzw. im angeregten Zustand vorzufinden, während die Nichtdiagonalelemente $\tilde{\rho}_{12} = \tilde{\rho}_{21}^*$ die optisch induzierte Kohärenz zwischen dem Grund- und dem Anregungszustand erfassen. Δ bezeichnet die Verstimmung zwischen der Laserfrequenz und der Frequenz für den Übergang $1 \rightarrow 2$. Im Gegensatz zu den reellen Diagonalelementen ρ_{11} und ρ_{22} enthält das Nichtdiagonalelement $\tilde{\rho}_{12}$ noch einen Phasenfaktor $e^{-i\Delta t}$. Die Gesamtlebensdauer des angeregten Zustandes (Entvölkerungszeit) bezeichnet man in Anlehnung an die verbreitete Notation in der NMR-Spektroskopie als T_1 und für die Phasenrelaxationszeit kann man $T_2 = 2T_1$ annehmen³, da bei einem freien Molekül im ausgebildeten Molekularstrahl unter den hier eingehaltenen Druckbedingungen außer der durch die T_1 -Zeit erfaßten Molekulardynamik keine weiteren Dephasierungsprozesse wie elastische Stöße oder, wie im Falle eines Festkörpers, elastische Phononstreuung auftreten. Der Strahlungsterm

³Anschaulich rührt der Faktor 2 daher, daß T_1 die inverse Rate des Abbaus der Besetzung des Anregungszustandes wiedergibt, wobei das Betragsquadrat der zugehörigen Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung angibt. T_2 hingegen ist ein Maß für den Verlust an Kohärenz zwischen den Wellenfunktionen (und nicht deren Betragsquadraten!) von Grund- und Anregungszustand.

ρ_{22}/T'_1 kann vernachlässigt werden, da für die Lebensdauer für einen Strahlungszerfall in den Grundzustand in den in dieser Arbeit betrachteten Fällen (Ultrakurzzeitdynamik) $T'_1 \gg T_1$ gilt. Die Rabi-Frequenz $\beta(t) = \mu_{12}E_0g(t)/\hbar = \Phi_{12}g(t)$ ist ein Maß für die Stärke des optischen Überganges und wird durch das Übergangsdipolmoment μ_{12} und die elektrische Feldstärke des Anregungslasers $E(t) = E_0g(t)\cos(\omega t)$ bestimmt, wobei $\beta(t)$ in den Gleichungen A.35 - A.37 in einen zeitunabhängigen Teil Φ_{12} und die Einhüllende $g(t)$ des Laserfeldes zerlegt ist. Für letztere erweist sich das $\text{sech}^2(t)$ -Profil

$$I(t) = \frac{E_0^2}{2Z_0} \frac{1}{[\pi \cosh(t/\tau)]^2} \quad (Z_0 = \frac{1}{c\epsilon_0} \cong 376\Omega)$$

als die geeignetste Beschreibung des zeitlichen Intensitätsverlaufes des Laserimpulses, mit einer vollen Halbwertsbreite von $t_{1/2}(\text{FWHM}) = 1.7627\tau$. Dies impliziert $\int g(t)dt = \tau$ als Normierung der Einhüllendenfunktion $g(t) = 1/[\pi \cosh(t/\tau)]$. Die Intensität $I(t)$ ist mit der Gesamtlaserfluenz F (J/m^2) über $F = \int I(t)dt$ verknüpft, so daß $E_0 = \pi\sqrt{Z_0F/\tau}$ gilt. Alternativ zum $\text{sech}^2(t)$ -Profil wird von anderen Gruppen auch eine Gaußform

$$I(t) = \frac{E_0^2}{2Z_0} \frac{1}{\pi} e^{-(t\sqrt{2}/\tau)^2} \quad \text{bzw.} \quad g(t/\tau) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-(t/\tau)^2}$$

mit $t_{1/2}(\text{FWHM}) = 1.1738\tau$ und $E_0 = \sqrt{2\sqrt{2\pi}Z_0F/\tau}$ verwendet.

Es ist nützlich, Gl. A.37 in eine dimensionslose Form zu bringen, indem man beide Seiten mit τ multipliziert, was $t \rightarrow t/\tau$ bewirkt, so daß alle Zeiten in Vielfachen von τ ausgedrückt werden. Daher wird Φ_{12} ein dimensionsloser Phasenfaktor:

$$\begin{aligned} \Phi_{12} &= \tau\beta(t)/g(t) = \pi\mu_{12}\sqrt{Z_0F\tau}/\hbar \quad \text{für das } \text{sech}^2(t)\text{-Profil bzw.} \\ &= \sqrt{2\sqrt{2\pi}\mu_{12}\sqrt{Z_0F\tau}/\hbar} \quad \text{für den Gaußschen Fall.} \end{aligned}$$

Unter typischen Bedingungen der hier präsentierten Experimente ($F \approx 100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, $\tau \approx 75$ fs) und wenn $\mu_{12} \approx 1\text{e}\text{\AA}\cdot\text{FC}$ sowie als obere Grenze der *Franck-Condon-Faktor* FC zwischen 0.1 und 0.2 gewählt wird, dann ist $\Phi_{12} \lesssim \pi/10$ und der Anregungsprozeß somit weit von der Sättigung entfernt.

Wenn man von den einfachsten Photodissoziationen absieht, treten bei uni- oder bimolekularen chemischen Reaktionen nach der primären Anregung sekundär besetzte Zwischenniveaus auf, deren Charakterisierung und Einordnung in den Reaktionsmechanismus eines der Hauptanliegen der Femtochemie ist. Um die gesamte Molekulardynamik zu erfassen, koppelt man an die optischen Bloch-Gleichungen A.35 - A.37, die

nur den kohärenten, resonanten Anregungsprozeß beschreiben, *Ratengleichungen* für die verschiedenen Zerfallskanäle, z.B.

$$\frac{d}{dt}\rho_{44} = \frac{\rho_{22}}{T_{14}}, \quad (2.25)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{33} = \frac{\rho_{22}}{T_{13}} - \frac{\rho_{33}}{T_3}, \quad (2.26)$$

$$\frac{d}{dt}\rho_{55} = \frac{\rho_{33}}{T_{35}}. \quad (2.27)$$

Bei Gl. 2.25 wird ein stabiles Produkt (Zustand 4) direkt aus Niveau 2 mit einer Entstehungszeit T_{14} gebildet, die nicht notwendigerweise gleich T_1 sein muß, sondern auch größer sein kann, falls Zustand 2 durch mehr als einen Kanal zerfällt. Gl. 2.26 liegt ein aus dem primären Anregungszustand sekundär besetzter Zwischenzustand zugrunde, der seinerseits mit der Zeitkonstanten T_3 zerfällt und zu dem Produkt 5 führt (Gl. 2.27). Zusammen mit den optischen Bloch-Gleichungen erhält man also ein System von gekoppelten Differentialgleichungen, das sich numerisch beispielsweise mit Hilfe des *Runge-Kutta-Verfahrens* lösen läßt. Nach der iterativen Lösung des Gleichungssystems liegen die Zeitabhängigkeiten $\rho_{22}(t), \dots, \rho_{55}(t)$ der Besetzungen der einzelnen Zustände vor. Diese stellen jedoch noch keine Signalkurven dar, weil, wie oben in der Einleitung dieses Abschnittes bereits erwähnt, auch der inkohärente Ionisationsprozeß durch eine *Faltung* der Besetzungen mit dem zeitlichen Verlauf $I(t)$ der Probeimpulsintensität zu berücksichtigen ist:

$$S_{ii}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{ii}(t) I(t - \tau) dt .$$

Bei Mehrphotonenionisation muß man eine entsprechende Potenz der Laserintensität ansetzen. Auch dieses Integral wird numerisch in zu den Differentialgleichungen analoger Weise gelöst. In der vorliegenden Arbeit konnte dabei auf ein von T. Freudenberg geschriebenes Programm zur Gleichungslösung zurückgegriffen werden, das an die Erfordernisse der verschiedenen untersuchten molekularen Systeme jeweils angepaßt wurde [FRR96].

Die auf die geschilderte Weise erhaltenen simulierten Kurven kann man zur Anpassung an gemessene, zeitabhängige Ionensignale verwenden. Im allgemeinen tragen folgende variable Größen zum Fitsignal bei: die Laserimpulsdauer⁴ τ_L , die zeitliche

⁴In dieser Arbeit wird bis auf die VUV-Messungen für den Probeimpuls die gleiche Zeitdauer

Nullverschiebung zwischen den Pump- und Probeimpulsen, die Lebensdauer T_{ij} des betreffenden Zustandes sowie das Signalmaximum $\rho_{jj,\max}$. Eine Vereinfachung ergibt sich, falls τ_L und der Verzögerungszeitnullpunkt durch die Anpassung eines gleichzeitig gemessenen, bekannten *Referenzsignals* wie z.B. Benzol [FRR96] unabhängig bestimmt werden. Die Parameter werden so lange variiert, bis ein Optimum für die Anpassung (minimale Fehlerquadratsumme) erreicht ist. Lebensdauern, die kürzer als die verwendete Laserimpulsdauer sind, lassen sich häufig durch die Verschiebung des zugehörigen Signalmaximums in bezug auf die Zeitnull extrahieren (s. die Parameterstudie im nächsten Abschnitt). Bei Produkt- oder Zwischenzustandssignalen setzt sich eine Meßkurve häufig aus mehreren Beiträgen zusammen (unterschiedliche Kanäle in den neutralen und evtl. ionischen Zuständen), deren Anteile bzw. Gewichtung durch die optimale Anpassung der simulierten an die gemessene Kurve bestimmt werden. Verzweungsverhältnisse zwischen den Konkurrenzkanälen ('Branching ratios') können hier in der Regel nicht angegeben werden, da die Ionisationswahrscheinlichkeiten der einzelnen Spezies nicht identisch und zumeist auch nicht bekannt sind, so daß die Gewichtung der Signalanteile bei der Anpassungsprozedur allein keine derartige Aussage zuläßt. Bei komplexeren Signalzusammensetzungen müssen auch die Zeitkonstanten der Einzelbeiträge variiert werden. Dabei werden die Ergebnisse in diesen Fällen gewöhnlich erst dann eindeutig, wenn man die Signale aller Einzelspezies einer Messung in ein *konsistentes* Gesamtbild einfügt. Hierbei muß betont werden, daß eine Anpassungsprozedur mit mehreren Unbekannten nicht *per se* eine eindeutige Aufklärung der zugrundeliegenden dynamischen Vorgänge zu liefern imstande ist. Man kann vielmehr ein plausibles *kinetisches Modell*, welches zuvor aufgrund von Erfahrungswerten und theoretischen Vorhersagen erstellt wurde, anhand der angepaßten Signalkurven bestätigen und innerhalb eines solchen vorgegebenen Rahmens auch die zugehörigen Zeitkonstanten ermitteln.

angenommen wie für den Pumpimpuls. Bei den wesentlich längeren 155 nm-Pumpimpulsen wurde in der Regel ein Unterschied von einem Faktor 3 zwischen der Pump- und der Probeimpulslänge zugrundegelegt.

2.3.2 Parameterstudie der optischen Blochgleichungen

Um die Bedeutung der einzelnen in die Simulationen eingehenden Größen besser herauszuarbeiten, werden im folgenden die Ergebnisse einer Parameterstudie diskutiert, in der die wesentlichen Parameter bei der Berechnung der theoretischen Kurven einer systematischen Variation unterworfen werden.

In Abb. 2.24 sind simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ für verschiedene Lebensdauern T_1 des angeregten Zustandes dargestellt. Für Lebensdauern, die die Laserimpulsdauer von $\tau_L = 130$ fs überschreiten,

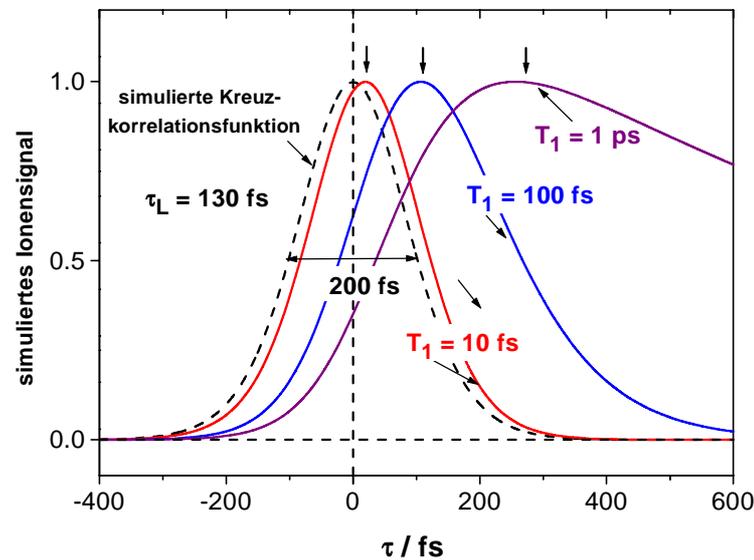


Abbildung 2.24: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Blochgleichungen für verschiedene Lebensdauern T_1 des angeregten Zustandes. Die Pfeile kennzeichnen die mit der Lebensdauer zunehmende Verschiebung des jeweiligen Signalmaximums.

weisen die Signale den deutlich erkennbaren, üblichen exponentiellen Abfall auf. Zur Extraktion der zugehörigen Zeitkonstante ist dann eine Beschreibung durch das Blochgleichungsmodell nicht nötig, da man den Signalabfall bei Zeiten weit außerhalb der Laserkreuzkorrelation durch eine einfach-exponentielle Anpassung erfassen kann. Der Zeitbereich, in welchem sich die Kohärenz des Anregungsprozesses auf den Signalverlauf wesentlich auswirkt, geht dann in eine solche Fitprozedur nicht ein. Für Zerfallsdauern, die sehr viel kürzer als die Laserimpulsdauer sind, unterscheiden sich die Kreuzko-

relationskurve und diejenigen, die die ultraschnelle Molekulardynamik wiedergeben, praktisch nicht, so daß sich die zugrundeliegenden Prozesse mit der durch die Länge der Laserimpulse vorgegebenen Auflösung nicht näher analysieren lassen. Für zwischen diesen beiden Extremen anzuliegende Fälle ist eine Charakterisierung durch den Vergleich mit der korrespondierenden Kreuzkorrelationskurve jedoch immer noch möglich. Wie in Abb. 2.24 ersichtlich ist, nimmt zwar die Asymmetrie der Signale mit kürzeren Lebensdauern stark ab, bis sich die Kurvenform kaum noch von der der Kreuzkorrelation unterscheidet. Dennoch bleibt ein entscheidendes Kriterium, mit dessen Hilfe eine Anpassung durch eine simulierte Kurve selbst bei Zerfallszeiten $T_1 = (1/5) \cdot \tau_L$ in wohldefinierter Weise noch durchführbar ist: die mit abnehmender Lebensdauer immer kleiner werdende *Verschiebung des Signalmaximums*, die in Abb. 2.24 durch Pfeile markiert ist. Im Gegensatz zur Breite der Ionensignale ist diese Verschiebung kaum von der Laserimpulslänge abhängig und damit auch nicht deren Schwankungen während verschiedener Meßtage unterworfen, d.h. sie stellt eine reproduzierbare Größe dar, anhand derer sich auch relativ kurze Zerfallszeiten durch eine Anpassungsprozedur angeben lassen. Es liegt auf der Hand, daß die Zuverlässigkeit eines solchen Vorgehens um so geringer ist, je kleiner die zu ermittelnde Zeitkonstante ist. Zudem muß man zur Abschätzung der *Fehlertoleranz* einerseits berücksichtigen, daß die hier entscheidende zeitliche Nullverschiebung zwischen dem Pump- und Probeimpuls, also das Maximum der Kreuzkorrelationskurve, im Experiment durch ein simultan gemessenes Referenz- bzw. Kalibrationssignal ebenso wie die Laserimpulsdauer nicht beliebig genau bestimmt werden kann. Üblicherweise wird im Rahmen dieser Arbeit hierfür jeweils eine Unsicherheit von ± 10 fs angenommen. Zum anderen darf man bei all den berechneten und danach an experimentelle Daten angepaßten Kurven auch nicht aus den Augen verlieren, daß die Berechnungen im Rahmen eines vereinfachten *Modells* erfolgen, welches die reelle Lage zwar in wesentlichen Zügen, jedoch nicht vollständig erfassen kann, da in Molekülen oder Clustern aufgrund der zahlreichen Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade durch ultrakurze, spektral breite Laserimpulse die idealisierte Situation eines Zweiniveausystems niemals wirklich vorliegt. Da sich innerhalb eines eng begrenzten Energieintervalls die molekulare Dynamik für die verschiedenen, durch die Spektralbreite des Laserimpulses überdeckten Schwingungs- und Rotationszustände in der Regel nicht in gravierender Weise unterscheidet, kann man das Modell häufig dennoch bei einer angemessenen Erweiterung der Fehlergrenzen anwenden. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit werden des öfteren Unsicherheiten von 50% eingeräumt. Trotzdem

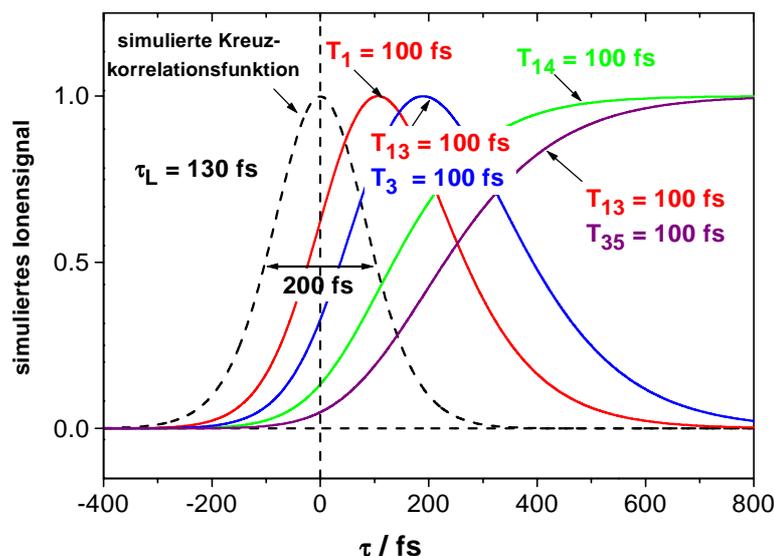


Abbildung 2.25: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung von optischen Bloch-Gleichungen und angekoppelten Ratengleichungen für Zustände 2-5 in Anlehnung an das kinetische Ammoniakclustermodell in Kap.4 (Abb.4.38). M.H.der Pfeile werden die den Kurven jeweils zugrundeliegenden Zeitkonstanten zugeordnet. Das stabile Produkt 4 wird hier aus dem primären Zustand mit der Entstehungszeit $T_{14} = 100$ fs gebildet, ebenso wie der Zwischenzustand 3 innerhalb von $T_{13} = 100$ fs. Letzterer führt seinerseits mit einer Zerfallszeit von ebenfalls $T_3 = 100$ fs zu dem stabilen Fragment 5 ($T_{13} = 100$ fs, $T_{35} = 100$ fs).

haben die damit verbundenen Resultate einen beachtlichen Wert, da für bisher nicht meßbare ultraschnelle Prozesse auch eine recht grobe Angabe zur Charakterisierung der mit ihr zusammenhängenden dynamischen Prozesse von großem Interesse ist.

In Abb. 2.25 erkennt man nicht nur den berechneten Signalverlauf für einen primär angeregten Zustand (hier *Zerfallszeit* $T_1 = 100$ fs), sondern darüber hinaus auch diejenigen für ein stabiles, aus diesem Zustand innerhalb von $T_{14} = 100$ fs gebildetes Produkt (exponentieller Signalanstieg, bis ein Plateau erreicht ist), sowie diejenigen für einen *sekundär* in $T_{13} = 100$ fs besetzten Zwischenzustand, der seinerseits innerhalb seiner begrenzten Lebensdauer von $T_3 = 100$ fs (hier hätte man bei der Rechnung auch einen von T_1 abweichenden Wert wählen können) zu einem stabilen Produkt führt. Die unterschiedlichen Signalanstiege mit verschiedenen *Entstehungszeiten* von

stabilen Fragmenten des primären Anregungszustandes sind in Abb. 2.26 illustriert. Mit zunehmender Zeitkonstante beobachtet man hier eine signifikante Verschiebung der Signalanstiegsflanke, so daß man auch für Produktbildungszeiten, die kürzer als die Laserimpulsdauer sind, ein Kriterium zur Bestimmung der entsprechenden Zeitkonstanten besitzt. In dem Blochgleichungsmodell wird die zeitliche Impulsform durch

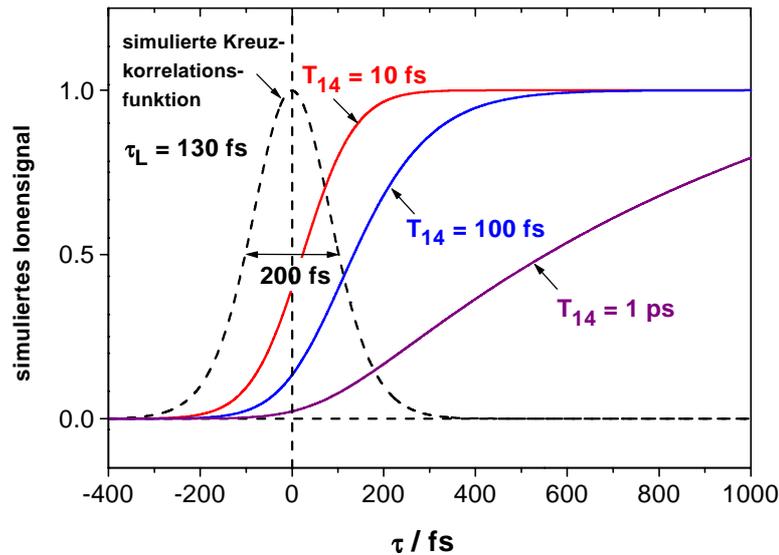


Abbildung 2.26: Simulierte Ionensignale von Reaktionsprodukten in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung von optischen Bloch-Gleichungen für verschiedene Entstehungsdauern T_{14} .

ein $\text{sech}^2(t)$ -Laserintensitätsprofil beschrieben, weil sich damit erfahrungsgemäß die besten Anpassungsergebnisse erzielen lassen. Da die Verwendung von Gaußschen Formen ebenfalls weitverbreitet ist, werden in Abb. 2.27 die Ergebnisse von Rechnungen für beide Fälle verglichen. Man stellt fest, daß selbst bei kürzesten molekularen Zeitkonstanten keine wesentlichen Unterschiede auftreten. Da die Entfaltungsfaktoren für die beiden Impulsverläufe nicht genau identisch sind, erhält man bei der Beschreibung mit Hilfe einer Gauß-Form eine etwas längere Impulsdauer⁵, was sich auf die hier entscheidende Verschiebung des Signalmaximums jedoch nicht auswirkt, wie in Abb. 2.27 klar zu erkennen ist. Ist die Laserfrequenz gegenüber der Resonanz des interessierenden Übergangs verstimmt, so muß man in den Bloch-Gleichungen den Verstimmungsparameter Δ berücksichtigen. Wie man aus Abb. 2.28 ersehen kann, hat

⁵Dies ist der Grund, weshalb Laserphysiker, die nach Rekorden für möglichst kurze Impulsdauern streben, am liebsten $\text{sech}^2(t)$ -Intensitätsprofile zur Entfaltung ihrer Autokorrelationskurven benutzen.

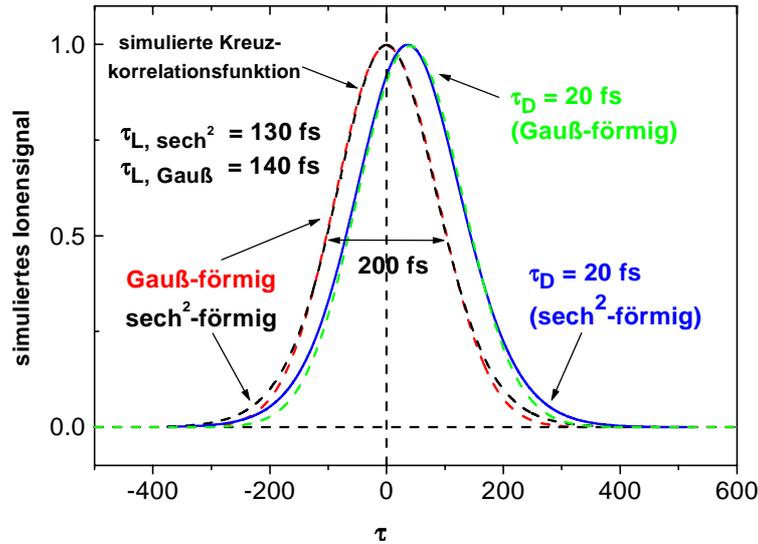


Abbildung 2.27: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Bloch-Gleichungen für zeitliche Gauß- und $\text{sech}^2(t)$ -Laserintensitätsprofile.

eine zunehmende Verstimmung zur Folge, daß der beobachtete Signalverlauf eine immer kürzere Lebensdauer vortäuscht. Dies ist darin begründet, daß der nichtresonante Signalanteil zunimmt. Ein völlig nichtresonantes Verhalten führt zu einer perfekten Kreuzkorrelationskurve, weil in diesem Fall eine kohärente Anregung überhaupt nicht stattfindet. Wie man Abb. 2.28 jedoch auch entnehmen kann, macht sich dies erst bei solch großen Verstimmungen bemerkbar (nm-Größenordnung bei einer Anregungswellenlänge von 200 nm), daß dieser Fall in den Experimenten dieser Arbeit in der Regel nicht auftritt. Zudem ist bei Molekülen und in noch stärkerem Maße bei Clustern aufgrund der oben bereits erwähnten zahlreichen Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade die Liniendichte so hoch, daß, sofern man energetisch im Bereich eines elektronischen Übergangs anregt, stets von einer resonanten Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Ist diese Liniendichte bei sehr großen Clustern allerdings so hoch, daß man von einem Quasikontinuum ausgehen muß, so sind zu Beginn des Anregungsprozesses innerhalb der quantenmechanischen Energie-Zeit-Unschärferelation deutlich mehr Zustände in Resonanz mit dem eingestrahlt Laserfeld, als zu einem etwas späteren Zeitpunkt. Dies bringt einen zusätzlichen Signalabfall mit sich, den man rein rechnerisch durch eine verkleinerte Phasenrelaxationszeit T_2 berücksichtigen kann. Die Signalabnahme ist zwar strenggenommen nicht durch eine Dephasierung begründet, aber

man erhält dennoch die gleiche Auswirkung auf die simulierte Signalkurve. Bei den in dieser Arbeit behandelten, verhältnismäßig kleinen Systemen ist eine solche Maßnahme allerdings in der Regel nicht nötig. Eine Erhöhung der Laserintensität führt, wie im

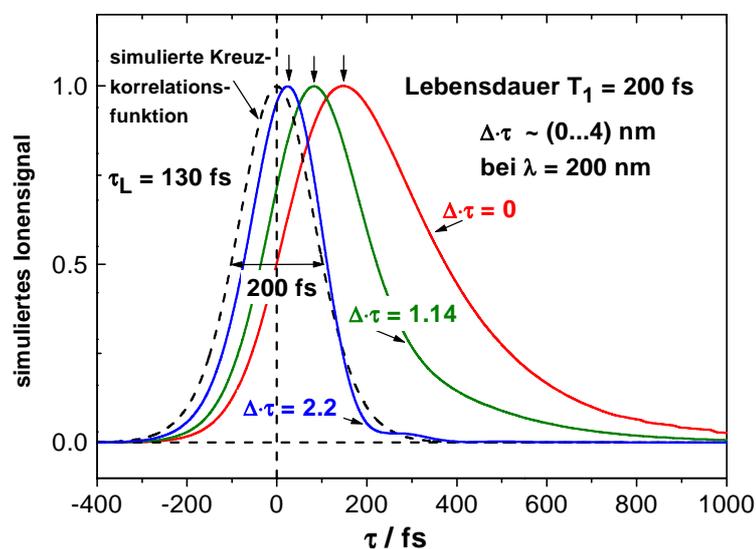


Abbildung 2.28: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Bloch-Gleichungen für verschiedene Frequenzverstimmungen Δ . Bei einer Anregungswellenlänge von 200 nm entspricht $\Delta \cdot \tau = 2.2$ einer Wellenlängenverstimmung von 4 nm.

voherigen Abschnitt dargelegt, zu einer Vergrößerung der *Rabi-Frequenz*, die ein Maß für die Stärke des angeregten Übergangs bildet. Abb. 2.29 ist zu entnehmen, daß eine drastische Zunahme der Rabi-Frequenz zu einem ähnlichen Resultat führt, wie man es bei zunehmender Verstimmung der Laserfrequenz erhält, d.h. zu einem Kurvenverlauf bei nichtresonanter Anregung. Anschaulich erschließt sich dieses Verhalten zumindest für einen 2π -Puls, wenn man sich vergegenwärtigt, daß in diesem Falle die angeregten Zustände der Moleküle oder Cluster durch stimulierte Emission innerhalb der Laserimpulsbreite wieder entvölkert werden. Die Signalkurve kann deshalb keine für eine bestimmte Lebensdauer des Anregungszustandes charakteristische Form aufweisen. In den hier präsentierten Experimenten sind die Laserintensitäten jedoch so gering, daß man von einer Sättigung der Übergänge weit genug entfernt ist, um einen Effekt, wie er in Abb. 2.29 demonstriert ist, mit Sicherheit ausschließen zu können. In Abb. 2.30 ist auch die Phasenrelaxationszeit T_2 bei konstanter Besetzungsrelaxationszeit T_1 variiert. Eine abnehmende transversale Relaxationszeit T_2 , die in die Blochgleichungen für die

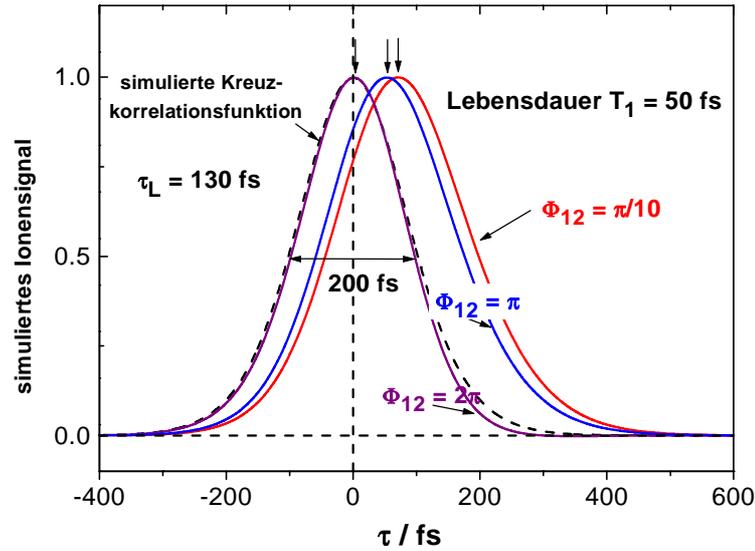


Abbildung 2.29: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Bloch-Gleichungen für verschiedene Rabi frequenzen.

Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix eingeht, hat ebenfalls eine Verschiebung des Signalmaximums zu kleineren Pump-Probe-Verzögerungszeiten sowie eine Abnahme der Signalasymmetrie zur Folge, allerdings in bescheidenerem Ausmaß als eine Reduktion der longitudinalen Relaxationszeit T_1 , wie Abb. 2.30 offenbart. Man braucht einen durch die T_2 -Zeit verursachten Effekt jedoch insbesondere deshalb nicht in den Simulationen für die hier vorzustellenden Experimente berücksichtigen und kann in folgedessen stets $T_2 = 2T_1$ setzen, weil in einem Molekularstrahl unter den in den Experimenten dieser Arbeit eingestellten Bedingungen außer der Depopulierung des angeregten Molekül- oder Clusterniveaus keine weiteren dephasierenden Prozesse wie elastische Stöße zu erwarten sind (Die mittlere freie Weglänge für die Teilchen ist größer als die Ausmaße der Apparatur). Insgesamt sind nun die Grundlagen gelegt, um die in dieser Arbeit erhaltenen zeitabhängigen Ionensignale innerhalb des Modells mit den Blochgleichungen anzupassen und die entsprechenden Zeitkonstanten zu ermitteln.

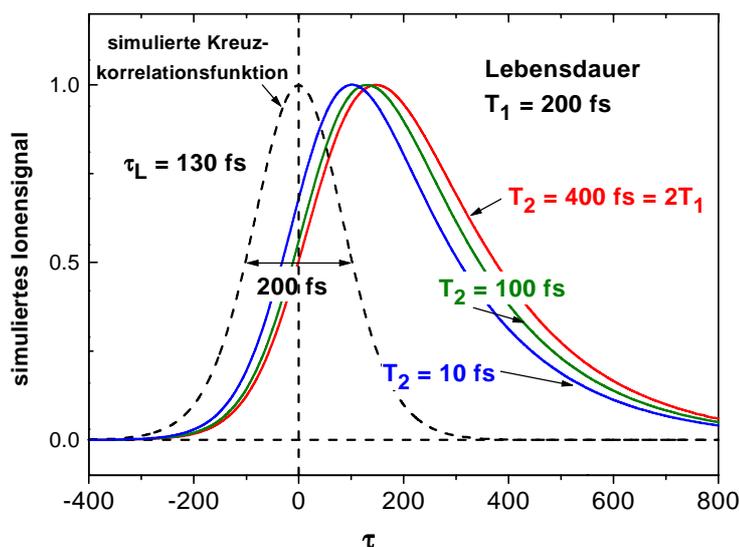


Abbildung 2.30: Simulierte Ionensignale in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ (Laserimpulsdauer $\tau_L = 130$ fs) unter Verwendung optischer Bloch-Gleichungen für verschiedene Phasenrelaxationszeiten T_2 .

2.4 Nichtadiabatische Kopplungsprozesse (interne Konversion)

Da *nichtadiabatischen Kopplungen* bei den in dieser Arbeit untersuchten molekulardynamischen Prozessen eine Schlüsselrolle zukommt, soll im folgenden eine kurze Übersicht über das ihrer mikroskopischen Beschreibung zugrundeliegende theoretische Konzept gegeben werden. Dabei wird insbesondere auf die Publikationen von G. Stock und W. Domcke [SD90, DS97] zurückgegriffen. Durch nichtadiabatische bzw. Nicht-Born-Oppenheimer-(BO)-Kopplungen verursachte (strahlungslose) Übergänge zwischen verschiedenen adiabatischen elektronischen Potentialenergieflächen (PES) sind im Zusammenhang mit der photoinduzierten Dynamik in polyatomaren Systemen eher die Regel als die Ausnahme und treten insbesondere dann auf, wenn sich die entsprechenden elektronischen Zustände 'sehr nahe' kommen. Dies ist vor allem bei größeren Molekülen mit ihrer Vielfalt eng benachbarter elektronischer Zustände häufig der Fall. Von besonderer Bedeutung sind hierbei sog. *konische Durchdringungen* oder *photochemische Trichter* (s. Abb. 2.31b), also Punkte bzw. begrenzte Bereiche von Hyperflächen im multidimensionalen Kernkonfigurationsraum, bei denen eine exakte Entartung adiabatischer