

Anhang A

A.1 Kohärente Licht-Materie-Wechselwirkung: optische Blochgleichungen

Für eine genaue Analyse gemessener Pump-Probe-Signale, bei denen die Lebensdauer der angeregten Zustände die Größenordnung der verwendeten Laserimpulse aufweist, was in dieser Arbeit die Regel ist, ist eine Simulation der ultraschnellen molekularen Dynamik unerlässlich. Hierbei spielen Kohärenzeffekte in den Molekülen und Clustern eine große Rolle, weshalb ihre Anregung im Rahmen optischer Blochgleichungen beschrieben wird, an die Ratengleichungen zur Erfassung der weiteren Dynamik angekoppelt werden. Aufgrund der nicht zu unterschätzenden Bedeutung der optischen Blochgleichungen bei fast allen Auswertungen der zeitabhängigen Ionensignale der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Systeme werden die Gleichungen im Dichtematrixformalismus im folgenden detailliert hergeleitet und ihre Bestandteile physikalisch interpretiert. Einführende Darstellungen zu diesem Thema findet der Leser in Büchern zu nichtlinearer optischer Spektroskopie, wie z.B. von S. Mukamel [Muk95], M. D. Levenson und S. S. Kano [Blu87], P. N. Butcher und D. Cotter [BC90] oder in den Werken von A. Yariv zur Quantenelektronik [Yar88] und von R. Loudon zur Quantentheorie des Lichtes [Lou83].

A.1.1 Dichtematrix

Die meisten in der Quantenmechanik betrachteten Systeme befinden sich in einem präzise definierten dynamischen Zustand und können deshalb durch einen Zustandsvektor charakterisiert werden. In vielen Fällen ist das betreffende System jedoch nur unvollständig bestimmt und es kann nur eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen eines speziellen Zustandes angegeben werden. Beispielsweise weiß man von einem Spin-1/2-Teilchen eines Atomstrahls bei einem Stern-Gerlach-Experiment *vor* einer Messung zunächst nicht, in welchem Spinzustand sich das Teilchen befindet, ebenso ist die Polarisation eines Photons in einem unpolarisierten Lichtstrahl zunächst unbekannt. Dieses unvollständige Wissen erfordert wie in der klassischen Physik die Bildung von Mittelwerten sowie die Angabe von Wahrscheinlichkeiten. Um solche statistischen Konzepte in die Quantenmechanik zu integrieren, führte John von Neumann 1927 die sog. *Dichtematrix* zur kompakten und einheitlichen Beschreibung vollständig oder unvollständig bestimmter quantenmechanischer Zustände ein. Eine allgemeine Einführung in die Dichtematrixtheorie mit diversen Anwendungen findet sich z.B. in ([Blu81], insbes. Kap. 1 und 2).

Betrachtet man ein Gemisch unabhängig präparierter Zustände $\{|\Psi_n\rangle\}$ mit den statistischen Gewichten p_n , d.h. mit den Wahrscheinlichkeiten p_n , daß sich das System im Zustand $|\Psi_n\rangle$ befindet, so läßt sich m.H. eines Projektionsoperator P auf die verschiedenen Zustände $\{|\Psi_n\rangle\}$

$$P(\Psi_n) = |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| = \Psi_n \int d\zeta \Psi_n^* \quad (\text{A.1})$$

der Erwartungswert einer Observablen des betrachteten Systems wie folgt ausdrücken:

$$\langle O \rangle = \sum_n p_n \langle \Psi_n | O | \Psi_n \rangle = \sum_n p_n \text{Sp}[P(\Psi_n)O]. \quad (\text{A.2})$$

Anschaulich bedeutet dies, daß man die Observable O mit P auf die Zustände $\{|\Psi_n\rangle\}$ projiziert, hiervon jeweils die Spur bildet und schließlich die von den verschiedenen Zuständen $\{|\Psi_n\rangle\}$ herrührenden Beiträge, jeweils mit ihrer Wahrscheinlichkeit p_n gewichtet, summiert. Den das System beschreibenden *Dichteoperator*, auch *statistischer Operator* genannt, definiert man durch

$$\rho = \sum_n p_n P(\Psi_n) = \sum_n p_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|, \quad (\text{A.3})$$

wobei sich die Summe über alle in dem Gemisch vorkommenden Zustände erstreckt. Somit erhält man den Erwartungswert jeder Observablen aus der Kenntnis des Dichteoperators durch Spurbildung:

$$\langle O \rangle = Sp[\rho O]. \quad (\text{A.4})$$

Da jede Information in bezug auf das Verhalten eines quantenmechanischen Systems durch Erwartungswerte geeigneter Observablen ausgedrückt werden kann, enthält der Dichteoperator die gesamte signifikante Information über das System. Um zu einer Matrixdarstellung von ρ zu gelangen, muß erst eine Menge $\{|\Phi_m\rangle\}$ von Basiszuständen gewählt werden, mit denen sich die Zustände $\{|\Psi_n\rangle\}$ des Systems wie folgt schreiben lassen:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_m |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m | \Psi_n \rangle = \sum_m c_m^{(n)} |\Phi_m\rangle \text{ bzw. } \langle \Psi_n | = \sum_m c_m^{(n)*} \langle \Phi_m |. \quad (\text{A.5})$$

Für den Dichteoperator folgt

$$\rho = \sum_{lmn} p_n c_l^{(n)} c_m^{(n)*} |\Phi_l\rangle \langle \Phi_m|. \quad (\text{A.6})$$

Bildet man nun die Matrixelemente zwischen $|\Phi_j\rangle$ und $\langle \Phi_i|$, wobei mit i und j alle Basiszustände erfaßt werden sollen, erhält man schließlich unter Ausnutzung der Orthonormalitätsrelationen für Basisvektoren die sog. *Dichtematrix* in der $\{|\Phi_m\rangle\}$ -Darstellung:

$$\langle \Phi_i | \rho | \Phi_j \rangle = \sum_n p_n c_i^{(n)} c_j^{(n)*}. \quad (\text{A.7})$$

Das Diagonalelement

$$\rho_{mm} = \sum_n p_n |c_m^{(n)}|^2 \quad (\text{A.8})$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, das System im Zustand $|\Phi_m\rangle$ vorzufinden, weshalb für die Spur von ρ gilt

$$Sp\rho = \sum_i \rho_{ii} = \sum_n p_n \sum_i |c_i^{(n)}|^2 = 1. \quad (\text{A.9})$$

Zur Illustration wird der Dichteoperator in der Energiebasis (die Energien E_n sind die Eigenwerte des Hamilton-Operators H_0) für ein System im thermischen Gleichgewicht (Boltzmann-Verteilung) angegeben:

$$\rho = \frac{1}{Sp(e^{-H_0/kT})} \sum_n e^{-E_n/kT} P(\Psi_n)$$

A.1.2 Zeitentwicklung der Dichtematrix

Da in dieser Arbeit in erster Linie dynamische Vorgänge von Interesse sind, müssen zu deren Beschreibung Bewegungsgleichungen für die Dichtematrixelemente aufgestellt werden. Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems wird durch die *zeitabhängige Schrödingergleichung* beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle. \quad (\text{A.10})$$

Hierbei kann der Hamiltonoperator $H(t)$ explizit von der Zeit abhängen, beispielsweise, wenn er einen von einem externen, zeitlich veränderlichen Feld herrührenden Term $V(t)$ enthält. Dies ist bei der Anregung von Materie durch ultrakurze Laserimpulse in einem entsprechenden Zeitfenster sicher der Fall. Die Transformation des anfänglichen Zustandes $|\Psi(0)\rangle$ in $|\Psi(t)\rangle$ zu einem späteren Zeitpunkt kann man durch Anwendung des unitären Zeitentwicklungsoperators $U(t)$ erfassen,

$$|\Psi(t)\rangle = U(t) |\Psi(0)\rangle, \quad (\text{A.11})$$

welcher für den Fall eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators die einfache Form

$$U(t) = e^{-(i/\hbar)Ht} \quad (\text{A.12})$$

annimmt. Man kann dies zeigen, indem man die Exponentialfunktion formal in einer Potenzreihe entwickelt und in die Schrödingergleichung (A.10) einsetzt. Überträgt man nun dieses Konzept der Zeitentwicklung auf den Dichteoperator (Gl. A.3),

$$\rho(t) = \sum_n p_n |\Psi_n(t)\rangle \langle \Psi_n(t)| = \sum_n p_n U(t) |\Psi_n(0)\rangle \langle \Psi_n(0)| U(t)^\dagger = U(t) \rho(0) U(t)^\dagger, \quad (\text{A.13})$$

und differenziert man den letzten Ausdruck (A.13) nach der Zeit, so ergibt sich

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial U(t)}{\partial t} \rho(0) U(t)^\dagger + i\hbar U(t) \rho(0) \frac{\partial U(t)^\dagger}{\partial t} \\ &= H(t) U(t) \rho(0) U(t)^\dagger - U(t) \rho(0) U(t)^\dagger H(t) \end{aligned}$$

und schließlich

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = H(t) \rho(t) - \rho(t) H(t) = [H(t), \rho(t)]. \quad (\text{A.14})$$

Diese Differentialgleichung ist die Heisenberg-Bewegungsgleichung für den Dichteoperator und wird *Liouville-Gleichung* genannt, da sie dieselbe Form wie die Bewegungsgleichung für die Phasenraumwahrscheinlichkeitsverteilung der klassischen Mechanik aufweist.

A.1.3 Anwendung auf atomare Zweiniveausysteme

A.1.3.1 Dichtematrix und Quantenschwebungen

Ein isoliertes, ungestörtes Atom mit zwei Energieniveaus (Eigenzuständen) kann man durch die *stationäre Schrödingergleichung*

$$H_0 u_n(\vec{x}) = E_n u_n(\vec{x}) \quad (\text{A.15})$$

und die *zeitabhängige Schrödingergleichung*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = H \Psi(\vec{x}, t) \quad (\text{A.16})$$

beschreiben. Letztere wird durch den *kohärenten Superpositionszustand*

$$\Psi(\vec{x}, t) = c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} u_1(\vec{x}) + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} u_2(\vec{x}) \quad (\text{A.17})$$

in der Energiebasis $\{u_1(\vec{x}), u_2(\vec{x})\}$ gelöst. Für ein Ensemble von untereinander nicht wechselwirkenden, identischen Atomen in einem äußeren \vec{E} -Feld geht man aufgrund der unvollständigen Information über die Einzelatome zweckmäßigerweise zur Dichtematrix $\rho_{nm} = \langle n | \rho | m \rangle = \int d\zeta u_n^* \rho u_m$ in der Energiebasis über:

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \sum_{\Psi} p_{\Psi} \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* e^{i\Omega_{21} t} \\ c_1^* c_2 e^{-i\Omega_{21} t} & |c_2|^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

wobei $\Omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$. Wie in Gl. A.9 gezeigt, gilt $\text{Sp}(\rho) = 1$. Die *Diagonalelemente* geben jeweils die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom in dem ersten oder dem zweiten Energieeigenzustand vorzufinden, während die *Nichtdiagonalelemente* ein Maß für die dem Superpositionszustand intrinsische *Kohärenz* sind. Letztere Deutung wird klar, wenn unten die makroskopische Polarisation eingeführt wird. Zur Veranschaulichung soll jedoch bereits jetzt ein weiteres Beispiel dienen, welches auch bei der in Kap. 3.2 dargestellten Photodissoziationsdynamik von CS_2 eine wichtige Rolle spielt.

Es gelte die Voraussetzung, daß aus einem atomaren Grundzustand $|0\rangle$ die beiden benachbarten Anregungszustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ simultan mit einem Lichtimpuls angeregt werden, dessen Impulsdauer so kurz ist, daß die Anregung zum einen als 'instantan' gegenüber der mittleren Lebensdauer des angeregten Atoms gelten kann, und daß zum anderen die mit der Impulsdauer über die Unbestimmtheitsrelation $\Delta\omega \sim 1/\Delta t$ korrelierte Bandbreite des Lichtimpulses so groß ist, daß die Energieunschärfe $\hbar\Delta\omega$ die

Energiedifferenz $E_2 - E_1$ zwischen den angeregten Zuständen übersteigt (s. Abb. A.1 links). Die Energie des angeregten Atoms ist deshalb nicht scharf definiert und man kann seinen Zustand unmittelbar nach der Absorption als lineare Superposition der beiden einzelnen Anregungszustände darstellen:

$$|\Psi(t=0)\rangle = c_1 |\Phi_1(0)\rangle + c_2 |\Phi_2(0)\rangle .$$

Die Eigenzustände $|\Phi_i(0)\rangle$ definierter Energie unterliegen nach Gleichung A.11 und A.12 folgendem Zeitverhalten:

$$|\Phi_i(t)\rangle = \exp[-(i/\hbar)E_i t] |\Phi_i(0)\rangle .$$

Schreibt man den angeregten Atomen phänomenologisch einen exponentiellen Zerfall mit den Zeitkonstanten γ_1 und γ_2 zu (s. Abb. A.1 Mitte), kann man dies durch einen weiteren Exponentialfaktor $\exp[-(\gamma_i/2)t]$ für jeden der Eigenzustände erfassen. Für die Intensität des von den Atomen emittierten Lichtes gilt

$$I(t) \sim |\langle \Phi_0 | \vec{\varepsilon} e \vec{r} | \Psi(t) \rangle|^2 = |c_1 \langle \Phi_0 | \vec{\varepsilon} e \vec{r} | \Phi_1(t) \rangle + c_2 \langle \Phi_0 | \vec{\varepsilon} e \vec{r} | \Phi_2(t) \rangle|^2$$

mit dem Polarisationsvektor $\vec{\varepsilon}$ des emittierten Photons und dem Dipoloperator $e \vec{r}$. Mit den Abkürzungen A_i für $\langle \Phi_0 | \vec{\varepsilon} e \vec{r} | \Phi_i(0) \rangle$ und γ für $(1/2)(\gamma_1 + \gamma_2)$ erhält man schließlich

$$\begin{aligned} I(t) \sim & |c_1 A_1|^2 \exp[-\gamma t] + |c_2 A_2|^2 \exp[-\gamma t] \\ & + c_1 c_2^* A_1 A_2^* \exp[-(i/\hbar)(E_1 - E_2)t - \gamma t] \\ & + c_1^* c_2 A_1^* A_2 \exp[+(i/\hbar)(E_1 - E_2)t - \gamma t]. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Die Intensität ist mit der Frequenz $\Omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$ moduliert (s. Abb. A.1 rechts). Die Oszillationen um die exponentielle Zerfallskurve sind sog. *Quantenschwebungen* oder '*quantum beats*'. Die kohärente Anregung der beiden Atomzustände ermöglicht den kohärenten Superpositionszustand von Gl. A.17, welcher nach Bildung des Betragsquadrats zu den beiden Interferenztermen führt. Vergleicht man diese mit den Nichtdiagonalelementen aus Gl. A.18, so kann man aus der Proportionalität schließen, daß die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix die Kohärenz des Systems beschreiben, da ihre Zeitentwicklung mit den Quantenbeats verknüpft ist.

Man erkennt dies auch daran, daß die Nichtdiagonalelemente verschwinden, falls ein *vollständig inkohärentes* Ensemble vorliegt: Erhöht man die Dichte des atomaren

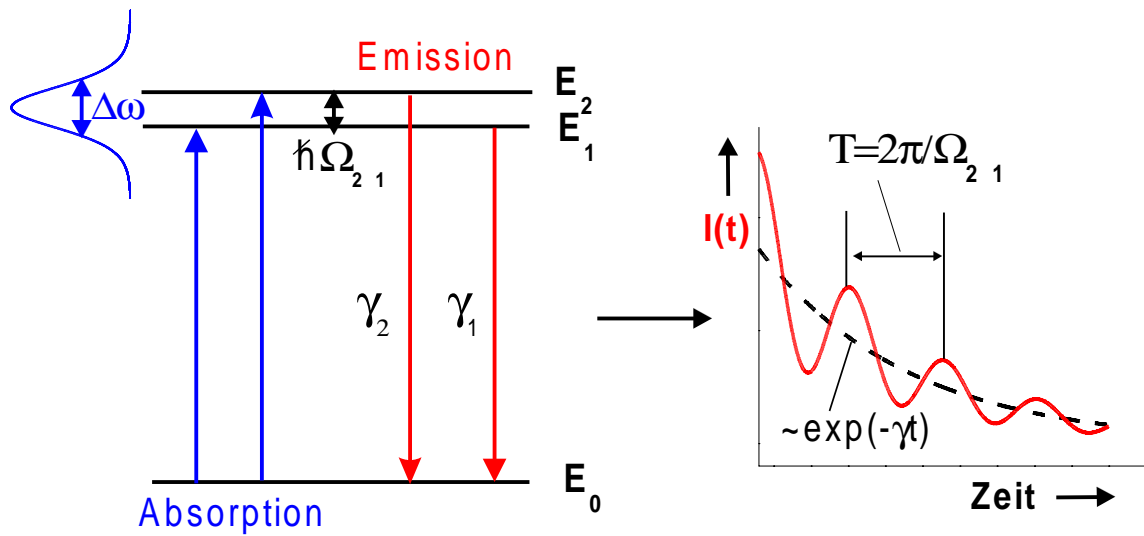


Abbildung A.1: Quantenschwebungen als Ausdruck der kohärenten Anregung (links) zweier benachbarter Niveaus E_1 und E_2 durch einen spektral breiten ($\Delta\omega$) Laserimpuls. Das durch die endlichen Lebensdauern gedämpfte Fluoreszenzsignal (rechts) ist mit der Frequenz Ω_{21} moduliert, die dem Energieabstand $\hbar\Omega_{21}$ der beiden Niveaus entspricht.

Gases derart, daß es zu häufigen elastischen Stößen zwischen den Atomen kommt, bleiben zwar $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ konstant, aber der Phasenwinkel $\varphi = \arg(c_1) - \arg(c_2)$ ist dann zufällig zwischen 0 und 2π verteilt, was im Dichteoperator zu einem weiteren Phasenfaktor führt:

$$\sum_{\Psi} p_{\Psi} e^{i\varphi} \dots$$

Berücksichtigt man noch bei dem angesichts der gleichmäßigen Verteilung der Phasenwinkel in dem inkohärenten Ensemble notwendigen Übergang zu einem Integral die Beziehung

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi} = 0,$$

so folgt schließlich

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & 0 \\ 0 & |c_2|^2 \end{pmatrix}. \tag{A.20}$$

A.1.3.2 Bewegungsgleichungen

Der Hamilton-Operator für ein Atom in einem äußeren elektrischen Feld \vec{E} setzt sich aus drei Anteilen zusammen,

$$H = H_0 + H_I(t) + H_R, \quad (\text{A.21})$$

wobei die drei Beiträge dem ungestörten, dem Wechselwirkungs- sowie dem Relaxationsteil entsprechen. In der Energiebasis weisen die beiden ersten folgende Matrixgestalt auf:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad H_I(t) = \begin{pmatrix} \delta E_1 & -e \vec{r}_{12} \cdot \vec{E}(t) \\ -e \vec{r}_{21} \cdot \vec{E}(t) & \delta E_2 \end{pmatrix}.$$

H_0 ist in der Energiebasis diagonal, $H_I(t)$ erfaßt die Kopplung der beiden Energieiveaus durch einen elektrischen Dipolübergang im optischen Feld, wobei die optische Stark-Verschiebung δE_i bei nicht zu hohen Feldstärken zu vernachlässigen ist. Einsetzen in die Bewegungsgleichungen A.14 liefert:

$$i\hbar \frac{d\rho_{11}}{dt} = -e(\rho_{21} \vec{r}_{12} - \rho_{12} \vec{r}_{21}) \cdot \vec{E}(t) + [H_R, \rho]_{11} \quad (\text{A.22})$$

$$i\hbar \frac{d\rho_{22}}{dt} = e(\rho_{21} \vec{r}_{12} - \rho_{12} \vec{r}_{21}) \cdot \vec{E}(t) + [H_R, \rho]_{22} \quad (\text{A.23})$$

$$i\hbar \frac{d\rho_{12}}{dt} = -\rho_{12} (E_2 - E_1 + \delta E_2 - \delta E_1) - (\rho_{22} - \rho_{11}) e \vec{r}_{12} \cdot \vec{E}(t) + [H_R, \rho]_{12} \quad (\text{A.24})$$

$$(\rho_{21} = \rho_{12}^*)$$

Folgende Annahmen und Vereinfachungen werden getroffen:

- Das äußere elektrische Feld sei als einfallende quasi-monochromatische Welle der Frequenz ω linear polarisiert, $E(t)$ sowie $e \vec{r}_{12}$ reell und positiv

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} [\vec{\varepsilon} E(t) e^{-i\omega t} + \vec{\varepsilon} E^*(t) e^{i\omega t}]. \quad (\text{A.25})$$

- Man setzt

$$\beta(t) = e \vec{r}_{12} \cdot \vec{\varepsilon} E(t) / \hbar \quad \text{Rabi - Frequenz} \quad (\text{A.26})$$

$$\hbar \Omega_{21} = E_2 - E_1 \quad \text{Übergangsenergie} \quad (\text{A.27})$$

$$\Delta = \Omega_{21} - \omega \quad \text{optische Frequenzverstimmung.} \quad (\text{A.28})$$

- 'Rotating-wave'-Näherung nach Einsetzen der Dichtematrixelemente (Gl. A.18) in die Gleichungen A.22, A.23 und A.24:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{11}}{dt} &= \frac{d}{dt}(c_1 c_1^*) = \frac{1}{2} i \{ c_1^* c_2 [e^{-i\Delta \cdot t} + e^{-i(\Omega_{21} + \omega)t}] - c_1 c_2^* [e^{i\Delta \cdot t} + e^{i(\Omega_{21} + \omega)t}] \} \beta(t) \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} [H_R, \rho]_{11}. \end{aligned}$$

Nahe einer Resonanz ist $\Omega_{21} + \omega \gg \Delta \iff 1/(\Omega_{21} + \omega) \ll 1/\Delta$. Diese Brüche erscheinen nach der zeitlichen Integration vor den Termen, weshalb mit $\Omega_{21} + \omega$ schnell oszillierende Anteile vernachlässigbar sind.

- Mit der Vereinbarung $\tilde{\rho}_{21}^* = \tilde{\rho}_{12} \equiv \rho_{12} e^{-i\omega t} = c_1 c_2^* e^{i\Delta \cdot t}$ ergibt sich insgesamt

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = \frac{1}{2} i (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \beta(t) + \frac{1}{i\hbar} [H_R, \rho]_{11} \quad (\text{A.29})$$

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{1}{2} i (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \beta(t) + \frac{1}{i\hbar} [H_R, \rho]_{22} \quad (\text{A.30})$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} = i\tilde{\rho}_{12} \cdot \Delta + \frac{1}{2} i (\rho_{22} - \rho_{11}) \beta(t) + \frac{1}{i\hbar} [H_R, \tilde{\rho}]_{12}. \quad (\text{A.31})$$

A.1.4 Relaxation und optische Bloch-Gleichungen

Die Relaxation des angeregten atomaren Zustandes wird durch Einführen zweier phänomenologischer Relaxationszeiten beschrieben. Die *Besetzungsrelaxationszeit* T_1 hängt vom Energietransfer des atomaren Ensembles in seine Umgebung ab, beispielsweise durch inelastische Stöße oder Strahlungsrelaxation, und bestimmt deshalb die Lebensdauer bzw. die Zeitabhängigkeit der Besetzung der Niveaus, also die Diagonalelemente der Dichtematrix. Die *Phasenrelaxationszeit* T_2 gibt die Lebensdauer des kohärenten

Superpositionszustandes Ψ an bzw. sie ist ein Maß für die Kohärenz des Ensembles (s. unten) und geht aus diesem Grund in die Gleichungen für die Nichtdiagonalelemente ein. Eine Besetzungsänderung zieht immer auch einen Verlust an Kohärenz nach sich. Allerdings können zusätzliche inkohärente Wechselwirkungsprozesse auftreten, weshalb stets $T_1 \geq T_2$ gilt. Beispielsweise ändern elastische Stöße im Gas oder elastische Phononstreuung im Festkörper die Phase der Zweiniveaudipolschwingungen, nicht jedoch die Besetzung. Auch eine inhomogene Linienverbreiterung vermindert die Kohärenz, ohne sich auf die Besetzung auszuwirken. Inelastische Stöße zwischen den Atomen des Ensembles führen zwar zu einem Energieübertrag und zu einer Phasenänderung. Damit der Abregung eines Ensemblemitgliedes jedoch zugleich die Anregung eines anderen verbunden ist, also kein Energietransfer in die Umgebung stattfindet, ändert sich die Besetzung im Ensemble effektiv nicht. Es tritt aber eine zusätzliche Dephasierung auf. Insgesamt kann man für die Kommutatoren, welche den Relaxationshamiltonian enthalten, setzen:

$$[H_R, \rho]_{22} = -i\hbar \frac{\rho_{22}}{T_1} \quad (\text{A.32})$$

$$[H_R, \rho]_{11} = i\hbar \frac{\rho_{22}}{T_1} \text{ bzw. } [H_R, \rho]_{11} = i\hbar \frac{\rho_{22}}{T'_1} \quad (\text{A.33})$$

$$[H_R, \tilde{\rho}]_{12} = -i\hbar \frac{\tilde{\rho}_{12}}{T_2} \quad (\text{A.34})$$

Falls in Gl. A.33 T_1 durch T'_1 ersetzt wird mit $T'_1 \geq T_1$, so wird das Modell dahingehend erweitert, daß noch weitere Eigenzustände beteiligt sein können. Ein Übergang muß von $|\Phi_2\rangle$ nicht automatisch zu $|\Phi_1\rangle$ führen bzw. $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$ muß nicht gelten. Wenn das Modell näherungsweise auf Zustände in Molekülen übertragen wird, so daß z.B. auch eine Fragmentation von $|\Phi_2\rangle$ erfolgen kann, dann wird die Besetzung von $|\Phi_1\rangle$ ebenfalls nicht erhöht. In einem Molekularstrahl ist bei adiabatischer Expansion i.a. die Näherung $T'_1 = \infty$, $T_2 = 2T_1$ gut erfüllt. Nun können die *optischen Bloch-Gleichungen* in der hier maßgeblichen Form angegeben werden:

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = \frac{1}{2}i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12})\beta(t) + \frac{\rho_{22}}{T'_1} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{1}{2}i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12})\beta(t) - \frac{\rho_{22}}{T_1} \quad (\text{A.36})$$

$$\frac{d\tilde{\rho}_{12}}{dt} = \frac{1}{2}i(\rho_{22} - \rho_{11})\beta(t) + \tilde{\rho}_{12} \left(i\Delta - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{A.37})$$

A.1.5 Interpretation der Dichtematrixelemente

A.1.5.1 Deutung als Komponenten der Polarisation

Man gelangt zu einer Interpretation der Dichtematrixelemente durch Einführen neuer Variabler,

$$u \equiv \tilde{\rho}_{21} + \tilde{\rho}_{12}, \quad v \equiv i(\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}), \quad w \equiv \rho_{22} - \rho_{11},$$

wobei $w = w_0$ gilt, falls kein optisches Feld vorliegt. Einsetzen in die optischen Blochgleichungen A.35-A.37 liefert:

$$\frac{du}{dt} = -\Delta \cdot v - \frac{u}{T_2} \quad (\text{A.38})$$

$$\frac{dv}{dt} = \Delta \cdot u + \beta(t) \cdot w - \frac{v}{T_2} \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{dw}{dt} = -\beta(t) \cdot v - \frac{(w - w_0)}{T_1} \quad (\text{A.40})$$

Die *makroskopische elektrische Polarisation* des Ensembles ergibt sich als Dichte des Erwartungswerts der atomaren Dipolmomente,

$$\vec{P}(t) = N \langle e \vec{r} \rangle = N Sp(\rho e \vec{r}) = Ne (\rho_{12} \vec{r}_{21} + \rho_{21} \vec{r}_{12}),$$

ausgedrückt durch die neuen Variablen:

$$\vec{P}(t) = \frac{Ne}{2} [(u - iv) \vec{r}_{12} e^{-i\omega t} + (u + iv) \vec{r}_{21} e^{i\omega t}] \quad \text{bzw.} \quad (\text{A.41})$$

$$P(t) = Ne \vec{r}_{12} \cdot \vec{\varepsilon} (u - iv). \quad (\text{A.42})$$

Physikalisch kann man u, v und w deshalb folgendermaßen interpretieren:

- u und v sind die Komponenten der Ensemble-gemittelten mikroskopischen *Polarisation* in Einheiten des Zweiniveau-Übergangsmomentes $e \vec{r}_{12} \cdot \vec{\varepsilon}$ (in Phase mit dem \vec{E} -Feld) und somit ein Maß für die Kohärenz zwischen den beiden atomaren Zuständen bzw. des Ensembles. Die Relaxation von u und v mit der Zeitkonstanten T_2 entspricht dem Verlust an Kohärenz aufgrund verschiedener Dephasierungsprozesse. Für vollständige Inkohärenz schließlich ist $u = v = 0$ und die makroskopische Polarisation verschwindet, d.h. die atomaren Dipole stehen in völlig regelloser Phasenbeziehung zueinander.

- v koppelt an $\beta(t)$ bzw. an $\vec{E}(t)$ und ist deshalb die Absorptionskomponente der Polarisation, während u die dispersive Komponente darstellt.
- w ist die Differenz zwischen den Besetzungen der beiden Niveaus, also die *Besetzungsinversion*.

A.1.5.2 Blochgleichungen und Vektormodell für Spin-1/2-Systeme

Zwischen einem Zweiniveaumatom und einem Spin-1/2-System (in einem statischen Magnetfeld \vec{H}_0 in Richtung der z -Achse) besteht eine enge Analogie, die auf eine 'geometrische' Interpretation elektrischer Dipolübergänge in Zweiniveausystemen führt. Diese lehnt sich an die Beschreibung magnetischer Resonanzphänomene an ([Blu81], insbes. Kap. 7.4-7.6). Der 'spin-up'-Zustand $|1\rangle$ (die Projektion des magnetischen Dipolmomentes auf den Vektor des äußeren Magnetfeldes weist dabei in Feldrichtung) entspricht dabei dem atomaren Grundzustand und der 'spin-down'-Zustand $|2\rangle$ dem angeregten Niveau. Die zugehörige Energiedifferenz ist hierbei

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 2\mu \left| \vec{H}_0 \right| = \hbar\omega_L.$$

Strahlt man nun ein transversales Magnetfeld $\vec{H}_1(t)$ ein, welches mit der *Larmorfrequenz* ω_L als Kreisfrequenz oszilliert, so werden bei Mikrowellen Elektronen (oder bei Radiowellen Kerne) von Niveau $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ angeregt und man erhält als Wechselwirkungsoperator:

$$H(t) = -\vec{\mu} \cdot \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) \right) \quad (\text{A.43})$$

Die *makroskopische magnetische Polarisation* des Ensembles ist gegeben durch

$$M_i = N\gamma\hbar \langle \sigma_i \rangle / 2, \quad (i = x, y, z) \quad (\text{A.44})$$

wobei σ_i die entsprechende Pauli-Matrix ist, N die Anzahldichte der Atome pro Volumeneinheit sowie γ das gyromagnetische Verhältnis. Explizit sind

$$M_x = \frac{1}{2}N\gamma\hbar(\rho_{12} + \rho_{21}), \quad M_y = \frac{1}{2}N\gamma\hbar i(\rho_{12} - \rho_{21}), \quad M_z = \frac{1}{2}N\gamma\hbar(\rho_{11} - \rho_{22}). \quad (\text{A.45})$$

Die *Bloch-Gleichungen*, die 1946 von Bloch [Blo46] im Zusammenhang mit magnetischen Resonanzphänomenen für N-Niveaumatome aufgestellt wurden (lange vor ihrer Anwendung auf optische Übergänge), lauten:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) \right) \right]_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (\text{A.46})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \left(\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t) \right) \right]_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (\text{A.47})$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma \left[\vec{M} \times \vec{H}_1(t) \right]_z + \frac{M_z^{(0)} - M_z}{T_1} \quad (\text{A.48})$$

Wird das Feld $\vec{H}_1(t)$ zu einem bestimmten Zeitpunkt abgeschaltet, vereinfachen sich die Bloch-Gleichungen zu

$$\frac{dM_x}{dt} = \omega_L M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (\text{A.49})$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\omega_L M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (\text{A.50})$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z^{(0)} - M_z}{T_1} \quad (\text{A.51})$$

mit $\omega_L = \gamma \left| \vec{H}_0 \right|$. Ohne jeglichen Relaxationsprozeß würde \vec{M} frei um das statische Feld \vec{H}_0 mit der Larmorfrequenz ω_L präzedieren, d.h. M_z bliebe konstant, während M_x und M_y mit unverminderter Größe mit ω_L um die z-Achse in der x-y-Ebene rotierten. Aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungen der Spins mit ihrer Umgebung relaxiert das Spinsystem jedoch mit den Zeitkonstanten T_1 für M_z und T_2 für M_x und M_y in das thermische Gleichgewicht. Da M_x und M_y senkrecht zu \vec{H}_0 sind, M_z jedoch parallel, werden T_1 die *longitudinale Relaxationszeit* und T_2 die *transversale Relaxationszeit* genannt. Aufgrund der durch \vec{H}_0 dem System aufgeprägten Axialsymmetrie verschwinden M_x und M_y nach der Relaxation im thermischen Gleichgewicht, M_z hingegen strebt gegen den Gleichgewichtswert $M_z^{(0)}$, der für das Auftreten der beiden Energieniveaus verantwortlich ist. Die physikalische Natur von T_1 und T_2 läßt sich auch in diesem Falle anhand der zugrundeliegenden Relaxationsmechanismen verstehen. Die *Spin-Gitter-Wechselwirkung* beinhaltet alle Prozesse, in denen Energie zwischen dem Spinsystem und seiner Umgebung ausgetauscht wird, was zu einer Veränderung der Besetzung der beiden Spinniveaus führt, also M_z ändert. T_1 ist deshalb ein Maß für die Zeit, die zur Erreichung eines Energiegleichgewichts mit der Umgebung durch Energietransfer nötig ist. Demgegenüber ändern *Spin-Spin-Wechselwirkungen* die Gesamtenergie des Spinsystems und somit M_z nicht und tragen deshalb zur longitudinalen Relaxation nicht bei. Allerdings zerstören sie die Kohärenz zwischen den Spinzuständen und

reduzieren damit die Nichtdiagonalelemente der Spindichtematrix bzw. die transversalen Komponenten M_x und M_y der makroskopischen Polarisation. Da jeder Prozeß, der zu T_1 beiträgt, auch die Kohärenz zerstört, ist $T_1 \geq T_2$. T_2 ist ein Maß für die Zeit, nach der die Kohärenz im Spinsystem verloren gegangen ist und die einzelnen Spins nur noch in völlig zufälliger Beziehung zueinander stehen. Magnetische Resonanztechniken wie die Messung von Spinechos erlauben die Messung der Relaxationszeiten und somit Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Relaxationsmechanismen.

A.1.5.3 Geometrische Deutung der optischen Blochgleichungen im Rahmen des Vektormodells

Faßt man u , v und w nach R. P. Feynman [FVH56] zu einem 'Pseudospinvektor' \vec{v} zusammen und führt man noch den Vektor \vec{w} ein mit den Komponenten

$$\omega_1 \equiv -\beta(t), \quad \omega_2 \equiv 0, \quad \omega_3 \equiv \Omega_{21}, \quad (\text{A.52})$$

so lassen sich die optischen Blochgleichungen in Form eines 'Vektormodells' schreiben:

$$\frac{du}{dt} = [\vec{w} \times \vec{v}]_1 - \frac{u}{T_2} \quad (\text{A.53})$$

$$\frac{dv}{dt} = [\vec{w} \times \vec{v}]_2 - \frac{v}{T_2} \quad (\text{A.54})$$

$$\frac{dw}{dt} = [\vec{w} \times \vec{v}]_3 - \frac{(w - w_0)}{T_1}. \quad (\text{A.55})$$

Ohne die Relaxationsterme können die Gleichungen A.53-A.55 als Präzession des 'Vektors' \vec{v} um den 'Vektor' \vec{w} aufgefaßt werden, während den Relaxationstermen, wie oben bereits ausgeführt, eine ähnliche Bedeutung wie bei den magnetischen Resonanzphänomenen zukommt. Die hier gegebene geometrische Interpretation kann genutzt werden, um beispielsweise Photonenechos zu erklären, indem die Präzession des Vektors \vec{v} zwischen den eingestrahlten Impulsen berücksichtigt wird.

Literaturverzeichnis

- [AB98] M. F. Arendt and L. J. Butler. *J. Chem. Phys.*, **109**, 7835, (1998).
- [ACL82] V. Aquilanti, S. Cavalli, and A. Lagana. *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 179, (1982).
- [ADL88] M. N. R. Ashfold, R. N. Dixon, N. Little, R. J. Stickl, and C. M. Western. *J. Chem. Phys.*, **89**, 1754, (1988).
- [AF74] M. R. Arshadi and J. H. Futrell. *J. Phys. Chem.*, **78**, 1482, (1974).
- [AGB97] P. Ayotte, J. Gamache, A. D. Bass, I. I. Fabrikant, and L. Sanche. *J. Chem. Phys.*, **106**, 749, (1997).
- [AGD86] A. C. Allison, S. L. Guberman, and A. Dalgarno. *J. Geophys. Res.*, **91**, 10193, (1986).
- [AJR97] M. Arif, Ch. Jungen, and A. L. Roche. *J. Chem. Phys.*, **106**, 4102, (1997).
- [Alb78] D. L. Albritton. *At. Data Nucl. Data Tables*, **22**, 1, (1978).
- [AMS96] N. B. Amor, D. Maynau, and F. Spiegelmann. *J. Chem. Phys.*, **104**, 4049, (1996).
- [APL97] A. Aguado, M. Paniagua, M. Lara, and O. Roncero. *J. Chem. Phys.*, **107**, 10085, (1997).
- [Arr89] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226, (1889).
- [BB69] R. J. Beuhler and R. B. Bernstein. *J. Chem. Phys.*, **51**, 5305, (1969).
- [BBP81] F. E. Bartoszek, B. A. Blackwell, J. C. Polanyi, and J. J. Sloan. *J. Chem. Phys.*, **74**, 3400, (1981).

- [BBP96] J. S. Baskin, L. Banares, S. Pedersen, and A. H. Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 11920, (1996).
- [BC85] M. Badoui and J. P. Champion. *J. Mol. Spectr.*, **109**, 402, (1985).
- [BC90] P. N. Butcher and D. Cotter. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, Cambridge, (1990).
- [BCH98] K. Bergmann, R. T. Carter, G. E. Hall, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **109**, 474, (1998).
- [BCP91a] R. J. Barclay, B. A. Collings, J. C. Polanyi, and H. J. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2160, (1991).
- [BCP91b] R. J. Barclay, B. A. Collings, J. C. Polanyi, and H. J. Wang. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2095, (1991).
- [BDD80] J. E. Butler, W. S. Drozdowski, and J. R. McDonald. *Chem. Phys.*, **50**, 413, (1980).
- [BDH87] U. Brühlmann, M. Dubs, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **86**, 1249, (1987).
- [BDJ87] W. H. Breckenridge, M. C. Duval, C. Jouvét, and B. Soep. *Structure and Dynamics of Weakly Bound Molecular Complexes*, page 213. Reidel, Amsterdam, (1987).
- [Ber80] R. Bersohn. *IEEE J. Quant. Electr.*, -16, 1208, (1980).
- [BFH93] G. Baum, P. Felder, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1999, (1993).
- [BH88] U. Brühlmann and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 199, (1988).
- [BHL97a] R. A. Brownsword, H. Hillenkamp, T. Laurent, R. K. Vatsa, H. R. Volpp, and J. Wolfrum. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 258, (1997).
- [BHL97b] R. A. Brownsword, H. Hillenkamp, T. Laurent, R. K. Vatsa, H. R. Volpp, and J. Wolfrum. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 995, (1997).
- [BHS99] P. Brockhaus, I. V. Hertel, and C. P. Schulz. *J. Chem. Phys.*, **110**, 393, (1999).

- [BJ68] M Bixon and J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, **48**, 715, (1968).
- [BJS86] W. H. Breckenridge, C. Jouvét, and B. Soep. *J. Chem. Phys.*, **184**, 1443, (1986).
- [Blo46] F. Bloch. *Phys. Rev.*, **70**, 460, (1946).
- [Blu81] K. Blum. *Density matrix theory and applications*. Physics of atoms and molecules. Plenum Press, New York, (1981).
- [Blu87] K. Blum. *Introduction to nonlinear laser spectroscopy*. Quantum electronics-principles and applications. Academic Press, New York, (1987).
- [BM98] M. Ben-Nun and T. J. Martinez. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 57, (1998).
- [BNR86] S. Buelow, M. Noble, G. Radhakrishnan, H. Reisler, C. Wittig, and G. Hancock. *J. Phys. Chem.*, **83**, 444, (1986).
- [BO94] A. P. Baronavski and J. C. Owrutsky. *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 419, (1994).
- [BO98] A. P. Baronavski and J. C. Owrutsky. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3445, (1998).
- [Boy92] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press Inc., San Diego, CA, (1992).
- [BP57] W.S. Benedict and E. K. Plyler. *Can. J. Phys.*, **35**, 1235, (1957).
- [BPZ93] T. Baumert, S. Pedersen, and A. H. Zewail. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12447, (1993).
- [BRC85] S. Buelow, G. Radhakrishnan, J. Catanzarite, and C. Wittig. *J. Chem. Phys.*, **83**, 444, (1985).
- [BS86] P. Brumer and M. Shapiro. *Chem. Phys. Lett.*, **126**, 541, (1986).
- [BSS98] D. A. Blank, W. Sun, A. G. Suits, Y. T. Lee, S. W. North, and G. E. Hall. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5414, (1998).
- [BTP84] A. Bolovinos, P. Tsekeris, J. Philis, E. Pantos, and G. Andritsopoulos. *J. Mol. Spectros.*, **103**, 240, (1984).
- [BWP95] S. A. Buzza, S. Wei, J. Purnell, and A. W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **102**, 4832, (1995).

- [BY77] G. G. Balint-Kurti and R. N. Yardley. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 77, (1977).
- [BZL92] B. A. Balko, J. Zhang, and Y. T. Lee. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6611, (1992).
- [BZS99] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman, and A. Stolow. *Nature*, **401**, 52, (1999).
- [C5858] *Circular of the Nat. Bureau of Standards 467, Atomic Energy Levels*, volume III, page 105. Boulder, Colorado, (1958).
- [Cam84] R. Campargue. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4466, (1984).
- [CDZ73] H. W. Cruse, P. J. Dagdigian, and R. N. Zare. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 277, (1973).
- [CEH97a] X. Y. Chang, R. Ehlich, A. J. Hudson, P. Piccuch, and J. C. Polanyi. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **108**, 299, (1997).
- [CEH97b] X. Y. Chang, R. Ehlich, A. J. Hudson, J. C. Polanyi, and J.-X. Wang. *J. Chem. Phys.*, **106**, 3988, (1997).
- [CGH86] L. Cordis, G. Ganteföhr, J. Hässlich, and A. Ding. *Z. Phys. D*, **3**, 323, (1986).
- [CH96] D. R. Cyr and C. C. Hayden. *J. Chem. Phys.*, **104**, 771, (1996).
- [Che95] M. Chergui, editor. volume II, Lausanne, (1995). World Scientific.
- [CHO89] Y. Chen, G. Hoffmann, D. Oh, and C. Wittig. *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 426, (1989).
- [CHS92] Y. Chen, G. Hoffmann, S. K. Shin, D. Oh, S. Sharpe, R. A. Beaudet, and C. Wittig. volume 1 of *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, page 57. JAI Press, Greenwich, CT, (1992).
- [CPS87] B. A. Collings, J. C. Polanyi, M. A. Smith, A. Stolow, and A. W. Tarr. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2551, (1987).
- [CPS89] B. A. Collings, J. C. Polanyi, M. A. Smith, A. Stolow, and A. W. Tarr. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2160, (1989).

- [CS98] A. W. Castleman and V. Sundström. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4021, (1998).
- [CSS95] J. D. Chesko, D. Stranges, A. G. Suits, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6290, (1995).
- [CTM79] S. T. Ceyer, P. W. Tiedemann, B. H. Mahan, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **70**, 14, (1979).
- [CZZ95] P. Y. Cheng, D. Zhong, and A. H. Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 369, (1995).
- [DBH87] M. A. Dakhil, W. E. Blass, G. W. Halsley, and S. J. Daunt. *J. Mol. Spectr.*, **125**, 309, (1987).
- [DBL95] M. R. Dobber, W. J. Buma, and C.A.D. Lange. *J. Chem. Phys.*, **99**, 1671, (1995).
- [DDJ95] C. Dedonder-Lardeux, I. Dimicoli, C. Jouvét, S. Matrenchard-Barra, M. Richard-Vicard, D. Solgadi, and M. Vervloet. *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 97, (1995).
- [DF87] W. Demtröder and H.-J. Foth. *Phys. Bl.*, **43**, 7, (1987).
- [DGN97] V. G. Dimitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*. Springer-Verlag, Berlin, (1997).
- [DH95] H.-L. Dai and W. Ho, editors. *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*. WS, Singapore, (1995).
- [DHJ93] S.-J. Dixon-Warren, D. V. Heyd, E. J. Jensen, and J. C. Polanyi. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5954, (1993).
- [Dix65] R. N. Dixon. *Mol. Phys.*, **9**, 357, (1965).
- [DJZ91] M. Dantus, M. H. M. Janssen, and A. H. Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 281, (1991).
- [DL86] D. J. Donaldson and S. R. Leone. *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 240, (1986).
- [DLC99] J. A. Davies, J. E. LeClaire, R. E. Continetti, and C. C. Hayden. *J. Chem. Phys.*, **111**, 1, (1999).

- [DLL85] O. Benoist D'Azy, F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi. *Chem. Phys.*, **94**, 247, (1985).
- [DM79] P. Davidovits and D. L. McFadden, editors. *Alkali Halide Vapors*. Academic, New York, (1979).
- [Don89] D. J. Donaldson. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7455, (1989).
- [DR59] K. Dressler and D. A. Ramsey. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, **251**, 553, (1959).
- [DS97] W. Domcke and G. Stock. *Adv. Chem. Phys.*, **100**, 1, (1997).
- [DSB91] M.-C. Duval, B. Soep, and W. H. Breckenridge. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7145, (1991).
- [DSS98] W. Domcke, L. Seidner, and G. Stock. In J. G. Fujimoto T. Elsässer, editor, *Ultrafast Phenomena*, volume XI, page 491, Berlin, Heidelberg, New York, (1998). Springer-Verlag.
- [DTB89] M. P. Docker, A. Ticktin, U. Brühlmann, and J. R. Huber. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 1169, (1989).
- [DZ64] A. E. Douglas and I. Zanon. *Can. J. Phys.*, **42**, 627, (1964).
- [EBK93] D. Edvardsson, P. Baltzer, L. Karlsson, B. Wannberg, D. M. P. Holl, , D. A. Shaw, and E. E. Rennie. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 2583, (1993).
- [EDM85] O. Echt, P.D. Dao, S. Morgan, and A.W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **82**, 4076, (1985).
- [EFH93] C. S. Effenhauser, P. Felder, and J. R. Huber. *J. Phys. Chem.*, **94**, 296, (1993).
- [EFW98] T. Elsässer, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth, editors. volume XI, Berlin Heidelberg New York, (1998). Springer-Verlag.
- [EFW00] T. Elsässer, J. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth, editors. volume XII, Berlin, Heidelberg, New York, (2000). Springer-Verlag.

- [Eig72] M. Eigen. Immeasurable fast reactions. In *Nobel Lectures (Chemistry)*, page 170. Elsevier, Amsterdam, (1972).
- [EJ70] R. Englemen and J. Jortner. *Mol. Phys.*, **18**, 145, (1970).
- [EKK90] B. Ernstberger, H. Krause, A. Kiermeier, and H. J. Neusser. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5285, (1990).
- [EM90] V. Engel and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, **92**, 2317, (1990).
- [EP31a] H. Eyring and M. Polanyi. *Z. Phys. Chem.*, **279**, 1312, (1931).
- [EP31b] H. Eyring and M. Polanyi. *Z. Phys. Chem.*, **279**, B12, (1931).
- [EPJ98] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, M. H. M. Janssen, B. Buijsse, and W. J. van der Zande. *J. Chem. Phys.*, **108**, 1305, (1998).
- [ESH90] V. Engel, R. Schinke, S. Hennig, and H. Metiu. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1, (1990).
- [FAJ72] C. Fridh, L. Asbrink, B. ö. Jonsson, and E. Lindholm. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **8**, 101, (1972).
- [FF96] J. G. Frey and P. Felder. *Chem. Phys.*, **202**, 397, (1996).
- [FRR95] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack, and I.V. Hertel. In M. Chergui, editor, *Femtochemistry*, volume II, page 255, Lausanne, (1995). World Scientific.
- [FRR96] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack, and I.V. Hertel. *Z. Phys. D*, **36**, 349, (1996).
- [FRR97] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack, and I. V. Hertel. *Z. Phys. D*, **41**, 267, (1997).
- [FSH98] A. Furlan, H. A. Scheld, and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 1, (1998).
- [FSR97] Th. Freudenberg, V. Stert, W. Radloff, J. Ringling, J. Güdde, and I. V. Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 523, (1997).
- [FSW99] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. T. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert, and W. Radloff. *J. Chem. Phys.*, **11**, 6264, (1999).

- [FT95] K. Fuke and R. Takasu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3309, (1995).
- [FTM94] K. Fuke, R. Takasu, and F. Misaizu. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 597, (1994).
- [FZ86] P. M. Felker and A. H. Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 221, (1986).
- [GAH89] J. C. Greer, R. Ahlrichs, and I. V. Hertel. *Chem. Phys.*, **133**, 191, (1989).
- [GAH91] J. C. Greer, R. Ahlrichs, and I. V. Hertel. *Z. Phys. D*, **18**, 413, (1991).
- [GDC99] W. D. Geppert, C. E. H. Dessent, M. C. R. Cockett, and K. Müller-Dethlefs. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 194, (1999).
- [GFH95] T. Gejo, P. Felder, and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 423, (1995).
- [GGB85] S. T. Gibson, J. P. Greene, and J. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, **83**, 4319, (1985).
- [GM98] T. Gerdts and U. Manthe. *Chem. Phys. Lett.*, **295**, 167, (1998).
- [GRC80] J. H. Glowina, S. J. Riley, S. D. Colson, and G. C. Nieman. *J. Chem. Phys.*, **73**, 4296, (1980).
- [GRZ90] M. Gruebele, G. Roberts, and A. H. Zewail. *Philos. Trans. R. Soc. London, Sec. A*, **332**, 223, (1990).
- [GZN97] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, and D. M. Neumark. *Science*, **276**, 1675, (1997).
- [H96] J. Höhdorf. *Anregungs- und Fragmentationsdynamik in kleinen Natrium-Ammoniak Clustern*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, (1996).
- [Hab94] H. Haberland, editor. *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 52 of *Springer Series in Chemical Physics*. Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [Hag81] O. F. Hagena. *Surf. Science*, **106**, 101, (1981).
- [Har70] W. R. Harshbarger. *J. Chem. Phys.*, **53**, 903, (1970).
- [HBD93] H. Helm, N. Bijerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis, and M. Sayed. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3221, (1993).

- [HC91] P. W. Harl, H. S. Carman, Jr., L. F. Philips, and P. R. Brooks. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8137, (1991).
- [Hen95] N. E. Henriksen. *Adv. Chem. Phys.*, **91**, 433, (1995).
- [Her62] D. R. Hershbach. *Discuss. Faraday Soc.*, **33**, 149, (1962).
- [Her66] D. R. Hershbach. *Adv. Chem. Phys.*, **10**, 319, (1966).
- [Her73] D. R. Hershbach. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **55**, 233, (1973).
- [Her87] D. R. Hershbach. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 1221, (1987).
- [Her91] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, volume III. Krieger Publ. Comp., Malabar, Florida, (1991).
- [Her94] J. Herrmann. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 498, (1994).
- [HG91] Y.-L. Huang and R. J. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7956, (1991).
- [HH79] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostr and Reinhold Company Inc., New York, (1979).
- [HHN91] I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, and C. P. Schulz. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1767, (1991).
- [HLM83] J. B. Hopkins, P. R. R. Lnagridge-Smith, M. D. Morse, and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1627, (1983).
- [HLR83] R. J. Hemley, D. G. Leopold, J. L. Roebber, and V. Vaida. *J. Chem. Phys.*, **79**, 5219, (1983).
- [HM93a] A. Helman and R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5002, (1993).
- [HM93b] A. Helman and R. A. Marcus. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5011, (1993).
- [HMM83] C. Hiller, J. Manz, W. H. Miller, and J. Römelt. *J. Chem. Phys.*, **78**, 3850, (1983).
- [Hof84] J. H. van't Hoff. *Etudes de Dynamiques Chimiques*. F. Muller and Co., Amsterdam, (1884).

- [HOP00] A. J. Hudson, H. B. Oh, J. C. Polanyi, and P. Piccuch. *J. Chem. Phys.*, **113**, 9897, (2000).
- [HP78] K. Hara and D. Phillips. *Trans. Faraday Soc.*, **74**, 1441, (1978).
- [HRR86] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyerch, and J. A. Pople. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [HS01] S. Hahn and G. Stock. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 1, (2001).
- [HSK83] J. N. Harvey, D. Schröder, W. Koch, D. Danovich, S. Shaik, and H. Schwarz. *Chem. Phys. Lett.*, **278**, 391, (1983).
- [HTW83] H. Hippler, J. Troe, and H. J. Wendelken. *J. Chem. Phys.*, **78**, 5351, (1983).
- [Hun97] J. H. Hunt. *Optical Parametric Oscillators and Amplifiers and their Applications, selected papers*. SPIE-International Society for Optical Engineering, (1997).
- [HZC96a] A. J. R. Heck, R. N. Zare, and D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.*, **104**, 3399, (1996).
- [HZC96b] A. J. R. Heck, R. N. Zare, and D. W. Chandler. *J. Chem. Phys.*, **104**, 4019, (1996).
- [IRM88] K. K. Innes, I. G. Ross, and W. R. Moomaw. *J. Mol. Spectrosc.*, (1988).
- [JBD87] C. Jouvét, M. Boivineau, M. C. Duval, and B. Soep. *J. Phys. Chem.*, **91**, 5416, (1987).
- [JDS89] C. Jouvét, M.-C. Duval, B. Soep, W. H. Breckenridge, C. J. Whitham, and J. P. Visticot. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **85**, 1133, (1989).
- [Jeg93] M. N. Jegou. PhD thesis, Universite Paris XI, (1993).
- [JPS91] M. H. M. Janssen, D. H. Parker, and S. Stolte. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8142, (1991).
- [JRR76] J. W. C. Johns, D. A. Ramsay, and S. C. Ross. *Can. J. Phys.*, **54**, 1804, (1976).

- [JS83] C. Jouvét and B. Soep. *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 426, (1983).
- [JS84] C. Jouvét and B. Soep. *J. Chem. Phys.*, **80**, 2229, (1984).
- [JS85] C. Jouvét and B. Soep. *laser chemistry*, **5**, 157, (1985).
- [Jul76] P. S. Julienne. *J. Mol. Spectrosc.*, **63**, 60, (1976).
- [JW91] S. K. Jo and J. M. White. *J. Phys. Chem.*, **94**, 5761, (1991).
- [KDZ85] J. L. Knee, F. E. Doany, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1042, (1985).
- [KEN88] A. Kiermeier, B. Ernstberger, H. J. Neusser, and E. W. Schlag. *J. Phys. Chem.*, **92**, 3785, (1988).
- [KHW88] W. Kamke, R. Hermann, W. Wang, and I. V. Hertel. *Z. Phys. D*, **10**, 491, (1988).
- [KJM85] J. Kaspar, V. H. Smith Jr., and B. N. McMaster. *Chem. Phys.*, **96**, 81, (1985).
- [KKW87] W. Kamke, B. Kamke, Z. Wang, R. Hermann, and I. V. Hertel. page 675. Plenum Pub. Corp., New York, (1987).
- [KLS96] A. Keller, R. Lawruszczuk, B. Soep, and J. P. Visticot. *J. Chem. Phys.*, **105**, 4556, (1996).
- [KPZ95] S. K. Kim, S. Pedersen, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **103**, 477, (1995).
- [KR83] P. Kruit and F. H. Read. *J. Phys. E*, **16**, 313, (1983).
- [KRB93] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann, and J. R. Huber. *J. Phys. Chem.*, **97**, 989, (1993).
- [KRH93] E. Kades, M. Rösslein, and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **209**, 275, (1993).
- [KSV95] L. Krim, B. Soep, and J.P. Visticot. *J. Chem. Phys.*, **103**, 9589, (1995).
- [KVS91] E. Kaiser, J. de Vries, H. Steger, C. Menzel, W. Kamke, and I.V. Hertel. *Z. Phys. D*, **20**, 193, (1991).

- [KVT90] A. Keller, J. P. Visticot, S. Tsuchiya, T. S. Zwier, M. C. Duval, C. Jouvet, B. Soep, and C. Whitham. In N. Halberstadt and K. C. Junda, editors, *Dynamics of Polyatomic van der Waals Complexes*, page 213. Plenum, New York, (1990).
- [KW92a] P. J. Knowles and H.-J. Werner. *Theor. Chim. Acta*, **84**, 95, (1992).
- [KW92b] P. J. Knowles and H.-J. Werner. *Theor. Chim. Acta*, **84**, 95, (1992).
- [KWW95] J. L. Krause, R. M. Whitnell, K. R. Wilson, and Y. J. Yan. page 743. VCH, Weinheim, (1995).
- [KZ78] Z. Karny and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **68**, 3360, (1978).
- [KZ90] L. R. Khundkar and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **92**, 231, (1990).
- [LAE91] G. H. Lee, S. T. Arnbold, J. G. Eaton, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewig, and H. Haberland. *Z. Phys. D*, **20**, 9, (1991).
- [LB87] R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, New York, Oxford, (1987).
- [LBD85] J. C. Lorquet, C. Barbier, D. Dehareng, B. Leyh-Nihant, M. Desouter-Lecomte, and M. T. Praet. *Photophysics and Photochemistry above 6 eV*, page 319. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1985).
- [Lee87] Y. T. Lee. *Science*, **236**, 793, (1987).
- [Lei26] S. W. Leifson. *Astrophys. J.*, **63**, 73, (1926).
- [LES98] R. Lawruszczuk, M. Elhanine, and B. Soep. *J. Chem. Phys.*, **108**, 8374, (1998).
- [LHH98] J. J. Lin, T. C. Hsu, D. W. Hwang, Y. T. Lee, and X. Yang. *J. Chem. Phys.*, **109**, 10719, (1998).
- [LHL98] J. J. Lin, D. W. Hwang, Y. T. Lee, and X. Yang. *J. Chem. Phys.*, **109**, 2979, (1998).
- [Lid96] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 77 edition, (1996).

- [LKP99] R. Liu, A. Kolessov, J. W. Partin, I. Bezel, and C. Wittig. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 374, (1999).
- [LLH98] R. Locht, B. Leyh, K. Hottmann, and H. Baumgärtel. *Chem. Phys.*, **233**, 145, (1998).
- [LLL80] F. Lahmani, C. Lardeux, M. Lavolle, and D. Solgadi. *J. Chem. Phys.*, **73**, 1187, (1980).
- [LLL84] LLL. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 747, (1984).
- [LLS80] F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi. *J. Chem. Phys.*, **73**, 4433, (1980).
- [LLS83] F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 523, (1983).
- [LLS86] F. Lahmani, C. Lardeux, and D. Solgadi. *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 24, (1986).
- [LM88] B. Li and A. B. Myers. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6658, (1988).
- [LMH95] H. Linnartz, W. L. Meerts, and M. Havemith. *Chem. Phys.*, **193**, 327, (1995).
- [LOC95] D. J. Leahy, D. L. Osborn, D. R. Cyr, and D. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **103**, 2495, (1995).
- [Lou83] R. Loudon. *The quantum theory of light*. Oxford University Press, New York, (1983).
- [LPH92] H.T. Liou, P.Dan, T.Y. Hsu, H.Yang, and H.M. Lin. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 560, (1992).
- [LPY92] K. Liu, J. C. Polanyi, and S. Yang. *J. Chem. Phys.*, **96**, 8628, (1992).
- [LPY93] K. Liu, J. C. Polanyi, and S. Yang. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5431, (1993).
- [LR98] J. Lindener-Roenneke. PhD thesis, Universität Köln, (1998).
- [LSB77] L. C. Lee, T. G. Slanger, G. Black, and R. L. Sharpless. *J. Chem. Phys.*, **67**, 5602, (1977).

- [LSN85] A. Lorincz, D. D. Smith, F. Novak, R. Kosloff, D. J. Tannor, and S. A. Rice. *J. Chem. Phys.*, **82**, 1067, (1985).
- [LW80] D. H. Levy and R. G. Woolle, editors. *Quantum Dynamics of Molecules*. Plenum Press, New York, (1980).
- [LWH98] J. J. Lin, S. M. Wu, D. W. Hwang, Y. T. Lee, and X. Yang. *J. Chem. Phys.*, **109**, 10838, (1998).
- [LWR00] S. Lochbrunner, A. J. Wurzer, and E. Riedle. *J. Chem. Phys.*, **112**, 10699, (2000).
- [MBD95] J. M. Mestdagh, M. Berdahl, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuze, J. P. Visticot, C. Jouvret, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard-Barra, B. Soep, and D. Solgadi. *J. Chem. Phys.*, **103**, 1013, (1995).
- [MCL96a] A. M. Mebel, Y.-T. Chen, and S.-H. Li. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 53, (1996).
- [MCL96b] A. M. Mebel, Y.-T. Chen, and S.-H. Li. *J. Chem. Phys.*, **105**, 9007, (1996).
- [MD96] U. Marvet and M. Dantus. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 57, (1996).
- [MD99] U. Marvet and M. Dantus. In V. J. Corcoran and T.A. Goldman, editors, *Lasers '98*, page 50, McLean, VA, (1999). STS Press. Soc. Opt. & Quant. Electr.
- [MG97] C. Maul and K.-H. Gericke. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **16**, 1, (1997).
- [MHN89] F. Misaizu, P. L. Houston, N. Nishi, H. Shinohara, T. Kondow, and M. Kinoshita. *J. Phys. Chem.*, **93**, 7041, (1989).
- [MHN93] F. Misaizu, P. L. Houston, N. Nishi, H. Shinohara, T. Kondow, and M. Kinoshita. *J. Chem. Phys.*, **99**, 336, (1993).
- [MK90] U. Manthe and H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, **93**, 1658, (1990).
- [MKH96] T. L. Myers, D. C. Kitchen, B. Hu, and L. J. Butler. *J. Chem. Phys.*, **104**, 5446, (1996).
- [ML76] V. J. Morrison and J. D. Laposa. *Spectrochim. Acta A*, **32**, 443, (1976).

- [MLC88] A. B. Myers, B. Li, and X. Ci. *J. Chem. Phys.*, **89**, 1876, (1988).
- [MLZ85] V. R. Mccrary, R. Lu, D. Zakheim, J. A. Russell, L. B. Halpern, and W. M. Jackson. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3481, (1985).
- [Mou88] G. Mourou. *IEEE Quant. Electron.*, **24**, 398, (1988).
- [MSJ96] A. Mank, C. Starrs, M. N. Jogo, and J. W. Hepburn. *J. Chem. Phys.*, **104**, 3609, (1996).
- [MTM92] Y. Mo, K. Tonokura, Y. Matsumi, M. Kawasaki, T. Sato, T. Arikawa, Y. Huang P. T. A. Reilly Y. Yang, and R. J. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **97**, 4815, (1992).
- [Muk95] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford series in optical and imaging sciences. Oxford University Press, New York, (1995).
- [MVE00] J. M. Mestagh, J. P. Visticot, M. Elhanine, and B. Soep. *J. Chem. Phys.*, **113**, 237, (2000).
- [MWB99] Z. Min, T. H. Wang, and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9956, (1999).
- [MZB98a] U. Marvet, Q. Zhang, E. J. Brown, and M. Dantus. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4415, (1998).
- [MZB98b] U. Marvet, Q. Zhang, E. J. Brown, and M. Dantus. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4111, (1998).
- [NH86] M. Nonella and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 376, (1986).
- [NHU89] M. Nonella, J. R. Huber, A. Untch, and R. Schinke. *J. Chem. Phys.*, **191**, 194, (1989).
- [NTM99] S. Nonose, T. Taguchi, K. Mizuma, and K. Fuke. *Eur. Phys. J. D*, **9**, 309, (1999).
- [OAW94] E.H.T. Olthof, A. van der Avoird, and P.E.S. Wormer. *J. Chem. Phys.*, **101**, 8430, (1994).
- [Ohm85] I. Ohmine. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2348, (1985).

- [Oka78] H. Okabe. *Photochemistry of Small Molecules*. Wiley, New York, (1978).
- [PAL99] M Paniagua, A. Aguado, M. Lara, and O. Roncero. *J. Chem. Phys.*, **111**, 6712, (1999).
- [Par97] J. K. Park. *J. Chem. Phys.*, **107**, 6795, (1997).
- [PBO90] J. Park, R. Bersohn, and I. Oref. *J. Chem. Phys.*, **93**, 5700, (1990).
- [PBZ98] I. Pastirk, E. J. Brown, Q. Zhang, and M. Dantus. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4375, (1998).
- [PCB82] D. H. Parker, K. K. Chakravorty, and R. B. Bernstein. *Chem. Phys. Lett.*, **86**, 113, (1982).
- [PCK73] J. D. Payzant, A. J. Cunningham, and P. Kebarle. *Can. J. Chem.*, **51**, 3242, (1973).
- [PHP92] E. D. Potter, J. L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A. H. Zewail. *Nature*, **355**, 66, (1992).
- [PI97] J. K. Park and S. Iwata. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3613, (1997).
- [Pie97] P. Piecuch. *J. Mol. Struc.*, **503**, 436, (1997).
- [PL96] R. Pereira and D. H. Levy. *J. Chem. Phys.*, **105**, 9733, (1996).
- [Pol32] M. Polanyi. *Atomic Reactions*. Williams and Norgate, London, (1932).
- [Pol87] J. C. Polanyi. *Science*, **236**, 680, (1987).
- [Por50] G. Porter. *Proc. R. Soc. London A*, **200**, 284, (1950).
- [PW95] J. C. Polanyi and J.-X. Wang. *J. Phys. Chem.*, **99**, 13691, (1995).
- [PWB93] J. Purnell, S. Wei, S.A. Buzza, , and A.W. Castleman. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12530, (1993).
- [PWY94] J. C. Polanyi, J.-X. Wang, and S. H. Yang. *Isr. J. Chem.*, **34**, 55, (1994).
- [PZ76] J. G. Pruett and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1774, (1976).
- [PZ95] J. C. Polanyi and A. H. Zewail. *Acc. Chem. Res.*, **28**, 119, (1995).

- [RBW86] G. Radhakrishnan, S. Buelow, and C. Wittig. *J. Chem. Phys.*, **84**, 727, (1986).
- [RFR96] W. Radloff, Th. Freudenberg, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack, and I. V. Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 301, (1996).
- [RFS96] W. Radloff, Th. Freudenberg, V. Stert, H.-H. Ritze, K. Weyers, and F. Noack. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 507, (1996).
- [RFS97] W. Radloff, Th. Freudenberg, V. Stert, H.-H. Ritze, F. Noack, and I. V. Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **264**, 210, (1997).
- [RHM93] G. Reiser, W. Habenicht, and K. Müller-Dethlefs. *J. Chem. Phys.*, **98**, 8462, (1993).
- [RKN93] J. Ringling, O. Kittelmann, F. Noack, G. Korn, and J. Squier. *Opt. Lett.*, **18**, 2035, (1993).
- [RMS71] J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr, and S. P. McGlynn. *Chem. Rev.*, **71**, 73, (1971).
- [Rot00] F. Rotermund. *Erzeugung und Charakterisierung von abstimmbaren VUV- und MIR-Femtosekunden-Lichtimpulsen mittels Drei-Photonen parametrischer Prozesse in nichtlinearen Kristallen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, (2000).
- [RRH98] H.-H. Ritze, W. Radloff, and I. V. Hertel. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 46, (1998).
- [RSF97] W. Radloff, V. Stert, T. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, and D. Solgadi. *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 20, (1997).
- [RV85] J. L. Roebber and V. Vaida. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2748, (1985).
- [RXG91] P. T. A. Reilly, Y. Xie, and J. R. Gordon. *Chem. Phys. Lett.*, **178**, 511, (1991).
- [SAB86] K. P. Sagarik, R. Ahlrichs, and S. Brode. *Mol. Phys.*, **57**, 1247, (1986).
- [SAK92] B. Soep, S. Abbes, A. Keller, and J.P. Visticot. *J. Chem. Phys.*, **96**, 440, (1992).

- [SBH90] H. U. Suter, U. Brühlmann, and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **171**, 63, (1990).
- [SBL92] R. J. Sension, R. J. Brudzynski, S. Li, B. S. Hudson, F. Zerbetto, and M. Z. Zgierski. *J. Chem. Phys.*, **96**, 2617, (1992).
- [SCB92] S. K. Shin, Y. Chen, E. Böhmer, and C. Wittig. volume 70 of *Topics in Applied Physics*, page 57. Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- [Sch93] R. Schinke. *Photodissociation Dynamics*. Number 1 in Cambridge Monographs on Atomic, Molecular, and Chemical Physics. Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1993).
- [SCN91] S. K. Shin, Y. Chen, S. Nickolaisen, S. W. Sharpe, R. A. Beaudet, and C. Wittig. volume 16 of *Advances in Photochemistry*, page 249. Wiley Interscience, New York, (1991).
- [Sco88] G. Scoles, editor. *Atomic and Molecular Beam Methods*, volume 1. Oxford University Press, Oxford, (1988).
- [SCO90] S. K. Shin, Y. Chen, D. Oh, and C. Wittig. *Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **332**, 361, (1990).
- [SD88] R. Schneider and W. Domcke. *Chem. Phys. Lett.*, **150**, 235, (1988).
- [SD89] R. Schneider and W. Domcke. *Chem. Phys. Lett.*, **159**, 61, (1989).
- [SD90] G. Stock and W. Domcke. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 1970, (1990).
- [SD91a] M. Seel and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, **95**, 7806, (1991).
- [SD91b] G. Stock and W. Domcke. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12466, (1991).
- [SDK90] R. Schneider, W. Domcke, and H. Köppel. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1045, (1990).
- [SDN93] L. Seidner, W. Domcke, and W. von Niessen. *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 117, (1993).
- [SES00] B. Soep, M. Elhanine, and C. P. Schulz. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 365, (2000).

- [SFH00] H. A. Scheld, A. Furlan, and J. R. Huber. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 366, (2000).
- [SFP] K. Stephan, J. H. Futrell, K. I. Peterson, A. W. Castleman Jr., H. E. Wagner, N. Djuric, and T.D. Märk.
- [SFR99] V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, F. Noack, S. Skowronek, J. Jimenez, and A. Gonzalez-Urena. *Phys. Rev. A*, **59**, 1727, (1999).
- [SFR00] V. Stert, P. Farmanara, and W. Radloff. *J. Chem. Phys.*, **112**, 4460, (2000).
- [SG99] S. Skowronek and A. G. Gonzalez-Urena. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, **24**, 101, (1999).
- [SGN91] C. P. Schulz, A. Gerber, C. Nitsch, and I. V. Hertel. *Z. Phys. D*, **20**, 65, (1991).
- [SH90] C. E. M. Strauss and P. L. Houston. *J. Chem. Phys.*, **94**, 875, (1990).
- [Sha86] C. V. Shank. *Science*, **233**, 1276, (1986).
- [SHT86] C. P. Schulz, R. Haugstatter, H.-U. Tittes, and I. V. Hertel. *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 1703, (1986).
- [SHT88] C. P. Schulz, R. Haugstatter, H.-U. Tittes, and I. V. Hertel. *Z. Phys. D*, **10**, 279, (1988).
- [SHU89] R. Schinke, S. Henning, A. Untch, M. Nonella, and J. R. Huber. *J. Chem. Phys.*, **91**, 2016, (1989).
- [Sie66] W. Siebrand. *J. Chem. Phys.*, **44**, 4055, (1966).
- [SJ97] E. M. Snyder and A.W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **107**, 744, (1997).
- [SJG99a] S. Skowronek, J. B. Jimenez, and A. G. Gonzalez-Urena. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 275, (1999).
- [SJG99b] S. Skowronek, J. B. Jimenez, and A. G. Gonzalez-Urena. *J. Chem. Phys.*, **111**, 460, (1999).
- [SJM92] C. Starrs, M.N. Jago, A. Mank, and J.W. Hepburn. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6526, (1992).

- [SK68] S. K. Searles and P. Kebarle. *J. Phys. Chem.*, **72**, 742, (1968).
- [SK94] J. F. Stanton and N. S. Kadagathur. *J. Chem. Phys.*, **102**, 1096, (1994).
- [SKa91] W. C. Stwalley, P. D. Kleiber, K. M. S ando, A. M. Lyyra, L. Li, S. Ananthamurthy, and S. Bililign. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 97, (1991).
- [SKB87] N. F. Scherer, L. R. Khundkar, R. B. Bernstein, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **87**, 1451, (1987).
- [SKH80] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, and G. E. Hall. *IEEE, J. Quant. Electron.*, **16**, 990, (1980).
- [SKZ93] B. J. Schwartz, J. C. King, J. Z. Zhang, and C. B. Harris. *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 503, (1993).
- [SL65] A. Skerbele and E. N. Lassettre. *J. Chem. Phys.*, **42**, 395, (1965).
- [SM85] D. Strickl and G. Mourou. *Opt. Comm.*, **56**, 219, (1985).
- [SMR00] E. T. Sevy, M. A. Muyskens, S. M. Rubin, G. W. Flynn, and J. T. Muckerman. *J. Chem. Phys.*, **112**, 5829, (2000).
- [SNT96] K. Saitow, Y. Naitoh, K. Tominaga, and K. Yoshihara. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 621, (1996).
- [SNW85] H. Shinohara, N. Nishi, and N.J. Washida. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1939, (1985).
- [SPG97a] S. Skowronek, R. Pereira, and A. G. Gonzalez-Urena. *J. Chem. Phys.*, **107**, 1668, (1997).
- [SPG97b] S. Skowronek, R. Pereira, and A. G. Gonzalez-Urena. *J. Phys. Chem.*, **101**, 7468, (1997).
- [SPM97] R. Signorell, H. Palm, and F. Merkt. *J. Chem. Phys.*, **106**, 6523, (1997).
- [SPW96] E. M. Snyder, J. Purnell, S. Wei, S. A. Buzza, and A.W. Castleman Jr. *Chem. Phys.*, **207**, 355, (1996).
- [SRF] V. Stert, W. Radloff, T. Freudenberg, F. Noack, I. V. Hertel, C. Jouvot, C. Dedonder-Lardeux, and D. Solgadi.

- [SRS99] V. Stert, W. Radloff, C.-P. Schulz, and I. V. Hertel. *Euro. Phys. Journ. D*, **5**, 97, (1999).
- [SSB90] N. F. Scherer, C. Sipes, R. B. Bernstein, and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **92**, 5239, (1990).
- [SSD89] G. Stock, R. Schneider, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, **90**, 7184, (1989).
- [SSH98] C. P. Schulz, A. Scholz, and I. V. Hertel. In D.A. Wiersma T. Elsässer, J. G. Fujimoto and W. Zinth, editors, *Ultrafast Phenomena*, volume XI, page 621, Berlin, Heidelberg, New York, (1998). Springer-Verlag.
- [SSH01] C. P. Schulz, A. Scholz, and I. V. Hertel. (2001). to be published.
- [SSS92] L. Seidner, G. Stock, A. L. Sobolewski, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, **96**, 5298, (1992).
- [STT95] K. Sato, S. Tsunashima, T. Takayanagi, G. Fijisawa, and A. Yokoyama. *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 401, (1995).
- [SW52] D. W. G. Style and J. C. Ward. *J. Chem. Soc.*, , 2125, (1952).
- [SWD92] A. L. Sobolewski, C. Woywod, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7184, (1992).
- [SWD93] A. L. Sobolewski, C. Woywod, and W. Domcke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5627, (1993).
- [SWK91] B. Soep, C. J. Whitham, A. Keller, and J. P. Visticot. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **91**, 191, (1991).
- [SWS93] J. Segall, Y. Wen, R. Singer, C. Wittig, A. Garcia-Vela, and R. B. Gerber. *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 504, (1993).
- [SWY98] C. Silva, P. K. Walhout, K. Yokoyama, and P. F. Barbara. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1086, (1998).
- [SWZ77] G. P. Smith, J. C. Whitehead, and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4912, (1977).

- [SZW90] S. W. Sharpe, Y. P. Zeng, C. Wittig, and R. A. Beaudet. *J. Chem. Phys.*, **92**, 943, (1990).
- [Tac96] H. Tachikawa. *Chem. Phys.*, **211**, 305, (1996).
- [Tar52] P. Tarte. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1570, (1952).
- [TB87] K. Tsukiyama and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, **86**, 745, (1987).
- [TC75] I. N. Tan and A. W. Castleman. *J. Phys.*, **62**, 4576, (1975).
- [TC95] C. L. Tang and L. K. Cheng. *Fundamentals of Optical Parametric Processes and Oscillators*. Harwood Academic Publishers, New York, (1995).
- [TDS97] K. Tonokura, L. B. Daniels, T. Suzuki, and K. Yamashita. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7754, (1997).
- [TIK77] M. Trenary, H. F. Schaefer III, and P. A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3885, (1977).
- [TIK78] M. Trenary, H. F. Schaefer III, and P. A. Kollman. *J. Chem. Phys.*, **68**, 4047, (1978).
- [TKR86] D. J. Tannor, R. Kosloff, and S. A. Rice. *J. Chem. Phys.*, **85**, 5805, (1986).
- [TLL78] S.-T. Tsai, C.-K. Lin., Y. T. Lee, and C.-K. Ni. *J. Chem. Phys.*, **68**, 4047, (1978).
- [TP80] D. G. Truhlar and J. C. Polanyi. *J. Chem. Phys.*, **72**, 6736, (1980).
- [TSY91] A. Tachibana, T. Suzuki, N. Yoshida, Y. Teramoto, and T. Yamabe. *Chem. Phys.*, **156**, 79, (1991).
- [TT94] H. Tachikawa and S. Tomoda. *Chem. Phys.*, **182**, 185, (1994).
- [TTC98a] M. S. Topaler, D. G. Truhlar, X. Y. Chang, P. Piecuch, and J. C. Polanyi. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5349, (1998).
- [TTC98b] M. S. Topaler, D. G. Truhlar, X. Y. Chang, P. Piecuch, and J. C. Polanyi. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5378, (1998).
- [UI79] I. Suzuka. Y. Udagawa and M. Ito. *Chem. Phys. Lett.*, **64**, 333, (1979).

- [VME87] V. Vaida, M.I. McCartly, P.C. Engelking, P. Rosmus, H.J. Werner, and P. Botschwina. *J. Chem. Phys.*, **86**, 6669, (1987).
- [VS99] Kungl. Vetenskapsakademien and The Royal Swedish Academy of Sciences. Der nobelpreis in chemie 1999. Pressemitteilung, (1999).
- [VSW88] J.P. Vistico, B. Soep, and C. J. Whitham. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4574, (1988).
- [WDS94] C. Woywod, W. Domcke, A. L. Sobolewski, and H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.*, **100**, 1400, (1994).
- [WEL88] C. Wittig, Y. M. Engel, and R. D. Levine. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 411, (1988).
- [WH87] I. M. Waller and J. W. Hepburn. *J. Chem. Phys.*, **87**, 3261, (1987).
- [WKS99] L. Wang, H. Kohguchi, and T. Suzuki. *Faraday Discuss.*, **113**, 1, (1999).
- [WL85] A. M. Wodtke and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1657, (1985).
- [WL87] A. M. Wodtke and Y. T. Lee. *Molecular Photodissociation Dynamics*, chapter 2, page 31. *Advances in Gas-Phase Photochemistry and Kinetics*. R. Society of Chem., London, (1987).
- [WM55] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Scientif. Instr.*, **26**, 1150, (1955).
- [WMC88] P. S. Weiss, J. M. Mestagh, M. H. Covinsky, B. A. Balko, and Y. T. Lee. *Chem. Phys.*, **126**, 93, (1988).
- [WMS91] P. S. Weiss, J. M. Mestagh, H. Schmidt, M. H. Covinsky, and Y. T. Lee. *J. Phys. Chem.*, **95**, 3005, (1991).
- [WPB92] S. Wei, J. Purnell, S. A. Buzzza, R. J. Stanley, and A. W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **97**, 9480, (1992).
- [WPB93] S. Wei, J. Purnell, S.A. Buzzza, and A.W. Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **99**, 755, (1993).
- [WRD93] W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh. *Science*, **259**, 1581, (1993).
- [WSB88] C. Wittig, S. Sharpe, and R. A. Beaudet. *Acc. Chem. Res.*, **91**, 97, (1988).

- [WSV90] C. J. Whitham, B. Soep, J. P. Visticot, and A. Keller. *J. Chem. Phys.*, **93**, 991, (1990).
- [Wu79] K. T. Wu. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1043, (1979).
- [WWS00] M. Wittmann, M. T. Wick, O. Steinkellner, P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, G. Korn, and I. V. Hertel. *Opt. Comm.*, **173**, 323, (2000).
- [Yar88] A. Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, Singapore, (1988).
- [YFK80] S. C. Yang, A. Freedman, M. Kawasaki, and R. Bersohn. *J. Chem. Phys.*, **72**, (1980).
- [YH90] Z. C. Ying and W. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 741, (1990).
- [YHS99] Y. Yamaguchi, B. C. Hoffmann, J. C. Stephens, and H. F. Schaefer III. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7701, (1999).
- [YZH90] A. Yokoyama, X. Zhao, E. J. Hintsä, R. E. Continetti, and Y. T. Lee. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4222, (1990).
- [ZDB98] D. Zhong, E. W.-G. Diau, T. M. Bernhardt, S. De Feyter, J. D. Roberts, and A.H. Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 129, (1998).
- [ZDS95] J. Zhang, M. Dulligan, J. Segall, Y. Wen, and C. Wittig. *J. Chem. Phys.*, **99**, 13680, (1995).
- [ZEK84] H. Z.Cao, E. M. Evleth, and E. Kassab. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1512, (1984).
- [Zew93] A.H. Zewail. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12427, (1993).
- [Zew94] A. H. Zewail. *Femtochemistry: ultrafast dynamics of the chemical bond I & II*, volume 3 of *World Scientific series in the 20th century chemistry*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, (1994).
- [Zew00] A.H. Zewail. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660, (2000).
- [ZMD97] Q. Zhang, U. Marvet, and M. Dantus. *Faraday Discuss.*, **108**, 1, (1997).
- [ZMD98] Q. Zhang, U. Marvet, and M. Dantus. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4428, (1998).
- [ZP99] X. Zheng and D. L. Phillips. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 467, (1999).

- [ZP00] X. Zheng and D. L. Phillips. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 524, (2000).
- [ZRD96] J. Zhang, C. W. Riehn, M. Dulligan, and C. Wittig. *J. Chem. Phys.*, **104**, 7027, (1996).
- [ZRM88] R. Zhang, D. J. Rakestraw, K. G. McKendrick, and R. N. Zare. *J. Chem. Phys.*, **89**, 6283, (1988).
- [ZV95] Q. Zhang and P. H. Vaccaro. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1799, (1995).