

# Kapitel 4

## Dynamik in elektronisch angeregten Zuständen

Das Modell und die Berechnungen in diesem Kapitel gehen auf ein Experiment von Marvet und Dantus zurück [1, 45, 46]. Ihre Arbeit zur Femtosekunden-Photoassoziations-Spektroskopie (FAPS) ist nach unserem Wissen das erste Pump-Probe-Experiment zur Assoziation von Molekülen. Dabei haben sie die Erzeugung von  $\text{Hg}_2$ -Excimeren durch ultrakurze Laserpulse untersucht. Allerdings wird erst durch diese Arbeit definitiv geklärt, daß bei diesem Experiment das erklärte Ziel der Assoziation erreicht wurde. Grundsätzlich hätte es sich bei den thermischen Bedingungen des Experiments auch um Anregungen von Van-der-Waals-Komplexen anstatt von Stoßpaaren handeln können. Da das Schema der Femtosekunden-Photoassoziations-Spektroskopie jedoch nicht auf  $\text{Hg}_2$  beschränkt ist, haben wir in Abbildung (4.1) zunächst das allgemeine Schema für zwei Atome A und B dargestellt. Die zugehörige Reaktion lautet



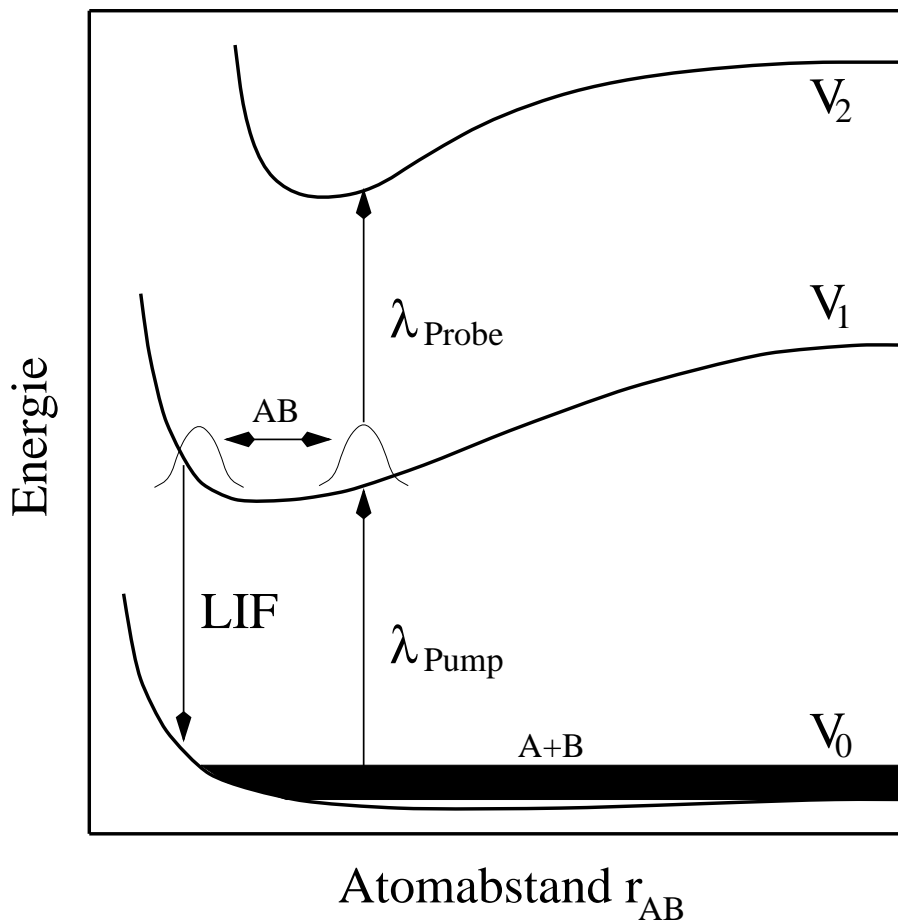
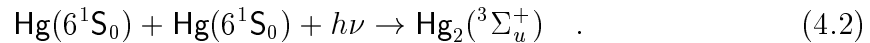


Abbildung 4.1: Mit einem Pump-Puls der Wellenlänge  $\lambda_{Pump}$  werden gestreute Paare von Atomen A und B, die sich im elektronischen Grundzustand  $V_0$  befinden, in einen elektronisch angeregten Zustand  $V_1$  befördert. Dieser Zustand sollte eine Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden haben und durch Laser-Induzierte-Fluoreszenz (LIF) in den elektronischen Grundzustand zerfallen. Die Fluoreszenzemission wird dann im Experiment gemessen. Nach einer Verzögerungszeit  $\Delta t$  wird mit einem zweiten Laserpuls (Probe-Puls) der Wellenlänge  $\lambda_{Probe}$  der angeregte Zustand  $V_1$  in einen höheren elektronischen Zustand  $V_2$  angeregt, was zu einer Abnahme der gemessenen Fluoreszenz aus dem  $V_1$ -Zustand führt. Auf diese Weise kann der Prozeß der Bindungsknüpfung (Assoziation) und die Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand durch Variation der Zeit  $\Delta t$  zeitaufgelöst beobachtet werden.

Beschreiben wir nun das von Marvet und Dantus durchgeführte Experiment. Mit einem ersten Laserpuls bzw. Pump-Puls werden gestreute Paare von Hg-Atomen, die sich im elektronischen Grundzustand befinden, in einen Excimer-Zustand  ${}^3\Sigma_u^+$  angeregt:



Diese Excimer-Zustände haben eine Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden und zerfallen durch Fluoreszenz in den elektronischen Grundzustand, in dem sie antibindend sind. Die Fluoreszenzemission (LIF) von einem gebundenen zu einem ungebundenen elektronischen Zustand erfolgt in ein kontinuierliches Band. Das van der Waals-Minimum im elektronischen Grundzustand  ${}^1\Sigma_g^+$  hat eine potentielle Energie von nur 0.046 eV. Nach einer Verzögerungszeit  $\Delta t$  wird mit einem zweiten Laserpuls (Probe-Puls) der angeregte Zustand  ${}^3\Sigma_u^+$  in einen höheren elektronischen Zustand angeregt, was zu einer Abnahme der gemessenen Fluoreszenz aus dem  ${}^3\Sigma_u^+$ -Zustand führt. Auf diese Weise kann der Prozeß der Bindungsknüpfung (Assoziation) und die Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand  ${}^3\Sigma_u^+$  durch Variation der Zeit  $\Delta t$  zeitaufgelöst beobachtet werden.

Im Experiment hatten die Hg-Atome eine thermische Geschwindigkeitsverteilung ( $T = 433 \text{ K}$ ). Daher ist es im Gegensatz zum vorherigen Kapitel jetzt nicht mehr möglich, Resonanzzustände zu beobachten. Wie wir dort gezeigt haben, ist die Beobachtung von Resonanzzuständen bei der Assoziation von einer möglichst schmalen Geschwindigkeitsverteilung der stoßenden Atome abhängig. Außerdem ist die reduzierte Masse beim  $\text{Hg}_2$  viel größer als beim  $\text{HCl}$ , so daß die Rotation- bzw. Vibration-Energieniveaus und die Resonanzenergien viel dichter liegen.

Eine entscheidende Frage, die wir in diesem Kapitel klären wollen, ist die, ob es sich im Experiment wirklich um eine bimolekulare Reaktion (4.2) handelt oder nur um eine unimolekulare Reaktion mit einem van der Waals-Anfangszustand [20, 23]. Wir müssen also klären, ob der Hauptanteil zum gemessenen Pump-Probe-Signal aus einem Streuzustand oder einem van der Waals-Zustand entsteht. Außerdem wollen wir in diesem Kapitel zwei wesentliche Aspekte des im Experiment gemessenen Pump-Probe- oder LIF-Signals nachrechnen und erklären. Das Signal zeigt als Funktion der Zeit  $\Delta t$  schnelle Oszillationen mit einer Periodendauer von ca. 300 fs. Diese Oszillationen erstrecken sich über den gesamten Meßbereich von 6 ps. Desweiteren zeigt das LIF-Signal mit

zunehmendem  $\Delta t$  einen Abfall mit einer Zerfallszeit von ca. 1.1 ps (Abbildung 4.8). Wir wollen also die drei Fragen klären:

1. Ist die im Experiment gemessene Reaktion wirklich bimolekular?
2. Woher kommen die Oszillationen mit einer Periodendauer von ca. 300 fs?
3. Woher kommt der Abfall des LIF-Signals mit zunehmender Verzögerungszeit  $\Delta t$ ?

## 4.1 Modell

Unser Modell des  $\text{Hg}_2$ -Dimers besteht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung aus drei elektronischen Zuständen (Abbildung 4.2).

Im elektronischen Grundzustand  $^1\Sigma_g^+$  werden die beiden Hg-Atome ( $6^1S_0$ ) nur durch schwache van der Waals-Kräfte angezogen. Im ersten elektronisch angeregten Zustand  $^3\Sigma_u^+$  sind die Atome hingegen kovalent gebunden. Asymptotisch geht dieser Zustand in zwei einzelne Hg-Atome im Zustand ( $6^1S_0$ ) und ( $6^3P_1$ ) über. Der zweite angeregte Zustand, den wir in unseren Rechnungen berücksichtigen, entsteht aus der vermiedenen Überkreuzung der beiden Zustände  $^1\Pi_g$  und  $^3\Sigma_g^+$  [81]. Asymptotisch geht er in die freien Hg-Atome im Zustand ( $6^1S_0$ ) und ( $6^1P_1$ ) über. Wir werden zur Vereinfachung die drei Zustände mit  $|e\rangle = |0\rangle$ ,  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  bezeichnen. Die Potentialkurven, die wir bei unseren Berechnungen benutzen, stammen teilweise aus experimentellen Daten und teilweise aus quantenchemischen Rechnungen. Für die Zustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  haben wir Morsepotentiale angenommen

$$\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r - r_e)]\}^2 - D_e + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} + E_e \quad , \quad (4.3)$$

wobei wir die spektroskopischen Konstanten aus [82] entnommen haben. Die quantenchemischen Daten aus [83] dienen als Grundlage für die Potentialkurve des Zustandes  $|2\rangle$ . Die einzelnen Werte für die Potentialtiefe  $\epsilon$ , für den Gleichgewichtsabstand  $R_m$  und die Potentialbreite  $\beta$  sind in folgender Tabelle aufgelistet. Die asymptotische Energie  $E_i$ , d.h. für den Grenzfall freier Atome, steht in der letzten Spalte.

$ e\rangle$	Zustand	$D_e$ [eV]	$r_e$ [nm]	$\beta$ [nm <sup>-1</sup> ]	$E_e$ [eV]
$ 0\rangle$	$^1\Sigma_g^+$	0.046	0.363	12.47	0
$ 1\rangle$	$^3\Sigma_u^+$	1.004	0.250	17.27	4.888
$ 2\rangle$	$^1\Pi_g / ^3\Sigma_g^+$	1.063	0.370	- <sup>1</sup>	6.703

<sup>1</sup> Die Potentialkurve des Zustandes  $|2\rangle$  haben wir in Abbildung 4 aus [83] abgelesen.

Vom Grundzustand  $|0\rangle$  (singulett) aus ist ein Spin-Bahn induzierter elektrischer Dipolübergang zum Zustand  $|1\rangle$  (triplett) möglich [83]. Für diesen Übergang  $|1\rangle \leftarrow |0\rangle$  haben wir die Übergangsdipolmomentfunktion (2.105) aus Literaturwerten [84] interpoliert. Für den Übergang  $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$  waren keine verlässlichen Daten verfügbar, so daß wir ein konstantes Übergangsdipolmoment von 2.54 Debye angenommen haben. Daher werden unsere berechneten Pump-Probe-Signale keine absoluten, sondern nur relative Signale sein, was die Interpretation bezüglich unserer Fragen aber nicht beeinträchtigt. Das Übergangsdipolmoment für den Übergang  $|1\rangle \leftarrow |0\rangle$  liegt parallel zur Molekülachse  $\mathbf{r} \parallel \vec{\mu}_{e,e'}(r)$ , da es sich bei beiden Zuständen um  $\Sigma$ -Zustände handelt. Für den Übergang  $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$  ist dies allerdings nicht eindeutig, da der Spin-Bahn-Zustand  $|2\rangle$  aus der vermiedenen Überkreuzung der beiden Zustände  $^1\Pi_g$  und  $^3\Sigma_g^+$  entsteht [81]. Allerdings liegen unsere Dipolübergänge im Bereich des  $^3\Sigma_g^+$  Zustandes, so daß wir ebenfalls  $\mathbf{r} \parallel \vec{\mu}_{e,e'}(r)$  annehmen können.

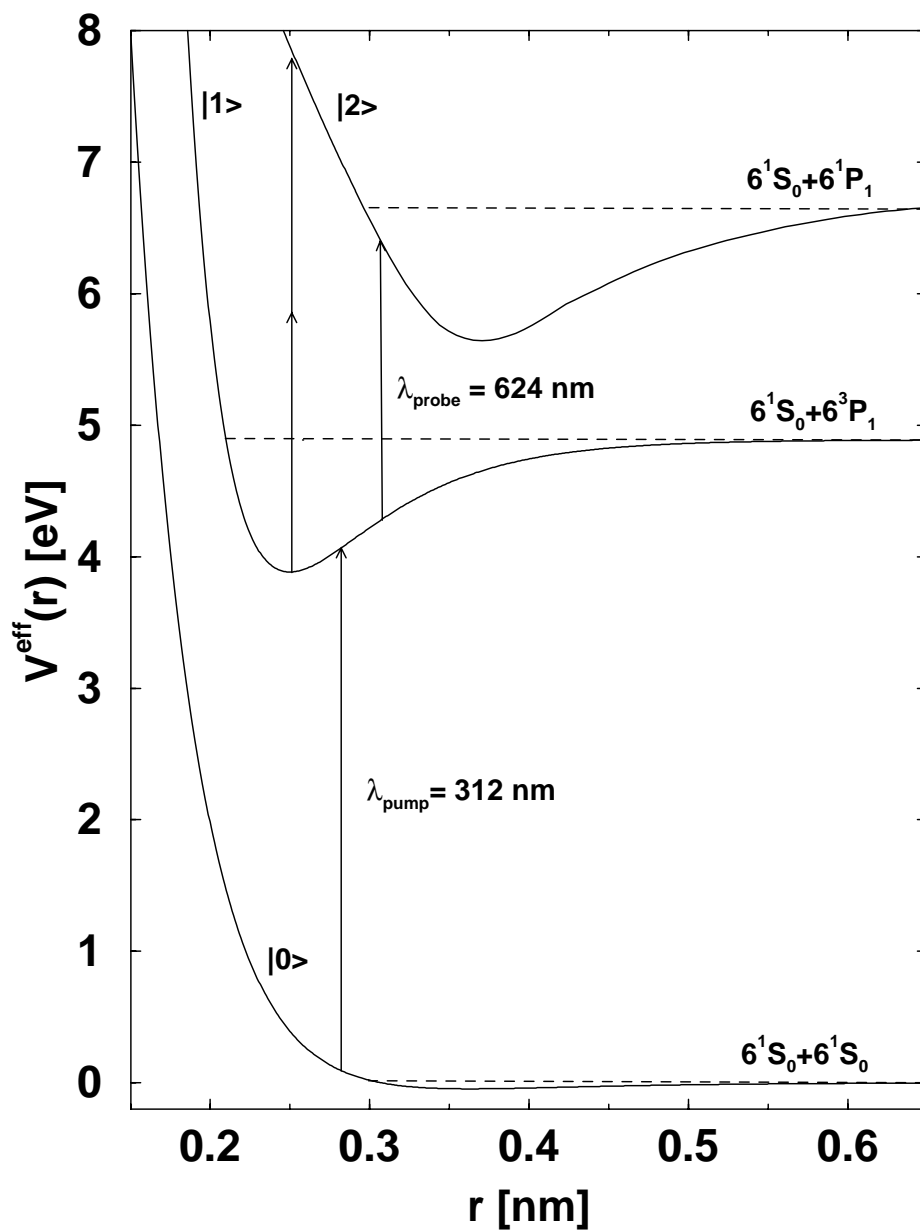


Abbildung 4.2: Potentialkurven des Quecksilber-Moleküls  $\text{Hg}_2$ . Die Abbildung zeigt die drei ausgewählten elektronischen Zustände  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$ . Außerdem sind die Pump- und Probe-Übergänge mit den entsprechenden Wellenlängen aus [1] eingezeichnet.

Das elektrische Feld der Laserpulse hat die allgemeine Form (2.107), wobei wir die Parameter aus dem Experiment von Marvet und Dantus nehmen. Der Probe-Puls, der die Anregung  $|2\rangle \leftarrow |1\rangle$  induziert, hat eine Amplitude von 88.5 MV/cm und eine Wellenlänge von 624 nm. Der Pump-Puls entsteht durch Frequenzverdoppelung und hat eine Wellenlänge von 312 nm und eine Amplitude von 8.85 MV/cm. Beide Pulse haben bei der Hälfte der maximalen Amplitude eine Breite von  $T_p = 65$  fs. Die beiden Pulse sind wie im Experiment linear und zueinander parallel polarisiert, wobei der elektrische Feldvektor unsere  $e_z$ -Achse festlegen soll. Eigentlich wurde im Experiment sowohl mit parallel zueinander als auch mit orthogonal zueinander polarisierten Pulsen gemessen, wovon wir aber nur den einen Fall berechnen.

Die Berechnungen werden alle für das Isotop  $^{202}\text{Hg}$  durchgeführt, wobei wir teils das numerische Verfahren (2.4.1), teils das störungstheoretische Verfahren (2.4.2) anwenden. Zur Untersuchung der Wellenpaketdynamik werden wir als Anfangszustand nicht den kompletten Streuzustand (2.79) verwenden, sondern nur eine einzelne Partialwelle. Außerdem machen wir wieder die Annahme, daß die einlaufende Streuwelle parallel zur z-Achse bzw. zum elektrischen Feld des Lasers verläuft  $k_{e'} \parallel \vec{\mathcal{E}}_p \parallel e_z$ . Wir können die Berechnungen dann wieder durch (2.138) vereinfachen. Diese Annahme ist zunächst zwar nicht ganz gerechtfertigt, da im Experiment die Bedingung  $k_{e'} \parallel \vec{\mathcal{E}}_p \parallel e_z$  auch nicht zwangsweise erfüllt ist. Allerdings wird sich das Pump-Probe-Signal für verschiedene Ausrichtungen der Streuwelle nur im Absolutwert unterscheiden, und da wir ohnehin kein absolutes LIF Signal berechnen, beschränken wir uns auf  $k_{e'} \parallel \vec{\mathcal{E}}_p \parallel e_z$ .

## 4.2 Wellenpaketdynamik

Wir wollen nun folgende Frage diskutieren. Wie sieht die Wellenpaketdynamik auf der ersten angeregten elektronischen Fläche  $|1\rangle$  nach dem Prozeß der Assoziation, d.h. für Zeiten nach dem Pump-Puls  $t > 2T_p$ , aus? Dazu starten wir exemplarisch auf der elektronischen Grundzustandsfläche  $|0\rangle$  mit einem Streuzustand, der zunächst die Form einer einzelnen Partialwelle aus (2.79) hat, mit  $J' = 1$ ,  $M' = 0$  und der Streuenergie  $E_{0,\mathbf{k}} = \hbar^2 k_0^2 / (2\mu)$ . Wir wählen diesen einfachen Anfangszustand, da sich die Dynamik hiermit besser untersuchen läßt als mit der vollständigen Streulösung (2.79). Die beiden

elektronischen Flächen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  sind in diesem Anfangszustand nicht bevölkert, so daß die Entwicklungskoeffizienten  $C_{1,v,J}(t)$  erst durch den Pump-Puls (312 nm) ungleich null werden. Um die Wellenpaketdynamik im Zustand  $|1\rangle$  zu untersuchen, betrachten wir die Entwicklungskoeffizienten  $C_{1,v,J=0}(t > 2T_p)$  bzw. die Quadrate  $|C_{1,v,J=0}(t > 2T_p)|^2$  für Zeiten nach dem Pump-Puls  $t > 2T_p$ . Das heißt, wir beobachten die natürliche Zeitentwicklung des Wellenpaketes im elektronischen Zustand  $|1\rangle$ . Wir untersuchen die Wellenpaketdynamik für unterschiedliche Streuenergien, wobei die Form des Pump-Pulses jeweils konstant bleibt.

In der numerischen Behandlung 2.4.1 erhalten wir die Entwicklungskoeffizienten durch Projektion der zeitabhängigen Wellenfunktion  $\bar{\phi}_{1,J=0,M=0}(t = 2T_p)$  am Ende des Pump-Pulses  $t = 2T_p$  auf die gebundenen Eigenzustände  $\phi_{1,v,J=0,M=0}$  des elektronischen Zustandes  $|1\rangle$ .

$$C_{1,v,J=0}(t = 2T_p) = \langle \phi_{1,v,J=0,M=0} | \bar{\phi}_{1,J=0,M=0}(t = 2T_p) \rangle \quad (4.4)$$

Da wir den Assoziationsprozeß betrachten, hat  $|C_{1,v,J=0}|^2$  die Dimension einer Wahrscheinlichkeitsdichte pro Volumen im Impulsraum. Diese Koeffizienten müssen mit den Ergebnissen des störungstheoretischen Verfahrens 2.4.2 bzw. (2.135) verglichen werden, wobei wir in diesem Fall  $G(\Omega_{e,v,J,M;e',k_{e'},J',M'}^+ T_p)$  durch  $G(\Omega_{e,v,J,M;e',k_{e'},J',M'}^- T_p)$  ersetzen. In Abbildung (4.3) sind unsere Ergebnisse für die Koeffizienten  $|C_{1,v,J=0}|^2$  dargestellt. Wie zu sehen ist, sind die Unterschiede der beiden Methoden sehr klein. Im Bereich der Streuenergie von  $0 \leq E_{0,\mathbf{k}} \leq 1\text{eV}$  unterscheiden sich die Ergebnisse niemals um mehr als 1 %. Wir haben damit gezeigt, daß für die hier verwendeten Laserintensitäten der Störungsansatz 2.4.2 gerechtfertigt ist.

Mit der Gleichung (2.135) für die Entwicklungskoeffizienten lassen sich unsere Ergebnisse in Abbildung (4.3) gut interpretieren. Die  $|C_{1,v,J=0}|^2$ 's werden im Wesentlichen durch zwei Größen bestimmt. Da ist zum einen die Resonanzfunktion

$$|G(\Omega_{e,v,J,M;e',k_{e'},J',M'}^- T_p)|^2, \quad (4.5)$$

die im Rahmen der Störungstheorie für die Energieerhaltung sorgt und ihr Maximum bei der Resonanzbedingung  $\Omega_{e,v,J=0,M=0;e',k_{e'},J'=1,M'=0} = 0$  und eine durch die Pulsdauer



gegebene Halbwertsbreite (HWHM) von  $\Delta := \Omega T_p \approx \pm 2.26$  hat. Für die hier gegebene Pulsdauer von  $T_p = 65$  fs bedeutet das, daß Vibrationszustände in einem Energieintervall von  $2\Delta\hbar/T_p \approx 90$  meV angeregt werden (Abbildung 4.3). Zum Vergleich: die harmonische Frequenz des Hg<sub>2</sub>-Morse-Ozillators im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  entspricht der Energie 15.6 meV.

Die andere bestimmende Größe ist der Franck-Condon-Faktor  $\mu_{f;i}$  (2.134) des entsprechenden Überganges [66]. Da das Minimum der elektronischen Fläche  $|1\rangle$  gegenüber dem Minimum der elektronischen Fläche  $|0\rangle$  zu kleineren Atom-Atom Abständen  $r$  verschoben ist (Abbildung 4.2), sind die Franck-Condon-Faktoren für die untersten  $v$  Quantenzahlen bzw. Eigenzustände  $|1, v, J\rangle$  annähernd null. Für eine typische Streuenergie von  $E_{0,\mathbf{k}} = 100$  meV und  $J = 0$ , verschwinden die ersten acht Franck-Condon-Faktoren. Für höhere Streuenergien verschiebt sich diese Grenze zu höheren Quantenzahlen  $v$ . Oberhalb dieser Grenze zeigt sich eine oszillierende Struktur, die typisch für Übergänge (gebunden $\leftarrow$ frei) ist [85].

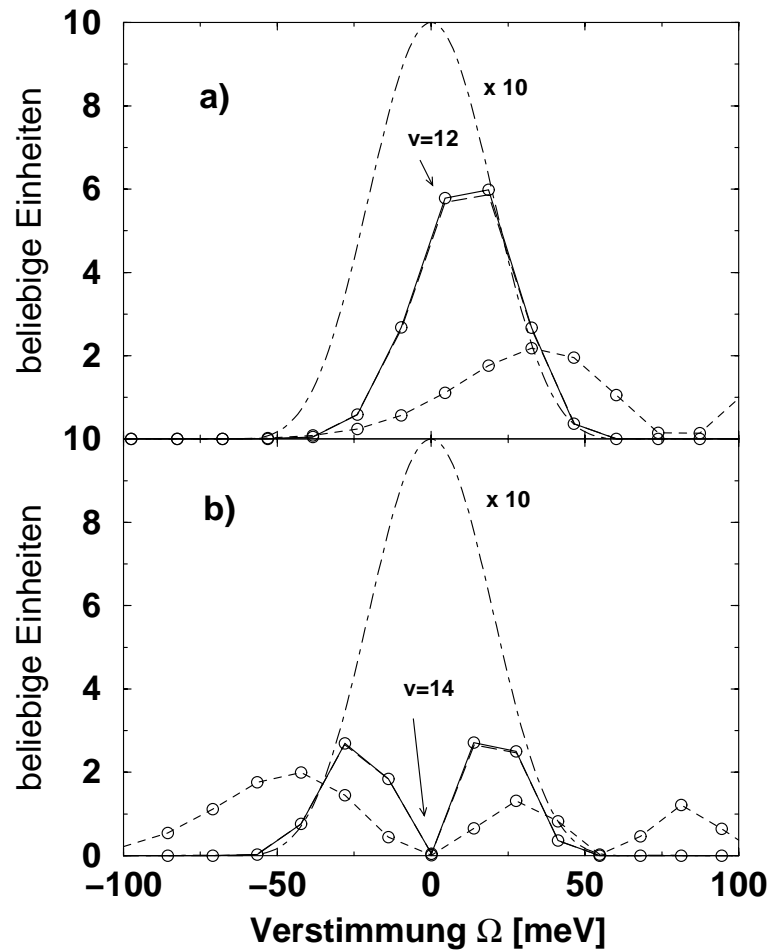


Abbildung 4.3: In dieser Abbildung sind Größen mit verschiedenen Einheiten abgebildet, daher “beliebige Einheiten”. Wir betrachten den oben beschriebenen Assoziationsprozeß mit  $f : e = 1, v, J = 0, M = 0$  und  $i : e' = 0, k_{e'}, J' = 1, M' = 0$  und den Laserparametern:  $\omega_p = 312 \text{ nm}$ ,  $T_p = 65 \text{ fs}$ . Aufgetragen sind verschiedene Größen als Funktion der Verstimmung  $\Omega_{f,i}$ , wobei die Energie des Endzustandes  $f$  variiert wurde. Die Streuenergie ist a)  $E_i = 93 \text{ meV}$  bzw. b)  $E_i = 125 \text{ meV}$ .  $\omega_p$  ist in a) und b) gleich. Abgebildet sind: Erstens die Quadrate der Entwicklungskoeffizienten  $|C_f(2T_p)|^2$  im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  nach Beendigung des Pump-Pulses. Die durchgezogene Linie verbindet die Ergebnisse unseres numerischen Verfahrens 2.4.1, während die lang-gestrichelte Linie die störungstheoretischen Lösungen aus Gleichung (2.135) verbindet. Zweitens das Quadrat der Resonanzfunktion  $|G(\Omega_{f,i}^\pm T_p)|^2$  (punktiert und gestrichelte Linie) und drittens die Franck-Condon-Faktoren  $|\mu_{f,i}|^2$  (Gleichung: 2.134, kurz-gestrichelt Linie).

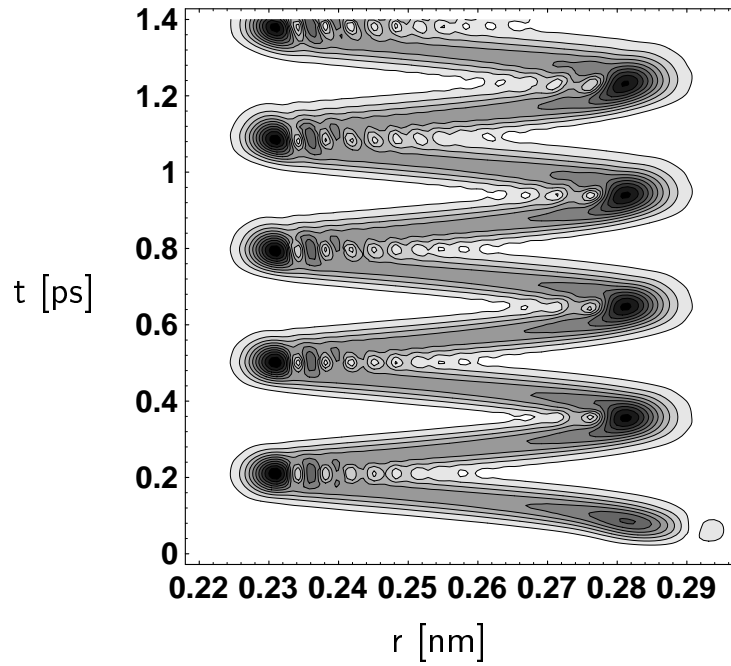
Diese Situation wird in Abbildung (4.3) verdeutlicht, wo die Größen  $|C_{1,v,J}|^2$  zusammen mit den Franck-Condon-Faktoren und der Resonanzfunktion gezeigt werden. Für eine Streuenergie von  $E_{0,\mathbf{k}} = 93$  meV und für die s-Wellen-Streuung  $J = 0$  überdeckt die energetische Breite des Laserpulses ungefähr vier Vibrationszustände (Abbildung 4.3 a). Damit ist die Wellenfunktion im ersten elektronischen Zustand  $|1\rangle$ , die durch den Pump-Puls erzeugt wird, im Wesentlichen eine Überlagerung aus vier Vibrationszuständen  $v = 11, 12, 13, 14$ . Die zeitliche Entwicklung dieser Wellenfunktion ist in Abbildung (4.3 a) dargestellt. Der Pump-Puls erzeugt ein lokalisiertes Wellenpaket bei einem Atom-Atom-Abstand von ungefähr 0.285 nm. Nach Ende des Pulses beginnt das Wellenpaket, sich auf der Potentialfläche  $|1\rangle$  periodisch hin und her zu bewegen. Eine Abschätzung für die Periodendauer ist die klassische Oszillationsdauer

$$T_{osz} = \frac{h}{E_{1,v+1,0} - E_{1,v,0}} \quad . \quad (4.6)$$

Für den Vibrationszustand  $v = 12$  findet sich so eine Periodendauer von  $T_{osz} = 292$  fs. Daraus wird klar, daß sich das Wellenpaket während des Pump-Prozesses (65 fs) nicht stark verbreitern kann, d.h., wir sind sehr nahe am klassischen Limit. Die Bedingung, daß die Pulsdauer ungefähr ein Drittel oder ein Viertel der Periodendauer  $T_{osz}$  beträgt, ist äquivalent dazu, daß die spektrale Breite des Lasers (2.133) wenigstens drei oder vier Vibrationszustände überdeckt [44].

Eine andere Situation erhalten wir für eine höhere Streuenergie von  $E_{0,\mathbf{k}} = 125$  meV. In Abbildung (4.3 b) sieht man, daß genau bei der Resonanzbedingung bei  $v = 14$  der Franck-Condon-Faktor minimal wird. Die Wellenfunktion, die dann im Zustand  $|1\rangle$  entsteht, besteht aus zwei räumlich lokalisierten Wellenpaketen. Das eine Wellenpaket ist im Wesentlichen eine Überlagerung aus den drei Vibrationszuständen  $v = 11, 12, 13$ , während das andere aus  $v = 15, 16, 17$  gebildet wird. Siehe hierzu Abbildung (4.4). Die beiden Wellenpakete oszillieren unabhängig voneinander mit einer Periodendauer von ca.  $T_{osz} = 296$  fs, die sich für  $v = 14$  ergibt. Bei den Umkehrpunkten, d.h. bei den Potentialrändern, interferieren die beiden Wellenpakete miteinander, wobei das eine Paket noch einläuft, während das andere bereits reflektiert wurde. Diese Interferenzen sind am inneren Wendepunkt größer als am äußeren, da das Potential dort steiler ist.

a)



b)

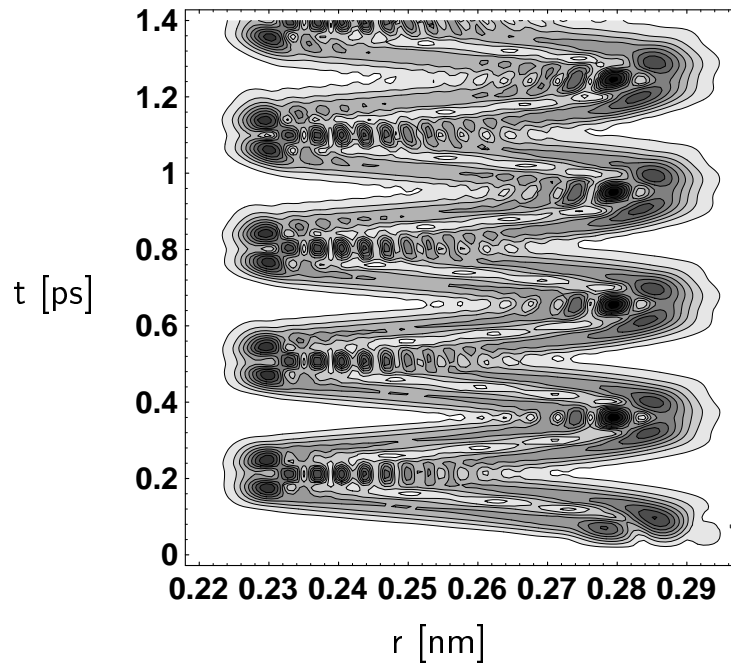


Abbildung 4.4: Kurzzeit-Dynamik des Wellenpaketes im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls für unterschiedliche Streuenergien  $E_{0,k,J}$ . a)  $E_{0,k,J} = 93 \text{ meV}$  ( $J = 0$ ). b)  $E_{0,k,J} = 125 \text{ meV}$  ( $J = 0$ ). Die Konturplots zeigen den Absolutbetrag der Wellenfunktion  $\bar{\phi}_{1,0,0}(r, t)$  im Zustand  $|1\rangle$  als Funktion des Hg-Hg-Abstandes in nm (Abszisse) und der Zeit in ps (Ordinate).

Kommen wir nun zu einer Erscheinung, die typisch ist für die Vibrationsdynamik in anharmonischen Systemen. Wenn nun das Wellenpaket ca. 10 mal hin und her oszilliert, läuft es langsam auseinander, was das klassische Verhalten auf die ersten Pikosekunden beschränkt. Allerdings ist dieses Auseinanderlaufen reversibel [86, 87]. Es kann gezeigt werden, daß nach einer Zeit von

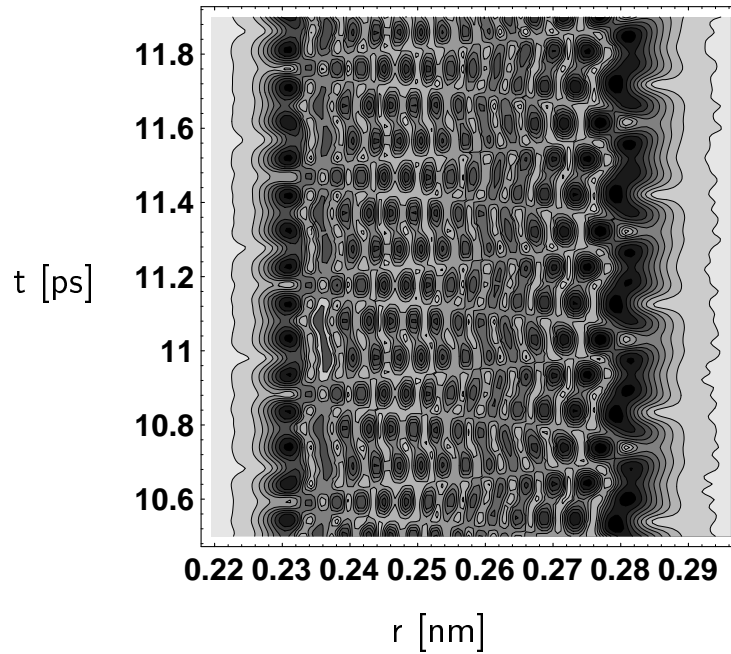
$$T_{rev} = \frac{2 T_{osz}}{\frac{\partial}{\partial E} E_{1,v,J}} \quad (4.7)$$

das Wellenpaket näherungsweise wieder zusammenläuft und annähernd seine ursprüngliche Form annimmt, bevor es dann wieder auseinanderläuft. Dieses Zusammenlaufen bezeichnet man auch als Wiederkehr (englisch: revival). Die Ableitung in (4.7) berechnen wir in erster Ordnung

$$E_{1,v+1,J} - E_{1,v,J} \approx E_{1,v,J} \frac{\partial}{\partial E} E_{1,v,J} \quad (4.8)$$

Für  $v = 12$  und  $E_{0,\mathbf{k}} = 93$  meV folgt damit eine Revivalzeit von 67.24 ps. Bei den Zeiten  $T_{rev}/n$  mit  $n \in \{1, 2, 4, 6, \dots\}$  treten sogenannte "fractional Revivals" auf [86, 87]. Dabei ist das eine Wellenpaket in  $n/2$  Wellenpakete aufgespalten. In den Abbildungen (4.5) bis (4.6) haben wir die Wellenpaketdynamik für verschiedene Zeitintervalle aufgetragen. Für Zeiten, die dicht an der Revivalzeit liegen  $t \approx T_{rev}$ , gibt es nur ein Wellenpaket, das einer annähernd klassischen Bewegung folgt. Die Bewegung in Abbildung (4.6) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die in Abbildung (4.4). Zur halben Revivalzeit  $t \approx T_{rev}/2$  zeigt sich ebenfalls nur ein Wellenpaket, das allerdings zu den vorherigen Abbildungen um  $\pi$  phasenverschoben ist (Abbildung 4.6). Zur Zeit  $t \approx T_{rev}/4$  gibt es zwei lokalisierte Wellenpakete, die beide mit der Periodendauer  $T_{osz}$  oszillieren, aber um  $\pi$  zueinander phasenverschoben sind (Abbildung 4.5). Bei den Umkehrpunkten entstehen durch Überlagerungen der beiden Pakete wieder Interferenzmuster. In Abbildung (4.5) sind zur Zeit  $t \approx T_{rev}/6$  entsprechend drei Wellenpakete zu sehen.

a)



b)

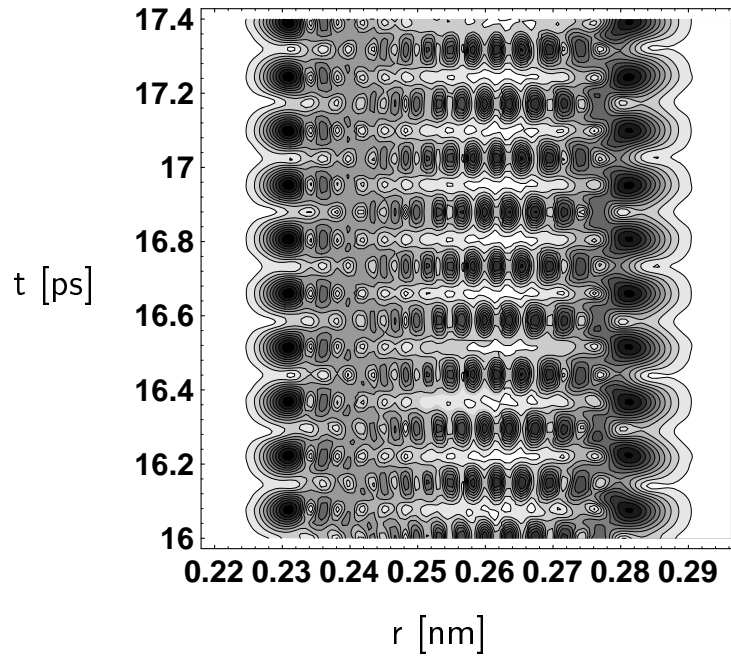
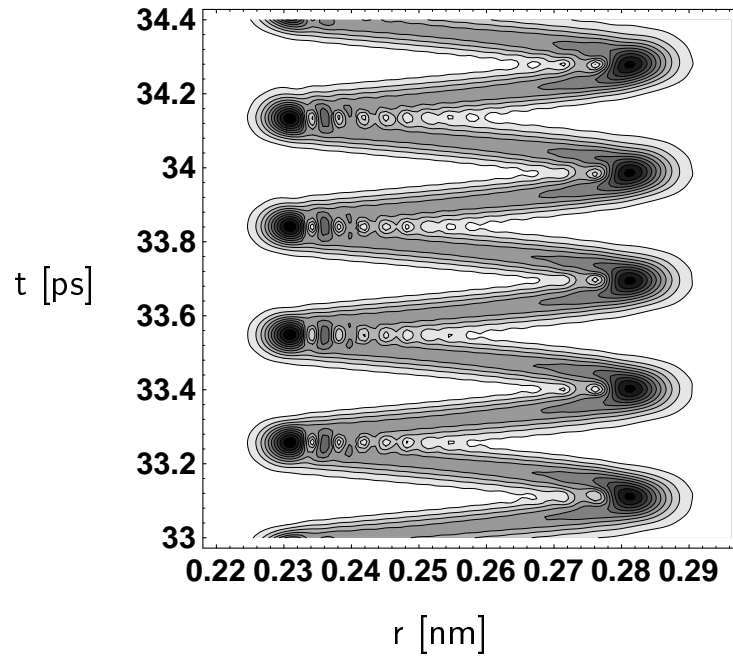


Abbildung 4.5: Langzeit-Dynamik des Wellenpaketes im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls für die Streuenergie  $E_{0,k,J} = 93 \text{ meV}$  ( $J = 0$ ). Die Konturplots zeigen die Zeitentwicklung des Wellenpaketes in einem Zeitfenster von  $1.4 \text{ ps}$  im Bereich verschiedener Revivalzeiten. a)  $t \approx T_{rev}/6 = 11.21 \text{ ps}$ . b)  $t \approx T_{rev}/4 = 16.81 \text{ ps}$ . Aufgetragen ist der Absolutbetrag der Wellenfunktion  $\bar{\phi}_{1,0,0}(r, t)$ .

c)



d)

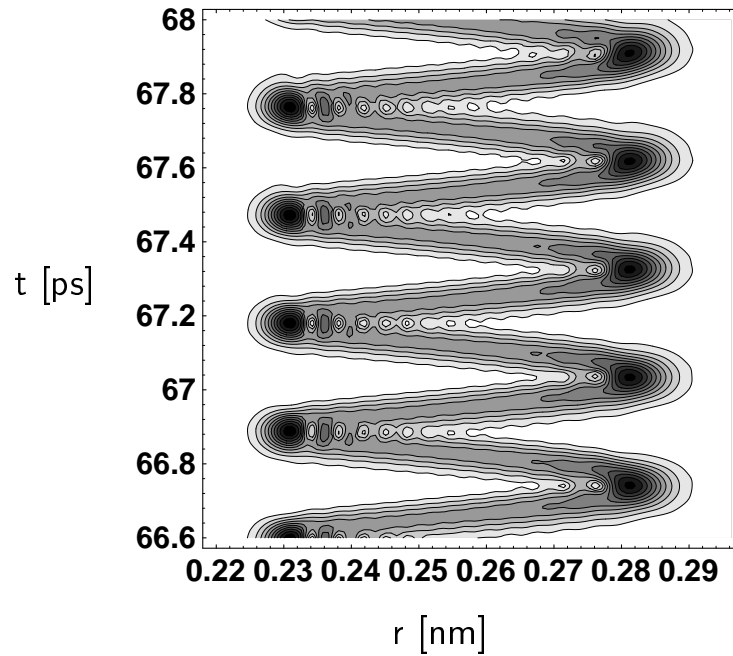


Abbildung 4.6: Langzeit-Dynamik des Wellenpaketes im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  des  $\text{Hg}_2$ -Moleküls für die Streuenergie  $E_{0,k,J} = 93 \text{ meV}$  ( $J = 0$ ). Die Konturplots zeigen die Zeitentwicklung des Wellenpaketes in einem Zeitfenster von  $1.4 \text{ ps}$  im Bereich verschiedener Revivalzeiten. c)  $t \approx T_{rev}/2 = 33.62 \text{ ps}$ . d)  $t \approx T_{rev} = 67.24 \text{ ps}$ . Aufgetragen ist der Absolutbetrag der Wellenfunktion  $\bar{\phi}_{1,0,0}(r, t)$ .

### 4.3 Pump- Probe- Spektrum

In diesem Abschnitt wollen wir diskutieren, wie sich die Wellenpaketdynamik im elektronischen Zustand  $|1\rangle$  in einem Pump-Probe-Experiment der Art [1] bemerkbar macht. Wie in dem Experiment von Marvet und Dantus vorgeschlagen, nehmen wir an, daß die Dynamik im Zustand  $|1\rangle$  durch ein LIF-Signal vom Zustand  $|1\rangle$  in den Zustand  $|0\rangle$  beobachtet wird. Der Zerfall von  $|1\rangle$  nach  $|0\rangle$  passiert auf einer Zeitskala im Bereich von Nanosekunden. Nach einer gewissen Zeitdauer  $\Delta t$  wird mit einem zweiten Laserpuls versucht, das System in den Zustand  $|2\rangle$  anzuregen, für den der Dipolübergang in den Grundzustand  $|0\rangle$  verboten ist. Der Probe-Puls dient dazu, den Zustand  $|1\rangle$  innerhalb von Pikosekunden zu entvölkern, wodurch das später zu beobachtende LIF-Signal abnimmt. In unseren Berechnungen beobachten wir die Norm der Wellenfunktion im Zustand  $|2\rangle$

$$I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J) = \langle \bar{\phi}_{2,J,M=0}(t) | \bar{\phi}_{2,J,M=0}(t) \rangle \quad (4.9)$$

nach Ende des Probe-Pulses. Die Intensität  $I$  ist der Beitrag der entsprechenden Partialwelle zur Entvölkerung des  $|1\rangle$  Zustandes, d.h.,  $I$  ist das Komplement zum LIF-Signal. Wird  $I$  größer, so wird das LIF-Signal kleiner und umgekehrt. Dabei sollte die Summe aus LIF-Signal und  $I$  konstant bleiben. Die Argumente  $E_{0,\mathbf{k}}$  und  $J$  zeigen die Abhängigkeit der Intensität  $I$  von Anfangszustand, der hier die partielle Streuwelle mit der Streuenergie  $E_{0,\mathbf{k}}$  und dem Drehimpuls  $J$  sein soll. Ist der Anfangszustand im elektronischen Zustand  $|0\rangle$  ein gebundener Vibrationszustand, so soll  $I(\Delta t; v, J)$  der Beitrag der Partialwelle zur Entvölkerung des  $|1\rangle$  Zustandes sein.

Um die Norm der Wellenfunktion im Zustand  $|2\rangle$  nach Ende des Probe-Pulses zu berechnen, haben wir sowohl das numerische als auch das störungstheoretische Verfahren verwendet. Zunächst haben wir den Einphoton-Übergang von  $|0\rangle$  nach  $|1\rangle$  störungstheoretisch behandelt und die Entwicklungskoeffizienten im Zustand  $|1\rangle$  nach Ende des Pump-Puls berechnet. Aus zwei Gründen haben wir für den Probe-Übergang das numerische Verfahren verwendet. Erstens ist die Intensität des Probe-Pulses eine Größenordnung höher als die des Pump-Pulse, und zweitens sind bei dem Probe-Übergang auch Zweiphotonen-Übergänge entscheidend, die durch die Störungstheorie erster Ordnung nicht beschrieben werden. Ein großer Vorteil dabei ist, daß es sich bei den Probe-Übergängen um Übergänge (gebunden $\leftarrow$ gebunden) handelt, was einen geringeren numerischen Aufwand erfordert als bei den Übergängen (gebunden $\leftarrow$ frei).



In Abbildung (4.7) sind unsere Ergebnisse für die zwei Streuenergien  $E_{0,\mathbf{k}} = 93$  meV und  $E_{0,\mathbf{k}} = 125$  meV mit  $J = 0$  dargestellt. Die zugehörigen Intensitäten  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J = 0)$  in Abbildung (4.7 a) zeigen periodische Oszillationen mit einer Periodendauer von 292 fs bzw. 296 fs, was den klassischen Oszillationendauern  $T_{osz}$  entspricht. Wie man sieht, ist jedes Maximum und jedes Minimum nochmals in drei oder vier Peaks aufgeteilt. Dies können wir erklären, wenn wir uns den energetischen Abstand der beiden Potentialkurven  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  in Abbildung (4.2) anschauen. Es ist entscheidend, daß der durch den Probe-Puls induzierte Übergang ein Zweiphotonen-Übergang bei  $r = 0.25$  nm sein muß. Einphoton-Übergänge können ausgeschlossen werden, da diese aus energetischen Gründen bei  $r = 0.31$  nm stattfinden müssen, was außerhalb des äußeren Wendepunktes der Wellenpaketdynamik im Zustand  $|1\rangle$  liegt (siehe Abbildung 4.4). Das Pump-Probe-Spektrum kann daher als eine Überlagerung des zeitabhängigen Wellenpaketes bei  $r=0.25$  nm mit dem Profil des Probe-Pulses gesehen werden. Zeichnen wir in Abbildung (4.4) bei  $r=0.25$  nm eine senkrechte Linie, so wird deutlich, daß für eine Streuenergie von  $E_{0,\mathbf{k}} = 93$  meV der Probe-Puls (130 fs) das Wellenpaket entweder einmal ( $\Delta t = 370$  fs), zweimal ( $\Delta t = 435$  fs) oder wieder einmal ( $\Delta t = 500$  fs) überlagern kann. Diese Tatsache erklärt die zwei Nebenmaxima auf beiden Seiten des Maximums in Abbildung (4.7 a).

Eine andere Möglichkeit, das Pump-Probe-Signal zu verstehen, ist, sich die Fouriertransformierte des Signals anzuschauen. Zu diesem Zweck haben wir die Fouriertransformierte  $|I(\omega)|^2$  in Abbildung (4.7 b) aufgetragen. Wir haben die Intensität  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J = 0)$  für eine Gesamtlänge von 140 ps berechnet, was einer Energieauflösung von 0,03 meV entspricht. Die Funktion  $|I(\omega)|^2$  zeigt im wesentlichen drei Maxima, die bei 14 meV liegen und sich bei der doppelten und dreifachen Frequenz wiederholen. Die Erklärung hierfür kann auf dem bereits Gesagten aufbauen. Wie schon erwähnt, ist das Wellenpaket im  $|1\rangle$  Zustand eine kohärente Überlagerung weniger Vibrationseigenzustände mit einer festen Phasenbeziehung zueinander. Daher kann das Signal im Pump-Probe-Experiment  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J = 0)$  auf der Basis von Quantenschwebungen zwischen den einzelnen Eigenzuständen erklärt werden.

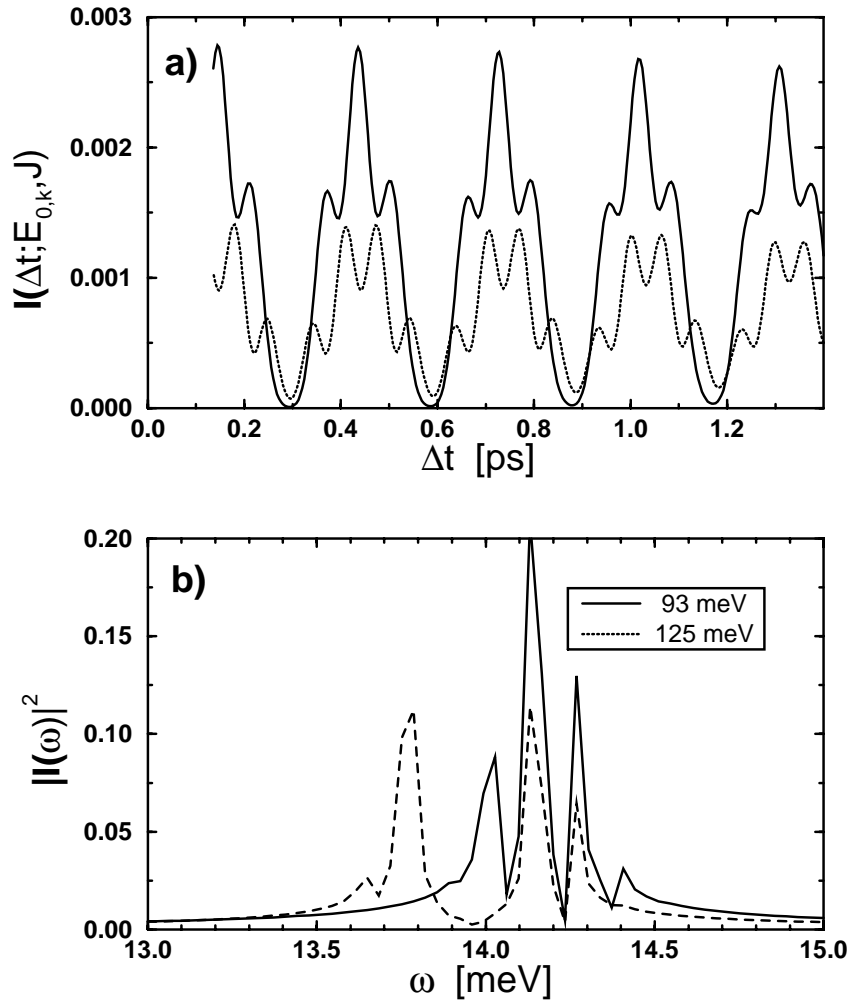


Abbildung 4.7: Das simulierte Pump-Probe-Spektrum der  $\text{Hg}_2$ -Assoziation für verschiedene Streuenergien.  $E_{0,\mathbf{k},J=0} = 93$  meV (durchgezogene Linie) und  $E_{0,\mathbf{k},J=0} = 125$  meV (gestrichelte Linie). Der obere Teil (a) zeigt die Bevölkung  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J = 0)$  in Zustand  $|2\rangle$  als Funktion der Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probe-Puls. Der untere Teil (b) zeigt das Quadrat der Fouriertransformierten  $|I(\omega)|^2$  des Signals  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J = 0)$ .

Mit Quantenschwebungen oder auch “quantum beats” wird eigentlich eine Methode aus der modernen Spektroskopie bezeichnet. Diese Methode gestattet es, eng beieinander liegende Niveaus aufzulösen. Dabei wird mit einem Laserpuls eine Überlagerung mehrerer im einfachsten Fall zweier eng beieinander liegender Eigenzustände angeregt. Diese zwei Eigenzustände haben nun einen Energieabstand  $\Delta E = \hbar\omega$ , den die Energieunschärfe des Laserpulses überdecken muß. Zerfällt nun diese Überlagerung der Eigenzustände, so ist dem exponentiellen Abfall der Lichtintensität bei der spontanen Emission noch eine Modulation mit der Schwingungsfrequenz  $\omega$  überlagert. Diese Modulation entsteht durch die Interferenzterme bei der kohärenten Überlagerung der beiden Eigenzustände.

Für  $E_{0,\mathbf{k}} = 93$  meV liegen die drei Peaks in  $|I(\omega)|^2$  bei 14.02 meV, 14.14 meV und 14.26 meV, was genau den Quantenschwebungen zwischen den Zuständen  $v = 13/v = 14$ ,  $v = 12/v = 13$  und  $v = 11/v = 12$  entspricht. Ganz analog ergeben sich für eine Streuenergie von  $E_{0,\mathbf{k}} = 125$  meV die Quantenschwebungen zwischen den Zuständen  $v = 16/v = 17$  (13.65 meV) und  $v = 15/v = 16$  (13.77 meV) für das eine Wellenpaket und die Quantenschwebungen  $v = 12/v = 13$  (14.14 meV) und  $v = 11/v = 12$  (14.26 meV) für das andere Wellenpaket.

Unsere Schlußfolgerung aus diesen Beobachtungen lautet nun, daß die Femtosekunden-Photoassoziations-Spektroskopie äquivalente Informationen liefert wie die herkömmliche Spektroskopie mit cw-Lasern. Auf Grund der thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Hg-Atome im Experiment ist die Auflösung der spektroskopischen Informationen jedoch nicht sonderlich hoch. In einem Molekülstrahl-Experiment läßt sich zum Beispiel eine weitaus schärfere Geschwindigkeitsverteilung der Stoßpartner realisieren. Im Prinzip ist es damit möglich, bei hinreichend großer Verzögerungszeit  $\Delta t$  eine ähnlich hohe Auflösung zu erhalten wie bei der herkömmlichen hochauflösenden Spektroskopie [88].

## 4.4 Thermische Mittelung

Bis jetzt sind wir immer davon ausgegangen, daß unser Anfangszustand ein ungebundener Zustand bzw. eine Partialwelle  $\phi_{1,\mathbf{k},J=0,M=0}$  mit der Energie  $E_{0,\mathbf{k}}$  und dem Drehimpuls  $J$  ist. Daher sahen die Pump-Probe-Signale  $I(\Delta t; E_{0,\mathbf{k}}, J)$  und die Wellenpaketdynamik

sehr einfach aus. Wir wollen nun die wichtige Frage klären, ob die Wellenpaketdynamik im Zustand  $|1\rangle$ , die durch den Pump-Puls induziert wird, hauptsächlich aus einer anfänglichen freien Streuwelle im Zustand  $|0\rangle$  entsteht oder ob ein anfänglicher van der Waals-Zustand für die Dynamik im Zustand  $|1\rangle$  verantwortlich ist [20, 23]. Im ersten Fall handelt es sich nämlich wirklich um eine neuartige Pump-Probe-Spektroskopie einer **bimolekulare Reaktion**, während der zweite Fall bereits in traditioneller Weise mit einem gebundenen Molekül startet (**unimolekulare Reaktion**).

Um diese Frage zu beantworten, wählen wir als freien Anfangszustand nicht mehr eine einzelne partielle Streuwelle, sondern die vollständige Streulösung der Form (2.79). Für die gebundenen Zustände summieren wir über die Beiträge aller anfänglichen Rotationszustände mit der korrekten statistischen Boltzmann-Gewichtung

$$I_{bb}(\Delta t; T) = \sum_v \sum_J \sum_M \exp\left(-\frac{E_{0,v,J}}{kT}\right) I(\Delta t; v, J) \quad , \quad (4.10)$$

wobei  $I_{bb}(\Delta t; T)$  die Dimension einer Wahrscheinlichkeit hat. Der Index  $bb$  stehen für den Übergang (gebunden $\leftarrow$ gebunden). Entsprechend steht der Index  $bf$  für den Übergang (gebunden $\leftarrow$ frei).

Für die freien Anfangszustände der Form (2.79) berechnen wir zunächst für die feste Streuenergie  $E_{0,\mathbf{k}}$  alle Koeffizienten  $C_{2,v,J}$  nach Ende des Probe-Pulses. Diese Koeffizienten werden dann mit der relativen Gewichtung der einzelnen Partialwellen aus (2.79) aufsummiert (kohärente Überlagerung). Damit erhalten wir den Beitrag der vollständigen Streuwelle mit der Energie  $E_{0,\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2\mu$  zum Pump-Probe-Signal  $I^s(\Delta t; \mathbf{k})$ .  $I^s(\Delta t; \mathbf{k})$  hat die Dimension einer Wahrscheinlichkeit pro Volumen im Impulsraum. Damit wir  $I_{bb}(\Delta t; T)$  und  $I^s(\Delta t; \mathbf{k})$  vergleichen können, werden wir noch über verschiedene Streuenergien mitteln bzw. integrieren müssen. Da wir ein Experiment simulieren wollen, welches bei der endlichen Temperatur  $T = 433$  K gemacht wird, nehmen wir folgende statistischen Verteilung an:

$$\rho(\mathbf{k}; T) \propto \mathbf{k}^2 \exp(-(\hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2\mu) / (kT)) \quad . \quad (4.11)$$

Diese Maxwell-Verteilung soll auf eins normiert sein. Für den Beitrag der Übergänge

(frei←frei)  $I_{bf}(\Delta t; T)$  zum Pump-Probe-Signal ergibt sich damit

$$I_{bf}(\Delta t; T) = \int_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \rho(\mathbf{k}; T) I^s(\Delta t; \mathbf{k}) \quad . \quad (4.12)$$

$I_{bf}(\Delta t; T)$  hat wie  $I_{bb}(\Delta t; T)$  die Dimension einer Wahrscheinlichkeit und ist damit direkt mit  $I_{bb}(\Delta t; T)$  vergleichbar.

Das gesamte Pump-Probe-Signal ergibt sich dann wie folgt. Wir mitteln über alle Beiträge zum Pump-Probe-Signal, d.h., sowohl über die gebundenen ( $I_{bb}(\Delta t; T)$ ) als auch über die freien Anfangszustände ( $I_{bf}(\Delta t; T)$ ).

$$I(\Delta t; T) \propto f * I_{bb}(\Delta t; T) + (1 - f) * I_{bf}(\Delta t; T) \quad (4.13)$$

Bei einer Temperatur von  $T = 433$  K und einem Druck von  $p = 557.166$  Pa wie im Experiment [1] ist das Verhältnis der Konzentrationen von Dimeren zu Monomeren nur  $f = 3.5 \times 10^{-5}$ , siehe Anhang A.

Das resultierende Spektrum für eine Temperatur von  $T = 433$  K ist in Abbildung (4.8) zu sehen. Wir kommen nun wieder zur der Frage, ob der Hauptbeitrag zum Spektrum durch Dimere oder durch Monomere hervorgerufen wird. Wie schon oben erwähnt, ist bei der gewählten Temperatur die Konzentration der Dimere klein gegenüber der Konzentration der Monomere. Desweiteren ist bei der gewählten Laserenergie auch die Intensität  $I_{bf}(\Delta t; T)$  größer als die Intensität  $I_{bb}(\Delta t; T)$

$$\frac{I_{bb}(\Delta t; T)}{I_{bf}(\Delta t; T)} \approx 10^{-2} \quad , \quad (4.14)$$

so daß das beobachtete Pump-Probe-Signal fast ausschließlich durch bimolekulare Prozesse hervorgerufen wird.

Durch die Summation über verschiedene Partialwellen mit verschiedenen Drehimpulsen  $J$  und die thermische Mittelung wird die Struktur des Pump-Probe-Signals im Vergleich zu Abbildung (4.4) sehr unregelmäßig. Allerdings ist die grobe Vibrationsschwingung von ca. 300 fs immer noch zu erkennen, nur die feine Struktur mit Nebenmaxima geht durch die Mittelung verloren. Dazu ist noch zu sagen, daß die Auflösung im Experiment auch

nicht hoch genug war, um diese Nebenmaxima aufzulösen. Ein Versuch, die Fourier-Transformierten dieser Spektren zu vergleichen, scheiterte im wesentlichen daran, daß die maximale Verzögerungszeit  $\Delta t$  von 6000 fs im Experiment nicht weiter gesteigert werden konnte.

Ein anderer interessanter Aspekt des gemittelten Spektrums ist die Rotationsstruktur: Der Vibrationsstruktur ist eine langsame Abnahme des simulierten Pump-Probe-Signals überlagert. Diese Abnahme läßt sich unter dem Stichwort "Rotations-Kohärenz" erklären [89, 90] und ist das direkte Analogon zu den oben besprochenen Quantenschwebungen. Hier werden jetzt nicht die Schwebungen zwischen Vibrationseigenzuständen, sondern zwischen Rotationseigenzuständen (Partialwellen) beobachtet. Das Wellenpaket im Zustand  $|1\rangle$  ist eine kohärente Überlagerung mehrerer Partialwellen. Der Probe-Puls induziert Anregungen in das Rotationsniveau  $J$  im elektronischen Zustand  $|2\rangle$ , ausgehend von den beiden Partialwellen  $J \pm 1$  im elektronischen Zustand  $|1\rangle$ . Da die einzelnen Partialwellen eine unterschiedliche Zeitentwicklung haben, wird das Pump-Probe-Signal durch Quantenschwebungen zwischen ihnen beeinflusst. Nehmen wir nun die Rotationsstruktur des zweiatomigen Moleküls  $^{202}\text{Hg}_2$  mit der Rotationskonstanten  $B=3.3 \mu\text{eV}$  an, dann ist die Periodendauer einer Quantenschwebung

$$T_{rot} = \frac{h}{E_{J+1} - E_{J-1}} = \frac{h}{B(4J + 2)} \quad . \quad (4.15)$$

Für den typischen Wert  $J = 100$  folgt  $T_{rot} = 3.11$  ps. Die Mittelung über alle Partialwellen unseres Anfangszustandes (2.79) führt wegen der  $J$ -Abhängigkeit von  $T_{rot}$  zu der langsamen Abnahme unseres simulierten Pump-Probe-Signals.

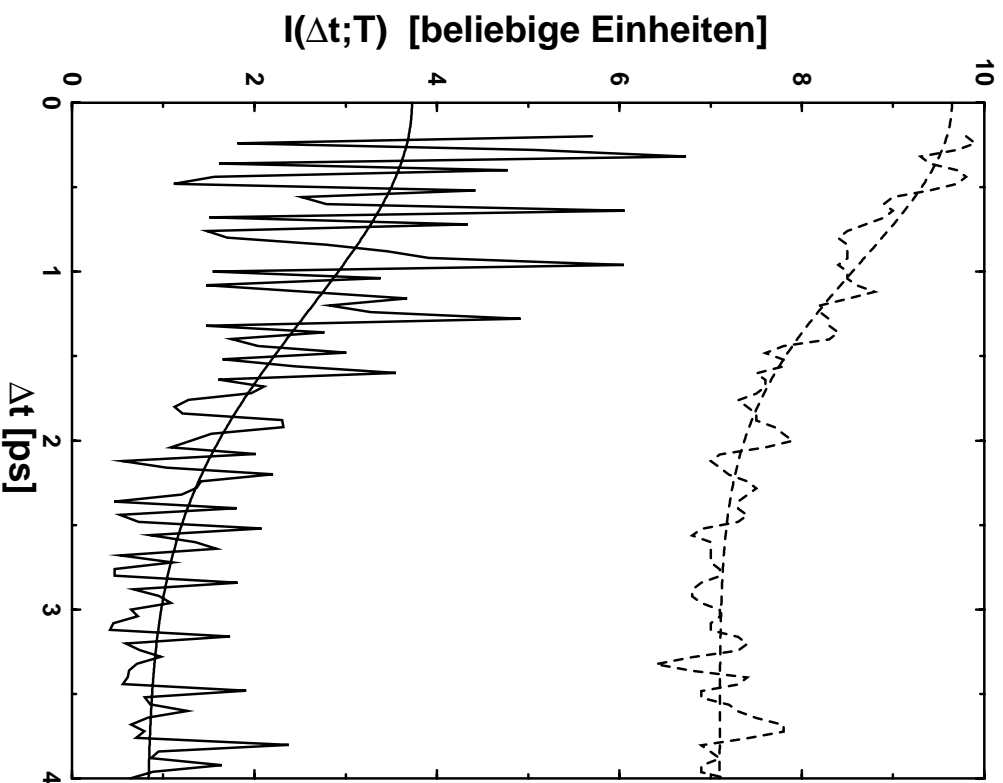


Abbildung 4.8: Das thermisch gemittelte Pump-Probe-Spektrum  $I(\Delta t; T)$  für die Temperatur  $T = 433$  K. Zum Vergleich haben wir die experimentellen Ergebnisse aus [1] für parallele Polarisation der beiden Laserpulse abgebildet. Die glatte Kurve zeigt die Funktion aus Gleichung (4.16), die an das Spektrum angepasst wurde. Dabei ergibt sich der Parameter  $\tau_c = 1.33$  ps für das Experiment und  $\tau_c = 1.75$  ps für die Simulation.

Vergleichen wir nun das simulierte und das gemessene Pump-Probe-Signal. Dazu passen wir die Funktion

$$I(\Delta t; T) = A + B \exp[-(\Delta t/\tau_c)^2] \quad (4.16)$$

an die beiden Spektren an. Im Falle des gemessenen Spektrums erhalten wir  $\tau_c = 1.75$  ps. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem Wert  $\tau_c = 1.33$  ps für die experimentellen Ergebnisse überein [1].

## 4.5 Reflektions-Prinzip

Wir untersuchen nun die Wahrscheinlichkeit der Assoziation in Abhängigkeit von der Streuenergie und dem Drehimpuls der Streuwelle. Hierzu machen wir uns folgendes klar. Für die Entwicklungskoeffizienten gilt nach der Störungstheorie (2.135)

$$C_{1,v,J}(t = 2T_p) \propto \mu_{v,J;k_{e'},J'} = \left\langle \phi_{v,J}(r) \mid \mu(r) \mid \phi_{k_{e'},J'}(r) \right\rangle . \quad (4.17)$$

Die Assoziation ist für die Werte von  $E_{0,\mathbf{k}} = \hbar^2 k_{e'}^2 / 2\mu$  und  $J$  am wahrscheinlichsten, für die

$$p(k_{e'}, J') := \sum_{v,J} \left| \mu_{v,J;k_{e'},J'} \right|^2 \quad (4.18)$$

am größten ist.

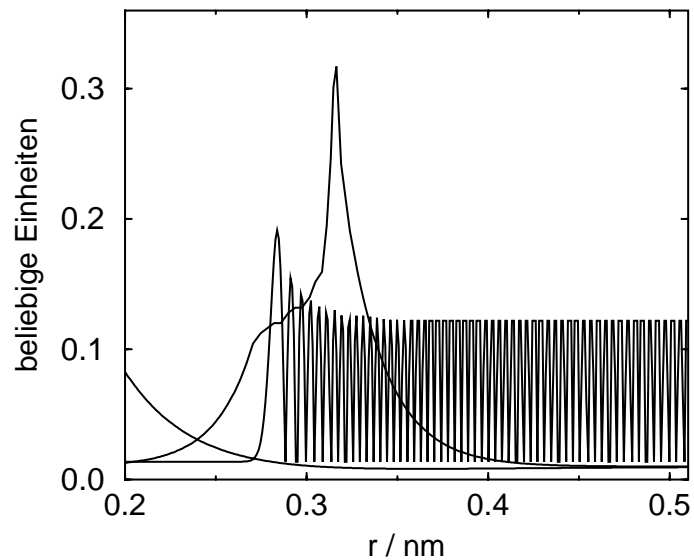
Nun schauen wir uns die Streuwellenfunktion für verschiedene Energien  $E_{0,\mathbf{k}}$  zusammen mit der Übergangsdipolmomentfunktion an (Abbildung 4.9). In einiger Entfernung vom klassischen Umkehrpunkt der Bewegung haben wir eine einfache sinusförmige Streuwellenfunktion konstanter Amplitude, deren Wellenlänge um so kleiner ist, je höher die Energie  $E_{0,\mathbf{k}}$  oberhalb der Asymptote der Potentialkurve  $|0\rangle$  liegt. In der Nähe des klassischen Umkehrpunktes ist die Amplitude und die Wellenlänge der Streuwelle größer, und direkt oberhalb des Umkehrpunktes gibt es ein breites Maximum. In diesem Maximum spiegelt sich analog zur klassischen Theorie wieder, daß das Atom länger in der Nähe



des Umkehrpunktes “verweilt” als in einiger Entfernung von ihm. Mit steigender Streuenergie wandert die Streuwellenfunktion, dem Potential  $|0\rangle$  folgend, von rechts nach links und durchquert dabei mit ihrem Maximum die Übergangsdipolmomentfunktion. Es ist nun leicht einzusehen, daß 4.18 genau dann maximal wird, wenn der Überlapp von Streuwellenfunktion und Übergangsdipolmoment am größten ist. Durchquert nun die Streuwellenfunktion das Übergangsdipolmoment, so ist der Überlapp anfangs null, steigt danach sofort auf einen maximalen Wert und fällt danach auf einen konstanten Wert ab, da die vielen Oszillationen der Streuwelle sich im Integral (4.17) herausmitteln.

Trägt man die Norm im Zustand  $|1\rangle$  nach dem Pump-Puls (4.4) gegen die Streuenergie  $E_{0,\mathbf{k}_e}$  und für verschiedene Drehimpulse  $J'$  auf, so sieht man, daß es für jeden Drehimpuls eine bestimmte Streuenergie gibt, für die die Assoziation am wahrscheinlichsten ist. In Abbildung (4.10) sieht man daher im wesentlichen die Streuwellenfunktion, die am repulsiven Potential  $|0\rangle$  von der Ortsachse auf die Energieachse reflektiert wird. Die Oszillationen im asymptotischen Bereich ( $r \rightarrow \infty$  bzw.  $E_{0,\mathbf{k}} \rightarrow \infty$ ) sind nur deshalb nicht zu sehen, da das Übergangsdipolmoment jeweils viele Oszillationen der Streuwelle überdeckt und sich diese im Integral (4.17) herausmitteln. Vergleichbare Reflektionsprinzipien bei der Photodissoziation werden in [11, 85] beschrieben. In [49] ist eine ähnliche Abbildung zu finden, allerdings wird dort die Streuenergie konstant gehalten und die Laserfrequenz variiert.

a)



b)

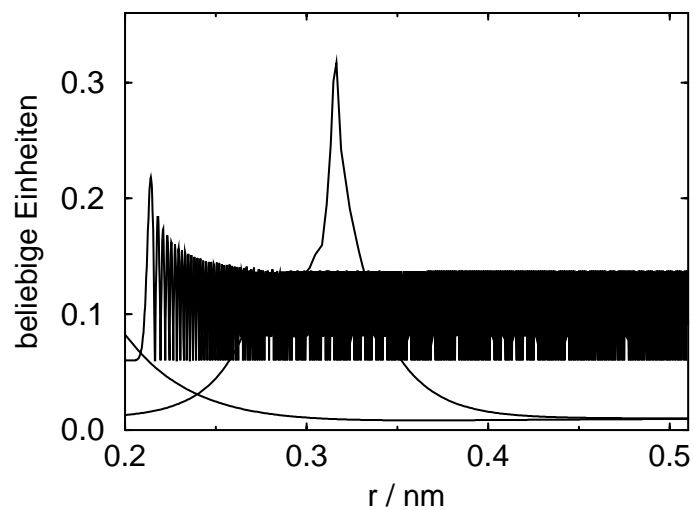


Abbildung 4.9: Der Betrag der Streuwellenfunktion für verschiedene Streuenergien  $E_{0,\mathbf{k}}$  mit  $J = 0$  und die Übergangsdipolmomentfunktion. In Abbildung (a) ist  $E_{0,\mathbf{k}} = 0.103$  eV kleiner gewählt als in Abbildung (b)  $E_{0,\mathbf{k}} = 1.36$  eV.

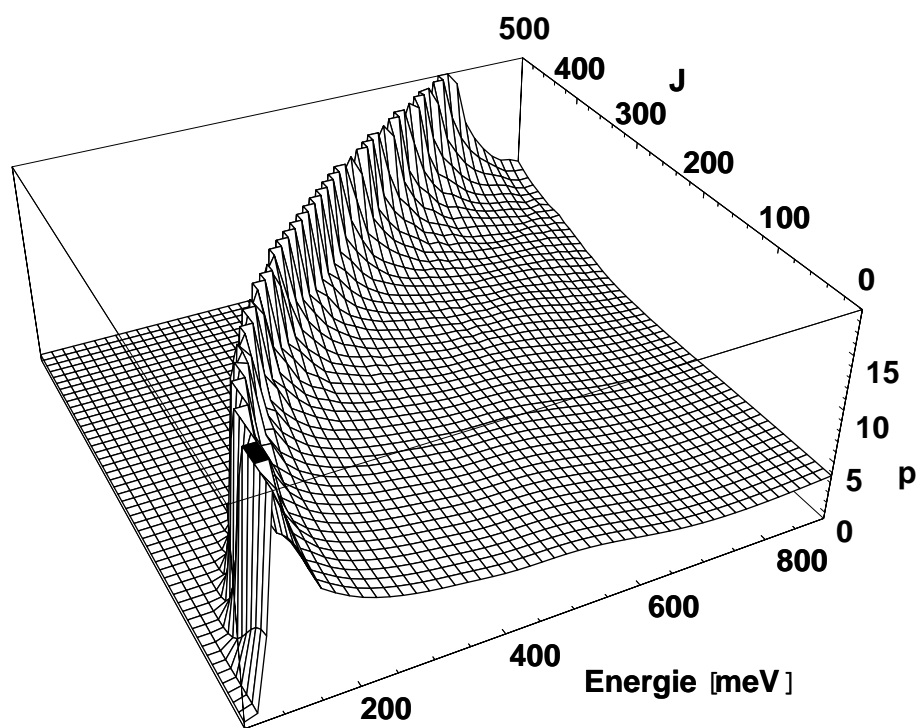


Abbildung 4.10: *Quadrat der Entwicklungskoeffizienten  $p := |C_{1,v,J}(t = 2T_p)|^2$  nach Ende des Pump-Pulses als Funktion der Streuenergie  $E_{0,\mathbf{k}}$  und des Drehimpulses  $J$  der anfänglich gestreuten Partialwelle.*