

1

Einleitung

Ein nichtlineares polyatomares Molekül, das in seiner symmetrischen Konfiguration elektronisch entartete Zustände besitzt, ist instabil gegenüber den nicht symmetrischen Auslenkungen seiner Kerne. Aufgrund einer speziellen Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Kernbewegung, die als vibronische Kopplung bezeichnet wird, kommt es zur Aufhebung der elektronischen Entartung. Diese Wechselwirkung, die zum Zusammenbruch der adiabatischen Näherung führt, wird durch den sogenannten Jahn-Teller-Effekt beschrieben [35],[36]. Die vibronischen Effekte spielen nicht nur in der IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie eine große Rolle, sondern unter anderem auch in der Kristallchemie, bei instabilen Komplexen wie Ionen und Radikalen, der resonanten Wechselwirkung von Licht mit Materie und den Mechanismen von chemischen Reaktionen [5]. Gegenwärtig ist der Jahn-Teller-Effekt bei der Interpretation der Clustereigenschaften wie z. B. im Fall des C_{60} von Bedeutung [17].

Um einen tieferen Einblick in den Kopplungsprozeß zwischen den Elektronen und der Kernbewegung zu erhalten und die diesen Prozeß beschreibenden Zeitkonstanten zu ermitteln, kann die Dynamik des Systemes in Echtzeit mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie untersucht werden. Befindet sich das System in einem nichtentarteten symmetrischen Grundzustand, so kann es mit einem starken Pumpimpuls in einen Nichtgleichgewichtszustand angeregt werden, dessen elektronische Entartung durch eine Strukturänderung aufgehoben wird. Die zeitliche Entwicklung der Deformation wird mit einem zeitlich dazu verzögerten Probepuls detektiert. Um die Dynamik auf der atomaren Zeitskala zu verfolgen, ist eine zeitliche Auflösung im Bereich von Pikosekunden (10^{-12} s) oder sogar Femtosekunden (10^{-15} s) erforderlich. In diesem Zusammenhang wurden Pump-Probe-Messungen mit Femtosekundenauflösung am freien Na_3 -Molekül durchgeführt, das sowohl im Grund- wie auch im angeregten Zustand den Jahn-Teller Effekt zeigt [28]. Zusätzliche

Simulationen der Wellenpaketdynamik gaben einen schönen Einblick in das Wechselspiel zwischen der Pseudorotation und der radialen Oszillation, die auf den nicht total symmetrischen Jahn-Teller-Moden und der total symmetrischen Atemmode beruhen.

Werden nun Atome oder kleine Moleküle in eine Festkörperumgebung eingebaut, so stellt sich die Frage, wie die Festkörperumgebung auf die durch die elektronische Anregung geänderte Symmetrie reagiert. Kompliziert wird die Untersuchung dieser Wechselwirkung in der kondensierten Phase durch die Tatsache, daß es durch die Ankopplung an die Phononen der Matrixumgebung zusätzlich zu einer Dephasierung und zur Struktur- und Energierelaxation kommt. Um diese Prozesse modellhaft zu untersuchen, kann man Atome oder kleine Moleküle in Edelgasmatrizen einlagern, die eine hochsymmetrische Festkörperumgebung mit fcc-Struktur darstellen. Der Einfluß der kondensierten Phase auf den Jahn-Teller-Effekt wurde an Alkalihalogeniden [61] und am NO in Edelgasmatrizen [37] untersucht. Bei diesen Systemen überwiegt jedoch der Beitrag der total symmetrischen (nicht Jahn-Teller-aktiven) Atemmode. Um den Beitrag durch die Jahn-Teller-aktiven-Moden exemplarisch zu studieren, benötigt man also ein Modellsystem aus einem Zentralatom mit einem nicht entarteten Grundzustand in einer kristallinen Umgebung mit hoher Symmetrie. Das Atom wird elektronisch in einen entarteten Zustand mit geringerer Symmetrie angeregt und zeigt daher eine spezifische Wechselwirkung mit den umgebenden Matrixatomen. Als Folge dieser Kopplung verursachen die nicht total symmetrischen Schwingungen der umgebenden Atome die Jahn-Teller-Aufspaltung, die zu einer Aufhebung der elektronischen Entartung führt.

Aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung im angeregten Zustand würden sich Alkali-Atome besonders gut eignen, um den dynamischen Jahn-Teller-Effekt zu studieren, doch zeigt sich in den Spektren der Alkali-Atome in Edelgasmatrizen eine schwer zu interpretierende Doppelstruktur, die durch unterschiedliche Einbaulagen erklärt wird [25]. Im Gegensatz dazu sind Edelmetall-Atome wie Au und Ag in einer Edelgasmatrix mit hochsymmetrischer fcc-Symmetrie vorwiegend auf Substitutionsplätzen eingebaut [39]. Das Ag-Atom in Edelgasmatrizen ist spektroskopisch sehr gut untersucht und zeigt im Xenon-Kristall bei Anregung vom $5s$ -Grundzustand in den $5p$ -Zustand eine starke Absorption um 330 nm [26],[41],[65],[42]. Neben der schon in der Gasphase auftretenden Spin-Bahn-Aufspaltung in einen $5p_{1/2}$ - und einen $5p_{3/2}$ -Zustand beobachtet man eine zusätzliche Aufspaltung des $5p_{3/2}$ -Zustandes. Die Interpretation der MCD (Magnetic-Circular-Dichroism)-Experimente an Au- und Ag-Atomen in Edelgasmatrizen zeigt, daß diese Aufspaltung durch den dynamischen Jahn-Teller-Effekt hervorgerufen wird und der Beitrag durch die Jahn-Teller-aktiven Moden einen Faktor 3 bis 6 stärker ist als der durch

die total symmetrische Atemmode [58].

Die beobachteten Emissionsbanden im Ag/Xe-System um 545 nm und 670 nm sind stark Stokes-verschoben und lassen auf eine starke Wechselwirkung des angeregten Atomes mit seiner Umgebung schließen, die zu der beobachteten Energie- und Strukturrelaxation führt. Wiggenhauser untersuchte die Fluoreszenz des Ag-Atomes in verschiedenen Edelgasmatrizen mit Pulsen einer Dauer von einigen Nanosekunden, konnte jedoch damit nicht die Struktur- und Energierelaxation zeitlich auflösen [66]. Obwohl das Ag-Atom eine starke photoinduzierte Mobilität besitzt, die aufgrund der Dimerisierung und Clusterbildung zu einer irreversiblen Abnahme der Ag-Zentrenzahl führt [53], bietet es sich aufgrund seiner Absorptions- bzw. Emissionswellenlängen um 330 nm bzw. 660 nm an, um mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie zeitaufgelöst untersucht zu werden.

In einem ersten Schritt untersuchte Kometer mit Hilfe der Pump-Probe-Technik die Absorption und Emission detaillierter im Bereich zwischen 5 K und 40 K mit einer Auflösung von 5 ps [42],[43],[44]. Dabei konnten jedoch aufgrund der Pulsdauer lediglich die inkohärenten Prozesse untersucht werden, d. h. die Depopulation der angeregten Zustände bei kleinen Kernausslenkungen und die Bevölkerung der relaxierten Zustände bei großen Auslenkungen. Für die Depopulation konnte eine obere Grenze von 3-5 ps bestimmt werden. Für die Relaxation wurden vergleichbare Zeiten gefunden. Kompliziert werden diese Untersuchungen einerseits durch den schon erwähnten Verlust der Ag-Zentren aufgrund der photoinduzierten Migration und andererseits durch eine starke Absorption in höher angeregte Zustände des Ag-Atomes. Anhand dieser Messungen konnten die Wirkungsquerschnitte der Absorption, der stimulierten Emission und der Absorption in höhere Zustände bestimmt werden.

In der hier vorgestellten Arbeit wird die Untersuchung am System Ag/Xe mit Femtosekundenpulsen fortgesetzt, um die Dynamik, die aus der speziellen vibronischen Kopplung resultiert, und den Einfluß der Festkörperumgebung in Bezug auf die Dephasierung des Wellenpaketes und die Struktur- und Energierelaxation bei verschiedenen Kernausslenkungen zu studieren. Um die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse der Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie zu interpretieren, benötigt man Potentialflächen der beteiligten Jahn-Teller-Zustände, auf denen die Wellenpaketdynamik simuliert werden kann. O'Brien konnte unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und der linearen Jahn-Teller-Kopplung die Aufspaltung des $5p_{3/2}$ -Zustandes des Ag-Atomes in der Matrix erklären, modellierte jedoch davon unabhängig das Fluoreszenzspektrum in einem Konfigurationskoordinatenmodell [15],[16]. Wiggenhauser behandelte das Emissionsspektrum in einer Momentenanalyse ohne

Berücksichtigung des Jahn-Teller Effektes [66]. Um das Absorptions- und Emissionsspektrum gemeinsam zu behandeln, wird in dieser Arbeit ein allgemeiner Jahn-Teller-Formalismus vorgestellt, bei dem die linearen Jahn-Teller- und Spin-Bahn-Parameter anhand der Absorptionsspektren und die Lagen der Emissionsbanden durch Hinzunahme der höheren Jahn-Teller-Parameter bestimmt werden [22]. Die mit diesen Parametern empirisch bestimmten Potentialflächen ermöglichen es, die Wellenpaketdynamik auf den angeregten Zuständen zu simulieren. Dies ist unerlässlich bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse, um die beobachteten Modulationen als Schwingungsfrequenzen der nicht total symmetrischen Jahn-Teller-Moden in den angeregten Zuständen zu interpretieren.

Die hier vorgestellte Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert. Im folgenden Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen des Jahn-Teller-Effektes zur Beschreibung der Potentialflächen anhand des $T \otimes e$ -Falles unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung eingeführt. Die Parameter zur Berechnung der Potentialflächen wurden empirisch aus den Absorptions- und Emissionsspektren abgeleitet [22]. Im dritten Kapitel werden die Apparatur, die Präparation der Schichten und das Lasersystem zur Erzeugung der ultrakurzen Pulse und deren Charakterisierung vorgestellt. Aufgrund des Ausbleichens der Ag/Xe-Schicht als Funktion der Bestrahlung wurde besonderer Wert auf die Stabilität der im Farbstoffverstärker erzeugten ultrakurzen Pulse gelegt. In diesem Kapitel wird auch der optische Aufbau zur Durchführung der resonanten und Zwei-Farben-Pump-Probe-Messungen beschrieben. Im sich daran anschließenden Kapitel 4 werden die in den Pikosekunden-Experimenten gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Probenpräparation und Photomobilität des Ag-Atomes in der Xe-Matrix kurz zusammengefasst. In den Kapiteln 5 und 6 werden die experimentellen Ergebnisse der resonanten und Zwei-Farben Pump-Probe-Techniken präsentiert und diskutiert. Im abschließenden Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.