

6

Zwei-Farben

Pump-Probe-Messungen

Der Pumpuls um 330 nm trägt wie im Fall der resonanten Messung zur elektronischen Anregung bei, während die Wellenlänge des Probepulses um 660 nm im Bereich der spontanen Emission aus dem relaxierten SB-Zustand liegt. Das System relaxiert nach der elektronischen Anregung durch Wechselwirkung mit der Umgebung in die Minima der angeregten $-JT$ - und SB-Zustände und geht bei großen Kernausslenkungen unter Aussendung einer charakteristischen Fluoreszenz in einen schwingungsangeregten Grundzustand über. Zu berücksichtigen ist, daß bei Anregung in die $\pm JT$ -Zustände neben der Emission I um 545 nm aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand auch die spontane Emission II um 670 nm aus dem relaxierten SB-Zustand zu beobachten ist (siehe Abb. 2.1). Bei Anregung in den SB-Zustand dagegen beobachtet man hauptsächlich die rote Emission aus dem relaxierten SB-Zustand und nur zu einem sehr kleinen Teil die grüne Emission aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand. Die strahlende Lebensdauer der relaxierten SB- und $-JT$ -Zustände liegt im ns-Bereich. Mit Hilfe des starken Probepulses um 660 nm kann die Emission aus dem relaxierten SB-Zustand stimuliert werden. Anhand der Änderung der spontanen Emission aus diesem Zustand als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls können Rückschlüsse auf die Dynamik des Wellenpaketes bei großen Kernausslenkungen und die Bevölkerungszeit des relaxierten Zustandes gezogen werden.

Kompliziert werden diese Untersuchungen durch die Tatsache, daß bereits in den Pikosekundenmessungen eine erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit aus den unrelaxierten und relaxierten $5p$ -Zuständen in höher angeregte Zustände des Ag-Atomes durch den Probepuls um 660 nm beobachtet wurde, die zu einer signifikanten Abnahme der spon-

tanen Emission führt [42]. Durch Anpassung eines Ratenmodelles wurde der Wirkungsquerschnitt für die Absorption aus den unrelaxierten Zuständen zu $\sigma_u = 0.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und der für die relaxierten $-JT$ - und SB -Zustände sogar zu $\sigma_r = 1.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bestimmt. Der Wirkungsquerschnitt für die stimulierte Emission in den Grundzustand fällt mit $\sigma_s = 0.1 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ wesentlich geringer aus. In Abb. 6.1 ist das Prinzip der Zwei-Farben Pump-Probe-Spektroskopie mit den in den Pikosekundenmessungen bestimmten Wirkungsquerschnitten und der abgeschätzten Lage der höheren Zustände des Ag -Atomes dargestellt.

6.1 Bestimmung des Zeitnullpunktes

Im Gegensatz zu den resonanten Messungen kann in dieser Anordnung der zeitliche Überlapp $t_D = 0$ zwischen dem Pumpimpuls um 330 nm und dem Probepuls um 660 nm explizit bestimmt werden. Um das Kreuzkorrelationssignal dieser Pulse zu messen, wird der optische Kerr-Effekt im LiF -Substrat benutzt, auf dem die Ag/Xe -Schicht wächst. Die Anordnung zur Messung des Kerr-Signales ist im wesentlichen vergleichbar mit dem in Kapitel 3 vorgestellten PG-FROG-Aufbau (siehe Abb. ??). Der starke Probestrahl wird als Gatestrahl und der Pumpstrahl als Signalstrahl eingesetzt. Das Korrelationssignal zwischen den beiden Pulsen wurde jeweils am Ende einer Messreihe nach Abtauen der Ag/Xe -Schicht gemessen. Obwohl der Überlapp auf der Ag/Xe -Schicht optimiert wurde, kann aufgrund der Strahlgeometrie und der Rayleighlänge gleichzeitig im LiF -Substrat ein Korrelationssignal zwischen Pump- und Probepuls gemessen werden (siehe Kapitel 3). Der Einfachheit halber wird angenommen, daß das Korrelationssignal in der Mitte des 1 mm dicken LiF -Substrates erzeugt wird. In Abb.6.2 ist ein so gemessenes Kreuzkorrelationssignal mit einer Breite von 196 fs zusammen mit einer Messung der spontanen Emission um 670 nm nach Anregung in den SB -Zustand als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls gezeigt. Da die beiden Pulse im LiF -Substrat unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten besitzen, muß die Lage des Zeitnullpunktes bei einem Weg von 0.5 mm um ca. 80 fs zu größeren Verzögerungszeiten verschoben werden. Damit liegt der Nullpunkt in der abfallenden Flanke der Fluoreszenzänderung.

Die spontanen Emissionen aus dem relaxierten SB - bzw. $-JT$ -Zustand werden jeweils unabhängig voneinander mit geschlossenem und offenem Shutter im Probestrahl als Funktion der Verzögerungszeit t_D zwischen Pump- und Probepuls gemessen. Diese Anordnung erlaubt es, die Fluoreszenzausbeute mit $(F_1(t_D), \circ\circ)$ und ohne $(F_0(t_D), \bullet\bullet)$ den stimulierenden Einfluß des Probepulses zu messen, dessen Wellenlänge im Bereich der spontanen

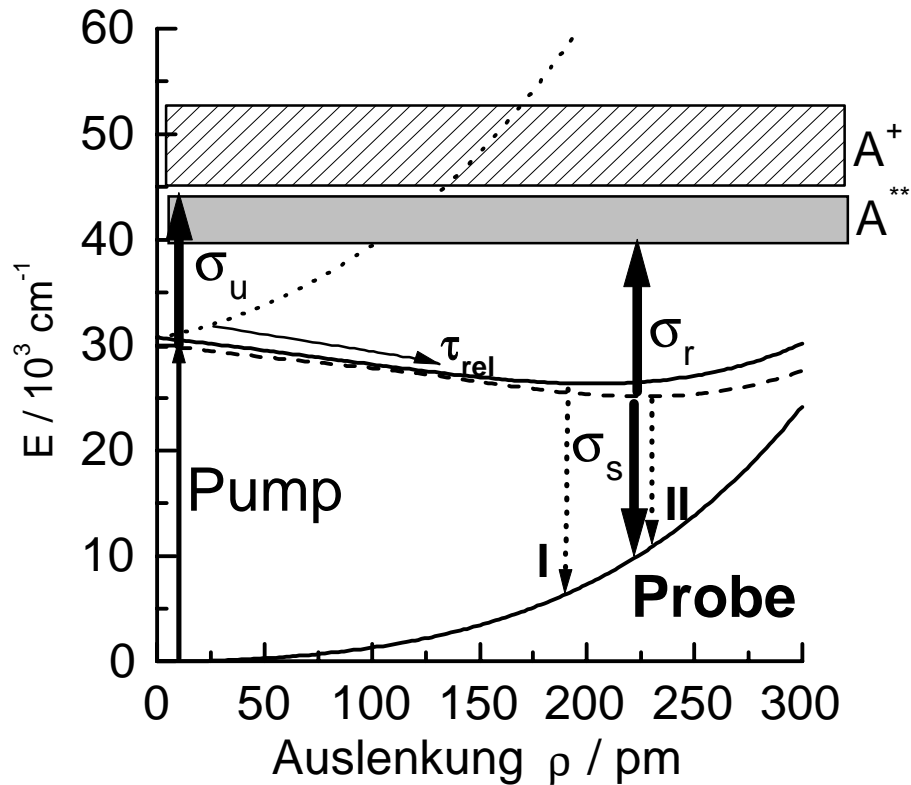


Abb. 6.1: Potentialschema für das Zwei-Farben Pump-Probe-Experiment mit λ_{Pump} um 330 nm und λ_{Probe} um 660 nm (durchgezogene Pfeile). Die Emissionen aus dem relaxierten –JT- und SB-Zustand sind mit gepunkteten Pfeilen markiert. Die transiente Absorption in höher angeregte Zustände ist durch gestrichelte Pfeile dargestellt. Der Wirkungsquerschnitt σ_u für die Absorption aus den unrelaxierten Zuständen in höher angeregte Zustände liegt um $0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, σ_r für die Absorption aus den relaxierten Zuständen um $1.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und σ_s für die stimulierte Emission in einen schwingungsangeregten Grundzustand um $0.1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Emission um 670 nm liegt. Wie schon in den resonanten Messungen, so wurde auch in diesen Messungen zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses jeder Meßpunkt zehnmal gemittelt. Um die Ag-Konzentration in der Xe-Schicht nicht zu stark zu bleichen und die Schwächung der spontanen Emission zu maximieren, wurde bei diesen Messungen der Pumpuls um 330 nm um einen Faktor 3 bis 10 im Vergleich mit den resonanten

Messungen aus Kapitel 5 abgeschwächt. In den folgenden hier vorgestellten Messungen wird das relative Fluoreszenzsignal $F(t_D) = F_1(t_D)/F_0(t_D)$ der spontanen Emission als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls dargestellt.

In den Messungen mit Pikosekunden-Auflösung wurde für die Ankunft der Bevölkerung in das $-JT$ - und SB -Minimum, aus denen es unter Aussendung einer Fluoreszenz in einen schwingungsangeregten Grundzustand übergeht, eine Zeit von bis zu 7 ps nach der elektronischen Anregung durch den Pumpimpuls ermittelt [42]. Eine Schwächung der spontanen Emission aus diesen Minima durch stimulierte Emission mit dem Probepuls sollte daher erst bei Ankunft der Bevölkerung im SB -Minimum zu beobachten sein. Als Folge dessen würde man den Einsatz der Fluoreszenzschwächung nach dem Zeitnullpunkt $t_D = 0$ zwischen Pump- und Probepuls erwarten. Der zeitgleiche Einsatz läßt darauf schließen, daß die im zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls einsetzende Fluoreszenzschwächung F_1 nicht durch stimulierte Emission, sondern wie schon anhand der Pikosekundenmessungen gefordert, durch Absorption aus den unrelaxierten bzw. relaxierten Zuständen in höhere Zustände wie Rydberg- oder gar ionische Zustände des Ag-Atomes hervorgerufen wird.

6.2 Anpassung der Signaländerung

In Abb. 6.2 ist zu erkennen, daß der Zeitnullpunkt in die steil abfallende Flanke der Fluoreszenzabnahme fällt. Für kleine Verzögerungszeiten t_D beobachtet man eine relativ starke Abnahme der spontanen Emission, die für große Zeiten stabil bleibt und in einen konstanten Wert übergeht. Um die schnelle Abnahme bei kleinen Zeiten, die im wesentlichen durch die Korrelation von Pump- und Probepuls gegeben ist und zu einer Absorption in höhere Zustände des Ag-Atomes führt, zu beschreiben und den Einfluß bei großen Zeiten zu berücksichtigen, wird das Abklingverhalten des Fluoreszenzsignales mit einer Kombination aus Fehlerfunktion und exponentieller Zerfallskurve der folgenden Form angepaßt:

$$F(t_D) = S_0 + \frac{S_1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - t_0}{t_1} \right) \right] + \quad (6.1)$$

$$\frac{S_2}{2} \left[1 - \exp \left(\frac{-(t - t_0)}{t_2} \right) \right] \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{t - t_0}{t_{\text{mod}}} \right) \right] \quad (6.2)$$

Der Term S_0 wird als Startwert der Fluoreszenz gleich Eins gesetzt. Die Anpassung der Fehlerfunktion im ersten Ausdruck erfolgt durch Variation der Signalabnahme S_1 . Die

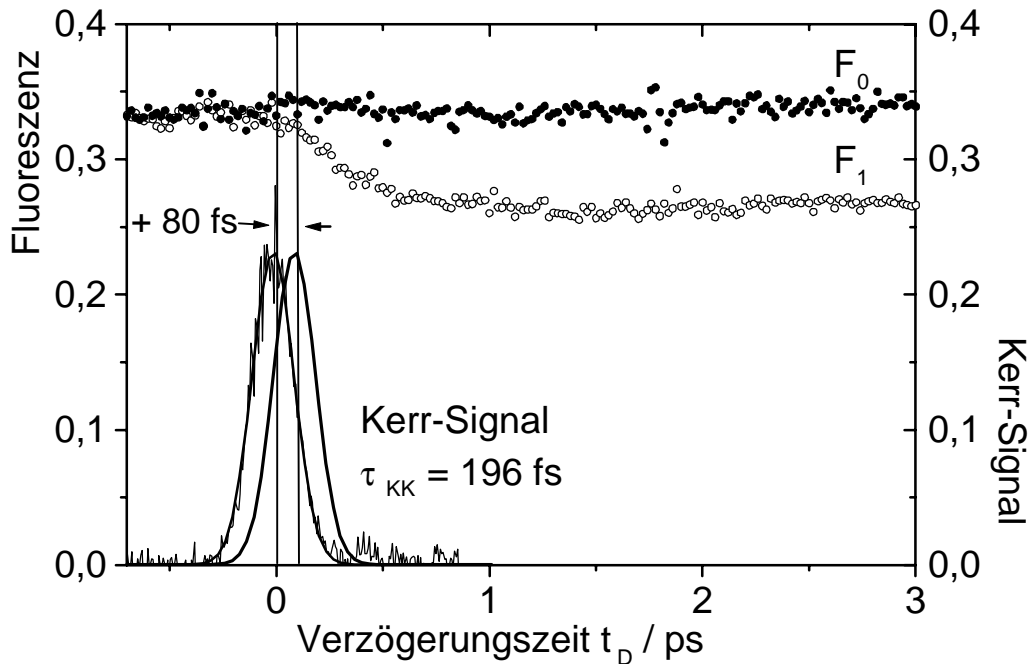


Abb. 6.2: Im LiF-Substrat zur Bestimmung des Zeitnullpunktes $t_D = 0$ gemessenes Kerr-Signal zwischen Pump- und Probepuls in Kombination mit der Messung der Fluoreszenz F_0 (Shutter zu) und F_1 (Shutter offen) der roten Emission nach Anregung in den SB-Zustand. Aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeitsdispersion der Pulse im LiF-Substrat muß die Lage des Nullpunktes um $+80$ fs korrigiert werden.

Zeitkonstante t_1 wurde auf 200 fs gesetzt und charakterisiert damit im wesentlichen die Korrelationszeit von Pump- und Probepuls im Bereich des Zeitnullpunktes. Die Signaländerung S_2 und die Zeitkonstante t_2 im zweiten Ausdruck beschreiben das Abklingverhalten für größere Zeiten mittels einer Exponentialfunktion. Um das starke Anwachsen der Exponentialfunktion für kleine bzw. negative Zeiten zu unterdrücken, wird die Exponentialfunktion durch die zweite Fehlerfunktion modifiziert und dazu die Zeitkonstante t_{mod} gleich 0.003 gesetzt. Der Term t_2 wurde anhand der Anpassungen zu ca. 500 fs bestimmt. Die Anpassung an die Zerfallskurven erfolgt somit über die Parameter S_1 , S_2 , t_0 und wahlweise t_2 .

6.3 Die zeitaufgelösten Messungen

6.3.1 Ergebnisse für den SB-Zustand

In Abb. 6.3 sind die Ergebnisse für 10 K und 30 K nach Anregung in den SB-Zustand mit $\lambda_{Pump} = 334$ nm und Pulsenergien um 50 nJ bei einer Dauer von 165 fs gezeigt. Die Wellenlänge des Probepulses liegt bei 668 nm mit einer Dauer von 68 fs und einer Energie von 3 μ J. Neben der Fluoreszenz aus dem SB-Zustand um 670 nm (II) wurde auch die um einen Faktor 50 schwächere Fluoreszenz um 545 nm (I) aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand als Funktion der Verzögerungszeit t_D zwischen Pump- und Probepuls detektiert, die mit dem eingestrahlenen Probepuls nicht stimuliert werden kann.

In der Abb. 6.3 a) beobachtet man bei kleinen Verzögerungszeiten für beide Emissionen eine Abnahme um gut 10 %. Die Schwächung der Emission II (Bande um 670 nm) stellt für große Zeiten einen konstanten Wert dar, während die Emission I (Bande um 545 nm) ab $t_D \sim 200$ fs eine Zunahme um gut 30 % zeigt. Sie erreicht ihr Maximum bei 2 ps und geht dann ebenfalls in eine Konstante über. Bei höheren Temperaturen ist in Abb. 6.3 b) für beide Emissionen der gleiche Trend zu beobachten, jedoch ist die Größe der Änderung S_2 in beiden Fällen kleiner. Alle Kurvenverläufe wurden mit Gl. 6.1 angepaßt. Bei der roten Emission II beobachtet man für kleine Zeiten eine Abnahme S_1 der Fluoreszenz bei 30 K von 10.2 % und bei 10 K von 7.8 % mit $t_1 = 200$ fs. Die Abnahme S_2 bei größeren Zeiten wurde in beiden Fällen mit einer Zeitkonstanten t_2 von 500 fs zu 9.6 % angepaßt. Damit liegt für beide Temperaturen die Gesamtabnahme der roten Fluoreszenz um 17 % bzw. 20 %, wobei die Abnahme bei tiefen Temperaturen größer ist. Der Fehler der Anpassung liegt bei ± 0.1 %.

Die grüne Emission I aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand zeigt für kleine Zeiten bei 10 K und 30 K ein ähnliches Verhalten wie die rote Emission und die Abnahme S_1 konnte zu 10 % bzw. 13 % angepaßt werden. Ab ca. 200 fs beobachtet man ein Anwachsen der Fluoreszenz mit einer Zeitkonstanten t_2 von ca. 500 fs, wobei für 10 K die Zunahme bei gut 30 % und bei 30 K bei knapp 13 % liegt. Der Fehler der Anpassung liegt in diesem Fall bei ± 0.5 %, da die Messung der spontanen grünen Emission aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand aufgrund der Kleinheit des Signales wesentlich stärkeren Schwankungen unterliegt als die Messung der spontanen roten Emission aus dem relaxierten SB-Zustand. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

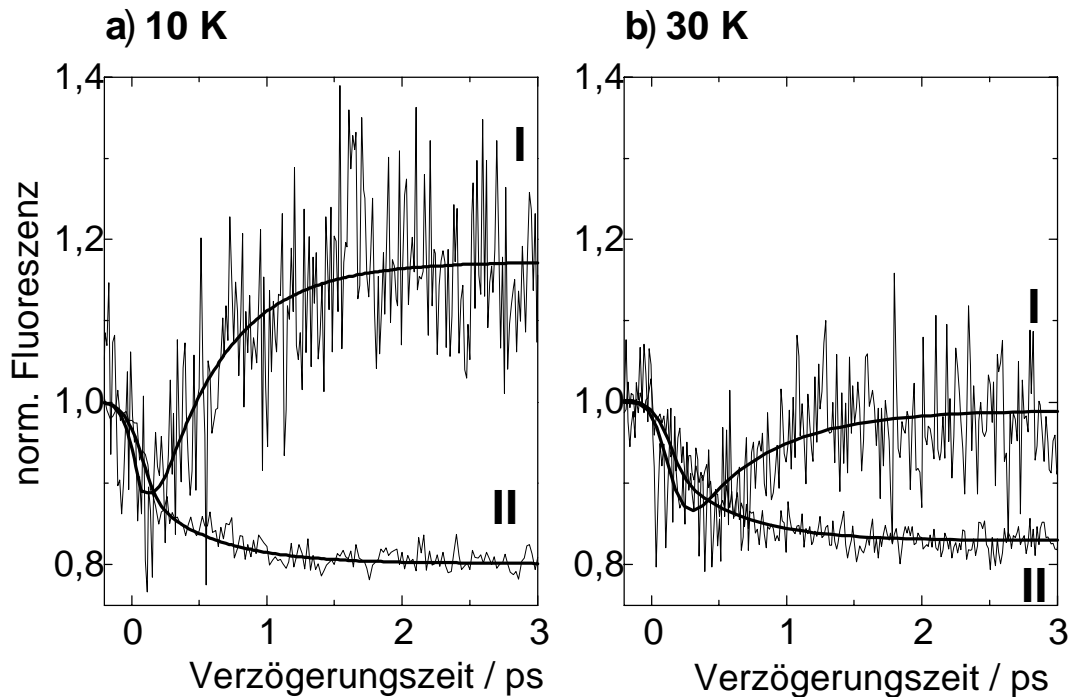


Abb. 6.3: Ergebnisse der Anregung in den SB-Zustand mit 334 nm und Beobachtung der Emissionen I und II als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump und Probepuls bei a) 10 K und b) 30 K. Für beide Temperaturen beobachtet man eine Schwächung der roten Emission II bis auf eine konstantes Niveau, während die grüne Emission I nach einer vorübergehenden Abnahme von ca. 10 % eine Zunahme von bis zu 30 % bei 10 K für längeren Zeiten zeigt.

6.3.2 Ergebnisse für den $-JT$ -Zustand

Abb. 6.4 zeigt die Schwächung der Emissionsbanden I um 545 nm und II um 670 nm nach Anregung in den $-JT$ -Zustand als Funktion der Verzögerungszeit t_D bei 10 K und 30 K. Im Gegensatz zur Anregung in den SB-Zustand ist bei dieser Anregung die grüne Emission aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand wesentlich stärker. Das Verhältnis der roten und grünen Emission liegt bei 7:3 (siehe Abb. 2.1). Die Wellenlänge des Pumpimpulses wurde zu 327 nm und damit die des Probepulses zu 655 nm festgelegt. Der Probepuls

Bande	T [K]	S_1 / %	S_2 / %	$S_1 + S_2$ / %
grün	10	-10 ± 0.5	$+30 \pm 0.5$	+20
	30	-10 ± 0.5	$+17 \pm 0.5$	+7
rot	10	-10.2 ± 0.1	-9.6 ± 0.1	-19.8
	30	-7.8 ± 0.1	-9.5 ± 0.1	-17.3

Tab. 6.1: Ergebnisse der Anpassung nach Anregung in den SB-Zustand mit festgehaltenen Zeitkonstanten $t_1 = 200$ fs und $t_2 = 500$ fs.

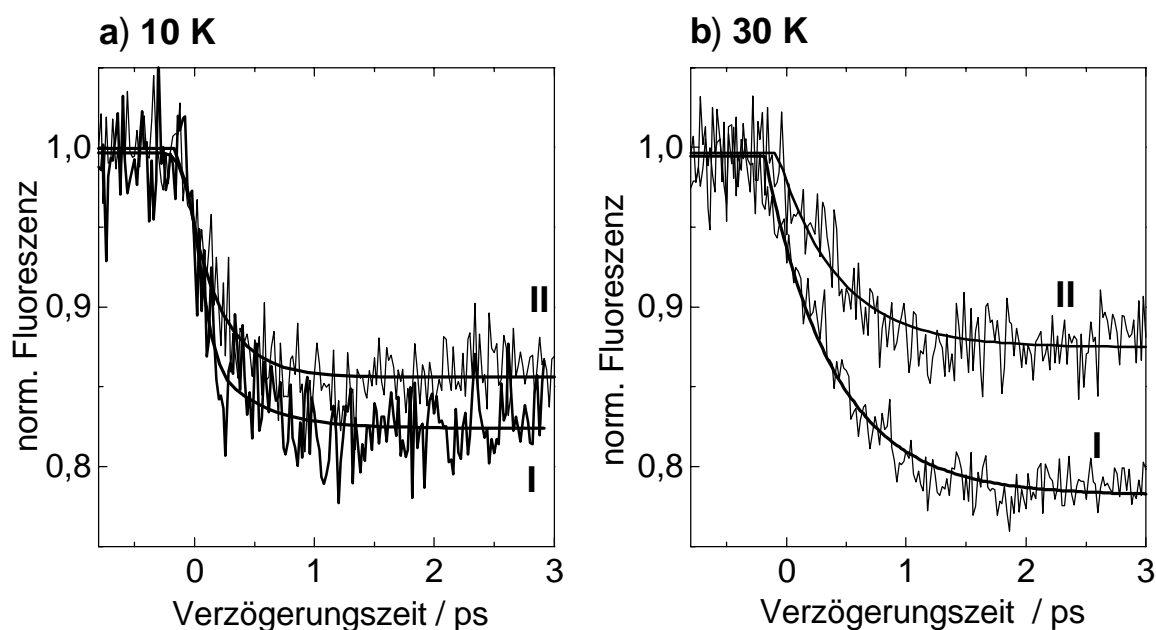


Abb. 6.4: Schwächung der Emissionsbanden I (545 nm) und II (670 nm) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls nach Anregung in den $-JT$ -Zustand für a) 10 K und b) 30 K.

besaß bei einer Dauer von 80 fs eine Energie von $3 \mu\text{J}$ und der Pumpimpuls bei einer Dauer von 170 fs eine Energie von 100 nJ.

Im Gegensatz zu den Messungen nach Anregung in den SB-Zustand zeigen beide Emissionen eine Schwächung, die für große Zeiten einen konstanten Wert annimmt. Die durch Anpassung erhaltenen Werte für die Abnahmen S_1 und S_2 mit den Zeitkonstanten $t_1 =$

Bande	T [K]	S_1 / %	S_2 / %	$S_1 + S_2$ / %
grün	10	-3.1 ± 0.2	-14.1 ± 0.2	-17.2
	30	-8.9 ± 0.2	-12.3 ± 0.2	-21.2
rot	10	-0.7 ± 0.2	-14.0 ± 0.2	-14.7
	30	-3.7 ± 0.2	-75.9 ± 0.2	-11.6

Tab. 6.2: Ergebnisse der Anpassung nach Anregung in den $-JT$ -Zustand mit festgehaltenen Zeitkonstanten $t_1 = 200$ fs und $t_2 = 500$ fs.

200 fs und $t_2 = 500$ fs für die rote und grüne Emission sind für beide Temperaturen in Tab. 6.2 gesammelt. Die Gesamtabnahme der roten Bande fällt mit 15 % bei tiefen Temperaturen stärker aus als mit knapp 12 % bei 30 K. Die Gesamtabnahme der grünen Fluoreszenz ist in beiden Fällen stärker, zeigt aber im Vergleich mit der roten Emission einen umgekehrten Trend. Bei tiefen Temperaturen ist die Abnahme gut 17 %, während sie bei höheren Temperaturen mit 21 % größer ausfällt.

Um die Dynamik während der Relaxation auch bei anderen Kernausslenkungen zu untersuchen, wurden zur Ergänzung auch Messungen mit Probepulsen der Wellenlänge 400 nm und 800 nm durchgeführt. Dazu wurde ein Teil aus dem Ti:Sa-Strahl mit 800 nm mit einem Filterrad herausreflektiert, gegebenenfalls verdoppelt und zusammen mit dem Pumpuls bei 327 nm auf die Ag/Xe-Schicht fokussiert. Bei beiden Probepulswellenlängen konnte trotz sorgfältigster Justage des räumlichen und zeitlichen Überlappes keine Schwächung der spontanen roten und grünen Emission als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls beobachtet werden.

6.3.3 Ergebnisse für den $+JT$ -Zustand

In Abb. 6.5 ist die Schwächung der Fluoreszenzen I und II nach Anregung in den $+JT$ -Zustand mit 323 nm bei 10 K und 30 K präsentiert. Die Frequenzverdopplung wurde mit einem BBO-Kristall ausgeführt und die resultierenden Pulsenergien lagen bei 50 nJ für den Pumpuls bei einer Dauer von 172 fs. Die Energie des Probepulses wurde bei einer Dauer von 72 fs zu 5 μ J bestimmt. Auch hier ist das Intensitätsverhältnis zwischen der roten und grünen Emission vergleichbar mit der nach Anregung in den $-JT$ -Zustand. Zunächst ist für beide Emissionen wie schon im $-JT$ -Fall ein gleiches Verhalten zu beobachten, d.h. der Zeitnullpunkt fällt in die abnehmende Flanke der Fluoreszenzabnahme und für lange

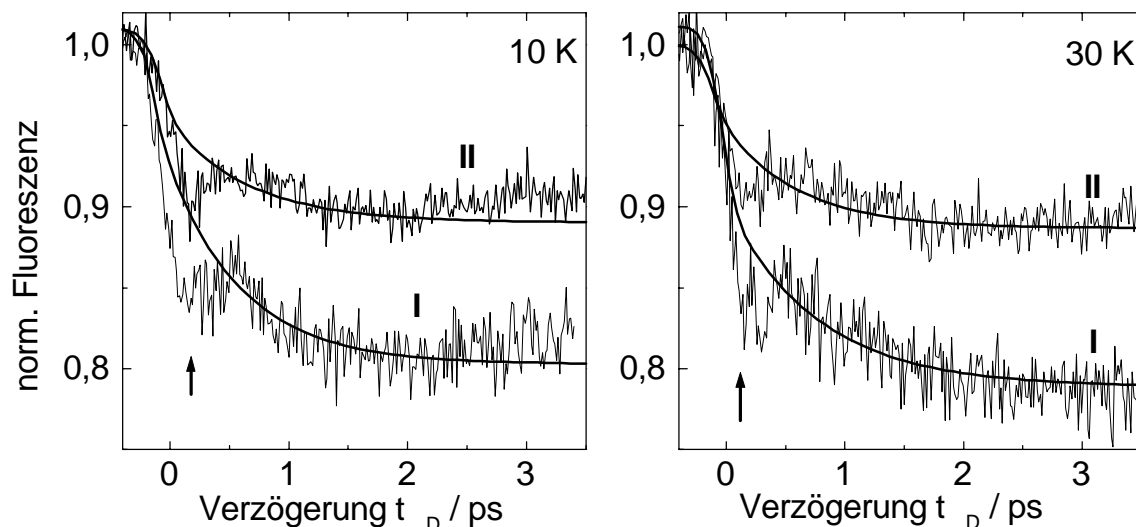


Abb. 6.5: Schwächung der Fluoreszenz nach Anregung in den +JT-Zustand bei a) 10 K und b) 30 K. Der Pfeil markiert den Einbruch im Signal.

Verzögerungszeiten geht die Abnahme in eine Konstante über. Die Anpassung der Fluoreszenzschwächung in Abb. 6.5 wurde wiederum mit den Zeitkonstanten $t_1 = 200$ fs und $t_2 = 500$ fs durchgeführt und die ermittelten Abnahmen S_1 und S_2 sind zur besseren Übersicht in Tab. 6.3 zusammengestellt.

In diesem Fall zeigt die Abnahme der Fluoreszenzen keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Wie schon bei Anregung in den $-JT$ -Zustand zu beobachten war, ist die Gesamtabnahme der grünen Emission I aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand größer als die der roten Emission II aus dem relaxierten SB-Zustand. Besonders bemerkenswert ist in allen Messungen das Auftreten eines Einbruches im Signal in der Nähe des Zeitnullpunktes, der weder bei Anregung in den SB- noch in den $-JT$ -Zustand zu beobachten ist, und in der Abb. 6.5 durch den Pfeil markiert ist.

Der leichte Anstieg des relativen Fluoreszenzsignales $F(t_D) = F_1(t_D)/F_0(t_D)$ in Abb. 6.5 bei Verzögerungszeiten $t_D > 2$ ps ist damit zu erklären, daß die Ag/Xe-Schicht im räumlichen Überlapp der Pulse stärker gebleicht wird. Dies führt dazu, daß die Fluoreszenz $F_0(t_D)$ aus den relaxierten Zuständen abnimmt und somit die relative Größe $F(t_D)$ zunimmt. Dieser Aspekt ist in Abb. 6.6 verdeutlicht, in der die rote Emission als Funktion

Bande	T [K]	S_1 / %	S_2 / %	$S_1 + S_2$ / %
grün	10	-10.1 ± 0.3	-6.7 ± 0.3	-16.8
	30	-9.1 ± 0.3	-7.2 ± 0.3	-16.3
rot	10	-3.9 ± 0.3	-6.3 ± 0.3	-10.2
	30	-5.1 ± 0.3	-7.1 ± 0.3	-12.2

Tab. 6.3: Ergebnisse der Anpassung nach Anregung in den +JT-Zustand mit festgehaltenen Zeitkonstanten $t_1 = 200$ fs und $t_2 = 500$ fs.

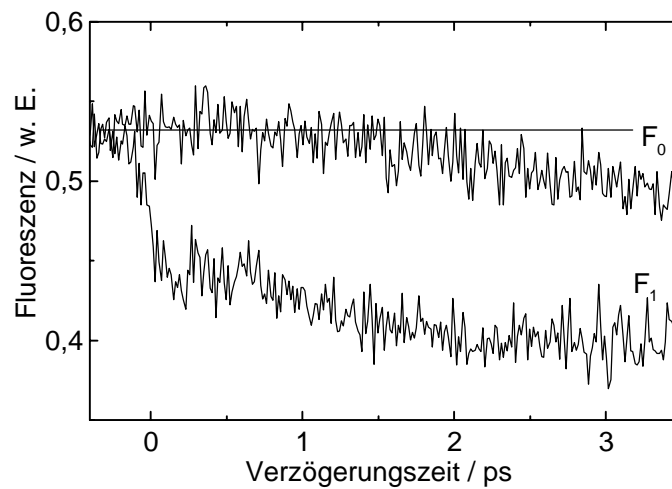


Abb. 6.6: Verhalten der roten Emission als Funktion der Verzögerungszeit mit (F_1) und ohne (F_0) den stimulierenden Einfluß des Probepulses. Deutlich ist ab 2 ps die Abnahme der Fluoreszenz F_0 zu beobachten, die durch das Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht am Probenort bedingt ist.

der Verzögerungszeit mit (F_1) und ohne (F_0) den Einfluß des Probepulses gemessen wurde. Um sicherzustellen, daß die beobachtete Abnahme der Fluoreszenz nicht durch Zwei-Photonen-Absorption des Probepulses um 660 nm verfälscht wird, wurde lediglich der starke Probepuls auf die Ag/Xe-Schicht fokussiert. Mit dieser Anordnung konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden. Somit kann auch ein Bleichen aus dem unrelaxierten angeregten Zustand in den Grundzustand durch den Probepuls ausgeschlossen werden.

6.3.4 Messung der Transmissionsänderung bei fester t_D

Ergänzend wurde im Fall des +JT- und SB-Zustandes die Änderung der Transmission des Pumpimpulses bei bestimmten festen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probepuls als Funktion der Bestrahlungsdauer gemessen. Die Transmissionsänderung des Pumpimpulses wurde für Verzögerungszeiten $t_D = -2$ ps, $t_D \sim 0.3$ ps und $t_D = 5$ ps bzw. $t_D = 12$ ps gemessen. Eine negative Verzögerungszeit bedeutet, daß der Probepuls vor dem Pumpimpuls eingestrahlt wird. Da in diesem Fall die elektronische $5s$ - $5p$ -Voranregung durch den Pumpimpuls ausbleibt, zeigt der Probepuls keinen Einfluß auf die Transmissionsänderung, d. h. in diesem Bereich ist nur der Pumpimpuls für das Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht und somit für die Abnahme der Ag-Monomerabsorption verantwortlich.

Durch Messung der Transmission bei verschiedenen festen Verzögerungszeiten als Funktion der Bestrahlungsdauer kann das Ausbleichen der Ag/Xe-Schicht durch den Pumpimpuls von einem zusätzlichen Ausbleichprozeß unterschieden werden, der durch den Einfluß des starken Probepulses hervorgerufen wird, d. h. durch Absorption in höher angeregte Zustände. Die für die Transmission bei festem t_D als Funktion der Bestrahlungsdauer im Fall des SB- und +JT-Zustandes ermittelten Werte sind in Tab. 6.4 zusammengefaßt. Die Messungen am SB-Zustand wurden in einer Meßreihe durchgeführt und deren Werte auf die Transmission bei $t_D = -2$ ps bei 10 K normiert, da hier nur der UV-Pumpimpuls für die Zunahme der Transmission verantwortlich ist. Wird der Probepuls bei Verzögerungszeiten t_D zwischen 2 ps und 5 ps eingestrahlt, so mißt man im Vergleich mit der Messung bei $t_D = -2$ ps eine weitere Erhöhung der Transmission als Funktion der Bestrahlungsdauer, die bei einer Schichttemperatur von 30 K sogar noch größer ausfällt. Im Fall der +JT-Bande wurde bei einer Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls von 4 ps eine Erhöhung um einen Faktor 4 beobachtet. Hieraus folgt, daß es neben der durch den Pumpimpuls hervorgerufenen Transmissionszunahme als Funktion der Bestrahlungsdauer einen zusätzlichen Ausbleichprozeß gibt, der durch den starken Probepuls hervorgerufen wird. Bei Verzögerungszeiten um 12 ps beobachtet man eine leichte Abnahme in der Transmission, die darauf schließen läßt, daß der Einfluß des Probepulses in Bezug auf den Ausbleichprozeß kleiner wird. Zu berücksichtigen ist bei diesen Daten, daß für jede Messung aufgrund des Bleicheffektes ein neuer Probenort gewählt werden mußte und somit aufgrund des Konzentrationsgradienten in der Ag/Xe-Schicht die Transmission des Pumpimpulses beeinflußt werden kann. Trotzdem ist die Beobachtung einer Zunahme des Bleicheffektes bei Verzögerungszeiten um 2 ps bzw. 4 ps bemerkenswert und soll im folgenden im Zusammenhang mit der Anregung in höhere Zustände diskutiert werden.

t_D / ps	SB		+JT
	10 K	30 K	10 K
-2	1.00 ± 0.1	0.88	1.00
0.3	0.76	1.67	1.31
2	1.58	2.06	
4			4.3
5	1.32	1.56	
12		1.40	

Tab. 6.4: Änderung der Transmission als Funktion der Bestrahlungsdauer für verschiedene Verzögerungszeiten t_D , normiert auf den Wert bei $t_D = -2$ ps und bei 10 K.

6.4 Diskussion

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Untersuchung der Wellenpaketdynamik bei großen Kernausslenkungen durch die schon in den Pikosekunden-Experimenten beobachtete Anregung mittels Probepuls aus den Jahn-Teller-Zuständen in Rydberg- oder ionische Zustände erschwert wird [42]. Der Einfluß der starken Absorption aus den unrelaxierten und relaxierten Jahn-Teller-Zuständen ist in den hier präsentierten Messungen direkt zu beobachten:

- Der mittels Kerr-Signal im LiF-Substrat gemessene und aufgrund der unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten korrigierte Zeitnullpunkt zwischen Pump- und Probepuls liegt für beide Emissionen in der abfallenden Flanke der Fluoreszenzabnahme. Ohne eine Absorption aus den unrelaxierten Zuständen in höhere Zustände des Ag-Atomes würde man die Schwächung der spontanen Emission erst nach einer charakteristischen Zeit erwarten, die mit der in den Pikosekundenmessungen ermittelten Relaxationzeit von von 2 ps bis 4 ps in das Minimum des angeregten Jahn-Teller-Zustandes korreliert ist [42].
- Für alle drei angeregten Jahn-Teller-Zustände zeigt sich neben der Schwächung der spontanen roten Emission II aus dem relaxierten SB-Zustand auch eine Änderung der spontanen grünen Emission I aus dem relaxierten $-JT$ -Zustand, die nicht durch stimulierte Emission mit dem Probepuls der Wellenlänge um 660 nm hervorgerufen

werden kann. Im Fall der SB-Anregung beobachtet man ein Zunahme der sehr schwachen grünen Emission bei großen Verzögerungszeiten, die nur durch eine Wiederbevölkerung des $-JT$ -Zustandes aus höheren Rydbergzuständen zu erklären ist.

- Im allgemeinen sind die Abnahmen der roten Emission geringer als die der grünen Emission. Daraus läßt sich folgern, daß der Beitrag durch die stimulierte Emission mit Hilfe des roten Probepulses bei der Schwächung der spontanen Emission keine große Rolle spielt, da sonst die Abnahme der roten Emission wesentlich deutlicher ausfallen sollte. Diese Interpretation wird durch den im Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt σ_r ($1.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) für Anregung aus den relaxierten Zuständen kleineren Wirkungsquerschnitt σ_s ($0.1 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$) für die stimulierte Emission gestützt. Eine Beobachtung der Wellenpaketdynamik bei großen Kernausslenkungen mit Hilfe der stimulierten Emission scheint damit ausgeschlossen, da deren Anteil bei der Schwächung der roten Emission durch die konkurrierende starke Absorption in höhere Zustände verschleiert wird.
- Die im Vergleich mit der grünen Emission geringere Schwächung der roten Emission läßt auf eine effizientere Wiederbevölkerung des SB-Zustandes im Vergleich mit dem $-JT$ -Zustand aus höheren Rydbergzuständen schließen. Zu höheren Temperaturen nimmt die Schwächung der roten Emission ab, während die grüne Emission eine stärkere Abnahme zeigt. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, daß bei höheren Temperaturen die Effizienz der Wiederbevölkerung in den relaxierten SB-Zustand auf Kosten der Wiederbevölkerung des $-JT$ -Zustandes zunimmt.

Der starke Einfluß der Absorption in höhere Zustände aus den unrelaxierten und relaxierten Jahn-Teller-Zuständen ist nicht nur in den zeitaufgelösten Messungen, sondern auch in der Zunahme der Transmission als Funktion der Bestrahlungsdauer bei festen Verzögerungszeiten für 10 K und 30 K zu beobachten. Die Transmission des UV-Pulses zeigt ein unterschiedliches Verhalten, je nachdem ob der UV-Pumpimpuls vor oder nach dem Probepuls um 660 nm eingestrahlt wird. Wird der für die elektronische Anregung verantwortliche Pumpimpuls nach dem Probepuls eingestrahlt, so mißt man eine Zunahme der Transmission als Funktion der Bestrahlungsdauer, die durch die schon in den resonanten Messungen beobachtete photoinduzierte Migration zustande kommt. Die Sprungwahrscheinlichkeit eines Ag-Atomes pro absorbiertem UV-Photon wurde in einem Migrationsmodell für die Dimerisierung bei 10 K zu 0.15 ± 0.05 und bei 30 K zu $0.2 \pm$

0.05 bestimmt [42]. Die Bleicheffizienz hängt dabei lediglich vom Fluß und nicht von der Intensität der Bestrahlung ab.

Wird der Probepuls jedoch wenige Pikosekunden nach den Pumpuls eingestrahlt, so erkennt man eine signifikante Erhöhung im Bleichen der Ag/Xe-Schicht als Funktion der Bestrahlungsdauer im Vergleich mit dem durch den Pumpuls hervorgerufenen Bleichprozeß. Diese Messungen sind ein eindeutiges Indiz dafür, daß es neben der photoinduzierten Migration durch den UV-Pumpuls noch einen weiteren Verlustkanal gibt, der zu einer Abnahme der Ag-Zentrenzahl im Überlapp der Pulse führt. Dieser zusätzliche Verlustkanal kann durch die Anregung aus den Jahn-Teller-Zuständen in die Rydbergzustände des Ag-Atomes erklärt werden. Durch das weit entfernte Elektron ist der zurückbleibende Rumpf des Ag-Atomes kleiner und somit erhöht sich dessen Migrationswahrscheinlichkeit. Das Ag-Atom kann seinen Substitutionsplatz verlassen und z. B. auf einen Zwischengitterplatz wandern und dort relaxieren. Aufgrund des unterschiedlichen Absorptionsverhalten dieser Einbaulagen beobachtet man eine Erhöhung in der Transmission des Pumpulses. Eine weitere Erhöhung der Transmission bei 30 K kann mit einer größeren Sprungwahrscheinlichkeit der ionischen Rumpfe der Ag-Atome erklärt werden, die auch für die Migration der Ag-Atome im Grundzustand gefunden wurde. Die Beobachtung, daß die Transmission als Funktion der Bestrahlungsdauer bei festen Verzögerungszeiten zwischen 2 ps und 5 ps ihr Maximum hat, legt den Schluß nahe, daß die Anregung in die höheren Zustände hauptsächlich aus den relaxierten Jahn-Teller-Zuständen erfolgt, da hier der Wirkungsquerschnitt σ_s für eine Anregung in die Rydbergzustände am größten ist. Diese Schlußfolgerung findet eine Bestätigung in den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen, wo bei Verzögerungszeiten ab 2 ps die Abnahme in beiden spontanen Emissionen einen konstanten Wert annimmt.

Im folgenden soll der Prozeß der Anregung in Rydberg- und ionische Zustände aus den unrelaxierten und relaxierten Jahn-Teller-Zuständen durch den Pumpuls diskutiert werden. Da weder die Form noch die Lage der Rydbergzustände aus Experimenten oder Rechnungen bekannt sind, hat die hier gegebene Interpretation der Ergebnisse einen qualitativen Charakter und ist somit auch eine Anregung für weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchungen.

6.4.1 Anregung in den SB-Zustand

Besonders die Ergebnisse nach Anregung in den SB-Zustand in Abb. 6.3 unterstützen die Interpretation, daß die Änderung der spontanen Emissionen hauptsächlich durch eine

Anregung in höhere Zustände durch Absorption eines Photons um 660 nm zustande kommt. Die bei kleinen Zeiten beobachtete Abnahme beider Emissionen läßt auf eine starke Absorption aus dem unrelaxierten SB-Zustand schließen. Ein Teil der Bevölkerung im SB-Zustand gelangt aufgrund der starken Kopplung zwischen den $5p$ -Zuständen in den $-JT$ -Zustand und man beobachtet daher die Abnahme in beiden spontanen Emissionen. Die anschließende Zunahme der im Vergleich mit der roten Emission sehr schwachen grünen Emission wird durch eine Repopulation aus den angeregten Rydbergzuständen hervorgerufen. Die grüne Emission nimmt dabei lediglich um 30 % zu. Dies ist ein Indiz dafür, daß die Repopulation des $-JT$ -Zustandes im Gegensatz zum SB-Zustand nicht dominant ist. Die Repopulation aus den Rydbergzuständen kann somit für die geringe Schwächung der roten Emission verantwortlich gemacht werden, die für lange Zeiten in eine Konstante übergeht.

6.4.2 Anregung in den $-JT$ -Zustand

In diesem Fall beobachtet man für beide Emissionen aufgrund ihrer vergleichbaren Intensitäten eine Schwächung, die durch die Anregung in Rydbergzustände hervorgerufen wird. Wie schon im Fall der SB-Anregung, so muß auch hier die Wiederbevölkerung des SB-Zustandes, aus dem die rote Emission beobachtet wird, effizienter sein als die des $-JT$ -Zustandes, da die Abnahme der roten Emission schwächer ist als die der grünen. Der Einfluß der stimulierten Emission ist minimal, da sonst die Schwächung der roten Emission wesentlich stärker ausfallen müßte.

6.4.3 Anregung in den $+JT$ -Zustand

Wie schon im Fall der resonanten Messungen, so zeigt sich auch in den Zwei-Farben-Messungen bei Anregung in den $+JT$ -Zustand ein interessanter Verlauf. Im Gegensatz zu den Messungen im SB- und $-JT$ -Zustand beobachtet man für den $+JT$ -Zustand in Abb. 6.5 um $t_D = 0$ einen signifikanten Einbruch im Signal für beide Emissionen.

Wie in Kapitel 5 für die Anregung in den $+JT$ -Zustand diskutiert, verbleibt aufgrund der konischen Potentialform die angeregte Bevölkerung in der Nähe des Minimums und für lange Zeiten erfolgt aufgrund der Kopplung der Jahn-Teller-Zustände untereinander eine Bevölkerung des $-JT$ -Zustandes. Als Folge dessen detektiert man bei Anregung in den $+JT$ -Zustand für kurze Zeiten hauptsächlich die Schwächung der Emissionen, die durch Anregung aus diesem unrelaxierten Zustand hervorgerufen werden. Für längere Zeiten beobachtet man aufgrund der Entvölkerung des $+JT$ -Zustandes und der Bevölkerung

der darunterliegenden Jahn-Teller-Zustände eine Schwächung der Emissionen, die durch Anregung in höhere Zustände aus dem $-JT$ - und SB -Zustand bedingt sind.

Da der durch den Pumpuls hervorgerufene Einbruch nicht bei Anregung in die energetisch tiefer liegenden $-JT$ - und SB -Zustände zu beobachten ist, wird er als Anregung aus dem unrelaxierten $+JT$ -Zustand in den ionischen Zustand des Ag-Atomes interpretiert. Die Ionisation des Ag-Atomes führt dann zu einer signifikanten Schwächung der spontanen Emissionen. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 6.7 a) die Schwächung der roten Emission nach Anregung in den $+JT$ -Zustand ($-\circ-$) und in den $-JT$ -Zustand ($-\bullet-$) gezeigt. In Abb. 6.7 b) ist die Differenz dieser Messungen gezeigt. Die Breite des Einbruches bei $t_D = 0$ ps ist vergleichbar mit der Kreuzkorrelationsbreite von ca. 200 fs zwischen Pump- und Probepuls. Bei Zeiten $t_D > 200$ fs verschwindet der Einbruch. Dies ist in Übereinstimmung mit der in den resonanten Messungen bestimmten Depopulationszeit des $+JT$ -Zustandes von 250 fs. Aus dem so bevölkerten $-JT$ -Zustand ist demnach eine Anregung in die ionischen Zustände des Ag-Atomes nicht mehr möglich und dies erklärt das Verschwinden des Einbruches bei großen Zeiten. Für lange Zeiten ist das Verhalten nach Anregung in den $+JT$ - und $-JT$ -Zustand vergleichbar, was die Erklärung in Bezug auf den Potentialflächenwechsel bei kleinen Zeiten unterstützt.

Bei Anregung in den $+JT$ -Zustand entspricht die Wellenlänge des Pumpulses mit 323 nm einer Energie von 3.838 eV, während die Probepulswellenlänge von 646 nm 1.919 eV entspricht. Die Summe der beiden Pulse, die zur beobachteten Anregung in die ionischen Zustände des Ag-Atomes führt, liefert unter Berücksichtigung der Bandbreiten der Pulse für die Lage der Bandkante im Xe-Kristall einen Wert von 5.757 ± 0.012 eV. In den $-JT$ -Messungen ist dieser Einbruch und somit eine Ionisation des Ag-Atomes bei kleinen Kernausslenkungen nicht zu beobachten. Die Summe der eingesetzten Pulsenergien mit $\lambda_{Probe} = 655$ nm und $\lambda_{Pump} = 327$ nm ist in diesem Fall 5.685 ± 0.10 eV. Die Lage der Ionisationsgrenze des Ag-Atomes in der Xenon-Matrix liegt somit zwischen 5.685 eV und 5.757 eV. Dieser Wert ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem in den Pikosekundenexperimenten aus dem Gasphasenwert von 7.5 eV und unter Berücksichtigung der Polarisationsenergie des Xe-Kristalles abgeschätzten Wert von 5.7 eV. In Abb. 6.8 ist zum besseren Verständnis das Potential unter Berücksichtigung der ionischen und Rydbergzustände dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß eine Anregung in die ionischen Zustände aus energetischen Gründen nur aus dem $+JT$ -Zustand möglich ist. Sobald es zu einer Bevölkering des darunterliegenden $-JT$ -Zustandes kommt, erreicht man mit der Kombination von Pump- und Probepuls lediglich die Rydbergzustände des Ag-Atomes. Abschließend ist zu sagen, daß die Abnahme der spontanen Emissionen durch Anregung

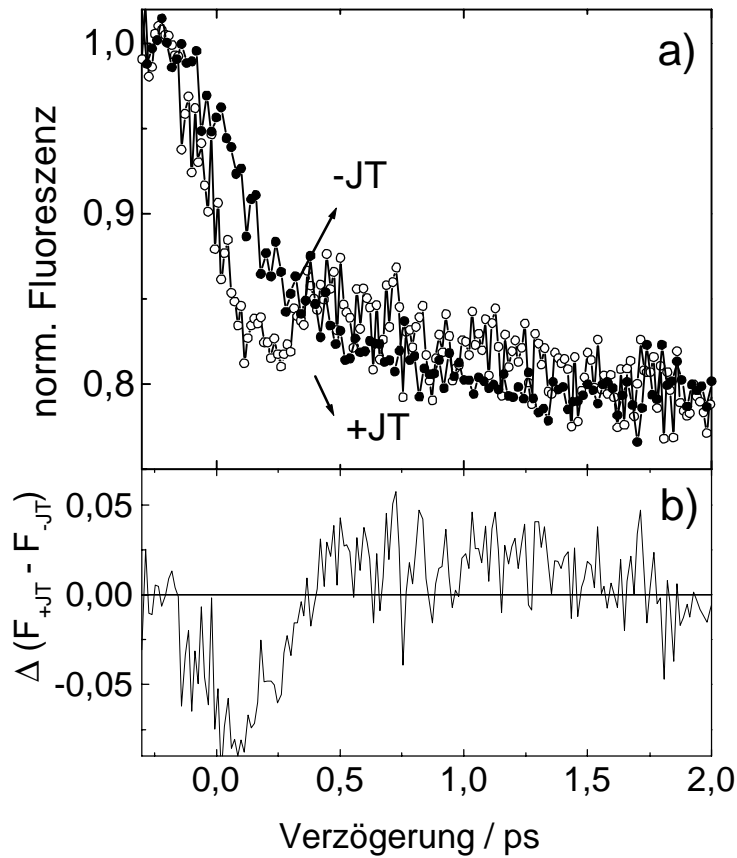


Abb. 6.7: Vergleich der Fluoreszenzänderung der Emission um 670 nm im Fall a) des $-JT$ -Zustandes und des $+JT$ -Zustandes. b) Deutlich ist im Differenzspektrum der Einbruch um 150 fs zu erkennen.

aus den unrelaxierten und relaxierten Zuständen in Rydberg- oder ionische Zustände durch Absorption eines Photons um 660 nm zu erklären ist. Die schnelle Abnahme bei kleinen Verzögerungszeiten mit einer Zeitkonstanten von 200 fs ist durch den zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls bestimmt und spiegelt die Anregung aus dem unrelaxierten Zustand wieder. Da die Abnahme der roten spontanen Emission im Vergleich mit der grünen immer kleiner ausfällt, muß von einer effizienten Repopulation des SB-Zustandes aus den höheren Rydbergzuständen ausgegangen werden. Die in der Anpassung bestimmte Zeitkonstante von 500 fs ist kleiner als die Relaxationszeit der angeregten Zustände und zeigt, daß die Anregung in höhere Zustände nicht nur aus den unrelaxierten

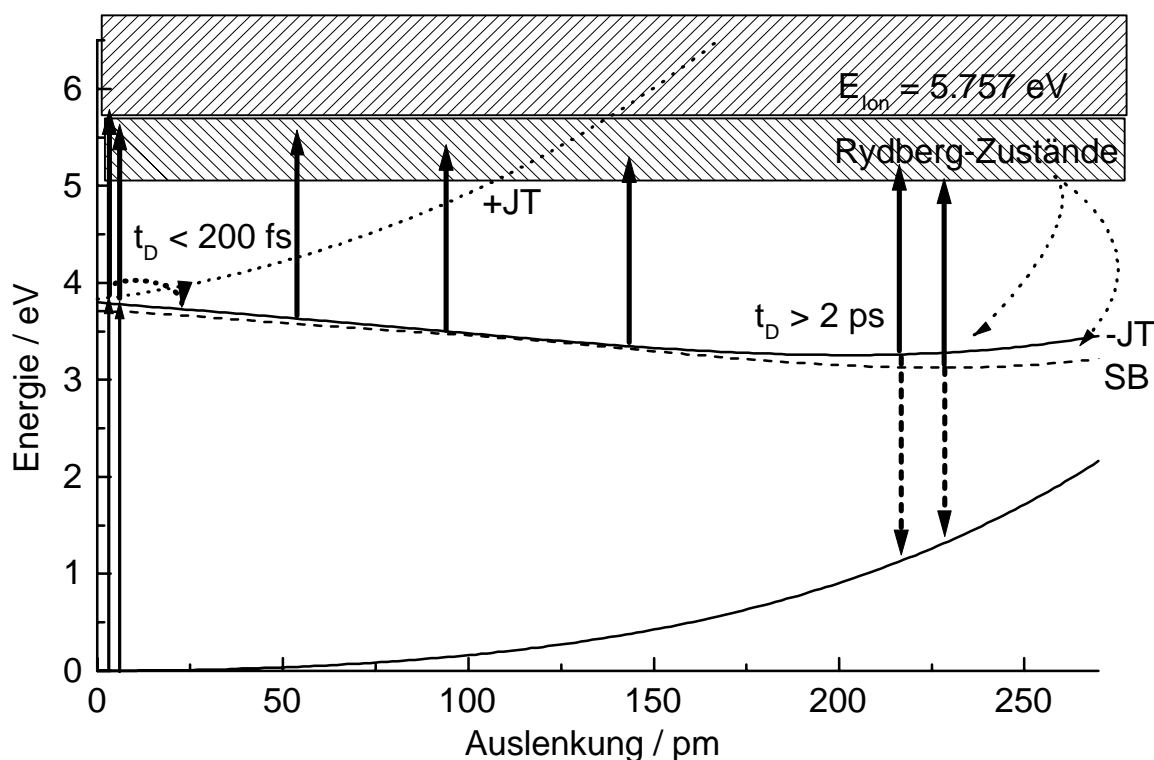


Abb. 6.8: Potentialschema zur Beschreibung der Dynamik, der Anregung in die Rydberg- und ionischen Zustände und die Wiederbesetzung der Jahn-Teller-Zustände aus den Rydbergzuständen. Die spontane Emission wird durch die gestrichelten Pfeile, die Anregung in höhere Zustände durch die durchgezogenen Pfeile dargestellt. Die gebogenen Pfeile bezeichnen eine Population aus höheren Zuständen.

oder relaxierten Jahn-Teller-Zuständen stattfindet, sondern während des gesamten Relaxationsprozesses.

Eine Beobachtung der Wellenpaketdynamik bei großen Kernausslenkungen war nicht möglich, da der Einfluß der stimulierten Emission in Bezug auf die Schwächung der spontanen Emission wesentlich kleiner ist als der durch die Absorption in höhere Zustände des Ag-Atomes.

Ein wichtiges Ergebnis dieser zeitaufgelösten Messungen war die Bestimmung der bisher unbekannt Bandkante des ionischen Zustandes des Ag-Atomes in der Xe-Matrix zwi-

schen 5.685 eV und 5.757 eV.

Um die Ergebnisse der Zwei-Farben Pump-Probe-Messungen quantitativ zu erklären, wäre es erforderlich, die Wellenlängen der eingesetzten Pulse unabhängig voneinander durchzustimmen und somit die Lage und Form der höher angeregten Rydberg- und ionischen Zustände abzutasten.