

Teilprojekt A3            **Optimierte Wellenpakete zur Steuerung von Photoreaktionen in Festkörpern**

Teilprojektleiter:       **Prof. Dr. N. Schwentner**  
                                 **Dr. habil. P. Dietrich**

Dienstanschrift:        **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation:        Tel. 0049 30 838 6035   Fax: 0049 30 838 3050  
                                 Email:        nikolaus.schwentner@physik.fu-berlin.de  
                                                peter.dietrich@physik.fu-berlin.de  
                                 Internet:     <http://www.physik.fu-berlin.de/~schwentner>  
                                                <http://www.physik.fu-berlin.de/~dietrich>

Fachgebiet und            **Photochemische Prozesse, Strahlungslose Relaxation,  
Arbeitsrichtung:        Ultrakurzzeitspektroskopie, IR, UV und VUV-Spektroskopie**

Keywords:                **Photochemical Reaction, Nonradiative Processes, Ultrafast Spectroscopy, IR, UV and VUV Spectroscopy**

### **Summary of the results obtained in the first period 1998 - 2001**

The goal of Project A3 is to elucidate on well-defined model systems how photochemical reactions in a solid state environment can be analyzed and controlled using modern short-pulse technology. Dissociation and predissociation of diatomic and triatomic molecules that are well-known from gas-phase studies are investigated as elementary photoreactions in order to allow for a quantitative description. Rare gas crystals provide a chemically inert, solid environment with high symmetry.

In a first step we developed methods to extract spectroscopic and dynamical information directly from systematic pump-probe spectroscopy. These studies of the wave packet dynamics in the B state of I<sub>2</sub> in Kr used two independently tunable optical parametric amplifiers and revealed vibrational frequencies and anharmonicities together with energy relaxation and predissociation rates. The method works even at strong cage interactions. These results enable the time-resolved observation of the predissociation. Experiments to control the predissociation by deformation of the cage geometry are under way.

In a second subproject a dissociative system, namely ClF, is investigated with the emphasis on the dynamics of the cage exit and the migration of the F atom. The spectroscopic

characterization of ClF in Kr and Ar, yielding emission bands in the UV and the NIR, is mostly finished and has revealed the position of excited covalent and ionic states. The former are important for monitoring dissociation yields, the latter as probe channels for time-resolved studies. First pump-probe measurements showed extended wave packet dynamics and yield energy relaxation rates. Experiments investigating recombination and also cage exit have been started.

Some other recent results are relevant for our new proposal suggesting strong-field control of a photoreactions by aligning molecules with an intense IR pulse. The IR vibrational overtone excitation of HCl in different rare gas matrices has been successfully demonstrated and its influence on the subsequent UV photodissociation has been studied. Rotational levels could also be resolved and their selective excitation changes the photodissociation yields. In another experiment, performed at the National Research Council in Ottawa with our participation, a small molecule in the gas phase was dissociated by spinning it up to very high rotational excitation with a superposition of two frequency-modulated pulses. A rotating polarization vector with increasing frequency of rotation coupled to the anisotropic polarizability of  $\text{Cl}_2$  thus providing a torque on the molecule. In order to apply strong fields to molecules in rare gas solids the damage thresholds have to be determined. To this end harmonic generation in liquid helium was investigated.

### **Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1998 - 2001**

Die Untersuchungen haben zum Ziel, in modellhafter Weise aufzuklären, wie photochemische Reaktionen in einer Festkörperumgebung durch den Einsatz moderner Kurzpulstechniken analysiert und gesteuert werden können. Um eine möglichst quantitative Beschreibung zu ermöglichen, werden als elementare Photoreaktionen die Dissoziation und Prädissoziation von in der Gasphase gut charakterisierten zwei- und dreiatomigen Molekülen studiert. Als Festkörper dienen Edalgaskristalle, die eine hochsymmetrische Umgebung (fcc Gitter) aus im Grundzustand inerten Kugeln vorgeben. Zunächst wurde untersucht, wie aus systematischer Pump-Nachweis-Spektroskopie die detaillierte Wellenpaketdynamik abgeleitet werden kann.

**Steuerung der Wellenpaketdynamik und der Prädissoziation von Halogenen in Matrizen mit frequenzmodulierten fs-Pulsen:** Systematische Untersuchungen zur Wellenpaketdynamik am B-Zustand des  $\text{I}_2$  mittels kontinuierlich und unabhängig abstimmbaren optisch-parametrischen Verstärkern über den gesamten sichtbaren Spektralbereich ergaben eine Fülle spektro-

skopischer Information über Schwingungsfrequenzen und Anharmonizitäten wie auch über Energierelaxation und Prädisssoziation. Dazu wurde eine Methode entwickelt, mit der die Wellenpaketdynamik auch in Bereichen starker Wechselwirkung mit dem Käfig unmittelbar aus den experimentellen Daten entnommen werden kann. Aufgrund dieser Ergebnisse, die auch die Lage der ionischen Nachweiszustände genauer als bisher bekannt, festgelegt haben, kann jetzt die Prädisssoziation zeitaufgelöst untersucht werden. Versuche zur Steuerung der Prädisssoziation durch Deformation der Käfigsymmetrie werden zur Zeit durchgeführt.

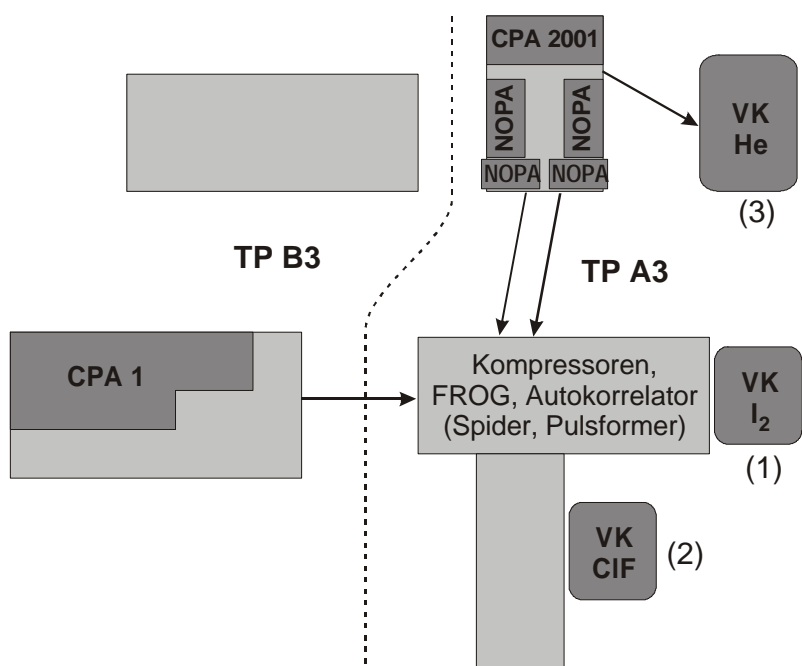
**Steuerung der Dissoziation von  $F_2$  und ClF mit frequenzmodulierten Pulsen:** In diesem Unterprojekt haben wir die ersten photochemischen Untersuchungen an ClF in Edelgasmatrizen durchgeführt. Die spektroskopische Charakterisierung des Moleküls in Argon und Krypton ist mit der Analyse und Zuordnung der sichtbaren und IR-Emission weitgehend abgeschlossen. Damit konnte die Lage der ionischen Zustände, die für die zeitaufgelösten Experimente als Nachweiskanäle dienen, festgelegt werden. Es ist vorteilhaft, dass das Molekül sowohl aus den Valenzzuständen als auch aus den ionischen Zuständen emittiert, weil damit die Wellenpaketdynamik spektroskopisch zugänglich ist. Erste Pump-Nachweis-Messungen zeigten ausgeprägte Wellenpaketdynamik, so dass Experimente zum Käfigeffekt und –austritt begonnen wurden.

**Weiterführende Arbeiten:** Im Neuantrag wird erstmals die Steuerung der Dissoziation durch Vororientierung der Moleküle mit einem starken IR-Puls vorgeschlagen. Für dieses Konzept wurden wichtige Vorexperimente durchgeführt. So wurde die IR-Oberton-Anregung von HCl in Edelgasmatrizen erfolgreich demonstriert und der Einfluss auf die nachfolgende Photodissoziation durch einen UV-Puls untersucht. Dabei wurden auch die Rotationszustände aufgelöst und Auswirkungen einer selektiven Anregung verschiedener Rotationszustände analysiert. Der Einfluss starker Laserfelder auf die Dynamik kleiner Moleküle wurde in einem Experiment am National Research Council in Kanada unter unserer Beteiligung durchgeführt. Dabei wurde ein  $Cl_2$ -Molekül dissoziiert, in dem es durch ein elektrisches Feld mit rotierendem Polarisationsvektor in Rotation bis hin zur Dissoziation versetzt wurde. Die für diese Experimente notwendigen starken Felder müssen mit den Zerstörungsschwellen der Festkörper abgestimmt werden. Zur Charakterisierung der Wechselwirkung ist die Erzeugung höherer Harmonischer geeignet, die wir in flüssigem Helium untersucht haben.

**Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.07.1998 – 15.1.2001)**

**1 Apparative Entwicklung (Bargheer, Donovang, Gühr, Pietzner)**

In der ersten Förderperiode wurde die apparative Ausstattung erheblich verbessert. Mit Hilfe der bewilligten Investition wurde zusammen mit TP B3 ein neues Ti:Saphir-Lasersystem (CPA 2001 von Clark-MXR) beschafft, das mit zwei nichtkollinear gepumpten optisch-parametrischen Verstärkern (NOPA) betrieben wird. Damit stehen neben der Fundamentalen des Lasers und den Harmonischen zwei unabhängig durchstimmbare Lichtquellen im gesamten sichtbaren Spektralbereich zur Verfügung. Aufgrund der sehr guten Erfahrungen mit dem Faseroszillator des neuen Systems in Bezug auf Stabilität und Benutzerfreundlichkeit wurde aus eigenen Mitteln ein separater Faseroszillator (IMRA) beschafft und damit das bestehende Lasersystem (CPA 1 ebenfalls von Clark-MXR) aufgerüstet, so dass es in seinen Eigenschaften an das neue System herankommt. Außerdem entfallen bei den Faseroszillatoren, die durch moderne Laserdioden aus der Telekommunikationstechnik gepumpt werden, die Lasergerätekosten für die Pumplaser. Diese beiden Lasersysteme wurden in der großen Halle gemeinsam mit TP B3 so aufgebaut, dass beide Gruppen parallel verschiedene Experimente ohne größere Umrüstzeiten betreiben können. Die gestrichelte Linie in Abb. 1 trennt den Experimentierbereich für TP B3 (links), auf den hier nicht näher eingegangen wird, von dem Bereich für unsere Versuche (rechts). In Anlage 1 werden zur Zeit die Untersuchungen zur Wellenpaketdynamik in  $I_2$  durchgeführt. Dotierte Proben werden im UHV an einem in x-y-z-Richtung feinjustierbaren



**Abb. 1:** Aufteilung des Laserlabors in der großen Halle. TP A3 und TP B3 bezeichnen die Bereiche der beiden Teilprojekte, wobei die Lasersysteme CPA 1 und CPA 2001 gemeinsam benutzt werden. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf die verschiedenen Anlagen, die im Text beschrieben werden.

Kryostaten gezogen und die Fluoreszenz nach Pump-Nachweis-Anregung mit einem Doppelmonochromator und zusätzlichen Filtern spektral zerlegt nachgewiesen. Für die Pumpwellenlängen wird hier der ganze sichtbare Bereich von 450 – 700 nm lückenlos benötigt, für die Nachweiswellenlängen der Bereich von 550 – 320 nm. Abb. 2 im Abschnitt 2.1 zeigt Messungen einen Ausschnitt aus diesem Abstimmbereich, der für eine experimentelle Charakterisierung der Wellenpaketsdynamik im Bereich der Wechselwirkung mit der Matrix unerlässlich ist. Nach Abschluss der Messungen wird diese Anlage für die im Neuantrag unter UP 3 beschriebenen Untersuchungen an ICN eingesetzt werden.

In Anlage 2 werden die spektroskopischen Untersuchungen zur Photodissoziation von ClF durchgeführt (siehe Abschnitt 3). Sie ist ähnlich aufgebaut wie Anlage 1 mit dem Unterschied, dass zwei permanent eingebaute Kryostaten eine größere Temperaturvariation erlauben und dass die Fluoreszenzanalyse den Bereich von 300 – 900 nm erfasst. Die zeitaufgelösten Messungen zur Dissoziationsdynamik benötigen Pumpwellenlängen zwischen 230 – 390 nm und Nachweiswellenlängen zwischen 250 – 350 nm. Diese Untersuchungen werden zukünftig unter UP 1 weitergeführt.

In Anlage 3, einem Badkryostat mit UV- und VUV-Nachweis werden Messungen zur dritten Harmonischen (und zu höheren Harmonischen) der Ti:Saphir-Wellenlänge durchgeführt (Abschnitt 4). Diese Anlage soll seitlich verschoben werden. An ihren Platz wird demnächst Anlage 4 transferiert, die ähnlich zu den Anlagen 1 und 2 aufgebaut ist und bisher zu den Dissoziationsuntersuchungen von HCl eingesetzt wird (Abschnitt 4). In Zukunft soll sie für die Experimente zur Vororientierung von Molekülen in starken gepulsten IR-Feldern (UP 2 des Neuantrag) verwendet werden.

Den breiten Spektralbereich von 230 – 700 nm decken wir durch nichtkollinear gepumpte optisch-parametrische Verstärker (NOPA) und Frequenzverdopplung ab. Zu Beginn der Förderperiode erwarben wir die ersten beiden, von Clark-MXR kommerziell vertriebenen NOPA's, die von der Gruppe Riedle [1] entwickelt und bei uns aufgebaut wurden. Sie sind abstimmbare von 460 – 700 nm und verkürzen die Pumpimpulse von 150 fs auf Werte zwischen 20 – 40 fs. Inzwischen haben wir zwei weitere NOPA's im Eigenbau in Betrieb genommen, bei denen es durch eine verbesserte Strahlgeometrie gelungen ist, die Effizienz auf 10% zu steigern. Dadurch konnte die benötigte Pumpleistung soweit reduziert werden, dass zur Zeit vier NOPA's an einem regenerativen Verstärkersystem betrieben werden und noch 160  $\mu$ J der

800 nm Pulsenergie übrig bleibt. Dies erlaubt es beiden Gruppen, parallel in verschiedenen Wellenlängenbereichen zu arbeiten. Die Pulscharakterisierung erfolgt durch einen kommerziellen Autokorrelator und ein FROG im Eigenbau. Zur Variation des linearen Chirps werden Prismenkompressoren eingesetzt. Hier sind die im Antrag beschriebenen Erweiterungen (Pulsformer, Spider) notwendig.

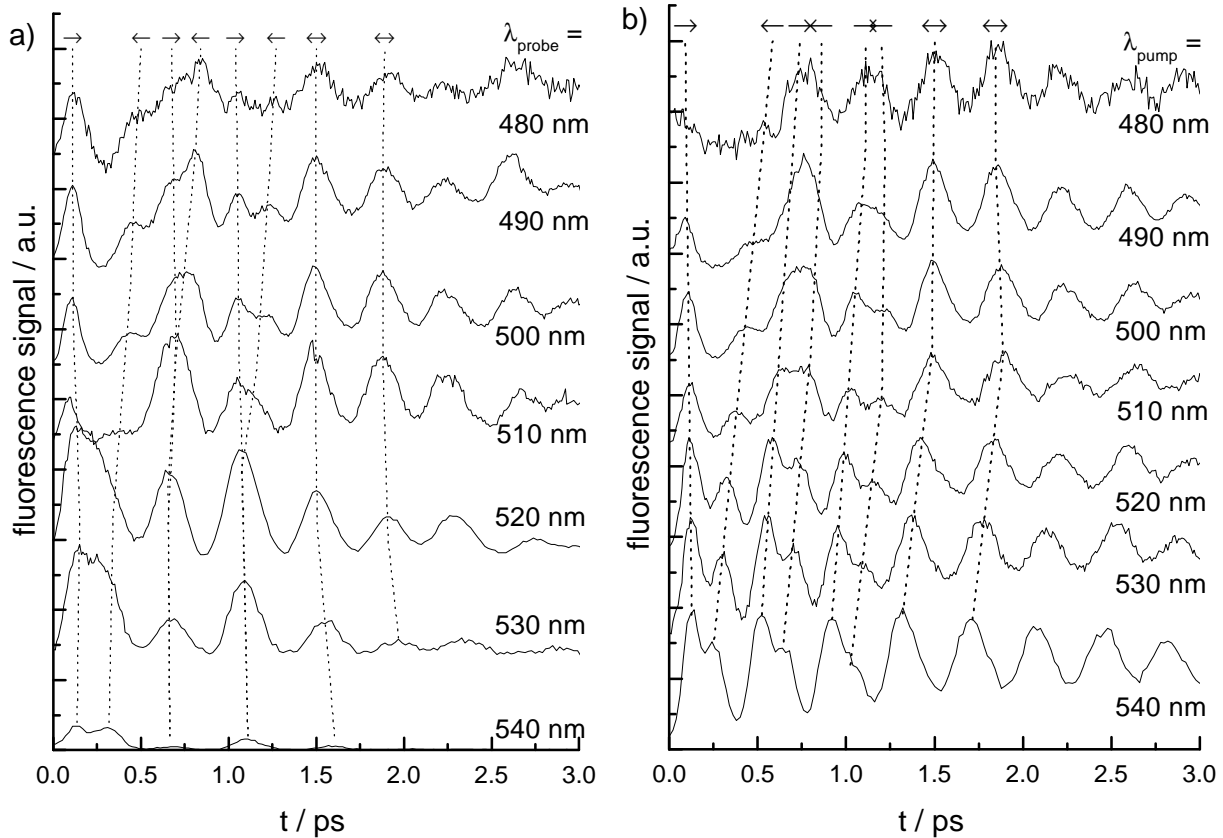
## **2 Steuerung der Wellenpaketdynamik und der Prädissoziation von Halogenen in Matrizen mit frequenzmodulierten fs-Pulsen (UP 1) (Bargheer, Donovang, Gühr)**

### **2.1 Extraktion spektroskopischer und dynamischer Information aus zeitaufgelöster Wellenpaketdynamik**

Zur Dynamik der Schwingungswellenpakete in den A- und B-Zuständen von  $I_2$  in Ar- und Kr-Matrizen liegen eine Reihe von Berechnungen vor [2-4], die sich aber erheblich in den Potentialflächen nahe dem Matrixkäfig unterscheiden. Die neben unseren eigenen Messungen bisher einzigen experimentellen Daten aus der Gruppe Apkarian wurden vor allem im Hinblick auf eine Bestätigung der wesentlichen Effekte diskutiert, die in den von der Gruppe parallel durchgeführten Simulationen auftraten [2,5,6]. Die fs-Spektren in Flüssigkeiten und in Gasen bei sehr hohen Drücken [7,8] sind durch die fehlende Ordnung nicht ausreichend strukturiert, um ähnlich detaillierte Aussagen zur Wechselwirkung mit dem Käfig abzuleiten. Unser Anliegen war es deshalb, eine Methodik zu entwickeln, die es erlaubt, unmittelbar aus den zeitaufgelösten Spektren ohne Simulationen möglichst detailliert die Dynamik und die relevanten Prozesse zu extrahieren. Dazu ist eine systematische Variation von Pump- und Nachweiswellenlängen über einen möglichst großen Bereich unabdingbar wie beispielhaft in Abb. 2 gezeigt.

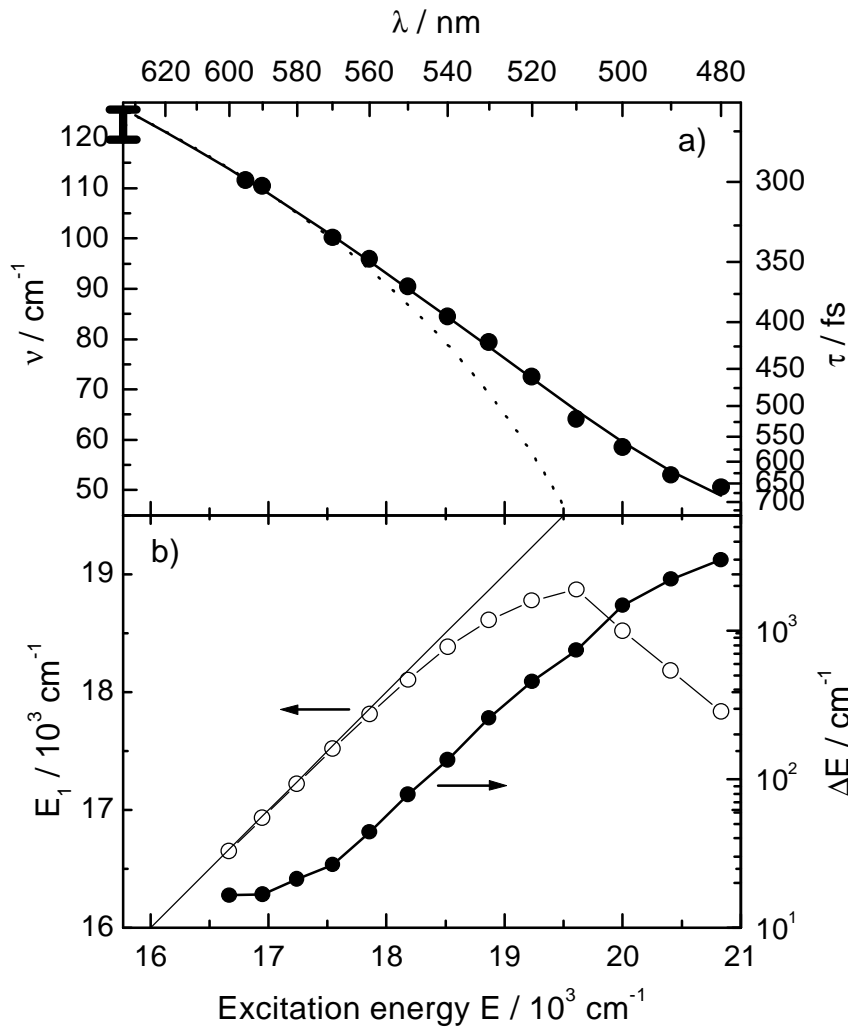
#### a) Dispersion und Dephasierung

Zwei Prozesse führen zu einem räumlichen Auseinanderlaufen des Schwingungswellenpakets und damit zu einer Abnahme des Kontrastes zwischen den Maxima und Minima in den zeitaufgelösten Pump-Nachweis-Spektren von Abb. 2a: zum einen Dephasierung, die durch statistische Phasenänderungen bei der Streuung mit der Matrix hervorgerufen wird, zum anderen die reine Dispersion, hervorgerufen durch die Anharmonizität des Potentials. Die Anharmonizität bewirkt, daß die höherenergetischen Teile des Schwingungswellenpakets mit anderer Geschwindigkeit (in der Regel langsamer) als die niederenergetischen Teile umlaufen. Im Gegensatz zur Dephasierung ist die Dispersion reversibel und kann deshalb durch geeignete Manipulation der Phasen gesteuert werden [4]. Für ein solches Experiment eignen sich Anregungs-



**Abb.2:** Zeitaufgelöste Pump-Nachweis-Spektren für die Anregung von  $I_2$  in Krypton in den B-Zustand. a) Feste Pumpwellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 500$  nm; b) feste Nachweiswellenlänge  $\lambda_{\text{probe}} = 500$  nm Die Pfeile geben die Richtung des Wellenpakets beim Durchgang durch das Nachweisfenster an,  $\rightarrow$  bezeichnet ein herauslaufendes Wellenpaket,  $\leftarrow$  ein zurücklaufendes Wellenpaket und bei  $\leftrightarrow$  befindet sich das Nachweisfenster am äußeren Umkehrpunkt.

wellenlängen um 560 nm, also relativ tief im B-Zustandspotential, besonders gut, um Energie-relaxation zu minimieren. Es ist uns gelungen, durch eine Frequenzmodulation, bei der die hochenergetischen Teile früher angeregt werden (negativer Chirp), das Wellenpaket nach einigen Umläufen zu fokussieren und dies durch den erhöhten Kontrast zu späten Verzögerungszeiten nachzuweisen /BDD99/. Wir konnten eine einfache analytische Beziehung zwischen dem Frequenzmodulationsparameter  $\beta = d^2\phi(\omega)/d\omega^2$ , der Anharmonizität  $dv/dE$  und der Zeitverzögerung  $t_{\text{opt}}$ , nach der sich ein optimaler Kontrast einstellt, herleiten. Sie konnte noch für Verzögerungen von sechs vollständigen Umläufen bestätigt werden (siehe Abb. 2 und 7 in /BDD99/). Hierbei wurde die experimentell bestimmte Anharmonizität, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird, verwandt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dephasierung eine untergeordnete Rolle spielt und dass die Fokussierung zur Bestimmung der Anharmonizität benutzt werden kann.



**Abb. 3:** a) Gemessene Schwingungsfrequenzen für den B-Zustand von  $\text{I}_2$  in Krypton als Funktion der Anregungsenergie  $E$ . Die gestrichelte Linie zeigt die Gasphasenwerte von  $\text{I}_2$ , die durchgezogene Linie ist eine Anpassung, auf der die Bestimmung des RKR-Potentials beruht.

b) Energieabgabe  $\Delta E$  im ersten Umlauf nach Anregung des B-Zustands ( $\bullet$ ) und Energie  $E_1$  nach dem ersten Umlauf ( $\circ$ ).

Die Analyse beruht auf der Messung der Frequenzmodulation durch den selbstgebauten FROG und zeigt, dass Anordnung und Auswerteverfahren gut arbeiten.

#### b) Potentialflächen und Energierelaxation

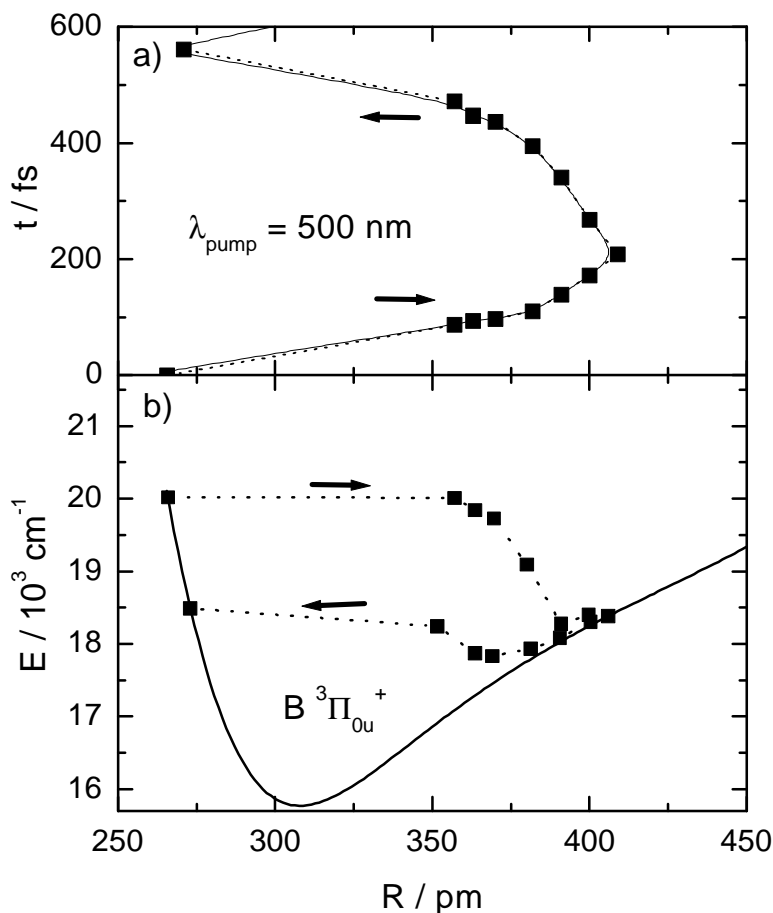
Die Wechselwirkung von  $\text{I}_2$  mit den Matrizen ist so stark, dass in Absorption keine Schwingungsstruktur aufgelöst werden kann und lediglich aus der Einhüllenden eine schwache Rotverschiebung der Potentialflächen gegenüber der Gasphase entnommen werden kann. Die gemessenen Pump-Nachweis-Spektren zeigen dagegen gut aufgelöste Modulationen (Beispiele sind in Abb. 2 gezeigt), die von dem oszillierenden Wellenpaket herrühren und die es uns erlauben, die Schwingungsfrequenzen und die Anharmonizität der Potentialkurve des B-Zustands zu ermitteln. Durch systematische Erhöhung der Anregungsenergie  $E$  (d. h. kleinere Pumpwellenlänge  $\lambda_{\text{pump}}$ ) starten wir den ersten Umlauf des Wellenpakets bei immer höheren Energien im



Potential des B-Zustands. Die erste Umlaufzeit  $\tau(E)$  liefert uns die Schwingungsfrequenz  $\nu(E)$  bei dieser Energie. Eine genaue Analyse zeigt aber, dass es notwendig ist, neben der Pumpwellenlänge auch die Nachweiswellenlänge zu ändern, damit der tatsächliche Schwerpunkt des Wellenpakets erfasst wird. Wie erwartet nimmt  $\nu(E)$  mit  $E$  aufgrund der Anharmonizität ab (siehe Abb. 3a). Mit einem modifizierten RKR-Schema wurde dann eine Potentialkurve bestimmt. Sie enthält die speziell bei großen Auslenkungen starken Matrixbeiträge, obwohl sie nur über der I-I Koordinate aufgetragen ist. Aufgrund der Energierelaxation sinkt das Schwingungswellenpaket immer tiefer in den Potentialtopf, wobei sich nach Abb. 3a die Schwingungsfrequenzen erhöhen und damit die Abstände der Maxima in Abb. 2b zu späteren Verzögerungszeiten verringern. Diese Änderung von  $\nu$  mit  $t$  wurde quantitativ für alle Spektren und unter Zuhilfenahme einer gefensterten Fourieranalyse /BDD99/ ausgewertet. Für jedes Pump-Nachweis-Spektrum liefert  $\nu(t)$  mit  $\nu(E)$  aus Abb. 3a den zeitlichen Verlauf der Energie  $E$  des Wellenpakets. Die daraus folgende Energierelaxationsrate, in Abb. 3b aufgetragen als Energieverlust  $\Delta E$  im ersten Umlauf, nimmt ungefähr exponentiell zu mit  $E$ , d.h. mit zunehmender Auslenkung. Das übliche "energy-gap-law" [9] würde ebenfalls eine exponentielle Zunahme vorhersagen. Dies ist aber irreführend, weil es nur für mittlere Energieabgaben gilt, die pro Schwingung klein gegen die Schwingungsenergie selbst sind. Hier werden aber, besonders nahe der Gasphasendissoziationsgrenze bei 500 nm um die 1000 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  pro Periode und damit um die 10 – 30 Schwingungsquanten pro Periode an die Matrix abgegeben. Ein neues Modell für starke Kopplung [10] ist ebenfalls nicht anwendbar, da es gerade tief im Potentialtopf ein Maximum der Relaxationsrate vorhersagt. Um den enormen Energieverlust in der Nähe der Dissoziationsgrenze deutlich zu machen, ist in Abb. 3b auch die Energie  $E_1$  nach dem ersten Umlauf in Abhängigkeit von der Anregungsenergie  $E$  aufgetragen. Zunächst nimmt  $E_1$  mit  $E$  leicht sublinear zu entsprechend der wachsenden Relaxationsrate. Über der Dissoziationsgrenze (20000  $\text{cm}^{-1}$ ) fällt  $E_1$  jedoch unter die vorherigen Werte, d. h. das Wellenpaket kommt nach einem Umlauf mit weniger Energie zurück, als wenn es gleich mit weniger Energie gestartet wäre. Diese interessante Dynamik bei der starken Käfigwechselwirkung kann durch Variation der Nachweisenergie in Abb. 2a verfolgt werden.

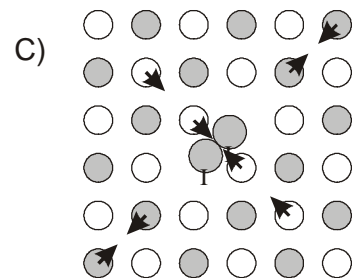
## 2.2 Wechselwirkung mit dem Käfig bei Energien oberhalb der Gasphasendissoziationsgrenze

Die I-I-Abstände  $R$ , bei denen das Wellenpaket in den Pump-Nachweis-Spektren beobachtet wird, sind durch das Differenzpotential  $\Delta V(R)$  und die Nachweiswellenlänge  $\lambda_{\text{probe}}$  bestimmt.  $\Delta V(R)$  des B-Zustands mit den relevanten ionischen Zuständen ähnelt einer nach oben geöffneten Parabel. Durch Variation von  $\lambda_{\text{probe}}$  suchen wir zunächst den Einsatz der Fluoreszenz aus den ionischen Zuständen (Abb. 2a), der bei etwa  $\lambda_{\text{probe}}(\text{min}) = 540 \text{ nm}$  liegt und einem  $R = 360 \text{ pm}$  entspricht. Da wir hier im Minimum des Differenzpotentials  $\Delta V$  anregen, liegt nur ein Nachweisfenster vor, das beim Hinlauf ausgehend vom inneren Umkehrpunkt und beim Rücklauf nach dem Stoß mit der Matrix zu zwei verschiedenen Zeitpunkten durchlaufen wird. Wir erhalten damit zwei Punkte (bei  $R = 360 \text{ pm}$ ) der Bahnkurve des Wellenpakets in Abb. 4a. Durch systematisches Verkürzen der Nachweiswellenlänge ergeben sich zwei immer weiter auseinander strebende Nachweisfenster und damit weitere Punkte der Bahnkurve. In Abb. 2a können wir erkennen, ab wann das Wellenpaket das äußere Fenster nicht mehr erreicht ( $\lambda <$



**Abb. 4:** a) Aus den zeitaufgelösten Spektren abgeleitete mittlere Trajektorie des Wellenpakets für den ersten Umlauf bei Anregung mit  $\lambda_{\text{pump}} = 500 \text{ nm}$ . Die Pfeile geben die Bewegungsrichtung an. b) Energie des Wellenpakets beim ersten Umlauf abgeleitet aus der Trajektorie in a).

c) Normalkoordinate mit einer Einschnürung in der Gürtel Ebene (aus [11]). Dabei bezeichnen dunkle Kreise Atome in der Ebene des Moleküls, helle Kreise Atome in der nächsten Ebene.



510 nm), und erhalten so den Umkehrpunkt in Abb. 4a. Aus der Bahnkurve können Geschwindigkeit und kinetische Energie und daraus die in Abb. 4b gezeigte Gesamtenergie berechnet werden.

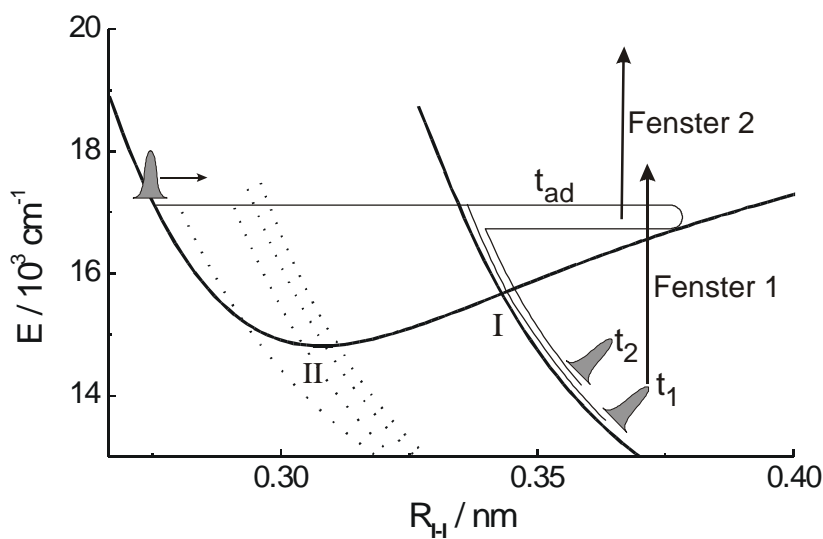
Der Vergleich mit der Potentialkurve in Abb. 4b zeigt, dass sich das Wellenpaket keineswegs bis zu Abständen  $R > 500$  pm bewegt, wie es die Potentialkurve bei einer Anregungsenergie von  $20000 \text{ cm}^{-1}$  zuließe, sondern bereits bei 410 pm durch die Matrixatome gestoppt wird. Zudem ist die Bahnkurve in Abb. 4a stark asymmetrisch bezüglich des Umkehrpunkts und beim Zurücklaufen stark verlangsamt, was auch aus der Auftragung der Gesamtenergie in Abb. 4b deutlich wird. Das Wellenpaket wird beim Hinlauf zwischen 350 und 400 pm abrupt abgebremst und verliert etwa  $1500 \text{ cm}^{-1}$  an kinetischer Energie. Dieser Stoß ist extrem inelastisch und beim Rücklauf wird diese Energie nicht mehr aufgenommen. Das Wellenpaket befindet sich bereits tief im bindenden molekularen Potentialtopf und sollte auf das anziehende  $\text{I}_2$ -Potential reagieren. Es nimmt jedoch beim Rücklauf im Bereich des Umkehrpunkts zunächst viel langsamer kinetische Energie auf als es dem Potential entspricht und erst ab etwa 370 pm wird es im Sinne des Paarpotentials beschleunigt. Dieses gesamte Verhalten lässt sich nicht mehr nur durch den Stoß der I-Atome mit der Schale der Käfigatome allein erklären. Durch den Stoß wird der Käfig deformiert und die Matrixatome weichen zur Seite hin aus. Diese drücken weitere Matrixatome im Gürtelbereich des  $\text{I}_2$  nach innen, die dann vorübergehend den Rücklauf der I-Atome blockieren. Damit bestätigen wir erstmals Vorhersagen aus einer Normalkoordinatenanalyse für das verwandte System  $\text{Cl}_2$  in Argon [11].

Diese detaillierte experimentelle Charakterisierung der Käfig- und Wellenpaketdynamik erlaubt nun auch eine kritische Diskussion der vorliegenden Modellierungen. Wir erwarten, dass diese Methodik auch bei anderen Systemen erfolgreich eingesetzt werden kann und werden z. B. im Fall CIF analog vorgehen. Die durch das Wellenpaket ausgelöste Bewegung der Käfigatome moduliert  $\Delta V(R)$ . Diese Variation der Beobachtungsfenster wird auch unmittelbar sichtbar, z. B. in Intensitätsszillationen bei den folgenden Perioden der Wellenpakete (Abb. 2), soll aber hier nicht weiter verfolgt werden. Sie beeinflusst aber auch die nichtadiabatischen Kopplungen der Potentialflächen und wir versuchen, diesen Effekt für die Prädissoziation zu benutzen.

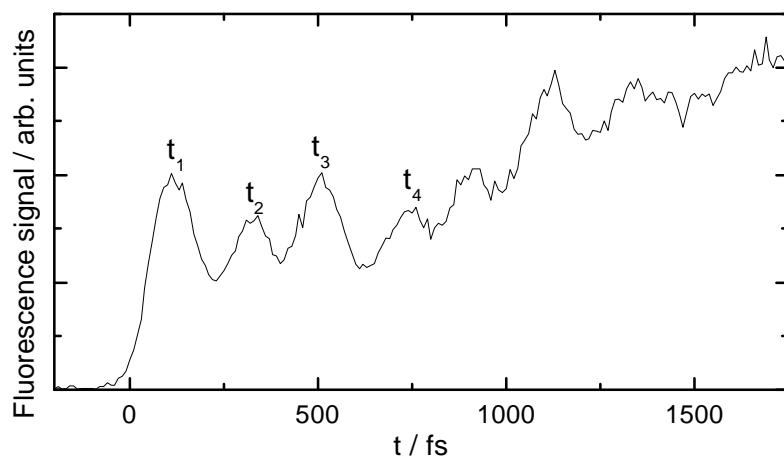
### 2.3 Prädissoziation

Die im Antrag vorgeschlagenen Experimente zur Prädissoziation im B-Zustand verlaufen erfolgreich. Eine genaue Analyse des Fluoreszenzspektrums bei Variation von Pump- und Nachweiswellenlänge zeigt, dass neben dem in Abschnitt 2.2 diskutierten Nachweisfenster (2) im B-Zustand ein spektral getrenntes Nachweisfenster (1) benutzt werden kann, das nur Wellenpakete nach der Prädissoziation wie in Abb. 5a skizziert erfaßt. Die Modulation in dem Beispiel von Abb. 5b zeigt, dass die Prädissoziation einzelner Wellenpakete beim Passieren des Kreuzungspunkts nachgewiesen werden kann und dass die Wellenpaketstruktur nach der Prädissoziation erhalten bleibt. Damit wird erstmals ein Vergleich mit den von mehreren Gruppen durchgeführten Rechnungen zu diesem Effekt in kondensierter Phase möglich [3,5,12,13].

Das Maximum bei  $t_1$  in Abb. 5 entspricht dabei dem dissoziierten Anteil beim ersten Durchgang durch die Kreuzung, das Maximum bei  $t_2$  dem dissoziierten Anteil beim zweiten



**Abb. 5 a)** Schematische Prädissoziation im ersten Umlauf des Wellenpakets auf dem B-Zustand von  $I_2$ . Fenster 1 weist nur Wellenpakete im prädissoziierten Zustand nach, Fenster 2 solche im B-Zustand. Die zeitliche Verzögerung  $t_1, t_2$  zwischen den ersten beiden dissoziierten Paketen entspricht der Umlaufzeit  $t_{ad}$  in dem adiabatischen Potential.

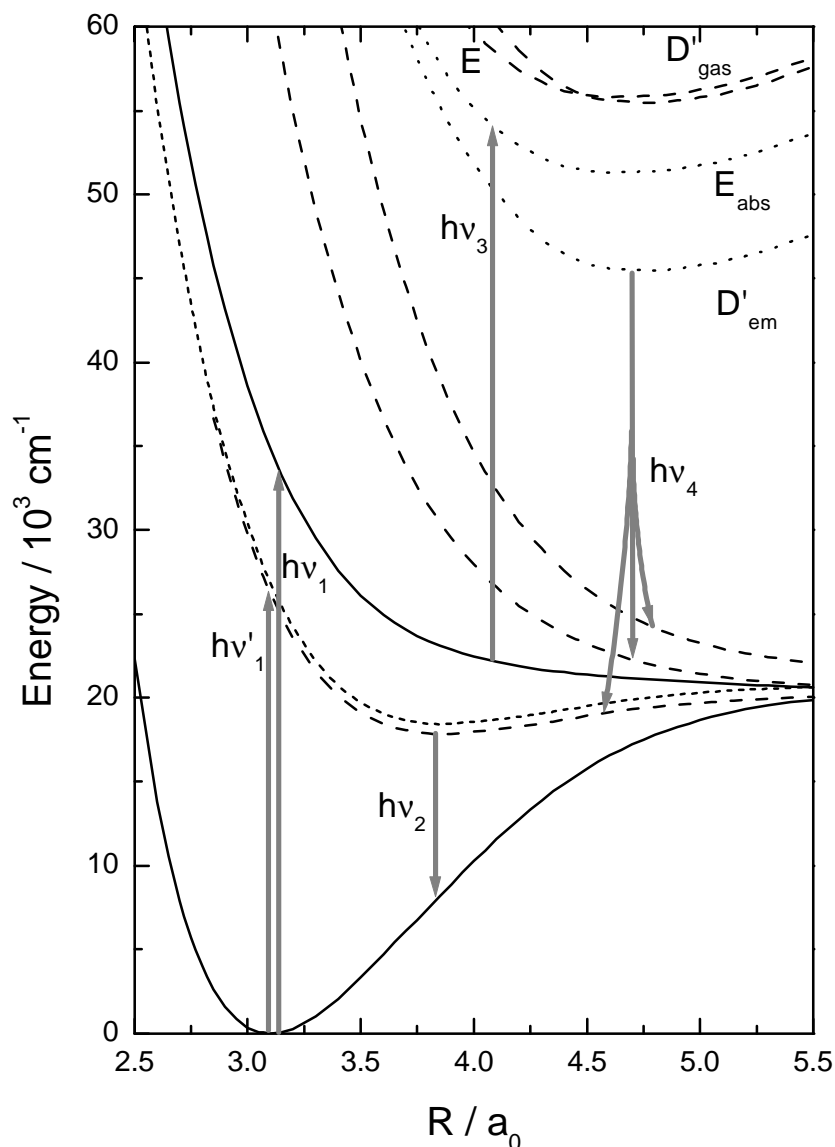


**b)** Nachweis des prädissoziierten Zustands im Fenster 1 aus Abb. 5a bei Anregung in den B-Zustand mit 540 nm. Die beiden Maxima bei  $t_1, t_2$  stammen vom ersten Umlauf im B-Zustand, die beiden folgenden vom zweiten Umlauf.

Durchgang, bei dem das primäre Wellenpaket auf dem B-Zustand den äußeren Umkehrpunkt durchlaufen hat und nun beim Rücklauf die Kreuzung passiert. Der Vorgang wiederholt sich aufgrund der Oszillation des primären Wellenpakets und führt zu der nachfolgenden Progression  $t_3, t_4, \dots$  von Maxima. Ein Blick auf Abb. 5a zeigt, dass der zeitliche Abstand der ersten beiden prädissoziierten Maxima durch die Umlaufzeit  $t_{ad}$  auf dem adiabatischen Potential gegeben ist. Da mit dem Fenster 2 in Abb. 5a wie in Abb. 2 auch die Dynamik im B-Zustand bekannt ist, kann man die Lage der für die beobachtete Modulation relevanten Kreuzung bestimmen. Sie muss wie in Abb. 5b eingezeichnet bei größeren Kernabständen (I) liegen. Dies bestätigt die Rechnungen von Batista und Coker [3] und widerlegt eine Reihe von Arbeiten, in denen nur die tiefliegenden Kreuzungen bei II in Betracht gezogen wurden. Mit verschiedenen Pumpwellenlängen variieren wir die Geschwindigkeit des Wellenpaket an dem Kreuzungspunkt und untersuchen damit die Stärke der Kopplung im Sinne eines Landau-Zener-Bildes. Die Kopplung selbst beruht ausschließlich auf einem Vielteilcheneffekt in der kondensierten Phase [3] und ist in einem freien Molekül vernachlässigbar. Gemäß dem Antrag studieren wir bereits den Einfluss der Symmetrie der Umgebung durch Temperaturvariation. Entsprechend den daraus folgenden Ergebnissen werden wir die Steuerung der Prädissoziation durch Deformation der Umgebung mit modulierten Wellenpaketen angehen. Nach der Prädissoziation laufen die Wellenpakete auf der repulsiven Fläche gegen die Matrixatome und werden analog zum Verhalten im B-Zustand durch den Käfigeffekt an der Dissoziation gehindert. Der mit der Verzögerungszeit zunehmende Untergrund beruht auf der Akkumulation von Bevölkerung in diesen matrixgebundenen Zuständen durch die Nachlieferung von Wellenpaketen und erlaubt damit eine weitere Überprüfung der Kopplungsstärke.

### 3 Steuerung der Dissoziation von $F_2$ und $ClF$ mit frequenzmodulierten Pulsen (UP 2) (Bargheer, Pietzner)

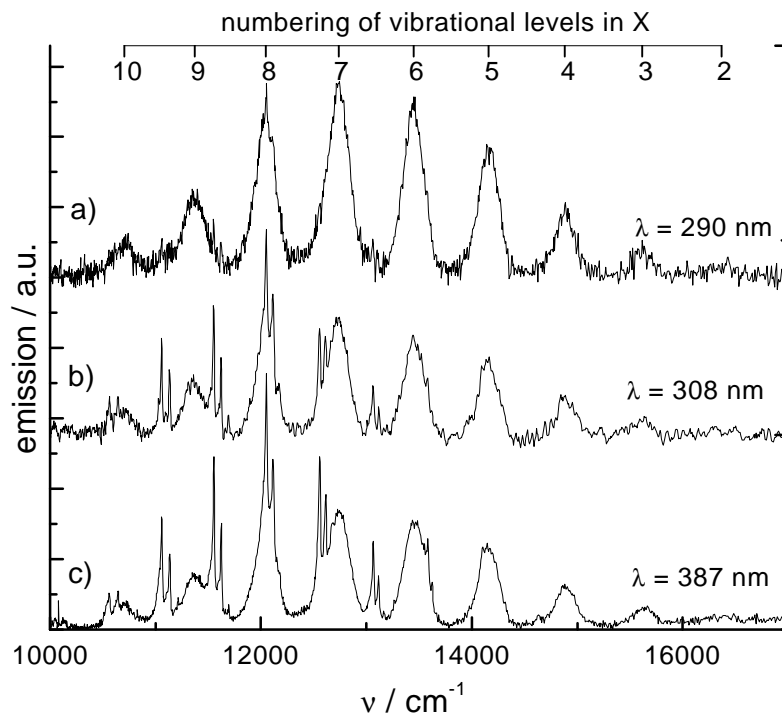
F-Atome sind prädestiniert für Untersuchungen zum Käfigaustritt und zur Migration unter dem Einfluß der bei der Dissoziation eines Muttermoleküls übernommenen kinetischen Energie, da sie nach den Paarpotentialen mit den Edelgasatomen im Kristall besonders klein sind, kleiner noch als z. B. H-Atome /ApS99/. Deshalb wird die Dynamik des F-Atoms beim Käfigaustritt in TP C1 theoretisch untersucht und es wurden bereits Steuerungskonzepte entwickelt [14]. Außerdem wurden die nichtadiabatischen Prozesse bei der Photodissoziation von  $F_2$  in Ar modelliert /NBG00/. Obwohl die nachgewiesene Photodissoziation von  $F_2$  diese Vorstellungen bestätigt, ist dieses Molekül für experimentelle Untersuchungen der Dynamik nicht geeignet.



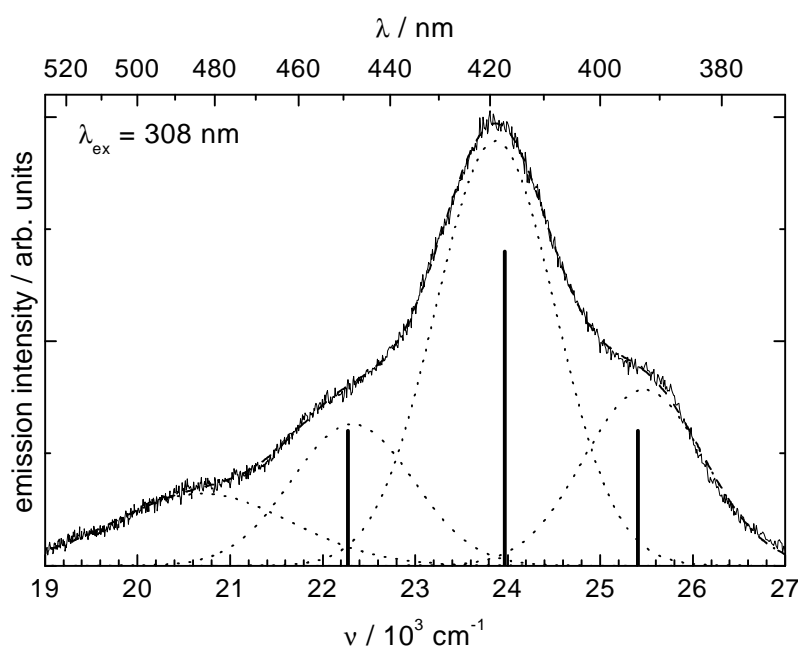
**Abb. 6:** Berechnete Potentialkurven für  $ClF$  in der Gasphase [15]. Es sind nur die für die Experimente relevanten Zustände eingetragen. Die gepunkteten Kurven sind ionische Zustände, die aufgrund der Matrixeffekte in Ar rotverschoben sind. Die absoluten Verschiebungen wurden aus den beobachteten Absorptions- und Emissionsspektren bestimmt /BDS01/.

Eine Emission aus den für die Dissoziation angeregten elektronischen Zuständen von  $F_2$  wird in Matrizen nicht beobachtet, so dass der Abbau des Moleküls nicht verfolgt werden kann. Die laserinduzierte Fluoreszenz aus höhere Zuständen, die für Pump-Nachweis-Messungen der Dynamik in Frage kommen, liegt im VUV um 150 nm [16] und die notwendigen, noch kurzwelligeren Nachweispulse sind nur schwer zu generieren und manipulieren.

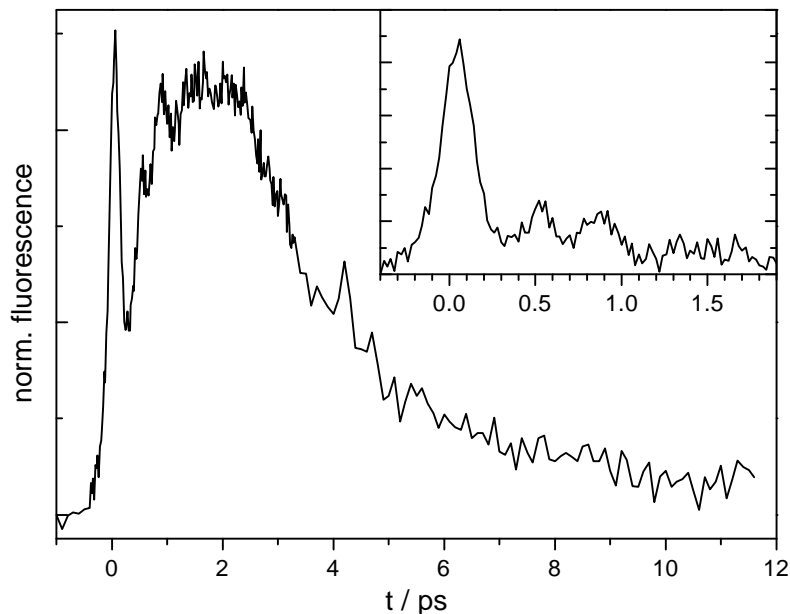
Die bei der Photodissoziation von CIF abgespaltenen F-Atome weisen eine vergleichbare



**Abb. 7:** Schwingungsprogression der  $A' \rightarrow X$  Emission von CIF in Ar bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_{\text{ex}} = 290$  nm (a), 308 nm (b), 387 nm (c) /BDS01/. Die Zahlen geben die Schwingungsquanten im Grundzustand X an. Die scharfen Linien bei Anregung mit 308 nm und 387 nm sind Null-Phononen-Linien von  $Cl_2$ .



**Abb. 8:** Fluoreszenzspektrum der  $D'$ -Emission von CIF in Ar nach 2-Photonen-anregung bei  $\lambda_{\text{ex}} = 308$  nm /BDS01/. Das experimentelle Spektrum (durchgezogene Linie) wurde mit vier Gauß-funktionen (gepunktete Linien) angepasst, deren Überlagerung (gestrichelte Linie) sehr gute Übereinstimmung mit der Messung ergeben. Die senkrechten Striche zeigen die berechneten Positionen der drei Emissionslinien an.



**Abb. 9:** Zeit aufgelöstes Pump-Nachweis-Spektrum bei Anregung von ClF in Ar mit  $\lambda_{\text{pump}} = 387$  nm. Nachweis  $\lambda_{\text{probe}} = 320$  nm, Detektion bei 420 nm. Der Einschub zeigt die Wellenpaketdynamik in der ersten Picosekunde

Dynamik auf und die von uns erstmals durchgeführte spektroskopische Charakterisierung von ClF in Ar und Kr im sichtbaren und UV-Bereich zeigt, dass dieses Molekül für die geplanten Untersuchungen sehr gut geeignet ist. Bei Anregung in die für die Dissoziation relevanten repulsiven Zustände ( $h\nu_1$ ,  $h\nu_1'$  in Abb. 6) wird eine intensive Fluoreszenz aus einem gebundenen Zustand ( $h\nu_2$ ) in Ar und Kr beobachtet. Die beobachteten Schwingungsprogressionen (Abb. 7) und die Lebensdauern im ms-Bereich zeigen, dass es sich um eine  $A' \rightarrow X$  Emission handelt. Aus der Abnahme der Emissionsintensität mit der Belichtung wurden für kinetische Energien der F-Fragmente zwischen  $3000$  und  $7000$   $\text{cm}^{-1}$  absolute Quantenausbeuten für die permanente Dissoziation um 5% bestimmt. Die Quantenausbeute ist damit hoch genug, um den Käfigaustritt beobachten zu können. Andererseits ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit aber groß genug, um die Dynamik des F-Atoms im Käfig zu vermessen. Es bleibt hinreichend Spielraum für die gezielte Steuerung der Käfigaustrittswahrscheinlichkeit.

Weiter wurde durch 2-Photonenanregung ( $h\nu_1$  und  $h\nu_3'$  in Abb. 6) eine Emission aus dem ionischen D'-Zustand ( $h\nu_4$  in Abb. 6) nachgewiesen und zur Bestimmung der Lage der relevanten ionischen Zustände in der Matrix benutzt. Diese Emission im Bereich um 420 nm (Abb. 8) ist besonders geeignet zur Vermessung der F-Atomdynamik in Pump-Nachweis-Spektren in Analogie zu den Studien in Abschnitt 2. Die interessanten Wellenlängen für die Pumppulse liegen im Bereich von 250 – 390 nm, mit den Nachweiswellenlängen sollte ein Bereich von 240 – 350 nm abgedeckt werden. Es ist uns inzwischen mit Hilfe der NOPA's und Frequenzver-



dopplung gelungen, kurze Pulse in diesen Bereichen bereitzustellen und die systematischen Untersuchungen zur zeitaufgelösten Dynamik sind in den letzten Wochen begonnen worden.

Abb. 9 zeigt ein Beispiel für die Wellenpaketbewegung und die Rekombinationsdynamik. Der monoton ansteigende und abfallende Untergrund ist abhängig von der Nachweiswellenlänge und reflektiert die Schwingungsrelaxation in den gebundenen B-, A- und A'-Zuständen. Mit kürzeren Nachweiswellenlängen wird die Relaxation in die tieferen Bereiche dieser Zustände abgefragt. Die drei überlagerten Oszillationen (Einschub in Abb. 9) zeigen die ersten beiden Umläufe des mit dem Pumpimpuls erzeugten Wellenpakets. Das Nachweisfenster liegt nahe dem äußeren Umkehrpunkt und die Energie des Wellenpakets liegt über der Gasphasendissoziationsgrenze, so dass die Rückkehr nur durch den Käfig bewirkt wird.

F-Atome nach dem Käfigaustritt auf dem Weg zum benachbarten Zwischengitterplatz können nach unseren spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls erfasst werden. Diese jetzt vom Cl isolierten F-Atome können in Kr-Matrizen mit Wellenlängen um 275 nm in einen ionischen ( $\text{Kr}_n^+\text{F}^-$ ) Zustand angeregt werden, der zu einer  $\text{Kr}_2\text{F}$ -Fluoreszenz bei 430 nm führt. Nach der Klärung der Dynamik im Käfig werden wir mit Kurzzeitmessungen bei diesen Übergängen beginnen.

Schließlich soll über die  $\text{Kr}_n^+\text{F}^-$ -Spektroskopie die Frage angegangen werden, inwieweit die kinetische Energie der F-Atome ausreicht, um noch weitere Gitterplätze zu erreichen. Ältere Messungen an doppelt dotierten Proben ergaben erstaunlich große Reichweiten der F-Atome mit kinetischer Energie nach einer Photodissoziation, wohingegen thermalisierte F-Atome unbeweglich sind. Die Ergebnisse waren aber widersprüchlich und die geometrische Interpretation der gemessenen Reichweite unklar. Wir haben deshalb in Schichtsystemen die Wahrscheinlichkeit vermessen, mit der F-Atome nach der Fragmentation in einer Deckschicht durch eine Zwischenschicht variabler Dicke hindurch treten /DiS00a/. Trotz der klaren Geometrie gab es noch unverstandene starke Streuungen in der Reichweite. Deshalb haben wir in jüngster Zeit auch den Transport über die Dicke der Deckschicht hinweg bestimmt /DiS00b/. Danach beruhen die systematisch zu großen Reichweiten auf ungewollter Mehrfachanregung der F-Atome. Für F-Atome mit einer kinetischen Energie von 4.3 eV beträgt die mittlere Reichweite 8 – 9 Monolagen. Die Geometrie der Bahn (diffusiv oder gerichtet), die Energieabgabe und die Zeitskala der Migration sind dagegen noch nicht bekannt und können nur aus den geplanten Kurzzeituntersuchungen bestimmt werden. Auch der theoretische Hintergrund

dieser Migration ist wesentlich komplexer als in den ersten moleküldynamischen Rechnungen angenommen wurde. So berücksichtigen erweiterte Rechnungen auch die Reorientierung des p-Orbitals der F-Atome [17].

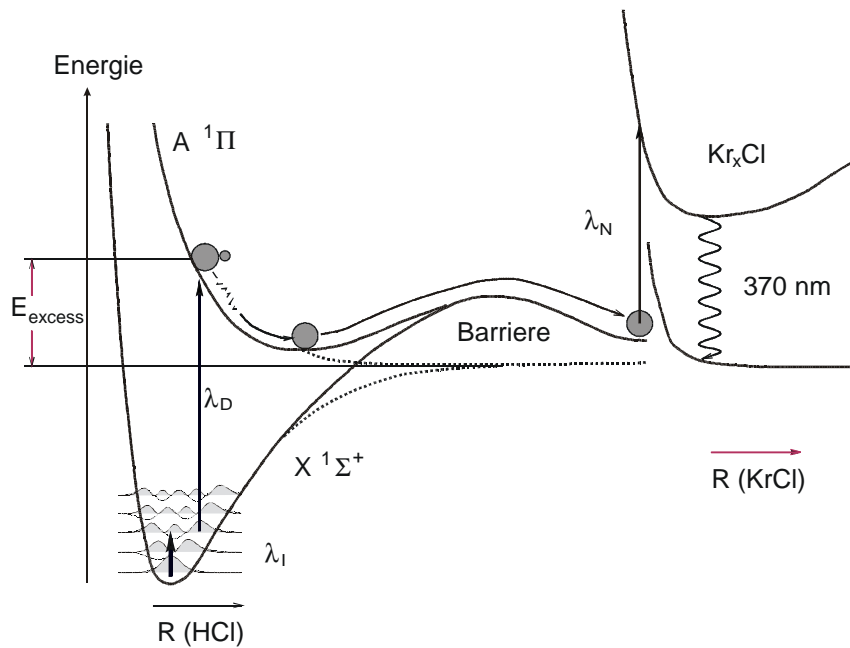
Zusammenfassend können wir feststellen, dass die experimentellen Voraussetzungen zu der im Neuantrag Abb. 1 schematisch dargestellten Charakterisierung von Käfigaustritt und Migration geschaffen wurden. Die zeitaufgelösten Messungen dazu sind im Gang.

## 4 Weiterführende Arbeiten

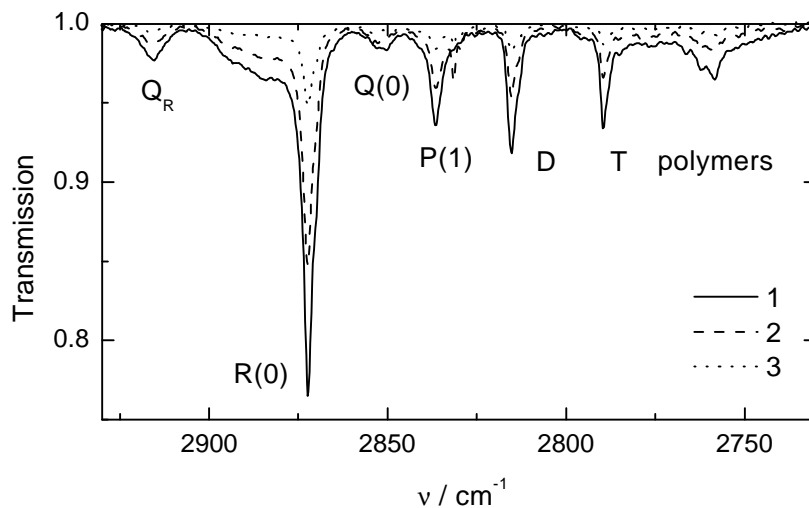
### 4.1 Rotation, Obertonanregung und Dissoziation von HCl in Edelgasmatrizen (Berghof)

Im UP 3 des Antrags 1998 war vorgeschlagen worden, mit frequenzmodulierten kurzen IR-Pulsen hohe Schwingungsobertöne von HCl in Matrizen anzuregen und mit einem zeitlich korrelierten UV-Puls eine gesteuerte Dissoziation herbeizuführen. Die Förderung dieses Unterprojekts wurde von den Gutachtern als nicht genügend vorbereitet abgelehnt, so dass es von uns nicht in Angriff genommen wurde. Ausgangspunkt für UP 3 war ein ähnliches Experiment mit ns-Laseranregung, das damals bereits weit fortgeschritten war und inzwischen mit der Promotion von Herrn Berghof abgeschlossen ist.

In diesem Experiment werden entsprechend dem Schema in Abb. 10 selektiv die Schwingung  $v = 1$  von HCl sowie die Obertöne  $v = 2, 3$  und  $4$  mit ns-IR-Pulsen bevölkert. Die IR-Wellenlängen  $\lambda_I$  im Bereich von  $3.6 - 0.9 \mu\text{m}$  werden abstimmbare durch Ramanverschiebung von Farbstofflaserpulsen erzeugt, um zwischen HCl-Monomeren und Dimeren, sowie den verschiedenen Rotationsschwingungsbanden (R(0), R(1), R(2), P(1)) zu diskriminieren (Abb. 11). Die Dissoziationswellenlänge  $\lambda_D$  im UV ( $213 - 240 \text{ nm}$ ) wurde so gewählt, dass Einphotonenübergänge von Molekülen in  $v = 0$  nicht über die Dissoziationsschwelle führen, um so nur den Beitrag schwingungsangeregter Moleküle zur Dissoziationsausbeute zu untersuchen. Durch den breiteren Franck-Condon-Bereich der Obertöne im Vergleich zu  $v = 0$  können kleinere kinetische Energien (Exzeß in Abb. 10) der H-Atome als bisher eingestellt werden. Bevölkering verschiedener Schwingungszustände liefert bei festgehaltenem  $\lambda_D$  ein Spektrum von kinetischen Energien. Die Dissoziationseffizienz wurde durch das Anwachsen des Cl-Gehalts bestimmt. Dazu wurden die Cl-Atome mit der Wellenlänge  $\lambda_N = 222 \text{ nm}$  in Kr angeregt und die Rg<sub>2</sub>Cl-Fluoreszenz registriert. Das Experiment erwies sich als sehr schwierig, da die Erhöhung der Laserintensität bei  $\lambda_D$  zur Dissoziation über Mehrphotonenprozesse führt und



**Abb. 10:** Potentialschema von HCl in Kr. Durch die Schwingungsanregung mit dem IR-Puls  $\lambda_I$  wird der Franck-Condon-Bereich für die Dissoziation mit dem Puls  $\lambda_D$  vergrößert. Der Nachweis geschieht durch Anregung von Cl mittels  $\lambda_N$ .



**Abb. 11:** Ausschnitt des FTIR-Spektrum von HCl in Krypton bei 18 K. Die Spektren zeigen deutlich die Abnahme im R(0)-Zweigs des HCl-Monomers mit zunehmender UV-Bestrahlung. Ebenfalls zu sehen sind Dimere (D) und Tetramere (T) sowie die P(1)- und Q(0)-Zweige der Monomere.

die Intensität bei  $\lambda_I$  bereits nahe an der Zerstörungsschwelle liegt, um etwa  $10^{-4}$  der Grundzustandspopulation anzuregen. Trotzdem gelang es, die Variation der Dissoziationseffizienz mit der kinetischen Energie über die verschiedenen Schwingungszustände nachzuweisen. Zusätzlich wurden verschiedene Rotationszustände im R-Zweig angeregt. Rechnungen aus TP C3 zeigen verschiedene Orientierung der Winkelverteilung in den H-Atomen gegen den Käfig [18] und es wurde auch eine Variation in der Effizienz von R(0) nach R(2) beobachtet.

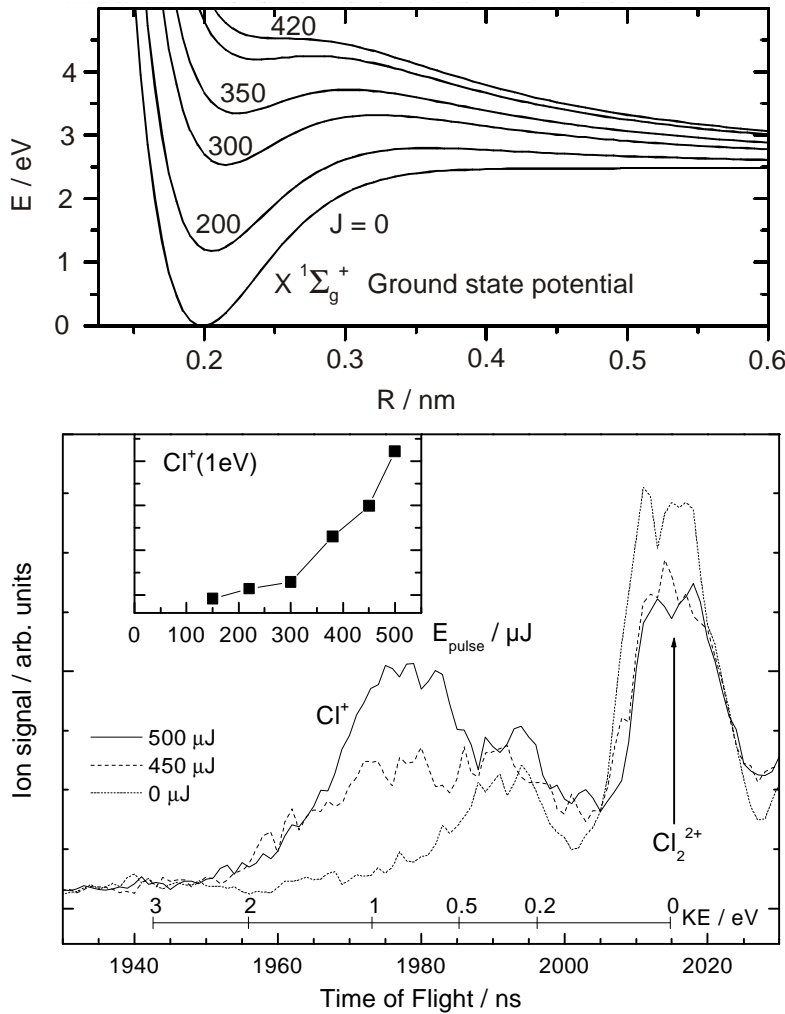
Parallel dazu wurden Dissoziationsexperimente im VUV zwischen 200 – 140 nm bei Bessy I durchgeführt, um zu klären, welche Zustände für die Mehrphotonenbeiträge relevant sind. Herr Berghof hat dazu eine Erweiterung der Anlage genutzt, bei der neben dem Nachweis der H- und Cl-Fragmente auch der Abbau des HCl-Muttermoleküls an Hand der Rotations-

schwingungsbanden in einem FTIR-Spektrometer verfolgt werden /DiS00c/. Frühere Messungen der Dissoziationsquanteneffizienz aus dem Anwachsen der Fragmente lieferten gute Übereinstimmungen mit den Modellierungen. Abb. 11 zeigt in den neuen Messungen das Ausbleichen von HCl z. B. durch die Abnahme der Absorption im R(0)-Zweig der Monomere. Die daraus abgeleitete korrekte Quantenausbeute ist etwa eine Größenordnung kleiner als die aus dem Anwachsen der Fragmente ermittelte, die auch wieder reproduziert wurde. Damit folgt auch eine Diskrepanz von einem Faktor 10 zu den theoretischen Werten. Herr Berghof konnte zeigen, dass ionische Zustände [19] in diesem Spektralbereich vor allem bei Xe starke Beiträge liefern, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt worden sind. Diese Ergebnisse demonstrieren, dass der sehr elementare Prozess des Käfigaustritts der H-Atome bei der HCl-Dissoziation noch nicht abgeklärt ist und detaillierte experimentelle Daten notwendig sind, um die Modellierungen weiterzuführen. Weiter zeigt die Rotationsanregung in den Obertonexperimenten, dass eine Beeinflussung der Winkelverteilung ein effizientes Steuerungskonzept für die Dissoziation ist. In dieser Richtung zielt die in dem neuen UP 2 vorgeschlagene Orientierung mit starken IR-Pulsen und die an Cl<sub>2</sub> bereits erprobte Rotationsanregung (siehe den folgenden Abschnitt 4.2 und /VAD00/).

#### **4.2 Erzwungene Rotation von Cl<sub>2</sub> mittels starker rotierender Felder (Dietrich)**

Intensive Laserfelder mit Intensitäten von  $10^{12}$  Wcm<sup>-2</sup> und größer bewirken aufgrund der molekularen Polarisierbarkeit Stark-Verschiebungen in der Größenordnung von 20-50 meV. Dieses attraktive Potential kann man ausnutzen, um Moleküle abzulenken [20] oder um Moleküle zum Polarisationsvektor hin auszurichten. Ein solches Experiment wurde am National Research Council in Ottawa in der Gruppe von P. Corkum unter unserer Beteiligung durchgeführt /VAD00/.

Klassisch betrachtet bewirkt ein linear polarisiertes Strahlungsfeld ein Drehmoment auf das anisotrop polarisierbare Molekül. Liegt die Molekülachse nicht parallel zum Feld, so pendelt es ohne äußere Dämpfung um die Richtung des Polarisationsvektors durchzuführen wird. Beginnt nun der Polarisationsvektor zu rotieren, so wird das Molekül mitgezogen, solange sein Trägheitsmoment nicht zu groß ist. Wenn der Polarisationsvektor immer schneller rotiert, wird auch das Molekül immer schneller rotieren, bis es schließlich aufgrund der hohen Rotation auseinander bricht. Quantenmechanisch führt das starke Strahlungsfeld zu Raman-artigen Übergängen, bei denen immer höhere Rotationszustände angeregt werden.



**Abb. 13:** a) Elektronisches Grundzustandspotential von  $Cl_2$  bei zunehmender Rotationsanregung (aus /VAD00/). Aufgrund der abnehmenden Zentrifugalbarriere ist der Grundzustand ab  $J \approx 420$  dissoziativ.

b) Flugzeitmassenspektrum der  $Cl^+$ -Ionen (nach /VAD00/). Die Zunahme der  $Cl^+$ -Ionen mit einer kinetischen Energie (KE) von 1 eV bei einer Steigerung der Laserintensität zeigt deutlich den Effekt des rotierenden Pulses an.

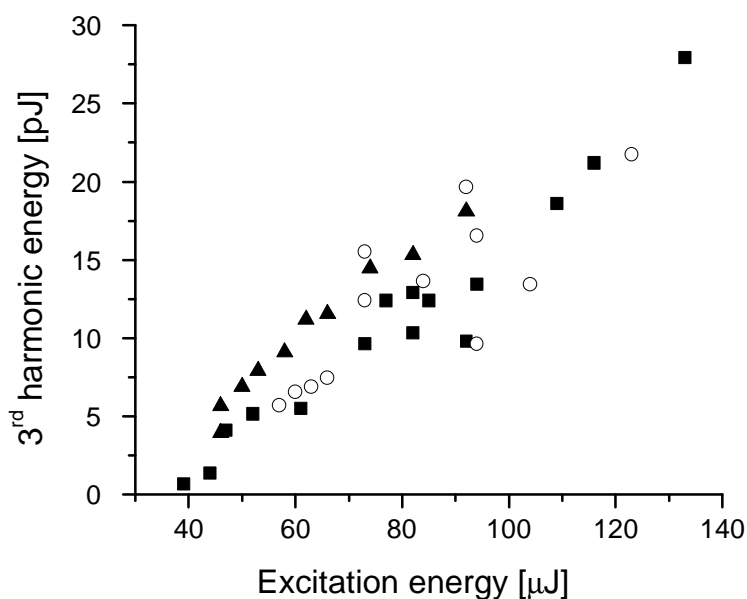
Experimentell erzeugt man einen immer schneller rotierenden Polarisationsvektor, in dem man zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Pulse überlagert. Haben beide Pulse die gleiche Frequenz, so ist Polarisationsvektor im Raum fixiert, gibt es einen Frequenzunterschied, so rotiert der Vektor mit der Differenzfrequenz. Durch Phasenmodulation ("Chirp") kann man die Differenzfrequenz zeitabhängig ansteigen lassen, so dass die Rotationsfrequenz immer mehr zunimmt. Die experimentellen Pulse sind in Abb. 12 gezeigt und zeigen deutlich den mit der Zeit zunehmenden Frequenzunterschied, die Details des experimentellen Aufbaus sind in /VAD00/ zu finden.

Mit einem solchen Puls, dessen Polarisationsvektor zunehmend schneller rotiert, wurde  $Cl_2$  in einem Molekularstrahl in immer schnellere Rotation versetzt, bis es bei  $J \approx 420$  dissoziierte (siehe Abb. 13a). Die Dissoziationsfragmente wurden durch zeitverzögerte intensive fs-Pulse ionisiert und die Ionen mit einer kinetischen Energie von etwa 1 eV in einem Flugzeitmassen-

spektrometer nachgewiesen (siehe Abb. 13b). Die Detektionspulse ionisieren auch das Muttermolekül  $\text{Cl}_2$ , das dann fragmentiert und einen Hintergrund von Ionensignalen ergibt. Da aber die Energie der Fragmente aufgrund der Geometrie des Spektrometers durch die Flugzeit bestimmt werden kann, ist eine Diskriminierung möglich. Durch Auswahl geeigneter Ionensignale mit passender Flugzeit im Massenspektrum konnte so die Dissoziation aufgrund der Rotationsanregung nachgewiesen werden. Die Effizienz des Verfahrens, d. h. bis zu welchem Grad die Moleküle durch die rotierende Polarisation beschleunigt und dissoziiert werden, hängt neben der Polarisierbarkeit von der Intensität und damit der Energie des Pulses ab. Dies zeigt sehr schön der Einschub in Abb. 13b. Natürlich muss man das Molekül nicht bis zur Dissoziation beschleunigen. Im neu beantragten UP 2 sollen Moleküle rotationsangeregt oder in eine bestimmte Richtung ausgerichtet werden, um damit die Käfigaustrittswahrscheinlichkeit zu steuern.

#### 4.3 Frequenzverdreifachung in flüssigem Helium (Sliwinski)

Die Rotationsanregung von freien Molekülen wie im vorigen Abschnitt 4.2 verwirklicht bzw. die Orientierung von Molekülen in Matrizen wie in UP 2 des Neuantrags vorgeschlagen basieren auf IR-Pulsen mit hohen Intensitäten bzw. Feldstärken. In der kondensierten Phase setzt die Zerstörungsschwelle des Mediums Grenzen für die verwendbaren Feldstärken. Stellvertretend für die Gruppe der kondensierten Edelgase wurden an flüssigem Helium Untersuchungen bei hohen Intensitäten der IR-Pulse von 800 nm Wellenlänge durchgeführt. Tatsächlich wurde bei Intensitäten ab etwa  $10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  eine effiziente elektronische Anregung von flüssi-



**Abb. 14:** Absolute Energie der dritten Harmonischen erzeugt durch Bestrahlung von superfluidem Helium bei 1.92 K mit einem 150 fs Puls bei 800 nm.

gem Helium durch Fluoreszenz- und Photoleitungsnachweis beobachtet /BZS99/. Es handelt sich dabei um eine sehr interessante Abfolge von mehreren Prozessen. In einem ersten Schritt wird eine geringe Konzentration von angeregten  $\text{He}_2^*$  Molekülen gebildet. Durch Tunnelionisation dieser Moleküle werden in den folgenden IR-Pulsen Elektronen freigesetzt und im IR-Feld beschleunigt. Durch eine Kaskade von Stößen mit Rekombination wird die  $\text{He}_2^*$  Konzentration erhöht und schließlich durch diffusionskontrollierte  $\text{He}_2^* - \text{He}_2^*$  Annihilation zwischen den Pulsen begrenzt.

Die erzwungene Schwingung der Elektronen im IR-Feld führt auch zur Abstrahlung von höheren Harmonischen /SSS01/. Dieser Prozess ist effektiv. Für die Verdreifachung bei 266 nm wurde eine Konversionseffizienz von  $10^{-4}$  nachgewiesen. Ein Aufbau zum Nachweis der kurzwelligeren höheren Harmonischen wurde vorbereitet. Die Verdreifachung ist auch geeignet, das Verhalten der Probe zu prüfen. Die Einsatzschwelle der Verdreifachung in Abb. 14 entspricht  $0.75 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  und die Probe bleibt stabil bis  $4 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  entsprechend den Emissionsdaten. Erst ab  $5 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  treten unkontrollierter Durchbruch, Plasmaemission und Blasenbildung auf. Durch Vergleich der Ionisationspotentiale der verschiedenen Edelgase ist damit ein Abfall der Grenzwerte auf  $3 \times 10^{13} \text{ Wcm}^{-2}$  bei Ar und  $2 \times 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  bei Xe zu erwarten. Diese Feldstärken sind, wie im Antrag erläutert, ausreichend, um Moleküle bei den tiefen Temperaturen in den Matrizen zu orientieren.

## Literatur

- [1] T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle, *Opt. Lett.* **22**, 1494 (1997).
- [2] Z. Li, R. Zadoyan, A. V. Apkarian und C. C. Martens, *J. Chem. Phys.* **99**, 7453 (1996)
- [3] V. S. Batista und D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **105**, 4033 (1996); *ibid* **106**, 6923 (1997).
- [4] C. J. Bardeen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **106**, 8486 (1997)
- [5] R. Zadoyan, Z. Li, C. C. Martens und V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **101**, 6648 (1994).
- [6] R. Zadoyan, M. Sterling und V. A. Apkarian, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 1821 (1996).
- [7] Ch. Lienau, J. C. Williamson und A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 289 (1993).
- [8] Q. Liu, C. Wan und A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **105**, 5294 (1996).
- [9] R. Englman und J. Jortner, *Mol. Phys.* **18**, 145 (1970)
- [10] V. Hizhnyakov, *Europhys. Lett.* **45**, 508 (1999)
- [11] M. Ovchinnikov und V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **108**, 2277 (1998)
- [12] M. Ben-Nun, R. D. Levine und G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **105**, 3035 (1996)
- [13] I. Burghardt, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4192 (1998)
- [14] R. B. Gerber, M. V. Korolkov, J. Manz, M. Y. Niv und B. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 76 (2000)
- [15] A. B. Alekseyev *et al.*, *J. Chem. Phys.* **112**, 2274 (2000)
- [16] C. Bressler, W. Lawrence und N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* **105**, 1318-1329 (1996)
- [17] A. I. Krylov und R. B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **231**, 395 (1994)
- [18] F. Neugebauer und V. May, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 67 (1998)
- [19] I. Last and T. F. George, *J. Chem. Phys.* **89**, 3071 (1988)
- [20] H. Sakai *et al.*, *Phys. Rev. A* **57**, 2794 (1998)

## Material zum Teilprojekt

### Publikationen

#### 1998

- /SiS98/ G. Sliwinski and N. Schwentner, *"Solid Rare Gas Isolated Ionic Exciplexes for Deep UV and VUV Lasers"*, *J. Low Temp. Phys.* **111**, 314, May (1998)
- /ZSA98/ R. Zagodan, N. Schwentner, V. A. Apkarian, *"Wavepacket diagnosis with chirped probe pulses"*, *Chem. Phys.* **233**, 353 (1998)



**1999**

- /ApS99/ V. A. Apkarian und N. Schwentner, "*Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids*", Chem. Rev. **99**, 1481 (1999)
- /BDD99/ M. Bargheer, P. Dietrich, K. Donovang und N. Schwentner, "*Extraction of potentials and dynamics from condensed phase pump-probe spectra: Application to I<sub>2</sub> in Kr matrices*", J. Chem. Phys. **111**, 8556 (1999)
- /BDS99a/ K. Bammel, P. Dietrich, N. Schwentner, "*Electron-lattice dynamics in silver-doped xenon crystals*", in: G. Bevilacqua, L. Martinelli, and N. Terzi (Eds.), *Electron-Phonon Dynamics and Jahn-Teller Effect - Proceedings of the XIV International Symposium* (World Scientific Singapore, 1999), 111-116.
- /BDS99b/ K. Bammel, P. Dietrich, N. Schwentner, "*Ultrashort Dynamics on Jahn-Teller Surfaces in Crystals: Ag/Xe*", J. Chem. Phys. **111**, 2123-2132 (1998)
- /BZS99/ A. V. Benderskii, R. Zadoyan, N. Schwentner und V. A. Apkarian, "*Photodynamics in superfluid helium; I: Femtosecond laser-induced ionization, charge recombination and preparation of molecular Rydberg states*", J. Chem. Phys. **110**, 1542 (1999)
- /DiS99/ P. Dietrich, N. Schwentner, "*Empirical Jahn-Teller potential surfaces for silver doped Xenon matrices*", J. Phys. Chem. **111**, 2133-2142 (1999)

**2000**

- /DiS00a/ M. Dickgießer und N. Schwentner, "*Optimization of exciton-induced detection of atoms at interfaces*", J. Phys. Chem. A **104**, 3743 (2000)
- /DiS00b/ M. Dickgießer und N. Schwentner, "*Penetration depth of energetic F atoms from F<sub>2</sub> dissociation in layered rare gas samples*", J. Chem. Phys. **113**, 8260 (2000)
- /DiS00c/ M. Dickgießer und N. Schwentner, "*Set-up combining synchrotron radiation-induced photochemistry with IR probing: (HCl)<sub>n</sub> in Kr matrix*", Nucl. Instr. Meth. B **168**, 252 (2000)
- /NBG00/ M. Y. Niv, M. Bargheer und R. B. Gerber, "*Photodissociation and recombination of F<sub>2</sub> molecule in Ar<sub>54</sub> cluster: Nonadiabatic molecular dynamics simulations*", J. Chem. Phys. **113**, 6660 (2000)
- /VAD00/ M. Villeneuve, S. Aseyev, P. Dietrich, M. Yu. Ivanov und P. B. Corkum, "*Forced molecular rotations in an optical centrifuge*", Phys. Rev. Lett. **85**, 542 (2000)

**2001**

- /BDS01/ M. Bargheer, P. Dietrich und N. Schwentner, "*Spectroscopy and Photodissociation of ClF in rare gas solids*", eingereicht bei J. Chem. Phys.
- /SSS01/ G. Sliwinski, M. Sawczak und N. Schwentner, "*Harmonics generation in <sup>4</sup>He II by femtosecond laser excitation*", J. Low Temp. Phys. **00**, 0000 (0000)

