

Teilprojekt A3: Optimierte Wellenpakete zur Steuerung von Photoreaktionen in Festkörpern

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Nikolaus Schwentner**

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

Kommunikation: Tel. 0049 30 838 56035
Fax. 0049 30 838 53050
E-Mail: nikolaus.schwentner@physik.fu-berlin.de

Fachgebiet und **Experimentalphysik, Chemische Physik,**
Arbeitsrichtung: **Ultrakurzzeitspektroskopie, Photochemische Prozesse**

Keywords: Rekombinations- und Dissoziationsdynamik von ClF, Spin-Flip, Depolarisation, Librationsenergien und Ausrichtung, Rekombinationsdynamik von Cl₂, Br₂ und I₂, Prädissoziation, Ankopplung an kohärente Matrixphononen, phasenstarre Doppelpulsanregung

Summary of results in the period 2001-2004

In UPI we investigated the recombination and dissociation dynamics of ClF in Ar and Kr matrices based on our previous spectroscopic characterization and the modelling of F exit in TP C1. A wavepacket generated above the dissociation limit loses most of its excess energy in the first collision with the cage. The vibrational relaxation rate decreases exponentially in the following bound region. These properties are used in a Tannor-Rice-scheme to steer in doubly doped matrices the excitation probabilities of the respective charge transfer states. The interaction with the cage causes nonadiabatic transitions between electronic states. Spin-Flip from singlet to triplet states occurs within 500 fs in accordance with calculations in TP C1. Dissociation and recombination cycles lead to a quick depolarisation with a rotation of the molecular axis in 1.2 ps. Exit of neutral F atoms starts after 250 fs and displays also delayed events in agreement with modelling in TP C1.

The onset of damage was determined with respect to the alignment of molecules by a pulsed nonresonant laser field in UPII. Ar crystals are best suited and an energy gain of 7 cm^{-1} in alignment direction can be achieved for CIF. Alignment is restricted by the anisotropic crystal field. The barriers for rotation were reinvestigated for HCl in FTIR measurements. In cooperation with TP C5 we determined much higher barriers as previously assumed with values above 100 cm^{-1} . Additionally we investigated the formation of HXeCl and HKrCl in connection to the work in TP C1. The angular dependence of the ground state potential energy surfaces was determined by us in detailed molecular dynamics calculations. The surfaces are very sensitive to distances and crystal temperature due to the anisotropic p-orbitals. In addition quantum mechanical contributions have to be included for the librational energies. The barriers decrease to values around 8 cm^{-1} at high temperature. The lowest energy excitations are situated around 20 cm^{-1} in agreement with our FTIR measurements.

The large energy loss in the first collisions (UPI) and the quick nonadiabatic transitions transfer coherence to further electronic states. Electronic excitation initiates an impulsive cage deformation which is recorded via longliving coherent zone boundary phonons of the matrix. The coupling to the matrix enhances the effective predissociation rate in I_2 . Excitation with phase locked double pulses allows to determine coherence properties and to control the coupling to the matrix according to our first experiments with Cl_2 . A combination of these effects will be used in the future to control the predissociation of Br_2 for which we recorded already a rich wavepacket dynamics.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 2001–2004

Ausgehend von unserer spektroskopischen Charakterisierung von CIF in Edelgasmatrizen und den Modellierungen des F-Austritts mit TP C1 untersuchten wir in UPI die Rekombinations- und Dissoziationsdynamik von CIF in Ar- und Kr-Matrizen. Bei Anregung über die Dissoziationsgrenze verliert das Wellenpaket im ersten Stoß mit dem Käfig den größten Teil der Überschussenergie. Im gebundenen Bereich nimmt die Schwingungsrelaxationsrate dann exponentiell ab. Dieses Verhalten wird genutzt, um mit einem Tanor-Rice-Schema in doppelt dotierten (Cl_2 , CIF) Matrizen die Anregungswahrscheinlichkeit der Ladungstransferzustände beider Spezies zu steuern. Die Wechselwirkung mit dem Käfig führt zu nichtadiabatischen Übergängen zwischen elektronischen Zuständen. Für den Spin-Flip von Singulett- zu Triplett-Zuständen wird eine sehr kurze Zeitkonstante von 500 fs beobachtet, die im Einklang mit

Rechnungen in TP C1 steht. Die Dissoziations- und Rekombinationszyklen bewirken eine sehr schnelle Depolarisation mit einer Drehung der Molekülachse in 1.2 ps. Der Austritt neutraler F-Atome aus dem Käfig beginnt nach 250 fs und enthält auch verzögerte Komponenten im Einklang mit Modellierungen in TP C1.

Im Hinblick auf eine zusätzliche Ausrichtung der Moleküle durch ein gepulstes, nichtresonantes Laserfeld wurden in UPII die Zerstörungsschwellen vermessen. Danach sind Ar-Kristalle dafür am besten geeignet. Für CIF kann ein Energiegewinn von 7 cm^{-1} in der Vorzugsrichtung erreicht werden. Die Drehung wird durch das anisotrope Kristallfeld eingeschränkt. Für HCl wurden die Barrieren mit Hilfe von FTIR-Messungen neu bestimmt. Gemeinsam mit TP C5 wurden wesentlich höhere Barrieren als bisher angenommen, von weit mehr als 100 cm^{-1} gefunden. Parallel dazu wurden im Hinblick auf Arbeiten im TP C1 die Bildungswege von HXeCl und HKrCl vermessen. Wir führten detaillierte moleküldynamische Rechnungen zur Winkelabhängigkeit der Grundzustandspotentialflächen von CIF durch. Sie sind durch die anisotropen p-Orbitale sehr empfindlich auf Abstände und Kristalltemperatur. Weiter müssen für die Librationsenergien quantenmechanische Effekte berücksichtigt werden. Bei hoher Temperatur sinkt die Barriere auf Werte um 8 cm^{-1} . Die ersten Anregungen liegen im Einklang mit unseren FTIR Messungen um 20 cm^{-1} .

Der in UPI dokumentierte hohe Energieverlust im ersten Stoß und die schnellen nicht-adiabatischen Übergänge führen zu einem Transfer von Kohärenz in weitere elektronische Zustände. Die elektronische Anregung bewirkt eine impulsive Deformation des Käfigs, die wir an Hand von langlebigen kohärenten Zonenrandphononen der Matrix beobachten. Die Ankopplung an die Umgebung beeinflusst nach unseren Messungen zur Prädissoziation von I_2 wiederum die effektive Übergangsrates. Die ersten Messungen mit phasenstarrten Doppelpulsen an I_2 und Cl_2 zeigen, dass wir damit die Kohärenzeigenschaften vermessen und zusätzlich die Ankopplung an den Kristall steuern können. Eine Kombination dieser Effekte soll in Zukunft zur Kontrolle der Prädissoziation von Br_2 in Edalgaskristallen genutzt werden, für das wir eine sehr detailreiche Wellenpaketdynamik bereits aufgenommen haben.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (2001–2004)

Apparative Entwicklung für beide Unterprojekte

M. Bargheer, M. Gühr, M. Fushitani, H. Ibrahim, N. Schwentner

Das Lasersystem wurde mit vier NOPAs an einem CPA so ausgebaut, dass zwei Experimente simultan mit jeweils zwei durchstimmbaren Strahlen (Pump und Probe) betrieben werden können. Mit Verdoppelung werden Experimente im Bereich von 250 nm bis 750 nm bei einer typischen Zeitauflösung von 50 fs routinemäßig durchgeführt. Ein zusätzlicher verbleibender Strahl im Bereich der Fundamentalen wird als dritte Komponente z.B. bei Experimenten zur Ausrichtung von Molekülen eingesetzt. Die beiden Pump-Probe Anordnungen mit Verzögerungsstrecken wurden um eine interferometrische Anordnung für Experimente mit phasenstarken Doppelpulsen ergänzt. Eine LCD-Anordnung mit Optik für Amplituden- und Phasenformung von Pulsen wurde beschafft und aufgebaut. Sie befindet sich in der Testphase speziell im Hinblick auf die Programmierung und soll demnächst eingesetzt werden.

Die beiden Apparaturen zur Zucht von dotierten Edelgasschichten waren bisher auf die Dotiergase Cl_2 und ClF bzw. I_2 ausgelegt. Die Erweiterung auf Br_2 brachte Probleme, da es mit den Mischsystemen aus Edelstahl zu stark reagierte. Es wird jetzt erfolgreich eine Mischanlage aus Quarzglas eingesetzt. Es wurde eine dritte Anlage aufgebaut, in der Edelgaskristalle mit einem Volumen von 1 cm^3 in Zuchtgefäßen gezogen werden. Diese Kristalle sind für die Ausrichtungsexperimente vorgesehen und können zu den drei eingekoppelten Laserstrahlen fein justiert werden.

UP1: Steuerung der Dissoziation von ClF.

M. Bargheer, M. Gühr, M. Fushitani, N. Schwentner

Im vorherigen Projekt (1998-2001) untersuchten wir die sehr detailreiche Wellenpaketdynamik von I_2 in Kr, während wir uns in der letzten Förderperiode (2001 – 2004) wie geplant auf die Rekombination und Dissoziation von ClF konzentrierten. I_2 in Kr ersetzt zwei Kr-Atome im Gitter, während sich das kleinere ClF in Ar und Kr auf einem einfach-substitutionellen Gitterplatz befindet. Beide Systeme zeigen eine große Ähnlichkeit in Bezug auf Energierelaxation, nichtadiabatische Übergänge und Transfer von

Schwingungswellenpaketkohärenz, die zunächst gezeigt wird. Sie weisen jedoch starke Unterschiede im Zeitverlauf und Kontrast der Wellenpaketdynamik, sowie in der Stabilität der ursprünglichen Molekülausrichtung auf. Aus diesen neuen Beobachtungen leiten sich wesentliche Konsequenzen für Steuerungskonzepte ab, die im aktuellen Antrag sowohl für ClF (einfachsubstitutionell) als auch für Br₂ (doppeltsubstitutionell) umgesetzt werden sollen. Im Bericht [1998 – 2001] wurden die spektroskopischen Eigenschaften von ClF in Ar und Kr erstmals vorgestellt [BDS01]. Danach sollte an diesem Molekül sowohl die Rekombination als auch der Austritt der F-Atome aus dem Käfig auf einer fs-Zeitskala verfolgbar sein. In der Tat hat sich die Wahl dieses Moleküls sehr bewährt.

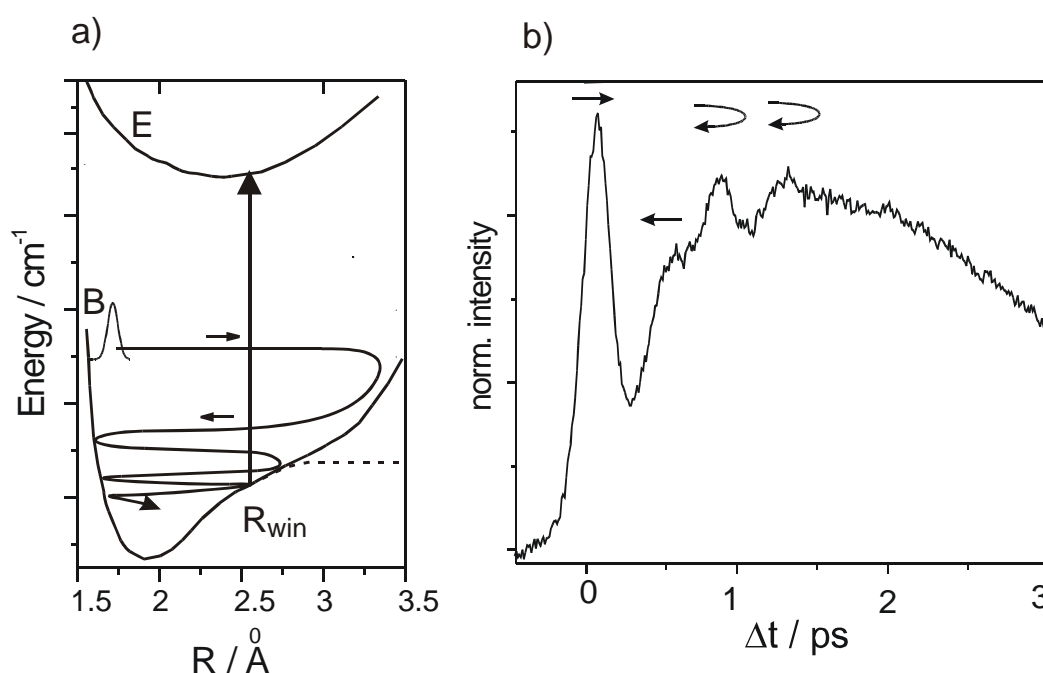


Abb. 1 (a): Schema der Wellenpaket – Dynamik, wie sie in einem Pump – Probe - Spektrum mit dem Nachweisfenster bei R_{win} (vertikaler Pfeil) beobachtet wird. Das Wellenpaket wird oberhalb der Dissoziationsgrenze der Gasphase (gestrichelt) angeregt und verliert im B-Zustand durch Wechselwirkung mit dem Käfig Energie. (b): Das Pump – Probe - Spektrum mit $\lambda_{pump}=387$ nm und $\lambda_{probe}=319$ nm. Die Pfeile oberhalb der Maxima zeigen an, in welche Richtung das Wellenpaket das Fenster durchquert.

Abb. 1a zeigt ein Wellenpaket, das aus dem elektronischen Grundzustand über die Gasphasendissoziationsgrenze des B-Zustands (gestrichelt) angeregt wurde und dessen Dynamik durch einen Probestrahl im Cl-F Bindungsabstand R_{win} registriert wird. Das zeitaufgelöste Spektrum in Abb. 1b zeigt einige Umläufe des Wellenpakets. Die Details der Wechselwirkung mit dem Käfig sind sehr komplex und werden in UP2 besprochen. Durch

Verschieben von R_{win} über die Wahl der Probewellenlänge hin zu kleineren Abständen wurde die Energierelaxation in die tieferen Bereiche des B-Zustandes verfolgt. Wie in Abb. 1a schematisch skizziert, verliert das Wellenpaket beim ersten Stoß mit dem Käfig den größten Teil seiner kinetischen Energie, rekombiniert und gibt dann mit einer stetig kleiner werdenden Rate seine Schwingungsenergie an die Matrix ab.

Dieses Verhalten gilt, wie in Abb. 2 für I_2 , Cl_2 und ClF demonstriert wird, allgemein. Ein Abflachen der Ratenzunahme oberhalb der Dissoziationsenergie ist im gewählten logarithmischen Maßstab notwendig und sollte nicht missverstanden werden. Die Energierelaxationsrate nimmt vom Minimum des gebundenen Zustandes zu höheren Schwingungsenergien hin nahezu exponentiell zu und erreicht so hohe Werte, dass im Bereich der Dissoziationsenergie in einem Umlauf des Wellenpaketes seine kinetische Energie bereits verloren geht. Es ist überraschend, dass trotz der zahlreichen Arbeiten über diesen Modellfall des Schwingungsenergieaustausches zwischen zweiatomigen Molekülen und einem Bad dieses Verhalten zwar in moleküldynamischen Rechnungen beobachtet, aber in den theoretischen Kopplungsmodellen noch nicht gefunden wurde. Selbst neue Arbeiten, die explizit die Anharmonizität des Moleküls und auch ein nichtlineares Bad behandeln, sagen ein qualitativ inkonsistentes Verhalten im Bereich der Dissoziationsgrenze vorher [BGS03].

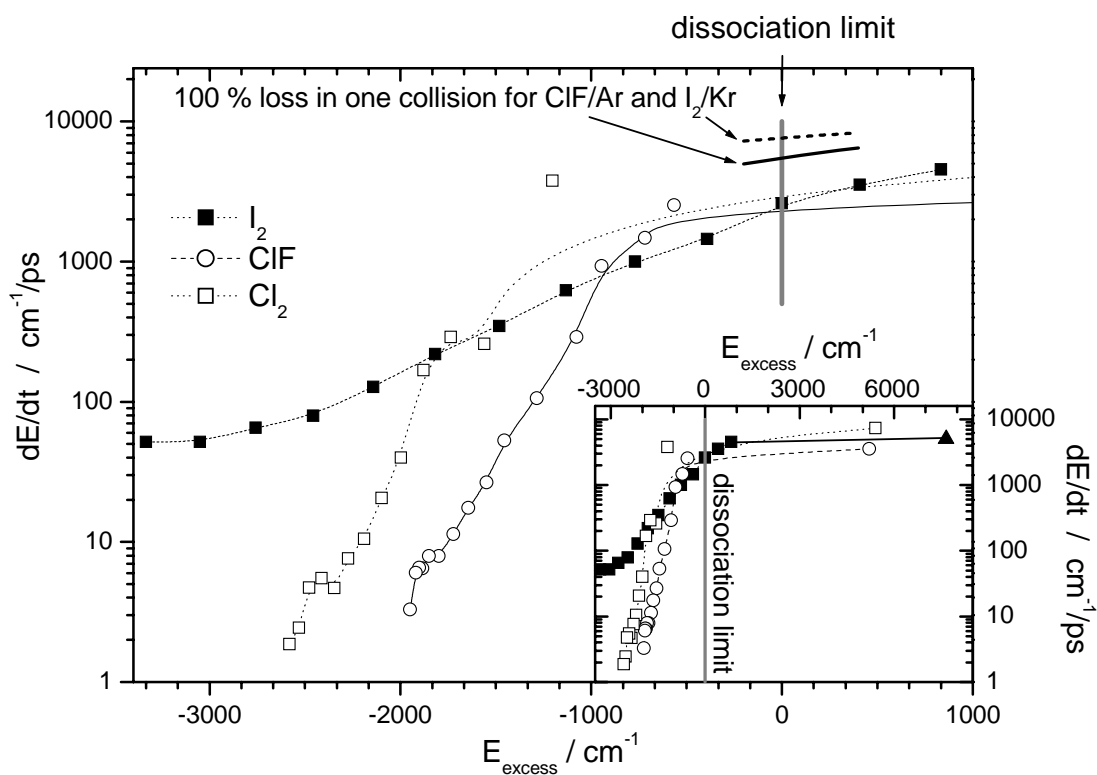


Abb. 2: Relaxationsraten dE/dt für $I_2:Kr$ (gefüllte Quadrate), $ClF:Ar$ (offene Kreise) und $Cl_2:Ar$ (offene Quadrate) als Funktion der Überschussenergie E_{excess} oberhalb der Dissoziationsgrenze der Gasphase. Für alle drei Moleküle steigen die Raten innerhalb des gebundenen Bereichs ($E_{excess} < 0$) exponentiell an. Sie nähern sich der maximalen Rate von 100% Verlust je Periode (durchgezogene Linie für $ClF:Ar$, gestrichelte für $I_2:Kr$) im Bereich der Dissoziationsgrenze. Der Einschub zeigt die großen Raten weit oberhalb der Grenze. Das ausgefüllte Dreieck stimmt mit der Anregung von $I_2:Kr$ in seinen B'' -Zustand überein.

Noch wichtiger für die Einsatzmöglichkeiten kohärenter Steuerung ist jedoch folgendes: Der hohe Energieverlust in unseren Systemen führt in der Regel zu einem Transfer der Kohärenz und nicht zu ihrer Auslöschung. So zeigt auch Abb. 1b noch über mehrere Umläufe hinweg kohärente Anteile. Unsere detaillierten Untersuchungen zeigen, dass gerade durch sehr harte Stöße mit dem Käfig, bei denen viel Energie in kurzer Zeit und einem engen Abstandsintervall abgegeben wird, die Kohärenz effizient in energetisch tiefere Zustände und sogar in andere elektronische Zustände transferiert wird [BGS03]. Diese Beobachtungen eröffnen die Möglichkeit von kohärenter Kontrolle im Fall großer Bindungsabstandsänderungen., d.h. auch bei Übergangszuständen in vieldimensionalen Systemen. Wir diskutieren Kriterien für günstige Fälle in [BGS03].

Für systematische Dissoziationsexperimente ist es notwendig, die beteiligten elektronischen Zustände und die nichtadiabatischen Übergänge zwischen diesen zu kennen. Ein prägnantes Beispiel sind Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenem Spin. Bei leichten Molekülen wie ClF erwartet man wegen der kleinen Spin-Bahn Wechselwirkung relativ lange Übergangszeiten. Um dieser Frage nachzugehen, haben wir ausgehend vom Singulett-Grundzustand, einerseits den $^1\Pi_1$ -Zustand, andererseits den $B^3\Pi$ -Zustand angeregt und bei größeren Abständen die Dynamik im $B^3\Pi$ -Zustand abgefragt (Abb. 3)

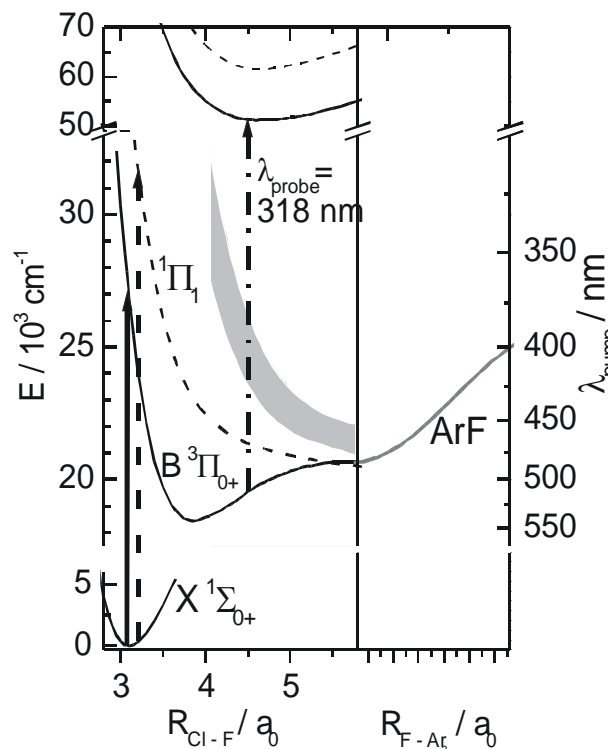


Abb. 3: Eindimensionales Potentialdiagramm des in die Ar-Matrix eingebetteten ClF-Moleküls.

linkes Feld: Die Pfeile zeigen die Anregung aus dem $X(^1\Sigma_{0+})$ -Grundzustand in die $^1\Pi_1$ - und $B(^3\Pi_{0+})$ -Zustände, sowie den Nachweis aus $B(^3\Pi_{0+})$ in einen ionischen Triplettzustand. Schattiert: weitere repulsive Zustände.
rechtes Feld: repulsive Potentialbarriere durch den Ar-Käfig (aus [BNG02]).

Tatsächlich wird in dem Pump-Probe-Spektrum von Abb. 4a das Wellenpaket bei Anregung in den Singulett-Zustand (gestrichelt) nach einer Verzögerung von 0.5 ps im Vergleich zur Triplettanregung (durchgezogen) beobachtet. Somit wechselt bereits im ersten Käfigkontakt der größte Teil der Population vom repulsiven $^1\Pi$ -Zustand in den gebundenen $B^3\Pi$ -Zustand [BNG02]. Diese Experimente wurden durch Rechnungen an F_2 im TP C1 angeregt. Die theoretischen Werte für F_2 stimmen sehr gut mit den gemessenen Daten für ClF überein [BNG02]. Weitergehende Rechnungen, nun für ClF zeigten, dass die Übergänge tatsächlich in der Käfigregion stattfinden, da dort die Zustände weitgehend entartet sind und die Stöße zusätzlich zur Energierelaxation in den gebundenen Zustand führen. Mit neuen Messungen konnten wir bestätigen, dass tatsächlich beim Kontakt mit dem Käfig der Übergang

stattfindet, und dass er damit auch der Wellenpaketedynamik folgt [BGK02]. Für die Akkumulation im $B^3\Pi$ -Zustand ist zusätzlich zum nichtadiabatischen Übergang auch noch die Energieabgabe relevant. Die Theorie sagt für Übergänge zwischen verschiedenen repulsiven Zuständen noch kürzere Zeiten von unter 100 fs vorher [NBG00]. Diese Frage beabsichtigen wir im UP2 des aktuellen Antrags mit neuen experimentellen Schemata weiter zu verfolgen.

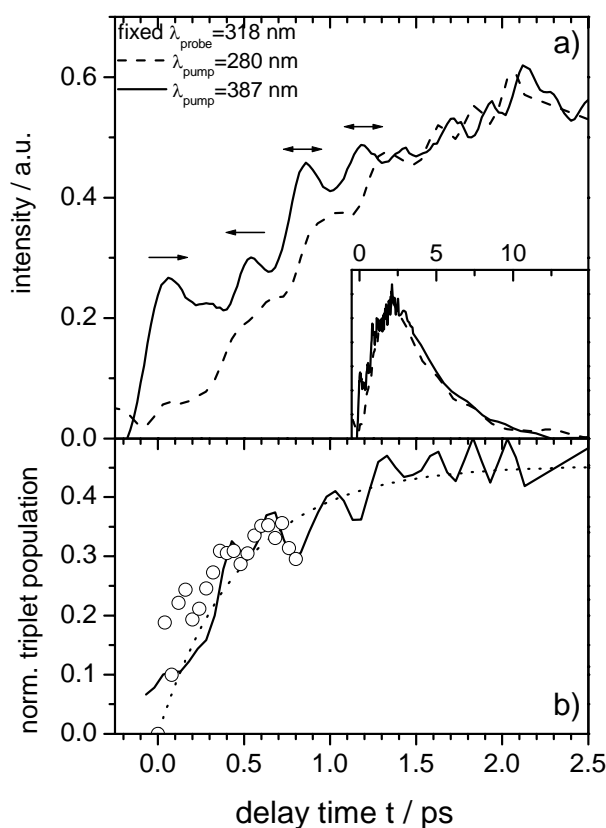


Abb. 4 (a): Pump-Probe-Spektrum von ClF:Ar. Die durchgezogene Kurve entspricht der Anregung in den $B(^3\Pi)$ -Zustand mit $\lambda_{\text{pump}} = 387 \text{ nm}$, die gestrichelte der zu $^1\Pi_1$ mit $\lambda_{\text{pump}} = 280 \text{ nm}$. Nur die gebundenen $^3\Pi$ -Zustände werden geprobt. Beide Spektren zeigen Wellenpaketedynamik. (b): Das Verhältnis der beiden Spektren (durchgezogene Linie) zeigt den Zeitverlauf des Übergangs mit Spin-Flip von $^1\Pi$ zu $^3\Pi$, der mit einer Zeitkonstanten von 500 fs (gepunktete Linie) angepasst werden konnte. In sehr guter Übereinstimmung dazu liegt die simulierte Tripletpopulation (Kreise) (aus [BNG02]).

Bei der Anregung in einen repulsiven Zustand des ClF-Moleküls trägt das leichtere F-Atom den größeren Teil der kinetischen Energie. Zudem ist sein Van-der-Waals-Radius im Paarpotential mit den Käfigatomen kleiner als der des Cl-Atoms. Ein Käfigaustritt wird sich deshalb auf das F-Atom beschränken. Für einen Käfigaustritt wird die ursprüngliche Lage der Molekülachse und ihre Stabilität nach einigen Rekombinationszyklen von entscheidender Bedeutung sein. Wir haben deshalb sowohl I_2 als auch ClF mit linear polarisierten Pulsen angeregt und die Dynamik mit Probepulsen, die parallel oder senkrecht dazu polarisiert waren, abgefragt [BGS02]. Bei I_2 bleibt die bei der Anregung aufgeprägte Vorzugsorientierung über lange Zeiten erhalten, auch bei Anregung über die Dissoziationsgrenze. Offensichtlich bleibt die Struktur des Käfigs trotz der hohen

Energiedeposition stabil und damit auch die Vorzugsachse, die der doppelsubstitutionellen Einbaulage entspricht (Abb. 5b). Anders verhält sich ClF, bei dem die aufgeprägte Vorzugsrichtung innerhalb von 2 ps zerfällt (Abb. 5c und d) und in eine statistische Verteilung übergeht. Die Abklingzeit von 1.2 ps entspricht einigen wenigen Dissoziations-Rekombinationsabfolgen. Die hohe Symmetrie im einfachsubstitutionellen Einbauplatz (Abb. 5a) erlaubt streifende Stöße der F-Atome mit dem Käfig, durch die sich nach der Rekombination die Bindungsachse dreht. Die Rekombination im gedrehten Zustand wird auch nicht durch eine Käfigasymmetrie behindert. Diese durch Rekombination bewirkte Umorientierung erfolgt um Größenordnungen schneller als eine eigentliche Rotation erwarten ließe [BGS02]. Der Frage von Rotation und Libration wird im UP2 und im aktuellen Antrag nachgegangen.

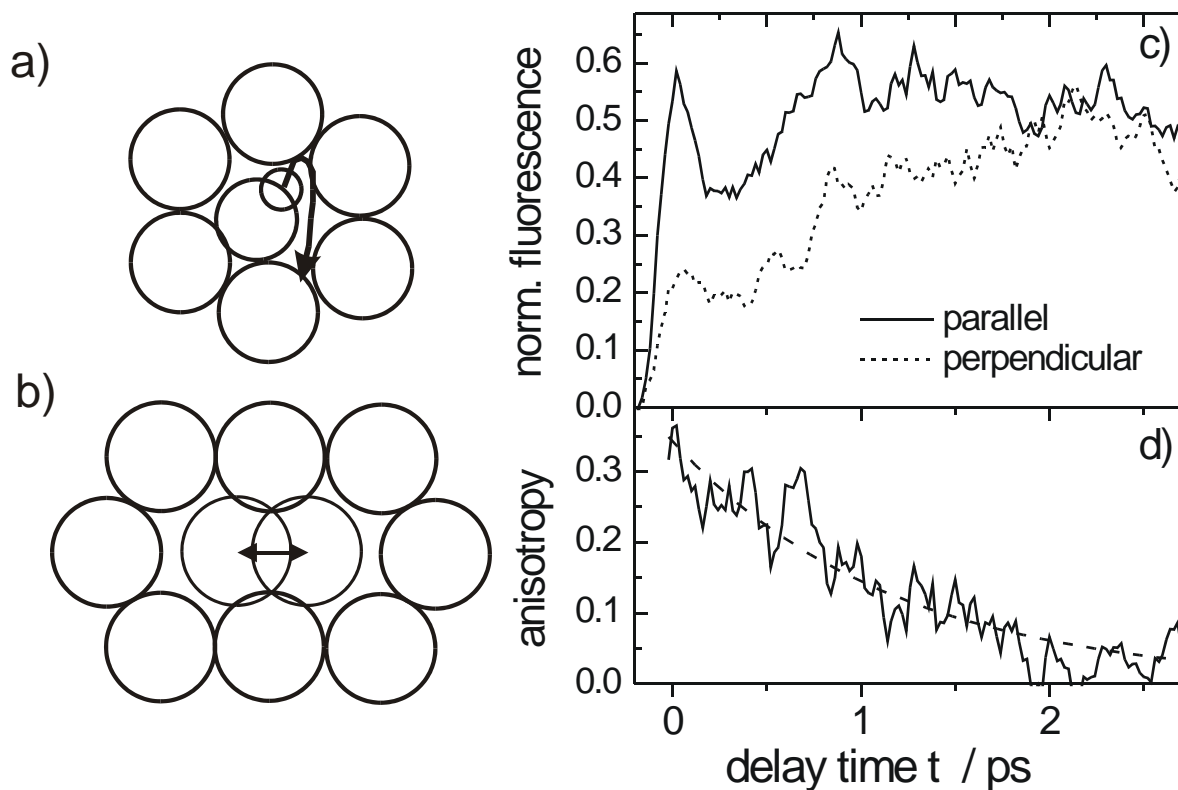


Abb. 5 (a): Schema eines ClF-Moleküls auf einem einfach – substitutionellen Platz (isotrop) einer Ar-Matrix. (b): Schema eines I₂-Moleküls auf einem doppelt – substitutionellen Platz (gerichtet) in einer Kr-Matrix. (c) Pump-Probe Spektren von ClF:Ar mit paralleler und senkrechter Polarisation der Pump- und Probepulse. (d) Division der Spektren (durchgezogene Kurve) ergibt die Depolarisation mit einer Zeitkonstanten von 1.2 ps (gestrichelte Kurve). Aus [BGS02].

Die Kenntnis des Zeitverlaufs der Energierelaxation und der Wellenpaketdynamik der ClF- und Cl₂- Moleküle (Abb. 1, Abb. 2) erlaubt nun eine Reaktionskontrolle in ClF- und Cl₂-

dotierten Ar-Matrizen (Abb. 6) entsprechend dem Tannor-Rice-Schema [BPD01]. Mit einem Pumpuls (387 nm) werden etwa gleich viele Moleküle beider Spezies über die Dissoziationsgrenze angeregt. Innerhalb der ersten Pikosekunden besitzen die Schwingungswellenpakete viel kinetische Energie. Ein Steuerpuls (282 nm) kann währenddessen die angeregte Cl_2 -Population sehr effektiv in Ladungstransferzustände (Cl^+Cl^-) transferieren, da das Cl_2 -Schwingungs-Wellenpaket im Potentialschema genau am Umkehrpunkt abgefragt wird.

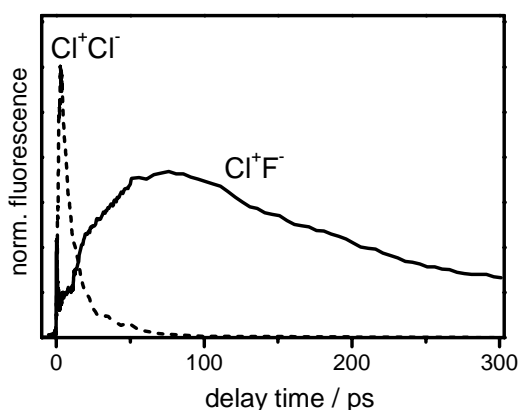


Abb. 6: Pump – Probe Spektrum mit $\lambda_{\text{pump}}=387 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{probe}}=282 \text{ nm}$. Gestrichelte Linie: Cl^+Cl^- Fluoreszenz bei 360 nm. Durchgezogene Linie: Cl^+F^- Fluoreszenz bei 420 nm.

Um das ClF -Schwingungswellenpaket an seinem klassischen Umkehrpunkt mit einem 282 nm Puls in die Cl^+F^- -Ladungstransferzustände effektiv anzuregen, muss das Wellenpaket im Potential erst zu niedrigen Energien relaxieren. Der Grund ist eine wesentlich niedrigere Energie der Cl^+F^- Zustände verglichen mit den Cl^+Cl^- -Zuständen. Auf diese Weise kann man durch die Zeitverschiebung zwischen Pump- und Kontrollpuls die relative Population der beiden Spezies in den Ladungstransferzuständen mit hohem Kontrast steuern (Abb. 6). In unserer anfänglichen Interpretation haben wir die Rolle des Cl^+Cl^- dem Ar_n^+F^- (aus ClF und Ar-Matrix hervorgegangen) zugewiesen [BPD01]. Detailliertere Untersuchungen belegen die oben beschriebene Zuordnung. Das Experiment ist einem in der Gruppe Gerber durchgeführten Versuch an zwei verschiedenen Farbstoffen in Lösungsmitteln sehr ähnlich [1].

Die Beobachtung des Käfigaustritts bedient sich ebenfalls der Ladungstransferzustände. Allerdings wurden diese Experimente bevorzugt in Kr durchgeführt, weil in diesen Matrizen die Dissoziations - Quantenausbeute von etwa 50% um eine Größenordnung höher als in Ar ist [BDS01]. In Abb. 7a wird das Konzept des Experiments erläutert. Durch Anregung in den

repulsiven Teil des B-Zustandes über das Minimum der Barriere hinweg, wird ein F-Wellenpaket erzeugt, welches in den Bereich eines benachbarten Zwischengitterplatzes gelangt (durchgezogene Pfeillinie) [BaS03]. Mit einem Probepuls wird eine Anregung in Kr^+F^- -Zustände bewirkt. Ein Nachweis der Intensität der charakteristischen Kr_2^+F^- -Emission über der Zeitverzögerung zeigt die Dynamik dieses Käfigaustritts (Abb. 7c). Tatsächlich werden nach 250 fs die ersten F-Atome nachgewiesen (positive Zeitachse A in Abb. 7c). Dies entspricht der Zeit für eine Überquerung der Barriere im ersten Anlauf. Sie stimmt gut mit Simulationen überein [NBG00].

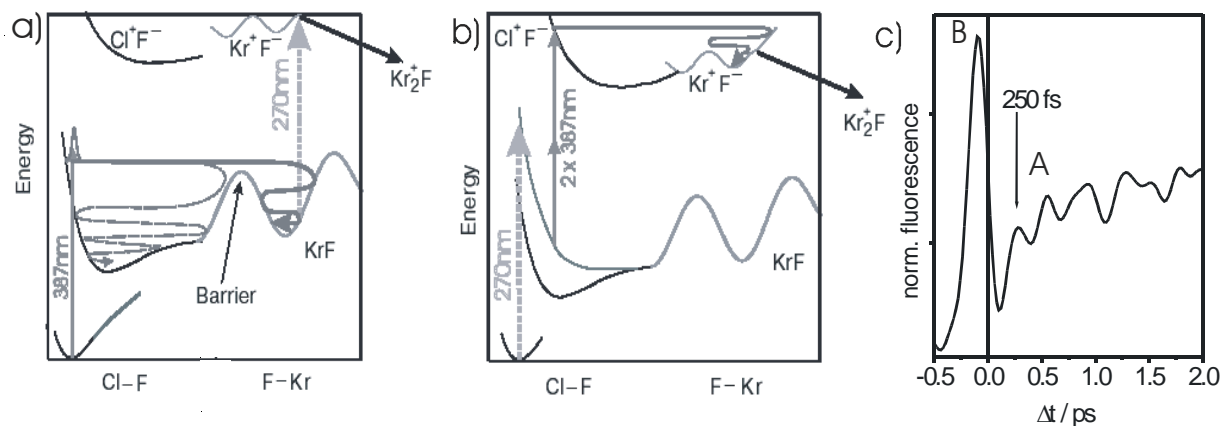


Abb. 7: Dissoziation von ClF in Kr. a) Nach Anregung mit einem Puls von 387 nm Wellenlänge passiert das Fluorfragment die Potentialbarriere und wird in einem Zwischengitterplatz gefangen. Die Anregung mit 270 nm resultiert in einer Kr^+F^- -Fluoreszenz. b) Nach Anregung mit 270 nm kommt es zur Anregung von Cl^+F^- mit 387 nm (zweiphotonisch). Das F-Fragment passiert eine Barriere zu Kr^+F^- . c) Im Pump-Probe-Spektrum wird die Kr_2^+F^- -Fluoreszenz detektiert. Zu negativen Zeiten beobachtet man Anregung nach B zu positiven nach A.

Die Maxima zu späteren Zeiten entsprechen einem ebenfalls vorhergesagten verzögerten Austritt, sie haben aber auch Beiträge von Migration der F-Atome in der Matrix. Zur Trennung sind weitere Experimente und Simulationen notwendig. Es gibt einen erheblichen Widerspruch zwischen fortgeschrittenen Simulationen, nach denen sich die F-Atome in einem Schritt um einen Zwischengitterplatz weiter bewegen sollten. Experimente zeigen wesentlich längere Reichweiten [BaS03]. Es sollte aber auch betont werden, dass die in Abb. 7c gezeigten Experimente sehr anspruchsvoll sind. Bei der Belichtung werden die ClF-Moleküle abgebaut, so dass die Produktion der in Abb. 7 gezeigten „heissen“ F-Atome sinkt. Parallel dazu sammeln sich aber „kalte“ F-Atome im Gitter an, die in Abb. 7 durch eine spezielle Wahl der Photonenenergien und eine „Lock in“ Technik ausgeblendet werden.

In Abb. 7a und zu positiven Zeiten von Abb. 7c wird der auch in den Simulationen behandelte Austritt neutraler F-Atome vermessen. Interessant ist auch die Bewegung auf den ionischen Potentialflächen. Das Schema zeigt Abb. 7b. Ein Wellenpaket auf der repulsiven Potentialfläche wird durch eine 2-Photonen-Anregung in die Mannigfaltigkeit der Cl^+F^- -Zustände transferiert, bewegt sich auf diesen ionischen Flächen über die Barriere hinweg und führt direkt zu einem Kr_2^+F^- -Zentrum mit entsprechender Fluoreszenz. Gegenüber Abb. 7a hat sich die Rolle von Pump und Probe vertauscht und deshalb erscheint das zugehörige Maximum in Abb. 7c zu negativen Zeiten. Die Fluoreszenzintensität ist wie erwartet quadratisch, in Bezug auf die 387 nm Intensität. Das Maximum erscheint innerhalb 100 fs, weil das Wellenpaket in dieser Zeit das Nachweisfenster erreicht. Die Prozesse auf den ionischen Flächen sind sehr effizient, wie ein Vergleich der Intensitäten in Abb. 7c zeigt. Sie verdienen deshalb besondere Beachtung.

Im Antrag wurde auch eine Steuerung durch Modulation der Wellenpaketdynamik beabsichtigt. Die Messungen und insbesondere der Nachweis der Depolarisation in Abb. 5 zeigen, dass ClF wegen seiner Einbaulage dafür nicht gut geeignet ist. Die hohe Symmetrie im einfachsubstitutionellen Gitterplatz lässt eine Vielfalt von Rückstreuungswegen der Wellenpakete zu, die sich z.B. in der Depolarisation manifestiert. Damit verteilt sich die Wellenpaketdynamik sehr viel schneller über den Phasenraum als es z.B. bei der „geführten“ Bewegung im doppelsubstitutionellen Platz des I_2 der Fall ist. Diese breite Verteilung reduziert den Kontrast in den Spektren und erschwert damit Experimente zur Wellenpaketfokussierung. Dieser experimentelle Befund wird auch in den Simulationen im UP2 bestätigt. Um diese Verteilung einzuengen, wird im folgenden UP2 und im aktuellen Antrag eine „Führung“ durch ein zusätzliches Laserfeld bzw. eine Untersuchung innerhalb einkristalliner Bereiche diskutiert. Alternativ schlagen wir Steuerungsexperimente durch Fokussierung an Br_2 vor, das ebenfalls doppelsubstitutionell eingebaut ist und ein günstigeres Potentialschema als I_2 aufweist (Teil III-, „Weiterführende Experimente“ des Berichts und UP1 des aktuellen Antrags).

UP2: Steuerung von Käfigaustritt und Prädissoziation durch gezielte Orientierung der Ausgangsmoleküle mit gepulsten starken Feldern.

M. Gühr, V. Berghoff, T. Kiljunen, M. Bargheer, M. Fushitani, N. Schwentner

A) Grenzwerte für Laserfeldstärken.

Entsprechend dem Arbeitsprogramm im Antrag untersuchten wir zunächst die Zuchtbedingungen, Dotierbarkeit und Zerstörungsschwellen von makroskopischen Edelgaskristallen von etwa 1 cm^3 Volumen. Die nach der in [2] beschriebenen Methode gezogenen Kristalle waren von ausgezeichneter optischer Qualität. Aufgrund des geringen Streulichts war der Lichtstrahl in Mikroskopaufnahmen nicht verfolgbar. Da die Kristalle mit einer flüssigen Oberflächenschicht wachsen, stellt Clusterbildung ein Problem für die Dotierbarkeit der Kristalle dar. Wir haben eine gute Dotierbarkeit für Ar-Kristalle mit Cl_2 und ClF beobachtet und wie unter C) beschriebenen, den Anteil an Monomeren, Dimeren und größeren Aggregaten für verschiedene Ausgangskonzentrationen in IR-Spektren bestimmt (Abb. 17).

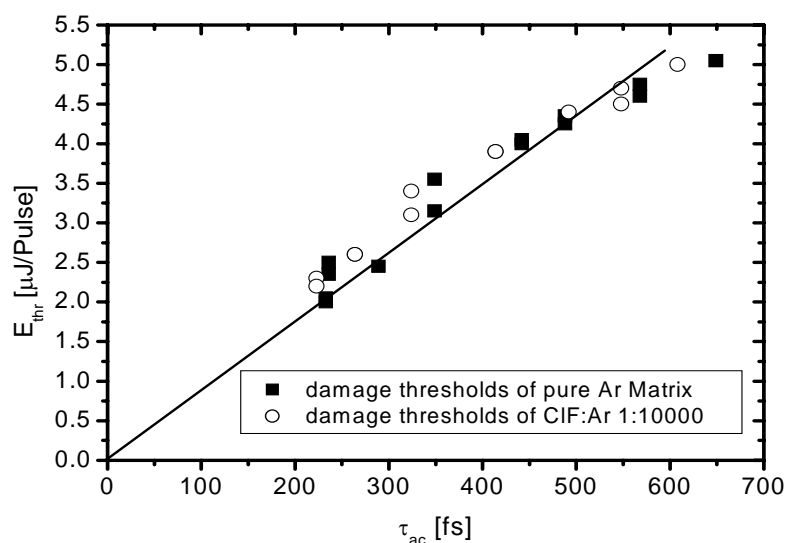


Abb. 8: Linearer Zusammenhang der Zerstörungsenergie E_{thr} der Argonmatrix (dotiert und undotiert) in Abhängigkeit der Autokorrelations-Pulslänge τ_{ac} .

Für das Drehmoment zur Ausrichtung eines Dotiermoleküls ist seine anisotrope Polarisierbarkeit und die Feldstärke des ausrichtenden Laserfeldes maßgebend [3,4]. Deshalb sind die Zerstörungsschwellen der Kristalle entscheidend für die erreichbaren Effekte. Für ClF-dotiertes Ar fanden wir für die fundamentale Wellenlänge von 800 nm sehr gut reproduzierbare und wohldefinierte Zerstörungsschwellen. Oberhalb der Schwellen bilden

sich innerhalb weniger Pulse im Fokus Bereiche mit irreversibel erhöhter Streuung. Sie können gut in Mikroskopaufnahmen als Streuzentren im Laserstrahl sichtbar gemacht werden. Die Auswertung der Aufnahmen ergibt Durchmesser von 70 μm für die zerstörten Bereiche, die mit den Laserstrahltaillen aus Messungen nach dem Schneidenverfahren übereinstimmen. Für 140 fs lange Pulse ergibt sich daraus eine Zerstörungsschwelle von $I_{\text{max}} = 0.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$. Bei $0.7 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ treten auch bei langer Belichtung keine Schäden auf. Bei einer Verlängerung der Pulsdauer steigt entsprechend Abb. 8 auch die Durchbruchenergie E_{thr} an. Die maximalen Intensitäten, Feldstärken und damit die maximalen Drehmomente bleiben jedoch konstant. Wir befinden uns also im Hochfeldbereich, in dem für den Durchbruch die Feldstärke, und nicht wie im ns-Bereich [5] die Aufheizung durch die eingekoppelte Energie ausschlaggebend ist.

An flüssigem Xe wurden die relevanten nichtlinearen Prozesse für 400 und 800 nm Wellenlänge untersucht [PZE02]. Danach ergibt sich im Bereich von 10^{11} bis 10^{12} W/cm^2 ein interessantes Wechselspiel von Exzitonenerzeugung, Tunnelionisation, Weißlichterzeugung, Selbstfokussierung und Defokussierung, welches über die entsprechenden Emissionen, das Strahlprofil und die Abnahme der Transmission vermessen wurde. Analoge Experimente wurden auch an Xe-Kristallen durchgeführt. Ihre optische Qualität reichte jedoch nicht an die der Ar-Kristalle heran. Erstaunlicherweise ergab sich ein qualitativer Unterschied zwischen flüssigem und festem Xe. In flüssigem Xe konnte kein „Durchbruch“ erreicht werden, obwohl auch Selbstfokussierung beobachtet wurde. Bei höheren Intensitäten überwiegt aber die Defokussierung. In festem Xe bilden sich Filamente mit Durchbruch und Zerstörung. Die Grenzwerte sind durch Inhomogenitäten schlecht definiert [PZE02]. Insgesamt sind für die Ausrichtungsexperimente im Laserfeld deshalb Ar-Kristalle vorzuziehen. Ne-Kristalle könnten potentiell höhere Schwellenwerte bieten. Es wird sich jedoch zeigen, dass die thermische Anregung der Dotierung ein wesentlicher Parameter ist. Dafür bietet Ne durch den niedrigen Schmelzpunkt zu wenig Spielraum. Flüssiges He wäre ein günstiges Medium [ESA02], wenn es gelänge, die Segregation der Dotierungen zu unterbinden.

B) Kristallfeld für HCl und Bildungswege von Edelgashalogenverbindungen.

Im nächsten Schritt folgten wir der im Antrag vorgegebenen Linie und untersuchten das in der Literatur [6] als Modell für einen in Edelgaskristallen nahezu freien Rotator bekannte HCl.

Ausgangspunkt für diese Betrachtungsweise ist die Beobachtung, dass die Schwingungsübergänge im IR in eine R(0) und eine P(1) Linie aufgespalten werden. Sie entsprechen $\Delta J = \pm 1$ Übergängen, ausgehend von $J = 0$ bzw. $J = 1$, wobei die Q(0)-Linie mit $\Delta J = 0$ fehlt. In systematischen FTIR-Messungen von HCl in Ar-, Kr- und Xe-Matrizen [BMS02] bestätigten wir grundsätzlich diese Erfahrung, wie Abb. 9 auch für die Obertöne $\nu = 0 \rightarrow 2, 3$ und 4 zeigt. Die Aufspaltungen entsprechen der doppelten Rotationskonstanten B_ν der Schwingungsniveaus ν .

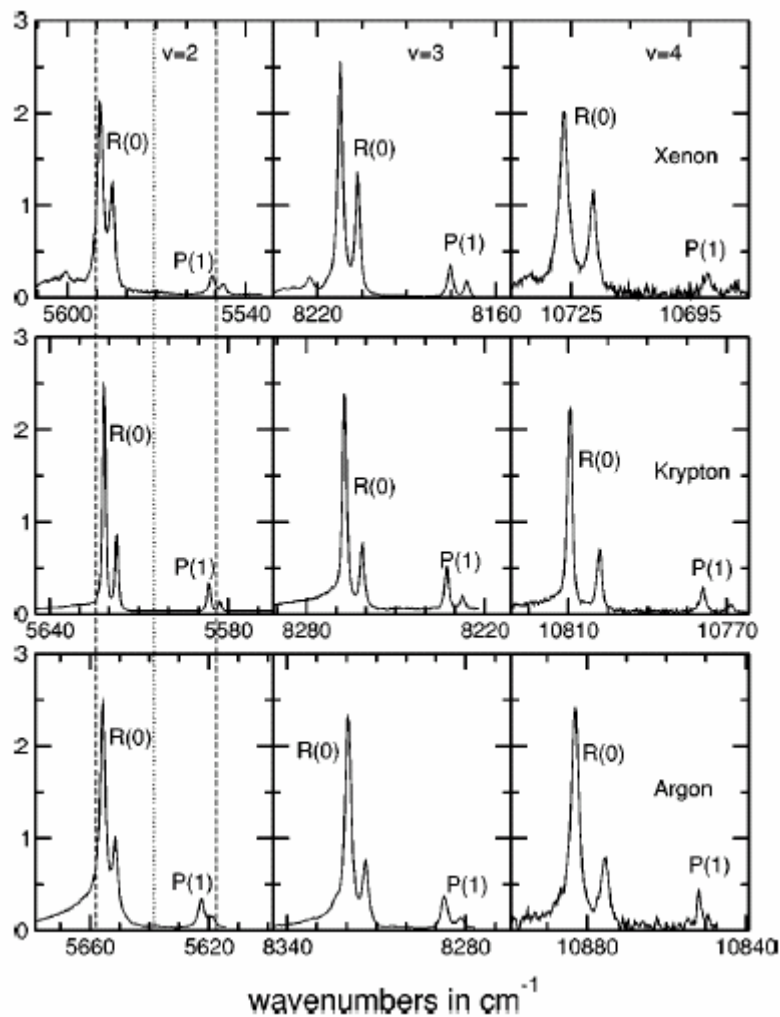


Abb. 9: Überblick der R(0)- und P(1)-Region im Anregungsspektrum der Obertonanregungen $\nu=2,3,4 \leftarrow \nu=0$ von HCl in Xe, Kr, und Ar; detektiert wurde die $\Delta\nu=1$ Lumineszenz. Konzentration: 1:700, Temperatur: 13K.

Zur Abschätzung des Kristallfeldes K_6 trägt man diese Werte für den $A_{1g} \rightarrow T_{1u}$ Librationsübergang in die Devonshire-Darstellung [7,8], wie in Abb. 10 gezeigt, ein. Nun sieht man, dass der Abstand der T_{1u} zur A_{1g} -Kurve nur sehr schwach von K_6

abhängt. Eine Analyse der experimentellen Literaturwerte zeigte, dass sie zu ungenau waren, um K_6 tatsächlich festzulegen. Erst unsere präzisen Daten mit der zusätzlichen Kontrolle der Systematik über die Obertöne ergaben konsistente $2B_v$ Werte, die nun aber zu sehr hohen Werten um $20 B_v$ für das Kristallfeld führten. Nach Abb. 10 sollten Übergänge von T_{1u} ($J = 1$) zu den aufgespaltenen $J = 2$ -Zuständen T_{2g} und E_g eine sehr kritische Überprüfung ermöglichen. Wir haben diese Übergänge erstmals beobachtet und daraus Kristallfeldwerte um $17 B_v$ abgeleitet. Die Analyse wurde gemeinsam mit TP C5 durchgeführt. Es wurden dabei auch die Symmetrieeigenschaften (K_4 oder K_6), die Exzentrizität und die Pseudorotation kritisch diskutiert. Insgesamt ergibt sich für HCl bereits in Xe-Kristallen eine Barriere von 160 cm^{-1} , bei einer Rotationskonstanten von $B_v \approx 9 \text{ cm}^{-1}$. Damit ist HCl für eine feldinduzierte Ausrichtung nicht vielversprechend.

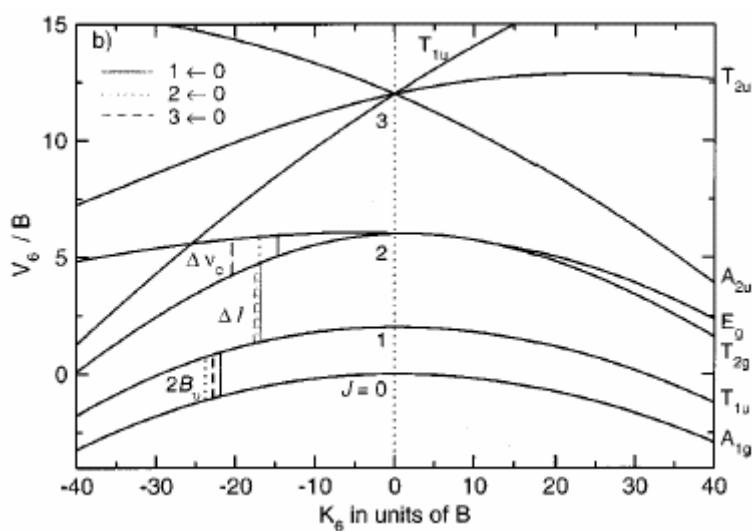


Abb. 10: Devonshire Darstellung der elektrostatischen Energie V_6 , aufgetragen gegenüber der Barrierenhöhe des Kristallfeldes K_6 in Einheiten der Rotationskonstante B . Die optimalen K_6/B Werte der experimentellen Energien Δv_c und ΔI werden für die drei Vibrationsübergänge $0 \rightarrow 1, 2, 3$, gemeinsam mit $2B_v$ dargestellt. Alle Werte sind auf die Rotationskonstante der Gasphase normiert.

Eine Infrarot Anregung von Schwingungszuständen ist Bestandteil einer Reihe von Steuerungskonzepten für nachfolgende Photoreaktionen. Deshalb haben wir die Anregung von Schwingungsobertönen in HCl bereits mit einer anschließenden Photodissoziation durch UV-Photonen in Kr-Matrizen kombiniert [BeS02]. Wir konnten dabei eine Reihe von postulierten Vorteilen der IR-Voranregung demonstrieren. Insbesondere nutzten wir den größeren Franck-Condon-Bereich, die Auswahlmöglichkeit in Bezug auf den Rotationszustand und die Diskriminierung zwischen Monomeren, Aggregaten und

verschiedenen Einbaulagen [BeS02] aus.

Mit der Dissoziation von HCl konnten wir auch die Bildung neuer Edelgashalogenverbindungen wie HXeCl und HKrCl verfolgen. Verbindungen dieser Art finden zur Zeit großes Interesse [9] und ihre Struktur sowie die Reaktionswege werden in TP C1 intensiv behandelt. Durch systematischen Nachweis aller Zwischenprodukte über einen weiten Bereich von Dissoziationsenergien konnten wir erstmals für Xe- und für Kr-Matrizen die Beiträge von Reaktionen auf Ionenpaar- und neutralen Potentialflächen trennen [BGS04]. In TP C1 wurden bereits interessante neutrale Reaktionsprozesse vorhergesagt [10]. Wir haben aus den Experimenten Potentialflächen für neutrale und ionische Wege in Xe abgeleitet. Da die ionischen Flächen in Kr der Theorie besser zugänglich sind, bestimmen wir nun in analoger Weise aus den Experimenten die Potentialflächen in Kr und stellen sie den Ergebnissen der laufenden Rechnungen gegenüber:

C) Potentialflächen und Fragmentationsdynamik von CIF in Ar und Kr.

CIF ist für unsere Experimente besonders interessant, weil es für seine Größe eine relativ hohe anisotrope Polarisierbarkeit hat und mit dem F-Atom ein kleines Fragment abspaltet, für das eine hohe Käfigaustrittswahrscheinlichkeit erwartet werden kann. Deshalb berechneten wir sein winkelabhängiges Grundzustandspotential in einem „diatomic-in-molecules“ (DIM) Schema mit anisotropen Paarpotentialen [11]. Es zeigte sich, dass selbst qualitative Größen, wie die für die Molekülachse bevorzugte Kristallrichtung, empfindlich von Details der verwendeten Potentiale und Kristallstruktur abhängen.

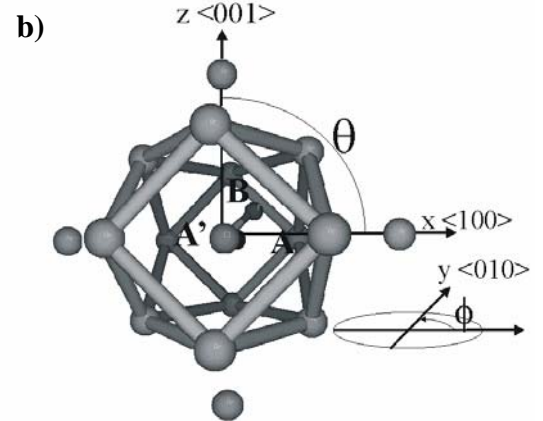
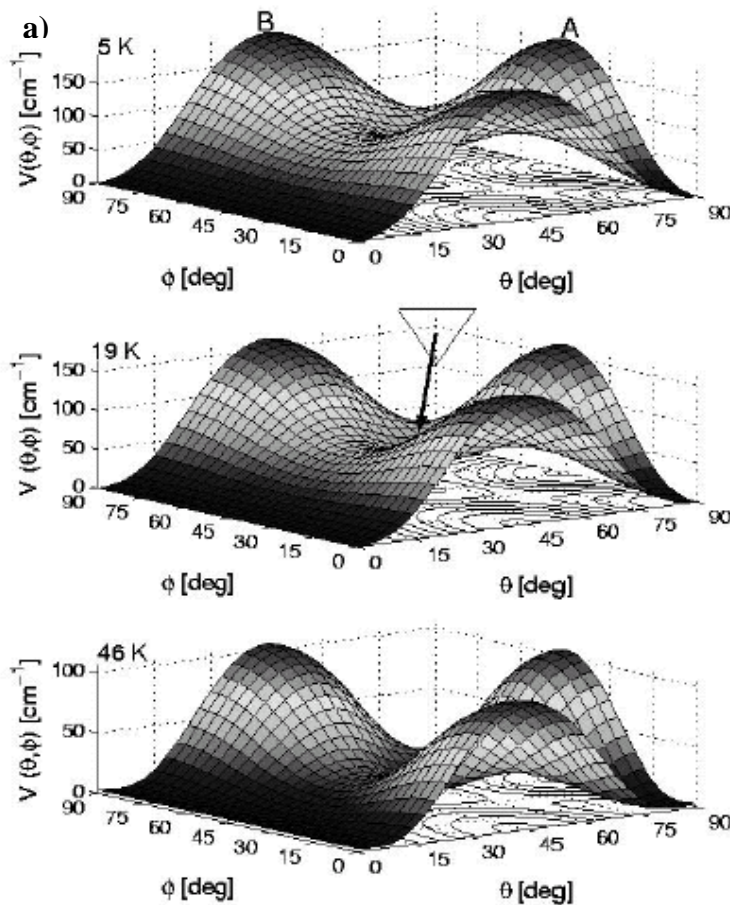


Abb. 11a): Die Rotationsbarriere von CIF in Ar bei den Temperaturen 5K, 19K und 46K. Die Maxima in Richtung der nächsten Nachbarn (A,B) und das dreiatomige Fenster sind in den Bildern gekennzeichnet. Für die lokale Symmetrie wurde eine statische O_h - Struktur angenommen.

b): Geometrie des Käfigs um das CIF-Molekül. Man erkennt deutlich die Fenster aus vier bzw. drei Matrixatomen

Um diese Effekte zu prüfen, berechneten wir die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten und bestimmten die Potentialflächen, sowohl für eine in dieser Form festgehaltene Kristallstruktur, als auch für eine in Bezug auf das Dotierungsmolekül energetisch optimierte Kristallstruktur [KBG03]. Wir wurden dabei intensiv von TP C1 und TP C5 unterstützt.

Die Modellierung wurde für Ar- und Kr-Kristalle durchgeführt. Für uns überraschend ergaben sich für Ar niedrigere Rotationsbarrieren, obwohl es einen engeren Käfig um CIF bildet. Dies ist bereits ein Hinweis auf die großen Kompensationseffekte durch die Anisotropie der Potentiale. Ar ist damit für Ausrichtungsexperimente interessanter und wir beschränken uns hier auf Auszüge der Ergebnisse in [KBG03] für diese Matrix. In Abb. 11a sind die winkelabhängigen Potentialflächen für drei Temperaturen in einem fixierten Gitter dargestellt, mit den in Abb. 11b festgelegten Winkelbezeichnungen. Das energetische Minimum mit $\theta = 90^\circ$ und $\phi = 0^\circ$ entspricht der z-Achse und damit einer $\langle 001 \rangle$ Richtung im Kristall. Das F-

und das Cl-Atom zeigen dabei jeweils in die Mitte eines Fensters aus 4 Kristallatomen (Abb. 11b). Die Potentialmaxima entsprechen den $\langle 110 \rangle$ Richtungen bei denen die F- und Cl-Atome direkt auf die nächsten Kristallatomnachbarn gerichtet sind. Bei $\theta = 54$, $\Phi = 45^\circ$ ergeben sich lokale Minima, die der Ausrichtung entlang $\langle 111 \rangle$ entsprechen. Dabei zeigt das F-Atom auf die Mitte eines Fensters aus 3 Matrixatomen. Dieses Fenster ist für einen permanenten Käfigaustritt relevant, weil es zu einem leeren Zwischengitterplatz führt. Der permanente Austritt durch das 4-atomige Fenster wird durch das dahinter liegende Matrixatom behindert (Abb. 11b). Die energetische Höhe der Sattelpunkte zwischen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ sinkt mit steigender Temperatur von 88 cm^{-1} (5 K) auf 65 cm^{-1} (19 K) und 24 cm^{-1} (46 K). Lässt man eine Energieminimierung des Gitters durch Positionsänderung seiner Atome zu, so werden die Matrixatome in $\langle 100 \rangle$ Richtung zum F-Atom hingezogen. Die Potentialflächen werden asymmetrisch bezüglich Cl und F.

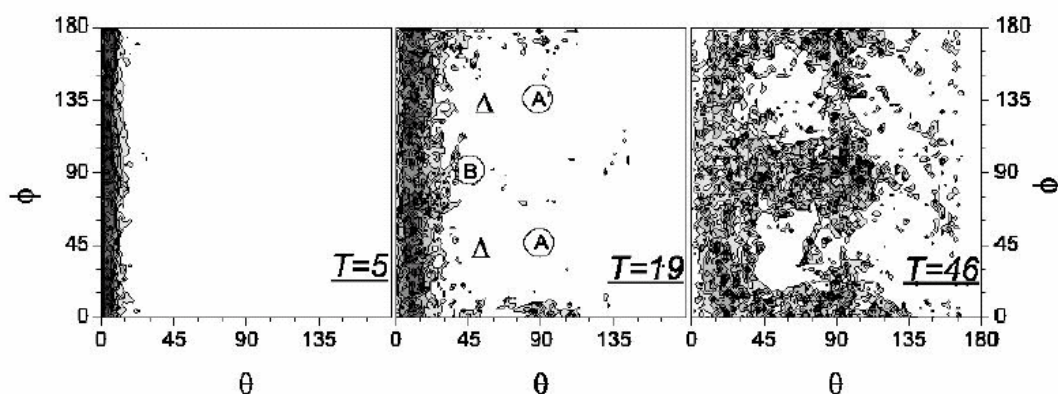


Abb. 12: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel anhand einer MD-Simulation für ClF:Ar bei verschiedenen Temperaturen. Die Position der nächsten Nachbarn A, A' und B, sowie zwei der dreiatomigen Fenster sind im mittleren Feld ($T=19\text{K}$) eingezeichnet.

Bei 5 K präzidiert die Molekülachse in einem 16° -Konus um die z-Achse. Mit steigender Temperatur werden immer größere Winkelbereiche abgedeckt (Abb. 12) mit Übergängen zwischen den verschiedenen 4-atomigen Fenstern. Die 3-atomigen Fenster werden dabei jedoch umgangen (Abb. 12). Die verschiedenen Winkelverteilungen im Grundzustand werden nun für klassische Trajektorienrechnungen in den angeregten B-Zustand projiziert. Ergebnisse sind in der linken Spalte von Abb. 13 für eine relativ niedrige kinetische Energie im B-Zustand (0.31 eV durch Anregung mit 387 nm) und in der rechten Spalte für eine höhere Energie (0.8 eV für 308 nm) dargestellt.

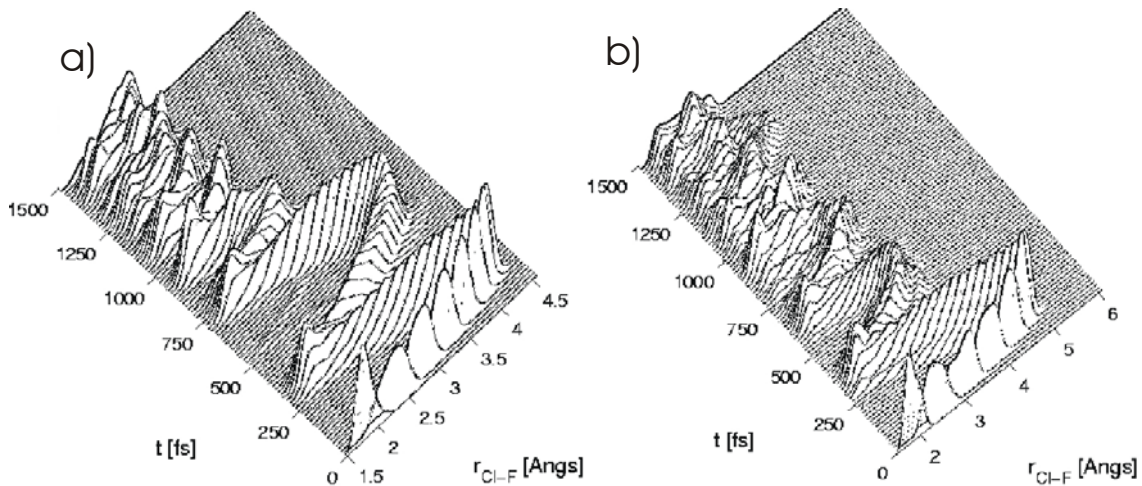


Abb. 13 a): Wellenpaketedynamik des CIF in Ar im $B^3\Pi_0$ -Zustand nach Anregung bei 387 nm
 b): Anregung bei 308 nm für 5K aus Trajektorienrechnungen.

Die Trajektorien für 5 K links zeigen, dass das F-Atom zweimal nacheinander weit durch das 4-atomige Fenster zum nächsten Gitterplatz hinausläuft, beim dritten Mal dann diese Ausrichtung verliert und bereits im Käfig selbst zurückgestreut wird. Diese Trajektorien werden auch im Antrag in Abb. 7 diskutiert. Erstaunlicherweise führt eine höhere kinetische Energie (Abb. 13a rechts) nur zu einem einmaligen Käfigaustritt. Der Grund ist die Schwerpunktsbewegung des CIF-Moleküls. Mit zunehmender Temperatur geht die Kohärenz der Trajektorien wie erwartet verloren. Durch die Pseudorotation und die Aufweichung der Potentiale bei höheren Temperaturen von 46 K kommt es auch zu einzelnen permanenten Käfigaustritten durch das 3-atomige Fenster. Die Energetik der Trajektorien in Abb. 14a (308 nm) zeigt, dass beim ersten Durchtritt durch das 4-atomige Fenster und der Streuung am nächsten Matrixatom (Abb. 11b) nahezu alle kinetische Energie verloren geht. Die 2. und 3. Exkursion der F-Atome verlaufen bereits innerhalb des Käfigs und es kommt zur Rekombination ($r_{\text{CIF}} \approx 2 \text{ \AA}$). In Abb. 14b (wieder Ar und 308 nm) wurde zusätzlich ein ausrichtendes Laserfeld mit einer Polarisationsrichtung parallel zur $\langle 111 \rangle$ -Achse (d.h. in Richtung des 3-atomigen Fensters) in der Rechnung mit eingeschlossen. Man sieht nun, dass ein großer Teil der Trajektorien im Bereich von 3.5 bis 5 \AA oszilliert. Es handelt sich dabei um die Thermalisierung im nächsten Gitterplatz nach einem permanenten Käfigaustritt. Hier wurde also eine sehr effiziente Ausrichtung mit einer gesteuerten hohen Quantenausbeute beobachtet. Die dafür benutzten Felder von $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ lassen sich aber für reale Ar-Kristalle wegen der Zerstörungsschwelle nicht einsetzen. Die anisotrope Polarisierbarkeit von CIF ergibt für eine Ausrichtung entlang des Feldes von $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ einen Energiegewinn

von 420 cm^{-1} , während die Zerstörungsschwelle von $0.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ nur einem Energiegewinn von 7 cm^{-1} entspricht. Aus diesem Grund müssen für eine Fortsetzung der Ausrichtungsexperimente die im Antrag beschriebenen subtileren Konzepte benutzt werden.

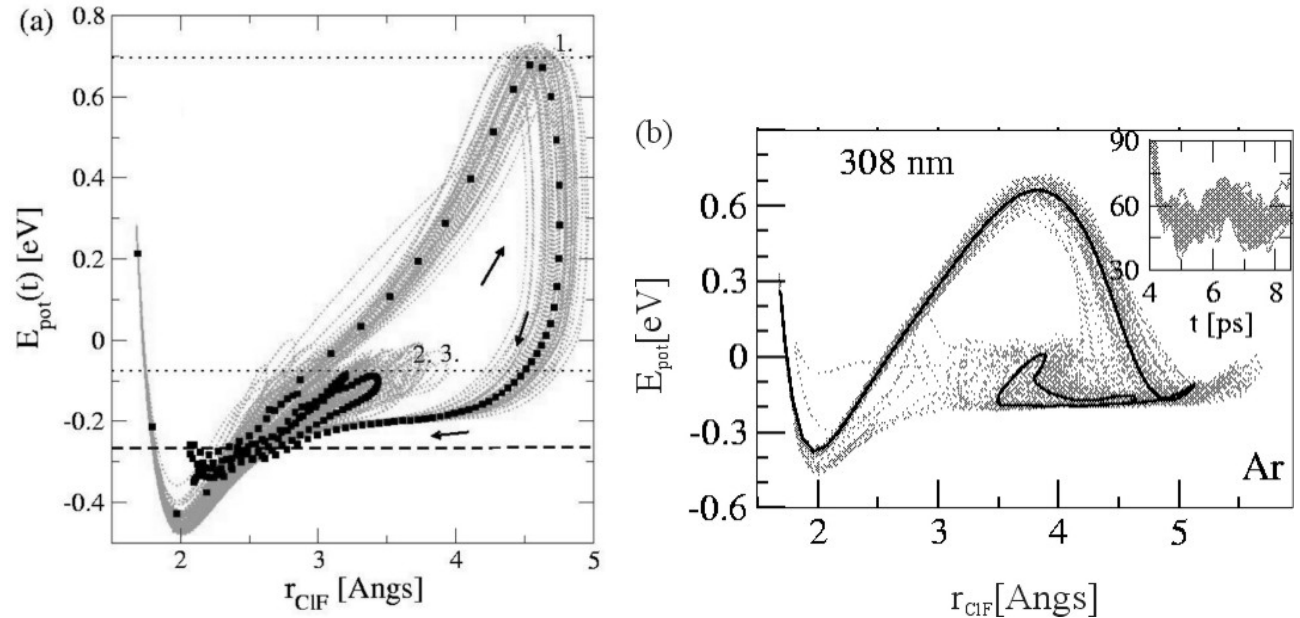


Abb. 14 (a): Potentielle Energie von ClF in Ar bei 5 K als Funktion des internuklearen Abstands während der ersten Pikosekunde (drei Perioden) nach Anregung mit einem 308 nm-Pumpimpuls mit Orientierung auf ein Fenster aus vier Ar-Atomen. Nach dem ersten Durchgang durch das vieratomige Fenster ist der größte Teil der kinetischen Energie verloren. Die individuellen Trajektorien sind als gepunktete Kurven eingezeichnet, der Zeitmittelwert als Quadrate. (b): Gleiche Rechnung nach Orientierung (mit einem Laserfeld) auf ein Fenster aus drei Atomen.

Ein Vergleich der Trajektorienrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen zur Wellenpaketdynamik und zur Depolarisation zeigt grundsätzliche Schwächen dieser klassischen Rechnungen bezüglich der Winkelverteilung auf. Die notwendigen quantenmechanischen Korrekturen führen dazu, dass die Ausrichtungsexperimente erleichtert werden. Sie sind essentiell für ein zukünftiges Verständnis der Dynamik. Deshalb soll der gegenwärtige Stand knapp erläutert werden.

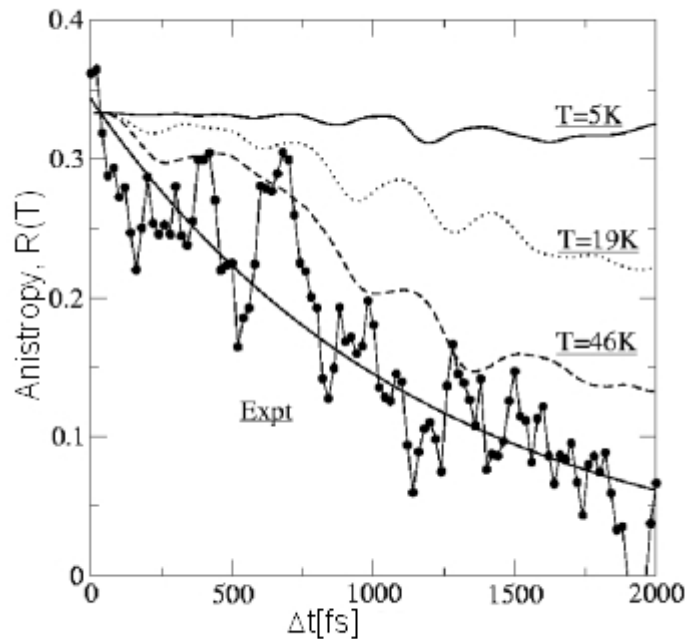


Abb. 15: Berechnete Anisotropien von CIF:Ar bei 5, 19 und 46 K, verglichen mit der gemessenen Depolarisation bei 15 K (vgl. Abb. 5).

In Abb. 15 werden gerechnete Depolarisationsverläufe (analog zu Abb. 12) für verschiedene Temperaturen den gemessenen Werten [BGS02] und Abb. 5d) gegenübergestellt. Die Messungen wurden bei 5 K durchgeführt; die Übereinstimmung wäre aber am besten mit den Rechnungen für die höchste Temperatur von 46 K. Vergleicht man jedoch die Modulation in der gemessenen Wellenpaketdynamik [BGS02] mit den Rechnungen (nicht gezeigt), findet man bessere Übereinstimmung für 5 K, auch in der Modellierung. Die klassische Trajektorienrechnung enthält keine Nullpunktenergien. Der gewählte Wert von 46 K entspricht der üblichen Skalierung [12], um die Nullpunktsschwingungsamplitude zu simulieren. Es scheint, dass damit die Winkelverteilung bei der Depolarisation gut erfasst wird. Diese hohe Temperatur führt aber zu starken Gitterbewegungen, welche die Kohärenz der Trajektorien dynamik gegenüber dem Experiment zu schnell abschwächt. Offensichtlich lässt sich klassisch durch die Temperaturskalierung nicht wirklich eine konsistente Korrektur der Nullpunktseffekte erreichen.

Gemeinsam mit TP C5 führten wir deshalb quantenmechanische Berechnungen der Libration (verhinderte Rotation) von CIF im Kristallpotential in Analogie zu BMS02 durch. In Abb. 16

werden die Rotationsenergien des freien CIF-Moleküls (Mitte) mit den Librationsenergien im Kristallpotential von Ar (Abb. 11a) zum einen für das tiefere Potential bei $T = 5\text{ K}$, zum anderen für das aufgeweichte Potential bei 46 K verglichen. Die quantenmechanischen Effekte sind sehr bedeutsam. Die mit den Pfeilen gekennzeichneten ersten Anregungen im Kristallfeld liegen bei 20 cm^{-1} im Vergleich zu dem $J = 0 \rightarrow 1$ Übergang von 0.7 cm^{-1} des freien Moleküls. Das CIF-Molekül im Ar-Kristallfeld ist also kein freier Rotator, sondern führt ausgeprägte Librationsschwingungen aus. Die Barrierenhöhen E_B für eine Drehung von der Ausrichtung in $\langle 100 \rangle$ Richtung über den Sattelpunkt nach $\langle 111 \rangle$ betragen in Abb. 11a) 88 bzw. 24 cm^{-1} , je nach Temperatur und sind in Abb. 16 mit E_B gekennzeichnet. Danach beträgt die Nullpunktsschwingungsenergie (Energie der A_{1g^-} , T_{1u^-} , E_B -Zustände) mehr als ein Drittel von E_B . Damit wird klar, dass das klassische Kontinuum von Zuständen zwischen $E = 0$ und $E = E_B$ keine gute Beschreibung der wirklichen Winkelverteilungen liefert.

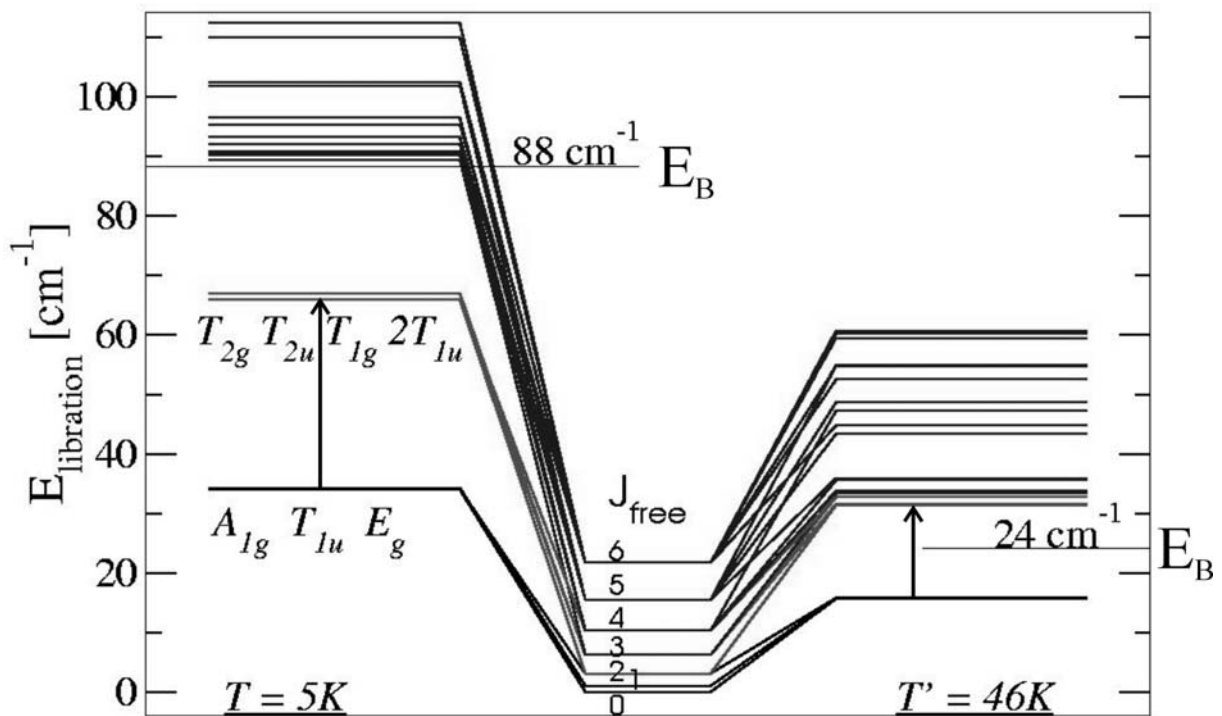


Abb. 16: Rotationsenergien des freien CIF (Mitte), und Librationszustände in einer Argon-Matrix von 5 K (links) und 46 K (rechts).

Bedeutsam für die Ausrichtungsexperimente sind folgende Tatsachen: Durch die hohe Energie der Nullpunktsschwingungen wird die Barrierenhöhe faktisch wesentlich verringert. Bei hohen Temperaturen führen die tiefsten angeregten Zustände zu einer Delokalisation über die Barriere hinweg. Die CIF-dotierten makroskopischen Kristalle ergeben auch mit niedrigen Konzentrationen noch gute optische Dichten, ohne Störungen durch Streuung. Wir haben an

ihnen Messungen mit einem FTIR - Spektrometer durchgeführt. Die zwei scharfen Linien in Abb. 17 zeigen ^{35}ClF und ^{37}ClF im $\nu = 1 \leftarrow \nu = 0$ Schwingungsübergang. Durch Variation der ClF – Konzentration erkennt man, dass die niederenergetischen Banden ClF-Dimeren und Aggregaten zuzuordnen sind. Die breite hochenergetische Bande im Einschub entspricht der in Abb. 16 mit einem Pfeil gekennzeichneten Librationsanregung. Die Messung wurde bei 15 K durchgeführt. Die Bandenmitte bei 20 cm^{-1} Verschiebung gegen die Isotopenlinien liegt gut im Bereich der berechneten Werte, die sich von 32 cm^{-1} bei 5 K auf etwa 18 cm^{-1} bei 46 K erniedrigen. Die berechnete starke Temperaturabhängigkeit ist ein Indikator für den großen Einfluss der Gitterschwingungen auf die Libration und ist konsistent mit der großen Breite der Bande. Die Intensität der gesamten Bande beträgt etwa 10% der Intensität der scharfen Linie. In der nächsten Förderperiode werden wir in UP2 diese Librationsmoden mit den gepulsten Laserfeldern im Hinblick auf Ausrichtung und Librationswellenpaketdynamik kombinieren.

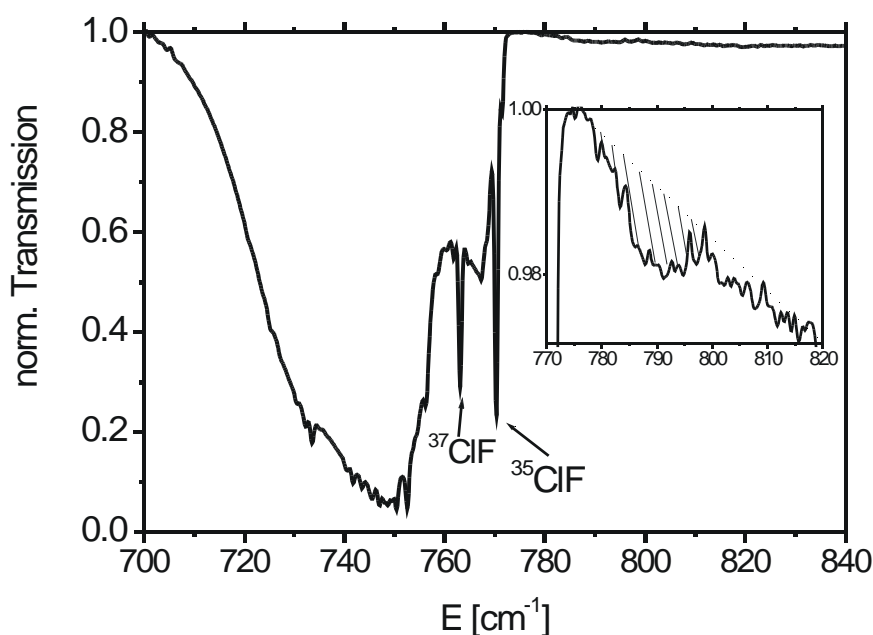


Abb. 17: FTIR Spektrum eines großen ClF-dotierten Ar-Kristalls ($\text{ClF}:\text{Ar}=1:10^4$). Neben den Isotopenlinien des ClF $\nu=1 \leftarrow \nu=0$ Übergangs, erkennt man im Einschub deutlich ein breites Maximum, welches librationsangeregten Molekülen entspricht.

D) Moleküle in Wasserstoffmatrizen.

Ein zentrales Problem für die Ausrichtungsexperimente sind die Rotationsbarrieren. Für die Behinderung der Rotation und damit der Ausrichtung ist weniger der Absolutwert des

Kristallfeldes im Matrixkäfig relevant, als vielmehr der Anteil der Anisotropie, da diese die Barrierenhöhen bestimmt. Dicht gepackte, aber weiche Matrizen wie Wasserstoffkristalle, führen durch die großen Nullpunktsschwingungsamplituden der H_2 -Moleküle zu niedrigeren Rotationsbarrieren und sind deshalb für Ausrichtungsexperimente vielversprechend. Die Präparation und Dotierbarkeit der Wasserstoffkristalle kann ein Problem sein. Wir haben deshalb vorbereitende Testmessungen mit I_2 in Wasserstoffkristallen durchgeführt. Abb. 18 zeigt die Absorptionsbanden mit Schwingungsstruktur von I_2 im B-Zustand in para- H_2 . Die I_2 -Moleküle neigen zu Aggregation und die bekannte Diffusion der H_2 -Moleküle hätte zu einer Segregation führen können.

Da dieses Problem für I_2 nicht relevant ist, werden wir auch mit Br_2 und ClF arbeiten können. Für I_2 wird in Abb. 18 im Gegensatz zu den Edelgasmatrizen erstmals eine Modulation auf der Franck-Condon-Einhüllenden durch die Schwingungsprogression beobachtet. Dies zeigt, dass inhomogene Effekte in para- H_2 -Kristallen reduziert werden. Entsprechend planen wir im UP2 des Antrags auch Ausrichtungsexperimente an dotierten H_2 -Kristallen.

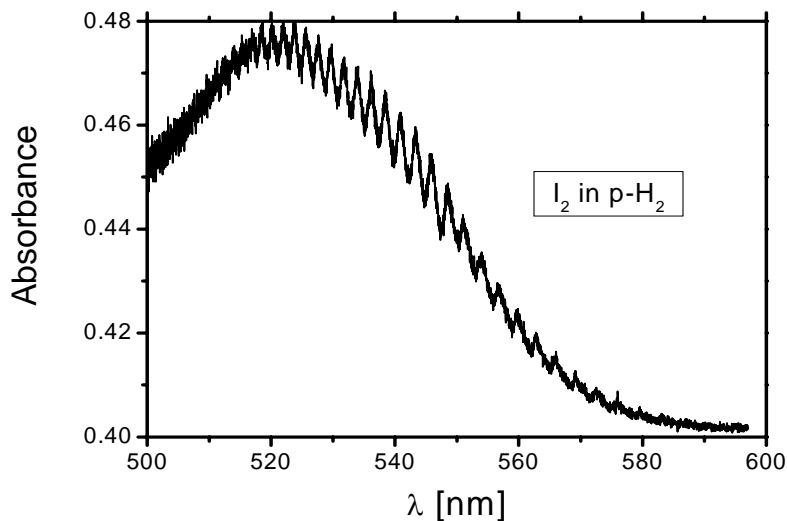


Abb. 18:
Absorptionsspektrum
von I_2 in einer H_2 -
Matrix im Bereich
von 500 bis 600 nm.
Es ist deutlich eine
Vibrationsprogression
zu erkennen.

Weiterführende Experimente.

M. Gühr, M. Bargheer, M. Fushitani, N. Schwentner

Das beantragte UP3 und die dafür vorgesehene Stelle wurden nicht bewilligt. Deshalb konnte die ICN-Dynamik nicht bearbeitet werden. Wir haben aber die Untersuchungen zur matrix-induzierten Prädisssoziation von I_2 abgeschlossen [GBD02]. Ausgehend von höheren Schwingungsenergien nimmt die Schwingungsenergielaxationsrate exponentiell bei Annäherung an die Kreuzung des B-Zustandes mit den repulsiven Zuständen ab, während die nichtadiabatische elektronische Übergangsrate exponentiell zunimmt (Abb. 19). Die Prädisssoziation tritt bevorzugt in Bereichen gleicher Raten auf. Daraus ergibt sich sowohl die experimentell beobachtete Rate, als auch die zugehörige Energie E_{equ} über der Kreuzung ($500 - 700 \text{ cm}^{-1}$). Wir untersuchten nun weiter, wie Temperatur und Struktur des Käfigs (mit Ar kodotierte I_2 :Kr-Matrizen) auf die beiden konkurrierenden Raten einwirken. Tatsächlich beschleunigt eine erhöhte Temperatur der Matrix oder eine Deformation des Käfigs bevorzugt die Energielaxation und führt damit auch zu einer höheren Prädisssoziationsrate.

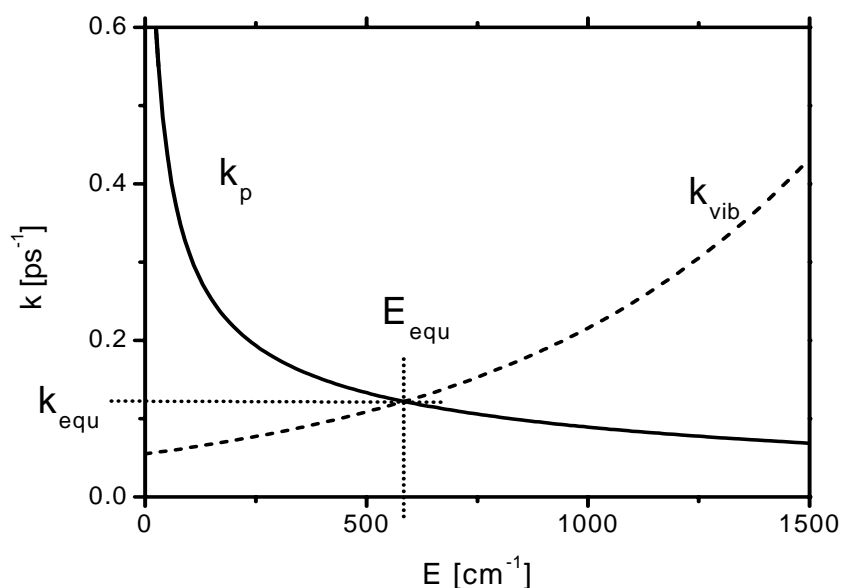


Abb. 19: Raten für die Energielaxation k_{vib} und die Prädisssoziation k_p als Funktion der Energie über der Kreuzung des B-Zustandes mit einem prädisssoziativen Zustand. Die Population wechselt die Potentialfläche effektiv im Schnittbereich E_{equ} der Raten [GBD02].

Das Matricelement für die Prädisssoziation bleibt noch unbeeinflusst und entspricht berechneten Werten. Im Bereich der flüssigen Phase wird jedoch die Symmetrie des Käfigs soweit erniedrigt, dass sich antisymmetrische Anteile in der Wechselwirkung weniger

aufheben und die Kopplungs-Matrixelemente ansteigen [GBD02].

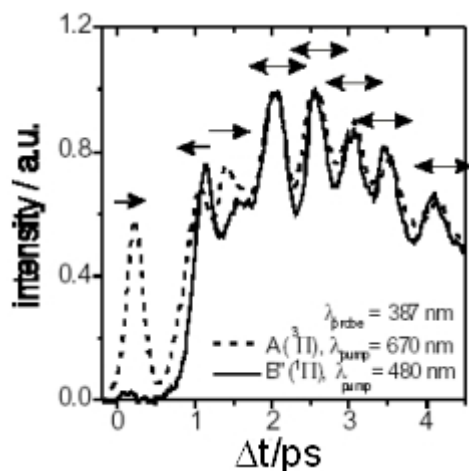


Abb. 20: Pump-Probe-Spektren für $I_2:Kr$ bei Anregung in den B'' -Zustand (durchgezogene Linie) und in den A-Zustand (gestrichelt). Die Wellenpakete werden nur im A-Zustand abgefragt. Nach etwa einer Pikosekunde ist die B'' -Population in den A-Zustand übergegangen und zeigt trotz des nichtadiabatischen Überganges eine Wellenpaketdynamik [BGS03].

Bei den Prädissoziationsuntersuchungen wechselt die Population vom B-Zustand zunächst in einen repulsiven Zustand (z.B. B'') und dann in den gebundenen A-Zustand, in dem sie letztlich nachgewiesen wird. In Abb. 20 wird die im A-Zustand beobachtete Dynamik bei Anregung in den A-Zustand selbst (gestrichelt), mit der bei Anregung in den B'' -Zustand (durchgezogen) verglichen.

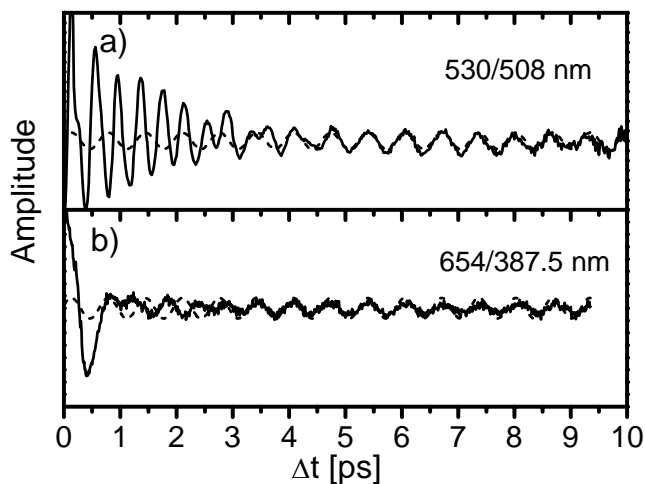


Abb. 21:a): Normiertes Pump-Probe Spektrum von $I_2:Kr$ bei Anregung in den B-Zustand. b) Spektrum bei Anregung in den A-Zustand. Bis etwa 3 ps dominiert die molekulare Schwingungsdynamik. Danach moduliert ein Kr-Kristallphonon das Spektrum des Chromophors. Die gestrichelte Linie ist ein Sinus mit einer Frequenz von 1.5 THz. Aus [GBS03].

Die B'' -Anregungsenergie liegt 9000 cm^{-1} über dem A-Zustand. Trotz des vorgeschalteten nichtadiabatischen elektronischen Übergangs und der Energiedissipation zeigt sich eine sehr ausgeprägte kohärente Wellenpaketdynamik. Dieser Transfer von Kohärenz wurde im UP1 angedeutet [BGS04] und soll weiter zur Steuerung von nichtadiabatischen Übergängen genutzt werden.

Der Wechsel zwischen elektronischen Zuständen führt im allgemeinen zu einer sehr schnellen Änderung der Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion und kann damit eine impulsive Deformation des Matrixkäfigs bewirken. Für die Übergänge von $B \leftarrow X$ und $A \leftarrow X$ in I_2 ist es uns gelungen, diese impulsive Anregung und eine daraus resultierende langanhaltende kohärente Schwingung der Matrix nachzuweisen [GBS03]. Abb. 21a zeigt, wie von 0 bis 3 ps die Amplitude der Schwingung im B-Zustand abklingt und die darunter liegende Matrixschwingung sichtbar wird. Die Matrixschwingung moduliert die Dichte der polarisierbaren Umgebung. Sie variiert also die Energie der ionischen Zustände, verschiebt das Nachweisfenster und moduliert so die Empfindlichkeit im Pump-Probe-Spektrum. Die Phasenlage und die Frequenz dieser Matrixschwingung ist unabhängig von der intramolekularen B-Zustandsschwingung und entspricht derjenigen im A-Zustand (Abb. 21b). Die Frequenz entspricht genau der eines Zonenrandphonons der Kr-Matrix (Abb. 22). Entsprechend der Dispersionskurve sinkt die Gruppengeschwindigkeit der Matrixphononen am Zonenrand auf null. Dadurch bleiben diese Phononen am Chromophor lokalisiert. Dies erklärt, warum das Zonenrandphonon bis über 10 ps hinaus die Energetik des I_2 -Moleküls modulieren kann [GBS03].

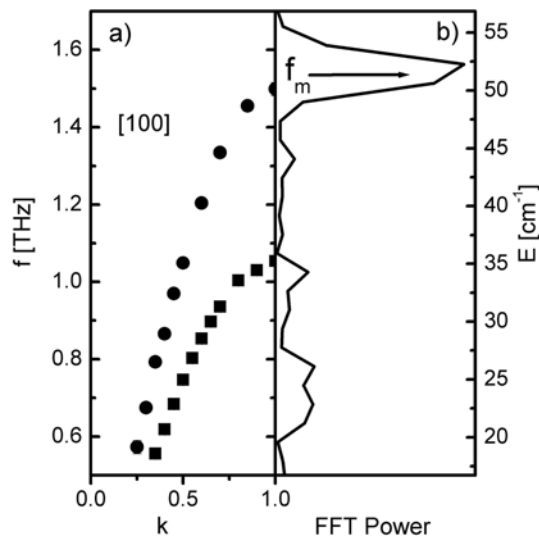


Abb. 22: a) Phononendispersion des Kr-Kristalls in [100] Richtung. b) Fouriertransformierte aus Abb. 21a). Das Maximum bei 1.5 THz kann eindeutig einem Zonenrandphonon des Kr-Kristalls zugeordnet werden. Aus [GBS03]

Wir haben gezeigt, dass es in der $\langle 111 \rangle$ Ebene um das I_2 -Molekül vier Matrixatome gibt, die zwar von der Änderung der elektronischen Wellenfunktion erfasst werden, aber weitgehend entkoppelt sind von der intramolekularen Schwingungsdynamik des I_2 -Moleküls. Neben diesem Zonenrandphonon gibt es andere Matrixschwingungen, die mit der

Schwingungsenergie-dissipation des Moleküls verbunden sind. Sie werden durch die Molekülschwingung modifiziert.

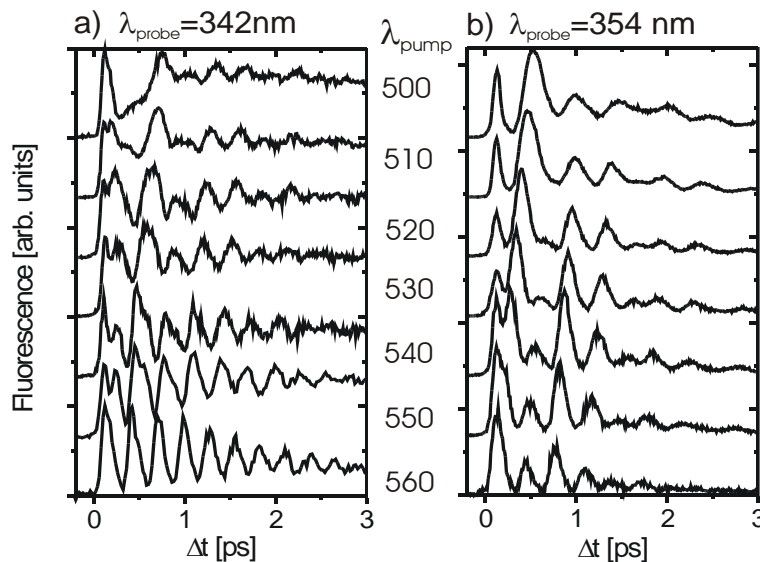


Abb. 23: Pump-Probe Spektren von $\text{Br}_2:\text{Ar}$. a) Nachweiswellenlänge von 342 nm. Man erkennt deutlich die Oszillationen des Schwingungs-Wellenpaketes im B-Zustand, die über mehrere Pikosekunden sichtbar bleiben. Aus den Daten lassen sich die B-Potentialkurve und die Energielaxation errechnen [BGD02]. b) Weiterhin erkennt man für die Nachweiswellenlänge von 354 nm eine Modulation durch ein Zonenrandphonon des Ar-Kristalls.

Gemeinsam mit TP C1 wollen wir dieses komplexe Szenario weiter aufklären und die kohärente Ankopplung an die Matrix auch zur Steuerung nutzen (UP1 im Neuantrag). Abb. 23 zeigt einige Beispiele für die Variation der Schwingungswellenpaketdynamik von $\text{Br}_2:\text{Ar}$ über einen großen Bereich des B-Zustandes. Wir sind dabei, die umfangreichen Daten auszuwerten und dann für Steuerungsexperimente der Br_2 -Prädissoziation anzuwenden. Neben der Schwingungswellenpaketkohärenz sind auch die Kohärenzeigenschaften zwischen elektronischen Zuständen (elektronische Kohärenz) bei optischen Steuerungsexperimenten relevant. Wir wollen im UP1 des Neuantrages dafür phasenstarre Pulsfolgen verwenden, um in Absorption eine kohärente Verstärkung oder Auslöschung zu erreichen. Diese Methode wurde in der Scherer-Gruppe [13] entwickelt und an I_2 in der Gasphase nachgewiesen. Wir haben zur Vorbereitung dieser Experimente einen analogen Interferometeraufbau integriert und die Literaturexperimente zum Test wiederholt. Abb. 24 zeigt zum Zeitpunkt $t=0$ die optimale Verstärkung (obere Einhüllende) bzw. die optimale Auslöschung (untere Einhüllende) bei zeitlichem Überlapp der Pulse. Nach einer Verzögerung der Pulse um eine Umlaufperiode des Schwingungswellenpakets (530 fs) zeigt sich eine in der Amplitude reduzierte Wiederkehr der Verstärkung bzw. der Abschwächung. Die Messung zeigt die

gleiche Dynamik und das gleiche Kontrastverhältnis wie in der Literatur. Dies bestätigt die Güte des Aufbaus. Die Abnahme der Amplitude bei diesen Gasphasenexperimenten wird hauptsächlich durch rotatorische Dephasierung bewirkt [13]. Eine erste erfolgreiche Übertragung auf Cl_2 in der Ar-Matrix wird im Fortsetzungsantrag gezeigt.

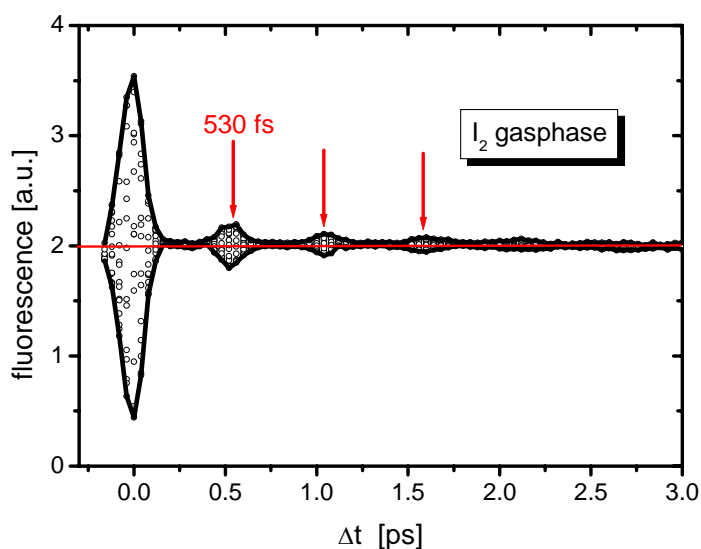


Abb. 24 :
Interferenzexperiment mit „pasengelockten“ Doppelpulsen an I_2 in der Gasphase analog zu [13]. Die Modulation nach 530 fs ist auf konstruktive bzw. destruktive Interferenz des bereits präparierten Wellenpaketes auf dem B-Zustand mit dem nach 530 fs neu präparierten zurückzuführen. Die Punkte bei festem t entsprechen 16 verschiedenen Phasenwerten zwischen 0 und π .

Literatur:

- [1] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus und G. Gerber, *Nature* **414**, 57 (2001)
- [2] W. Rudnick, R. Haensel, H. Nahme, N. Schwentner, *Phys. Stat. Sol.* **87**, 319 (1985)
- [3] H. Stapelfeldt, T. Seideman, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 543 (2003)
- [4] B. Friedrich, D. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4623 (1995)
- [5] G. Schilling, W.E. Ernst und N. Schwentner, *Appl. Phys. B* **58**, 267 (1994)
- [6] J. Manz, P. Saalfrank und B. Schmidt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 957 (1997)
- [7] A.F. Devonshire, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **153**, 601 (1936)
- [8] U. Beyerler, *J. Chem. Phys.* **60**, 4123 (1974)
- [9] A. Cohen, M. Niv und R.B. Gerber, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **118**, 269 (2001)
- [10] Z. Bihary, G.M. Chaban und R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **116**, 5521 (2002)
- [11] V. Aquilanti, E. Luzzatti, F. Pirani und G.G. Volpi, *J. Chem. Phys.* **89**, 6165 (1988);
V. Aquilanti, D. Cappelletti, V. Lorent, E. Luzzatti und F. Pirani, *J. Chem. Phys.* **97**, 2063 (1993)

- [12] J.P. Bergsma, P.H. Berens, K.R. Wilson, D.R. Fredkin und E.J. Heller, *J. Chem. Phys.* **88**,612 (1984)
- [13] N.F. Scherer et al., *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991)

Eigene Veröffentlichungen:

- [BaS03] M. Bargheer und N. Schwentner, *Particle transport phenomena in low temperature solids*, *Low Temp. Phys.* **29**, 165 (2003)
- [BeS02] V. Berghof und N. Schwentner, *Selective Dissociation of HCl in Kr Matrix from Vibrational Overtones*, *J. Chem. Phys.* **117**, 8256 (2002)
- [BDD99] M. Bargheer, P. Dietrich, K. Donovan und N. Schwentner, *Extraction of potentials and dynamics from condensed phase pump-probe-spectra: Application to I₂ in Kr Matrices*, *J. Chem. Phys.* **111**, 8556 (1999)
- [BDS01] M. Bargheer, P. Dietrich und N. Schwentner, *Spectroscopy and photodissociation of ClF in rare gas solids*, *J. Chem. Phys.* **115**, 149 (2001)
- [BGD02] M. Bargheer, M. Gühr, P. Dietrich und N. Schwentner, *Femtosecond Spectroscopy of the Fragment-Cage Dynamics: I₂ in Kr*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 75 (2002)
- [BGK02] M. Bargheer, R.B. Gerber, M.V. Korolkov, O. Kühn, J. Manz, M. Schröder und N. Schwentner, *Subpicosecond Spin-Flip Induced by the Photodissociation Dynamics of ClF in an Ar Matrix*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 5554 (2002)
- [BGS02] M. Bargheer, M. Gühr und N. Schwentner, *Depolarisation as a Probe for Ultrafast Reorientation of Diatomics in Condensed Phase, ClF vs I₂ in Rare Gas Solids*, *J. Chem. Phys.* **117**, 5 (2002)
- [BGS03] M. Bargheer, M. Gühr und N. Schwentner, *Collisions transfer coherence*, *Israel Journal of Chemistry*, im Druck
- [BGS04] V. Berghof, M. Gudipati und N. Schwentner, *Photochemistry in the Charge Transfer and Neutral Excited States of HCl in Xe and Kr Matrices*, im Druck
- [BMS02] V. Berghof, M. Martins, B. Schmidt und N. Schwentner, *Vibrational Overtones and Rotational Structure of HCl in Rare Gas Matrices*, *J. Chem. Phys.* **116**, 4364 (2002)
- [BNG02] M. Bargheer, M.Y. Niv, R.B. Gerber und N. Schwentner, *Ultrafast Solvent-Induced Spin-Flip and Non-Adiabatic Coupling: ClF in Argon Solids*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 108301 (2002)

- [BPD01] M. Bargheer, J. Pietzner, P. Dietrich und N. Schwentner, *Ultrafast laser-control of ionic-bond formation: ClF in Argon solids*, J. Chem. Phys. **115**, 9827 (2001)
- [GBD02] M. Gühr, M. Bargheer, P. Dietrich und N. Schwentner, *Predissociation and Vibrational Relaxation in the B state of I₂ in Kr Matrix*, J. Phys. Chem. A **106**, 12002 (2002)
- [GBS03] M. Gühr, M. Bargheer und N. Schwentner, *Generation of coherent zone boundary phonons by impulsive excitation of molecules*, Phys. Rev. Lett. **91**, 085504 (2003)
- [KBG03] T. Kiljunen, M. Bargheer, M. Gühr und N. Schwentner, *A classical MD study on potential energy surfaces, photodynamics and strong-field alignment of ClF molecule in rare gas (Ar,Kr) solids*, eingereicht bei Phys. Chem. Chem. Phys.
- [NBG00] M. Y. Niv, M. Bargheer, und R.B. Gerber, *Photodissociation and recombination of F₂ molecule in Ar₅₄ cluster: Nonadiabatic molecular dynamics simulation*, J. Chem. Phys. **113**, 6660 (2000)
- [PZE02] M. Petterson, R. Zadoyan, J. Eleoranta, N. Schwentner und V. A. Apkarian, *Strongfield excitation of liquid and solid Xe using intense femtosecond pulses*, M J. Phys. Chemistry A **106**, 8308-8316 (2002)

Dissertationen

V. Berghof, Juli 2001: *Spektroskopie und Steuerung der Photodissoziation von HCl in Edelgasmatrizen*

M. Bargheer, Juli 2002: *Ultrafast photodynamics in the condensed phase ClF, Cl₂ and I₂ in solid rare gases*

Mitarbeiter:

Bargheer, M. (bis April 03), Berghof, V. (bis Juni 01), Fushitani, M. (ab Sept. 02), Gühr, M., Ibrahim, H. (ab Okt. 03), Kilijunen, T. (ab Okt. 02), Pietzner, J. (bis Juni 01), Schwentner, N.

