

Kapitel 8

Ergebnisse der quantendynamischen Rechnungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der quantendynamischen Rechnungen am zweidimensionalen Modell von HNO_3 vorgestellt. Neben der zeitabhängigen Berechnung des UV-Spektrums wird die selektive Präparation schwingungsangeregter Zustände mit Hilfe von Femtosekunden-IR-Laserpulsen im Mittelpunkt stehen. Ziel war es hierbei, solche Zustände zu erzeugen, die im Sinne einer „vibrationally mediated chemistry“ (siehe Abschnitt 2.3) als guter Ausgangspunkt für eine nachfolgende Photodissoziation dienen können. Zunächst wurden hochangeregte, gebundene Zustände präpariert, welche im Idealfall einer OH-Obertonschwingung entsprechen. Diese Zustände sind hervorragende Kandidaten für eine nachfolgende Photolyse mit UV-Pulsen, da das Übergangsmoment in die angeregten Flächen mit zunehmender OH-Anregung drastisch ansteigt [21]. Diese gebundenen Zustände $|\Psi_i\rangle$ zeichnen sich dadurch aus, daß der Energieerwartungswert

$$E_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \quad (8.1)$$

kleiner als die tiefste Dissoziationsenergie E_{NO}^{diss} ist. Experimentelle Untersuchungen [23] liefern Hinweise darauf, daß es beim HNO_3 -Molekül im Kontinuum eingebettete Zustände $|\Psi_i^{res}\rangle$ geben sollte, mit einem Energieerwartungswert E_i^{res} , welcher deutlich über der Dissoziationsenergie liegt:

$$E_i^{res} > E_{NO}^{diss}. \quad (8.2)$$

Deshalb wurde versucht, die Erzeugung solcher Zustände mit Hilfe von ultrakurzen Laserpulsen zu simulieren. Dabei stellte sich heraus, daß es tatsächlich möglich

ist, diese zu präparieren. Zusätzlich zeigen diese resonanten Zustände ein neues Phänomen, nämlich eine quasikohärente Schwingung entlang der NO-Bindung, welche über weit mehr als 100ps aufrecht erhalten wird, ohne daß das Wellenpaket eine Dissoziation zeigt. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird die Simulation eines pump-probe-Experiments vorgestellt, welches eine Möglichkeit zur Messung dieser quasikohärenten Schwingungen im Kontinuum darstellt.

8.1 Das UV-Spektrum

Zur zeitabhängigen Berechnung des UV-Spektrums von HNO_3 wurde die tiefste Schwingungseigenfunktion des elektronischen Grundzustandes $|\Phi_0\rangle$ nach Multiplikation mit den jeweiligen Übergangsdipolmomenten $\vec{\mu}_{0i}$ auf die angeregten Flächen S_i gesetzt und dort in der Zeit propagiert.

$$|\Psi_i(t=0)\rangle = \vec{\mu}_{0i}|\Phi_0\rangle \quad (8.3)$$

Ein Wert für den Zeitschritt, welcher in der Propagation eingesetzt wird, läßt sich mit Hilfe der Unschärferelation zwischen Energie und Zeit abschätzen, indem man fordert, daß die maximale Schrittweite δt kleiner sein muß als ein kritischer Wert Δt_{crit} , für welchen gilt:

$$\Delta t_{crit} = \frac{\hbar}{E_{max}}, \quad (8.4)$$

wobei E_{max} die maximal mögliche Energie, welche in der Rechnung auftreten kann, bezeichnet. Es gilt

$$E_{max} = T_{max} + V_{max}. \quad (8.5)$$

Hierbei steht T_{max} für die maximale kinetische Energie, welche auf dem Gitter dargestellt werden kann, und V_{max} bezeichnet den größten Wert, den das Potential annehmen kann. Bei sämtlichen Propagationen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kam ein Zeitschritt Δt von 0.01 fs zur Anwendung, welcher deutlich kleiner als Δt_{crit} ist.

$$\Delta t \approx 0.7 \cdot \Delta t_{crit} \quad (8.6)$$

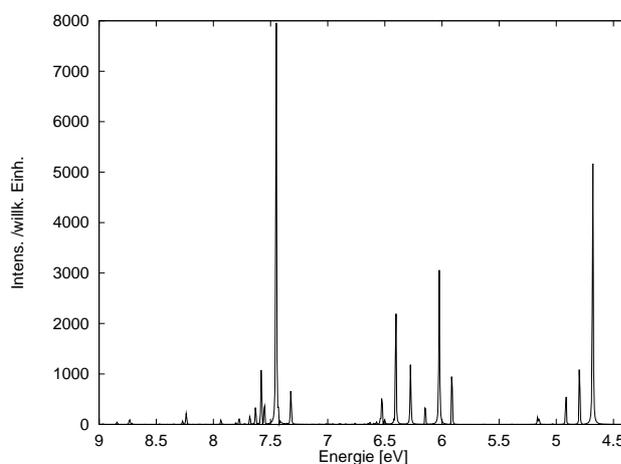


Abbildung 8.1: Das durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion erhaltene UV-Absorptionsspektrum des zweidimensionalen Modells von HNO_3 . Die Absorption ist in willkürlichen Einheiten wiedergegeben.

Parameter	Wert
$\tau_1 [1/fs]$	0.75
$\tau_2 [1/fs]$	0.30
$\tau_3 [1/fs]$	0.30

Tabelle 8.1: Empirisch bestimmte Faktoren zur Berechnung des UV-Spektrums (siehe Text)

Abbildung 8.1 zeigt das durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion erhaltene UV-Spektrum des zweidimensionalen Modells von HNO_3 . Man erkennt deutlich die Beiträge der ersten drei angeregten Zustände S_1 bis S_3 , welche bei ungefähr 7.2, 5.8 und 4.7 eV beginnen. Jede dieser Flächen zeigt eine merkliche Schwingungsfeinstruktur, hervorgerufen durch die Potentialtöpfe dieser Zustände, wobei S_1 und S_2 wesentlich mehr Niveaus beinhalten als S_3 .

Um das so berechnete Spektrum dem experimentellen anzupassen, wurden die restlichen 7 Freiheitsgrade phänomenologisch in Form von zusätzlichen Exponentialfunktionen bei der Autokorrelationsfunktion berücksichtigt, vgl. Gl. 7.32. Tabelle 8.1 zeigt die verwendeten Faktoren τ_i für die einzelnen elektronischen Zustände S_i . Abbildung 8.2 zeigt das so erhaltene Spektrum von HNO_3 , und in Abbildung 8.3 ist das experimentelle Spektrum wiedergegeben. Man sieht eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Der Beitrag der S_3 -Fläche ist der dominieren-

de Anteil zum Spektrum, mit einer 100-fach größeren Intensität als die Bande des S_1 -Zustandes. Der Anteil des zweiten angeregten Zustandes S_2 ist fast vollkommen durch die beiden anderen Banden verdeckt, man erkennt lediglich eine kleine Schulter bei ungefähr 5.8 eV (220 nm im experimentellen Spektrum).

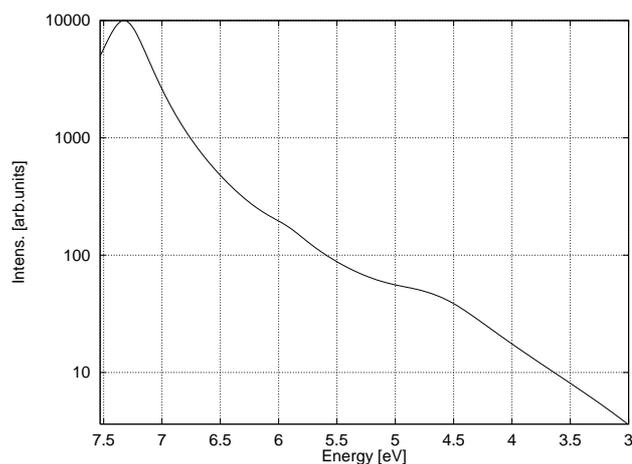


Abbildung 8.2: Das berechnete UV-Spektrum von HNO_3 unter phänomenologischer Berücksichtigung der 7 nicht explizit betrachteten Freiheitsgrade. Die Intensität ist in willkürlichen Einheiten wiedergegeben, und zwar auf einer logarithmischen Skala.

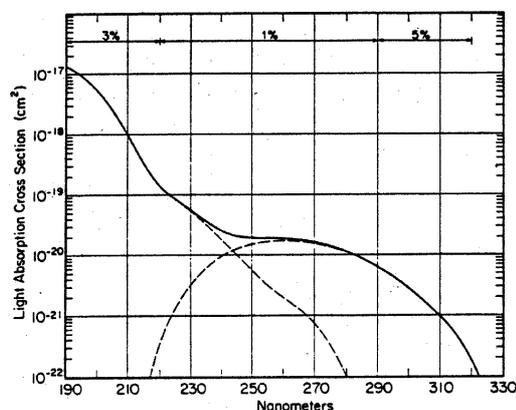


Abbildung 8.3: Das experimentelle UV-Spektrum von HNO_3 nach [70]. 190 nm \equiv 6.5 eV, 330 nm \equiv 3.7 eV.

8.2 Selektive Präparation gebundener Zustände

Zunächst wird versucht, einen hochangeregten Schwingungszustand auf der elektronischen Grundzustandsfläche mit Hilfe eines Femtosekundenlaserpulses zu präparieren. Als Zielzustand wird exemplarisch der vierte Oberton der OH-Schwingung $\nu = 55(4,0)$ ausgewählt (siehe Abbildung 6.14), der höchste noch gebundene OH-Schwingungszustand [113]. Dieser Zielzustand kann vom Grundzustand $\nu = 1$ selektiv durch einen Vierphotonenprozeß

$$1(0,0) \rightarrow (4\text{Photonen}) \rightarrow 55(4,0) \quad (8.7)$$

populiert werden. Dazu wird ein einzelner Laserpuls mit der Feldstärke

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \sin^2(\pi t/t_p) \cos(\omega_0 t) \quad (8.8)$$

verwendet. Hierbei steht \vec{E}_0 für die Amplitude, ω_0 für die Trägerfrequenz des Lasers und t_p für die Pulsdauer. Im vorliegende Fall wurde $t_p = 500 \text{ fs}$ gewählt. Die Sinusquadratform ist eine gebräuchliche Form zur Beschreibung eines Laserpulses [43, 44]. Die Amplitude E_0 und die Trägerfrequenz ω_0 werden nun so optimiert, daß die Ausbeute bezüglich des Zielzustandes am Ende des Pulses maximal wird. Da in einem realen Experiment in der Gasphase das Molekül jede mögliche Ausrichtung zur Polarisierung des Lasers einnehmen wird, wird auch der Einfluß der Orientierung des Moleküls im Raum bezüglich der Ausbeute untersucht. Dazu wird zuerst bei festgehaltener Laserfrequenz und Intensität der Winkel β variiert, welcher die Orientierung des elektrischen Feldes bezüglich der x-Achse des Moleküls angibt und in den Operator der Molekül-Feld-Wechselwirkung wie folgt eingeht:

$$\hat{H}_{int} = -[\mu_x \cos(\beta) + \mu_y \sin(\beta)]E(t). \quad (8.9)$$

Für jeden Wert von β wurde eine Propagation durchgeführt. Die Frequenz ω_0 wurde dabei auf die exakte Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = (E_{55} - E_1)/4\hbar \quad (8.10)$$

eingestellt; für die Amplitude wurde $E_0 = 0.025 \text{ a.u.} \equiv 128.56 \text{ MV/cm}$ gewählt. Das entspricht mit

$$I = \epsilon_0 c \bar{E}^2 = \epsilon_0 c |E_0|^2 / 2 \quad (8.11)$$

einer Intensität von $I = 2.19 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Abbildung 8.4 zeigt die Population des Anfangs- ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$) am Ende des Laserpulses in Abhängigkeit des Winkels β . Man erkennt, daß über einen weiten Bereich des Winkels die Besetzung des Endzustandes tatsächlich fast unabhängig von β ist. Im

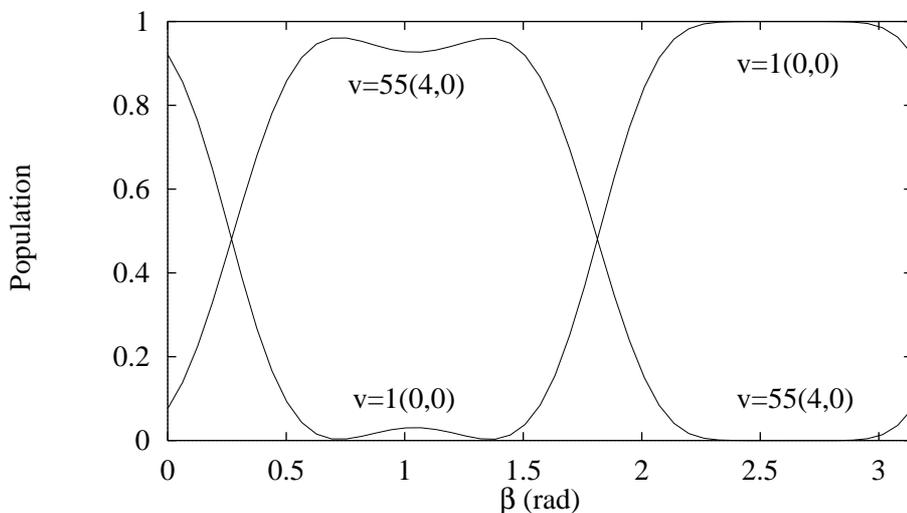


Abbildung 8.4: Population des Anfangs- ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$) am Ende des Pulses bei Variation der Orientierung des Moleküls relativ zum elektrischen Feld des Laserpulses (β). Die Amplitude des Lasers beträgt $E_0=128.56$ MV/cm, die Trägerfrequenz $\omega_0 = 3379.03\text{cm}^{-1}$

Bereich zwischen $\beta = 0.55$ rad und $\beta = 1.55$ rad findet man mehr als 90% Population im Zielzustand $\nu = 55$. Das bedeutet, daß sich die Orientierung des Moleküls während der Wechselwirkung mit dem Puls ändern darf, ohne daß dies einen wesentlichen Einfluss auf die Population des Endzustandes hat. In den nachfolgenden Optimierungen des Laserpulses wurde ein Winkel $\beta = 1.0$ rad gewählt - ein Wert, welcher ungefähr in der Mitte des optimalen Bereichs liegt. Das lokale Minimum in der Population bei diesem Winkel deutet an, daß hier die Amplitude etwas zu groß ist, um einen optimalen Populationstransfer zu bekommen. Deswegen wurde nun E_0 und ω_0 nachoptimiert, und in der Tat findet man mit $\omega_0 = 3381.45\text{cm}^{-1}$ und $E_0=0.0238$ a.u. $\equiv 122.38\text{MV/cm}$, was einer Intensität von $I=1.99 \cdot 10^{13}\text{W/cm}^2$ entspricht, eine Population des Endzustandes von $P_{\nu=55}^{end}(t = t_p) = 97\%$, was als optimaler Wert anzusehen ist. Abbildung 8.5 zeigt die Populationsdynamik während der Wechselwirkung mit dem Laserpuls, wobei der Anfangs- und der Endzustand explizit gezeigt werden, und die Bevölkerung der restlichen Zustände in der Kurve 'Andere' zusammengefaßt ist. P_d bezeichnet die Gesamtpopulation aller gebundenen Zustände. Der Abfall dieser Kurve in der Mitte des Laserpulses zeigt, daß bei diesem Anregungsprozess schon teilweise Kontinuumszustände beteiligt sind. Abbildung 8.6 zeigt den optimierten Puls.

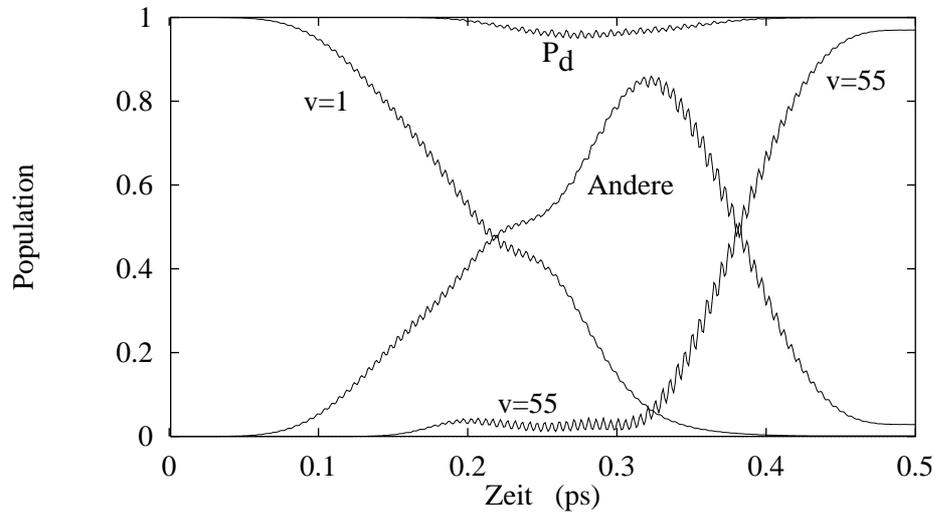


Abbildung 8.5: Populationsdynamik des optimalen Laserpulses. Gezeigt ist die Population des Anfangs ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$). Die Kurve 'Andere' zeigt die Bevölkerung der restlichen Zustände, P_d zeigt die Gesamtpopulation der gebundenen Zustände.

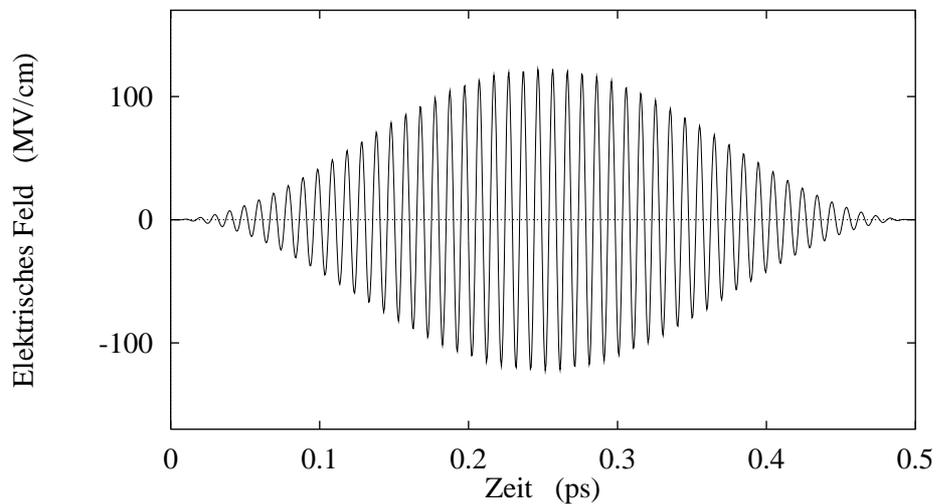


Abbildung 8.6: Optimierter Puls: $E_0^{opt}=122.38$ MV/cm, $\omega_0^{opt}=3381.45\text{cm}^{-1}$, $t_p=0.5\text{ps}$, $\beta=1$ rad.

Um die Sensitivität dieses optimierten Pulses auf die Orientierung des Moleküls zu testen, wurde bei festgehaltener Trägerfrequenz $\omega_0^{opt}=3381.45\text{cm}^{-1}$ bei verschiedenen Werten für die Amplitude E_0 der Winkel β variiert. Abbildung 8.7 bis 8.9 zeigt die Population des Endzustandes am Ende des Pulses als Funktion dieses Winkels. Abbildung 8.7 beschreibt den Fall der optimalen Amplitude mit einer maximalen Population bei $\beta = 1.0$ rad. Das relativ große und flache Maximum in der Population des Endzustandes zeigt, daß der optimale Puls relativ stabil gegenüber Änderungen der Orientierung des Moleküls bezüglich des elektrischen Feldes ist. Das gleiche Verhalten kann man auch bei kleineren Intensitäten des Lasers beobachten, allerdings ist hier die Endpopulation des Zielzustandes geringer. Erhöht man andererseits die Amplitude des Pulses um einen erheblichen Betrag, so ändert sich die Situation: Es bilden sich zwei (Abbildung 8.8), drei (Abbildung 8.9) und bei noch höheren Intensitäten sogar noch mehr schmale Maxima bei verschiedenen Molekül-Feld-Ausrichtungen aus. Dieses Verhalten läßt sich durch die Rabi-Oszillationen erklären, ein Effekt, welcher bei hohen Feldstärken auftritt und erstmals durch U. Bannin et al. in [114, 115] untersucht wurde. Hier ist der Puls zwar in der Lage, den gewünschten Zustand fast vollständig zu populieren, allerdings gelingt dieser (fast) komplette Populationstransfer schon ungefähr in der Mitte des Pulses. Da der Puls jedoch noch andauert, tritt schließlich stimulierte Emission ein, die den Zielzustand wieder entvölkert, so daß sich am Ende der Pulsdauer fast die gesamte Population wieder im Ausgangszustand befindet.

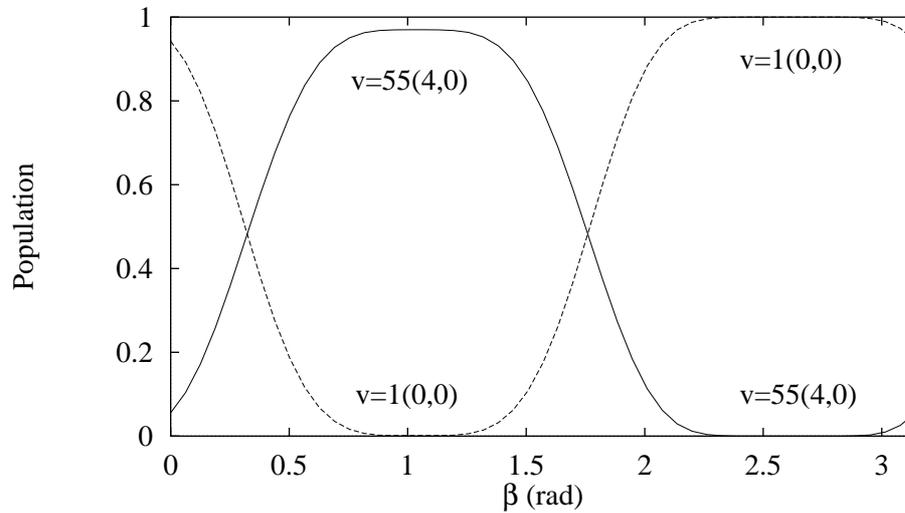


Abbildung 8.7: Population des Anfangs- ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$) am Ende des Laserpulses, aufgetragen gegen die Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld $E_0 = E_0^{opt} = 0.0238$ a.u. = 122.38 MV/cm.

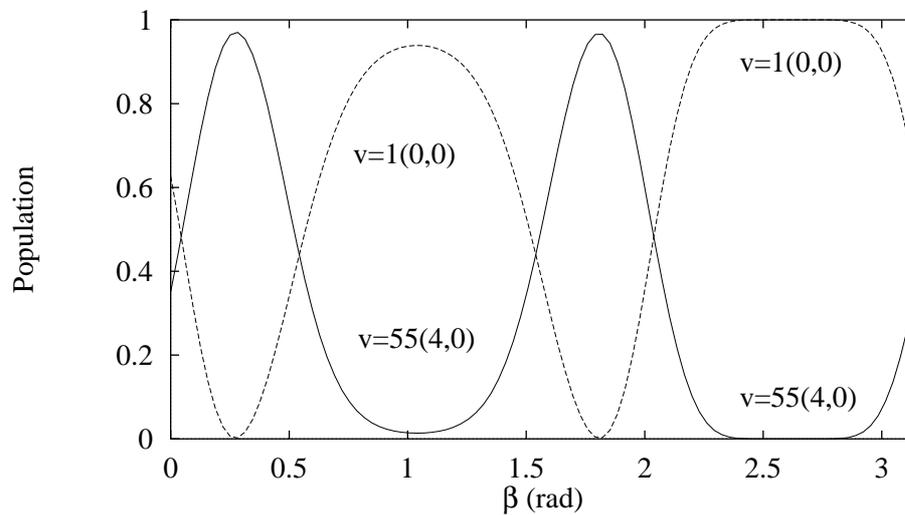


Abbildung 8.8: Population des Anfangs- ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$) am Ende des Laserpulses, aufgetragen gegen die Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld $E_0 = 0.033$ a.u. = 169.69 MV/cm.

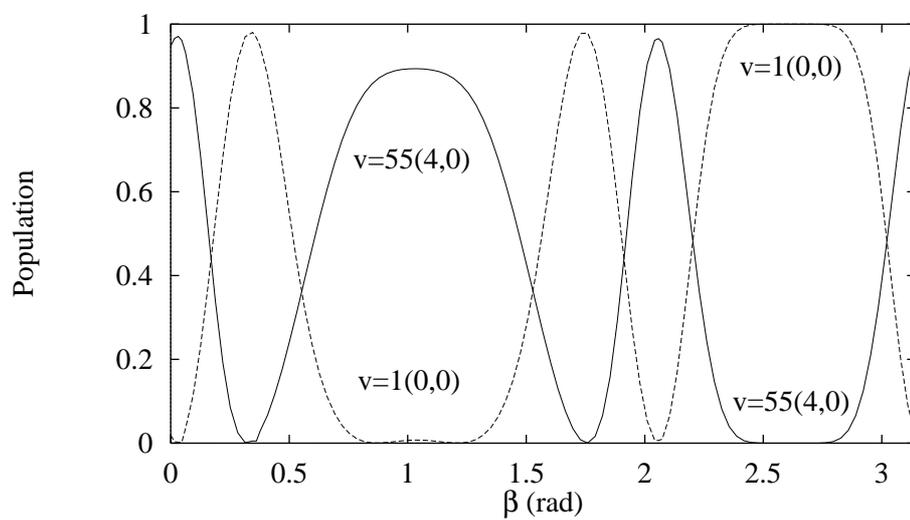


Abbildung 8.9: Population des Anfangs- ($\nu = 1$) und des Endzustandes ($\nu = 55$) am Ende des Laserpulses, aufgetragen gegen die Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld $E_0=0.045$ a.u. = 231.40MV/cm.

8.3 Selektive Präparation von Kontinuumszuständen – Quasikohärente Schwingungen im Kontinuum

8.3.1 Selektive Präparation von langlebigen Kontinuumszuständen - Kontrolle der NO-Bindungslänge

In diesem Abschnitt wird das Problem der Erzeugung hochangeregter Schwingungszustände, deren Energie deutlich über der Dissoziationsenergie der NO-Bindung liegt, untersucht. Ziel ist es, langlebige Kontinuumszustände zu erzeugen, ohne die NO-Bindung selbst zu brechen. Auch diese Zustände könnten als sehr gute Ausgangszustände für eine nachfolgende Photodissoziation dienen. Dieses Ziel kann man mit Hilfe von zwei 0.5ps Laserpulsen erreichen, wobei der erste selektiv einen hochangeregten Resonanzzustand $\nu = 83(5, 0)$ (siehe Abbildung 6.14) erzeugt, während der zweite Puls, ausgehend von diesem Resonanzzustand, den Kontinuumszustand bevölkert. Dabei dient ein weiterer Resonanzzustand $\nu = 91(5, 1)$ als Zwischenzustand. Der erste Schritt besteht also aus einem Übergang, bei dem fünf Photonen involviert sind:

$$1(0, 0) \rightarrow (5\text{Photonen}) \rightarrow 83(5, 0), \quad (8.12)$$

wobei ein entsprechend optimierter Puls verwendet wird, welcher den Endzustand $\nu = 83$ möglichst effektiv populierte. Der zweite Puls wird so optimiert, daß die Besetzung P_c der Kontinuumszustände maximal ist. P_c berechnet sich wie folgt:

$$P_c = \int_{r_{OH}^{min}}^{r_{OH}^{max}} \int_{r_{NO}^{min}}^{r_{NO}^{max}} |\Psi_c(r_{OH}, r_{NO}, t)|^2 dr_{OH} dr_{NO} \quad (8.13)$$

mit

$$\Psi_c(r_{OH}, r_{NO}, t) = \Psi(r_{OH}, r_{NO}, t) - \sum_{\nu=1}^{\nu_{max}} a_\nu(t) \psi_\nu(r_{OH}, r_{NO}), \quad (8.14)$$

wobei $a_\nu(t)$ die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsamplitude des diskreten Schwingungszustandes $\psi_\nu(r_{OH}, r_{NO})$ bezeichnet:

$$a_\nu(t) = \int_{r_{OH}^{min}}^{r_{OH}^{max}} \int_{r_{NO}^{min}}^{r_{NO}^{max}} \psi_\nu(r_{OH}, r_{NO})^* \Psi_c(r_{OH}, r_{NO}, t) dr_{OH} dr_{NO}. \quad (8.15)$$

Die Anregung der Kontinuumszustände erfolgt durch einen Einphotonenprozeß über den Zwischenzustand $\nu = 91(5, 1)$

$$1(0, 0) \rightarrow (5\text{Photonen}) \rightarrow 83(5, 0) \rightarrow (1\text{Photon}) \rightarrow 91(5, 1) \rightarrow \text{„Kontinuum“}. \quad (8.16)$$

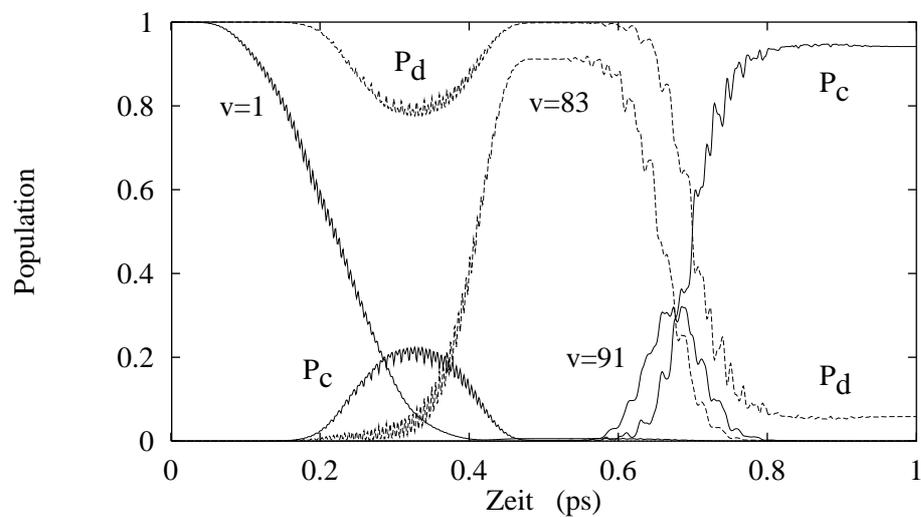
Der Laserpuls läßt sich schreiben als

$$E(t) = E_1 \sin^2(\pi t/t_p) \cos(\omega_1 t) + E_2 \sin^2(\pi(t - t_{02})/t_p) \cos(\omega_2(t - t_{02}) + \phi_2). \quad (8.17)$$

Hier bezeichnen $E_{1,2}$ die Amplituden und $\omega_{1,2}$ die Trägerfrequenzen der beiden Pulse. Der erste Puls beginnt zur Zeit $t = 0$, der zweite zur Zeit $t = t_{02}$. Die Phase des ersten Pulses wird auf null gesetzt, so daß ϕ_2 die relative Phase des zweiten Pulses beschreibt. Beide Pulse haben die gleiche Pulsdauer $t_p = 0.5\text{ps}$. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die Orientierung der beiden Pulse zum Molekül gleich ist. Abbildung 8.10 zeigt die Populationsdynamik für einen Winkel $\beta = 1\text{rad}$ und einer Phase $\phi_2 = 0$. Die diskreten Zustände des Anregungsmechanismus 8.16 sind explizit dargestellt, und P_d und P_c zeigt die Gesamtpopulation der diskreten bzw. Kontinuumszustände. Die optimierte Laserpulssequenz ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Tabelle 8.2 zeigt die optimierten Parameter der Laserpulse. Man beachte, daß die Intensitäten $I_1 = 4.03 \cdot 10^{13}\text{W/cm}^2$ und $I_2 = 2.5 \cdot 10^{13}\text{W/cm}^2$ unter der Ionisierungsgrenze $I_{ion} = 8.16 \cdot 10^{13}\text{W/cm}^2$ [116] liegen. Der erste Puls populierte den ersten Zwischenzustand $\nu = 83$ mit mehr als 91%, während der zweite Puls über den Zwischenzustand $\nu = 91$, welcher intermediär zu maximal 31% bevölkert wird, den Kontinuumszustand erzeugt. Am Ende der Pulssequenz beträgt die Gesamtpopulation der Kontinuumszustände $P_c^{end} = 0.942$. Der Energieerwartungswert des Moleküls am Ende des zweiten Pulses beträgt $\langle E \rangle = 3.01\text{eV}$ und liegt damit deutlich über der Dissoziationsenergie der NO-Bindung, $E_{NO}^{diss} = 2.08\text{eV}$. Abbildung 8.12 zeigt die Wellenfunktion am Ende der Pulssequenz. Man erkennt ein in der NO-Koordinate relativ stark lokalisiertes Wellenpaket mit einem Maximum bei ungefähr $r_{NO} \approx 1.8 \text{ \AA}$, was einer Verlängerung der NO-Bindung um fast 30% relativ zur Gleichgewichtsbindungslänge von 1.4 \AA entspricht. Führt man die gleiche Propagation mit einer Phasenverschiebung des zweiten Pulses von $\phi_2 = \pi$ bei ansonsten gleichen Parametern $E_{1,2}$ und $\omega_{1,2}$ durch, so findet man keinerlei Änderung der Population und des Energieerwartungswertes des Wellenpaketes am Ende der Pulssequenz; jedoch ist das Wellenpaket nun bei $r_{NO} \approx 1.2 \text{ \AA}$ lokalisiert, was einer Verkürzung der Bindungslänge von fast 15% entspricht (siehe Abbildung 8.13).

Parameter	Wert
E_1^{opt}	0.0339 a.u. \equiv 174.33 MV/cm
I_1	$4.03 \cdot 10^{13} W/cm^2$
E_2^{opt}	0.0267 a.u. \equiv 137.30 MV/cm
I_2	$2.5 \cdot 10^{13} W/cm^2$

Tabelle 8.2: Parameter der Laserpulse

Abbildung 8.10: Population des Anfangszustandes ($\nu = 1$), der Zwischenzustände $\nu = 83$, $\nu = 91$ sowie die Gesamtpopulationen P_d und P_c der diskreten bzw. Kontinuumszustände.

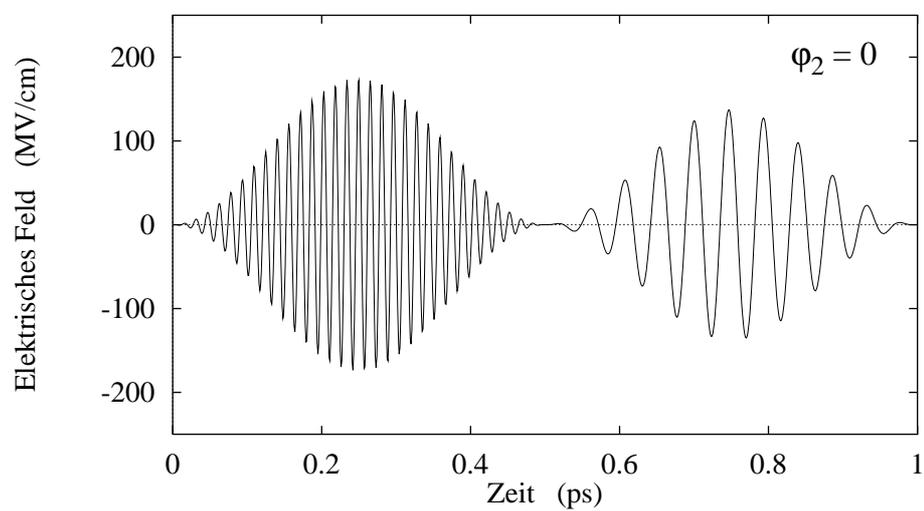


Abbildung 8.11: Die optimierte Pulssequenz zur selektiven Präparation der Kontinuumzustände mit einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = 0$.

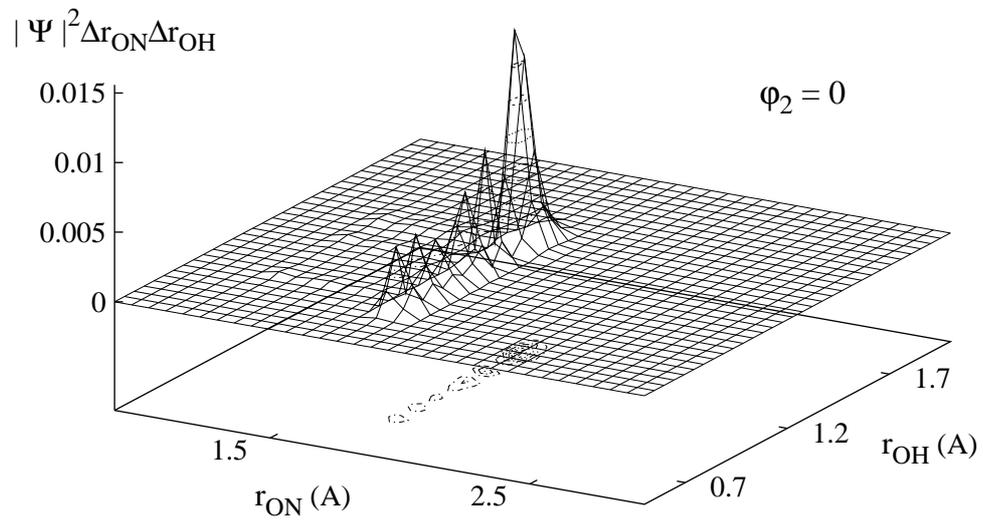


Abbildung 8.12: Wellenfunktion am Ende der Pulssequenz ($t=1.0$ ps) bei einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = 0$. Das Maximum der Wellenfunktionen ist bei ≈ 1.8 Å, was einer Verlängerung der NO-Bindung von fast 30% entspricht.

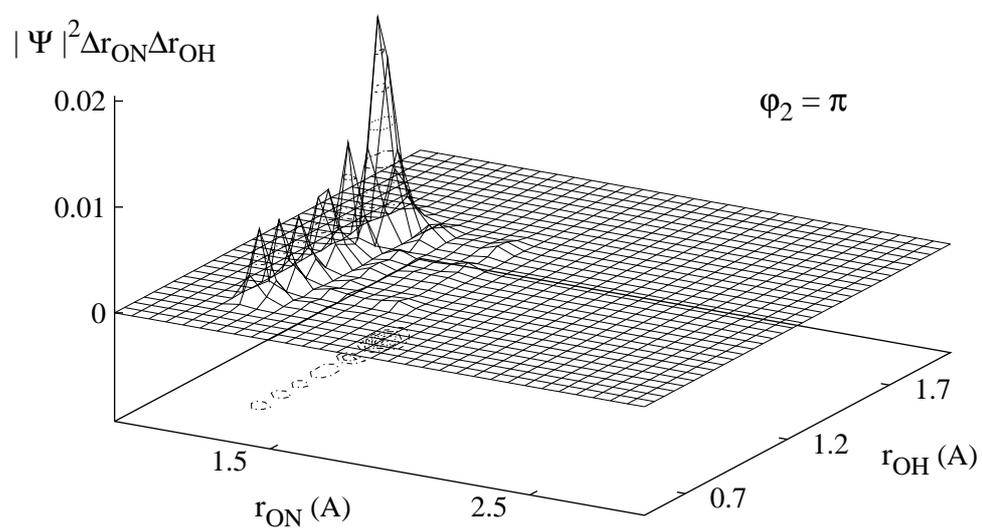


Abbildung 8.13: Wellenfunktion am Ende der Pulssequenz ($t=1.0$ ps) bei einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = \pi$. Das Maximum der Wellenfunktionen ist bei ≈ 1.2 Å, was einer Verkürzung der NO-Bindung von etwa 15% entspricht.

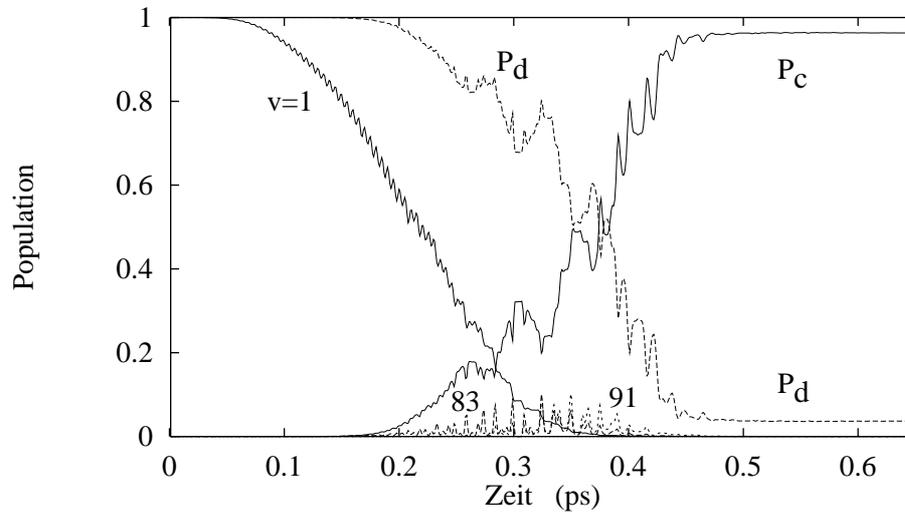


Abbildung 8.14: Population des Anfangszustandes ($\nu = 1$), der Zwischenzustände $\nu = 83$, $\nu = 91$ sowie die Gesamtpopulation P_d und P_c der diskreten bzw. Kontinuumszustände während der Propagation mit einer Sequenz von überlappenden Pulsen.

Um die Sensitivität der Zielzustände auf die Pulssequenz zu testen, wurde schließlich noch versucht, den oben beschriebenen Effekt der Kontrolle der NO-Bindungslänge mit zwei sich überlappenden Pulsen zu erzeugen. Dazu wurde eine Pulssequenz gewählt, bei der der zweite Puls schon nach 150 fs einsetzt, d.h., die gesamte Pulsdauer beträgt 650 fs. Abbildung 8.14 zeigt die Populationsdynamik, welche durch diese Pulsfolge hervorgerufen wird. Die Orientierung der Pulse zum Molekül sowie die Amplituden sind die gleichen wie im Falle nichtüberlappender Pulse; lediglich die Trägerfrequenzen wurden leicht nachoptimiert, um eine maximale Ausbeute der Kontinuumszustände für eine relative Phase von $\phi_2 = 0$ zu bekommen. Die Endpopulation der Kontinuumszustände beträgt $P_c = 0.963$, und der Erwartungswert der Energie beträgt $\langle E \rangle = 3.15 eV$. Am Ende des zweiten Pulses findet man eine Kontraktion der NO-Bindungslänge von fast 15% (Abbildung 8.17). Ähnlich wie im Fall der nichtüberlappenden Pulse bewirkt eine Änderung der Phase ϕ_2 von $\phi_2 = 0$ auf $\phi_2 = \pi$ eine Verlängerung der NO-Bindungslänge von fast 30%. (Abbildung 8.16). Hierbei ändert sich weder die Endpopulation der Kontinuumszustände noch der Erwartungswert der Energie. Abbildung 8.15 zeigt die Pulssequenz.

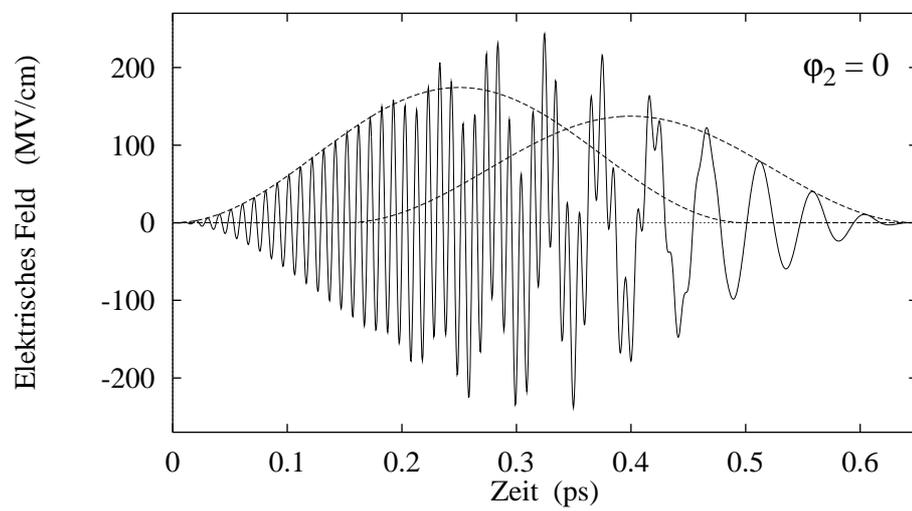


Abbildung 8.15: Sequenz der überlappenden Laserpulse mit einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = 0$.

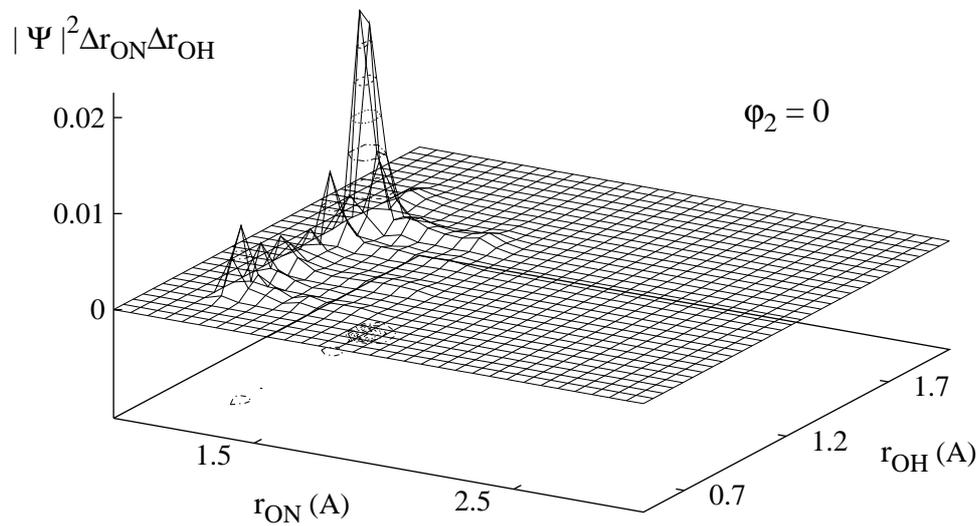


Abbildung 8.16: Wellenfunktion am Ende der Pulssequenz ($t=1.0$ ps) bei einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = 0$ bei einer Sequenz von überlappenden Pulsen. Das Maximum der Wellenfunktionen liegt bei ≈ 1.2 Å, was einer Verkürzung der NO-Bindung von etwa 15% entspricht.

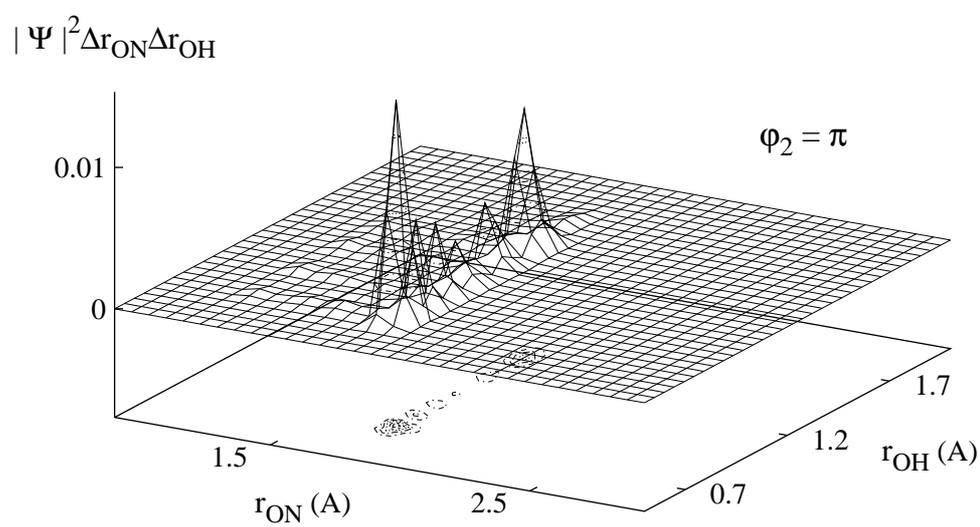


Abbildung 8.17: Wellenfunktion am Ende der Pulssequenz ($t=1.0$ ps) bei einer relativen Phasenverschiebung von $\phi = \pi$. Das Maximum der Wellenfunktionen ist bei ≈ 1.8 Å, was einer Verlängerung der NO-Bindung um etwa 30% entspricht.

8.3.2 Pump-probe-Spektroskopie quasikohärenter Schwingungen

Beobachtet man die auf oben beschriebene Weise erzeugten Kontinuumszustände, so findet man, daß diese eine quasikohärente Schwingung zeigen, d.h., das Maximum der Wahrscheinlichkeitsamplitude schwingt quasiperiodisch im Potentialtopf der NO-Bindung hin und her [117]. Der Begriff „quasikohärent“ wurde in Anlehnung an die erstmals von Schrödinger [25] beschriebenen kohärenten Zustände des harmonischen Oszillators gewählt. Diese quasikohärente Schwingung dauert selbst nach dem Abklingen der Laserpulssequenz noch an, ohne daß sich ein merkliches Zerfließen des Wellenpakets bemerkbar macht. Die Rechnungen zeigen, daß diese Zustände für mehr als 100ps bestehen bleiben.

Diese quasi-kohärenten Schwingungen stellen einen neuen Typ von molekularen Schwingungen im elektronischen Grundzustand dar, welche klar von ähnlichen Phänomenen in elektronisch angeregten Zuständen zu unterscheiden sind. Diese seit den frühen Tagen der Femtosekundenspektroskopie bekannten quasi-kohärenten Schwingungen im angeregten Zustand [118], bei denen das Wellenpaket in einem Potentialtopf „gefangen“ ist und nur mittels Tunneln durch die Potentialbarriere oder durch einen elektronischen Übergang in einen tieferliegenden Zustand zerfallen kann, sind hinreichend in der Literatur beschrieben. Weiterhin sind die hier beschriebenen quasi-kohärenten Schwingungen von den schon lange bekannten Resonanzzuständen zu unterscheiden [119, 120, 121, 122]. Diese Resonanzen zeichnen sich dadurch aus, daß sich das Molekül in einem Zustand befindet, bei dem die Energie E_r größer als die Dissoziationsenergie E_{diss} ist, und daß dieser Zustand eine endliche Lebensdauer τ_r besitzt. Im Idealfall isolierter, d.h. nicht-überlappender Resonanzen führt dies zu Peaks im Absorptionsspektrum mit einer Energie E_r und einer Breite Γ_r , für welche gilt:

$$\tau_r \cdot \Gamma_r \approx \hbar. \quad (8.18)$$

Diese Resonanzen lassen sich näherungsweise durch ein Wellenpaket Ψ_r beschreiben, welches eine exponentiell abklingende Autokorrelationsfunktion zeigt

$$\langle \Psi_r(0) | \Psi_r(t) \rangle = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (8.19)$$

wobei

$$E = E_r - i\Gamma_r/2 \quad (8.20)$$

einem Lorentzpeak bei der Energie E_r mit einer Breite Γ_r entspricht. Im Gegensatz dazu verhält sich die Autokorrelationsfunktion der hier vorgestellten quasikohärenten Schwingungen nicht-exponentiell. Außerdem zeigen diese quasi-kohärenten Schwingungen Dissoziation, wenn auch auf einer sehr großen Zeitskala ($\gg 10$ ps).

Abbildung 8.18 zeigt den Betrag der Autokorrelationsfunktion dieser Schwingungen. Man sieht deutlich die quasiperiodischen Oszillationen der quasi-kohärenten Schwingungen, welche die Rekurrenz von $\Psi_r(t)$ am äußeren Umkehrpunkt hervorruft. Abbildung 8.20 zeigt nochmals schematisch diesen Vorgang in einem eindimensionalen Schnitt entlang der NO-Koordinate. Gleichzeitig zeigt dieses Bild auch einen Vorschlag, wie diese Rekurrenzen mit Hilfe der „pump-probe“-Spektroskopie beobachtet werden könnten. Ein UV-Probe-Puls mit einer Pulslänge von 10 fs wird bezüglich der Frequenz und Intensität so eingestellt, daß er jedesmal, wenn das Wellenpaket $\Psi_r(t)$ am äußeren Umkehrpunkt ankommt, eine Franck-Condon-artige elektronische Anregung der Wellenfunktion in den S_1 -Zustand initiiert. Abbildung 8.19 zeigt das berechnete Pump-probe-Spektrum. Man sieht die offensichtliche Ähnlichkeit mit der Autokorrelationsfunktion, welche direkt die quasi-kohärente Schwingung widerspiegelt. Zusätzlich sieht man hier für negative Verzögerungszeiten ($\tau < 0$) die Entstehung dieser quasi-kohärenten Schwingung, wenn der zweite IR-Puls, welcher aus dem hochangeregten, aber noch gebundenen Zustand die Schwingung erzeugt, noch aktiv ist.

Da das so entstehende Wellenpaket $\Psi_1(t)$ fast genau auf der Potentialbarriere des ersten angeregten Singulettzustandes landet, wird es sich sofort unter dem Einfluß des Potentials bewegen und in zwei Fragmente aufspalten, welche entweder direkt oder indirekt, nämlich nach einigen Schwingungen im Potentialtopf, mittels Tunneln durch die Potentialbarriere, dissoziieren werden. Schließlich wird das gesamte Wellenpaket dissoziieren, so daß sowohl die Intensität des Überganges $S_0 \leftarrow S_1$ als auch die Ausbeute an Folgeprodukten (wie z.B. OH + NO₂) als ein experimentelles Maß für die Norm von $\Psi_1(t)$ dienen kann und damit eine Möglichkeit zur Messung der quasi-kohärenten Schwingungen darstellt.

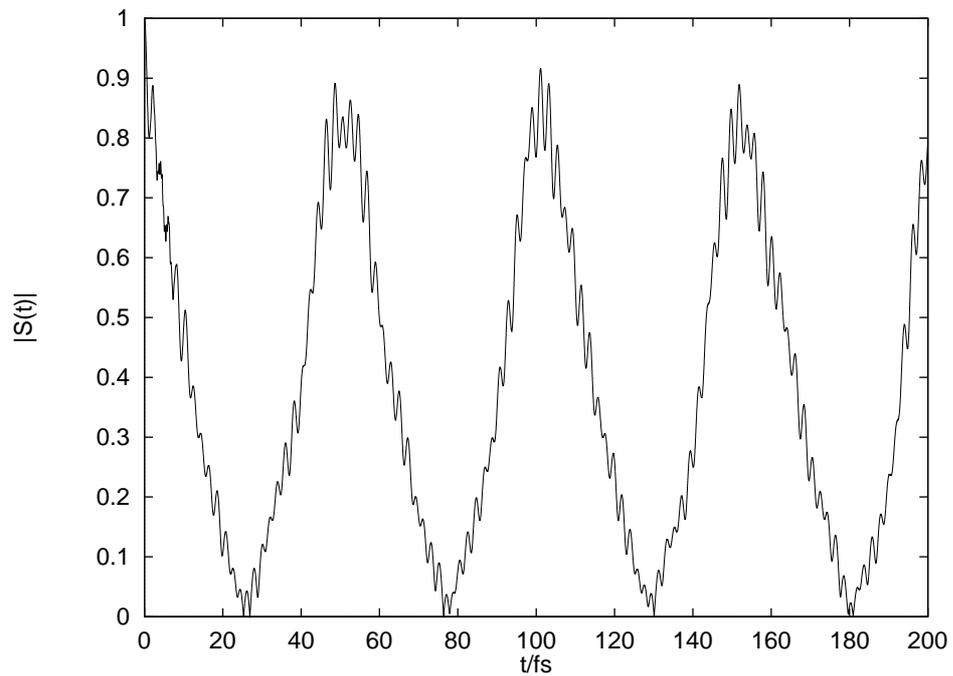


Abbildung 8.18: Absolutbetrag $|S(t)|$ der Autokorrelationsfunktion des Wellenpaketes $\Psi_r(t)$, welches die quasi-kohärente Schwingung zeigt. Gezeigt ist hier $|S(t)|$ des Wellenpaketes von Abbildung 8.12 vom Ende der IR-Pulssequenz für die darauffolgenden 200 fs.

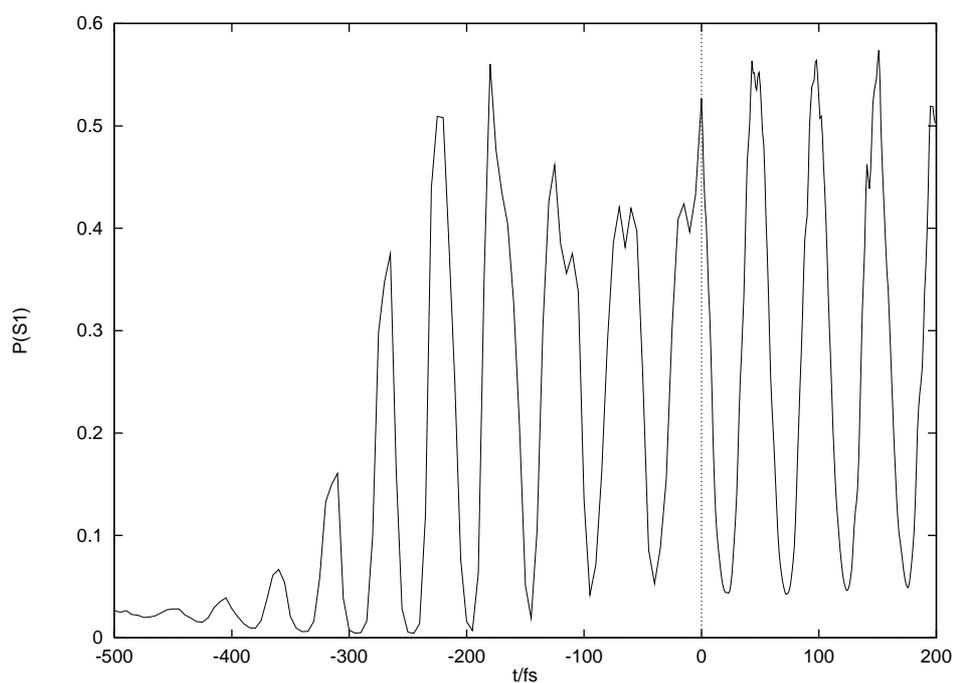


Abbildung 8.19: Pump-Probe-Spektrum der quasi-kohärenten Schwingung von $\Psi_r(t)$. Aufgetragen ist die Norm der Wellenfunktion $\Psi_1(t)$ auf der ersten angeregten Potentialfläche S_1 gegenüber der Zeitverzögerung des UV-Probe-Pulses relativ zum Ende des zweiten IR-Pump-Pulses. Das Signal für negative Verzögerungszeiten zeigt die Entstehung der quasi-kohärenten Schwingung.

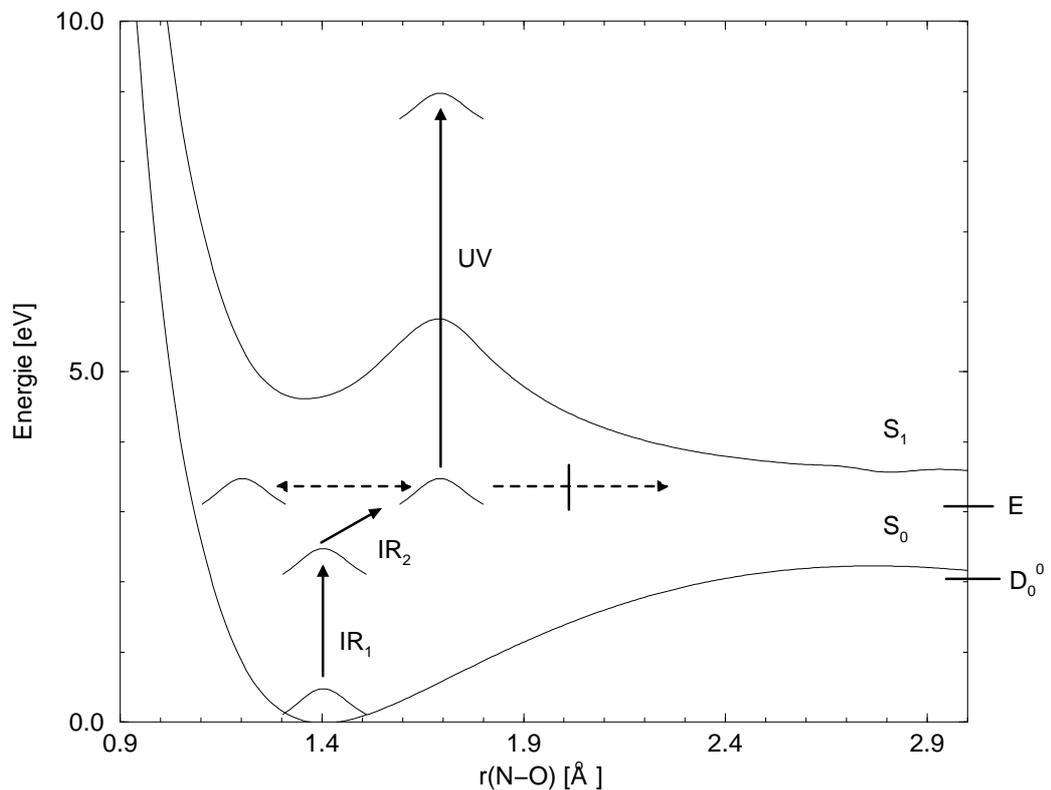


Abbildung 8.20: Schematische Darstellung der Pump-probe-Spektroskopie der quasi-kohärenten Schwingung im elektronischen Grundzustand mit einer Energie E , welche über der Dissoziationsenergie D_0^0 liegt. Die Schwingung wird durch zwei aufeinanderfolgende Infrarotlaserpulse IR_1 und IR_2 erzeugt („pump“) und durch den UV-Puls abgetastet („probe“). Die Abbildung zeigt einen eindimensionalen Schnitt durch die mit *ab-initio* Methoden berechneten Flächen entlang der NO-Koordinate, zusammen mit schematischen Schnappschüssen der quasi-kohärenten Schwingung des Wellenpakets zwischen dem inneren und äußeren Umkehrpunkt (gestrichelte Pfeile), ohne daß es auf einer Pikosekundenzeitskala zu einer Dissoziation kommt (durchgestrichener gestrichelter Pfeil). Der durchgezogene Pfeil symbolisiert die UV-Anregung des Wellenpakets durch den Probe-Laser in den ersten angeregten Zustand.

Beobachtet man die so entstandene quasi-kohärente Schwingung genauer, so stellt man fest, daß die Schwingungsperiode, mit welcher sich das Wellenpaket im Potentialtopf der NO-Bindung hin und her bewegt, mit ungefähr 40 fs fast genau der Schwingungsperiode der NO-Schwingung entspricht, wenn man diese klassisch behandeln würde. Abbildung 8.21 zeigt nochmals diese quasi-kohärente Schwingung auf der zweidimensionalen Fläche, wobei man hier deutlich die Schwingungsperiode von 40 fs sehen kann. In dieser Abbildung kann man auch das Verhalten der Wellenfunktion an den Umkehrpunkten erkennen. Besonders am inneren Umkehrpunkt, d.h. bei kleinem NO-Abstand sieht man deutlich, wie sich mehrere Schwingungsknoten in dieser Koordinate ausbilden, was andeutet, daß hier die Wellenfunktion deutlich von der Gaußform abweicht. Beim „Zurückschwingen“ dieser Funktion zu grösseren NO-Abständen bildet sich allerdings, wie deutlich zu erkennen ist, die ursprüngliche Form der Gaußkurve wieder aus, und die Knoten in dieser Koordinate verschwinden wieder. Dieses Verhalten kann man auf einer relativ langen Zeitskala ($\gg 10$ ps) beobachten, wobei im Laufe der Zeit immer mehr Schwingungsknoten in dieser Koordinate bestehen bleiben, was die langsame Umverteilung der Energie aus der OH-Koordinate in die reaktive NO-Bindung anzeigt.

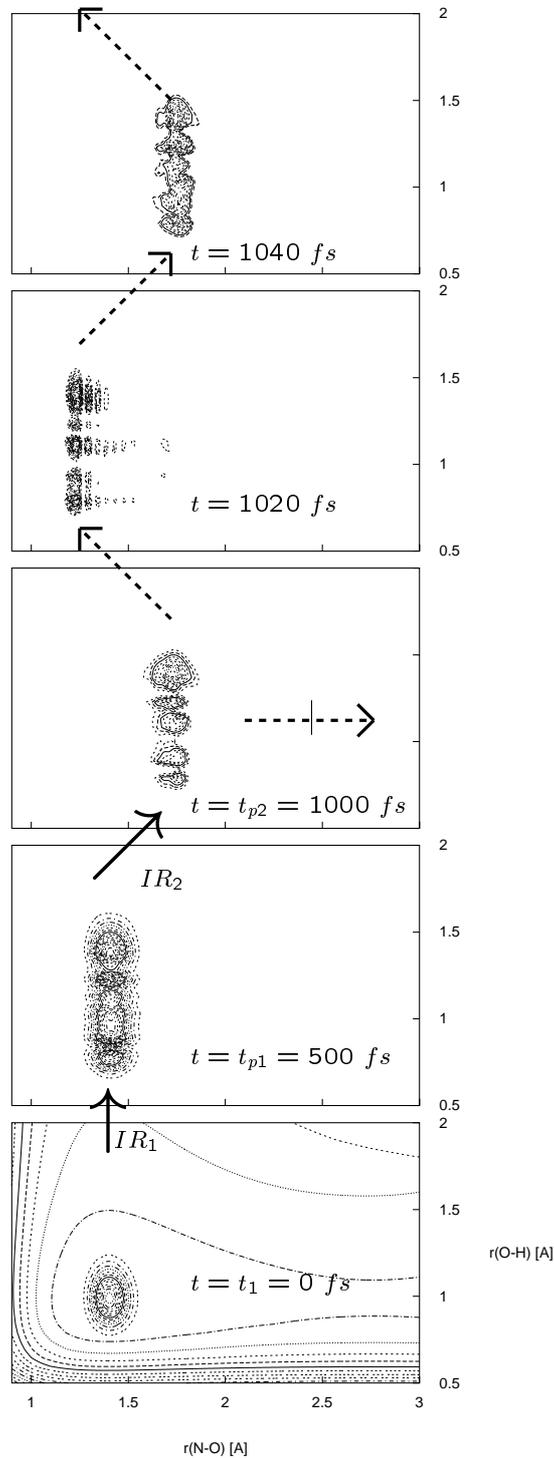


Abbildung 8.21: Quasi-kohärente Schwingung (gestrichelter Pfeil) des zweidimensionalen Modells auf der elektronischen Grundzustandsfläche und die Präparation mittels zweier IR-Pulse (durchgezogene Pfeile). Diese Bilder korrespondieren zu denen in Abbildung 8.20, nur daß hier die Konturlinien auf der zweidimensionalen Potentialfläche dargestellt ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen folgt aus der Tatsache, daß der größte Teil der Energie des Wellenpakets in der nicht-dissoziativen OH-Koordinate lokalisiert ist. Um entlang der NO-Bindung zu dissoziieren, muß eine Energieumverteilung aus der OH- in die NO-Bindung stattfinden. Nun ist die Kopplung zwischen diesen beiden Freiheitsgraden offenbar so schwach, daß diese Umverteilung nur auf einer Zeitskala von mehr als 100 ps erfolgt. Vergleichbare Effekte wurden schon von Bisseling et al. Mitte der achtziger Jahre bei Resonanzzuständen von langlebigen Resonanzen bei lokalen und hypersphärischen Moden im Fall eines ABA-Systems untersucht [121, 122]. Dabei fand man Resonanzzustände, d.h. Zustände mit einer Energie oberhalb der Dissoziationsenergie des verwendeten Modellpotentials, welche eine lange Lebensdauer zeigen, nämlich im Bereich von 5-6 ps. Auch dort liegt diese lange Lebensdauer an der Aufteilung der Gesamtschwingungsenergie auf zwei relativ schwach gekoppelte Bindungen.

Prinzipiell erfolgt die Kopplung zwischen den beiden OH- und NO-Freiheitsgraden sowohl über die kinetische als auch über die potentielle Energie. Bezüglich der kinetischen Energie wird die Kopplung im Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m_{OH}} \frac{\partial^2}{\partial r_{OH}^2} - \frac{\hbar^2}{2m_{ON'}} \frac{\partial^2}{\partial r_{ON}^2} - \cos(\alpha) \frac{\hbar^2}{M_O} \frac{\partial^2}{\partial r_{OH} \partial r_{ON}} + V(r_{OH}, r_{ON}). \quad (8.21)$$

durch den Term vermittelt, welcher die gemischte Ableitung

$$\hat{\mathbf{H}}_{Kopplung} = -\cos(\alpha) \frac{\hbar^2}{M_O} \frac{\partial^2}{\partial r_{OH} \partial r_{ON}} \quad (8.22)$$

enthält. Die Kopplung über das Potential steckt implizit in den Daten der Potentialfläche, welche in den Simulationen eingesetzt wurde. Die Stärke der Kopplung in der kinetischen Energie wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt (Gl. 8.22): Zum einen durch die Masse des Zentralatoms, in diesem Fall der Sauerstoff, welche im Nenner in Gl. 8.22 auftritt. D.h., je größer die Masse dieses Teilchen, desto geringer ist die Kopplung. In der Tat ist M_O größer als die reduzierten Massen μ_{OH} bzw. $\mu_{ON'}$ der beiden OH- bzw. NO-Bindungen. Die Massen sind in Tabelle 8.3 wiedergegeben. Der zweite Faktor, welcher die Stärke der kinetischen Kopplung bestimmt, ist der Kosinus des Bindungswinkels $\cos(\alpha)$, welcher als Vorfaktor auftritt. Im Rahmen des hier verwendeten zweidimensionalen Modells wurde α beim experimentellen Wert von 103.3° festgehalten. Das ergibt für den gesamten Vorfaktor von $\cos(103.3^\circ) = -0.23$, was den gesamten Term, welcher die kinetische Kopplung beschreibt, zusätzlich klein macht. Betrachtet man die Eigenfunktionen, welche im Kapitel 6 wiedergegeben sind, so sieht man an ihrer regulären Form, daß auch die Kopplung bezüglich der potentiellen Energie klein ist. Als Bestätigung kann

	Masse [u]
M_O	15.99
μ_{OH}	0.948
$\mu_{ON'}$	11.87

Tabelle 8.3: (Reduzierte) Massen, welche im Hamiltonoperator auftreten.

man Tabelle 6.1 entnehmen, daß sich die Schwingungseigenfunktionen gut durch die Zero-order States beschreiben lassen, bei welchen es per definitionem keine Kopplung gibt.

Da das im Rahmen dieser Arbeit verwendete zweidimensionale Modell die Kopplung an den Rest des Moleküls vollkommen vernachlässigt, stellt sich natürlich die Frage, ob diese hier beschriebenen quasi-kohärenten Schwingungen bei Berücksichtigung weiterer Freiheitsgrade immer noch bestehen bleiben. Denkbar wäre vor allem, daß entweder die HON-Biegeschwingung (ν_4) oder die OH-Torsionsschwingung (ν_9) direkt an die beiden hier betrachteten Freiheitsgrade koppeln und daß dadurch das hier beschriebene Phänomen der quasi-kohärenten Schwingungen beeinträchtigt wird. Der Einfluß der Biegeschwingung ν_4 wird sich allerdings lediglich durch die damit verbundene Änderung des Bindungswinkels auf den Vorfaktor $\cos(\alpha)$ in Gl. 8.22 auswirken, und zwar wird dieser periodisch erhöht bzw. erniedrigt werden. Die Amplitude der Schwingung und damit die Änderung des Bindungswinkels dürfte allerdings nicht so stark sein, daß sich der Kosinusterm deutlich erhöht. Die Ankopplung der OH-Torsionsschwingung sollte auch keinen gravierenden Einfluß auf die hier vorgestellten quasi-kohärenten Schwingungen haben, zum einen, da die Kopplung selbst sehr schwach sein dürfte, zum anderen, weil diese Torsionsmode mit einer Wellenzahl von 458cm^{-1} eine, klassisch betrachtet, Schwingungsdauer von 81.5 fs hat und damit doppelt so langsam ist wie die quasi-kohärenten Schwingungen entlang der NO-Koordinate mit einer Schwingungsdauer von 40 fs, ein Wert, welcher im Prinzip aufgrund der Übereinstimmung mit der experimentellen Schwingungsfrequenz der NO-Bindung nicht signifikant von der Dimensionalität abhängen sollte. Zu guter Letzt ist diese Schwingungsperiode von 40 fs um zwei Größenordnungen kleiner als die von Crim et. al. gemessene inverse Ratenkonstante für das IVR innerhalb des HNO_3 -Moleküls: $k_{IVR}^{-1} \approx 12\text{ ps}$ [72]. Deshalb sollte dieser Effekt auch im Fall der Kopplung aller 9 Freiheitsgrade - wenn auch geschwächt - bestehen bleiben, und somit auch im realen Molekül beobachtbar sein - eine Herausforderung für das Experiment.