

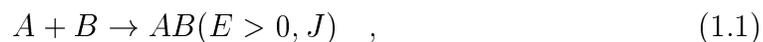
Kapitel 1

Einleitung

Zu den elementarsten Schritten jeder chemischen Reaktion zählt das Brechen vorhandener Bindungen und das Bilden neuer Bindungen. Die Erforschung dieser Elementarreaktionen wurde wesentlich angestoßen durch jüngste experimentelle Fortschritte. Heute ist es möglich, diese atomaren und molekularen Prozesse auf der wirklich relevanten Zeitskala im Bereich von Femtosekunden **zeitaufgelöst** experimentell zu untersuchen. In diesem Zusammenhang sind hier alle Arten von “Pump-Probe”-Experimenten zu nennen, bei denen ein chemisches System durch einen ersten Laserpuls (“Pump”) in einen Nicht-Gleichgewichtszustand angeregt wird, dessen Dynamik dann mit einem zweiten Laserpuls (“Probe”) abgefragt werden kann. Diese experimentelle Methode ermöglicht nicht nur ganz neue Einsichten in die bisher verborgene Dynamik des Übergangszustandes, sondern es zeichnet sich auch die Möglichkeit einer aktiven Manipulation der Dynamik dieser Prozesse ab [2, 3, 4, 5]. Den experimentellen Erfolgen stehen vergleichbare Entwicklungen der theoretischen Physik und theoretischen Chemie gegenüber. Nach jahrzehntelanger Dominanz zeitunabhängiger Fragestellungen und Methoden führten Ende der siebziger Jahre grundlegende Arbeiten und die Entwicklung neuer (überwiegend numerischer) Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung bzw. der Liouville–von-Neumann–Gleichung zu einer Renaissance der zeitabhängigen Formulierung der Quantenmechanik in Spektroskopie und Reaktionsdynamik [6, 7, 8, 9]. Eine ausführliche Zusammenfassung findet sich auch in [10].

Allerdings gibt es bislang ein starkes Ungleichgewicht in der Erforschung der beiden Elementarreaktionen der Bindungsknüpfung (bimolekular) und der Bindungsbrechung (unimolekular). Während ausgewählte unimolekulare Reaktionen, wie z.B. die Photodissoziation [3, 11, 12, 13, 14, 15] oder die Isomerisierung [16, 17, 18, 19], auch mit zeitabhängigen Methoden bereits eingehend untersucht wurden, sind im Gegensatz hierzu bimolekulare Reaktionen weitaus weniger genau verstanden. Die Ursachen hierfür sind hauptsächlich Schwierigkeiten bei der Behandlung des ungebundenen Ausgangszustands bimolekularer Reaktionen. Zum einen ist hier eine selektive Zustandspräparation schwieriger zu erreichen, zum anderen ist das zeitliche Zusammentreffen von Streuereignis und erstem Laserpuls schwierig zu realisieren. Eine Ausnahme stellen die pseudobimolekularen Experimente dar, bei denen die Reaktanden bereits vor der Reaktion in einem Van-der-Waals-Aggregat verbunden sind. Solche Experimente werden in [20, 21, 22, 23] beschrieben. In diesem Zusammenhang sind auch die Arbeiten von Polanyi et al. zu erwähnen [24]. Dort wurden die Übergangszustände ABC^\ddagger der Austauschreaktionen $A + BC \rightarrow AB + C$ spektroskopisch untersucht, z.B. für die Systeme $H + H_2$ oder $NaI + h\nu$. Durch eine durch den Stoß mit A induzierte Verbreiterung des Spektrums von AB ("collisional broadening") wurde zwar die Existenz eines Übergangszustandes beobachtet, dieser wurde allerdings nicht zeitaufgelöst verfolgt oder gar als ein gebundenes System ABC stabilisiert.

Zur Realisierung einer zunächst möglichst einfachen, aber echt bimolekularen Reaktion ist es naheliegend, sich folgender Reaktion zu bedienen. Beim Stoß zweier Atome oder Radikale A und B mit der Energie E und dem Drehimpuls J bilden sich beim Vorliegen anziehender Kräfte hochangeregte metastabile Komplexe

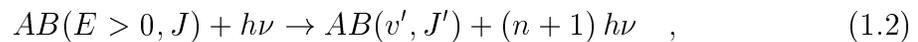


die je nach Art des Komplexes nach mehr oder weniger kurzer Zeit wieder zerfallen. Damit sich stabile Reaktionsprodukte AB bilden können, muß dem atomaren Vibrationsfreiheitsgrad zwischen A und B einen Teil seiner überschüssigen Energie E entzogen werden. Erst wenn dadurch die Vibrationsenergie unter die Dissoziationsschwelle gebracht wird, bevor der Komplex wieder zerfällt, ist die Bildung stabiler Produktmoleküle möglich. Dabei kann sich das Produktmolekül AB sowohl im elektronischen Grundzustand als auch in einem elektronisch angeregten Zustand befinden. Im Prinzip kommen hierfür verschiedene Mechanismen in Frage.

Laserpuls–induzierte Stabilisierung

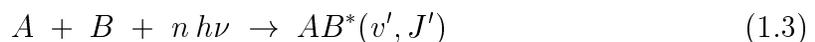
Ein Mechanismus ist die Laserpuls–induzierte Stabilisierung der Stoßkomplexe (Photoassoziation). Hierbei setzt man die Stoßpaare A und B dem elektromagnetischen Feld eines Laserpulses aus, so daß der Stoßkomplex entweder durch Absorption von Photonen Energie aufnimmt oder durch stimulierte Emission Energie verliert.

Stabilisierung durch induzierte Emission Erzeugung stabiler Produkte im elektronischen Grundzustand beinhaltet die Stabilisierung von Stoßkomplexen AB durch stimulierte Emission von n Photonen



wobei die Photonenenergie $n h\nu$ mindestens so groß sein muß, daß die induzierte Emission den Komplex unter die Dissoziationsschwelle bringt $n h\nu > E$. Dieser Ansatz wurde zwar in Experimenten an Ionen–Molekül–Reaktionen realisiert [25, 26, 27], aber bisher noch nicht an neutralen Stoßpaaren. Er hat auch den Vorteil, daß man durch Variation des Laserpulses den Prozeß der Assoziation gegenüber konkurrierenden Prozessen wie der Redissoziation optimieren kann. Ein weiterer Gesichtspunkt bei der radiativen Stabilisierung von Stoßkomplexen durch stimulierte Emission ist die gezielte Induzierung von Übergängen in Zuständen mit genau definierten Quantenzahlen v, J des molekularen Produkts. Hierfür stehen die Techniken zur Optimierung von Laserpulsen zur Verfügung, die bereits für verwandte Prozesse wie z. B. Schwingungsanregung [28], Photodissoziation bzw. “above threshold dissociation” [15] oder Isomerisierung [16, 17, 18, 19] zur zustands–selektiven Manipulation von Molekülen entwickelt wurden.

Stabilisierung durch Absorption Wenn Stoßpaare vorliegen, die im elektronischen Grundzustand nur schwach gebunden sind (z.B. Excimere), in einem elektronisch angeregten Zustand aber stark gebunden sind, stellt die Anregung in den letzteren einen anderen Zugang zur strahlungsinduzierten Stabilisierung dar.



Homonukleare Excimere werden gebildet aus Atomen, die in ihrem Grundzustand eine 1S_0 -Konfiguration haben. Solche Atome haben eine abgeschlossene Elektronenschale und sind im chemischen Sinn äußerst inaktiv. 1S_0 -Atome sind die Edelgase der Hauptgruppe VIII und die Atome der Haupt- und Nebengruppe II. Regt man z.B. ein Edelgasatom an (Ne: $2s^2, 2p^6 \rightarrow 2s^2, 2p^5, 3s$), so wird die abgeschlossene 1S_0 -Schale aufgebrochen. Das angeregte Edelgasatom verhält sich in einer groben Näherung wie ein Alkaliatom mit einem einzelnen Elektron in der äußeren Schale (Na: $2s^2, 2p^6, 3s$), was zu relativ großer Reaktionsfähigkeit führt. Ein Beispiel aus der Nebengruppe II ist (Hg: $[\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2 \rightarrow [\text{Xe}] 4f^{14}, 5d^{10}, 6s^1, 6p^1$). Dieser Prozeß der Excimerbildung wurde mit zeitunabhängigen Methoden für Edelgas-Halogenid-Verbindungen [29, 30, 31] sowie für einige schwerere Metalle [32] seit langem untersucht. Besonders erwähnenswert ist auch ein Reihe aktueller Studien zur Laser-unterstützten Kollision ultrakalter Alkalimetall-Atome in Ionenfallen, bei denen ein Übergang vom $s + s$ in den stärker gebundenen $s + p$ Zustand mit cw-Lasern induziert wird [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. Eine Zusammenfassung findet sich in [43]. Allerdings sind zu dem Mechanismus der Strahlungsstabilisierung von Stoßkomplexen bisher erst wenige Arbeiten erschienen, bei denen die Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand mit gepulsten Lasern induziert wird. Auf theoretischer Seite war dies die Arbeit von Machholm et al., in der ein zeitabhängiger Zugang zur Photoassoziation von Natrium mit gepulsten Lichtquellen vorgeschlagen wurde und neue Effekte vorhergesagt wurden [44]. Nur wenig später erschienen dann experimentelle Arbeiten der Gruppe um M. Dantus, in denen Experimente zur Femtosekunden-Photoassoziation von Quecksilber vorgestellt wurden, die somit als die ersten echt bimolekularen Pump-Probe-Experimente in Betracht kommen [1, 45, 46]. In Anlehnung an dieses Experiment sind theoretische Arbeiten über die Quantendynamik der Photoassoziation von Quecksilber erschienen [47, 48, 49].

Neben diesen Mechanismen der Stabilisierung von Stoßkomplexen ist prinzipiell auch die spontane Emission eines Photons während des Stoßes denkbar [50, 51]. Da jedoch die charakteristischen Zeitskalen der spontanen Emission hochangeregter Stoßkomplexe in der Regel sehr groß sind, spielen sie eher eine untergeordnete Rolle.

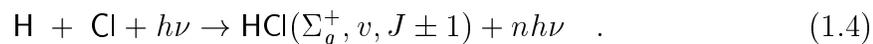
Ein anderer möglicher Mechanismus zur Bindungsknüpfung ist die Stoß-induzierte Stabilisierung. Dieser Mechanismus zur Stabilisierung von Komplexen wird über Stöße mit Teilchen der Umgebung vermittelt [52, 53]. Ferner gibt es noch die Assoziation durch

Ionisation, wobei der Stoßkomplex seine überschüssige Energie durch die Emission eines Elektrons verliert.

Gegenstand der Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Stabilisierung von Stoßkomplexen durch induzierte Emission mit Hilfe gepulster IR-Laser. Dabei untersuchen wir inelastische Streuprozesse im elektronischen Grundzustand, die entweder durch stimulierte Emission zur Photoassoziation, d.h. zur Stabilisierung des Stoßkomplexes führen, oder die durch Absorption zur photoinduzierten Beschleunigung der Stoßpartner führen. Besonderer Wert wurde dabei auf die Rolle der Rotationsfreiheitsgrade und sogenannter quasigebundener Zustände (auch Resonanzzustände) gelegt. Es wird dabei gezeigt, daß diese Resonanzzustände, die bei bestimmten Streuenergien (Resonanzenergien) auftreten, gute Kandidaten sind zur effektiven Präparation von gebundenen Zuständen mit definierten Vibrations- und Rotationsquantenzahlen v, J (Assoziation) einerseits und von Streuzuständen mit definierter Energie und Rotationsquantenzahl (Beschleunigung) andererseits [54]. Der verwendete Laserpuls wird dabei so optimiert, daß ein vorher ausgewählter Zustand möglichst selektiv bevölkert wird. Zu diesem Zweck eignen sich Laserpulse besser als cw-Laser, da bei Pulsen der Populationstransfer meistens effektiver ist. Außerdem haben die uns interessierenden Resonanzzustände eine endliche Lebensdauer, innerhalb der sie mit dem Laser manipuliert werden müssen.

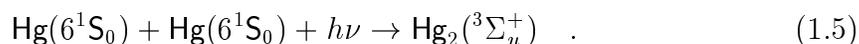
Wir betrachten den Assoziations- bzw. Beschleunigungs-Prozeß am Beispiel der Reaktion



Wir untersuchen außerdem die unterschiedlichen Streubedingungen wie Streuenergie und Drehimpuls, die in einem Molekülstrahlexperiment auftreten. Dabei gilt es zu klären, ob für eine sehr scharfe Verteilung der Streuenergie die Resonanzzustände eine Struktur in der Assoziations- bzw. Beschleunigungs-Wahrscheinlichkeit als Funktion der Streuenergie

gie hinterlassen. Die durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Desweiteren wurde die Möglichkeit der Laserpuls-induzierten Stabilisierung durch Absorption behandelt. Angeregt durch das Pump- und Probe-Experiment der Gruppe um M. Dantus [1, 45] wurden Simulationen zur Photoassoziation bzw Exciplex-Bildung von Quecksilber mit Femtosekunden-Laserpulsen durchgeführt. Die untersuchte Pump-Reaktion lautet



Eines der Hauptziele hierbei war es, die Ergebnisse des Experiments auf der Grundlage theoretischer Simulationen korrekt zu deuten und zu erklären. Insbesondere sollte geklärt werden, ob es sich im Experiment wirklich um eine bimolekulare Reaktion gehandelt hat, oder ob Van-der-Waals-Anfangszustände für die gemessenen Spektren verantwortlich waren. Desweiteren zeigten die gemessenen Pump-Probe-Spektren sowohl eine Vibrations- als auch eine Rotationsstruktur, die es theoretisch zu erklären galt. Im Gegensatz zu unseren Untersuchungen zur Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stoßkomplexen durch induzierte Emission ging es bei diesen Berechnungen nicht um die selektive Bevölkering eines festen Zustandes, sondern darum, die Wellenpaketdynamik eines nicht-stationären Zustandes zu untersuchen. Dabei zeigt diese Dynamik sowohl klassische als auch rein quantenmechanische Aspekte. In Kapitel 4 werden die hierzu durchgeführten Berechnungen und Ergebnisse vorgestellt.

Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen, Näherungen und Annahmen erklärt, die Gegenstand der in Kapitel 3 und 4 behandelten Rechnungen sind. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse nochmals zusammengefaßt und es wird ein Ausblick gegeben. Daran anschließend findet sich noch ein Anhang über das Dissoziationsgleichgewicht von Hg_2 (vergleiche Gleichung 1.5).