

**DIE DISSOZIATIONS– UND
REKOMBINATIONS–REAKTION
VON JODMOLEKÜLEN
IN MIKROPORÖSEN POROSIL–KRISTALLITEN
AUF DER FEMTOSEKUNDEN–ZEITSKALA**

Dissertation

zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius–Maximilians–Universität Würzburg

vorgelegt von

Günter Flachenecker

aus
Münster

Würzburg 2003

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Materny

2. Gutachter: Prof. Dr. V. Engel
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. A. Materny

2. Prüfer: Prof. Dr. J. Geurts
der mündlichen Prüfung.

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Für Ulrike und Merle

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Modell-Systeme: I ₂ eingelagert in Porosilen	3
1.2	Die Reaktion	6
1.3	Ausblick auf die vorliegende Arbeit	6
2	Experimenteller Aufbau	9
2.1	Das Femtosekunden-Lasersystem	9
2.2	Optischer Aufbau und Aufbereitung der Proben	11
2.3	Detektion, Datenaufnahme und elektronische Steuerung	15
3	Theorie	17
3.1	Pump-Probe-Signal	17
3.1.1	Erzeugung eines Wellenpaketes im angeregten Zustand	18
3.1.2	Pump-Probe-Signal	20
3.2	Klassische Moleküldynamik	23
3.3	Brownsche Moleküldynamik	26
3.4	Simulation der Reaktionsdynamik von Jod	32
3.4.1	Die Schwingungsrelaxations-Dynamik	33

3.4.2	Die Pumpuls-Anregung von Jod und die Abnahme der B -Zustands-Population durch Prädissoziation	33
3.4.3	Die Rekombination	35
3.4.4	Die freien Parameter der Computersimulation	37
4	Ergebnisse	41
4.1	Wellenpaketdynamik in freiem Jod	41
4.1.1	Theoretische Betrachtungen	41
4.1.2	Wellenpaketdynamik im angeregten B -Zustand	44
4.2	Die Dynamik von Jod in DDR	52
4.2.1	Verschiebung der Potentialkurven von Jod in DDR	56
4.2.2	Jod in DDR (Pulver): Pump-Probe-Signale — Experiment und Si- mulation	57
4.2.3	Jod in DDR (Einkristall): Polarisationsabhängigkeit der Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation	67
4.3	Die Dynamik von Jod in TON	74
4.3.1	Verschiebung der Potentialkurven von Jod in TON	74
4.3.2	Jod in TON: Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation	76
4.4	Die Dynamik von Jod in FER	83
4.4.1	Verschiebung der Potentialkurven von I_2 in FER	84
4.4.2	Jod in FER: Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation / $T = 295$ K	86
4.4.3	Jod in FER: Temperaturabhängigkeit der Pump-Probe Signale — Experiment und Simulation	97

4.5	Die Dynamik von Jod in MFI	102
4.6	Gesamtdiskussion	105
4.6.1	Verschiebung der Potentialkurven	105
4.6.2	Schwingungsrelaxation	106
4.6.3	Prädissoziation	108
4.6.4	Rekombination	116
5	Zusammenfassung	119
6	Summary	125
	Anhang	131
A	Temperaturabhängige Messungen	131
A.1	Jod in DDR	131
A.2	Jod in TON	132
A.3	Jod in FER	132
B	Potentiale von Jod in der Gasphase	133
B.1	Morsepotentiale	133
C	Nomenklatur der elektronischen Zustände	137
	Literaturverzeichnis	141
	Danksagung	147
	Lebenslauf	149

Kapitel 1

Einleitung

Kristalline mikroporöse Materialien wie Zeolithe oder Porosile bieten eine große Vielfalt an Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie oder als neue Materialien für optische Anwendungen.¹ In der Chemie werden Zeolithe meist als Katalysatoren, molekulare Siebe oder Ionen-Austauscher verwendet. Sie eignen sich beispielsweise hervorragend als Adsorptionsmittel (z. B. als Trockenmittel für Erdgas, Luft und Lösungsmittel oder zur Adsorption von H₂S aus Abgasen). Hier haben die Zeolithe die Funktion eines Molekularsiebes. Sie werden so synthetisiert, dass ihre Hohlräume und Zugangsöffnungen einen vorher definierten Durchmesser besitzen, durch welche dann nur Moleküle mit passender Struktur und Gestalt eindringen können, um daraufhin in den Hohlräumen durch elektrostatische oder van-der-Waals-Kräfte festgehalten zu werden. Die eingeschränkte Geometrie dieser Materialien eignet sich auch für die selektive Adsorption von bestimmten Teilnehmern einer Reaktion. Zeolithe, aber auch Porosile oder andere mikroporöse Materialien fungieren dann als formselektive Katalysatoren.^a Speziell die Zeolithe eignen sich jedoch auch als aktive Katalysatoren, indem die in die Hohlräume des Zeolithen eingedrungenen Moleküle durch die anwesenden Zeolith-Kationen verändert werden. Typische Reaktionen, bei denen Zeolithe als aktive Katalysatoren eingesetzt werden, sind zum Beispiel das Cracken von Erdöldestillaten zur Treibstoffherstellung oder die Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe.

^aEduktselektivität, Produktselektivität oder Selektivität eines Übergangszustands

Eine interessante Kombination sind Farbstoff-Moleküle, eingelagert in einer zeolith-ähnlichen Umgebung, denn durch die Einkapselung der Farbstoff-Moleküle in einem kristallinen Käfig können sich neue optische Eigenschaften ergeben, die bei Farbstoff-Molekülen in einem gewöhnlichen Lösungsmittel nicht vorhanden sind. In einem gewöhnlichem Lösungsmittel haben die Farbstoff-Moleküle meist eine isotrope Ausrichtung. Durch Einlagerung in einen mikroporösen Einkristall können die Gast-Komponenten zu einer anisotropen Ausrichtung im Raum gezwungen werden. So ein System kann dadurch anisotrope optische Eigenschaften wie Dichroismus²⁻⁵ und / oder Doppelbrechung^{6,7} bekommen. Letztere ist Voraussetzung für nichtlineare Effekte wie z. B. die Frequenzverdopplung (SHG^b), von einfallendem Laserlicht. SHG auf der Basis von Zeolithen mit entsprechenden Insertien sind Materialien, die bereits sehr vielversprechend für die praktische Anwendung sind, jedoch ist die Verfügbarkeit von großen Einkristallen sowie die Schwierigkeit bei der Beladung der Zeolithe noch ein Nachteil.¹

Mikroporöse Kristalle können auch eine Schutzfunktion für die Gast-Komponenten ausüben, wie z. B. eine erhöhte thermische Stabilität⁸ oder zu einer erhöhten Photo-Stabilität der Insertien beitragen.^{9,10}

Moleküle, die beispielsweise durch Lichteinwirkung einen Bindungsbruch erfahren, können in einem kristallinen Käfig wieder zu einer Rekombination der molekularen Fragmente gezwungen werden. Die Rekombination muss jedoch nicht in den Ausgangszustand des Moleküls enden, sondern kann z. B. in verschiedene angeregte elektronische Zustände erfolgen oder zu einer Proton-Tautomerisation führen. Der Mechanismus der Käfig-Rekombination (caging) ist ein interessanter Vorgang, auf den beispielsweise ein optischer Schalter basieren könnte. Die Schaltdauer ist dann gegeben durch die Gesamtdauer des Dissoziations-Rekombinations-Prozesses. Erfolgt die Rekombination nicht wieder zurück in den ursprünglichen Anfangs-Zustand, so könnte diese Reaktion die Basis für die Funktionsweise eines optischen Speichers sein. Das so in seinem Zustand oder in seiner Struktur veränderte Molekül kann dann nicht noch mal zu einem späteren Zeitpunkt ein Lichtquant gleicher Energie absorbieren und scheidet aus der Gesamtheit der die inhomogene Absorptionslinie ergebenden Moleküle aus.^c

^bSecond Harmonic Generation

^coptisches Lochbrennen

Für die Entwicklung solch neuer optischer Materialien oder zur Optimierung der katalytischen Prozesse in einem zeolith-ähnlichem Material ist es vorteilhaft, die elementaren dynamischen Prozesse wie die Diffusions-, Rotations-, Schwingungs-, Dissoziations- und Rekombinations-Dynamik der Gast-Moleküle in ihrer jeweiligen Umgebung (Wirt-System) zu verstehen. Bis auf die Diffusion finden alle Prozesse auf der Femtosekunden- (10^{-15} s) und Pikosekunden-Zeitskala (10^{-12} s) statt. Wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der zeitaufgelösten Molekülspektroskopie ermöglichten es, chemische Prozesse in Echtzeit in den elementarsten Schritten zu verfolgen.¹¹ Die hierfür häufig verwendete Pump-Probe Spektroskopie^{12,13} erzeugt im ersten Schritt (Pumpimpuls) z. B. ein Schwingungs-Wellenpaket^d, welches dann auf den molekularen Potentialflächen propagiert. Die Wellenpaket-Dynamik wird dann durch den zeitlich verzögerten Probe-Prozess abgefragt. Die anschließende Signaldetektion kann mit Hilfe verschiedener Messverfahren erfolgen wie z. B. der transienten Absorption, laser-induzierten Fluoreszenz^{14,15} (LIF), der Mehrphotonen-Ionisation¹⁶ (MPI) oder der kohärenten anti-Stokeschen Raman-Streuung¹⁷ (CARS).

1.1 Die Modell-Systeme: I₂ eingelagert in Porosilen

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Porosile als Wirts-Systeme verwendet, in denen Jod-Moleküle als Gast-Komponenten eingelagert wurden. Porosile sind zeolith-ähnliche, mikroporöse Kristalle, die aus reinen SiO_{2/4} Tetraeder-Strukturen aufgebaut sind. Im Unterschied zu den Zeolithen sind die Kristallgitter der Porosile ladungsneutral. Die Wechselwirkung der Gast-Moleküle mit den umgebenden Kristallgitter der Porosile beschränkt sich daher allein auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Dies macht die Porosile zu einem interessanten Studienobjekt für elementare Reaktionsschritte oder moleküldynamische Prozesse der Gast-Komponenten in Abhängigkeit von der Form und Größe der kristallinen Mikro-Poren. Die Porosile, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Abb. 1.1 dargestellt. Sie bestehen aus Hohlräumen oder Kanalstrukturen, die einen Durchmesser von 4 bis 9 Å besitzen. Die DDR-Porosile^e zeichnen sich durch Hohlräume bzw. Kristallkäfige aus, die isoliert voneinander vorliegen. Pro Käfig kann zwar nur ein I₂-Molekül

^dEine zeitlich kohärente Überlagerung von Schwingungszuständen, Kap. 4.1.1

^eDecadodecasil 3R

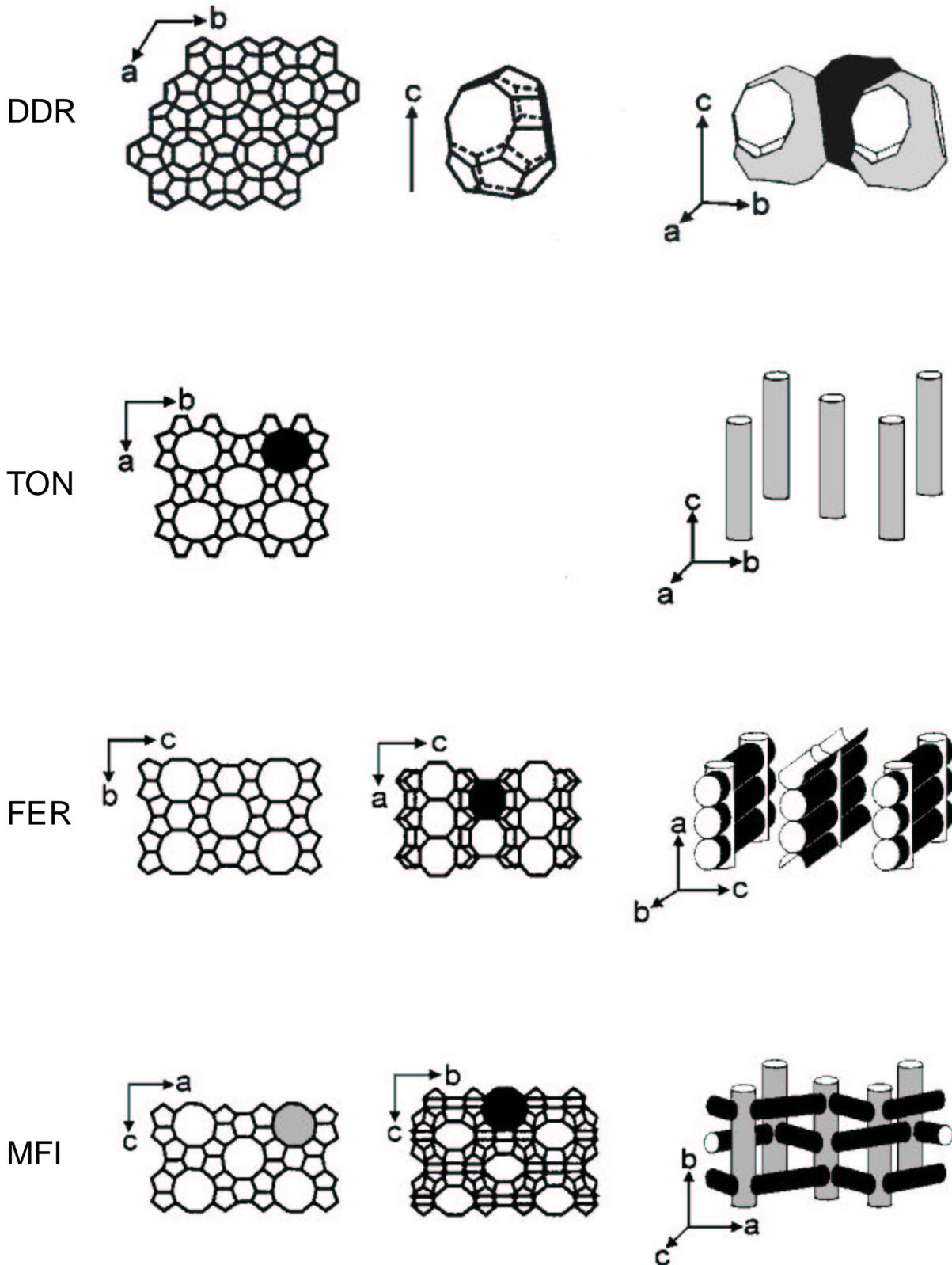


Abb. 1.1 : Mikroporöse, kristalline Porosile sind aus reinen $\text{SiO}_2/4$ Tetraeder-Strukturen aufgebaut, die untereinander allseitig über die Ecken verknüpft sind.

aufgenommen werden, jedoch sind die Käfige groß genug, um Rotationsbewegungen der I₂-Moleküle zuzulassen. In den kanalartigen Strukturen der TON^f- und FER^g-Porosile hingegen können die I₂ Moleküle miteinander wechselwirken. Der Durchmesser dieser Kanäle beträgt nur 4-5 Å und hat zur Folge, dass die Molekülachsen der I₂-Moleküle mehr oder weniger parallel ausgerichtet sind. Die MFI-Porosile^h bestehen aus 3-dimensionalen Kanalstrukturen. Die Kreuzungspunkte der Kanäle bilden große Hohlräume, die gleich mehrere I₂ Moleküle aufnehmen können.

Jod hat zwar als Gast-Komponente keine praktische Bedeutung, eignet sich jedoch besonders gut, um viele elementare Wechselwirkungsprozesse mit der Umgebung zu verstehen, die auch die Reaktions-Dynamik in komplexeren Molekülen bestimmen. I₂ ist beispielsweise ein sehr interessantes Studienobjekt für die Kopplung von elektronischen Zuständen als Folge der Wechselwirkung mit seiner Umgebung. Jedoch auch andere durch die Umgebung induzierte Prozesse lassen sich in einem einfachen Molekül sehr gut analysieren. Dazu gehören z.B. die Schwingungsrelaxation in verschiedenen elektronischen Zuständen sowie der Käfig-Rekombinations-Prozess. Weiter ist von Vorteil, dass die Potentialkurven von I₂ sehr gut bekannt sind, so dass auch Computer-Simulationen der experimentellen Ergebnisse möglich sind und eine Interpretation erleichtern.

Sowohl in der Frequenz- als auch in der Zeit-Domäne wurden viele Untersuchungen an I₂ in einer gasförmigen,^{18,19} flüssigen,²⁰ clusterförmigen²¹⁻²³ oder Festkörper-Umgebung²⁴⁻²⁶ durchgeführt, wobei die Festkörper meist aus Edelgasmatrizen bei tiefen Temperaturen bestanden. Spektroskopische Untersuchungen an I₂ in Porosilen^{27,28} oder Zeolithen²⁹ sind — soweit bekannt — bisher nur in der Frequenz-Domäne durchgeführt worden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen geben erstmalig in umfassender Weise Hinweise über die strukturellen Einflüsse der Umgebung auf die Moleküldynamik von I₂.

^fSilica-ZSM-22

^gSilica-Ferrierit

^hSilicalit-1

1.2 Die Reaktion

Die Reaktion, die in dieser Arbeit betrachtet wird, ist eine unimolekulare Reaktion von I_2 in verschiedenen Porosilen. Diese Reaktion wird ausgelöst durch die Anregung des I_2 -Moleküls aus dem X -Grundzustand in den angeregten B -Zustand mit einem ultrakurzen Laserpuls (≈ 80 fs) bei einer Zentralwellenlänge von 530 nm. Aufgrund von Stößen mit der Umgebung relaxiert das angeregte I_2 -Molekül in einen tiefen Schwingungszustand des B -Zustandes. Zusätzlich kommt es durch die Wechselwirkung mit der kristallinen Umgebung zu einer Kopplung des B -Zustandes mit den repulsiven a, a' -Zuständen. Diese Kopplung ermöglicht einen Übergang von $a, a' \leftarrow B$, so dass schließlich die I_2 -Moleküle entlang der a - und a' - Potentialkurven dissoziieren (Prädissoziation). Durch Kollisionen mit dem umgebenden kristallinen Käfig oder einen benachbarten I_2 -Molekül verlieren die Jod-Atome ihre kinetische Energie und werden zu einer Rekombination gezwungen. Die Rekombination kann entweder in die angeregten, bindenden A - und A' - Zustände oder in den X -Zustand erfolgen. Nach der Rekombination kommt es aufgrund von Stößen zu einer Schwingungsrelaxation in den jeweiligen Zuständen (Abb 1.2).

Die Reaktion wird durch die zeitlich verzögerte Absorption eines zweiten Laserpulses (Probeschritt) abgefragt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probepulses kann an bestimmten Stellen der Potentialäste (Franck-Condon-Fenster) die Dynamik der Wellenpakete beobachtet werden. Um die Dynamik auf allen beteiligten Potentialästen möglichst umfassend zu beobachten, wurde die Wellenlänge des Probepulses variiert.

1.3 Ausblick auf die vorliegende Arbeit

In Kapitel 2 (Experiment) wird das Lasersystem und der experimentelle Aufbau vorgestellt. Zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse wurden Computersimulationen durchgeführt. Das theoretische Modell, auf dem diese Simulationen basieren, sowie die Funktionsweise des Programmes selbst werden im dritten Kapitel (Theorie) beschrieben. Im vierten Kapitel werden die experimentellen und theoretischen Ergebnisse vorgestellt. In Kapitel 4.6 (Gesamtdiskussion) werden die Ergebnisse aus Kap. 4.2-4.5 verglichen und in Hinblick auf den Aspekt der *elementaren dynamischen Prozesse*

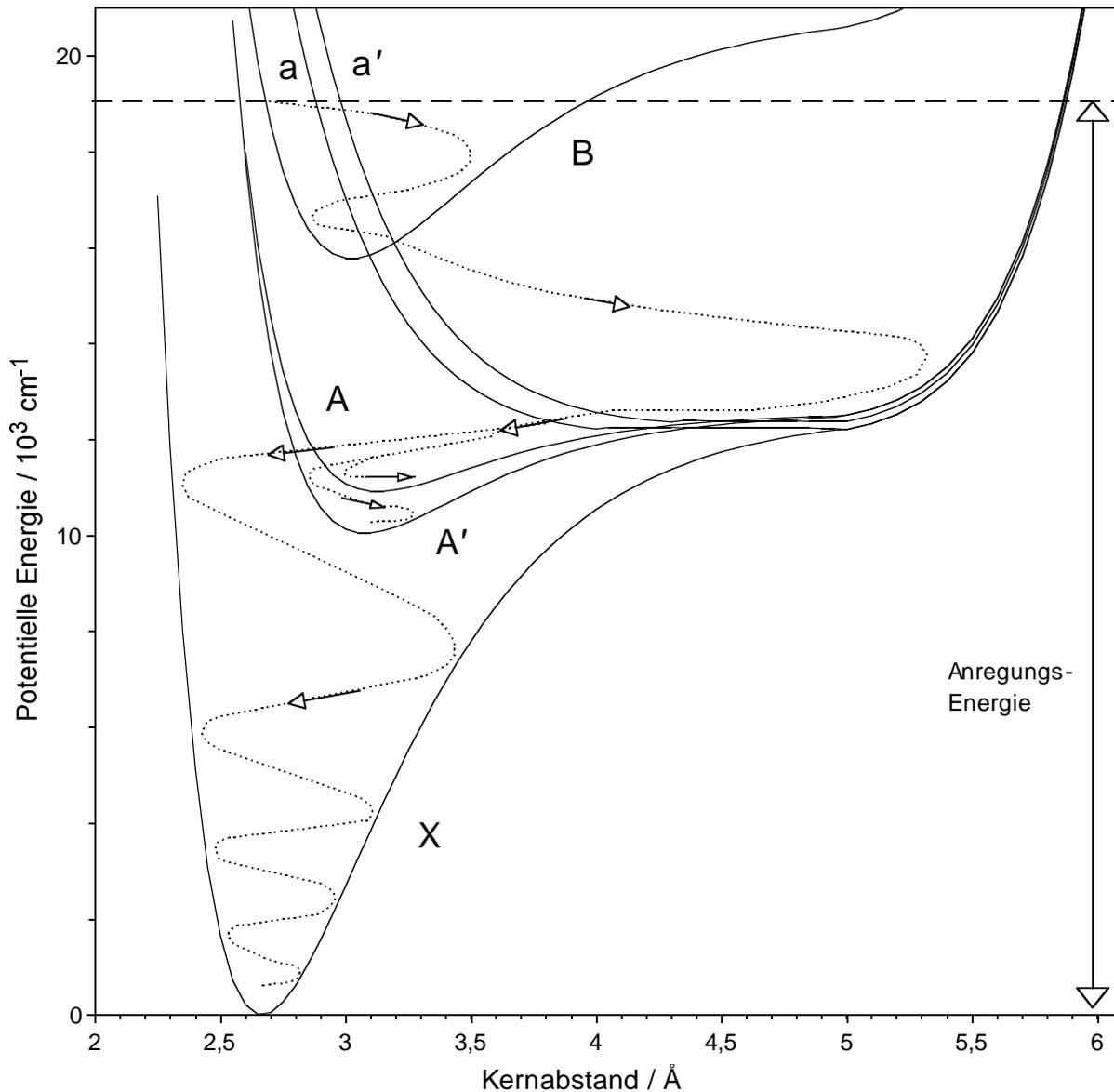


Abb. 1.2 : Potentialkurven von I_2 in einer Porosil-Umgebung und Ablauf der unimolekularen Reaktion, nach der Anregung in den B Zustandes

von I_2 in Abhängigkeit von der mikrokristallinen Struktur der Porosile in einen generellen Kontext gebracht. In Kap. 4.6 wird ein einfaches Modell vorgeschlagen, welches den Prädissoziations-Prozess aus dem B -Zustand in Abhängigkeit von der Porosil-Struktur erklärt. In Kapitel 4.1 werden experimentelle Ergebnisse zur Wellenpaket-Dynamik von I_2 in der Gasphase vorgestellt. In Kapitel 5 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Das Femtosekunden-Lasersystem

Das Femtosekunden-Lasersystem besteht aus einem Oszillator und einem regenerativen Verstärkersystem. Als Oszillator wurde ein Ti:Saphir-Laser (Mira, Coherent) verwendet, der durch einen Ar-Ionen-Laser (Innova 300, Coherent; Multimodenbetrieb, TEM₀₀, Leistung ≈ 8 W) gepumpt wurde. Mit dem Oszillator wurden Lichtpulse von etwa 80 - 100 fs Dauer und 10 - 18 nm spektraler Breite bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm erzeugt. Um kurze Pulse zu bekommen, werden im Oszillator die longitudinalen Eigenmoden des Lasers mit Hilfe eines Kerrmediums passiv gekoppelt. Der Vorteil eines Ti:Saphir Lasers ist, dass der Ti:Saphir-Kristall sowohl als Laser- als auch als Kerrmedium verwendet werden kann. Für die Modenkopplung wird die Eigenschaft des Kerrmediums genutzt, Licht mit zunehmender Intensität auch zunehmend stärker zu fokussieren^a. Moden, die Phasengleichheit besitzen, werden daher stärker fokussiert und lassen sich mit Hilfe einer Blende von den übrigen Moden räumlich separieren, so dass letztendlich nur noch Moden verstärkt werden, die zu dem so entstandenen Laserpuls beitragen. Die nichtlinearen Eigenschaften des Kerrmediums resultieren zusätzlich noch in einer Selbstphasenmodulation der Lichtpulse, was zu einer spektralen Verbreiterung der Laserpulse führt. Der lineare

^aSelbstfokussierung durch intensitäts-abhängigen Brechungsindex: $n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I$. Hier ist n_0 der lineare und $n_2 I$ der nichtlineare Beitrag zum Brechungsindex n , der von der Intensität $I = I(t)$ des elektrischen Lichtfeldes abhängt.

Anteil bewirkt ein zeitliches Auseinanderlaufen des Laserpulses. Dieser sogenannte Chirp wird durch eine anschließende Prismenkompression wieder kompensiert. Die Pulsfrequenz des Ti:Saphir-Oszillators hängt von der Resonatorlänge ab und beträgt für das hier verwendete Modell etwa 76 MHz. Die Pulsenergie pro Einzelpuls liegt bei etwa 10 nJ.

Da für die durchzuführenden Experimente größere Pulsenergien notwendig waren, wurde dem Oszillator ein regeneratives Verstärkersystem (Clark MXR CPA 1000), bestehend aus einem Pulsstrecke, dem Verstärker und einem Pulskompressor nachgeschaltet. Der Strecke hat die Aufgabe, die Puls-Leistungsdichte zunächst einmal abzusenken. Dies geschieht durch ein zeitliches Aufweiten (≥ 200 ps) des Laserpulses durch Erzeugung eines Chirps beim Durchlaufen des Laserpulses durch eine Gitteranordnung. Anschließend wird der Laserpuls in den regenerativen Verstärker — einen Ti:Saphir Laser (TRA-1000 Clark MXR) — eingekoppelt. Dieser wird durch einen gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Clark MXR ORC 1000, 10.3 W, Pumpuls (≈ 25 ns)) gepumpt. Der aus dem Strecke kommende Laserpuls gewinnt in mehrmaligen Umlauf im Verstärker Energie und wird beim Erreichen der maximalen Verstärkung mittels einer Pockelszelle wieder ausgekoppelt. In einem nachgeschalteten Gitter-Kompressor werden die Laserpulse wieder verkürzt, indem der im Strecke erzeugte positive Chirp wieder ausgeglichen wird.

Mit dem hier in groben Zügen beschriebenen Ti:Saphir Lasersystem ließen sich Laserpulse mit einer Pulsenergie von ungefähr 1,3 mJ erzeugen. Die Pulsdauer lag in etwa bei ≤ 100 fs. Die Repetitionsrate lag bei 1000 Hz, so dass die Ausgangsleistung ≈ 1 W betrug.

Die Pulsenergien des Ti:Saphir-Lasersystems reicht aus um bis zu drei optisch parametrische Verstärker (OPA, Modell Topas, Lightconversion) zu betreiben. Mit Hilfe der OPAs kann die Zentralwellenlänge des Laserpulses mittels nichtlinearer Prozesse in den sichtbaren Bereich zwischen 450 bis 750 nm konvertiert werden. Die Laserpulse haben nach Durchlaufen der OPAs eine Pulsenergie von 10 μ J und eine Pulsdauer von ≈ 80 fs.

Die Pulsdauer wurde mit Hilfe eines Autokorrelators gemessen, der in einer Michelson-Interferometer-Anordnung den Laserpuls in zwei gleich intensive Teilpulse aufspaltet und diese in einem frequenzverdoppelnden Kristall wieder vereinigt. Nach der Aufspaltung durchläuft einer der Pulse eine variable Verzögerungsstrecke, wodurch das frequenzverdoppelte Signal eine Funktion der Zeit wird. Gemessen wird die Autokorrelationsfunktion

$I_{AK} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt I(t) I(t + \tau)$, wobei $I(t + \tau)$ die Intensität des mit τ verzögerten Teilstrahls ist.

2.2 Optischer Aufbau und Aufbereitung der Proben

Der Aufbau, der für die Femtosekunden-zeitaufgelösten Pump-Probe Experimente verwendet wurde, ist in Abb. 2.1 zu sehen. Die Laserpulse aus dem Ti:Saphir Lasersystem mit einer Zentralwellenlänge bei 800 nm wurden zunächst zu je 50 % in zwei Teilstrahlen aufgeteilt; in einen Pump- und einen Probelaser. Die Pumppulse wurden zunächst mittels eines optisch parametrischen Verstärker (OPA) in sichtbares Licht konvertiert. Für die Experimente an I_2 in verschiedenen Porosilen wurde eine zentrale Pumpwellenlänge von 530 nm eingestellt. Der Lichtweg der Pumppulse wurden über eine computer-gesteuerte Verfahrstrecke variiert. Auf diese Art konnten die Pumppulse gegenüber den Probepulsen zeitlich verzögert oder verkürzt werden. Die maximale zeitliche Auflösung, die durch die Verfahsstrecken erreicht werden konnte, lag bei 13 fs und liegt damit deutlich unter der Pulsdauer der Laser. Der optische Aufbau für den Probelaser unterscheidet sich je nach gewählter Wellenlänge geringfügig. Um Probewellenlängen von 300 bis 370 nm zu erreichen, wurden die Laserpulse aus dem Ti:Saphir Lasersystem zunächst über einen OPA-Prozess in sichtbares Licht zwischen 600 und 740 nm konvertiert und anschließend durch Frequenzverdopplung an einem 1 mm dicken BBO-Kristall in UV-Licht umgewandelt. Der BBO-Kristall wurde hierfür in den Brennpunkt zweier Sammellinsen ($f = 100\text{mm}$) positioniert (Kepler-Teleskop). Die erreichten UV-Leistungen betragen etwa 400–600 μW . Für Probewellenlängen von 400 und 800 nm wurden die Laserpulse aus dem Ti:Saphir Laser-System direkt verwendet. Zur Erzeugung der 400 nm-Pulse wurden die 800 nm-fundamentale frequenzverdoppelt. Hierbei wurde, um Weißlichterzeugung zu vermeiden anstelle eines Kepler-Teleskopes ein Galilei-Teleskop verwendet. Die Polarisation des Pump- und Probelasers wurden mittels $\lambda/2$ -Platten definiert zueinander ausgerichtet, bevor sie dann kollinear in den entsprechenden Probenaufbau eingekoppelt wurden.

Als Probenaufbau wurde für Messungen bei Zimmertemperatur und speziell für Experimente an einkristallinen Proben ein Mikroskopaufbau verwendet, der eigens für die hier

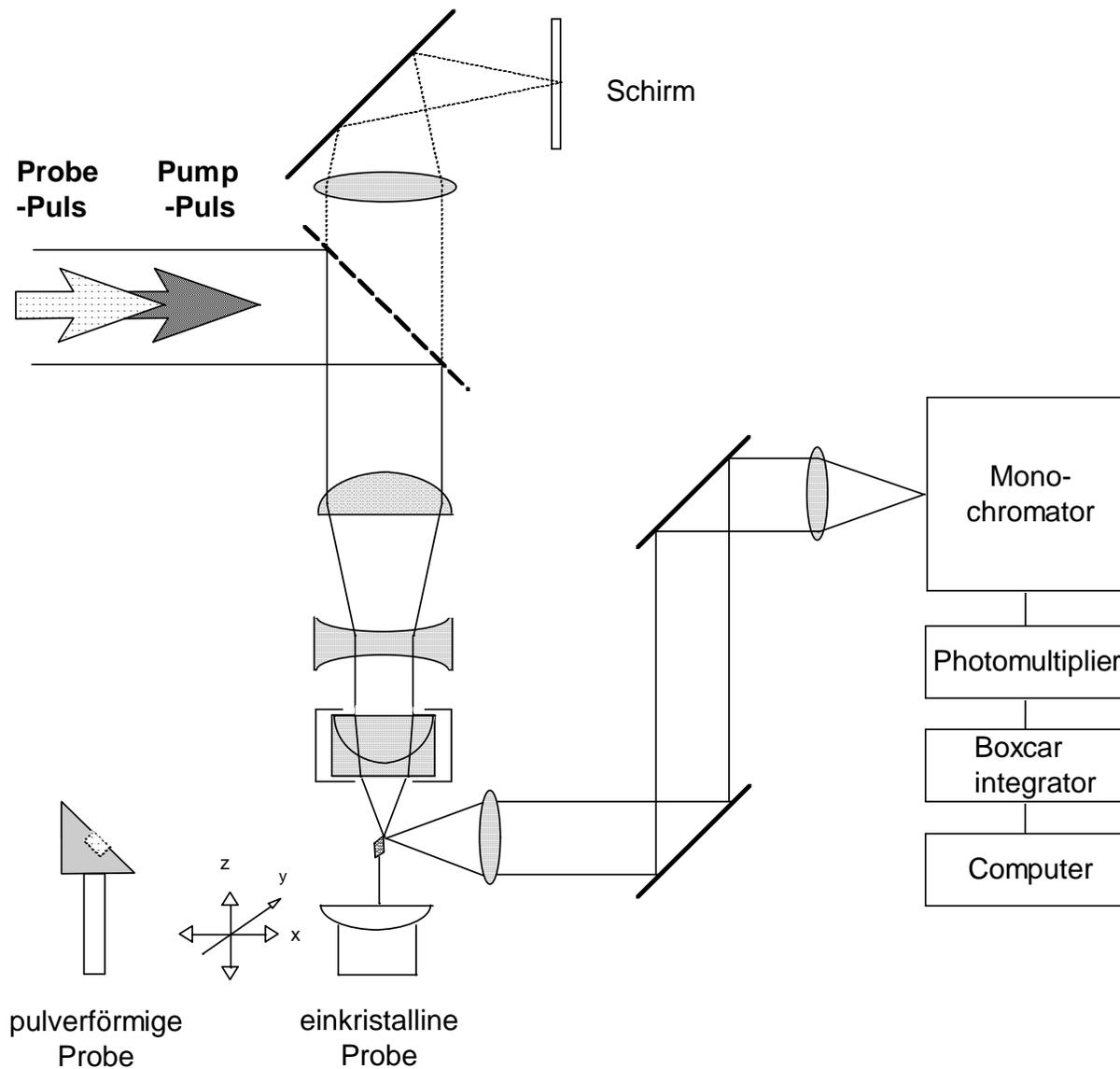


Abb. 2.2 : Mikroskop Aufbau, Detektion und Datenaufnahme

Küvetten-Probe gesammelt und in den Monochromator eingekoppelt. Die pulverförmigen Proben wurden daher in eine Mulde gepresst, die um 45° zum Laserstrahl verkippt war. Um die Probe in den Fokus des Objektivs zu bringen, wurde der Rückreflex des einfallenden Laserstrahls an einem Schirm beobachtet. Einkristalline Proben wurden auf einem Goniometer justiert. Die Kristallachsen waren so auf dem Goniometer ausgerichtet, dass eine der Achsen senkrecht zum Lasertisch stand. Die Ausrichtung der Kristallachsen auf dem Goniometer wurde mittels Röntgenstruktur -Aufnahmen am Institut für Mineralogie

der Universität Würzburg dankenswerter Weise in der Gruppe von Herrn Prof. R. Neder durchgeführt.

Für die temperaturabhängigen Messungen mit einem Kryostaten wurde ein anderer optischer Aufbau gewählt, da der Arbeitsabstand des Mikroskop-Objektivs zu gering war, um in den Probenraum des Kryostaten zu gelangen. Der Pump- und Probelaser wurden kolinear durch das Kryostaten-Fenster mittels einer Linse (50 mm) fokussiert. Analog zur Strahl-Geometrie beim Mikroskop-Aufbau wurde das um 90° an der Probe reflektierte Laserlicht mittels einer zweiten Linse gesammelt und in den Monochromator eingekoppelt. Die zeitliche Überlappung sowie die Kolinearität der Pump- und Probepulse wurde wieder mit einer I_2 -Gas Küvette überprüft. Die Küvette konnte bei diesem Aufbau jedoch nicht in den Probenraum des Kryostaten gebracht werden. Deshalb wurde die Küvette in einen parallelen Strahlengang eingebracht. In dieser parallelen Anordnung durchlaufen Pump- und Probelaser die gleichen optischen Wege, so dass hiermit ebenfalls der zeitliche Nullpunkt^b bestimmt werden konnte. Dieser parallele Aufbau diente aber auch dazu, den Pump und Probelaser möglichst gut kolinear zu justieren, um auf der Probe im Kryostaten eine möglichst große räumliche Überlappung der Fokusse zu bekommen. Der Probenraum des verwendeten Kryostaten (Closed Cyceled Crystat, Oxford) wurde, nachdem die Probe eingebracht worden war, evakuiert und anschließend mit Helium geflutet. Der so präparierte Probenraum wurde dann mit einem geschlossenen Helium-Kreislauf-System gekühlt. Die minimale Temperatur, die nach Herstellerangabe erreicht werden kann, beträgt 10 K. In einer horizontalen Lage des länglichen Kryostatenarms, die für den optischen Aufbau günstiger ist, betrug die minimale Temperatur jedoch nur 15-20 K. Höhere Temperaturen wurden durch Heizen der Probenhalterung erreicht. Die Probenoberfläche selbst ließ sich bezüglich des einfallenden Laserstrahls in einen Winkel zwischen 0 bis 90° einstellen. Die Position des Laserfokus auf der Probe konnte durch Verschiebetische (x-y-Richtung) gewählt werden, auf denen der komplette Kryostatenarm befestigt war.

^bPump- und Probepuls treffen gleichzeitig an einem Ort ein

2.3 Detektion, Datenaufnahme und elektronische Steuerung

Die Reaktionsdynamik von I_2 in verschiedenen Porosilen wurde anhand der transienten Absorption I_{Abs} des Probelasers gemessen. Die transiente Absorption nimmt mit der Intensität des eingestrahlteten Lichtes zu.^c Daher ist das maximale Signal bei der Zentral-Wellenlänge des Probelasers zu erwarten. Die Detektion des Laserpulses über dessen gesamten spektralen Bereich würde zu einem ungünstigeren Signal-zu-Untergrund Verhältnis führen, als dies bei der Zentral-Wellenlänge der Fall ist. Daher wurde das gestreute Laserlicht erst durch einen Monochromator geleitet, so dass nur Streulicht mit der Zentral-Wellenlänge des Probelasers den Detektor erreicht. Für die transienten Signale von freiem I_2 -Gas wurde der Monochromator auf die maximale Fluoreszenz bei 342 nm eingestellt.

Die Detektion erfolgte mit einem Photomultiplier und einem nachgeschalteten Boxcar-Integrator (EG&G). Der Boxcar-Integrator diente hauptsächlich als variables zeitliches Detektions-Fenster, welches zur weiteren Diskriminierung der Signale eingesetzt wurde. Das zeitliche Fenster des Boxcar wurde so eingestellt, dass der Laserpuls in diesem Fenster zentriert war. Für die Detektion der transienten Absorption genügt es ein möglichst kleines Fenster zu öffnen. Hierbei bestimmt allein die Trägheit des Photomultiplier-Signals die minimal zu wählende Breite des Boxcar-Fensters. Zur Detektion der Fluoreszenz von freiem I_2 wurde das Fenster auf 30 ns ausgedehnt, da nun das Signal nicht mehr durch die Länge des Probepulses sondern durch die Fluoreszenz-Lebensdauer bestimmt ist. Die Steuerung des gesamten Detektionsprozesses erfolgte über den Pockelszellenbetreiber des regenerativen Verstärkers. Von hier wurden TTL-Steuerpulse im Abstand von 1 ms (1 kHz) an den Boxcar weitergeleitet, so dass das zeitliche Detektions-Fenster mit den Laserpulsen synchronisiert war. Über den Boxcar-Integrator konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (Empfindlichkeit) optimiert, sowie ein gewisser Offset eingestellt werden. Das Signal wurde dann vom Boxcar über einen ADC-Wandler für den Computer aufbereitet. Somit konnte (Laser-)Schuss für Schuss eingelesen werden und über die Steuer-Software weiterverarbeitet werden. Dieses Programm steuerte die Verfahrstrecken und das Spektrometer

^c $I_{Abs} = I_0(1 - 10^{-OD})$, $OD =$ optische Dichte, $I_0 =$ eingestrahlte Intensität des Lichtes.

und übernahm die Signalerfassung. Es wurden pro Position der Verfahrstrecke 1000-1500 Messdaten gesammelt und als Mittelwert zwischen gespeichert. Jeder Scan wurde insgesamt 5 mal wiederholt und die sich hieraus ergebenden Messdaten abgespeichert. Die transienten Spektren waren aufgrund des sehr hohen Signaluntergrunds zum Teil stark verrauscht, so dass viele Messungen nötig waren. Alle transienten Messdaten wurden später nochmals gemittelt.

Bei den Experimenten an I_2 in verschiedenen Porosilen wurden keine Oszillationen in den Pump-Probe Signalen bei Messungen mit kleinen Schrittweiten (≤ 100 fs) festgestellt. Das Fehlen der Oszillationen in den experimentellen Signalen kann durch die Wechselwirkung mit der Matrix und die daraus resultierende rasche Dephasierung der Wellenpakete erklärt werden. Daher wurden die meisten Transienten mit einer Schrittweite von 500 bis 1000 fs gemessen.

Kapitel 3

Theorie

3.1 Pump-Probe-Signal

Die in dieser Arbeit verwendete Pump-Probe-Spektroskopie ist ein Zwei-Photonen-Absorptionsprozess: Das Molekül befindet sich anfangs in seinem elektronischen Grundzustand $|g\rangle$. Durch Absorption eines ultrakurzen Laserpulses wird in dem ersten angeregten Zustand $|e\rangle$ ein vibronisches Wellenpaket erzeugt. Die Dynamik des Wellenpaketes auf der Potentialfläche des Zustandes $|e\rangle$ wird durch die zeitlich verzögerte Absorption eines weiteren Laserpulses (Probe-schritt), der resonant mit dem Übergang in einen weiteren elektronischen Zustand $|f\rangle$ ist, abgefragt (Abb. 3.1). Das resultierende Pump-Probe-Signal kann dann zum Beispiel als transiente Absorption oder als laserinduzierte Fluoreszenz gemessen werden.

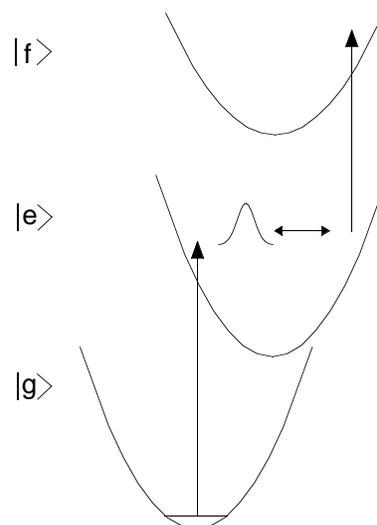


Abb. 3.1 : Schema des Pump-Probe-Prozesses.

In diesem Kapitel wird sowohl der Pumpprozess als auch das zu erwartende Pump-Probe-Signal theoretisch beschrieben. Die in diesem Kapitel gewonnene Formel zur Berechnung der Pump-Probe-Signale wurde für die Simulation der experimentellen Ergebnisse verwendet. Die theoretische Beschreibung des Pump-Probe Vorgangs basiert zu wesentlichen Teilen auf Arbeiten von V. Engel *et al.*^{13,30,31}

3.1.1 Erzeugung eines Wellenpaketes im angeregten Zustand

Im Folgenden betrachten wir ein Molekül, welches sich zur Zeit $t \leq 0$ in seinem elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ befindet. Zu Zeiten $t > 0$ findet eine Anregung in den elektronischen Zustand $|e\rangle$ statt. Es wird weiter vorausgesetzt, dass das elektrische Feld des Lasers schwach und der Laserpuls kurz ist. Die Wechselwirkung des Lasers mit dem Molekül wird als eine zeitabhängige Störung betrachtet. Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi(t)\rangle = \{H + W(t)\} |\Phi(t)\rangle. \quad (3.1)$$

$|\Phi(t)\rangle$ ist die Gesamtwellenfunktion des Moleküls, H der Hamiltonoperator des ungestörten Systems und $W(t)$ ist der Wechselwirkungs-Operator. Im Wechselwirkungsbild transformiert sich Gleichung 3.1 mit $|\Phi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\varphi(t)\rangle$ zu:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle = \tilde{W}(t) |\varphi(t)\rangle, \quad (3.2)$$

und der Wechselwirkungs-Operator $\tilde{W}(t)$ hat dann die Form:

$$\tilde{W}(t) = e^{iHt/\hbar} W(t) e^{-iHt/\hbar}. \quad (3.3)$$

Die formale Lösung von Gleichung 3.2 lautet:

$$|\varphi(t)\rangle = |\varphi(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \tilde{W}(t') |\varphi(t')\rangle. \quad (3.4)$$

Die Auswertung des Integrals in Gleichung 3.4 ist meist direkt nicht möglich. $|\varphi(t)\rangle$ wird daher üblicherweise nur als Näherung mit $|\varphi(t)\rangle \approx |\varphi^{(n)}(t)\rangle$ angegeben. Die Wellenfunktion in erster Ordnung lautet:

$$|\varphi^{(1)}(t)\rangle = |\varphi(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \tilde{W}(t') |\varphi(0)\rangle, \quad (3.5)$$

und für die Wellenfunktion in zweiter Ordnung ergibt sich analog:

$$|\varphi^{(2)}(t)\rangle = |\varphi^{(1)}(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \tilde{W}(t') |\varphi^{(1)}(t')\rangle, \quad (3.6)$$

Die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserpuls für einen elektronischen Dipolübergang zwischen $|g\rangle$ und $|e\rangle$ hat die Form (Dipolnäherung, nur Absorption):

$$\tilde{W}_{eg}(t) := f(t) e^{-i\omega t} \mu_{eg} \{ |e\rangle\langle g| \}. \quad (3.7)$$

Hierbei ist μ_{eg} die Projektion des Übergangsdipolmomentes auf den Polarisationsvektor des elektrischen Feldes. Es wird weiter angenommen, dass μ_{eg} unabhängig von der Kernabstandscoordinate sei. Der Laserpuls ist charakterisiert durch die Amplitudenfunktion $f(t)$ und durch die Frequenz ω . Die Zustände $|g\rangle$ und $|e\rangle$ sind die elektronischen Zustände des ungestörten Systems und sind zeitunabhängig. Weiter gelte die Born-Oppenheimer-Näherung. Einsetzen von Gleichung 3.7 in 3.5, Projektion auf $\langle e|$ und Rücktransformation in das Schrödingerbild (Gleichungen 3.2 und 3.3) liefert für den Schwingungszustand $|\Psi_e^{(1)}(t)\rangle$ im angeregten Zustand $|e\rangle$ in erster Ordnung :

$$|\Psi_e^{(1)}(x, t)\rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' U_e(t-t') D_{eg}(t') U_g(t') |\Psi_g(x, 0)\rangle \quad (3.8)$$

$$U_{e/g}(t) := \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{e/g} t\right) \quad (\text{Propagator}) \quad (3.9)$$

$$D_{eg} := f(t) e^{-i\omega t} \mu_{eg}$$

In der Energiedarstellung des angeregten Zustandes ergibt sich:

$$|\Psi_e^{(1)}(x, t)\rangle = \mu_{eg} \sum_{\nu'} |\Psi_{e\nu'}(x)\rangle \exp(-i \varepsilon_{\nu'} t / \hbar) \sum_{\nu''} C_{\nu'\nu''} I_{\nu'\nu''}(\omega, t) \quad (3.10)$$

$$I_{\nu'\nu''}(\omega, t) = \int_0^t dt' f(t') \exp(i(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\nu''} - \hbar\omega)t' / \hbar)$$

$$C_{\nu'\nu''} = \langle \Psi_{e\nu'} | \Psi_{g\nu''} \rangle.$$

$|\Psi_{e\nu'}\rangle$ und $|\Psi_{g\nu''}\rangle$ sind Eigenzustände mit den dazugehörigen Energien $\varepsilon_{\nu'}$ und $\varepsilon_{\nu''}$. Durch die Wechselwirkung mit dem Pump-laser entstehen zeitlich kohärente Anregungen von Schwingungszuständen im angeregten elektronischen Zustand $|e\rangle$. Die Anzahl der Schwingungszustände, die zu dem so entstandenen vibronischen Wellenpaket beitragen, ist von den Franck-Condon-Faktoren $C_{\nu'\nu''}$ und von der Resonanzbedingung $I_{\nu'\nu''}(\omega, t)$ zwischen den beiden elektronischen Zuständen abhängig. Ist der Laserpuls bzw. $f(t)$ kurz, dann werden viele Schwingungszustände in $|e\rangle$ angeregt. Bei einem Laserpuls endlicher Breite

lassen sich die Integralgrenzen nach $\pm\infty$ verschieben und das Schwingungsspektrum ist durch die Fouriertransformation von $I_{\nu'\nu''}(\omega, t)$ gegeben. Besonders deutlich wird der Einfluss der Pulsbreite bei Grenzbetrachtungen: Ist $f(t) = \delta(t)$ ergibt sich für $I_{\nu'\nu''}(\omega, t)$ der Wert 1, so dass nahezu alle Schwingungsfrequenzen in $|e\rangle$ angeregt werden, während ein CW-Laser ($f(t) = \text{const}$) mit $I_{\nu'\nu''}(\omega, t) = \delta(\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\nu''} - \hbar\omega)$ nur einen Schwingungszustand ν' anregen kann.

Sobald die Wechselwirkung zwischen dem Laserpuls und den Molekülen beendet ist, bewegt sich das Wellenpaket ungestört von externen Kräften innerhalb des Potentials $V_e(x)$. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpaketes ist dann einfach gegeben durch :^{13,32}

$$|\Psi_e(x, t + dt)\rangle = e^{-iH_e dt/\hbar} |\Psi_e(x, t)\rangle \quad \text{für} \quad f(t) \approx 0. \quad (3.11)$$

3.1.2 Pump-Probe-Signal

Nach der Erzeugung eines vibronischen Wellenpaketes im ersten angeregten Zustand $|e\rangle$ propagiert das Wellenpaket solange ungestört innerhalb des Potentials $V_e(x)$ bis nach einer Verzögerungszeit T der Probelaser mit dem Molekül wechselwirkt und es in einen weiteren angeregten Zustand $|f\rangle$ bringt. Die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserpuls wird in Analogie zum vorherigen Abschnitt wieder als temporäre Störung $\tilde{W}_{fe}(t)$ betrachtet mit:

$$\tilde{W}_{fe}(t) := f(t - T) e^{-i\omega_2(t-T)} \mu_{fg} \{ |f\rangle\langle e| \}. \quad (3.12)$$

Für den Schwingungszustand $|\Psi_f^{(1)}(t)\rangle$ im zweiten angeregten Zustand $|f\rangle$ ergibt sich dann in der Näherung erster Ordnung:

$$\begin{aligned} |\Psi_f(x, t)\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \int_T^t dt' U_f(t - (t' - T)) D_{fe}(t' - T) U_e(t' - T) |\Psi_e(x, T)\rangle \\ &= U_f(t) \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t-T} d\tau U_f(-\tau) D_{fe}(\tau) U_e(\tau) |\Psi_e(x, T)\rangle \\ U_{f/e}(\tau) &:= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_{f/e} \tau\right) \\ D_{fe} &:= f(\tau) e^{-i\omega_2\tau} \mu_{fe} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Im Gegensatz zum Pumpprozess, wo die Wellenfunktion $\Psi_{g\nu''}$ ein stationärer Zustand ist, sind die Anfangsbedingungen für den Probeprozess abhängig von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wellenpaketes zum Zeitpunkt T . Für genügend kurze Pulse lässt sich jedoch annehmen, dass die Position des Wellenpaketes $x_T := x(T)$ sich während der Probepuls-Anregung nicht wesentlich verändert. Mit der Näherung³²

$$U_f(-t)U_e(t) \approx e^{i(H_f - H_e)t/\hbar} = e^{i(K + V_f(x_T) - (K + V_e(x_T)))t/\hbar} \quad (3.14)$$

ergibt sich dann:^a

$$i\hbar |\Psi_f(x, t)\rangle = \mu_{ef} U_f(t) F(t - T) |\Psi_e(x_T, T)\rangle \quad (3.15)$$

mit:

$$F(t - T) = \int_0^{t-T} d\tau f(\tau) \exp\left(\frac{i}{\hbar} (\Delta_{ef} - \hbar\omega) \tau\right) \quad (3.16)$$

$$\Delta_{ef} = V_f(x_T) - V_e(x_T),$$

Mit einem gaußförmigen Laserpuls der Form $f(t) = E_{Pr} \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}} \exp(-t^2/\sigma^2)$ ergibt sich:

$$F(t - T) \approx F(\infty) \sim E_{Pr} \exp\left(-\frac{\sigma^2(\Delta_{ef} - \hbar\omega)^2}{4\hbar^2}\right) \quad (3.17)$$

Das Pump-Probe-Signal $S(T)$ ergibt sich für gaußförmige Laserpulse mit einer Halbwertsbreite σ unter Verwendung der Gleichungen 3.15–3.17 nun folgendermaßen:

$$S(T) = \langle \Psi_f(x, t) | \Psi_f(x, t) \rangle \quad (3.18)$$

$$= \langle \Psi_f(x, t) | F^*(t - T) F(t - T) | \Psi_f(x, t) \rangle \quad (3.19)$$

$$= \left| \frac{\mu_{ef}}{\hbar} E_{Pr} \right|^2 \langle \Psi_e(x_T, T) | \exp\left(-\frac{\sigma^2(\Delta_{ef} - \hbar\omega)^2}{2\hbar^2}\right) | \Psi_e(x_T, T) \rangle \quad (3.20)$$

Das Signal hängt demnach davon ab, wie günstig die Position des Wellenpaketes $\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle$ im angeregten Zustand $|e\rangle$ des Moleküls zum Zeitpunkt T für einen Übergang von $|e\rangle$ nach $|f\rangle$ ist.

^a K = kinetische Energie des Wellenpaketes, $V_{e,f}$ = potentielle Energie des $|e\rangle$ oder $|f\rangle$ Zustandes bei dem Kernabstand x_T

Die räumlichen Fenster für diesen Übergang sind durch die Funktion

$$g(x) := \exp\left(-\frac{\sigma^2(\Delta_{ef} - \hbar\omega)^2}{2\hbar^2}\right) \quad (\text{Franck-Condon-Fenster}) \quad (3.21)$$

$$\Delta_{ef} = V_f(x) - V_e(x)$$

gegeben.

Gleichung 3.20 ist das Ergebnis der Näherung in Gleichung 3.14 und berücksichtigt nicht die Bewegung des Wellenpaketes während des Anregungsprozesses. Hierfür muß der Kommutator $[H_f, H_e]$ in die Näherung eingebracht werden und mit

$$U_f(-t)U_e(t) \approx e^{i(H_f - H_e)t/\hbar} e^{1/2[H_f, H_e]t^2} \quad (3.22)$$

ergibt sich dann schließlich für das Signal:³⁰

$$S(T) = \left|\frac{\mu_{ef}}{\hbar} E_{Pr}\right|^2 \int_0^\infty dt e^{-(t-T)^2/\sigma^2} \langle \Psi_e(x, t) | g[x(t)] | \Psi_e(x, t) \rangle. \quad (3.23)$$

Für den Fall eines klassischen Teilchens anstelle eines Wellenpaketes $\langle \Psi_e(x, t) | \Psi_e(x, t) \rangle$ im angeregten Zustand $|e\rangle$ vereinfacht sich Gleichung 3.23. Das Teilchen ist jetzt scharf lokalisiert bei $\tilde{x}(t)$ und mit $\langle x | \Psi_e(x, t) \rangle \rightarrow c \delta(x - \tilde{x}(t))$ liest sich Gleichung (3.23):

$$S(T) = |c \frac{\mu_{ef}}{\hbar} E_{Pr}|^2 \int_0^\infty dt e^{-(t-T)^2/\sigma^2} g[\tilde{x}(t)] \quad (3.24)$$

Die Konstante $|c|^2$ ist proportional zu der Population des Zwischenzustandes $|e\rangle$ (vgl. Gleichung 3.10). Für die Berechnung des Signals mit einem Computerprogramm muss über sämtliche Trajektorien aufsummiert werden und für das Gesamtsignal $S_G(T)$ ergibt sich:

$$S_G(T) \propto \sum_n |c_n|^2 \int_0^\infty dt e^{-(t-T)^2/\sigma^2} g_n[\tilde{x}_n(t)] \quad (3.25)$$

3.2 Klassische Moleküldynamik

Wie in Kapitel 1.1 gezeigt, entsteht durch die Wechselwirkung des Moleküls mit einem zeitlich begrenzten Laserpuls ein vibronisches Wellenpaket, was nichts anderes ist als eine kohärente Überlagerung von stationären Schwingungs-Eigenzuständen des angeregten elektronischen Zustandes. Anstelle eines Wellenpaketes könnte man auch von einer Schwebung^b zwischen den verschiedenen Schwingungszuständen sprechen, die sich räumlich und zeitlich auf einer Potentialfläche ausbreitet. In einer gebundenen Potentialkurve ist dies ein hin- und heroszillieren zwischen den Potentialwänden. Ein Beispiel für so ein quasi-klassisches Verhalten der Wellenpaketdynamik in einem Molekül ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Pump-Probe-Signal $S(t)$ selber hängt davon ab, ob das Wellenpaket sich zu dem Zeitpunkt t in einem Franck-Condon-Fenster des Abfragepulses befindet oder nicht. Das periodische Signal in Abb. 3.2 spiegelt die Wellenpaketdynamik in dem angeregten B -Zustand von I_2 wider. Die Wellenpaketdynamik im B -Zustand freier Jodmoleküle wird in Kapitel 4.1 im Zusammenhang mit den experimentellen Messergebnissen noch eingehender beschrieben.

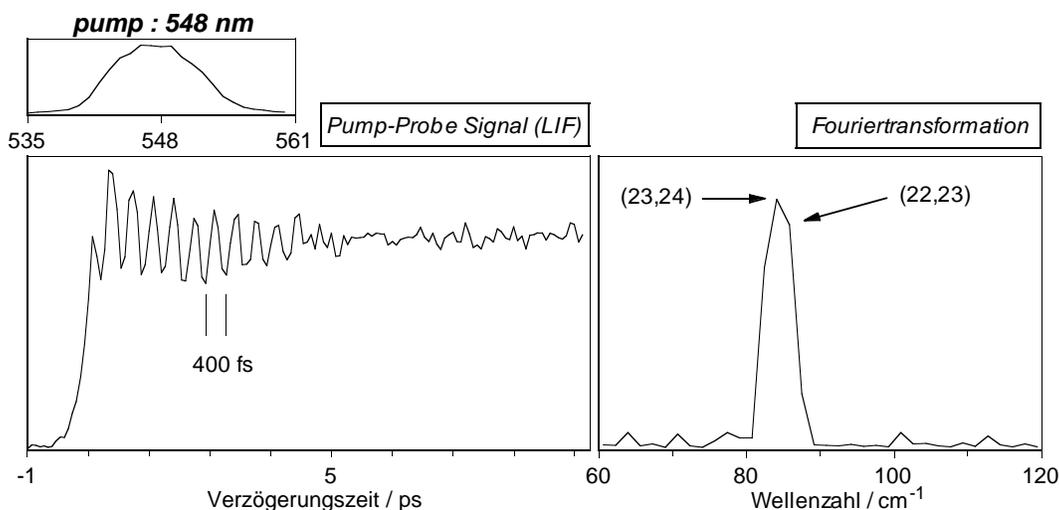


Abb. 3.2 : Wellenpaket-Dynamik (B -Zustand) in freiem I_2 (links) und das errechnete Fouriertransformierte (rechts). Die Wellenpaket-Dynamik entsteht aus Schwebungen (kohärente Überlagerung) zwischen den angeregten Schwingungszuständen mit den Quantenzahlen $v = 22 - 24$. Pumplaser: 548 nm / Probelaser: 320 nm.

^bengl.: beating

In vielen Fällen, besonders bei komplexen Systemen, ist es vorteilhaft, die Moleküldynamik klassisch anstatt quantenmechanisch zu behandeln. So ein komplexes System besteht beispielsweise aus einem Molekül in einem Bad, kann aber auch bereits ein größeres Molekül alleine sein. Eine exakte quantenmechanische Beschreibung der Moleküldynamik ist dann meist sehr schwierig, so dass Näherungsmethoden eingeführt werden müssen, um den beträchtlichen numerischen Aufwand zu verringern. Hier sind klassische Näherungen von Vorteil, zumal sich dort wesentlich problemloser eine große Anzahl von Wechselwirkungen berücksichtigen lassen. Die Wellenpakete werden hierbei dargestellt als ein Schwarm klassischer Teilchen, deren Koordinaten x und Impulse p zu Beginn durch eine Phasenraum Verteilungsfunktion $\rho(x, p, t)$ vorgegeben wird. Die Teilchen werden dann nach den Gesetzen der klassischen Mechanik auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes bewegt.^{30,33–35} Einer klassischen Beschreibung der Wellenpaketdynamik sind natürlich Grenzen gesetzt. So kann die Refokussierung des quantenmechanischen Wellenpaketes, die zu einem sogenannten „Revival“— einer Wiederholung der Signalsequenz — führt, nicht durch ein klassisches Schema reproduziert werden.³⁶ Die anfängliche Wellenpaketdynamik lässt sich jedoch sehr gut mit einem klassischen Modell simulieren.^{30,33–35,37} In Referenz 33 wurden klassische molekulardynamische Rechnungen zu Femtosekunden-zeit aufgelösten Experimenten von I_2 in einer Edelgasatmosphäre mit unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Die Autoren haben für die Berechnung des Signals $S(t)$ die gleiche Prozedur verwendet wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben. Die Simulationen spiegeln die experimentellen Daten sehr gut wider. Außerdem lässt sich in dem Modell die Schwingungsrelaxation des Wellenpaketes im angeregten B -Zustand des Jods von der Dephasierung des Wellenpaketes separieren. Die Dephasierung des Wellenpaketes hat zwei Ursachen: Zum einen läuft das Wellenpaket aufgrund der Anharmonizität des Potentials auseinander. Dies ist im klassischen Bild die Folge der Desynchronisation der Schwingungsbewegung des anfänglich lokalisierten Schwarms klassischer Trajektorien. Zum anderen dephasiert das Wellenpaket allein durch die Stöße mit der umgebenden Edelgasatmosphäre. Die Schwingungsrelaxation des B -Zustandes ist natürlich ebenfalls eine Folge der Wechselwirkung der Jodmoleküle mit der Umgebung. In den in den Referenzen 18 und 19 beschriebenen experimentellen Arbeiten ist zu sehen, dass die Pump-Probe Transienten von Jod in einer Edelgasatmosphäre bei höheren Drücken rasch dephasieren und aufgrund der Stöße mit der Umgebung die

Kohärenz des Wellenpaketes zerstört wird, so dass zwar zu Anfang noch Oszillationen zu sehen sind, zu späteren Zeiten jedoch keine Revivals mehr auftreten. Bei noch höheren Drücken verschwinden schließlich sogar die Oszillationen zu Beginn der Transienten. Die klassische Moleküldynamik lässt sich daher für viele Experimente, in denen keine Revival mehr auftreten oder Wellenpaketinterferenzen stattfinden auch für den Langzeitbereich über mehrere hundert Pikosekunden hervorragend anwenden. Diese Voraussetzung ist ebenfalls für die in dieser experimentellen Arbeit vorgestellten zeitaufgelösten Messungen an Jod in Porosilen gegeben, die allesamt kein oszillatorisches Verhalten aufweisen. Dies deutet auf eine starke Kopplung der molekularen Schwingungsmoden mit den umgebenden Gitteratomen sowie benachbarten Jodatomen hin.

Das im kommenden Abschnitt vorgestellte klassische Modell — die Brownsche Moleküldynamik — basiert auf der stochastischen Langevingleichung, die eine Brownsche Bewegung generiert. Im Vergleich zu den in diesem Abschnitt bereits erwähnten klassischen Modellen unterscheidet sich die Brownsche Moleküldynamik durch eine reduzierte Dimensionalität des Bades. Ermoshin *et al.*³⁸ haben dieses Modell getestet und Femtosekundenzeitaufgelöste Pump-Probe-Signale für I_2 in unterschiedlichen Edelgasatmosphären berechnet. Sie fanden heraus, dass im Vergleich zu den üblichen „vollständigen“ molekular-dynamischen Rechnungen ihr Algorithmus für die Brownsche Moleküldynamik sehr schnell ist und sich als sehr gut geeignet für die Interpretation von experimentellen transienten Signalen erweist. Obwohl einfach beinhaltet die Brownsche Moleküldynamik wesentliche Punkte wie die stoßinduzierte molekulare Dynamik und die Schwingungsrelaxation. Der Algorithmus für die Lösung der Langevingleichung, der im nächsten Kapitel vorgestellt wird, unterscheidet sich von dem in Referenz 38 und ist von einer etwas „analytischeren“ Art. Das hier favorisierte Modell der Brownschen Moleküldynamik wurde in der vorliegenden Arbeit erfolgreich angewandt, um die Schwingungsrelaxations-Dynamik in verschiedenen elektronisch Zuständen von I_2 , eingelagert in mikroporösen Porosilen, zu berechnen. Der Algorithmus der Brownschen Moleküldynamik wurde in den Computersimulationen der (photoinduzierten) Dissoziations- Rekombinations Reaktion von I_2 eingesetzt, die in dieser Arbeit untersucht wurde (Kap. 3.4/4.2-4.6).

3.3 Brownsche Moleküldynamik

In diesem Abschnitt wird die Brownsche Dynamik klassischer Teilchen auf einer molekularen Potentialkurve beschrieben. Die Wellenpaketdynamik eines zweiatomigen Moleküls, wie zum Beispiel Schwingungen in einem gebundenen Potential oder die Dissoziation und die Rekombination entlang unterschiedlicher Potentialäste, ist in diesem Modell äquivalent zu der Bewegung eines Schwarms Brownscher Teilchen. Diese Teilchen haben eine Masse μ , die identisch ist mit der reduzierten Masse des zweiatomigen Moleküls. Die Brownsche Bewegung wird durch die stochastische Langevingleichung erzeugt:

$$\dot{v}(x, t) = -\alpha v(x, t) + F(t) - \frac{1}{\mu} \frac{dU(x)}{dx}. \quad (3.26)$$

Diese Gleichung beschreibt die Bewegung eines Brownschen Teilchen in einem Potential $U(x)$ unter dem Einfluss von fluktuierenden Kräften $F(t)$. Weiter wirkt eine Reibungskraft, die proportional zu der Geschwindigkeit $v(t, x)$ dieses Teilchens ist. Die zeitabhängige Ortskoordinate $x(t)$ entspricht der Bindungslänge des zweiatomigen Moleküls. Die Konstante α ist eine Art temperaturabhängiger Reibungskoeffizient, der den passiven Einfluss der Umgebung auf die Bewegung des Moleküls widerspiegelt. Die Wechselwirkung mit dem Reservoir beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Energie-Dissipation der Moleküle, vielmehr wird auch wieder Energie aufgenommen. Der Energiezufluss aus dem Reservoir geschieht durch zufällige Stöße, die durch die stochastische Funktion $F(t)$ beschrieben werden. Die durch einen Stoß auf das Molekül übertragene Kraft habe hierbei die Form: $F(t) := K \sum_j \delta(t - t_j)(\pm 1)_j$.

Die δ -Funktion drückt aus, dass ein Stoß instantan wirkt und zwischen zwei Stößen keine Kraft übertragen wird. Weiter haben die einzelnen Stoßkräfte alle den gleichen Betrag und unterscheiden sich nur im Vorzeichen. Da die Stöße zufällige Ereignisse sind, die alle die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, hat $F(t)$ die Eigenschaft im Mittel zu verschwinden :

$$\langle F(t) \rangle = 0. \quad (3.27)$$

Ausgehend von einem Poissonprozess findet man für die Korrelationsfunktion:³⁹

$$\langle F(t)F(t') \rangle = K \delta(t - t'). \quad (3.28)$$

Definition: Die Gleichungen 3.26 - 3.28 beschreiben zusammen die Brownsche Bewegung. Als ein Brownsches Teilchen definieren wir im Folgenden ein Teilchen, welches eine bezüglich der stochastischen Kräfte $F(t)$ gemittelte Bewegung ausführt. Ensemble-Mittelwerte bezüglich der fluktuierenden Kräfte $F(t)$ werden mit den Klammern $\langle \dots \rangle$ gekennzeichnet. Wir schränken weiter ein, dass einem Ensemble nur Moleküle mit identischen Anfangsgeschwindigkeiten $v(0)$ angehören.

Ein Schwarm Brownscher Teilchen besteht also aus stochastischen Teilchen, die verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten besitzen.

Sowohl die Dissipations- wie auch die Fluktuationskräfte haben ihren Ursprung in den Stößen der Teilchen untereinander. Daher gibt es einen Zusammenhang zwischen α und der Konstanten K in Gleichung 3.28:

$$K = \frac{2\alpha}{\mu} k_B T. \quad (3.29)$$

(Fluktuations-Dissipations-Relation)

Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Die Fluktuations-Dissipations-Relation ergibt sich direkt für den Spezialfall $\frac{dU(x)}{dx} = 0$ aus der Lösung der Langevingleichung für $\langle v^2(t = \infty) \rangle$ und der Forderung $\mu/2 \cdot \langle v^2(t = \infty) \rangle = 1/2k_B T$. Gleichung 3.29 gilt natürlich auch für den allgemeinen Fall der Langevingleichung, da α und K unabhängig sind von der Form der Molekülpotentiale $U(x)$.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird ein Algorithmus zur Berechnung der Position $\langle x(t) \rangle$ eines Brownschen Teilchens auf der molekularen Potentialkurve $U(x)$ präsentiert. Hierfür muss die Langevingleichung 3.26 gelöst werden, was nur numerisch möglich ist. Die Integration der Langevingleichung liefert die formale Lösung:

$$v(x, t) = A(t) + B(x, t) + C(t), \quad (3.30)$$

mit:

$$A(t) = \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} F(t'),$$

$$B(x, t) = -\frac{1}{\mu} \int_0^t dt' e^{-\alpha(t-t')} \frac{dU(x)}{dx},$$

$$C(t) = v(0) e^{-\alpha t}.$$

$A(t)$ enthält die stochastische Funktion $F(t)$. Somit ist $v(x, t)$ eine spezielle Trajektorie bezüglich der Funktion $A(t)$. Für $B(x, t) = 0$ lässt sich zeigen, dass für $t \rightarrow \infty$ die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Geschwindigkeiten $|v|$ in eine Maxwellverteilung übergeht.⁴⁰ Um den Einfluss der stochastischen Kräfte auf die Bewegung der Teilchen zu verstehen, genügt es nicht, die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ zu berechnen, da dann wegen $\langle A \rangle = 0$ die Information über den Betrag der Geschwindigkeiten verloren geht. Wir betrachten daher im Folgenden die Korrelationsfunktion $\langle v^2 \rangle$. Das Ensemble, über welches hier gemittelt wird, habe die Anfangsgeschwindigkeit $v(0)$. Unter Verwendung der Gleichungen 3.27 und 3.28 ergibt sich:

$$\langle v^2 \rangle = \langle A^2 \rangle + \langle B^2 \rangle + \langle C^2 \rangle + 2 \langle BC \rangle, \quad (3.31)$$

mit:

$$\langle A^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{\mu} (1 - e^{-2\alpha t}),$$

$$\langle C^2(t) \rangle = v^2(0) e^{-2\alpha t},$$

$$\langle B(x, t) C(t) \rangle = -\frac{v(0)}{\mu} e^{-\alpha t} \int_0^t dt' f(x', t'),$$

$$\langle B^2(x, t) \rangle = \frac{1}{\mu^2} \left[\int_0^t dt' f(x', t') \right]^2,$$

wobei

$$f(x', t') = e^{-\alpha(t-t')} \frac{dU(x')}{dx'}, \quad \text{und} \quad x' := \langle x(t') \rangle.$$

Wie bereits zuvor erwähnt, sind wir an der stochastisch gemittelten Bewegung der Moleküle interessiert. Die Bewegung des Brownschen Teilchens als Repräsentant des Molekülensembles ist zum einen deterministisch aufgrund des vorhandenen Molekülpotentials und zum anderen stochastisch wegen der Fluktuationskräfte, die auf das Teilchen einwirken. Eine einfache Mittelung führt dazu, dass die Fluktuationskräfte unberücksichtigt bleiben. Die Korrelationsfunktion in Gleichung 3.31 bezieht diese zwar mit ein, führt jedoch zu einem Informationsverlust bezüglich des Vorzeichens der Geschwindigkeit. Wie

weiter unten gezeigt wird, lässt sich jedoch dieser Informationsverlust rekonstruieren. Ein Zusammenhang zwischen den einfachen Mittelungen und den Korrelationsfunktionen ist gegeben durch:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v \rangle^2 + \langle A^2 \rangle \quad (3.32)$$

$$\langle \dot{v}^2 \rangle = \langle \dot{v} \rangle^2 + \alpha^2 \langle A^2 \rangle .$$

Die mittlere Geschwindigkeit eines stochastischen Teilchens ist:

$$\bar{v}(t) := \sqrt{\langle v^2(t) \rangle} \cdot \Gamma(t) , \quad \Gamma(t) = \pm 1 . \quad (3.33)$$

Das Vorzeichen der mittleren Geschwindigkeit wird aus der einfachen Mittelung rekonstruiert:

$$\Gamma(t) = \text{sgn}(\langle v(t) \rangle) = \text{sgn}(A(t) + B(\langle x(t) \rangle, t)) \quad (3.34)$$

Der Betrag der mittleren Beschleunigung \bar{v} eines stochastischen Teilchens ergibt sich aus der Berechnung von $\langle \dot{v}^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \dot{v}^2 \rangle &= \alpha^2 \langle v^2 \rangle + \tilde{U}^2 + 2\alpha \langle v \rangle \tilde{U} , \quad \text{mit} \quad \tilde{U} := \left. \frac{1}{\mu} \frac{dU(x)}{dx} \right|_{x=\langle x(t) \rangle} \\ &= (-\alpha\bar{v} - \tilde{U})^2 + 2\alpha\tilde{U}(\langle v \rangle - \bar{v}) \\ &\approx (-\alpha\bar{v} - \tilde{U})^2 \\ \Rightarrow \bar{v} &\approx \pm \sqrt{(-\alpha\bar{v} - \tilde{U})^2} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Eine physikalisch sinnvolle Lösung von 3.35 ist:

$$\bar{v} := -\alpha\bar{v} - \tilde{U} . \quad (3.36)$$

Da das Vorzeichen von \bar{v} bekannt ist, ist ebenfalls das Vorzeichen für die mittlere Beschleunigung \bar{v} bekannt.

Für die Berechnung des Pump-Probe-Signals ist die Position $\langle x(t) \rangle$ des Teilchens / Wellenpaketes auf der Potentialkurve von Interesse. Die Integration der Gleichungen 3.30 oder 3.31 ist jedoch schwierig, da hierfür das Integral über die Funktion $f(x', t')$ gelöst werden muss. Die Ortskoordinate $\langle x(t) \rangle$ kann jedoch mit Hilfe des folgenden Algorithmus schrittweise ermittelt werden: Es seien $v_0 := \bar{v}(t_0) \equiv v(0)$, $x_0 := \langle x(t_0) \rangle \equiv x(0)$

und t_0 die Anfangswerte und δt ein kleiner Zeitschritt. Dann ergeben sich die neuen Ortskoordinaten $x_1 := \langle x(t_0 + \delta t) \rangle$ und $x_2 := \langle x(t_0 + 2\delta t) \rangle$ näherungsweise aus einer Taylorentwicklung:

$$x_1 = x_0 + v_0 \delta t + \dot{v}_0 \frac{\delta t^2}{2}, \quad (3.37)$$

$$x_2 = x_0 + v_0 2 \delta t + \dot{v}_0 2(\delta t)^2,$$

mit
$$\dot{v}_0 := \bar{v}(t_0) = -\alpha v_0 - \frac{1}{\mu} \frac{dU(x)}{dx} \Big|_{x=x_0}.$$

Für die nächsten Schritte x_3 und x_4 wird die Geschwindigkeit $v_2 := \bar{v}(t_0 + 2\delta t)$ mit Hilfe der Korrelationsfunktion $\langle v^2(t_0 + 2\delta t) \rangle$ neu berechnet:

$$v_2 := \sqrt{\langle v^2(t_0 + 2\delta t) \rangle} \cdot \Gamma_2, \quad \Gamma_2 = \pm 1. \quad (3.38)$$

Das Vorzeichen $\Gamma_2 = \Gamma(t_0 + 2\delta t)$ wird analog zur Gleichung 3.34 ermittelt. Um v_2 zu bestimmen muss zunächst das Integral $\int_{t_0}^{t_2} dt' f(x', t')$ in Gleichung 3.31 gelöst werden (Simpsonregel):

$$\int_{t_0}^{t_2} dt' f(x', t') = \frac{1}{3} [f(x_0, t_0) + 4f(x_1, t_0 + \delta t) + f(x_2, t_0 + 2\delta t)] \delta t. \quad (3.39)$$

Mit der neu errechneten Geschwindigkeit v_2 lassen sich dann die nächsten Schritte x_3 und x_4 auf der Potentialkurve ermitteln ($x_3 := \langle x(t_2 + \delta t) \rangle$ und $x_4 := \langle x(t_2 + 2\delta t) \rangle$), indem die Prozedur mit den neuen Parametern v_2 , x_2 und t_2 als Anfangswerte wiederholt wird.

Mit diesem Algorithmus lässt sich schließlich die gesamte Dynamik der Jodmoleküle entlang einer Potentialkurve unter der Berücksichtigung der Wechselwirkung mit der Umgebung berechnen. In Abb. 3.3 ist die zeitliche Entwicklung der einzelnen Terme aus Gleichung 3.31 dargestellt, die zu der Dynamik der kinetischen Energie von Jod im gebundenen B -Zustand beitragen. In Abb. 3.3 ist deutlich der Einfluss der Reibungskonstante α und der Temperatur T auf die Dynamik des Moleküls zu erkennen:

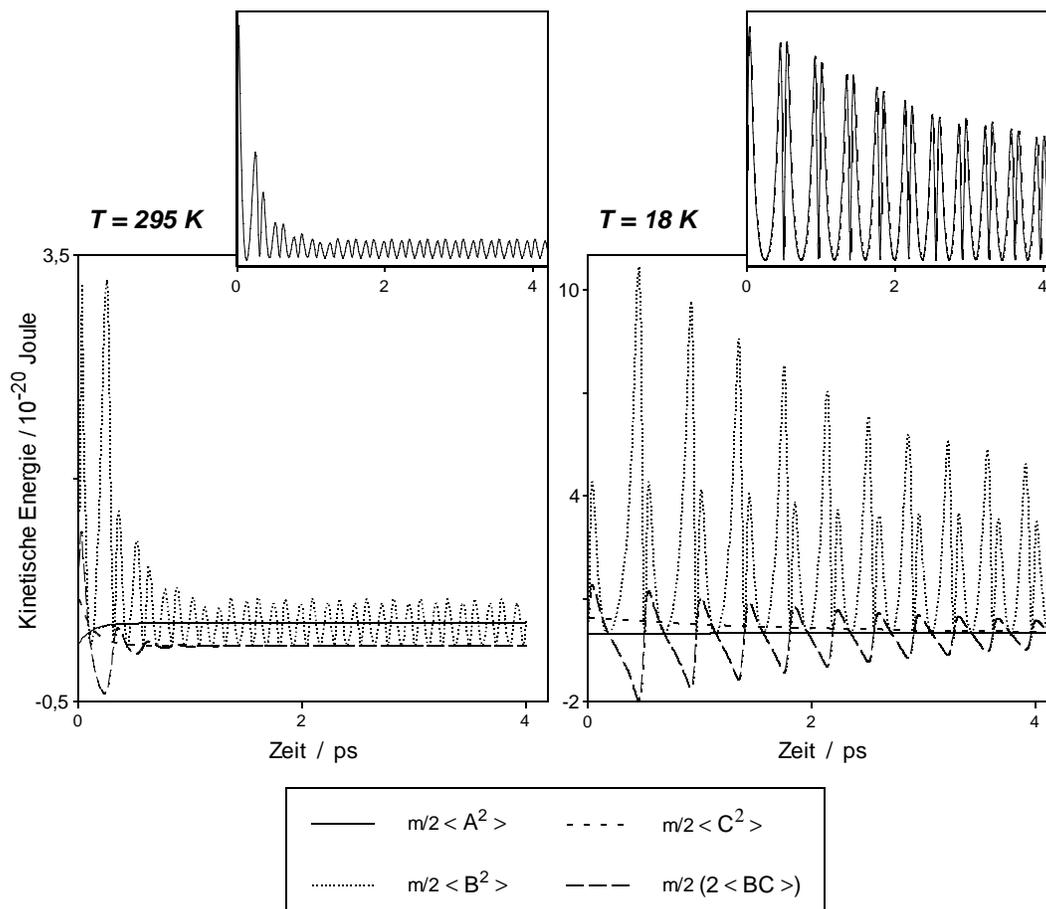


Abb. 3.3 : Die kinetische Energie eines Brownschen Teilchens in einem molekularen Potential setzt sich nach Gleichung 3.31 aus vier verschiedenen Termen zusammen. Beispiel: Brownsches Teilchen im Potential des B -Zustands bei verschiedenen Temperaturen. Die Rechnungen basieren auf den temperaturabhängigen Experimenten an I_2 in FER in Kap. 4.5.3. In den kleinen Bildern ist jeweils die Summe der vier Terme (gesamte kinetische Energie) dargestellt.

Bei tiefen Temperaturen ist der Energierückfluss aus dem Bad sehr gering ($\langle A^2 \rangle \approx 0$). Die Anzahl der Stöße reduziert sich mit abnehmender Temperatur und führt zu einem geringeren Reibungskoeffizient. Dies wiederum führt zu einer langsameren Energiedissipation des Moleküls.

3.4 Simulation der Reaktionsdynamik von I_2 in einer kristallinen Matrix

Die experimentellen Pump-Probe-Signale von I_2 , eingelagert in verschiedenen mikroporösen Porosilen, spiegeln leider die Moleküldynamik auf mehreren Potentialkurven gleichzeitig wieder, wodurch die Interpretation der experimentellen Ergebnisse erheblich erschwert wird (Abb. 3.4). Eine Computersimulation der Reaktionsdynamik und der daraus entstehenden Pump-Probe-Signale ist daher zu einem besseren Verständnis notwendig. Die Simulation basiert auf der in Kapitel 3.3 vorgestellten Brownschen Moleküldynamik. Die Pump-Probe-Signale werden mit Hilfe der Gleichungen 3.24 und 3.25 berechnet. Mit Hilfe der Simulation ist es weiter möglich, die unimolekulare Reaktion im Kontext der elementaren moleküldynamischen Prozesse zu verstehen. In diesem Kapitel werden die einzelnen Reaktionsschritte, die elementaren dynamischen Prozesse und deren Umsetzung in der Simulation vorgestellt.

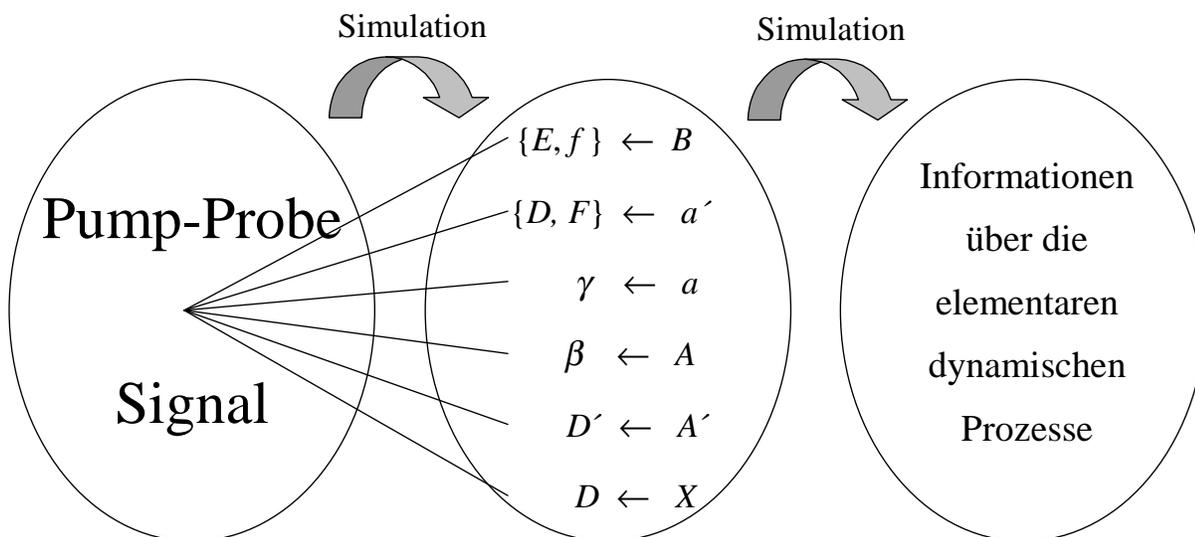


Abb. 3.4 : Das experimentelle Pump-Probe-Signal setzt sich aus mehreren Einzelbeiträgen zusammen, die aus der Population verschiedener elektronischer Zustände durch die Pump-Anregung (B -Zustand) und der darauf nachfolgenden Dissoziations-Rekombinations-Reaktion in die (a, a', A, A', X -Zustände) stammen. Mit Hilfe einer Computersimulation ist es möglich, die Einzelbeiträge zu rekonstruieren und Information über die elementaren dynamischen Prozesse zu gewinnen. Im mittleren Oval sind die aus dem Probeschritt resultierenden Übergänge aus den (B, a, a', A, A', X)-Zuständen in die jeweiligen Ionenpaar-Zustände zu sehen.

3.4.1 Die Schwingungsrelaxations-Dynamik

Mit dem im vorherigen Kapitel gewonnenen Algorithmus auf der Basis der Brownschen Moleküldynamik ist es möglich, die Dynamik der Wellenpakete auf jeder beliebigen molekularen Potentialkurve von I_2 zu berechnen. Da bei allen Transienten von I_2 in verschiedenen Porosilen auch bei hoher Zeitaufösung keine Oszillationen zu sehen sind, ist jedoch nur die Schwingungsrelaxations-Dynamik in den jeweiligen elektronischen Zuständen von Interesse. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, kann das Aussehen der transienten Pump-Probe-Signale bei einer bestimmten Position der Franck-Condon-Fenster zum Teil wesentlich von der Schwingungsrelaxation in den elektronischen Zuständen abhängen.

Im Rahmen der Brownschen Moleküldynamik ist die Schwingungsrelaxation in einem elektronischen Zustand implizit in der Bewegung der Brownschen Teilchen enthalten. Die Oszillationen, die in dem berechneten Pump-Probe-Signal auftreten, werden für einen besseren Vergleich mit den experimentellen Daten heraus gemittelt. Hierbei wird so verfahren, dass alle Datenpunkte in einem Zeitintervall von ≈ 1 ps durch einen Mittelwert ersetzt werden.

3.4.2 Die Pumppuls-Anregung von Jod und die Abnahme der B -Zustands-Population durch Prädissoziation

In den Experimenten an I_2 , eingelagert in mikroporösen Porosilen, wurden die Jodmoleküle zunächst mit dem Pumplaser bei 530 nm aus dem Grundzustand angeregt. Aus Extinktions-Messungen an freiem Jod geht hervor, dass bei dieser Wellenlänge der Übergang $B : 0_u^+ (^3\Pi) \leftarrow X : 0_g^+ (^1\Sigma^+)$ resonant ist und der Anteil an dem Extinktionskoeffizient ungefähr bei 85% liegt, während lediglich etwa 15% dem $B'' : 1_u (^1\Pi) \leftarrow X : 0_g^+ (^1\Sigma^+)$ -Übergang zuzurechnen sind.⁴¹ Da zudem die Übergangsdipolmomente für den nachfolgenden Probeschritt vom B'' -Zustand in die Ionenpaar-Zustände sehr klein sind,⁴² ist diesbezüglich ebenfalls kein wesentlicher Beitrag zum Signal zu erwarten. In dem Modell wurde daher vereinfachend angenommen, dass der bindende B -Zustand der einzige Zustand ist, der aus dem X -Zustand angeregt wird.

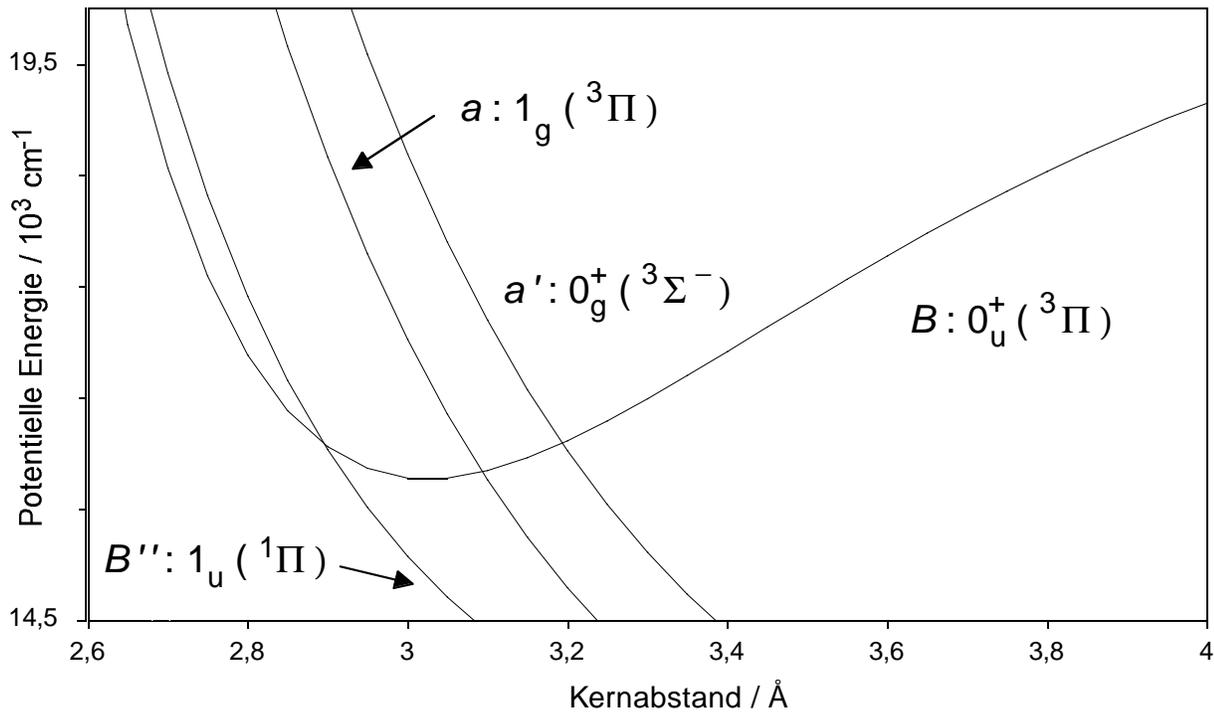


Abb. 3.5 : Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung erfolgt eine Prädissoziation aus dem B -Zustand über die Kopplung mit den repulsiven a - und a' -Zustände. Der B'' -Zustand koppelt nur schwach mit dem B -Zustand und wurde daher in der Simulation nicht als Dissoziationskanal berücksichtigt.

Nach der Anregung beginnt das Wellenpaket auf der Potentialkurve des B -Zustandes zu propagieren. Durch Wechselwirkung mit der Umgebung kommt es nicht nur zu einer Schwingungsrelaxation, sondern auch zu einer Abnahme der B -Zustands-Population durch Prädissoziation. Als Dissoziations-Kanäle kommen drei repulsive elektronische Zustände in Betracht, die $a : 1_g ({}^3\Pi)$ - und $a' : 0_g^+ ({}^3\Sigma^-)$ -Zustände sowie der $B'' : 1_u ({}^1\Pi)$ -Zustand (Abb. 3.5). Es wird jedoch allgemein angenommen, dass der B'' -Zustand nur schwach mit dem B -Zustand koppelt und keine Rolle spielt bei diesem Prozess.⁴³ In der Simulation wurden daher nur die (a, a') -Zustände als Dissoziationskanäle berücksichtigt.^c

Für die Berechnung der Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit wurde die quasi-klassische Landau-Zener Formel verwendet. Die Wahrscheinlichkeit P für einen Übergang von B nach a oder a' bei einmaliger Überquerung der diabatischen Schnittstellen der Potentialkurven ergibt sich hiernach aus:^{44,45}

^csiehe auch Kapitel 4.6.3

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi W^2}{\hbar v |F_B - F_{a,a'}|}\right), \quad (3.40)$$

$$\text{wobei} \quad P \approx \frac{2\pi W^2}{\hbar v |F_B - F_{a,a'}|} \quad \text{für} \quad W^2 \ll \hbar |F_B - F_{a,a'}| \quad (3.41)$$

Hier sind $F_{B,a,a'} = \frac{d}{dx} U_{B,a,a'}$ die Ableitungen der beteiligten Potentiale $U_{B,a,a'}(x)$. Die Näherung 3.41 wird als diabatischer Grenzfall bezeichnet. Die Geschwindigkeit v zum Zeitpunkt der Überquerung der Schnittstelle ergibt sich aus der errechneten Dynamik des Wellenpaketes auf dem Potential des B -Zustandes in der Nähe der Schnittpunkte. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit abnehmender Geschwindigkeit die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von B nach a oder a' zunimmt. Der Parameter W ist zeitunabhängig und wird als Störenergie bezeichnet. W hängt stark von der kristallinen Matrix ab, in der die Jodmoleküle eingelagert sind. Im Fall von freiem I_2 (Gasphase) ist $W \equiv 0$ und es findet keine Prädissoziation statt, da die B - und a/a' -Zustände unterschiedliche Symmetrie haben. Mit zunehmender Wechselwirkung mit der Umgebung ist jedoch eine Kopplung des B -Zustandes mit den a/a' -Zuständen möglich und eine Prädissoziation aus dem B -Zustand kann stattfinden. Die Kopplungskonstante W spiegelt also den Einfluss der Umgebung auf die Prädissoziations-Dynamik von I_2 wider und ist ein freier Parameter in der Simulation.

3.4.3 Die Rekombination

Der Übergang vom bindenden B -Zustand auf die repulsiven Potentiale der a/a' -Zustände (Prädissoziation) bewirkt, dass sich zunächst die atomaren Fragmente auseinander bewegen. Dieser Prozess endet, sobald die Jodatome mit einem Atom des Kristallgitters oder einem benachbarten I_2 -Molekül kollidieren. Der Stoß induziert einen elektronischen Übergang zwischen $\{X, A, A'\} \leftarrow \{a, a'\}$ und bewirkt eine Impulsumkehr der atomaren Jodfragmente, so dass anschließend eine Rekombination in die tiefer gelegenen, gebundenen $A : 1_u$ ($^3\Pi$)-, $A' : 2_u$ ($^3\Pi$)- und $X : 0_g^+$ ($^1\Sigma^+$)-Zustände stattfindet.

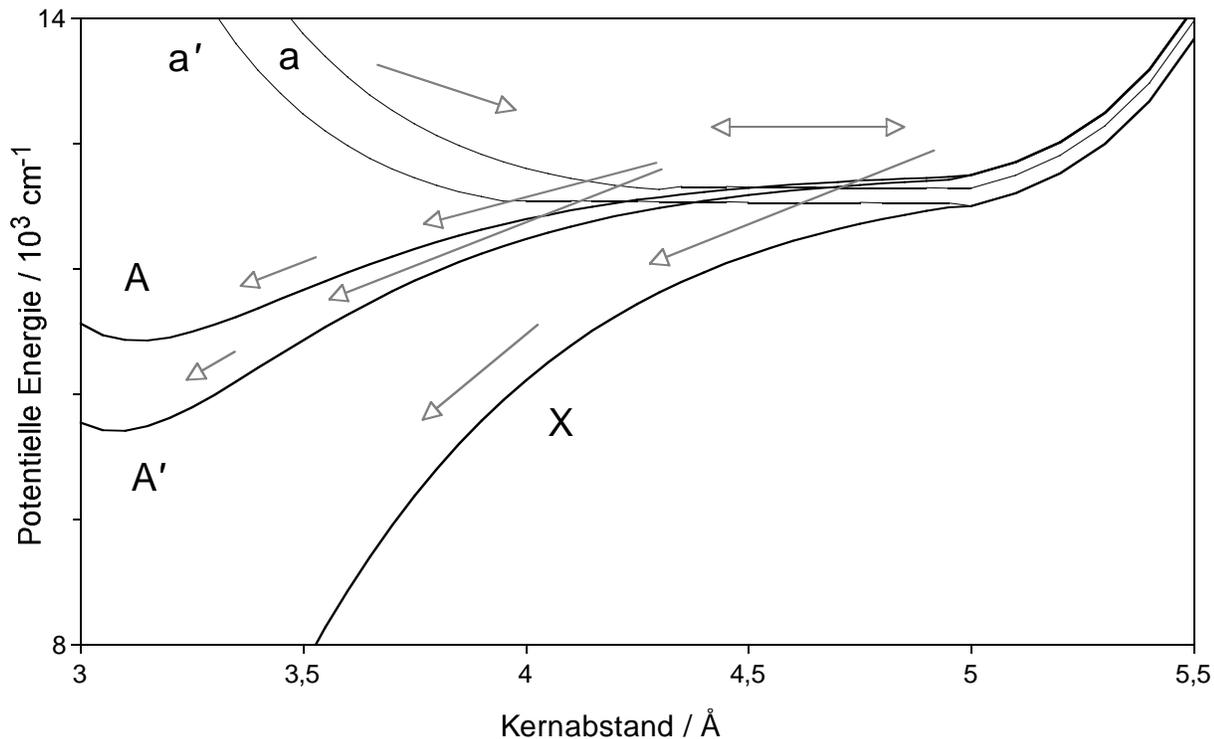


Abb. 3.6 : Erzwungene Rekombination in die bindenden A -, A' - und X -Zustände: Durch Kollision mit der Umgebung findet ein Übergang von $A, A', X \leftarrow a, a'$ und eine Impulskehr statt.

Die molekularen Potentiale der I_2 -Moleküle verändern sich besonders bei großen Kernabständen aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung. Um den Einfluss der Käfigatome auf die molekularen Potentiale von I_2 Rechnung zu tragen, müssten diese modifiziert werden. Die erzwungene Rekombination erfolgt dann deshalb, weil die Potentiale der I_2 -Moleküle bei großen Bindungslängen zu einer Art Potentialwand verbogen sind (Abb 3.6). Für die Simulationen des Rekombinationsprozesses wurde jedoch ein einfacheres Modell gewählt: Die Rekombination der Jodatome wird hierbei als ein inelastischer Streuprozess an den ungestörten molekularen Potentialen von I_2 betrachtet. Die Umkehr der Dissoziationsbewegung findet an einem bestimmten Punkt X_R statt, der als freier Parameter in der Simulation verwendet wird. X_R ist in etwa gleichzusetzen mit der mittleren freien Weglänge der I_2 -Moleküle in ihrer kristallinen Matrix. In der Simulation wird berücksichtigt, dass die elektronischen Übergänge von den a/a' - in den A -, A' - und X -Zustand mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit stattfinden können. Dies wird durch den freien Parameter $N_{A/X}$ ermittelt. Dieser Parameter beschreibt den relativen Anteil der Moleküle, die in die angeregten A/A' -Zustände und den X -Grundzustand rekombinieren.

Der bisher beschriebenen Rekombinationsprozess wird als paarweise Rekombination^d bezeichnet und bedeutet, dass die Jodfragmente wieder zu dem ursprünglichen Molekül rekombinieren. Denkbar ist auch, dass die I₂-Moleküle dissoziieren und atomare Fragmente, die aus unterschiedlichen Molekülen stammen, rekombinieren (nicht-paarweise Rekombination^e). Diese Reaktion macht sich nur dann im Signal bemerkbar, wenn die Jodatome längere Zeit unterwegs sind, bevor sie rekombinieren. Die nicht-paarweise Rekombination ist relativ einfach in die Simulation einzubinden: Ein Teil der dissoziierten Jodatome rekombiniert dann einfach zeitverzögert. Praktisch wird dies so gehandhabt, dass ab dem Punkt X_R sich ein Teil der dissoziierten Jodatome weiter auf dem ungestörten Potential bis zu einer Stelle X_{ng} hinbewegen, wo sie dann ihre Bewegung umkehren. Zwischen den Punkten X_R und X_{ng} findet dann natürlich keine Anregung in die Ionenpaar-Zustände statt. Für die hier untersuchten Messungen spielte jedoch die nicht-paarweise Rekombination keine Rolle. Denkbar wäre auch, dass ein Teil der Jodatome den Käfig verlässt und gar nicht mehr rekombiniert. Dieser Verlustfaktor, der in diesem Fall zu definieren wäre, ist jedoch für die hier betrachteten I₂-Porosil-Systeme vernachlässigbar.

3.4.4 Die freien Parameter der Computersimulation

Die Schwingungsrelaxations-Dynamik in den jeweiligen elektronischen Zuständen ist durch den Reibungskoeffizient α bestimmt, der die Bad-Molekül-Wechselwirkung vollständig repräsentiert. Die Konstante K der Fluktuationskräfte muss nicht mehr bestimmt werden, da K über die Fluktuations-Dissipations-Relation mit α und der Temperatur T festgelegt ist.

Ein weiterer freier Parameter in einem gewissen (temperaturabhängigen) Rahmen ist die Anfangsgeschwindigkeit $v(0)$. Für die Simulation der Wellenpaketdynamik auf der Basis der Brownschen Moleküldynamik ist es normalerweise notwendig, einen Schwarm Brownscher Teilchen zu verwenden^f. Die einzelnen Trajektorien des Schwarms unterscheiden sich dann in der gewählten Anfangsgeschwindigkeit $v(0)$ und sind außerdem durch eine

^dengl.: geminate recombination

^eengl.: nongeminate recombination

^fDie Definition eines Brownschen Teilchens wurde in Kap.3.3 gegeben

Symbol	Bezeichnung	dynamischer Prozess
α	Reibungskoeffizient	Schwingungsrelaxation
$v(0)$	Anfangsgeschwindigkeit	Schwingungsrelaxation
W	Störenergie	Prädissoziation: $a, a' \leftarrow B$
X_R	Rekombinationsabstand	Rekombination
$N_{A/X}$	Rekombinationsverhältnis	Rekombination
ΔE	vertikale Verschiebung der Ionenpaar-Potentiale	—

Tab. 3.1 : Fit-Parameter der Simulation

statistische Geschwindigkeitsverteilung für $v(0)$ gewichtet. Da in den transienten Pump-Probe-Signalen der I₂-Porosil-Systeme, die in dieser Arbeit präsentiert werden, keine Oszillationen auftreten, genügt es jedoch in den meisten Fällen, nur eine Trajektorie zu verwenden und die Datenpunkte des berechneten (oszillierenden) Signals in Intervallen von 500–1000 fs zu mitteln.[§] (siehe auch Kap. 2.3, S.16)

Für die Anfangsbedingung der Kernabstands-Koordinate x wurde $x(0) = 2,68 \text{ \AA}$ gewählt, was dem Übergang von $B \leftarrow X$ aus dem tiefsten Schwingungszustand des Grundzustandes bei 530 nm entspricht.

Die Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von $a, a' \leftarrow B$ wird mit Hilfe der Störenergie W in den Gleichungen 3.40 und 3.41 ermittelt. W ist ebenfalls wie α eine Konstante, die stark abhängig von der Umgebung ist, in der sich die I₂-Moleküle befinden.

Die mittlere freie Weglänge wird bestimmt durch den freien Parameter X_R . Wird eine nicht-paarweise Reaktion simuliert, muss noch eine Verzögerungszeit bzw. der Parameter X_{ng} ermittelt werden.

Die relative Anzahl der I₂-Moleküle, die in die A und A' -Zustände rekombinieren wird durch den Fit-Parameter $N_{A/X}$ berücksichtigt. Die Anzahl der Rekombinationen in die A -

[§]Oszillationen treten auch auf, wenn ein Schwarm Brownscher Teilchen verwendet wird

und A' -Zustände wird als paritätisch betrachtet. Die relative Anzahl der Rekombinationen in den X -Zustand ist dann $1 - N_{A/X}$.

Zur Berechnung der Pump-Probe-Signale in den Gleichungen 3.24/3.25 fehlt noch die Größe der Übergangsdipolmomente μ für die einzelnen Übergänge von dem Grundzustand und den Valenz-Zuständen in die entsprechenden Ionenpaar-Zustände. Die Dipolmomente für die Übergänge von $\{E, f\} \leftarrow B$, $\gamma \leftarrow a$, $\{D, F\} \leftarrow a'$, $\beta \leftarrow A$, $D' \leftarrow A'$ und von $D \leftarrow X$ sind aus Referenz 42 entnommen worden. Diese Übergangsdipolmomente wurden aus Lebensdauermessungen⁴⁶ der angeregten Ionenpaar-Zustände von gasförmigen Jod errechnet. Die Übergangsdipolmomente könnten sich zwar mit zunehmender Wechselwirkung mit der Umgebung ändern, können jedoch als erste Näherungen für die Simulationen verwendet werden.

Die Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit der Umgebung hat zusätzlich noch den Effekt, dass sich die Potentialkurven zum Teil erheblich verschieben. Die Verschiebung der Valenz-Zustände wurde teilweise experimentell gemessen.²⁷ Die Potentialverschiebungen der Ionenpaar-Zustände wurden als Fit-Parameter für die Simulation aus den experimentellen Transienten bestimmt.

Die freien Parameter, die für die Simulation der experimentellen Daten ermittelt werden mussten, sind noch einmal zur Übersicht in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Kapitel 4

Ergebnisse: Messungen, Simulationen und Diskussion

4.1 Wellenpaketdynamik in freiem Jod

4.1.1 Theoretische Betrachtungen

In Kapitel 3.1.1 wurde gezeigt, dass die Anregung von I_2 mit einem kurzen Lichtpuls eine zeitlich kohärente Überlagerung von Schwingungszuständen in den entsprechenden elektronischen Zuständen bewirkt. In einer etwas vereinfachten Form von Gleichung 3.10 hat der so erzeugte Gesamt-Schwingungszustand $|\Psi(x, t)\rangle$ die Form:

$$|\Psi(x, t)\rangle = \sum_n c_n(t) \exp\left(-i \varepsilon_n t/\hbar\right) |n\rangle \quad (4.1)$$

Die Amplitude $c_n(t)$ entspricht der Übergangswahrscheinlichkeit für die Anregung aus dem Grundzustand in den n -ten Schwingungseigenzustand $|n\rangle := |\Psi_n(x)\rangle$ des angeregten elektronischen Zustandes. Die Energien ε_n sind die Eigenwerte der Schwingungszustände $|n\rangle$. Die kohärente Anregung der Schwingungszustände $|n\rangle$ hat zur Folge, dass eine Schwebung (Wellenpaket) entsteht, die sich zeitlich im Orts- und Impulsraum ausbreitet. In einem gebundenen Potential ist die Bewegung des Wellenpaketes im Ortsraum ein oszillatorisches Verhalten entlang der Kernkoordinate x innerhalb der Potentialwände.

Der Ort des Wellenpaketes ist dann gegeben durch den Erwartungswert der Observablen \hat{X} :

$$\begin{aligned}\langle \hat{X} \rangle &= \langle \Psi(x, t) | \hat{X} | \Psi(x, t) \rangle \\ &= \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^*(t) c_n(t) \langle n' | \hat{X} | n \rangle \exp\left(\frac{i(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t}{\hbar}\right).\end{aligned}\quad (4.2)$$

Der Ortserwartungswert ist demnach eine Überlagerung von oszillierenden Termen mit der Kreisfrequenz:

$$\omega_{nn'} = \frac{i(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})}{\hbar} . \quad (4.3)$$

Die Oszillationsfrequenz des Wellenpaketes ergibt sich für den Spezialfall eines harmonischen Potentials $U_H = \frac{m\omega^2}{2} x^2$ nun folgendermaßen: Die Orts- und Impulsoperatoren haben die Form:

$$\begin{aligned}\hat{X} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{b} + \hat{b}^+) \\ \hat{P} &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2i}} (\hat{b} - \hat{b}^+)\end{aligned}\quad (4.4)$$

Da $[\hat{P}, \hat{X}] = \hbar/i$ ist, ist leicht zu sehen, dass $[\hat{b}, \hat{b}^+] = 1$ ist. Der Hamiltonoperator \hat{H} hat dann die Form:

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{b}^+\hat{b} + 1/2).\quad (4.5)$$

Weiter lässt sich zeigen, dass die Operatoren^a \hat{b} und \hat{b}^+ die folgenden Eigenschaften haben:⁴⁷

$$\begin{aligned}\hat{b} |n\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle \\ \hat{b}^+ |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle.\end{aligned}\quad (4.6)$$

Einsetzen von 4.4 in 4.2 liefert somit für den Erwartungswert $\langle \hat{X} \rangle$ nur dann von Null verschiedene Beiträge, wenn $n' := n \pm 1$ ist. Da in einem harmonischen Potential zudem die Energieabstände benachbarter Schwingungsniveaus äquidistant sind, führt dies dazu,

^aErzeuger- und Vernichteroperatoren des harmonischen Oszillators

dass das Wellenpaket sich mit der Frequenz ω_{kl} des klassischen harmonischen Oszillators bewegt:

$$\omega_{nn+1} = \omega_{kl} \quad (\text{harm. Oszillator}) \quad (4.7)$$

In einem harmonischen Potential haben also alle Anteile des Wellenpaketes die gleiche Umlauffrequenz, so dass das Wellenpaket nicht auseinanderläuft.

Dies gilt jedoch nicht mehr für den Fall eines anharmonischen Potentials. Das Wellenpaket verliert nach einiger Zeit die Phase aufgrund der Anharmonizität und läuft zunächst auseinander. Nach einer bestimmten Zeit T_{Rev} kommt es jedoch zu einer vollständigen Signalwiederkehr. Dieses Phänomen wird als Refokussierung oder „Revival“ des Wellenpaketes bezeichnet. Nachdem das Wellenpaket seine Phase wiedergewonnen hat, beginnt der Vorgang von Neuem. Die anharmonischen Molekülpotentiale lassen sich sehr gut durch Morsepotentiale von der Form $U(x) = D_e (1 - \exp[-\beta(x - x_e)])^2$ repräsentieren und die Energieniveaus ε_n des anharmonischen Oszillators ergeben sich dann mit:⁴⁸

$$\varepsilon_n := \hbar\omega_e(n - \gamma n^2) . \quad (4.8)$$

Hierbei ist $\gamma := \frac{\hbar\omega_e}{4D_e}$ die Anharmonizitätskonstante, D_e die Dissoziationsenergie und $\omega_e = \omega_{kl}$ die Frequenz des harmonischen Oszillators. Für die Phase $\Phi(t)$ des oszillierenden Terms $\exp\{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t\}$ in 4.2 ergibt sich mit 4.8:

$$\begin{aligned} \phi_{n,n-k}(t) &:= i\omega_e[n - m - \gamma(n^2 - m^2)]t \\ &= i\omega_e(k - 2\gamma nk + \gamma k^2)t \\ &:= i(\omega_A + \omega_B + \omega_C)t \end{aligned} \quad (4.9)$$

mit $k := n - m$, $\omega_A := \omega_e k$, $\omega_B := \omega_e 2\gamma nk$ und $\omega_C := \omega_e \gamma k^2$.

Die Phase $\Phi_{n,n-k}$ setzt sich demnach aus den drei Frequenzen ω_A , ω_B und ω_C zusammen. Für die dazugehörigen Schwingungsperioden $T_{A,B,C}$ gilt:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\omega_B}{\omega_A} = 2\gamma n \quad \text{und} \quad \frac{T_C}{T_B} = \frac{\omega_B}{\omega_C} = \frac{2n}{k} \quad (4.10)$$

Da die Anharmonizitätskonstante γ typischerweise von der Größenordnung 0,01 ist,^{49,50} gilt $T_A < T_B$. Wie anhand der Beispiele im nächsten Abschnitt zu sehen ist sind die Schwingungsniveaus nicht gleichmäßig besetzt, sondern mehr oder weniger gaußförmig um ein zentrales Schwingungsniveau verteilt. Anhand der Fouriertransformation der Transienten lässt sich weiter einschränkend feststellen, dass fast nur die Schwebung zwischen benachbarten Schwingungsniveaus eine Rolle spielt, k also klein ist. Ist weiter die Quantenzahl n des angeregten Schwingungsniveaus genügend groß, so lässt sich eine Reihenfolge für die Schwingungsperioden angeben:

$$T_A < T_B < T_C \quad (4.11)$$

Für $n = 33$ und $k = 1$ beispielsweise ist im angeregten B -Zustand $T_B \approx 5 T_A$ und $T_C = 66 T_B$ ($\gamma \approx 2,9 \cdot 10^{-3}$). Eine vollständige Wiederkehr des Signals (Revival) findet mit der Periode T_{Rev} statt:^{51,52}

$$T_{Rev} := \frac{2\pi}{\omega_e \gamma} \quad (4.12)$$

Mit den Molekülkonstanten in Referenz 50 ergibt sich für den B Zustand ein volles Revival etwa bei 54 ps. Zwischenzeitlich kann es jedoch bereits vorher zu konstruktiven Interferenzen der Zustände kommen. Dies ist zum Beispiel dann der Fall, wenn die Zeit t ein ganzzahliges Vielfaches der Perioden $T_B(n)$ für mehrere stationäre Zustände $|n\rangle$ zugleich ist („partielles Revival“).^b

4.1.2 Wellenpaketdynamik im angeregten B -Zustand

In Abb. 4.1 ist ein längerer Pump-Probe-Transient zu sehen, der die Wellenpaketdynamik im B -Zustand von I_2 widerspiegelt. Das spektrale Maximum des Pumpimpulses lag bei 528 nm und der Probelaser hatte seine zentrale Wellenlänge bei 400 nm. Immer dann, wenn ein Wellenpaket sich in dem Franck-Condon-Fenster für 400 nm befindet, ergibt sich ein maximales Signal (siehe Kapitel 3.1). In dem Franck-Condon-Fenster ist der Übergang vom B -Zustand in die entsprechenden Ionenpaar-Zustände resonant. Gemessen wurde das aus dem Probeschritt resultierende Fluoreszenz-Signal^c bei einer Wellenlänge von 342 nm.

^bDie Periode T_A ist für alle Zustände $|n\rangle$ gleich.

^cLaserinduziertes Fluoreszenz-Signal (LIF-Signal)

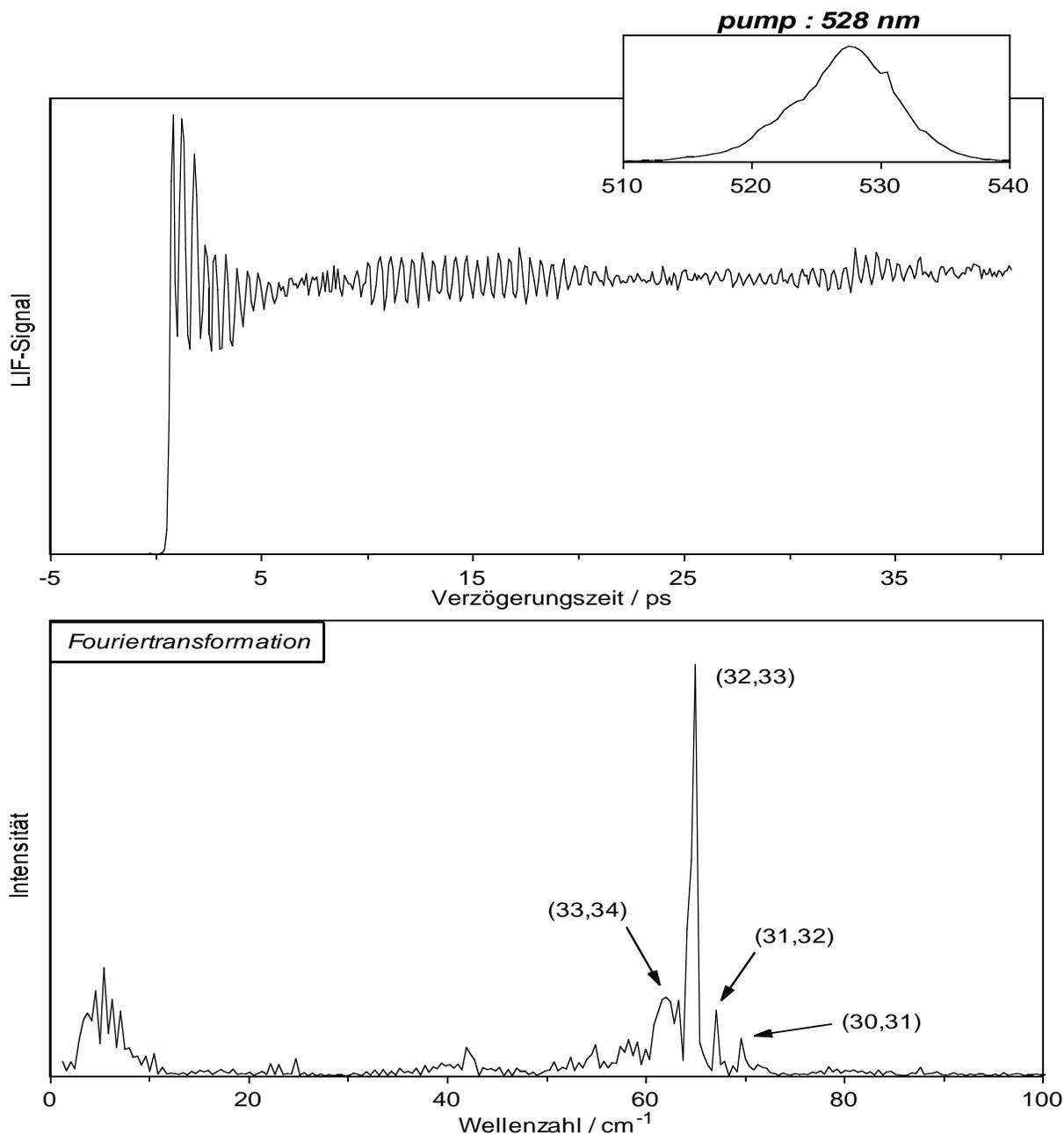


Abb. 4.1 : Wellenpaketdynamik von I_2 im angeregten B -Zustand (oben) und das errechnete Fourierspektrum (unten). Gemessen wurde das Fluoreszenz-Signal bei 342 nm in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung zwischen dem Pumpimpuls (528 nm) und dem Probestimpuls (400 nm).

Die Polarisation der Pump- und Probelaser war parallel. Deutlich ist zu sehen, dass das Wellenpaket rasch dephasiert und schließlich nach ca. 6 ps keine Oszillationen mehr zu sehen sind. Eine teilweise Refokussierung des Wellenpaketes findet in dem Zeitintervall von 10 bis 20 ps statt. Ein weiteres partielles Revival ist bei 33 ps zu sehen. Das Fourierspektrum des Transienten in Abb. 4.1 zeigt welche Schwingungszustände durch den

Pumpimpuls kohärent angeregt wurden. Zu sehen sind jeweils die Differenzfrequenzen der Schwingungszustände, die eine feste Phasenbeziehung haben und somit zu dem zeitlichen Verhalten des LIF-Signals in Abb. 4.1 beitragen. Der Fourieranalyse zufolge sind durch den Pumpimpuls — im unteren Bild von Abb. 4.1 dargestellt — vorwiegend Schwingungszustände mit den Quantenzahlen $n = 30$ bis 34 kohärent angeregt. Weiter ist zu sehen, dass offensichtlich nur Schwebungen zwischen den benachbarten Schwingungsmoden ($k = 1$) eine Rolle spielen. Das Maximum des Fourierspektrums liegt bei 65 cm^{-1} und entspricht einer Schwebung zwischen den Schwingungszuständen mit den Quantenzahlen $n = 32$ und 33 .

Polarisationsabhängigkeit — Rotationsdynamik:

In dem Fourierspektrum in Abb. 4.1 treten auch niederfrequente Anteile mit Wellenzahlen bis zu 10 cm^{-1} auf. Dies resultiert aus der Rotationsdynamik der I_2 -Moleküle. Die Rotationskohärenz der Moleküle rührt daher, dass bei der Wechselwirkung mit dem Pumpelaser nur Moleküle angeregt werden, deren Dipolmoment eine definierte Orientierung zur Polarisation des Pumpelasers haben. Das Pump-Probe-Signal selber hängt davon ab, wie sich die Orientierung der Dipolmomente zu der Polarisation des Probelasers nach einer Verzögerungszeit T eingestellt hat. In Abb. 4.2 wird der Einfluss der Rotationsdynamik auf das Pump-Probe-Signal deutlich: Bei der Messung des Transienten in Abb. 4.2a hatten sowohl der Pump- als auch der Probelaser eine parallele Polarisation zueinander. In Abb. 4.2b hingegen wurde die Polarisation der beiden Laser senkrecht zueinander eingestellt. Zur Zeit $T = 0$ sind die Dipolmomente der angeregten Moleküle parallel eingestellt bezüglich der Polarisation des Pumpimpulses. Das anfänglich starke Signal bei paralleler Polarisation beider Laser erklärt sich dadurch, dass zunächst nahezu alle angeregten Moleküle auch eine günstige Orientierung für den Probeschritt besitzen. Mit zunehmender Verzögerungszeit T verändert sich jedoch die Orientierung der Dipolmomente derart, dass diese jetzt nicht mehr parallel zu der Polarisation des Probelasers sind, was zu einem starken Abfall des Signals führt. In Abb. 4.2b ist das anfängliche Signal relativ klein, da die Orientierung der Moleküle zunächst ungünstig für die Wechselwirkung mit dem Probelaser ist. Mit zunehmender Verzögerungszeit rotieren die Moleküle jedoch in eine für den Probeschritt bessere Position, was zu einer Zunahme des Signals führt. Die anfängliche Dephasierung

in Abb. 4.1/4.2a hat ihren Ursprung demnach sowohl in der Dispersion des Wellenpaketes aufgrund der Anharmonizität als auch in der Rotationsdynamik der Moleküle. Die Rotationsdynamik ist im Vergleich zur Vibrationsdynamik ein eher langsamer Prozess und die Zeitskala der Rotationswellenpakete ist daher um einige Größenordnungen länger. Das transiente Pump-Probe-Signal im freien Jod resultiert also aus einer schnellen Schwingungsdynamik und einer langsamen Rotationsdynamik. In den weiteren experimentellen Untersuchungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurde die Polarisation der beiden Laser immer parallel zueinander eingestellt.

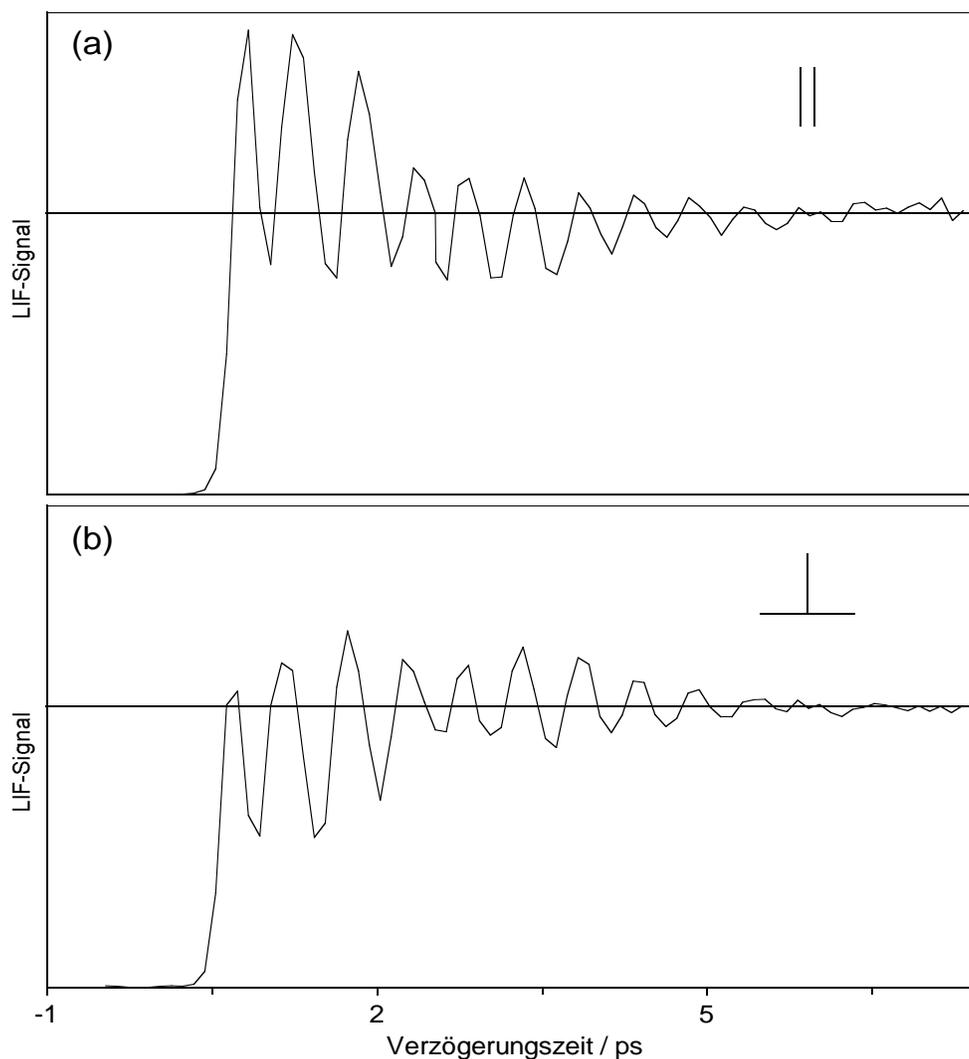


Abb. 4.2 : Einfluss der Rotations-Dynamik von I_2 auf das Pump-Probe-Signal: (a) Die Polarisationen von Pump- und Probelaser sind senkrecht zueinander. (b) Die Polarisationen beider Laser sind parallel zueinander. Pumpuls: 528 nm / Probepuls: 400 nm.

Variation der Pumpwellenlänge — Interferenzen von Einzelschwebungen, Dissoziation

Im Folgenden wird anhand einiger Beispiele die Abhängigkeit der Wellenpaketdynamik von der zentralen Wellenlänge des Pumpasers erörtert:

Die Dissoziationsgrenze des B -Zustands von I_2 liegt in etwa bei 20000 cm^{-1} und ist vom Grundzustand aus mit einer Wellenlänge von 500 nm erreichbar. Ein Pumpuls mit einer zentralen Wellenlänge von 500 nm hat aufgrund der spektralen Breite Resonanzen sowohl mit dem Dissoziationskontinuum als auch mit einigen hochangeregten Schwingungsmoden des gebundenen B -Zustandes. Dies führt zu einer Dynamik, wie sie in Abb. 4.3a zu sehen ist. Zu Beginn des Transienten ist eine Signalspitze zu erkennen, die bereits nach 1 ps verschwunden ist. Zu größeren Verzögerungszeiten hin entsteht ein schwaches Signal, das ab $T > 2,5\text{ ps}$ konstant bleibt. Die Signalspitze entsteht aufgrund von Resonanzen kurz oberhalb der Dissoziationsgrenze vom B -Zustand und verschwindet, sobald der Pump- und der Probelaser nicht mehr zeitlich überlappen. Das verbleibende Signal ist den Übergängen in den gebundenen B -Zustand zuzuordnen. In dem kurzen Transienten in Abb. 4.3a sind keine Oszillationen zu erkennen, da zum einen die Schwingungsperioden relativ groß sind und das Wellenpaket vermutlich wegen der starken Anharmonizität rasch dispergiert.

Mit einem Pumpuls bei 510 nm werden zwar ebenfalls hoch angeregte Schwingungsmoden besetzt, jedoch gibt es keine Resonanzen mehr mit dem Dissoziationskontinuum. Der Pump-Probe Transient in Abb. 4.3b zeigt während der ersten 5 ps ein relativ unregelmäßiges Oszillationsverhalten. Erst in einem Zeitintervall von 5 bis 10 ps ist eine (vorübergehend) regelmäßige Struktur mit einer Schwingungsperiode von 900 fs zu erkennen. Eine Fourieranalyse des Transienten zeigt, dass überwiegend Schwebungen zwischen benachbarten Schwingungsmoden ($k = 1$) mit den Quantenzahlen $n = 44$ bis 50 beteiligt sind. Der Transient setzt sich demnach aus den Einzelschwebungen benachbarter Moden zusammen, die konstruktiv oder destruktiv interferieren. Die regelmäßigen Oszillationen mit einer Periode von 900 fs sind das Ergebnis einer konstruktiven Interferenz dieser Einzelschwebungen. Die anfänglichen unregelmäßigen Oszillationen des Transienten wurden ebenfalls durch Interferenzen von Einzelschwebungen verursacht.

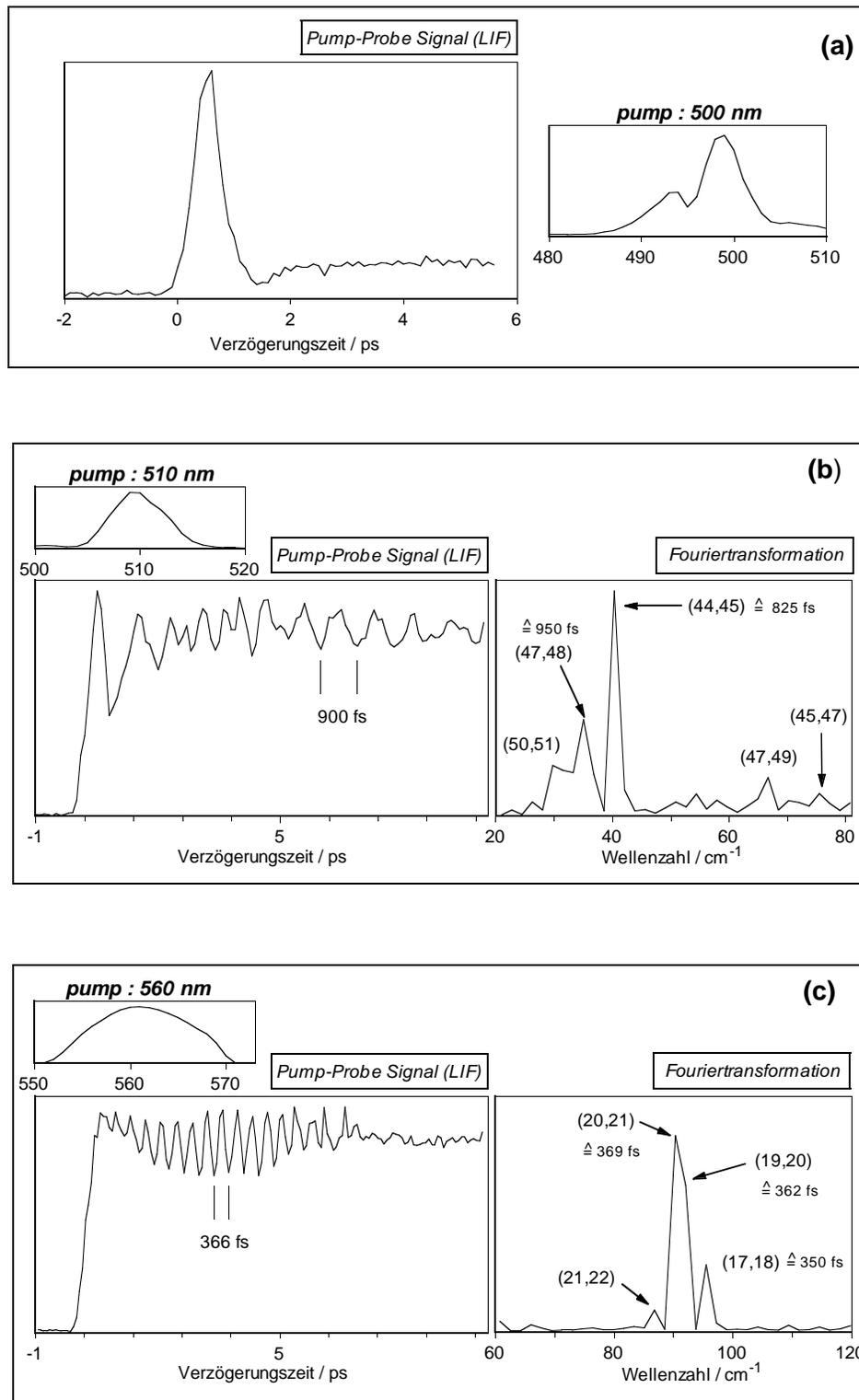


Abb. 4.3 : Wellenpaket-Dynamik des B -Zustandes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Pumplasers: (a) Pumpimpuls: 500 nm / Probestimpuls: 400 nm, (b) Pumpimpuls: 510 nm / Probestimpuls: 400 nm, (c) Pumpimpuls: 560 nm / Probestimpuls: 320 nm.

In dem in Abb. 4.1 gezeigten Transienten, der mit einer zentralen Pumpwellenlänge von $\lambda_{Pump} = 528$ nm gemessen wurde, treten keine nennenswerten Interferenzen von Einzelschwebungen auf, da die Dynamik dort vorwiegend durch eine dominante Einzelschwebung zustandekommt. Diese Einzelschwebung entspricht der kohärenten Überlagerung der Schwingungszustände mit den Quantenzahlen $n = 32, 33$.

Bei dem Transienten in Abb. 4.3c mit $\lambda_{Pump} = 560$ nm liegt der Zeitpunkt, zu dem maximale konstruktive Interferenz stattfindet, nicht am Anfang sondern bei $T = 4$ ps. Die Fourieranalyse ergibt eine Beteiligung der Schwingungsmoden mit den Quantenzahlen $n = 17$ bis 22. Die zu den Einzelschwebungen gehörigen Schwingungsperioden liegen hier bereits relativ nah zusammen. Die anfänglich schwachen Oszillationen erklären sich durch die destruktive Interferenz der Einzelschwebungen. Bei $T = 4$ ps interferieren die Einzelschwebungen maximal.

Ein weiteres interessantes Beispiel ist der Transient in Abb. 4.4, der bei einer zentralen Pumpwellenlänge von $\lambda_{Pump} = 670$ nm aufgenommen wurde. Der Pumpimpuls, der hier verwendet wurde, war spektral sehr breit mit einer Halbwertsbreite von etwa 50 nm. Der Transient unterscheidet sich deutlich von den vorherigen Beispielen aufgrund der sehr hohen Signalspitze zu Beginn. Eine Fouriertransformation des gesamten Transienten führt zu keinem befriedigendem Ergebnis. Dies legt nahe, dass das anfängliche Signal kein Teil einer periodisch auftretenden Dynamik ist. Eine Fouriertransformation ohne die erste Signalspitze zeigt, dass vorwiegend Schwebungen zwischen benachbarten Moden im Bereich von $n = 3$ bis 9 auftreten. Während mit der blauen Flanke des Pumpimpulses noch eine Anregung der tiefsten Schwingungszustände vom B -Zustand erreichbar ist, ist für die rote Flanke kein gebundener Zustand vom Grundzustand aus zu erreichen. Die Dissoziationsgrenze des A -Zustandes liegt etwa bei 12547 cm^{-1} (797 nm). Tellinghuisen *et al.*⁴¹ haben jedoch auch oberhalb der Dissoziationsgrenze des A -Zustandes Resonanzen für den Übergang $A \leftarrow X$ gefunden. Das Maximum dieser Kontinuumsresonanzen liegt nach deren Untersuchung bei 670 nm. Die starke Signalspitze zu Beginn des Transienten könnte daher von einem Übergang vom Grundzustand in das Dissoziationskontinuum des A -Zustandes stammen und tritt demzufolge nur solange auf, wie der Pump- und Probenpuls zeitlich überlappen.

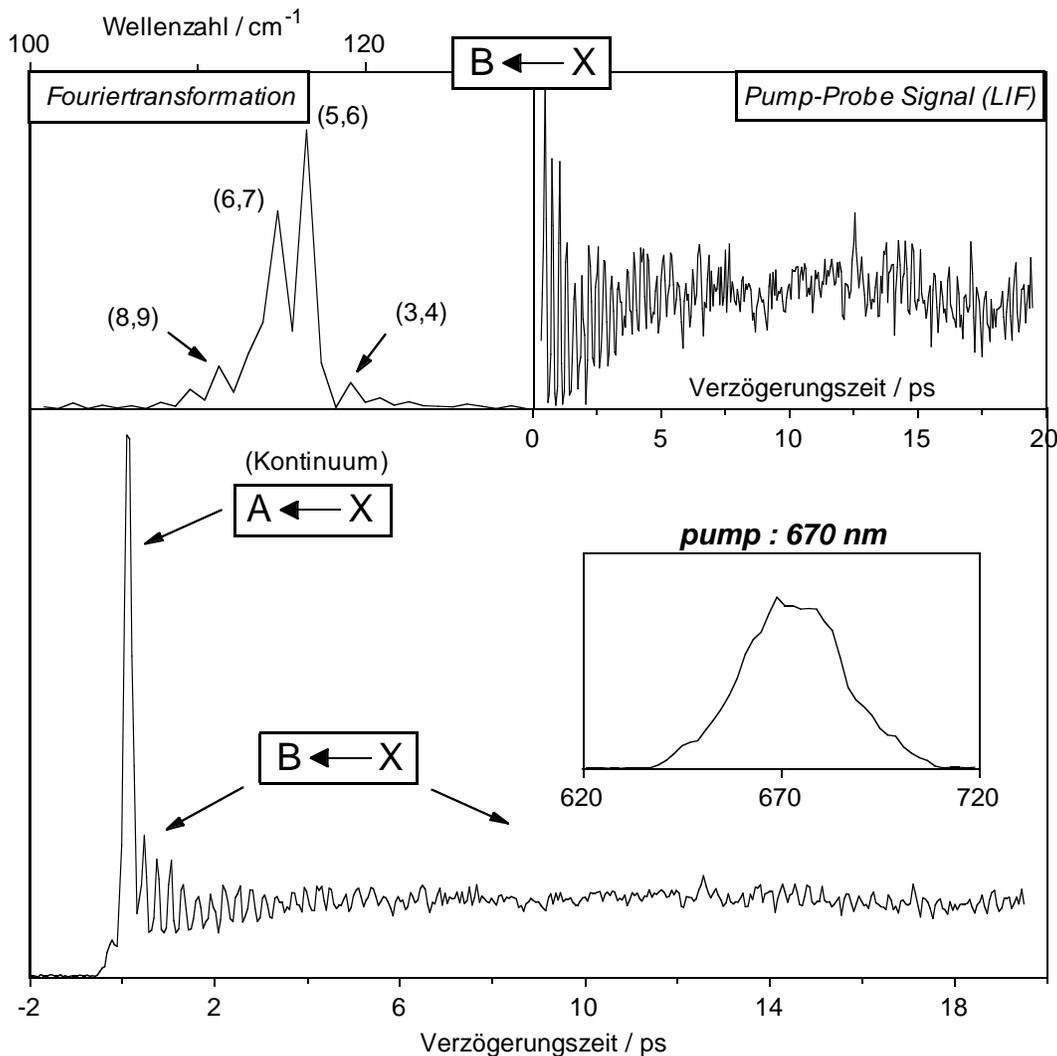


Abb. 4.4 : Mit dem spektral breiten Pumpuls um 670 nm werden auch resonante Übergänge mit dem Kontinuum des *A*-Zustandes erzeugt, die sofort zu einer Dissoziation führen (erste Signalspitze). Das verbleibende Signal zu späteren Verzögerungszeiten ist die Wellenpaketdynamik des *B*-Zustandes (oben rechts). Probepuls: 310 nm.

Die Wellenpaketdynamik von Jod in einer verdichteten Atmosphäre

Die Ergebnisse, die bisher in diesem Kapitel vorgestellt wurden, sind an freiem I₂ bei Zimmertemperatur gemessen worden. Der Umgebungsdruck entsprach dem Dampfdruck von Jod. Die einzelnen I₂-Moleküle lagen demnach relativ isoliert vor und Stöße spielten eine untergeordnete Rolle für die Wellenpaketdynamik. Bei einer zunehmend dichtereren Atmosphäre jedoch können die Stöße nicht mehr vernachlässigt werden. Durch die Kollisionen kommt es zu einem Kohärenzverlust und das Wellenpaket dephasiert. Im Gegensatz

zu der Dispersion des Wellenpaketes aufgrund der Anharmonizität ist der Kohärenzverlust durch zufällige Stöße irreversibel, so dass bei hohen Drücken keine Revivals mehr auftreten.^{18,19} Weiter ist zu unterscheiden zwischen elastischen und inelastischen Stößen. Während elastische Stöße nur zu einem Phasenverlust und damit zu einer Verbreiterung des Wellenpaketes führen, bewirken inelastische Stöße zusätzlich eine Schwingungsrelaxation. Diese Schwingungsrelaxation kann sich — abhängig von der Position des Franck-Condon-Fensters für den Abfrageprozess (Probe) — positiv oder negativ auf das Signal auswirken. Zewail *et al.*^{18,19} haben die Wellenpaketdynamik im B -Zustand von I_2 in unterschiedlichen Edelgasatmosphären in Abhängigkeit vom Druck untersucht. In deren Experimenten sind bei höheren Drücken von mehr als 100 bar keine Revival mehr zu erkennen. Bei sehr hohen Drücken verschwinden sogar die anfänglichen Oszillationen.

Die in den kommenden Abschnitten vorgestellten zeitaufgelösten Messungen an I_2 , eingelagert in mikroporösen Porosilen, weisen allesamt kein oszillatorisches Verhalten auf. Dies deutet darauf hin, dass eine starke Wechselwirkung mit der Umgebung besteht, die sofort die Kohärenz des Wellenpaketes zerstört. Zusätzlich entsteht durch die Wechselwirkung mit der Umgebung eine Kopplung des B -Zustandes mit den repulsiven a/a' -Zuständen, so dass die Population des B -Zustandes mit der Zeit abnimmt.

4.2 Die Dynamik von Jod in DDR

DDR-Porosile (Decadodecasil 3R) sind mikroporöse Kristalle^{27,28} aus der Gruppe der Zeolithe und dienen als Wirtssystem für die I_2 -Moleküle. Die DDR-Kristalle sind aus hexagonalen Elementarzellen aufgebaut, die wiederum aus reinen $SiO_{4/2}$ Tetraeder-Strukturen bestehen. Jede Elementarzelle ist von drei weiteren in 120° zueinander stehenden Elementarzellen umgeben (Abb. 4.5). Eine weitere Eigenschaft der Porosile ist die Ladungsneutralität des Kristallgitters, da im Gegensatz zu den meisten Zeolithen keine Al-Atome in das Gitter eingebaut sind. Die Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit dem Wirtsgitter ist daher auf schwache Van-der-Waals-Kräfte beschränkt. Die I_2 -Moleküle sind in den Hohlräumen der Kristalle eingelagert. Diese Käfige haben ein Volumen von etwa 350 \AA^3

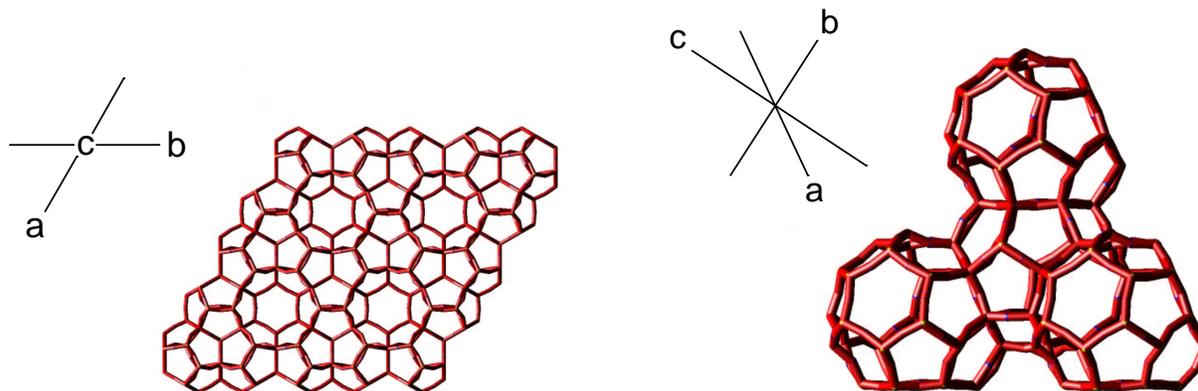


Abb. 4.5 : Die Decadodecasil 3R-Kristalle (DDR) sind aus hexagonalen Kafgen aufgebaut, die wiederum aus reinen $\text{SiO}_{4/2}$ Tetraeder-Strukturen bestehen. Jeder Kafg ist von drei weiteren in 120° zueinander stehenden Kafgen umgeben (rechts). Die Oberfläche der Kafge wird zum größten Teil durch fünfeckige Seitenflächen bedeckt (Dodekaeder = geometrisches Gebilde, welches durch zwölf regelmäßige Fünfecke begrenzt ist). Die Kafge haben zwar ein Volumen von etwa 350 \AA^3 , bieten aus energetischen Gründen jedoch nur Platz für die Aufnahme von maximal einem I_2 -Molekül pro Kafg.

und bieten damit genügend Platz zur Aufnahme weiterer I_2 -Moleküle. Eine Modellierungsstudie von Wirnsberger et al.²⁸ ergibt jedoch, dass die Besetzung mit einem zweiten Molekül je Kafg energetisch ungünstiger ist als eine einfache Besetzung. Dieses wurde durch Thermogravimetrie experimentell bestätigt.²⁸ Demzufolge liegen die I_2 -Moleküle vollständig isoliert voneinander in einer wohldefinierten anisotropen Umgebung vor.

Die Reaktion, die hier betrachtet wird, ist die Dissoziation von I_2 aus dem zuvor mit einem Laser angeregten B -Zustand und die anschließende Rekombination der atomaren Fragmente. Die Anregung in den B -Zustand erfolgte durch einen Pumpuls mit einer zentralen Wellenlänge von 530 nm. Bei 530 nm ist der $B \leftarrow X$ -Übergang resonant und im Vergleich zu dem $B'' \leftarrow X$ -Übergang so dominant (siehe Kap. 3.4.2), dass vereinfacht angenommen werden kann, dass zu Beginn lediglich der B -Zustand angeregt wurde. Die Abnahme der $B : 0_u^+$ (${}^3\Pi$)-Zustands-Population durch Prädissoziation erfolgt vorwiegend über die kreuzenden repulsiven $a : 1_g$ (${}^3\Pi$)- und $a' : 0_g^+$ (${}^3\Sigma^-$)-Zustände. Da die a/a' -Zustände im Vergleich zum B -Zustand eine andere Symmetrie besitzen, wird die Prädissoziation fast ausschließlich durch die Wechselwirkung mit der Umgebung ermöglicht. Es ist daher davon auszugehen, dass die Struktur der Porosile eine wesentliche Rolle bei diesem Prozess spielt. Die anschließende Rekombination der atomaren Fragmente erfolgt entlang der Potentialkurven des angeregten $A : 1_u$ (${}^3\Pi$)- und $A' : 2_u$ (${}^3\Pi$)-Zustandes sowie auch in den

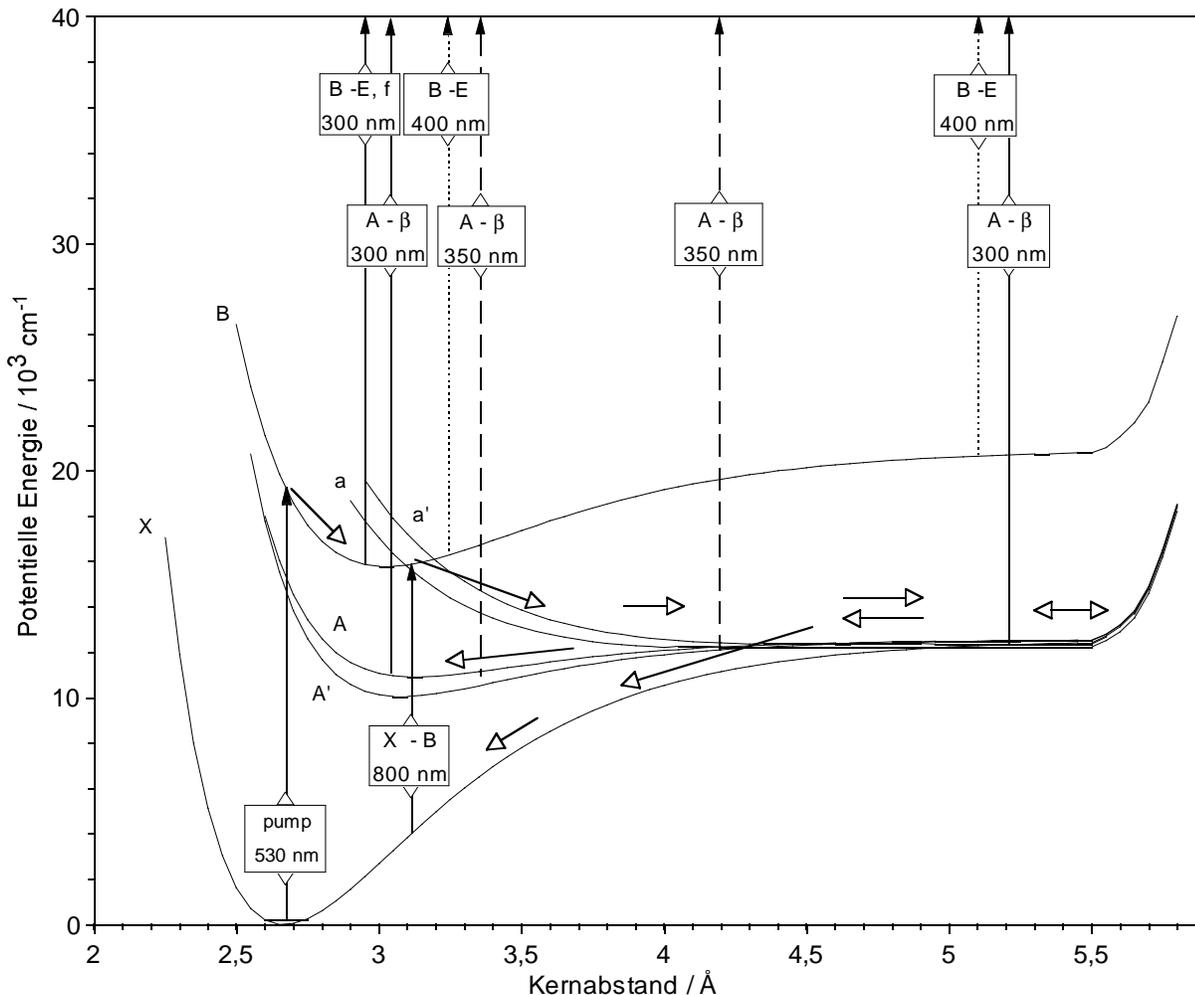


Abb. 4.6 : Term- und Reaktions-Schema von I₂ in DDR.

$X : 0_g^+ (^1\Sigma^+)$ -Grundzustand. Die Dynamik der Moleküle, initiiert durch den Pumpimpuls, wird durch die transiente Absorption eines zweiten Laserpulses (Probe) abgefragt, der resonant verschiedene Ionenpaar-Zuständen anregt. In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probepulses kann an bestimmten Stellen der Potentialäste (Franck-Condon-Fenster) die Dynamik der Wellenpakete beobachtet werden. Um die Dynamik auf allen beteiligten Potentialästen möglichst umfassend zu beobachten, wurde der Probepuls zwischen 300 und 400 nm variiert. In dem Term- und Reaktionsschema in Abb. 4.6 sind einige ausgewählte Übergänge zu verschiedenen Wellenlängen des Abfragepulses dargestellt. Die entsprechenden Franck-Condon-Fenster für I₂ in DDR sind noch einmal explizit in Abb. 4.7 skizziert. Die Rekombinationsdynamik auf der Potentialkurve des X -Zustandes wurde direkt durch den Übergang zurück in den B -Zustand bei 800 nm gemessen. Alle

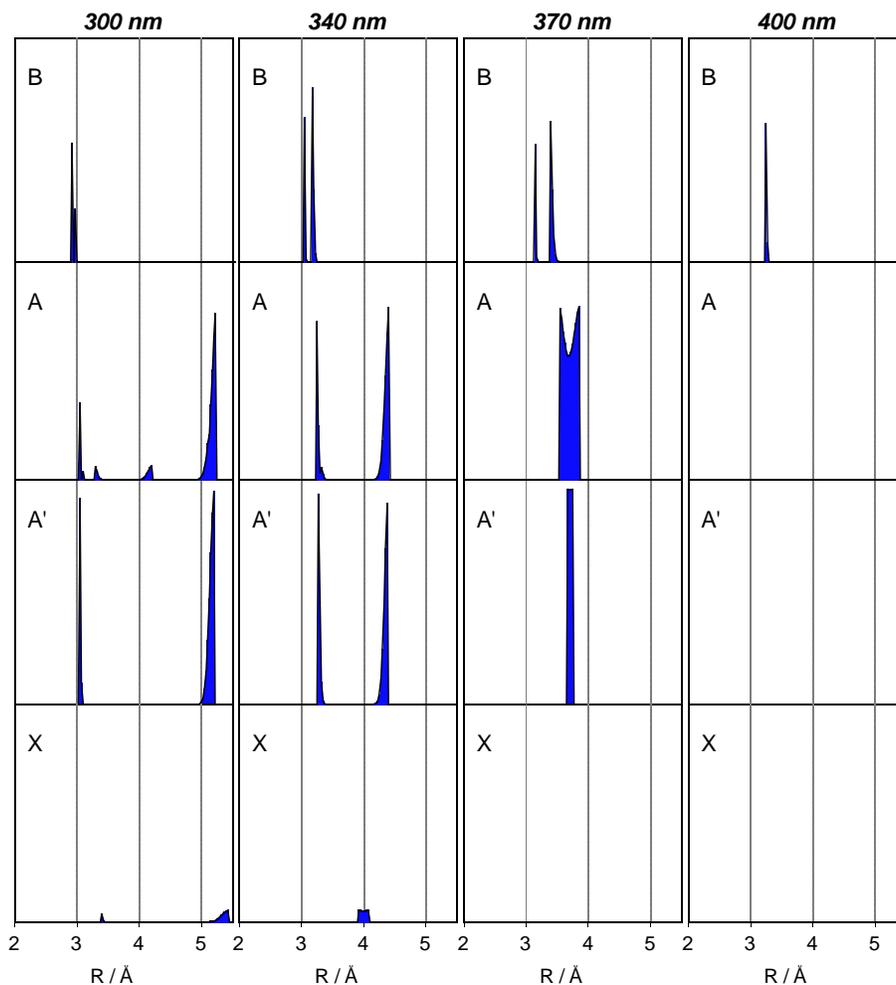


Abb. 4.7 : Franck-Condon-Fenster von I_2 in DDR: In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probepulses kann an den Stellen der Potentialäste, wo der Übergang in die Ionenpaar-Zustände möglich ist, die Dynamik der Wellenpakete abgefragt werden.

experimentellen Daten, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden bei Zimmertemperatur ($T = 295 K$) gemessen. Die hier präsentierten experimentellen Ergebnisse werden im Zusammenhang mit dem theoretischen Modell auf der Basis der Brownschen Moleküldynamik (Kapitel 4) diskutiert. Es werden zunächst Messungen an Pulverproben vorgestellt. Der Einfluss der speziellen anisotropen Geometrie der DDR-Käfige auf die Dynamik des Prädissoziation-Rekombination Prozesses von I_2 wird besonders deutlich durch die polarisationsabhängigen Messungen, die in dem nachfolgenden Abschnitt präsentiert werden. Die I_2 -DDR-Wechselwirkung beschränkt sich jedoch nicht nur auf die oben beschriebene Reaktionsdynamik, vielmehr sind auch die Potentialkurven von I_2 zum Teil deutlich verschoben.

4.2.1 Verschiebung der Potentialkurven von Jod in DDR

In DDR eingelagerte Jodmoleküle haben die gleiche violette Farbe wie in der Gasphase. Frequenz aufgelöste UV/VIS- und Raman-Spektren von I_2 in DDR haben gezeigt, dass der Grundzustand sowie auch die Valenzzustände nahezu ungestört bleiben und identisch sind zu denen von freiem Jod.^{27,28} Die Ursache hierfür ist, dass die I_2 -Moleküle in den Käfigen perfekt isoliert voneinander sind und die Wirt-Gast Wechselwirkung sich auf Van-der-Waals-Kräfte beschränkt. Für die energetisch hoch liegenden Ionenpaar Zustände ist diese Wechselwirkung jedoch nicht mehr vernachlässigbar. Von den Pump-Probe-Experimenten in Verbindung mit der theoretischen Berechnung der Pump-Probe-Signale ergab sich für die Ionenpaar-Zustände des ersten Clusters eine Potentialverschiebung von durchschnittlich -2400 cm^{-1} relativ zu den Potentialkurven des freien Jods. Für die Ionenpaar-Zustände des zweiten Clusters ergab sich eine Verschiebung von -3600 cm^{-1} . Die Verschiebungen der einzelnen Potentialkurven sind in Tab. 4.1 im Detail aufgelistet. Die modifizierten Potentiale sind in Abb. 4.8 dargestellt und wurden für die Simulation der

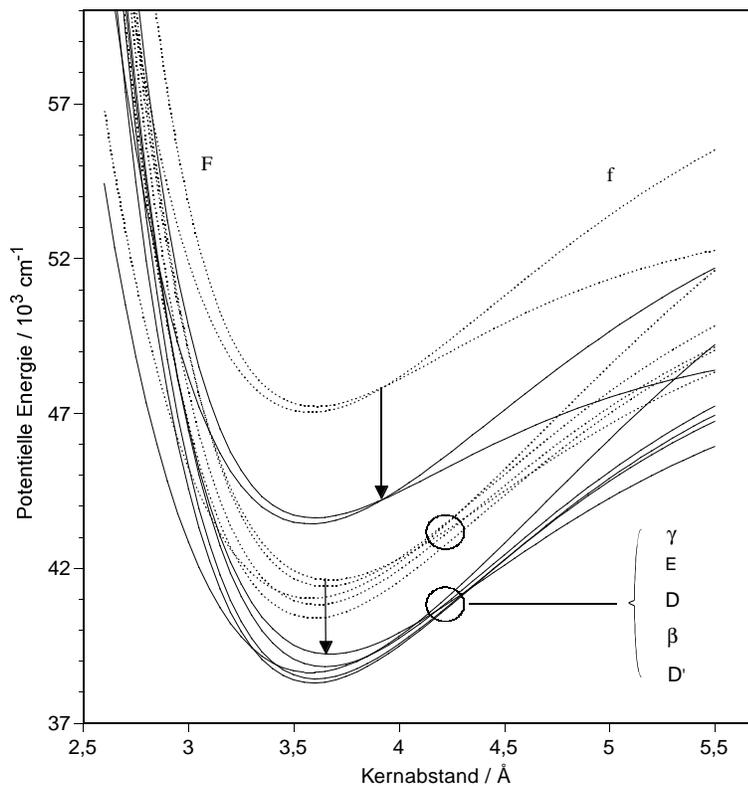


Abb. 4.8 : Verschiebung der Ionenpaar-Potentialkurven von I_2 in DDR.

$D' : 2_g$	$\beta : 1_g$	$D : 0_u^+$	$E : 0_g^+$	$\gamma : 1_u$	$f : 0_g^+$	$F : 0_u^+$
-2100	-2400	-2400	-2600	-2400	-3600	-3600

Tab. 4.1 : Vertikale Verschiebung der Ionenpaar-Potentialkurven von I_2 in DDR (cm^{-1})

experimentellen Pump-Probe-Transienten verwendet. Vergleichbare Systeme mit geringer I_2 -Matrix-Wechselwirkung sind I_2Ar_n -Cluster bei tiefen Temperaturen. Tellinghuisen *et al.*⁵³ haben mit Hilfe von Emissionsspektren der Ionenpaar-Zuständen herausgefunden, dass die durch den Ar-Käfig verursachte Verschiebung der Ionenpaar-Zustände mehr als -4000 cm^{-1} beträgt.

4.2.2 Jod in DDR (Pulver): Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation

In Abbildung 4.9 sind die experimentellen Pump-Probe Transienten von I_2 in DDR in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probelasers im Bereich von 300 bis 400 nm dargestellt. Die Transienten unterscheiden sich erheblich. Das Aussehen der Transienten hängt fast ausschließlich von zwei Faktoren ab: (i) Der Moleküldynamik sowie (ii) der Position

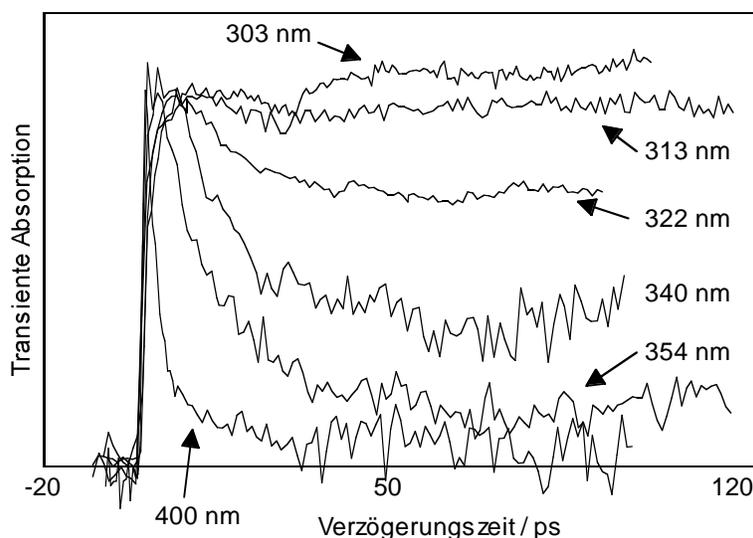


Abb. 4.9 : Pump-Probe-Signale von I_2 in DDR in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probelasers. Die Wellenlänge des Pump lasers war bei allen Messungen auf 530 nm eingestellt.

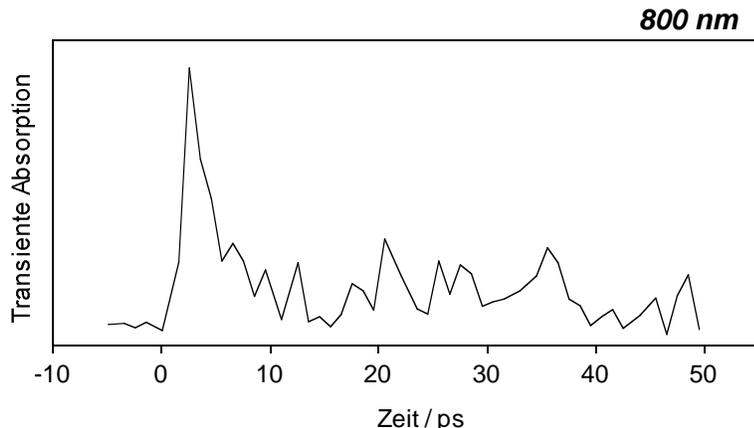


Abb. 4.10 : Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR. Pump: 530 nm / Probe: 800 nm. Das Signal spiegelt die Rekombinations-Dynamik in den X -Zustand wider.

und der Größe der Franck-Condon-Fenster für die Probe-Anregung. Jeder der Transienten in Abb. 4.9 spiegelt also nur die Dynamik in den jeweiligen Franck-Condon-Fenstern wider, die durch die entsprechende Probewellenlänge geöffnet werden. Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, sind zu einer bestimmten Wellenlänge zwischen 300 und 400 nm in den meisten Fällen Franck-Condon-Fenster auf mehr als einer Potentialkurve vorhanden, was eine Interpretation erschwert, da während der Reaktion dynamische Prozesse auf mehreren Potentialkurven gleichzeitig stattfinden. Das gesamte transiente Absorptionssignal setzt sich also aus mehreren Einzelprozessen zusammen, die zeitlich parallel ablaufen. Mit Hilfe einer Computersimulation auf der Basis der Brownschen Moleküldynamik, wie sie in Kapitel 3.3/3.4 ausführlich beschrieben wurde, ließen sich jedoch die Signalbeiträge der jeweiligen Zustände rekonstruieren. Aus der Simulation der experimentellen Daten können Rückschlüsse auf die Dynamik der Schwingungsrelaxation und die Prädissoziation aus dem B -Zustand gezogen werden. Für I_2 in DDR ergab sich eine sehr schnelle Schwingungsrelaxation in allen beteiligten Zuständen, die innerhalb von weniger als 2 ps abgeschlossen ist. Wie weiter unten gezeigt wird, spiegelt sich dies direkt in dem Transienten bei $\lambda_{Probe} = 800$ nm wider (Abb. 4.10), der aus dem reinen Rekombinationssignal in den X -Zustand besteht. Für die Berechnung des transienten Absorptionssignals sind insgesamt 13 elektronische Zustände und 8 mögliche Übergänge zu berücksichtigen^d. Alle experimentelle Ergebnisse mit den dazugehörigen Ergebnissen der Computersimulationen

^d $\{E, f\} \leftarrow B, \gamma \leftarrow a, \{D, F\} \leftarrow a', \beta \leftarrow A, D' \leftarrow A', D \leftarrow X$

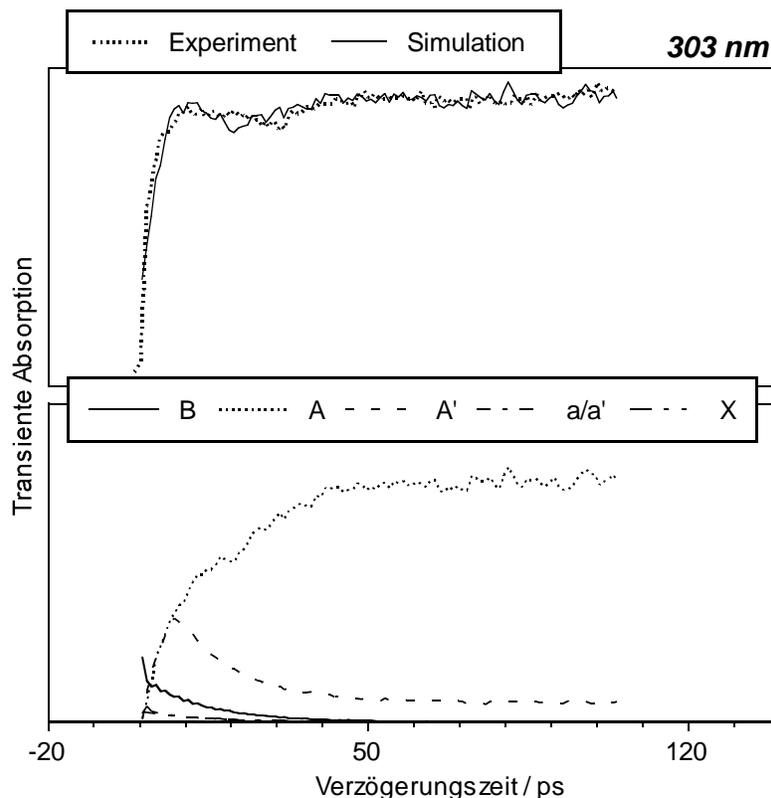


Abb. 4.11 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 303 nm). Unteres Bild: Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

sind in den Abbildungen 4.11–4.15 dargestellt. In den oberen Darstellungen der Abbildungen 4.11–4.14 sind die experimentellen Ergebnisse und die dazugehörige Simulation der Transienten zu sehen. In den unteren Bildern sind die errechneten Beiträge zum Signal dargestellt, die von der Moleküldynamik entlang der B -, a/a' -, A -, A' - und X -Potentialkurven stammen.

Deutlich ist zu sehen, dass der Signalbeitrag, der von der Dynamik auf der Potentialkurve des B -Zustandes stammt, bei 340 und 354 nm sehr groß ist. Dies liegt zum einen daran, dass dort das Franck-Condon-Fenster in der Nähe des Minimums der Potentialkurve des B -Zustandes liegt und sich mit dem Bereich überschneidet, in dem sich das Wellenpaket vorwiegend aufhält.^e Zum anderen ist im Bereich zwischen 300–400 nm bei 340 und 354 nm die Größe des Franck-Condon-Fensters maximal (Abb. 4.7).

^eIn der Simulation ist dies der klassisch erlaubte Bereich, da die Brownsche Moleküldynamik ein klassisches Modell ist

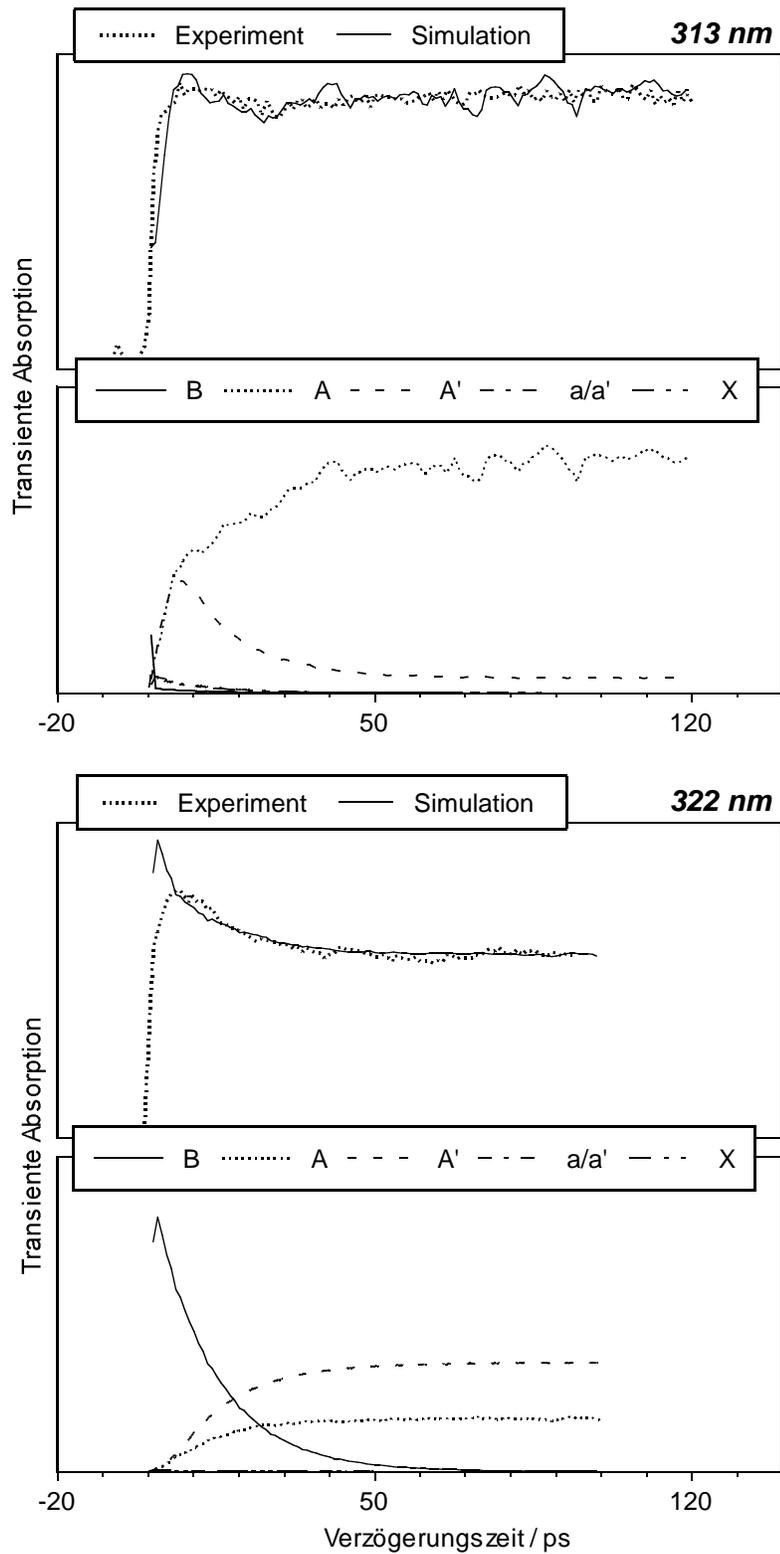


Abb. 4.12 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 313-322 nm) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

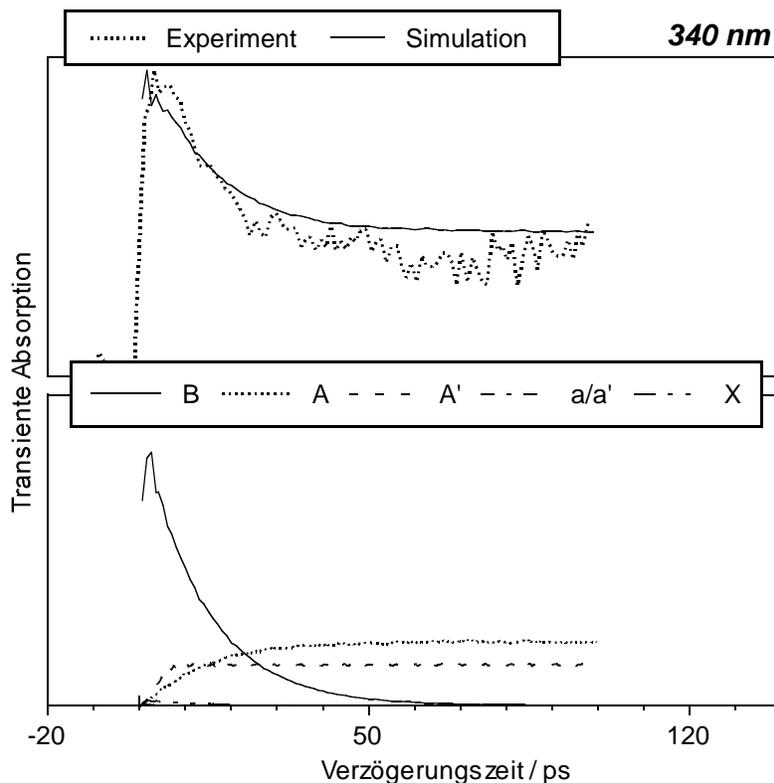


Abb. 4.13 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 340 nm). Unteres Bild: Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

Nach der in weniger als 2 ps erfolgten Schwingungsrelaxation spiegelt das transiente Signal des B -Zustands bei 340 und 354 nm vollständig die Abnahme der anfänglichen Population infolge der Prädissoziation wider. Die Prädissoziations-Dynamik ist demzufolge ein monoexponentiell abfallender Prozess mit einer Rate von $k_P = 0,08 \text{ ps}^{-1}$. Bei 303–322 nm ist der relative Beitrag des B -Zustandes zum Gesamtsignal sehr gering, da die Franck-Condon-Fenster kleiner werden. In der Simulation ist der steile Abfall zu Beginn bei 303–313 nm auf die Schwingungsrelaxation des B -Zustandes zurückzuführen, die zu einer ungünstigeren Überlappung der Franck-Condon-Fenster mit dem klassisch erlaubten Bereich der Wellenpakete führt. Bei 400 nm fehlen die Signalbeiträge der A -, A' - und X -Zustände zum Gesamtsignal, da bei dieser Wellenlänge die entsprechenden Ionenpaar-Zustände nicht mehr erreicht werden können. Der B -Zustand jedoch besitzt bei 400 nm noch ein Franck-Condon-Fenster für den Übergang in den E -Zustand. Der Transient bei 400 nm zeigt einen biexponentiellen Abfall. Der schnellere Anteil ist bereits nach weniger als 3 ps abgeklungen. Der langsamere Anteil kann der Abnahme der

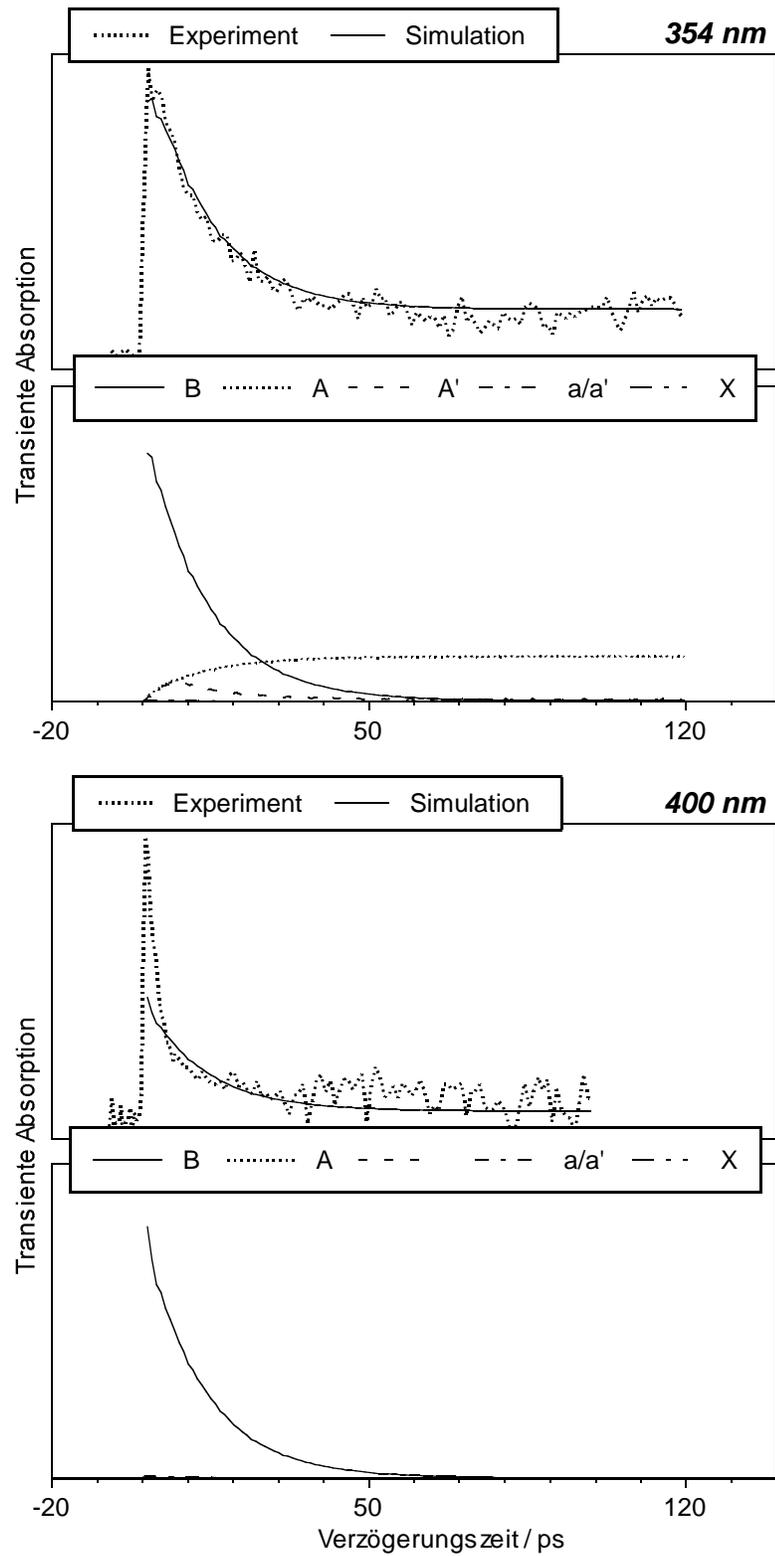


Abb. 4.14 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 354-400 nm) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

B -Zustands Population durch Prädissoziation zugeordnet werden.^f Prinzipiell ließe sich der schnelle Signalabfall zwar mit der Schwingungsrelaxation des B -Zustandes erklären, jedoch gibt es einige Hinweise, die auf eine andere Ursache hindeuten^g:

(i) Das Aussehen des Transienten bei 400 nm ist bei tiefen Temperaturen um 22 K nahezu identisch mit dem bei Zimmertemperatur (siehe Abb. A.1 im Anhang). Bei sinkender Temperatur nimmt die Anzahl der Stöße mit der Umgebung ab und führt zu einer langsameren Schwingungsrelaxation. Dies kann zu einem veränderten transienten Signal führen, wie dies am Beispiel von I_2 in FER in Kap. 4.4.3 zu sehen ist. (ii) Der Transient bei 800 nm zeigt zu Beginn eine Signalspitze, die identisch mit der bei 400 nm ist. Nach der Landau-Zener Formel 3.40/3.41 hängt die Wahrscheinlichkeit für die Prädissoziation von dem Impuls des Wellenpaketes oder Teilchens ab. Demnach sollte die Wahrscheinlichkeit für den Prädissoziations-Prozess zu Beginn kleiner sein als nach der Schwingungsrelaxation. Dies alles deutet auf eine direkte Dissoziation der I_2 -Moleküle hin, die unmittelbar nach dem Anregungsprozess stattfindet. Neben dem B -Zustand ist auch die direkte Anregung des repulsiven B'' -Zustandes (Kap. 3.4, Abb. 3.5) möglich. Bei 530 nm führt zwar der größte Teil der Anregung zu einer Besetzung des B -Zustands (85%), jedoch ist es möglich, dass bei 400 nm das Franck-Condon-Fenster für den B'' -Zustand günstiger liegt und zu einem dominanteren Signalbeitrag führt. Unmittelbar nach der Anregung des repulsiven B'' -Zustands dissoziiert das I_2 -Molekül, was zu einem starken Signalabfall bei 400 nm führt.

Die relativ langsame Abnahme der B -Zustands-Population durch die Prädissoziation wirkt wie ein Engpass für alle nachfolgenden Prozesse. Das Rekombinations-Signal vom A -Zustand für $\lambda_{Probe} = 303, 313, 322, 340$ und 354 nm ist infolge dessen ein Spiegelbild der Prädissoziations-Dynamik und nimmt monoexponentiell mit der gleichen Rate $k_R = k_P$ zu.

Das gleiche gilt für den A' -Zustand bei $\lambda_{Probe} = 322$ nm. Bei Wellenlängen von 303, 313 und 354 nm bewirkt die Schwingungsrelaxation im A' -Zustand, dass die anfängliche

^fDer Transient bei 400 nm in Abb. 4.9 setzt sich wie alle anderen Transienten aus mehreren Messungen zusammen. In die ersten 30 ps ist eine größere Anzahl von Messungen eingeflossen als für Verzögerungszeiten > 30 ps. Dies ist auch an dem stark unterschiedlichen Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu sehen.

^gsiehe auch Kap. 4.2.3, S. 73

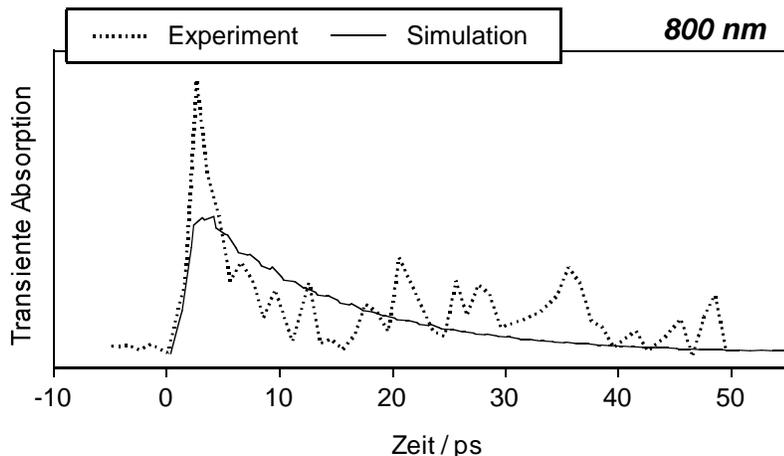


Abb. 4.15 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 800 nm). Das Signal spiegelt die Rekombinations-Dynamik in den X -Zustand wider.

gute Überlappung zwischen Franck-Condon-Fenster und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Wellenpaketes rasch abnimmt. Die Franck-Condon-Fenster sind dort so positioniert, dass vor allem das Einlaufen eines Wellenpaketes beobachtet wird. Der exponentiell abfallende Populations-Zufluss aus dem B -Zustand bewirkt daher eine Signalabnahme nach mehr als 8 ps. Das maximale A' -Signal bei 303, 313 und 354 nm ist in etwa da, wo die Population des B -Zustandes bereits um die Hälfte abgenommen hat. Das transiente Absorptions-Signal des A' -Zustandes ist ebenso wie beim A -Zustand durch die Prädissoziations-Dynamik aus dem B -Zustand geprägt: In den ersten 5 ps steigt das Signal des A' -Zustandes zunächst monoexponentiell mit der Rate k_P an, erreicht sein Maximum nach 5 bis 10 ps und fällt dann monoexponentiell mit der Rate k_P ab.

Der Signalbeitrag der repulsiven a/a' -Zustände ist relativ gering, da die Übergangsdipolmomente für diese Zustände im Vergleich zu den restlichen Zuständen relativ klein sind.⁴² Hinzu kommt, dass die Wellenpakete die Franck-Condon-Fenster schnell durchlaufen.

In dem Bereich $\lambda_{Probe} = 300 - 400$ nm ist das Franck-Condon-Fenster für den X -Zustand sehr klein (Abb. 4.7), so dass der Signalbeitrag vom X -Zustand in den Transienten in Abb. 4.11–4.14 sehr gering ist. In dem Transienten in Abb. 4.15 wurde das reine Rekombinations-Signal des X -Zustands bei einer Wellenlänge von $\lambda_{Probe} = 800$ nm aufgenommen. Deutlich ist zu erkennen, dass die Simulation das steile Signal zu Beginn des Transienten nur unzureichend wiedergibt. Als Ursache wird, wie bereits oben erwähnt, die

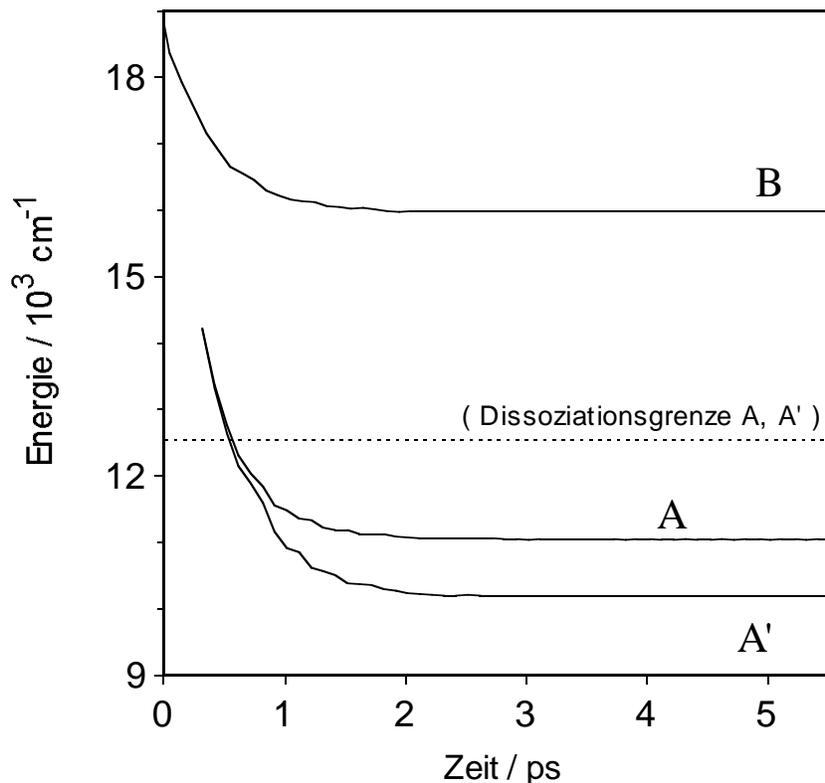


Abb. 4.16 : Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -, A - und A' -Zustandes.

Dissoziation des direkt angeregten, repulsiven B'' -Zustandes erwogen, der in der Simulation vernachlässigt wurde. Das Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt liegt etwa bei $3,1 \text{ \AA}$ und damit nur 4000 cm^{-1} hoch. Der Transient bei 800 nm reflektiert somit direkt die schnelle Schwingungsrelaxation im X -Zustand.

Die Simulationen stimmen insgesamt sehr gut überein mit den gemessenen Daten. Alle Transienten sind mit dem gleichen Parametersatz gerechnet worden (siehe Kapitel 3). Für den Reibungsparameter wurde $\alpha = 3,1 \text{ ps}^{-1}$ genommen. Die Rekombination hat in der Simulation bei einem Jod-Jod Abstand von etwa $5,5 \text{ \AA}$ stattgefunden. Für den Verteilungskoeffizient $N_{A/X}$ ergab sich der Wert $N_{A/X} = 0,7$. Für den Fall, dass 100 % der atomaren Fragmente wieder rekombinieren, bedeutet dies, dass die Rekombination in etwa gleichverteilt für den A , A' und X -Zustand ist. Der Beitrag, der von der Anregung des B'' -Zustandes stammt, scheint jedoch vorwiegend in den X -Zustand zu gehen.^h Die Schwingungsrelaxations-Dynamik in den B -, A - und A' -Zustand ist in Abbildung 4.16 dargestellt: Die Schwingungsrelaxation des B -Zustandes ist nach weniger

^h B'' und X sind beides Singulett-Zustände

als 2 ps abgeschlossen. Die der Prädissoziation nachfolgende Ereignisfolge — Dissoziation entlang der a/a' -Zustände, Rekombination und Schwingungsrelaxations in den A -, A' - und X -Zuständen — ist innerhalb von nur 3 ps abgeschlossen. Die charakteristischen Zeiten für die Schwingungsrelaxation sind $k_{vib} = 3,0 \text{ ps}^{-1}$ für den B -Zustand und $k_{vib} = 2,8/2,7 \text{ ps}^{-1}$ für die A/A' -Zustände. Der langsamste Prozess ist die Prädissoziation aus dem B -Zustand mit einer Rate von $k_P = 0,08 \text{ ps}^{-1}$.

In einer ersten Veröffentlichung einiger der hier vorgestellten Transienten wurde ein einfaches kinetisches Modell verwendet, um die experimentellen Ergebnisse zu erklären.⁵⁴ Die Delle, die in dem Transienten in Abb. 4.11 nach etwa 30 ps auftritt, konnte mit diesem Modell nicht erklärt werden. Mit den hier präsentierten Simulationen erklärt sich dieser Effekt aus der Überlagerung der Signalbeiträge aus den A - und A' -Zuständen. Der gleiche Effekt ist ebenfalls in dem Transienten bei 313 nm (Abb. 4.12) zu beobachten. Ein weiteres Ergebnis des kinetischen Modells in Referenz 54 war die Annahme einer zum Teil nicht-paarweise (nongeminate) ablaufenden Reaktion. Diese Annahme war für die hier präsentierten Simulationen nicht notwendig und ist offensichtlich überflüssig, wie die Resultate zeigen. Zu dem gleichen Ergebnis kommen auch Ermoshin *et al.*,⁵⁵ die ebenfalls einige der hier präsentierten Transienten mit Hilfe eines weiteren Modells berechnet haben. Dieses Modell basiert auf der Modellierung der Kristallkäfge und einer klassischen moleküldynamischen Rechnung in dieser Umgebung. Die Ergebnisse dieser früheren Studie unterscheiden sich jedoch ebenfalls teilweise von den hier vorgestellten Ergebnissen. In dieser Studie wird eine wesentlich langsamere Schwingungsrelaxation des Grundzustandes vorausgesagt. Dies ist allerdings inkonsistent mit dem später mit $\lambda_{Probe} = 800 \text{ nm}$ gemessenen Transienten in Abb. 4.15.

4.2.3 Jod in DDR (Einkristall): Polarisationsabhängigkeit der Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation

Die im letzten Abschnitt präsentierten Transienten wurden an I_2 -DDR-Pulverproben gemessen. In diesem Kapitel werden Messungen an I_2 in DDR-Einkristallen präsentiert. Im Unterschied zu einer Pulverprobe ist die Ausrichtung der hexagonalen DDR-Käfige bei einem Einkristall nicht mehr willkürlich verteilt. Die hexagonale Struktur der Käfige ist durch die Anordnung der a-, b- und c-Achsen bestimmt, die bei einem Einkristall eine einheitliche Orientierung im Laborsystem besitzen. Die c-Achse hat bezüglich der Drehung eine C_3 -Symmetrie. Die a- und b-Achse sind jeweils senkrecht angeordnet in Relation zur c-Achse. Zwischen der a- und b-Achse besteht ein Winkel von 120° (Abb. 4.5 und 4.17).

Die I_2 -Moleküle können sich in den Käfigen relativ frei bewegen — sogar Rotationen sind möglich —, so dass das Signal von I_2 -Molekülen stammt, die unterschiedliche Orientierungen zu dem umgebenden Kristallkäfig besitzen. Die im vorherigen Kapitel betrachtete unimolekulare Reaktion von I_2 ist ohne die Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit dem umgebenden Kristallgitter nicht möglich. Es stellt sich daher die Frage ob die Orientierung der I_2 -Moleküle in einem anisotropen Käfig einen messbaren Einfluss auf die Reaktionsdynamik haben kann. Anhand der Pulverproben ist dies jedoch nicht zu unterscheiden. Deshalb wurden Femtosekunden-zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen an I_2 -Molekülen in einem DDR-Einkristall durchgeführt.

Der Einkristall wurde hierzu auf einem Goniometer befestigt und bezüglich der Kristallachsen so ausgerichtet (Kap. 2), dass dieser eine definierte Orientierung im Raum (Laborsystem) besaß. Das Licht des Pumplasers war linear polarisiert und hatte somit eine bestimmte Orientierung zu den Kristallachsen von DDR. Die Polarisierungen des Pump- und Probelasers wurden wie bei den Untersuchungen an den Pulverproben parallel zueinander eingestellt.¹ Analog zu den Pump-Probe-Experimenten am I_2 -DDR-Pulver wurde die Wellenlänge des Probelasers zwischen 300 und 400 nm variiert, während der Pumplaser konstant eine Wellenlänge von 530 nm hatte. Zusätzlich wurde die Polarisation der Laser definiert bezüglich der a-, b- und c-Achse des Einkristalls eingestellt.

¹Der Probelaser war ebenfalls linear polarisiert

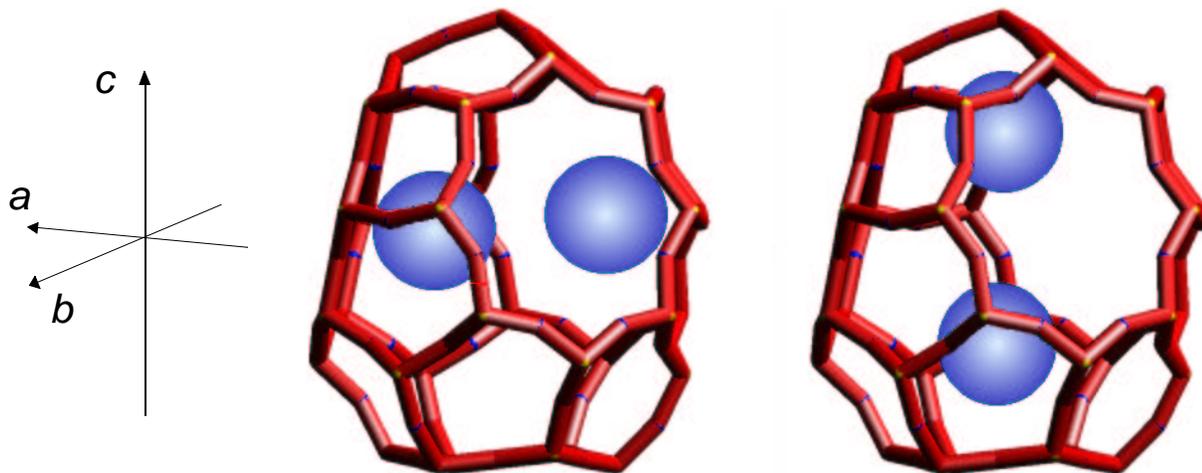


Abb. 4.17 : I_2 mit senkrechter oder paralleler Ausrichtung bezüglich der c -Achse im DDR-Käfig. Durch den linear polarisierten Pumplaser werden nur I_2 -Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmomente parallel zur Polarisation des Pumplasers liegen. Für den $B \leftarrow X$ -Übergang sind die Dipolmomente parallel zur Molekülachse orientiert. In einem DDR-Einkristall wird daher mit dem Pumpuls ein Ensemble von angeregten I_2 -Molekülen präpariert, deren Molekülachsen eine wohl definierte Ausrichtung im Kristall besitzen.

Durch den Pumpuls können nur Moleküle angeregt werden, deren Übergangsdipolmomente eine spezielle Ausrichtung zu der Polarisation des Pumplasers besitzen. Zu Beginn der Reaktion wurden mit dem Pumplaser somit automatisch nur I_2 -Moleküle präpariert, die eine definierte Orientierung bezüglich der Kristallachsen von DDR hatten (Abb.4.17).

Die Polarisationsabhängigkeit der Reaktionsdynamik war am deutlichsten bei einer Probenwellenlänge von 355 nm zu beobachten. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4.18 zu sehen: Ist die Polarisation der Laser senkrecht zur c -Achse eingestellt, hat dies zur Folge, dass das transiente Absorptionssignal innerhalb der ersten 20 ps schneller abnimmt als bei einer parallelen Polarisation. Erst nach mehr als 20 ps gleichen sich die Signale für beide Polarisierungen an. Deutlich ist auch zu erkennen, dass zwischen 5 und 15 ps der Signalabfall für beide Polarisierungen ungefähr gleich verläuft. Wie bereits bei den Messungen am I_2 -DDR-Pulver gezeigt, ist bei $\lambda_{Probe} = 355$ nm das konstante Signal zu größeren Zeiten fast ausschließlich der Population des A -Zustandes nach erfolgter Rekombination zuzuordnen, während innerhalb der ersten 30 ps das Signal durch die Population und die Dynamik im B -Zustand bestimmt ist.

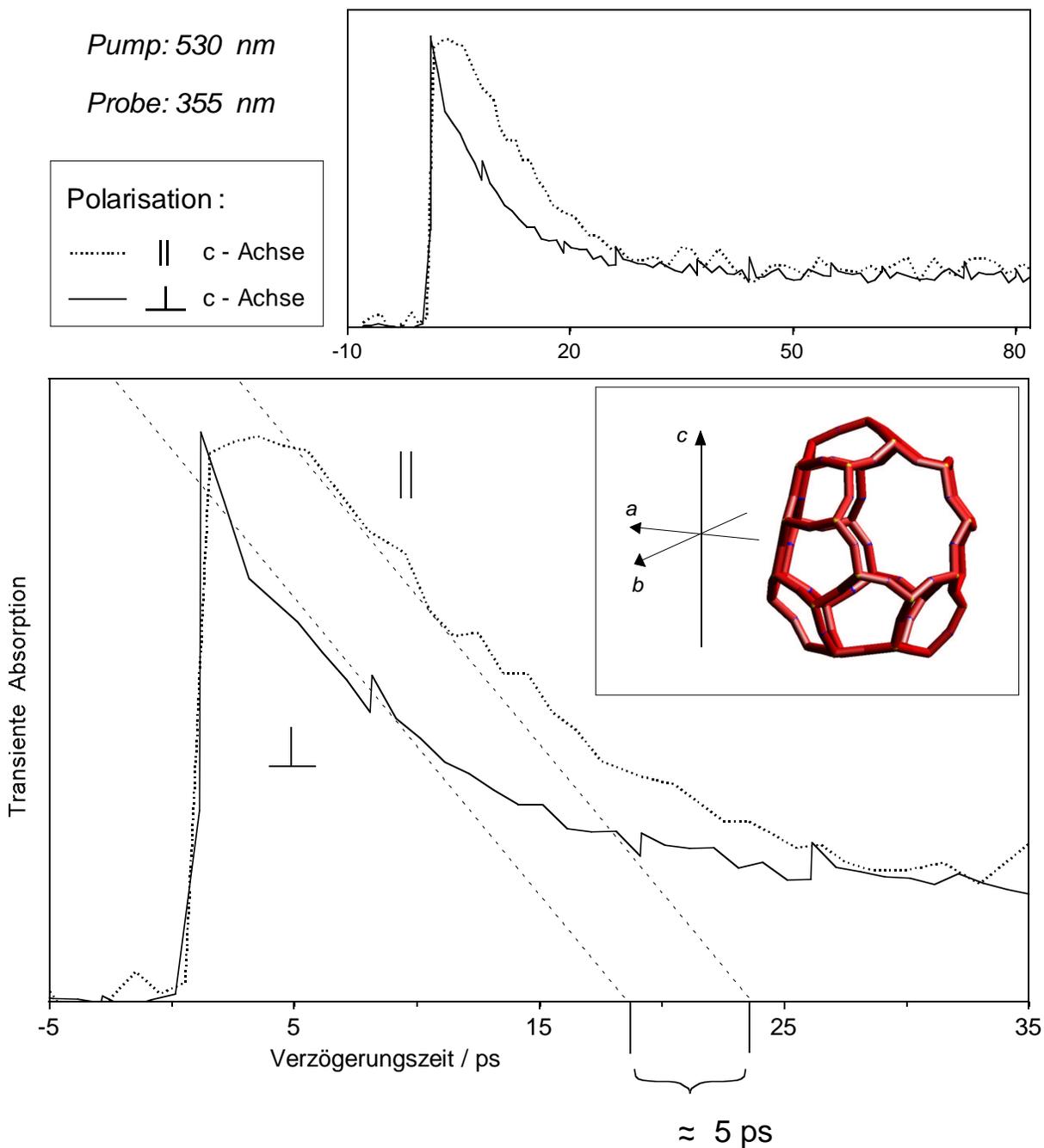


Abb. 4.18 : Transiente Pump-Probe-Signale von I₂ in einkristallinem DDR in Abhängigkeit von der Polarisation des Pump lasers bezüglich der Kristallachsen. Der Probelaser hatte immer die gleiche Polarisation wie der Pump laser. (Pump: 530 nm/Probe: 354 nm)

In Kapitel 4.1 wurde mit polarisationsabhängigen Messungen an freiem I₂ demonstriert, dass die Rotationsdynamik der Moleküle besonders zu Beginn einen entscheidenden Einfluss auf die Signalstärke ausüben kann. Daher könnte man annehmen, dass die Rotationsdynamik auch in diesem Fall eine Rolle spielen könnte. Da Pump- und Probelaser parallel

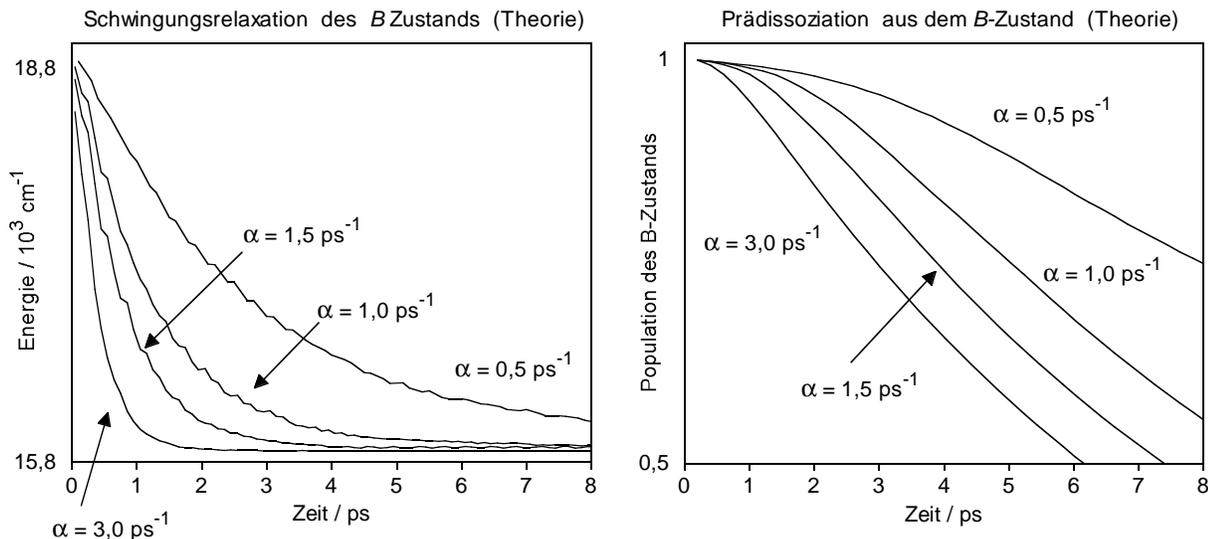


Abb. 4.19 : Abnahme der Population des B -Zustandes (rechts) in Abhängigkeit von der Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes (links), die in der Simulation mit dem Reibungsparameter α korreliert ist.

zueinander polarisiert waren, führt die Rotation der Moleküle zunächst zu einem Signalverlust. Dies gilt jedoch für beide Messung in Abb. 4.18, so dass als einzige Erklärung eine anisotrope Rotationsdynamik bleibt: Die Wahrscheinlichkeit aus der anfänglichen Position wegzurotieren müsste demnach allein von der Orientierung der Moleküle in dem anisotropen Kristallgitter abhängen. Dies müsste jedoch auch langfristig bei den Transienten in Abb. 4.18 zu einem unterschiedlichem relativen Signal führen, was aber nicht der Fall ist.

Aus den bisherigen Überlegungen ist zu schließen, dass die Rotationsdynamik den unterschiedlich schnellen Abfall des transienten Signals in Abb. 4.18 nicht erklärt. Es lässt sich daher einschränken, dass die anfängliche Ausrichtung der I_2 -Moleküle in dem Kristallkäfig vorwiegend einen Einfluss auf die Schwingungsrelaxations- und die Prädissoziations-Dynamik des B -Zustandes hat.^j

Der Verlust der B -Zustands-Population hängt sowohl von der Dynamik der Schwingungsrelaxation ab, als auch von dem Maß der Kopplung des B -Zustandes mit den repulsiven a/a' -Zuständen. In der Simulation erfolgte die Prädissoziation aus dem B -Zustand

^jDie anderen Zustände liefern in den ersten 20 ps einen relativ geringen Signalbeitrag (Abb. 4.14)

mit Hilfe der quasiklassischen Landau-Zener-Formel 3.40. Dort ist die Stärke der Kopplung der elektronischen Zustände mit dem Prädissoziations-Parameter W festgelegt.^k Wie weiter in Gleichung 3.40 zu sehen ist, hängt die Wahrscheinlichkeit der Prädissoziation aber auch von der (klassischen) Geschwindigkeit $v(t)$ ab und ist somit indirekt mit der Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes korreliert. In der Simulation wird dieser Prozess mit dem Reibungsparameter α gesteuert. In Abbildung 4.19 ist die theoretisch zu erwartende Abnahme der B -Zustands-Population in Abhängigkeit von verschiedenen Reibungskoeffizienten dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass mit kleiner werdendem α der Prädissoziations-Prozess zeitlich zunehmend verzögert einsetzt. Erst nachdem die Schwingungsrelaxation abgeschlossen ist, ist die Prädissoziations-Rate unabhängig von α . Für $\alpha = 1 - 3 \text{ ps}^{-1}$ ist dies der Fall für Zeiten $t > 4 \text{ ps}$, während für $\alpha = 0,5 \text{ ps}^{-1}$ die Schwingungsrelaxation selbst nach 8 ps noch nicht abgeschlossen ist.

Ausgehend von der Idee, dass die Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes von der anfänglichen Ausrichtung der Molekülachsen im kristallinen Käfig abhängt, wurden Simulationen durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulation sind in den oberen Bildern von Abb. 4.20 dargestellt. Die Simulationen für die beiden Polarisationsmessungen unterscheiden sich allein in der Wahl unterschiedlicher Reibungskoeffizienten α . Für den Transienten, aufgenommen mit einer Polarisation senkrecht zur c -Achse, wurde $\alpha = 3,1 \text{ ps}^{-1}$ gewählt, und ist damit genauso groß wie für die Pulvermessungen. Es ist jedoch anzumerken, dass das Simulationsergebnis sich nur unwesentlich für $\alpha > 3,1 \text{ ps}^{-1}$ ändert, vielmehr ist entscheidend, dass die Schwingungsrelaxation sehr rasch in deutlich weniger als 2 ps erfolgt. Schon rein aus räumlichen Betrachtungen (Abb. 4.17) ist klar, dass die Anzahl der Stöße, die auf ein I_2 -Molekül einwirken, bei paralleler Ausrichtung zur c -Achse deutlich geringer ist als bei senkrechter Orientierung. Der Reibungskoeffizient wird daher bei paralleler Ausrichtung deutlich kleiner sein. Das beste Simulationsergebnis für den Transienten, aufgenommen mit einer Polarisation parallel zur c -Achse, ergab sich mit $\alpha = 1,1 \text{ ps}^{-1}$ und ist damit in völliger Übereinstimmung mit den anschaulichen Betrachtungen. Die errechneten B -Zustand-Signale für die Polarisationsmessungen sind im unteren Bild von Abb. 4.20

^k W ist die Störenergie

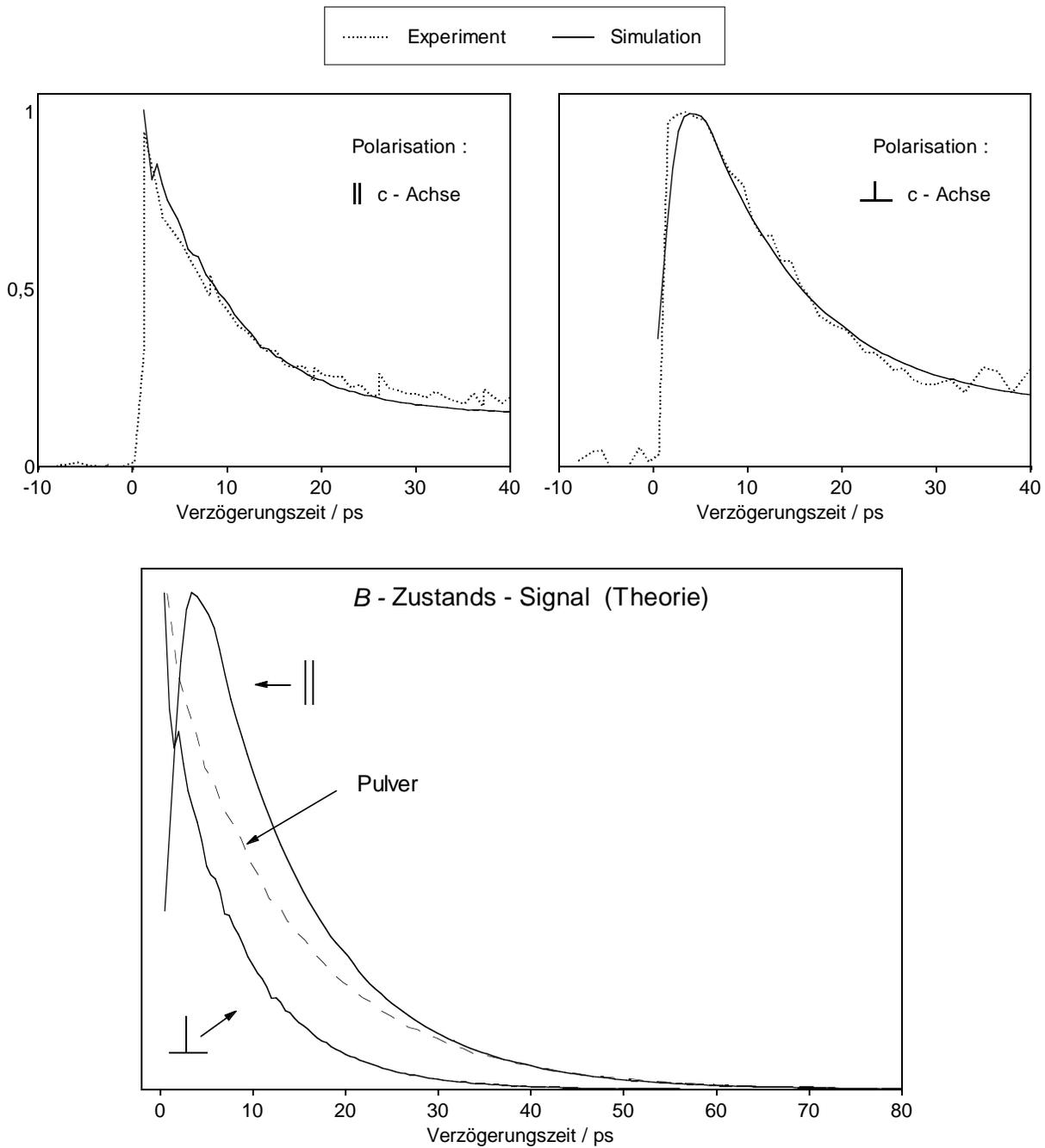


Abb. 4.20 : Simulation der polarisationsabhängigen transienten Pump-Probe-Signale aus Abbildung 4.18.

dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass das B -Zustands-Signal bei paralleler Polarisation in den ersten 5 ps komplett anders aussieht, als bei senkrechter Polarisation. In den ersten 3,5 ps steigt das B -Zustands-Signal für parallele Polarisation sogar zunächst einmal an. Die Ursache hierfür ist, dass das Franck-Condon-Fenster besonders günstig für tief gelegene Schwingungszustände positioniert ist. Die Schwingungsrelaxation bewirkt daher

trotz des Populationsverlustes durch die Prädissoziation eine Signalzunahme in den ersten 3,5 ps. Bei senkrechter Polarisierung fällt das B -Zustands-Signal bereits zu Beginn sehr schnell ab. I_2 -Moleküle, die senkrecht zur c -Achse ausgerichtet sind, relaxieren in sehr viel weniger als 2 ps in die niedrigen Schwingungsniveaus des B -Zustandes, da die Anzahl der Stöße mit der kristallinen Umgebung sehr groß ist. Für Verzögerungszeiten > 5 ps ist auch die Schwingungsrelaxation bei den I_2 -Molekülen mit anfänglich paralleler Ausrichtung zur c -Achse abgeschlossen und die B -Zustands-Signale für beide Polarisierungen fallen monoexponentiell mit der Rate $k_P = 0,12 \text{ ps}^{-1}$ ab. Die Prädissoziations-Rate ist dann in der Simulation allein durch den Prädissoziations-Parameter W bestimmt.

Die Simulationen für die Einkristall-Messungen unterscheiden sich von den Simulationsergebnissen für die Pulvermessungen bei 354 nm in der Wahl eines größeren Prädissoziations-Parameters W . Die Prädissoziations-Rate für die Pulvermessungen ist mit $k_P = 0,08 \text{ ps}^{-1}$ um 30% kleiner, als bei den Einkristall-Messungen. Das berechnete B -Zustands-Signal für die Pulverproben spiegelt den Mittelwert aus den beiden polarisationsabhängigen B -Zustands-Signalen der Einkristalle wider (Abb. 4.20). Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da in einem Pulver die Käfige willkürlich im Raum ausgerichtet sind.

Aufgrund der Rotation der I_2 -Moleküle kann auch bei den Einkristallmessungen längerfristig nicht mehr von einer speziellen Orientierung im Käfig ausgegangen werden. Der verzögerte Populationsabbau des B -Zustandes in den ersten 5 ps bei paralleler Polarisierung wirkt sich jedoch auf den nachfolgenden Prozess aus und ist noch bis zu 20 ps lang im transienten Pump-Probe-Signal für $\lambda_{Probe} = 355 \text{ nm}$ sichtbar. Für Probewellenlängen zwischen 310 und 340 nm spiegeln sich die Polarisierungseffekte nur wenig in den Transienten wider, da das relativ starke Rekombinationssignal die Unterschiede im B -Zustandssignal kompensiert. Bei $\lambda_{Probe} = 400 \text{ nm}$ sollten die Polarisierungseffekte daher besonders deutlich sein, da kein Rekombinationssignal zum transienten Pump-Probe-Spektrum beiträgt. Das Aussehen der Transienten ist jedoch nicht abhängig von der Polarisierung der Laser. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die starke Signalspitze zu Beginn des Transienten (Abb. 4.14, S. 62) dem repulsiven B'' Zustand zuzuordnen ist.¹

¹siehe Kap. 4.2.2, S. 63

4.3 Die Dynamik von Jod in TON

TON (silica-ZSM-22) ist ebenfalls ein Porosil und besteht wie DDR aus reinen $\text{SiO}_{4/2}$ Tetraeder-Verbindungen. Die mikroporösen TON-Kristalle bilden ein Kanalsystem, in denen die I_2 -Gastkomponenten eingelagert sind. Im Gegensatz zu dem I_2 -DDR System, wo die I_2 -Moleküle perfekt isoliert voneinander in den kristallinen Hohlräumen vorliegen, ist in den Kanälen von TON eine Wechselwirkung der I_2 -Moleküle untereinander möglich. Da die Kanäle einen geringen Durchmesser von nur etwa 5 \AA besitzen,²⁷ sind die I_2 -Molekülachsen mehr oder weniger parallel zu den Kanälen ausgerichtet, so dass die I_2 -Moleküle in einer kettenförmigen Anordnung in den Kanälen vorliegen. Die Kanäle selbst sind parallel angeordnet und haben einen relativ großen Abstand zueinander, so dass die Jod-Jod-Wechselwirkung nur entlang der Kanalachse stattfinden kann (Abb. 4.21).



Abb. 4.21 : TON-Porosile (Silica-ZSM-22) enthalten ein eindimensionales Kanalsystem, in dem die I_2 -Gastkomponenten eingelagert sind. Die Kanäle haben nur einen Durchmesser von etwa 5 \AA , so dass die Achsen der I_2 -Moleküle entlang des Kanals orientiert sind.

4.3.1 Verschiebung der Potentialkurven von Jod in TON

Die Farbe von Jod in DDR ist wie die des gasförmigen Jods violett, während die Farbe von Jod in TON eine violett-dunkelblaue Farbe aufweist, was bei den I_2 -Molekülen in TON auf eine wesentlich stärkere Verschiebung der Potentialkurven hindeutet als bei I_2 in DDR. Dies ist auch zu erwarten, da die I_2 -Moleküle in TON in ihrer Bewegung sehr stark eingeschränkt sind und im Gegensatz zu I_2 in DDR die I_2 -Moleküle untereinander wechselwirken. UV/VIS-Spektren von Wirnsberger *et al.*^{27,28} zeigen, dass die Potentialkurve des B -Zustandes um -700 cm^{-1} verschoben ist. Selbst die Schwingungszustände des

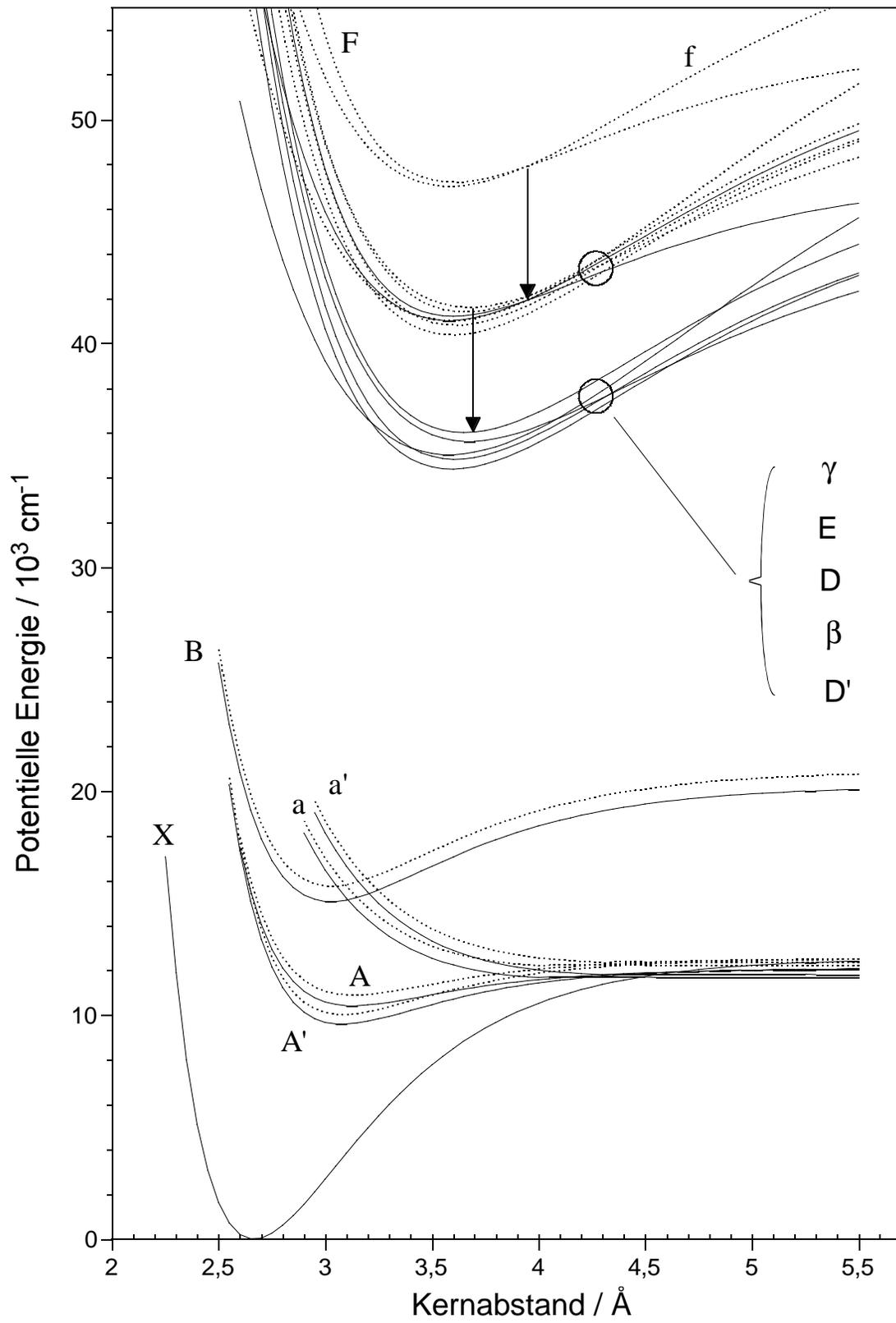


Abb. 4.22 : Verschiebung der Potentialkurven von I₂ in TON.

$D' : 2_g$	$\beta : 1_g$	$D : 0_u^+$	$E : 0_g^+$	$\gamma : 1_u$	$f : 0_g^+$	$F : 0_u^+$
-6000	-6000	-6000	-5400	-6000	-6000	-6000
$A' : 2_u$ ($^3\Pi$)	$A : 1_u$ ($^3\Pi$)	$a : 1_g$ ($^3\Pi$)	$a' : 0_g^+$ ($^3\Sigma^-$)	$B : 0_u^+$ ($^3\Pi$)		
-440	-490	-540	-540	-700		

Tab. 4.2 : Vertikale Verschiebung der Potentialkurven von I_2 in TON (cm^{-1})

Grundzustands sind um die 13 cm^{-1} verschoben, wie Raman-Untersuchungen zeigen.^{27,28} Die Verschiebungen der A , $-A'$, a - und a' -Valenz-Zustände wurden für die Simulation der Pump-Probe-Transienten von I_2 in TON geschätzt und sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen. Ausgehend von den teils bekannten und teils geschätzten Potentialverschiebungen der Valenz-Zustände wurde aus der Simulation der experimentellen Pump-Probe Transienten die Verschiebung der Ionenpaar-Zustände ermittelt. Für die Ionenpaar-Zustände wurde eine Verschiebung von etwa -6000 cm^{-1} gefunden und ist damit erheblich größer als die von I_2 in DDR. Die Potentialverschiebung der Ionenpaar-Zustände ist größer als in einem $I_2\text{Ar}_n$ -Cluster (-4000 cm^{-1}),⁵³ jedoch weitaus geringer als in Alkanen⁵⁶⁻⁵⁸ mit ungefähr -10000 cm^{-1} . Die jeweiligen Potentialverschiebungen der Valenz- und Ionenpaar-Zustände von I_2 in TON sind in Abb. 4.22 dargestellt.

4.3.2 Jod in TON: Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation

Analog zu den Experimenten an I_2 in DDR wurde für den Pumplaser eine feste Wellenlänge von 530 nm eingestellt. Die Wellenlänge des Probelaser hingegen wurde wieder variiert, um Franck-Condon-Fenster an verschiedenen Positionen der Potentialkurven zu öffnen. Die pulverförmige Probe hatte eine Temperatur von 295 K. In den Abbildungen 4.23-4.25 sind einige der Pump-Probe-Transienten zu sehen. Hier wurde der Probelaser zwischen 300 und 400 nm variiert. In den jeweils oberen Bildern sind die experimentellen Daten zu sehen, zusammen mit den Ergebnissen der Computersimulation. In den unteren Bildern sind die unterschiedlichen Beiträge zum Signal aufgeschlüsselt, die

von der Dynamik auf den B -, a/a' -, A -, A' - und X -Potentialkurven stammen. Bei dem Transienten in Abb. 4.26 hatte der Probelaser eine Wellenlänge von 800 nm. Das Pump-Probe-Signal spiegelt dort ausschließlich die Dynamik auf der Potentialkurve des Grundzustandes wider.

Bei der Simulation der Transienten wurde von einem ähnlichem Reaktionsablauf ausgegangen wie in dem I_2 -DDR-System: Nach erfolgter Anregung des B -Zustandes relaxiert das I_2 -Molekül im B -Zustand aufgrund der Wechselwirkung mit der Umgebung und es findet eine Abnahme der B -Zustands-Population durch die Prädissoziation über die repulsiven a/a' -Zustände statt. Die atomaren Fragmente rekombinieren anschließend in den A und A' -Valenz-Zuständen oder in den X -Zustand. Im Unterschied zum I_2 -DDR System ist in TON auch die Rekombination atomarer Fragmente möglich, die von verschiedenen Muttermolekülen stammen.^m Dies macht sich jedoch nur dann in dem Pump-Probe Transienten bemerkbar, wenn die Rekombinationszeiten dieser Reaktion sich stark von denen unterscheiden, die einer Wiedervereinigung derselben atomaren Fragmente ⁿ zuzuordnen sind. Ein Blick auf die experimentellen Daten zeigt jedoch, dass diese Unterscheidung nicht notwendigerweise in die Simulation einfließen muss. Die Prozedur der Computersimulation war daher identisch mit der, die für die Berechnung der I_2 -DDR Transienten benutzt wurde.

Die Pump-Probe-Signale aller Transienten zeigen mehr oder weniger einen langsamen monoexponentiellen Abfall innerhalb der ersten 50 ps und eine Stabilisierung des Signals zu größeren Verzögerungszeiten hin. In den Transienten mit $\lambda_{Probe} = 309$ und 322 nm ist zu Beginn eine Signalspitze zu erkennen, die vermutlich auf den schnellen Schwingungsrelaxations-Prozess des B -Zustandes zurückzuführen ist: Die Wellenpakete relaxieren sehr schnell aus dem Abfragefenster heraus, was zu einem deutlichen Signalverlust führt. Dies wird auch in der Simulation für $\lambda_{Probe} = 309$ nm sehr gut wiedergegeben. Der langsame Abfall des B -Zustand-Signals resultiert aus einer Abnahme der B -Zustands-Population durch Prädissoziation. Die Beiträge der A -, A' - und X -Zustände zum Gesamtsignal sind bei 309–322 nm nur gering, so dass vor allem der Signalbeitrag des B -Zustandes das Aussehen der Transienten prägt. Die Messung bei 322 nm setzt sich im

^mnicht-paarweise Rekombination

ⁿpaarweise Rekombination

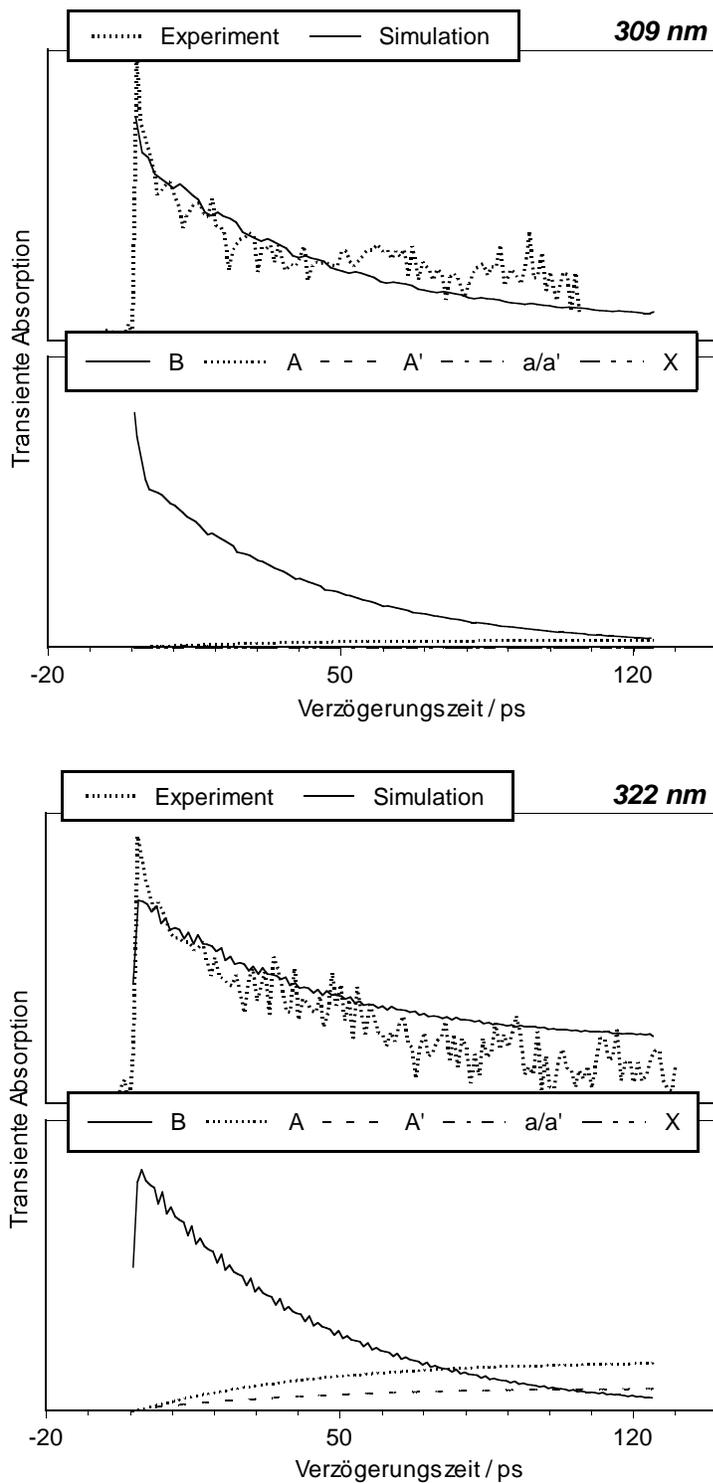


Abb. 4.23 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I₂ in TON (Pump: 530 nm / Probe: 309-322 nm) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

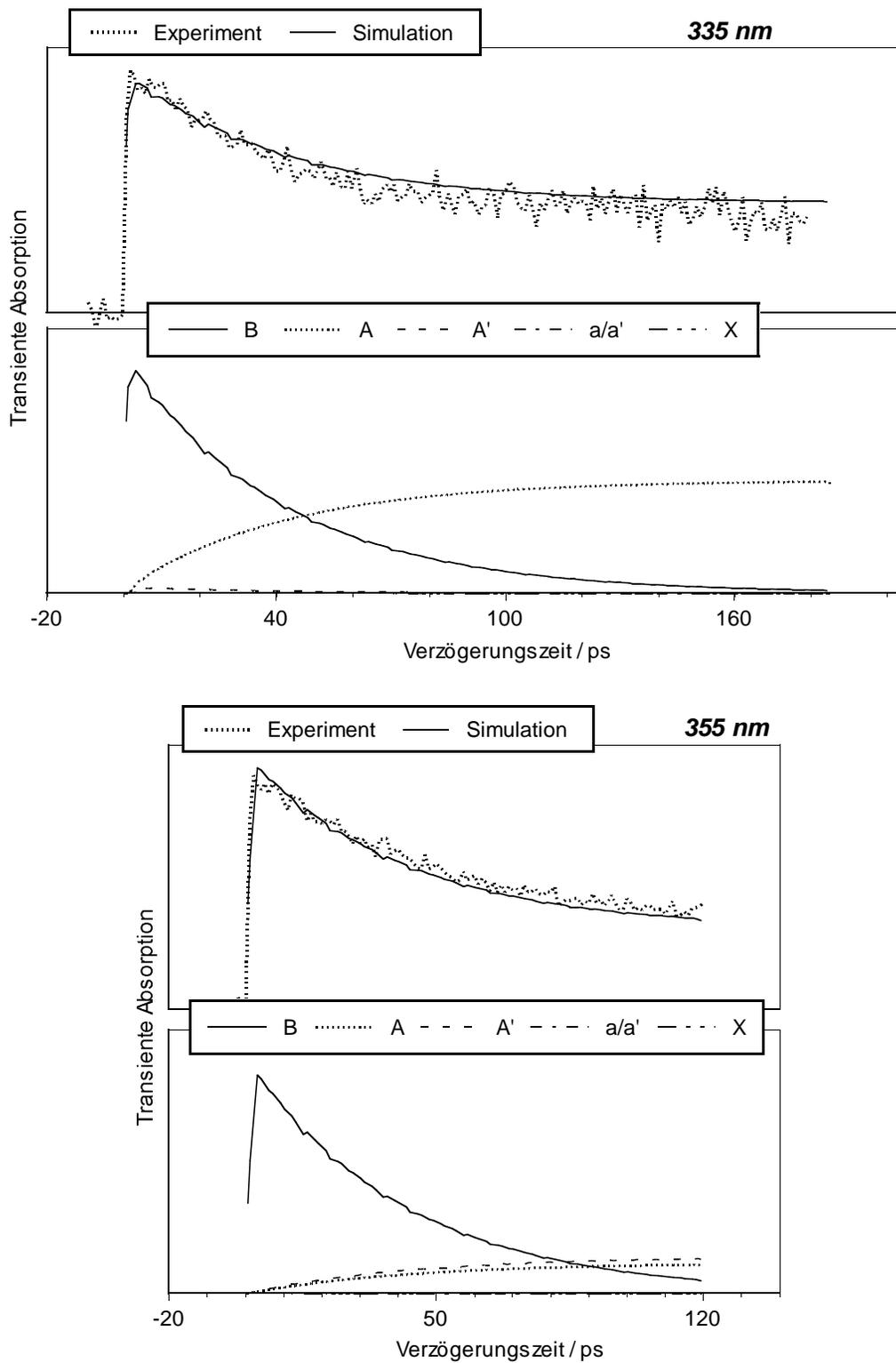


Abb. 4.24 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in DDR (Pump: 530 nm / Probe: 335-355 nm) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

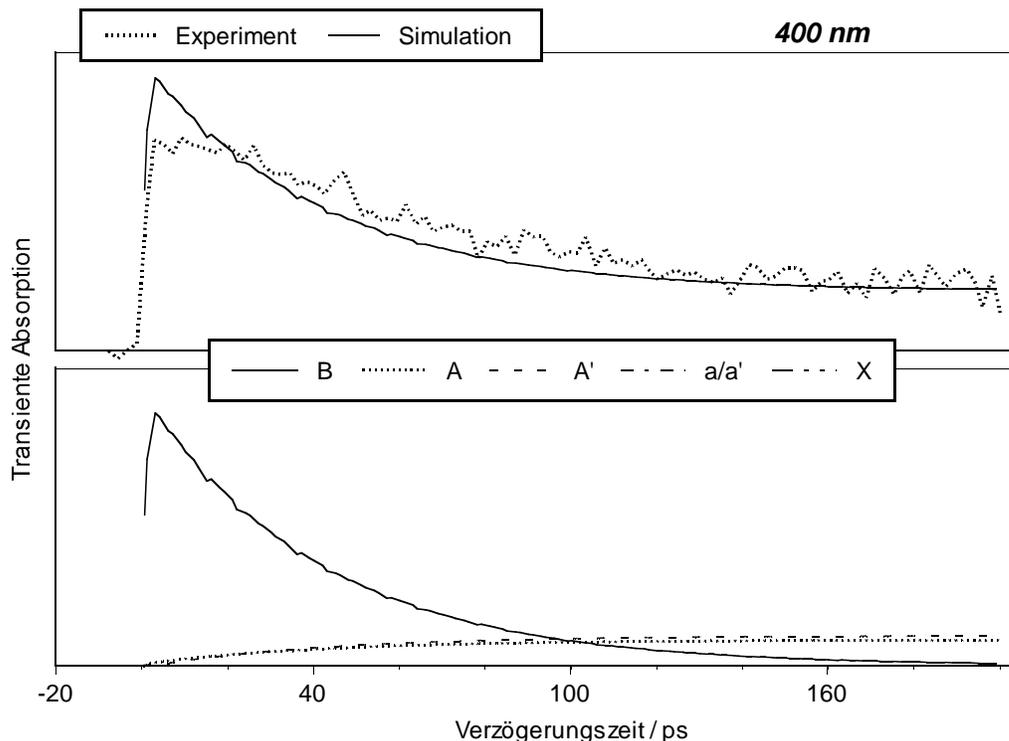


Abb. 4.25 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in TON (Pump: 530 nm / Probe: 400 nm). Unteres Bild: Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände.

Vergleich zu den übrigen Messungen aus weitaus weniger Messreihen zusammen und ist daher sehr verrauscht, so dass es durchaus möglich ist, dass das Rekombinations-Signal stärker ist als dies den Messdaten zu entnehmen ist. Bei $\lambda_{Probe} = 335 - 355$ nm ist das Rekombinations-Signal der A und A' Zustände sehr markant und führt zu einer Stabilisierung des transienten Signals zu späteren Verzögerungszeiten (Abb. 4.24). Die Zunahme des Rekombinationssignals in den A - und A' -Zuständen erfolgt mit der gleichen Rate wie die Abnahme des B -Zustands-Signals durch die Prädissoziation. Bei 400 nm ist selbst nach 200 ps ein deutliches Signal zu erkennen, weil die Potentiale der Ionenpaar-Zustände von I_2 in TON so stark verschoben sind, dass selbst bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm noch Signalbeiträge von den A - und A' -Zuständen gemessen werden können (Abb. 4.25). In den ersten 20 ps des Transienten bei 400 nm ist zunächst ein Plateau zu erkennen, bevor dann das Signal abnimmt. Dieses Plateau konnte nicht durch die Simulation nachvollzogen werden. Prinzipiell könnte das anfängliche Plateau in ähnlicher Weise entstanden sein wie die Delle im I_2 -DDR-System bei 303 und 313 nm, wo der Beitrag vom A -Zustand stetig zunimmt, der

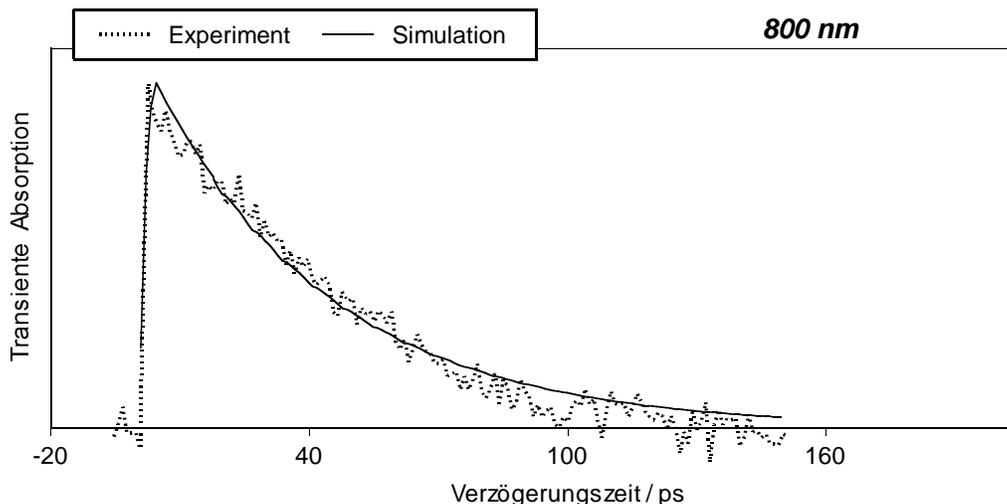


Abb. 4.26 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in TON (Pump: 530 nm / Probe: 800 nm). Das Signal spiegelt die Rekombinations-Dynamik auf dem X -Zustand wider.

Beitrag vom A' -Zustand jedoch nach einiger Zeit aufgrund der Schwingungsrelaxation wieder verschwindet.^o

Für $\lambda_{Probe} = 300 - 400$ nm spielen die Beiträge der a/a' - und X -Zustände eine untergeordnete Rolle.

Bei 800 nm liegt das Franck-Condon-Fenster für den Übergang von $B \leftarrow X$ ungefähr bei $2,95 \text{ \AA}$ und spiegelt nur die Dynamik entlang der Potentialkurve des X -Zustandes wider. Übergänge in die Ionenpaar-Zustände sind bei 800 nm nicht möglich, so dass die Verschiebung der Ionenpaar-Zustände nicht berücksichtigt werden muss. Der Transient bei $\lambda_{Probe} = 800$ nm ist nahezu identisch mit dem langsamen Abfall der berechneten B -Zustands-Signale für $\lambda_{Probe} = 300 - 400$ nm. Ebenso wie bei I_2 in DDR ist die Schwingungsrelaxation des Grundzustandes offensichtlich ein sehr schneller Prozess, so dass die Wellenpakete das Franck-Condon-Fenster schnell durchlaufen und die sehr viel langsamere Prädissoziation aus dem B -Zustand das Aussehen des Rekombinationssignals bei 800 nm prägt (Abb. 4.26). Deutlich ist zu erkennen, dass erst nach ungefähr 100 ps, nachdem sich der B -Zustand nahezu vollständig entleert hat, auch das Rekombinations-Signal des X -Zustandes verschwindet. Das Ergebnis der Simulation ist ebenfalls in Abb. 4.26 dargestellt.

^oAbb. 4.11/4.12, S. 59-60

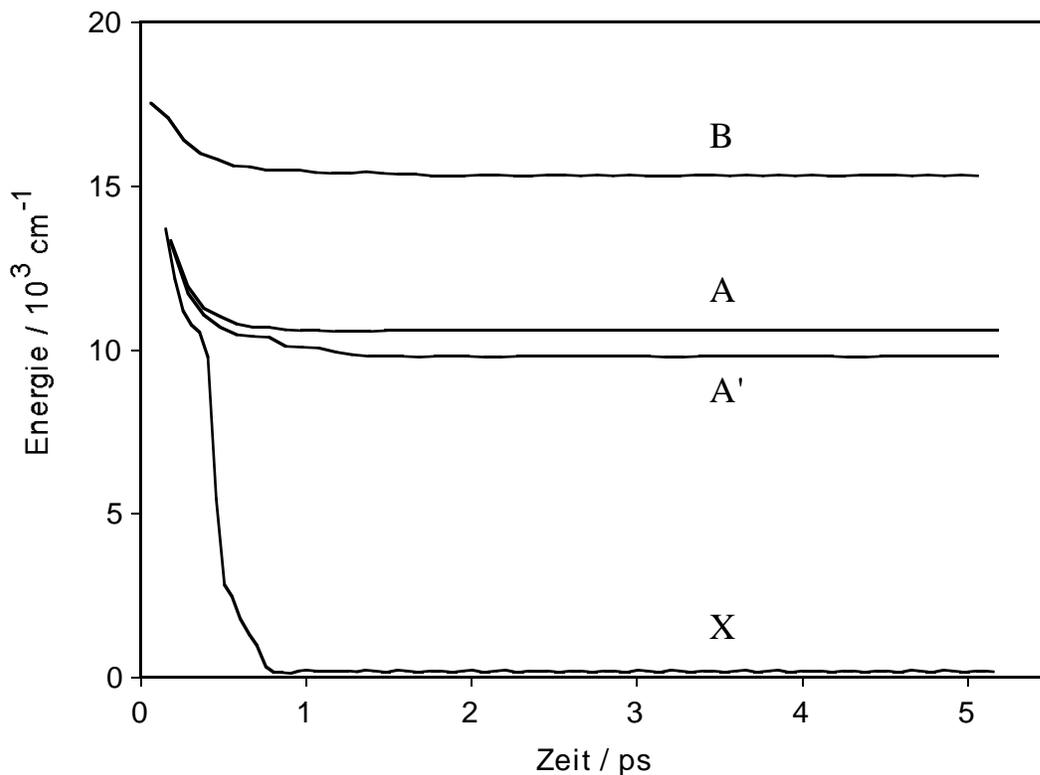


Abb. 4.27 : Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -, A -, A' - und X -Zustandes.

Der Populations-Verlust des B -Zustandes ist nach mehr als 1 ps monoexponentiell abfallend mit einer Prädissoziations-Rate von $k_p = 0.025 \text{ ps}^{-1}$. Die Prädissoziations-Dynamik von $I_2^*(B)$ in TON ist damit deutlich langsamer als in DDR.

Die errechnete Schwingungsrelaxations-Dynamik in den B -, A -, A' - und X -Zuständen ist in Abb. 4.27 dargestellt: Die Schwingungsrelaxation ist in allen Zuständen nach etwas mehr als 1 ps abgeschlossen und damit noch schneller als bei I_2 in DDR. Die charakteristischen Raten für die Schwingungsrelaxation sind $k_{vib} = 3,7 \text{ ps}^{-1}$ für den B -Zustand und $k_{vib} = 5 \text{ ps}^{-1}$ für die A/A' -Zustände.

Insgesamt passen die errechneten Pump-Probe-Signale sehr gut zu den gemessenen experimentellen Daten. Insbesondere für $\lambda_{Probe} = 309, 335, 355$ und 800 nm ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die Simulation aller Transienten erfolgte mit dem gleichen Satz von Fit-Parametern. Für den Reibungskoeffizient ergab sich ein Wert von $\alpha = 4,5 \text{ ps}^{-1}$. Der mittlere Rekombinations-Abstand lag ungefähr bei 5 \AA . Für den Verteilungskoeffizient $N_{A/X}$ ergab sich der Wert $N_{A/X} = 0,7$.

4.4 Die Dynamik von Jod in FER

Die mikrokristalline Struktur von FER-Porosilen (silica-Ferrierit) ist ähnlich wie bei TON durch Kanäle bestimmt, in denen die I_2 -Moleküle eingelagert sind (Abb. 4.28). Im Unterschied zu TON sind die Kanäle jedoch nicht isoliert voneinander, sondern überschneiden sich in einer zweidimensionalen Anordnung. Die Zehnerring-Kanäle, die parallel zur kristallografischen a-Achse angeordnet sind, entsprechen im Durchmesser und vom Abstand zueinander den Zehnerring-Kanälen von TON (vgl. Abb. 4.21). Die engeren Achterring-Kanäle von FER liegen parallel zur b-Achse in einer Ebene, die durch die a- und b-Achse aufspannt ist. Aus Platzgründen sind die Achsen der I_2 -Moleküle in den Achterring-Kanälen parallel zu den Kanälen angeordnet. Die breiteren Zehnerring-Kanäle sind etwa alle 4 Å durch die Schnittpunkte mit den Achterring-Kanälen unterbrochen und bieten den I_2 -Molekülen zusätzlich Platz. Diese sehr verschiedenen Umgebungsbedingungen von I_2 beeinflussen die unimolekulare Reaktions-Dynamik von I_2 auf sehr unterschiedliche Weise, wie in Kapitel (4.4.2) anhand von zeitaufgelösten Messungen an I_2 in pulverförmigem FER noch gezeigt wird. In dem darauf folgenden Kapitel (4.4.3) werden zeitaufgelöste Experimente vorgestellt, die den Einfluss der Temperatur auf die Reaktions-Dynamik demonstrieren.

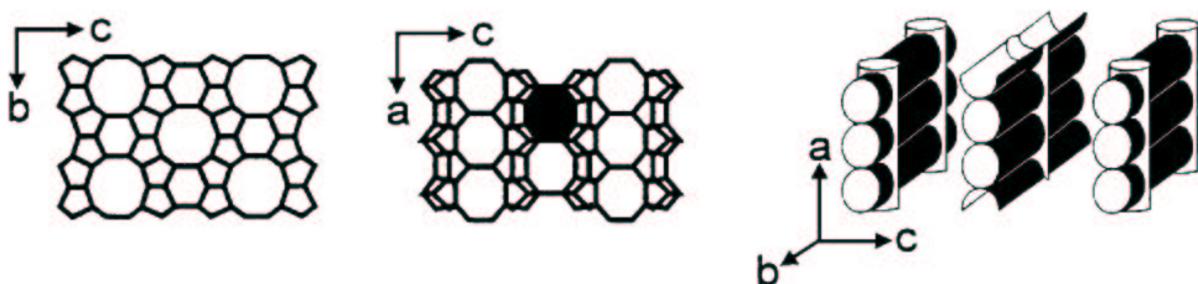


Abb. 4.28 : FER-Porosile (silica-Ferrierit) sind durch ein zweidimensionales Kanalsystem gekennzeichnet. Die Zehnerring-Kanäle (\parallel zur a-Achse) entsprechen den Kanälen in TON und haben einen Durchmesser von ungefähr 5 Å. Die Achterring-Kanäle (\parallel zur b-Achse) haben nur einen Durchmesser von etwa 4 Å.

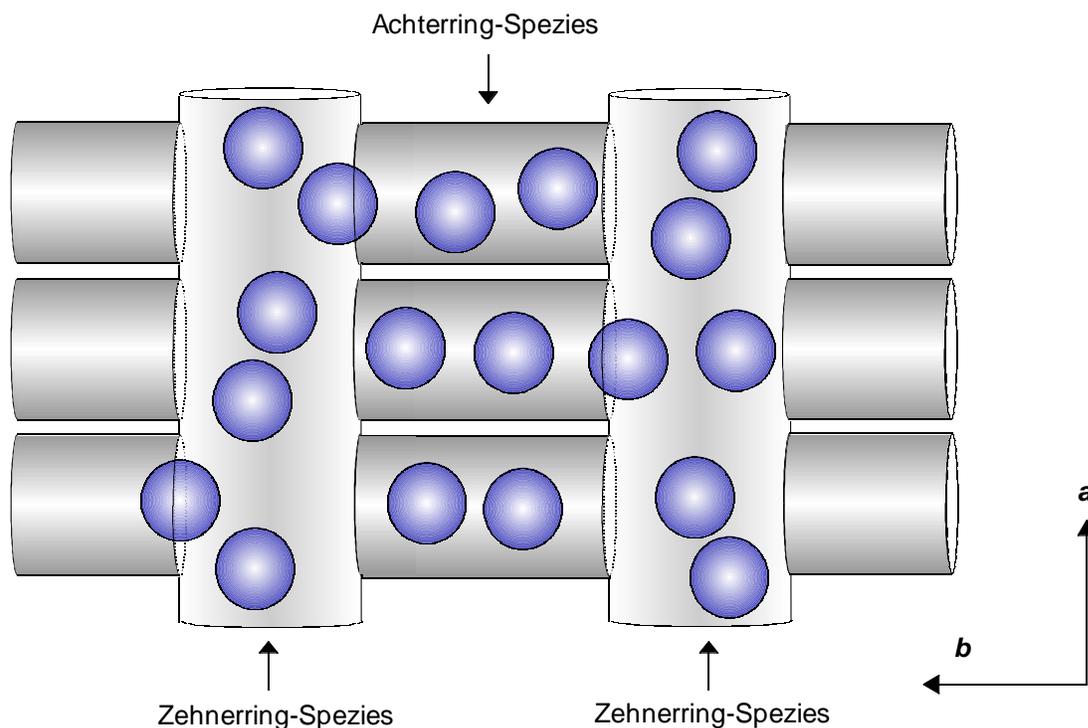


Abb. 4.29 : In den Achterring-Kanälen sind die I₂-Moleküle gezwungen ihre Molekülachsen entlang des Kanals auszurichten, während in den ohnehin breiteren Zehnerring-Kanälen den I₂-Molekülen durch die zahlreichen Schnittstellen mit den Achterring-Kanälen (alle 4 Å) noch zusätzlich Raum geboten wird, so dass die Molekülachsen der Zehnerring-Spezies sich freier ausrichten können.

4.4.1 Verschiebung der Potentialkurven von I₂ in FER

Die Van-der-Waals-Wechselwirkung der I₂-Moleküle mit ihrer Umgebung — dem Kristallgitter und den benachbarten I₂-Molekülen — ist wesentlich bestimmt durch die Struktur der Matrix. In den bisher untersuchten Systemen (I₂-DDR, I₂-TON) hatten alle Gastkomponenten identische Umgebungsbedingungen, die wir hier daher als eindimensional klassifizieren. In dem zweidimensionalen I₂-FER-System sitzen die I₂-Moleküle entweder in dem Achterring-Kanal oder in dem Zehnerring-Kanal (Abb. 4.29). Für die verschiedenen Spezies bewirken die jeweiligen Van-der-Waals-Kräfte eine charakteristische Verschiebung der Molekül-Potentiale. In den frequenz aufgelösten UV/VIS-Spektren von Wirnsberger *et al.*^{27,28} an I₂ in FER ist ein Doppelmaximum für den resonanten $B \leftarrow X$ -Übergang zu erkennen. Das eine Maximum liegt bei 519 nm und weist auf einen gasähnlichen Zustand von I₂ hin, während das andere sich bei 537 nm befindet und der Verschiebung des Spektrums von I₂ in TON (540 nm) ähnlich ist. Die Autoren der Referenzen

Achterring-Spezies						
$D' : 2_g$	$\beta : 1_g$	$D : 0_u^+$	$E : 0_g^+$	$\gamma : 1_u$	$f : 0_g^+$	$F : 0_u^+$
-6300	-6500	-6500	-6600	-6500	-7500	-7500

Zehnerring-Spezies						
$D' : 2_g$	$\beta : 1_g$	$D : 0_u^+$	$E : 0_g^+$	$\gamma : 1_u$	$f : 0_g^+$	$F : 0_u^+$
-3300	-3600	-3600	-3900	-3600	-4650	-4650

Tab. 4.3 : Vertikale Verschiebung der Ionenpaar-Potentiale von I_2 in FER (cm^{-1}). Für die Simulation wurde die gleiche Verschiebung der Valenz-Potentiale angenommen wie bei I_2 in TON (Abb. 4.2)

27/28 führen die Verschiebung der UV/Vis- und Ramanspektren allein auf die Jod-Jod-Wechselwirkung zurück und vernachlässigen den Einfluss der kristallinen Matrix. Dies ist jedoch eine Annahme, die sich so nicht halten lässt, wie bereits die Verschiebung der Ionenpaar-Zustände von I_2 in DDR gezeigt hat. Es ist vielmehr zu erwarten, dass die Van-der-Waals Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit den Kristallgitter einen entscheidenden Einfluss auf die Verschiebung der Molekül-Potentiale ausübt. Demzufolge werden in dieser Arbeit im Gegensatz zu den Referenzen 27/28 die I_2 -Moleküle mit einer geringen Verschiebung der Potentialkurven den Zehnerringen zugeordnet (Zehnerring-Spezies), während die I_2 -Moleküle, die eine starke Potentialverschiebung aufweisen, den engeren Achterringen zugeordnet werden (Achterring-Spezies). Für die Simulationen der I_2 -FER-Transienten wurde die gleiche Potentialverschiebung der Valenz-Zustände verwendet wie für die I_2 -TON-Transienten. Aus den experimentellen Daten ergaben sich dann die besten Simulationsergebnisse mit den folgenden Verschiebungen der Ionenpaar-Potentiale (4.3): Für die Zehnerring-Spezies haben die Ionenpaar-Zustände des ersten Clusters eine Potentialverschiebung von etwa -3600 cm^{-1} und die des zweiten Clusters eine Potentialverschiebung von ungefähr -4650 cm^{-1} . Für die Achterring-Spezies ergab sich eine sehr starke Verschiebung der Ionenpaar-Potentiale: Das erste Cluster ist um -6500 cm^{-1} verschoben, während die Zustände des zweiten Clusters sogar um -7500 cm^{-1} verschoben sind.

4.4.2 Jod in FER: Pump-Probe-Signale — Experiment und Simulation / $T = 295$ K

Die zeitaufgelösten Messungen an I_2 in FER, die in diesem Abschnitt vorgestellt werden, sind in analoger Weise zu den Experimenten an I_2 in DDR (Kap.4.2.2) und I_2 in TON (Kap.4.3.2) durchgeführt worden: Der Pump laser war bei 530 nm fixiert, während die Wellenlänge des Probelasers zwischen 300 und 400 nm variiert wurde. Die reine Grundzustands-Dynamik konnte bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm beobachtet werden. Die FER-Probe war pulverförmig und hatte eine Temperatur von 295 K.

Ein erster Blick auf die Transienten in den Abbildungen 4.30, 4.31, 4.35 und 4.37 macht deutlich, dass — wie erwartet — zwei grundsätzlich unterschiedliche Dynamiken die Reaktionsabläufe bestimmen und somit das Aussehen der Transienten prägen. Es ist jedoch zunächst erstaunlich, dass diese sich so klar voneinander trennen lassen, denn bei einer pulverförmigen Probe wird prinzipiell das Pump-Probe-Signal von beiden Spezies (I_2 in den Zehner- und Achtring-Kanälen) gleichzeitig gemessen. Wie im vorherigen Abschnitt bereits vorweg genommen wurde, gibt es für die verschiedenen Spezies jeweils eine charakteristische Verschiebung der Molekül-Potentiale, mit dem Effekt, dass die Franck-Condon-Fenster für den Probeschritt ebenfalls sehr verschieden sind. Dies kann dazu beitragen, dass die Beiträge der beiden Spezies zum Gesamtsignal nicht paritätisch, sondern sehr unterschiedlich gewichtet sind. Die Transienten in den Abbildungen 4.30 und 4.31 werden der Zehnerring-Spezies zugeordnet, während die Transienten in den Abbildungen 4.35 und 4.37 der Achtring-Spezies zugerechnet werden.

Jod im Zehnerring-Kanal:

Die Probe-Wellenlänge für die Messungen in Abb. 4.30 und 4.31 wurde von 308 bis 355 nm variiert. Bei 335 und 355 nm fällt das Signal zunächst ab, bevor es sich nach etwa 40 ps auf einem Niveau von ca. 40% stabilisiert und weitgehend konstant bleibt. Bei 320 nm fällt das Signal ebenfalls zunächst ab, stabilisiert sich jedoch auf ein Niveau von 80%. Für eine Probe-Wellenlänge von 309 nm schließlich ergibt sich ein von Anfang

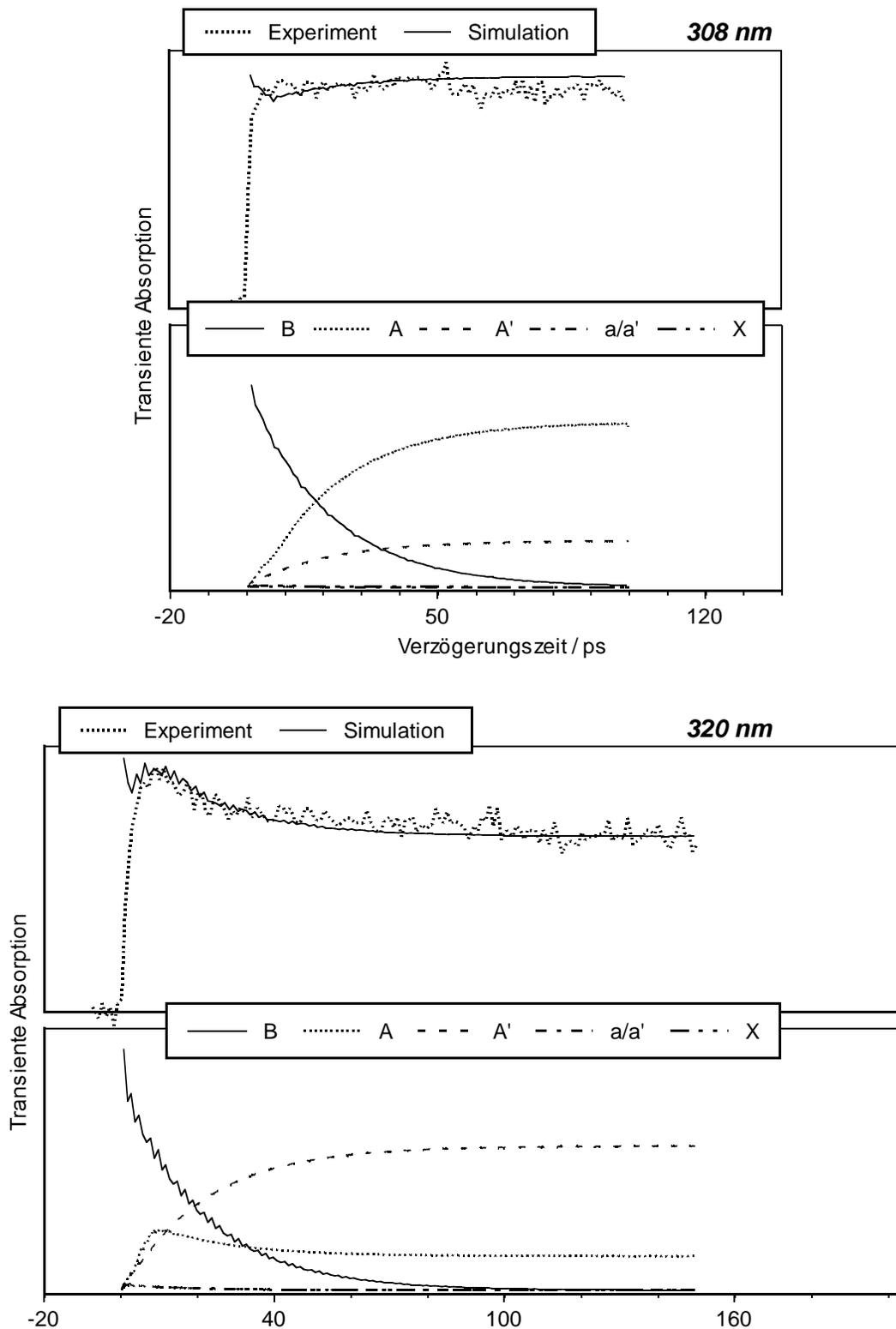


Abb. 4.30 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in FER (Zehnerring-Spezies) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände. Pump: 530 nm / Probe: 308-320 nm.

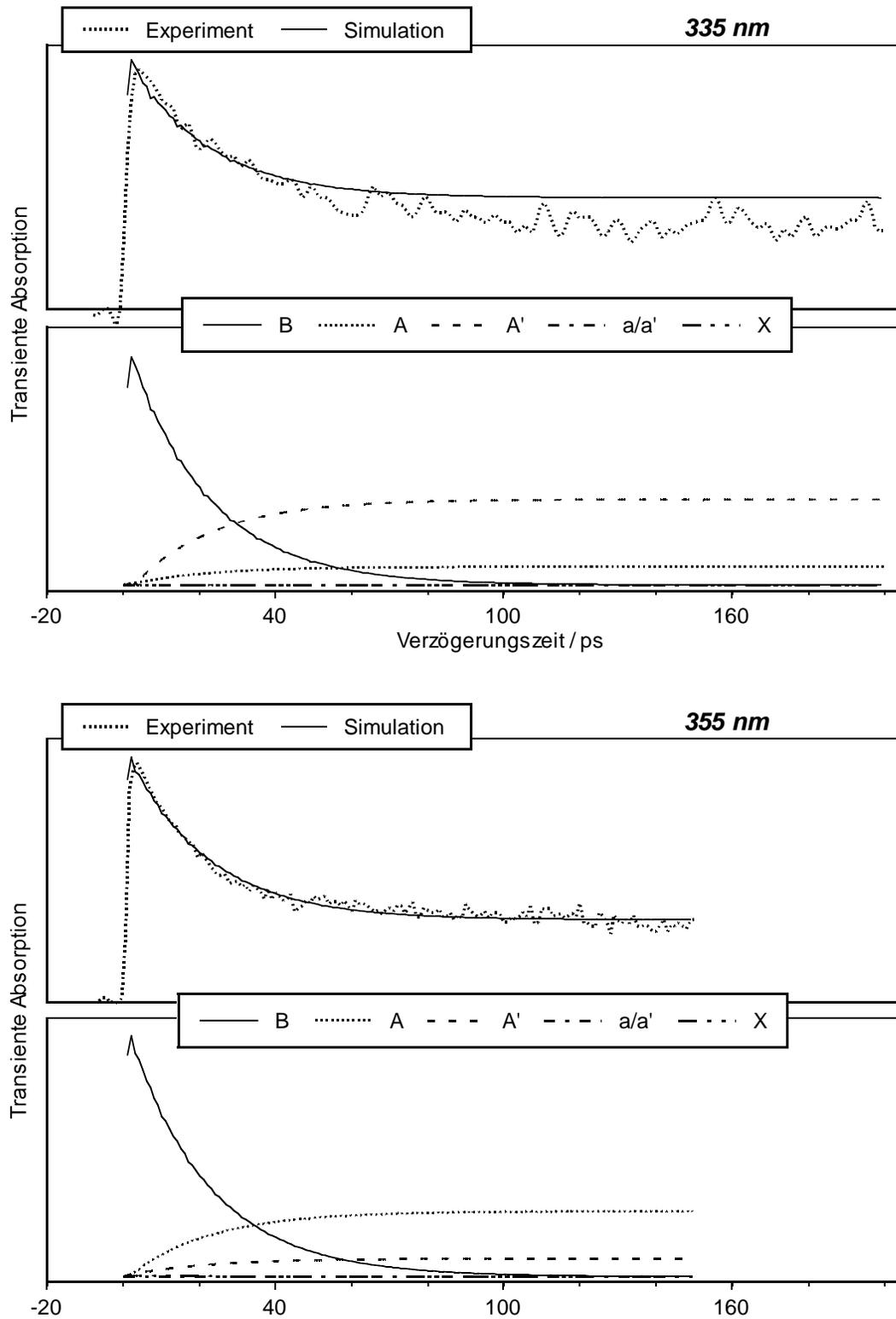


Abb. 4.31 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in FER (Zehnring-Spezies) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände. Pump: 530 nm /Probe: 335-355 nm.

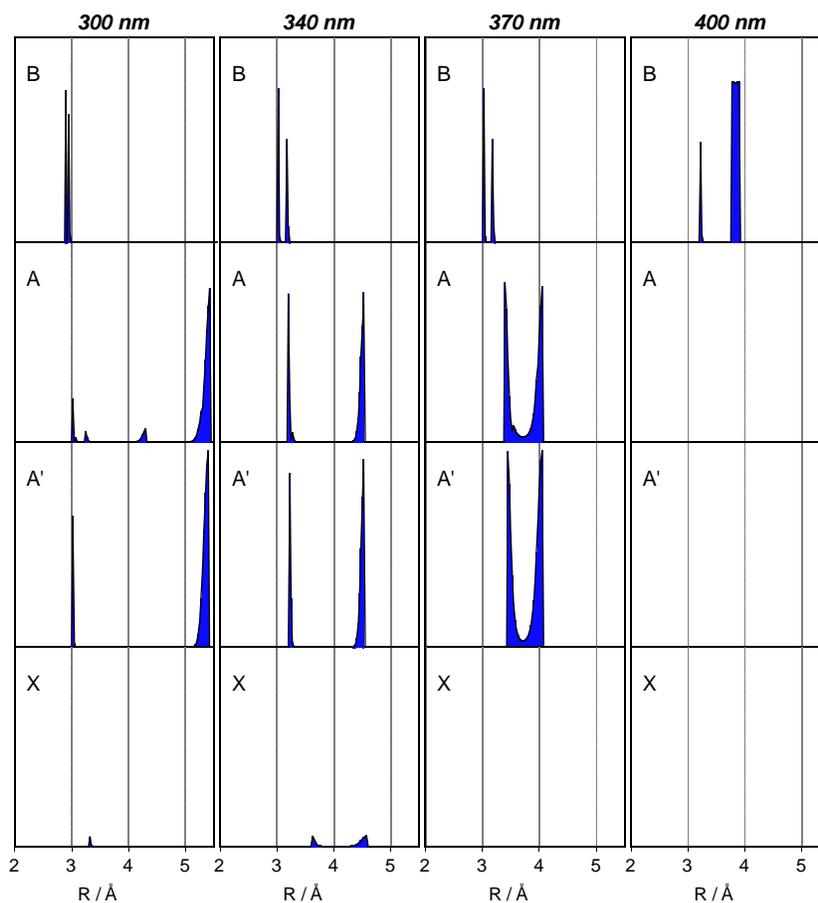


Abb. 4.32 : Franck-Condon-Fenster von I_2 in FER (Zeherring-Spezies): In Abhängigkeit von der Wellenlänge des Probepulses kann an den Stellen der Potentialäste, wo der Übergang in die Ionenpaar-Zustände möglich ist, die Dynamik der Wellenpakete abgefragt werden.

an stabiles transientes Signal. Insgesamt ähneln die Transienten sehr stark den Pump-Probe-Messungen an I_2 in DDR. Dies ist offensichtlich auf die periodisch im Zeherring-Kanal alle 4 \AA auftretenden hohlraumartigen Schnittpunkten mit den Achterring-Kanälen zurückzuführen. Diese Hohlräume haben zwar nicht das gleiche Volumen wie die DDR-Käfige, bieten den I_2 -Molekülen jedoch bereits mehr Platz, als in einem geschlossenen Kanal. Die Ergebnisse der Simulation sind wieder in direktem Vergleich in den jeweils oberen Bildern von Abb. 4.30 und 4.31 dargestellt. Die errechneten transienten Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten Zustände sind in den jeweils unteren Bildern von Abb. 4.30/4.31 zu sehen. Der Reaktionsablauf, auf dem die Simulation basiert, ist identisch mit denen für das I_2 -DDR- und I_2 -TON-System (siehe Kapitel 3.4, 4.2 und 4.3). Die theoretische Analyse der Daten zeigt, dass die Population des B -Zustandes monoexponentiell mit einer Rate von $k_p = 0.05 \text{ ps}^{-1}$ abnimmt. Die Prädissoziations-Rate der

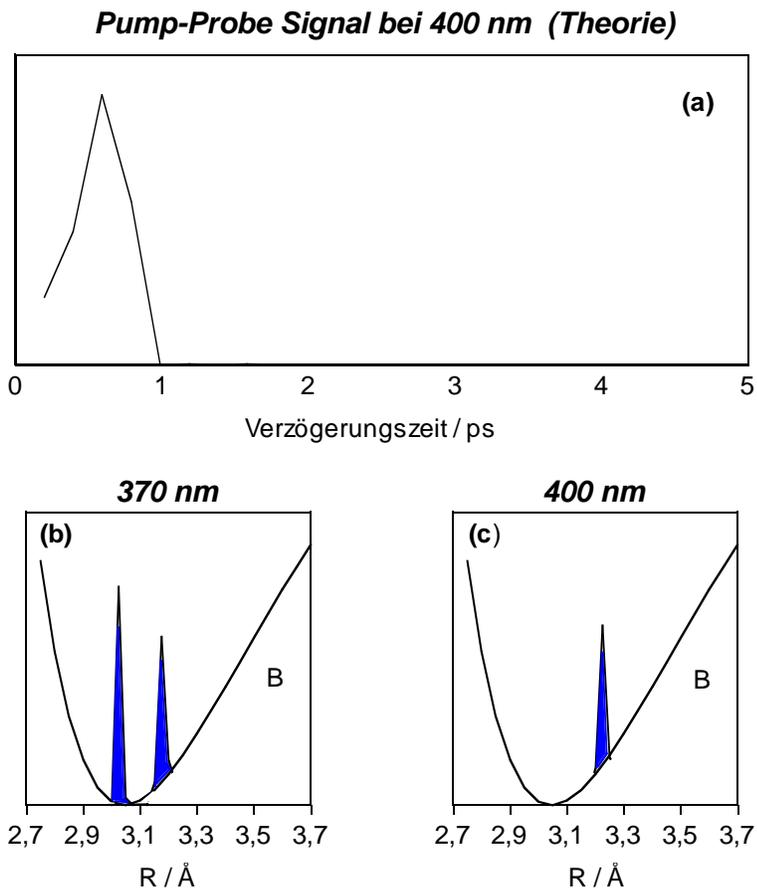


Abb. 4.33 : (a) Berechnetes Pump-Probe-Signal bei 400 nm (Zehnerring-Spezies). Aufgrund der Schwingungsrelaxation des B -Zustandes aus dem Franck-Condon-Fenster (c) ist das Signal nach mehr als 1 ps verschwunden. Zum Vergleich: Bei Wellenlängen < 370 nm liegen die Franck-Condon-Fenster günstiger (b), so dass auch nach der Schwingungsrelaxation der B -Zustand abgefragt werden kann.

Zehnerring-Spezies ist damit doppelt so hoch wie bei I_2 in TON, jedoch geringer als bei I_2 in DDR. Die transienten B -Zustands-Signale in allen Transienten von Abb. 4.30 und 4.31 geben die Prädissoziations-Dynamik nahezu vollständig wider. Das Rekombinations-Signal der A/A' -Zustände nimmt mit der Prädissoziations-Rate des B -Zustandes monoexponentiell zu.^P Die Stärke des Rekombinations-Signals hängt von der Lage der Franck-Condon-Fenster ab (Abb. 4.32). Die Signal-Beiträge der a/a' - und X -Zustände spielen eine untergeordnete Rolle bei einer Probe-Wellenlänge im Bereich von 300 bis 355 nm. Bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm ist die Überlappung des Franck-Condon-Fensters mit dem (klassisch

^PDas A -Zustand-Signal bei 320 nm fällt nach dem Maximum monoexponentiell mit der Prädissoziations-Rate ab. Eine detailliertere Diskussion ist in Kap. 4.2.2 bei analogen Ergebnissen zu finden.

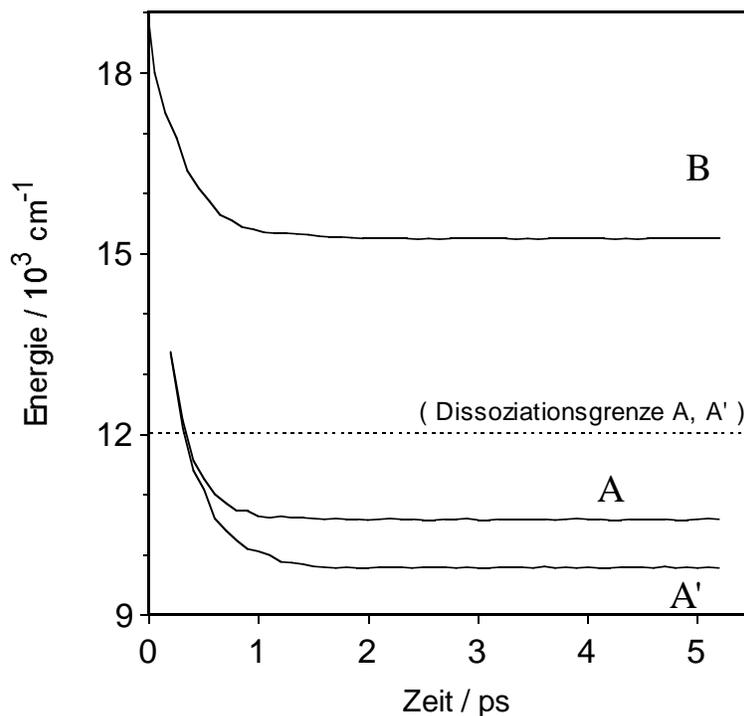


Abb. 4.34 : Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -, A - und A' - Zustandes für die Zehnringspezies.

erlaubten) Bereich, in dem sich das Wellenpaket vorwiegend aufhält, sehr ungünstig. Daher gibt es bei 400 nm keinen nennenswerten transienten Signal-Beitrag, der von der Zehnringspezies stammt. Dies wird auch durch das theoretisch errechnete transiente Signal bei 400 nm bestätigt (Abb. 4.33a): Nach wenig mehr als 1 ps ist das Signal — verursacht durch die Relaxation des Wellenpaketes aus dem (verbliebenen) Franck-Condon-Fenster (Abb. 4.33b,c) — vollständig verschwunden. Die Schwingungsrelaxation in den beteiligten Zuständen ist im Vergleich zur Prädissoziations-Dynamik ein sehr schneller Prozess und nach etwa 1,5 ps abgeschlossen (Abb. 4.34). Die Schwingungsrelaxations-Rate für den B -Zustand beträgt $k_{vib} = 3,4 \text{ ps}^{-1}$ und für die A/A' -Zustände ergab sich eine Schwingungsrelaxations-Rate von $k_{vib} = 3,7 \text{ ps}^{-1}$.

Insgesamt stimmen die Simulationen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für den Reibungskoeffizienten α ergab sich der Wert $\alpha = 3,9 \text{ ps}^{-1}$. Der mittlere Rekombinations-Abstand lag ungefähr bei 5 \AA . Für den Verteilungskoeffizient $N_{A/X}$ ergab sich der Wert $N_{A/X} = 0,7$, was bedeutet, dass mehr als $2/3$ der atomaren Fragmente der Zehnringspezies in einem angeregten Valenz-Zustand rekombinieren.

I₂ im Achterring-Kanal:

Der Transient bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm in Abb. 4.35 hat ein völlig anderes Aussehen als die Transienten in Abb. 4.30 und 4.31. Nach einer anfänglichen Signalspitze nimmt das Signal sehr langsam aber stetig ab. Da I₂ im Zehnerring-Kanal bei 400 nm so gut wie kein Pump-Probe-Signal liefert, kann der gemessene Transient in Abb. 4.35 nur von der Achterring-Spezies stammen. Die Frage ist allerdings, warum umgekehrt die Transienten, die zwischen 300 und 355 nm aufgenommen wurden, fast ausschließlich von der Zehnerring-Spezies stammen. Eine mögliche Antwort hierauf wäre, dass das absolute Pump-Probe-Signal von I₂ im Achterring-Kanal vergleichsweise klein ist zu dem von I₂ im Zehnerring-Kanal. Demnach würde das Signal der Achterring-Spezies zwischen 300 und 355 nm überdeckt werden von dem der Zehnerring-Spezies und selbst nur wenig zu dem Gesamtsignal beitragen. Hinzu kommt, dass die sehr langsame Dynamik der Achterring-Spezies eher als konstanter Signal-Untergrund wahrgenommen wird. Tatsächlich waren die Pump-Probe-Signale zwischen 300 und 355 nm auffallend stark im Vergleich zu dem Signal bei 400 nm. Dies gilt auch bei einem Vergleich der Pump-Probe-Signale von I₂ in FER mit I₂ in DDR und TON bei $\lambda_{Probe} = 300 - 355$ nm.

Eine verlässliche theoretische Analyse des Transienten bei 400 nm ist zunächst nicht möglich, da der Spielraum bei der Anpassung der Fit-Parameter zu groß ist, wenn nur ein Transient vorhanden ist. Insbesondere ist die Verschiebung der Ionenpaar-Potentiale schwer zu ermitteln. Zusammen mit den im nächsten Kapitel vorgestellten temperaturabhängigen Messungen von I₂ in FER bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm ist es jedoch möglich, eine Simulation durchzuführen. Das Resultat der Simulation ist ebenfalls in Abb. 4.35 dargestellt: Das Pump-Probe-Signal besteht fast ausschließlich aus dem Beitrag des *B*-Zustandes. Die Signalbeiträge der *A*- und *A'*-Zustände sind nur sehr gering. Dies kann zum einen daran liegen, dass bei 400 nm die Franck-Condon-Fenster für einen Übergang in die Ionenpaar-Zustände sehr ungünstig sind. Zum anderen könnte ein großer Teil der Population in den *X*-Zustand rekombinieren, der bei dieser Wellenlänge vermutlich keine Resonanzen mit den Ionenpaar-Zuständen besitzt. Die Verschiebung der *E*- und *f*-Ionenpaar-Potentiale ist relativ gut aus den Übergängen von $\{E, f\} \leftarrow B$ zu bestimmen. Die Verschiebungen

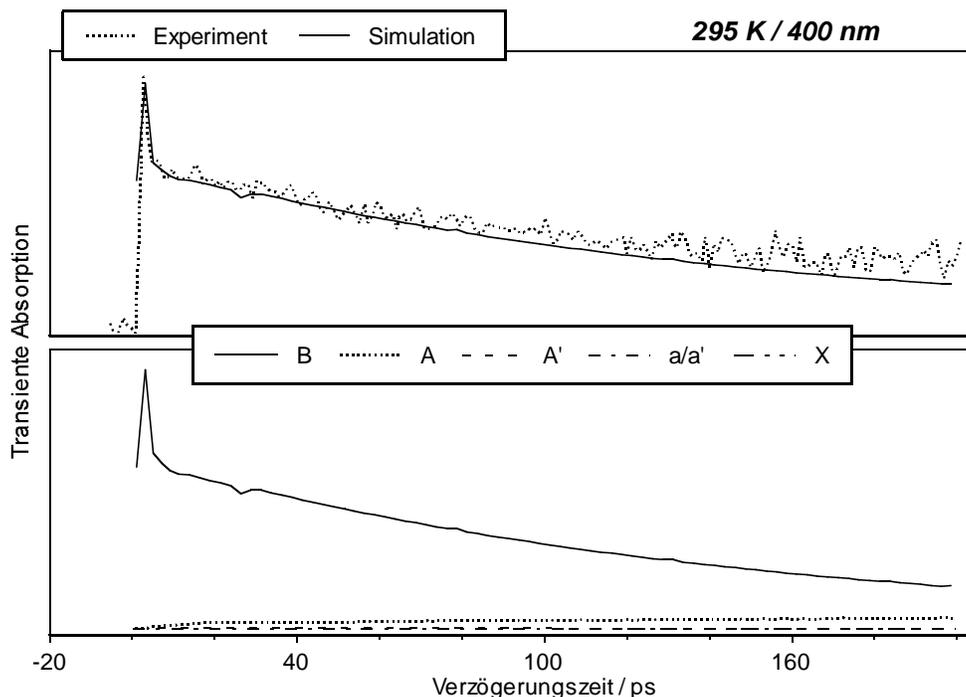


Abb. 4.35 : Experiment und Simulation: Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in FER (Achterring-Spezies) und errechnete Signalbeiträge der an der Reaktion beteiligten elektronischen Zustände. Pump: 530 nm / Probe: 400 nm.

der D' -, D -, γ -, β - Ionenpaar-Zustände konnte nur sehr ungenau aus den experimentellen Daten bestimmt werden, dürften aber in der Größenordnung ähnlich stark verschoben sein wie der E -Zustand. Mit den Potentialverschiebungen in Tab. 4.3 ergab sich für I_2 im Achterring-Kanal eine errechnete Signalstärke bei $\lambda_{probe} = 300 - 355$ nm, die durchschnittlich um das zehnfache niedriger lag als bei der Zehnerring-Spezies. Dies passt sehr gut zu den experimentellen Beobachtungen, die im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden. Wie in dem unteren Bild von Abb. 4.35 zu sehen ist, fällt nach etwa 5 ps das B -Zustands-Signal nur sehr langsam ab und lässt sich sehr gut durch eine monoexponentielle Funktion anpassen. Die Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit des B -Zustandes ist für I_2 im Zehnerring-Kanal vergleichsweise klein und für die Prädissoziations-Rate k_p ergibt sich $k_p = 0.008$ ps $^{-1}$. Die Friktionskonstante α entspricht mit $\alpha = 4,3$ ps $^{-1}$ ungefähr dem Wert von I_2 in TON. Für die Simulation wurde ein Rekombinations-Abstand von 5 Å verwendet. Die Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes der Achterring-Spezies wird im Zusammenhang mit den Ergebnissen des nächsten Kapitels noch eingehend erläutert.

Rekombination in den Grundzustand:

Eine Besonderheit ist der Transient bei $\lambda_{probe} = 800$ nm (Abb. 4.36), der die reine Rekombinations-Dynamik von I_2 in den Grundzustand widerspiegelt. Zu dem transienten Signal in Abb. 4.36 tragen sowohl die Achterring- als auch die Zehnerring-Spezies bei, da die Probe pulverförmig war. Das errechnete X -Zustands-Signal für die jeweilige Spezies ist in den oberen Bildern in Abb. 4.37 dargestellt. Die puren Beiträge der jeweiligen Spezies können experimentell nur an einkristallinen Proben gemessen werden. Für die Simulation des Transienten ist die relative Signalstärke der beiden Spezies zu bestimmen: Das Franck-Condon-Fenster für den Übergang von $B \leftarrow X$ liegt ungefähr bei $2,95 \text{ \AA}$. Ein Übergang in die Ionenpaar-Zustände ist nicht möglich. Da die Potentialkurve des

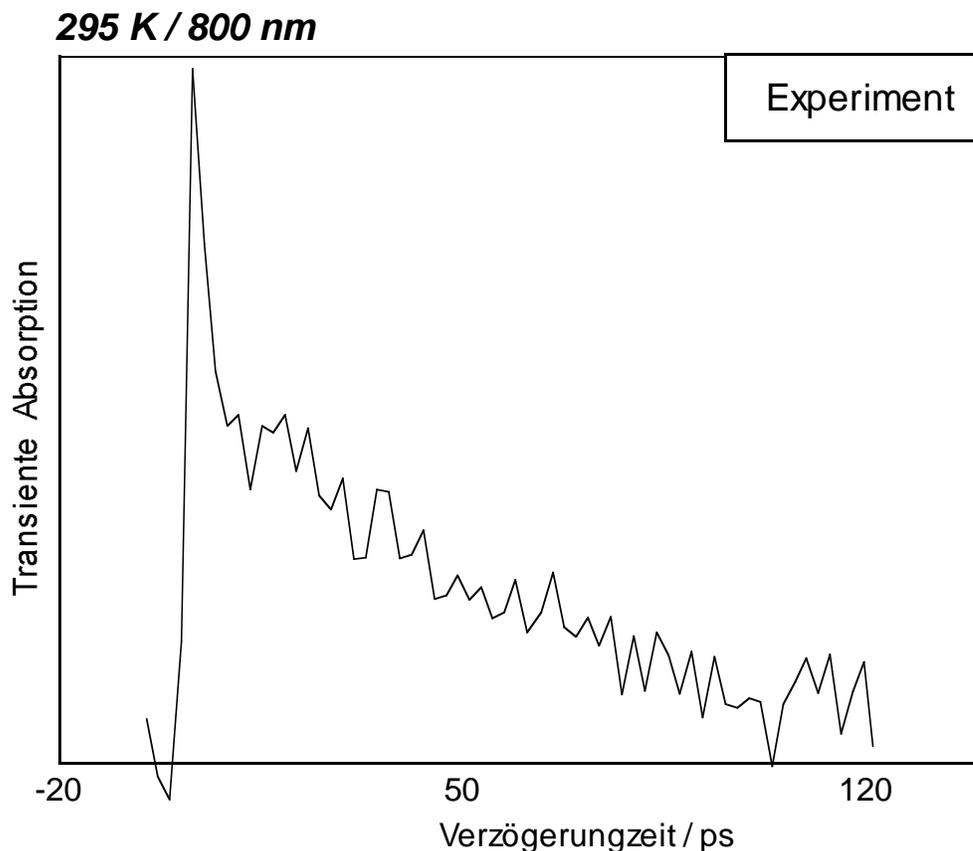


Abb. 4.36 : Gemessenes transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in FER (Pump: 530 nm / Probe: 800 nm). Das Signal spiegelt die Rekombinations-Dynamik auf dem X -Zustand wider. Zu dem Signal tragen sowohl die Achter- als auch die Zehnerring-Spezies bei.

295 K / 800 nm

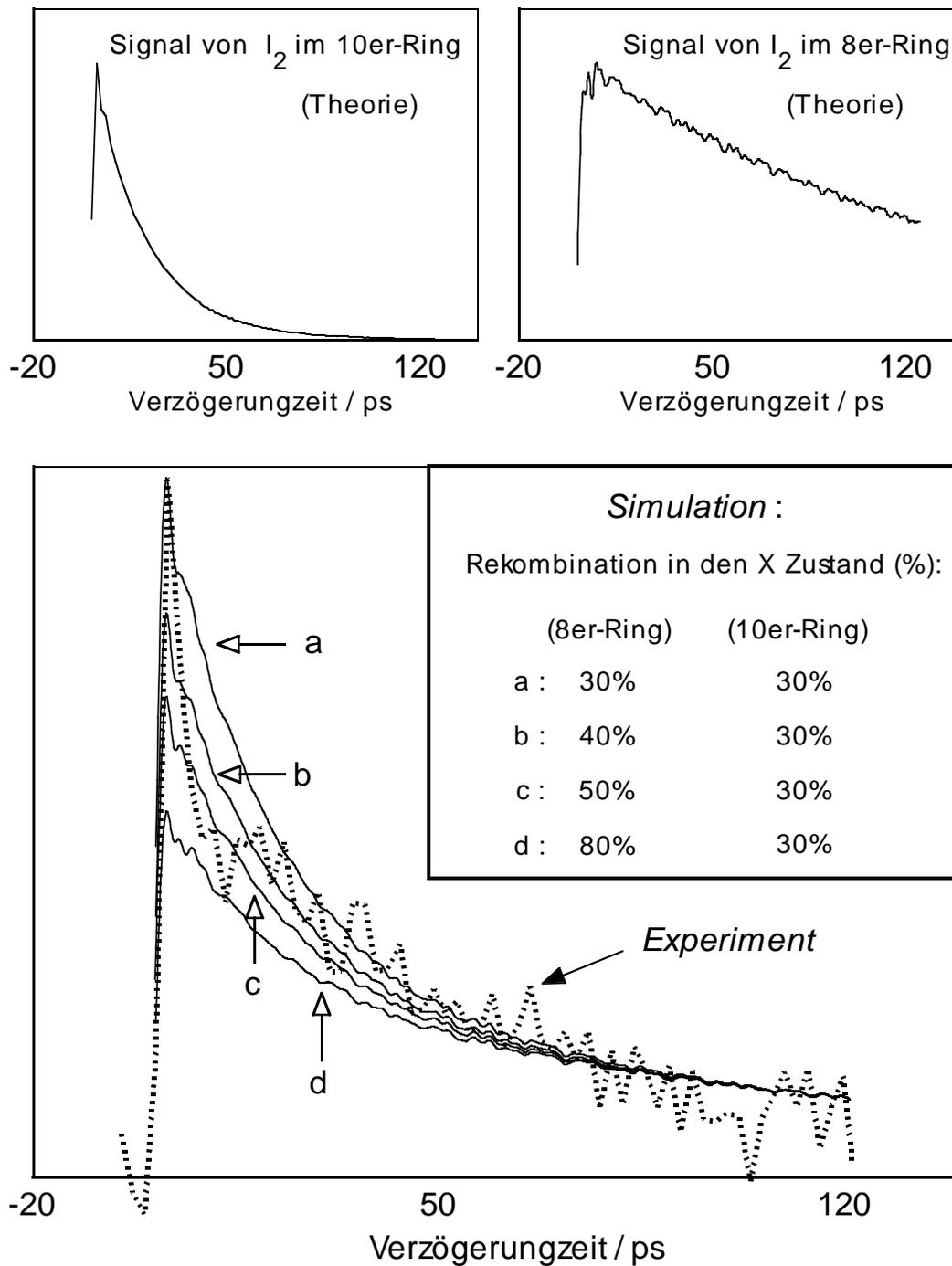


Abb. 4.37 : Oben: Theoretisch zu erwartendes transientes Pump-Probe-Signal für die jeweiligen I_2 -Spezies bei $\lambda_{Probe} = 800$ nm. In einer pulverförmigen Probe tragen beide Spezies zu dem Signal bei.

Unten: Experiment und Simulation. Eine Variation der relativen Anteile für die X -Zustands-Rekombination der Achterring-Spezies liefert unterschiedliche Simulationsergebnisse.

B -Zustandes nur wenig verschoben ist, sollte prinzipiell die Übergangswahrscheinlichkeit von $B \leftarrow X$ für die Achter- und Zehnerring Spezies bei 800 nm identisch sein.

Aufgrund der unterschiedlichen Prädissoziations-Raten der beiden Spezies ist zu erwarten, dass der Anfang des Pump-Probe-Signals (< 30 ps) von der Rekombinations-Dynamik der Zehnerring-Spezies geprägt ist, da dort die B -Zustands-Population wesentlich schneller abgebaut wird. Die Signalstärke hängt jedoch auch davon ab, wieviel anteilig in die A - und A' -Zustände rekombiniert. Dieser Anteil wird in der Simulation durch den Verteilungskoeffizienten $N_{A/X}$ berücksichtigt. Für die Zehnerring-Spezies ergab sich aus der Simulation der experimentellen Daten bei $\lambda_{Probe} = 308, 320, 335$ und 355 nm, dass 30% ($N_{A/X} = 0,7$) der dissoziierten Jodatome in den Grundzustand rekombinieren.⁹ Die Bestimmung von $N_{A/X}$ für die Achterring-Spezies ist aus dem Transienten bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm nicht möglich, da die Verschiebung einiger Ionenpaar-Potentiale nicht genau ermittelt werden kann. Für die Simulation bei 400 nm wurde pauschal zunächst $N_{A/X} = 0,7$ gesetzt. Aus dem Transienten bei 800 nm soll nun für die Achterring-Spezies der prozentuale Anteil ermittelt werden, der in den X -Zustand rekombiniert. Unter der Voraussetzung, dass in einem genügend groß gewählten Volumen die Anzahl der I_2 -Moleküle in den Achter- und Zehnerring-Kanälen gleich groß ist, wurden Simulationen bei 800 nm mit verschiedenen Verteilungskoeffizienten $N_{A/X}$ durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulation ist in dem unteren Bild in Abb. 4.37 dargestellt: Die besten Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten ergaben sich mit $N_{A/X} = 0,5$, also einer Rekombination von 50% in den X -Zustand für die Achterring-Spezies. Die auffallend starke Signalspitze zu Beginn des Transienten wird durch die Simulation nur unzureichend reproduziert und hat daher vermutlich einen anderen Ursprung. Denkbar ist, dass diese Signalspitze aus der Anregung des repulsiven $B'' : 1_u ({}^1\Pi)$ -Zustandes durch den Pump laser resultiert. Die sofortige Dissoziation des B'' -Zustandes würde dann zu einem verstärkten Signal am Anfang des Transienten führen.

⁹Der prozentuale Anteil der Rekombination in den X -Zustand ist $100 \cdot (1 - N_{A/X})\%$

4.4.3 Jod in FER: Temperaturabhängigkeit der Pump-Probe Signale — Experiment und Simulation

Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts sowie auch die Experimente an I_2 in DDR und TON haben gezeigt, dass die Reaktions-Dynamik empfindlich von der Geometrie der umgebenden Matrix abhängt, welche die Porosil-Jod- oder Jod-Jod-Wechselwirkung bestimmt. Die für die Reaktion relevante Wechselwirkung besteht hierbei vor allem aus elastischen und inelastischen Stoßprozessen mit Nachbarmolekülen oder mit Atomen der kristallinen Matrix. Es ist daher zu erwarten, dass die Temperatur ein Faktor ist, der ebenfalls die Wechselwirkung beeinflusst — allein schon aus dem Grund, dass mit sinkender Temperatur die Anzahl der Stöße abnimmt. In diesem Kapitel werden zeitaufgelöste Messungen an I_2 in FER in Abhängigkeit von der Temperatur vorgestellt. Der Pump-laser hatte eine Wellenlänge von 530 nm und für den Probelaser wurde eine Wellenlänge von 400 nm eingestellt. Bei $\lambda_{probe} = 400$ nm und $T \leq 295$ K spiegelt das transiente

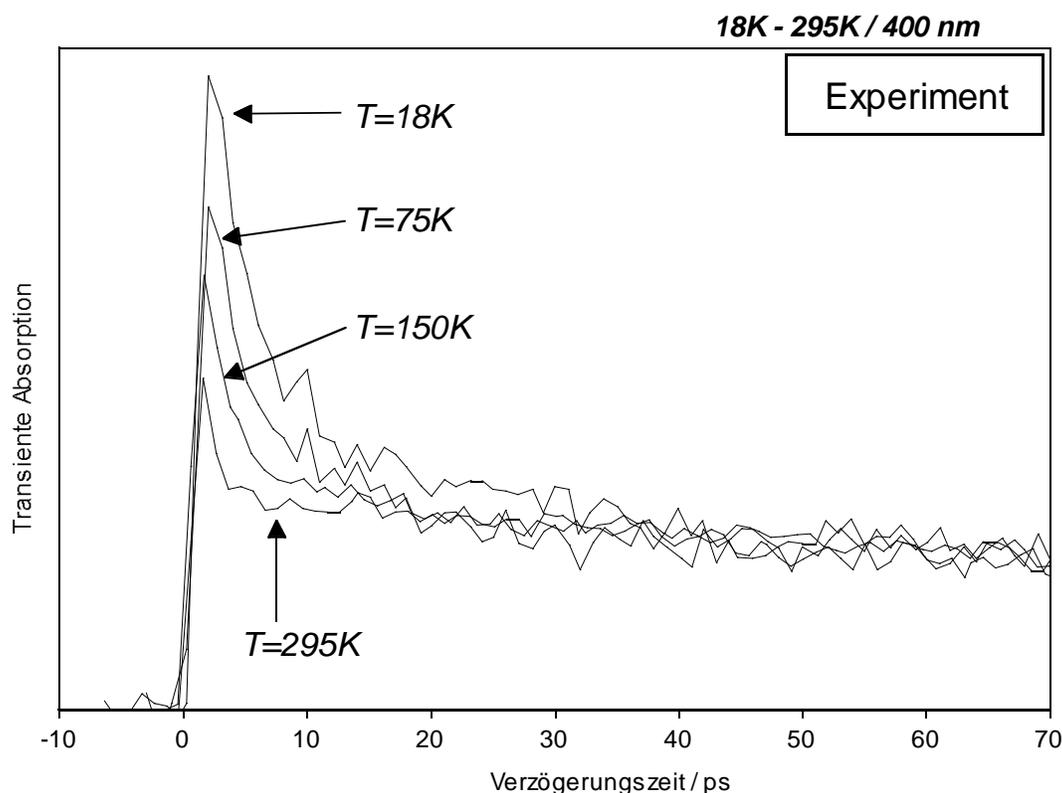


Abb. 4.38 : Temperaturabhängigkeit der Moleküldynamik von I_2 in FER (Achterring-Spezies). (Pump 530 nm / Probe:400 nm)

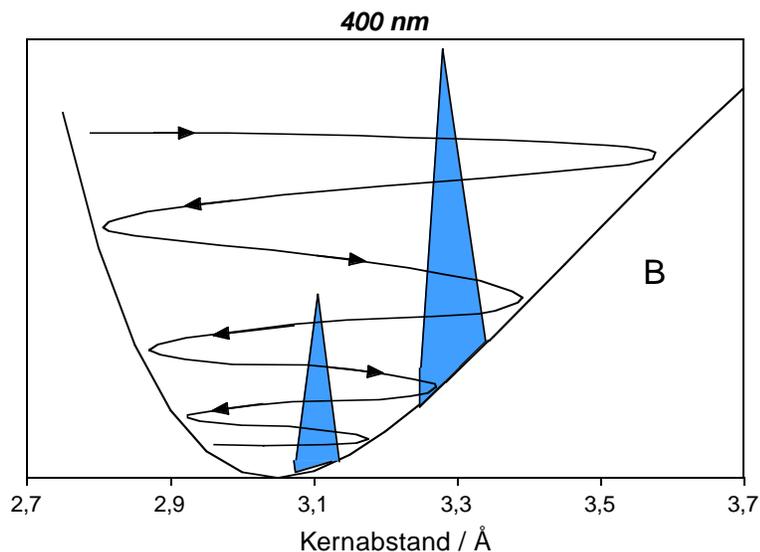


Abb. 4.39 : Franck-Condon-Fenster des B -Zustandes für $\lambda_{Probe} = 400$ nm (Achterring-Spezies). Die Schwingungsrelaxations-Dynamik aus dem rechten Fenster bei $3,3$ Å bestimmt das anfängliche Pump-Probe-Signal.

Pump-Probe-Signal ausschließlich die Dynamik von I_2 im Achterring-Kanal wider. Die Temperatur wurde zwischen 18 und 295 K variiert. Die FER-Pulverprobe war von einer Helium-Atmosphäre bei Normaldruck umgeben.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung sind in Abbildung 4.38 dargestellt: Zu sehen sind vier Transienten, die bei einer Temperatur von 18 , 75 , 150 und 295 K gemessen wurden. Die Transienten in Abb. 4.38 unterscheiden sich nur innerhalb der ersten 20 ps voneinander. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Signalspitze zu Beginn der Transienten mit steigender Temperatur abnimmt. Zu größeren Verzögerungszeiten gleichen sich jedoch die transienten Signale an und verlaufen nahezu identisch. Eine Variation der Temperatur in dem Bereich von 18 bis 295 K scheint offensichtlich nur einen geringen Einfluss auf die Prädissoziations-Dynamik der B -Zustands-Population zu haben. Dies gilt jedoch nicht für die Schwingungsrelaxations-Dynamik, die vor allem das transiente Signal zu Beginn prägt.

Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung (4.31a-c) in den jeweils oberen Bilder zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt[†]; die unteren Bilder zeigen die Anteile der einzelnen beteiligten Zustände an dem Gesamtsignal. Die Simulationen für die

[†]Abb. 4.38 zeigt einen Ausschnitt der experimentellen Daten in Abb. 4.40

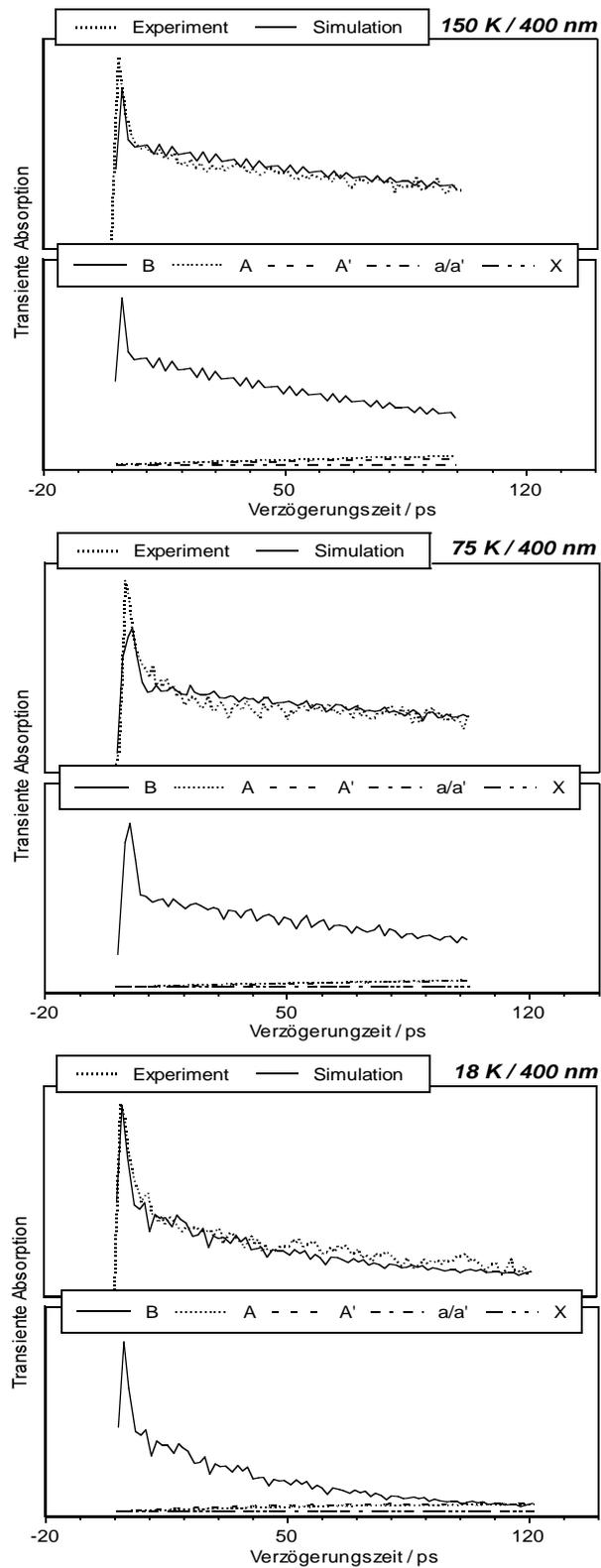


Abb. 4.40 : Experiment und Simulation: Temperaturabhängigkeit des transienten Pump-Probe-Signals von I_2 in FER (Achterring-Spezies).

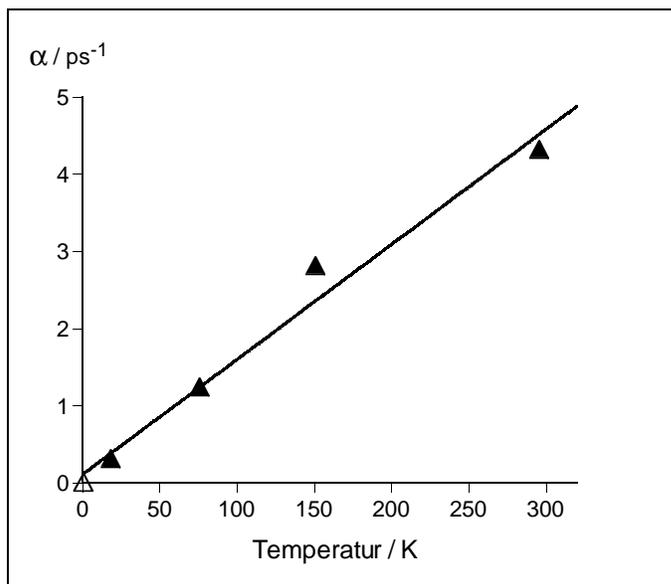


Abb. 4.41 : Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten α .

Messung bei 295 K sind in Abb. 4.40 zu sehen. Bei 400 nm spiegelt das Pump-Probe-Signal für Temperaturen $T \leq 295$ K fast ausschließlich die B -Zustands-Dynamik wider. Die Dynamik der Schwingungsrelaxation des B -Zustandes ist abhängig von der Kopplung des I_2 -Moleküls mit seiner Umgebung und wird in der Simulation durch den Reibungskoeffizienten α gesteuert. Über die Wahl von α werden sowohl die Dissipations- als auch die Fluktuationskräfte festgelegt, die über die Relation 3.29 mit der Temperatur verknüpft sind.^s Die Temperatur hat demnach einen wesentlichen Einfluss auf den Energieaustausch mit dem Bad, der sich in der Schwingungsrelaxations-Dynamik widerspiegelt. Die Schwingungsrelaxation wiederum ist nur dann als transientes Pump-Probe-Signal messbar, wenn die Schwingungs-Dynamik zu einer veränderten Überlappung der Wellenpakete mit einem oder mehreren Franck-Condon-Fenstern führt. In Abbildung 4.39 sind die Franck-Condon-Fenster des B -Zustandes für 400 nm explizit dargestellt. Die Intensität und Breite der Signalspitze der Transienten in Abb. 4.38 hängt nun davon ab, wie gut die Überlappung des Wellenpaketes mit dem Franck-Condon-Fenster bei $3,28 \text{ \AA}$ ist und wie lange es sich dort aufhält, bevor es relaxiert und nur noch ein örtlicher Überlapp mit dem Franck-Condon-Fenster bei $3,1 \text{ \AA}$ besteht. Die Simulationen in Abb. 4.40 unterscheiden sich allein in der Wahl unterschiedlicher Reibungskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Temperatur. Alle

^sDie Fluktuationskräfte bewirken einen Energiezufluss vom Bad, während die Dissipationskräfte einen Energieabfluss zum Bad hin verursachen (vgl. Kap. 3.3)

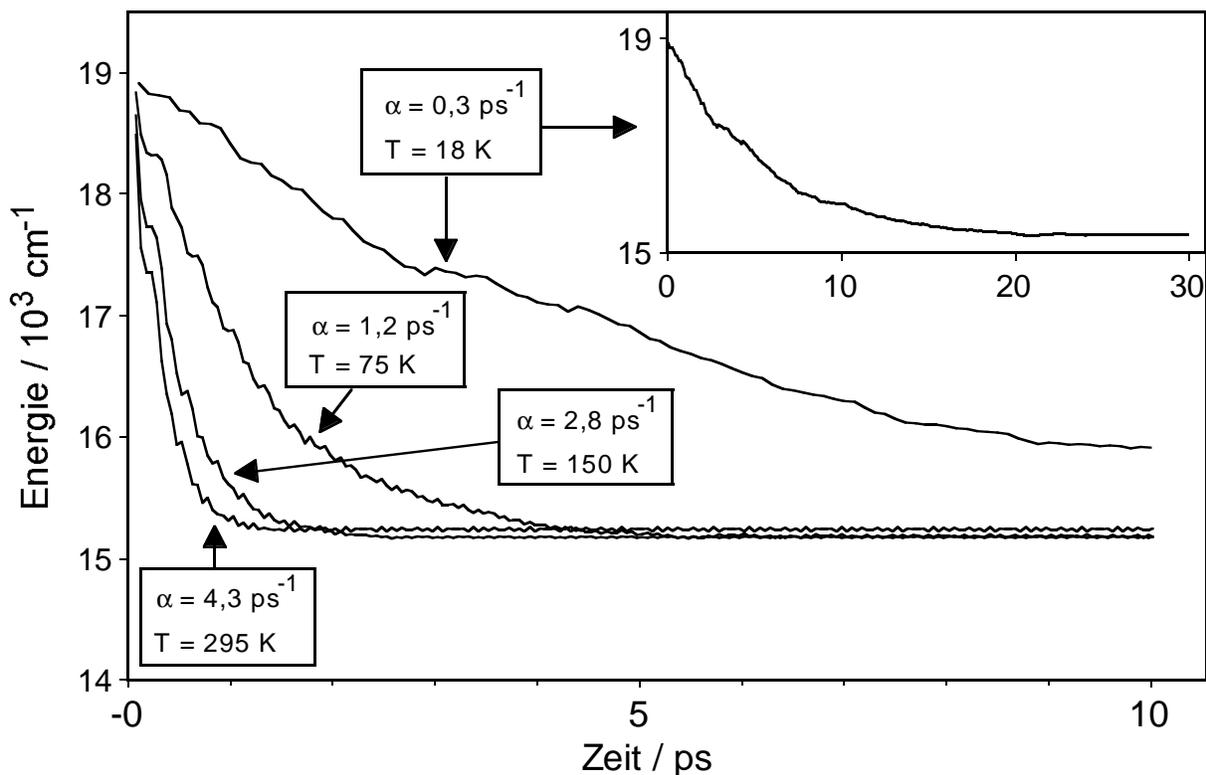


Abb. 4.42 : Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes in Abhängigkeit von der Temperatur. (Achterring-Spezies)

anderen Parameter sind identisch. Die gefundenen Reibungskoeffizienten, bei denen sich die besten Simulationsergebnisse ergaben, sind als Funktion $\alpha = \alpha(T)$ gegen die Temperatur in Abbildung 4.41 aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen α und T besteht. Die Energierelaxations-Dynamik des B -Zustandes zu verschiedenen Temperaturen und Reibungskoeffizienten ist in Abb. 4.42 dargestellt. Die Energierelaxation verläuft für alle Temperaturen monoexponentiell, so dass sich zum Vergleich Schwingungsrelaxations-Raten angeben lassen. Die Schwingungsrelaxations-Raten sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

T (K)	18	75	150	295
k_{vib} (ps^{-1})	0,2	0,85	2,9	3,7

Tab. 4.4 : Schwingungsrelaxations-Rate des B -Zustandes in Abhängigkeit von der Temperatur T . (Achterring-Spezies)

4.5 Die Dynamik von Jod in MFI

MFI-Porosile (Silicalit-1) bestehen aus Zehnerring-Kanälen, die sich in einer dreidimensionalen Anordnung überschneiden (Abb. 4.43). Das Volumen an den Schnittpunkten hat einen Durchmesser von ca. 9 Å und bietet die Möglichkeit an diesen Stellen jeweils mehrere I₂-Moleküle aufzunehmen. Die Farbe von in MFI eingelagertem Jod hat keinen violetten Farbton mehr, wie dies der Fall bei I₂ in DDR, TON und FER ist, sondern ist eher vergleichbar mit der bräunlichen Farbe von flüssigem Jod. Dies deutet auf eine sehr intensive Jod-Jod-Wechselwirkung hin, die durch die großen Hohlräume an den Schnittpunkten der Kanäle ermöglicht wird. Dies wird durch UV/VIS-Spektren von Wirnsberger *et. al.*^{27,28} bestätigt, die eine erhöhte Intensität in dem Spektralbereich aufweisen, in dem auch für flüssiges Jod die stärkste Absorption vorliegt.

Die zeitaufgelösten Pump-Probe Experimente an I₂ in MFI waren im Vergleich zu den bisher besprochenen I₂-Porosil Systemen nur sehr schwierig durchzuführen. Die Ursache hierfür lag in der Instabilität der MFI-Porosile, die sich unter dem Laserfokus rasch verflüssigten und eine Messung somit unmöglich machten. Die Pump-Probe Messungen an I₂ in MFI wurden daher bei tiefen Temperaturen in einer Schutzgas-Atmosphäre aus Helium bei Normaldruck durchgeführt. Der Pumpelaser hatte eine Wellenlänge von 530 nm, und die des Probelasers war 400 nm. Die einzig brauchbare Messung wurde bei einer Temperatur von $T = 18$ K erzielt und ist in Abb. 4.44 dargestellt: Das Pump-Probe-Signal fällt zunächst rasch ab, bevor es nach etwa 5 ps wieder stetig zunimmt und schließlich bei Verzögerungszeiten $t > 30$ ps nahezu konstant bleibt. Die Ionenpaar-Potentiale sind

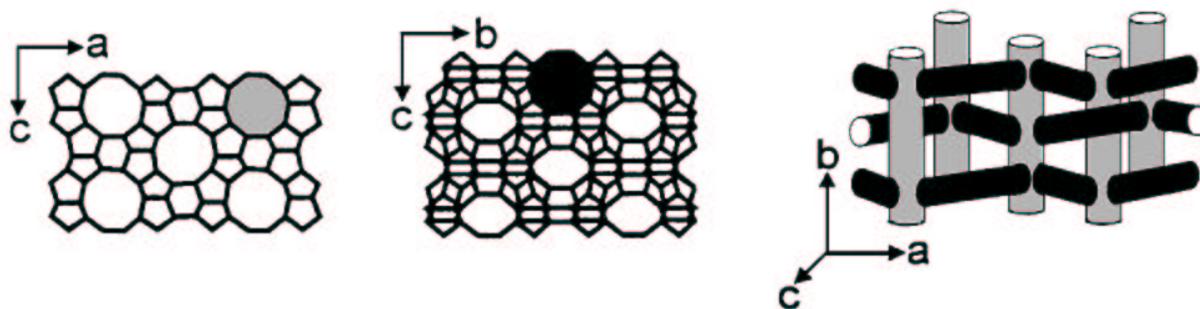


Abb. 4.43 : MFI-Porosile (Silicalit-1) bestehen aus Zehnerring-Kanälen, die sich in einer dreidimensionalen Anordnung überschneiden. An den Schnittpunkten entstehen Hohlräume mit einem Durchmesser von ca. 9 Å, in dem mehrere I₂-Moleküle aufgenommen werden können.

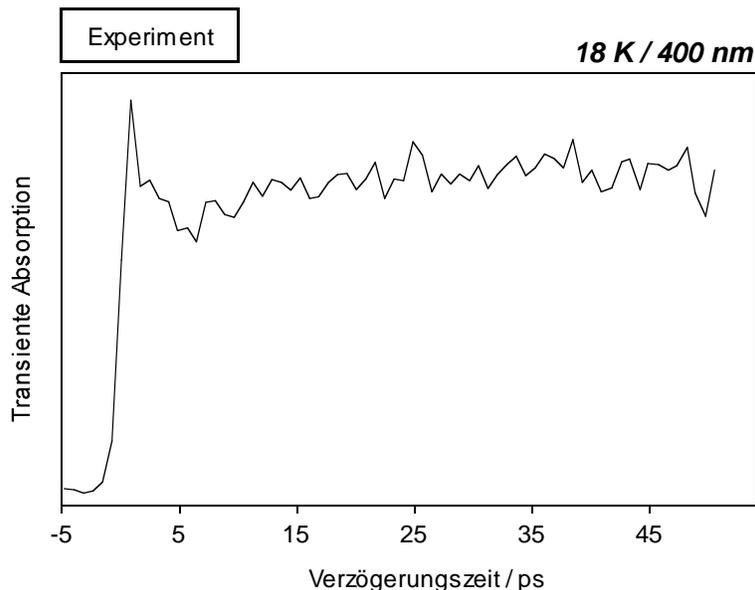


Abb. 4.44 : Transientes Pump-Probe-Signal von I_2 in MFI bei einer Temperatur von 18 K. (Pump: 530 nm / Probe: 400 nm)

offenbar so stark verschoben, dass selbst bei $\lambda_{Probe} = 400$ nm das Rekombinations-Signal der A/A' -Zustände messbar ist. Eine Analyse mittels einer Computersimulation, wie sie bei der Auswertung der Transienten in den vorherigen Kapiteln verwendet wurde, ist bei einem einzelnen Transienten nicht sinnvoll, da die Verschiebung der Ionenpaar-Zustände nicht genügend bekannt ist.

Die (normierten) Messdaten können jedoch sehr gut durch die biexponentielle Funktion $S(t)$ angepasst werden:

$$S(t) = S_B(t) + S_{A/A'}(t) \quad (4.13)$$

$$\text{mit: } S_B(t) = 1,1 \cdot \exp(-0,35t)$$

$$S_{A/A'}(t) = 0,85 \cdot (1 - \exp(-0,18t))$$

In Abbildung 4.45 sind die Funktionen $S(t)$, $S_B(t)$ und $S_{A/A'}(t)$ zusammen mit dem normierten experimentellen Pump-Probe-Signal dargestellt. In Analogie zu den Ergebnissen, die aus den Untersuchungen von I_2 in DDR, TON und FER gewonnen wurden, ist für die beiden unterschiedlich schnellen Prozesse, die mit $S_B(t)$ und $S_{A/A'}(t)$ korreliert sind, die folgende Interpretation plausibel:

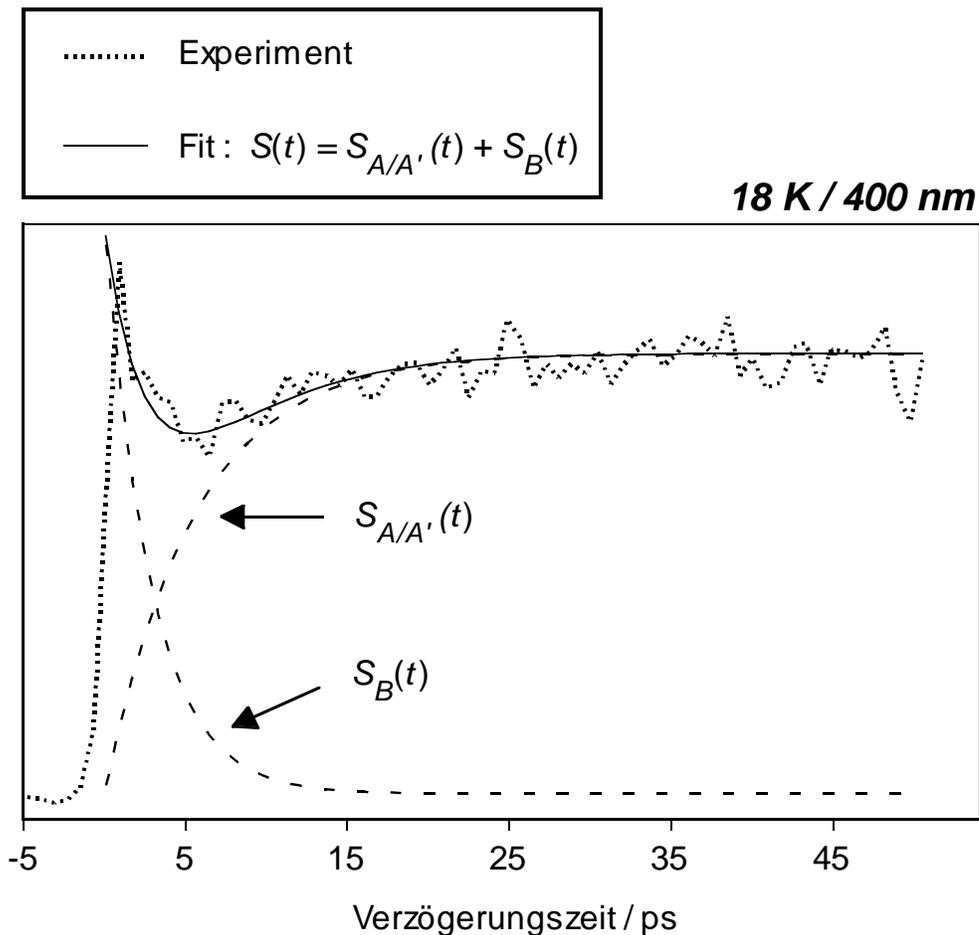


Abb. 4.45 : Anpassung des transientes Pump-Probe-Signals von I_2 in MFI aus Abb. 4.44 durch die biexponentielle Funktion $S(t)$.

$S_B(t)$ könnte der Signalbeitrag des B -Zustandes sein, der sich wiederum aus zwei dynamischen Prozessen zusammensetzt, nämlich der Schwingungsrelaxation sowie der Prädissoziation. Es ist weiter anzunehmen, dass vor allem die Schwingungsrelaxation des B -Zustandes den Verlauf von $S_B(t)$ prägt. Die langsamere Prädissoziation ist direkt dem Verlauf des Rekombinations-Signals $S_{A/A'}(t)$ zuzuordnen. Für die Prädissoziations-Rate ergibt sich somit $k_p = 0.18 \text{ ps}^{-1}$. Das gemessene Signal ist vermutlich vorwiegend den I_2 -Molekülen in den Schnittpunkten der Kanäle zuzurechnen, da die I_2 -Moleküle in den Kanälen wahrscheinlich eine Dynamik aufweisen, die I_2 in TON entspricht.

4.6 Gesamtdiskussion: Verschiebung der Potentiale, Schwingungsrelaxations-, Prädissoziations- und Rekombinations-Dynamik

Die zeitaufgelösten Pump-Probe-Untersuchungen an I_2 in verschiedenen Porosilen haben gezeigt, dass nach der Anregung des B -Zustandes (Pump) drei elementare dynamische Prozesse den weiteren Reaktionsverlauf bestimmen: die Prädissoziation aus dem B -Zustand, die elektronischen Übergänge von den repulsiven a/a' -Zustände in die A -, A' - und X -Zustände sowie die Schwingungsrelaxation in allen beteiligten elektronischen Zuständen. Das transiente Pump-Probe-Signal wird neben diesen dynamischen Elementarprozessen von der Verschiebung der Potentialkurven geprägt, die je nach Umgebung stark variiert:

4.6.1 Verschiebung der Potentialkurven

Durch Multipol-Multipol-Wechselwirkung mit der kristallinen Matrix wirken auf die I_2 -Moleküle Van-Der-Waals-Kräfte, die vor allem die hoch gelegenen Potentialkurven der Ionenpaar-Zustände beeinflussen. Hinzu kommt noch — mit Ausnahme von I_2 in DDR — die I_2 - I_2 -Wechselwirkung. Die Verschiebung der Potentialkurven hängt hierbei offensichtlich von dem Raum ab, der den I_2 -Molekülen zur Verfügung steht (Tab. 4.5): In DDR, wo die I_2 -Moleküle sich relativ frei in einem Hohlraum bewegen können, ist die Verschiebung der Ionenpaar-Potentialkurven mit durchschnittlich -2800 cm^{-1} am geringsten. In den engen Zehnerring-Kanälen von TON sind die I_2 -Moleküle gezwungen, sich parallel zum Kanal auszurichten. Aufgrund des geringen mittleren Abstandes zur kristallinen Matrix bewirken die Van-Der-Waals-Kräfte eine starke Verschiebung der Potentialkurven (-5700 cm^{-1}). In den noch engeren Achterrings-Kanälen von FER sind die Potentiale der Ionenpaar-Zustände von I_2 mit ungefähr -6900 cm^{-1} sogar noch stärker verschoben, während in den Zehnerring-Kanälen von FER aufgrund der Schnittpunkte mit den Achterrings-Kanälen den I_2 -Molekülen wieder etwas mehr Platz zur Verfügung steht. Dementsprechend sind dort die Ionenpaar-Potentiale nur um durchschnittlich -4000 cm^{-1}

	DDR	TON	FER (8-Ring-Kanal)	FER (10-Ring-Kanal)	MFI
freies Volumen / I ₂ (Å ³)	360	100	60	160	200 - 350
Rot-Verschiebung der Ionenpaar Potentiale (cm ⁻¹)	2100 - 3600	5400 - 6000	6300 - 7500	3300 - 4650	> 7000

Tab. 4.5 : Freies Volumen pro I₂-Molekül in den Porosilen und Potentialverschiebung der Ionenpaar-Zustände

verschoben. In MFI sind die Ionenpaar-Zustände schätzungsweise um deutlich mehr als -7000 cm^{-1} verschoben, obwohl den I₂-Molekülen mehr Volumen im Vergleich zu FER oder TON zur Verfügung steht. Hier scheint die I₂-I₂-Wechselwirkung eine größere Rolle zu spielen als bei den anderen Porosilen.

4.6.2 Schwingungsrelaxation

Die Schwingungsrelaxation der *B*-, *A*-, *A'*- und *X*-Zustände wird vorwiegend durch Stöße mit der Umgebung verursacht. Bei Zimmertemperatur erfolgt die Relaxation bei allen untersuchten I₂-Porosil-Systemen relativ rasch und ist für den *B*-, *A*- und *A'*-Zustand in zum Teil weitaus weniger als 2 ps erfolgt. Es ist anzunehmen, dass der Verlust eines Schwingungsquanten durch Stöße mit dem umgebenden Kristallgitter oder mit benachbarten I₂-Molekülen erfolgt. Bei einem Stoß mit der kristallinen Matrix nimmt das Gitter das Schwingungsquant in der Form einer Phononen-Anregung auf. Die Resonanzbedingung für die Phononen-Anregung ist bei einer hohen Zustandsdichte des Kristallgitters fast immer erfüllt (quasikontinuierlich). Dies führt dazu, dass die Schwingungsrelaxation der elektronischen Zustände von I₂ bei Zimmertemperatur in den Porosilen ein relativ schneller Prozess ist. Pump-Probe-Experimente an I₂ in einer Ar-Festkörpermatrix zusammen mit einer theoretischen Analyse haben ergeben, dass die Schwingungsrelaxation

	DDR (Pulverprobe)	TON	FER (8-Ring-Kanal)	FER (10-Ring-Kanal)	T (K)
$B : k_{vib}$ (ps ⁻¹)	3,0	3,7	3,7	3,4	295
$A/A' : k_{vib}$ (ps ⁻¹)	2,7/2,8	5,0	—	3,4	295
α (ps ⁻¹)	3,1	4,5	4,3	3,9	295

Tab. 4.6 : Schwingungsrelaxations-Raten k_{vib} der Porosile für den B -, A - und A' -Zustand und charakteristische Reibungskoeffizienten α bei Zimmertemperatur. (Aus den Messungen an I_2 in einem DDR-Einkristall ergab sich je nach Orientierung der I_2 -Moleküle in dem anisotropen kristallinen DDR-Käfig eine unterschiedliche Schwingungsrelaxation-Dynamik: $\alpha = 1,1$ ps⁻¹ für $I_2 \parallel c$ -Achse und $\alpha \geq 3,1$ ps⁻¹ für $I_2 \perp c$ -Achse (Kap. 4.2.3))

nach einer erfolgten Rekombination in den A -Zustand ebenfalls in weniger als 3 ps erfolgt.²⁴ In einem analogen Versuch in einer Kr-Festkörpermatrix wurden etwas langsamere Relaxationszeiten von 12 ps für den A -Zustand gemessen.²⁵ In Flüssigkeiten erfolgt die Schwingungsrelaxation vergleichsweise langsam und hängt zudem empfindlich von dem umgebenden Lösungsmittel ab: Harris *et al.*²⁰ haben aus Pikosekunden-zeitaufgelösten Messungen für I_2 in verschiedenen Alkanen ermittelt, dass nach der Rekombination der atomaren Fragmente die Schwingungsrelaxation im Grundzustand erst nach 50 bis 200 ps abgeschlossen ist. Jedoch geschieht die Relaxation für die obere Hälfte des Grundzustand-Potentials vergleichsweise schnell innerhalb von 10 bis 15 ps.

Anhand der temperaturabhängigen Messungen an I_2 in FER konnte gezeigt werden, dass der Prozess der Schwingungsrelaxation des B -Zustandes mit sinkender Temperatur immer langsamer erfolgt (Abb. 4.42/Tab. 4.4). Dies liegt vor allem an der abnehmenden Anzahl der Stöße pro Zeit mit der Umgebung. So erfahren beispielweise die I_2 -Moleküle bei Zimmertemperatur näherungsweise 16-mal mehr Kollisionen pro Zeit als bei einer Temperatur von 18 K.[†] Die Schwingungsrelaxations-Dynamik kann neben der Temperatur auch empfindlich von der Struktur der kristallinen Umgebung abhängen. So ergab sich beispielsweise aus Messungen an I_2 in einem DDR-Einkristall eine sehr unterschiedliche

[†]Diese Abschätzung basiert auf dem Vergleich der Halbwertszeiten der errechneten Schwingungsrelaxations-Dynamik des B -Zustandes bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 4.42)

Schwingungsrelaxations-Dynamik für den B -Zustand in Abhängigkeit von der Orientierung der I_2 -Moleküle in dem anisotropen kristallinen DDR-Käfig: Sind die I_2 -Moleküle parallel zur kristallinen c -Achse von DDR ausgerichtet, ist die Schwingungsrelaxation erst nach mehr als 4 ps abgeschlossen (Kap. 4.2.3).^u

Der charakteristische Parameter, der die Schwingungsrelaxation beschreibt, ist die Reibungskonstante α . Mit α wurde in der Computersimulation festgelegt, in welchem Maße die Schwingungszustände der jeweiligen elektronischen Zuständen mit dem Bad koppeln (Kap. 3.3/3.4). Die für die verschiedenen Porosile charakteristische Reibungskonstante α ist in einer Übersicht in Tab. 4.6 dargestellt. Die Schwingungsrelaxation in den B -, A - und A' -Zuständen erfolgte bei allen untersuchten I_2 -Porosil-Systemen in guter Näherung monoexponentiell. Die entsprechenden Relaxations-Raten sind ebenfalls in Tab. 4.6 dargestellt. Die Schwingungsrelaxation in den Grundzustand wurde nur für angeregte Schwingungszustände $> 4000 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt und erfolgte dort ebenfalls sehr schnell in deutlich weniger als 2 ps bei Zimmertemperatur.

4.6.3 Prädissoziation

Die Wahrscheinlichkeit für die Prädissoziation von Jod aus dem B -Zustand ist nach der Landau-Zener-Formel 3.40 mit der Schwingungsrelaxations-Dynamik verknüpft. Die Gültigkeit der Landau-Zener Formel wird anhand der experimentellen und theoretischen Ergebnisse an I_2 in DDR-Einkristallen (Kap. 4.2.3) besonders deutlich. Dort wurde gezeigt, dass eine Verzögerung der Schwingungsrelaxation auch zu einer verzögerten Abnahme der B -Zustands-Population führt. Ist die Schwingungsrelaxation abgeschlossen, so ist die Prädissoziation allein durch die Stärke der Kopplung des B -Zustandes mit den repulsiven a/a' -Zuständen bestimmt. Diese Kopplung kommt erst durch die Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit ihrer Umgebung zustande. Die Messungen an I_2 in FER (Kap.4.4.3) haben gezeigt, dass — nachdem die Schwingungsrelaxation des B -Zustandes abgeschlossen ist — die Variation der Temperatur in dem Bereich zwischen 18 und 295 K nur einen geringen Einfluss auf die Prädissoziations-Dynamik des B -Zustandes zu haben

^ubei Zimmertemperatur

scheint (Abb. 4.38). Die transienten Pump-Probe-Signale fallen nach mehr als 20 ps unabhängig von der Temperatur mit der gleichen Prädissoziations-Rate $k_p = 0.008 \text{ ps}^{-1}$ ab. Temperaturabhängige Messungen an I_2 in TON und DDR zeigen ein ähnliches Phänomen (siehe Anhang). Dies ist ein erstaunliches Ergebnis und zeigt, dass offensichtlich die Anzahl der Stöße keinen großen Einfluss auf den eigentlichen Prädissoziation-Prozess des B -Zustandes zu haben scheint. Wäre dies der Fall, so müsste die Prädissoziation nach erfolgter Schwingungsrelaxation mit zunehmender Temperaturen schneller verlaufen, da die Anzahl der Kollisionen mit der Temperatur zunimmt^v. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Prädissoziation vorwiegend durch die Wechselwirkung mit einem lokalen elektrostatischen Feld in den mikroporösen Hohlräumen der Porosile zustande kommen könnte.

Experimente an I_2 (Gasphase) in homogenen elektrischen Feldern haben gezeigt, dass durch äußere elektrische Felder der B -Zustand mit dem a -Zustand koppelt, so dass das I_2 -Molekül dissoziiert.⁵⁹ Eine mögliche Interpretation für den Prädissoziations-Prozess ist daher, dass ein lokales elektrostatisches Feld an der Schnittstelle der Potentialkurven einen elektronischen Dipolübergang von $a : 1_g ({}^3\Pi) \leftarrow B : 0_u^+ ({}^3\Pi)$ induziert. Prinzipiell ist der gleiche Mechanismus natürlich auch für den Übergang von $a' : 0_g^+ ({}^3\Sigma^-) \leftarrow B : 0_u^+ ({}^3\Pi)$ anwendbar, jedoch wurde der a -Zustand als der dominierende Dissoziations-Kanal für I_2 in einem elektrischen Feld identifiziert.⁵⁹ Ein weiterer potentieller Dissoziations-Kanal ist der $B'' : 1_u ({}^1\Pi)$ -Zustand. Dieser Zustand koppelt für I_2 in der Gasphase durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes mit dem B -Zustand.⁶⁰ Es ist jedoch zu erwarten, dass das lokale Magnetfeld in einer kristallinen Porosil-Umgebung vernachlässigbar ist, so dass der B'' -Zustand für die Prädissoziation aus dem B -Zustand keine besondere Rolle spielen sollte.

Abbildung 4.46 und Tabelle 4.7 ist zu entnehmen, dass eine zunehmende Restriktion in der Bewegungsfreiheit eine deutliche Abnahme der Prädissoziations-Rate der B -Zustands-Population bewirkt. Dies ist zunächst verwunderlich, da bei geringeren mittleren Abstand der I_2 -Moleküle zum Kristallgitter auch die Van-Der-Waals-Wechselwirkung zunimmt, die für die Verschiebung der Potentialkurven verantwortlich ist. Das Beispiel von I_2 in MFI zeigt jedoch, dass eine starke Verschiebung der Potentialkurven nicht unbedingt auf einen

^v $\alpha = \alpha(T)$

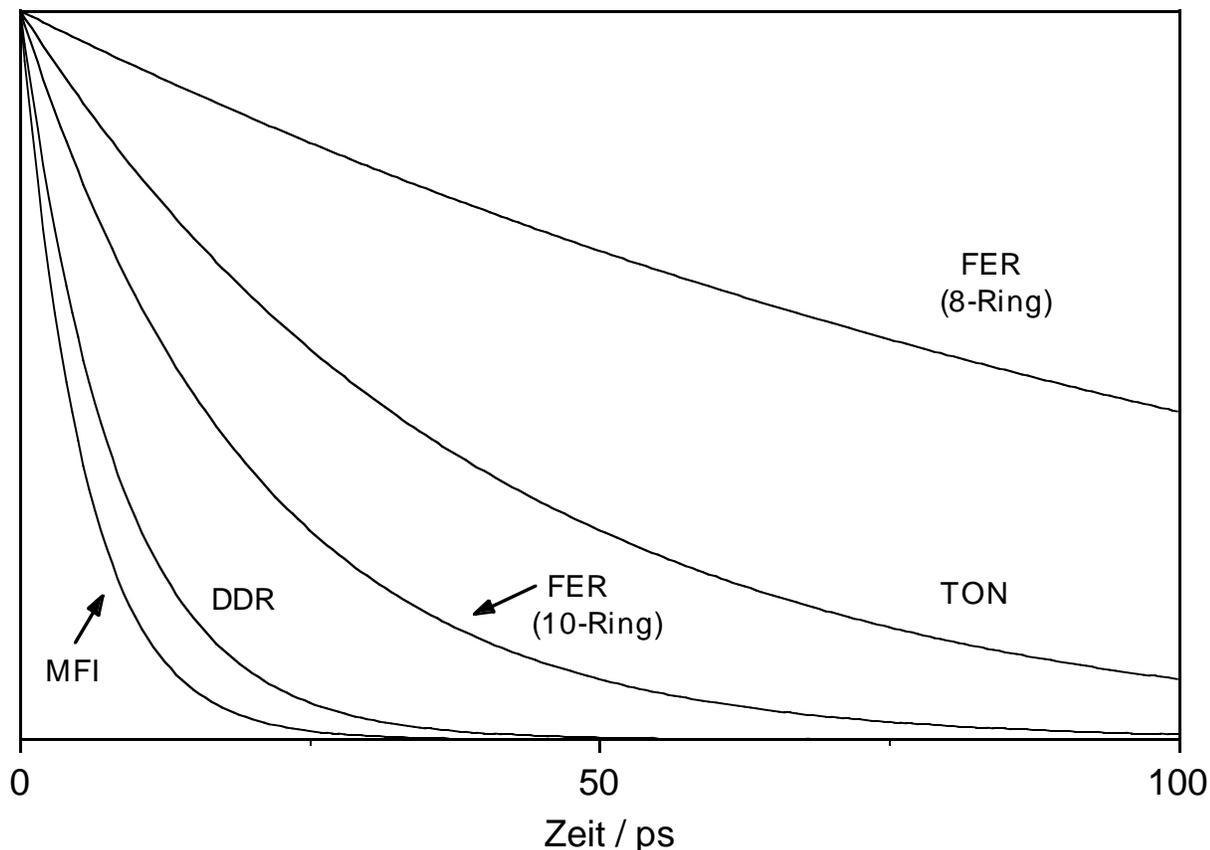
Prädissoziations-Dynamik der B Zustands-Population

Abb. 4.46 : Prädissoziations-Dynamik der B -Zustands-Population von I_2 , eingelagert in verschiedenen Porosilen. Hier dargestellt ist nur der Prädissoziationsverlauf, nachdem die Schwingungsrelaxation abgeschlossen ist. Der Zeiterprung ist daher relativ zu sehen. Zum besseren Vergleich ist die B -Zustands-Population bei $t = 0$ normiert. Nach der Schwingungsrelaxation verläuft der Prädissoziations-Prozess monoexponentiell. Die dazugehörigen Prädissoziations-Raten sind in Tab. 4.7 aufgelistet.

langsamen Prädissoziations-Prozess hindeutet. MFI besitzt ähnlich wie DDR hohlraumartige Strukturen mit einem relativ großen Volumen; die I_2 -Moleküle liegen jedoch hier nicht isoliert vor.

Dies alles legt die Vermutung nahe, dass die Orientierung der I_2 -Molekülachsen relativ zu ihrer Umgebung eine entscheidende Rolle spielen könnte. In einer etwas detaillierteren Betrachtung wird nun im Folgenden gezeigt, dass sowohl die lokale Feldstärke als auch die Ausrichtung der Molekülachsen von I_2 in diesem lokalen Kristallfeld einen Einfluss auf den Prädissoziations-Prozess der I_2 -Moleküle aus den B -Zustand haben kann.

	MFI	DDR	FER (10-Ring-Kanal)	TON	FER (8-Ring-Kanal)
k_p (ps ⁻¹)	0,18	0,12	0,05	0,025	0,008

Tab. 4.7 : Prädissoziations-Raten von $I_2^*(B)$, eingelagert in verschiedenen Porosilen (siehe Abb.4.46). Für I_2 in DDR wurden die Ergebnisse aus den Einkristall-Experimenten (Kap. 4.2.3) verwendet

Die Wahrscheinlichkeit P für einen Übergang von $a, a' \leftarrow B$ infolge eines äußeren Feldes \vec{E} ist:⁵⁹

$$P = (2\pi/\hbar) \left| \langle \Phi_{a,a'} | \vec{\mu} \vec{E} | \Phi_B \rangle \right|^2 \quad (4.14)$$

Hierbei sind $|\Phi_{B,a,a'}\rangle$ die Gesamtwellenfunktionen des B -, a oder a' -Zustandes und $\vec{\mu}$ ist das Übergangsdipolmoment zwischen B und a bzw. B und a' . Es gelte die Born-Oppenheimer Näherung, so dass sich die Kernwellenfunktionen $\Psi(x)$, die von dem Kernabstand x abhängig sind, separieren lassen:

$$P = (2\pi/\hbar) W^2 \left| \langle \Psi_{a,a'}(x) | \Psi_B(x) \rangle \right|^2 \quad (4.15)$$

W ist das elektronische Übergangs-Matrix-Element. In der Nähe der Schnittpunkte des B -Zustandes mit den a - oder a' -Zuständen lässt sich die Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit durch die quasi-klassische Landau-Zener-Formel 3.40 beschreiben. Die Störenergie W in 3.40 entspricht dann näherungsweise dem Übergangs-Matrix-Element in Gleichung 4.15.

Aus Gleichung 4.14 ist zu sehen, dass das Übergangs-Matrix-Element W nicht nur von den Beträgen $|\vec{E}|$ und $|\vec{\mu}|$ abhängt, sondern auch von der Orientierung des Übergangsdipolmomentes zum äußeren Feld. Das lokale Feld \vec{E} , das auf die I_2 -Moleküle einwirkt, wird durch Multipolmomente des umgebenden Kristallgitters erzeugt:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V(\vec{r}) \quad (4.16)$$

$$\text{mit} \quad V(\vec{r}) = \sum_k^N \frac{\vec{r}_k \vec{d}_k}{r_k^3} + \sum_{k'}^{N'} \left(\frac{1}{2} \sum_{i,j}^3 Q_{i,j}^{k'} \frac{x_i^{k'} x_j^{k'}}{r_{k'}^5} \right) + \dots \quad (4.17)$$

Hierbei setzt sich das Potential $V(\vec{r})$ des Kristallgitters aus insgesamt N Dipolmomenten \vec{d}_k und $9 N'$ Quadrupolmomenten $Q_{i,j}^{k'}$ zusammen. Der Ursprung des Koordinatensystems

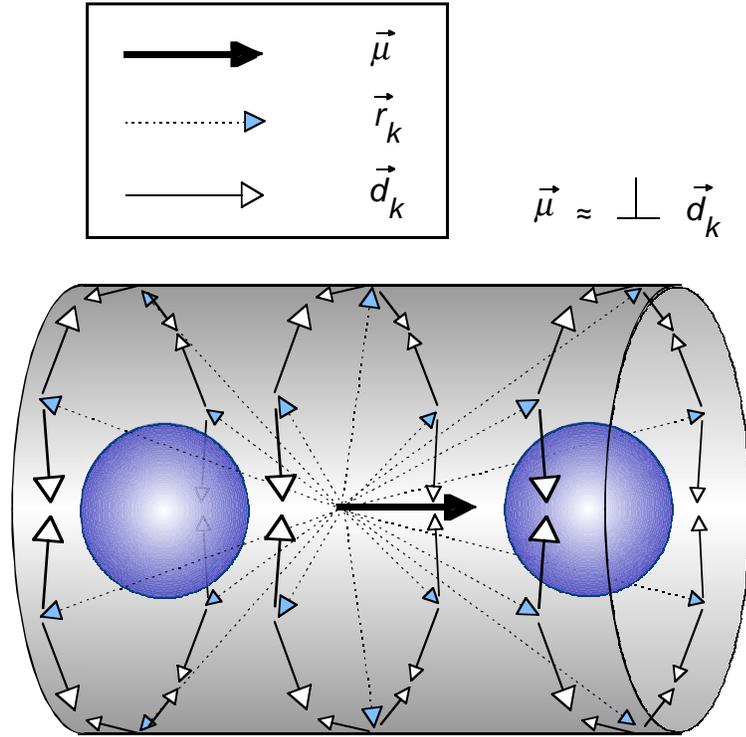


Abb. 4.47 : Kanal-Struktur: Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den ringförmig angeordneten permanenten Dipolen der Porosile \vec{d}_k mit dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ von I_2 ist in einem engen Kanal sehr klein.

für die Ortsvektoren $\vec{r}_{k,k'} = (x_1, x_2, x_3)_{k,k'}$ ist identisch mit dem Schwerpunkt des jeweiligen I_2 -Moleküls. Im Folgenden beschränken wir uns nur auf die Dipolterme, so dass näherungsweise gilt:⁶¹

$$\vec{E} \approx -\vec{\nabla} \sum_k^N \frac{\vec{r}_k \vec{d}_k}{r_k^3} = \sum_k^N \frac{\vec{d}_k}{r_k^3} - \frac{3\vec{r}_k (\vec{r}_k \vec{d}_k)}{r_k^5} \quad (4.18)$$

Aus der Wechselwirkungs-Energie $\vec{\mu} \vec{E}$ zwischen dem Übergangsdipolmoment $\mu = \mu_{a,a' \leftarrow B}$ der I_2 -Moleküle und den Dipolmomenten \vec{d}_k des umgebenden Kristallgitters ergibt sich dann das Matrixelement W für den Übergang von $a, a' \leftarrow B$ mit:

$$W^2 = \left| \langle \phi_{a,a'}^{el} | \vec{\mu} \vec{E} | \phi_B^{el} \rangle \right|^2 \quad (4.19)$$

$$= \left| \langle \phi_{a,a'}^{el} | \sum_k^N \frac{\vec{\mu} \vec{d}_k}{r_k^3} - \frac{3(\vec{\mu} \vec{r}_k) (\vec{r}_k \vec{d}_k)}{r_k^5} | \phi_B^{el} \rangle \right|^2 \quad (4.20)$$

Es ist anzunehmen, dass in den Porosilen zwischen den Silizium- und den Sauerstoff-Atomen aufgrund der sehr unterschiedlichen Elektronegativitäten permanente Dipole bestehen. Die geometrische Struktur der Porosile kann den I_2 -Molekülen eine definierte Orientierung der Molekülachsen aufzwingen und somit auch einen erheblichen Einfluss auf die Wechselwirkungs-Energie $\vec{\mu}\vec{E}$ ausüben.

In den Zehnerring-Kanälen von TON und in den Achtring-Kanälen von FER sind die Dipole \vec{d}_k ringförmig angeordnet, wie dies in Abb. 4.47 etwas idealisiert dargestellt ist. Die I_2 -Moleküle sind in den Kanälen sehr in ihrer Bewegung eingeschränkt und daher gezwungen, ihre Molekülachsen parallel zum Kanal auszurichten. Das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ besitzt aus diesem Grund eine mehr oder weniger senkrechte Orientierung zu den Dipolen \vec{d}_k . Die Wechselwirkung mit dem mittleren Dipolring in Abb. 4.47 ist sehr gering, da zudem die Ortsvektoren \vec{r}_k senkrecht zu $\vec{\mu}$ stehen, so dass auch der zweite Term der Wechselwirkungs-Energie in Gleichung 4.20 verschwindet. Für die benachbarten Dipolringe verschwindet dieser Term zwar nicht, jedoch sind die Abstände $|\vec{r}_k|$ relativ groß und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem linken und rechten Dipolring ist daher relativ klein. Dies spiegelt sich auch in den langsamen Prädissoziations-Raten von I_2 in FER (Achtring-Spezies) und I_2 in TON wider. In den Zehnerring-Kanälen von FER ist die Ausrichtung der Moleküle nicht mehr so stark ausgeprägt, da durch die häufigen Schnittstellen mit den Achtring-Kanälen mehr Raum geboten wird. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist deshalb dort bereits wesentlich größer, wie an der Prädissoziations-Dynamik zu erkennen ist. I_2 in DDR kann sich bereits relativ frei bewegen — sogar Rotationen sind möglich —, so dass dort die Dipol-Dipol-Wechselwirkung besonders effektiv ist. Die schnellste Prädissoziation der $I_2^*(B)$ -Moleküle findet in den großen Hohlräumen in MFI statt. Die Prädissoziations-Geschwindigkeit korreliert offensichtlich mit dem Volumen (Tab.4.5) und passt sehr gut in das hier propagierte Modell: In einem großen Hohlraum können sich die Molekülachsen von I_2 zum einen relativ frei ausrichten, so dass es immer Moleküle gibt, die effektiv mit der kristallinen Umgebung koppeln. Zum anderen gibt es in Hohlraum-Strukturen immer permanente Dipole des Kristallgitters, die passend zum Übergangsdipolmoment von I_2 ausgerichtet sind, so dass der Wechselwirkungsterm in Gleichung 3.20 nicht verschwindet (Abb. 4.48).

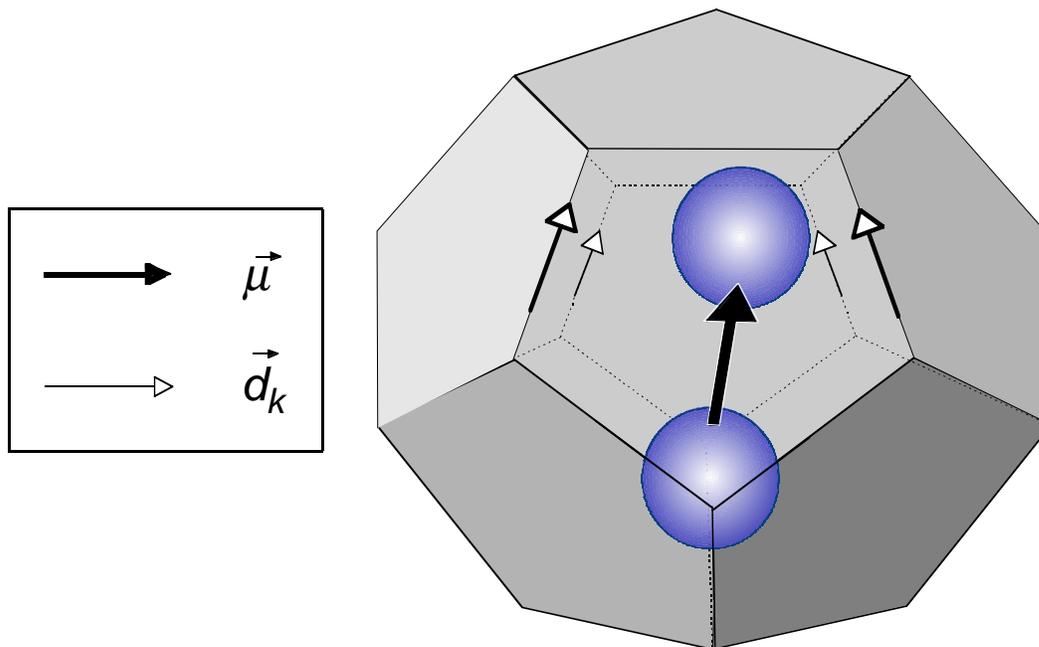


Abb. 4.48 : Hohlraum-Struktur: In einer hohlraumartigen Struktur, wie sie hier gezeigt wird, gibt es immer permanente Dipole \vec{d}_k des Kristallgitters, die passend zum Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ von I_2 ausgerichtet sind, so dass der Wechselwirkungsterm in Gleichung 3.20 nicht verschwindet.

Die Wechselwirkung der I_2 -Moleküle untereinander scheint für den Prozess der Prädissociation im Falle von I_2 in TON/FER keine große Rolle zu spielen. So ist beispielsweise die Prädissociation der in DDR isolierten I_2 -Moleküle effektiver, als dies bei I_2 in FER/TON der Fall ist. Die benachbarten I_2 -Moleküle besitzen zwar keine permanenten Dipolmomente, die mit dem fluktuierenden Dipolmoment $\vec{\mu}$ des angeregten I_2 -Moleküls koppeln könnten,^w jedoch besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass die I_2 -Moleküle im angeregten B -Zustand mit dem induzierten Dipol eines benachbarten Atoms/Moleküls wechselwirken, so dass es zu einem elektronischen nicht-adiabatischen Übergang von $a/a' \leftarrow B$ kommen kann.^{43,62} Dieser Mechanismus wird als Gasphasen-stoßinduzierte elektronische Prädissociation bezeichnet⁶³ und wird häufig als Erklärung für die Prädissociation von $I_2^*(B)$ in einer unpolaren Lösungsmittel-Umgebung herangezogen. Die Gasphasen-stoßinduzierte Prädissociation von $I_2^*(B)$ in verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln läuft meist viel schneller ab, als in den hier untersuchten Porosilen. Für den Fall von I_2 in MFI

^wDas Dipolmoment ist fluktuierend in dem Sinne, dass immer dann, wenn das Wellenpaket sich in der Nähe der Schnittpunkte der B -, a - bzw. B -, a' - Potentiale befindet, kurzzeitig ein Übergangsdipolmoment besteht.

lässt sich nicht ausschließen, dass die intensive I₂-I₂-Wechselwirkung zusätzlich zu der relativ schnellen Prädissoziations-Dynamik der *B*-Zustands-Population beiträgt.

Zadoyan *et al.*²⁶ haben anhand von Femtosekunden-zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen für I₂ in einer Kr-Festkörpermatrix eine Zerfallsdauer von 4,5 ps für den angeregten *B*-Zustand festgestellt. Als Prädissoziations-Kanal favorisierten sie ebenfalls den *a*-Zustand. Die Zewail-Gruppe^{21,22,64,65} hat eine Serie von experimentellen und theoretischen Studien für I₂ in Ar-Clustern unterschiedlicher Größe durchgeführt, aus denen hervorgeht, dass der *B*-Zustand erst nach ca. 15 ps depopuliert ist. Sie schränken jedoch ein, dass die Prädissoziations-Rate des *B*-Zustandes von der Wellenlänge des Pump lasers abhängt.²¹ In einem Bereich zwischen $\lambda_{Pump} = 510 - 580$ nm nehmen sie an, dass die Dissoziation vorwiegend über den *a*-Zustand erfolgt. Sie stellen weiter fest, dass tendenziell die Wahrscheinlichkeit für die Prädissoziation mit abnehmender Schwingungsenergie zunimmt. Für Wellenlängen < 510 nm führt die zunehmende direkte Anregung des *B''*-Zustandes zu einer beschleunigten Dissoziation der I₂-Moleküle.

Burke und Klemperer²³ haben in Experimenten an I₂ in Ar-Cluster gezeigt, dass nach Kontinuums-Anregung des *B''*-Zustandes eine Kopplung mit dem *B*-Zustand stattfindet, begleitet von der Dissoziation des I₂-Ar-Komplexes (Ein-Atom-Käfig-Effekt). Aus ihren quantitativen Fluoreszenz-Anregungs- und Absorptions-Experimenten ergeben sich Hinweise auf einen rein mechanischen Effekt, der zu einer effektiven Kopplung des *B*- und *B''*-Zustandes führt. Dieser mechanische Effekt beruht auf der Vorstellung, dass nach der Anregung die atomaren Jodatome zunächst dissoziieren, dann einen Impulstransfer auf das Ar-Atom ausüben und anschließend in den *B*-Zustand rekombinieren.

Zadoyan *et al.*²⁶ haben in ihren zeitaufgelösten Experimenten von I₂ in einer Kr-Festkörpermatrix für Pumpwellenlängen < 530 nm eine starke Zunahme des Pump-Probe-Signals nach etwa 600 fs festgestellt, die sie zunächst der direkten Population des *B''*-Zustands zuschreiben. Da dieses Signal ebenso wie die direkt präparierte *B*-Zustands-Population zerfällt, schließen sie auf einen Populationstransfer von *B''* nach *B*, induziert durch die umgebende Kr-Festkörpermatrix.

In den Pump-Probe-Experimenten der hier vorgestellten Arbeit wurde eine Pumpwellenlänge von 530 nm gewählt, um die Anregung des repulsiven *B''*-Zustandes möglichst

gering zu halten. Aus Extinktionsmessungen an freiem Jod geht hervor, dass bei 530 nm der Übergang $B : 0_u^+ (^3\Pi) \leftarrow X : 0_g^+ (^1\Sigma^+)$ resonant ist und der Anteil an dem Extinktionskoeffizient bei etwa 85% liegt, während lediglich etwa 15% dem $B'' : 1_u (^1\Pi) \leftarrow X : 0_g^+ (^1\Sigma^+)$ -Übergang zuzurechnen sind.⁴¹ In der durchgeführten Computersimulation zur Interpretation der experimentellen Daten ist es nicht notwendig gewesen, die direkte Anregung des B'' -Zustandes gesondert zu berücksichtigen. Möglicherweise wird ein großer Teil der ohnehin geringen Population des B'' -Zustandes direkt über einen ähnlichen Mechanismus wie von Burke und Klemperer propagiert direkt auf den B -Zustand transferiert. Dieser Transfer dürfte in weniger als 1 ps abgeschlossen sein.

4.6.4 Rekombination

Der Rekombinations-Prozess des dissoziierenden $I_2^*(a/a')$ -Moleküls wird durch einen Stoß mit der Umgebung ausgelöst. Dieser Stoß induziert einen elektronischen Übergang zwischen $\{X, A, A'\} \leftarrow \{a/a'\}$ und bewirkt eine Impulsumkehr der atomaren Jodfragmente. Der mittlere Abstand, ab dem der Rekombinations-Prozess einsetzt liegt den Simulationsergebnissen zufolge bei allen I_2 -Porosil-Systemen^x ungefähr bei 5-7 Å. In der Simulation wurde nicht die Deformation der Potentialkurven durch die Umgebung bei größeren Kernabstand berücksichtigt, wie in Abb. 4.49 exemplarisch dargestellt ist. Die Elektronenkonfiguration der X -, A -, A' -, a und a' -Zustände von freiem I_2 entsprechen bei großem Kernabstand dem zweier getrennter Jodatome im atomaren $^2P_{3/2}$ -Zustand, so dass bei einer Bindungslänge von mehr als 4.5 Å der Energieabstand zwischen diesen elektronischen Zuständen bereits auf weniger als 500 cm^{-1} sinkt.

Die relativen Wahrscheinlichkeiten für die jeweiligen Übergänge lassen sich indirekt über die Simulation der durchgeführten Experimente anhand der Populationszunahme des A -, A' - und X -Zustandes als Folge der Prädissoziation der B -Zustands-Population (über die a/a' -Zustände) bestimmen. Für I_2 in DDR, TON und FER (Zeherring-Kanal) ergab sich zu ungefähr gleichen Teilen eine Rekombination in die A -(35%), A' -(35%) und X -Zustände (30%). Für I_2 im Acherring-Kanal ergab sich eine erhöhte Rekombination in den X -Zustand (50%).

^xfür MFI gibt es keine Angaben, da für I_2 in MFI keine Simulation durchgeführt wurde

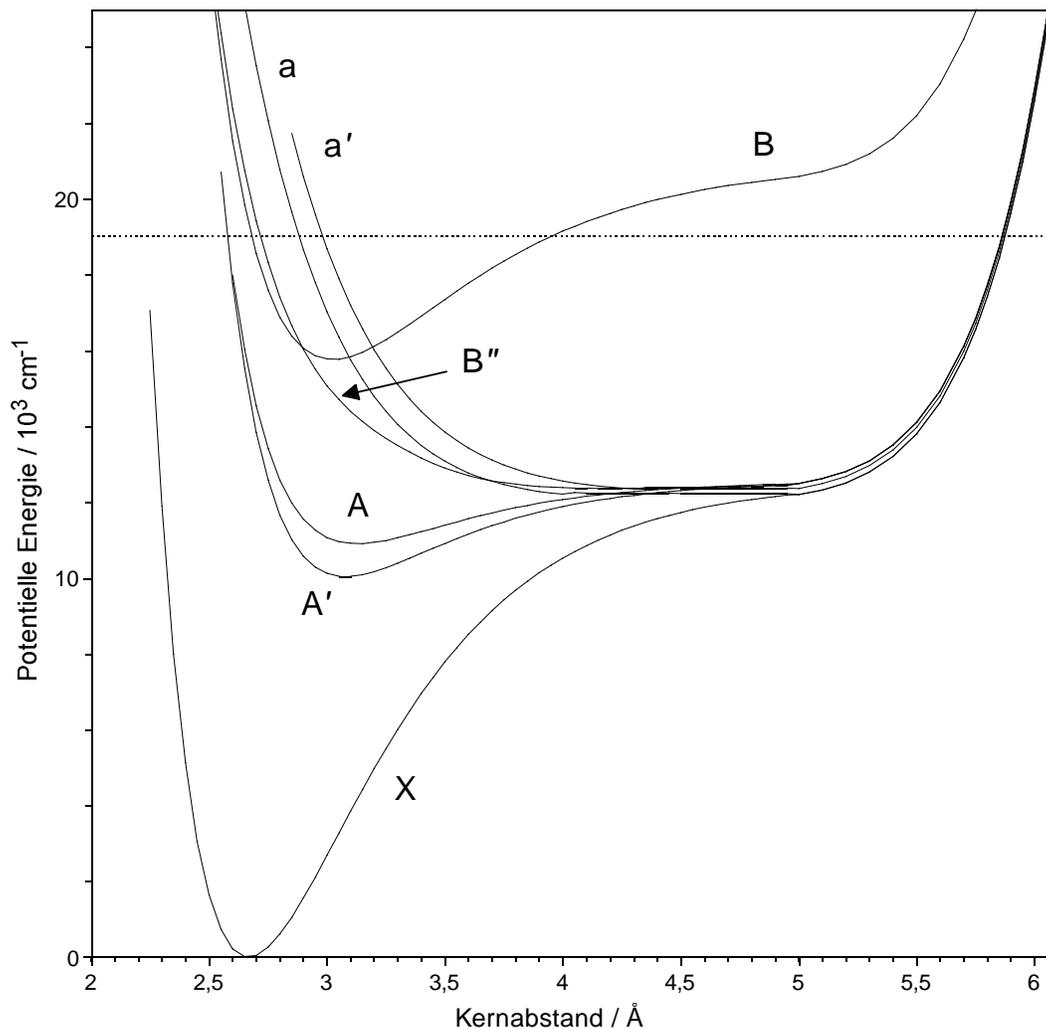


Abb. 4.49 : Die Potentiale von I_2 in einem Lösungsmittel sind bei größeren Kernabständen deformiert. Gestrichelte Linie: Anregungsenergie für $\lambda_{Pump} = 530 \text{ nm}$.

Eine direkte Anregung des repulsiven B'' -Zustands hat eine sofortige Dissoziation zur Folge und wird nur in wenigen Transienten beobachtet. Für I_2 in DDR war dies der Fall bei $\lambda_{Probe} = 400$ und 800 nm . Für I_2 in FER wurde die anfängliche Signalspitze bei $\lambda_{Probe} = 800 \text{ nm}$ ebenfalls der Anregung des B'' -Zustands zugeordnet. Bei 800 nm resultiert das Signal allein aus der Rekombination in den X -Zustand, so dass offensichtlich der B'' -Zustand fast ausschließlich mit dem X -Zustand korrespondiert.

Sowohl der B'' - als auch der X -Zustand sind Singulett-Zustände, während die a -, a' -, A - und A' -Zustände allesamt Triplett-Zustände sind. Tendenziell scheint es so zu sein, dass ein stoßinduzierter Übergang von einem repulsiven Zustand bevorzugt in einen Zustand gleicher Multiplizität stattfindet.

In TON und FER besteht die Möglichkeit, dass neben der paarweisen Rekombination der atomaren Jodfragmente (geminate recombination) auch Jodatome rekombinieren, die nicht vom gleichen Muttermolekül stammen (nongeminate recombination). Dies macht sich jedoch nur dann in dem Pump-Probe-Transienten bemerkbar, wenn die Zeiten bei nicht-paarweiser Rekombination sich stark von denen unterscheiden, die einer paarweisen Rekombination zuzuordnen sind. Aber weder die experimentellen Daten selbst zeigen dies direkt, noch ist für die Simulation diese Unterscheidung notwendig gewesen. Dies bedeutet aber nicht, dass die nicht-paarweise Rekombination auszuschließen wäre; sie ist nur nicht zu trennen von der paarweisen Rekombination.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die unimolekulare Dissoziations- und Rekombinations-Reaktion von Jodmolekülen untersucht, die in mikroporösen Porosil-Kristalliten eingelagert waren. Hierfür wurden sowohl experimentelle Pump-Probe-Experimente als auch theoretische Untersuchungen auf der Femtosekunden-Zeitskala durchgeführt. Die Idee, die diesen Experimenten zugrunde lag, bestand darin, zu erfahren, in welcher Weise und in welchem Maße die Struktur der Umgebung einen Einfluss auf die elementaren dynamischen Prozesse der Reaktion ausübt. Die hier untersuchten Systeme I_2 in DDR-, TON-, FER- und MFI-Porosilen sind Modellsysteme für komplexere Moleküle, eingelagert in einer mikroporösen kristallinen Umgebung.

Die unimolekulare Reaktion von I_2 , die hier betrachtet wurde, wird mit der Anregung des bindenden, molekularen B -Zustandes des I_2 -Moleküls durch Absorption des Pump-Laserpulses ausgelöst. Die Wechselwirkung mit der Umgebung hat zur Folge, dass der B -Zustand mit den kreuzenden, repulsiven a - und a' -Zuständen koppelt, so dass es über diese Zustände zu einer Prädissoziation des Jods aus dem B -Zustand kommt. Die Kollisionen mit dem kristallinen Käfig oder mit einem I_2 -Nachbarmolekül verhindern, dass das Molekül vollständig dissoziiert, und sie bewirken eine Rekombination in die tiefer liegenden A/A' -Valenz-Zustände oder in den X -Grundzustand (Käfig-Rekombination oder *caging*).

Kapitel 2—Experiment Die durch den Pumpimpuls ausgelöste Reaktion wurde mit der zeitlich verzögerten Absorption eines zweiten Laserpulses (Probe) abgefragt. Gemessen wurde die Absorption des Streulichtes des Probelasers als Funktion der Verzögerungszeit (transiente Absorption). Um die Dynamik auf allen beteiligten Potentialästen möglichst umfassend zu beobachten, wurde die Wellenlänge des Probelasers zwischen 300 und 400 nm variiert oder auf 800 nm eingestellt. Zwischen 300 und 400 nm ist der Probelaser — nach vorangegangener Pumpimpuls-Anregung — resonant mit den Ionenpaar-Zuständen. Bei einer Probe-Wellenlänge von 800 nm wird ausschließlich das Rekombinations-Signal in den Grundzustand durch den $B \leftarrow X$ -Übergang abgefragt. Die Wellenlänge des Pumpasers wurde nicht verändert und konstant auf 530 nm gehalten.

Die Mehrzahl der Messungen wurden bei 295 K durchgeführt. Für die Experimente bei Zimmer-Temperatur wurde eigens ein Mikroskop-Aufbau entwickelt und aufgebaut. Für die Erzeugung tieferer Temperaturen wurde ein Kryostat verwendet. Aus räumlichen Gründen konnte in diesem Fall das Mikroskop nicht verwendet werden. Der optische Aufbau der Experimente wird ausführlich in Kapitel 2 erläutert. Weiter wird dort ein grober Überblick über das verwendete Femtosekunden-Ti:Saphir-Lasersystem gegeben, sowie die Detektion, Datenaufnahme und die elektronische Steuerung erläutert.

Kapitel 3—Theorie Zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse wurden Computersimulationen durchgeführt, für die eigens ein Modell konzipiert wurde. Die Simulationen basieren auf dem klassischen Modell der Brownschen Moleküldynamik. Die Schwingungsrelaxations-Dynamik der Moleküle wird in dem theoretischen Modell durch die (modifizierte) klassische Langevin-Gleichung 3.26 simuliert. Der charakteristische Parameter, der die Kollisions-Austausch-Wechselwirkung der I_2 -Moleküle mit seiner Umgebung beschreibt, ist der Reibungskoeffizient α . Für den Prädissoziations-Prozess der B -Zustands-Population wurde die quasi-klassische Landau-Zener-Formel verwendet. Die Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit für den Übergang von $a, a' \leftarrow B$ kann in den Simulationen durch den Kopplungsparameter bzw. das Übergangs-Matrix-Element W in der Landau-Zener-Formel 3.40 angepasst werden. Für die Simulation des Rekombinations-Prozesses wurden weitere freie Parameter verwendet: Die mittlere freie Weglänge, ab der der Rekombinationsprozess stattfindet, sowie die relative Übergangs-Wahrscheinlichkeit

von $A, A' \leftarrow a, a'$ oder $X \leftarrow a, a'$.

Für die Rechnungen wurden die Gasphasen-Potentiale von I_2 zugrunde gelegt. Die vertikale Verschiebung der molekularen Potentiale der Ionenpaar-Zustände durch die Wechselwirkung mit der Umgebung wurde durch weitere freie Parameter berücksichtigt. Eine Deformation der molekularen Potentialkurven wurde in dem Modell nicht in Betracht gezogen.

Die experimentellen Pump-Probe Signale setzen sich aus Einzelbeiträgen zusammen, die aus der gleichzeitigen Population mehrerer elektronischer Zustände resultieren. Mit Hilfe der Simulationen ließen sich die experimentellen Pump-Probe-Signale nach diesen verschiedenen Signal-Beiträgen aufschlüsseln, so dass eine Interpretation der Messungen erleichtert wurde. Die Herleitungen der Gleichungen, die zur Berechnung der Pump-Probe-Signale verwendet wurden, wird in Kapitel 3.1 ausführlich erläutert.

Kapitel 4—Ergebnisse Neben den Experimenten an I_2 in verschiedenen Porosilen wurde auch die Wellenpaket-Dynamik im B -Zustand von I_2 in der Gasphase gemessen. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.1 präsentiert. Um die Abhängigkeit der Wellenpaket-Dynamik von der zentralen Wellenlänge des Pumpulses zu demonstrieren, wurde die Wellenlänge des Pumpasers zwischen 490 und 700 nm variiert. Die Rotations-Dynamik der I_2 Moleküle konnte durch die Wahl verschiedener Polarisierungen für den Pump- und Probelaser gezeigt werden. Kap. 4.1 enthält auch einen kleinen Theorieteil zur Wellenpaket-Dynamik von I_2 in einem gebundenen Zustand.

In Kapitel 4.2 – 4.5 werden die experimentellen Ergebnisse sowie die dazugehörigen Simulationen für I_2 in DDR, TON, FER und MFI präsentiert. Die zeitaufgelösten Pump-Probe-Untersuchungen an I_2 in den verschiedenen Porosilen haben gezeigt, dass nach der Anregung des B -Zustandes (Pump) drei elementare dynamische Prozesse den weiteren Reaktionsverlauf bestimmen: die Prädissoziation der I_2 -Moleküle aufgrund der Kopplung des B -Zustandes an die repulsiven a/a' -Zustände, die elektronischen Übergänge von den repulsiven a/a' -Zuständen in die A -, A' - und X -Zustände sowie die Schwingungsrelaxation in allen beteiligten elektronischen Zuständen. Das transiente Pump-Probe-Signal wird neben diesen dynamischen Elementarprozessen von der Verschiebung der Potentialkurven geprägt, die je nach Umgebung stark variiert.

Die Schwingungsrelaxation der B -, A -, A' - und X -Zustände wird vorwiegend durch Stöße mit der Umgebung verursacht und erfolgt bei allen untersuchten I_2 -Porosil-Systemen bei Zimmertemperatur in deutlich weniger als 2 ps. Mit abnehmender Temperatur verlangsamt sich die Schwingungsrelaxation erheblich, wie an dem Beispiel von I_2 in FER (Kap. 4.4.3) gezeigt wurde. Dort ist zu sehen, dass bei einer Temperatur von 18 K die Schwingungsrelaxation im B -Zustand erst nach etwa 20 ps abgeschlossen ist. Die Schwingungsrelaxations-Dynamik kann neben der Temperatur auch empfindlich von der Struktur der kristallinen Umgebung abhängen. So ergab sich beispielsweise aus Messungen an I_2 in einem DDR-Einkristall eine sehr unterschiedliche Schwingungsrelaxations-Dynamik für den B -Zustand in Abhängigkeit von der Orientierung der I_2 -Moleküle in dem anisotropen kristallinen DDR-Käfig: Sind die I_2 -Moleküle parallel zur kristallinen c -Achse von DDR ausgerichtet, ist die Schwingungsrelaxation bei $T = 295$ K erst nach mehr als 4 ps abgeschlossen (Kap. 4.2.3).

Die Abnahme der B -Zustands-Population aufgrund der Prädissoziation ist nach der Landau-Zener-Formel 3.40 mit der Schwingungsrelaxations-Dynamik verknüpft. Die Gültigkeit der Landau-Zener-Formel wird anhand der experimentellen und theoretischen Ergebnisse für I_2 in DDR-Einkristallen (Kap. 4.2.3) besonders deutlich. Es wurde gezeigt, dass eine Verzögerung der Schwingungsrelaxation auch zu einer verzögerten Prädissoziation aus dem B -Zustand führt. Ist die Schwingungsrelaxation abgeschlossen, so ist die Prädissoziation alleine durch die Stärke der Kopplung des B -Zustandes mit den repulsiven a/a' -Zuständen bestimmt. Die Kopplung dieser Zustände wird durch die Wechselwirkung mit der Umgebung verursacht. Die temperaturabhängigen Messungen an I_2 in DDR, TON und FER geben einen deutlichen Hinweis darauf, dass — nachdem die Schwingungsrelaxation abgeschlossen ist — die Abnahme der B -Zustands-Population durch die Prädissoziation unabhängig von der Temperatur ist. Kollisionen mit der Umgebung spielen also für den eigentlichen Prädissoziations-Prozess eine untergeordnete Rolle. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Prädissoziation vorwiegend durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung mit einem lokalen elektrostatischen Feld in den mikroporösen Hohlräumen der Porosile zustande kommt. Dieses lokale elektrostatische Feld induziert an der Schnittstelle der Potentialkurven einen elektronischen Dipolübergang von $a, a' \leftarrow B$. Anhand eines einfachen

Modells in Kapitel 4.6 konnte demonstriert werden, dass eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den Porosilen sehr stark von der Orientierung des fluktuierenden Übergangsdipolmomentes $\mu = \mu_{a,a' \leftarrow B}$ der I_2 -Moleküle in dem umgebenden Kristallkäfig abhängt. In den kanalartigen Strukturen der FER- und TON-Porosile werden die I_2 -Moleküle zu einer für den Prädissoziation-Prozess ungünstigen Ausrichtung der Molekülachsen gezwungen. Dies hat zur Folge, dass dort die Prädissoziation sehr langsam verläuft, während die hohlraumartigen Strukturen von DDR und MFI eine relativ schnelle Prädissoziation aus dem B -Zustand bewirken. Aus den Messungen an I_2 in FER (Kap. 4.4) ergaben sich zwei I_2 -Spezies, die dem Achterring-Kanal oder dem Zehnerring-Kanal von FER zugeordnet wurden. Für diese zwei Spezies wurden stark unterschiedliche Prädissoziations-Raten ermittelt.

Der Rekombinations-Prozess des dissoziierenden $I_2^*(a/a')$ -Moleküls wird durch einen Stoß mit der Umgebung ausgelöst. Dieser Stoß induziert einen elektronischen Übergang zwischen $\{X, A, A'\} \leftarrow \{a/a'\}$ und bewirkt eine Impulsumkehr der atomaren Jodfragmente. Die relativen Wahrscheinlichkeiten für die jeweiligen Übergänge ließen sich indirekt über die Simulation der durchgeführten Experimente anhand der Populationszunahme des A -, A' - und X -Zustandes als Folge der Prädissoziation aus dem B -Zustand über die a/a' -Zustände bestimmen. Für I_2 in DDR, TON und FER (Zehnerring-Kanal) ergab sich zu ungefähr gleichen Teilen eine Rekombination in die A - (35%), A' - (35%) und X -Zustände (30%). Für I_2 im Achterring-Kanal wurde eine erhöhte Rekombination in den X -Zustand (50%) gefunden.

Die Verschiebung der Potentialkurven der Ionenpaar-Zustände skaliert mit dem Volumen, das den I_2 -Molekülen zur Verfügung steht. Eine intensive I_2 - I_2 -Wechselwirkung, wie dies in MFI möglich ist, bewirkt jedoch zusätzlich eine starke Verschiebung der Potentialkurven. Die Verschiebung der Potentialkurven ergab sich aus der Simulation der experimentellen Daten als Fit-Parameter.

Eine tabellarische und grafische Übersicht der Ergebnisse ist in Kapitel 4.6 (Gesamtdiskussion) gegeben. Dort werden die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.2–4.5 diskutiert und in Kontext mit anderen Publikationen gebracht.

Ausblick Insgesamt konnte gezeigt werden, dass das hier verwendete klassische Modell auf der Basis der Brownschen Moleküldynamik sehr gut die experimentellen Daten reproduziert und eine einfache Interpretation ermöglicht. Insbesondere bei komplexeren Systemen ist dieses eher einfache Modell gut anzuwenden, um eine erste Interpretation zu geben oder einige Parameter, wie z. B. die Verschiebung oder Deformation von Potentialkurven für ein komplexeres Modell zu ermitteln, da der hier verwendete Algorithmus keine allzu langen Rechenzeiten benötigt. Weiter ist das vorgestellte Modell leicht ausbaubar. So lässt sich beispielweise auf einfache Weise auch eine nicht-paarweise Rekombination (*nongeminate recombination*) in das Programm integrieren, wie dies in Kap. 3.4 vorgeschlagen wurde. In Flüssigkeiten hängt die Schwingungsrelaxation von I_2 sensibel von dem Abstand benachbarter Schwingungsniveaus ab. Dieses Verhalten ließe sich in dem hier verwendeten Modell durch einen energieabhängigen Reibungskoeffizienten realisieren.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, hängt die Prädissoziations-Wahrscheinlichkeit der Jodmoleküle aus dem *B*-Zustand sehr stark von der Porosil-Umgebung ab, in der das I_2 -Molekül eingelagert ist. Der Mechanismus, der diesem Verhalten zugrunde liegt, kann auch in deutlich komplexeren Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Die spezielle Struktur der mikrokristallinen Umgebung kann daher verwendet werden, um eine Reaktion gezielt zu beeinflussen (*site selective catalysis*).

Kapitel 6

Summary

The thesis presents experimental as well as theoretical investigations of the unimolecular reaction of iodine molecules embedded in different porosils. The elementary steps of the reaction could be accessed using femtosecond time-resolved pump-probe spectroscopy. The main goal of the research work was to learn more about the influence of the surroundings of the reacting molecules on the reaction dynamics resulting in dissociation and recombination processes. The iodine molecules enclosed in varying geometrical structures of DDR, TON, FER, and MFI porosils can be considered models for more complex molecular systems even including elementary catalytical processes in the microporous zeolites.

The unimolecular reaction of iodine considered in the following, is initiated by the absorption of the femtosecond pump laser pulse. By this the molecules are excited into their binding electronic B state. The interaction with the surrounding iodine molecules and/or porosil cage results in a coupling with the crossing repulsive a and a' states leading to predissociation of the iodine molecules. The molecular fragments also undergo collisions which finally prevent the complete dissociation. Instead, a recombination reaction takes place and the so formed molecules are in their electronic A/A' valence or X ground states. This process is called “caging”.

Chapter 2—Experiment The reaction dynamics initiated by the first femtosecond pulse (pump pulse) is interrogated by a second femtosecond pulse (probe pulse). The transient absorption of the scattered probe light was observed as a function of the delay

time between the pump and the probe pulses. In order to selectively probe the dynamics on all electronic potential energy surfaces involved in the reaction, resonance effects were made use of. For the probe a wavelength was chosen either between 300 and 400 nm or at 800 nm. The wavelengths between 300 and 400 nm result in a resonant excitation of the ion-pair states of iodine within a certain time as well as potential energy window after the preparation of the wave packet in the B state. Hereby, the dynamics on the excited electronic states are considered exclusively. On the contrary, the 800 nm pulse is resonantly probing the recombination process on the electronic ground state by a transition, $B \leftarrow X$. The wavelength of the pump laser was held fixed at 530 nm.

Most experiments were performed at room temperature (≈ 295 K). For these experiments a microscope set-up was specially designed. A closed-cycle helium cryostat was used to cool down the samples to temperatures below 20 K. Here, the microscope could not be used.

In chapter 2, the optical set-up used for the experiments is discussed in detail. Furthermore, short descriptions of the Ti:Sapphire femtosecond laser system, the detection unit, and the electronic control are given.

Chapter 3—Theory In order to understand the experimental details, a theoretical model was developed. The simulations were based on the classical Brownian molecular dynamics. The vibrational relaxation is described using the Langevin equation (see equation 3.26). Here, the parameter characterizing the collision-exchange interaction is the friction coefficient α . The predissociation of the iodine molecules in the electronic B state was described using the quasi classical Landau-Zener formula. The probability of predissociation for the transition $a, a' \leftarrow B$ was described by the coupling parameter respectively transition matrix element W of the Landau-Zener equation (see equation 3.40). Further free parameters used in the simulations were the mean free path assumed for the recombination process as well as the relative transition probabilities for $A, A' \leftarrow a, a'$ and $X \leftarrow a, a'$.

As a basis the electronic potentials of iodine in the gas phase were taken. The energy shift of the ion-pair state potentials due to the interaction with the surroundings had to be

adjusted during the calculations. However, a changed potential shape was not considered in the theoretical model.

The experimentally obtained pump-probe transients were composed out of several single contributions since more than one electronic states were involved in the reaction dynamics taking place after the initial wave packet preparation. With the help of the simulations the different parts could be separated which made an interpretation of the experimental data feasible. The derivation of the equations used for the calculation of the pump-probe signals is explained in section 3.1 in detail.

Chapter 4—Results Besides the experiments on iodine in porosils also measurements of the wave packet dynamics of iodine molecules in the gas phase were performed. Latter results are presented in section 4.1. To demonstrate the dependence of the wave packet dynamics on the excitation energy, the central wavelength of the pump laser pulse was varied between 490 and 700 nm. The rotational dynamics of the iodine molecules could be analyzed using different polarizations for the pump and probe lasers. The theory of the wave packet dynamics in bound molecular states is concisely described in section 4.1., too.

Sections 4.2 – 4.5 present the experimental results obtained from the femtosecond time-resolved experiments on iodine in the porosils DDR, TON, FER, and MFI. The simulations using the theoretical model described in chapter 2 show that after the pump excitation of the iodine molecules into their B state three elementary dynamical processes determine the further reaction course: (i) the predissociation of the iodine molecules caused by the coupling of the electronic B state to the repulsive a/a' states, (ii) the electronic transitions from these states to the A , A' , and X states due to the caging effect, and (iii) the vibrational relaxation in all electronic states involved in the reaction. Additionally, the transient pump-probe signal is strongly influenced by the energy shift of the potential curves, which varies in dependence on the surroundings.

The vibrational relaxation of the B , A , and X states is mainly caused by the collisions with the surroundings. The mean time for these collisions at room temperature was found to be clearly less than 2 ps for all iodine-porosil systems under investigation. With

decreasing temperature the vibrational relaxation slows down considerably. This was demonstrated for iodine in FER (see section 4.4.3). Here, the relaxation process is finished not before 20 ps. The vibrational relaxation is also strongly influenced by the geometry of the crystalline surroundings in the porosils. This could be demonstrated by polarization dependent measurements on iodine embedded in a single crystal of DDR porosil. The vibrational relaxation observed in the electronic B state varied as a function of the orientation of the iodine molecules in the crystalline cages of DDR. At room temperature the relaxation time was longer than 4 ps for iodine molecules oriented parallel to the crystal c axis (see section 4.2.3).

According to the Landau-Zener relation (see equation 3.40), the decay of the B state population due to predissociation is linked to the dynamics of the vibrational relaxation. This becomes evident considering the experimental and theoretical results obtained for DDR single crystals. It could be shown that an elongation of the relaxation time also resulted in a delayed predissociation of the B state iodine molecules. As soon as the vibrational relaxation is completed, the predissociation is solely determined by the coupling strength between the bound B and the repulsive a/a' states. The coupling of these states is again a function of the interaction with the surrounding molecules respectively cage. The temperature dependent measurements on iodine in DDR, TON, and FER clearly demonstrate that after the relaxation process is finished, the predissociation rate does not depend on the temperature. This means that for the pure predissociation process collisions play a minor role.

It seems likely that the coupling of the crossing potential curves is caused mainly by the Van-der-Waals interaction with a local electrostatic field in the microporous cages of the porosils. By this a electronic dipole transition between the electronic states, $a, a' \leftarrow B$ is induced. In section 4.6 a simple model demonstrates that such a dipole-dipole interaction strongly depends on the orientation of the fluctuating transition dipole moment $\mu = \mu_{a,a' \leftarrow B}$ of the iodine molecules inside the crystalline cage. In the channel like structures of the FER and TON porosils the iodine molecules are forced into an orientation which is not well suited for the predissociation process. This results in a rather decelerated dynamics whereas in the cage structures present in DDR and MFI fast predissociation of

the B state iodine molecules could be observed. The existence of two different geometrical environments in FER (see section 4.4), the eight-ring channel and the ten-ring channel, leads to transients which could only be simulated assuming two distinct dynamics. These two iodine-FER species are characterized by different predissociation rates.

The recombination reaction of the iodine molecules is induced by collisions of the fragments with the surroundings. These inelastic interactions result in a loss of kinetic energy followed by a reversal of momentum and finally induce an electronic transition $\{X, A, A'\} \leftarrow \{a/a'\}$. The relative probabilities for the different possible transitions could be mediatedly determined by the simulations of the experimental data. These calculations separated the population gain observed by the transient absorption of the probe laser at different time and energy windows into the contributions of the potentials involved. For iodine in DDR, TON, and FER (ten-ring channel) the ratio between the gain of population due to recombination could be determined to be 35% for the A , 35% for the A' , and 30% for the X states. Iodine molecules enclosed into the eight-ring channels of FER showed an increased recombination into the electronic ground X state.

The shift of the ion-pair potential curves scales with the volume being at the iodine molecules' disposal. An intense iodine-iodine interaction like in MFI porosils additionally result in a strong shift of the other potential curves. This could be demonstrated by the simulation of the experimental data.

In section 4.6 (Concluding Discussion) a tabular and graphic overview over all results is given. The data presented in sections 4.2–4.5 are discussed and compared to results published by other groups.

Outlook Altogether it could be shown that the classical model based on the Brownian molecular dynamics is capable of very well reproducing the experimental data; a rather simple interpretation was possible. This model should be especially useful for an application to more complex systems. It gives a first insight into the reaction dynamics and provides some valuable parameters, like *e.g.* the shift or deformation of the electronic potential energy surfaces without the need of extensive computer time. Furthermore, can the presented model easily be modified to include more complicated reaction processes like *e.g.* the nongeminate recombination as suggested in section 3.4. Considering liquid

environments, vibrational relaxation processes strongly depend on the distance between neighboring vibrational energy levels. The introduction of a friction coefficient depending on the energy would simulate this situation.

As demonstrated in this work, the predissociation probability strongly depends on the porous surroundings in which the iodine molecules are embedded. The underlying mechanism can also be followed in much more complex reactions opening the application to catalytical processes in different zeolites.

Anhang A

Temperaturabhängige Messungen an Jod in verschiedenen Porosilen

A.1 Jod in DDR

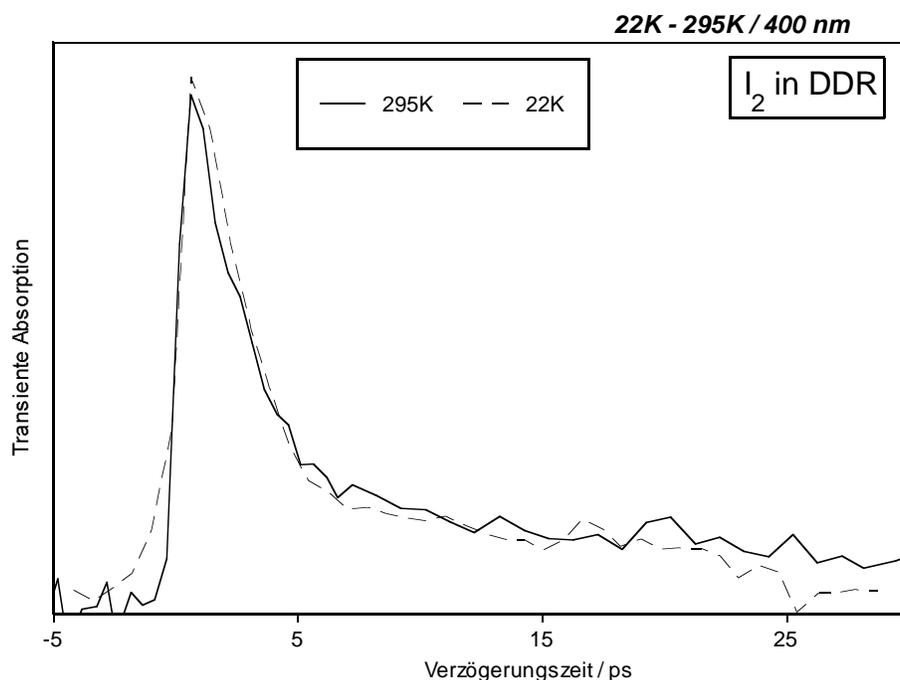


Abb. A.1 : Transientes Pump-Probe Signal von I₂ in DDR bei verschiedenen Temperaturen. (Pump: 530 nm / Probe: 400 nm)

A.2 Jod in TON

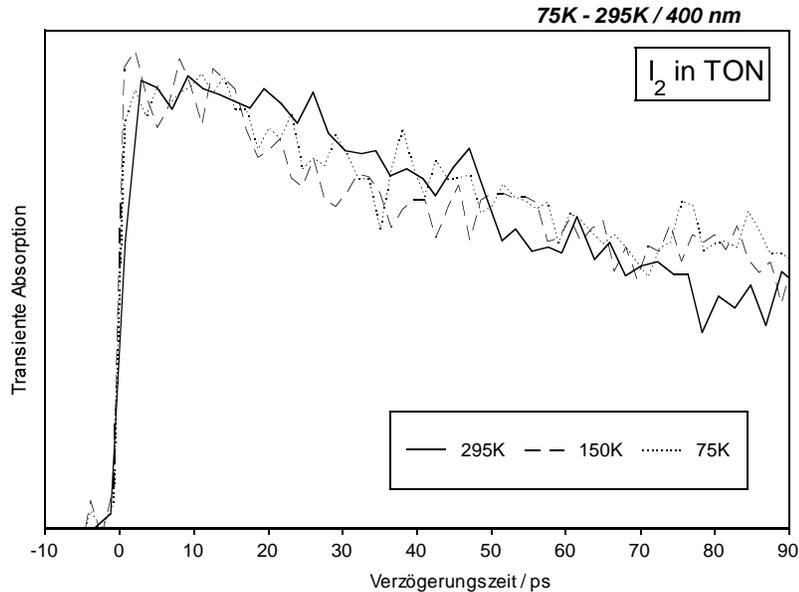


Abb. A.2 : Transientes Pump-Probe Signal von I₂ in TON bei verschiedenen Temperaturen. (Pump: 530 nm / Probe: 400 nm)

A.3 Jod in FER

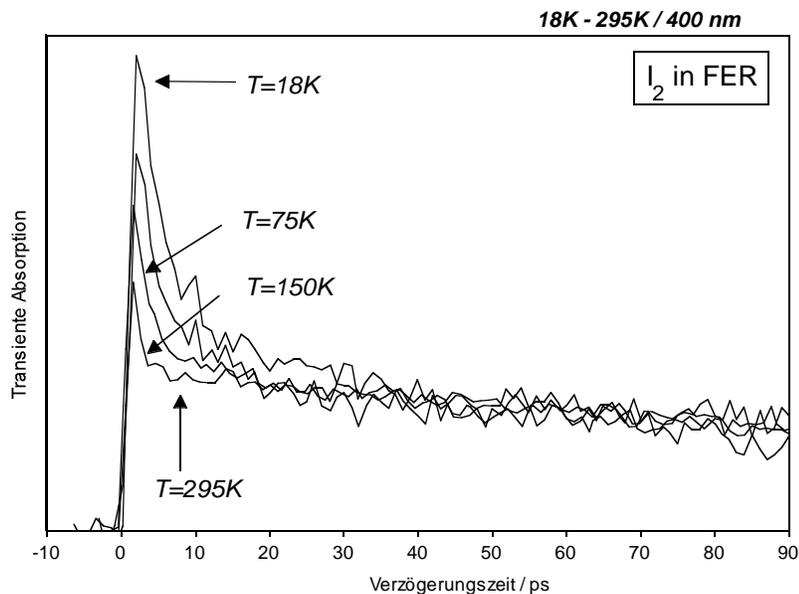


Abb. A.3 : Transientes Pump-Probe Signal von I₂ in FER bei verschiedenen Temperaturen. Die Schwingungsrelaxation des *B* Zustandes spiegelt sich in dem transienten Pump-Probe Signal direkt wider. Voraussetzung hierfür ist eine günstige Position der Franck-Condon-Fenster (Kap. 4.4.3). (Pump: 530 nm / Probe: 400 nm)

Anhang B

Potentiale von Jod in der Gasphase

B.1 Morsepotentiale

Ein anharmonisches Molekülpotential lässt sich bereits sehr gut durch ein Morsepotential darstellen. Die Lösung der Schrödingergleichung mit dem Morsepotential liefert die Schwingungsterme des anharmonischen Oszillators ($\frac{E_v}{hc} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - x_e\omega_e(v + \frac{1}{2})^2$). Das Morsepotential $U(R)$ lautet:⁴⁸

$$U(R) = D_e \left(1 - 2 \exp(-\beta(R - R_e))\right)^2 \quad (\text{B.1})$$

R ist der Kernabstand und bei R_e liegt das Minimum der Potentialkurve. D_e ist die Dissoziationsenergie des elektronischen Zustandes und ergibt sich aus der Schwingungsfrequenz ω_e und der Anharmonizitäts-Konstanten x_e zu:

$$D_e = \frac{\omega_e}{4x_e} \quad (\text{B.2})$$

Die Konstante β wird durch folgende Beziehung gegeben:

$$\beta = \sqrt{\frac{2\pi c m}{hD_e}} \omega_e, \quad (\text{B.3})$$

wobei m die reduzierte Masse des Moleküls ist.

Grund- und Valenz-Zustände

Elektronischer Zustand, Symmetrie	D_e (cm ⁻¹)	R_e (Å)	β (Å ⁻¹)	T_e (cm ⁻¹)	Ref.
$X : 0_g^+$ (¹ Σ ⁺)	12547.35	2.666	1.858	0.0	66
$A' : 2_u$ (³ Π)	2505.3	3.079	2.117	10041.7	67
$A : 1_u$ (³ Π)	1637.57	3.129	2.126	10909.4	41
$a : 1_g$ (³ Π)	405.8	4.311	1.142	12141.2	43, 68
$a' : 0_g^+$ (³ Σ ⁻)	243.6	4.641	1.104	12303.4	68
$B'' : 1_u$ (¹ Π)	—	—	—	12547	43
$B : 0_u^+$ (³ Π)	5169.0	3.025	1.696	15769.1	69

Ionenpaar-Zustände

Elektronischer Zustand, Symmetrie	D_e (cm ⁻¹)	R_e (Å)	β (Å ⁻¹)	T_e (cm ⁻¹)	Ref.
$D' : 2_g$	12987.5	3.594	0.888	40388.2	70
$\beta : 1_g$	12207.1	3.607	0.922	40821.0	71
$D : 0_u^+$	21435.0	3.58	0.632	41026.5	72
$E : 0_g^+$	13062.8	3.648	0.876	41411.8	73
$\gamma : 1_u$	10165.4	3.672	0.915	41621.3	74
$f : 0_g^+$	13611.8	3.578	0.810	47026.1	75
$F : 0_u^+$	6353.3	3.6	1.168	47218	76, 77

Tab. B.1 : Elektronische Zustände von I₂ und Parameter der molekularen Morsepotentiale.

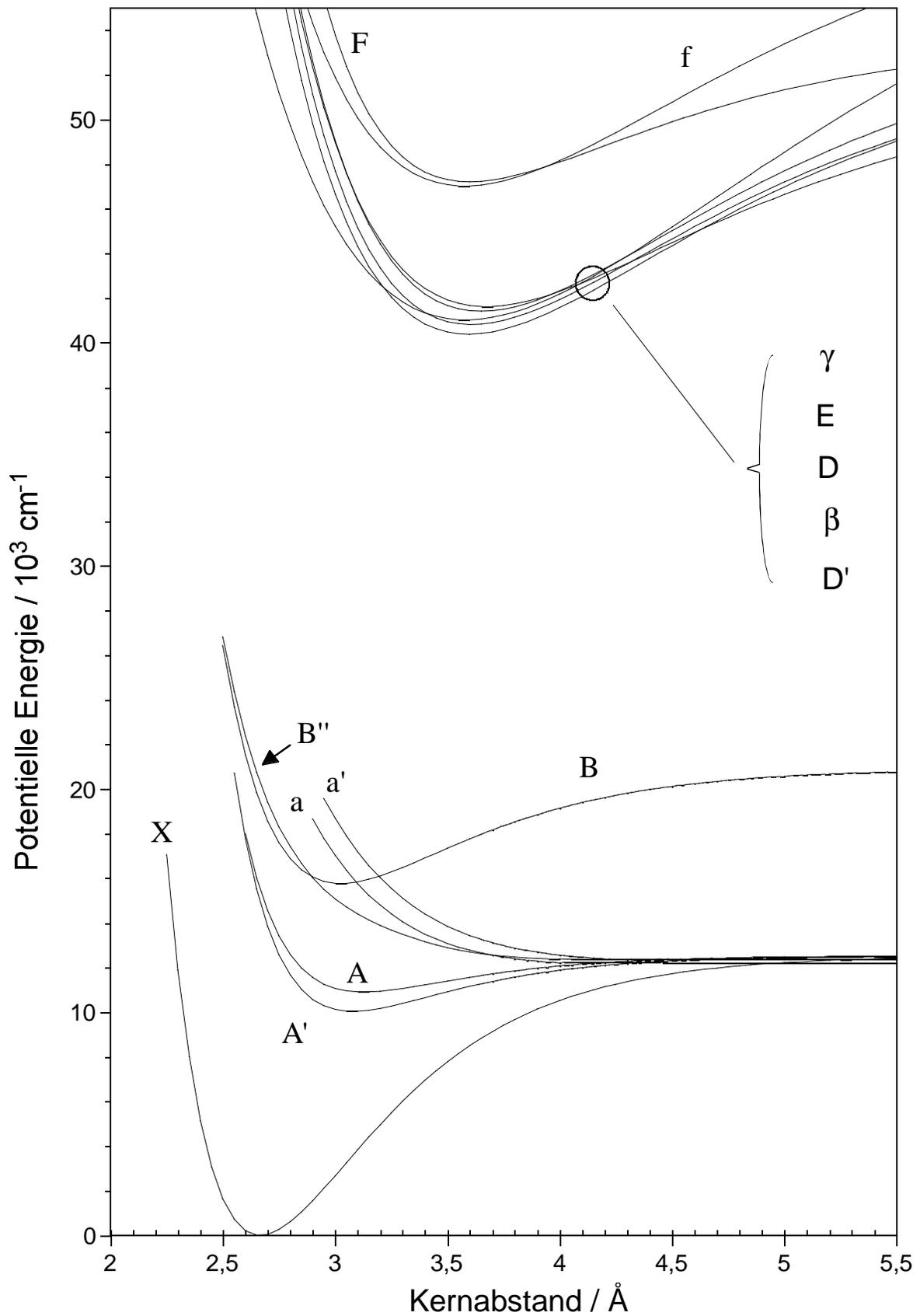


Abb. B.1 : Potentialkurven von gasförmigen I_2

Anhang C

Nomenklatur der elektronischen Zustände

Die Nomenklatur der elektronischen Zustände ergibt sich aus der Symmetrie der elektronischen Wellenfunktion und wird im Folgenden in groben Zügen erläutert.⁷⁸

Der molekulare Bahndrehimpuls $\vec{L} = \vec{L}^{(a)} + \vec{L}^{(b)}$ setzt sich aus den atomaren Drehimpulsen $\vec{L}^{(a)}$ und $\vec{L}^{(b)}$ der jeweiligen Jodatome zusammen. Analog ergibt sich der molekulare Spin $\vec{S} = \vec{S}^{(a)} + \vec{S}^{(b)}$. Je nachdem, wie stark die elektronischen Drehimpulse an die Molekülachse von I_2 gebunden sind, resultieren verschiedene Symmetrien, die als Hundsche Kopplungsfälle bezeichnet werden. Für die Grund- und Valenzzustände von I_2 ist der Hundsche Kopplungsfall (a) und (b) nur bei kürzeren Bindungslängen gegeben, während für größere Kernabstände der Hundsche Kopplungsfall (c) dominiert.⁷⁹

Hundscher Kopplungsfall (a):

\vec{L} und \vec{S} sind stark an die Molekülachse (z-Achse) gekoppelt. Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} ergibt sich zu:

$$\vec{J} = (\vec{L}_z + \vec{S}_z) \vec{e}_z + \vec{N} = \vec{\Omega} + \vec{N} \quad (\text{C.1})$$

L_z und S_z sind die Projektion der entsprechenden Drehimpulse auf die Molekülachse und \vec{N} ist der Rotationsdrehimpuls der Kerne. Die Energietерme des elektronischen Zustands sind dann allein durch die Quantenzahlen J des Gesamtdrehimpulses und Ω bestimmt^a, wobei J die Werte $J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$ einnehmen kann. Die Bezeichnung eines elektronischen Zustandes für den Hundschens Kopplungsfall (a) lautet:

$${}^{2S+1}\Lambda_{\Omega, g/u} \quad \text{mit} \quad \Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (\text{C.2})$$

$$(\Lambda = L, L - 1, \dots, -L \quad \text{und} \quad \Sigma = S, S - 1, \dots, -S)$$

Λ ist die korrespondierende Quantenzahl zum Bahndrehimpuls-Operator L_z und S bezeichnet die Quantenzahl des Spin-Operators S .^b

Hundscher Kopplungsfall (b):

Der molekulare Spin \vec{S} ist nur schwach an die Molekülachse gekoppelt, so dass sich der Gesamtdrehimpuls folgendermaßen zusammen setzt:

$$\vec{J} = (\vec{L}_z \vec{e}_z + \vec{N}) + \vec{S} = \vec{K} + \vec{S} \quad (\text{C.3})$$

Der Bahndrehimpuls \vec{L} ist stark an die Molekülachse gebunden. $L_z \vec{e}_z$ und der Rotations Drehimpuls \vec{N} ergeben den Drehimpuls \vec{K} , zu dem sich dann der Spin \vec{S} einstellt und zu dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} addiert. Die zu \vec{K} korrespondierende Quantenzahl K kann die Werte $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$ annehmen. Die möglichen Werte für die Quantenzahl J des Gesamtdrehimpulses lassen sich durch die Quantenzahlen K und S ausdrücken, so dass es ausreicht in der Zustandsbezeichnung die Quantenzahlen Λ und S anzugeben. Die Nomenklatur für den Hundschens Kopplungsfall (b) lautet:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u} \quad (\text{C.4})$$

^a $J^2 |\psi\rangle = \hbar J(J+1) |\psi\rangle$ und $\Omega_z |\psi\rangle = \hbar \Omega |\psi\rangle$

^b Statt $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ wird üblicherweise in Analogie zu den atomaren Orbitalen die Bezeichnung $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ verwendet.

Hundscher Kopplungsfall (c):

In diesem Fall ist die Wechselwirkung zwischen \vec{L} und \vec{S} stärker als die Wechselwirkung mit der Molekülachse, so dass Λ und Σ nicht definiert sind. \vec{L} und \vec{S} addieren sich zuerst zu einem Drehimpuls \vec{J}^* , der an die Molekülachse gekoppelt ist:

$$\vec{J} = \vec{J}_z^* \vec{e}_z + \vec{N} = \vec{\Omega} + \vec{N} \quad (\text{C.5})$$

mit $\vec{J}^* = \vec{L} + \vec{S}$

Die Termenergien für den Hundschen Fall (c) sind identisch mit denen für den Hundschen Kopplungsfall (a). Die Nomenklatur für den Hundschen Kopplungsfall (c) lautet:

$$\Omega_{g/u} \quad (\text{C.6})$$

Literaturverzeichnis

- [1] Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vögtle, F., Lehn, J., Eds. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 7; Pergamon, 1996.
- [2] de Goor, G. V.; Lindlar, B.; Behrens, P.; Felsche, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 8, 65.
- [3] Caro, J.; Marlow, F.; Wübbenhorst, M. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 413.
- [4] Marlow, F.; Caro, J. *Zeolites* **1992**, 12, 433.
- [5] Marlow, F.; Hoffmann, K.; Lindner, G.-G.; Girmus, I.; de Goor, G. V.; Kornatowski, J.; Baumgärtel, H.; Caro, J. *Microporous Mater.* **1996**, 6, 43.
- [6] Werner, L.; Caro, J.; Finger, G. *Zeolites* **1992**, 12, 658.
- [7] Caro, J.; Finger, G.; Kornatowski, J.; Richter-Mendau, J.; Werner, L.; Zibrowius, B. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 273.
- [8] de Goor, G. V.; Freyhardt, C.; Behrens, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311.
- [9] Hoppe, R.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 821.
- [10] Wöhrle, D.; Schulz-Ekloff, G. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 875.
- [11] Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5660.
- [12] Zewail, A. H. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*; World Scientific: Singapore, 1994.
- [13] Manz, J.; Wöste, L. *Femtosecond Chemistry*, Vol. 1; VCH: Weinheim, 1995.

- [14] Rose, T.; Rosker, M. J.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 6672.
- [15] Zewail, A. H. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 207.
- [16] Baumert, T.; Pederson, S.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1993**, *97*, 12447.
- [17] Motzkus, M.; Pederson, S.; Zewail, A. H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 5620.
- [18] Materny, A.; Lienau, C.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18650.
- [19] Lienau, C.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18629.
- [20] Harris, A. L.; Berg, M.; Harris, C. B. *J. Chem. Phys.* **1985**, *84*, 788.
- [21] Wang, J.-K.; Liu, Q.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11309.
- [22] Liu, Q.; Wang, J.-K.; Zewail, A. H. *Nature* **1993**, *364*, 427.
- [23] Burke, M. L.; Klemperer, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1797.
- [24] Li, Z.; Zadoyan, R.; Aparian, V. A.; Martens, C. C. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7453.
- [25] Zadoyan, R.; Li, Z.; Martens, C. C.; Apkarian, V. A. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6648.
- [26] Zadoyan, R.; M. Sterling.; Apkarian, V. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1821.
- [27] Wirnsberger, G.; Fritzer, H. P.; de Goor, G. V.; Pillep, B.; Behrens, P.; Popitsch, A. *J. Molec. Struct.* **1997**, *410/411*, 123.
- [28] Wirnsberger, G.; Fritzer, H. P.; Popitsch, A. P.; de Goor, G. V.; Behrens, P. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2951.
- [29] Pedersen, D. B.; Weitz, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 9897.
- [30] Ermoshin, V. A.; Engel, V. *Eur. Phys. J. D* **2001**, *15*, 413.
- [31] Ermoshin, V. M.; Engel, V. *Pesönliche Mitteilung.*
- [32] Engel, V. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *63*, 228.

- [33] Ermoshin, V. A.; Engel, V. *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 7501.
- [34] Shen, Y. C.; Cina, J. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9793.
- [35] Li, Z.; Fang, J.-Y.; Martens, C. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6919.
- [36] Averbukh, I. S.; Perleman, N. F. *Phys. Lett. A* **1989**, *139*, 449.
- [37] Liu, Q.; Wan, C.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 18666.
- [38] Ermoshin, V.; Engel, V. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 110.
- [39] Haken, H. *Synergetik*; Springer, 1990.
- [40] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*; Harper & Row, 1976.
- [41] Tellinghuisen, J. *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 2821.
- [42] Lawley, K.; Jewsbury, P.; Ridley, T.; Langridge-Smith, P.; Donovan, R. *Molec. Phys.* **1992**, *75*, 811.
- [43] Tellinghuisen, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4012.
- [44] Landau, L. D.; Lifshits, E. M. *Quantum Mechanics*, Vol. 3; Nauka, Moscow, 1989.
- [45] Zener, C. *Proc. R. Soc. London A* **1932**, *137*, 660.
- [46] Jewsbury, P. J.; Lawley, K. P.; Ridley, T.; Al-Adel, F.; Langridge-Smith, P. R. R.; Donovan, R. *Chem. Phys.* **1991**, *151*, 103.
- [47] Haken, H. *Light*; Elsevier Science, 1986.
- [48] Hellwege, K. H. *Einführung in Die Physik der Molekeln*; Springer, 1990.
- [49] Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*; Springer, 1994.
- [50] Barrow, R. F.; Yee, K. K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2* **1973**, *69*, 684.
- [51] Vetchinkin, S. I.; Vetchinkin, A. S.; Eryomin, V.; Umanskii, I. M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 11.

- [52] Vrakking, M. J. J.; Villeneuve, D. M.; Stolow, A. *Phys. Rev. A* **1996**, *54*, R37.
- [53] Fei, S.; Zheng, X.; Heaven, M. C.; Tellinghuisen, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6097.
- [54] Flachenecker, G.; Behrens, P.; Knopp, G.; Schmitt, M.; Siebert, T.; Vierheilg, A.; Wirnsberger, G.; Materny, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3854.
- [55] Ermoshin, V.; Flachenecker, G.; Materny, A.; Engel, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8132.
- [56] Evans, D. F. *J. Phys. Chem. A* **1955**, *23*, 1424.
- [57] Orgel, L. E.; Mulliken, R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4839.
- [58] Julien, L. M.; Person, W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3059.
- [59] Dalby, F. W.; Levy, C. D. P.; Vanderlinde, J. *Chem. Phys.* **1983**, *85*, 23.
- [60] Vigué, J.; Broyer, M.; Lehmann, J. C. *J. Phys.* **1981**, *42*, 937; 949; 961.
- [61] Greiner, W. *Klassische Elektrodynamik*, Vol. 3; Verlag Harri Deutsch, 1991.
- [62] Ben-Nun, M.; Fleming, G. R.; Levin, R. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3035.
- [63] Steinfeld, J. I. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 313.
- [64] E. D. Potter, Q. L.; Zewail, A. H. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 605.
- [65] Liu, Q.; Wang, J.-K.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11321.
- [66] Fang, J.-Y.; Martens, C. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9072.
- [67] Koffend, J. B.; Sibai, A. M.; Bacis, R. *J. Phys. (Paris)* **1982**, page 1639.
- [68] Churassy, S.; Martin, F.; Bacis, R.; Vergès, J.; Field, R. W. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 4863.
- [69] Ben-Nun, M.; Levine, R. D.; Jonas, D. M.; Fleming, G. R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 629.
- [70] Zeng, X.; Fei, S.; Heaven, M. C.; Tellinghuisen, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4877.

- [71] Perrot, J. P.; Femelat, B.; Broyer, M.; Chevaleyre, J. *Molec. Phys.* **1987**, *61*, 97.
- [72] Nowlin, M. L.; Heaven, M. C. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 1.
- [73] Brand, J. C. D.; Kalkar, A. K.; Yamashita, A. B. *J. Mol. Spec.* **1982**, *95*, 350.
- [74] King, G. W.; Littlewood, I. M.; Robins, J. *Chem. Phys.* **1981**, *56*, 145.
- [75] Perrot, J. P.; Femelat, B.; Broyer, M.; Chevaleyre, J. *Molec. Phys.* **1985**, *114*, 60.
- [76] Ishivata, T.; Kusayanagt, T.; Hara, T.; Tanaka, I. *J. Mol. Spec.* **1986**, *119*, 337.
- [77] Wieland, K.; Tellighuisen, J.; Nobs, A. *J. Mol. Spec.* **1972**, *41*, 69.
- [78] Herzberg, G. *Spectra of Diatomic Molecules*; van Nostrand Reinhold: New York, 1950.
- [79] Batista, V. S.; Coker, D. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4033.

Danksagung

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arnulf Materny, der die originelle Idee zu dem Thema dieser Arbeit in der Form eines DFG-Projektes verwirklicht hat und mir ermöglichte, an diesem außerordentlich interessanten Thema mitzuarbeiten und zu promovieren. Ich schätze sehr die Ratschläge, Geduld und fachliche Kompetenz, mit der er die Arbeit begleitet und somit maßgeblich zu dem Erfolg des Projektes beigetragen hat. Seine unkomplizierte Art sorgte stets für ein sehr gutes und entspanntes Arbeitsklima. Er ermöglichte es mir auch, auf viele interessante Tagungen zu fahren, auf denen ich neue Inspirationen für die Arbeit erhielt aber auch Kontakte zu anderen Arbeitsgruppen knüpfen konnte.

In theoretischen Fragen fand ich ausgezeichnete Unterstützung bei Herrn Prof. Dr. Volker Engel und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. Vladimir Ermoshin. Ohne deren Hilfe hätte ich mich gar nicht erst an die eigene Durchführung von Simulationen der experimentellen Daten herangewagt.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kiefer danke ich für die Möglichkeit, in seinen Laboratorien zu arbeiten, sowie für die stets wohlwollende Unterstützung in vielen anderen Dingen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen meinen Mitstreitern im Femto-Labor (die „Femto-Boys“), die während meiner gesamten Promotionszeit immer für eine angenehme und konstruktive Atmosphäre gesorgt haben. Besonders erwähnen in diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Dr. Achim Vierheilig und Herrn Felix Busch, mit denen ich zusammen zusätzlich noch das Büro geteilt habe und viel anregende Diskussionen, ob fachlicher oder privater Natur, geführt habe.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises. Besonders die tägliche Kaffeerrunde, der neben anderen häufig Herr Dr. Damien Moigno, Frau Ioana Pavel und Frau Marion Schöller beiwohnten, war stets eine sehr angenehme Abwechslung.

Mein Dank gilt ebenfalls den Feinmechanikern und Elektronikern in der institutseigenen Werkstatt für ihr großes Engagement und die schnelle und gewissenhafte Erledigung der Aufträge.

Herrn Dr. Daniel Rost (Mathematisches Institut, Universität München) danke ich für die mathematisch gewissenhafte Durchsicht meines theoretischen Modells.

Großen Dank gilt auch meinen Eltern, die mir durch ihr Verständnis und Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer hilfreich zur Seite standen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Lebensgefährtin Frau Ulrike Adamiak, dass sie über 3 Jahre hinweg sehr viel Geduld und Verständnis gezeigt hat, mich häufig nur am Wochenende zu sehen, sowie für die vielen Kilometer, die sie auf der Strecke Hannover — Würzburg für mich zurückgelegt hat. Weiter bedanke ich mich bei ihr für die gewissenhafte Durchsicht meiner Arbeit auf Rechtschreib-, Komma- und Formulierungsfehler.

Meiner Tochter Merle, die am 02.04.02 geboren ist, verdanke ich eine besondere Motivation für das Zusammenschreiben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Günter Flachenecker
geboren am 5. Januar 1968 in Münster
ledig
1 Kind

Schulbildung

1974 – 1978 Grundschule Laggenbeck
1978 – 1987 Goethe-Gymnasium Ibbenbüren, Abitur 1987

Grundwehrdienst

7/1987 – 9/1988 Grundwehrdienst in Aalen (NRW)

Studium und Promotion

10/1988 – 1/1997 Studium an der Universität Hannover
im Fachbereich Physik
10/1992 Vordiplom Physik
5/1995 – 5/1996 Diplomarbeit im Fachbereich Physik
am Institut für Atom- und Molekülphysik,
Thema: *Untersuchungen molekularer
Rydbergzustände von HCl*
1/1997 Diplom Physik
seit 6/1998 Promotion an der Universität Würzburg
am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II

Wissenschaftliche Tätigkeiten

10/1993 – 12/1994	Studentische Hilfskraft am Laser Zentrum Hannover e.V. : <i>Grundlagenuntersuchungen zum Abtragen dünner Metallschichten auf Quarz mit Hilfe eines Lasers</i>
4/1997 – 6/1998	Betreuung von Physikpraktika als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Hannover und an der Tierärztlichen Hochschule Hannover
06/1998 – 12/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Würzburg
seit 9/2002	Research Assistant an der International University Bremen