

Technische Universität München
Fakultät für Physik
Physik Department E11

**Dynamik solvatisierter Elektronen
in Methanol und Wasser:
Neue Erkenntnisse aus der
Femtosekunden–Spektroskopie**

Andy Thaller

Vollständiger Abdruck der von der
Fakultät für Physik der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. S. Fischer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h. c. A. Laubereau
2. Univ.-Prof. Dr. W. Zinth,
Ludwig-Maximilians-Universität München

Die Dissertation wurde am 03.07.2003 bei der
Technischen Universität München eingereicht und durch die
Fakultät für Physik am 28.07.2003 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1 Theoretische Grundlagen	7
1.1 Ausbreitung von Lichtimpulsen in Materie	8
1.2 Optische Anregung im Zweiniveausystem	11
1.3 Die Zwei-Photonen-Absorption	14
1.4 Das vollständige Gleichungssystem	16
1.5 Kontinuierliche Abkühlvorgänge	18
2 Experimenteller Aufbau	21
2.1 Der Laser-Oszillator	22
2.2 Der regenerative Verstärker	23
2.3 Parametrische Frequenzkonversion	24
2.3.1 UV-Anregungsimpuls	25
2.3.2 Generation von sichtbaren Abfragewellenlängen	26
2.3.3 IR-Abfrageimpuls	26
2.4 Detektion und Signalbildung	28
3 Zeitaufgelöste Spektroskopie des solvatisierten Elektrons	31
3.1 Untersuchung der Generation von e_{solv}^- in Methanol	34
3.1.1 Der experimentelle Aufbau	34
3.1.2 Messkurven	35
3.1.3 Auswertung und Diskussion	38
3.2 Transiente Spektroskopie des e_{solv}^- in Methanol	45
3.2.1 Das Experiment	47
3.2.2 Messdaten	49
3.2.3 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 60$ ps	56
3.2.4 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps	60
3.2.5 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 5$ ps	65
3.2.6 Zusammenfassende Diskussion	68
3.3 Spektroskopie des hydratisierten Elektrons	71
3.3.1 Das Experiment	72
3.3.2 Messkurven	72
3.3.3 Auswertung und Diskussion	78
Zusammenfassung und Ausblick	83
Literaturverzeichnis	87

Einleitung

Bereits vor 140 Jahren wurde mit der ersten veröffentlichten Beschreibung der Blaufärbung von Ammoniak [1] eine Spezies ins Licht des wissenschaftlichen Interesses gerückt, die bis heute nicht an Relevanz verloren hat. Dies sollte sich allerdings erst 1962 zeigen, als Hart et al. [2] als Ursache für diese Blaufärbung Elektronen postulierten, die sich in der Flüssigkeit in Lösung befinden. Zudem gelang es erstmals, diese solvatisierten Elektronen künstlich auch in Wasser zu erzeugen, um sie für eine Vielzahl von Experimenten zugänglich zu machen [3]. Seitdem wurden viele physikalische Eigenschaften des e_{solv}^- in unterschiedlichsten Lösungsmitteln untersucht, wobei sich die meisten Untersuchungen auf Wasser und verschiedene Alkohole konzentrierten. Neben spektroskopischen Methoden zur Bestimmung von Temperatur- und Druckabhängigkeit von Form und Lage der spektralen Absorption [4, 5, 6] sind hier vor allem auch strukturaufklärende Methoden wie die Elektron-Spin-Resonanz (ESR) [7] zu nennen.

Das nach wie vor große wissenschaftliche Interesse am solvatisierten Elektron begründet sich zum einen in seiner Rolle, die es in vielen biochemischen Vorgängen spielt. Als prominente Beispiele dienen hier die Photosynthese [8], Nervenleitung [9] oder auch der Ladungstransport durch Biomembrane [10]. Alle diese Vorgänge spielen sich in einer wässrigen Umgebung ab, was nach einem grundlegenden Verständnis der Wechselwirkung zwischen Elektronen und ihrer Lösungsumgebung verlangt.

Theoretisch kann das solvatisierte Elektron als relativ einfaches quantenmechanisches System beschrieben werden. Dagegen gestaltet sich die exakte Beschreibung eines Lösungsmittels, mit dem das Elektron wechselwirkt, als sehr schwierig, da für eine genaue Berechnung seines Potentials sehr viele Moleküle und alle Wechselwirkungen untereinander berücksichtigt werden müssten. Selbst hochoptimierte EDV-Anlagen können den dabei anfallenden Rechenaufwand derzeit nicht in praktikabler Zeit bewältigen. Deshalb wird nach Modellen gesucht, die aufgrund gewisser vereinfachender Annahmen in akzeptabler Rechenzeit zu verlässlichen Aussagen führen. Ihre Qualität lässt sich unter anderem überprüfen durch den Vergleich von Ergebnissen moleküldynamischer Rechnungen mit denen experimenteller Untersuchungen am solvatisierten Elektron [11].

Von besonderem Interesse für die Experimentalphysik ist das solvatisierte Elektron aufgrund seiner Möglichkeit, als ultraschnelle, lokale Sonde für die H-Brücken in der Lösungsmittelschale zu agieren [7]. Der besondere Vorzug gegenüber Farbstoffmolekülen liegt dabei in der geringen geometrischen Ausdehnung der Ladungsverteilung des Elektrons. Um sich des solvatisierten Elektrons als Sonde zu bedienen, kann es in vie-

len polaren Flüssigkeiten, aber auch zum Beispiel in Alkanen, mit diversen Methoden erzeugt werden. Dazu zählen elektrochemische Verfahren [12], Radiolyse [13], aber auch Photolyse [14]. Über die letztgenannte Methode ist seit Entwicklung von Kurzimpulslasersystemen insbesondere auch der Solvatationsprozess selbst, der auf einer ps-Zeitskala abläuft, experimentell zugänglich [15]. Durch Untersuchung eines immer größeren Spektralbereiches mit Femtosekunden-Impulsen konnten so erst unlängst neue frühe Vorläufer des solvatisierten Elektrons in Wasser [16] gefunden und zum Verständnis des Generationsprozesses in Methanol [17] entscheidend beigetragen werden.

Die Lebensdauer des solvatisierten Elektrons beträgt in den meisten Lösungsmitteln typischerweise viele zehn bis hundert Nanosekunden [18, 19]. Somit existiert es genügend lange, um Experimente am solvatisierten Elektron selbst durchzuführen. Dazu wird es mit Hilfe eines kurzen Lichtimpulses innerhalb der Absorptionsbande in einen höheren gebundenen Zustand angeregt, um die dieser Anregung folgenden Relaxationsprozesse zu untersuchen [20]. Die zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie wurde bisher durchgängig am vollständig equilibrierten Grundzustand des solvatisierten Elektrons durchgeführt. Obschon zahlreiche derartige Experimente viele neue Einblicke in die Interaktion des e_{solv}^- mit dem Lösungsmittel eröffneten, können sie nur Aussagen über den Endzustand liefern.

Die zum Teil sehr kontrovers geführten Diskussionen bezüglich der Vorläufer des e_{solv}^- konnten damit allerdings nicht mit experimentellen Daten gestützt werden. Zwar existieren seit jüngster Zeit auch experimentelle Ansätze, in den noch nicht abgeschlossenen Generationsprozess einzugreifen [21, 22]. Dazu wird ein Anregungsimpuls benutzt, um dem erzeugten Elektron zusätzliche Energie zu vermitteln und damit die Zwillingsrekombination zu stören, ein diffusionskontrollierter Effekt, der ein Elektron mit zu geringer anfänglicher Separation vom Muttermolekül mit diesem rekombinieren lässt [23]. Die damit verbundenen Auswirkungen auf die Generationsdynamik konnten das etablierte Modell in Hinblick auf diesen Mechanismus in sehr schöner Weise bestätigen. Allerdings bleiben nach wie vor offene Fragen bezüglich der transienten Vorläufer des solvatisierten Elektrons bestehen.

In dieser Arbeit wird deshalb erstmalig die zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie dieser transienten Vorläufer vorgestellt, die im Zusammenspiel mit der gleichartigen Untersuchung des equilibrierten Grundzustandes und der Generationsdynamik neue Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Elektron und Lösungsmittel gewährt. Für diese Untersuchungen wurde als Lösungsmittel der Alkohol Methanol gewählt, der sich insbesondere durch seine im Vergleich zu Wasser langsame strukturelle Dynamik für die Erzeugung von Elektronen auszeichnet [17]. Die so erzielten Ergebnisse wiederum lassen sich heranziehen, um gewisse Aspekte entsprechender Untersuchungen an Wasser,

einem Lösungsmittel mit bedeutend schnellerer Dynamik, zu interpretieren.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wird in Kapitel 1 die zugrundeliegende Theorie für das Experiment und seine Beschreibung durch ein Modell erläutert. Das für die experimentellen Untersuchungen verwendete Lasersystem und das Messverfahren werden in Kapitel 2 vorgestellt. Kapitel 3 gibt zunächst einen Überblick über den bisherigen Wissensstand um das solvatisierte Elektron. Im weiteren Verlauf werden neue zeit- und frequenz aufgelöste Untersuchungen auf der fs-Zeitskala des e_{solv}^- in Methanol und Wasser vorgestellt und jeweils für sich diskutiert. Abschließend findet sich im letzten Kapitel eine Zusammenfassung aller Ergebnisse wieder.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

Bei einem Anregungs–Abfrage–Experiment führt ein intensiver kurzer Lichtimpuls (Anregungsimpuls) zu einer Zustandsänderung im zu untersuchenden System. Dabei kann es sich je nach eingestrahelter Zentralwellenlänge um Schwingungsmoden von Molekülen oder auch elektronische Zustände handeln. Durch die hohe Intensität des Anregungsimpulses kommt es dabei zu messbaren Besetzungsänderungen. Die Anregung des Zustandes ist um so stärker, je besser die Frequenz des Anregungsimpulses mit der Übergangsfrequenz übereinstimmt und je höher seine Intensität ist.

Nach einer bestimmten einstellbaren Zeit durchläuft ein zweiter, wesentlich schwächerer Impuls (Abfrageimpuls) die Probe, mit dessen Hilfe ihre Transmission bestimmt wird. Die Intensität dieses Impulses ist so gering, dass er verglichen mit dem Anregungsimpuls keine messbare Besetzungsänderung bewirkt und somit die Messung im Rahmen der gegebenen Genauigkeit nicht verfälscht. Seine Transmission durch die Probe ist von den durch den Anregungsimpuls erzeugten Zustandsbesetzungen abhängig. Die Besetzungszahlen der an einem Übergang beteiligten Zustände bestimmen die Wahrscheinlichkeit für weitere Übergänge. Bei zunehmender Besetzung des angeregten Zustandes wird die Probe bei der entsprechenden Wellenlänge transparenter. Vergleicht man die so gemessene Transmission mit der ohne vorherige Anregung, erhält man eine induzierte Transmissionsänderung. In der Literatur zur zeitaufgelösten Spektroskopie des solvatisierten Elektrons ist es allerdings üblicher, statt der Veränderung der Proben­transmission die *Änderung der optischen Dichte* ($\Delta OD = \log \frac{T}{T_0}$) zu betrachten.

Indem diese Änderung der optischen Dichte zeit-, frequenz- und polarisationsaufgelöst gemessen wird, gibt sie wichtige Hinweise auf die dynamischen Eigenschaften des untersuchten Systems:

- Über die variable Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls wird die Änderung der optischen Dichte zeitaufgelöst bestimmt, woraus sich zunächst die zeitliche Veränderung von ΔOD für eine bestimmte Abfragewellenlänge bestimmen lässt. Aus Form und Dauer der verwendeten Lichtimpulse resultiert die Zeitauflösung dieses Verfahrens.

- Durch Variation der Abfragewellenlänge¹ können Zustände erfasst werden, die in verschiedenen Spektralbereichen absorbierend zur Dynamik beitragen. Daraus ergibt sich in der Regel für jede Abfragewellenlänge eine andere zeitliche Entwicklung des Messsignals, die in der Gesamtheit betrachtet Aufschluss über das untersuchte System geben. Absorbieren bei der untersuchten Frequenz durch den Anregungsimpuls besetzte Zustände, geht diese Absorption mit einer Erhöhung der optischen Dichte einher, $\Delta OD > 0$. Durch den Anregungsimpuls entvölkerte Zustände hingegen führen bei der Übergangsfrequenz zu einer Transmissionserhöhung und damit Verringerung der optischen Dichte, $\Delta OD < 0$.
- Die Polarisationsauflösung schließlich gestattet die Untersuchung des Reorientierungsverhaltens der angeregten Dipolmomente und ermöglicht darüberhinaus die Unterscheidung spektral überlappender Signalbeiträge, deren unterschiedliche Polarisationsbeiträge auf unterschiedliche Herkunft schließen lassen.

Die theoretische Beschreibung der genannten Vorgänge erfolgt nach unterschiedlichen Ansätzen: Während der optische Übergang, der einer Besetzungszahldifferenz zweier Zustände entspricht, als quantenmechanisches Zweiniveausystem beschrieben wird, kann die Lichtausbreitung in Materie aufgrund der hohen Photonenzahlen im klassischen Wellenbild behandelt werden. In einer Flüssigkeit können durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen und die hohe Stoßwahrscheinlichkeit keine quantisierten Rotationszustände existieren. Deswegen wird auch die Reorientierung der Moleküle klassisch dargestellt, nämlich durch Rotationsdiffusion [24]. Es ergibt sich also eine semiklassische Beschreibung der Ultrakurzzeitspektroskopie, welche im Folgenden kurz skizziert werden soll.

1.1 Ausbreitung von Lichtimpulsen in Materie

Die Ultrakurzzeitspektroskopie bedient sich sehr kurzer, intensiver Lichtimpulse. Mit Impulsenergien von maximal $10 \mu\text{J}$ und Impulsdauern von etwa 100 fs lassen sich Intensitäten bis zu einigen $100 \text{ GW}/\text{cm}^2$ erreichen. Eine derart hohe Photonendichte und Feldamplitude gestattet eine klassische Beschreibung ausgehend von den Maxwellgleichungen in Dipolnäherung:

¹Genaugenommen handelt es sich nicht um *eine* Abfragewellenlänge, sondern einen Abfrageimpuls mit endlich breitem Spektrum und einer Zentralwellenlänge. Im Kontext dieser Arbeit wird *Abfragewellenlänge* als abkürzende Umschreibung hierfür verwendet.

$$\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\mathcal{B}} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{B}} = 0 \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \vec{j}_{\text{ext}} \quad (1.4)$$

Randbedingungen werden durch die Materialgleichungen vorgegeben:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{\mathcal{E}} + \vec{P}(\vec{\mathcal{E}}) \quad (1.5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{\mathcal{B}}}{\mu_0} - \vec{M}(\vec{H}) \quad (1.6)$$

Die in dieser Arbeit betrachteten Ausbreitungsmedien Methanol und Wasser sind nicht magnetisch. Weiterhin liegen keine freien Ladungsträger vor und es fließt auch kein externer Strom. Deshalb kann im Folgenden $\vec{M} = 0$, $\rho_0 = 0$, $\vec{j}_{\text{ext}} = 0$ angenommen werden.

Zusammengefasst führen die Gleichungen 1.1 mit 1.6 zu der Wellengleichung

$$\left[\Delta - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{\mathcal{E}} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P} - \frac{1}{\epsilon_0} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \vec{P}) \quad (1.7)$$

Bei den hier gegeben sehr hohen Intensitäten und somit großen Feldstärken ist die Polarisation \vec{P} keine lineare Funktion der Feldstärke $\vec{\mathcal{E}}$ mehr. Vielmehr entwickelt man die nichtlineare Polarisation als Potenzreihe:

$$\begin{aligned} P_i &= \epsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} \mathcal{E}_j + \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k + \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} \mathcal{E}_j \mathcal{E}_k \mathcal{E}_l + \dots \right) \\ &= \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \mathcal{E}_j + P_i^{\text{NL}} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Während in isotropen Medien (zum Beispiel Flüssigkeiten) $\chi^{(1)}$ auf einen Skalar reduziert werden kann, handelt es sich bei den nichtlinearen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung, $\chi^{(n)}$, um Tensoren $(n+1)$ -ter Stufe mit komplexen Komponenten. $\chi^{(1)}$ lässt sich schreiben als

$$1 + \chi^{(1)} = (n + i\kappa)^2 = n^2 - \kappa^2 + 2in\kappa \quad (1.9)$$

mit dem reellen Brechungsindex n und der linearen Absorptionskonstante $\kappa = \frac{\alpha c}{2\omega}$ [25].

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden im Folgenden ebene Wellen angenommen, die in z -Richtung polarisiert sind und in y -Richtung propagieren:

$$\vec{\mathcal{E}} = \left(\frac{1}{2} \mathcal{E}(y, t) e^{iky - i\omega t} + \text{c.c.} \right) \vec{e}_z \quad (1.10)$$

$$\vec{P} = \left(\frac{1}{2} P(y, t) e^{iky - i\omega t} + \text{c.c.} \right) \vec{e}_z \quad (1.11)$$

Weiterhin nimmt man an, dass die Änderung der Maximalamplituden von $\vec{\mathcal{E}}$ und \vec{P} innerhalb einer Wellenlänge vernachlässigbar klein ist. Bei dieser Näherung langsam veränderlicher Amplituden (SVEA, *Slowly Varying Envelope Approximation*) können Ableitungen zweiter Ordnung, $\frac{\partial^2}{\partial t^2} P$ und $\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{E}$, wie auch die Dispersion vernachlässigt werden. Mit $n^2 - \kappa^2 \approx n^2$, den aufgeführten Näherungen und einer lokalen Feldkorrektur [26] ergeben 1.10 und 1.11 in 1.7 eingesetzt eine Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2} \alpha_{\text{nr}} \right) \vec{\mathcal{E}}(y, t) = i \frac{\omega}{2n\epsilon_0 c} \frac{n^2 + 2}{3} \vec{P}^{\text{NL}}(y, t) \quad (1.12)$$

Während die lineare Wechselwirkung der einfallenden Wellen mit der Materie durch den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizient α_{nr} bestimmt wird, sind alle resonanten Beiträge in der nichtlinearen Polarisation \vec{P}^{NL} enthalten. Die erwähnte Feldkorrektur geht über den Lorentzfaktor $(n^2 + 2)/3$ ein.

Die höheren Terme der Gleichung 1.8 beschreiben verschiedene nichtlineare Effekte, die erst ab entsprechend hohen Intensitäten und bei geeigneter Symmetrie des beteiligten Mediums relevant werden. Einen Beitrag n -ter Ordnung bezeichnet man allgemein als $\chi^{(n)}$ -Effekt. Als $\chi^{(2)}$ -Effekte bekannt sind unter anderem Drei-Wellen-Mischen, Summen- und Differenzfrequenzerzeugung, sowie Frequenzverdopplung [27]. Da diese Prozesse nur dann auftreten können, wenn die Inversionssymmetrie gebrochen ist, spielen sie für die Untersuchung an Flüssigkeiten keine Rolle, sind aber beispielsweise wichtig für die Erzeugung anderer Frequenzen, wie in Kapitel 2 gezeigt.

Dagegen sind die $\chi^{(3)}$ -Prozesse, wie zum Beispiel Raman-Prozesse, Vier-Wellen-Mischen und Photonecho von Bedeutung. Bei der Ultrakurzzeitspektroskopie interessieren jedoch nur diejenigen Beiträge zu \vec{P}^{NL} , die von der induzierten Besetzung eines angeregten Zustandes herrühren und damit die nichtlineare Transmissionsänderung beschreiben.[28]

1.2 Optische Anregung im Zweiniveausystem

Gegenüber der klassischen Beschreibung der Impulspropagation muss der Besetzungsübergang quantenmechanisch behandelt werden. Da höhere Übergänge in der Regel anharmonisch verschoben sind [29], können diese zunächst vernachlässigt werden. Das verbleibende Zweiniveausystem beinhaltet den Grundzustand sowie den ersten angeregten Zustand. Der Hamiltonoperator \mathcal{H} mit

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \mathcal{H}' = \mathcal{H}_0 - \vec{p} \vec{\mathcal{E}} \quad (1.13)$$

beschreibt die Dipolwechselwirkung zwischen dem eingestrahnten elektromagnetischen Feld und einem quantenmechanischen Übergang.[30] Hierbei beinhaltet \mathcal{H}_0 das ungestörte System, während \mathcal{H}' die Dipolkopplung mit dem Feld beschreibt. Abbildung 1.1 zeigt das zugrundeliegende Koordinatensystem. Der Übergang besitzt das Dipolmoment \vec{p} , dessen Orientierung durch $\Omega = (\theta, \varphi)$ gegeben ist. Nachdem die Orientierungsbewegung der Moleküle in erster Näherung als unabhängig von der Besetzungsanregung angenommen werden kann, wird Ω zunächst als fest betrachtet.

Das elektrische Feld $\vec{\mathcal{E}}$ setzt sich aus dem Anregungsfeld $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pu}}$ und dem Abtastfeld $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pr}}$ zusammen. $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pr}}$ schließt mit $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pu}}$ den Winkel β ein.[31] Um das Abtastfeld in eine zum Anregungsfeld parallele Komponente $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pr}}^{\parallel}$ und eine senkrechte Komponente $\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pr}}^{\perp}$ aufteilen zu können, wählt man für β zweckmäßigerweise einen Wert von 45° , da dann beiden Komponenten die gleiche Intensität zukommt. Das Anregungsfeld selbst ist parallel zur Z-Achse polarisiert und seine Ausbreitungsrichtung \vec{k} ist, wie auch die des Abfragefeldes, näherungsweise parallel zur Y-Achse. Im Experiment schließen die beiden Richtungen aus messtechnischen Gründen einen Winkel von $\gamma \approx 10 - 20^\circ$ ein. Phaseneffekte, die sich daraus ergeben, sind vernachlässigbar gering.[28] Allerdings kann diese Geometrie die Ausbildung eines kohärenten Besetzungs- bzw. Polarisationsgitters begünstigen, dessen Beitrag zum Messergebnis berücksichtigt werden muss.[32]

Für die folgende Ableitung der Relaxationsdynamik wird von kurzer Phasenrelaxationszeit T_2 und vernachlässigbarer kohärenter Wechselwirkung ausgegangen. Eine umfassende Abhandlung wurde zum Beispiel von Graener et al. [33] präsentiert.

Der Dichtematrixformalismus liefert die Bewegungsgleichungen für die makroskopische Polarisation $P(\Omega, y, t)$ und die Besetzungszahlen $N_0(\Omega, y, t)$ und $N_1(\Omega, y, t)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_2} + \frac{\omega^2 - \omega_{01}^2}{2i\omega_{01}} \right) P_{\text{NL}} = \frac{i |p_{01}|^2}{\hbar} \frac{n^2 + 2}{3} (N_0 - N_1) (\cos(\theta)\mathcal{E}_z + \sin(\theta) \cos(\varphi)\mathcal{E}_x) \quad (1.14)$$

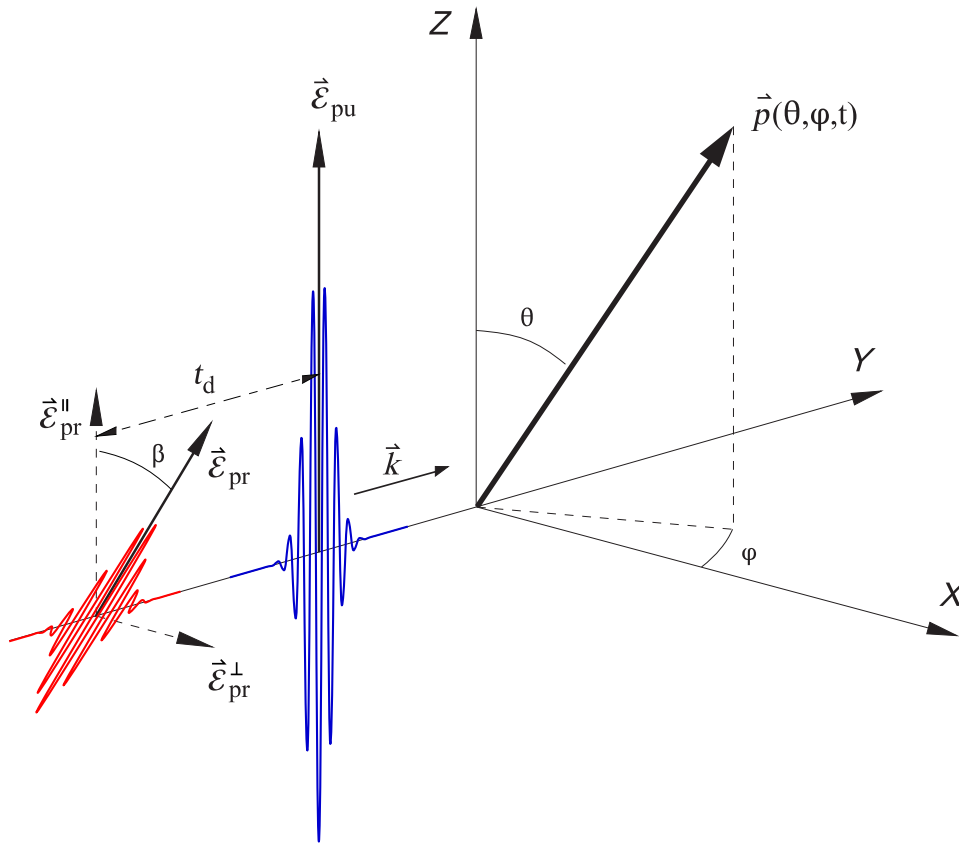


Abb. 1.1: Koordinatensystem zur Beschreibung der Wechselwirkung eines Lichtimpulses mit Molekülen der Orientierung $\Omega = (\theta, \varphi)$ und Dipolmoment \vec{p} . Die Ausbreitungsrichtung der Impulse \vec{k} wird in erster Näherung als parallel zur y -Achse angenommen. Anregungsimpuls ($\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pu}}$) und Abtastimpuls ($\vec{\mathcal{E}}_{\text{Pr}}$) sind um die Zeit t_d verzögert, ihre Polarisation um den Winkel β gegeneinander verkippt.

und

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \right) N_1 = \frac{i}{4\hbar} \frac{n^2 + 2}{3} \left(\left(\cos(\theta) \mathcal{E}_z + \sin(\theta) \cos(\varphi) \mathcal{E}_x \right) P^* - c.c. \right) \quad (1.15)$$

Die Anregung des Übergangs, dessen Frequenz in Gleichung 1.14 durch ω_{01} gegeben ist, kann nur dann effektiv erfolgen, wenn die Frequenz des Anregungsimpulses ω in der Nähe von ω_{01} liegt (Gleichung 1.16). Somit gilt:

$$\omega + \omega_{01} \cong 2\omega_{01} \quad (1.16)$$

$$\frac{\omega^2 - \omega_{01}^2}{2i\omega_{01}} \cong -i(\omega - \omega_{01}) =: -i\Delta\omega \quad (1.17)$$

Die Einführung der Besetzungslebensdauer T_1 und der Phasenrelaxationszeit T_2 der kohärenten Polarisation in den Gleichungen 1.14 und 1.15 setzt exponentielle Relaxationsprozesse voraus, die wiederum nur bei kurzen Korrelationszeiten τ_c gegeben sind [34, 35, 36].

Eine deutliche Vereinfachung der Grundgleichungen 1.12, 1.14 und 1.15 ergibt sich, wenn das Zweiniveausystems getrennt vom Abfragevorgang betrachtet wird. Dies ist zulässig, weil durch die geringe Intensität des Abfrageimpulses keine nennenswerten Besetzungsänderungen herbeigeführt werden und das Einzelexperiment nach dem Abfragevorgang abgeschlossen ist. Zum einen entfällt dann die x -Komponente des \mathcal{E} -Feldes in den Gleichungen 1.14 und 1.15. Zum anderen ist auch die Zeitableitung in Gleichung 1.14 vernachlässigbar, wenn $T_2 \ll t_{\text{Pu}}$, also die Lebensdauer der kohärenten Polarisation deutlich kürzer ist als der Anregungsprozess — Eine Bedingung, die bei elektronischen Übergängen und Impulsen mit etwa 100 fs Dauer ohne weiteres erfüllt sein sollte.

Die nach P aufgelöste Gleichung 1.14 kann nun in Gleichung 1.15 eingesetzt werden. Als Resultat erhält man Ratengleichungen für den ersten angeregten Zustand mit der Besetzung N_1

$$\frac{\partial}{\partial t} N_1 = \frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega_{01}}(N_0 - N_1) - \frac{N_1}{T_1} \quad (1.18)$$

und über die Teilchenzahlerhaltung ($N = N_0 + N_1$, $\frac{\partial}{\partial t} N = \frac{\partial}{\partial t} N_0 + \frac{\partial}{\partial t} N_1 = 0$)

$$\frac{\partial}{\partial t} N_0 = -\frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega_{01}}(N_0 - N_1) + \frac{N_1}{T_1} \quad (1.19)$$

für den Grundzustand mit der Besetzung N_0 , mit

$$I = \frac{1}{2}nc\epsilon_0 |\mathcal{E}_z|^2 \quad (1.20)$$

$$\sigma_{01} = \frac{2|p_{01}|^2}{\hbar nc\epsilon_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \omega_{01} T_2 \quad (1.21)$$

Die Propagationsgleichung für das elektromagnetische Feld berechnet sich durch Einsetzen der Polarisation P aus Gleichung 1.14 in Gleichung 1.12 und anschließender Projektion auf die Polarisationsrichtung des \mathcal{E} -Feldes zu

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{2}\alpha_{\text{nr}} \right) \mathcal{E} = -\mathcal{E} \frac{\sigma_{01}}{2} \frac{1 + i\Delta\omega T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2} \int \Omega (N_0 - N_1) \cos^2(\theta) d\Omega \quad (1.22)$$

Unter Vernachlässigung der kohärenten Anregung kann statt des \mathcal{E} -Feldes auch die Intensität betrachtet werden. Dazu werden Gleichung 1.22 mit \mathcal{E}^* und ihre konjugiert

komplexe Form nach Multiplikation mit \mathcal{E} addiert, woraus sich ergibt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{n}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_{\text{nr}} \right) I = -I\sigma_{01} \frac{1}{1 + (\Delta\omega T_2)^2} \int \Omega(N_0 - N_1) \cos^2(\theta) d\Omega \quad (1.23)$$

Die Propagationsgleichung 1.23 beschreibt zusammen mit den Ratengleichungen 1.18 und 1.19 die Anregung und Relaxation im Zweiniveausystem vollständig. Voraussetzung ist allerdings eine feste Molekülorientierung. Ist die Orientierung nicht fest, muss das Modell entsprechend erweitert werden, wie dies zum Beispiel von Graener et al.[33] durchgeführt wurde.

1.3 Die Zwei-Photonen-Absorption

Der im letzten Kapitel beschriebene Anregungsprozess des Zweiniveausystems bezog sich auf Anregung durch lineare Absorption. Grundsätzlich können aber auch Absorptionsprozesse höherer Ordnung zur Anregung beitragen. So kann die Generation solvatisierter Elektronen bei den experimentell hier verfügbaren Photonenenergien nur über Zweiphotonenabsorption erfolgen [16, 17]. Deshalb soll das Modell nun auf den Fall einer Zweiphotonenanregung erweitert werden.

Die Zweiphotonenabsorption (TPA) [37, 38] ist aufgrund zweier wichtiger Eigenschaften von besonderer Bedeutung für die Spektroskopie. Einerseits können durch TPA Zustände besetzt werden, deren Besetzung aufgrund der Auswahlregeln über eine Einphotonenanregung unwahrscheinlich ist. Andererseits können aber auch Übergänge erschlossen werden, welche aufgrund der energetischen Lage der beteiligten Niveaus hohe Photonenenergien benötigten, die mit derzeit zur Verfügung stehenden Mitteln nicht oder nur unter großem Aufwand experimentell zugänglich sind. Allerdings sind für diesen Prozess höherer Ordnung deutlich höhere Impulsintensitäten nötig, um ausreichend hohe Anregungsdichten im untersuchten System zu erzielen, als dies bei einer linearen Absorption der Fall wäre.

Die Zweiphotonenabsorption wird durch den Imaginärteil der nichtlinearen Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ beschrieben. Auf eine ausführliche Herleitung [26, 39, 40] wird hier verzichtet. Nach Einsetzen in die linearisierte Wellengleichung 1.12 erhält man:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial t} \right) I_1(y, t) = -\beta(\omega_1, \omega_2) I_2(y, t) I_1(y, t) \quad (1.24)$$

v_g ist hierbei die Gruppengeschwindigkeit und $\beta(\omega_1, \omega_2)$ der nichtlineare Absorptionskoeffizient für zwei miteinander wechselwirkende Lichtimpulse $I_1(y, t)$ und $I_2(y, t)$, jeweils mit den Zentralwellenlängen ω_1 und ω_2 . Für $\beta(\omega_1, \omega_2)$ gilt

$$\beta(\omega_1, \omega_2) = \mu_0 \frac{n^2(\omega_1) + 2}{3} \frac{2}{n(\omega_2)\varepsilon_0} \text{Im}\{\chi^{(3)}\}$$

mit

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}\} = \frac{1}{2} \frac{Ne^4}{\hbar^3 \Gamma_{if}} |A_{if}|^2$$

Γ_{if} bezeichnet die Breite des Zweiphotonenübergangs $i \rightarrow f$; A_{if} beschreibt das Übergangsmatrixelement dieses Übergangs für die Zweiphotonenabsorption, und N steht für die Gesamtteilchenzahl. Gleichung 1.24 gilt genaugenommen nur für den Fall kleiner Anregung $N_1 \ll N_0$. Im Falle hoher Photonenzahlen bzw. großer Anregung müssen Korrekturen vorgenommen werden:

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{v_g} \frac{\partial}{\partial t} \right) I_1(y, t) = -\beta(\omega_1, \omega_2) \frac{(N_0 - N_1)}{N_0 + N_1} I_2(y, t) I_1(y, t) \quad (1.25)$$

Der Abbau des Pumpimpulsfeldes aufgrund der Zweiphotonenabsorption berechnet sich durch Integration nach Transformation von Gleichung 1.25 in das mit dem Pumpimpuls mitbewegte Bezugssystem ($t' = t - \frac{y}{v_{\text{Pump}}}$, $y' = y$):

$$I_{\text{Pu}}(y', t') = \frac{I_{\text{Pu}}(y' = 0, t')}{1 + \beta(\omega_{\text{Pu}}, \omega_{\text{Pu}}) I_{\text{Pu}} \frac{N_0 - N_1}{N_0 + N_1} I(y' = 0, t') \cdot z'} \quad (1.26)$$

Die Antwort eines Systems nach Anregung durch Zweiphotonenabsorption erhält man nach Modifikation des in Kapitel 1.2 ermittelten Ratengleichungssystems. Im Falle verschwindender linearer Absorption muß lediglich der Term $\frac{I\sigma_{01}}{\hbar\omega_{\text{Pu}}}(N_0 - N_1)$ durch den entsprechenden Term der Zweiphotonenabsorption ersetzt werden. Dadurch erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t'} N_0(y', t') &= - \beta(\omega_{\text{Pu}}, \omega_{\text{Pu}}) \frac{(N_0 - N_1)}{N_0 + N_1} \frac{I_{\text{Pu}}(y', t')^2}{2\hbar\omega_{\text{Pu}}} + \frac{N_1}{T_1} \\ \frac{\partial}{\partial t'} N_1(y', t') &= \beta(\omega_{\text{Pu}}, \omega_{\text{Pu}}) \frac{(N_0 - N_1)}{N_0 + N_1} \frac{I_{\text{Pu}}(y', t')^2}{2\hbar\omega_{\text{Pu}}} - \frac{N_1}{T_1} \end{aligned}$$

1.4 Das vollständige Gleichungssystem

Die Ergänzung des für den Anregungsprozess betrachteten Zweiniveausystems auf ein Mehrniveausystem erfolgt analog der in Kapitel 1.2 geschilderten Verfahrensweise. Die Besetzung eines beliebigen Zustandes durch Zerfall eines anderen führt zu Zunahme respektive Abnahme der betreffenden Besetzungsdichte. Die Gesamtteilchenzahl bleibt dabei erhalten. Dies ist gewährleistet, wenn die Ratengleichungen durch folgende Terme für Besetzung und Entvölkerung der entsprechenden Niveaus erweitert werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} N_i = \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{\tau_{ji}} - \frac{N_i}{\tau_{ij}} \quad (1.27)$$

Zweckmäßiger ist es jedoch, statt in Teilchenzahlen in molaren Besetzungsdichten ρ_i zu rechnen.

Wie bereits kurz angesprochen, wird die Abnahme der Pumpfeldintensität beim Durchlaufen der Probe durch SVEA beschrieben. Allerdings kann die Gültigkeit dieser Näherung nicht über die gesamte Probenlänge von $100 \mu\text{m}$ aufrechterhalten werden. Deshalb wird das Probenvolumen rechnerisch in eine geeignete Zahl gleich dünner Schichten aufgeteilt und das Ratengleichungssystem für jede dieser Schichten getrennt gelöst. Als Nebenprodukt liefert dieses Verfahren die Möglichkeit, das zeitliche Auseinanderlaufen von Anregungs- und Abfrageimpuls durch unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten in der Probe zu berücksichtigen. Je unterschiedlicher die v_{gr} sind, desto deutlicher ist der Verlust an zeitlicher Auflösung, was schnelle Änderungen des Messsignals nicht mehr zugänglich macht. Die um Dispersion für eine Schicht q korrigierte Verzögerungszeit zwischen Anregung und Abfrage errechnet sich zu

$$t^* = t + \left(\frac{1}{v_{\text{gr,Pr}}} - \frac{1}{v_{\text{gr,Pu}}} \right) \Delta D \quad (1.28)$$

mit der Schichtdicke ΔD .

Abgefragt wird das Ratengleichungssystem zu einer Zeit t_d nach dem Anregungsimpulsfeld durch Ermittlung der optischen Dichte aller durch das Ratengleichungssystem beschriebenen Zustände i in allen Schichten q mit der Änderung der molaren Besetzungsdichte $\Delta\rho_{iq}(t)$ zur Zeit t :

$$\Delta\text{OD} = \sum_q \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n+m} \left(\Delta\rho_{iq}(t^*) - \Delta\rho_{jq}(t^*) \right) \sigma_{ij}(\lambda) \quad (1.29)$$

mit dem von der Abfragewellenlänge abhängigen molaren Extinktionskoeffizient $\sigma_{ij}(\lambda)$

eines resonanten oder nicht-resonanten Übergangs von Zustand i in einen anderen Zustand j . Dabei muss beachtet werden, dass auch m Zustände zum Signal beitragen können, die vom Ratengleichungssystem nicht explizit berücksichtigt werden. Grundsätzlich berechnet sich das Spektrum eines Zustandes i aus $\sum_{j=1}^{n+m} \alpha_{ij}(\lambda)$. Positive Werte von $\alpha_{ij}(\lambda)$ stehen für eine induzierte Absorption der Probe, während negative Werte auf ein Ausbleichen schließen lassen. Letztere kann zum Beispiel von stimulierter Emission herühren, wenn der angeregte Zustand höher besetzt ist als der entsprechende tieferliegende Zustand.

Eine besondere Beachtung verdient $\Delta\rho_{iq}(t)$: Im Allgemeinen wird in einem Experiment der Grundzustand eines Systems angeregt und es gilt:

$$\Delta\rho_{iq}(t) = \rho_{iq}(t) - \rho_{iq,0} \quad (1.30)$$

wobei die $\rho_{iq,0}$ die Besetzungsverhältnisse des statischen, ungestörten Systems wieder spiegeln.

Soll ein System untersucht werden, das sich zum Zeitpunkt der Anregung nicht im Gleichgewicht befindet, muss das Ratenmodell die einhergehenden Besetzungsänderungen berücksichtigen und entsprechend erweitert werden auf $\rho_{iq}^*(t)$ für das angeregte System und $\rho_{iq}^0(t)$ für das System zur gleichen Zeit ohne Anregung. In diesem Fall gilt:

$$\Delta\rho_{iq}(t) = \rho_{iq}^*(t) - \rho_{iq}^0(t) \quad (1.31)$$

Im polarisationsaufgelösten Modell, welches zwischen $\rho_{iq,\parallel}(t)$ und $\rho_{iq,\perp}(t)$ differenziert, können darüber hinaus die Signalkomponenten parallel und senkrecht zur Polarisation des Anregungsimpulses berechnet werden, sowie weitere Signalbeiträge, die sich daraus ergeben (siehe hierzu Kapitel 2.4). Darüber hinaus kann der Winkel γ des abgefragten Gesamtdipolmomentes spezifiziert werden. Eine isotrope Verteilung zeichnet sich dabei über einen Winkel von etwa $54,7^\circ$ aus (siehe hierzu auch die Ausführungen in Kapitel 2.4).

Eine aus dem Modell berechnete Transiente ergibt sich dann aus der zeitlichen Faltung der fraglichen Komponente von $\Delta OD(t)$ mit der Einhüllenden des Abfrageimpulses. Im experimentellen Aufbau werden die Abfrageimpulse im sichtbaren Spektralbereich durch Weißlichtkontinuumserzeugung in Diamant mit anschließender Wellenlängenselektion mit Hilfe von schmalbandigen Filtern bereitgestellt. Ein so erzeugtes Kontinuum weist eine zeitliche Frequenzmodulation auf. Messungen von Transmissionsänderungen mit Hilfe von Abfrageimpulsen, die aus einem solchen Weißlichtkontinuum stammen, resultieren in einer kohärenten induzierten Transmissionserhöhung vor dem Zeitnullpunkt. Dieses Phänomen ist bekannt und kann durch die so genannte ISRS (Impulsive Stimulated

Raman Scattering) erklärt werden [41, 42, 43]. Ihr Signalbeitrag verhält sich proportional zur Ableitung der Faltung von Anregungs- und Abfrageimpuls. Effekte höherer Ordnung wie ‘Cross phase modulation’, die für das Generationsexperiment von solvatisierten Elektronen in Wasser berichtet wurden [44], liefern in den Messungen, die in den kommenden Kapiteln vorgestellt werden, keinen wesentlichen Signalbeitrag und können deshalb vernachlässigt werden.

1.5 Kontinuierliche Abkühlvorgänge

Das in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte Rechenmodell basiert auf diskreten Zuständen im untersuchten System, die durch ein Ratengleichungssystem nachgebildet werden. Nun ist aber zu erwarten, dass die durch den Anregungsimpuls ins Probenvolumen eingebrachte Energie zu einem guten Anteil in Wärme umgesetzt wird, die lokale Temperatur ansteigt und die Probe innerhalb der Zeitskala des Experimentes wieder adiabatisch abkühlt. Als kontinuierlicher Prozess wird dieser Vorgang nicht explizit vom diskutierten Ratengleichungssystem berücksichtigt. Deshalb soll im Folgenden untersucht werden, ob sich aus diesem Umstand ein Widerspruch ergibt oder aber das Modell kontinuierliche Vorgänge erfolgreich beschreiben kann.

Um diese Frage zu untersuchen, soll von einer Spezies ausgegangen werden, die zu einem Zeitpunkt t eine spektrale Absorption aufweist, die ohne Beschränkung der Allgemeinheit einer Gaußkurve

$$A(t, E) = A_0 \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_0(t)}{\Gamma} \right)^2 \right) \quad (1.32)$$

konstanter Breite und Amplitude folgen soll. Experimente, bei denen die Generation von solvatisierten Elektronen in Wasser untersucht werden, haben gezeigt, dass die lokale Abkühlung des angeregten Probenvolumens exponentiell erfolgt [45]. Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Spektralposition E_0 von der Temperatur [6] soll gelten:

$$E_0(t) = E_0(T(t)) = E_0^* + \frac{dE_0}{dT} T(t) \quad (1.33)$$

$$T(t) = T_{t \rightarrow \infty} + \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.34)$$

Dies lässt sich vereinfachen zu:

$$E_0(t) = E_0(t \rightarrow \infty) + \Delta E_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.35)$$

mit $\Delta E_0 = E_0(t = 0) - E_0(t \rightarrow \infty)$.

Aus diesen Voraussetzungen lassen sich bei festen spektralen Positionen E_i künstliche Messsignale $S_i(t)$ gewinnen. Für die Simulation startet das System bei $E_0(t = 0) = 1,4$ und geht mit $\tau = 8$ gegen $E_0(t \rightarrow \infty) = 1,8$. In einer weiteren Vereinfachung wird nur der Zeitbereich $t > 2t_d$ betrachtet, mit der Halbwertsbreite t_d der Apparatefunktion, was eine Faltung der Transienten mit einer Gaußfunktion erübrigt. Die so erzeugten Transienten werden sodann mit Hilfe eines Ratengleichungssystems mit n diskreten Zuständen ausgewertet.

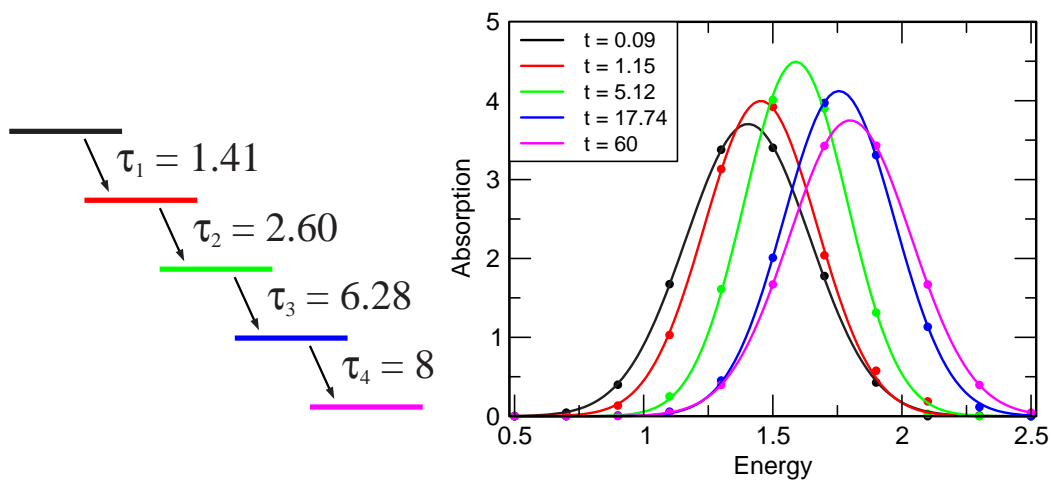


Abb. 1.2: Verwendetes Ratenmodell mit 5 diskreten Zuständen (links) und deren Absorptionen bei den gewählten Abfrageenergien E_i (Kreise rechts). Die durchgezogenen Linien zeigen nach Gleichung 1.35 an die Datenpunkte angepasste Spektren zu verschiedenen Zeiten t .

Abbildung 1.2 zeigt das Ergebnis dieser Auswertung unter Verwendung eines Ratengleichungssystems mit 5 diskreten sequentiellen Zuständen (linker Teil). Im rechten Teil der Abbildung sind die mit dem Modell gewonnenen Spektren als farbige gefüllte Kreise eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Gaußlinien, die an diese Spektren angepasst wurden. Ihr E_0 wurde nach Gleichung 1.35 parametrisiert, um eine Zuordnung der gefundenen Spektren zum Zustand des Systems zu einer bestimmten Zeit t zu vereinfachen. Die so gefundenen Zeiten sind ebenfalls Abbildung 1.2 zu entnehmen. Bemerkenswert ist, dass die gefundenen Spektren ohne eine weitere Einschränkung durch

Randbedingungen jeweils sehr gut die Gaußform der Ausgangsspektren wiedergeben, wobei die Halbwertsbreite nur wenige Prozent von der Ausgangsbreite $\Gamma = 0,5$ abweicht. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es möglich ist, einen als kontinuierlich angenommenen Abkühlvorgang mit einem diskreten Niveauschema nachzubilden.

Im Grenzfall von $n \rightarrow \infty$ entspricht die grobe Annäherung der kontinuierlichen Spektralverschiebung durch ein Niveauschema mit n Zwischenzuständen immer mehr den tatsächlichen Gegebenheiten, da die Übergangszeiten τ_i im Limes gegen 0 gehen. Die spektralen Beiträge der einzelnen Niveaus überlappen dabei jedoch immer mehr und können nur noch schwerlich getrennt werden. Eine entsprechende Anpassung des Modells an die Messkurven wird dann keine aussagekräftigen Ergebnisse mehr liefern, wenn nicht zusätzliche Randbedingungen aus Annahmen über spektrale Form, Amplitude und Verschiebung herangezogen werden.

Ein deutlich besserer Ansatz wäre dann allerdings die Einführung zeitlich veränderlicher Absorptionen für die einzelnen Zustände des Ratengleichungssystems. Die Absorptionen aus Gleichung 1.29 wären dann zeitabhängig, müssten allerdings wiederum aus konkreten Annahmen zu spektraler Form und Verschiebung formuliert werden. Für die Auswertung der in den Folgenden Kapiteln gezeigten Daten schien es allerdings sinnvoller, die Ergebnisse nicht von derartigen Annahmen abhängig zu machen, sondern ein Ratengleichungssystem mit einer minimalen Anzahl von Zwischenzuständen anzusetzen, wie in den Abschnitten 1.1 mit 1.4 beschrieben.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Alle in dieser Arbeit gezeigten und diskutierten zeitaufgelösten Messungen wurden an einem verstärkten Titan:Saphir-Lasersystem durchgeführt. Im Folgenden sollen die wichtigsten Eigenschaften dieses Systems zusammengefasst werden; eine detailliertere Beschreibung findet sich bei T. Roth [46].

Abbildung 2.1 zeigt ein Schema der Funktionsweise des Lasersystems. Dieses besteht aus einem nichtkommerziellen Ti:Sa-Oszillator, einem regenerativen Verstärker, der zwischen einer Stretcher- und Kompressoreinrichtung angeordnet ist. Über verschiedene Anordnungen zur Frequenzkonversion können unter Zuhilfenahme nichtlinearer Prozesse zusätzlich zur Laserfundamentalen (820 nm) weitere Wellenlängen im ultravioletten, infraroten und sichtbaren Spektralbereich zur Verfügung gestellt werden.

Alle vier Zweige werden, zum Teil über variable Verzögerungsstrecken, zum Experiment geführt, wo sie entweder zur Anregung der Probe oder der demgegenüber zeitverzögerten Messung der Proben- transmission verwendet werden. Da für die verschiedenen Experimente jeweils leicht abgeänderte Anordnungen zum Einsatz

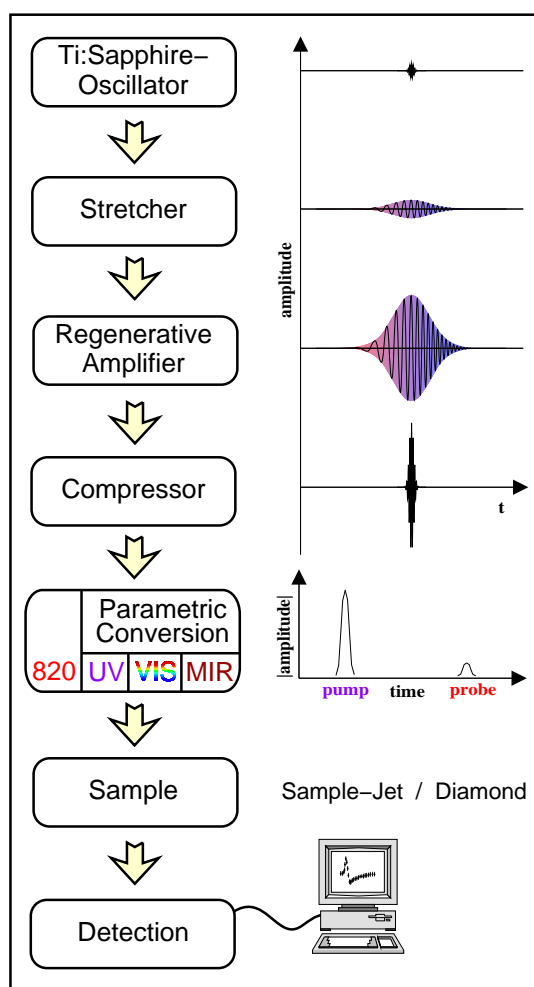


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Anordnung zur Impulserzeugung, –Verstärkung, Frequenzkonversion und Probenmessung.

die verschiedenen Experimente jeweils leicht abgeänderte Anordnungen zum Einsatz

kommen, ist es sinnvoller, auf den experimentellen Aufbau im Zusammenhang mit der Vorstellung der damit ermittelten Daten einzugehen. Darum beschäftigt sich dieses Kapitel ausschließlich mit der Generation der Impulse bis hin zu den parametrischen Prozessen und geht im Anschluss auf die Gewinnung des Messsignals am Ort der Probe ein.

2.1 Der Laser–Oszillator

Ti:Saphir weist eine phononisch stark verbreiterte Fluoreszenzbande von 660 bis 1180 nm auf und eignet sich damit gut zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse. Auf diese Weise konnten direkt im Resonator schon Impulsdauern von 5,4 fs erzeugt werden [47]. Die theoretisch erreichbare Impulsdauer ist nach dem Fourier–Theorem indirekt proportional zur entsprechenden Frequenzbreite.

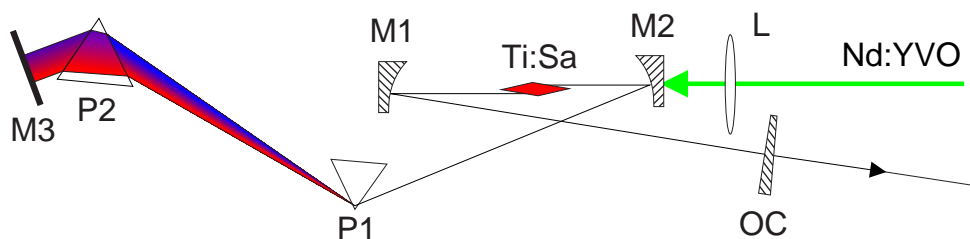


Abb. 2.2: Resonatoranordnung mit X–Faltung, M_i : dielektrische Spiegel, L: Linse, P_i : Quarzprismenstrecke zur Dispersionskompensation, OC: Auskoppelspiegel

Ein entscheidendes Kriterium für die Erzeugung kurzer Impulse ist eine feste Phasenbeziehung möglichst vieler im Resonator anschwingender longitudinaler Moden. Bei Ti:Sa–Lasern geschieht dies durch das ‘Kerr–Lens–Modelocking’ (KLM). Die Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ des Ti:Sa–Kristalls verursacht hierbei eine von der Intensität abhängige Selbstfokussierung. Durch Zusammenspiel mit dem von $M1$ und $M2$ gebildeten Teleskop erhöht sich so die Qualität des Resonators. Im Zeitbild gesehen werden so all jene Moden verstärkt, die in einem bestimmten Zeitfenster anschwingen und dadurch im aktiven Medium konstruktiv zu einem kurzen Lichtimpuls interferieren, alle anderen erfahren relativ dazu deutliche Verluste. Dadurch haben diese verstärkten Moden eine feste Phasenbeziehung zueinander. Die Superposition einer sehr großen Anzahl von Moden fester Phasenbeziehung führt zu sehr hohen, zeitlich kurzen Maxima in der Ausgangsintensität [48]. Offensichtlich ist hierbei eine breite Fluoreszenzbande des Lasermediums von entscheidender Bedeutung, da diese zusammen mit dem Modenabstand im Resonator

die Anzahl der überhaupt verstärkbaren Moden bestimmt.

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den im vorliegenden Lasersystem verwendeten Oszillatoraufbau mit X-Faltung des Resonators. Die Impulserzeugung beginnt in einem Ti:Sa-Oszillator, dessen aktives Lasermedium aus einem 6 mm langen, mit Ti^{3+} -Ionen dotierten Saphirkristall besteht. Dieser wird von einem kommerziellen Diodengepumpten und frequenzverdoppelten Festkörperlaser (Verdi 5, Fa. Coherent) gepumpt. Zur Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) im Oszillator dient eine Prismenstrecke (P1, P2) mit entsprechend bemessener negativer GVD. So wird ein zeitliches Auseinanderlaufen der Impulse weitgehend verhindert, durch das die erreichbare Impulsdauer ansonsten deutlich höher läge. Der hier verwendete Ti:Sa-Oszillator emittiert Impulse mit einer Dauer von etwa 50 fs bei Energien von etwa 5 nJ.

2.2 Der regenerative Verstärker

Die Energie der Seed-Impulse aus dem Oszillator ist mit 5 nJ viel zu gering für die Generation von intensiven UV-Impulsen oder durchstimmbaren Abfrageimpulsen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Bevor dies geschehen kann, müssen sie einen Verstärkungsprozess durchlaufen.

Der in Abbildung 2.3 gezeigte regenerative Verstärker besitzt einen eigenen Resonator, dessen aktives Medium abermals aus Titan:Saphir besteht. Gepumpt wird es von einem kommerziellen gütegeschalteten und frequenzverdoppelten Nd:YLF Laser mit 1 kHz Repetitionsrate, der damit auch die Repetitionsrate des gesamten Lasersystems vorgibt.

Nun würde bei einer direkten Verstärkung der Impulse aus dem Oszillator die Zerstörungsschwelle von Ti:Saphir, die bei etwa $5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ liegt, wegen ihrer kurzen Dauer leicht überschritten. Dieses Problem kann jedoch durch Verwendung einer so genannten Stretcheranordnung umgangen werden [49] (siehe Abbildung 2.1), die durch negative GVD an einem Reflexionsgitter den Impuls zeitlich frequenzmoduliert und damit die Impulsdauer etwa 300-fach verlängert. Bei guten Transmissionseigenschaften dieses Aufbaus nimmt die Energie jedes Impulses beim Durchgang nur geringfügig ab, während die Spitzenintensität im gleichen Maße verringert wird, wie die Impulsdauer ansteigt. Die zeitlich gedehnten Impulse werden in der Verstärkeranordnung durch Abbau der im aktiven Medium erzeugten Inversionsbesetzung jeweils in mehreren Umläufen auf etwa 1 mJ verstärkt. Der Ein- und Auskoppelmechanismus beruht auf einer Kombination aus einem Dünnschichtpolarisator DSP, einer Pockelszelle PC und einer $\lambda/4$ -Verzögerungsplatte. Mit den beiden letztgenannten Komponenten kann die Polarisation des im Resonator umlaufenden Impulses zu definierten Zeitpunkten um 90° gedreht werden. Je nach Polarisation

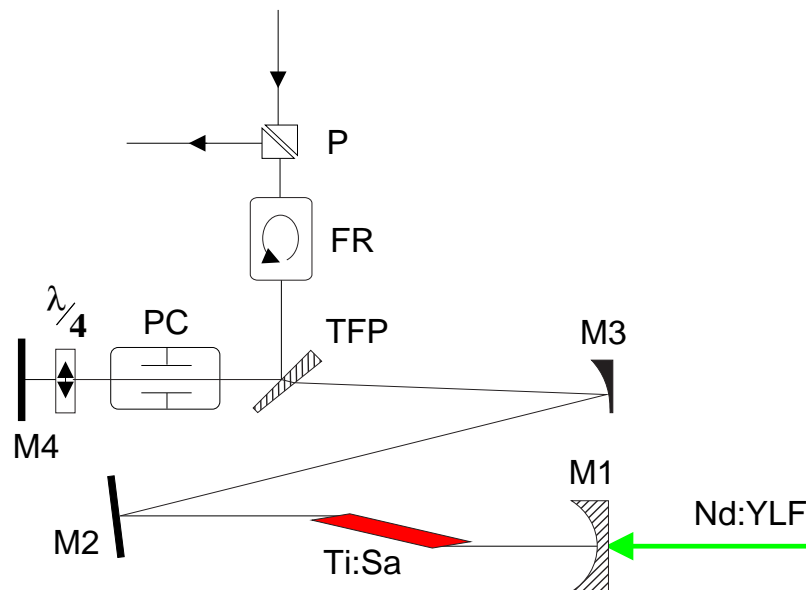


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des regenerativen Verstärkers

am Ort des Dünnschichtpolarisators wird der betreffende Impuls im Resonator belassen, oder — nach erfolgter Verstärkung — durch erneutes Drehen seiner Polarisation wieder ausgekoppelt. Mit Hilfe einer auf dem Faraday-Effekt beruhenden optischen Diode FR werden einlaufende und auslaufende Impulse getrennt, um Retroreflexe in den Oszillator zu verhindern. Nach der Verstärkung durchläuft der Impuls eine Anordnung zur zeitlichen Kompression, die ebenfalls auf Dispersion am Gitter beruht und die Impulse fast wieder auf die Ausgangsimpulsdauer zurück komprimiert [50]. Nach diesem auch unter ‘Chirped Pulse Amplification’ (CPA) bekannten Verfahren stehen Impulse von etwa 90 fs Dauer mit einer Energie von etwa $600 \mu\text{J}$ für die weitere Verwendung zur Verfügung.

2.3 Parametrische Frequenzkonversion

Für die frequenz aufgelöste Ultrakurzzeitspektroskopie solvatisierter Elektronen werden neben intensiven Lichtimpulsen zur Generation und Anregung auch um Größenordnungen schwächere Abfrageimpulse benötigt, welche über einen weiten spektralen Bereich durchstimbar sein sollen. Um in einer Flüssigkeit, die erst weit im ultravioletten Spektralbereich absorbiert, durch optische Anregung Elektronen generieren zu können, wird der Generationsimpuls durch Frequenzverdreifung der Laserfundamentalen auf eine Wellenlänge von 273 nm gewonnen. Dies entspricht einer Ein-Photonen-Energie von 4,55 eV, weshalb die Generation über eine Zwei-Photonen-Absorption (TPA) stattfinden

muss, was wiederum hohe Intensitäten im UV-Zweig erfordert. Die Messung der Proben-
transmission durch den Abfrageimpuls soll in einem möglichst großen Spektralbereich
möglich sein. Für den Bereich unterhalb $1 \mu\text{m}$ wird dazu eine Weißlichtkontinuumserzeu-
gung eingesetzt; nah- und mittelinfrarote Wellenlängen werden durch parametrische Ver-
stärkung respektive Differenzfrequenzzeugung verfügbar. So erschließt sich ein Wellen-
längenbereich von 450 nm bis $5.5 \mu\text{m}$ mit einer kleinen Lücke um $1 \mu\text{m}$, wo die Effizienz
sowohl von Kontinuumserzeugung als auch von parametrischer Verstärkung sehr gering
ist. Der regenerativ verstärkte Impuls wurde für die im Folgenden gezeigten Experimente
in vier Bündel aufgeteilt. So steht zum einen genügend UV-Intensität für die Erzeugung
der solvatisierten Elektronen zur Verfügung, zum andern aber auch ausreichend Intensität
für die parametrischen Prozesse zur NIR/MIR-Konversion und die Weißlichterzeugung.
Die verbleibende Energie wurde zur optionalen Anregung der generierten Elektronen mit
der Laserfundamentalen verwendet.

2.3.1 UV-Anregungsimpuls

Der in Abbildung 2.4 skizzierte Aufbau zur Erzeugung der 3. Harmonischen ist in zwei
Stufen gegliedert. Ein Teil des regenerativ verstärkten Impulses wird durch eine Kombi-
nation aus $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und Dünnschichtpolarisator TFP in zwei Polarisati-
onskomponenten aufgeteilt. Der senkrechte Anteil wird in einem 1 mm dünnen BBO-Kristall

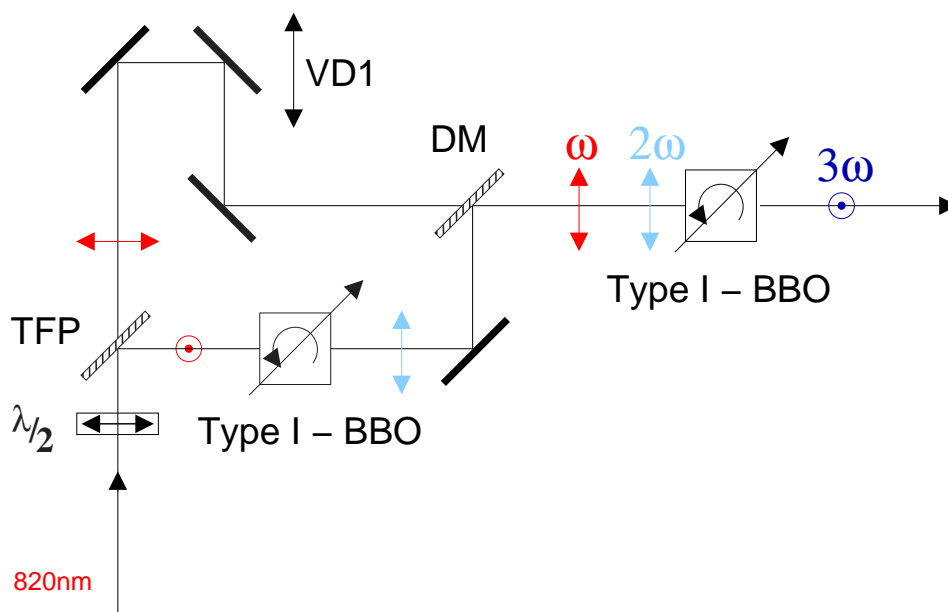


Abb. 2.4: Erzeugung der 3. Harmonischen der Laserfundamentalen für den Generationsimpuls

frequenzverdoppelt und sodann in einem zweiten 0,3 mm dünnen BBO mit dem parallelen Anteil überlagert. Die zeitliche Verzögerungsstrecke VD1 ermöglicht dabei einen optimalen zeitlichen Überlapp. Die aus dieser Summenfrequenzbildung von Fundamentaler und 2. Harmonischer resultierenden Impulse bei 273 nm haben eine Dauer von etwa 140 fs und eine Energie von etwa $9 \mu\text{J}$. Letztere ist durch die variable Aufteilung am Dünnschichtpolarisator beliebig abschwächbar, wodurch im Experiment eine konstante Anregungsintensität in der Probe eingestellt werden kann.

2.3.2 Generation von sichtbaren Abfragewellenlängen

Ein weiterer Teil des verstärkten Impulses wird ausgekoppelt und durch ein 1:1-Teleskop geführt, in dessen Fokus sich ein entlang der optischen Achse verschiebbares 2 mm dünnes Saphirsubstrat befindet. Aus dem darin erzeugten Weißlichtkontinuum werden mit Hilfe von Interferenzfiltern Abfragewellenlängen zwischen 450 nm und 950 nm mit spektralen Breiten von 10 nm (5 nm zwischen 790 nm und 950 nm) selektiert. Die Abfrageimpulsdauern lagen zwischen 90 fs und 200 fs (300 fs zwischen 790 nm und 950 nm) mit einer Einzelimpulsenergie von nicht mehr als 0,5 nJ. Die Verwendung von so erzeugten Abfragewellenlängen nahe der Laserfundamentalen von 820 nm haben sich als sehr problematisch erwiesen. Es ist äußerst schwierig, die sehr intensive und spektral breitbandige Laserfundamentale zuverlässig heraus zu filtern und gleichzeitig eine für die Messung ausreichende Intensität der Abfragewellenlänge oder gar kurze Impulsdauern zu erhalten. Dadurch wird die Aussagekraft der Messungen in spektraler Nachbarschaft zur Laserfundamentalen um den Zeitnullpunkt deutlich beeinträchtigt, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Wie bereits in Kapitel 1.4 erwähnt, trägt darüber hinaus so genanntes ‘Impulsive Stimulated Raman Scattering’ um den Zeitnullpunkt zum Messsignal bei.

2.3.3 IR-Abfrageimpuls

Für die in Abbildung 2.5 skizzierte Konversion in den infraroten Spektralbereich wird beinahe die Hälfte des verstärkten Laserimpulses benötigt. Über eine Quarzplatte QP wird ein Reflex aus dem Strahlengang ausgekoppelt, der, in ein Saphirsubstrat fokussiert, genügend intensiv ist, um wiederum ein Kontinuum erzeugen zu können. Unter Verwendung eines dichroitischen Strahlteilers DM1 wird der so erzeugte Seedimpuls mit der Laserfundamentalen in einer ersten Verstärkerstufe in einem BBO (OPA I, $d = 4 \text{ mm}$) räumlich und zeitlich überlagert. Mit dem Kontinuum als Startbedingung für parametrische Verstärkung werden dort unter Phasenanpassung 2. Art Signal- und Idler-Photonen erzeugt.

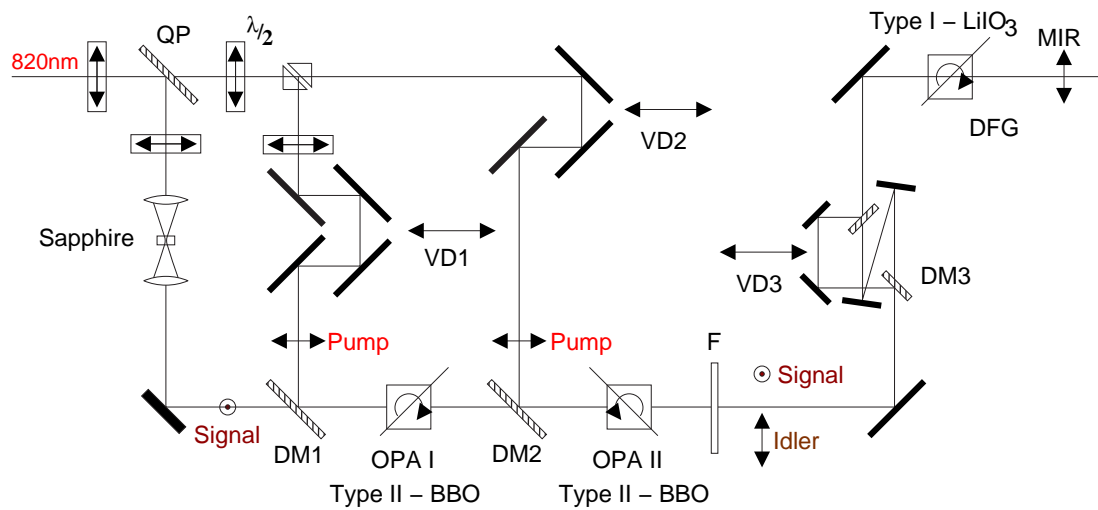


Abb. 2.5: Zweistufige Anordnung zur Erzeugung des Abfrageimpulses im nahen Infrarot mittels optisch parametrischer Verstärkung und optional nachgeschaltete Frequenzkonversion ins Mittelinfrarote mittels Differenzfrequenzzeugung.

Idler- und Pumpfeld dieser ersten Stufe werden sogleich mit Hilfe des zweiten dichroitischen Strahlteilers DM2 aus dem Strahlengang entfernt, wodurch nur das Signal-Feld aus der ersten Verstärkungsstufe mit einem weiteren Teil der Laserfundamentalen in einem zweiten BBO (OPA II, $d=4\text{ mm}$) überlagert und parametrisch verstärkt wird. Die beiden Bündelverläufe der Laserfundamentalen werden nach Aufteilung über eine $\lambda/2$ -Polarisator-Kombination durch variable zeitliche Verzögerungsstrecken VD1 und VD2 geführt, um einen optimalen zeitlichen Überlapp mit den übrigen Impulsen in den nichtlinearen Kristallen zu gestatten. Durch entsprechende Änderung der beiden Kristallwinkel kann die Signal-Wellenlänge zwischen $1.15\text{ }\mu\text{m}$ und $1.65\text{ }\mu\text{m}$ variiert werden, die Idler-Wellenlänge entsprechend von $1.65\text{ }\mu\text{m}$ bis $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Einschränkend wirkt sich hier die ab $\approx 2.5\text{ }\mu\text{m}$ einsetzende Absorption von BBO aus. Die so erzeugten Impulse haben Impulsdauern zwischen 120 fs und 180 fs bei ausreichenden Energien, um in einem weiteren parametrischen Prozess die Differenzfrequenz aus Signal und Idler zu erzeugen. Dazu werden Signal und Idler nach Entfernung der Laserfundamentalen mit dem Interferenzfilter F über einen weiteren dichroitischen Strahlteiler DM3 zunächst räumlich getrennt. So kann über eine weitere Verzögerungsstrecke VD3 der zeitliche Überlapp im LiIO_3 -Kristall ($d = 1\text{ mm}$) optimiert werden, wodurch die darin stattfindende Differenzfrequenzzeugung deutlich effizienter wird. Damit wird auch der Wellenlängenbereich von $2.5\text{ }\mu\text{m}$ bis $5.5\text{ }\mu\text{m}$ zugänglich.

2.4 Detektion und Signalbildung

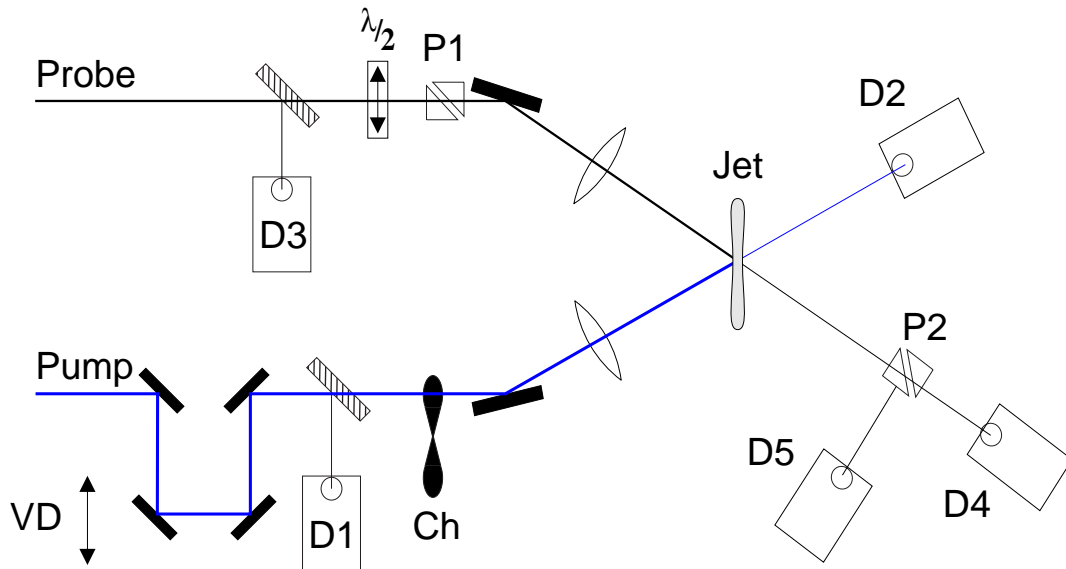


Abb. 2.6: Schematische Anordnung zur Messung der Proben-Transmission mit und ohne Anregung durch Blockung jedes zweiten Schusses mittels CH

Wie bereits eingangs erwähnt, erfolgt die detaillierte Beschreibung der einzelnen Mes-sanordnungen zusammen mit der Vorstellung der damit erhobenen Daten. Jeweils ge-meinsam haben diese Aufbauten aber die Detektion der Proben-Transmission, auf die hier kurz eingegangen werden soll. Mit jedem der Zweige für Laserfundamentale, sowie UV-, NIR-/MIR- und VIS-Impulse kann die Transmission der Probe bei der jeweiligen Wel-lenlänge gemessen werden. Dazu wird vor der Probe ein Bruchteil des betreffenden Im-pulses über ein dünnes geeignetes Plättchen ausgekoppelt und in einen Normierungsde-tektoer fokussiert. Für UV- und VIS-Zweig kommen dazu Silizium-PIN-Photodioden mit speziellen rauscharmen und breitbandigen Verstärkern zum Einsatz. Infrarote Wellenlän-gen hingegen werden mit Hilfe von stickstoffgekühlten HgCdTe-Photowiderständen de-tektiert. Für die Transmissionsmessung wird zudem der betreffende Impuls nach Durch-gang durch die Probe in einen weiteren Detektor, den Signaldetektor fokussiert. In den Abfragezweigen (NIR/MIR, VIS) soll die Messung polarisationsaufgelöst erfolgen — hier werden statt dessen ein Analysator und zwei Signaldetektoren verwendet. Die Pola-risation des betreffenden Impulses wird dazu vor der Probe um 45° gegenüber der des Anregungsimpulses gedreht, um vom Analysator nach der Probe in eine entsprechende parallele und senkrechte Komponente aufgespalten zu werden. Nach Messung der Pro-ben-Transmission mit und ohne Anregungsimpuls ergibt sich dann die anregungsinduzierte

Änderung der optischen Dichte ΔOD zu:

$$\Delta OD_{\parallel} = -\log\left(\frac{T_{\parallel}}{T_{\parallel,0}}\right) \quad \text{und} \quad \Delta OD_{\perp} = -\log\left(\frac{T_{\perp}}{T_{\perp,0}}\right) \quad (2.1)$$

Hierbei ist T die Transmission der angeregten Probe und T_0 die Transmission der Probe ohne Anregung. Für isotrope Medien ist zudem $T_{\parallel,0} = T_{\perp,0}$. Damit entspricht eine induzierte Absorption der Probe einem positiven Signal, während sich transientes Ausbleichen in negativen Werten äußert. Durch Linearkombination aus parallelem und senkrechtem Anteil lassen sich daraus ein isotroper und ein anisotroper Signalbeitrag gewinnen:

$$\Delta OD_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \cdot (\Delta OD_{\parallel} + 2 \Delta OD_{\perp}) \quad (2.2)$$

$$\Delta OD_{\text{ani}} = \Delta OD_{\parallel} - \Delta OD_{\perp} \quad (2.3)$$

Das anisotrope Signal wird neben Besetzungseffekten auch von der Relaxation der Vorzugsrichtung in der Polarisation des angeregten Übergangs beeinflusst. Dagegen enthält das isotrope Signal keinen Reorientierungsbeitrag und relaxiert im Falle eines Zweiniveausystems lediglich mit der Besetzungslebensdauer des Übergangs. Gleichung 2.2 ergibt sich aus Mittelung über die Verteilung der induzierten Dipole [31]. Sie bezieht sich auf die Feldstärken des Abfrageimpulses E_{\parallel} und E_{\perp} , wohingegen die Transmissionsmessung über die Bestimmung von Intensitäten erfolgt. Der so genannte *magische Winkel* α , unter dem ein polarisierter Abfrageimpuls nur isotrope Transmissionsänderungen erfährt, errechnet sich daher zu $\alpha = \arctan \sqrt{2} \approx 54,7^{\circ}$ [51]. Bei nicht polarisationsaufgelösten Messungen schließen die Polarisationen von Anregungs- und Abfrageimpuls diesen Winkel ein, wenn ausschließlich isotrope Effekte von Interesse sind.

Im Experiment wird zur Bestimmung von ΔOD jeder zweite UV- oder 820 nm-Impuls von einem auf die Repetitionsrate des RegAmp-Pumplasers synchronisierten, phasenstabilisierten Lichtzerhacker CH geblockt und somit abwechselnd T und T_0 als jeweils eigenständige Ereignisse gemessen. Zwar könnte die Transmission der Probe ohne Generationsimpuls allein auch vor Durchführung des Generationsexperimentes gemessen und als Referenz für alle Messungen mit Generationsimpuls verwendet werden [41]. Ein ständiges Beobachten der Kleinsignaltransmission während des Experimentes ermöglicht jedoch eine Mittelung über statistische Signaländerungen, beispielsweise aufgrund kleiner Veränderungen der Probendicke. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, eine eventuelle Verringerung der Freistrahqualität sofort zu erkennen, respektive die Qualität der Messung im Nachhinein noch sicherstellen zu können.

Die Messwerterfassung selbst basiert auf einem Boxcar-ähnlichen System zum Wandeln der Detektorsignale und ist über den gesamten Messbereich linear. Jede der in dieser Arbeit gezeigten Transienten bei einer bestimmten Abfragewellenlänge wurde durch Mittelung über typisch 1000 Einzelereignisse je Messposition (eingestellte Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls) gewonnen. Um Veränderungen in den Betriebsparametern des Lasersystems ausschließen zu können, wurde dieser Vorgang für jede der Transienten fünf bis zehnmal wiederholt; nur bei Übereinstimmung aller Einzeltransienten innerhalb der Messgenauigkeit wurden diese dann statistisch korrekt zu einem Datensatz gemittelt und für die Auswertung verwendet. Zusammen mit wesentlichen Verbesserungen an der Langzeitstabilität des gesamten Lasersystems, sowie Minimierung der Schuss-zu-Schuss-Schwankungen, ermöglichte dieses Verfahren Messungen mit deutlich höherer Qualität als zuvor [46]. Erst durch diese Erhöhung der Messgenauigkeit gestattete die Erweiterung des Generationsexperimentes [46] auf das Anregungs-Abfrage-Experiment am solvatisierten Elektron und dessen Vorstadien im erweiterten Spektralbereich.

Kapitel 3

Zeitaufgelöste Spektroskopie des solvatisierten Elektrons

Bereits im Jahre 1864 gab es einen ersten experimentellen Hinweis auf das solvatisierte Elektron, als man die Lösung von Natrium in Ammoniak beschrieb und die einhergehende intensive Blaufärbung der Lösung mit einer neuen Spezies erklärte, die im roten Spektralbereich absorbieren musste [1]. Erst ein knappes Jahrhundert später, im Jahre 1962, interpretierten Hart und Boag diese Spezies als solvatisiertes Elektron [2].

In einer polaren Flüssigkeit gruppieren sich die Flüssigkeitsmoleküle um ein quasi-freies Elektron dergestalt, dass sie mit ihrem Dipolfeld das elektrische Feld des Elektrons nach außen abschirmen. Diese Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels kann sich durchaus über mehrere Schalen erstrecken [52], wobei der Einfluss des Elektrons mit größer werdendem Abstand abnimmt. Abbildung 3.1 zeigt eine mögliche Struktur der ersten Solvathülle in H_2O , wie sie aus Untersuchungen an wässrigen Gläsern [7] abgeleitet wurde. Die Angaben für die Abstände zwischen Elektron und Atomen der Moleküle aus der ersten Schale geben einen Anhaltspunkt für die Abmessungen der Lösungsmittelschale wieder. Während bei der untersuchten Probe überwiegend oktaederförmige Solvathüllen mit 6 Wassermolekülen vorherrschen, führen moleküldynamische Rechnungen [53, 54, 55] für die flüssige Phase zu möglichen Konformationen mit 4 bis 6 Wassermolekülen in

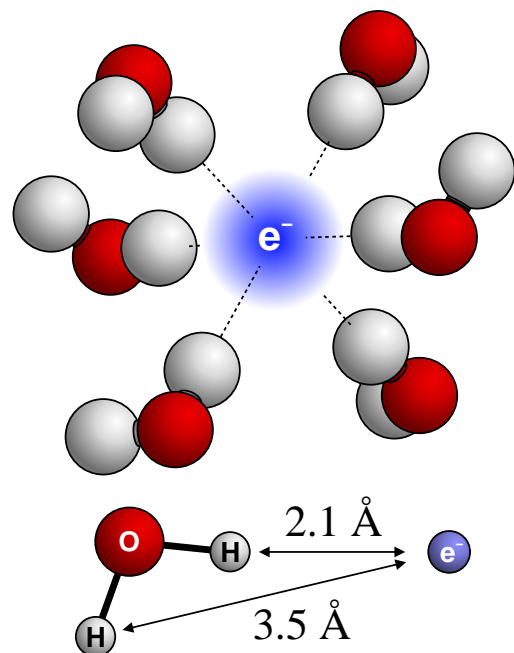


Abb. 3.1: Struktur der ersten Solvathülle in wässrigen Gläsern bei 77 K [7].

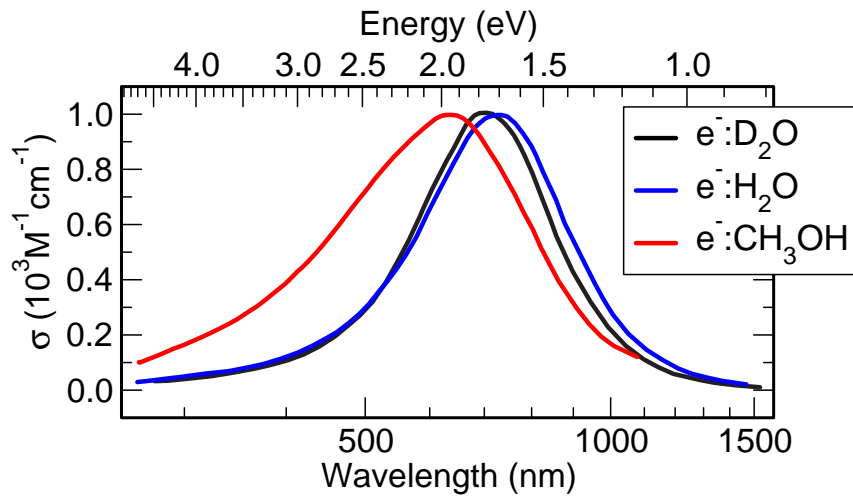


Abb. 3.2: Spektrale Absorption des solvatisierten Elektrons in den Lösungsmitteln H_2O , D_2O [6] und CH_3OH [5].

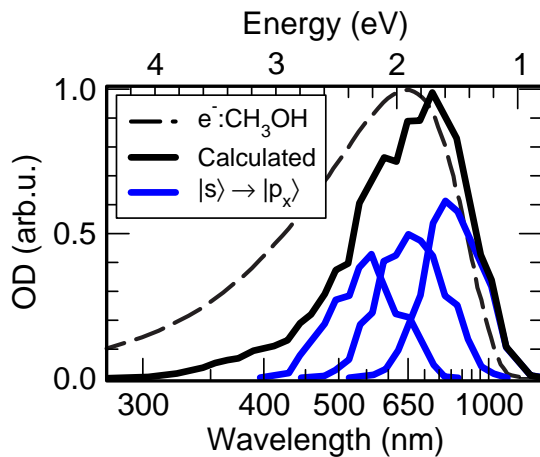


Abb. 3.3: Interpretation der Absorptionsbande des solvatisierten Elektrons in Methanol durch Unterteilung in s - p -Übergänge mit energetisch aufgespaltenen p -Zuständen [61, 62]

der ersten Solvathülle. Ähnlich stellt sich die Situation im Lösungsmittel Methanol dar: Auch hier befinden sich im Mittel etwa 4 bis 6 Methanolköle in der ersten Solvathülle [56, 57, 58, 59], die aber ein größeres Volumen einnimmt, als die in Wasser [60], während der Potentialtopf für das e_{solv}^- in Methanol tiefer ist als in Wasser.

Spektroskopisch präsentiert sich das equilibrierte solvatisierte Elektron als breite strukturlose Absorption, die sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich erstreckt und bis in den infraroten Bereich reicht. Die Zentralwellenlänge liegt abhängig vom verwendeten Lösungsmittel um 620..720 nm [5, 6], wie Abbildung 3.2 an ausgewählten Lösungsmitteln zeigt. Die Form der typischen e_{solv}^- -Absorptionsbande wird optischen Übergängen vom Grundzustand in höhere gebundene Zustände zugeordnet [63]. Da das Wechselwirkungspotential zwischen Elektron und Solvathülle aufgrund der endlichen Zahl von

Dipolbeiträgen höhere Entwicklungsterme enthält und somit von der einfachen Kugelsymmetrie abweicht, spricht man hier von *s-* und *p-ähnlichen* Zuständen. Letztere sind aufgrund der Asymmetrie aufgespalten, mit einem Energieabstand von etwa 0,25 eV [61]. Aufgrund der ständigen Fluktuationen, denen die Solvathülle durch den Einfluss der Lösungsmittelumgebung unterworfen ist, sind die einzelnen spektralen Komponenten inhomogen verbreitert [61]. Abbildung 3.3 zeigt das Ergebnis moleküldynamischer Rechnungen, die mittels spektraler Beiträge der verschiedenen *s-p*-Übergänge die Form der Absorption des solvatisierten Elektrons recht gut zu beschreiben vermögen [61]. Jou und Freeman zeigten, dass sowohl in H₂O und D₂O, als auch in Methanol eine empirische Beschreibung der spektralen Form durch eine abschnittsweise definierte Funktion mit Gauß- und Lorentzanteil in sehr guter Näherung möglich ist [5]:

$$A(E) = \begin{cases} A_0 \exp\left(-\left(\frac{E - E_{A_{\max}}}{\Gamma_g}\right)^2 \ln 2\right) & : E < E_{A_{\max}} \\ \frac{A_0}{1 + \left(\frac{E - E_{A_{\max}}}{\Gamma_l}\right)^2} & : E > E_{A_{\max}} \end{cases} \quad (3.1)$$

mit der HWHM-Gaußlinienbreite Γ_g und der HWHM-Lorentzlinienbreite Γ_l . Diese Beschreibung fußt zwar nicht in Überlegungen über das Zustandekommen der Absorptionsbande und macht insbesondere keinerlei physikalische Aussage, eignet sich aber sehr gut zur Parametrisierung der Grundzustandsabsorption eines e_{solv}^- im Rahmen der Datenauswertung.

3.1 Untersuchung der Generation von e_{solv}^- in Methanol

In diesem Kapitel soll näher auf die zeitaufgelöste Untersuchung der Generationsdynamik des Systems $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ eingegangen werden. Den dafür benötigten experimentellen Aufbau stellt Kapitel 3.1.1 vor, Kapitel 3.1.2 zeigt die damit gewonnenen Messungen, welche dann in Kapitel 3.1.3 mit einem Modell beschrieben und interpretiert werden.

Die Generationsdynamik in Methanol wurde bereits eingehend untersucht [64, 65, 66], insbesondere auch in erweiterten Spektralbereichen [17]. Die in Kapitel 3.2 vorgestellte Spektroskopie des solvatisierten Elektrons und deren vorgelagerten transienten Spezies erfordert allerdings eine Wiederholung des Generationsexperimentes. So muss die Intensität des Generationsimpulses deutlich größer sein als bei früheren Experimenten, die sich ausschließlich der Generationsdynamik widmeten, damit für die transiente Spektroskopie eine bezüglich der Detektionsempfindlichkeit ausreichend hohe Elektronendichte erzeugt werden kann¹. Zudem birgt die konsistente Beschreibung von Generations- und Anregungs-Abfrage-Experiment durch ein einheitliches Modell Vorteile bezüglich der Zeitnullpunktsbestimmung, die im einzelnen noch diskutiert werden.

3.1.1 Der experimentelle Aufbau

Die Generationsmessungen wurden in Methanol der Reinheitsstufe Uvasol (Firma Merck) durchgeführt. Die Probe selbst wurde zur Vermeidung akkumulativer Effekte in einem Kreislauf umgepumpt und am Ort des Experimentes in Form eines Freistrahls geführt, um den störenden Einfluss der Küvettenfenster auf das Messsignal zu verhindern. Durch die geeignet gewählte Geometrie der Freistrahldüse konnte trotz der niedrigen Viskosität von Methanol über die gesamte Messdauer hinweg eine gleichbleibend gute Qualität des Freistrahls gewährleistet werden. Da auch nach mehreren Stunden Messbetrieb keine Kontamination der Probe durch Luftfeuchtigkeit messbar war², wurde auf Spülen des Probenraumes mit Stickstoff verzichtet. Großer Wert wurde hingegen auf die wiederholte Reinigung und Vorspülung des gesamten Kreislaufsystems, sowie Verwendung neuer Proben vor jeder Messreihe gelegt.

Die aus den Impulsen bei der Laserfundamentalen erzeugten Impulse zur Generation des Elektrons und Abfrage der Proben transmission (siehe Kapitel 2) werden gemäß Abbildung 3.4 in die Probe fokussiert. Die Zeitachse des Experimentes ist durch die Verzögerung zwischen Generations- und Abfrageimpuls gegeben, die sich über die varia-

¹Siehe hierzu auch die Abschätzung der Teilchendichten in Kapitel 3.2.2

²Die Kontrolle erfolgte vor und nach einer Messreihe über die per FTIR vermessene OH-Absorptionsbande

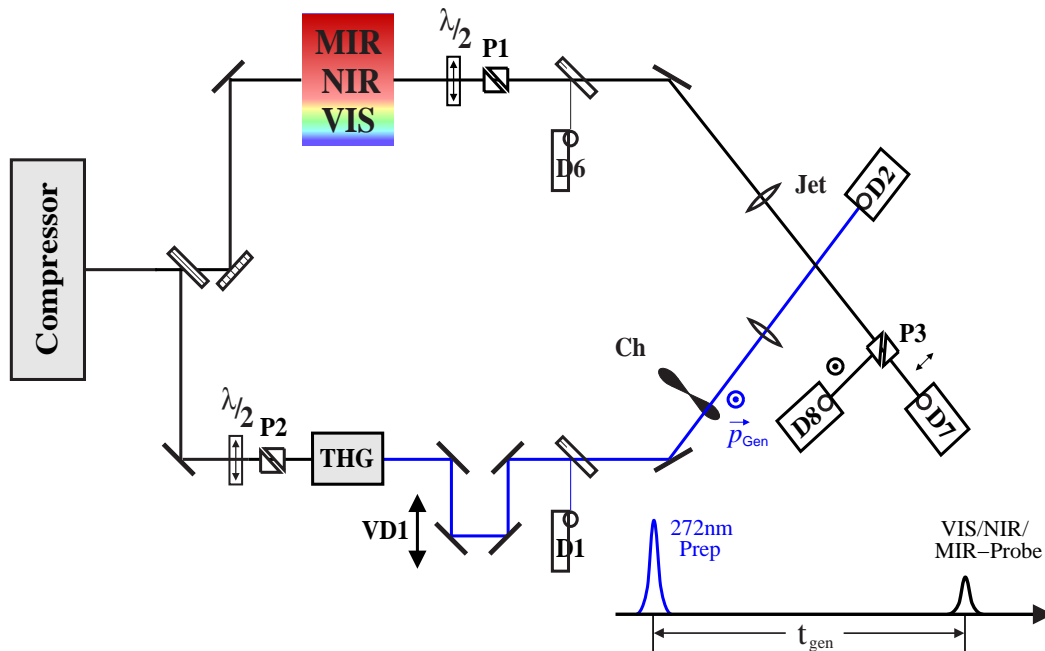


Abb. 3.4: Skizze des Experimentellen Aufbaus zur Messung der Generationsdynamik: Die $\lambda/2$ -Polarisator-Kombinationen dienen zur Festlegung von Energie und Polarisation; P3: Analysator für die polarisationsaufgelöste Detektion. Die Zeitachse des Experimentes ist durch den Laufzeitunterschied zwischen Generations- und Abfragezweig t_{gen} bestimmt.

ble Verzögerungsstrecke VD1 im Generationszweig einstellen lässt. Auf die polarisationsaufgelöste Messung der Proben-Transmission und die Durchführung eines Anregungs-Abfrage-Experimentes wurde an anderer Stelle (siehe Kapitel 2.4) eingegangen.

3.1.2 Messkurven

Für die Gewährleistung einer reproduzierbaren Anregungsdichte wurde jeweils eine Vergleichsmessung bei einer festgelegten Wellenlänge (640 nm) durchgeführt. Dabei wurde durch Anpassung der UV-Impuls-Intensität der gleiche Langzeiteffekt, der ein Maß für die Dichte der erzeugten Elektronen darstellt, sichergestellt. Die hierbei noch zugelassene Abweichung von weniger als 5% von $\Delta\text{OD}_{\text{iso}}(t_{\text{prep}} = 70 \text{ ps}) = 0,08$ konnte bei der Berechnung des für die Beschreibung verwendeten Ratengleichungssystems problemlos berücksichtigt werden.

Abbildung 3.5 zeigt Transienten des Generationsexperimentes bei ausgewählten Wellenlängen. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Generationsdynamik auf unterschiedlichen Zeitskalen abspielt. Zu langen Zeiten hin ist die Solvation in Methanol weitge-

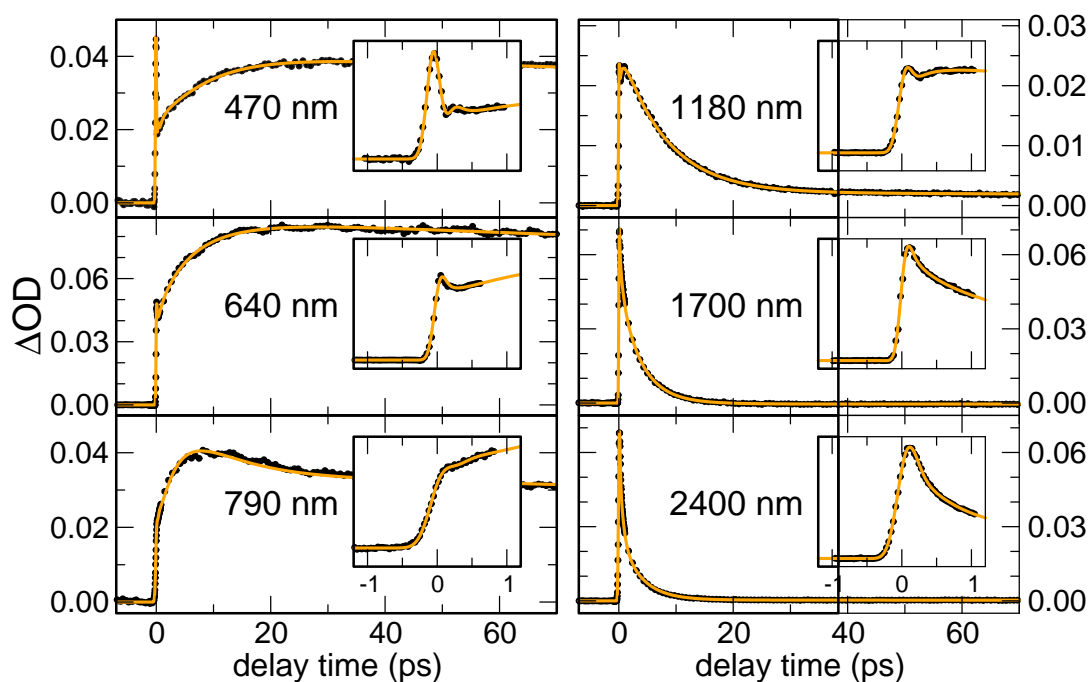


Abb. 3.5: Gemessene Transienten des Generationsexperimentes bei ausgewählten Wellenlängen. Aufgetragen ist der isotrope Anteil der Änderung der optischen Dichte gegen die Verzögerungszeit zwischen Generations- und Abfrageimpuls. Während die großen Graphen den gesamten interessanten Zeitbereich wiedergeben, stellen die kleinen Insets einen Ausschnitt um den Zeitnullpunkt dar. Die gefüllten Punkte geben die Messwerte wieder, die durchgezogenen Linien repräsentieren die konsistente theoretische Beschreibung aller Messungen durch ein Ratengleichungssystem. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

hend abgeschlossen, was sich durch einen im beobachteten Zeitbereich konstanten Signalbeitrag äußert. Das größte Signal liefert hier die Messung bei 640 nm, bei der auch die maximale Absorption des $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ vorliegt [5]. Die Absorption zu späten Zeiten kann dem solvatisierten Elektron zugewiesen werden. Ionen niedriger Alkohole, im vorliegenden Fall CH_3OH_2^+ als weiteres Produkt des Ionisierungsvorgangs [67], absorbieren vermutlich analog zu denen in Wasser unterhalb von 400 nm [68] und damit außerhalb des untersuchten Spektralbereichs. In Übereinstimmung mit dem Absorptionsverhalten des $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ nimmt der Langzeiteffekt bei Wellenlängen oberhalb und unterhalb von 640 nm ab, für große Wellenlängen über 1300 nm ist keine Absorption mehr bestimmbar.

Zu sehr frühen Zeiten (siehe kleine Graphen in Abbildung 3.5) tritt im gesamten untersuchten Spektralbereich eine zusätzliche, schnelle Komponente in Erscheinung, deren Absorption — abgesehen von einem überhöhten Signalbeitrag durch Zweiphotonenabsorption unterhalb 800 nm — zum langwelligen Spektralbereich hin zunimmt.

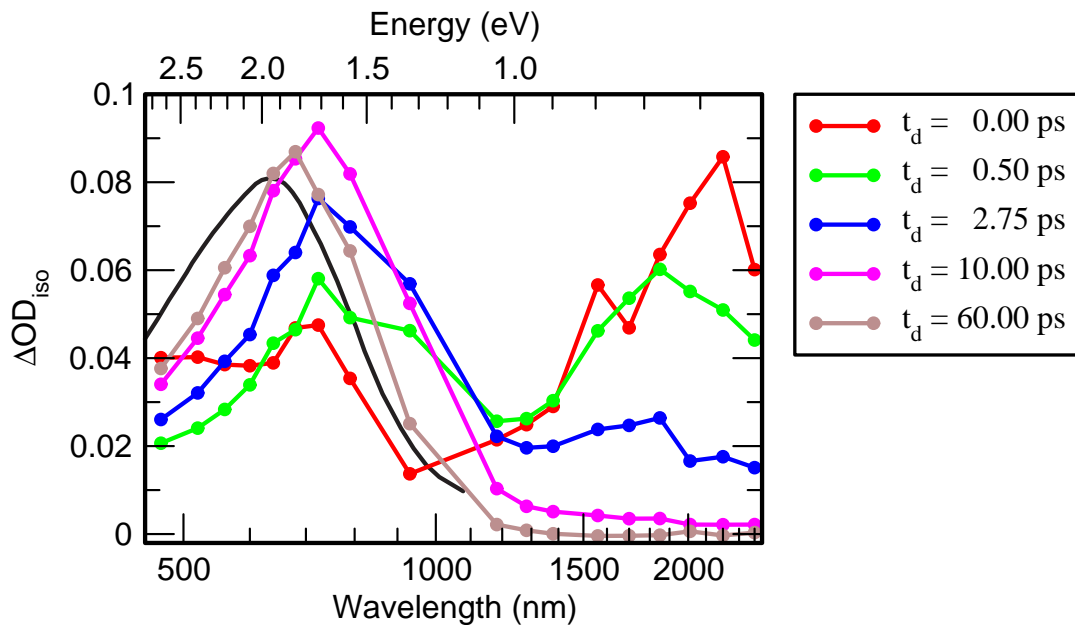


Abb. 3.6: Isotrope transiente Spektren des Generationsexperimentes zu verschiedenen Verzögerungszeiten t_d nach dem Generationsimpuls.

Deutlich besser ist das geschilderte Verhalten zu erkennen, wenn dieselben Daten, die bereits teilweise in Abbildung 3.5 dargestellt sind, in Form von transienten Spektren zu festen Verzögerungszeiten aufgetragen werden (siehe Abbildung 3.6): Zum Zeitnullpunkt (rote Kurve) baut sich eine ausgeprägte Absorption im infraroten Spektralbereich mit einem Maximum um $2 \mu\text{m}$ auf. Unterhalb 800 nm nimmt die Absorption ebenfalls stark zu, was aber einer Zweiphotonen-Absorption des Methanols selbst von einem Abfrage- und einem Generationsphoton zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 3.1.3). Die breite Absorption im infraroten Bereich verschiebt sich dann sehr schnell zu kürzeren Wellenlängen, einhergehend mit einer Änderung der spektralen Form, wie das grüne und blaue Spektrum jeweils zeigt. Seine auf der Zeitskala des Experimentes endgültige Form und Lage hat die Absorption der Probe 60 ps nach dem Generationsimpuls erreicht. Das braunfarbene Spektrum ähnelt in Form und Lage schon sehr dem des aus der Literatur wohlbekannten $e_{\text{sol}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$, das als schwarze Kurve gezeigt ist [4].

3.1.3 Auswertung und Diskussion

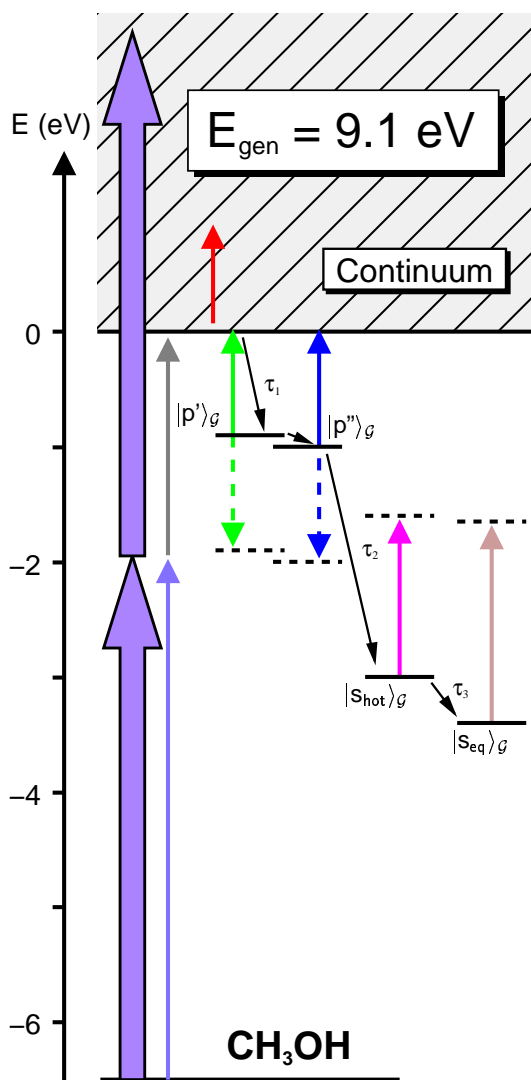


Abb. 3.7: Ratenmodell für das Generationsexperiment (Relaxationskanal “ \mathcal{G} ”)

Das in Abbildung 3.6 gezeigte spektrale Verhalten legt die Annahme nahe, dass an der experimentell bestimmten Dynamik mehrere Spezies beteiligt sind.

Die gemessenen Transienten wurden mit Hilfe eines Ratengleichungssystems mit 6 diskreten Niveaus ausgewertet. Das bereits in Kapitel 1 eingehend vorgestellte Modell bildet dabei sowohl die Polarisationsauflösung nach, wie auch die endliche Dauer der Generations- und Abfrageimpulse und berücksichtigt die Dispersion in der Probe. Zum Zwecke der in Kapitel 1.4 angesprochenen SVEA wird diese dazu in etwa 50 dünnen Schichten von etwa $2\ \mu\text{m}$ Dicke betrachtet, für die das Ratengleichungssystem jeweils mit angepassten Impulsparametern (Verzögerung durch Dispersion, Abbau des Pumpfeldes) neu gelöst wird.

Im Modell wird der erste Zustand, der in Abbildung 3.7 im Bereich der schraffierten Fläche anzusiedeln ist, mit einer Zwei-photonenanregung besetzt (dicker Pfeil). Durch exponentielle Zerfälle, angedeutet durch die nach unten gerichteten dünnen schwarzen Pfeile, erfolgt die Besetzung weiterer tieferliegender Niveaus.

Die einzelnen diskreten Zustände tragen zum berechneten Gesamtsignal jeweils über einen wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitt $\sigma_i(\lambda)$ und ihre momentane Besetzungsdichte bei. Dieses $\sigma_i(\lambda)$ kann sich dabei zusammensetzen aus den Wirkungsquerschnitten für Übergänge in andere — besetzte oder unbesetzte — Zustände. In der Skizze werden sie durch verschiedenfarbige dünne Pfeile angedeutet. Dabei stehen durchgezogene, nach oben gerichtete Pfeile für Absorption und gestrichelte, nach unten gerichtete Pfeile für eine mögliche stimulierte Emission. Die durch Anpassung des Modells an die

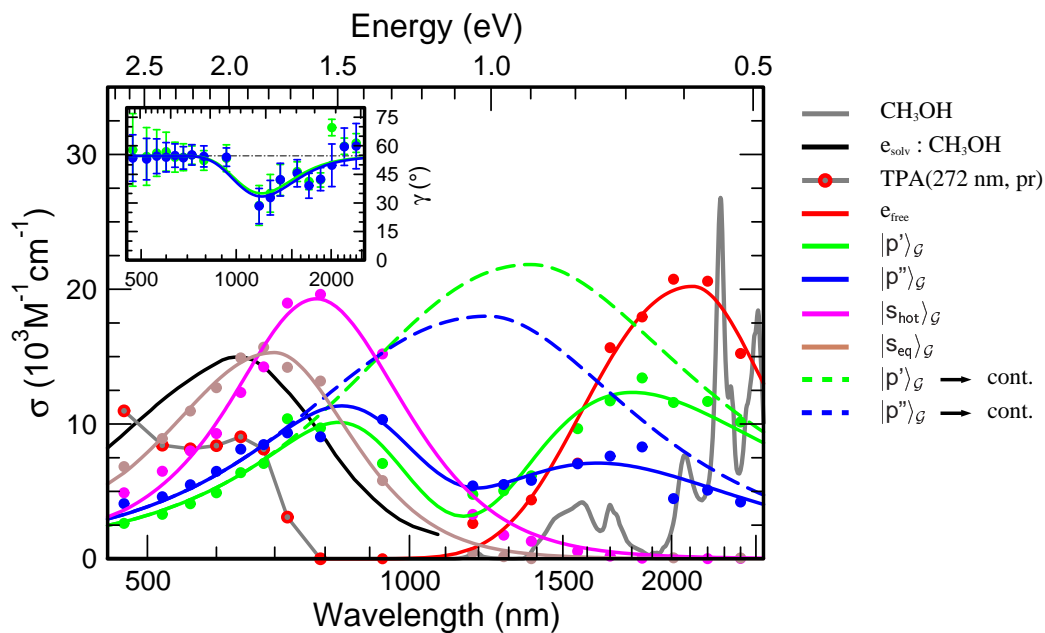


Abb. 3.8: Durch Anpassung des Modells an die Daten gewonnene spektrale Absorptionswirkungsquerschnitte der transienten Spezies im Generationsexperiment. Im Inset ist der Winkel γ als Maß für die Anisotropie aufgetragen (siehe Kapitel 1.4). Dieser kann nur bei ausreichend großem σ ermittelt werden, was sich in den eingezeichneten Fehlerbalken widerspiegelt.

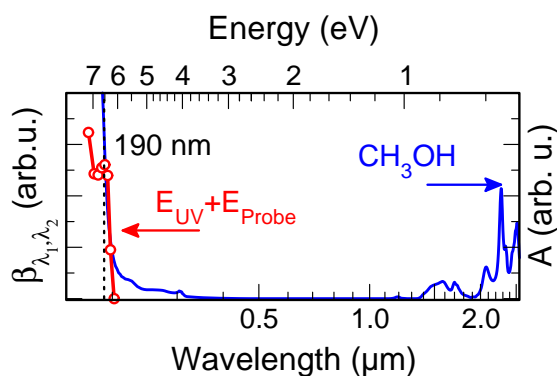


Abb. 3.9: Gemessene Kleinsignalabsorption von Methanol (blaue Kurve, rechte Skala) sowie Zweiphotonen-Absorptions-Wirkungsquerschnitt (rote Punkte, linke Skala)

gemessenen Transienten gewonnenen $\sigma_i(\lambda)$ der einzelnen Zustände sind in Abbildung 3.8 als farbige Punkte aufgetragen. Die Eigenschaften dieser Spektren sollen nun genauer diskutiert und auf ihre physikalische Aussage hin untersucht werden.

Für die Absorption, die sich zeitgleich mit Einstrahlen des Generationsimpulses unterhalb 680 nm aufbaut (mit grauer Linie verbundene rote Punkte) lässt sich eine einfache Erklärung finden: Die kurzwellige Absorptionskante von Methanol liegt etwa zwischen 172 nm und 194 nm, was einer Energie von 6,38 eV bis 7,2 eV entspricht. Zusammen mit einem UV-Photon mit 272 nm (4,56 eV) lässt dies eine Zweiphotonenabsorption mit ei-

nem Abfragephoton bis 680 nm (1,82 eV) zu. Zur Illustration in Abbildung 3.9 wurden die Abfrageenergien um 4,56 eV verschoben. Die zugehörigen Absorptionen stimmen dann sehr gut mit der gemessenen Absorptionskante von Methanol überein. Es handelt sich hier also tatsächlich um eine Zweiphotonenabsorption eines UV-Anregungs- und eines VIS-Abfragephotons um den Zeitnullpunkt. In Abbildung 3.7 ist dieser Vorgang durch den dünnen violetten (UV-Impuls) und den grauen Pfeil (VIS-Impuls) angedeutet.

Die Effizienz für Photoionisation von gasförmigem Methanol erfährt einen dramatischen Anstieg zu kürzeren Wellenlängen ab etwa 10,85 eV (114,3 nm) [69, 70]. Demgegenüber sprechen die oben gezeigten Daten dafür, dass Ionisation von flüssigem Methanol schon bei bedeutend niedrigeren Energien als 10,85 eV einsetzt: Bei Anregungsenergien im Bereich von etwa 4,7 eV findet die Erzeugung von solvatisierten Elektronen in Methanol über einen Ladungstransfer statt [67]. Dabei würde man in Analogie zum gleichen Generationsprozess in H₂O eindeutige Hinweise auf Zwillingsrekombination eines gewissen Teils der erzeugten Elektronen mit ihrem jeweiligen Muttermolekül erwarten. Das Verhältnis dieser zwillingsrekombinierenden Elektronen zur Ausbeute langlebiger Elektronen hängt entscheidend von der anfänglichen Überschussenergie ab, beziehungsweise der damit korrelierten anfänglichen Entfernung des Elektrons vom Muttermolekül [23, 71]. Bei hinreichend großer Überschussenergie verschwindet der Einfluss dieses diffusionskontrollierten Prozesses auf die Generationsdynamik. Da bei den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Transienten kein Hinweis auf Zwillingsrekombination gefunden werden konnte, muss hier von einer verhältnismäßig großen Separation des Elektrons vom Muttermolekül ausgegangen werden. Gemäß der UV-Absorptionskante bei 190 nm sollte die Überschussenergie der Elektronen nach Ionisation mit einer Gesamtenergie von 9,1 eV also bis zu 2,6 eV betragen. Entsprechend erwartet man für das bei der Ionisation entstandene Elektron, dass es weit vom Ursprungsort entfernt wird, um dort in Lösung zu gehen. Für das zu frühen Zeiten nach der Ionisation noch stark delokalisierte Elektron ergibt sich dabei die in Abbildung 3.8 rot gezeichnete Absorption im langwelligen Spektralbereich, die ein ausgeprägtes Maximum um 2,12 μm aufweist. Die durchgezogene rote Linie entspringt dabei der Anpassung einer Gaußlinie gemäß Gleichung 3.2 an die Datenpunkte:

$$A_G(E) = A_0 \exp \left(-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_{A_{\max}}}{\Gamma_g} \right)^2 \right) \quad (3.2)$$

Mit einer Zeitkonstanten von 125 fs erscheint die nächste transiente Spezies $|p'\rangle_G$, die ein stark von der ersten Spezies abweichendes Spektrum aufweist (grüne Punkte und durchgezogene grüne Linie in Abbildung 3.8): Es zeigt einen sattelförmigen Verlauf. Dieser lässt sich als ausgeprägte, breite, sich über den gesamten untersuchten Spektralbereich

erstreckende Absorption interpretieren, die von einem Einbruch um $1,2 \mu\text{m}$ überlagert ist.

Für diese Sichtweise spricht, dass die Absorption im Bereich dieses Einbruchs eine deutliche Anisotropie aufweist, wie im Inset von Abbildung 3.8 zu erkennen ist. Diese Anisotropie aber ist ein starker Hinweis auf stimulierte Emission aus dem postulierten p-ähnlichen Zustand $|p'\rangle_G$ in einen zugehörigen tieferliegenden Zustand $|s'\rangle$. Dieser kann wiederum zu diesem Zeitpunkt nur über stimulierte Emission erreicht werden, da der Grundzustand unbesetzt ist. Der spektrale Verlauf der Anisotropie lässt sich hier, wie auch bei allen anderen im Folgenden gezeigten Anisotropien sehr gut mit einer Gaußfunktion beschreiben (grüne durchgezogene Linie im Inset).

Die bereits angesprochene breite Absorption selbst wird durch die gestrichelte grüne Linie repräsentiert. Da ihre Form aus der Literatur nicht bekannt ist, wurde für sie zunächst die allgemeinste Formulierung einer spektralen Absorptionsbande angenommen, eine Voigtfunktion [72], die mathematisch eine Kombination aus Gauß- und Lorentzfunktion darstellt. Durch Überlagerung dieser Linie mit einem gaußförmigen Einbruch, dessen Lage und Breite durch die Anisotropie vorgegeben ist, ergibt sich die grüne durchgezogene Linie. Die a priori unbekannt Form der breiten Absorption wurde zunächst angesetzt als asymmetrische, abschnittsweise definierte Funktion, die sich aus jeweils einer Hälfte einer Voigtfunktion zusammensetzt. Einer der freien Parameter für die Anpassung dieser Funktion waren die beiden Formfaktoren, welche die Gewichtung zwischen Gauß- und Lorentzanteil des jeweiligen Bandenanteils festlegen. Ohne besondere Einschränkung gelangte die Datenanpassung dabei zu Werten, die zu einem rein gaußförmigen Verlauf für $E < E_{A_{max}}$ und einem rein lorentzförmigen Verlauf für $E > E_{A_{max}}$ führen. Dies entspricht aber genau der empirischen spektralen Form einer e_{solv}^- -Absorption, die durch Gleichung 3.1 beschrieben wird. Ob dies ein Zufall ist oder einem physikalischen Sachverhalt entspricht, müssen weitere, genauere Messungen klären, zum Beispiel mit Hilfe von transientser Spektroskopie unter Verwendung eines Gitterspektrometers mit Detektorzeile.

Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei diesem Zustand also um ein Elektron, das nicht mehr stark delokalisiert, sondern bereits in einer noch nicht ganz ausgebildeten Falle gefangen ist, die durch geeignete zufällige Anordnung der Lösungsmittelmoleküle bereits existierte. Die durchschnittliche Lebensdauer einer solchen Vorfälle liegt in der Größenordnung von etwa 500 fs [73], was dem Elektron genügend Wechselwirkungsdauer bietet, um eine solche geeignete Falle zu finden. Mehr als 95 % dieser präexistenten Fallen weisen eine stark von der Kugelsymmetrie abweichende Geometrie auf und werden vermutlich von parallel angeordneten linearen Ketten gebildet [74], die sich über die durchschnittlich zwei pro Molekül möglichen H-Brücken ausbilden. Da die Konfiguration der Solvathülle nicht zuletzt von der Ladungsverteilung des eingeschlossenen Elek-

trons abhängt, liegt die Vermutung nahe, dass umgekehrt eine ausgeprägte Asymmetrie der Vorfälle dazu führt, dass das Elektron bei geeigneten energetischen Voraussetzungen darin mit höherer Wahrscheinlichkeit eine an die Geometrie angepasste Ladungsverteilung annimmt und somit in einem p-artigen Zustand gefangen wird. Die von der Polarisation des Generationsimpulses vorgegebene Vorzugsrichtung führt dabei zu einer Selektion präexistenter Fallen, die aufgrund der aufgeprägten Richtung bevorzugt werden.

Innerhalb einer Zeitkonstanten von 0,61 ps schiebt die beschriebene Absorption zu kürzeren Wellenlängen, wie die durchgezogene blaue Kurve in Abbildung 3.8 zeigt. In Anlehnung an die Spezies $|p'\rangle_G$ wird diese Absorption einem Zustand $|p''\rangle_G$ zugeordnet, der sich jedoch in einer gegenüber $|p'\rangle_G$ kühleren Umgebung befindet und von daher eine spektrale Blauverschiebung erfährt. Das Maximum der entsprechenden entfalteten breiten Absorption liegt bei $1,23 \mu\text{m}$ (gestrichelte blaue Linie). Das Inset in Abbildung 3.8 stützt auch hier über die Anisotropie um $1,2 \mu\text{m}$ den p-artigen Charakter der beobachteten Spezies. Zudem beträgt die Rotations- und Translationszeit in Methanol etwa 5 ps [75], weshalb so kurz nach der Generation auch noch keine nennenswerte Adaption der die Vorfälle bildenden Methanolmoleküle an die Anwesenheit des Elektrons zu erwarten ist.

Ein völlig anderes Bild bietet die Absorption der Spezies, die sich nach einer Relaxationszeit von 3,5 ps bildet (magentafarbene Punkte und durchgezogene Linie in Abbildung 3.8): Die durch Gleichung 3.1 sehr gut zu beschreibende spektrale Form und Lage des Maximums bei 783 nm deuten sehr stark auf das Spektrum eines $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ im Grundzustand in sehr heißer Umgebung hin; denn die e_{solv}^- -Absorptionsbande erfährt bei Temperaturerhöhung bekanntermassen eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen [4]. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass die Struktur der Solvathülle durch Reorientierung der beteiligten Methanolmoleküle nun weitgehend die endgültige kugelförmige Konfiguration eingenommen hat [57] und der angeregte Zustand in einen Grundzustand zerfallen ist. Es liegt also nahe, diesen Zustand mit $|s_{\text{hot}}\rangle_G$ zu bezeichnen,

Mit einer Zeitkonstanten von 7,9 ps kühlt die Umgebung weiter ab und das Maximum der Absorptionsbande verlagert sich entsprechend zu kleineren Wellenlängen (700 nm, braun gezeichnete Punkte und Kurve in Abbildung 3.8). Vergleicht man die Lage dieses Spektrums mit dem des equilibrierten solvatisierten Elektrons bei $T = 298 \text{ K}$ (siehe Abbildung 3.2), wird deutlich, dass auch hier die nähere Umgebung noch nicht wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt sein kann. Da sich innerhalb des gesamten beobachteten Zeitbereichs die Absorption der letzten Spezies jedoch nicht mehr ändert, weder in Lage noch Amplitude, kann es als equilibriertes Elektron im Grundzustand e_{eq}^- bezeichnet werden. Eine lokale Überhöhung der Temperatur in der Probe ließe auch einen erhöhten Druck erwarten, der zu einer Verschiebung der Maximalabsorption des solvatisierten Elektrons hin zu kürzeren Wellenlängen führt [5]. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes lässt

	Diese Arbeit	Scheidt et al.	Eisenthal et al.
τ_1	125 ± 20 fs	100 ± 15 fs	–
τ_2	0.6 ± 0.1 ps	4.2 ± 0.7 ps	–
τ_3	3.5 ± 0.1 ps		
τ_4	7.9 ± 0.2 ps	10 ± 2 ps	7.1 ± 0.3 ps

Tab. 3.1: Vergleich der gefundenen Relaxationszeiten für die Generation von e_{solv}^- :CH₃OH mit anderen Arbeiten, die bei wesentlich geringeren Anregungsintensitäten durchgeführt wurden.

sich aus der bekannten temperaturbedingten Rotverschiebung des Spektrums [4] nur eine untere Grenze von ≈ 360 K für die Temperatur der Lösungsumgebung angeben. Diese Abschätzung ist in guter Übereinstimmung zu der Temperaturerhöhung, die durch die beim Generationsprozess in der Probe deponierten Energie zu erwarten wäre.

Grundsätzlich ist bei den aufgeführten Betrachtungen immer zu berücksichtigen, dass im Experiment eine Mittelung über viele mögliche Spezies und Konfigurationen stattfindet. Es muss also davon ausgegangen werden, dass die gezeigten spektralen Absorptionen der vorgestellten Spezies jeweils Einhüllende über ein statistisches Ensemble [58] vergleichbarer Spezies darstellen, wofür auch ihre inhomogene Verbreiterung spricht [76].

Zusammenfassend sind in Tabelle 3.1 nochmals die gefundenen Relaxationszeiten aufgeführt und denen anderer Arbeiten gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit. Zu τ_2 ist anzumerken, dass das Modell von Scheidt et al. nur einen p-ähnlichen Zustand beinhaltet, dessen Absorption eine Überlagerung der hier vorgestellten Zustände $|p'\rangle_G$ und $|p''\rangle_G$ darstellt. Sehr auffällig ist in diesem Zusammenhang auch die Lebensdauer, mit dem Scheidts p-ähnlicher Zustand in einen heißen Grundzustand zerfällt: Sie fasst mit einem Wert von 4.2 ± 0.7 ps die beiden hier gefundenen Zeiten τ_2 und τ_3 zusammen, die für einen Abkühlvorgang, gefolgt vom Zerfall in den heißen Grundzustand stehen. Das erweckt natürlich die Frage, inwieweit die gefundene Lebensdauer für den Zerfall von Abkühlprozessen verfälscht ist, berücksichtigt man die sehr viel höhere Anregungsintensität in diesem Experiment, die auch höhere Temperatureffekte erwarten lässt. Zumindest stellt die gefundene Zeitkonstante mit 3,5 ps eine obere Grenze für die tatsächliche Lebensdauer dar, die in moleküldynamischen Rechnungen bei Werten zwischen 2 ps [62] und 7 ps [52] angesiedelt wird. Die Einführung weiterer Zwischenniveaus zur Modellierung des Abkühlvorgangs im angeregten- und Grundzustand führte im in dieser Arbeit vorgestellten Modell allerdings auch nicht mehr zu einer signifikanten Verringerung der Lebensdauer des angeregten Zustands.

Die gefundenen Hinweise sprechen sehr für einen p-artigen Charakter der frühen ge-

bundenen, hier als $|p'\rangle_G$ und $|p''\rangle_G$ bezeichneten Spezies. Bei ähnlichen Experimenten an Wasser mit gleicher Zweiphotonenenergie geschieht die Generation der e_{solv}^- nicht per Ionisation, sondern über einen Ladungstransfer [16], da hier die Ionisierungsschwelle deutlich höher anzusiedeln ist. Dabei scheinen jedoch im Gegensatz zu Methanol keine angeregten Zustände beteiligt zu sein. Derselbe Mechanismus wird in Methanol bei einer Energie von etwa 4,7 eV vermutet [67]. Eine sehr interessante Fragestellung wäre also, ob bei diesem Erzeugungsprozess in Methanol die Zwischenzustände angeregt sind oder nicht. Insbesondere müsste dies aus unterschiedlichen spektralen Signaturen der Intermediate ersichtlich werden.

Eine für derartige Untersuchungen erforderliche Durchstimbarkeit der Zentralwellenlänge des Generationsimpulses erfordert aufgrund der im Vergleich zur THG wesentlich geringeren Gesamteffizienz der dann benötigten OPA–Stufe eine deutlich höhere Einzelimpulsintensität der Laserimpulse nach dem Verstärkungsprozess. Da das zur Verfügung stehende Messsystem jedoch für derart hohe Leistung nicht konzipiert ist, muss nach einem anderen möglichen experimentellen Zugang gesucht werden, die gefundenen Hinweise weiter zu stützen. Dazu bietet sich ein Drei–Photonen–Experiment an, in welchem eine gewisse Zeit nach dem Generationsimpuls die erzeugten Elektronen durch einen weiteren Lichtimpuls angeregt werden und somit ein Anregungs–Abfrage–Experiment an den Elektronen selbst durchgeführt wird. Diese *transiente Spektroskopie des e_{solv}^-* soll im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

3.2 Transiente Spektroskopie des e_{SOLV}^- in Methanol

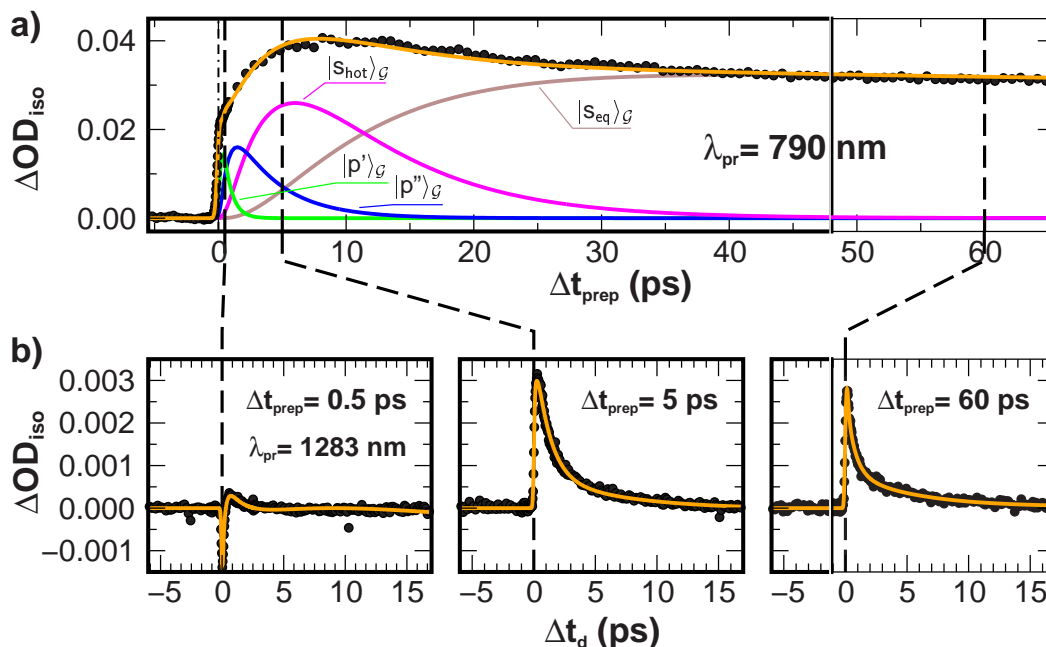


Abb. 3.10: **a)** Beiträge der im Text diskutierten Spezies zum gemessenen Signal (orange: mit Ratenmodell berechnetes Signal) bei 790 nm. Die gestrichelten Linien markieren die Verzögerungszeiten 0,5 ps, 5 ps und 60 ps, die zwischen der Generation der e_{SOLV}^- und den Anregungs–Abfrage–Experimenten gewählt wurden. **b)** Anregungs–Abfrage–Experimente bei unterschiedlichen Präparationszeiten t_{prep} gemessen bei 1283 nm. Die Zeitskalen sind dieselben wie in (a) und verdeutlichen die starke Änderung des Generationssignals während des Anregungs–Abfrage–Zeitbereichs bei $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps und $t_{\text{prep}} = 5$ ps.

Abbildung 3.10a zeigt exemplarisch für die Abfragewellenlänge von 790 nm die Beiträge der im vorhergehenden Kapitel diskutierten Spezies zum isotropen Signalanteil der Generation von e_{SOLV}^- in Methanol (Farbgebung konsistent zu den oben verwendeten Bezeichnungen). Sehr deutlich zeigt sich die innerhalb des Messbereichs auf einem konstanten Wert ausgebildete Absorption des equilibrierten Elektrons (braune Kurve). Ein Anregungs–Abfrage–Experiment am solvatisierten Elektron wurde nach einer Präparationszeit von $t_{\text{prep}} = 60$ ps durchgeführt, eine Situation wie sie aus der Literatur bereits wohlbekannt ist [20]. Das Referenzsignal aus der Generationsdynamik ändert sich hier im Zeitbereich von 20 ps nur noch unmerklich, so dass man von einer quasi–statischen Situation ausgehen kann.

Um nun auch frühere transiente Spezies zeitaufgelöst spektroskopieren zu können, ist

es notwendig, den Anregungsimpuls zu einer Zeit nach dem Generationsimpuls einzustrahlen, zu der in der Probe überwiegend die zu untersuchende Spezies vorhanden ist. Wie aus Abbildung 3.10a leicht zu ersehen ist, liegt bei $t_{\text{prep}} = 5$ ps überwiegend die als $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ bezeichnete Spezies vor, weshalb für deren Untersuchung eine Präparationszeit von 5 ps gewählt wurde. Die Besetzung der beiden Spezies $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ schließlich überlappt zeitlich sehr stark und macht eine getrennte Anregung faktisch unmöglich. Darum galt hier für die Wahl der Präparationszeit von $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps das Hauptaugenmerk der nachfolgenden Spezies $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$, die hier noch nicht nennenswert besetzt ist. So wird zumindest die Untersuchung der $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ - und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ -Zustände ohne Beiträge vom Grundzustand $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ ermöglicht. Nach Anregung aus jedem der genannten Zustände durchläuft ein Elektron jeweils einen eigenen Relaxationskanal. Wie stark dabei die einzelnen Kanäle zu den Messsignalen beitragen, zeigt Tabelle 3.2. Die Relaxationskanäle selbst werden in den Kapiteln 3.2.3 mit 3.2.5 eingehend erläutert.

	$ p'\rangle_{\mathcal{G}} \Rightarrow \mathcal{X}_{0,5}$	$ p''\rangle_{\mathcal{G}} \Rightarrow \mathcal{X}_{0,5}$	$ s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}} \Rightarrow \mathcal{X}_5$	$ s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}} \Rightarrow \mathcal{X}_{60}$
$t_{\text{prep}} = 0,5$ ps	> 95 %		[< 5 %]	—
$t_{\text{prep}} = 5$ ps	—	≈ 20 %	≈ 60 %	≈ 20 %
$t_{\text{prep}} = 60$ ps	—	—	—	100 %

Tab. 3.2: Beitrag der einzelnen Relaxationskanäle \mathcal{X}_i zum Gesamtsignal bei verschiedenen Präparationszeiten t_{prep} . Die Besetzung von $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ war bei $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps durchgängig so gering, dass für diese Messungen ein Beitrag von \mathcal{X}_5 vernachlässigt werden kann. Die Aufteilung zwischen Anregung von $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ hängt stark von der Abweichung von $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps ab und kann sich daher von Messung zu Messung in gewissem Maße ändern.

Zur Verdeutlichung der Zeitskalen beim Generations- und Anregungs-Abfrage-Experiment sind in Abbildung 3.10b bei gleicher Auftragung der Verzögerungszeit t_d wie der Präparationszeit t_{prep} aus Abbildung 3.10a Transienten für die drei gewählten Präparationszeiten gezeigt, die bei der Abfragewellenlänge 1283 nm gemessen wurden. Bereits aus der Messung deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Dynamik für $t_{\text{prep}} = 5$ ps und $t_{\text{prep}} = 60$ ps: Bei überwiegender Anregung des solvatisierten Elektrons im heißen Grundzustand ($|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$) verläuft die Relaxation langsamer als bei Anregung des equilibrierten e_{solv}^- ($|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$). Deutlich unterschiedlicher ist der Verlauf der Pu-Pr-Messung bei $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps. Ein Blick auf den Verlauf der Generationsmessung im Zeitbereich des Anregungs-Abfrage-Experimentes zeigt jedoch, dass sich hier die Solvation noch in einem frühen Stadium befindet, einhergehend mit einer ausgeprägten zeitlichen Veränderung des Messsignals, das ja als Referenz für das Pu-Pr-Experiment dient. Durch den Anregungsimpuls $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps nach Beginn der Solvationsdynamik wird nun ein gewis-

ser Anteil der an der Generationsdynamik beteiligten Spezies aus ihrem ursprünglichen Relaxationskanal ‘entfernt’. Die nun ‘fehlenden’ Teilchen führen beim Vergleich mit dem ungestörten System zu einem Signalbeitrag, der dem der angeregten Spezies überlagert ist und folglich im Rahmen der Auswertung mit beschrieben werden muss.

Die Beschreibung dieser Messkurven kann also nur unter Einbeziehung der Generationsdynamik in das Modell erfolgen. Durch die Überlagerung von Generationssignal und Anregungs–Abfrage–Signal ist eine Auswertung der Messungen über eine reine Summe von Exponentialfunktionen [77] weder sinnvoll noch aussagekräftig.

3.2.1 Das Experiment

Die Anregungs–Abfrage–Experimente bei Präparationszeiten von 0,5 ps, 5 ps und 60 ps wurden bei jeder Abfragewellenlänge direkt im Anschluss an das jeweilige Generationsexperiment durchgeführt, um identische Versuchsbedingungen zu gewährleisten. Ein weiterer Test hierfür waren Messungen bei der Referenzwellenlänge zu Beginn und Ende einer jeweils mehrere Abfragewellenlängen umfassenden Messreihe. Dazu musste die Messapparatur innerhalb einer solchen Messreihe ohne Nachjustage bei gleichbleibenden Be-

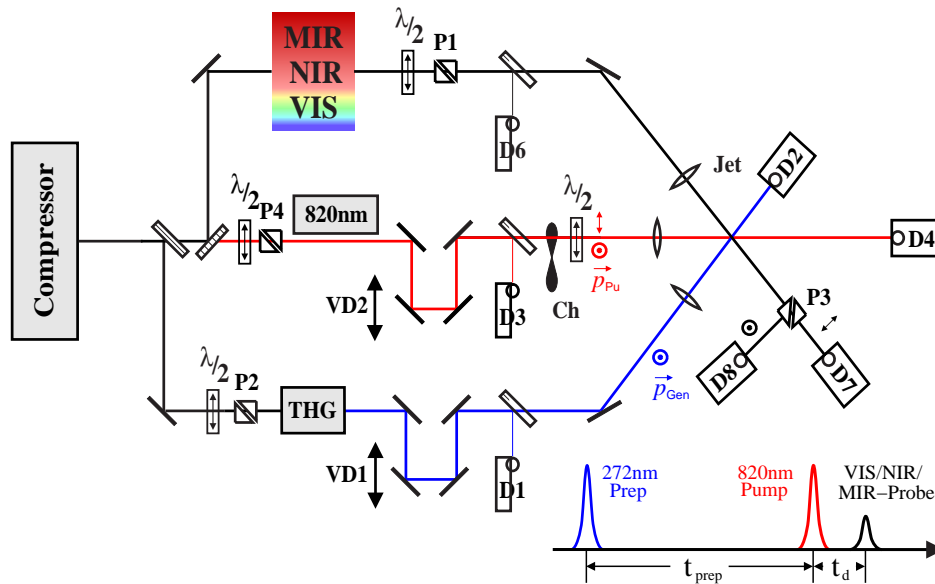


Abb. 3.11: Skizze des experimentellen Aufbaus zur transienten Spektroskopie des e_{solV}^- . Gegenüber dem Aufbau zur Messung der Generationsdynamik wird hier ein zusätzlicher Zweig mit der fundamentalen Laserwellenlänge zur Anregung der erzeugten Elektronen verwendet. Die Polarisation dieses Anregungsimpulses ist gegenüber der des Generationssimpulses einstellbar. Die Zeitachse des Experiments ist bei fester Präparationszeit t_{prep} durch t_d gegeben.

Abfrageimpuls, während die Verzögerung zwischen Generations- und Anregungsimpuls t_{prep} innerhalb eines Experimentes fest eingestellt bleibt³. Dazu muss allerdings bei gegebener Einstellung von VD1 und VD2 der Laufzeitunterschied zwischen den beiden Zweigen bekannt sein. Nach Justage des Messsystems, während derer sich dieser Wert in einem kleinen Bereich ändern kann, wird deshalb in einer unabhängigen Messung die Kreuzkorrelation zwischen diesen beiden Impulsen in Diamant am Ort der Probe gemessen. Die daraus gewonnene Differenz D zwischen den Skalen der beiden Verzögerungsstrecken wird dann verwendet, um die gewünschte Präparationszeit einzustellen. In allen weiteren Experimenten ist der Wert der Unsicherheit $\Delta t_{272,820}$, mit der die Bestimmung von D erfolgt, immer derselbe. Weitere Unsicherheiten ergeben sich aus der Bestimmung des Zeitnullpunktes zwischen UV-Impuls und Abfrageimpuls beim Generationsexperiment ($\Delta t_{272,\text{pr}}$) und zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls beim Pu-Pr-Experiment ($\Delta t_{280,\text{pr}}$). Wie Abbildung 3.12 veranschaulicht, setzt sich der Wert für ($\Delta t_{280,\text{pr}}$) jedoch einzig aus $\Delta t_{272,820}$ und $\Delta t_{272,\text{pr}}$ zusammen, wodurch sich die Anzahl der freien Parameter in Bezug auf die Zeitnullpunkte deutlich reduziert: Für alle vier Messungen (Generationsexperiment und Anregungs-Abfrage-Messungen bei drei Präparationszeiten) bei gleicher Wellenlänge muss das Modell nur eine einzige Unsicherheit $\Delta t_{272,\text{pr}}$ zuzüglich einer alle Wellenlängen der Messreihe betreffenden Unsicherheit $\Delta t_{272,820}$ zur Bestimmung der Zeitnullpunkte berücksichtigen. Dadurch gelingt eine wesentlich genauere Auswertung derer Lage, als dies bei bisherigen Experimenten unter anderem über getrennte Bestimmung per Kreuzkorrelationsmessung an einer Diamantprobe [46] möglich war. Diese wurden bei den hier vorgestellten Messungen zur Kontrolle für die Bestimmung von $\Delta t_{272,\text{pr}}$ herangezogen und lieferten innerhalb der Messgenauigkeit nur eine Bestätigung für die mit oben beschriebener Methode gewonnenen Zeitnullpunkte.

3.2.2 Messdaten

Wie schon beim Generationsexperiment wurde auch bei den Anregungs-Abfrage-Experimenten großer Wert auf die Vergleichbarkeit zwischen Experimenten bei verschiedenen Abfragewellenlängen durch möglichst konstante Anregungsintensität gelegt. Aus diesem Grund wurde bei derselben Wellenlänge, mit der im Generationsexperiment die entsprechende Generationsintensität sichergestellt wird, analog dazu auch beim Anregungs-Abfrage-Experiment eine Normmessung durchgeführt, deren maximaler Effekt nur 5 % vom gewählten Normeffekt abweichen durfte.

Bei der Wahl dieses Normeffekts muss berücksichtigt werden, dass bei zu intensiver Anregung Sättigungseffekte eintreten können, die zum einen nur indirekt nachweisbar sind, zum anderen aber die sinnvolle Modellierung der Daten erheblich erschweren oder

³Damit bei variablem t_d die Präparationszeit t_{prep} gleich bleibt, müssen VD1 und VD2 immer so eingestellt werden, dass sich der Laufzeitunterschied zwischen Generationszweig und Anregungszweig nicht ändert.

gar unmöglich machen. Deshalb wurde im Vorfeld der Messreihen eine Intensitätsabhängigkeit der maximalen Änderung der optischen Dichte bei Anregung des equilibrierten Elektrons in Methanol gemessen und damit ein kritischer Maximaleffekt bestimmt, bis zu dem Sättigungseffekte vernachlässigbar klein sind (siehe Abbildung 3.13).

Für das Experiment muss ein Optimum aus der Dichte der erzeugten Ladungen und der Anregungsenergie gefunden werden. Im 24,7 molaren Methanol können mit der verfügbaren Leistungsdichte im UV-Impuls Elektronendichten von etwa 2 mmol/l erzeugt werden, was im Mittel einem erzeugten Elektron auf 10^4 Methanolkö moleküle entspricht. Davon sollen wiederum nur wenige Prozent durch den Pumpimpuls angeregt werden, um besagte Sättigungseffekte zu vermeiden. Die in diesem Rahmen naturgemäß sehr niedrig ausfallenden Änderungen der optischen Dichte verlangen eine sehr geringe Nachweisgrenze in der Probe-Detektion, die erst durch den Einsatz einer hochoptimierten, rauscharmen Detektor/Verstärker-Kombination möglich wurde. Zudem stellt dieses Experiment gegenüber Generationsexperimenten erhöhte Anforderungen an die Schuss-zu-Schuss-Stabilität der erzeugten Laserimpulse, die jedoch durch gezielte Optimierung einzelner Komponenten erzielt werden konnte.

Abbildung 3.14 zeigt jeweils mit den drei gewählten Präparationszeiten gemessene Transienten bei ausgewählten Abfragewellenlängen. Im kurzwelligen Bereich (520 nm) führt die Anregung zu einem schnellen Ausbleichen der Probe, das bei unterschiedlichen t_{prep} verschieden ausgeprägt ist und mit unterschiedlicher Dynamik wieder abnimmt. Mit zunehmender Abfragewellenlänge (640 nm, 725 nm) wächst die Amplitude an, während die Relaxationszeit insgesamt abnimmt. Bei noch größeren Abfragewellenlängen schlägt das Ausbleichen der Probe um in eine induzierte Absorption, wie für $t_{\text{prep}} = 60$ ps ab 930 nm, $t_{\text{prep}} = 5$ ps ab 1182 nm und $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps ab 1380 nm gut zu erkennen ist. Zum langwelligen Spektralbereich hin ist zudem eine weitere Beschleunigung der Signalabnahme zu verzeichnen.

Ein deutlicheres Bild ergibt sich aus der Betrachtung transienter Spektren, die aus den

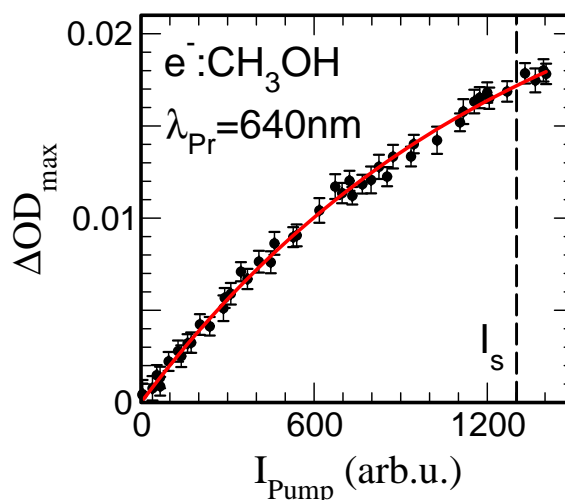


Abb. 3.13: Intensitätsabhängigkeit der maximalen Änderung der optischen Dichte bei Anregung des equilibrierten solvatisierten Elektrons in Methanol mit 820 nm-Impulsen unterschiedlicher Intensität.

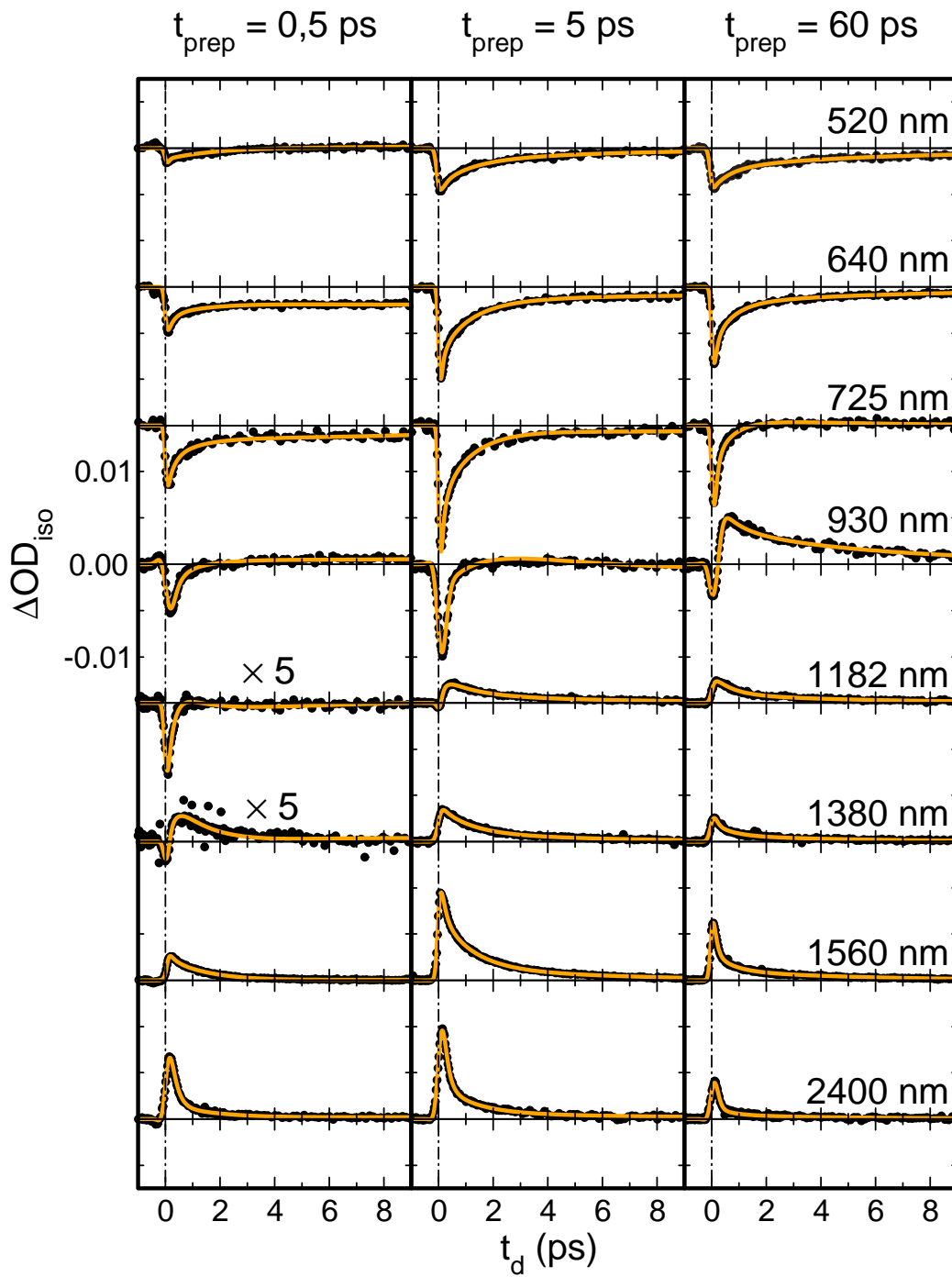


Abb. 3.14: Gemessene Transienten für Anregungs–Abfrage–Experiment bei ausgewählten Wellenlängen. Alle Amplituden sind gleich skaliert, sofern nicht anders vermerkt. Die schwarzen Punkte sind Messwerte; die durchgezogenen Linien resultieren aus der konsistenten Beschreibung aller Messungen durch ein Ratengleichungssystem.

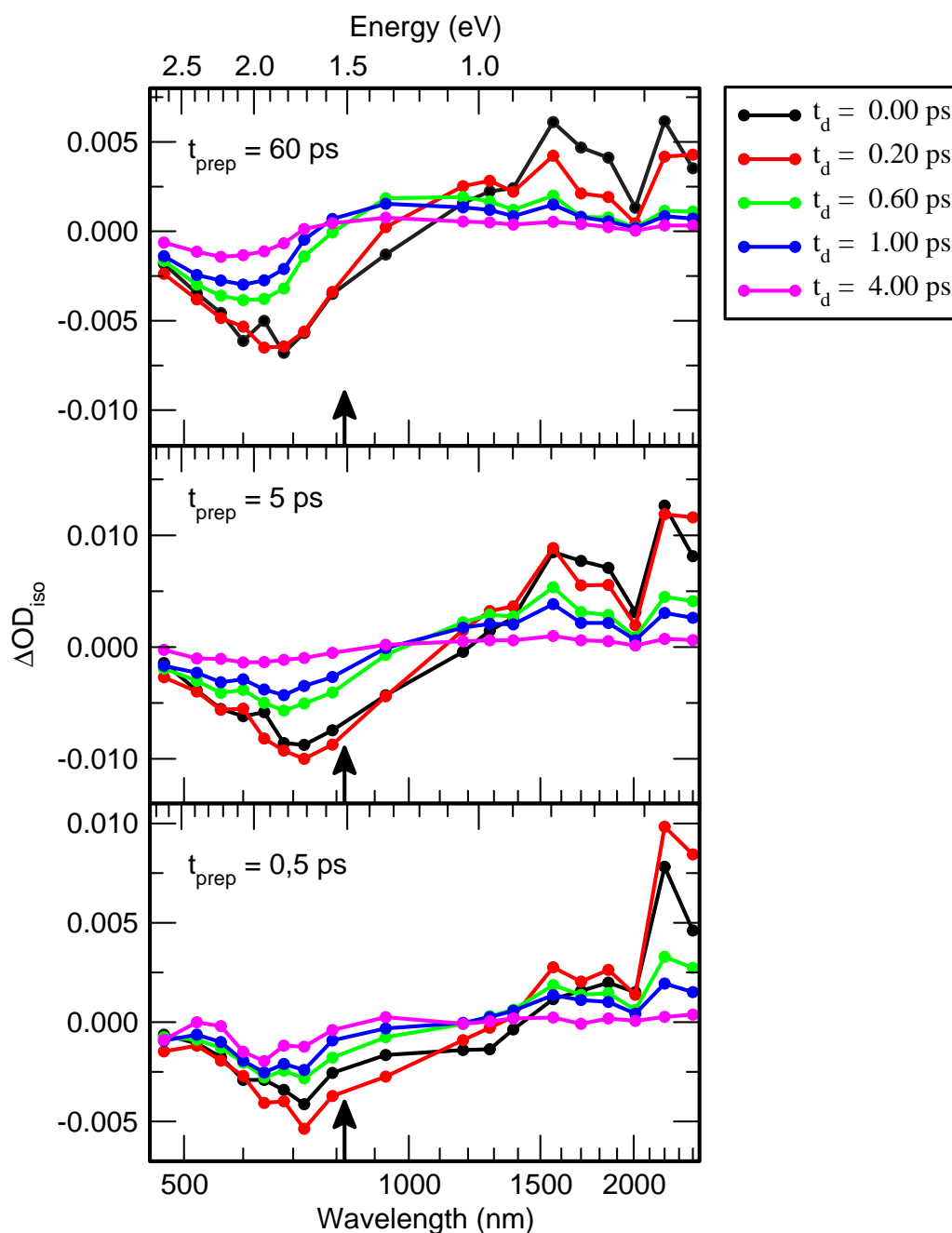


Abb. 3.15: Isotrope transiente Spektren der Experimente mit $t_{prep} = 60$ ps, $t_{prep} = 5$ ps und $t_{prep} = 0,5$ ps zu verschiedenen Verzögerungszeiten t_d nach der Anregung, wobei ein Teil der Daten bereits in Abbildung 3.14 in Form von Zeitabhängigkeiten dargestellt wurden. Auffällig ist die große Ähnlichkeit der transienten Spektren bei $t_{prep} = 60$ ps und $t_{prep} = 5$ ps, während die bei $t_{prep} = 0,5$ ps deutliche Abweichungen aufweisen. Der schwarze Pfeil kennzeichnet jeweils die Anregungswellenlänge von $\lambda_{Pu} = 820$ nm.

Einzelmessungen gewonnen werden, indem für feste Verzögerungszeiten gegenüber dem Anregungsimpuls die Änderung der optischen Dichte gegen die Abfragewellenlänge aufgetragen wird. Abbildung 3.15 zeigt derartige Spektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten t_d für die Experimente bei $t_{\text{prep}} = 60$ ps, $t_{\text{prep}} = 5$ ps und $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps. Auffallend ist dabei die qualitative Übereinstimmung zwischen den Experimenten bei $t_{\text{prep}} = 60$ ps und $t_{\text{prep}} = 5$ ps. Bereits zum Zeitpunkt der Anregung ($t_d = 0$ ps) findet im sichtbaren Spektralbereich ein Ausbleichen der Probe über die gesamte Absorptionsbande des jeweils gepumpten Grundzustandes $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ beziehungsweise $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$ statt, während um $1,6 \mu\text{m}$ und $2,2 \mu\text{m}$ eine zusätzliche Absorption induziert wird. Im weiteren zeitlichen Verlauf nimmt die induzierte Absorption im infraroten Spektralbereich wieder ab, wie auch das Ausbleichen zwischen 450 nm und $1,2 \mu\text{m}$, welches gleichzeitig eine leichte Blauverschiebung erfährt. Für Zeiten >200 fs deutet der pseudo-isosbestische Bereich zwischen 850 nm ($t_{\text{prep}} = 60$ ps) und $1,2 \mu\text{m}$ ($t_{\text{prep}} = 0,5$ ps) auf die Existenz zweier aufeinanderfolgender Spezies unterschiedlicher spektraler Charakteristik hin, die nach Abklingen des Anregungsimpulses im Wesentlichen die zeitliche Entwicklung der transienten Spektren bestimmen. Dies kann bereits als erster Hinweis auf eine Relaxation aus dem Zustand, in welchen das Elektron angeregt wurde, zurück in einen Grundzustand gesehen werden und muss anhand eines detaillierten Modells noch weiter überprüft werden. Ebenfalls erwähnenswert ist die augenscheinlich schnellere Relaxation bei $t_{\text{prep}} = 5$ ps im Vergleich zu $t_{\text{prep}} = 60$ ps, wie anhand des wesentlich flacheren Spektrums bei $t_d = 4$ ps zu sehen ist. Auch beim Experiment mit $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps folgt das frühe Ausbleichen der Probe in guter Näherung dem Spektrum des angeregten Zustandes $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$. Auffallend ist hier jedoch die gegenüber den beiden anderen Experimenten deutlich überhöhte Absorption um $2,2 \mu\text{m}$. Dass auch die übrige Entwicklung der Spektren einen zum Teil deutlich anderen Verlauf zeigt, legt die Annahme nahe, dass es sich bei diesem Experiment, in dem ja der in Kapitel 3.1.3 vorgeschlagene transiente Zustand $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ spektroskopiert werden sollte, tatsächlich um einen von der Anregung der Zustände $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$ deutlich verschiedenen Fall handelt.

Alle vorgestellten Experimente wurden bei Polarisation des Anregungsimpulses parallel zu der des Generationsimpulses durchgeführt. Wird für das Experiment bei $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps die Polarisation des Anregungsimpulses um 90° gedreht, und die parallelen und senkrechten Polarisationsanteile der Abfrageimpulse weiterhin auf die Polarisationsrichtung des Generationsimpulses bezogen, sind weder in Form noch Amplitude des isotropen Signalanteils Unterschiede zwischen den entsprechenden Messungen festzustellen. Abbildung 3.16a verdeutlicht dieses Verhalten, welches sich im gesamten untersuchten Spektralbereich zeigt, anhand dreier Wellenlängen. Anders verhält es sich dagegen mit dem anisotropen Signalanteil, der in Abbildung 3.16b zu sehen ist. Hier gibt es deut-

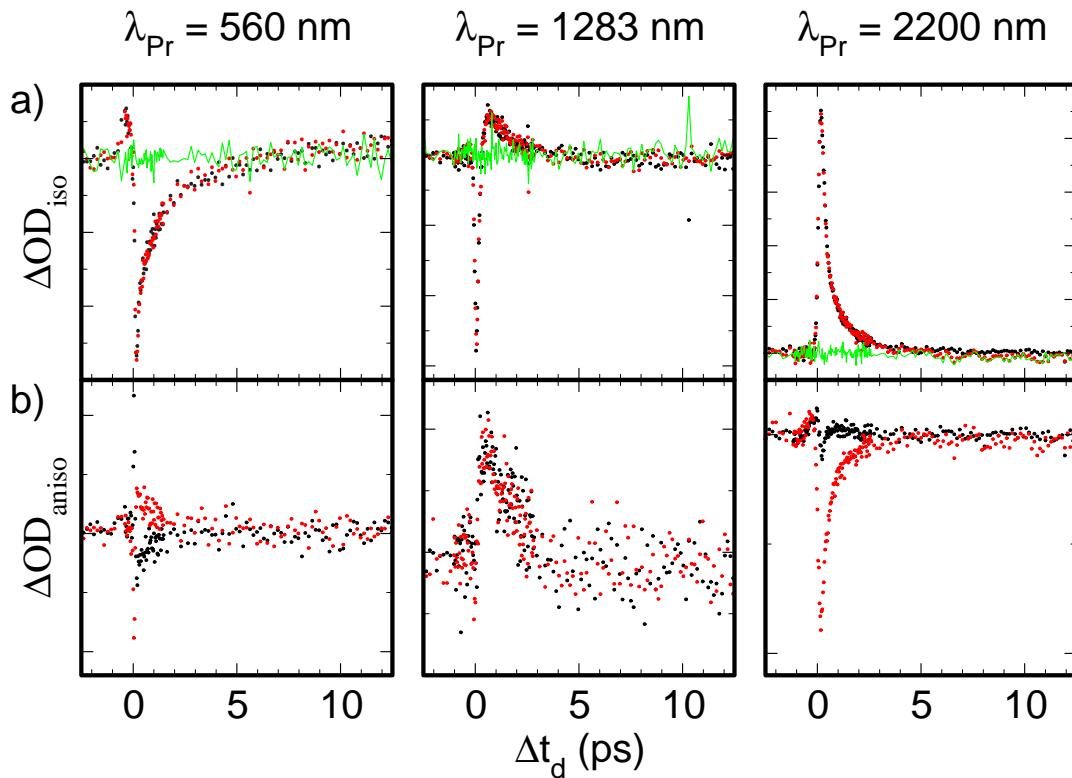


Abb. 3.16: Experiment bei $t_{\text{prep}} = 0,5 \text{ ps}$ mit Polarisation des Anregungsimpulses parallel (schwarz) und senkrecht (rot) zu der des Generationsimpulses, exemplarisch an drei Abfragewellenlängen gezeigt. Gezeigt ist die zeitabhängige Änderung der optischen Dichte in willkürlichen Einheiten. a) Isotroper Signalanteil: Grün gezeichnet ist die Differenz beider Messsignale, welche innerhalb der Messgenauigkeit übereinstimmen. b) Anisotroper Signalanteil: Deutlich erkennbare Unterschiede zu frühen Zeiten. Das anhand dreier Probewellenlängen gezeigte Verhalten erstreckt sich konsistent über alle gemessenen Transienten bei $t_{\text{prep}} = 0,5 \text{ ps}$.

liche Unterschiede, die jedoch auf einer im Vergleich zur übrigen Dynamik recht kurzen Zeitskala wieder verschwinden.

Auch in der Darstellung als transiente Spektren tritt das geschilderte Verhalten für alle Abfragewellenlängen zu Tage. Die isotrope Änderung der optischen Dichte zeigt zwischen beiden Messreihen innerhalb der Messgenauigkeit sehr gute Übereinstimmung für alle Abfragewellenlängen und Verzögerungszeiten t_d (Daten nicht gezeigt). Demgegenüber weisen die anisotropen transienten Spektren deutliche Unterschiede zwischen $\vec{p}_{\text{Pu}} \parallel \vec{p}_{\text{Gen}}$ und $\vec{p}_{\text{Pu}} \perp \vec{p}_{\text{Gen}}$ auf, wie Abbildung 3.17 belegt. Vor allem der signifikante Unterschied in den Bereichen $1,4 \mu\text{m} \dots 2 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m} \dots 2,4 \mu\text{m}$ legt nahe, dass es sich hierbei tatsächlich um unterschiedliche Beiträge zum Absorptionsverhalten handeln sollte, was für die spätere Interpretation hilfreich sein wird (siehe Kapitel 3.2.4). Die Anisotropie ist

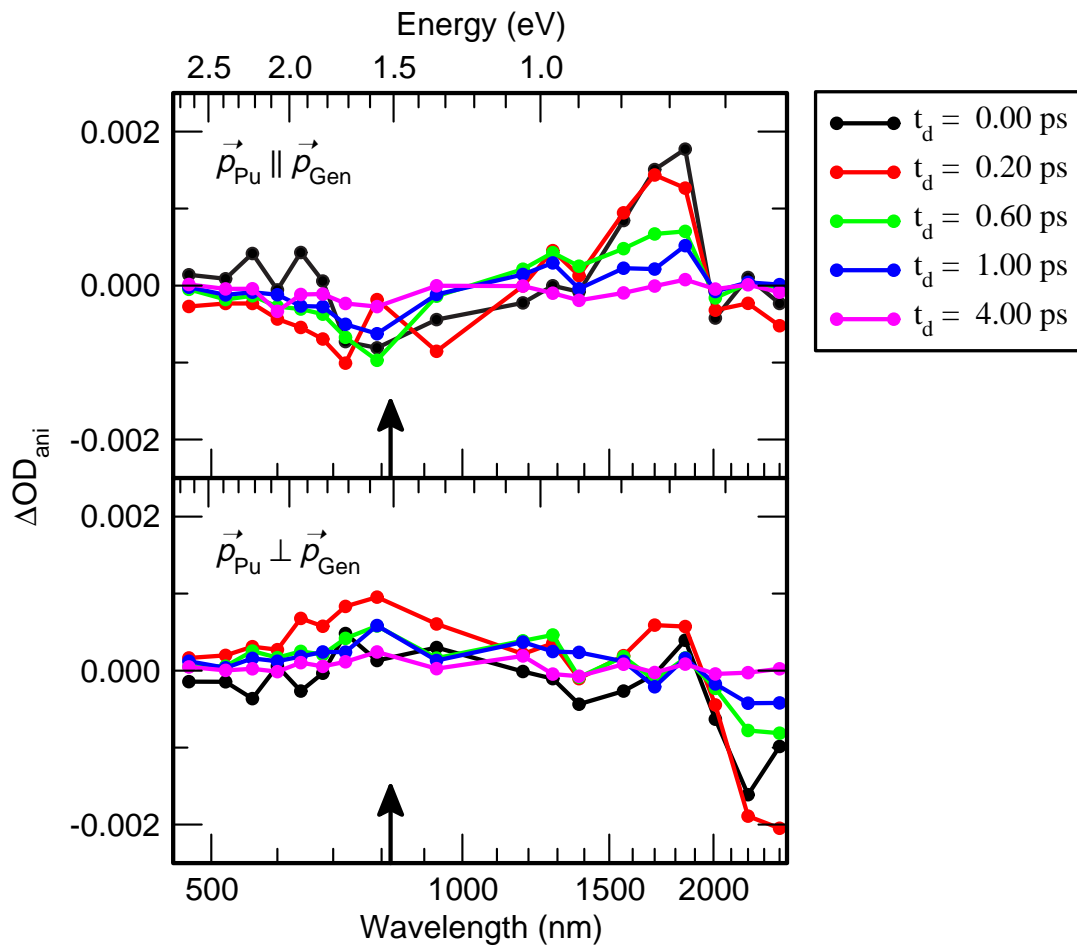


Abb. 3.17: Anisotrope transiente Spektren der Experimente bei $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps mit $\vec{p}_{\text{Pu}} \parallel \vec{p}_{\text{Gen}}$ und $\vec{p}_{\text{Pu}} \perp \vec{p}_{\text{Gen}}$ zu verschiedenen Verzögerungszeiten t_d nach der Anregung. Der schwarze Pfeil kennzeichnet jeweils die Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pu}} = 820$ nm.

jeweils bereits etwa 1 ps nach der Anregung im Wesentlichen abgebaut.

Eine für die spätere Interpretation sehr wichtige Information lässt sich aus dem Vergleich der isotropen und anisotropen transienten Spektren gewinnen. Dazu muss allerdings beachtet werden, dass sich die Polarisationsanteile des Abfrageimpulses jeweils auf die Polarisation des Generationsimpulses und nicht des Anregungsimpulses beziehen. Da sich die isotropen Spektren bei $\vec{p}_{\text{Pu}} \parallel \vec{p}_{\text{Gen}}$ und $\vec{p}_{\text{Pu}} \perp \vec{p}_{\text{Gen}}$ gleichen und die Anisotropie nur für kurze Zeit nach dem Pumpimpuls bestehen bleibt, legt dies den Schluss nahe, dass die Eigenschaften des untersuchten Systems insgesamt primär vom Generationsimpuls geprägt ist, insbesondere also auch die nach der Anregung mit dem Pumpimpuls, der nur für eine sehr kurze Zeit eine Anisotropie in der Probe hervorruft.

3.2.3 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 60 \text{ ps}$

Zunächst soll das Anregungs–Abfrage–Experiment am equilibrierten Elektron behandelt werden, bevor das Modell dann für die Erklärung der Experimente bei kürzeren Präparationszeiten erweitert wird.

Zur Auswertung der Anrege–Abfrage–Transienten bei $t_{\text{prep}} = 60 \text{ ps}$ wurde wie schon bei der Beschreibung der Generationsdaten ein Ratengleichungssystem herangezogen. Die hierbei verwendeten 5 diskreten Niveaus werden in Abbildung 3.18 skizziert. Die Beschreibung des Systems startet bei dem als statisch angenommenen Grundzustand $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$, der als letzter Zustand im weiter oben

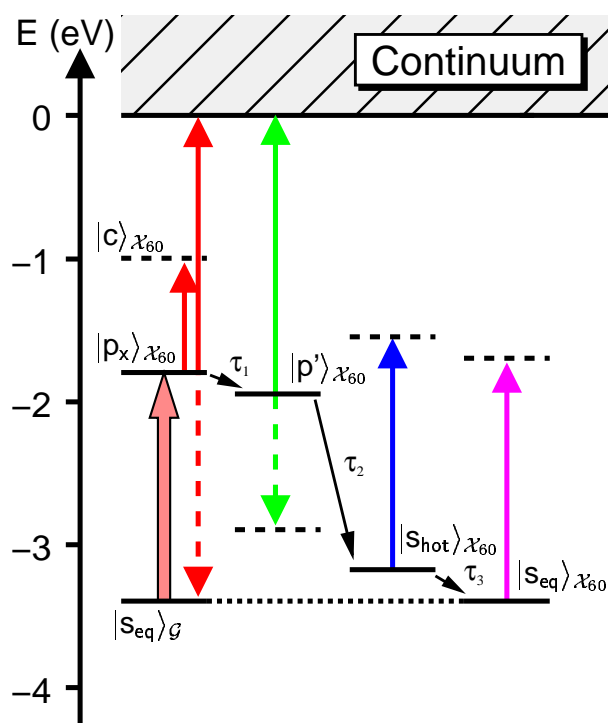


Abb. 3.18: Ratenmodell für den Relaxationskanal “ \mathcal{X}_{60} ” nach Anregung aus $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$.

beschriebenen Generationsexperiment bei $t_{\text{prep}} = 60 \text{ ps}$ als einziger noch besetzt ist und auch weit über die Zeitskala des Experimentes hinaus besetzt bleibt. Als Referenz für die weitere Diskussion ist die in Kapitel 3.1.3 erläuterte Absorption dieses Anfangszustandes als schwarze Linie in Abbildung 3.19 gezeigt.

Dieses equilibrierte solvatisierte Elektron wird in der langwelligen Flanke seiner Absorption mit einem 820 nm Impuls mit etwa 80 fs Dauer in einen p–ähnlichen Zustand angeregt. Hinweise auf den p–artigen Charakter sind im kurzwelligen Spektralanteil der Spezies enthalten, die sich zeitgleich mit dem Anregungsimpuls aufbaut (rote Punkte und Linie in Abbildung 3.19): Eine spektral breite Absorption um 760 nm (entspricht 1,63 eV), dargestellt durch die gestrichelte orange Linie nach Gleichung 3.1⁴ ist konsistent mit der geschätzten energetischen Lage der p–Zustände bezüglich des Kontinuums [76]. Dieser

⁴Wie schon beim Generationsexperiment wurde auch hier zunächst von einer asymmetrischen Voigtfunktion ausgegangen, die sich jedoch ohne äußere Einschränkung im Laufe der Anpassung zu deren Spezialform, Gleichung 3.1 entwickelte.

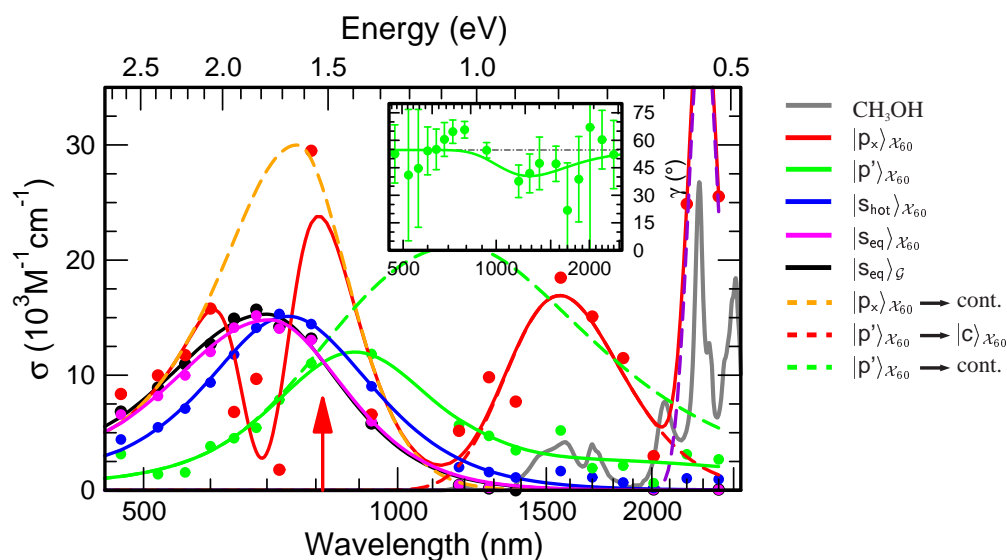


Abb. 3.19: Spektrale Absorptionswirkungsquerschnitte der einzelnen Niveaus aus dem Relaxationskanal \mathcal{X}_{60} . Die rot gezeichnete Absorption erscheint zeitgleich mit der Anregung des e_{eq}^- . Darauf folgen die grün-, blau- und magentafarbenen Absorptionen. Schwarz gezeichnet ist zum Vergleich das Spektrum des Ausgangszustandes, grau die Absorption des Lösungsmittels. Im Inset ist das Maß der Anisotropie für die beiden ersten Zustände nach der Anregung gezeigt.

Absorptionsbande überlagert ist ein gaußförmiger Einbruch bei etwa 700 nm, der vom Übergang zwischen dem mittleren p-Zustand und dem Grundzustand herrühren könnte [61]. Dabei könnte der Grund dafür, dass die beobachteten Übergangsenergien weitgehend denen des ungestörten Systems $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ entsprechen, darin liegen, dass die Moleküle in der Lösungsmittelschale des solvatisierten Elektrons so kurz nach der Anregung noch nicht ausreichend Zeit hatten, sich auf die neuen Bedingungen einzustellen, das heißt die lokale Struktur entsprechend zu ändern. Dadurch besteht allerdings möglicherweise die Gelegenheit, weitere Informationen über $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ zu gewinnen. So zeigt das Spektrum der frühen Spezies im Bereich um $1,56 \mu\text{m}$ eine weitere ausgeprägte Absorption, die möglicherweise von einem Übergang aus dem p-artigen Zustand in eine Mannigfaltigkeit höherer gebundener Zustände $|c\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ herrühren könnte, wie sie aufgrund theoretischer Arbeiten gefordert werden [78, 79].

Noch weiter im infraroten Spektralbereich zeichnet sich um 2300 nm eine weitere Absorptionsbande ab, die mutmaßlich von einer Kopplung an Schwingungsmoden herrührt. Neuere Untersuchungen von hydratisierten Elektronen in H_2O mit Ramanspektroskopie zeigen eine starke Kopplung auch mit Librationen und Biegeschwingungsmoden des Lösungsmittels bei einem $|s\rangle \rightarrow |p\rangle$ -Übergang [80]. Auch die Nähe einer Absorpti-

onsbande des Lösungsmittels (graues Spektrum in Abbildung 3.19) suggeriert die Interpretation der gaußförmigen, gestrichelten lila Kurve als Hinweis auf eine Kopplung an das Lösungsmittel. Da aber diese Kurve im Wesentlichen durch drei Datenpunkte bestimmt ist, muss sie entsprechend vorsichtig interpretiert werden. Vor diesem Hintergrund wäre allerdings eine Kopplung an Kombinations- und Obertöne der Biege- und Streckschwingung von Methanol [81] eine alternative Erklärung für die ausgeprägte Absorption um $1,56 \mu\text{m}$.

Mit einer Zeitkonstanten von 105 fs entsteht aus der anfänglichen Absorption eine Spezies mit dem in Abbildung 3.19 grün gezeichneten Spektrum. Bei der Zuordnung dieser Spezies helfen zwei auffallende Eigenschaften: Zum einen erinnert zwar die Form des Spektrums stark an die des solvatisierten Elektrons im Grundzustand. Die starke Verschiebung zu größeren Wellenlängen ließe jedoch einen signifikanten Anstieg in der Amplitude erwarten [6], nicht etwa die hier deutlich erkennbare Abnahme. Wie das Inset in Abbildung 3.19 zeigt, weisen die Messungen zudem eine Anisotropie zwischen $0,9 \mu\text{m}$ und $2 \mu\text{m}$ auf, also genau in dem Bereich, wo das Spektrum zu größeren Wellenlängen hin einbricht. Dieser Einbruch könnte wiederum von einer stimulierten Emission herrühren und einer deutlich breiteren Absorption überlagert sein, wie sie durch die gestrichelte grüne Linie angedeutet ist. Die gleiche Vorgehensweise wie für $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ liefert für die gestrichelt gezeichnete breite Absorption eine Zentralwellenlänge von $1,19 \mu\text{m}$. Die spektrale Form folgt für $E < E_{A_{max}}$ weiterhin einer Gaußfunktion, bei $E > E_{A_{max}}$ ist sie allerdings nicht mehr rein lorentzförmig. Unter Anbetracht der aufgeführten Hinweise handelt es sich bei dieser Spezies aller Wahrscheinlichkeit nach um einen $|p\rangle$ -Zustand. Auch in Hinblick auf die Zeitkonstante von 105 fs erscheint diese Interpretation plausibel: Bei der Generation wurde die Lebensdauer eines $|p\rangle$ -Zustandes in einer Schale mit $|p\rangle$ -Konfiguration zu etwa 4,2 ps bestimmt. Regt man ein e_{solv}^- aus dem Grund- bzw. $|s\rangle$ -Zustand an, ist die Konfiguration der Solvathülle zunächst $|s\rangle$ -optimiert und muss sich erst auf die Ladungsverteilung des $|p\rangle$ -Zustandes einstellen. Entsprechend würde man erwarten, dass der $|p\rangle$ -Zustand in der $|s\rangle$ -Konfiguration der Schale nicht so lange stabilisiert werden kann wie in einer $|p\rangle$ -Konfiguration, was sich in einer kürzeren Lebensdauer äußert. Es erscheint allerdings wenig plausibel, dass die Verkürzung so drastisch ausfällt, dass der angeregte Zustand mit nur 105 fs in den Grundzustand zerfiele. Damit muss sich das e_{solv}^- noch in einem angeregten Zustand befinden.

Der Zerfall könnte allerdings durchaus stattfinden, bevor die Neukonfiguration der Schale abgeschlossen ist. In der Literatur findet man dementsprechend Werte für die $|p\rangle$ -Lebensdauer zwischen 2 ps [62] und 7 ps [52]. Dagegen zerfällt der $|p\rangle$ -Zustand im weiteren Verlauf des gezeigten Modells mit einer Zeitkonstanten von 0,67 ps zu einem $|s\rangle$ -Zustand, wie das in Abbildung 3.19 blau gezeigte Spektrum sehr plausibel belegt. Auf-

grund der durch den Anregungsimpuls eingebrachten Energie ist die Umgebung heißer als die des ursprünglichen Zustandes und führt damit zu einer spektralen Rotverschiebung auf 742 nm, die einer lokalen Temperatur von 388 K für letztere Spezies entspricht [4]. Die weitere Abkühlung erfolgt mit einer Zeitkonstanten von 5,3 ps, wie das magentafarbene Spektrum zeigt. Vergleicht man es mit dem des ursprünglichen Zustandes (schwarze Linie), stellt man fest, dass beide im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen, die gesamte durch den Anregungsimpuls eingebrachte Energie also an die weitere Umgebung verteilt wurde.

3.2.4 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 0,5 \text{ ps}$

Wird der 820 nm–Anregungsimpuls bereits nach einer Präparationszeit von 0,5 ps eingestrahlt, werden Elektronen sowohl aus dem $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ – wie auch aus dem $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ –Zustand angeregt (siehe Abbildung 3.20). Anders als beim Experiment mit $t_{\text{prep}} = 60 \text{ ps}$ ist die Solvation zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, und demzufolge verändern sich weiterhin die Besetzungsdichten der daran teilhabenden transienten Spezies während des Anregungs–Abfrage–Experimentes. Gegenüber dem Vergleichsexperiment, der Generation ohne nachfolgende Anregung, resultieren deshalb Signalbeiträge aus dem Generationskanal, die von einem Modell zur Beschreibung des Pu–Pr–Experimentes bei $t_{\text{prep}} = 0,5 \text{ ps}$ berücksichtigt werden müssen. In Abbildung 3.20 ist das zugrundeliegende Ratenmodell als Niveaumodell illustriert.

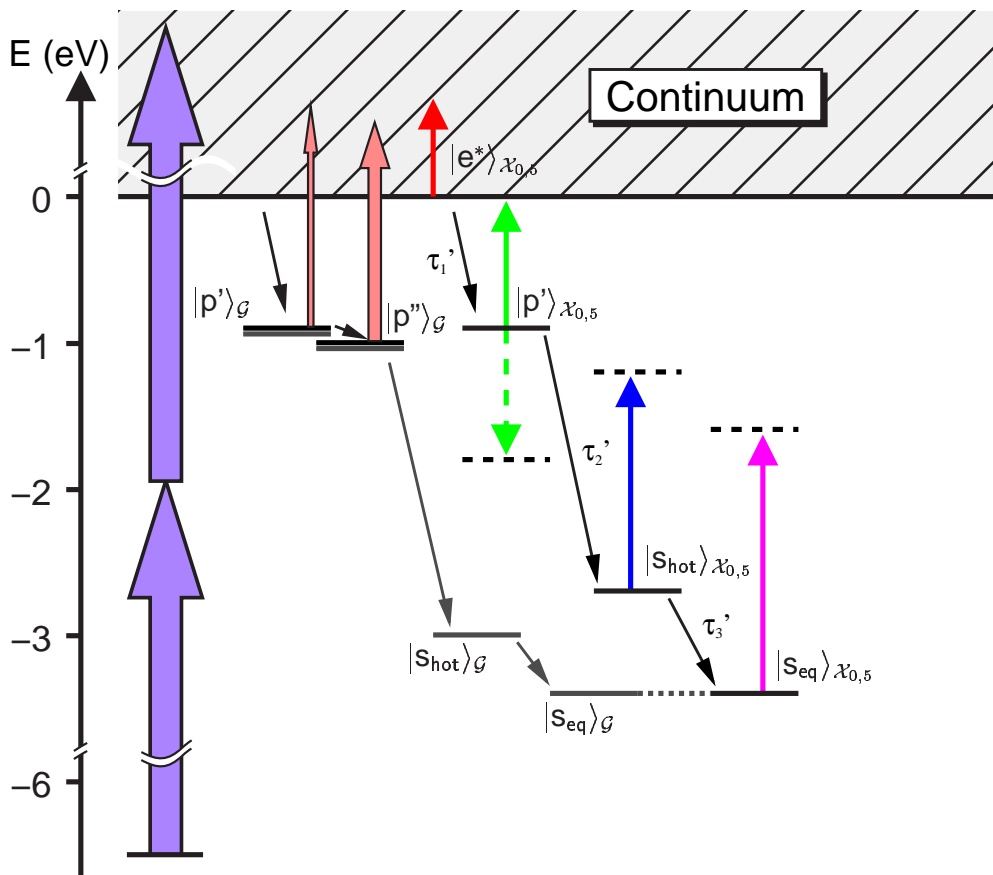


Abb. 3.20: Ratenmodell für den Relaxationskanal “ $\chi_{0,5}$ ” nach Anregung aus $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$. Die gleichzeitig ablaufende Generationsdynamik wird durch den grauen Teil analog zu Abbildung 3.7 beschrieben.

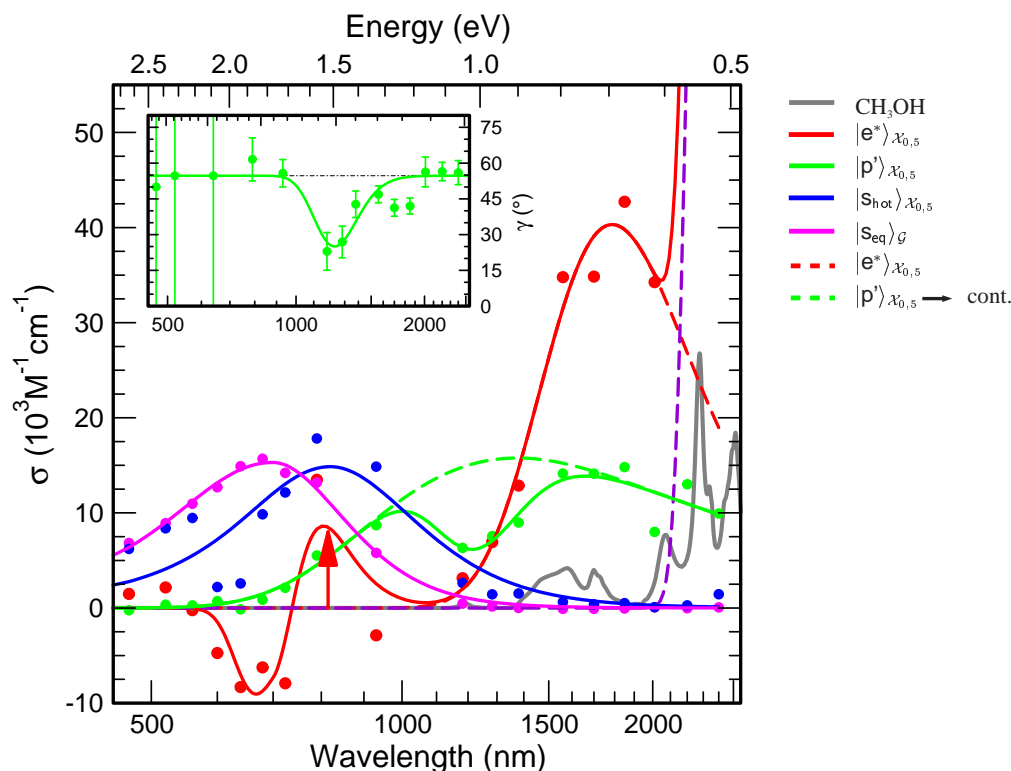


Abb. 3.21: Molare Absorptionswirkungsquerschnitte der transienten Spezies aus dem Relaxationskanal $\mathcal{X}_{0,5}$. Zur Orientierung ist die Absorption des Lösungsmittels als graue Kurve enthalten. Die gestrichelten Kurven zeigen Vorschläge, wie sich die rot und grün gezeichneten Absorptionen als Überlagerung von Absorption und stimulierter Emission deuten lassen. Letztere wird gestützt durch die Anisotropie der Daten, die im Inset gezeigt ist. Der rote Pfeil markiert die Lage des Anregungsimpulses bei 820 nm.

Gemäß ihrer in Kapitel 3.2.3 abgeschätzten Energielage von oberhalb -1 eV müsste die Anregung mit $1,5$ eV die Elektronen vom Zustand $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ bis ins Kontinuum befördern. Diese Erwartung stimmt gut überein mit der in Abbildung 3.21 rot gezeichneten Absorption der ersten Spezies, die zeitgleich mit dem Anregungsimpuls erscheint und sich grundlegend von derjenigen unterscheidet, die instantan mit der Anregung bei $t_{\text{prep}} = 60$ ps entsteht (Spektrum von $|p_x\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ in Abbildung 3.19).

Ähnlichkeiten bestehen allerdings zur frühen Spezies im Generationsexperiment, die als quasifreies Elektron interpretiert wurde. In beiden Fällen liegt das Hauptgewicht der Absorption im infraroten Spektralbereich oberhalb von $1,2 \mu\text{m}$. Der starke Anstieg oberhalb $2 \mu\text{m}$ ist jedoch nur beim Pu–Pr–Experiment feststellbar, nicht aber beim Generationsexperiment. Dort war es ein quasi–freies Elektron, das zu der Absorption um $1,56 \mu\text{m}$ führte und erst eine passende Vorfälle ‘finden’ musste. Nach Anregung aus dem $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ –

bzw. $|p'\rangle_G$ -Zustand befindet sich das Elektron aller Wahrscheinlichkeit nach noch in der näheren Umgebung der Falle, ist tendenziell wohl eher als freies Elektron anzusehen, mag aber einem schwachen Einfluss der nahen Falle unterliegen, und damit eher in einem "quasi-Kontinuumszustand" vorliegen. Dieser Einfluss könnte sich in einer Kopplung an Schwingungsmoden der an der Falle beteiligten Moleküle äußern, was den Anstieg oberhalb $2\ \mu\text{m}$ erklären könnte (gestrichelte lila Kurve).

Der übrige Anteil des rot gezeichneten Spektrums kann dann durch die gestrichelte rote Gaußlinie mit einem Maximum bei $1,79\ \mu\text{m}$ beschrieben und dem quasi-freien, sich in der Umgebung der Falle befindlichen Elektron zugeordnet werden. Die spektrale Verschiebung gegenüber der Absorption des freien Elektrons aus dem Generationsexperiment $|e_{\text{free}}^*\rangle_G$ begründet sich innerhalb dieser Interpretation ebenfalls aus der Nähe der strukturell noch im Wesentlichen unveränderten Falle und damit einer im Vergleich zur Generation deutlich verschiedenen Umgebung (Vorfalle).

Ein weiteres Indiz dafür, dass sich das Elektron nach der Anregung noch in der näheren Umgebung der Falle befindet, zeigt sich nach dem ersten Relaxationsschritt. Mit 143 fs erfolgt dieser in etwa so schnell, wie die 'Fallensuche' beim Generationsexperiment. Von daher käme in Betracht, dass das Elektron in gewisser Entfernung von seiner ursprünglichen Umgebung in einer neuen Falle gefangen wird. Bei der deutlich geringeren Überschussenergie nach der Anregung gegenüber dem Generationsexperiment würde man für eine Spezies nach einem solchen 'unabhängigen' Einfangen ein Spektrum erwarten, welches in etwa die Eigenschaften des $|p'\rangle_G$ -Zustandes aufweist. Statt dessen zeigt das grün gezeichnete Spektrum in Abbildung 3.21 aber ein anderes Bild: Die Form der Absorption und die einhergehende Anisotropie weisen auf einen p-Zustand mit grün gebrochen gezeigter Absorption um $1,38\ \mu\text{m}$ und überlagerter stimulierter Emission bei $1,23\ \mu\text{m}$ hin. Gegenüber dem Spektrum des $|p'\rangle_G$ -Zustandes ist die Zentralwellenlänge jedoch deutlich rotverschoben, was auf eine höhere Temperatur in der Umgebung hinweist. Somit muss das Elektron in einer Falle gefangen sein, die sich nahe am Ort der Anregung befindet und es liegt nahe, dass es sich hierbei um die gleiche Falle handelt, aus der das Elektron bereits angeregt wurde. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als 'Wiedereinfangen'.

Weiter gestützt wird diese Annahme durch die Polarisationsabhängigkeit dieses Experimentes, zu deren Bestimmung die Polarisation des Anregungsimpulses um 90° gedreht wird. Der Vergleich der aus beiden Messreihen gewonnenen transienten Spektren zeigt, dass die isotropen Signalanteile beider Experimente im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen (Daten nicht gezeigt), während die anisotropen Anteile zu sehr kurzen Zeiten nach dem Anregungsimpuls jeweils unterschiedlich sind (siehe Abbildung 3.17). Nun beziehen sich parallele und senkrechte Polarisation des Abfrageimpulses, aus denen

isotroper und anisotroper Signalbeitrag gebildet werden, bei beiden Experimenten auf die Polarisation des Generationsimpulses und nicht die des Anregungsimpulses. Wenn vor diesem Hintergrund der isotrope Anteil bei Änderung der Anregungspolarisation gleichbleibt, kann das ein Hinweis darauf sein, dass die Eigenschaften des Systems auch nach Einstrahlen des Anregungsimpulses vornehmlich durch den Generationsimpuls geprägt sind. Die Polarisation des Anregungsimpulses wirkt sich nur für kurze Zeit auf den anisotropen Signalanteil aus, der zwischen beiden Experimenten jeweils in einem Zeitrahmen Abweichungen aufweist, während dessen das Elektron delokalisiert ist. Das schnelle Verschwinden dieser Abweichung auf einer Zeitskala von etwa 150 fs korreliert mit der Zeitkonstante des Wiedereinfangens des Elektrons. Für die Rückkehr des Elektrons in die gleiche Falle, aus der es angeregt wurde, spricht die ansonsten von der Polarisation des Anregungsimpulses unbeeinflusste weitere Relaxation.

Mit 2,56 ps zerfällt der Zustand in einen heißen Grundzustand, dessen Spektrum konsistent zur bisherigen Interpretation bei größeren Wellenlängen zentriert ist als das des Zustandes $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$, was abermals die durch die Anregung bedingte höhere Temperatur der Umgebung widerspiegelt. Auch die im Vergleich zum Generationsexperiment kurze Lebensdauer dieses $|p\rangle$ -Zustandes in einer $|p\rangle$ -optimierten Schale lässt sich in der höheren Temperatur der näheren Umgebung begründen: Durch die stärkere Schwächung der H-Brücken und die einhergehende geringfügig höhere Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle kann sich die Solvathülle schneller in Richtung Kugelsymmetrie verformen, was letztlich zu einer schlechteren Stabilisierung des $|p\rangle$ -Zustandes und damit einer kürzeren Lebensdauer führt. Demgegenüber erfolgt die weitere Abkühlung aufgrund fehlender Kanäle über H-Brücken mit etwa 16 ps dramatisch langsamer als im Fall der Generationsdynamik. Ein wichtiger Umstand ist hierbei hervorzuheben. Wie bereits erwähnt, tragen zum Gesamtmesssignal sowohl die Spezies aus $\mathcal{X}_{0,5}$ bei, als auch die bereits aus der Auswertung des Generationsexperimentes bekannten Spezies aus \mathcal{G} . Dabei erweist sich $\mathcal{X}_{0,5}$ als sehr anfällig für kleine Variationen in den Transienten bezüglich der Absorptionseffektivität der Zustände $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}$ und $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}$. Zufällige Streuungen der Messwerte können dabei vom Fitalgorithmus dadurch nachgebildet werden, dass die beiden Spezies mit unterschiedlichem Vorzeichen aber fast gleichem Betrag des Wirkungsquerschnitts veranschlagt werden. Das führt zu Ergebnissen, die ganz offensichtlich wenig plausibel sind und auf ein speziell den Relaxationskanal $\mathcal{X}_{0,5}$ betreffendes numerisches Problem zurückzuführen sind. Als Ausweg aus dieser Situation bietet sich an, eine Randbedingung für das Spektrum des letzten Zustandes $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}$ einzuführen, in Abbildung 3.21 magentafarben gezeichnet. Dazu wurde die Annahme aufgestellt, dass auch dieser Relaxationskanal in einem zu $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$ vergleichbaren Zustand endet, wie es auch bei \mathcal{X}_{60} und (vorgreifend auf die noch folgende Auswertung) \mathcal{X}_5 der Fall ist. Setzt

man $\sigma(\lambda, |s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}) = \sigma(\lambda, |s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}})$, nimmt auch das Spektrum von $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}$ eine plausible Form an; die Absorptionswirkungsquerschnitte der übrigen Spezies von $\mathcal{X}_{0,5}$ sind von dieser Vorgehensweise unbeeinflusst.

Bei der Beschreibung der Absorption von $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_{0,5}}$ durch Gleichung 3.1 (durchgezogene blaue Linie in Abbildung 3.21) fällt eine relativ große Abweichung der in der Auswertung gefundenen Werte von der Linienform auf. Diese Abweichung gibt einen groben Anhaltspunkt für die Genauigkeit der Extraktion und soll im Folgenden etwas genauer hinterfragt werden: Der Befund, dass der isotrope Signalanteil zwischen $\vec{p}_{\text{Pu}} \parallel \vec{p}_{\text{Gen}}$ und $\vec{p}_{\text{Pu}} \perp \vec{p}_{\text{Gen}}$ nicht signifikant abweicht legt nahe, dass die erhöhte Streuung der Wirkungsquerschnitte nicht von einem polarisationsabhängigen Effekt herrühren können, sondern dass der zugrundeliegende Mechanismus beide Experimente gleichermassen betrifft. Zu kurzen Zeiten nach dem Generationsimpuls unterliegt das Referenzsignal (Generationsexperiment ohne weiteren Anregungsimpuls) zum Teil dramatischen Veränderungen. Dadurch hängt das überlagerte Anregungs–Abfrage–Signal sehr empfindlich von der tatsächlich eingestellten Präparationszeit t_{prep} ab, die wiederum im Moment der Experimentdurchführung nicht genauer gewählt werden kann, als die ad–hoc–Bestimmung der Weglängenunterschiede der einzelnen Impulszweige. Erst im Rahmen der Gesamtauswertung kann eine deutlich zuverlässigere Bestimmung dieser Werte durch das auf Seite 49 beschriebene Verfahren gelingen. Dies ergab für die meisten Messungen mit angestrebtem $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps eine Abweichung kleiner 0,08 ps, betrug in wenigen Extremfällen aber bis zu 0,2 ps. Damit geht im Modell aber eine Umgewichtung der Beiträge von $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ einher. Die größeren Unsicherheiten speziell bei den dadurch betroffenen Messungen legen jedoch nahe, dass im Modell die Art des Beitrags von $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ zu $\mathcal{X}_{0,5}$ lediglich eine für die Auswertung notwendige Näherung darstellt. Weitere Versuche zur diesbezüglichen Erweiterung oder Verfeinerung des Modells erscheinen jedoch wenig sinnvoll, da durch die Einführung zusätzlicher Zustände der Informationsgehalt des bereits vorhandenen Relaxationskanals geschmälert würde. Zusätzliche Experimente unter Zuhilfenahme von spektral aufgelöster Detektion mittels eines Gitterspektrometers mit Zeilendetektor könnten diese Problematik allerdings aufschließen.

3.2.5 Auswertung und Diskussion: $t_{\text{prep}} = 5$ ps

Genügte es bei den oben gezeigten Experimenten mit $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps und $t_{\text{prep}} = 60$ ps noch, neben dem Relaxationskanal der Anregung nur die Generationsdynamik mit zu berücksichtigen, stellt sich die Situation bei $t_{\text{prep}} = 5$ ps etwas komplexer dar.

Wie schon eingangs in Abbildung 3.10 verdeutlicht, werden hier nicht nur Elektronen aus dem bei $t_{\text{prep}} = 5$ ps am stärksten besetzten Zustand $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ angeregt, sondern auch aus $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ und $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$, was einen Anteil beider Relaxationskanäle am Messsignal zur Folge hat. Dem entsprechend gilt es in der Modellbildung, \mathcal{X}_{60} und $\mathcal{X}_{0,5}$ mit zu berücksichtigen, um die Charakteristik des neuen Relaxationskanals \mathcal{X}_5 davon trennen zu können.

Da dieser Kanal bei einem $|s\rangle$ -Zustand beginnt, wird \mathcal{X}_5 ähnlich \mathcal{X}_{60} formuliert, wie Abbildung 3.22 zeigt. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf die Abbildung von $\mathcal{X}_{0,5}$ und

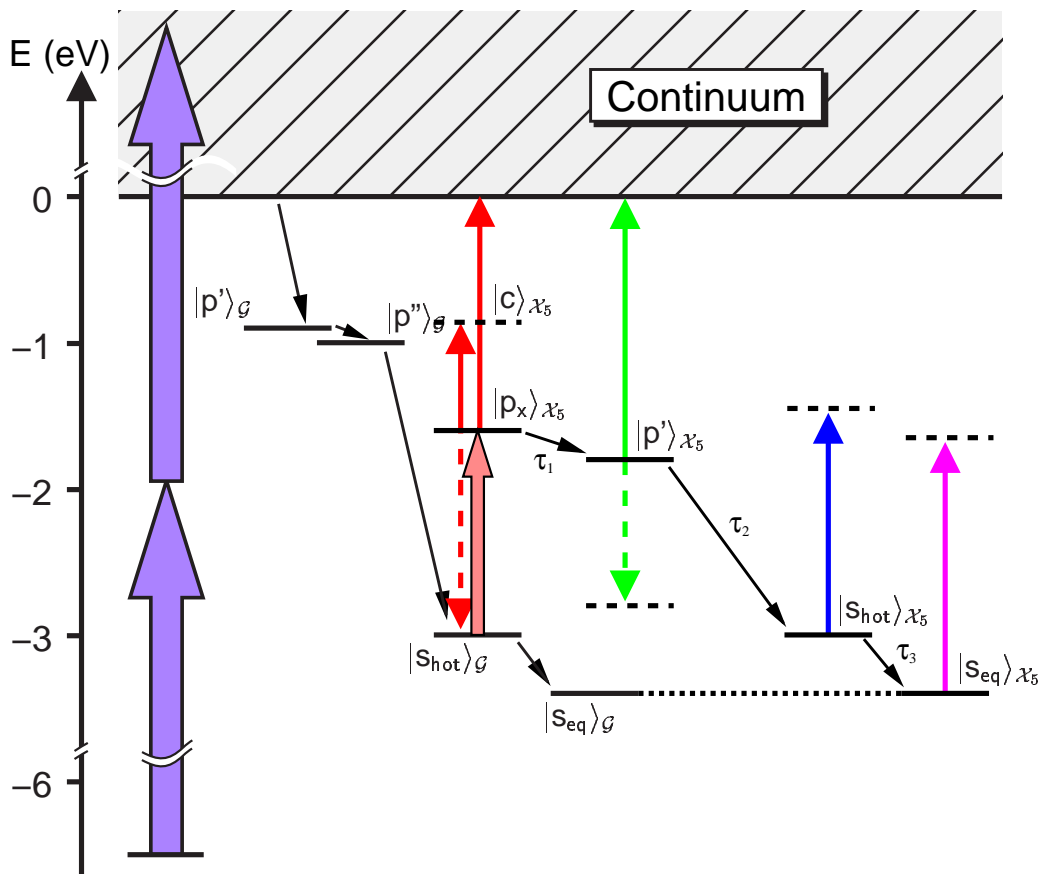


Abb. 3.22: Ratenmodell für den Relaxationskanal “ \mathcal{X}_5 ” nach Anregung aus $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$. Beim Experiment mit $t_{\text{prep}} = 5$ ps erfolgt gleichzeitig Anregung aus $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ in $\mathcal{X}_{0,5}$ und aus $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{G}}$ in \mathcal{X}_{60} , die hier der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt sind, aber zum Signal beitragen.

\mathcal{X}_{60} in der Darstellung verzichtet, zumal sich die folgende Diskussion auf die Absorptionen der einzelnen Spezies von \mathcal{X}_5 beschränken soll.

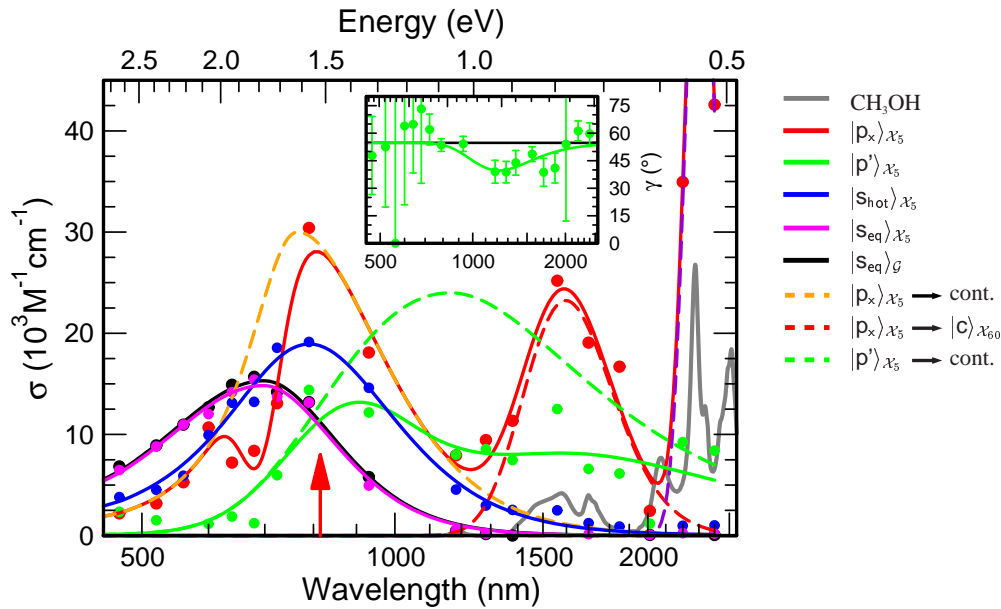


Abb. 3.23: Molare Absorptionswirkungsquerschnitte der transienten Spezies aus dem Relaxationskanal \mathcal{X}_5 . Zur Orientierung ist die Absorption des Lösungsmittels als graue Kurve enthalten. Die gestrichelten Kurven zeigen Vorschläge, wie sich die rot und grün gezeichneten Absorptionen als Überlagerung von Absorption und stimulierter Emission deuten lassen. Letztere wird gestützt durch die Anisotropie der Daten, die im Inset gezeigt ist. Der rote Pfeil markiert die Lage des Anregungsimpulses bei 820 nm.

Zeitgleich mit der Anregung aus $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{G}}$ baut sich die in Abbildung 3.23 rot gezeichnete Absorption auf. Wie schon beim Experiment mit $t_{\text{prep}} = 60$ ps spiegelt auch diese bezüglich der Anregung frühe Absorption sehr wahrscheinlich eine Situation wieder, in der sich die Anregung des e_{hot}^- in einen $|p_x\rangle$ -Zustand noch nicht maßgeblich auf die nähere Umgebung ausgewirkt hat: Im sichtbaren Spektralbereich ist einer breiten Absorption um 765 nm (gestrichelte orange Kurve) ein Einbruch um 700 nm überlagert. Die Absorption im nahinfraroten Spektralbereich zeigt mit einer Zentralwellenlänge von $1,6 \mu\text{m}$ eine leichte Rotverschiebung gegenüber der entsprechenden Komponente des $|p_x\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ -Spektrums. Die spektrale Verschiebung fällt allerdings so gering aus, dass innerhalb der Messgenauigkeit keine Differenzierung möglich ist, ob es sich bei dieser Bande um einen Übergang zu höheren gebundenen Zuständen $|c\rangle_{\mathcal{X}_5}$ oder eine Kopplung an Schwingungsmoden des Lösungsmittels handelt. Ebenfalls sichtbar und gegenüber $|p_x\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ deutlich überhöht ist die Absorption oberhalb $2 \mu\text{m}$, die abermals eine Erklärung über die Kopp-

lung an Schwingungsmoden des Lösungsmittels nahelegt.

Mit einer Zeitkonstanten von 170 fs erscheint die in Abbildung 3.23 grün gezeichnete Absorption, die in Anlehnung der Interpretation von $|p\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ ebenfalls als Signatur eines $|p\rangle$ -Zustandes interpretiert werden kann: Form der Absorption und Lage der Anisotropie führen zu der grün gestrichelten breiten Absorption um $1,16 \mu\text{m}$, die von einem durch stimulierte Emission verursachten Einbruch um $1,21 \mu\text{m}$ überlagert ist und damit die spektrale Form der ermittelten Absorption (durchgezogene grüne Linie) sehr gut beschreibt.

Der Zustand $|p'\rangle_{\mathcal{X}_5}$ zerfällt mit einer Lebensdauer von circa 1,14 ps in einen heißen Grundzustand $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_5}$ mit einem Absorptionsmaximum bei 791 nm. Die gegenüber $|p'\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ fast um den Faktor 2 längere Lebensdauer ist dabei konsistent zur bisher vorgeschlagenen Interpretation: Durch die im Vergleich zum Experiment bei $t_{\text{prep}} = 60$ ps höhere Temperatur der Lösungsumgebung und damit einhergehenden ausgeprägteren Schwächung der H-Brücken vergrößert sich die Beweglichkeit der an der Solvathülle beteiligten Moleküle soweit, dass diese sich etwas schneller auf die neue Ladungsverteilung des angeregten Elektrons anpassen kann als dies bei $|p'\rangle_{\mathcal{X}_{60}}$ der Fall ist. Entsprechend länger kann dieser Zustand stabilisiert werden, was sich in seiner größeren Lebensdauer äußert. Allerdings wird auch hier nicht die Lebensdauer eines $|p\rangle$ -Zustandes in einer Solvathülle mit $|p\rangle$ -Konfiguration erreicht, die bei etwa 3,5 ps liegt. Da die Änderung der Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle nur innerhalb eines kleinen Rahmens erfolgen kann, ist dies jedoch sehr plausibel.

Der in Abbildung 3.23 blau gezeichnet absorbierende Zustand $|s_{\text{hot}}\rangle_{\mathcal{X}_5}$ kühlt im weiteren mit einer Zeitkonstanten von 6,2 ps in den Zustand $|s_{\text{eq}}\rangle_{\mathcal{X}_5}$ mit der magentafarben gezeichneten Absorption ab. Vergleicht man diese wieder mit der des equilibrierten solvatisierten Elektrons aus dem Generationsexperiment (schwarze Linie), stellt man eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit fest. Auch in diesem Experiment kann also die gesamte durch den Anregungsimpuls deponierte Energie an die Umgebung abgegeben werden. Dies erfolgt jedoch abermals aufgrund der deutlichen H-Brücken-Schwächung langsamer, als im Relaxationskanal \mathcal{X}_{60} .

3.2.6 Zusammenfassende Diskussion

Aufgrund der Fülle an Informationen, die in den vorangehenden Abschnitten erarbeitet wurden, sollen die wichtigsten Erkenntnisse an dieser Stelle nochmals zusammengefasst werden.

	\mathcal{X}_{60}	\mathcal{X}_5	$\mathcal{X}_{0,5}$	
τ_1	105 ± 25 fs	170 ± 25 fs	143 ± 35 fs	τ_1'
τ_2	0.67 ± 0.1 ps	1.14 ± 0.2 ps	$2.56 \pm_{0.5}^{1.7}$ ps	τ_2'
τ_3	5.3 ± 0.2 ps	6.2 ± 0.2 ps	16 ± 5 ps	τ_3'

Tab. 3.3: Vergleich der gefundenen Relaxationszeiten für die Anregung der $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ bei verschiedenen t_{prep} in die Relaxationskanäle \mathcal{X}_{60} , \mathcal{X}_5 und $\mathcal{X}_{0,5}$. Während die beiden erstgenannten eine Anregung in einen $|p\rangle$ -ähnlichen Zustand beschreiben, beinhaltet $\mathcal{X}_{0,5}$ ein vom Anregungsimpuls verursachtes Detrapping mit Rückkehr in die gleiche Falle.

Tabelle 3.3 führt hierzu nochmals die gefundenen Zeiten im Überblick auf. Die Relaxationskanäle \mathcal{X}_{60} und \mathcal{X}_5 ähneln sich insofern, als beide Male die Anregung eines Elektrons im Grundzustand erfolgt. Durch die ‐heißere‐ Umgebung im Fall $t_{\text{prep}} = 5$ ps sind sowohl die Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_2 als auch die Thermalisierungszeitkonstante τ_2 in \mathcal{X}_5 länger als in \mathcal{X}_{60} . Ein etwas anderes Bild zeigt der Relaxationskanal $\mathcal{X}_{0,5}$, der in der weiteren Anregung des bereits angeregten Zustandes $|p'\rangle_{\mathcal{G}}$ beziehungsweise $|p''\rangle_{\mathcal{G}}$ gründet. In beiden Fällen findet zuerst ein ‐Wiedereinfangen‐ mit etwa 143 fs in einen $|p\rangle$ -Zustand statt, der in der gleichen Falle lokalisiert ist wie der ursprüngliche Zustand. Danach erst zerfällt er in einen heißen Grundzustand, um dann weiter abzukühlen. Damit ähnelt dieser Relaxationskanal eher der Situation beim Generationsexperiment, wobei aber die Lebensdauer des angeregten Zustandes deutlich verkürzt und die Thermalisierung der Umgebung substantiell verlangsamt ist.

Die beobachteten Effekte lassen sich damit in folgenden stichpunktartigen Aussagen zusammenfassen:

- Bei höherer Temperatur der Umgebung sind die H-Brücken geschwächt, wodurch die Lösungsmittelmoleküle in begrenztem Maße beweglicher werden.
- Diese erhöhte Beweglichkeit äußert sich in einer etwas schnelleren Anpassung einer $|s\rangle$ -Konfiguration der Solvathülle an einen $|p\rangle$ -Zustand des Elektrons. Je schneller diese Anpassung erfolgt, desto länger kann der $|p\rangle$ -Zustand stabilisiert werden, was sich in der Verlängerung seiner Lebensdauer äußert. Da die Umkonfiguration der Schale aber in der Größenordnung von 5 ps stattfindet und die Lebensdauer eines

$|p\rangle$ -Zustandes in einer angepassten Solvathülle etwa 3,5 ps beträgt, zerfällt der $|p\rangle$ -Zustand, noch bevor die Solvatschale eine $|p\rangle$ -Konfiguration erreichen kann, nach 0,67 ps in der kühlen respektive 1.14 ps in der heißen Umgebung.

- Gleichzeitig wird bei höherer Temperatur der Energietransport in die weitere Umgebung durch die Schwächung der H-Brücken verlangsamt, da diese den effizientesten Kanal darstellen. Die Abkühlung der näheren Umgebung des solvatisierten Elektrons erfolgt deshalb langsamer.

In Abbildung 3.24 wird versucht, alle vier Relaxationskanäle, auf die aus den vorgestellten Generations- und Anregungs-Abfrage-Experimenten zurückgeschlossen wurde, anhand eines mikroskopischen Modells zu illustrieren.

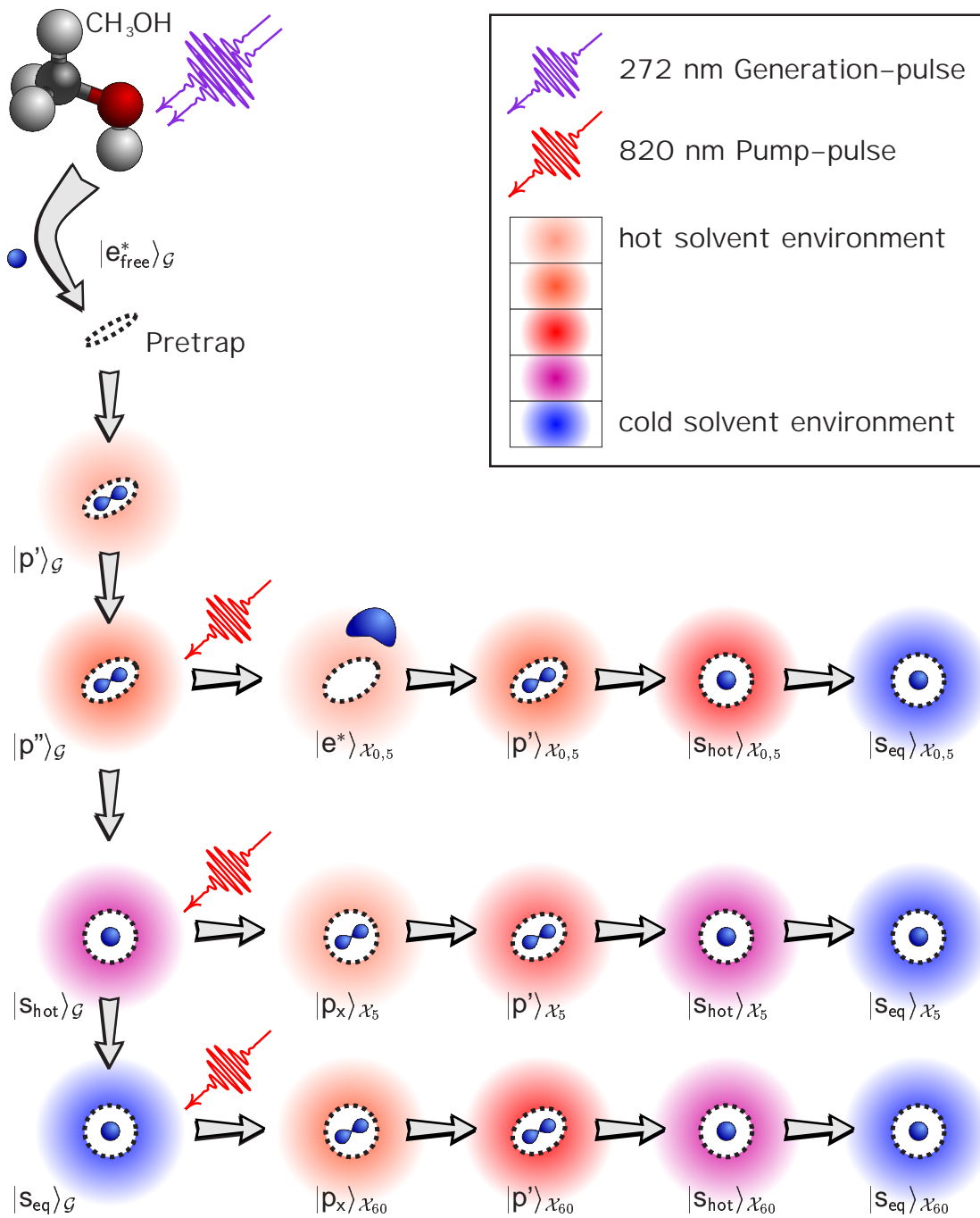


Abb. 3.24: Übersichtsskizze des mikroskopischen Modells zur Beschreibung der einzelnen Relaxationskanäle.

3.3 Spektroskopie des hydratisierten Elektrons

Solvatisierte Elektronen speziell im Lösungsmittel Wasser sind seit geraumer Zeit von gesteigertem Interesse. Dies äußert sich nicht zuletzt darin, dass sich bei Wasser als Lösungsmittel eine eigene Bezeichnung für das solvatisierte Elektron eingebürgert hat — das *hydratisierte Elektron* e_{hyd}^- .

Ein Wassermolekül kann im Mittel 4,5 H-Brücken [82, 83] ausbilden, was zu einem sehr komplexen 3-dimensionalen Netzwerk führt, in dem eine extrem schnelle Energieumverteilung erfolgen kann. Auch das Brechen von Wasserstoffbrücken, eine Voraussetzung für Translation und Rotation, erfolgt wesentlich schneller als zum Beispiel in Methanol.

Frühere Experimente zur Generation von e_{hyd}^- in H_2O und D_2O haben gezeigt, dass die Generationsdynamik gut eine Größenordnung schneller abläuft [16], als dies in Methanol der Fall ist. Bei der mit dem verwendeten Lasersystem verfügbaren Zweiphotonenenergie von 9.1 eV geschieht die Erzeugung solvatisierter Elektronen über einen Proton-Transfer-Prozess, da die Ionisierungsschwelle von H_2O bei etwa 12 eV [84] liegt.

Im Vergleich zu Methanol ist die Solvationsdynamik deutlich schneller, wodurch es zu einem ausgeprägten zeitlichen Überlapp in den Besetzungsdichten der transienten Vorläufer [46] kommt. Dies aber kompliziert eine Untersuchung, wie sie für das $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ vorgestellt wurde so sehr, dass es nicht mehr möglich sein dürfte, eindeutige Informationen aus den Messungen zu extrahieren. Von besonderem Interesse wäre die Spektroskopie angeregter Vorläufer des e_{hyd}^- , für die es aber zumindest bei der Generation über Protontransfer in Wasser bislang keine Evidenzen gibt.

Aus diesen Gründen wurde für die Untersuchung an Wasser eine andere Zielsetzung verfolgt. Wie von der Generationsdynamik bekannt ist [46], gibt es dort aufgrund einer starken Kopplung an OH-Schwingungsmoden ausgeprägte Deuterierungseffekte, die einen frühen Vorläufer des e_{hyd}^- betreffen und sich hauptsächlich im Nah- und Mittelinfraroten Spektralbereich auswirken. In früheren Pump-Probe-Experimenten am e_{hyd}^- konnten bereits Unterschiede in der Dynamik festgestellt werden, die im Wesentlichen dem Unterschied in der H-Brücken-Stärke zwischen H_2O und D_2O zugeschrieben werden können [85, 86].⁵ Aufgrund des auf unterhalb 1 μm beschränkten Abfragebereichs konnte allerdings bislang nicht geklärt werden, inwiefern Kopplungen an das Lösungsmittel das Spektrum des angeregten Zustandes eines e_{hyd}^- beeinflussen.

Die Erweiterung des Abfragespektralbereichs bis über die Lage der OH- beziehungsweise OD-Streckschwingungsbande hinaus kann diese Fragestellung aufschließen. Im

⁵Librationen beeinflussen die Dynamik [87]. Da Librationen in diesem Fall durch H-Brücken behinderte Rotationsbewegungen darstellen, sind Unterschiede ursächlich in den H-Brücken-Stärken zu suchen.

Folgenden werden deshalb neue Messungen zur Dynamik des equilibrierten hydratisierten Elektrons in H₂O und D₂O im Spektralbereich von 450 nm bis 5,5 μ m vorgestellt und diskutiert.

3.3.1 Das Experiment

Zur zeitaufgelösten Spektroskopie des e_{hyd}^- kommt der bereits in Abbildung 3.11 gezeigte Aufbau zum Einsatz, auch hier mit einer 100 μ m Freistrahldüse. Als Proben wurde zum einen dreifach destilliertes H₂O und zum anderen D₂O der Reinheitsklasse Uvasol und Deuterierungsgrad von mindestens 99.8 % (Firma Merck) verwendet. Wie bei den Methanolmessungen wurde auch hier großer Wert auf gründliche Reinigung des gesamten Probenkreislaufs vor jeder Messreihe gelegt.

Der D₂O–Freistrahler wurde zusätzlich in einer mit getrocknetem Stickstoff gespülten Probenkammer betrieben. Dadurch konnte eine Kontamination der D₂O–Probe mit Luftfeuchtigkeit und damit H₂O effektiv verhindert werden, was über den Vergleich von FTIR–Transmissions–Messungen vor und nach einer Messreihe kontrolliert wurde.

3.3.2 Messkurven

Zur Bestimmung der optimalen Anregungsintensität wurde wieder die maximale Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit der Anregungsintensität gemessen und in Abbildung 3.25a aufgetragen. Die Sättigungsintensität I_s ergab sich aus einer Anpassung der Funktion $\Delta OD_{\text{max}} = A * \exp(I/I_s)$ zu 155 GW/cm², in guter Übereinstimmung zu dem von Barbara et al. gefundenen Wert 150 GW/cm². Wie die sich kaum ändernde Dynamik in Abbildung 3.25b belegt, findet bei Intensitäten bis zu dieser Größenordnung mit großer Wahrscheinlichkeit auch noch keine Anregung ins Kontinuum über Zweiphotonenprozesse statt: Durch Vergleich von Anregungs–Abfrage–Experimenten am e_{solv}^- in Methanol und Ethanol bei deutlich unterschiedlichen Anregungsintensitäten konnte bereits eine signifikante Änderung der Dynamik bei hohen Anregungsdichten beobachtet werden, die auf eine Zweiphotonen–Absorption des Elektrons ins Leitungsband zurückgeführt wurde [88]. Der gleiche Effekt ist für hohe Intensitäten, ab denen Zweiphotonenabsorption einsetzt, auch beim hydratisierten Elektron zu erwarten [85], wo eine Energie von 3,1 eV (entspricht 400 nm) ausreicht, um das equilibrierte e_{hyd}^- ins Leitungsband anzuregen [89].

Wie auch bei den anderen bereits vorgestellten Messungen wurde auch hier für eine Vergleichbarkeit der Experimente durch Einstellung der Pumpintensität über eine Normmessung bei einer Referenzwellenlänge Sorge getragen. Die angestrebte Elektronendichte für das Experiment von $\rho(e_{\text{solv}}^-) \approx 0.1$ mmol/l wurde ebenfalls vor jeder Messreihe durch

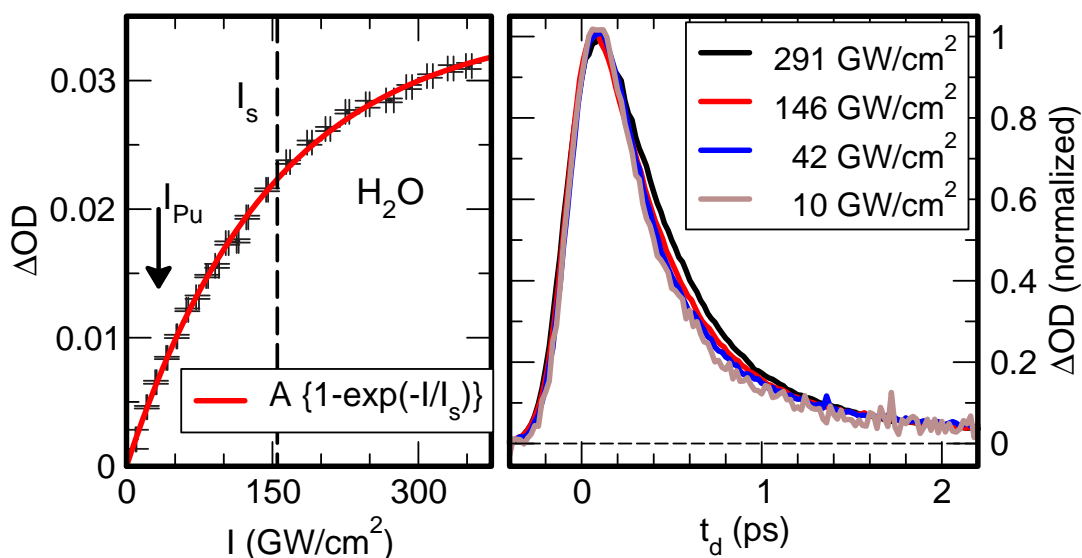


Abb. 3.25: Intensitätsabhängigkeit der maximalen Änderung der optischen Dichte und der Dynamik bei Anregung des $e_{\text{hyd}}^- \cdot H_2O$ mit 820 nm–Impulsen unterschiedlicher Intensität. Die Abfragewellenlänge betrug 1250 nm.

ein Generationsexperiment bei der Normwellenlänge kontrolliert.

Wie bereits eingangs erwähnt, geht die Solvation in Wasser wesentlich schneller von statten, als dies in Methanol der Fall ist. Schon etwa 3 ps nach dem Generationsimpuls ist die Solvation komplett abgeschlossen und jede weitere Signaländerung im Generationsexperiment kann einer Abnahme der Elektronendichte in der Probe durch Rekombination mit dem Muttermolekül (*Geminate Recombination*) [16, 46] zugeschrieben werden. Auch die Thermalisierung ist zu dieser Zeit bereits vollständig abgeschlossen, die zu beobachtende spektrale Absorption entspricht der eines equilibrierten solvatisierten Elektrons bei Raumtemperatur und ändert sich lediglich in seiner Amplitude, entsprechend der abnehmenden Elektronendichte [46]. Abbildung 3.26 zeigt auf die abfallende Flanke normierte Transienten von Pu–Pr–Experimenten an Wasser bei unterschiedlichen Präparationszeiten. Innerhalb der Messauflösung weisen diese für $t_{\text{prep}} > 10$ ps immer exakt dieselbe Form auf, konsistent zu der These, dass hier lediglich die Teilchendichte abnimmt, ansonsten aber die gleiche Spezies spektroskopiert wird. In Methanol hingegen dominieren bei $t_{\text{prep}} = 5$ ps und $t_{\text{prep}} = 60$ ps jeweils unterschiedliche Spezies, was sich im Pu–Pr–Experiment bei diesen Präparationszeiten in einer erkennbar unterschiedlichen Form der Transienten manifestiert (siehe Abbildung 3.10).

Da sich die Zwillingsrekombination über sehr lange Zeiten erstrecken kann, und um die Abnahme der Elektronendichte auf der Zeitskala des Anregungs–Abfrage–

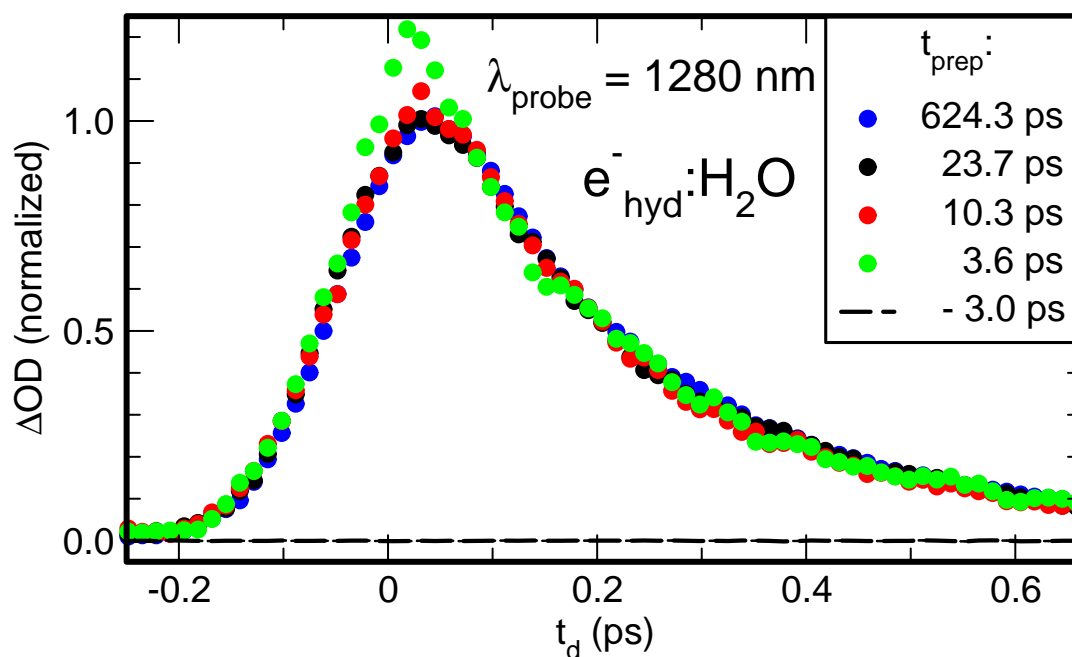


Abb. 3.26: Abhängigkeit der Dynamik von der Präparationszeit für das e_{hyd}^- : H_2O . Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur wenige der bei $t_{\text{prep}} = [-3 \text{ ps} .. 625 \text{ ps}]$ tatsächlich gemessenen, auf die abfallende Flanke normierten Transienten gezeigt, die jedoch allesamt ein konsistentes Bild liefern: Für $t_{\text{prep}} > 10 \text{ ps}$ bleibt die Form der Transienten gleich, für kürzere Präparationszeiten ist lediglich eine Abweichung zu sehr kurzen Zeiten feststellbar.

Experimentes vernachlässigen zu können, wurde für die im Folgenden vorgestellten Pu-Pr-Messungen an e_{hyd}^- : H_2O und e_{hyd}^- : D_2O eine gegenüber der eigentlichen Solvationsdynamik sehr lange Präparationszeit von $t_{\text{prep}} = 625 \text{ ps}$ gewählt. Dadurch kann von stationären Bedingungen ausgegangen werden und für die Modellrechnung entfällt auf jeden Fall die Notwendigkeit, den Solvationsvorgang mit beschreiben zu müssen.

Abbildung 3.27 zeigt für ausgewählte Abfragewellenlängen den isotropen Signalanteil von Anregungs-Abfrage-Messungen an e_{hyd}^- : H_2O . Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Abszissen frei skaliert. Zum Vergleich der einzelnen Signalamplituden zu verschiedenen Zeiten sei schon vorab auf die transienten Spektren in Abbildung 3.29 verwiesen. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Transienten, fällt zunächst bei kleinen Abfragewellenlängen bis etwa 700 nm das schnelle pumpinduzierte Ausbleichen der Probe auf, das mit einer bei allen Abfragewellenlängen nahezu gleichbleibenden Zeitkonstanten von etwa 1 ps wieder relaxiert. Ab 790 nm zeigt sich eine Überlagerung dieses Ausbleichens mit einer induzierten Absorption, die zu größeren Abfragewellenlängen immer weiter zunimmt. Zudem ist ein Trend zu beschleunigter Relaxation bei größeren

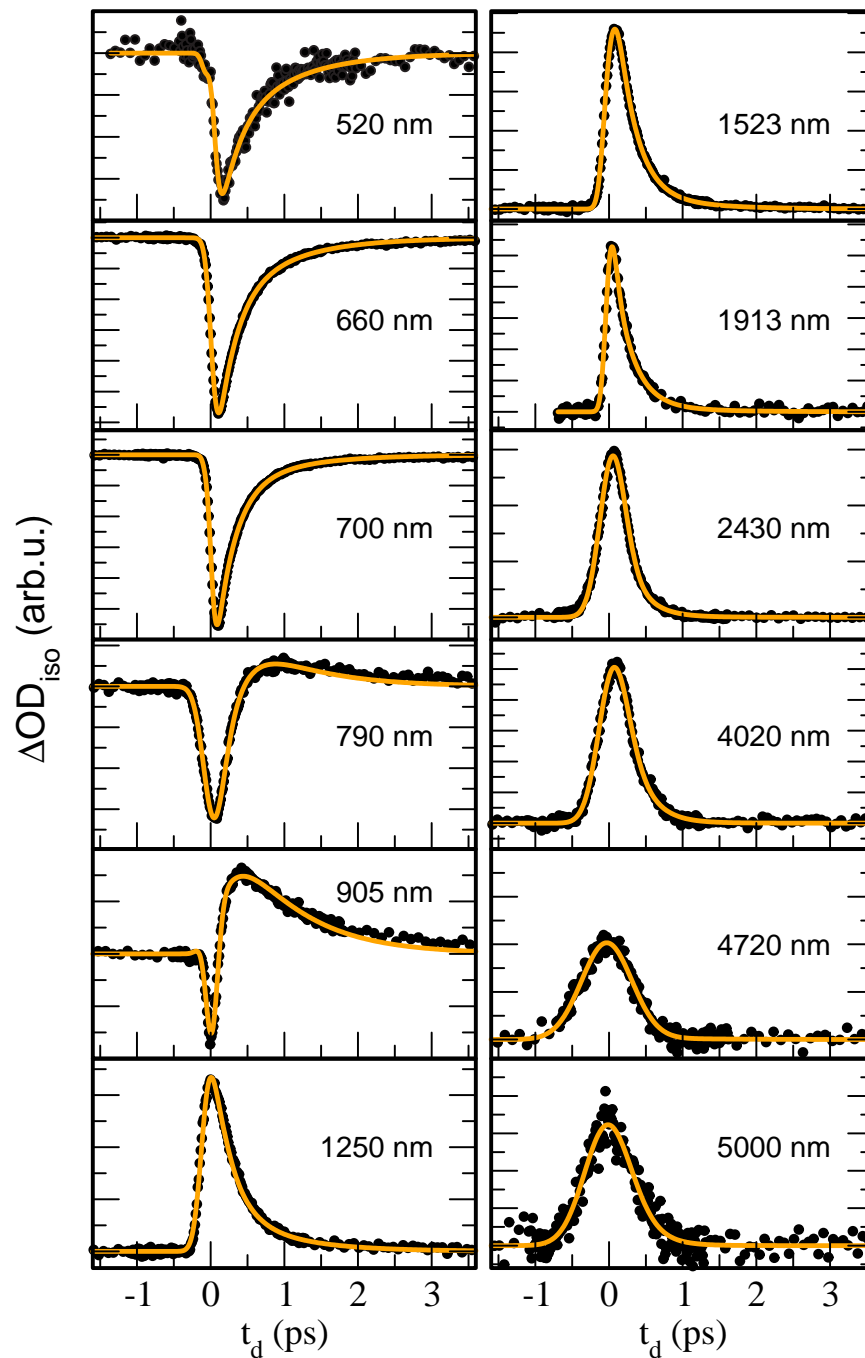


Abb. 3.27: Gemessene Transienten des Anregungs–Abfrage–Experimentes an $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ bei ausgewählten Wellenlängen. Die schwarzen Punkte sind Messwerte; Durchgezogene Linien geben die konsistente Beschreibung durch ein Ratengleichungssystem wieder.

Wellenlängen feststellbar. Ein sehr ähnliches Verhalten existiert auch für $\Delta\text{OD}_{\text{iso}}$ von Anregungs–Abfrage–Messungen an $e_{\text{hyd}}^-:\text{D}_2\text{O}$ in Abbildung 3.28, wobei die Dynamik ge-

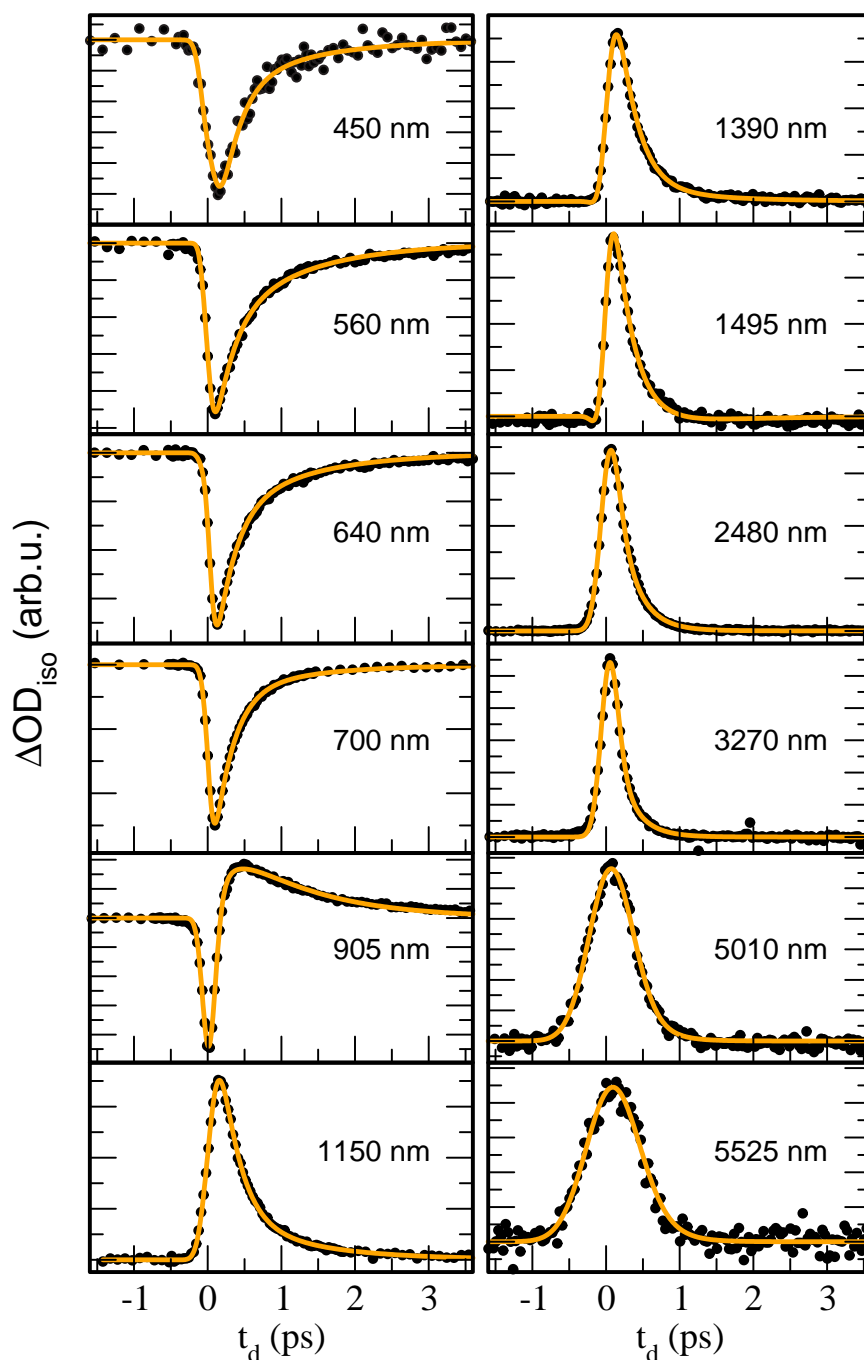


Abb. 3.28: Siehe Abbildung 3.27, hier allerdings für $e_{\text{hyd}}^- \cdot \text{D}_2\text{O}$.

genüber H_2O leicht verlangsamt erscheint.

Abbildung 3.29 zeigt die transienten Spektren, welche aus den Messungen an $e_{\text{hyd}}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $e_{\text{hyd}}^- \cdot \text{D}_2\text{O}$ gewonnen wurden. Grau schraffiert ist jeweils der experimentell nicht zugängliche spektrale Bereich der OH^- beziehungsweise OD^-

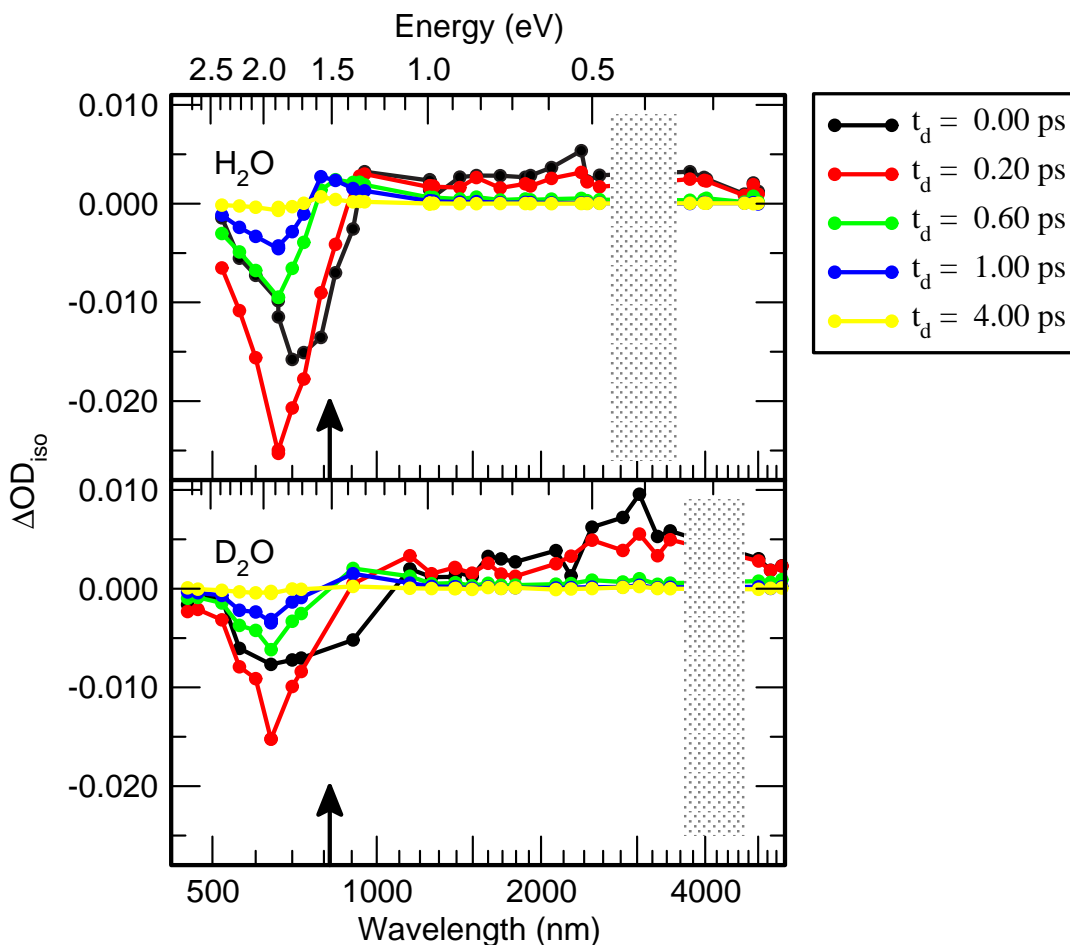


Abb. 3.29: Isotrope transiente Spektren der Messungen an $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ und $e_{\text{hyd}}^-:\text{D}_2\text{O}$ zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten t_d nach dem Anregungsimpuls. Grau hinterlegt sind die spektralen Abschnitte der OH- beziehungsweise OD-Bande, welche aufgrund der großen Absorption in der untersuchten Probe experimentell nicht zugänglich sind.

Streckschwingungsbande, in dem der Abfrageimpuls von der Probe weitgehend absorbiert wird und somit eine Transmissionsmessung verhindert wird. Die qualitative Entwicklung der transienten Spektren stimmt bei beiden Proben sehr gut überein, abgesehen von kleinen Abweichungen um den Zeitnullpunkt, die sich aber aus Unterschieden in den Parametern der Abfrageimpulse erklären lassen.

Die Betrachtung des induzierten Dichroismus, der ein Maß für die durch den Anregungsimpuls aufgeprägte Polarisierung des untersuchten Systems darstellt zeigt weder für $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ und $e_{\text{hyd}}^-:\text{D}_2\text{O}$ signifikante Polarisierungseffekte innerhalb der Messauflösung von 0,02 % (ΔOD). Mangels Informationsgehalt wurde auf eine Darstellung dieser Daten verzichtet. Eine Polarisationsabhängigkeit, wie sie in früheren Experimenten von Barbara

et al. gesehen wurde [90], ist damit der mit jenen Messungen verbundenen grossen Unsicherheit zuzuschreiben, da dort die beiden Polarisationskomponenten des Abfrageimpulses gegenüber dem Anregungsimpuls in jeweils zwei getrennten Messungen appliziert wurden. Dem gegenüber erlaubt die in den hier gezeigten Experimenten fest integrierte Polarisationsauflösung, die eine gleichzeitige Bestimmung der beiden Signalanteile gestattet, eine wesentlich höhere Reabilität der beiden Komponenten und damit der Information über Polarisationseffekte.

3.3.3 Auswertung und Diskussion

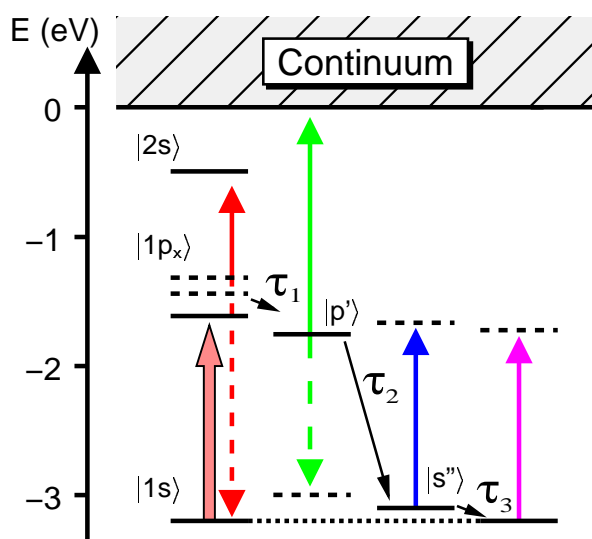


Abb. 3.30: Modell zur konsistenten Beschreibung der Pu–Pr–Experimente an $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ und $e_{\text{hyd}}^-:\text{D}_2\text{O}$.

Abbildung 3.30 zeigt das Modell für die theoretische Beschreibung der Anregungs–Abfrage–Experimente am hydratisierten Elektron in H_2O und D_2O durch ein Energiere-laxationsschema. Die Anregung erfolgt aus dem Grundzustand $|1s\rangle$ in einen der angeregten $|1p_x\rangle$ –Zustände. Der in der Literatur diskutierte Energieabstand für die dabei möglichen Übergänge von $\Delta E_x = [1,59 \text{ eV} \dots 1,88 \text{ eV}]$ legt nahe, dass dabei mit einer Anregungsphotonenenergie von 1,5 eV überwiegend der energetisch tiefsten Zustand besetzt wird. Unterstützt wird diese Annahme durch die völlige Absenz

von Hinweisen auf eine interne Umverteilung unmittelbar nach der Anregung, wie sie etwa bei Assel et al. existieren, dessen Anregungsenergie mit 2,0 eV deutlich höher war und somit überwiegend den höchstliegenden ersten angeregten Zustand besetzte [91].

Zur besseren Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln H_2O und D_2O sind die Spektren der Spezies aus beiden Experimenten in Abbildung 3.31 einander gegenübergestellt. Zur Orientierung ist grau die Absorption des jeweiligen Lösungsmittels gezeigt, welche im betrachteten Spektralbereich von der OH–Streckschwingungsbande um $3,1 \mu\text{m}$ beziehungsweise der OD–Streckschwingungsbande um $4,2 \mu\text{m}$ dominiert wird. Vergleicht man deren Lage mit dem Verlauf der Absorption, die sich zeitgleich mit der Anregung aufbaut (in der Abbildung rot dargestellt), fällt im infraroten Spek-

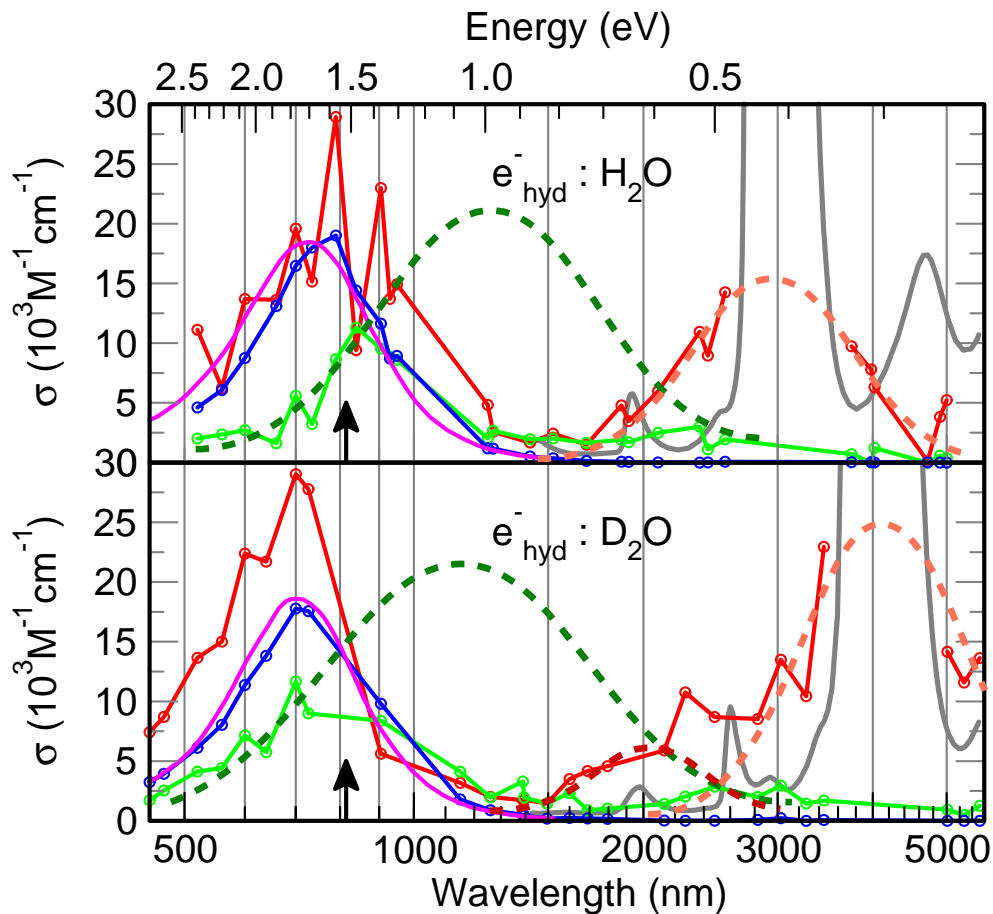


Abb. 3.31: Spektrale Absorptionswirkungsquerschnitte der einzelnen Niveaus aus dem Relaxationschema für die Anregung von $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ und $e_{\text{hyd}}^-:\text{D}_2\text{O}$. Die rot gezeichnete Absorption erscheint zeitgleich mit der Anregung, gefolgt von den grün-, blau- und magentafarbenen Absorptionen. Letztere wurde für die Auswertung gleichgesetzt mit dem Spektrum des Ausgangszustandes. Die graue Kurve gibt die Absorption des Lösungsmittels wieder, dominiert von der OH- respektive OD-Streckschwingungsbande.

tralbereich eine breite Absorption mit Zentrierung um die OH- beziehungsweise OD-Bande auf (gestrichelte hellrote Linien). Sie ist dort jeweils unterbrochen, da aufgrund der hohen optischen Dichte der Probe der Verlauf der Absorption nicht bestimmbar ist. Der deutliche Deuterierungseffekt weist auf eine Kopplung des angeregten elektronischen Zustandes mit der jeweiligen Streckschwingungsbande der nahen Lösungsmittelmoleküle hin. Dabei muss angemerkt werden, dass die Stärke der betrachteten Absorption um $3,1 \mu\text{m}$ (H_2O) bzw. $4,2 \mu\text{m}$ (D_2O) etwa um einen Faktor 3 kleiner ausfällt als die ebenfalls beobachtete Kopplung beim Generationsexperiment zu frühen Zeiten [46], die dort als

e^- :OX-Komplex interpretiert wurde. Allerdings unterscheidet sich die hier betrachtete Situation deutlich vom Generationsprozess: Mit der Anregungsenergie von 1,51 eV bleibt das Elektron in seinem Lösungsmittelkäfig gefangen, da die Bindungsenergie im Grundzustand mindestens $-3,2$ eV beträgt. Vorstellbar ist aber, dass der Anregungsimpuls eine Polarisation der elektronischen Konfiguration der Solvathülle und des angeregten Zustandes $|1p_x\rangle$ verursacht und dabei für sehr kurze Zeit eine kohärente Kopplung stattfindet zwischen $|1p_x\rangle$ und den jeweiligen OX-Streckschwingungsmoden geeignet orientierter Solvathüllenmoleküle. Während bei der Generation jedes der gebildeten Elektronen einen e^- :OX-Komplex bilden kann, kommen beim Anregungs-Abfrage-Experiment von 6 X_2O -Molekülen in der Solvathülle im Mittel nur zwei in Frage, die mit einer geeigneten Orientierung ihrer OX-Gruppe zu einer $|1p_x\rangle$ -OX-Kopplung beitragen können. Dies wiederum könnte die entsprechende um einen Faktor 3 schwächere Absorption erklären.

Ein Vergleich der spektralen Form der beiden $|1p_x\rangle$ -OX-Absorptionen zeigt in D_2O gegenüber H_2O einen langen, ausgeprägten Ausläufer auf der kurzwelligen Flanke der Absorption. Da der entsprechende Spektralbereich in H_2O stark von der $|1p_x\rangle$ -OH-Absorption dominiert wird, kann nur vermutet werden, dass es sich hierbei — wie auch schon bei den Methanoldmessungen als mögliche Erklärung diskutiert — um eine Absorption vom $|1p_x\rangle$ in einen höheren gebundenen $|2s\rangle$ -Zustand handeln könnte (gestrichelte dunkelrote Linie). Auch hier erscheint die Interpretation als Kopplung an Kombinationstöne von Biege- und Streckschwingungsmoden des Lösungsmittels ebenso plausibel. Im sichtbaren Spektralbereich zeigt sich analog zu den Befunden in Methanol eine breite Absorptionsbande, die auch hier einem Übergang vom frühen $|1p_x\rangle$ -Zustand ins Leitungsband zugeordnet wird.

Mit einer Zeitkonstanten unterhalb der Zeitauflösung von 50 fs verschwindet die anfängliche Absorption und führt zu der in Abbildung 3.31 jeweils grün gezeichneten Absorption. Wie bereits erwähnt, verschwinden etwaige Polarisationseffekte aufgrund der deutlich schnelleren Dynamik in H_2O und auch D_2O wesentlich schneller als in Methanol. Im konkreten Fall hat es sich als unmöglich erwiesen, außerhalb des durch die Apparatfunktion bestimmten Zeitfensters um die Anregung noch aussagekräftige Polarisationsinformation aus den Messungen zu gewinnen. Ohne diese Information, die sich bei der Interpretation der Methanoldaten als sehr wichtig erwiesen hat, ist eine Zuordnung der gefundenen Spektren entsprechend schwieriger. Deshalb sollen im Folgenden die gezeigten grünfarbenen Spektren unter Bezug auf die Resultate aus den $e^-_{\text{solv}}:\text{CH}_3\text{OH}$ -Messungen betrachtet werden. Dort wies ein der Anregung folgender, als $|p'\rangle$ identifizierter Zustand ein Spektrum auf, welches dem Vorliegenden in zwei wesentlichen Eigenschaften gleicht: Zum einen ist die Maximalamplitude etwa um einen Faktor zwei kleiner als die eines bei der betreffenden Zentralwellenlänge zu erwartenden Grundzustandsspektrums. Zum an-

	τ_1'	τ_1	τ_2	τ_3
This work, neat water	–/–	< 50 fs	245 fs	0,83 ps
This work, deuterated water	–/–	\approx 56 fs	255 fs	1,11 ps
Assel et al., neat water	< 80 fs	< 80 fs	190 fs	0.9 ps
Assel et al., electrolyte solution	< 80 fs	< 80 fs	230 fs	1.35 ps
Barbara et al. 1993/94	–/–	–/–	310 fs	1.1 ps

Tab. 3.4: Vergleich der in dieser Arbeit für $e_{\text{hyd}}^-:\text{H}_2\text{O}$ gefundenen Zeitkonstanten mit denen anderer Arbeiten. Die Zeitkonstante für interne Konversion τ_1' ist für die vorliegende Arbeit irrelevant, da die Anregung aufgrund der im Vergleich zu Assel et al. geringeren Zweiphotonenenergie mit großer Wahrscheinlichkeit in den energetisch tiefliegenden $|p_x\rangle$ -Zustand erfolgt.

deren gestattet die Form des Spektrums eine Interpretation als breite Absorption (gestrichelte dunkelgrüne Linien), die von einem Einbruch überlagert ist. Diese Eigenschaften lassen eine Interpretation als $|p'\rangle$ -Zustand sehr plausibel erscheinen.

Der $|p'\rangle$ Zustand in $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ zerfällt jeweils mit einer Lebensdauer von etwa 245 fs und 255 fs in einen heißen Grundzustand $|s_{\text{hot}}\rangle$, wie an den blau gezeichneten Spektren und ihrer jeweiligen Rotverschiebung gegenüber dem magentafarbenen Spektrum ($e_{\text{hyd}}^-:\text{X}_2\text{O}$ bei Raumtemperatur) sehr gut zu erkennen ist. Bereits nach nur 0,83 ps in H_2O und 1,11 ps in D_2O ist die Probe am Ort des Experimentes wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die bei der Auswertung mit dem geschilderten Modell gefundenen Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von Assel et al. und Barbara et al. Zum Vergleich sind in Tabelle 3.4 die einzelnen Ergebnisse aufgeführt.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis des solvatisierten Elektrons in Methanol und wässriger Umgebung. Dazu findet erstmals eine Kombination von Untersuchung des Erzeugungsprozesses von $e_{\text{solv}}^-:\text{CH}_3\text{OH}$ und der gezielten Anregungs–Abfrage–Spektroskopie der einzelnen, am Erzeugungsprozess beteiligten transienten Spezies Anwendung. Um die geeigneten Randbedingungen für diese Experimente zu schaffen, mussten auf apparativer Seite bedeutende Verbesserungen hinsichtlich Stabilität und Nachweisempfindlichkeit in einem bestehenden nichtkommerziellen Lasersystem durchgeführt werden. Das so erzielte verbesserte Signal–Rausch–Verhältnis wiederum stellt hohe Anforderungen an die Auswertung der Messdaten. Diese erfolgt mit Hilfe eines erweiterten Ratengleichungssystems, welches selbstkonsistent durch Variation freier Parameter an die Messdaten angepasst wird. Die so gefundenen Werte für diese Parameter, nämlich Zeitkonstanten und spektrale Wirkungsquerschnitte, liefern die Grundlage für die Interpretation der Messdaten. Die auf diese Weise gewonnenen Spektren der einzelnen an der Dynamik beteiligten Zustände wiederum können mit bemerkenswert guter Qualität mit Linienformen beschrieben werden. Diese entsprechen im Fall der Grundzustandsabsorption der bereits wohlbekanntem empirischen Form für das solvatisierte Elektron, während für die Absorption eines angeregten Zustandes eine allgemeiner gefasste Linienform zum Einsatz kommt. Der sattelförmige Verlauf dieser Absorption wird ursächlich einer breiten Absorption mit überlagertem Einbruch durch stimulierte Emission zugeordnet. Die Identifizierung dieses p–artigen Zustandes gelang mit Hilfe der Polarisationsauflösung durch entsprechende anisotrope Signalbeiträge, die nur für diese Spezies gefunden werden konnten.

Bei der erstmalig erfolgreich durchgeführten Spektroskopie des e_{solv}^- in Methanol im Spektralbereich von 470 nm bis $2,4 \mu\text{m}$ mit einer zeitlichen Auflösung von ~ 120 fs führt die geschilderte Vorgehensweise bezüglich der Interpretation der Messdaten zu einem neuen, in sich konsistenten mikroskopischen Modell. Letzteres wird zudem von Ergebnissen aus anderen experimentellen und theoretischen Arbeiten gestützt.

Als Grundlage für die hier vorgestellten Experimente diente eine bereits früher durchgeführte zeitaufgelöste Spektroskopie der Generation eines e_{solv}^- in Methanol, die zeigte, dass das Elektron nach seiner Erzeugung über Ionisation eines Methanolmoleküls über einen angeregten p–artigen Zustand solvatisiert wird, der um $1,3 \mu\text{m}$ absorbiert. Dieser zerfällt dann mit einer Zeitkonstante von etwa 4,2 ps in einen heißen Grundzustand, der wiederum mit etwa 10 ps zum equilibrierten Grundzustand abkühlt. Im Rahmen

der vorliegenden Arbeit wurde nach Analyse dieses Experiments für die selektive Anregung jedes der genannten Zustände eine Präparationszeit von $t_{\text{prep}} = 0,5$ ps, $t_{\text{prep}} = 5$ ps und $t_{\text{prep}} = 60$ ps gewählt. Da für diese Experimente eine größere Elektronendichte in der Probe erzeugt werden muss als bei dem vorhergehenden Experiment, wurde das Generationsexperiment bei entsprechend höherer Intensität im Generationsimpuls wiederholt. Diese vier Experimente weisen eine starke Verschränkung ihrer Zeitnullpunkte auf, was deren Bestimmung über eine kombinierte Auswertung mit weitaus größerer Genauigkeit gestattet, als dies bei Einzelexperimenten möglich wäre. Zeitgleich mit der Anregung des equilibrierten beziehungsweise heißen Grundzustandes zeigt die Probe eine jeweils sehr ähnliche induzierte Absorption. Diese enthält um $\sim 1,6 \mu\text{m}$ und $\sim 2,3 \mu\text{m}$ mit großer Wahrscheinlichkeit Beiträge, welche durch eine Wechselwirkung des e^- mit Schwingungsmoden (zum Beispiel OH) der Solvathüllenmoleküle erklären lassen. Eine prominente Absorption um ~ 760 nm wird einem möglichen Übergang in einen Kontinuumszustand zugeordnet. Etwa 100 fs bis 170 fs nach der Anregung befindet sich das Elektron in einem p-ähnlichen Zustand, der um $\sim 1,2 \mu\text{m}$ absorbiert. Mit einer bestimmten Lebensdauer kehrt das e^- dann aus dem angeregten Zustand zurück in einen heißen Grundzustand, dessen maximale Absorption je nach Temperatur der lokalen Umgebung zwischen ~ 740 nm und ~ 790 nm liegt. Nach einem Abkühlvorgang befindet sich das Elektron wieder im equilibrierten Grundzustand mit einer Absorption um ~ 700 nm. Ein anderes Bild liefert die Anregung des p-ähnlichen Zustandes: Die anfängliche induzierte Absorption der Probe zeitgleich zur Anregung zeigt eine starke Abweichung gegenüber der nach der Anregung eines Grundzustandes. Zum einen fehlt die dort prominente Absorption um ~ 760 nm. Zum anderen existieren im infraroten Spektralbereich sowohl Hinweise auf eine starke Wechselwirkung des e^- mit Schwingungsmoden der Solvathüllenmoleküle, als auch eine ähnliche spektrale Absorption wie die des quasi-freien Elektrons kurz nach der Generation. Mutmaßlich wird das Elektron also durch den Anregungsimpuls aus der Solvathülle entfernt. Durch Anregung mit unterschiedlichen Polarisierungen konnte zudem erstmals experimentell belegt werden, dass das Elektron innerhalb von etwa 140 fs wieder in dieselbe Falle zurückkehrt, abermals in einem p-artigen Zustand. Nach dem Übergang in einen heißen Grundzustand ist abermals ein Abkühlvorgang zu beobachten.

Ein Vergleich der jeweiligen Zeitkonstanten zeigt, dass mit abnehmender Präparationszeit die Lebensdauer des angeregten Zustandes von 0,67 ps nach 2,56 ps und die Zeitkonstante für die Abkühlung des heißen Grundzustandes von 5,3 ps nach 16 ps zunimmt. Eine kürzere Präparationszeit ist dabei gleichbedeutend mit einer höheren Temperatur der lokalen Umgebung von Elektron und Solvathülle, was eine Korrelation der genannten Zeitkonstanten mit dieser Temperatur nahelegt. Erklärbar ist dies über die bekannte Schwächung der H-Brücken zwischen Methanolmolekülen bei zunehmender Temperatur.

Diese Schwächung führt zu einer schnelleren Reorientierungs- und Translationsdynamik und darüber zu einer schnelleren Adaption der Solvathülle an die nach der Anregung p-artige Ladungsverteilung des Elektrons. Durch die bessere Adaption wiederum kann der angeregte Zustand länger aufrecht erhalten werden, was sich auch in der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes beim Generationsexperiment zeigt, wo die Solvathülle optimal an den p-artigen Zustand des Elektrons angepasst ist. Außerdem stellen H-Brücken den wichtigsten Kanal für Energietransport in die weitere Umgebung dar. Ihre Schwächung verlangsamt diesen Energietransport, was sich in der Zunahme der Abkühlzeitkonstanten zeigt.

Schließlich zeigt die vorliegende Arbeit erstmals auch die zeitaufgelöste Spektroskopie des solvatisierten Elektrons in H_2O und D_2O im erweiterten Spektralbereich von 450 nm bis $5,2 \mu\text{m}$ mit einer Zeitauflösung von ~ 150 fs. Der Vergleich beider Experimente zeigt für die anfängliche Absorption zeitgleich zur Anregung des equilibrierten Grundzustandes deutliche Hinweise auf eine starke Kopplung an Schwingungsmoden des Lösungsmittels. Diese Hinweise stützen eine ähnliche Interpretation bei den Experimenten an Methanol. Im Gegenzug lässt sich der erste Zustand nach Anregung des $e_{\text{solv}}^- \cdot \text{X}_2\text{O}$ in Anlehnung an die Erkenntnisse aus den Methanoluntersuchungen als p-artiger Zustand interpretieren. Zwar fehlen hier die entscheidenden Informationen aus dem zu schwachen und schnell verschwindenden anisotropen Signalanteil, die eine Identifizierung über stimulierte Emission in einen tieferliegenden, unbesetzten Zustand ermöglichen könnten. Doch gleicht die spektrale Charakteristik dieser Zustände in Wasser sehr stark derjenigen der p-artigen Zustände in Methanol, was eine analoge Zuordnung nahelegt. Dieser angeregte Zustand des hydratisierten Elektrons geht in H_2O mit einer Lebensdauer von ~ 245 fs und in D_2O mit ~ 255 fs in einen heißen Grundzustand über. Dessen Thermalisierung zum equilibrierten Grundzustand schließlich erfolgt mit Zeitkonstanten von 0,8 ps beziehungsweise 1,1 ps.

Der Vergleich der Untersuchungen des e_{solv}^- in Wasser und Methanol zeigt, dass letzteres Lösungsmittel aufgrund der um eine Größenordnung langsameren Solvatationsdynamik entscheidende experimentelle Vorteile bietet. Der geringe zeitliche Überlapp in den Besetzungszahlen der transienten Spezies erlaubt eine hinreichend gute Trennung bei ihrer selektiven Anregung bei heute erreichbarer Zeitauflösung. Allerdings bestehen noch gewisse, noch nicht vollständig geklärte Fragen bezüglich der anfänglichen Absorption zeitgleich mit der Anregung der jeweiligen Spezies. Wie sich zeigte, wäre gerade im sichtbaren Spektralbereich sowohl eine höhere Zeitauflösung als auch eine wesentlich höhere spektrale Informationsdichte von Nöten, um diese Fragen weiter aufzuklären. Realisieren ließe sich dies mit Hilfe eines Spektrometers mit Detektorzeile zur Detektion des spektral breitbandigen Abfrageimpulses.

Literaturverzeichnis

- [1] W. WEYL: *Ueber Metallammonium-Verbindungen*. Annalen der Physik und Chemie, 121:601–612, 1864.
- [2] E.J. HART und J.W. BOAG: *Absorption Spectrum of the Hydrated Electron in Water and in Aqueous Solutions*. Journal of the American Chemical Society, 84:4090–4095, 1962.
- [3] A.K. PIKAEV: *The Solvated Electron in Radiation Chemistry*. World University, Jerusalem, 1970.
- [4] V. HERRMANN und P. KREBS: *Temperature Dependence of Optical Absorption Spectra of Solvated Electrons in CD₃OD for $T \leq T_c$* . Journal of Physical Chemistry, 99:6794–6800, 1995.
- [5] F.-Y. JOU und G.R. FREEMAN: *Shapes of Optical Spectra of Solvated Electrons. Effect of Pressure*. Journal of Physical Chemistry, 81:909–915, 1977.
- [6] F.-Y. JOU und G.R. FREEMAN: *Temperature and Isotope Effects on the Shape of the Optical Absorption Spectrum of Solvated Electrons in Water*. Journal of Physical Chemistry, 83:2383–2387, 1979.
- [7] L. KEVAN: *Solvated Electron Structure in Glassy Matrices*. Accounts of Chemical Research, 14:138–145, 1981.
- [8] M.H.B. STOWELL, T.M. MCPHILLIPS, D.C. REES, S.M. SOLTIS, E. ABRESCH und G. FEHER: *Light Induced Structural Changes in the Photosynthetic Reaction Center: Implications for Mechanism of Electron-Proton Transfer*. Science, 276:812–816, 1997.
- [9] H. SCHINDELIN, C. KISKER, J.L. SCHLESSMAN, J.B. HOWARD und D.C. REES: *Structure of ADP·AlF₄⁽⁻⁾-stabilized nitrogenase complex and its implications for signal transduction*. Nature, 387:370–376, 1997.
- [10] G. STEINBERG-YFRACH, P.A. LIDDELL, S.-C. HUNG, A.L. MOORE, D. GUST und T.A. MOORE: *Conversion of light energy to proton potential in liposomes by artificial photosynthetic reaction centers*. Nature, 385:239–241, 1997.

- [11] H. ABRAMCZYK und J. KROH: *Absorption Spectrum of the Solvated Electron. 2. Numerical Calculations of the Profiles of the Electron in Water and Methanol at 300 K.* Journal of Physical Chemistry, 95:6155–6159, 1991.
- [12] W. WEYL: *Ueber die Bildung des Ammoniums und einiger Ammoniummetalle.* Annalen der Physik und Chemie, 123:350–367, 1864.
- [13] B.D. MICHAEL, E.J. HART und K.H.SCHMIDT: *The Absorption Spectrum of e_{aq}^- in the Temperature Range -4 to 390°.* Journal of Physical Chemistry, 75:2798–2805, 1971.
- [14] J.W. BOYLE, J.A. GHORMLEY, C.J. HOCHANADEL und J.F. RILEY: *Production of Hydrated Electrons by Flash Photolysis of Liquid Water with Light in the First Continuum.* Journal of Physical Chemistry, 73:2886–2890, 1969.
- [15] Y. GAUDUEL: *Femtosecond Optical Spectroscopy in Liquids: Applications to the Study of Reaction Dynamics.* Journal of Molecular Liquids, 63:1–54, 1995.
- [16] R. LAENEN, T. ROTH und A. LAUBEREAU: *Novel Precursors of Solvated Electrons in Water: Evidence for a Charge Transfer Process.* Physical Review Letters, 85:50–53, 2000.
- [17] T. SCHEIDT und R. LAENEN: *Ionisation of methanol: monitoring the trapping of electrons on the fs time scale.* Chemical Physics Letters, 371:445–450, 2003.
- [18] S. GORDON, E.J. HART, M.S. MATHESON, J. RABANI und J.K. THOMAS: *Reaction Constants of the Hydrated Electron.* Journal of the American Chemical Society, 85:1375–1377, 1963.
- [19] L.M. DORFMAN und I.A. TAUB: *Pulse Radiolysis Studies. III. Elementary Reactions in Aqueous Ethanol Solution.* Journal of the American Chemical Society, 85:2370–2374, 1963.
- [20] J.C. ALFANO, P.K. WALHOUT, Y. KIMURA und P.F. BARBARA: *Ultrafast transient-absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron.* Journal of Chemical Physics, 98:5996–5998, 1993.
- [21] D.H. SON, P. KAMBHAMPATI, T.W. KEE und P.F. BARBARA: *One-photon UV detrapping of the hydrated electron.* Chemical Physics Letters, 342:571–577, 2001.
- [22] D.H. SON, P. KAMBHAMPATI, T.W. KEE und P.F. BARBARA: *Delocalizing electrons in water with light.* Journal of Physical Chemistry A, 105:8269–8272, 2001.

- [23] L. ONSAGER: *Initial Recombination of Ions*. Physical Review, 54:554–557, 1938.
- [24] T.J. CHUANG und K.B. EISENTHAL: *Theory of fluorescence depolarization by anisotropic rotational diffusion*. Journal of Chemical Physics, 57:5094–5097, 1972.
- [25] W. GREINER: *Klassische Elektrodynamik*. Verlag Harry Deutsch, Thun, 1986.
- [26] N. BLOEMBERGEN: *Nonlinear Optics*. Benjamin, New York, 1965.
- [27] A. YARIV: *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, 1988.
- [28] C. RAUSCHER: *Transiente Infrarot-Spektroskopie an wasserstoffverbrückten Flüssigkeiten mit Sub-Pikosekunden Zeitauflösung*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Juli 1997.
- [29] G. HERZBERG: *Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 2 Auflage, 1950.
- [30] A. LAUBEREAU und W. KAISER: *Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses*. Reviews of Modern Physics, 50:607–665, 1978.
- [31] Y.B. BAND: *Saturation effects on polarized-light-pulse propagation and the resultant laser-induced fluorescence*. Physical Review A, 34:326–332, 1986.
- [32] R. LAENEN und C. RAUSCHER: *Numerical study of induced polarization dynamics in ultrafast spectral hole-burning experiments*. Chemical Physics, 230:223–236, 1998.
- [33] H. GRAENER, G. SEIFERT und A. LAUBEREAU: *Direct Observation of Rotational Relaxation Times by Time-Resolved Infrared Spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 172:435–439, 1990.
- [34] W.G. ROTHSCHILD: *Motional characteristics of large molecules from their Raman and infrared band contours: Vibrational dephasing*. Journal of Chemical Physics, 65:455–462, 1976.
- [35] R. KUBO: *Fluctuation, Relaxation, and Resonance in Magnetic Systems*. Plenum, New York, 1962.
- [36] R. KUBO: *A Stochastic Theory of Line Shape*. Advances in Chemical Physics, 15:101–127, 1969.

- [37] W. KAISER und C.G.B. GARRETT: *Two-photon excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$* . Physical Review Letters, 7:229–231, 1961.
- [38] M. GÖPPERT-MAYER: *Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen*. Annalen der Physik, 9:273–294, 1931.
- [39] N. BLOEMBERGEN: *Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1976.
- [40] A. REUTHER: *Zwei-Photonen-Absorptionsspektroskopie mit Femtosekundenimpulsen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich an Diamant, Wasser und wässriger Thyminlösung*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Juli 1995.
- [41] M. ASSEL: *Das solvatisierte Elektron: Untersuchung der Dynamik in wässrigen Systemen mit Hilfe von Femtosekunden-Laserimpulsen*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Juli 1998.
- [42] Y.-X. YAN, E.B. GAMBLE, JR. und K.A. NELSON: *Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications*. Journal of Chemical Physics, 83:5391–5399, 1985.
- [43] S.A. KOVALENKO, N.P. ERNSTING und J. RUTHMANN: *Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: the transition from the locally excited to a charge-transfer state*. Chemical Physics Letters, 258:445–454, 1996.
- [44] A. HERTWIG, H. HIPPLER und A.N. UNTERREINER: *Transient spectra, formation, and geminate recombination of solvated electrons in pure water UV-photolysis: an alternative view*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1:5633–5642, 1999.
- [45] D. MADSEN, C.L. THOMSEN, J. THØGENSEN und S.R. KEIDING: *Temperature dependent relaxation and recombination dynamics of the hydrated electron*. Journal of Chemical Physics, 113:1126–1134, 2000.
- [46] T. ROTH: *Generation von solvatisierten Elektronen in Wasser: Neue Intermediate durch Untersuchung der fs-Dynamik bis in das mittlere Infrarot*. Doktorarbeit, Technische Universität München, Juli 2000.
- [47] U. MORGNER, F.X. KÄRTNER, S.H. CHO, Y. CHEN, H.A. HAUS, J.G. FUJIMOTO, E.P. IPPEN, V. SCHEUER, G. ANGELOW und T. TSCHUDI: *Sub-two-cycle pulses from a Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser*. Optics Letters, 24:411–413, 1999.

- [48] F. K. KNEUBÜHL, M. W. SIGRIST: *Laser*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 4. Auflage, 1995.
- [49] G.A. MOUROU, C.P.J. BARTY und M.D. PERRY: *Ultrahigh-Intensity lasers: Physics of the Extreme on a Tabletop*. *Physics Today*, 51:22–28, 1998.
- [50] D. STRICKLAND und G. MOUROU: *Compression of amplified chirped optical pulses*. *Optics Communications*, 56:219–221, 1998.
- [51] G.R. FLEMING: *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [52] A.A. MOSYAK, O.V. PREZHDO und P.J. ROSSKY: *The role of specific solvent modes in the non-radiative relaxation of an excess electron in methanol*. *Journal of Molecular Structure*, 485:545–554, 1999.
- [53] A. WALLQVIST, D. THIRUMALAI und B.J. BERNE: *Path integral Monte Carlo study of the hydrated electron*. *Journal of Chemical Physics*, 86:6404–6418, 1987.
- [54] J. SCHNITKER und P.J. ROSSKY: *Quantum simulation study of the hydrated electron*. *Journal of Chemical Physics*, 86:3471–3485, 1987.
- [55] K.S. KIM, I. PARK, S. LEE, K. CHO, J.Y. LEE, J. KIM und J.D. JOANNOPOULOS: *The Nature of a Wet Electron*. *Physical Review Letters*, 76:956–959, 1996.
- [56] L. KEVAN: *Forbidden matrix proton spin-flip satellites in 70-GHZ ESR-spectra of solvated electrons. A geometrical model for the solvated electron in methanol glass*. *Chemical Physics Letters*, 66:578–580, 1979.
- [57] L. TURI, P. MINARY und P.J. ROSSKY: *Non-linear response and hydrogen bond dynamics for electron solvation in methanol*. *Chemical Physics Letters*, 316:465–470, 2000.
- [58] W.M. BARTCZAK, J. KROH und M. SOPEK: *Solvated electron in liquid methanol. An example of a statistical species in chemistry*. *Radiation Physics and Chemistry*, 45:961–970, 1995.
- [59] W.M. BARTCZAK und M. SOPEK: *Electron localization in liquid methanol, quantum path-integral simulation*. *Polish Journal of Chemistry*, 72:1798–1825, 1998.
- [60] J. ZHU und R.I. CUKIER: *A quantum molecular dynamics simulation of an excess electron in methanol*. *Journal of Chemical Physics*, 98:5679–5693, 1993.

- [61] L. TURI, A. MOSYAK und P.J. ROSSKY: *Equilibrium structure, fluctuations, and spectroscopy of a solvated electron in methanol*. Journal of Chemical Physics, 107:1970–1980, 1997.
- [62] P. MINÁRY, L. TURI und P. ROSSKY: *Nonadiabatic molecular dynamics simulation of photoexcitation experiments for the solvated electron in methanol*. Journal of Chemical Physics, 110:10953–10962, 1999.
- [63] S. BRATOS, J.-CL. LEICKNAM, D. BORGIS und A. STAIB: *Subpicosecond pump-probe absorption of the hydrated electron: Nonlinear response theory and computer simulation*. Physical Review E, 55:7217–7227, 1997.
- [64] M.U. SANDER, U. BRUMMUND, K. LUTHER und J. TROE: *Subpicosecond Transient Absorption Study of the UV Two-Photon Excitation of Liquid Alkanes*. Journal of Physical Chemistry, 97:8378–8383, 1993.
- [65] C. PÉPIN, T. GOULET, D. HOUDE und J.-P. JAY-GERIN: *Femtosecond Kinetic Measurements of Excess Electrons in Methanol: Substantiation for a Hybrid Solvation Mechanism*. Journal of Physical Chemistry, 98:7009–7013, 1994.
- [66] X. SHI, F.H. LONG, H. LU und K.B. EISENTHAL: *Electron Solvation in Neat Alcohols*. Journal of Physical Chemistry, 99:6917–6922, 1995.
- [67] A. BERNAS und D. GRAND: *On the So-called Ionization Potential of Water and Associated Liquids*. Journal of Physical Chemistry, 98:3440–3443, 1994.
- [68] C.L. THOMSEN, D. MADSEN, S.R. KEIDING und J. TH**OGENSEN: *Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 110:3453–3462, 1999.
- [69] J. BERKOWITZ: *Photoionization of CH₃OH, CD₃OH, and CH₃OD: Dissociative ionization mechanisms and ionic structures*. Journal of Chemical Physics, 69:3044–3054, 1978.
- [70] W. TAO, R.B. KLEMM, F.L. NESBITT und L.J. STIEF: *A Discharge Flow-Photoionization Mass Spectrometric Study of Hydroxymethyl Radicals (H₂COH and H₂COD): Photoionization Spectrum and Ionization Energy*. Journal of Physical Chemistry, 96:104–107, 1992.
- [71] S.M. PIMBLOTT: *Independent Pairs Modeling of the Kinetics following the Photoionization of Liquid Water*. Journal of Physical Chemistry, 95:6946–6951, 1991.

- [72] A.B. MCLEAN, C.E.J. MITCHELL und D.M. SWANSTON: *Implementation of an efficient analytical approximation to the Voigt function for photoemission lineshape analysis*. Journal of Electron Spectroscopy, 69:125–132, 1994.
- [73] M. HILCZER und M. TACHIYA: *Electron Localization in Liquid Methanol. Lifetime of the Pre-existing Electron Traps*. Journal of Physical Chemistry, 100:7691–7697, 1996.
- [74] W.L. JORGENSEN: *Transferable Intermolecular Potential Functions. Application to Liquid Methanol Including Internal Rotation*. Journal of the American Chemical Society, 103:341–345, 1981.
- [75] R. LUDWIG und M.D. ZEIDLER: *Molecular dynamics in lower alcohols*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 189:19–27, 1995.
- [76] J. SCHNITKER, K. MOTAKABBIR, P.J. ROSSKY und R. FRIESNER: *A Priori Calculation of the Optical-Absorption Spectrum of the Hydrated Electron*. Physical Review Letters, 60:456–459, 1988.
- [77] Y. KIMURA, J.C. ALFANO, P.K. WALHOUT und P.F. BARBARA: *Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of the Solvated Electron in Water*. Journal of Physical Chemistry, 98:3450–3458, 1994.
- [78] D. BORGIS und S. BRATOS: *Theoretical description of the hydrated electron. Shape and spectroscopic properties of the cavity containing the excess electron*. Journal of Molecular Structure, 436-437:537–541, 1997.
- [79] S.F. FISCHER. Private Communications.
- [80] M.J. TAUBER und R.A. MATHIES: *Resonance Raman spectra and vibronic analysis of the aqueous solvated electron*. Chemical Physics Letters, 354:518–526, 2002.
- [81] J.E. BERTIE und S.L. ZHANG: *Infrared intensities of liquids XXI: integrated absorption intensities of CH₃OH, CH₃OD, CD₃OH and CD₃OD and dipole moment derivatives of methanol*. Journal of Molecular Structure, 413-414:333–363, 1997.
- [82] F. SCIORTINO, A. GEIGER und H.E. STANLEY: *Isochoric differential scattering functions in liquid water: The fifth neighbor as a network defect*. Physical Review Letters, 65:3452–3455, 1990.

- [83] R. LAENEN, C. RAUSCHER und A. LAUBEREAU: *Dynamics of local substructures in water observed by ultrafast infrared holeburning*. Physical Review Letters, 80:2622–2625, 1998.
- [84] M.U. SANDER, K. LUTHER und J. TROE: *On the Photoionization Mechanism of Liquid Water*. Berichte der Bunsen Gesellschaft für Physikalische Chemie, 97:953–961, 1993.
- [85] K. YOKOYAMA, C. SILVA, D. HEE SON, P.K. WALHOUT und P.F. BARBARA: *Detailed Investigation of the Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy of the Hydrated Electron*. Journal of Physical Chemistry A, 102:6957–6966, 1998.
- [86] C. SILVA, P.K. WALHOUT, K. YOKOYAMA und P.F. BARBARA: *Femtosecond Solvation Dynamics of the Hydrated Electron*. Physical Review Letters, 80:1086–1089, 1998.
- [87] M.F. EMDE, A. BALTUSKA, A. KUMMROW, M.S. PSHENICHNIKOV und D.A. WIERSMA: *Ultrafast Librational Dynamics of the Hydrated Electron*. Physical Review Letters, 80:4645–4648, 1998.
- [88] C. SILVA, P.K. WALHOUT, P.J. REID und P.F. BARBARA: *Detailed Investigations of the Pump-Probe Spectroscopy of the Equilibrated Solvated Electron in Alcohols*. Journal of Physical Chemistry A, 102:5701–5707, 1998.
- [89] P. KAMBHAMPATI, D.H. SON, T.W. KEE und P.F. BARBARA: *Solvation dynamics of the hydrated electron depends on its initial degree of electron delocalization*. Journal of Physical Chemistry A, 106:2374–2378, 2002.
- [90] P.J. REID, C. SILVA, P.K. WALHOUT und P.F. BARBARA: *Femtosecond absorption anisotropy of the aqueous solvated electron*. Chemical Physics Letters, 228:658–664, 1994.
- [91] M. ASSEL, R. LAENEN und A. LAUBEREAU: *Femtosecond solvation dynamics of solvated electrons in neat water*. Chemical Physics Letters, 317:13–22, 2000.

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn **Prof. Dr. Alfred Laubereau** für die Möglichkeit, diese überaus interessante Arbeit an seinem Lehrstuhl mit viel Freiraum für eigene Projekte und Ideen durchführen zu können. Auch für sein großes Interesse an den Daten und Ergebnissen möchte ich meinen Dank ausdrücken.

Herrn **Priv.-Doz. Dr. Robert Laenen** für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, sein großes Interesse an meiner Arbeit und nicht zuletzt die vielen fruchtbaren Diskussionen, die mich sowohl in fachlicher wie menschlicher Hinsicht bereicherten.

Herrn **Dipl. Phys. Andreas Brodschelm** für die zahlreichen Diskussionen über Programmierung in C++, sowie für sein unermüdliches Engagement bei gemeinsamen Programmier- und Elektronikprojekten.

Meinen beiden Bürokollegen **Dipl. Phys. Konstantinos Simeonidis** und **Dipl. Phys. Hristo Iglev** sowie **Dipl. Phys. Torsten Scheidt** und **Dipl. Phys. Martin Fischer** für das ausgezeichnete Arbeitsklima. Herrn **Dr. Martin Saß** danke ich darüber hinaus für das Gegenlesen meiner Dissertation.

Dem Werkstattteam **Max Wittmann**, **Wolfgang Dürichen** und **Lukas Loidl** sowie Herrn **Hans-Jürgen Schneider** von der Elektronikwerkstatt für die immer freundliche und prompte Bedienung, Frau **Astrid Reichel** für die Beschaffung jeglicher Fachliteratur und nicht zuletzt unseren Sekretärinnen **Karin Lichtnecker** und **Viktoria Blaschek** für den reibungslosen Ablauf sämtlicher Verwaltungsaufgaben.

Den Korrekturlesern und -leserinnen schließlich danke ich recht herzlich für ihre Jagd nach den Tippfehlern, die sich unerklärlicherweise immer wieder einschlichen.

