

Teilprojekt B1 **Energiedissipation und Photoreaktionen an Metallatomen und kleinen Molekülen in Matrizen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. N. Schwentner**

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

Kommunikation: Tel. 0049 30 838 6035 Fax: 0049 30 838 3050
Email: nikolaus.schwentner @physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~schwentner/index.htm>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Photochemische Prozesse, Strahlungslose Relaxation, Ultrakurzzeitspektroskopie, IR, UV und VUV-Spektroskopie**

Keywords: **Photochemical Reaction, Nonradiative Processes, Ultrafast Spectroscopy, IR, UV and VUV Spectroscopy**

Summary of the results 1995 - 98

The investigations aimed at clarifying the special properties of photochemical reactions in the condensed phase. Dissociation and predissociation of di- and triatomic molecules well characterized in the gas phase are studied as elementary photoreactions to ensure a quantitative treatment. The solid environment consists of the highly symmetric fcc lattice of inert rare gas crystals. In a first step we studied the removal of degeneracies and the formation of bound potential energy surfaces between the fragment atoms and the surrounding rare gas lattice.

Dynamical Jahn-Teller effect and structural relaxation in Ag doped rare gas matrices:

Till the present work there was no unified description for both the threefold splitting of the 5s-5p transition of Ag atoms in absorption on the order of 1000 cm^{-1} and the huge Stokes shift in fluorescence of $15,000 \text{ cm}^{-1}$. We showed that both the transition and the lines shapes can be reproduced quantitatively by including quadratic and cubic Jahn-Teller parameters in addition to the linear parameter and the spin-orbit coupling and by numerical diagonalisation.

The higher order couplings lead to relatively shallow potential energy surfaces whose minima are located at large elongations ($\cong 2\text{Å}$) of the involved normal modes. Therefore also higher order terms in the vibrational potentials are important. On the middle Jahn-Teller surface there

are troughs with a three-fold symmetry. Pump-probe experiments with a resonant wavelength and 160 fs time resolution show that the wave packets are localized in these narrow troughs and an oscillation is observed with a period of 1.3 ps. This oscillation disappears on the lower surface in agreement with the calculated much weaker focusing of the wave packet. From transient bleaching of the fluorescence a fast energy relaxation on the potential energy surfaces on the order of a few hundred femtoseconds is derived. The pseudorotation is much slower and does not contribute in the dissipative solid environment.

Control of wave packet dynamics and time resolved measurements of the cage effect:

The dynamics of the B state of I₂ has been studied in a wide range of rare gas buffer pressures up to the liquid phase. This offers excellent conditions to study the special effects of a crystalline environment. To this end we built a special OPA providing pulses with durations of 50 fs which are chirped in a controlled way. Pump-probe experiments showed oscillations of the wave packet over more than 15 periods despite the energy dissipation in the crystalline environment. Furthermore an optimized chirp is able to compensate the anharmonicity and to focus the vibrational wave packets even after 15 periods. The surprising result is that the wave packet keeps its initial information of the temporal sequence of excitation of the individual vibrational levels despite energy relaxation and that the focusing is possible over longer durations compared to the gas phase.

It is possible to observe the oscillations of the wave packet even after predissociation into repulsive states which cross the B state. This is unexpected because these originally repulsive states are deformed into bound states by the surrounding matrix atoms. Therefore the wave packet can directly transfer energy to the lattice at the outer turning points. By varying the excitation energy near the crossing and using appropriate probe windows we can study and control the splitting of the wave packet into parts remaining on the B state and the predissociated parts.

Photodissociation of vibrationally excited HCl in rare gas matrices: Using a combination of a dye laser with stimulated Raman scattering we create intense tunable ns pulses between 800 nm and 1800 nm. These pulses are used to stimulate vibrational overtone transitions of HCl in rare gas crystals from $v=0$ to $v=2,3,4$ and we can record the excited population using IR emission. Rotational fine structure in the higher R and P branches is resolved. For the first

time we can detect dissociation of HCl in a broad Franck-Condon range using additional UV light.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

Die Untersuchungen haben zum Ziel, in modellhafter Weise die Besonderheiten aufzuklären, die bei photochemischen Reaktionen in einer Festkörperumgebung auftreten. Um eine möglichst quantitative Beschreibung zu ermöglichen, werden als elementare Photoreaktionen die Dissoziation und Prädissoziation von in der Gasphase gut charakterisierten zwei- und dreiatomigen Molekülen studiert. Als Festkörper dienen Edeltgaskristalle, die eine hochsymmetrische Umgebung (fcc Gitter) aus im Grundzustand inerten Kugeln vorgeben. Zunächst wurde die Aufhebung von Entartungen und die Ausbildung von bindenden Potentialflächen zwischen den Fragmentatomen und dem umgebenden Edelgaskäfig verfolgt.

Dynamischer Jahn-Teller Effekt und Strukturrelaxation am Beispiel von Ag in Edelgasmatrizen: Bisher war es nicht gelungen, für die 3fach-Aufspaltung in der Größenordnung von 1000 cm^{-1} des $5s-5p$ -Überganges von Silberatomen in Absorption und die dagegen enorm große Stokesverschiebung der Fluoreszenz von etwa 15.000 cm^{-1} eine einheitliche Beschreibung zu entwickeln. Wir konnten erstmals zeigen, daß die Hinzunahme von quadratischen und kubischen Jahn-Teller Kopplungstermen zusätzlich zu den linearen und der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie eine numerische Diagonalisierung, die Energielagen in Absorption und Emission und auch die Linienformen quantitativ reproduzieren.

Diese höheren Kopplungen führen zu relativ flachen Potentialkurven, deren Minima aber bei großen Auslenkungen ($\cong 2\text{Å}$) von der zentralen Position des Ag-Atoms liegen, so daß auch höhere Terme in dem Schwingungspotentialen entscheidend werden. In der mittleren Jahn-Teller Potentialfläche bilden sich dreizählige Rinnen aus. Pump-Probe Experimente mit der Resonanzwellenlänge und 160 fs Zeitauflösung zeigen, daß die angeregten Wellenpakete in diesen engen Rinnen kompakt geführt werden, und es wird eine Oszillation mit einer Periode von 1.3 ps beobachtet. Sie verschwindet in der unteren Fläche im Einklang mit der berechneten schwächeren Fokussierung der Wellenpakete. Durch entsprechendes zeitaufgelöstes Bleichen der Fluoreszenz wird auch eine sehr schnelle Energielaxation in den Potentialflä

chen im Bereich einiger hundert fs gefunden. Die sehr viel langsamere Pseudorotation kommt also in der dissipativen Festkörperumgebung nicht zum Tragen.

Steuerung der Wellenpaketdynamik und zeitabhängige Messungen zum Käfigeffekt: Die Dynamik im B-Zustand von I_2 wurde bereits über einen weiten Bereich von Edelgasbuffergasdrücken bis hin zur flüssigen Phase in exemplarischer Weise studiert, so daß wir sehr günstige Voraussetzungen vorfinden, um spezielle Effekte der kristallinen Umgebung herauszupräparieren. Dazu wurde ein spezieller OPA aufgebaut mit Pulsdauern von 50 fs, der innerhalb der Pulsdauer gezielt und kontrolliert frequenzmoduliert wird. Mit Pump-Probe-Experimenten zeigen wir, daß Oszillationen der Schwingungswellenpakete des B-Zustandes über mehr als 15 Perioden hinaus verfolgt werden können trotz der Energiedissipation in die kristalline Umgebung. Darüber hinaus gelingt es, diese Schwingungswellenpakete noch nach 15 Perioden zu fokussieren, indem die Anharmonizität durch eine geeignete Frequenzmodulation kompensiert wird. Es ist außerordentlich überraschend, daß das Wellenpaket trotz Energierelaxation die aufgeprägte Information über die zeitliche Reihenfolge der Anregung der Schwingungsniveaus im Wellenpaket bewahrt, und daß die Fokussierbarkeit für längere Zeiträume gegeben ist als in der Gasphase. Bei der Prädissoziation in repulsive, den B-Zustand kreuzende, Zustände können wir auch nach dem Wechsel der Zustände noch über mehrere Perioden die Oszillation von Wellenpaketen verfolgen. Dies ist erstaunlich, da in diesen zunächst repulsiven Zuständen nur durch die umgebenden Matrixatome ein gebundener Zustand erzeugt wird und an den äußeren Umkehrpunkten direkt Energie in den Kristall übertragen werden kann. Durch Variation der Anregungsenergie um den Kreuzungspunkt und geeignete Probefenster können wir die unterschiedliche Auftrennung des Wellenpakets in Teile, die im B-Zustand verbleiben und solche, die austreten, steuern und ihre Dynamik verfolgen.

Photodissoziation von schwingungsangeregtem HCl in Edelgasmatrizen: Durch eine Kombination von Dye-Lasern mit stimulierter Ramanstreuung erzeugen wir abstimmbare intensive ns-Pulse im Bereich von 800 nm - 1800 nm, mit denen wir die $v=0$ nach $v=2,3,4$ Schwingungsübergänge von HCl in Edelgaskristallen so stark anregen, daß wir die Population über die IR-Emission nachweisen können. Dabei gelingt es, die Rotationsfeinstruktur in höheren R- und P-Zweigen nachzuweisen. Erstmals konnten wir damit die Dissoziation von HCl in

einem breiten Franck-Condon Bereich durch Einstrahlung von zusätzlichem UV-Licht nachweisen.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)

Dynamischer Jahn-Teller-Effekt und Strukturrelaxation am Beispiel von Ag in Edelgasmatrizen (Bammel, Dietrich, Schmitt)

Die hier bearbeitete Fragestellung betrifft allgemein die Adaption der Festkörperumgebung an die Symmetrieänderung bei einer elektronischen Anregung eines zentralen Atoms (hier Ag) und die sich daraus ergebende Struktur- und Energierelaxation. Sie wird am Beispiel des dynamischen Jahn-Teller-Effektes studiert, der bei Übergängen aus einem nicht entarteten Grundzustand (hier 5s) in entartete elektronische Zustände (hier 5p) in einer hochsymmetrischen Umgebung (hier fcc Edelgaskristall) auftritt. Femtosekunden-Spektroskopie an kleinen Molekülen wie Na_3 und Simulationen der Wellenpaket-Dynamik liefern Information über das Wechselspiel von Pseudorotation und radialer Oszillation beruhend auf den nichttotalsymmetrischen Jahn-Teller-Moden und den totalsymmetrischen Atmungsschwingungen (TP A8, TP C5). Entsprechende Untersuchungen wollen wir in der Festkörperumgebung durchführen, bei der zusätzlich Dephasierung und Energierelaxation durch Ankopplung an die Festkörpermoden auftritt. In dem von uns gewählten Beispiel von Ag-Atomen in einem Xe-Kristall verursachen die nichttotalsymmetrischen Schwingungen der 12 Xe-Atome in der Schale der nächsten Nachbarn die Jahn-Teller-Aufspaltung des 5s-5p Überganges des Ag-Atoms. Dieses System wurde gewählt, weil bereits gezeigt wurde, daß das Ag-Atom nur in einer einzigen substitutionellen Einbaulage vorkommt und nach MCD-Messungen die beobachtete Aufspaltung auf einem Jahn-Teller-Effekt beruht /1/.

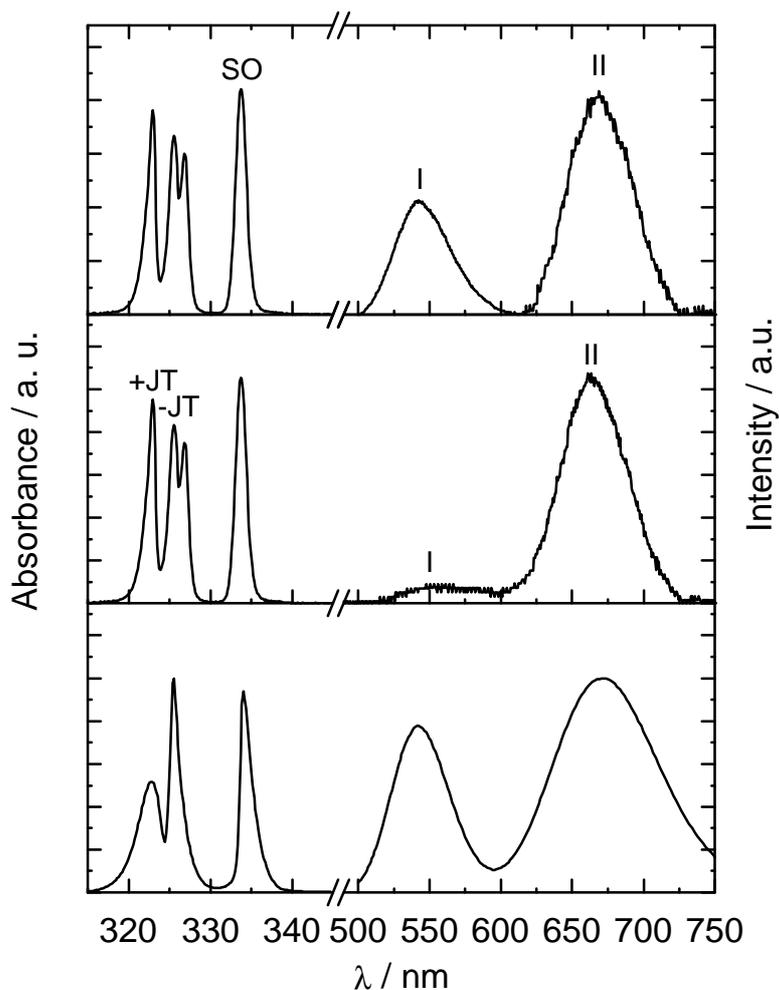
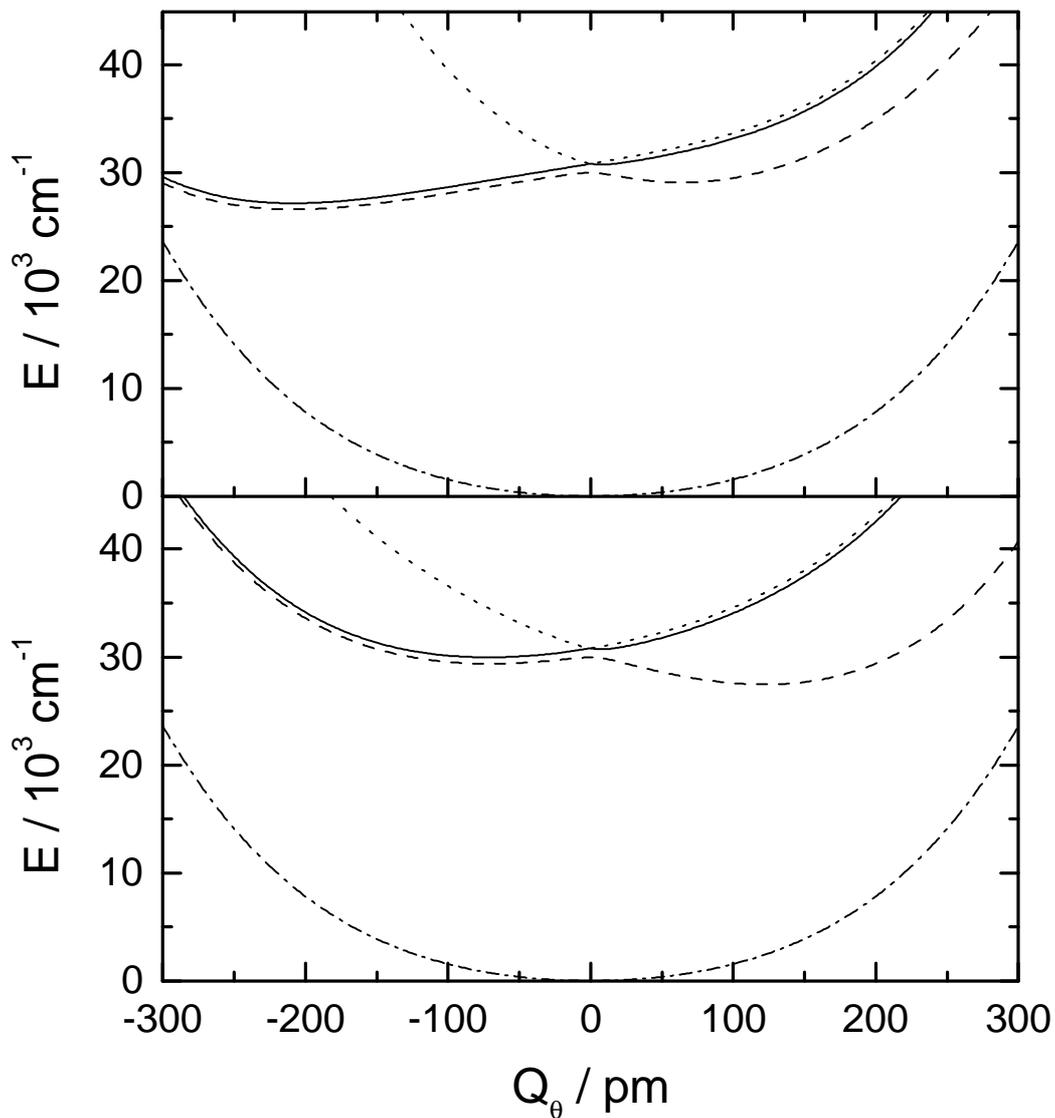


Abb. 1: Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) von Ag:Xe. Oben: Emissionsspektrum nach Anregung in einen der beiden oberen Zustände (\pm JT). Mitte: Emissionsspektrum nach Anregung in den unteren Zustand (SO). Unten: Berechnetes Absorptions- und Emissionsspektrum.

Abb. 1 zeigt das von uns bereits früher gemessene Absorptionsspektrum mit drei Banden zwischen 320 und 335 nm, die als SO, -JT und +JT bezeichnet werden /KoS 96,97/. Die zusätzliche Aufspaltung der -JT Bande rührt von einer energetischen Resonanz mit dem $5s^2 D_{5/2}$ Zustand her und wird im folgenden ignoriert. Weiter ist das Fluoreszenzspektrum gezeigt mit 2 Banden bei 540 und 670 nm. Wohl konnte O'Brien /2/ das Absorptionsspektrum durch Spin-Bahn-Wechselwirkung (S.O. entspricht $5P_{3/2}$ Zustand) und linearer Jahn-Teller-Kopplung mit Aufspaltung von $5P_{3/2}$ in die -JT und +JT Banden erklären, aber nicht das

Emissionsspektrum. Das Emissionsspektrum wurde von Wiggenhauser et al. /3/ mit einer Momentenanalyse empirische behandelt ohne Verbindung zum Jahn-Teller-Formalismus. Die Banden weisen keine Feinstruktur auf und geben damit keinen Aufschluß über die beteiligten Schwingungs-moden.



Radialer Schnitt entlang der Q_θ Achse durch die berechneten Potentialflächen bei Berücksichtigung der linearen Potentialparameter (unten) und bei Berücksichtigung der Potentialparameter höherer Ordnung (oben).

In unseren Vorstudien mit Pulsen von etwa 7 ps Dauer konnten wir Fra
tät,
optimalen Präpa on und Temperatur klären /KoS 96/. Weiter konnten wir Wirkungs

querschnitte für Absorption, stimulierte Emission und transiente Absorption bestimmen und die möglichen Pump-Probe-Schemata testen /KoS 97/. Allerdings war diese Zeitauflösung nicht ausreichend, um die Dynamik und Relaxionsraten zu vermessen. Für eine Diskussion der Relaxationsprozesse erwies es sich als unerlässlich, zunächst die unterschiedlichen Potentialkurvenschemata für Absorption und Emission zusammenzuführen. Für Vorstudien wurden wir von der Gruppe Gabriel (TP C2) unterstützt und die Gruppe Gerber (Irvine/Jerusalem), mit der wir eng kooperieren, arbeitet seit mehreren Jahren an moleküldynamischen Simulationen, die aber noch nicht aussagekräftig genug sind. Deshalb benutzen wir den gängigen Jahn-Teller-Formalismus mit einer numerischen Diagonalisierung und Paarpotentialen /DiS 99/. Entnimmt man die linearen Parameter für Spin-Bahn und Jahn-Teller-Kopplung den Aufspaltungen in den Absorptionsspektren von Abb. 1, so ergeben sich die in Abb. 2 unten gezeigten Schnitte durch die Minima der Potentialflächen. Im Ursprung bei $Q_0 = 0$ entspricht, wie zu erwarten, die Aufspaltung den Absorptionsspektren, aber im Bereich der Minima um 150 pm ist der Abstand zur Grundzustandspotentialkurve noch viel zu groß, um die gemessene Stokes-Verschiebung wiederzugeben, die praktisch eine Halbierung der Energie in Absorption bedeutet. Dies läßt sich auch nicht durch Variation der Parameter in angemessenem Rahmen korrigieren. Erst durch die Hinzunahme von nichtlinearen Jahn-Teller-Kopplungsparametern zweiter und dritter Ordnung lassen sich entsprechend Abb. 2 oben auch die Emissionsspektren reproduzieren. Entscheidend ist dabei, daß sich die Minima nach außen (Abb. 2 oben links) verschieben hin zu über 200 pm und erst in zweiter Linie eine weitere Energieabsenkung. Die nichtlinearen Kopplungen verändern auch in starkem Maße die Symmetrie, wie die Höhenliniendarstellungen in Abb. 3 zeigen. Das Doppelminimum im SO-Zustand und der Abstand zum -JT-Zustand sind besser dem Q_e -Schnitt in Abb. 4 zu entnehmen. Die Emission bei 670 nm erfolgt aus dem SO-Doppelminimum und die 540 nm Bande aus dem -JT-Zustand. Die Schlüssigkeit dieser Analyse wird durch die mit diesen Potentialflächen berechneten Absorptions- und Emissionsspektren in Abb. 1 unten belegt. Nicht nur die Energielagen, vor allem auch die nicht angepaßten Linienformen werden sehr gut im Vergleich zum Experiment wiedergegeben /DiS 99/.

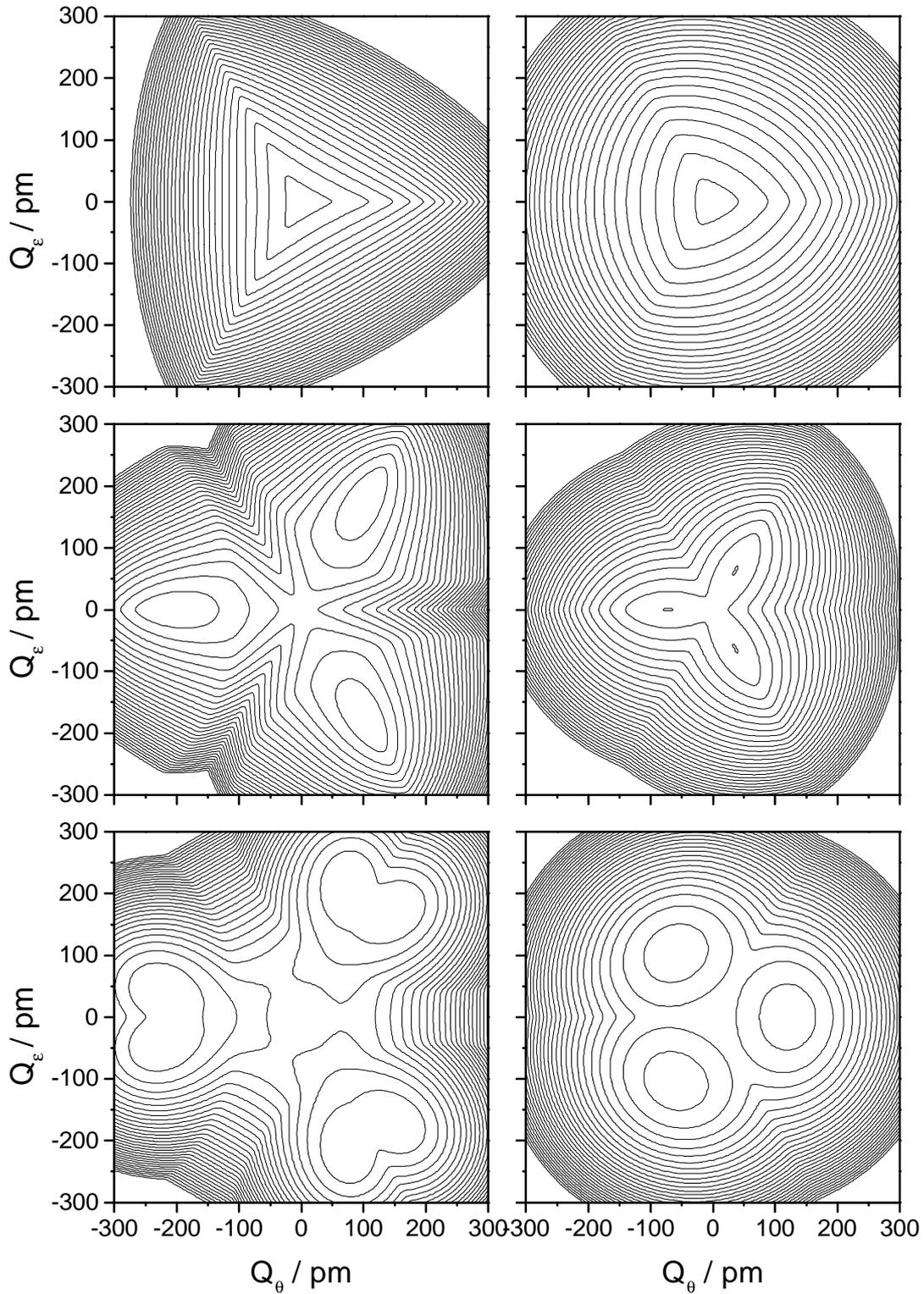


Abb. 3: Berechnete Potentialflächen für den +JT-Zustand (oben), -JT-Zustand (Mitte) und den SO-Zustand (unten) bei Berücksichtigung der linearen Potentialparameter (rechts) und bei Berücksichtigung der Potentialparameter höherer Ordnung (links).

Für den experimentellen Nachweis der Dynamik /BDS 98a,99/ wurde das gemeinsam mit der Gruppe Stehlik (TP B3) beschaffte Femtosekundensystem eingesetzt. Dabei wird in einer Wasserzelle gepulstes Weißlicht erzeugt, gefiltert, in einem selbstgebauten Nd:YAG gepumpten 2-stufigen Farbstoff-Verstärker mit Betunezellen nachverstärkt, komprimiert und frequenzverdoppelt. Zunächst wurden mit den 160 fs langen Pulsen von 500 nJ Energie resonante Pump-Probe-Messungen durchgeführt. Dazu wurde auf eine Absorptionsbande abgestimmt und mit einem starken Pump-Puls (98%) der Übergang teilweise gebleicht und mit dem zeitverzögerten schwachen Probe-Puls (2%) der Zeitverlauf der Transmission abgefragt. Bei Anregung des untersten, d.h. SO-Zustandes (Abb. 5) beobachtet man einen sehr schnellen Abfall auf etwa die Hälfte des Bleichsignals innerhalb der Zeitauflösung. Der Bleicheffekt beruht zu etwa 50% in einer Entvölkerung des Grundzustandes. Dies ergibt den konstanten Endwert, da die Repopulation über strahlende Emission erst in mehr als 10 ns erfolgt. Die 2. Hälfte des Bleicheffekts entspricht der zeitlich schnell sich ändernden Bevölkerung des Endzustandes. Auf der SO-Fläche wird bei $Q_0=0$ (Abb. 2) ein Wellenpaket generiert, das mit seiner Gruppengeschwindigkeit aus dem Probefenster läuft, das ebenfalls bei $Q_0=0$ liegt. Deshalb ist der Abfall so schnell, und offensichtlich kommt das Paket im SO Zustand nicht mehr zurück (Abb. 5). Bei Anregung des -JT Zustandes ist der Abfall ähnlich, aber nach 1.3 ps beobachtet man ein breites Maximum, dessen Fläche etwa 20% des Ausgangswertes beträgt. Offensichtlich zeigt dies eine Wiederkehr des Wellenpaketes an, und die Zeit paßt sehr gut zur Frequenz der nichttotal-symmetrischen Schwingung. Der Unterschied von SO zu -JT läßt sich auf die Form der berechneten Potentialflächen zurückführen. Der -JT Zustand weist enge dreizählige Rinnen auf, bei denen das Wellenpaket nach unseren klassischen moleküldynamischen Simulationen (Abb. 6) durch die steilen Wände auf einer wohlbestimmten Bahn gehalten wird. Damit ergibt sich eine festgelegte Wiederholzeit (gestrichelte Kurve Abb. 5 unten).

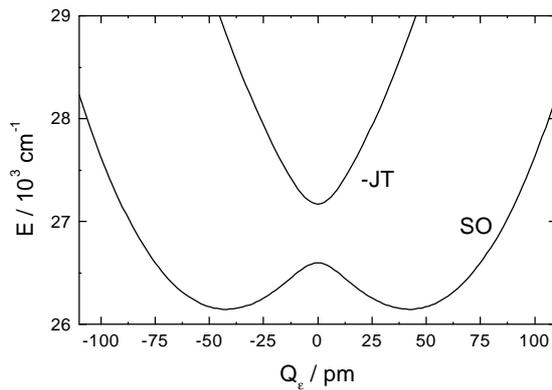


Abb. 4: Schnitt durch die beiden unteren Potentialflächen entlang Q_ϵ senkrecht zu Q_θ durch die Minima.

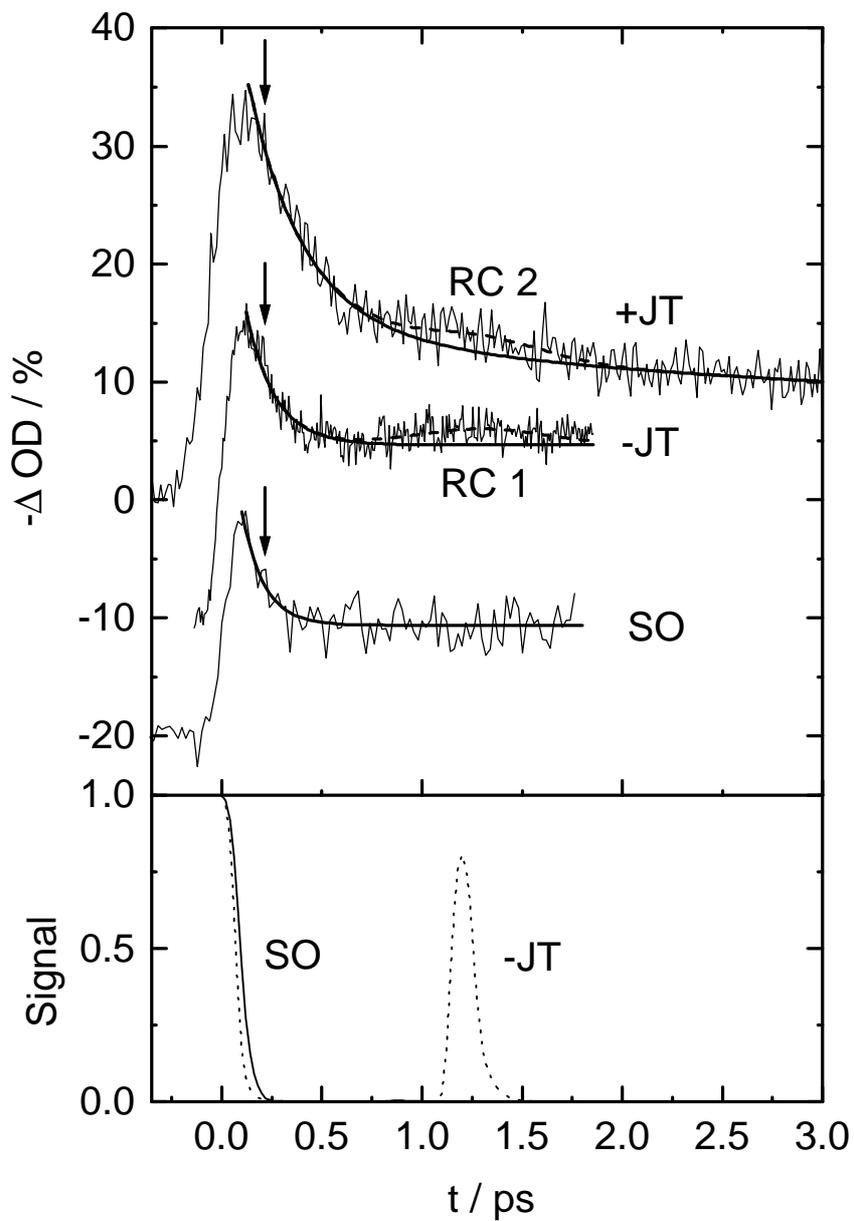


Abb. 5:
Oben: Relative Bleichsignale bei Anregung in die drei Zustände +JT, -JT, SO.
Unten: Berechnete Wahrscheinlichkeit, daß sich das Wellenpaket im Beobachtungsfenster des Nachweispulses befindet. RC1 und RC2: beobachtete Wiederkehr. Die Pfeile geben das ungefähre Ende des Pumpulses an.

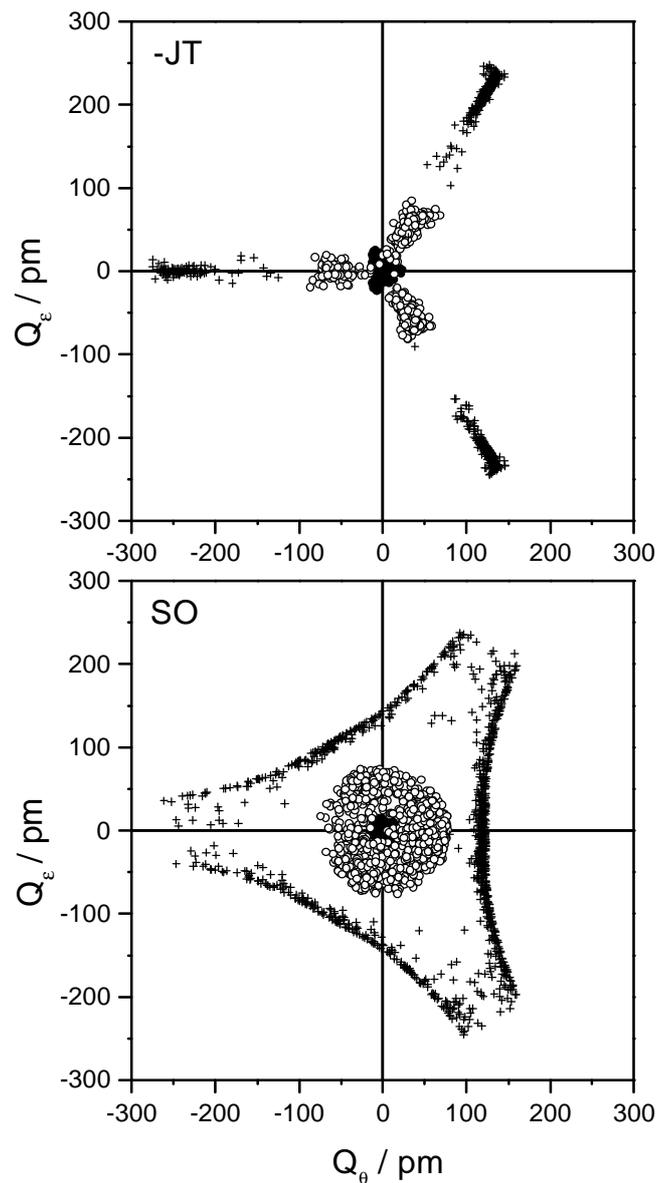


Abb. 6: Schnappschüsse der Trajektorien aus einer MD-Simulation bei $t = 0$ (\bullet), 250 (o) und 500 fs (+).

Durch das breitflächige Potentialmaximum bei $Q_0=0$ im SO Zustand breiten sich Wellenpakete in alle Richtungen aus, und die zeitlich verschmierte Rückkehr ergibt kein erkennbares Signal in Abb. 5 unten. Anregung in den +JT Zustand liefert einen langsameren Abfall. Hier bleibt das Wellenpaket durch die konische bindende Potentialkurve bei $Q_0=0$ gefangen (Abb.2), und das

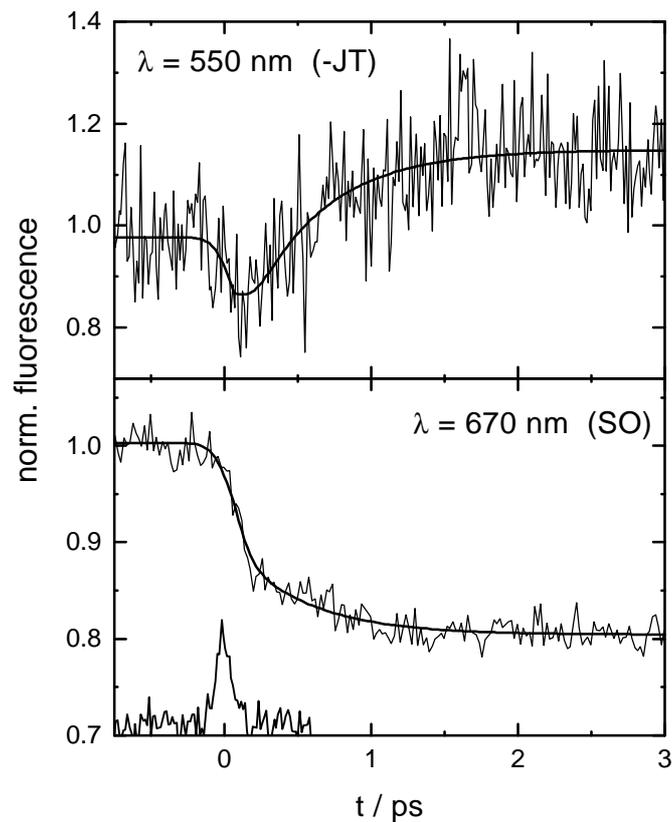


Abb. 7: Änderung der Fluoreszenz der grünen (550 nm) und der roten (670 nm) Bande durch den verzögerten starken roten Puls nach Anregung des SO-Zustandes.

Abklingen entspricht der Entvölkerung in die tieferen -JT und SO Zustände in etwa 300 - 400 fs durch die starke Kopplung.

In einer zweiten Serie wurden Pump-Probe-Messungen mit Fluoreszenzdetektor durchgeführt [BDS 98a,99]. Hierzu wurden wahlweise die SO, -JT und +JT Zustände angeregt, die Fluoreszenz bei 670 nm mit einem starken Probe-Puls (6 μJ) möglichst stark nach unten stimuliert und der Grad der Entvölkerung durch die Schwächung der Fluoreszenz in 90° Richtung zum Probe-Puls registriert. Die Schwächung zeigt sowohl den Zeitverlauf an, mit dem die Bevölkerung das Minimum des SO Zustandes erreicht als auch transiente Absorption in höhere Zustände, wenn dieser Anteil nicht mehr in den SO Zustand zurückrelaxiert. Da im Verlauf der Relaxation durch die transiente Absorption auch zeitabhängig unterschiedliche Endzustände erreicht werden können, ist die Analyse dieser komplexen Überlagerung schwieriger und noch in der Diskussion. Abb. 7 zeigt ein Beispiel für Anregung in den SO

Zustand. Beim sehr schnellen Abfall der 670 nm Bande überwiegen Beiträge der transienten Absorption. Dies zeigt sich in der Emission bei 540 nm, die einen Anstieg im Bereich von 0.5 ps bis 2 ps aufweist. Durch Anregung in höhere Zustände mit nachfolgender Relaxation wird dieser Kanal verstärkt bevölkert.

Steuerung der Wellenpaketdynamik und zeitabhängige Messungen zum Käfigeffekt (Dietrich, Bargheer, Donovan, Schmitt)

An I_2 in einer Gasumgebung unterschiedlicher Dichte und in Flüssigkeiten wurde in exemplarischer Weise bereits in den 80er Jahren die Rekombinationskinetik studiert. Die Kreuzungen des B-Zustandes mit verschiedenen repulsiven Zuständen sind gegenwärtig Gegenstand ähnlich modellhafter Untersuchungen zur umgebungsinduzierten Prädissoziationsdynamik mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie. Die gute spektroskopische Zugänglichkeit bei Pump-Probe-Experimenten, die detaillierte empirische Kenntnis der Potentialkurven und die relativ langsame Wellenpaketdynamik mit Umlaufzeiten im B-Zustand von 360 fs, die mit zunehmender Anharmonizität noch länger werden, sind einige der Gründe. Trotz der sehr zahlreichen experimentellen Arbeiten, vor allem aus den Gruppen Zewail, Scherer und Apkarian, die z.B. in Ref. /4/ und /5/ gut zusammengefaßt werden, sind zentrale Punkte in Bezug auf die Prädissoziation des B-Zustands bei hoher Dichte, d.h. in der Flüssigkeit und in Edalgaskristallen noch nicht verstanden. Hier bringen unsere jüngsten Ergebnisse, die im folgenden skizziert werden, wesentliche Fortschritte. Für die theoretische Beschreibung bereitet die hohe Dichte von elektronischen Zuständen erhebliche Probleme. Diese Herausforderung wurde jedoch von mehreren Gruppen wegen der grundsätzlichen Bedeutung des Problems angenommen, und es liegen bereits einige Berechnungen zur Wellenpaketdynamik bei der Prädissoziation vor /6/. Besonders hervorzuheben sind zwei Arbeiten von Batista und Coker /7/, in denen für flüssige und kristalline Edelgase die Potentialflächen und ihre nichtadiabatischen Kopplungen für 36 Zustände berechnet und die Prädissoziation in moleküldynamischen Rechnungen simuliert wird. Die Simulationen aus den Gruppen Gabriel TP C2, Manz TP C5 sowie den Gruppen Apkarian und Gerber, mit denen wir eng kooperieren, sind eine wesentliche Unterstützung bei unseren Arbeiten.

Für die Messungen wurde das gemeinsam mit der Gruppe Stehlik (TP B3) betriebene fs-Lasersystem um einen selbstgebauten optischen parametrischen Verstärker (OPA) und eine Pulscharakterisierung (FROG) erweitert. Mit dem Ti:Sa-Laser wird in Wasser Weißlicht erzeugt und in zwei Stufen in BBO-Kristallen, die mit den Ti:Sa gepumpt werden, verstärkt. Abgestimmt wird durch Drehen der BBO-Kristalle, so daß durch den Signalstrahl 1100 bis 1500 nm und den Idlerstrahl 2900 bis 1700 nm abgedeckt werden können. Nach Frequenzverdopplung überdecken wir den Bereich von 550 - 750 nm mit etwa 50 fs langen Pulsen und haben damit für die A- und B-Zustände von I_2 geeignete Pump-Pulse. Als Probe-Pulse werden frequenzverdoppelte Ti:Sa-Pulse bei 395 nm eingesetzt und die damit induzierte Fluoreszenz aus dem $D' \rightarrow A'$ Übergang (bei 420 nm in Kr) wird in einem Doppelmonochromator (zur Unterdrückung des Streulichts) nachgewiesen. Eine besondere Probenpräparation ist notwendig, um Laufzeitunterschiede durch Streuung in der I_2 dotierten Edelgasschicht zu vermeiden. Durch Kontrolle der Aufdampfrate und der Temperatur können jetzt routinemäßig optisch klare Filme gezogen werden.

Durch die Kombination eines Prismenkompressors zur Frequenzmodulation mit der Pulscharakterisierung durch „Frequency Resolved Optical Gating“ (FROG) können wir gezielt und kontrolliert frequenzmodulierte Pulse erzeugen /KYC 95/. Bei der FROG-Methode wird der zu vermessende Puls (z.B. aus dem OPA) in einem Kerr-Medium (CaF_2) mit einem um 45° gedrehten linear polarisierten Puls (z.B. Ti:Sa) überlagert. Der zu vermessende Puls wird dadurch leicht gedreht und die Spektralanalyse in einem Monochromator dieses gedrehten Anteils liefert bei Variation der Verzögerungszeit ein Abbild des Verlaufs der spektralen Zusammensetzung über die Pulsdauer.

Abb. 8 zeigt für verschiedene Kompressoreinstellungen die daraus resultierende Frequenzmodulation in einer zweidimensionalen Höhenlinien-Darstellung der Intensität bei verschiedenen Wellenlängen λ [nm] (y-Achse) über der Zeit t [fs] (x-Achse), wie sie sich in einer FROG-Messung ergibt. Die nahezu kreissymmetrische Verteilung des zweiten Bilds zeigt an, daß alle Wellenlängen im zeitlichen Zentrum des Pulses ihr Maximum erreichen und damit ein Fourier-limitierter Puls ohne Frequenzmodulation vorliegt. Im rechten Bild (Abb. 8) wurde mehr Prismenmaterial in den Strahlengang gebracht, und entsprechend verschiebt sich die Wellenlänge mit maximaler Intensität von langen zu kurzen Wellenlängen vom Beginn hin zum

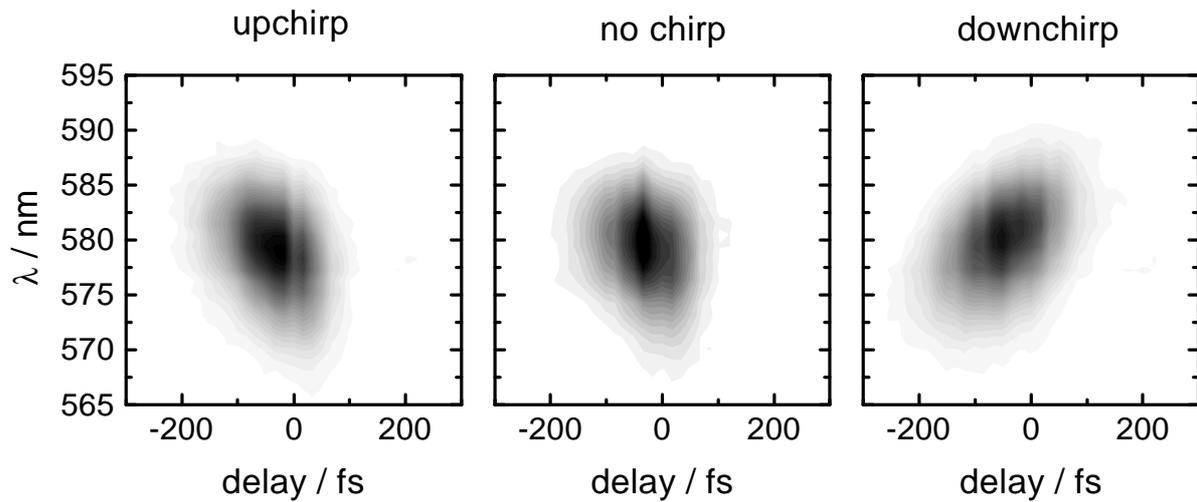


Abb. 8: Höhenliniendarstellung von FROG-Spektrogrammen für drei verschiedene Frequenzmodulationen.

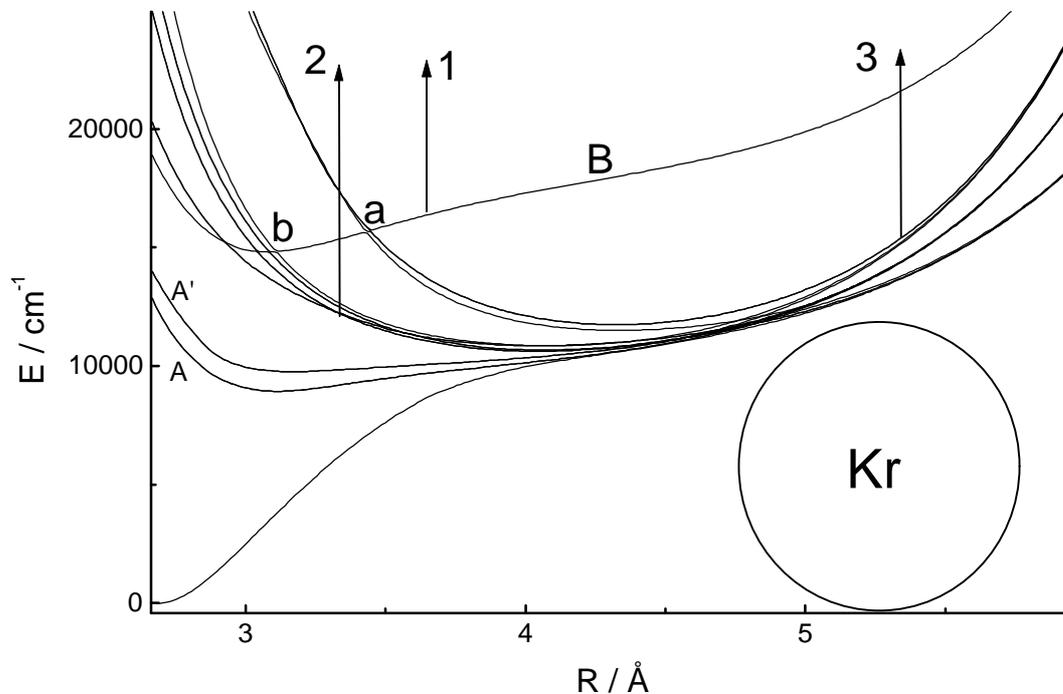


Abb. 9: Potentialflächen für I_2/Kr (nach /7/) mit den Nachweisfenster 1, 2 und 3. Der Anstieg der Potentiale für $R > 4.5 \text{ Å}$ spiegelt die $\text{I}_2\text{-Kr}$ -Wechselwirkung wieder.

Ende des Pulses. Die einheitliche Steigung zeigt damit eine positive lineare Frequenzmodulation ("chirp") an. Durch Verlängerung des Prismenabstandes wurde entsprechend der im linken Bild (Abb. 8) gezeigte negative Chirp eingestellt.

Diese frequenzmodulierten Pulse wurden zur Steuerung der Wellenpaketdynamik am B-Zustand von I_2 in Kr-Kristallen eingesetzt und die Steuerung über die Fokussierung des Wel

lenpakets nach mehreren Umläufen demonstriert. Abb. 9 zeigt einen Ausschnitt aus den von Batista und Coker für I_2/Kr berechneten Potentialflächen mit dem gebundenen B-Zustand und insgesamt 6 kreuzenden repulsiven Zuständen. Der bindende Charakter bei I_2 -Abständen von mehr als $4,5 \text{ \AA}$ in den repulsiven Zuständen ist auf die umgebenden Kr-Atome zurückzuführen. Für die Fokussierungsexperimente wurde eine Pumpwellenlänge von 550 nm benutzt, bei der das Wellenpaket deutlich oberhalb der Kreuzungspunkte und wesentlich unterhalb der Gasphasendissoziationsenergie präpariert wird (Abb. 9). Mit der Probewellenlänge von 395 nm liegt das abgefragte Beobachtungsfenster bei $3,67 \text{ \AA}$ und damit am äußersten Umkehrpunkt des Wellenpaketes. In Abb. 10 ist für zwei verschiedene Frequenzmodulationen der Verlauf der Fluoreszenz über der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls gezeigt. Deutlich sind mit der Hervorhebung im Einschub mehr als 15 Umläufe mit einer Periode von 360 fs zu erkennen. Der langsame Abfall der Amplitude beruht nach einer Analyse von Zadoyan et al. /8/ auf einer schwachen Prädissoziation von $3,4\%$ pro Umlauf und einer Energierelaxation des Wellenpaketes von ca. einem Quant pro zwei Umläufe, durch die das Wellenpaket aus dem Beobachtungsfenster 1 in Abb. 9 absinkt. Entscheidend ist der durch die Frequenzmodulation unterschiedliche Verlauf. Zunächst ergeben sich mit dem unmodulierten Puls höhere Maxima, weil der Fourier-limitierte Puls schmaler ist und ein steileres Wellenpaket bei gleicher Fläche eine höhere Spitzenintensität liefert. Mit der Zahl der Umläufe nähern sich die maximalen Intensitäten an, und ab etwa 6 Umläufen dominiert das Spektrum mit dem negativ-frequenzmodulierten Puls. Offensichtlich wird nach 5 - 7 Umläufen eine Aufsteilung und damit eine Fokussierung des Wellenpaketes erreicht. Die Ursache für die Fokussierbarkeit liegt in der Anharmonizität, durch die Umlaufzeiten für die hochenergetischen Komponenten des Wellenpaketes zunehmen. Der negative Chirp startet diese Teile früher; nach einigen Umläufen holen die schnelleren niederenergetischen Komponenten diese langsameren Anteile ein, und es kommt zur Fokussierung. Die Anharmonizität bewirkt ein Nachhinken von $\sim 6,7 \text{ fs}$ pro Umlauf bei aufeinanderfolgenden Schwingungsniveaus. Durch den eingestellten Chirp starten wir das höherliegende Niveau absichtlich sehr viel, nämlich ca. 45 fs früher. Dadurch können wir überprüfen, ob trotz der Energierelaxation und möglichen Dephasierung diese Zeitabfolge nach vielen Umläufen noch erhalten bleibt. Tatsächlich erfolgt wie erwartet nach 5 - 7 Umläufen diese Fokussierung, und

damit ist bewiesen, daß diese Formung des Wellenpakets außerordentlich stabil gegenüber anderen Relaxationsprozessen ist. In einem Nachfolgeprojekt wollen wir die Frequenzmodulation zur Steuerung der Prädissoziation einsetzen.

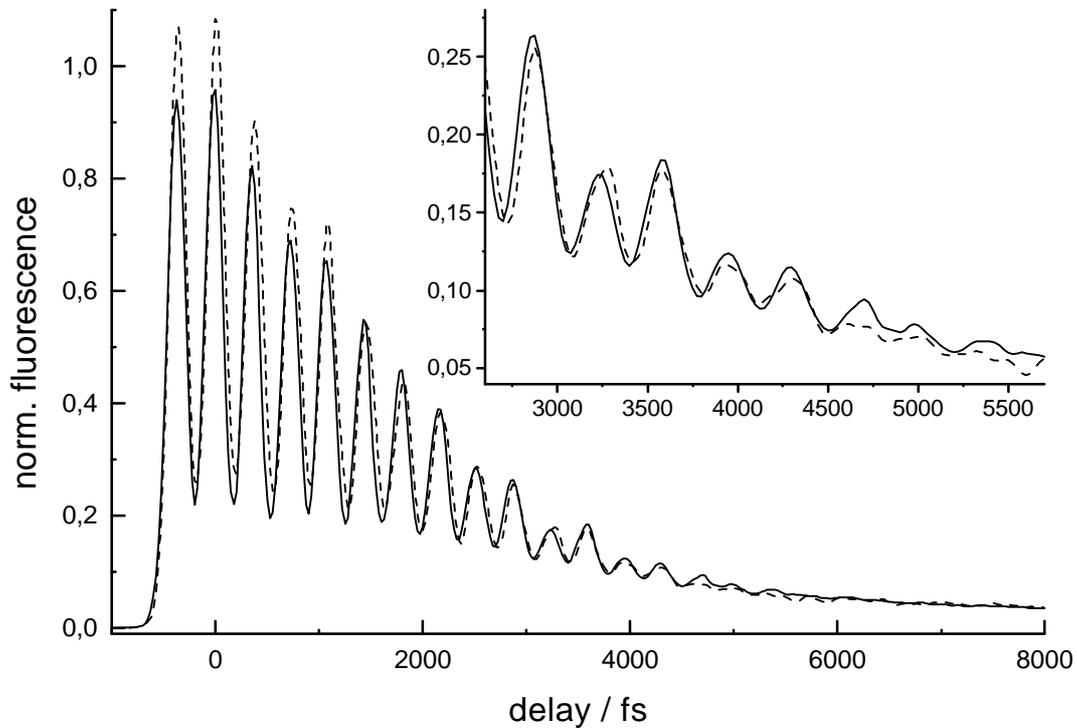


Abb. 10: Verlauf der Fluoreszenz von I_2 in Kr als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepulse bei Anregung mit 560 nm, deutlich oberhalb der Kreuzungspunkte (a,b) (· · · · ohne Frequenzmodulation, durchgezogene Linie mit negativem Chirp). Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der letzten 6 Oszillationen.

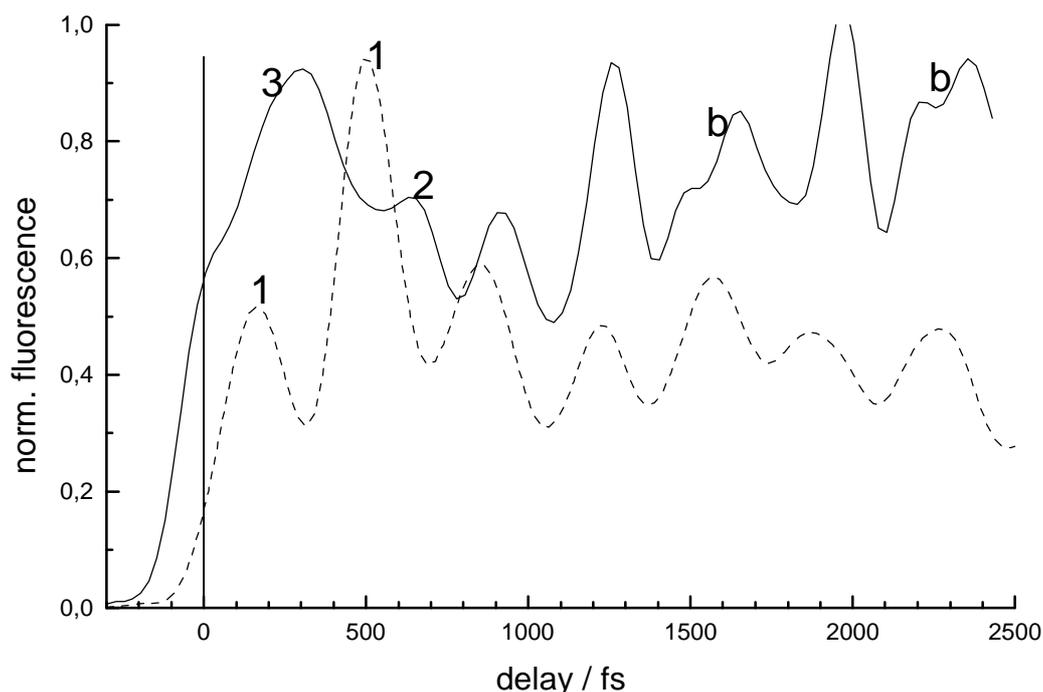


Abb. 11: Fluoreszenz von I_2 in Kr bei Anregung knapp über dem Kreuzungspunkt a ($\cdot \cdot \cdot$ 578 nm) und auf der Höhe der Kreuzung (durchgezogen, 586 nm).

Die intramolekulare Kopplung des B-Zustandes an die repulsiven Zustände ist sehr schwach und gegenüber der stoßinduzierten vernachlässigbar. In verdünntem Edelgas wurde eine bevorzugte Prädissoziation über die a und a' Zustände beobachtet. In Flüssigkeiten und Matrizen werden deshalb diese Zustände bevorzugt in Betracht gezogen, obwohl die Rechnungen von Batista und Coker /7/ zeigen, daß bei diesen kleinen Abständen Nahfeldeffekte zu einer starken Kopplung an die $^1\pi_u$, $^3\pi_{2g}$ und auch den $^3\Sigma_u^+(0^-)$ Zustand führen. Weiter zeigten die Gasphasenmessungen, daß die Prädissoziationsrate stark mit der Dichte zunimmt und dieses Verhalten wurde auch bis hin zu den Festkörperdichten erwartet. Dies führte zu einer Kontroverse mit unseren resonanten Ramanmessungen, bei denen wir eine etwa um eine Größenordnung größere Rate in der Flüssigkeit ableiteten /XSH 97/, XSH 95/, als sie in Pump-Probe-Experimenten im Kristall mit der höheren Dichte beobachtet wurde. Folgemessungen bestätigten diesen Befund, und er erklärt sich aus der höheren Symmetrie im Festkörper, bei der sich ungerade Beiträge zu den nicht adiabatischen Matrixelementen aufheben können /4/.

Trotz dieser Bemühungen und Fortschritte gab es bislang immer noch keinen experimentellen Befund, welche von den repulsiven Zuständen stark zur Prädissoziation beitragen. Hier sollen die zwei in Abb. 11 gezeigten Messungen, die bei Anregung im Bereich des

Kreuzungspunktes (b) von B mit dem $^3\Sigma_u^+(0^-)$ Zustand aufgenommen wurden, demonstrieren, daß gerade dieser in der Analyse der Experimente bisher vollkommen ignorierte Zustand einen sehr effizienten Prädissoziationsweg eröffnet. Zudem illustrieren die über 3 ps hinaus stark modulierten Spektren den hohen Informationsgehalt dieser Messungen in Bezug auf die Prädissoziationsdynamik. Die starken Unterschiede bereits in der ersten ps weisen auf die hohe Selektivität der Information in bezug auf den primär angeregten Zustand hin, da die Spektren nur etwa 100 cm^{-1} auseinander liegen.

Bei Anregung mit 586 nm (Abb. 11) zeigt die breite Struktur 3 an, daß ein erheblicher Teil des Wellenpaketes bereits beim ersten Mal über den Kreuzpunkt hinweg aus dem B-Zustand in den $^3\Sigma_u^+(0^-)$ Zustand hineinläuft und in dem breiten Fenster 3 mit I_2 Auslenkungen von 5 Å beobachtet wird (Abb. 9).

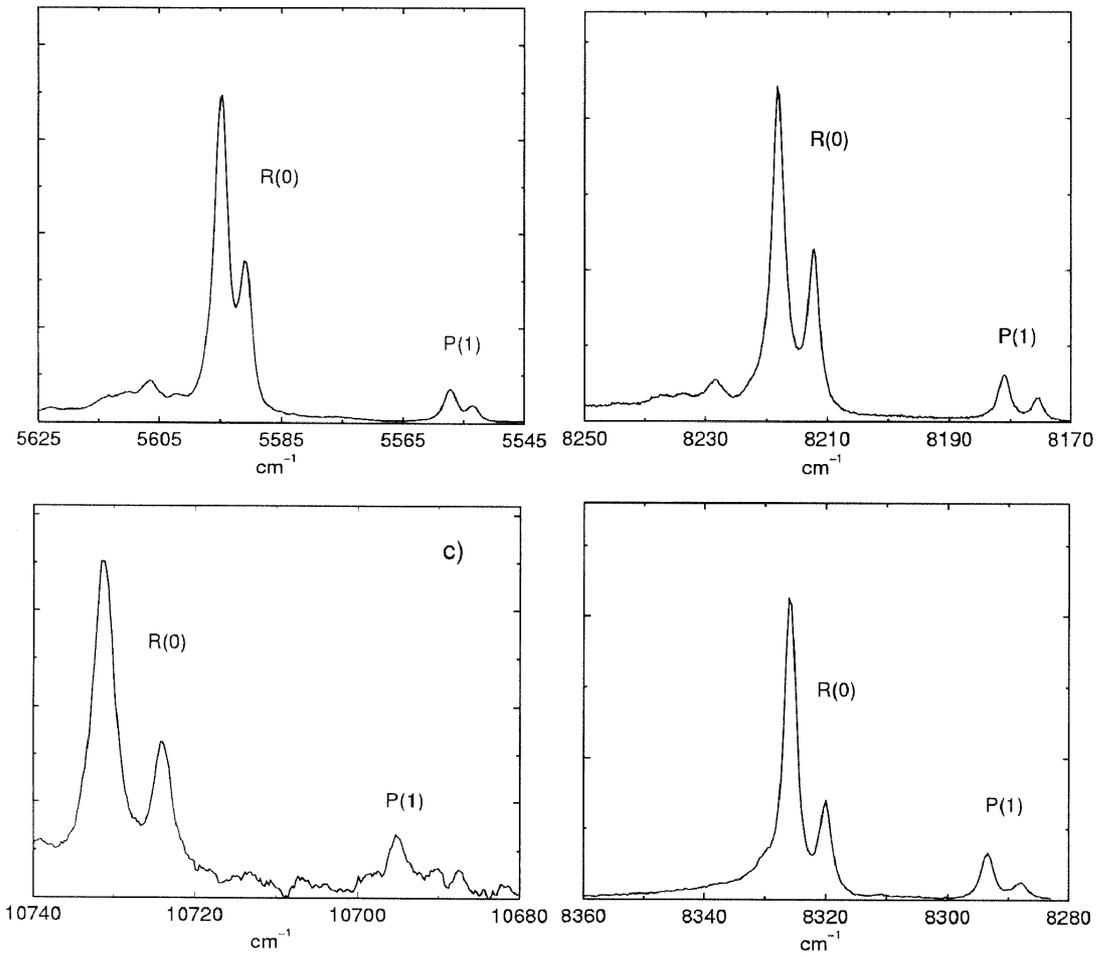


Abb. 12: Fluoreszenzintensität über IR-Anregungsenergie von HCl für
a) $v = 0 \rightarrow 2$ b) $v = 0 \rightarrow 3$ c) $v = 0 \rightarrow 4$ in Xe und d) $v = 0 \rightarrow 3$ in Ar

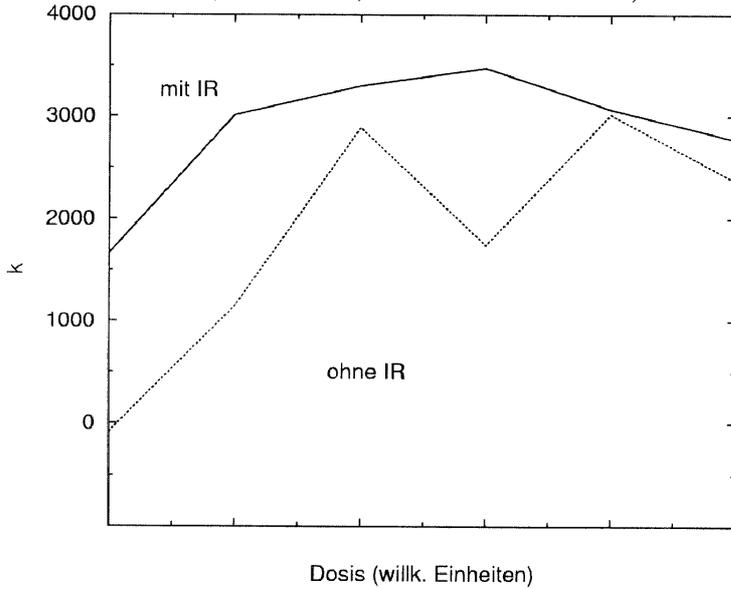


Abb. 13: Vergleich des Zuwachses des Cl-Gehalts k mit und ohne IR-Voranregung

Das Wellenpaket läuft nur wegen der repulsiven Wechselwirkung mit dem benachbarten Kr-Atom zurück, und es verliert deshalb viel kinetische Energie an die Matrix, ähnlich wie im A-Zustand von Apkarian nachgewiesen. Danach erreicht es nicht mehr Fenster 3, oszilliert aber mit einer langen Periode von 710 fs im matrixinduzierten Trog und wird im Fenster 2 anhand der Maxima 2 in Abb. 11 beobachtet. Ein Teil des Wellenpakets bleibt im B-Zustand zunächst gefangen und prädissoziiert über die tieferen repulsiven Zustände. Diese kreuzen nahe dem Minimum, so daß die Kreuzungspunkte (a) zweimal pro Wellenpaketumlauf überstrichen werden. Entsprechend der Vorhersage von Ben-Nun et al. sollten damit auch entsprechende Doppelpakete nach der Prädissoziation im Fenster 2 auftauchen, und diese werden mit den Strukturen c in Abb. 11 identifiziert. Bei Anregung mit etwas höherer Energie (578 nm) erreicht das Wellenpaket noch das Fenster 1 am Umkehrpunkt im B-Zustand und die mit 1 markierten Maxima entsprechen dem ersten bzw. zweiten Umlauf im B-Zustand mit einer Periode von 360 fs. Ein Teil des Wellenpakets dissoziiert in den $^3\Sigma_u^+(0^-)$ Zustand und wird in den Fenstern 2 und vor allem 3 beobachtet. Dies ergibt den komplexeren Zeitverlauf nach 0,5 ps. Systematische weitere Messungen dieser Art werden ein detailliertes Verständnis der umgebungsinduzierter Prädissoziation in diesem Modellfall liefern.

Photodissoziation von schwingungsangeregtem HCl in Edelgasmatrizen

(Berghof, Dietrich, Bammel, Weber)

Der Käfigaustritt von H-Atomen spielt eine zentrale Rolle in den theoretischen Behandlungen der Festkörpereffekte bei der Photodissoziation. Die Arbeiten aus der Gruppe Gabriel (TP C2) stellen auf diesem Gebiet einen Meilenstein dar durch die quantitative Behandlung der Potentialflächen und der nichtadiabatischen Übergänge speziell für die Dissoziation von HCl /9/. Inzwischen wurde für HCl die Behandlung weiter vertieft in Arbeiten der Gruppen Manz (TP C5) /10/, Gerber /11/ und May /12/ durch Einschluß von Spin-Bahn Wechselwirkung und eine quantenmechanische Beschreibung der Rotationsschwingungszustände. Unsere umfangreichen Messungen zur Einphotonen-Dissoziation /GSC 96a,b/ aus dem Schwingungsgrundzustand von HCl konnten, vor allem wegen des durch die schmale Grundzustandswellenfunktion engen Franck-Condon-Bereichs, wesentliche Fragen im Schwellenbereich nicht klären. Deshalb sollten in diesem Unterprojekt

zunächst durch IR-Obertonanregung die Schwingungsniveaus $v=2,3,4$ bevölkert und dann mit einem UV-Puls die HCl über einen erweiterten Bereich von kinetischen Energien dissoziiert werden Moleküle.

Die Wirkungsquerschnitte für die Obertonanregung nehmen etwa einen Faktor 50 pro Oberton ab und sind sehr klein ($\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$, z.B. für $v = 3$) /13/. Die schwierigste experimentelle Aufgabe war deshalb, eine ausreichend starke Population zu erzeugen und sie durch die Intensität der $v \rightarrow v-1$ Übergänge nachzuweisen. Die geringe Nachweisempfindlichkeit im IR, die begrenzte Belastbarkeit der Probe und der notwendige Photonenfluß bei den verschiedenen Übergängen bereitete noch größere Probleme als zunächst erwartet. Durchstimmbare Nd:YAG gepumpte Farbstofflaser kombiniert mit einer Stokes-Verschiebung durch resonante Ramanstreuung liefern nun Pulsenergien von 2.5 - 15 mJ in einem Spektralbereich von 900 - 2000 nm. Die Nachweisempfindlichkeit wurde durch einen großen Raumwinkel und gekühlte Filter optimiert. Damit ist es erstmals gelungen, sowohl den $v = 0 \rightarrow 4$ Übergang, also auch neue Feinstrukturen in den Rotationsseitenbanden nachzuweisen. Zur Zeit wird die Dissoziation aus diesen Zuständen durch einen UV Laserpuls optimiert. Dafür wurde neben der festen Linie bei 248 nm auch bereits abstimmbares Licht aus einem frequenzverdoppelten Farbstofflaser erfolgreich eingesetzt.

Abb. 12 zeigt die sehr gute Statistik, die jetzt erreicht wurde anhand des Isotopen-aufgespaltenen (Cl^{35} , Cl^{37}) R(0)-Zweiges beim $v = 0 \rightarrow 2, 3$ und 4 Übergang von HCl in Xe und dem $v = 0 \rightarrow 4$ Übergang in Ar-Matrix.

Für den $v = 0 \rightarrow 3$ Übergang zeigt das Überblicksspektrum in Abb. 13 die P(1), R(0), R(1) und R(2)-Zweige und zusätzlich verstärkt einen Vergleich der R(1) und R(2) Zweige für $v=0 \rightarrow 2$ und $v = 0 \rightarrow 3$. Die R-Zweige entsprechen $\Delta J = +1$ Übergängen, und aus dem Spektren können wir Rotationskonstanten B von 9.52, 9.3 und 9.1 cm^{-1} bestimmen, die hervorragend mit den Literaturwerten übereinstimmen.

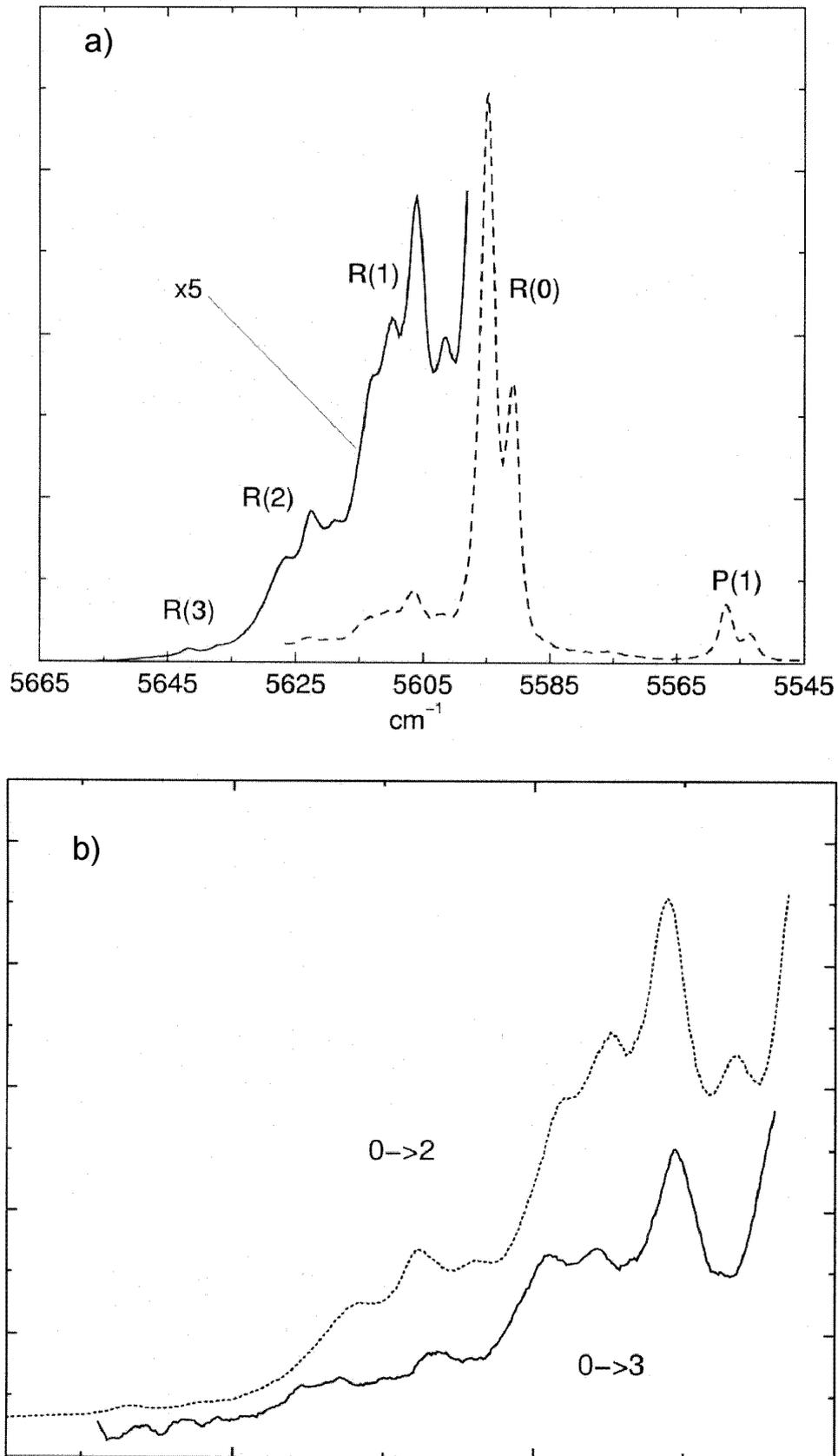


Abb. 14: a) vergrößertes Spektrum des R-Zweiges von HCl/Xe $v=0\rightarrow2$
b) Vergleich der beiden R-Zweige von $v=0\rightarrow2$ und $v=0\rightarrow3$ für HCl/Xe
(an Q(0) ausgerichtet)

Die Verschiebung in den R(1) und R(2) Übergängen für $v = 0 \rightarrow 2$ und $v = 0 \rightarrow 3$ zeigt, daß B schwingungsabhängig ist, und wir können damit erstmals eine Rotationsschwingungskopplungskonstante von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Gegenüber der Gasphase ist B um $0,2 \text{ cm}^{-1}$ und die Kopplungskonstante um $0,1 \text{ cm}^{-1}$ kleiner. Für die Rotationszustände mit $J > 1$ sind die Winkelverteilungen relativ zum Gitter räumlich fixiert. Dies führt zu Aufspaltungen von $J = 2$ in zwei Zustände und von $J = 3$ in drei Zustände, die auch in Abb. 14 eingetragen sind. Neue quantenmechanische Rechnungen /10/ in der Gruppe Manz (TP C5) und in der Gruppe von Herrn May /12/ zeigen in Abb. 15, wie damit bei der Dissoziation auch die Ausgangsrichtung der H-Atome in Bezug auf die Gitteratome durch Wahl der Rotationszustände gezielt modifiziert werden kann. Die Austrittswahrscheinlichkeit der Wellenfunktion des H-Atoms und somit die Dissoziationswahrscheinlichkeit wird so in zukünftigen Kurzzeitexperimenten steuerbar.

Durch die IR-Anregung wurde bisher für den $v = 0 \rightarrow 3$ Übergang eine Anregungswahrscheinlichkeit um $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$ für die HCl Grundzustandsmoleküle erreicht. In Abb. 12 ist die Zunahme des Cl-Gehalts durch Dissoziation mit einer Kombination IR und UV im Vergleich zu einer Hintergrundreaktion nur durch UV-Bestrahlung gezeigt. Obwohl nur der $10^{-4} - 10^{-5}$ Teil in $v = 3$ vorliegt, gibt die IR-Anregung bereits eine Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit um 50 %. Die Hintergrundreaktion beruht auf Zweiphotonenanregung und auf einer Reaktion mit einem Reservoir von noch ungeklärten ionischen Zuständen. Durch Optimierung der IR-Photonendichte und Reduktion der Zweiphotonenbeiträge werden wir den $v = 3$ Anteil zum Signal weiter erhöhen und dann zu systematischen Messungen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des H-Atoms, der Temperatur, des Fehlstellengehalts, der Deuterierung und der Matrix übergeben.

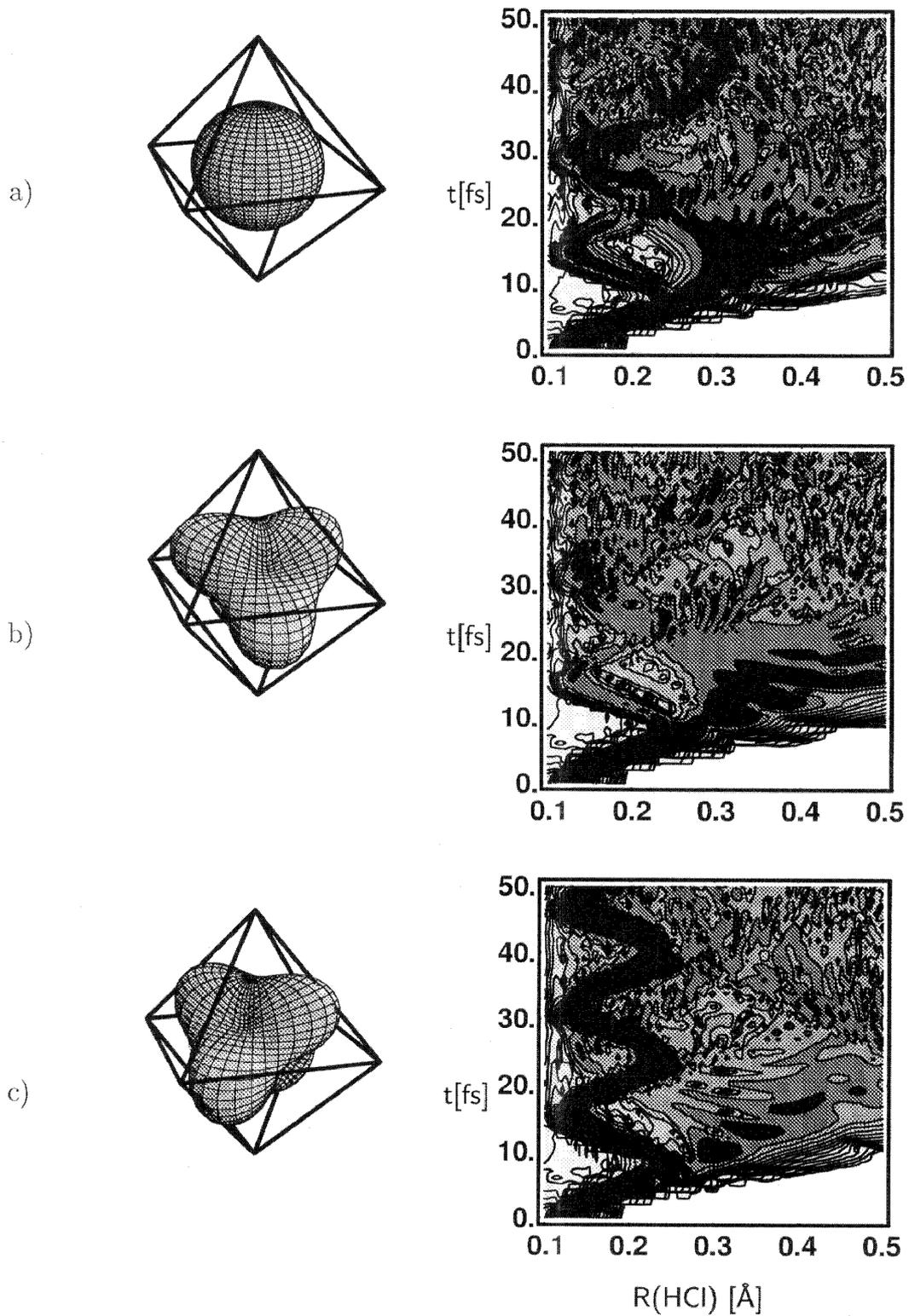


Abb. 15 Winkelverteilung der Rotationszustände und Wellenpaketdynamiksimulation für
a) $J=0$ b) $J=3 T_{2g}$ und c) $J=3 E_g$ nach /12/

Literatur

- 1 D. Roser et al., Chem. Phys **166**, 393 (1992)
- 2 M.C.M. O'Brien, J. Phys. C: Solid St. Phys. **18**, 4963 (1985)
- 3 H. Wiggerhauser, W. Schroeder, O.M. Kolb, J. Chem. Phys. **88**, 3434 (1988)
- 4 R. Zayodan, M. Sterling, M. Ovchinnikov and V.A. Apkarian, J. Chem. Phys. **107**, 8446 (1997)
- 5 C.J. Bardeen, J. Che, K.R. Wilson, V.V. Yakovlev, V.A. Apkarian, C.C. Martens, R. Zadayan, B. Kohler, M. Messina, J. Chem. Phys. **106**, 8416 (1997)
- 6 M. Ben-Nun, R.D. Levine, G.R. Fleming, J. Chem. Phys. **105**, 3035 (1996)
- 7 V.S. Batista, D.F. Coker, J. Chem. Phys **105**, 4033 (1996), *ibid* **106**, 7102 (1997)
- 8 R. Zayodan, M. Sterling, V.A. Apkarian, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 1821 (1996)
- 9 I.H. Gersonde, H. Gabriel, J. Chem. Phys. **98**, 2094 (1993)
- 10 J. Manz, P. Saalfrank, B. Schmidt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 957 (1997)
- 11 A.I. Krylov, R.B. Gerber, J. Chem. Phys. **106**, 6574 (1997)
- 12 F. Neugebauer, V. May, Chem. Phys., Lett. (1998)
- 13 L. Young, C.B. Moore, J. Chem. Phys **81**, 3137 (1984)

Material zum Teilprojekt

Publikationen

1995

- BLS 95 C. Bressler, W. Lawrence and N. Schwentner
Rydberg and Charge Transfer States of F Atoms in Neon Matrices
J. Chem. Phys. **102**, 48-56 (1995)
- KYC 95 B. Kohler, V.V. Yakovlev, J. Che, J.L. Krause, M. Mesina, K. Wilson, N. Schwentner, R.M. Whittell and Y. Yan
Quantum Control of Wave Packet Evolution with Tailored Femtosecond Pulses
Phys. Rev. Lett. **74**, 3360-3363 (1995)
- XSH 95 J. Xu, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui
Ultrafast Dynamics of the B-state of I₂ in Condensed Rare Gases
J. Chim. Phys. **92**, 541-565 (1995)

1996

- BLS 96 C. Bressler, W. Lawrence and N. Schwentner
Spectroscopy of F₂ in Neon Matrices
J. Chem. Phys. **105**, 1318-1329 (1996)

- BLS 96a C. Bressler, W. Lawrence, and N. Schwentner
Spectroscopy of ArF and KrF in Rare Gas Matrices
J. Chem. Phys. **105**, 10178-1088 (1996)
- GöS 96 K. H. Gödderz and N. Schwentner
Photochemistry of HCl in rare gas matrices
Low Temperature Physics **23**, 157-161 (1996) and
Fizika Nizkikh Temperature **22**, 205-209 (1996)
- GSC 96a K. Gödderz, N. Schwentner, M. Chergui
Cage Exit Probability versus Excess Energy in the Photodissociation of Matrix-Isolated HCl
J. Chem. Phys. **105**, 451-458 (1996)
- GSC 96b K. Gödderz, N. Schwentner, M. Chergui
Absorption by Dissoziative Continua and Rydberg states in Condensed Matter: HCl in Rare Gas Matrices
Chem. Phys. **209**, 91-100 (1996)
- KDS 96 R. Kometer, P. Dietrich, N. Schwentner
Time-Resolved Measurements of Structure and Energy Relaxation of Silver Atoms in Xenon Matrices
in *Femtochemistry*, ed. M. Chergui (World Scientific Publ. Co., Singapore, (1996)
p. 633-636
- KoS 96 R. Kometer and N. Schwentner
Light-induced migration of Ag in Xe-films and generation of sites
J. Chem. Phys. **104**, 6967-6975 (1996)
- SBS 96 G. Sliwinski, C. Bressler, N. Schwentner
Deep UV Emissions of Ionic Cs²⁺F⁻-States in Ne and Ar Matrices
Phys. Stat. Sol. (b) **193**, 247-256 (1996)
- SiS 96 G. Sliwinski and N. Schwentner
Condensed Phase Exciplexes for Short Wavelength Lasers
SPIE Proc., **3052**, ed. P.A. Atanasov, Bellingham (1996) p. 23-36
- XDS 96 J. Xu, P. Dietrich, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui
Ultrafast intramolecular and caging dynamics from resonance Raman spectroscopy of I₂ in solutions
in: *Femtochemistry*, ed. M. Chergui (World Scientific Publ. Co., Singapore, (1996)
p. 305-308

XSC 96a J. Xu, N. Schwentner and M. Chergui
Relaxation Dynamics from Raman and Ultrafast Spectroscopy: I2 in Condensed Phase
in: XV Int. Conf. on Raman Spectroscopy, ed. P. Stein and S. A. Asher
(McGraw-Hill, New York, 1996) Vol. II, p. 36-38

XSC96b J. Xu, N. Schwentner, M. Chergui, S. Hennig
Ultrafast Intramolecular and Caging Dynamics in Solvents from Frequency-Domain Experiments
in: Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, ed. A. Tramer
(AIP New York), 1996, p. 122-130

1997

BDD 97 K. Bammel, P. Dietrich, K. Donovang, R. Kometer and N. Schwentner
Ultrafast Structural and Energy Relaxation Induced by Electronic Excitations: Ag Atoms in Xe Crystals
J. Luminescence **72-74**, 845-846 (1997)

DPS 97 T. Danger, K. Petermann, N. Schwentner, G. Sliwinski, W.C. Wang
UV-Spectroscopy and Band Structure of Ti: YAlO₃
J. Luminescence **72-74**, 171-173 (1997)

KoS 97 R. Kometer and N. Schwentner
Dynamics of Dissipation Processes in the Ag-Xe-Complex
J. Chem. Phys. **106**, 51-59 (1997)

SiS 97 G. Sliwinski and N. Schwentner
Deep UV Fluorescence Bands of Ionic Cs²⁺ Cl⁻ Exciplex States in Solid Ne
J. Phys. D: Appl. Phys. **30**, 2229-2233 (1997)

VCO 97 F. Vigliotti, M. Chergui, M. Dickgiesser and N. Schwentner
Rydberg States in Quantum Crystals: NO in Solid H₂
Faraday Transactions **108**, 139-159 (1997)

XSH97 J. Xu, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui
Ultrafast Intramolecular Dynamics of I₂ in CCl₄ from Resonance Raman Spectroscopy
J. Raman Spec. **28**, 433-443 (1997)

1998

BDS 98a K. Bammel, P. Dietrich, N. Schwentner
Electron-lattice dynamics in silver-doped xenon crystals
in: *Proceedings of the Jahn-Teller Workshop* (World Scientific Singapore, 1999)

- BDS 99 K. Bammel, P. Dietrich, N. Schwentner
Ultrashort Dynamics on Jahn-Teller Surfaces in Crystals: Ag/Xe
J. Chem. Phys. **111**, 2123, (1999)
- SiS 98 G. Sliwinski and N. Schwentner
Solid Rare Gas Isolated Ionic Exciplexes for Deep UV and VUV Lasers
J. Low Temp. Phys. **111**, 314, May (1998)
- ZSA 98 R. Zagodan, N. Schwentner, V.A. Apkarian
Wavepacket diagnosis with chirped probe pulses
Chem. Phys. **233**, 353 (1998)
- 1999**
- ApS 99 V.A. Apkarian, N. Schwentner
Molecular Photodynamics in Rare Gas Solids
Chemical Reviews **99**, 1481, (1999)
- BZS 99 A.V. Benderskii, R. Zayodan, N. Schwentner and V.A. Apkarian
Photodynamics in superfluid helium; I: Femtosecond laser-induced ionization, charge recombination and preparation of molecular Rydberg states
J. Chem. Phys. **110**, 1542, (1999)
- DiS 99 P. Dietrich, N. Schwentner
Empirical Jahn-Teller potential surfaces for silver doped Xenon matrices
J. Chem. Phys. **111**, 2133, (1999)

Mitarbeiter

Prof. Nikolaus Schwentner, Dr. Peter Dietrich, Dipl.-Phys. Bressler, Dipl.-Phys. Karl-Heinz Gödderz, Dipl.-Phys. Katja Bammel, Dipl.-Phys. Jian Xu