

Diss. ETH Nr. 7759

**DYNAMIQUE QUANTIQUE DE L'EXCITATION MULTIPHOTONIQUE
DE MOLECULES POLYATOMIQUES PAR LASER INFRAROUGE**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von
CHRISTOPHER EMILE SUTCLIFFE
Ingénieur chimiste EPFL
geboren am 16. August 1957
von Großbritannien

Angenommen auf Antrag von
Prof.Dr.M.Quack, Referent
Prof.Dr.A.Bauder, Korreferent

Zürich 1985

1.1. Abstract

QUANTUM DYNAMICS OF THE MULTIPHOTON EXCITATION OF POLYATOMIC MOLECULES INDUCED BY INFRARED LASER RADIATION

Detailed quantum dynamical calculations of coherent infrared multiphoton excitation in molecular systems with sparse level structures are presented. The investigation concerns simple models and realistic spectroscopic structures for asymmetric top molecules and includes also reactive processes. The time dependent quantum mechanical equations of motion are solved for the molecular system being subjected to a classical monochromatic laser radiation field. The resulting differential equations with periodic coefficients are solved exactly (numerically) using the Floquet-Lyapunov technique and also within the weak-field quasiresonant approximation (WF-QRA). For the conditions currently used in experiments, the latter approximation is shown to be quantitatively valid.

The wavepacket motion and state-selective excitation of harmonic and anharmonic oscillators are discussed in the framework of their importance as models for the primary photophysical processes in IR photochemistry. The quasiresonant off-resonance processes dominate the multiphoton pumping of anharmonic structures; their nontrivial and nonlinear intensity dependence is established.

Detailed solutions of the quantum-mechanical equations of motion for the IR photochemistry of a small asymmetric molecule (ozone) are shown, using realistic rovibrational spectral structures including vibrational and rotational couplings from recent high-resolution spectroscopic studies. A thorough examination of the multiphoton spectra shows that the rotational effects are not always sufficient to compensate for the anharmonicity of the molecular force field. The relaxation of the selection rules by intramolecular rovibrational coupling plays then a central rôle for the excitation up to threshold. The time-dependent level populations, the frequency-dependent excitation and the intensity dependence of the rate coefficient for IR photochemical reaction are systematically discussed in terms of quantum interference effects which allow an approximate description of the dynamics by means of master equations. On the basis of this behaviour, comparable to the limiting case C, a novel statistical treatment for the IR photochemistry of sparse molecular structures is proposed which reproduces the frequency dependence of the multiphoton resonances almost quantitatively.

It is demonstrated that state selective IR-multiphoton excitation is possible under conditions creating rovibrational inversions that are potentially useful for multiphoton pumped FIR- and IR-lasers, which are predicted here for the first time.

The ozone molecule may be pumped both in the 700cm^{-1} range of the bending absorption (for instance by a Raman shifted CO_2 laser) and in the 1000 to 1100 cm^{-1} range of the stretching absorptions. There are strong indications that these excitations are to a large extent mode selective and a proposal is made how this could be checked experimentally.

1.2. Zusammenfassung

QUANTENDYNAMIK DER VIELPHOTONENANREGUNG VON VIELATOMIGEN MOLEKULEN INDUZIERT DURCH INFRAROTE LASERSTRAHLUNG

Detaillierte quantendynamische Rechnungen der kohärenten IR-Vielphotonenanregung von molekularen Systemen mit geringer Zustandsdichte werden vorgestellt. Die Untersuchung bezieht sich auf einfache Modelle und realistische spektroskopische Strukturen asymmetrischer Kreisel-moleküle einschließlich reaktiver Prozesse. Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen werden für das molekulare System gelöst, das einem klassischen monochromatischen Strahlungsfeld eines Lasers ausgesetzt ist. Die auftretenden Differentialgleichungen mit zeitlich periodischen Koeffizienten werden mit Hilfe der Floquet-Lyapunov Technik exakt (numerisch) und unter Verwendung der quasiresonanten Näherung bei mäßigen Intensitäten (WF-QRA) gelöst. Für die zur Zeit möglichen experimentellen Bedingungen wird die quantitative Gültigkeit dieser Näherung gezeigt.

Die Bewegung des Wellenpakets und die zustandsselektive Anregung von harmonischen und anharmonischen Oszillatoren werden als Modelle diskutiert, entsprechend ihrer Bedeutung für die photo-physikalischen Primärprozesse in der IR Photochemie. Die quasiresonanten Prozesse außerhalb der exakten Resonanz sind für die Vielphotonenanregung von anharmonischen Strukturen dominant; ihre nichttriviale und nichtlineare Intensitätsabhängigkeit wird gezeigt.

Detaillierte Lösungen der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für die IR Photochemie eines kleinen asymmetrischen Moleküls (Ozon) werden vorgestellt unter Verwendung realistischer Spektralparameter aus der hochauflösenden Spektroskopie. Vollständige Niveaustrukturen unter Einschluß von Rotations-Schwingungswechselwirkungen werden zugrunde gelegt. Eine eingehende Untersuchung der Vielphotonenspektren zeigt, daß die Anharmonizität des molekularen Kraftfeldes nicht immer durch die Rotations-effekte ausgeglichen werden kann. Die Abschwächung der Auswahlregeln durch intramolekulare Rotations-Schwingungskopplungen spielt dann eine zentrale Rolle für die Anregung bis zur Reaktionsschwelle. Die zeitabhängigen Niveaubesetzungen, die Frequenzabhängigkeit der Anregung und die Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten der IR photochemischen Reaktionen von der Intensität werden systematisch mit Hilfe von quantenmechanischen Interferenzeffekten diskutiert, die eine näherungsweise Beschreibung der Dynamik durch Mastergleichungen erlauben. Aufgrund dieses Verhaltens, das mit dem Grenzfall C vergleichbar ist, wird eine neuartige statistische Behandlung der IR Photochemie von molekularen Strukturen geringer Zustandsdichte vorgeschlagen, welche die exakte Frequenzabhängigkeit der Vielphotonenresonanzen nahezu quantitativ reproduziert.

Es wird gezeigt, daß zustandsselektive IR-Vielphotonenanregung möglich ist. Die unter diesen Bedingungen erzeugten Rotations-schwingungsinversionen sind für FIR- und IR-Laser potentiell nützlich, die hier zum ersten Mal vorhergesagt werden.

Das Ozonmolekül kann im Bereich der Absorption der Knick-schwingung bei 700cm^{-1} (z.B. mit einem Raman verschobenen CO_2 Laser), sowie im Bereich der Absorption der Streck-schwingung von 1000 bis 1100cm^{-1} gepumpt werden. Es gibt gute Hinweise, daß diese Anregungen weitgehend modenselektiv sind. Es wird ein Experiment zur Überprüfung dieser Selektivität vorgeschlagen.

1.3. Résumé

DYNAMIQUE QUANTIQUE DE L'EXCITATION MULTIPHOTONIQUE DE MOLECULES POLYATOMIQUES PAR LASER INFRAROUGE

Des calculs dynamiques quantiques détaillés pour l'excitation multiphotonique infrarouge cohérente de systèmes moléculaires avec une structure spectrale éparse sont présentés. Cette investigation concerne de simples modèles ainsi que des structures spectroscopiques réalistes de molécules asymétriques et incluant aussi des processus réactifs. Les équations quantiques du mouvement non stationnaires sont résolues pour le système moléculaire soumis à un champ laser monochromatique classique. Les équations différentielles à coefficients périodiques ainsi obtenues sont résolues exactement (numériquement) par application de la technique de Floquet-Lyapunov ainsi que dans l'approximation quasirésonnante à champ faible (WF-QRA). Pour les conditions expérimentales couramment utilisées, la validité quantitative de cette approximation est clairement établie.

Le mouvement de paquets d'onde ainsi que la sélectivité de l'excitation d'oscillateurs harmonique et anharmonique sont discutés dans la mesure de leur importance en tant que modèles pour les processus photophysiques primaires propres à la photochimie IR. Les processus quasirésonnants hors résonance dominent le pompage multiphotonique de structures anharmoniques; leur dépendance non triviale et non linéaire envers l'intensité est établie.

Les solutions détaillées des équations quantiques du mouvement pour la photochimie IR d'une petite molécule asymétrique (ozone) sont montrées et une structure spectrale rovibrationnelle réaliste, incluant les couplages vibrationnels et rotationnels, obtenue par de récentes études spectroscopiques à haute résolution est utilisée. Un examen minutieux des spectres multiphotoniques montre que les effets rotationnels ne suffisent pas toujours à compenser l'anharmonicité du champ de force moléculaire. La relâche des règles de sélection par couplages rovibrationnels intramoléculaires joue alors un rôle décisif pour l'excitation jusqu'à dissociation. L'évolution temporelle de la population

des niveaux, la dépendance de l'excitation envers la fréquence ainsi que la dépendance envers l'intensité des coefficients de vitesse des réactions photochimiques IR sont systématiquement discutées en terme d'interférences quantiques qui permettent une description approximative de la dynamique par l'intermédiaire d'équations maîtresses. Sur la base de ce comportement, comparable à la limite du cas C, un traitement statistique inédit pour la photochimie IR de structures moléculaires éparées est proposé et reproduit presque quantitativement la dépendance des résonances multiphotoniques envers la fréquence.

Il est démontré qu'une excitation multiphotonique IR sélective est possible sous des conditions créant des inversions rovibrationnelles potentiellement applicables à des lasers IR et FIR pompés multiphotoniquement et prédits pour la première fois par cette étude.

La molécule d'ozone peut être pompée aussi bien dans la région d'absorption du mode "bending" autour de 700 cm^{-1} (p.ex. par un laser CO_2 à effet Raman) que dans la région d'absorption des modes "stretching" entre 1000 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . De sérieuses indications plaident en faveur d'une excitation largement "mode-sélective"; une proposition pour la vérification expérimentale de cette sélectivité est formulée.