

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit benutzten Methoden zur Untersuchung von Solvat-Solvent-Komplexen vorgestellt. In *Molekularstrahlen* können Moleküle oder Molekülcluster in hoher Dichte in einer störungs- und stoßfreien Umgebung untersucht werden. Vielfach haben die untersuchten Teilchen unter Normalbedingungen nur eine sehr kurze Lebensdauer, so daß ihre Eigenschaften nur im Vakuum erforscht werden können. Die *Depletionspektroskopie* hat sich zur Untersuchung kurzlebiger, dissoziativer Zustände eines Moleküls oder Clusters bewährt. Die Energieniveaus der angeregten Zustände können aufgrund der Dezimierung der Clusterpopulation nach Absorption eines Photons untersucht werden. Die *Dynamik* kurzlebiger angeregter Zustände kann unter Verwendung der *Pump-Probe-Technik* untersucht werden. Der Pump-Laserpuls präpariert den zu untersuchenden Zustand und der Probe-Laserpuls fragt den Zustand nach verschiedenen Verzögerungszeiten ab. Eine Zeitauflösung unter 100 fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) kann mit Hilfe von kommerziellen Femtosekunden-Lasersystemen erreicht werden.

2.1 Clusterpräparation

Im folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Methoden, die Molekularstrahltechnik und das Pick-up-Verfahren, dargestellt. Ein allgemeiner Überblick zur Clusterpräparation und Clusterphysik wird z. B. in [Hab92], [Sco88] gegeben.

2.1.1 Molekularstrahlen

Überschallstrahlen sind aufgrund ihrer Eigenschaften, einer starken Richtungsfokussierung $I(\Theta) \propto \cos^4(\Theta)$, hoher Teilchenintensitäten $10^{19} \text{sr}^{-1} \text{s}^{-1}$ und einer schmalen Geschwindigkeitsverteilung, optimal zur Clusterpräparation geeignet [Buc91].

Wird ein Gas mit dem Expansionsdruck p_0 und der Quelltemperatur T_0 durch eine Öffnung mit dem Durchmesser d in ein Vakuum expandiert und ist der Wert der Knudsenzahl k_n , die das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ zum Düsendurchmesser angibt, wesentlich kleiner als 1,

$$k_n := \frac{\lambda}{d} \ll 1, \quad (2.1)$$

so heißt die Strömung im Vakuum Überschallstrahl. Die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen berechnet sich aus den Größen Teilchendichte n_0 und Streuquerschnitt σ wie folgt:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n_0 \cdot \sigma}. \quad (2.2)$$

Bei der adiabatischen Expansion eines idealen Gases wird die Energie des Gases vor der Expansion durch Abkühlung des Gases kurz hinter der Düse in eine gerichtete Translationsenergie der Teilchen überführt [DF87]. Die Energie eines Gases setzt sich aus innerer Energie U_i , d. h. Rotations- und Vibrationsenergie, kinetischer Energie der Teilchen und der Kompressionsenergie $p \cdot V$ zusammen. Der Mittelwert der Geschwindigkeit der Teilchen im Reservoir ist Null, da sich das Gas im thermischen Gleichgewicht befindet. Wird die Energiebilanz nun für einen Zustand im Vakuum weit hinter der Düse betrachtet, so ist die Dichte und damit der Druck der Teilchen im Molekularstrahl sehr klein und kann vernachlässigt werden. Die bei der adiabatischen Expansion konstante Energie des Systems verteilt sich damit auf die innere Energie und die gerichtete Translationsenergie der Teilchen [DF87]:

$$U_{i0} + p_0 \cdot V_0 = U_{i1} + \frac{1}{2} m v_1^2. \quad (2.3)$$

Mit dem Index 0 ist der Zustand des Gases vor der Expansion bezeichnet und mit dem Index 1 ein Zustand hinter der Düse. Unter Berücksichtigung der Erhaltung von Energie und Enthalpie des expandierten Systems ergibt sich für den Grenzfall des

idealen Gases, das auf 0 K abkühlt, die Strahlgeschwindigkeit zu [DRM88]

$$u_{\infty} = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m} \frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2.4)$$

mit $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$: = Adiabatenexponent; T_0 : = Temperatur der Quelle; k_B : = Boltzmannkonstante; m : = Masse der Gasteilchen.

Die Strahlgeschwindigkeit hängt von den Eigenschaften des expandierten Stoffes (m und γ) und der Quelltemperatur T_0 ab. Bei der Expansion eines realen Gases wird nicht die gesamte Energie des Systems in Translationsenergie konvertiert. Das maximale u_{∞} wird nicht erreicht, und die gerichtete Translationsbewegung wird von einer thermischen Restbewegung der Teilchen überlagert. Ein weiterer Teil der Energie wird in den Rotations- und Vibrationsfreiheitsgraden des Moleküls oder des molekularen Clusters gespeichert. Der Cluster besitzt eine Temperatur $T > 0$ K. Von einem Molekularstrahl mit den eingangs genannten Eigenschaften spricht man nach der Kollimierung des Düsenstrahls durch einen Skimmer.

2.1.2 Clusterbildung

In einem Bereich kurz hinter der Düse ist die Dichte des in das Vakuum expandierenden Gases groß genug, so daß die Gasteilchen zusammenstoßen können [DF87]. Wenn zwei Teilchen nach dem Stoß gemeinsam in gleicher Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit weiterfliegen, muß aus Gründen der Impulserhaltung für die Einzelimpulse vor dem Stoß im Schwerpunktsystem $m_1 u_1 = -m_2 u_2$ gelten. Nach dem Stoß ruhen die Teilchen im Schwerpunktsystem, und ihre Impulse sind Null. Die kinetische Energie bleibt bei diesem Stoß im Schwerpunktsystem allerdings nicht erhalten, sie sinkt von $p_1^2/(2m_1) + p_2^2/(2m_2)$ auf den Wert Null. Um Energie- und Impulssatz gleichzeitig zu erfüllen, muß die Energie der Relativbewegung abgeführt werden. Weiterhin wird die Bindungsenergie des entstandenen Clusters freigesetzt. Die gesamte Energie muß in der Regel durch einen dritten Stoßpartner aufgenommen und abgeführt werden. In großen molekularen Clustern kann jedoch Energie in Vibrationsfreiheitsgraden gespeichert werden. Dies entspricht einem inelastischen Stoß. Zurück bleibt ein 'warmer' Cluster in einem hoch vibrationsangeregten Zustand. Liegt die innere Energie des angeregten Clusters unterhalb seiner Dissoziationsenergie, so relaxiert der Cluster durch

weitere Stöße mit Gasatomen in tiefere, stärker gebundene Zustände und kann nach dem gleichen Prinzip weiter wachsen. Liegt die innere Energie des angeregten Clusters oberhalb seiner Dissoziationsenergie, so zerfällt er in weniger hoch angeregte Fragmente. Cluster mit kurzer Lebensdauer heißen metastabile Cluster.

2.1.3 Mittlere Clustergröße nach Hagena

Eine vollständige, quantitative Beschreibung des Molekularstrahls und der Clusterbildung liegt bis heute nicht vor. Hagena und Mitarbeiter entwickelten *empirische* Skalierungsgesetze für monoatomare Gase, die die mittlere Clustergröße \bar{N} in einem Molekularstrahl in Abhängigkeit von den Expansionsbedingungen und dem expandierten Gas vorhersagen [Hag81, Hag87].

Der Skalierungsparameter Γ beschreibt im wesentlichen die Anzahl der Stöße im expandierenden Gas, ist somit ein Maß für die Clusterbildung und hängt von den Gasparametern bei der Expansion ab

$$\Gamma = n_0 \cdot d^q \cdot T_0^{0,25q-1,5} \quad (2.5)$$

mit n_0 : = Teilchendichte im Gasreservoir, d : = Düsendurchmesser, T_0 : = Düsentemperatur und q : = experimentell bestimmter Skalierungsfaktor.

Die charakteristischen Stoffeigenschaften des expandierten Gases gehen mit

$$\Gamma_{ch} = r_{ch}^{q-3} \cdot T_{ch}^{0,25q-1,5}, \quad (2.6)$$

r_{ch} : = $\sqrt[3]{\frac{m}{\rho}}$, T_{ch} : = $\frac{\Delta h_0^0}{k}$; m : = atomare Masse; ρ : = Dichte des Festkörpers und Δh_0^0 : = Sublimationsenthalpie pro Atom bei 0 K in die Skalierung ein.

Die mittlere Clustergröße \bar{N} ergibt sich aus diesen Skalierungsparametern zu

$$\bar{N} = C \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_{ch}} \right)^\beta. \quad (2.7)$$

C , q und β müssen für jedes Gas empirisch bestimmt werden. Die Skalierungsgesetze können auch auf molekulare Wassercluster angewendet werden [Bob96]. Die zur Skalierung der mittleren Größe von Wasserclustern notwendigen Werte sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt:

Größe	Wert	Literatur
Molekulare Masse m	18,03 u	
Dichte ρ	0,92 g/cm ³	[Per63]
Sublimationsenthalpie Δh_0^0	47260 J/K	[LB61]
q	0,72	[Bob96]
C	$8,41 \cdot 10^{-4}$	[Bob96]
β	1,86	[Bob96]

Tabelle 2.1: Die zur Skalierung nach Hagena benötigten Werte für Wassercluster.

2.1.3.1 Konische Düsen

Bei der Verwendung konischer Düsen statt Lochdüsen bilden sich bei gleichem Düsendurchmesser d größere Cluster. Eine konische Düse ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Expansion des Gases in das Vakuum geht langsamer vonstatten und im Konus ereignen sich aufgrund der hohen Teilchendichte mehr Stöße als hinter einer Lochdüse. Es wurde experimentell gezeigt, daß die mittlere Clustergröße \bar{N} mit abnehmendem Öffnungswinkel 2α des Konus zunimmt [Obe78]. Ein zu Lochdüsen äquivalenter Durchmesser $d_{\text{äqui}}$ kann wie folgt angegeben werden [Hag81]:

$$d_{\text{äqui}} = k \frac{d}{\tan \alpha}, \quad k = 0,736 \text{ für monoatomare Gase.}$$

Durch konische Düsen werden die Gasteilchen stärker auf die Strahlachse fokussiert, und es werden wesentlich höhere Strahlintensitäten als bei der Lochdüse erreicht [Obe78]. Ein weiterer Vorteil konischer Düsen besteht in dem um den Faktor $d^2/d_{\text{äqui}}^2$ geringeren

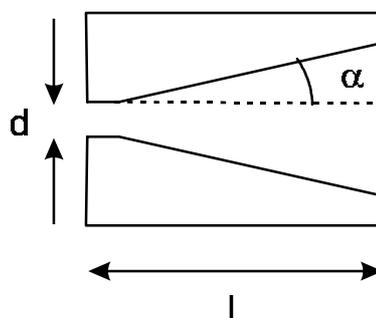


Abbildung 2.1: Darstellung einer konischen Düse mit dem Düsendurchmesser d , dem halben Öffnungswinkel α und der Länge L .

Massenfluß bei gleicher mittlerer Clustergröße.

2.1.4 Präparation von Mischclustern: das Pick-up-Verfahren

Zur Präparation von Mischclustern ist das Pick-up-Verfahren (engl. für aufheben, auflesen) sehr gut geeignet. Die Teilchen in einem Molekularstrahl fangen Atome ein, indem sie ein Atomgas geeigneter Dichte ($p \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar für einfachen Einfang) durchqueren. Dies kann mit einem *effusiven Atomstrahl*¹, der senkrecht zum Molekularstrahl angeordnet ist, verwirklicht werden. Dieses Design wurde u. a. zur Untersuchung von Natrium-Ammoniak sowie Natrium-Wasser-Mischclustern eingesetzt [Sch87, Nit93].

Eine weitere Möglichkeit der experimentellen Realisierung besteht in einer Gaszelle, die der Molekularstrahl durchquert, und in deren Inneren ein konstanter Gasdruck herrscht. Für schwer verdampfbare Stoffe muß die Gaszelle heizbar sein, um den benötigten Gasdruck zu erhalten. Dieser Aufbau wird seit Mitte der 80er Jahre zum Atom- bzw. Moleküleinfang durch große Edelgascluster benutzt [GMR85].

Einfangprozeß

Der Einfangprozeß von Atomen durch Cluster in einem Molekularstrahl läßt sich durch folgendes Modell beschreiben: Ein Clusterstrahl durchquert eine Pick-Up-Zelle, der Länge L und der Gasdichte n_0 . Die Wahrscheinlichkeit dN , auf einem Wegstück dl ein Atom einzufangen, beträgt

$$dN = F(v) \cdot n_0 \cdot \sigma \cdot dl. \quad (2.8)$$

$F(v)$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Stoßpartner nach der Kollision gemeinsam einen Komplex bilden und hängt von der Relativgeschwindigkeit Atom-Cluster v_{A-Cl} ab [BHP62, Vac99]. σ ist der Stoßquerschnitt. Beide Größen sind für Natrium und Wasser nicht bekannt. In weiteren Betrachtungen wird F als 1 angenommen. Wird Gleichung 2.8 unter der Annahme $n_0 = const.$ in den Integrationsgrenzen von $l_1 = 0$

¹Ist die in Gleichung 2.1 eingeführte Knudsenzahl $k_n \gg 1$, so spricht man von einem effusiven Strahl. Der effusive Strahl hat eine breite Geschwindigkeitsverteilung $\Delta v/v = 0,8$ und eine schwache Richtungsfokussierung.

bis $l_2 = L$ integriert, so ergibt sich

$$N = \sigma \cdot n_0 \cdot L . \quad (2.9)$$

Ist der Stoßquerschnitt für die jeweiligen Atome und Cluster nicht bekannt, so kann er mit dem Harte-Kugel-Modell durch die Wigner-Seitz-Radien der Teilchen abgeschätzt werden:

$$\sigma = \pi(r_{Cl} + r_A)^2 \quad (2.10)$$

mit $r_{Cl} :=$ Wigner-Seitz-Radius des Clusters und $r_A :=$ Wigner-Seitz-Radius des Atoms.

Für die Konstruktion einer Pick-up-Zelle ist zu beachten, daß für ein konstantes Produkt aus $n_0 \cdot L$ die Signalintensität ebenfalls konstant ist. So läßt sich bei gleicher Einfangrate durch die Wahl einer größeren Länge L der Pick-up-Zelle, eine geringere Dichte des Gases und ein geringerer Teilchenfluß durch die Eintrittsöffnungen in die Vakuumkammer einstellen.

2.2 Spektroskopische Methoden

Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden können die optischen Eigenschaften von Molekülen und Clustern untersucht werden. Diese sind charakteristisch für die Geometrie, die Energiezustände der Elektronen und die Kopplung zwischen zwei Niveaus. Wichtige Meßgrößen sind das Ionisationspotential und die Energetik und die Dynamik der elektronisch angeregten Zustände.

2.2.1 Depletionspektroskopie

Von den zahlreichen spektroskopischen Methoden werden im folgenden die *resonante Zweiphotonen-Spektroskopie* und die *Depletionspektroskopie* vorgestellt. Ein allgemeiner Überblick wird in dem Buch „Laserspektroskopie“ von W. Demtröder gegeben [Dem93].

Die in Abbildung 2.2 dargestellte Methode der resonant verstärkten Zweifarben-Zweiphotonen-Ionisationsspektroskopie (R2C2PI) verbindet eine hohe Nachweiswah-

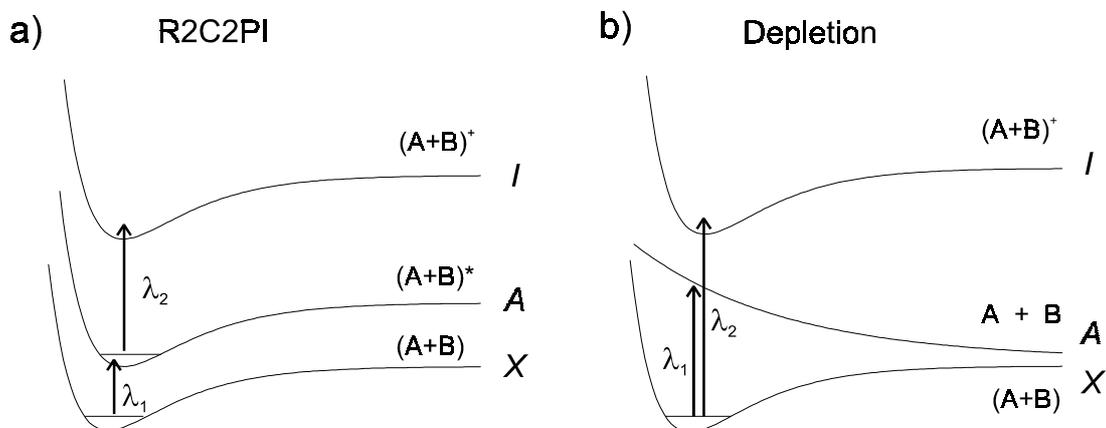


Abbildung 2.2: Meßprinzip der resonanten Zweifarben-Zweiphotonen-Ionisationsspektroskopie (R2C2PI) und der Depletionspektroskopie. Die Abbildung wurde [Sch98a] entnommen.

scheinlichkeit mit einer Massenanalyse der Ionen. Ein spektral durchstimmbarer Laserpuls tastet das Energieniveau des angeregten Zustands ab. Ein zweiter Puls mit fester Energie ionisiert das Molekül bzw. den Cluster, die das Meßsignal bilden. Trifft die Energie des ersten Laserpulses resonant den Übergang zwischen zwei Zuständen, so steigt das Ionensignal an. Die Spektroskopiemethode erreicht ihre Grenzen, wenn die Lebensdauer des zu untersuchenden Zustands erheblich geringer als die Laserpulsdauer ist.

Daher wird bevorzugt die Methode der Depletionspektroskopie (engl. für Dezimierungsspektroskopie) benutzt, wenn der untersuchte Zustand sehr kurzlebig und photodissoziativ ist. Von Photodissoziation spricht man, wenn der Komplex $(AB)^*$ nach Anregung in die Fragmente A und B zerbricht. Die Methode der Depletionspektroskopie ist schematisch in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Die Energie eines Lasers reicht zur Ionisation der Cluster aus. Zusätzlich wird ein zweiter spektral durchstimmbarer Laser eingestrahlt. Wird der Komplex AB angeregt, so fragmentiert dieser. Die Anzahl der Komplexe nimmt ab und es ist eine Dezimierung des Ionensignals zu verzeichnen. Die Dezimierung des Ionensignals hängt von der Photonenfluenz ab. Wenn die Abschwächung des Laserstrahls durch den Clusterstrahl vernachlässigbar klein ist, kann

das Depletionsignal mit dem Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden [WPC90]:

$$I_{an} = I_{aus} \cdot e^{-\sigma\Phi} \Leftrightarrow -\ln\left(\frac{I_{an}}{I_{aus}}\right) = \sigma \cdot \Phi . \quad (2.11)$$

Die in dieser Formel verwendeten Größen sind das Ionensignal ohne Anregungslaser I_{aus} , das Ionensignal mit Anregungslaser I_{an} , der Absorptionsquerschnitt σ und die Laserfluenz Φ , die die Anzahl der Photonen pro Fläche angibt.

Bestimmung des Absorptionsquerschnitts

Der Absorptionsquerschnitt ordnet einem Molekül oder Cluster eine photoaktive Fläche zu. Der Absorptionsquerschnitt σ ist nur eine „fiktive Fläche“, die einem Übergang im Molekül zugeordnet wird, und hängt von der Art des Moleküls und der Struktur und Symmetrie der Übergangszustände ab. Vorausgesetzt alle angeregten Komplexe fragmentieren, dann kann der Absorptionsquerschnitt σ nach Gleichung 2.11 aus den meßbaren Größen Ionensignal mit und ohne Anregungslaser und der Laserfluenz bestimmt werden:

$$\sigma = \frac{-\ln\left(\frac{I_{an}}{I_{aus}}\right)}{\Phi} . \quad (2.12)$$

Dazu werden Messungen mit verschiedenen Pulsenergien des Lasers durchgeführt, und $-\ln\left(\frac{I_{an}}{I_{aus}}\right)$ wird in Abhängigkeit von der Laserfluenz aufgetragen. An die linear ansteigenden Meßwerte wird eine Gerade angepaßt, deren Steigung den Absorptionsquerschnitt angibt. Für noch höhere Pulsenergien des Lasers tritt eine Sättigung ein, und das Ionensignal nimmt nicht weiter mit zunehmender Pulsenergie ab. Die Pulsenergie wird während der Messung im linear ansteigenden Bereich gewählt, um den absoluten Absorptionsquerschnitt messen zu können.

Bestimmung der Oszillatorstärke

Eine weitere wichtige Größe ist die Oszillatorstärke f , die im Experiment bestimmt werden kann. Die Darstellung und die Herleitung der Bestimmung der Oszillatorstärke folgt in weiten Teilen [Dem93]. Ein Atom mit *einem* im betrachteten Spektralbereich anregbaren Elektron, kann hinsichtlich seiner Gesamtabsorption wie ein klassischer Oszillator beschrieben werden. Die oszillierende Ladung ist $q = -e$. Die Gesamtabsorption f setzt sich aus der Summe der einzelnen Übergänge f_{ik} ($E_i \rightarrow E_k$) zusammen,

die vom Niveau E_i aus zu anderen Niveaus E_k möglich sind. Es muß analog zum klassischen Oszillator gelten

$$\sum_k f_{ik} = 1. \quad (2.13)$$

Der Summensatz von W. Thomas, S. Reiche und W. Kuhn besagt für mehrere anregbare Elektronen p

$$\sum_k f_{ik} = p. \quad (2.14)$$

Um nun die Oszillatorstärke aus dem gemessenen Absorptionsspektrum zu bestimmen, muß zunächst der Einsteinkoeffizient der induzierten Absorption B_{ik} bestimmt werden. Dazu wird das Integral K über die Absorptionsbande im Frequenzraum gebildet

$$K = \int \sigma(\nu) d\nu. \quad (2.15)$$

Die Einheit von K ist eine Fläche pro Zeit und ist mit B_{ik} über die Relation

$$K = \frac{\hbar\omega}{2\pi c} B_{ik}, \quad (2.16)$$

korreliert. Unter Verwendung von

$$B_{ik} = \frac{\pi e^2}{2m_0\epsilon_0\hbar\omega} f_{ik} \quad (2.17)$$

ergibt sich

$$K = \frac{\hbar\omega}{2\pi c} \frac{\pi e^2}{2m_0\epsilon_0\hbar\omega} f_{ik} \quad (2.18)$$

$$= \frac{e^2}{4m_e\epsilon_0 c} f_{ik} \quad (2.19)$$

oder

$$f_{ik} = \frac{4m_e\epsilon_0 c}{e^2} K = 378255 \left[\frac{s}{m^2} \right] \cdot K. \quad (2.20)$$

Die Größe f_{ik} ist dimensionslos. Die zur Umrechnung benötigten Größen sind die Masse des Elektrons m_e , die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , die Lichtgeschwindigkeit c und die Elementarladung e .

2.2.2 Pump-Probe-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Dynamik ultraschneller Prozesse in Molekülen und Clustern hat sich die Methode der Pump-Probe-Technik etabliert. Laserpulse im sub-100 fs Bereich ermöglichen die Beobachtung der Kernbewegung in Molekülen und Clustern und die Untersuchung schneller Energietransferprozesse in komplexen Systemen in Echtzeit. Dieses Forschungsgebiet hat sich in den letzten 10 Jahren stürmisch entwickelt und wird mit dem Begriff Femtochemie zusammengefaßt. Einen allgemeinen Einblick in das Gebiet der Femtochemie bieten z. B. das Buch von J. Manz und L. Wöste (Ed.) „Femtosecond Chemistry“ [MW95], das Buch von E. Schreiber „Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters“ [Sch98b] und der Übersichtsartikel „Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond“ von A. Zewail [Zew00].

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte Pump-Probe-Technik ist schematisch in Abbildung 2.3 dargestellt. Der zu untersuchende Zustand wird durch den Pumpimpuls angeregt. Der Probepuls fragt den Zustand des Systems zeitverzögert ab. Seine Energie ist so gewählt, daß sie das Molekül oder den Cluster zwar von dem angeregten, aber nicht vom Grundzustand aus ionisieren kann. Ist die Verzögerungszeit negativ ($\Delta t < 0$), d. h. der Probepuls wird von dem zu untersuchenden System im Grundzustand \tilde{X} absorbiert, so reicht seine Energie nicht aus, das System zu ionisieren. Wie in

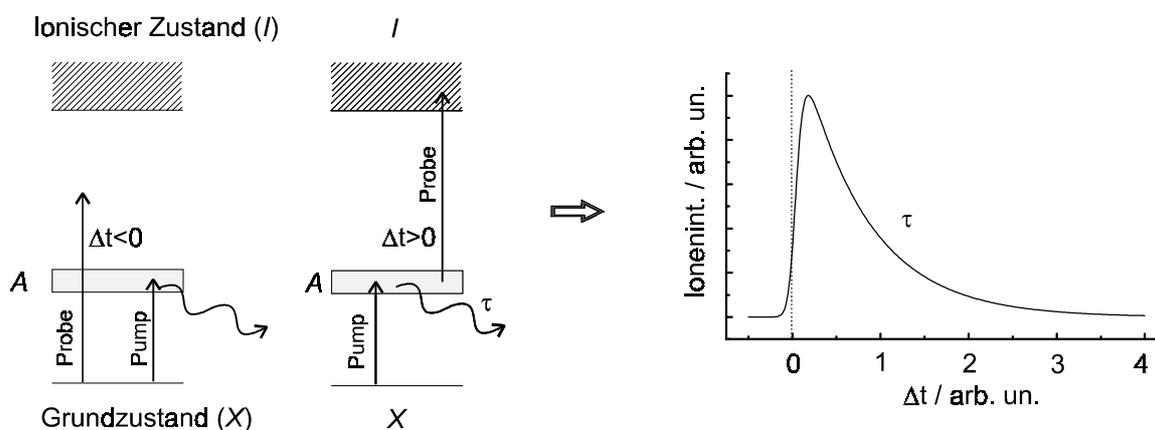


Abbildung 2.3: Darstellung des Pump-Probe-Meßprinzips mit dem zu erwartenden Ionen-signal in Abhängigkeit von der Verzögerung Δt zwischen Pump- und Probepuls. Die Abbildung wurde [Sch98a] entnommen.

der rechten Skizze in Abbildung 2.3 gezeigt, wird in dem Fall kein Ionensignal gemessen. Für $\Delta t > 0$ wird der Komplex von dem Pumpimpuls angeregt, bevor er das Probephoton absorbiert und in den ionischen Zustand übergeht. Das Ionensignal nimmt mit wachsendem Δt gemäß der Lebensdauer des Zustands ab.

2.2.2.1 Pump-Probe Signalauswertung

Ein Modell zur Auswertung des zeitabhängigen Ionensignals mit Hilfe der optischen Blochgleichungen wurde von T. Freudenberg et al. entwickelt [FRR96]. Dieses Verfahren beschreibt den zeitlichen Verlauf des Ionensignals wesentlich genauer als eine einfache Faltung des exponentiellen Zeitverlaufs mit Kreuzkorrelationsfunktion der Laserpulse, da es die Kohärenz der Übergangszustände X und A berücksichtigt. Die Darstellung des Modells zur Auswertung folgt in weiten Teilen Referenz [FRR96].

Die kohärente Anregung des Zustands A mit einem Pump-Laserpuls kann in guter Näherung mit den optischen Blochgleichungen für ein Zweiniveausystem beschrieben werden. Die zeitliche Entwicklung der Zustände läßt sich unter Verwendung der Rotating-Wave-Approximation (RWA, vergleiche z.B. [Lou83]) wie folgt darstellen:

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_{XA} - \rho_{AX}) - \frac{\rho_A}{\tau_A} \quad (2.21)$$

$$\frac{d\rho_X}{dt} = -\frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_{XA} - \rho_{AX}) + \frac{\rho_A}{\tau_{AX}} \quad (2.22)$$

$$\frac{d\rho_{XA}}{dt} = \frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_A - \rho_X) - \rho_{XA} \left(i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_{AA}} \right). \quad (2.23)$$

Hierbei geben die Diagonalelemente der Dichtematrix ρ_X und ρ_A die Wahrscheinlichkeit an, das System im Grund- bzw. im angeregten Zustand zu finden, während die Nichtdiagonalelemente $\rho_{XA} = \rho_{AX}^*$ die optisch induzierte Kohärenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand beschreiben. $\Delta\omega$ bezeichnet die Verstimmung der Anregungsfrequenz gegenüber der Resonanzfrequenz des Übergangs. τ_A ist die Lebensdauer des angeregten Zustands und τ_{AA} gibt die Phasenrelaxation des angeregten Zustands an. Für einen freien Cluster im Molekularstrahl kann $\tau_{AA} = 2\tau_A$ gesetzt werden, da hier keine weiteren Dephasierungsprozesse wie z. B. elastische Stöße auftreten. Der Strahlungsterm ρ_A/τ_A , der die spontane Emission eines Photons aus dem Zustand A erfaßt, kann bei der Untersuchung kurzer Lebensdauern (< 100 ps) vernachlässigt werden. Die Größe ϕ_{XA} ist ein Maß für die Stärke des optischen Übergangs und wird aus

dem Übergangsdipolmoment μ_{AX} und der elektrischen Feldstärke des Laserpulses E_0 bestimmt. Der zeitliche Verlauf der elektrischen Feldstärke des Laserpulses kann man mit $E(t) = E_0 g(t) \cos(\omega t)$ beschreiben. Als zeitlich einhüllende Funktion $g(t)$ wird in der hier vorliegenden Arbeit eine $\text{sech}^2(t)$ -Funktion benutzt. Die Funktion $g(t)$ ist so normiert, daß $\int g(t) dt = \tau$ gilt. Damit ergibt sich die Zeitabhängigkeit der Intensität des Laserfeldes zu

$$I(t) = \frac{E_0^2}{2Z_0\pi^2 \cosh^2(t/\tau)}, \quad (2.24)$$

mit dem Vakuumwellen-Widerstand $Z_0 = (\varepsilon_0 c)^{-1} = 377 \Omega$. Mit dem Laserfluß F mit $F = \int I(t) dt = \frac{E_0^2 \tau}{2Z_0\pi^2}$ ergibt sich für die elektrische Feldstärke $E_0 = \pi \sqrt{Z_0 F / \tau}$.

Es ist nützlich, Gleichung 2.23 in eine dimensionslose Form zu bringen. Dazu wird sie mit τ multipliziert, und t wird durch t/τ ersetzt. Der dimensionslose Phasenfaktor ϕ_{XA} kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\phi_{XA} = \frac{2\pi^2}{h} \mu_{XA} \sqrt{Z_0 F \tau}. \quad (2.25)$$

Die experimentellen Bedingungen wurden in der vorliegenden Arbeit so gewählt, daß der Übergang nicht gesättigt war ($\phi_{XA} < \pi/10$).

Um die Besetzung des angeregten Zustands zu erfassen, koppelt man die optischen Bloch-Gleichungen an einen einfach exponentiellen Zerfall. Der Verlauf des Ionensignals wird durch die Faltung der Besetzung des A -Zustands mit dem zeitlichen Verlauf $I(t)$ der Probepulsintensität berechnet.

Abbildung 2.4 zeigt den simulierten Verlauf des Ionensignals bei verschiedenen Lebensdauern. Die Simulation wurde mit einem bereits in der Arbeitsgruppe existierenden Programm von T. Freudenberg durchgeführt [FRR96]. Dieses Programm wird auch im weiteren Verlauf der Arbeit zur Datenanalyse benutzt. Als Dauer der Laserpulse wurde 200 fs gewählt. Deutlich ist der Einfluß der Lebensdauer auf den Anstieg des Ionensignals erkennbar. Das Maximum des Ionensignals verschiebt sich mit größer werdender Zeitkonstante vom Zeitnullpunkt zu immer größeren Zeiten. Das Maximum der Autokorrelationsfunktion gibt den Zeitnullpunkt an. Bei einer sehr langen Lebensdauer von 1000 ps ist das Ionensignal zur Zeit $t = 0$ auf ca. 20 % des maximalen Werts angestiegen. Das Pump-Probe-Signal einer Lebensdauer von $\tau = 100$ fs ($\tau = 1/2\tau_{\text{Laser}}$) unterscheidet sich deutlich von dem Verlauf der Kreuzkorrelationsfunktion. Die Lage

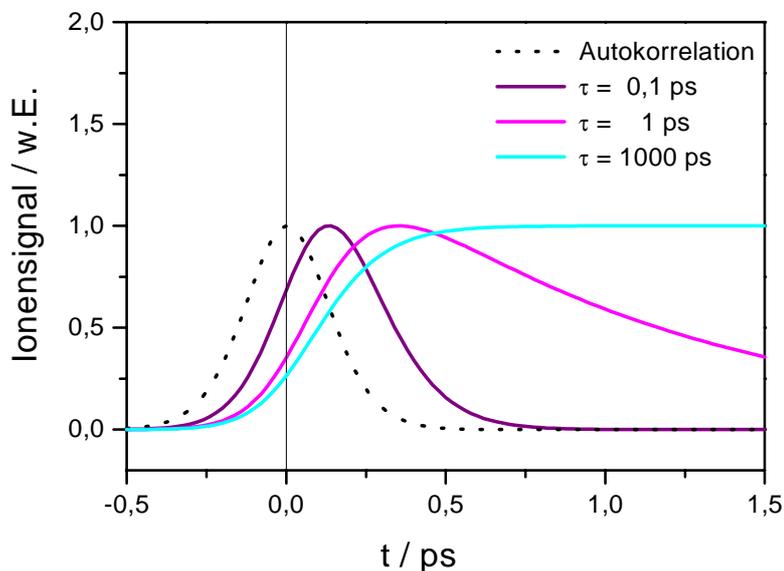


Abbildung 2.4: Darstellung der simulierten Pump-Probe-Ionensignale für die Lebensdauern $\tau = 0,1$ ps, 1 ps und 1000 ps mit einer Laserpulsdauer von 200 fs. Das Anstiegsverhalten des Ionensignals wird von der Lebensdauer des Zustands bestimmt. Das Maximum des Ionensignals verschiebt sich mit zunehmender Lebensdauer vom Zeitnullpunkt zu Zeiten $t > 0$. Selbst bei einer sehr kurzen Lebensdauer von 100 fs ist die simulierte Kurve deutlich von der Autokorrelationsfunktion zu unterscheiden. Die Simulation wurde unter Verwendung der Blochgleichungen mit einem bereits in der Arbeitsgruppe vorhandenen Programm durchgeführt.

des Maximums dieser Funktion unterscheidet sich vom Zeitnullpunkt. Bei einer genauen Bestimmung des Nullpunkts lassen sich also auch Lebensdauern bestimmen, die kleiner als die Dauer der benutzten Laserpulse ist.