

# 1. Einleitung

Als eine der grundlegenden Leistungen der Molekülphysik bzw. der Quantenchemie kann wohl das direkte Studium der molekularen Dynamik angesehen werden. Innerhalb des letzten halben Jahrhunderts wurden experimentelle Techniken entwickelt, die es erlauben, die elementaren Bewegungen durch chemische Kräfte gebundener Atome mit immer höherer zeitlicher Auflösung zu beobachten [Porter 1995, Shapiro 1977]. Parallel zu dieser Entwicklung konnten quantentheoretische Rechenverfahren entwickelt und verfeinert werden, die diese Beobachtungen mit immer höherer Präzision beschreiben bzw. voraussagen können [Tannor et al 1986, Manz und Castleman, Jr. 1993].

Die Dynamik der chemischen Bindung molekularer Systeme findet auf einer Zeitskala im Bereich von einigen 10 fs bis zu einigen Pikosekunden statt [Porter 1995]. Echtzeitspektroskopische Methoden mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich bilden demnach einen anschaulichen Zugang zum Verständnis der Vibrationsdynamik und der Dynamik chemischer Reaktionen. Auch bislang nicht beobachtbare ultraschnell ablaufende Phänomene können so detailliert studiert werden [Zewail 1994, Manz und Wöste 1995, Chergui 1996].

Das fundamentale Konzept der Echtzeitspektroskopie basiert auf der Erzeugung von Wellenpaketen in gebundenen und nichtgebundenen Zuständen von z.B. Molekülen und Clustern. Ein Wellenpaket entsteht dabei durch die kohärente Überlagerung mehrerer stationärer quantenmechanischer Eigenzustände bei der Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls [Atkins 1991, Brandt und Dahmen 1994]. Die Propagation eines bei der Initialisierung räumlich lokalisierten Wellenpaketes gilt es in der Echtzeitspektroskopie zu verfolgen, was meistens durch einen weiteren ultrakurzen Laserpuls geschieht. Obgleich die Messungen in der Zeitdomäne stattfinden, geht die spektrale Information über die Eigenzustände nicht verloren, da die Energieabstände als Frequenzkomponenten im Wellenpaket enthalten sind.

Die technische Grundlage zur Realisierung von Echtzeitexperimenten in der Femtosekunden-domäne bilden Ultrakurzzeitlaser mit Laserpulsdauern kleiner als 100 fs [Knox et al 1985, Fork et al 1987, Kaiser 1988, New 1990]. Unter dem Einsatz solcher Lasersysteme waren die Arbeiten von A. Zewail wegweisend für die Untersuchung der molekularen Dynamik der chemischen Bindung in der Zeitdomäne [Dantus et al 1988, Dantus et al 1990, Khundkar und Zewail 1990, Dantus et al 1991, Zewail 1993]. Diese Art der Analyse bezeichnet man auch als „Laser Femtochemistry“ [Zewail 1988].

Bisher mit den Methoden der Femtosekundenspektroskopie untersuchte zweiatomige Moleküle sind  $I_2$  [Gruebele et al 1990, Gruebele und Zewail 1993, Fischer et al 1995, Vrakking et al 1995],  $Na_2$  [Baumert et al 1991b, Baumert et al 1991a],  $Cs_2$  [Rodriguez und Eden 1993, Blanchet et al 1995, Rodriguez et al 1995] und  $Li_2$  [Papanikolas et al 1995].

Interessante Phänomene lassen sich beobachten, wenn die Wellenpaketdynamik in gekoppelten Zuständen stattfindet, so daß das Wellenpaket von einem Zustand in den anderen übergehen kann. So konnte Zewail beobachten, wie ein in einem gebundenen Zustand oszillierendes Wellenpaket bei jedem Umlauf einen Teil an einen nichtbindenden Zustand verliert [Rosker et al 1988, Rose et al 1988]. Derartige Populationstransferprozesse kann man auch in Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen erwarten. Hier soll das System der gebundenen Zustände  $A^1\Sigma_u^+-b^3\Pi_u$  in  $K_2$  und  $Na_2$  auf Populationstransferprozesse und den Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung auf die Langzeitdynamik eines Wellenpaketes untersucht werden.

In größeren Molekülen und Clustern läßt die große Zahl der Freiheitsgrade einen komplizierten Verlauf der Wellenpaketdynamik erwarten. In dem Modellsystem  $Na_3$  konnte jedoch nach echtzeitspektroskopischen Experimenten in der Pikosekundendomäne vermutet werden, daß es selektive Anregungen von Moden geben kann, die, überlagert von internen Vibrationsenergie-Umverteilungen (IVR), in den Echtzeitspektren dominieren können [Gaus et al 1993]. Hier soll in Experimenten mit kürzeren Laserpulsen untersucht werden, ob es weitere Hinweise auf einen derartigen selektiven Anregungsprozeß gibt.

In größeren Clustern verhindern ultraschnell fragmentierende Zustände deren Untersuchung durch die meisten energieauflösenden Methoden. Am Beispiel von  $K_3$  wird untersucht, ob die Femtosekundenspektroskopie hier ein geeignetes Werkzeug ist, solche Zustände zu entdecken und auf eine Wellenpaketdynamik hin zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in vier Hauptteile:

- Zuerst werden einige Grundlagen zur Spektroskopie an Dimeren und Trimeren gegeben. Konzepte für die Spektroskopie in der Zeitdomäne werden vorgestellt und anhand einiger Beispiele erläutert.
- Ein experimentelles Kapitel beschreibt die Realisierung eines Experiments in der Zeitdomäne. Hier erstmals benutzte Lasersysteme werden charakterisiert.
- Das umfangreichste Kapitel enthält die Ergebnisse und die Diskussion zur Echtzeitspektroskopie in den Alkalidimeren  $Na_2$  und  $K_2$ .
- Schließlich enthält das letzte Kapitel die entsprechenden Punkte zu den Alkalitrimeren  $Na_3$  und  $K_3$ .

Abschließend wird in der Zusammenfassung ein Fazit aus den hier vorgestellten echtzeitspektroskopischen Messungen zur Wellenpaketdynamik in Dimeren und Trimeren gezogen.