

5. Pump&probe-Spektroskopie an K_3 und Na_3

Nachdem im vorigem Kapitel demonstriert werden konnte, welche vielfältige Details schon in der Wellenpaketdynamik in einfachen zweiatomigen Molekülen enthalten sind, soll sich dieses Kapitel mit Echtzeitexperimenten zur Dynamik von Wellenpaketen in Na_3 und K_3 befassen.

5.1 Femtosekundenspektroskopie an Na_3

Als kleinster Natriumcluster kann man Na_3 wohl als den bisher am ausführlichsten untersuchten Metalltrimer ansehen. Dies liegt zum einen daran, daß Natriumcluster relativ einfach in Molekularstrahlen erzeugt werden können. Andererseits sind Cluster, die aus Atomen der ersten Hauptgruppe des Periodensystems zusammengesetzt sind, theoretisch gut zugänglich. Wie schon in Kapitel 2 betrachtet, ist der wohl am häufigsten untersuchte Zustand im Na_3 der bei $\approx 16000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2\text{ eV}$) gelegene B Zustand. Bisher gab es vibrationsaufgelöste Messungen [Delacrétaz et al 1986], zeitaufgelöste Messungen im Pikosekundenbereich [Kobe et al 1993], hoch- (rotationsaufgelöste) Messungen [Rakowsky et al 1993, Ernst und Rakowsky 1993] und zeitaufgelöste Messungen mit hohen Pulsleistungen bei Pulsdauern von 60 fs [Baumert et al 1993, Baumert et al 1995].

Im ersten Unterabschnitt soll ein Echtzeitexperiment mit moderaten Pulsleistungen bei einer Pulsdauer von $\approx 120\text{ fs}$ diskutiert werden. In der Messung enthaltene Frequenzkomponenten sollen mit Hilfe einer Fourieranalyse bestimmt werden. Das erhaltene Fourierspektrum soll mit den Ergebnissen bei höheren Pulsleistungen der Gruppe Gerber [Baumert et al 1993, Baumert et al 1995] verglichen werden.

Im zweiten Unterabschnitt soll durch den Vergleich der hier präsentierten Messung mit quantendynamischen Simulationsrechnungen von Birgit Reischl-Lenz der Mechanismus der durch das Echtzeitspektrum repräsentierten Anregung der Vibrationsmoden im Na_3 B Zustand diskutiert werden. Dabei werden die 120 fs Messungen mit früheren Echtzeitspektren im Pikosekundenbereich sowie Simulationen dieser Messungen in Zusammenhang gebracht.

5.1.1 Femtosekundendynamik im Na₃ B Zustand

Die Pump&Probe Experimente am B Zustand des Na₃ werden wie in früheren Pikosekundenmessungen [Kobe 1993, Kobe et al 1993, Rutz 1992] als Einfarben-Experiment realisiert. Als Lichtquelle diente wie in den Echtzeitmessungen an Na₂ (Abschnitt 4.3) das Signal des synchron gepumpten optisch parametrischen Oszillators, welches durch Frequenzverdopplung in den Bereich von 620 nm konvertiert wurde. Die Durchschnittsleistung des mit 80 MHz repetierenden Lasersystems betrug im Pump- und im Probestrahl jeweils ≈ 15 mW, so daß bei einer Pulsdauer von 120 fs eine Pulsenergie von 0.2 nJ erreicht wurde. Mit einer Fokussierung durch eine 250 mm Linse erreicht man auf diese Weise Spitzenleistungsdichten von etwa 20 MWcm^{-2} .

Das in Abschnitt 4.2 zur Beschreibung des dynamischen Anteils im Echtzeitspektrum eingeführte Verhältnis κ beträgt bei den Messungen an Na₃ etwa 0.2. Damit ist der Anteil der Dynamik im Spektrum bedeutend kleiner als in den Einfarben-Messungen an Na₂ und K₂. Im Gegensatz zu den Verhältnissen in den in Kapitel 4 untersuchten Dimeren ist im Na₃ bei der Wellenlänge 620 nm eine Ionisation schon mit zwei Photonen ohne einen weiteren resonanten Zwischenschritt möglich, was den hohen Untergrund im Echtzeitspektrum plausibel erscheinen läßt.

Zeitdomäne

In Abb. 5.1 wird ein typisches Echtzeitspektrum an Na₃ bei $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 620$ nm präsentiert. Das Spektrum erscheint, wie bei Einfarben-Messungen zu erwarten, symmetrisch zum zeitlichen Ursprung. Bis zu Verzögerungszeiten ≈ 3 ps ist eine schnelle Oszillation mit der Periode $T_S \cong 320$ deutlich zu erkennen. Mehr als zehn Perioden können klar im Echtzeitspektrum erkannt werden. Bis zum Zeitpunkt 4 ps nimmt die Amplitude der schnellen Oszillation ab. Andere Periodendauern sind in diesem Kurzzeitbereich direkt nicht zu erkennen. Auch erkennt man keinerlei Merkmale wie zum Beispiel Schwebungsstrukturen durch die Überlagerung der 320 fs Schwingung mit anderen Moden, die auf das Vorhandensein weiterer Oszillationen hindeuten könnten.

Auch im weiteren Verlauf des Echtzeitspektrums sind keine klaren Oszillationen mehr erkennbar. Die Messung wurde bis zu Verzögerungszeiten von $\Delta t = 30$ ps aufgenommen (hier nicht gezeigt). Auch bis zu dieser Verzögerungszeit beobachtet man keinerlei Bereiche mit regelmäßigen Oszillationsstrukturen. Eine totale oder partielle Wiederkehr wird somit innerhalb des Aufnahmebereiches des Spektrums nicht gemessen.

Die Zuordnung der beobachteten Periode im Echtzeitspektrum soll im Zusammenhang mit der nun folgenden Fourieranalyse erfolgen.

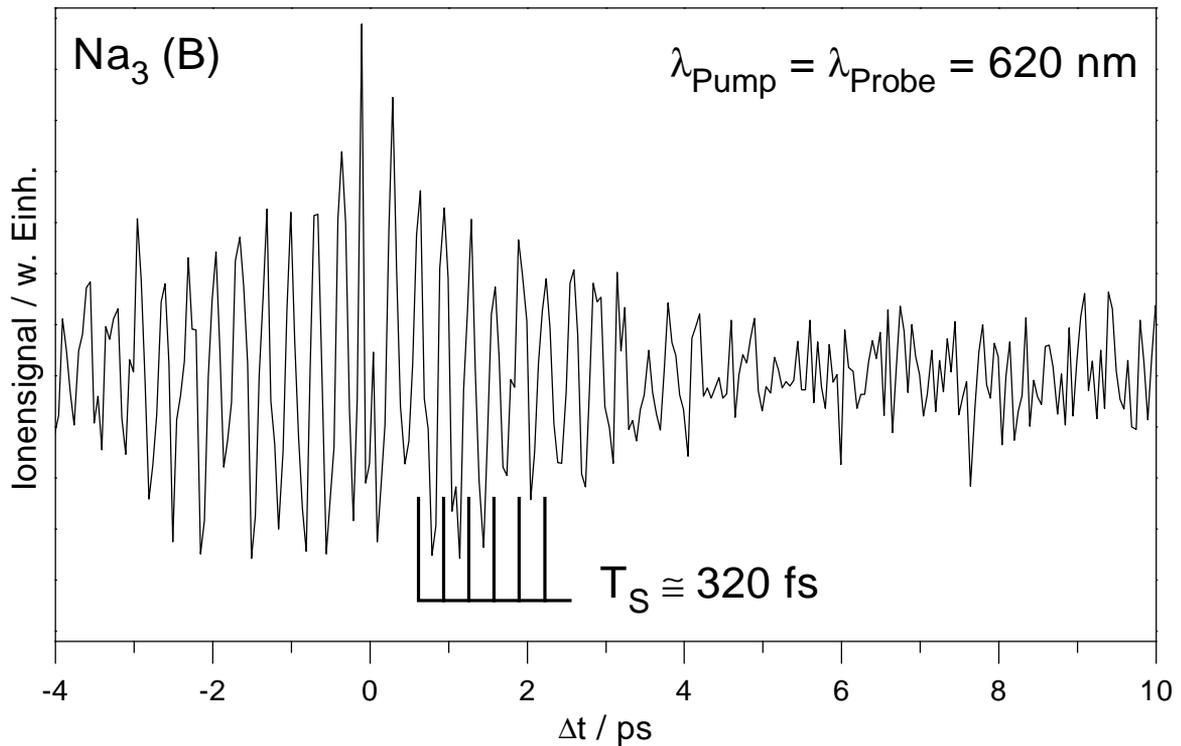


Abbildung 5.1: Spektrum der Echtzeitmessung an Na_3 bei $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 620$ nm. Die Pulsdauer im Experiment betrug ≈ 120 fs.

Frequenzdomäne

Das Fourierspektrum der Echtzeitmessung (Abb. 5.1) ist in Abb. 5.2 dargestellt. Das Spektrum wird von einer einzigen Frequenzkomponente bei $\omega_S \cong 104$ cm^{-1} stark dominiert. Gemäß $T_S = \frac{1}{\omega_S c}$ gibt diese einzelne Frequenz die im Echtzeitspektrum dominante Schwingung der Periode $T_S \cong 320$ fs wieder. Gab es schon im Echtzeitspektrum keinen Hinweis auf weitere Schwingungszeiten, so zeigt das Frequenzspektrum ebenfalls keine zusätzlichen Frequenzkomponenten.

Die beobachtete Schwingungsfrequenz $\omega_S \cong 104$ cm^{-1} ($T_S \cong 320$ fs) kann man der symmetrischen Streckschwingung des spektroskopisch zugänglichen B Zustandes zuordnen [Cocchini et al 1988].

Diese Zuordnung wird auch von der Gruppe G. Gerber nach früheren Messungen bei hohen Pulsenergien (1 μJ bei 60 fs) durchgeführt [Baumert et al 1993]. In der entsprechenden Fourieranalyse wurde eine Vielzahl von Frequenzkomponenten gemessen und den Normalmoden im Grundzustand (erzeugt durch stimulierte Emissionspumpen [Baumert et al 1993], oder besser RISRS [de Vivie-Riedle et al 1996c]), der symmetrischen Streckschwingung Q_S

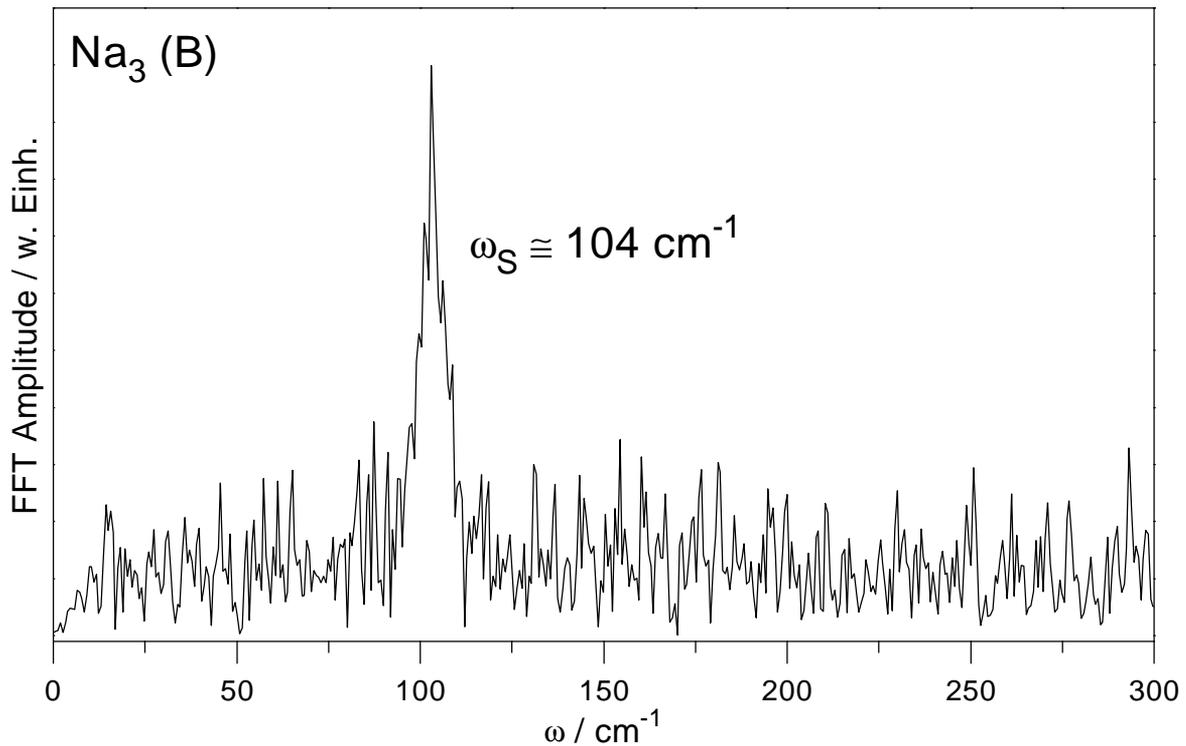


Abbildung 5.2: Fourieranalyse der Messung aus Abb. 5.1.

des B Zustandes, der entarteten symmetrischen Biegeschwingung und der asymmetrischen Streckschwingung des $(3)^2B_2$ Zustandes sowie dem durch Superposition der letztgenannten Moden entstehenden winkelabhängigen Anteil der Pseudorotation zugeordnet. Die Mode mit der größten Intensität ist die bei den hier gezeigten Messungen selektiv beobachtete Streckschwingung. Sowohl in dieser als auch in Gerbers Messung erkennt man keine Dominanz des Radialteils der Pseudorotation ($Q_r = 128 \text{ cm}^{-1}$), obgleich bei quasi-stationären Messungen dieser Teil der Pseudorotation besonders prägnant im Spektrum erscheint [Delacrétaz et al 1986]. In dem hier gezeigten Echtzeitspektrum erkennt man ebensowenig zeitabhängige Verläufe, die mit Perioden von $\approx 3 \text{ ps}$ [Kobe et al 1993, Gaus et al 1993] dem winkelabhängigen Anteil der Pseudorotation zuzuordnen wären.

Mit den hier angewandten moderaten Pulsleistungen kann man somit davon ausgehen, daß selektiv die symmetrische Streckschwingung im Na₃ B Zustand angeregt werden kann.

5.1.2 Pulsdauer und Modenselektivität

Um die Möglichkeit der selektiven Anregung einzelner Moden durch die Wahl der Laserpulsparameter im Na_3 B Zustand zu demonstrieren, soll in diesem Unterabschnitt zunächst der Pump&Probe-Mechanismus für das Experiment mit 120 fs Laserpulsen anhand einiger von B. Reischl-Lenz berechneten Schnappschüsse von Wellenpaketen auf den Potentialflächen des Na_3 gezeigt werden. Darauf wird die im vorigen Abschnitt gezeigte Messung mit einer Simulationsrechnung, ebenfalls von Birgit Reischl-Lenz, verglichen. Zum genaueren Verständnis des Anregungsmechanismus durch ultrakurze Laserpulse werden weitere Simulationen von Pump&Probe Spektren mit anderen Pulsdauern gezeigt. Abschließend sollen auch frühere Messungen mit Pikosekunden-Laserpulsen mit Simulationen von B. Reischl-Lenz und R. de Vivie-Riedle verglichen werden.

Der Mechanismus des Pump&Probe-Experiments kann anhand von Schnappschüssen der berechneten dreidimensionalen Wellenpakete auf den Potentialflächen verdeutlicht werden. Die Rechnung wurde voll quantenmechanisch unter Vernachlässigung der Rotationen auf dreidimensionalen Potentialflächen [Gaus 1995] durchgeführt [Reischl 1995a, Reischl et al 1996]. In Abb. 5.3 sind die Projektionen der dreidimensionalen Wellenpakete auf die Q_S -Achse dargestellt. Die Potentialflächen werden dabei durch Schnitte durch das jeweilige Minimum repräsentiert. Das Wellenpaket, das durch den Pumpimpuls im B Zustand erzeugt wird, benötigt für einen Umlauf entlang Q_S etwa 315 . . . 320 fs (erster bis dritter Schnappschuß in Abb. 5.3). Dabei propagiert das Wellenpaket nicht vollständig an den Ort seiner Erzeugung zurück. Der Grund dafür ist eine Energieumverteilung von der Q_S -Mode in die beiden anderen Schwingungsfreiheitsgrade [Reischl 1995a]. Der Probeschritt ins Ion ist immer dann möglich, wenn das Wellenpaket fast an seinen inneren Umkehrpunkt zurückkehrt (Beispiel in Abb. 5.3: vierter Schnappschuß).

Das über diesen Mechanismus stattfindende Pump&Probe-Experiment wird bis zu Verzögerungszeiten von ≈ 2.8 ps durch die quantenmechanischen Berechnungen simuliert. In Abb. 5.4 wird das schon in Abb. 5.1 gezeigte Echtzeitspektrum mit einer Simulationsrechnung verglichen. Die Laserpulsdauer in der Simulation entspricht den experimentellen Gegebenheiten, die Pulsleistung wurde um etwa eine Größenordnung heraufgesetzt [Reischl 1995b, Reischl et al 1996].

Die Simulation des Ionensignals ergibt wie das gemessene Spektrum eine Schwingungsperiode $T_S \cong 320$ fs. Auch in der Simulation ist bei der vorgegebenen Pulslänge keine andere Oszillationsperiode zu erkennen. Anders wird dies bei Rechnungen mit unterschiedlichen Pulslängen, die in Abb. 5.5 gezeigt werden. Diese Rechnungen wurden mit einem zeitsparenderen Algorithmus durchgeführt und sind quantenmechanisch nicht exakt, stellen jedoch eine

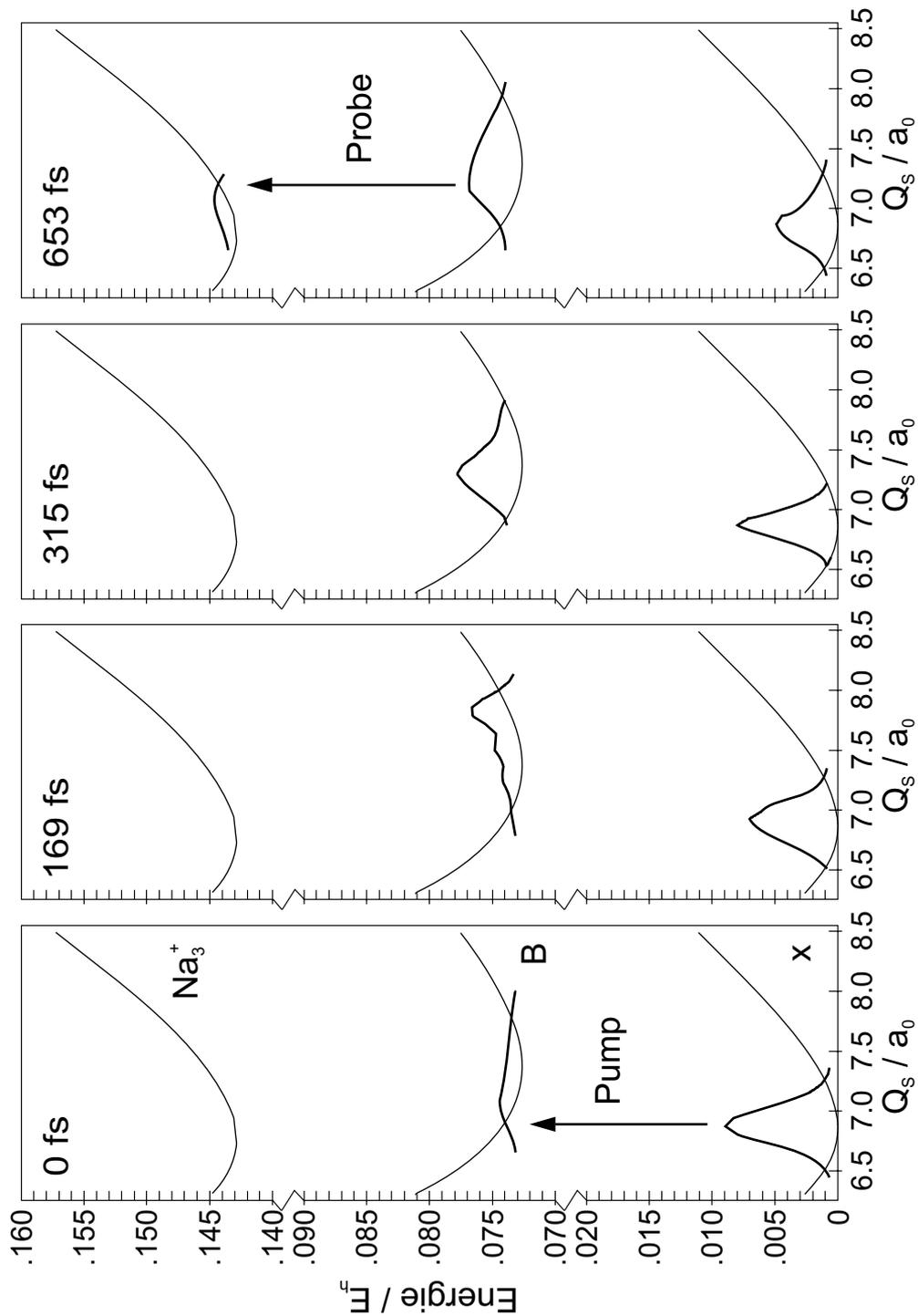


Abbildung 5.3: Schnappschüsse zur Simulation des Pump&Probe-Experiments. Die dargestellten Wellenpakete sind Projektionen der dreidimensionalen Wellenpakete auf die Q_S -Koordinate. Die Potentiale werden jeweils durch Schnitte durch die Minima repräsentiert [nach Reischl 1995a]. (Skalierung der Achsen in atomaren Einheiten, $a_0 =$ Bohrscher Radius, $E_h =$ Hartree-Energie.)

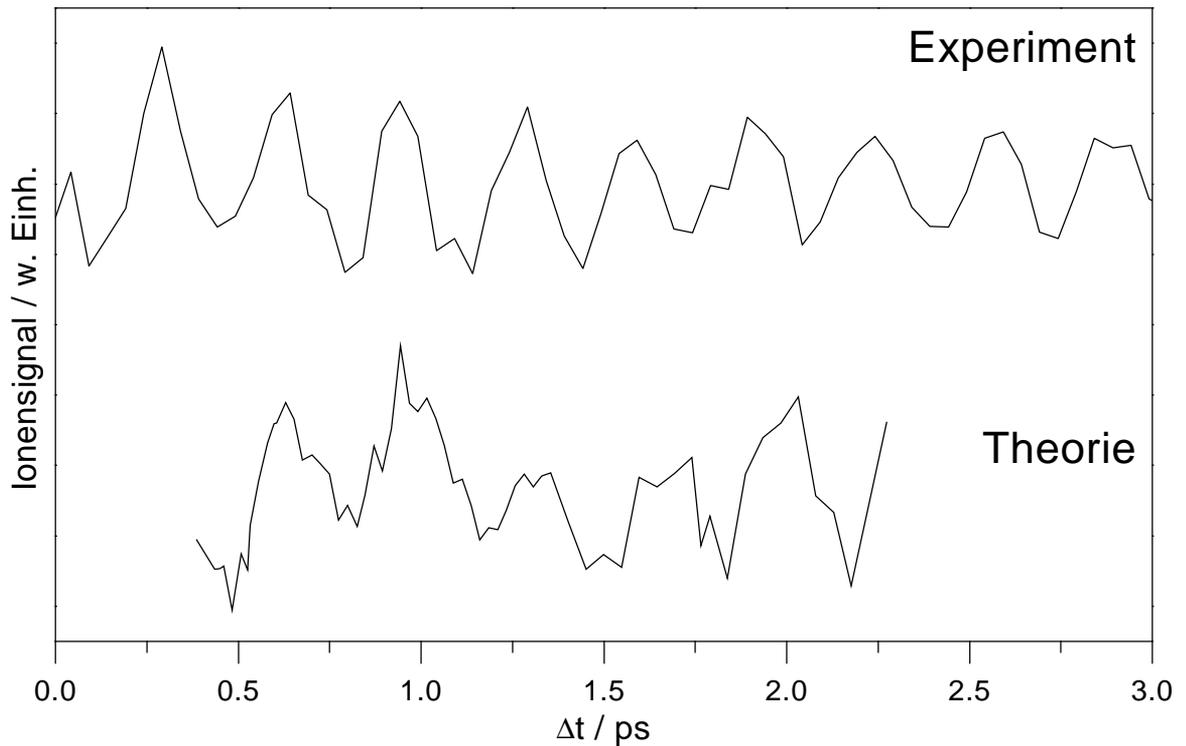


Abbildung 5.4: Vergleich der Echtzeitmessung aus Abb. 5.1 mit einer Simulationsrechnung von Wellenpaketen auf dreidimensionalen Potentialflächen [Reischl 1995b, Reischl et al 1996].

gute Approximation dar [Reischl 1995a, Reischl et al 1996]. Dabei wird zunächst der Ionisationsweg durch zwei zeitverzögert am Experiment eintreffende Laserpulse und damit die Übergangsregion (Koordinaten Q_{ER}) eines Wellenpaketes im B Zustand bei der Ionisation bestimmt. Für diese Übergangsregion wird darauf die Norm I_{ER} ,

$$I_{ER}(t) := \langle \Psi(Q, t) | \Psi(Q, t) \rangle_{Q_{ER}}, \quad (5.1)$$

bestimmt, Q sind die dreidimensionalen Kernkoordinaten, t die Propagationszeit. Damit ist I_{ER} ein Maß für die Größe des beim Probeschritt entstehenden Ionensignals. Mit dieser Methode lassen sich Schwingungsdauern sehr gut wiedergeben, die Amplituden der Oszillationen werden nicht exakt wiedergegeben [Reischl et al 1996].

Man erkennt für das mittlere Spektrum in Abb. 5.5 (Pulslänge 120 fs) die Wiedergabe der Oszillation der symmetrischen Streckschwingung $T_S \cong 320$ fs. Wird die Simulation mit unendlich kurzen (Pulsdauer 0 fs, erstes Spektrum in Abb. 5.5) durchgeführt, kann man in der Doppelstruktur der Oszillation auch die Radialkomponente der Pseudorotation auflösen, die bei dem Spektrum mit 120 fs-Pulsen von der symmetrischen Streckmode überdeckt wird. Bei

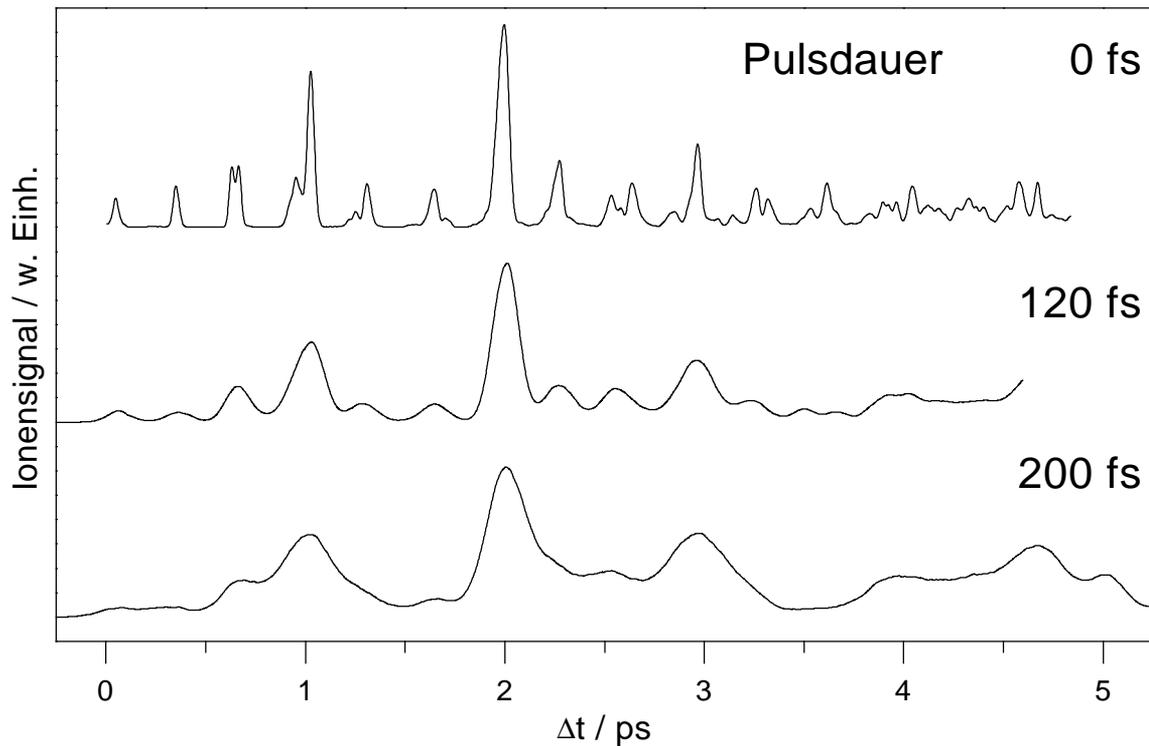


Abbildung 5.5: Simulationen von Echtzeitspektren an Na_3 mit verschiedenen Pulsdauern. Je nach Wahl der Pulsdauer sind verschiedene Moden dominant nachweisbar.

200 fs-Pulsen (unteres Spektrum in Abb. 5.5) schließlich verwäscht auch die symmetrische Streckschwingung, lediglich eine winkelabhängige Pseudorotationsmode, hier auftretend mit einer Periode von etwa 1 ps, wird aufgelöst. Die Pulsdauer ist hierbei schon zu lang, um die Q_S oder gar die Radialmode der Pseudorotation aufzulösen.

Die erfolgreiche Simulation der hier durchgeführten Pump&Probe-Messung mit Laserpulsen von 120 fs Dauer durch die exakte quantenmechanische und die approximative Methode gab Anlaß zu weiteren Simulationen früherer Echtzeitexperimente mit Pikosekunden-Laserpulsen [Rutz 1992, Kobe 1993], wobei ebenfalls die Pulsdauer als Parameter variiert wurde [Reischl 1995a, Reischl et al 1996]. In Abb. 5.6 wird die entsprechende Messung, durchgeführt mit Pulsdauern ≈ 1.5 ps, verglichen mit Simulationsrechnungen mit dem approximativen Verfahren mit Pulsdauern von 1.5 ps und 1.7 ps. Auch hierbei zeigt sich, daß die experimentell beobachtete Periode von $T_\phi \cong 3$ ps wirklich nur mit Pulsdauern von 1.5 ps zu beobachten ist. Die Rechnung mit 1.7 ps-Pulsen läßt schon ein Verwaschen der winkelabhängigen Pseudorotationsmode mit $T_\phi \cong 3$ ps erkennen.

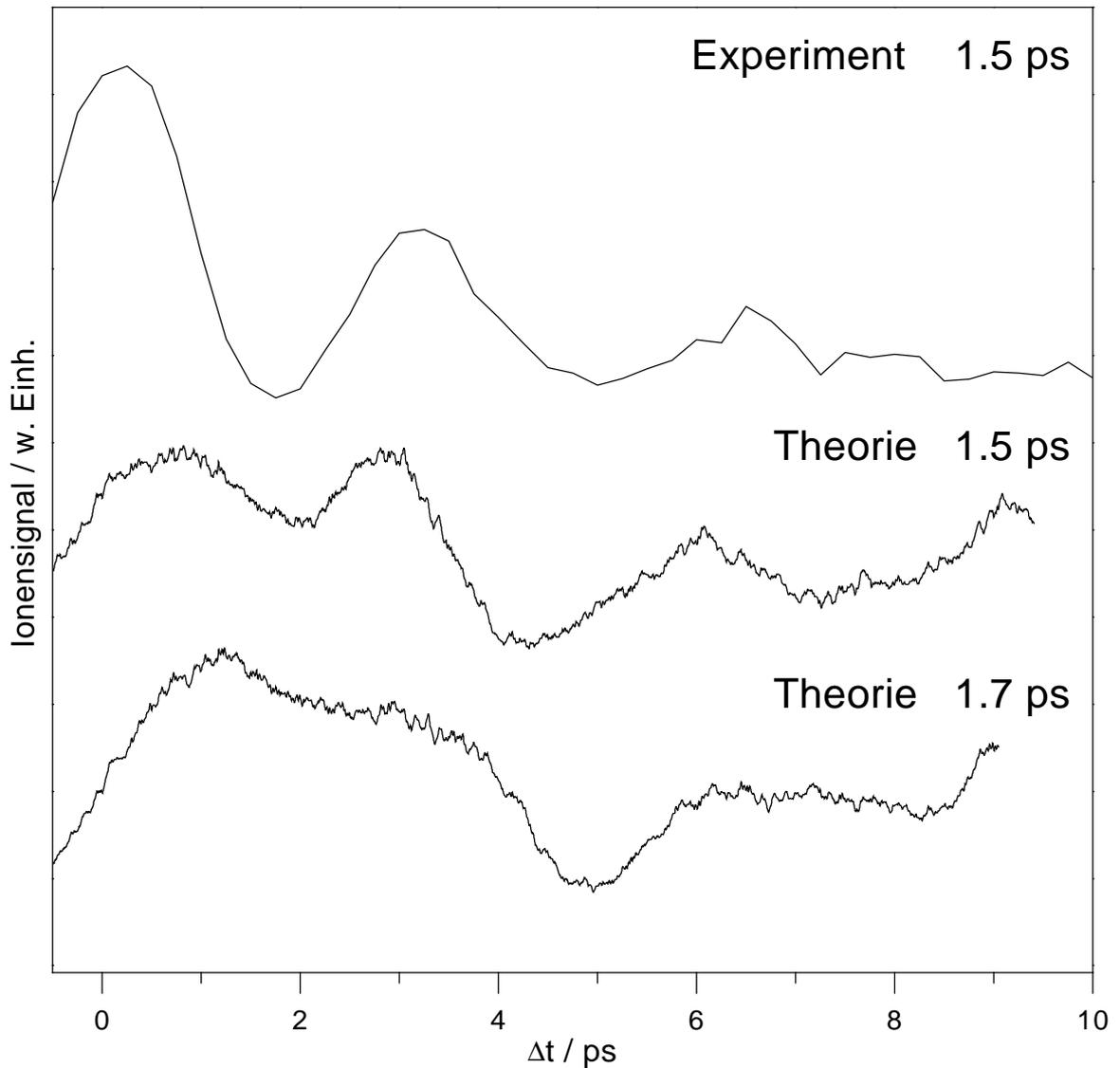


Abbildung 5.6: Vergleich Simulationen von Echtzeitspektren an Na_3 mit verschiedenen Pulsdauern mit einem Pikosekunden-Echtzeitspektrum [Rutz 1992, Kobe 1993]. Die im Experiment beobachtete winkelabhängige Pseudorotationskomponente ist deutlich im theoretischen Spektrum der Pulsdauer 1.5 ps erkennbar. Bei der Simulation mit 1.7 fs-Pulsen verwäscht auch die winkelabhängige Pseudorotation.

Mit Hilfe der hier durchgeführten Echtzeitmessung am B Zustand des Na_3 mit ≈ 100 fs-Pulsen konnte ein wesentlicher Beitrag zur Klärung des modenselektiven Anregungsprozesses in diesem einfachen Alkalicluster geliefert werden. In Zusammenarbeit mit Birgit Reischl-Lenz und Regina de Vivie-Riedle konnte gezeigt werden, daß bei der Anregung des

Na_3 B Zustandes mit Laserpulsen dieser Pulsdauer und den hier gegebenen Pulsenergien die symmetrische Streckschwingung im Na_3 B Zustand selektiv angeregt und nachgewiesen werden kann. Diese Frequenz lieferte in einem cw-Experiment einen vernachlässigbaren Anteil [Delacrétaz et al 1986]. Im Vergleich zu den früheren Echtzeitmessungen in der Pikosekunden-Zeitdomäne konnte ein analoger Prozeß für den winkelabhängigen Anteil der Pseudorotation aufgezeigt werden. Weitere Ergebnisse der theoretischen Rechnungen, so die Simulation des mit Nanosekunden-Lasern aufgenommenen TPI-Spektrums [Delacrétaz et al 1986], ergeben weitere Details zum Verständnis der Ultrakurzzeitdynamik in einem System mit konkurrierenden Moden [Reischl 1995a, de Vivie-Riedle et al 1996b, de Vivie-Riedle et al 1996a]. Damit wird also bewiesen, daß die Ergebnisse von Mehrphotonen-Ionisationsexperimenten stark von der Art der experimentellen Durchführung abhängen. Mißt man mit kontinuierlichen Lasern energieaufgelöst ein Bandenspektrum, das die Pseudorotationsstruktur im Na_3 B Zustand widerspiegelt, so ermöglicht der Einsatz von zeitaufgelösten Techniken die selektive Anregung einzelner Moden im Natriumtrimer. Durch die Wahl der Pulsdauer kann man dabei sogar kontrollieren, welche Moden bevorzugt angeregt werden sollen. Diese Anregung spezieller Vibrationsmoden könnte in anderen, auch größeren Aggregaten zur Möglichkeit der Kontrolle von chemischen Reaktionen, die entlang bestimmter Reaktionskoordinaten ablaufen, führen [Manz und Wöste 1995, Manz und Parmenter 1989].

5.2 Femtosekundenspektroskopie an K_3

Im Gegensatz zum Natriumtrimer, für den eine große Zahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten zugänglich ist, wurde der analoge Kaliumcluster bis heute kaum untersucht. Wohl gab es nach der Etablierung der Zwei-Photonen-Ionisationspektroskopie Versuche, angeregte Zustände des K_3 zu finden, doch führten diese Versuche zu keinem Ergebnis [Wöste 1995]. Dies läßt die Vermutung zu, daß angeregte Kaliumtrimere die Tendenz zur Fragmentation auf einer sub-Nanosekunden-Zeitskala zeigen, ein Verhalten, daß auch für Natriumtrimere und größere Aggregate bekannt ist. Diese fragmentierenden Natriumcluster wurden energieaufgelöst mittels der Depletionsspektroskopie untersucht [Broyer et al 1986, Broyer et al 1989a]. Depletionsspektren mit ns-Lasern sind am Kaliumtrimer bis heute ebenfalls nicht durchgeführt worden. Von der theoretischen Seite existieren Rechnungen zum Grundzustand von K_3 [Martins et al 1983, Thompson et al 1985b, Thompson et al 1985a]. Zur Lage von angeregten Zuständen ist lediglich eine erste Rechnung bekannt, die einen dem

Na_3 B Zustand analogen Zustand im Energiebereich 1.5 . . . 1.9 eV voraussagen [Gaus und Bonačić-Koutecký 1995]. Am K_3^- konnte im Verlauf des letzten Jahres ein Photoelektronenspektrum aufgenommen werden, bei dem unter anderem ein starkes Band beobachtet wird, welches bei 1.55 eV zentriert liegt [Ganteför 1995].

Hier sollte untersucht werden, ob es mit Hilfe von Femtosekundenspektroskopie möglich ist, in dem postulierten Energiebereich einen stabilen Zustand zu detektieren und eventuell eine Wellenpaketpropagation nachzuweisen. Dabei wurde zum einen auf die hohe Pulsleistungsdichte der Femtosekundenlaserpulse zurückgegriffen, die optisch schwache Übergänge verstärkt. Zum anderen wurde die zeitliche Auflösung genutzt, die schon in früheren Messungen an Natriumclustern die Möglichkeit eröffnete, fragmentierende Zustände mittels der Methode der Pump&Probe-Spektroskopie nachzuweisen [Kühling et al 1993a, Kühling 1993, Kühling et al 1993b, Kühling et al 1994]. Auf diese Weise konnten schon bei drei Anregungsenergien Messungen am Kaliumtrimer und an größeren Kaliumclustern durchgeführt werden [Ruff et al 1996, Ruff 1994].

5.2.1 Prädissoziierte Zustände in K_3

Eine Reihe von Pump&Probe-Messungen an K_3 wurde mit Anregungsenergien im Bereich 1.5 . . . 1.67 eV als Einfarben-Echtzeitmessungen durchgeführt. Bei diesen Einfarben-Experimenten wurde der Titan:Saphir-Laser eingesetzt, wobei eine Ionisation energetisch mit drei Photonen möglich ist.

Für die genannten Anregungsenergien konnte tatsächlich ein Zustand nachgewiesen werden, der ein fragmentatives Verhalten zeigt.

In Abb. 5.7 werden die Echtzeitmessungen bei verschiedenen Energien im genannten Energiebereich vorgestellt. Alle Messungen zeigen einen Abfall des Ionensignals innerhalb von 20 ps. Das Maximum des Ionensignals wird nicht am zeitlichen Ursprung eingenommen, so daß bei diesen Anregungsenergien davon ausgegangen werden muß, daß im Clusterstrahl vorhandene K_n mit $n > 3$ ebenfalls vom Pumplaser angeregt werden. Diese größeren Kaliumcluster können ihrerseits einen verspätet im Ionensignal erscheinenden Beitrag liefern, indem sie fragmentieren. Bei der Fragmentation entstehende neutrale angeregte K_3^* -Cluster können damit, wie direkt durch den Pumpuls erzeugte angeregte Trimere, durch den Probenpuls ionisiert werden. Analoge Prozesse wurden bereits in Natriumclustern beobachtet [Kühling 1993, Kühling et al 1993b, Kühling et al 1994].

Mit Hilfe des in Kapitel 2 vorgestellten Ratengleichungsmodells kann der Verlauf des Ionensignals angepaßt werden. Aus der Anpassung erhält man neben der Fragmentationszeit τ_1 der direkt durch den Pumpuls angeregten Cluster zusätzlich diejenige Zeitkonstante τ_m , mit

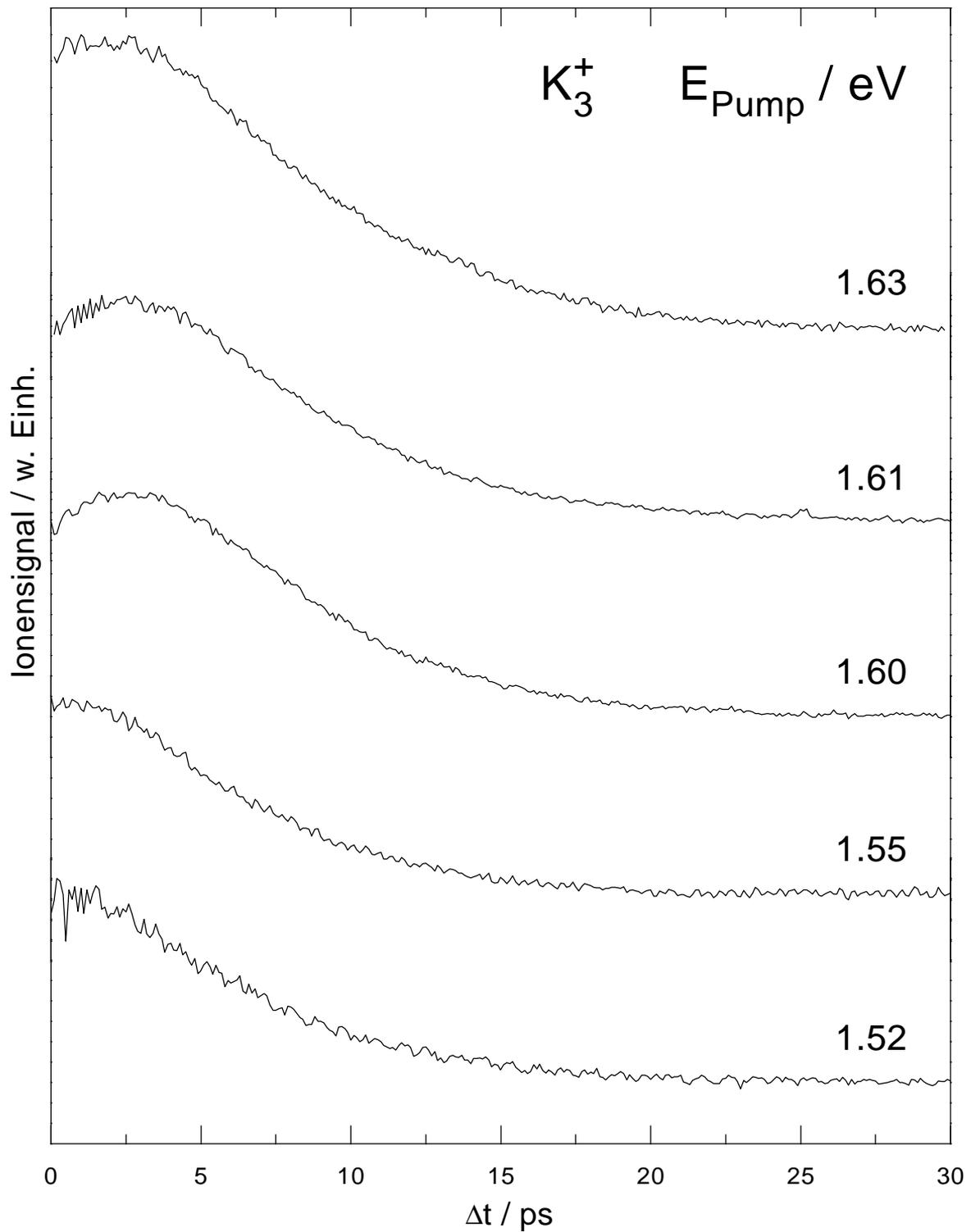


Abbildung 5.7: Echtzeitspektren an K_3 in Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

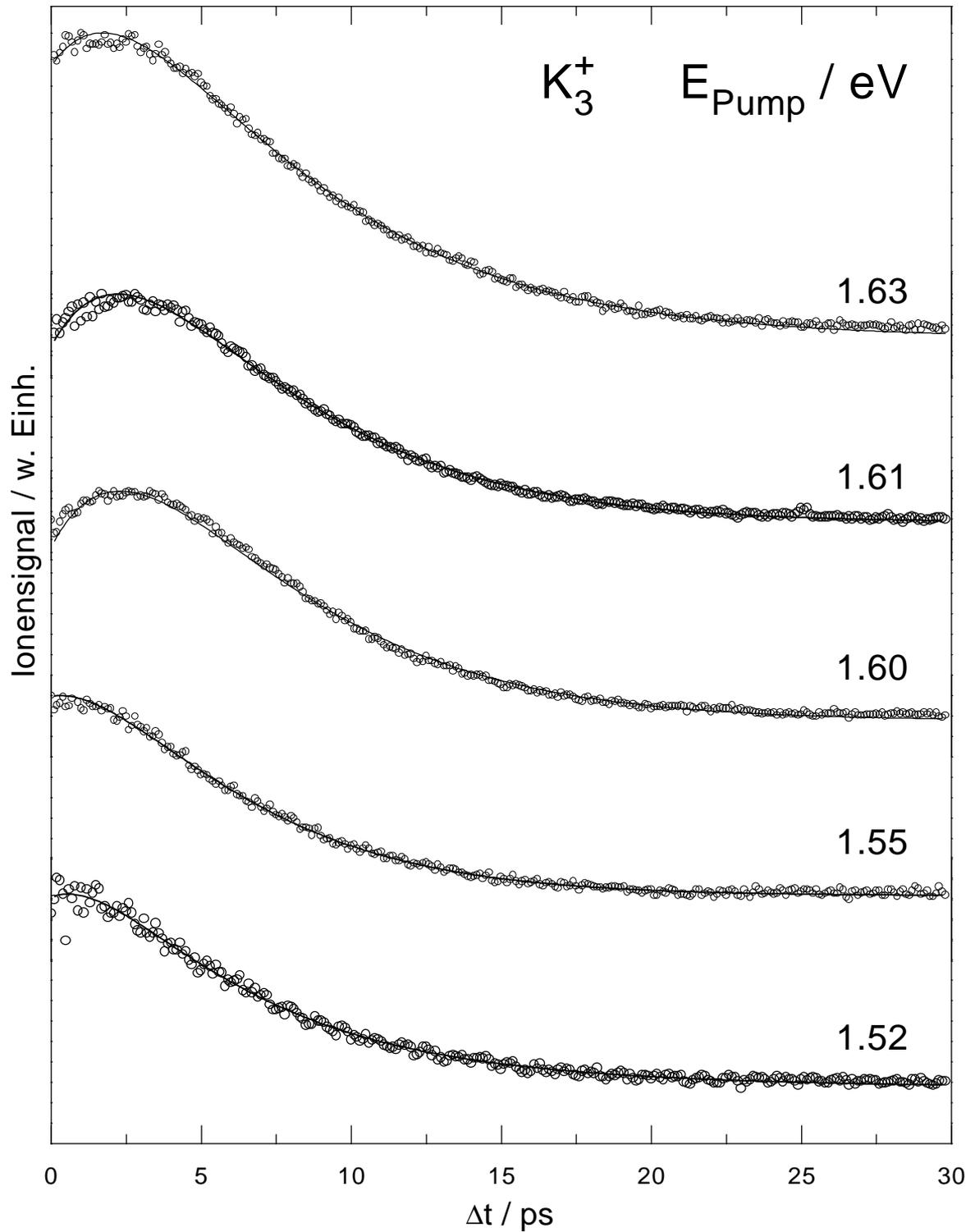


Abbildung 5.8: Echtzeitspektren an K_3 (\circ) mit durch den Anpassungsalgorithmus gewonnenen Anpaßkurven (—) für die verschiedenen Anregungsenergien.

Tabelle 5.1: In den Anpassungen gewonnene Fragmentationswahrscheinlichkeiten τ_1^{-1} , τ_2^{-1} und τ_m^{-1} .

E/eV	$\tau_1^{-1}/\text{ps}^{-1}$	$\tau_2^{-1}/\text{ps}^{-1}$	$\tau_m^{-1}/\text{ps}^{-1}$
1.52	0.14	0.37	0.37
1.55	0.22	0.28	0.29
1.60	0.26	0.25	0.26
1.61	0.23	0.26	0.26
1.63	0.14	0.29	0.22

der größere Cluster nach der Anregung durch den Pumpuls ihrerseits K_3 -Fragmente liefern, sowie die Zerfallskonstante τ_2 dieser so angeregten K_3 -Cluster.

Die mit dem Ratengleichungsmodell gewonnenen Anpaßkurven werden in Abb. 5.8 gemeinsam mit den entsprechenden Echtzeitdaten präsentiert. Es zeigt sich, daß das angenommene Ratenmodell auch hier hervorragend geeignet ist, um den gemessenen Signalverlauf zu simulieren.

Die in den Anpassungen gewonnenen Fragmentationswahrscheinlichkeiten τ_1^{-1} , τ_2^{-1} und τ_m^{-1} werden in Tab. 5.1 zusammengefaßt. Die zu den nicht direkt durch den Pumpuls angeregten K_3 -Clustern gehörenden Fragmentationswahrscheinlichkeiten τ_2^{-1} und τ_m^{-1} liegen bis auf die Werte für die niedrigste Energie im Bereich $0.22 \dots 0.29 \text{ps}^{-1}$. Um diese Konstanten der Fragmentation zu verstehen, sollten weitere Pump&Probe-Messungen auch an größeren Kaliumclustern bei den hier angewandten Anregungsenergien durchgeführt werden. Auch theoretische Rechnungen zur Absorption angeregter Zustände und zur Stabilität größerer Cluster in verschiedenen Geometrien könnten zum Verständnis der gemessenen Fragmentationswahrscheinlichkeiten beitragen. Hier sollen lediglich die Fragmentationswahrscheinlichkeiten τ_1^{-1} der direkt angeregten Kaliumtrimere interessieren, die dem (den) gesuchten Zustand (Zuständen) zuzuordnen sind.

Die Energieabhängigkeit dieser Fragmentationswahrscheinlichkeit wird in Abb. 5.9 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Fragmentationswahrscheinlichkeit für mittlere Energien um 1.58 eV ein Maximum einnimmt. Möglicherweise liegt diese relativ große Tendenz zu fragmentieren daran, daß der durch den Pumpuls angeregte Zustand im K_3 in diesem Energiebereich besonders stark an einen nichtgebundenen, repulsiven Zustand gekoppelt ist. Ein im angeregten, gebundenen Zustand erzeugtes Wellenpaket hat damit eine besonders gute Möglichkeit, bei Anregungsenergien um 1.58 eV in das repulsive Potential des nichtgebundenen Zustandes überführt zu werden. Da sowohl für niedrigere als auch für höhere Energien eine geringere Fragmentationswahrscheinlichkeit als bei 1.58 eV erkennbar ist, könnte es sich bei dem mit den Energien 1.52 eV und 1.63 eV populierte PES um verschiedene Zustände handeln. Jedoch können auch hier genauere Aussagen erst nach der besseren Kenntnis des Verlaufes der Potentialflächen in dem genannten Energiebereich getroffen werden. Hierbei

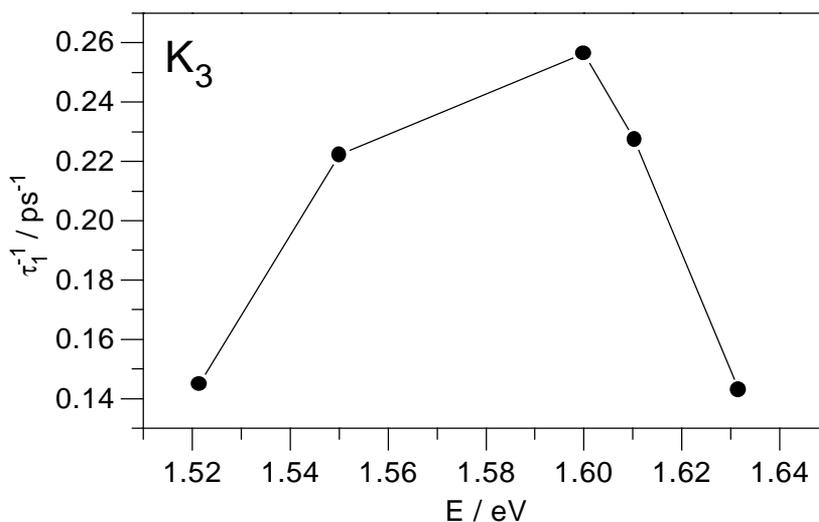


Abbildung 5.9: Fragmentationswahrscheinlichkeiten τ_1^{-1} als Funktion der Anregungsenergie

sind detaillierte theoretische Rechnungen der PES erforderlich. Sicher ist es weiterhin lohnenswert, in dem hier angewandten Energiebereich energieaufgelöste Depletionsmessungen durchzuführen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es mittels Femtosekundenspektroskopie möglich ist, angeregte Zustände in neutralen Clustern zu entdecken und zeitaufgelöst zu untersuchen. Auch wenn die Absorptionsquerschnitte dieser Zustände niedrig sein mögen, bieten die von den Femtosekundenlasern gelieferten Pulse mit ihrer hohen Leistungsdichte die Möglichkeit, optische Übergänge zu induzieren. Die hier fragmentierenden Zustände konnten auf ihr fragmentatives Verhalten hin untersucht werden.

5.2.2 Wellenpaketdynamik

Nachdem der postulierte Zustand im K_3 energetisch lokalisiert werden konnte, wurden die Echtzeitspektren mit einer besseren zeitlichen Auflösung aufgenommen und auf Oszillationsstrukturen hin untersucht. Dabei zeigt sich, daß eine periodische Modulation mit relativ zum Gesamtionensignal kleinem Modulationshub auf dem zeitlichen Verlauf des Ionensignals für eine Anregungsenergie von 1.55 eV ($\lambda_{Pump} = 798$ nm) gefunden wird. Das entsprechende Echtzeitspektrum wird in Abb. 5.10 präsentiert.

Das Spektrum ist symmetrisch zum zeitlichen Ursprung der Messung, da das Experiment als Einfarbigen-Messung mit Pump- und Probepuls vergleichbarer Pulsleistungen durchgeführt wurde. In der Umgebung des zeitlichen Nullpunktes erkennt man schnelle Oszillationen

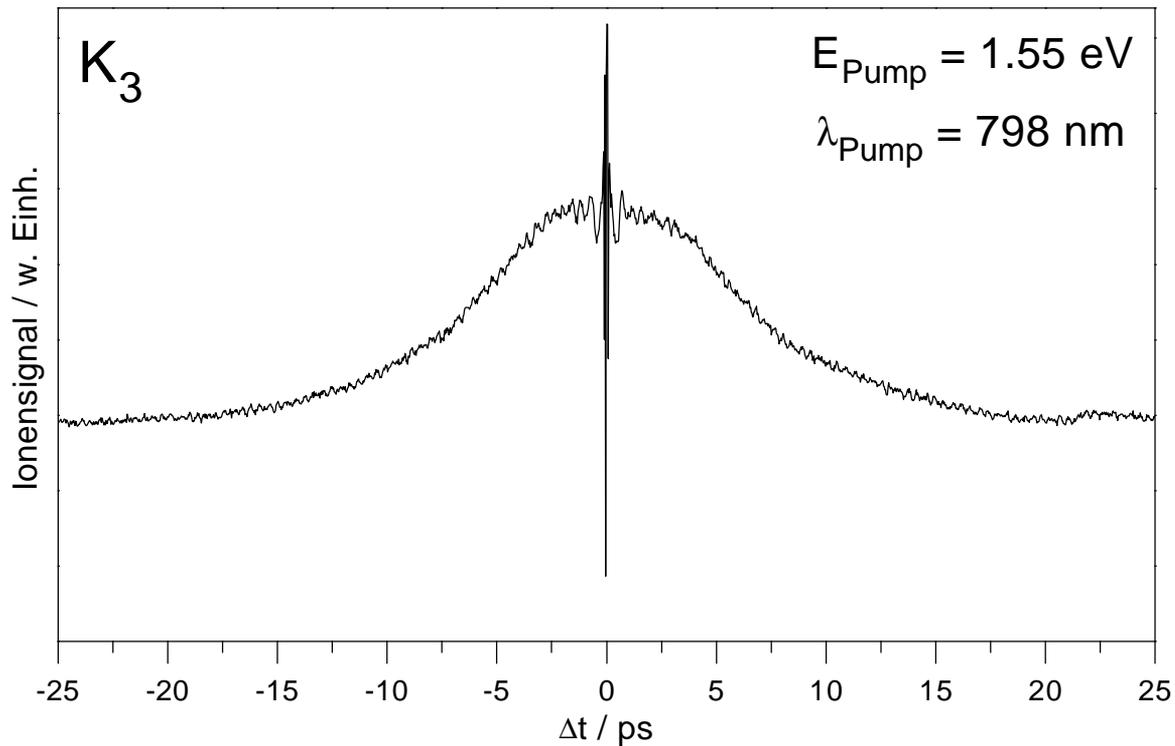


Abbildung 5.10: Einfarbigen-Echtzeitspektrum an K₃ bei $E_{Pump} = 1.55 \text{ eV}$ ($\lambda_{Pump} = 798 \text{ nm}$). Dem beobachteten abfallenden Ionensignal ist eine Oszillationsstruktur überlagert.

des Ionensignals, die auf Interferenzen von Pump- und Probepuls zurückzuführen sind. Nimmt man in diesem Zeitbereich eine Echtzeitmessung mit einer zeitlichen Schrittweite von 0.5 fs auf, so ergibt sich die Möglichkeit, direkt am K₃-Ionensignal eine interferometrische Autokorrelation aufzuzeichnen. Damit kann man am Ort der Wechselwirkung der Laserpulse mit dem Clusterstrahl die zeitliche Breite der Laserpulse bestimmen [Ruppe 1995]. Im weiteren zeitlichen Verlauf des Echtzeitspektrums ist ein auf Fragmentationen hindeutender Verlauf zu beobachten, wie er in Unterabschnitt 5.2.1 beschrieben ist.

Das interessanteste Merkmal dieses Echtzeitspektrums ist jedoch eine Oszillation im Ionensignal, die bis zu Verzögerungszeiten von $\approx 5 \text{ ps}$ deutlich erkennbar ist. Das in Abschnitt 4.2 eingeführte Verhältnis κ , das den Anteil der Oszillation bezogen auf die Größe des mittleren Ionensignals quantifiziert, beträgt für die ersten Pikosekunden etwa 0.1. Die Oszillation ist somit beispielsweise deutlicher im Spektrum enthalten, als die Oszillationen in den Zweifarben-Messungen an K₂ (siehe Abschnitt 4.6).

Diese Oszillation soll in Bezug auf ihre enthaltenen Schwingungen genauer untersucht werden. Dazu wird die mit Hilfe der Anpaßroutine für den Abfall des Ionensignals errechnete

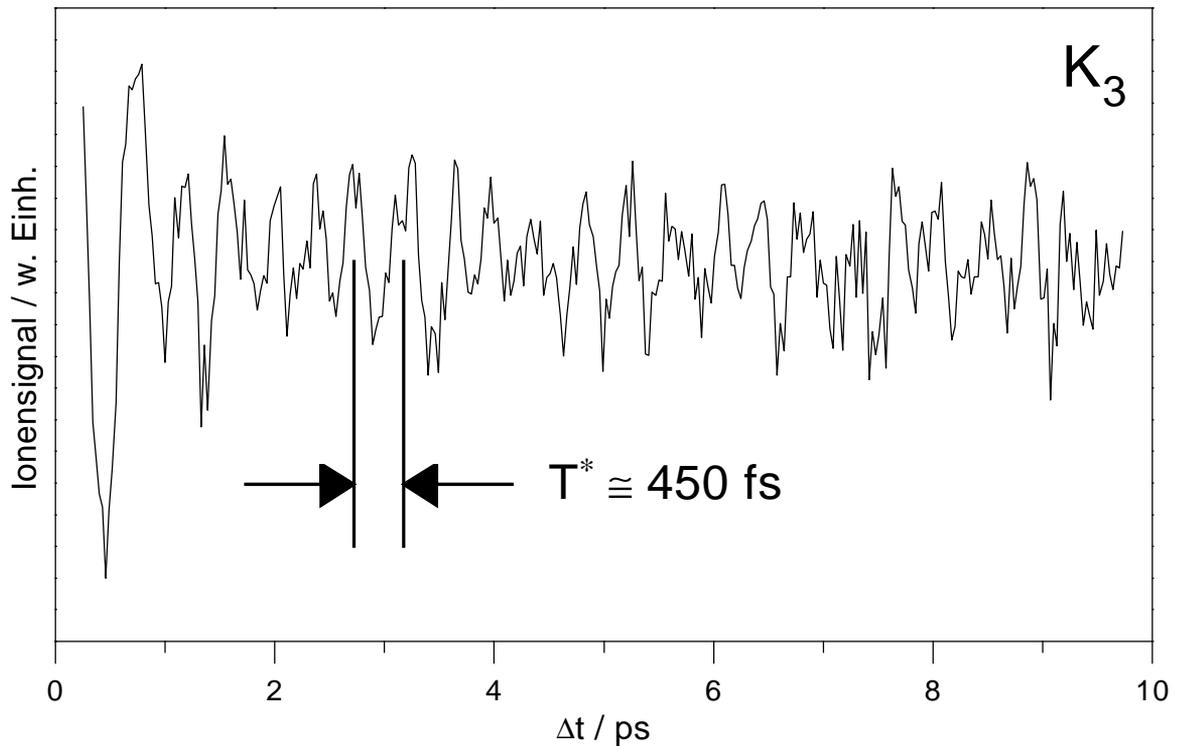


Abbildung 5.11: Normalisiertes Einfarben-Echtzeitspektrum an K_3 bei der Anregungsenergie $E_{Pump} = 1.55 \text{ eV}$ ($\lambda_{Pump} = 798 \text{ nm}$). Die Periode der beobachteten Oszillation beträgt $T^* \cong 450 \text{ fs}$.

Anpaßkurve von den Meßdaten abgezogen. In Abb. 5.11 ist das derartig normalisierte Echtzeitspektrum im Zeitbereich bis 10 ps dargestellt. Deutlich erkennbar sind mehrere Perioden einer Oszillation mit einer Periode $T^* \cong 450 \text{ fs}$. Im Verlauf des Spektrums schwankt diese Periodendauer leicht.

Um nun die genauen Frequenzen zu ermitteln, die diese unregelmäßige Oszillationsstruktur hervorrufen, wird eine Fourieranalyse durchgeführt. Das resultierende Frequenzspektrum ist in Abb. 5.12 präsentiert.

Aus der Fourieranalyse werden drei Frequenzkomponenten gewonnen. Die dominanteste Frequenz tritt bei $\omega_S^* = 82 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Nomenklatur der Moden ergibt sich im Verlauf der folgenden Diskussion aus der Zuordnung dieser Moden zu den Normalmoden des Kaliumtrimers. Mit einer relativen Amplitude von 0.52 bezogen auf die Amplitude von ω_S^* beobachtet man eine zweite Komponente $\omega_Y^X = 108 \text{ cm}^{-1}$. Schließlich ergibt die Fourieranalyse als dritte Frequenz $\omega_Y^X = 64 \text{ cm}^{-1}$ mit der relativen Amplitude 0.45. Diese Frequenzen sind nebst den zugehörigen klassischen Schwingungsdauern $T = \frac{1}{\omega c}$ (c ist die Lichtgeschwindigkeit) in Tab. 5.2 dargestellt.

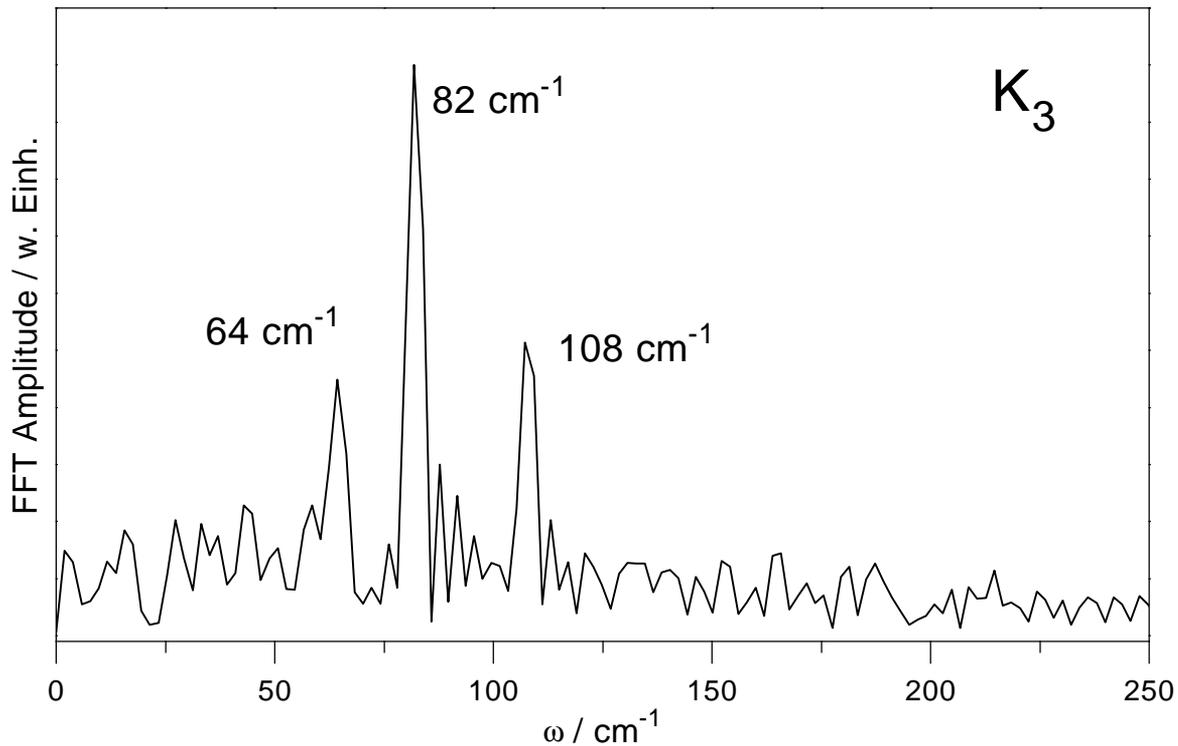


Abbildung 5.12: Fourierspektrum der normalisierten Echtzeitmessung an K_3 bei der Anregungsenergie $E_{Pump} = 1.55$ eV ($\lambda_{Pump} = 798$ nm).

Tabelle 5.2: In der Echtzeitmessung an K_3 bei der Anregungsenergie $E_{Pump} = 1.55$ eV ($\lambda_{Pump} = 798$ nm) detektierte Frequenzen, zugehörige (klassische) Schwingungsdauern sowie die auf ω_S^* bezogene relative Amplitude $I_{\omega_S^*}$.

	ω/cm^{-1}	T/fs	$I_{\omega_S^*}$
ω_S^*	82	406	1.00
ω_S^X	108	306	0.52
ω_Y^X	64	505	0.45

Da bisher keinerlei Messungen oder Rechnungen zu den Schwingungsfrequenzen des K_3 in den einzelnen Zuständen bekannt sind, soll hier eine Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Normalmoden im K_3 Grundzustand und in einem angeregten Zustand K_3^* vorgeschlagen werden, die auf einem einfachen mechanischen Modell und dem Vergleich mit bekannten Daten des verwandten Systems Na_3 basiert. Darüber hinaus können hier gemessene Frequenzkomponenten mit zu erwartenden Frequenzen im K_3 Grundzustand in verschiedenen Symmetrien verglichen werden. Bei dem mechanischen Modell muß angenommen werden, daß der Charakter der chemischen Bindung in Na_3 und K_3 gleich ist. Dann kann man davon ausgehen, daß eine beobachtete Frequenz ω proportional zur Wurzel des

Kehrwertes der reduzierten Masse μ des Trimers ist, also $\omega \propto \mu^{-\frac{1}{2}}$. Danach ergibt sich für das Verhältnis ρ_{Mode} der Frequenzen ω_{K_3} und ω_{Na_3} einer bestimmten Mode der Zusammenhang

$$\rho_{Mode} := \left(\frac{\omega_{K_3}}{\omega_{Na_3}} \right)_{Mode} = \sqrt{\frac{\mu_{Na_3}}{\mu_{K_3}}}. \quad (5.2)$$

Mit den Atommassen für Na_2 und $^{39,39}K_2$ [Handbook 1993–1994] hat $\sqrt{\frac{\mu_{Na_3}}{\mu_{K_3}}}$ den Wert 0.76. Zur Zuordnung der gemessenen Frequenzen im K_3 wird das Verhältnis ρ_{Mode} zu bekannten Schwingungsfrequenzen im Na_3 berechnet. Die Zuordnung kann als plausibel angesehen werden, wenn für eine Schwingungsmode $\rho_{Mode} \approx 0.76$ erfüllt ist. Außerdem sollen Schwingungsmoden, die dem Grundzustand zugeordnet werden, mit für den Grundzustand berechneten Frequenzen [Thompson et al 1985a] korreliert werden können.

Mittels dieses Näherungsverfahrens kann man die gemessene Frequenz $\omega_S^* = 82 \text{ cm}^{-1}$ der symmetrischen Streckschwingung Q_S in einem angeregten K_3 durch den Vergleich mit der in Abb. 5.2 bestimmten Frequenz der symmetrischen Streckschwingung im Na_3 B Zustand, $\omega_S^{Na_3(B)} \cong 104 \text{ cm}^{-1}$, zuordnen. Das Verhältnis $\rho_{Q_S}^*$ dieser Frequenzen beträgt 0.79. Die ρ -Faktoren für die beiden anderen aus dem K_3 -Echtzeitspektrum bestimmten Frequenzen (siehe Tab. 5.2) mit früheren Frequenzbestimmungen im Na_3 B Zustand [Cocchini et al 1988, Baumert et al 1993] weichen stark von dem Wert der Wurzel des Verhältnisses der reduzierten Massen (0.76) ab. Im hier gemessenen angeregten Zustand des K_3 erfolgt scheinbar wie im Na_3 B Zustand eine nahezu ausschließliche Anregung der symmetrischen Streckschwingung durch den Pumpuls.

Für die beiden noch nicht zugeordneten schwächeren Komponenten, $\omega_S^X = 108 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_Y^X = 64 \text{ cm}^{-1}$, wird eine Zuordnung zu Eigenfrequenzen des K_3 Grundzustandes vorgeschlagen. Nach theoretischen Berechnungen liegen die Normalfrequenzen für den K_3 Grundzustand in einer stumpfwinkligen C_{2v} Symmetrie bei 89 cm^{-1} (symmetrische Streckschwingung), 56 cm^{-1} (asymmetrische Streckschwingung) und 36 cm^{-1} (symmetrische Biegeschwingung) und in einer spitzwinkligen Symmetrie bei 100 cm^{-1} , 53 cm^{-1} und 67 cm^{-1} . Nach diesen Berechnungen von 1985 ist keine eindeutige Zuordnung möglich.

Deswegen soll hier versucht werden, die Zuordnung nach der oben beschriebenen mechanischen Abschätzung durchzuführen. Das Verhältnis von $\omega_Y^X = 64 \text{ cm}^{-1}$ zur Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung Q_Y des Na_3 Grundzustandes, $\omega_Y^{Na_3(X)} = 87 \text{ cm}^{-1}$ [Broyer et al 1989b], beträgt $\rho_{Q_Y}^X = 0.74$, ein Wert, der bei diesem Näherungsverfahren immer noch um weniger als 5% von 0.76 abweicht. Die dritte Frequenz, $\omega_S^X = 108 \text{ cm}^{-1}$, soll der symmetrischen Streckschwingung Q_S des Na_3 im Grundzustand, $\omega_S^{Na_3(X)} = 140 \text{ cm}^{-1}$ [Broyer et al 1989b], zugeordnet werden. Das Verhältnis der Frequenzen liegt hier bei $\rho_{Q_S}^X = 0.77$. Die Korrelation der größten gemessenen Frequenz mit der symmetrischen Streckschwingung

Tabelle 5.3: In der Echtzeitmessung an K_3 bei der Anregungsenergie $E_{Pump} = 1.55$ eV ($\lambda_{Pump} = 798$ nm) detektierte Frequenzen, Zuordnung zu den Schwingungsmoden des Trimers in verschiedenen Zuständen (X Grundzustand, $$ angeregter Zustand), theoretisch berechnete Frequenzen im K_3 Grundzustand in stumpfwinkliger Geometrie und entsprechende Frequenzen in Na_3 sowie das Verhältnis ρ_{Mode} der Frequenzen in den beiden Alkalitrimern.*

	ω/cm^{-1}	Mode	$\omega_{theo}/\text{cm}^{-1}\ddagger$	$\omega^{Na_3}/\text{cm}^{-1}\dagger$	$\rho = \frac{\omega}{\omega^{Na_3}}$
ω_S^*	82	Q_S^*		104	0.79
ω_S^X	108	Q_S^X	89	140	0.77
ω_Y^X	64	Q_Y^X	56	87	0.74

\dagger nach [Broyer et al 1989b, Baumert et al 1993].

\ddagger nach [Thompson et al 1985a]

erscheint auch im Vergleich mit den theoretischen Frequenzen plausibel [Thompson et al 1985a]. Der gemessene Wert für ω_Y^X stimmt auf den ersten Blick am besten mit der Frequenz der symmetrischen Biegeschwingung in der spitzwinkligen Geometrie überein. Man kann allerdings annehmen, daß die Potentialminima des K_3 Grundzustandes wie auch die des Na_3 Grundzustandes einer stumpfwinkligen Geometrie zugeordnet werden können [Martin und Davidson 1978, Martins et al 1983, Bonačić-Koutecký et al 1988]. Damit erscheint auch die Zuordnung der gemessenen Frequenz ω_Y^X zur asymmetrischen Streckschwingung plausibel, da die berechnete Frequenz für die symmetrische Biegeschwingung (36 cm^{-1}) zu niedrig ist. Die Zuordnung der gemessenen Frequenzen wird in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Die Möglichkeit der Anregung von Frequenzen im Grundzustand erfolgt durch RISRS. Dieser Prozeß findet verstärkt bei hohen Pulsleistungen statt [de Vivie-Riedle et al 1996c]. Jedoch ist es beispielsweise auch im K_2 möglich, schon bei moderaten Pulsleistungen ein Wellenpaket im Grundzustand zu erzeugen und nachzuweisen (siehe Abschnitt 4.4). Bezüglich der hier einzigen, dem angeregten Zustand im K_3 zugeordneten Frequenz ω_S^* wäre es wünschenswert, weitere Pump&Probe-Messungen mit unterschiedlichen Pulslängen durchzuführen. Damit könnte man festzustellen, ob es im K_3 wie für den Na_3 B Zustand die Möglichkeit der pulsdauerkontrollierten Modenanregung gibt. Messungen in der Pikosekundendomäne werden allerdings angesichts der schnellen Fragmentation des angeregten Zustandes schwierig durchzuführen sein.

Als kurzes Fazit dieses Unterabschnittes kann hier festgestellt werden, daß mittels Femtosekundspektroskopie spektroskopische Untersuchungen an angeregten Zuständen in Clustern

möglich sind, die mittels energieauflösender Techniken bisher nicht zugänglich waren. Obwohl der hier entdeckte angeregte Zustand ein stark fragmentatives Verhalten zeigt, ist es möglich, wellenpaketdynamische Phänomene zu beobachten. Es eröffnet sich die Möglichkeit, über die Zuordnung der im Echtzeitspektrum beobachteten Frequenzen erste Aussagen über die Modenstruktur der Schwingungen im K_3 Grundzustand und in einem dem Na_3 B Zustand analogen angeregten Zustand zu treffen.

