

Kapitel 3

Femtosekundenspektroskopie an Clustern in der Gasphase

In diesem Kapitel wird nach einer Einleitung in die Grundlagen der Dynamik von Kernbewegungen das Prinzip der NeNePo-Spektroskopie erläutert. Es folgt eine Beschreibung der durch die Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký entwickelten Berechnungsmethoden zur Simulation der NeNePo-Experimente.

3.1 Grundlagen der Kerndynamik

Ein fundamentales Konzept, das zum Verständnis der Kerndynamik eines mit einem externen Feld wechselwirkenden Moleküls benötigt wird ist das der sogenannten *Potentialenergiefläche*. Dabei wird angenommen, daß die Atome, aus denen das Molekül besteht, Kräften ausgesetzt sind, die sich aus der Potentialenergiefläche ableiten lassen. Diese Annahme beruht auf der *Born-Oppenheimer-Näherung*, welche besagt, daß eine getrennte Behandlung der Kern- und Elektronenbewegung möglich ist, da die Elektronen eine wesentlich geringere Masse als die Kerne besitzen. Dieses führt dazu, daß die Kerne auf der Zeitskala der Elektronenbewegung als nahezu stationär angesehen werden können. Auf der Zeitskala der Kernbewegung ist die Elektronenbewegung dagegen so schnell, daß letztere durch ein effektives Potential dargestellt werden kann, dem die Kerne ausgesetzt sind. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung läßt sich die Energie der m Elektronen des Moleküls durch Lösung der Schrödingergleichung für die n Kernkoordinaten berechnen, wo-

bei diese zunächst als fest betrachtet werden. Eine Auftragung der Elektronenenergie als Funktion verschiedener Kernkoordinaten^a $\vec{\mathbf{R}}_i, 1 \leq i \leq n$, liefert dann die Potentialenergiefläche $V(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_n) := V(\vec{\mathbf{R}})$. Die Wellenfunktion des molekularen Systems $\Psi(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_n, \vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_m) := \Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}})$, die von den Kernkoordinaten und den Elektronenkoordinaten $\vec{\mathbf{r}}_j, 1 \leq j \leq m$, abhängt, läßt sich in der Born-Oppenheimer-Näherung als Linearkombination aus Wellenfunktionen der Kerne $\Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_n) := \Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}})$ und Wellenfunktionen der Elektronen, die von den Kernkoordinaten abhängen $\Psi_{El,j}(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_m; \vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_n) := \Psi_{El,j}(\vec{\mathbf{r}}; \vec{\mathbf{R}})$, darstellen. Unter Berücksichtigung eines Wechselwirkungsterms V_{ww} mit einem externen, zeitabhängigen Feld, ergibt sich für den i -ten Kern folgende Schrödingergleichung:

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar\partial}{\partial t}\Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}}; t) &= -\sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta \Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}}; t) + V(\vec{\mathbf{R}})\Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}}; t) + \dots \\ &\dots + V_{ww}(\vec{\mathbf{R}}; t)\Phi_{Kern,i}(\vec{\mathbf{R}}; t) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Hierbei ist $\hbar = h/(2\pi)$ das Plancksche Wirkungsquantum, t die Zeit, m_k die Masse des k -ten Kerns und Δ der Laplace-Operator. Für die in diesem Zusammenhang interessierende Wechselwirkung mit einem Laserpuls läßt sich der Term V_{ww} beispielsweise in der Dipolnäherung angeben,

$$V_{ww}(\vec{\mathbf{R}}; t) = -\vec{\boldsymbol{\mu}}(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_n) \cdot \vec{\mathbf{E}}(t) \quad (3.2)$$

wobei $\vec{\boldsymbol{\mu}}$ das elektrische Dipolmoment des Moleküls ist und $\vec{\mathbf{E}}(t)$ das zeitabhängige elektrische Feld des Laserpulses. Die Wechselwirkung mit einem schwachen Laserfeld läßt sich durch störungstheoretische Methoden näherungsweise berechnen.

Die Anregung mit einem Femtosekundenlaserpuls weist jedoch einen wichtigen Zusatzaspekt auf, nämlich die Möglichkeit, ein Schwingungswellenpaket zu erzeugen. Ultrakurze Laserpulse besitzen aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation eine Energiedispersion $\Delta E \geq h/\Delta t$. Dieses erlaubt es, eine kohärente, nicht stationäre Überlagerung $\psi(t)$ mehrerer Schwingungszustände ψ_j der Energie E_j des bevölkerten elektronischen Zustandes zu erzeugen.¹⁸ Die Beiträge c_j der Zustände zum Wellenpaket $\psi(t)$ ergeben sich dabei aus den *Franck-Condon-Faktoren* für den elektronischen Übergang.

$$\psi(t) = \sum_j c_j \psi_j \exp\left(-\frac{iE_j t}{\hbar}\right) \quad (3.3)$$

^aVektorielle Größen werden im folgenden durch Pfeile und fette Schriftzeichen markiert.

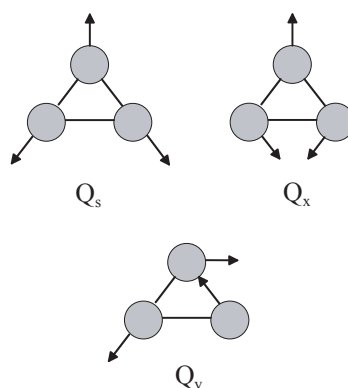


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Normalmoden des Ag_3 . Die Pfeile deuten die Auslenkungen der Atome in der jeweiligen Normalmode an.

Die Propagation des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche kann dann durch Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung verfolgt werden.

Dieser Ansatz ist zwar formal gesehen einfach, birgt jedoch aus Sicht der Theorie erhebliche Schwierigkeiten. Insbesondere ist die *ab initio* Berechnung genauer Potentialenergieflächen selbst mit modernsten Hochleistungsrechnern nur für kleine Moleküle möglich. Da die Potentialenergieflächen im allgemeinen multidimensional sind^b, und mit jedem zusätzlichen Atom drei weitere Kernkoordinaten berücksichtigt werden müssen, steigt der numerische Aufwand mit der Molekülgröße stark nicht-linear an. Glücklicherweise erlauben Symmetriebetrachtungen und die geschickte Wahl des Koordinatensystems häufig eine Reduktion des Rechenaufwands. Dieses soll am Beispiel des Silbertrimers (Ag_3) gezeigt werden, das im folgenden Abschnitt näher erläutert wird. Im anionischen Zustand besitzt das Trimer eine lineare Konfiguration, während es im Neutralen und im Kation eine dreieckige Struktur annimmt. Aufgrund der Symmetrie des Trimers ist eine Zerlegung in die drei Normalschwingungen des Neutralen, in dem die Kerndynamik mittels Femtosekundenspektroskopie untersucht wurde^{19–24} sinnvoll. Die Normalmoden des Trimers sind die symmetrische Streckschwingung Q_s , die symmetrische Biegeschwingung Q_x und die asymmetrische Streckschwingung Q_y (siehe Abbildung 3.1).

Wie bereits angedeutet, ist die Annahme eines schwachen Laserfeldes wichtig, um eine einfache Modellierung der Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen mit Lichtpulsen zu ermöglichen. Darüberhinaus können intensive Laserpulse zu einer dras-

^bBei Dimeren sind sie nur eindimensional, da eine Abstandscoordinate zur Beschreibung ausreicht.

tischen Veränderung der atomaren Potentiale führen, beispielsweise durch den Stark-Effekt. Mit zunehmender elektrischer Feldstärke der Laserpulse ist zunächst eine Tunnelionisierung möglich. Bei noch höheren Feldern kann die Potentialbarriere so stark abgesenkt werden, daß eine direkte Ionisierung des Atoms oder Moleküls möglich ist.³⁰ Solche Effekte treten bei elektrischen Feldern von mindestens 10^{10} Vm^{-1} auf, was einer Leistungsdichte des Lasers von 10^{13} Wcm^{-2} entspricht.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Femtosekundendynamik von Clustern wurden nur mit relativ schwachen Laserpulsen und schwacher Strahlfokussierung durchgeführt: Bei einem beugungsbegrenzten Strahldurchmesser im Fokus von ungefähr 0.1 mm , einer Pulsenergie von $5 \mu\text{J}$ und einer Pulslänge von 70 fs betrug die Leistungsdichte des Lasers ca. 10^{12} Wcm^{-2} . Selbst im Fokus war die Laserintensität somit mindestens eine Größenordnung unter der kritischen Intensität für die direkte Ionisierung. Da zudem die Clusterionen homogen über die ganze Länge der Oktopol-Ionenfalle verteilt sind (vgl. Abschnitt 4.2.2), ist der Anteil der Cluster, die der maximalen Intensität ausgesetzt sind, vernachlässigbar.

3.2 NeNePo - Spektroskopie

Wie bereits einleitend erwähnt, ist die NeNePo-Spektroskopie eine experimentelle Methode, die es erlaubt, die Kerndynamik eines massenselektierten Neutralteilchens in Echtzeit aufzulösen. Das NeNePo-Prinzip soll im folgenden anhand des Ag_3 Clusters illustriert werden, der in der Arbeitsgruppe detailliert charakterisiert wurde.^{19–24} Zunächst ist die Betrachtung der von Hartmann *et al.*⁴⁵ berechneten Potentialenergieflächen der drei Ladungszustände hilfreich. Ein eindimensionaler Schnitt durch die Potentialenergieflächen ist in Abbildung 3.2 aufgetragen, wobei als Kernkoordinate Q_x gewählt wurde. Das Experiment startet mit einem massenselektierten, thermischen Ensemble von Ag_3^- Clustern. Mit einem Femtosekundenpuls (Pumpimpuls) wird zunächst das zusätzliche Elektron vom Cluster abgelöst^c. Dabei werden die energetisch zugänglichen Schwingungsniveaus des Neutralteilchens bevölkert. In der Regel wird die Energie des Pumpimpulses so gewählt, daß nur der Grundzustand des Neutralen und keine angeregten Zustände erreicht werden können. Da das freigesetzte Elektron einen beliebigen Bahndrehimpuls und Spin $\pm 1/2\hbar$ tragen kann, gelten für den Elektronena-

^cIn der Literatur wird für den Ablöseprozess häufig der englische Begriff *photodetachment* benutzt.

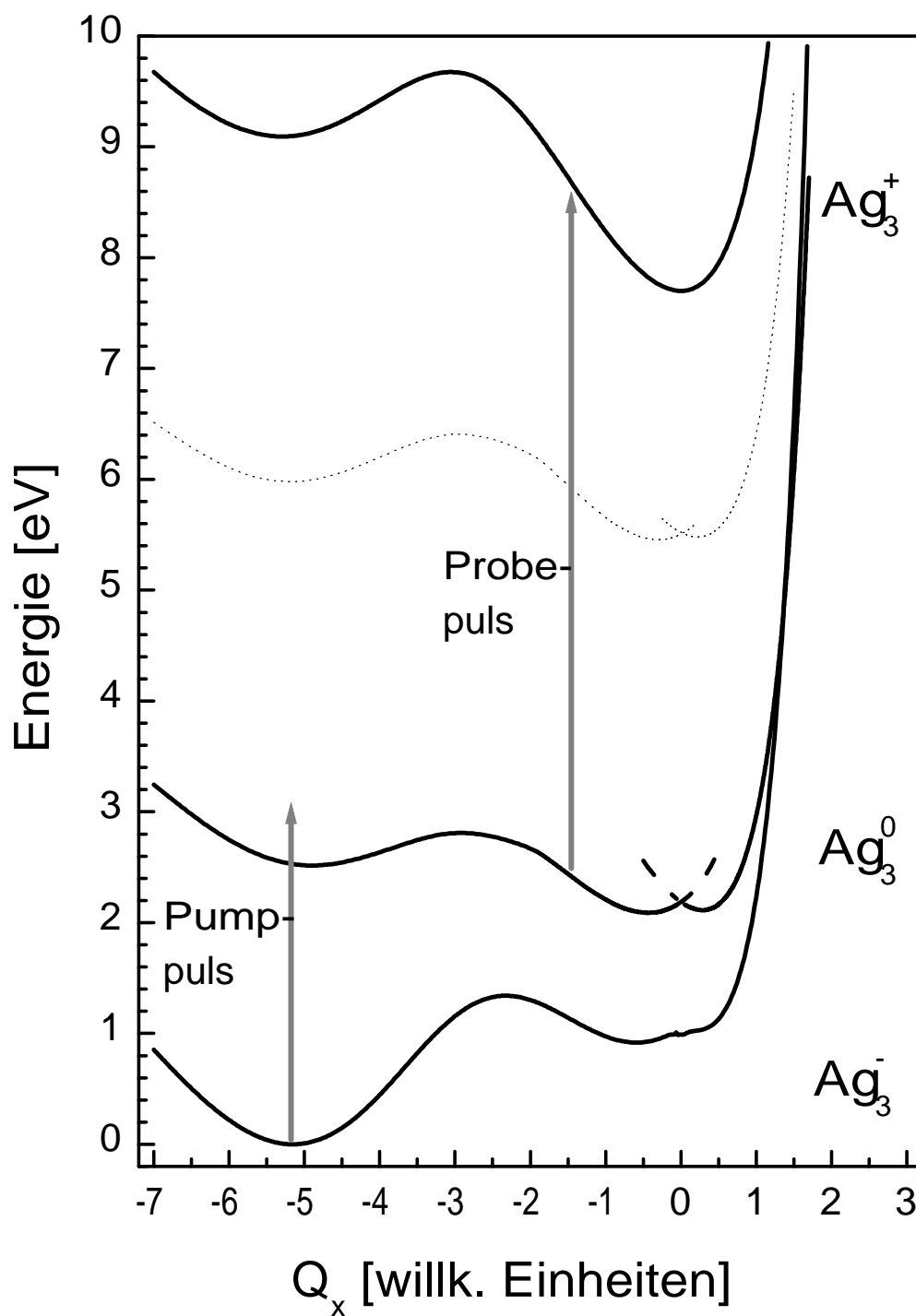


Abbildung 3.2: Eindimensionaler Schnitt durch die von Hartmann *et al.*⁴⁵ berechneten Potentialenergieflächen für Ag_3^- , Ag_3 und Ag_3^+ . Die gestrichelte Linie entspricht einem angeregten Zustand des Ag_3 . Die grauen Linien deuten den Pump- und Probestoß an.

blöseprozess die Dipolauswahlregeln nicht. Vielmehr bestimmen die, von den Kernkoordinaten $\vec{\mathbf{R}}$ abhängigen, Franck-Condon-Faktoren die Übergangswahrscheinlichkeit $P(\nu', \nu'')$ vom Schwingungszustand ν' des Anions zum Schwingungszustand ν'' im Neutralen.³⁰

$$P(\nu', \nu'') = \int \Psi_{\nu'}(\vec{\mathbf{R}}) \cdot \Psi_{\nu''}(\vec{\mathbf{R}}) d^3 \vec{\mathbf{R}} \quad (3.4)$$

Durch den ultrakurzen Laserpuls wird ein Schwingungswellenpaket auf der Grundzustandspotentialenergiefläche des neutralen Trimers präpariert. Das Anion besitzt eine lineare Konfiguration, während die Gleichgewichtsstruktur des Neutralen ein stumpfwinkliges Dreieck ist. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips ist der laserinduzierte Übergang zwischen den beiden Flächen vertikal, d.h. eine Bewegung der Kerne findet auf der Zeitskala des elektronischen Übergangs nicht statt. Die erzeugte lineare Struktur stellt jedoch für das Neutralteilchen einen vibratorisch hochangeregten Nichtgleichgewichtszustand dar. Eine geometrische Relaxation von der linearen in die dreieckige Konfiguration ist entlang der Koordinate $Q_r = -(Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2}$ möglich. Diese geometrische Umwandlung läßt sich durch Ionisierung des Ag_3 mit Hilfe eines zweiten, zeitverzögert eingestrahnten Laserpulses (Probepuls) abfragen. Entscheidend hierfür ist, daß die Ionisierungsenergie (E_{IP}) sich mit der Koordinate Q_r ändert. In den bisherigen Experimenten erfolgte der Ionisierungsschritt zweiphotonisch.¹⁹⁻²⁴ Bei einer typischerweise verwendeten Probeenergie von $E_{pr} = 2 \cdot 3.05 \text{ eV} = 6.1 \text{ eV}$ kann das Ag_3 bei der Zeitverzögerung $t_d = 0 \text{ fs}$ (d.h. wenn Pump- und Probestrahl zeitgleich eintreffen) nicht ionisiert werden, da E_{IP} für die lineare Konfiguration zu hoch liegt. Während der geometrischen Relaxation nimmt E_{IP} stetig ab und erreicht nach ca. $t_d \approx 700 \text{ fs}$ bei der dreieckigen Konfiguration ein Minimum (siehe Abbildung 3.3). Durch Veränderung der Wellenlänge des Probepulses läßt sich im Fall einer *resonanten Ionisierung* abtasten, in welchem Punkt der Potentialenergiefläche das Wellenpaket sich befindet. Der hier verwendete Begriff der Resonanz ist dabei auf zwei Arten zu deuten: Zum einen besteht die Möglichkeit, daß bei der zweiphotonischen Ionisierung mit dem ersten Photon ein angeregter Zustand des Neutralteilchens angeregt wird. Dieses kann zu einer starken (resonanten) Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit führen, die nahezu der einer einphotonischen Ionisierung entsprechen kann. Diese Interpretation wurde in der Arbeit von Henry Heß angeführt, um die Wellenlängenabhängigkeit des Ag_3 NeNePo-Signals zu erklären.²⁴ Zum anderen ist es möglich, daß die Energie zweier Photonen bei einer bestimmten Konfiguration,

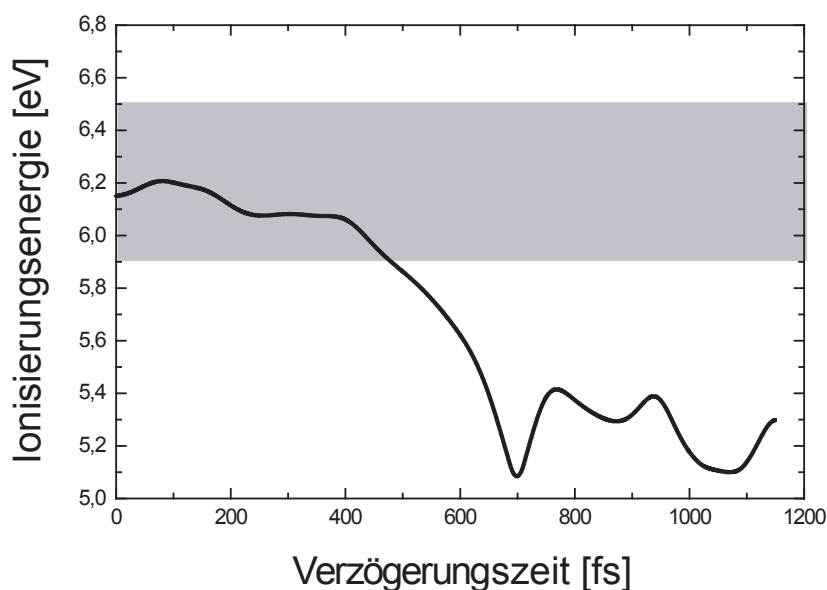


Abbildung 3.3: von Bonačić-Koutecký *et al.* berechnete Änderung der Ionisierungsenergie von Ag_3 als Funktion der Verzögerungszeit. Der grau eingefärbte Bereich entspricht den von Henry Heß benutzten Laserwellenlängen.²⁴

die das Teilchen während der Relaxation annimmt genau ausreicht, um das Wellenpaket in den kationischen Zustand zu transferieren, d.h. es gilt $E_{pr} = E_{IP}(Q_r(\tau))$. Dieses Szenario entspricht dem sogenannten ZEKE-NeNePo, das in Abschnitt 3.3 diskutiert wird. In diesem Fall kann ein hoher Franck-Condon-Faktor zu einem effizienten Populationstransfer in das Kation führen. Für beide Fälle der Resonanz wird das Ionensignal nur bei einer bestimmten Verzögerungszeit τ maximal. Leider war ein eindeutiger Nachweis welche Art von Resonanz vorliegt in den bisherigen NeNePo-Experimenten nicht möglich.

Wird dagegen eine geringere Laserenergie verwandt, die erst eine Ionisierung in der dreieckigen Konfiguration erlaubt, kann die Umverteilung der Schwingungsenergie aus der Biegeschwingung auf die beiden anderen Moden, also die intramolekulare vibrationelle Umverteilung (IVR) im Silbertrimer, beobachtet werden.⁴⁵ Dieser Aspekt wird bei der Diskussion der NeNePo-Experimente am Ag_2Au im Abschnitt 6.3.2 genauer erläutert.

Für zu große Laserenergien $E_{pr} > \max(E_{IP}(Q_r))$ kann das Ag_3 an jedem Punkt der Potentialenergiefläche ionisiert werden, und jegliche Information über die Kerndynamik geht verloren. Eine Messung des Ag_3^+ Signals als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls ermöglicht somit - bei geeigneter Wahl der Laserwel-

lenlänge - eine Messung der Relaxationsdynamik des Neutralteilchens.

Im allgemeinen muß der Elektronenablöseprozess nicht unbedingt zu einer so drastischen Änderung der geometrischen Konfiguration im Neutralen führen wie beim Silbertrimer. Beim Ag_4 Cluster beispielsweise besitzen alle drei Ladungszustände eine rhombische Struktur^{24,25} mit leicht unterschiedlichen Bindungslängen und -winkeln. In diesem Fall führt die Ablösung des Elektrons vom Anion zu einer Konfiguration, die gegenüber der Gleichgewichtslage des Neutralen leicht gestaucht ist. Die relevanten Koordinaten, entlang derer die Relaxation im wesentlichen stattfindet, sind die Bindungswinkel des Rhombus, während sich die Bindungslängen nur geringfügig ändern. Das Ag_4^+ NeNePo-Signal zeigt eine Oszillationsstruktur, die auf die Bildung eines Schwingungswellenpakets im Neutralen zurückzuführen ist. Die Schwingung des Wellenpakets reflektiert dabei die periodische Änderung der geometrischen Konfiguration des Tetramers von einem gestauchten zu einem gestreckten Rhombus.

In der vorliegenden Arbeit wurde die NeNePo-Spektroskopie auf das Ag_2 Dimer, den Komplex Ag_2O_2 und das gemischte Ag_2Au Trimer angewandt. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 6 vorgestellt.

3.3 Theoretische Berechnungen des NeNePo - Signals

Die Interpretation von NeNePo-Spektren ist bereits für relativ kleine Systeme wie das Silbertrimer nicht trivial. Daher ist eine fundierte theoretische Behandlung der NeNePo-Spektroskopie wünschenswert. Die Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký konnte eine theoretische Deutung des NeNePo-Prozesses am Ag_3 liefern.⁴⁵ Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen am Ag_2Au wurden NeNePo-Simulationen durchgeführt, die erstmalig eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zeigen. Daher wird in diesem Abschnitt die für diese Rechnungen benutzte Methodik kurz dargestellt.^{45,46}

Der Ausgangspunkt für die Berechnungen des NeNePo-Signals ist die bereits eingeführte Schrödingergleichung mit zeitabhängigem Wechselwirkungsterm, bzw. die quantenmechanische Liouville-von Neumann-Gleichung für den Dichteoperator des Systems ϱ :

$$i\hbar \frac{\partial \varrho}{\partial t} = [H, \varrho] \quad (3.5)$$

Es wird eine sogenannte Wigner-Transformation⁴⁷ vorgenommen, die es erlaubt das

Systems nicht durch den ‐abstrakten‐ Dichteoperator ρ sondern durch eine Wigner-Verteilungsfunktion $P(\vec{q}, \vec{p}, t)$ zu beschreiben, wobei \vec{q} und \vec{p} die Orts- bzw. Impulsvariablen sind. Die Benutzung von Wigner-Verteilungen ist vorteilhaft, da die Dynamik eines thermischen Ensembles von Teilchen, durch ein Ensemble von klassischen Trajektorien mit quantenmechanischen Anfangsbedingungen simuliert werden kann.

Die Wechselwirkung des Systems mit einem elektromagnetischen Feld wird in der Dipolnäherung beruicksichtigt, wobei die Laserpulse als gaußförmig angenommen werden:

$$E(t) = \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \cos \omega t \quad (3.6)$$

Dabei ist σ die Halbwertsbreite des Pulses und ω seine Zentralfrequenz.

Das NeNePo-Signal als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen, $S[t_d]$, ist direkt mit der Wigner-Verteilung des kationischen Zustands P_{22} verbunden. In der ZEKE-Naherung^d wird angenommen, daß das beim Ionisierungsprozess freigesetzte Elektron keine kinetische Energie davonträgt, der Übergang vom Neutralen zum Kation also resonant ist. Die für diesen Fall entwickelte Formel⁴⁵ für $S[t_d]$ lautet:

$$\begin{aligned} S[t_d] \sim & \int d\vec{q}_0 d\vec{p}_0 \int_0^\infty d\tau_1 \cdot \exp\left(-\frac{(\tau_1 - t_d)^2}{\sigma_{pu}^2 + \sigma_{pr}^2}\right) \\ & \cdot \exp\left(-\frac{\sigma_{pr}^2}{\hbar^2} [E_{pr} - V_{21}(\vec{q}_1(\tau_1; \vec{q}_0))]^2\right) \\ & \cdot \exp\left(-\frac{\sigma_{pu}^2}{\hbar^2} [E_{pu} - V_{10}(\vec{q}_0)]^2\right) \cdot P_{00}(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \end{aligned} \quad (3.7)$$

wobei V_{10} und V_{21} für die Energiedifferenz zwischen dem Anion und dem Neutralen, bzw. dem Neutralen und dem Kation steht und P_{00} die urspungliche Besetzungsverteilung des Anions ist. Die Interpretation und numerische Implementierung von Gleichung 3.7 ist folgende: Zunächst wird ein Ensemble von Startbedingungen generiert, das die thermische Besetzung des anionischen Clusterensembles, also seine Wigner-Verteilung P_{00} , wiedergibt. Klassische Trajektorien, die mit der Pump-Puls-Filter-Funktion (dritte Exponentialfunktion) gewichtet sind, werden auf der Potentialenergiefläche des Neutralen propagiert. Zu jeder Integrationszeit τ_1 wird die mittlere

^dZEKE steht für *zero electron kinetic energy* also auf deutsch: *Elektronen mit kinetischer Energie Null*.

Probe-Puls-Fenster-Funktion (zweite Exponentialfunktion) für das Ensemble berechnet und mit der Pump-Probe-Korrelationsfunktion (erste Exponentialfunktion) gefaltet, die die zeitliche Auflösung der Laserpulse im NeNePo-Signal berücksichtigt.

Im allgemeinen kann das Elektron beim Elektronenablöse- und Ionisierungsprozeß einen beliebigen Betrag kinetischer Energie annehmen. Dieses wird beim integralen NeNePo-Signal berücksichtigt, bei dem über alle möglichen Überschußenergien E_0 des Anions und E_2 des Kations integriert wird:

$$\begin{aligned}
S[t_d] &\sim \int d\vec{q}_0 d\vec{p}_0 \int_0^\infty d\tau_1 \cdot \exp\left(-\frac{(\tau_1 - t_d)^2}{\sigma_{pu}^2 + \sigma_{pu}^2}\right) \\
&\cdot \int_0^\infty dE_2 \cdot \exp\left(-\frac{\sigma_{pr}^2}{\hbar^2} [E_{pr} - V_{21}(\vec{q}_1(\tau_1; \vec{q}_0)) - E_2]^2\right) \\
&\cdot \int_0^\infty dE_0 \cdot \exp\left(-\frac{\sigma_{pu}^2}{\hbar^2} [E_{pu} - V_{10}(\vec{q}_0) - E_0]^2\right) \cdot P_{00}(\vec{q}_0, \vec{p}_0) \quad (3.8)
\end{aligned}$$

Simulationen zum NeNePo-Experiment am Ag_2Au werden im Abschnitt 6.3.2 vorgestellt.