

1 Einleitung

Die Grundaufgabe der optischen Spektroskopie, Informationen über den Aufbau der Materie aus der Wechselwirkung mit Licht zu erhalten, wurde mit der Einführung der zeitaufgelösten Femtosekunden-Spektroskopie erweitert. Nicht mehr nur der Zustand der Materie auf einer atomaren Längenskala wurde untersucht, sondern auch die Zeitskala, mit der sich Prozesse untersuchen lassen, glich sich den für atomare und molekulare Systeme typischen Zeitskalen an. Die Femtosekunden-Spektroskopie ist der vorläufige Gipfel einer langen Entwicklung der zeitaufgelösten Spektroskopie, die sich beginnend mit der Blitzlampen-Spektroskopie über Nanosekunden- und Picosekunden-Spektroskopie immer neue Zeitbereiche erobert hat¹.

Ein qualitativ neues Phänomen auf der Femtosekunden-Zeitskala ist die Kopplung mehrerer Eigenzustände durch den kurzen und spektral breiten Laserpuls. Die Kernwellenfunktion, die durch eine kohärente Summe von Vibrationseigenzuständen beschrieben werden kann, ist lokalisiert und wird auch als „Wellenpaket“ bezeichnet. Dieses Wellenpaket ähnelt in seinen Eigenschaften weit mehr einem klassischen Teilchen als die einzelnen Eigenzustände. In einem Dimer-Molekül beispielsweise schwingt das Wellenpaket, das die Lage der Atomkerne beschreibt, anfangs mit der Periodendauer des klassischen Oszillators zwischen den Umkehrpunkten. Diese Bewegung kann durch geeignete Experimente abgebildet werden und ermöglicht so die Beobachtung von Molekülbewegungen in Echtzeit.

Da die Zeitauflösung elektronischer Detektoren weit hinter den Anforderungen der Femtosekunden-Spektroskopie zurückbleibt, müssen neue Wege für die Messung der Zeit beschritten werden. Die Pump&Probe-Spektroskopie führt die Zeitmessung mit einer Auflösung von 1 fs auf eine Wegmessung mit einer Auflösung von 300 nm zurück, die von moderner Feinmechanik problemlos bewältigt wird. Dazu wird ein fs-Laserpuls aufgespalten in einen Pumpimpuls, der das System zu einem definierten Zeitpunkt anregt, und einen Probestimpuls, der den Zustand des Systems nach einer festgelegten Zeitverzögerung abtastet.

¹ Lord Porter in (Manz et al. 1995)

Die Verzögerungszeit zwischen beiden Pulsen ist einstellbar über den Wegunterschied, um den eine optische Verzögerungsstrecke die vom Probepuls zurückzulegende Distanz ändert.

Die auf diese Weise spektroskopierten Systeme evolvierten vom Einfachen zum Komplexen. Stand am Anfang des Interesses die Spektroskopie von Halogen- und Alkalidimeren², so wurden später auch kompliziertere Moleküle und sogar chemische Reaktionen³ in die Untersuchungen einbezogen. Anhand der Dimere ließen sich die Resultate von cw- und fs-Spektroskopie miteinander korrelieren, da sich für periodische Systeme mit Hilfe der Fouriertransformation zeitabhängige in frequenzabhängige Spektren konvertieren lassen⁴. Spezifische Vorteile der zeitaufgelösten Spektroskopie werden deutlich bei der Untersuchung von Systemen mit einer größeren Anzahl von Freiheitsgraden. Von Interesse sind hier schnelle Fragmentations- und Relaxationsprozesse, deren Beobachtung mit cw-Spektroskopie nicht möglich ist.

Die hohe Kunst der fs-Spektroskopie bleibt die Echtzeitbeobachtung von chemischen Reaktionen⁵. Den Ablauf einer chemischen Reaktion vom Ausgangszustand über den Übergangszustand zum Endzustand zu verfolgen, ist erstmals A. Zewail⁶ gelungen. Die Anwendung der fs-Laserpulse beschränkt sich jedoch nicht mehr auf die Beobachtung chemischer Reaktionen. Durch Einsatz spektral und zeitlich geformter Pulse soll der Ablauf chemischer Reaktionen kontrolliert werden⁷.

Die von uns eingeführte Technik der NeNePo-Spektroskopie⁸ (Ladungsumkehrspektroskopie) für die Spektroskopie mit fs-Pulsen erlaubt die Untersuchung von Prozessen im elektronischen Grundzustand eines massenselektierten Neutralteilchens⁹ (Abb. 1.1). Ausgehend von den entsprechenden Anionen wird durch Photodetachment durch den Pumpuls

² (Gruebele et al. 1990)

³ (Potter et al. 1992)

⁴ (Gruebele 1993)

⁵ (Stern et al. 1999)

⁶ (Zewail 1991)

⁷ (Tannor et al. 1985), (Zare 1998)

⁸ Abgekürzt aus **N**egativ-**N**eutral-**P**ositiv, den drei Ladungszuständen des zu untersuchenden Moleküls vor, zwischen und nach dem Eintreffen des Pulsaares.

⁹ (Wolf et al. 1995)

ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand des Neutralteilchens präpariert. Die Dynamik dieses Wellenpakets wird dann im Probeschritt durch die Ionisation des Neutralteilchens abgefragt. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit vom Zustand des Wellenpakets abhängt, kann so auf die Dynamik zurückgeschlossen werden.

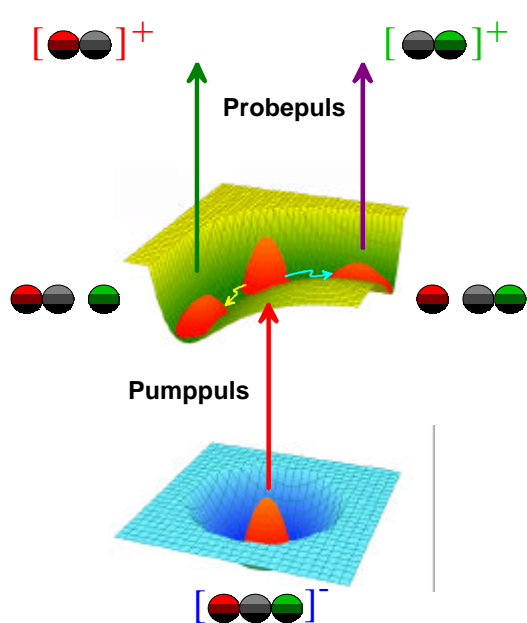


Abbildung 1.1: Das Prinzip der NeNePo-Spektroskopie. Auf der Potentialenergie-fläche des Neutralteilchens wird durch Photodetachment ein Vibrations-wellenpaket angeregt. Die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets zeigt sich in der Effizienz und den Produkten der zeitversetzten Ionisation.

Dieser Ansatz bietet eine Reihe von Vorteilen: Weil von Anionen ausgegangen wird, ist die Selektion eines Moleküls oder einer Clustergröße in einem Massenspektrometer sehr einfach. Der Produktnachweis ebenfalls in einem Massenspektrometer ist hocheffizient und kann Fragmentationen diskriminieren. Die Potentialfläche des Grundzustands wiederum wird im allgemeinen nicht von anderen elektronischen Zuständen gekreuzt, was sowohl die Wellenpaketdynamik vereinfacht als auch die theoretische Behandlung erleichtert. Interessanterweise wird das Neutralteilchen in der Gleichgewichtskonfiguration des Anions erzeugt, die häufig sehr verschieden von der Gleichgewichtskonfiguration des Neutralteilchens ist und einem Übergangszustand¹⁰ einer chemischen Reaktion entsprechen kann. Daher kann die Wellenpaketdynamik fernab vom Gleichgewichtszustand untersucht werden. Nicht zuletzt verdient der Grundzustand besonderes Interesse, weil viele chemische Reaktionen im Grundzustand ablaufen.

¹⁰ (Metz et al. 1992)

Wie schon bei der Spektroskopie mit kontinuierlichem Licht ist auch bei der fs-Spektroskopie die Temperatur eine wichtige Größe. Bei einer von Null verschiedenen Temperatur muß der Ausgangszustand als ein inkohärentes Gemisch von Vibrationseigenzuständen beschrieben werden, z.B. mit Hilfe des Dichtematrixformalismus. Beginnend von jedem dieser Vibrations-eigenzustände wird vom fs-Pumpimpuls ein kohärentes Wellenpaket mit einer spezifischen Dynamik erzeugt. Je mehr Zustände anfangs besetzt sind, desto komplexer wird das Probesignal, das die inkohärente Überlagerung aller Wellenpaketdynamiken reflektiert.

Das Ziel dieser Arbeit war, NeNePo-Experimente bei tiefen Temperaturen des anfänglichen Anionenensembles durchzuführen, um auf diese Weise klarere Informationen über die Wellenpaketdynamik zu erhalten. Dies erforderte den Aufbau einer kühlbaren Ionenfalle, deren Konstruktion im Detail beschrieben wird.

Diese Dissertation ist damit ein Beitrag dazu, chemische Reaktionen unter Beachtung quantenmechanischer Gesetzmäßigkeiten durch Licht steuerbar zu machen.

2 Das NeNePo-Prinzip

Ein fs-Pump&Probe-Experiment stellt eine von der Wellenfunktion des zu untersuchenden Systems abhängige Größe als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls dar. Im speziellen Fall eines NeNePo-Experiments ist die gemessene Größe die Ionisationswahrscheinlichkeit des Neutralteilchens. Der Rückschluß von der Meßgröße auf die Wellenpaketdynamik ist in den meisten Fällen hochgradig nichttrivial (siehe Abb. 2.1). Da die Wellenpaketdynamik in einem vieldimensionalen Konfigurationsraum abläuft, läßt sich die Wellenfunktion nicht aus den Meßdaten rekonstruieren, selbst wenn der Probeschritt vollständig beschrieben werden kann. Eine Ausnahme bilden Experimente an Systemen mit nur einem Freiheitsgrad, wie z.B. dem Natrium-Dimer¹¹. Häufig ist auch der Probeschritt sehr komplex und Aussagen über die Wellenpaketdynamik setzen eine Klärung des Probemechanismus voraus.

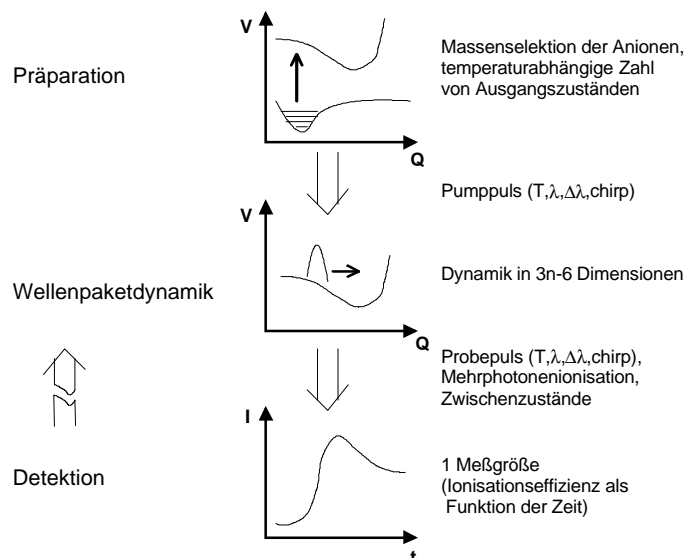


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Teilschritte des NeNePo-Experiments und der involvierten Parameter. Ein direkter Rückschluß aus den Meßdaten auf die Wellenpaketdynamik ist nur in einfachen Fällen möglich.

¹¹ (Gruebele et al. 1990)