

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Voraussetzung für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Wellenpaketdynamik und der Temperatur war die experimentelle Fähigkeit, ein Ensemble von Cluster-Anionen effektiv auf eine definierte Temperatur abzukühlen. Diese wurde durch die Entwicklung einer kühlbaren Ionenfalle geschaffen. Mit der in Kapitel 4 dargestellten Oktopolfalle konnte die Temperatur eines Anionenensembles von 4×10^7 Ionen zwischen 20 K und 350 K variiert werden. Für kleine Silbercluster mit einer niedrigsten Vibrationsfrequenz von etwa 30 cm^{-1} befinden sich bei der Mindesttemperatur von 20 K mehr als 80 % der Ionen im Vibrationsgrundzustand. In der Untersuchung von Metallclustern, die typischerweise heiß und mit einer breiten Verteilung der inneren Energie erzeugt werden, stellt die erreichte Kontrolle der Temperatur einen wesentlichen Fortschritt dar.

Die NeNePo-Experimente am Silber-Trimer zeigten: Die Temperatur des Anionenensembles, aus dem ein Pumpimpuls durch Photodetachment ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand des Neutralteilchens erzeugt, hat einen starken Einfluß auf die beobachtete Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Zeitverzögerung des ionisierenden Probepulses. Die Experimente bei Raumtemperatur reproduzierten und ergänzten die bereits von S. Wolf durchgeführten Versuche. Die Veränderung der Pump&Probe-Spektren während des Abkühlens folgte dem in den Molekulardynamiksimulationen vorhergesagten Trend. Bei Temperaturen unter 70 K bestand die Möglichkeit, die NeNePo-Spektren mit vollständig quantenmechanischen Simulationen zu vergleichen. Hier wurde eine exzellente Übereinstimmung mit modernsten quantenchemischen Berechnungen erreicht. Im Experiment gelang es, durch einen resonanten Ionisationsschritt eine ZEKE-ähnliche Detektion der Wellenpaketdynamik zu verwirklichen und damit die Empfindlichkeit deutlich zu erhöhen.

Bei tiefen Temperaturen des Anionenensembles und hohen Laserintensitäten hängt das Verhältnis zwischen fragmentierten und unfragmentierten Trimerkationen von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls ab. Die Verzögerungszeit kann daher als Kontrollparameter für die Selektion der bei der Umladung entstehenden Produkte dienen. Die Fragmentation des Silber-

Trimers stellt ein Modellexperiment für das Konzept der kohärenten Kontrolle dar, da über den Aufenthaltsort des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche die Produktverteilung gesteuert werden kann, bis die Umverteilung der Vibrationsenergie nach der Intracluster-Kollision zu einer statistischen Gesetzen gehorchenden Produktverteilung führt.

Der nächstgrößere Silber-Cluster, das Tetramer, zeigt trotz der Zunahme der Zahl der Vibrationsfreiheitsgrade eine langanhaltende Oszillation des Wellenpakets in nur einer Vibrationsmode. Die berechneten Geometrien des Tetramers in den verschiedenen Ladungszuständen zeigen, daß das Photodetachment im wesentlichen die beobachtete asymmetrische Streckschwingung schwach anregt. Da die Anionen sich bei einer Temperatur von 20 K im Vibrationsgrundzustand befinden, bleiben alle weiteren Moden auch im Neutralteilchen eingefroren. Die tiefe Temperatur des Ausgangsensembles erleichtert also hier, wie in der cw-Spektroskopie, die Interpretation der Spektren.

Am Beispiel des Silber-Pentamers wird die Bedeutung der Photonenenergie für die Auflösung der Wellenpaketdynamik deutlich. Hier übersteigt wahrscheinlich die kleinste, mit dem Lasersystem erzeugbare Photonenenergie das halbe Ionisationspotential in allen Konfigurationen, so daß nur eine schwache Abhängigkeit des Signals von der Verzögerungszeit zu beobachten ist.

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der fs-Spektroskopie ist das Prinzip der kohärenten Kontrolle. Durch einen speziell geformten Laserpuls soll die Passage eines Vibrationswellenpakets durch den Übergangszustand, der die Produkte von den Edukten trennt, gesteuert werden. In dieser Arbeit wird die Bedeutung des Ausgangszustands für das Verhalten des Wellenpakets in der Nähe eines Sattelpunkts der Potentialenergiefläche gezeigt. Da Übergangszustände häufig den Sattelpunkten von Potentialbarrieren entsprechen, sind die am Silber-Trimer gewonnenen Erkenntnisse beispielhaft für das Prinzip der kohärenten Kontrolle.

Die Kontrolle einer Reaktion aus einem definierten, quantenmechanisch reinem Ausgangszustand heraus ist die Basis für das Verständnis von kohärenter Kontrolle einer Reaktion mit einem gemischten Anfangszustand. Dieses Verständnis ist für die Wissenschaft unverzichtbar, auch wenn Optimierungsverfahren aus den Ingenieurwissenschaften, angewandt auf die

Erzeugung geformter Pulse und die Steuerung chemischer Reaktionen, praktische Fortschritte ohne Kenntnis der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen erreichen¹⁰⁴.

Mit Hilfe des entwickelten Versuchsaufbaus sollen in Zukunft reaktive Systeme im Vibrationsgrundzustand des Anions präpariert werden. Die Systeme können durch das Photodetachment direkt die Umgebung des Übergangszustands erreichen. Somit läßt sich eine maximale Kontrolle der Ausgangssituation einer chemischen Reaktion herstellen. Die Entwicklung der gekühlten Ionenfalle ermöglicht also Experimente, die das Verständnis der kohärente Kontrolle von chemischen Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismen vertiefen.

¹⁰⁴ (Assion et al. 1998)