

# Kapitel 4

## Meßprinzip, Pump-Probe Spektroskopie

Im Bereich der Laserspektroskopie haben sich seit der Entwicklung stabiler Laser die unterschiedlichsten spektroskopischen Meßmethoden etabliert [Dem93]. Hier wird die Laserspektroskopie mit der Flugzeit Massenspektroskopie (TOF-Spektroskopie) kombiniert. Die Cluster werden photoinduziert angeregt und ionisiert, durch ein Flugzeit Massenspektrometer größenabhängig getrennt und nachgewiesen. Die Trennung der verschiedenen Cluster setzt die Ionisation voraus. Im folgenden Kapitel werden die verwendeten spektroskopischen Meßprinzipien vorgestellt und die Auswertung der Pump-Probe Signale zur Bestimmung der Lebensdauern erläutert.

### 4.1 Spektroskopische Meßmethoden

Sollen angeregte, stationäre Zustände in einem Gemisch neutraler Teilchen untersucht werden, so wird dies im einfachsten Fall mit der resonanzverstärkten 2 Farben 2 Photonen Ionisation (R2C2PI) erreicht. Hierbei tastet man das zu untersuchende Niveau mit einem durchstimmbaren Laserstrahl ab, ein zweiter Laserstrahl fester Frequenz ionisiert den Cluster. Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Photonenenergie der Laserstrahlung fester Frequenz so gewählt, daß nur die energetische Summe beider Strahlen für eine Ionisation ausreicht. Trifft nun der Anregungspuls ein elektronisches Niveau,

so kommt es durch den zweiten Laser zu einer Ionisation und somit zum Nachweis der Cluster. C. Nitsch [Nit93] konnte mit dieser Methode den  $X^2A_1 \rightarrow A^2E$  Übergang von  $\text{Na}(\text{NH}_3)$  und  $\text{Na}(\text{ND}_3)$  untersuchen (siehe Kap. 2.2.3).

$\text{Na}(\text{NH}_3)_2^*$  zeigt jedoch bereits eine derart kurze Lebensdauer, daß auf eine andere spektroskopische Methode zurückgegriffen werden muß, die Depletionsspektroskopie. Ebenso wie bei der R2C2PI-Methode tastet ein Laserstrahl das elektronische Niveau ab, der zweite mit fester Frequenz ionisiert den Cluster. Im Unterschied zu R2C2PI ist die Photonenenergie des 2. Strahls so hoch, daß eine Einphotonenionisation möglich ist. Wird mit der Anregungswellenlänge ein dissoziatives Niveau erreicht, erkennt man eine Abnahme der Ionenintensität, da die Besetzungsdichte im Grundzustand abnimmt. In Abbildung 4.1 sind die verschiedenen Meßprinzipien skizziert.

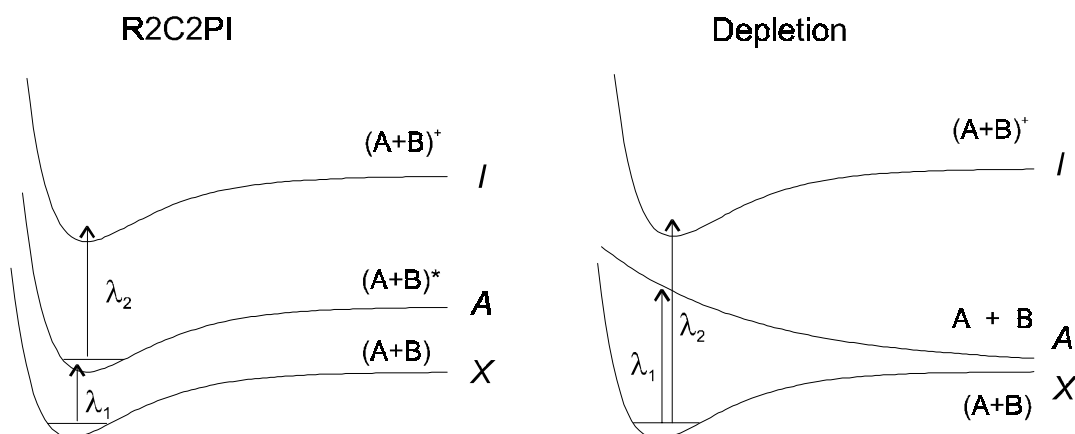


Abbildung 4.1: Meßprinzip der resonanten 2 Farben 2 Photonen Ionisation (R2C2PI) und der Depletionsspektroskopie. Bei der R2C2PI ermöglicht die Summe beider Wellenlängen eine Ionisation der Cluster und man erhält nur über den A-Zustand ein Ionensignal; bei der Depletionsspektroskopie ermöglicht die Photonenenergie eines Strahls bereits die Ionisation, es verringert sich das Ionensignal, wenn in einen dissoziativen Kanal angeregt wird.

Mit der Depletionstechnik war es P. Brockhaus möglich, den  $X \rightarrow A$ -Übergang der  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster bis zu einer Größe von  $n = 20$  zu untersuchen.

Mit diesen spektroskopischen Methoden kann jedoch nur die Absorption der Endprodukte beobachtet werden, Aussagen über die Dynamik der beteiligten Prozesse und

mögliche Zwischenprodukte sind nicht möglich.

Zur Untersuchung der Dynamik ultraschneller Prozesse hat sich das Prinzip der Pump-Probe Meßtechnik etabliert. Diese Technik ist eine Grundlage der Femtochemie, in der chemische Reaktionen in Echtzeit beobachtet und gesteuert werden sollen. Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von A.H. Zewail [Zew88]. Einen Überblick über das Gebiet der Femtochemie, in dem auch diese Arbeit angesiedelt ist, liefert das Buch von J. Manz und L. Wöste (Ed.) „Femtosecond Chemistry“ [MW95]. Das Meßprinzip entspricht den oben besprochenen statischen spektroskopischen Methoden, jedoch werden hier ultrakurze Pulse ( $\tau < 10^{-9}$ s) für die Anregung und Ionisation verwendet. Durch die ultrakurze Anregung und Abfrage ist es möglich, dynamische Prozesse, z.B. die Fragmentation oder die Energieumverteilung in Aggregaten, in Echtzeit zu untersuchen. Hierzu wird der Anregungspuls (Pumpimpuls) relativ zum Abfragepuls (Probepuls) zeitlich verzögert und das Ionensignal als Funktion der Verzögerung beobachtet. Abbildung 4.2 zeigt schematisch das Meßprinzip.

Zu negativer Zeitverzögerung ( $\Delta t < 0$ ), d.h. wenn der Probepuls vor dem Pumpimpuls den Komplex trifft, wird mit dem Probepuls kein Niveau erreicht und entsprechend kann der Pumpimpuls das System nicht ionisieren. Bei positiver Zeitverzögerung ( $\Delta t > 0$ ) regt der Probepuls das System in den *A*-Zustand an, der anschließend von dem Probepuls abgefragt wird. Abbildung 4.2 zeigt das erwartete Ionensignal. In dem Zeitbereich mit  $\Delta t > 0$  erkennt man die dynamische Entwicklung des *A*-Zustands, deren charakteristische Zeitkonstante  $\tau$  jene Zeit ist, nachdem das Signal auf  $I_{\max}/e$  abgesunken ist.

Bei der fs-Depletionspektroskopie erhält man zu negativen Zeiten ein erhöhtes Ionensignal, da die Cluster mit einem Probephoton ionisiert werden. Zu positiven Zeiten findet zunächst eine Anregung in den fragmentierenden *A*-Zustand durch den Pumpimpuls statt und anschließend eine Ionisation durch den Probepuls. Es kommt zu einer weiteren Abnahme des Ionensignals.

Durch Beobachtung der Ionenintensitäten in Abhängigkeit der Anregungs- und Abfragewellenlänge läßt sich so auch an kurzlebigen Zuständen Spektroskopie betreiben.

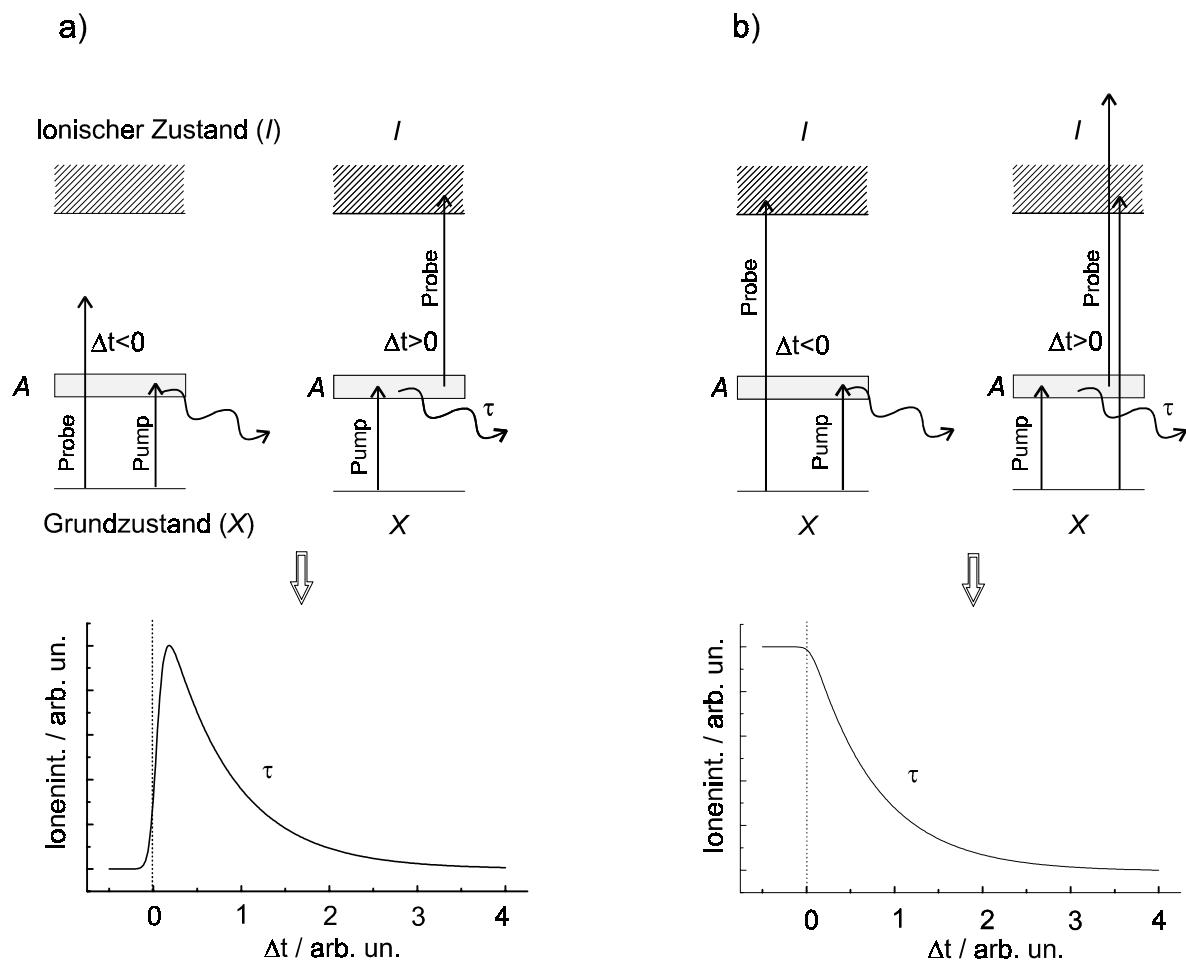


Abbildung 4.2: Pump-Probe Meßprinzip mit dem zu erwartenden Ionensignal in Abhängigkeit der Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probepuls. Zu negativen Zeiten kommt der Probe- vor dem Pumpimpuls. a) die energetische Summe beider Pulse ist für eine Ionisation notwendig, nur für  $\Delta t > 0$  wird ein Niveau bevölkert und es kommt in Abh. der Lebensdauer von A, d.h. dem Besetzungszustand, zur Ionisation. b) für  $\Delta t < 0$  ionisiert der Probepuls das System direkt, die nachfolgende Anregung in den A-Zustand durch den Pumpimpuls wirkt sich auf das Ionensignal nicht aus, für  $\Delta t > 0$  findet eine Anregung in den A-Zustand statt, fragmentiert der angeregte Cluster, oder es kommt zu einem Energietransfer in einen Zustand mit schlechter Ionisationswahrscheinlichkeit, so nimmt das Ionensignal mit der Lebensdauer von A ab.

## 4.2 Pump-Probe Signalauswertung

Untersucht man Zustände, deren Dynamik sich in einem Zeitbereich abspielen, die in der Größenordnung der verwendeten Pulsdauern oder sogar kürzer liegen, so muß für die Bestimmung der Lebensdauer das zeitliche Pulsprofil von Pump- und Probepuls berücksichtigt werden. Als Ionensignal erhält man in einer ersten Näherung einen Signalverlauf, der sich aus einer Faltung des Pumpimpulses, gekoppelt mit der Lebensdauer des Zustands, und dem Probepuls ergibt. Für den zeitlichen Verlauf des Besetzungszustands  $n_A(t)$ , der mit dem Pumpimpuls einer Intensität  $I_{Pump}(t)$  populiert wird und eine Lebensdauer  $\tau$  hat, wird häufig die Abhängigkeit angenommen:

$$n_A(t) \propto \int_{-\infty}^t dt' I_{Pump}(t') e^{-\frac{(t-t')}{2\tau}}. \quad (4.1)$$

Der Signalverlauf  $S(t)$  ergibt sich aus der Faltung zwischen dem Besetzungszustand  $n_A(t)$  und dem Intensitätsprofil des Probepulses:

$$S(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt n_A(t) I_{Probe}(t-t'). \quad (4.2)$$

Der Zeitpunkt halber Signalthöhe eines langlebigen Zustands wird hierbei als zeitlicher Nullpunkt ( $\Delta t = 0$ ) definiert (z.B. [CZZ95]). Die Kreuzkorrelation der Pulse (Pulsbreite hier 200 fs) entspricht einem Pump-Probesignal mit unendlich kurzer Lebensdauer des untersuchten Niveaus (Abb. 4.3).

Eine genaue Betrachtung zeigt, daß Ansatz 4.1 nicht ganz korrekt ist. Für die Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes und somit der Anregungsdynamik muß die Kohärenz zwischen den beteiligten Zuständen  $X$  und  $A$  berücksichtigt werden, d.h. man beobachtet die Entwicklung von einem reinen Zustand (das System befindet sich im Grundzustand) in einen gemischten Zustand, der durch die Dichtematrix beschrieben wird (z.B. [Yar88]). Dabei entsprechen die Diagonalelemente der Besetzungswahrscheinlichkeit von  $X$  und  $A$ , die Nichtdiagonalelemente der Kopplung (Polarisation oder Kohärenz) der Zustände. Die zeitliche Entwicklung läßt sich durch die optischen Blochgleichungen für die Zustände in der Rotating Wave Approximation (RWA, Terme mit  $\exp(i\omega t)$  werden vernachlässigt) erfassen. Die Beschreibung folgt im wesentlichen

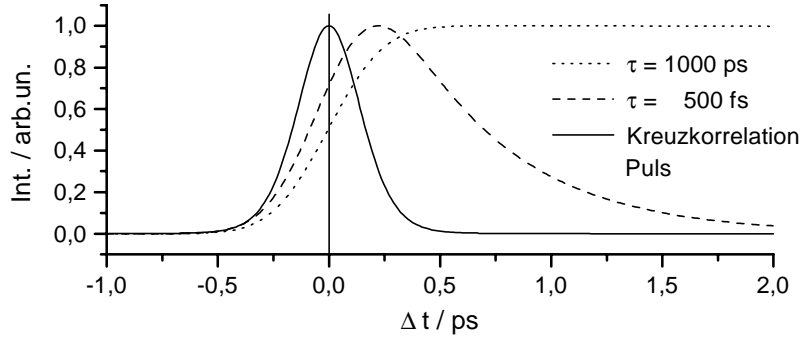


Abbildung 4.3: Erwartetes Pump-Probe Signal bei inkohärenter Wechselwirkung zwischen Grund- und angeregtem Zustand.

[FRR96].

$$\frac{d\rho_A}{dt} = \frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_{XA} - \rho_{AX}) - \frac{\rho_A}{\tau_A} \quad (4.3)$$

$$\frac{d\rho_X}{dt} = -\frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_{XA} - \rho_{AX}) + \frac{\rho_A}{\tau_{AX}} \quad (4.4)$$

$$\frac{d\rho_{XA}}{dt} = \frac{1}{2i}\phi_{XA}g(t)(\rho_A - \rho_X) - \rho_{XA} \left( i\Delta\omega + \frac{1}{\tau_{AA}} \right). \quad (4.5)$$

Dabei sind  $\rho_X$  und  $\rho_A$  die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Zustände von  $X$  und  $A$ ,  $\rho_{XA} = \rho_{AX}$  die optisch induzierte Kohärenz.  $\Delta\omega$  entspricht der Verstimmung der Anregung gegenüber der Resonanzfrequenz,  $\tau_A$  der Lebensdauer des  $A$ -Zustandes.  $\tau_{AA}$  ist die Dephasierungszeit und wird mit  $\tau_{AA} = 2\tau_A$  angenommen (für freie Moleküle [Lou83]). Der Strahlungsterm  $\rho_A/\tau_{AX}$ , der die spontane Emission aus dem  $A$ -Zustand beschreibt, kann aufgrund der Lebensdauern ( $\tau < 1$  ps) im Vergleich zu typischen strahlenden Lebensdauern vernachlässigt werden ( $\tau_{AX} \gg \tau_A$ ).  $\phi_{XA} = 2\pi\mu_{XA}E_0/h$  ist ein Maß für die Stärke des optischen Übergangs mit dem Dipolmatrixelement  $\mu_{XA}$  und der elektrischen Feldstärke  $E_0$ .  $g(t)$  entspricht der Formfunktion des Pulses; in dieser Arbeit wird für alle relevanten Fälle eine  $\text{sech}^2(t)$ -Pulsform angenommen. Die Formfunktion  $g(t)$  ist derart normiert, daß für  $\int g(t)dt = \tau$  gilt. Für die Intensität des Pulses ergibt sich:

$$I(t) = \frac{E_0^2}{2Z_0\pi^2 \cosh^2(t/\tau)}, \quad (4.6)$$

wobei  $Z_0$  der Vakuumwellen-Widerstand mit  $Z_0 = (\epsilon_0 c)^{-1} = (377\Omega)$  ist. Betrachtet

man den Laserfluß  $F$  mit

$$F = \int I(t)dt = \frac{E_0^2 \tau_L}{Z_0 \pi^2}, \quad (4.7)$$

ergibt sich für die Feldstärke

$$E_0 = \pi \sqrt{Z_0 F / \tau}. \quad (4.8)$$

Multipliziert man die Blochgleichungen mit  $\tau$ , wird  $\phi_{AX}$  zu einem dimensionslosen Phasenfaktor:

$$\phi_{XA} = \frac{2\pi^2}{h} \mu_{XA} \sqrt{Z_0 F \tau}. \quad (4.9)$$

Die experimentellen Bedingungen sollten so gewählt werden, daß der Übergang nicht gesättigt ist, d.h.  $\phi_{AX} \approx \pi/10$  liegt. Betrachtet man den Ionisationsprozeß als vollkommen inkohärent, so ist das Ionisationssignal letztlich eine Faltung der Besetzungswahrscheinlichkeit mit dem Intensitätsprofil des Probepulses. Der Signalverlauf wird numerisch ermittelt, Abbildung 4.4 zeigt den Verlauf für verschiedene Lebensdauern.

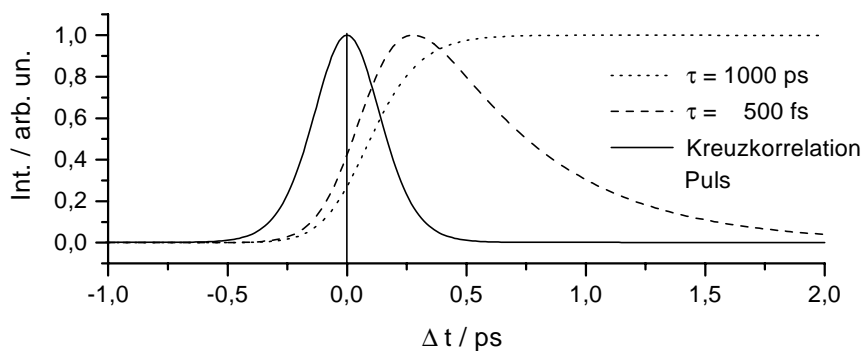


Abbildung 4.4: *Simulierte Pump-Probe Signale mit verschiedenen Lebensdauern unter Verwendung der optischen Blochgleichungen.*

Im Vergleich zum Signalverlauf bei vollkommen inkohärenter Anregung und Ionisation verschiebt sich das Ionensignal zeitlich. Deutlich erkennt man bei der Simulation mit einer Lebensdauer von 1000 ps, daß die Signalhöhe am zeitlichen Nullpunkt nicht auf die Hälfte angestiegen ist, sondern ca. 20 % beträgt. Ist der exakte zeitliche Nullpunkt mit Hilfe einer nichtresonanten Anregung und Ionisation bekannt, läßt sich

aufgrund der zeitlichen Lage des Signalmaximums eine Analyse von Zuständen durchführen, deren Lebensdauern deutlich kürzer sind, als die verwendeten Pulsdauern für Anregung und Ionisation [FRR96]. Mit diesem Formalismus wurden auch die Lebensdauern aus den Ionensignalen der hier vorgestellten Messungen bestimmt.