

Kapitel 3

Grundlagen zur Molekulardynamik

Um Wechselwirkungen von Laserpulsen mit Molekülen beschreiben zu können, muss zunächst die Moleküldynamik theoretisch verstanden werden. Das Erzeugen und Anregen von Wellenpaketen steht hierbei im Mittelpunkt. Die fs-Pump-Probe-Spektroskopie ist für die Untersuchung der Wellenpaketdynamik in angeregten Zuständen geeignet. Die dazu verwendete Technik stelle ich nachstehend vor.

3.1 Theoretische Grundlagen der Molekülbeschreibung

Die Dynamik eines Moleküls wird vollständig durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = H \Psi(\vec{x}, t) \quad (3.1)$$

beschrieben [33]. Die Wellenpaketdynamik eines isolierten Moleküls mit der Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ wird bestimmt durch den Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_M(\vec{x}) \quad . \quad (3.2)$$

Der Hamiltonoperator berücksichtigt hierbei kein äußeres Feld, sondern nur das Molekülpotential $V_M(\vec{x})$ und die kinetische Energie. Da das Molekülpotential und der Hamiltonoperator zeitunabhängig sind, ist in diesem Fall die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung [33]:

$$\Psi(\vec{x}, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \Psi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad . \quad (3.3)$$

Die zeitunabhängigen Zustände $\Psi_n(\vec{x})$ sind dabei die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H \Psi_n(\vec{x}) = E_n \Psi_n(\vec{x}) \quad (3.4)$$

mit den Energieeigenwerten E_n .

Die Lösung (Glg. (3.3)) der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschreibt ein Wellenpaket, dessen Erwartungswert sich mit der Zeit t ändert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens wird durch das Betragsquadrat gegeben. Bei Betrachtung des Betragsquadrats der Wellenfunktion

$$|\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \sum_{m,n=1}^{\infty} a_m^* a_n \Psi_m^*(\vec{x}) \Psi_n(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \quad , \quad (3.5)$$

ist zu erkennen, dass die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets einer periodischen Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit der Frequenz der Differenz der Energieeigenwerte ($E_n - E_m$) der beteiligten Energiezustände entspricht [34]. So lange mindestens zwei verschiedene Energiezustände existieren, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zeitabhängig.

3.2 Wechselwirkung von Molekülen mit Laserpulsen

Wechselwirkt das Molekül nun mit einem Laserfeld, wird der Hamiltonoperator des Systems zeitabhängig und besteht aus dem molekularen Hamiltonoperator H aus Glg. (3.2) und einem Term H' , der die durch den Laserpuls erzeugte Störung beschreibt. Der Hamiltonoperator des gesamten Systems setzt sich demnach aus

$$H_{tot} = H + H' \quad (3.6)$$

zusammen [33].

Für schwache Laserfelder kann die Dipol-Näherung angenommen und die zeitabhängige Wechselwirkung zwischen dem Licht und dem Molekül durch

$$V = -E(t) \mu \quad (3.7)$$

beschrieben werden. Zur Vereinfachung wird im Folgenden das Feld eindimensional beschrieben. μ entspricht der zum elektrischen Feld parallelen Komponente des Dipolmomentes.

Für die Beschreibung eines Übergang zwischen zwei Zuständen a und b , ergibt sich mit der Born-Oppenheimer-Näherung für die Hamiltonoperatoren H_a und H_b die zeitabhängige Schrödingergleichung zu [35]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_a(t) \\ \Psi_b(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_a & -\mu_{ab}E^*(t) \\ -\mu_{ba}E(t) & H_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_a(t) \\ \Psi_b(t) \end{pmatrix} . \quad (3.8)$$

Die Hamiltonoperatoren H_a und H_b bestimmen die Dynamik in den beiden elektronischen Zuständen und setzen sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen. Hierbei ist die potentielle Energie aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Kernen und der Kern-Kern-Wechselwirkung zusammengesetzt. Moleküle in einem Laserfeld werden durch die Lösung der Schrödingergleichung (3.8) beschrieben.

Für kleine Störungen H' ergibt sich für die Wellenfunktion in erster Ordnung Störungstheorie [25] im angeregten Zustand b

$$\Psi'(x, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t')} [-\mu_{ab} E(t')] e^{-\frac{i}{\hbar}H_a(t')} \Psi_a(x, 0) dt' , \quad (3.9)$$

wobei die Anregung durch $'$ angedeutet ist. Im Molekül finden folgende Dynamiken statt: Bei $t = 0$ befindet sich das System im elektronischen Grundzustand¹, seinem Anfangszustand vor dem Wechselwirken mit dem Laserpuls. Bis zur Zeit $t = t'$ wird die Wellenfunktion unter dem Hamiltonoperator H_a im Grundzustand entwickelt, um zur Zeit t' mit dem elektrischen Feld des eingestrahlten Lasers wechselzuwirken. Das elektrische Feld $E(t') = F(t') e^{i\omega t'}$ transferiert durch die Wechselwirkung mit dem Übergangsdipolmoment Population in den angeregten Zustand b - das Molekül ist angeregt. In diesem angeregten Zustand entwickelt sich die Amplitude der Wellenfunktion zur Zeit t im angeregten Zustand b unter dem Einfluss des Hamiltonoperators H_b .

Die Integration über t' bewirkt, dass die Wechselwirkung mit dem Laserfeld zu allen Zeitpunkten berücksichtigt wird, d.h. die Gesamtwellenfunktion im angeregten Zustand b ist die kohärente Summe der zu allen Zeitpunkten t' erzeugten Amplituden.

Beim Transfer der Population in den angeregten Zustand b spielt das Übergangsdipolmoment, gegeben durch

$$\Theta_{ab}(\vec{R}) = \int \Psi_a^* \mu_{ab}(x, R) \Psi_b d\vec{r} , \quad (3.10)$$

eine große Rolle. x ist hierbei die Elektronenkoordinate und R der Kernabstand [36]. Je größer Θ_{ab} , desto größer ist die Übergangswahrscheinlichkeit, die außerdem vom Franck-Condon-Faktor (s.u.) abhängt.

Wird die Wellenfunktion $\Psi'(x, t)$, gegeben durch Glg. (3.9), in der Energie-darstellung ausgedrückt und in der Basis der Schwingungseigenfunktionen des angeregten Zustandes $\Psi_{b,\nu'}(x)$ entwickelt, wird der Ausdruck [37]

¹Der definierte Anfangszustand von Molekülen im Molekularstrahl ist $\nu'' = 0$ des elektronischen Grundzustands und zu einem geringem Prozentsatz das Schwingungsniveau $\nu'' = 1$.

$$\Psi'(x, t) = \sum_{\nu'} \Psi_{b,\nu'}(x) \int \Psi_{b,\nu'}(x) \int_0^t e^{-\frac{i}{\hbar} H_b(t-t')} [-\mu_{ba} E(t')] e^{-\frac{i}{\hbar} H_a(t')} \Psi_a(x, 0) dt' dx \quad (3.11)$$

erhalten. Die Wellenfunktion $\Psi'(x, t)$ kann nun vereinfacht als

$$\Psi'(x, t) = \sum_{\nu'} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{b,\nu'} t} \Psi_{b,\nu'}(x) \cdot c_{\nu',\nu''} \cdot I_{\nu',\nu''}(\omega, t) \quad (3.12)$$

mit

$$I_{\nu',\nu''}(\omega, t) = \int_0^\infty F(t') e^{\frac{i}{\hbar}(E_{b,\nu'} - E_{a,\nu''} - \hbar\omega)t'} dt' \\ c_{\nu',\nu''} = \int \Psi_{b,\nu'}(x) \mu_{ab} \Psi_{a,\nu''}(x) dx \quad (3.13)$$

geschrieben werden. Der Koeffizient $c_{\nu',\nu''}$ kann durch Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung zu einem Produkt aus elektronischem Übergangsdipolmoment und Franck-Condon-Integral vereinfacht werden:

$$c_{\nu',\nu''} = \underbrace{\int \Psi_b(x') \mu_{ab}^{el} \Psi_a(x') dx'}_{\text{Übergangsdipolmoment}} \cdot \underbrace{\int \Psi_{\nu'}(x) \Psi_{\nu''}(x) dx}_{\text{FC-Integral}} \quad (3.14)$$

Wie zu erkennen ist, ist die Wellenfunktion $\Psi'(x, t)$ im angeregten Zustand b (Glg. (3.12)) eine Linearkombination von Schwingungseigenfunktionen, deren Koeffizienten aus einem Produkt aus Franck-Condon-Integral, elektrischen Übergangsdipolmomenten und dem Integral $I_{\nu',\nu''}(\omega, t)$ bestehen.

Da im Integral $I_{\nu',\nu''}(\omega, t)$ die Pulseinhüllende $F(t) = 0$ für $t' \leq 0$ ist, können die Grenzen des Integrals in Glg. (3.13) auf $\pm\infty$ ausgedehnt werden. $I_{\nu',\nu''}(\omega, t)$ wird dann zur Fouriertransformierten von $F(t)$ in bezug auf die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsniveaus abzüglich der Energie der Zentralfrequenz ω des Lasers. Für sehr kurze Pulse wird die Fouriertransformierte nahezu unabhängig von ω und die Erzeugung eines Schwingungszustandes im angeregten Zustand $\Psi_b(x)$ hängt maßgeblich von den Franck-Condon-Faktoren (Betragsquadrate der Franck-Condon-Integrale) ab.

Das Franck-Condon-Prinzip [36] besagt, dass die Wechselwirkungszeit, in der der vibrationelle Übergang vom elektronischen Zustand a in den elektronischen Zustand b stattfindet, so kurz ($< 10^{-15}$ s) im Vergleich zu der Vibrationsperiode von Molekülen ist, dass er bei gleichbleibendem Kernabstand stattfindet. Daher erfolgen elektronische Anregungen in Molekülschemata senkrecht zur Achse des Kernabstandes.

Der Franck-Condon-Faktor ergibt sich durch das Betragsquadrat des Überlappintegrals der Wellenfunktionen in den beiden Zuständen. Im klassischen Bild befindet sich das Wellenpaket länger an den Umkehrpunkten der Energiepotentialfläche als in der Mitte, mit der Folge, dass elektronische Übergänge am inneren und äußeren Umkehrpunkt am stärksten favorisiert sind. Dadurch ist dort das Überlappintegral am größten und somit auch der Franck-Condon-Faktor. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch das Franck-Condon-Integral $\int \Psi_{\nu'} \Psi_{\nu''}^* dR$ bestimmt.

Wegen der spektralen Breite eines fs-Pulses werden immer mehrere Schwingungsniveaus angeregt, woraus sich das molekulare Schwingungswellenpaket bildet. Da der anregende Puls kohärent ist, bildet sich ein Schwingungswellenpaket aus einer kohärenten Superposition der Schwingungszustände aus. Jeder Schwingungszustand entwickelt sich in der Zeit mit einem eigenen Phasenfaktor und erzeugt eine kohärente räumliche Bewegung des Wellenpakets. Durch die Anharmonizität der Energiepotentialflächen nimmt der energetische Abstand der Schwingungsniveaus mit zunehmender Energie ab und das Wellenpaket dispergiert im Laufe der Zeit.

Ist der anregende Laserpuls geformt, d.h. besitzt der Puls ein Amplituden- und Phasemuster, so können Interferenzen von Wellenpaketen im angeregten Zustand auftreten. Dies geschieht dadurch, dass Teile des Pulses zu einem Zeitpunkt ein Wellenpaket in den angeregten Zustand transferieren und zu anderen Zeiten des Pulses ebenso ein Wellenpaket angeregt wird, das mit dem schon angeregten Wellenpaket interferiert. Die resultierenden Wellenpaketinterferenzen sind z.B. bei isotopenselektiver Anregung primär wichtig.

3.3 Die Pump-Probe-Spektroskopie

Die Pump-Probe-Technik [15] eignet sich zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung eines Wellenpakets in einem angeregten Zustand. Sie besteht aus zwei zeitversetzten ultrakurzen Lichtpulsen. Der erste Puls (sog. Pump-Puls) regt das Molekül in den zu untersuchenden angeregten Zustand (1) an. Nach einer zeitlichen Verzögerung wird der Probe-Puls auf das Molekül gestrahlt. Dieser überführt das Molekül in einen detektierbaren Endzustand (2). Das detektierte Signal gibt durch die Abhängigkeit von der Verzögerungszeit Aufschluss über die Wellenpaketdynamik im vom Pump-Puls angeregten Zustand (1).

Das in Abb. 3.1 gezeigte Schema veranschaulicht den Pump-Probe-Prozess. Der Anfangszustand des Moleküls unterliegt dem Hamiltonoperator H_a , der erste angeregte Zustand (1) H_b und der detektierbare Zustand (2) H_c . Die Anregung durch den Pump-Puls findet zur Zeit $t = 0$ im Franck-Condon-Fenster statt, das dadurch ausgezeichnet ist, dass die Potentialdifferenz $\nu_2 - \nu_1$ gleich der Laserfrequenz ist. Nach einer Zeitverzögerung von Δt wird der Probe-Puls zur Zeit $t = t'$ ins System eingestrahlt. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in

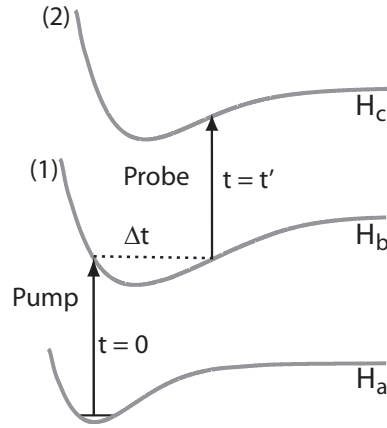


Abbildung 3.1: Die Pump-Probe-Spektroskopie beinhaltet die Anregung in einen Zustand (1) durch einen Pump-Puls und die Abfrage der Wellenpaketdynamik in diesem Zustand durch einen Probe-Puls nach einer Verzögerungszeit Δt . Der Probe-Puls regt das Molekül in den detektierbaren Zustand (2) an.

zweiter Ordnung Störungstheorie

$$\Psi^{(2)}(x, t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_0^t \int_0^{t'} e^{-\frac{i}{\hbar}H_c(t-t')} \cdot [-\mu_{cb} E(t')] \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}H_b(t-t'')} \cdot [-\mu_{ba} E(t'')] \cdot \Psi_a(x, 0) dt' dt'' \quad (3.15)$$

beschreibt den Prozess vollständig [35]. Wenn die Population im Zustand (2) eine Funktion des Zeitabstands ist, kann aus dem definierten Zeitabstand $\Delta t = t'' - t'$ der beiden Laserpulse auf die Dynamik des Wellenpakets geschlossen werden. Durch Pump-Probe-Spektroskopie kann ein Bild der Wellenpaketpropagation im angeregten Zustand (1) erhalten werden.

Die Anregung durch den Pump- und Probe-Puls kann auch durch mehrphotonische Prozesse oder unter Ausnutzung resonanter Zwischenzustände (REMPI-Prozess; Resonance-enhanced Multi-Photon Ionization-Process) passieren. Häufig wird als Anfangszustand von Pump-Probe-Messungen der elektronische Grundzustand gewählt. Detektierbare Zustände können angeregte Neutralzustände sein, deren Population z.B. durch die Gesamtfluoreszenz bestimmt wird [38]. Die direkte Absorption von Probephotonen kann ebenso als Maß für die Population im Endzustand dienen [39].

Häufig wird aber ein ionischer Zustand des zu untersuchenden Moleküls als detektierbarer Probezustand gewählt [40]. Im Gegensatz zu neutralen Detektionszuständen, bei denen die Dipolauswahlregeln beachtet werden müssen, ist der Übergang ins ionische Potential immer erlaubt.

Das Gebiet der fs-Pump-Probe-Spektroskopie wird heutzutage Femtochemie [37] genannt und gewährt auch bei kleinen Alkaliclustern einen großen Einblick

in die Wellenpaketdynamik in angeregten Zuständen [41, 42, 43], wobei in dieser Arbeit der Grundzustand als Anfangszustand und der ionische Zustand als Detektionszustand gewählt wird.