

2. Grundlagen zur Spektroskopie an Alkalidimeren und -trimeren

In diesem Kapitel sollen einige Grundlagen zur Spektroskopie an Na_2 , K_2 , Na_3 und K_3 gelegt werden. Im ersten Abschnitt werden Kenntnisse aus der stationären, d.h. energieaufgelösten Spektroskopie im Zusammenhang mit elektronischen Übergängen diskutiert. Der zweite Abschnitt dieses Kapitels befaßt sich mit der Ultrakurzzeitspektroskopie an den Aggregaten. Eine Auswahl bisher durchgeführter Messungen wird dort vorgestellt.

2.1 Stationäre (energieaufgelöste) Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden experimentell und theoretisch gewonnene Erkenntnisse an Alkalidimeren (erster Unterabschnitt) und -trimeren (zweiter Unterabschnitt) betrachtet.

2.1.1 Spektroskopie an Alkalidimeren

Energie eines zweiatomigen Moleküls

Die Energie eines ro-vibronischen Zustandes in einem elektronischen Zustand eines zweiatomigen Moleküls läßt sich schreiben als

$$T_{tot}(v, J) = T_e + T(v, J) = T_e + G(v) + F(v, J). \quad (2.1)$$

Dabei ist T_e die elektronische Energie, $G(v)$ die Vibrationsenergie und $F(v, J)$ die Rotationsenergie in Abhängigkeit von den Quantenzahlen der Vibration v und Rotation J . Für den anharmonischen Oszillator lassen sich die Vibrationsenergie und die Rotationsenergie schreiben als [Herzberg 1989]

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \pm \dots \quad (2.2)$$

und

$$F(v, J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (2.3)$$

mit

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad \text{und} \quad D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots \quad ,$$

wobei

$$D_e \approx \left(\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \right) \quad \text{und} \quad \beta_e \approx D_e \left(\frac{8\omega_e x_e}{\omega_e} - \frac{5\alpha_e}{B_e} - \frac{\alpha_e^2 \omega_e}{24B_e^3} \right).$$

Dabei sind T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e und α_e molekül- und zustandsspezifische spektroskopische Konstanten.

Dunham konnte zeigen, daß sich die ro-vibronische Energie $T(v, J)$ entwickeln läßt als

$$T(v, J) = \sum_{k,l} Y_{kl} (v + \frac{1}{2})^k J^l (J+1)^l \quad , \quad (2.4)$$

wobei k und l über ganze Zahlen laufen [Dunham 1932]. Die Dunham-Koeffizienten Y_{kl} hängen bis auf kleine Abweichungen mit den oben eingeführten spektroskopischen Konstanten zusammen:

$$Y_{10} = \omega_e, Y_{20} = -\omega_e x_e, Y_{30} = \omega_e y_e, Y_{01} = B_e, Y_{02} = -D_e, \dots \quad (2.5)$$

Spektroskopische Konstanten

In der Vergangenheit wurden optische Übergänge zwischen elektronischen Zuständen in den Alkalidimeren Na_2 und K_2 mit unterschiedlichsten Techniken untersucht, z.B. Absorptionsspektroskopie [z.B. an K_2 : Crane und Christy 1930], laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie [z.B. an Na_2 : Demtröder et al 1969, Demtröder und Stock 1975] oder Fluoreszenztechniken, bei denen mehrere laserinduzierte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen stattfinden (u.a. Optical-Optical Double Resonance (OODR) Spectroscopy [z.B. K_2 : Lyyra et al 1990], All-Optical Triple Resonance Spectroscopy [z.B. Na_2 : Lyyra et al 1991]). Bei Meßmethoden, bei denen die Fluoreszenz zwischen zwei elektronischen Zuständen (bezeichnet mit " und ') untersucht wird, beobachtet man Fluoreszenzlicht der Energie

$$\bar{\nu} = T'_{tot}(v', J') - T''_{tot}(v'', J'') \quad . \quad (2.6)$$

Diesen beobachteten Frequenzen ordnet man die Quantenzahlen v' , J' , v'' , J'' zu. Ist eine der beteiligten Energien (z.B. T''_{tot}) bekannt, kann die andere Energie (T'_{tot}) ausgerechnet werden. Unter dem Einsatz von Anpaßroutinen werden daraus die Dunham-Koeffizienten Y_{kl} bestimmt, indem alle so bestimmten Energien $T'_{tot}(v', J')$ an Gl. 2.4 angepaßt werden.

Gl. 2.4 gilt nur für ro-vibronische Zustände, die keiner Störung, beispielsweise durch Spin-Bahn-Kopplung (SBK) eines Singulett-Zustandes mit einem Triplett-Zustand, unterworfen sind.

Über diese spektroskopischen Konstanten ist für zahlreiche elektronische Zustände in Na_2 und K_2 berichtet worden [u.a. Barrow et al 1984, Gerber und Möller 1984, Effantin et al 1985, Whang et al 1991, Bordas et al 1988, Heinze et al 1987, Jong et al 1992a, Ross et al 1987]. Die Alkalidimere wurden in den Messungen entweder in einem Heat-Pipe-Ofen oder in einem Molekularstrahl erzeugt.

Sind die Energieniveaus bzw. die spektroskopischen Konstanten bekannt, so kann mit einer Methode von Rydberg, Klein und Rees (RKR-Methode) der Verlauf der Potentialkurve (engl. Potential Energy Surface, PES) Punkt für Punkt berechnet werden [Klein 1932, Rydberg 1932, Rydberg 1933, Rees 1947]. Diese Methode basiert auf der semiklassischen Methode von Wentzel, Kramers und Brillouin (WKB-Methode) [Landau und Lifschitz 1988].

Der $A^1\Sigma_u^+$ Zustand von Na_2 und K_2

Der A Zustand in den hier untersuchten Dimeren Na_2 und K_2 ist in den vorangegangenen Jahren mittels stationärer Methoden tiefgehend untersucht worden [Na_2 : Kusch und Hessel 1975, Wöste 1978, Atkinson et al 1982, Engelke et al 1982, Gerber und Möller 1984, Effantin et al 1985; K_2 : Ross et al 1987, Ross 1987, Lyyra et al 1990, Jong et al 1992a]. Dabei wurde festgestellt, daß es eine starke Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem $A^1\Sigma_u^+$ Zustand und dem $b^3\Pi_u$ gibt. Die Störung drückt sich im Hamiltonoperator $H(Q, r)$ für das molekulare System,

$$H(Q, r) = T_{nuk}(Q) + H_{el}(r, Q) \quad \text{mit} \quad H_{el}(r, Q) = H_{nr}(R, Q) + H_{sb}(r, Q) \quad , \quad (2.7)$$

aus, wobei Q und r die Kern- bzw. die Elektronenkoordinaten bezeichnen. $T_{nuk} = \frac{p^2}{2m}$ ist der Operator der kinetischen Energie der Kerne. Der elektronische Hamiltonoperator H_{el} setzt sich aus dem nichtrelativistischen elektrostatischen Hamiltonoperator H_{nr} und dem Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator H_{sb} zusammen. Die SBK erster Ordnung führt zu einer Aufspaltung des $b^3\Pi_u$ Zustandes in seine m_j Komponenten ± 2 , ± 1 und 0^- und bewirkt hauptsächlich eine kleine Energieverschiebung der ankoppelnden $b^3\Pi_u$ Komponente relativ zum A Zustand. Wechselwirkungen zweiter Ordnung zwischen dem A und dem b Zustand gibt es durch die Auswahlregeln nur für die $m_j = 0^+$ Komponente [Herzberg 1989, Ross 1987]. Die resultierenden Wellenfunktionen sind Linearkombinationen der Vibrationswellenfunktionen $\phi_{el,A}\Phi_A$ und $\phi_{el,b}\Phi_b$, wobei ϕ_{el} die elektronische und Φ die Kernwellenfunktion der entsprechenden Zustände bezeichnet. Die resultierende Mischung der Wellenfunktionen ist

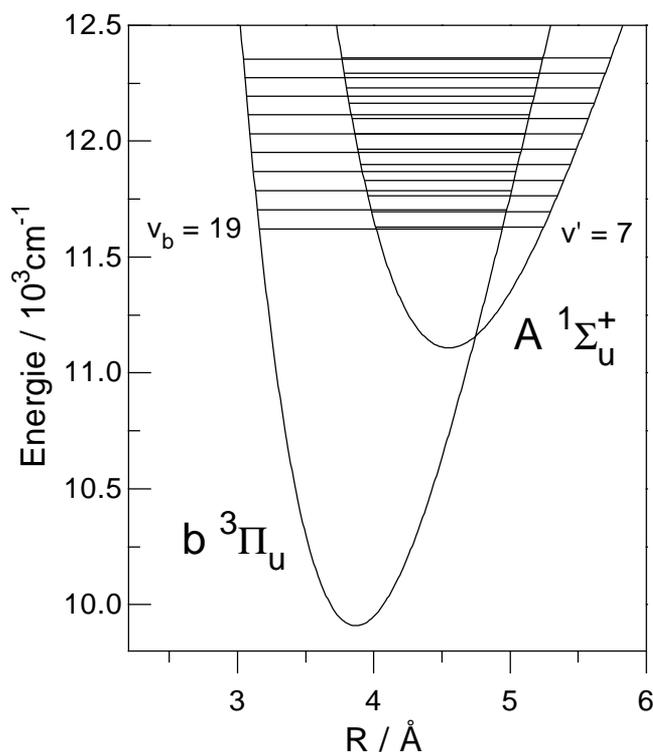


Abbildung 2.1: RKR-Potentialkurven und energetische Lage der Vibrationsniveaus (v' : A Zustand, v_b : b Zustand) des K_2 $A^1\Sigma_u^+$ und des $b^3\Pi_u$ Zustandes. Um das Niveau mit $v' = 13$ ist eine starke Wechselwirkung lokalisiert.

proportional zu $(\langle \phi_{el,A}\Phi_A | H_{so} | \phi_{el,b}\Phi_b \rangle / |E_{\phi_{el,A}\Phi_A} - E_{\phi_{el,b}\Phi_b}|)$. Die resultierenden Energieeigenwerte sind energetisch verschoben gegenüber den Energien des ungestörten Systems. Die spektroskopischen Konstanten des A Zustandes konnten angegeben werden und es wurden Potentialkurven nach der RKR-Methode erstellt [neueste Werte in Gerber und Möller 1984, Jong et al 1992a]. Bei den entsprechenden Analysen wurden gestörte, also energetisch verschobene Niveaus entweder nicht berücksichtigt oder nach einer „Entstörungsanalyse“ (Deperturbation Analysis) mit einbezogen. Damit konnten auch die spektroskopischen Konstanten für den $b^3\Pi_u$ Zustand sowie die RKR-PES gewonnen werden [Effantin et al 1985, Jong et al 1992a].

Nahezu sämtliche Vibrationsniveaus des Na_2 A Zustandes sind für verschiedene Bereiche der Rotationsquantenzahl J' gestört. Die Größe der Energieverschiebungen wird bis auf die Verschiebung des Zustandes mit $v' = 8$ angegeben [Effantin et al 1985].

Im $^{39,39}K_2$ konnte über eine starke SBK bei den Vibrationszuständen um $v' = 12, 13$ berichtet werden [Ross et al 1987, Jong et al 1992a, Ross et al 1994].

In Abb. 2.1 sind die aus den spektroskopischen Konstanten [Jong et al 1992a] berechneten RKR-Potentialkurven für die Zustände K_2 $A^1\Sigma_u^+$ und $b^3\Pi_u$ dargestellt. Zur Berechnung der RKR-Werte und zur Extrapolation der Potentialkurven wurde ein Programm von Christian

Bordas benutzt [Bordas 1994]. Eingetragen ist ebenfalls die Lage der Vibrationszustände für $^{39,39}\text{K}_2$.

Die dargestellten Potentialkurven des A und des b Zustandes weisen eine Potentialkreuzung (Inter System Crossing, ISC) bei $R = 4.74 \text{ \AA}$ auf. Eine gute Übereinstimmung der Energien eines Vibrationsniveaus des A Zustand mit einem Niveau des b Zustandes liegt bei $v' = 13$ vor ($v_b = 24$). Die Echtzeitexperimente an K_2 werden in diesem Energiebereich durchgeführt (Kapitel 4).

2.1.2 Spektroskopie an Alkalitrimeren

Moleküle oder Cluster mit drei Atomen werden weniger häufig in Molekularstrahlen oder gar in Heat-Pipe-Öfen gebildet als Dimere. Deswegen liegen wesentlich weniger experimentelle Daten für Na_3 vor als für Na_2 . Messungen zu K_3 konnten selbst in einer umfangreichen Literaturrecherche nicht gefunden werden. Eine Auswahl bekannter Messungen zu Na_3 ist in diesem Unterabschnitt kurz vorgestellt.

Normalmoden

Im Gegensatz zu einem zweiatomigen Molekül besitzt ein Teilchen mit drei Atomen drei Schwingungsfreiheitsgrade. Diese Freiheitsgrade lassen sich in den Normalmoden ausdrücken [Weissbluth 1978]. Ausgehend von einem gleichseitigen Dreieck werden die Normalschwingungen als symmetrische Streckschwingung (Q_S), symmetrische Biegeschwingung (Q_X) und asymmetrische Streckschwingung (Q_Y) bezeichnet (Abb. 2.2).

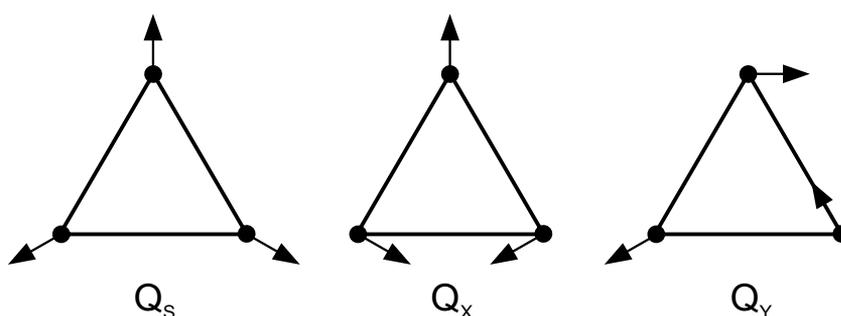


Abbildung 2.2: Normalschwingungen eines dreiatomigen Moleküls.

Q_S : symmetrische Streckschwingung, Q_X : symmetrische Biegeschwingung, Q_Y : asymmetrische Streckschwingung.

In einem Molekül der Gleichgewichtsgeometrie eines gleichseitigen Dreiecks (Symmetriegruppe D_{3h}) sind Q_X und Q_Y energetisch entartet [Weissbluth 1978]. Durch die vibronische Kopplung zweier elektronisch entarteter Zustände über eine nichttotalsymmetrische Normalschwingung wird die Geometrie des Trimers zu der eines gleichschenkligen Dreiecks verzerrt (Jahn-Teller-Effekt [Jahn und Teller 1937], bei nahegelegenen quasi-entarteten Zuständen Pseudo-Jahn-Teller-Effekt [Öpic und Pryce 1957]) [Bersuker 1984].

Die Potentialfläche eines Jahn-Teller- oder Pseudo-Jahn-Teller-gestörten Zustandes eines Trimers in den Koordinaten Q_X und Q_Y hat die Form eines „Mexikanerhutes“ mit einer Polstelle bei der verbotenen gleichseitigen Konfiguration [siehe z.B. in Gaus 1995]. Die wirklich vom Trimer eingenommenen Geometrien liegen im ringförmigen Potentialminimum, in dem auch die gleichschenkligen stumpf- und spitzwinkligen Konfigurationen liegen. Im Grundzustand des Na_3 liegen in der ringförmigen Potentialrinne lokale Minima für die gleichschenkligen stumpfwinkligen Geometrien vor, die spitzwinkligen Geometrien sind durch Sattelpunkte gekennzeichnet [Martin und Davidson 1978, Martins et al 1983, Bonačić-Koutecký et al 1988].

Die Bewegung in der Potentialrinne eines derartigen Mexikanerhutes wird als Pseudorotation bezeichnet. Zur Beschreibung einer derartigen Bewegung führt man die Pseudorotationskoordinaten

$$Q_r = \sqrt{Q_X^2 + Q_Y^2} \quad \text{und} \quad Q_\varphi = \arctan \frac{Q_Y}{Q_X} \quad (2.8)$$

ein. Q_r ist der radiale und Q_φ der winkelabhängige Anteil der Pseudorotation. Sind die Pseudorotationsmoden Q_r und Q_φ und die symmetrische Streckerschwingung Q_S miteinander gekoppelt, so kann ein Energietransfer (Intermolecular Vibrational Energy Redistribution, IVR) zwischen diesen Moden stattfinden.

Experimente an Na_3

In Na_3 wurden energieaufgelöste Experimente an den elektronischen Zuständen A, A', B, B', C und D durchgeführt [Herrmann et al 1979, Delacrétaz et al 1986, Delacrétaz et al 1986, Dugourd et al 1990, Broyer et al 1986, Broyer et al 1989a]. Dabei wurden in den Zuständen unterschiedlich ausgeprägte Vibrationsstrukturen beobachtet. Der Grundzustand wurde mittels der Technik des stimulierten Emissionspumpens untersucht [Broyer et al 1989b].

Diese Messungen wurden in Molekularstrahlen unter Anwendung der Zwei-Photonen-Ionisations- (TPI) Spektroskopie und der Depletionspektroskopie (DP) durchgeführt (siehe Abb. 2.3). Bei der TPI werden Moleküle oder Cluster aus dem elektronischen Grundzustand durch einen Laser der Energie $h\nu_1$ in einen elektronisch angeregten Zustand überführt und von dort mittels eines zweiten Lasers der Energie $h\nu_2$ ionisiert. Der Laser $h\nu_1$ wird durchgestimmt und die Zahl der Ionen wird als Funktion der Laserenergie aufgenommen. Immer dann, wenn im

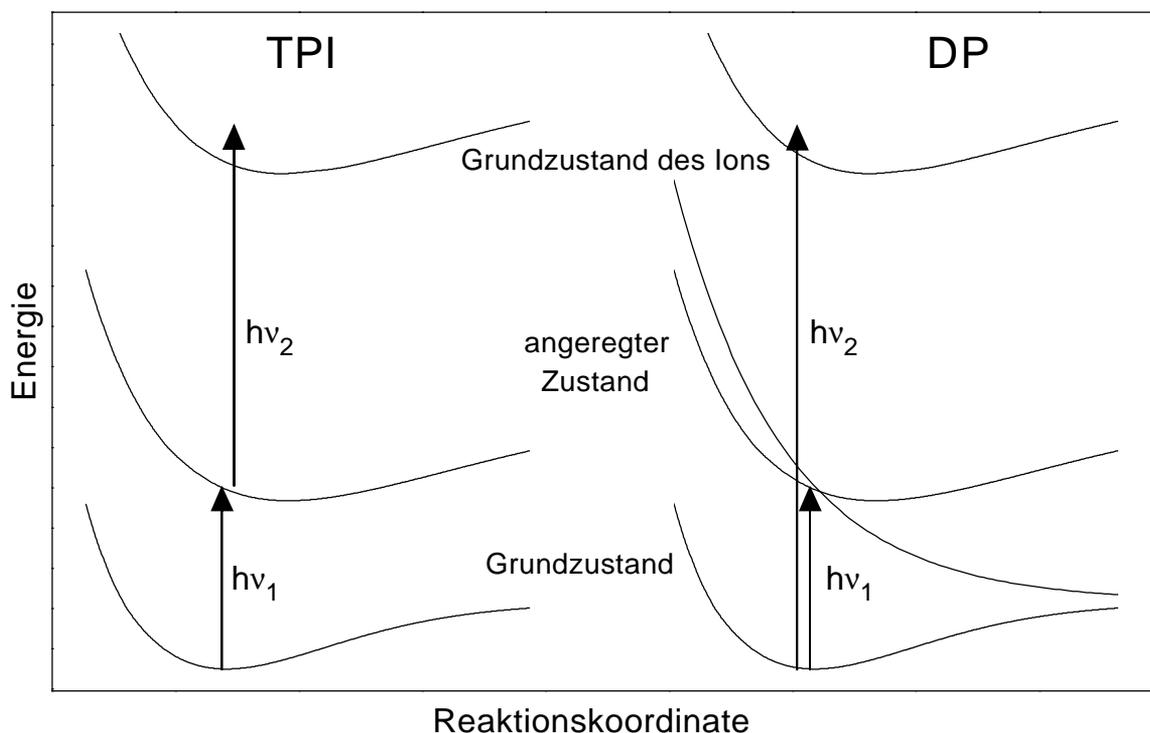


Abbildung 2.3: Experimentierschemata der Zwei-Photonen-Ionisations-(TPI) Spektroskopie und der Depletionsspektroskopie (DP). Bei der TPI bevölkert ein Laser der Energie $h\nu_1$ einen Zustand, von dem die Ionisation durch einen zweiten Laser der Energie $h\nu_2$ möglich ist. Bei der DP kann ein Laser der Energie $h\nu_2$ die Moleküle oder Cluster direkt aus dem Grundzustand heraus ionisieren. Immer dann, wenn der Laser der Energie $h\nu_1$ einen fragmentierenden Zustand trifft, wird das Ionensignal abgeschwächt. Bei beiden Methoden wird die Größe des Ionensignals als Funktion der Energie $h\nu_1$ aufgezeichnet.

angeregten Zustand ein ro-vibronisches Niveau getroffen wird, erhöht sich das Ionensignal. Die TPI-Spektroskopie eignet sich für langlebige angeregte Zustände wie den Na_3 B Zustand. Bei der Depletionsspektroskopie ionisiert ein Laser der Energie $h\nu_2$ die Teilchen direkt aus dem Grundzustand. Ein zweiter Laser der Energie $h\nu_1$ wird durchgestimmt. Immer dann, wenn die Energie $h\nu_1$ einem Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand entspricht, wird das Ionensignal bei der DP abgesenkt. Die DP eignet sich auch für fragmentierende Zustände wie den C und den D Zustand des Na_3 .

Der Na₃ B Zustand

Ein Beispiel eines Systems, an dem mit Hilfe der TPI Spektroskopie ein energieaufgelöstes Spektrum aufgenommen werden konnte, ist der B Zustand des Na₃, dessen Minimum bei der Energie 16000 cm⁻¹ liegt [Delacrétaz und Wöste 1985, Delacrétaz et al 1986, Delacrétaz 1985]. Das Spektrum ist in Abb. 2.4 gezeigt. Man erkennt eine Bandenstruktur bestehend aus einer Hauptbande äquidistanter Linien, der eine nahezu quadratische Substruktur überlagert ist.

Die Hauptbande mit $\omega_r \cong 128 \text{ cm}^{-1}$ wird dem Radialanteil der Pseudorotation Q_r zugeordnet, während die quadratische Progression den entsprechenden winkelabhängigen Anteil Q_φ repräsentiert. In einem energieauflösenden TPI-Experiment mit kontinuierlichen (Nanosekunden-) Lasern wird somit die Pseudorotation des angeregten Trimers angeregt. Auf die symmetrische Streckenschwingung finden sich nur schwache Hinweise [Delacrétaz et al 1986]. Mit Hilfe dieses Spektrums wurde der B Zustand als Jahn-Teller-Kopplung der Terme 3^2B_2 und 5^2A_1 interpretiert. Für die quadratische Progression wurde eine halbzahlige Quantisierung eingeführt. Nach neueren experimentellen und theoretischen Arbeiten geht man jedoch davon aus, daß eine Pseudo-Jahn-Teller-Kopplung unter Mitberücksichtigung des Terms 4^2A_1 vorliegt, was zu ganzen Quantenzahlen des winkelabhängigen Teils der Pseudorotation führt [Cocchini et al 1988, Bonačić-Koutecký et al 1990a, Meiswinkel und Köppel 1990, Bonačić-Koutecký et al 1990b, Meiswinkel und Köppel 1991, Rakowsky et al 1993, Ernst und Rakowsky 1993, Schön und Köppel 1994, Bonačić-Koutecký et al 1992, Ernst und Rakowsky 1995].

Die energetisch höher liegenden Zustände im Na₃ liegen ganz oder teilweise prädissoziiert vor und sind daher mittels der TPI nur bis zum C Zustand meßbar. Für Zustände höherer Energien wurde die DP angewandt [Broyer et al 1986, Broyer et al 1989a]. An K₃ gibt es meines Wissens bisher keine energieauflösende Messungen.

2.2 Ultrakurzzeit-Spektroskopie an Alkaliaggregaten

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der Echtzeitspektroskopie, die bisher an Alkalidimeren und -trimeren durchgeführt wurde. Beispiele von Meßergebnissen von Experimenten an Dimeren und Trimeren sollen im ersten Unterabschnitt kurz beschrieben werden, worauf

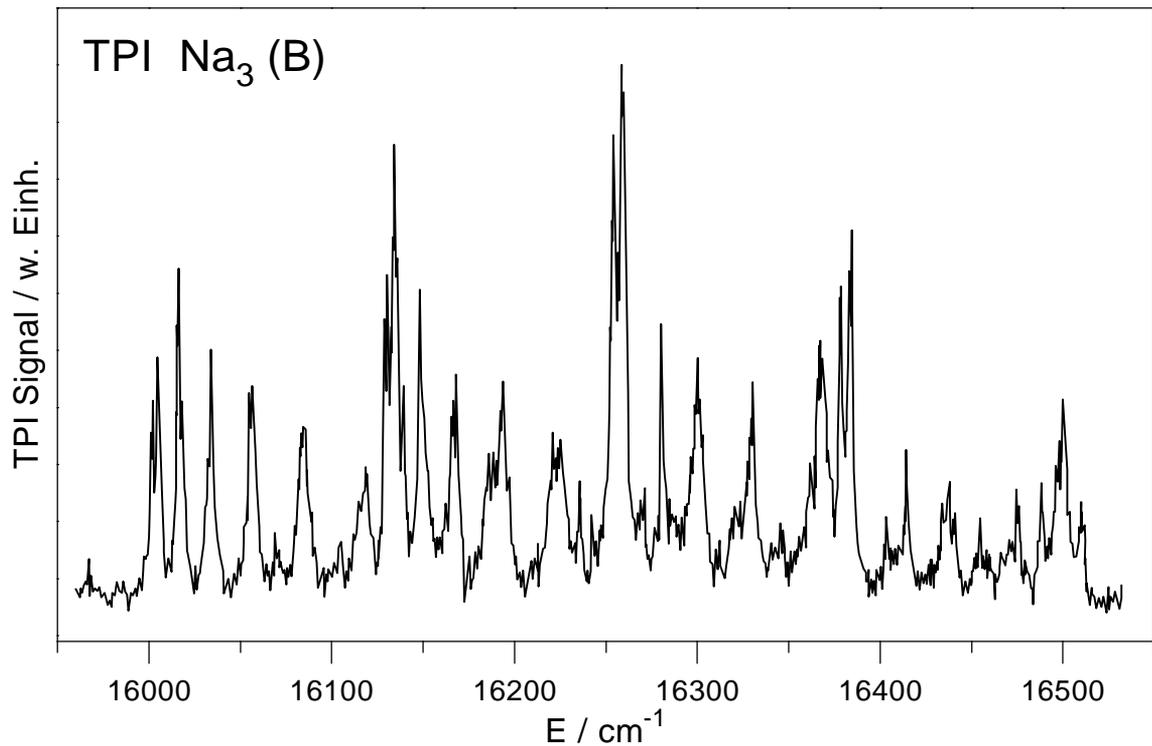


Abbildung 2.4: TPI-Spektrum im Energiebereich des Na₃ B Zustandes. Einer äquidistanten Bande, die der Radialmode Q_r der Pseudorotation zugeordnet wird, ist eine dem winkelabhängigen Anteil der Pseudorotation Q_φ zuzuordnende quadratische Progression überlagert [Delacrétaz et al 1986].

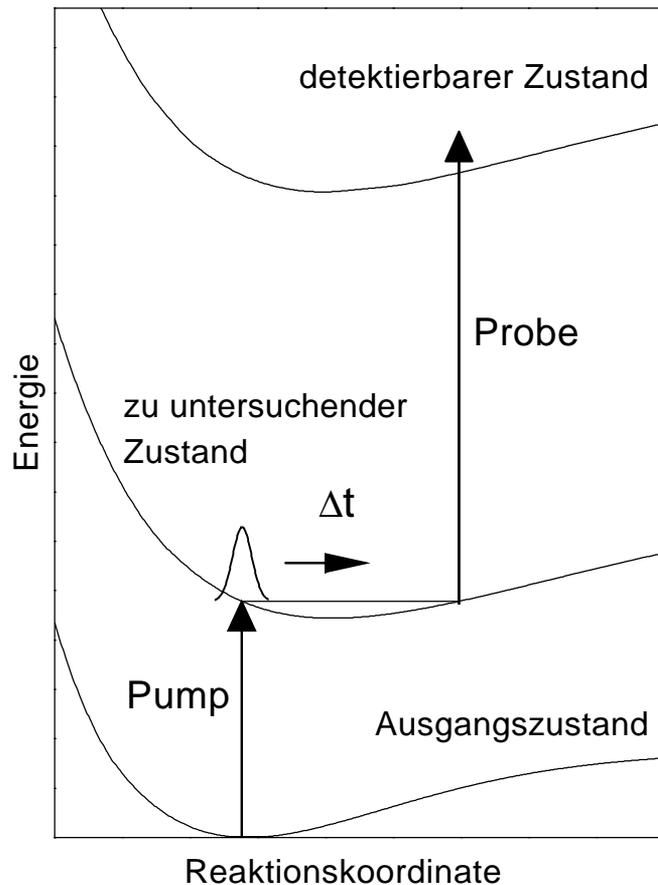
im zweiten Unterabschnitt ein Rechenmodell zur Simulation von Echtzeitexperimenten an Dimeren vorgestellt wird.

Pump&Probe-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit angewandte echtzeitspektroskopische Technik ist die Pump&Probe-Spektroskopie. In Abb. 2.5 ist ein Schema dieser experimentellen Technik gezeigt. In einem Pump&Probe-Experiment an Molekülen oder Clustern wird, ausgehend von einem definierten Anfangszustand, ein Wellenpaket in einem energetisch höher gelegenen Zustand durch die kohärente Anregung mehrerer Eigenzustände dieses zu untersuchenden Zustandes mittels eines ultrakurzen Laserpulses (Pumpimpuls) initiiert. Das so erzeugte Wellenpaket lässt sich darstellen als Summe über die Wellenfunktionen der Eigenzustände ψ_k ,

$$\Psi(t=0) = \sum_k F(k)\psi_k \quad , \quad (2.9)$$

Abbildung 2.5: Schema eines Pump&Probe-Experimentes. Ausgehend von einem Ausgangszustand wird durch den Pumplaser ein Wellenpaket im zu untersuchenden Zustand erzeugt. Die Dynamik des Wellenpaketes wird durch den Probestepuls mit der Verzögerungszeit Δt abgefragt, indem die Population im zu untersuchenden Zustand in einen detektierbaren Zustand überführt wird.



wobei k die Summation über alle Zustände beschreibt, die innerhalb der spektralen Bandbreite des Lasers liegen. Die Amplituden $F(k)$ der einzelnen Komponenten des Wellenpaketes sind durch die spektrale Amplitudenverteilung und die intramolekularen Übergangswahrscheinlichkeiten (Franck-Condon-Faktoren, Übergangsdipolmomente) gegeben. Gemäß der Unschärferelation ist das Wellenpaket bei seiner Erzeugung im Ortsraum lokalisiert.

Ein mit einer Verzögerungszeit Δt eintreffender zweiter ultrakurzer Laserpuls (Probestepuls) überführt das Wellenpaket in einen detektierbaren Zustand. Die Anzahl der Moleküle oder Cluster im detektierbaren Zustand aufgenommen als Funktion von Δt gibt Aufschluß über die Dynamik des Wellenpaketes im zu untersuchenden Zustand, wenn der Probeschritt an bestimmten Punkten entlang der Reaktionskoordinate favorisiert wird. Sowohl der Pump- als auch der Probeschritt können über mehrphotonische Prozesse, eventuell unter Ausnutzung resonant liegender Zwischenzustände, ablaufen.

Wenn es sich beim zu untersuchenden Zustand um einen nichtgebundenen Zustand handelt, gibt die Zahl der in den detektierbaren Zustand überführten Teilchen Aufschluß über das Fragmentationsverhalten.

Oft wird bei Pump&Probe-Experimenten vom elektronischen Grundzustand ausgegangen. Als detektierbare Zustände können angeregte Zustände dienen, deren Gesamtfluoreszenz detektiert wird [siehe z.B. Dantus et al 1990]. Eine häufig genutzte Möglichkeit ist die Ionisation der zu untersuchenden Teilchen durch den Probepuls verbunden mit einem massenselektiven Nachweis. Ein derartiges Experiment ist also eine Übertragung der TPI-Spektroskopie in die Zeitdomäne [z.B. Schreiber 1996]. Ein neu entwickeltes Pump&Probe-Schema wird als NE-NEPO bezeichnet (**NE**gativ \rightarrow **NE**utral \rightarrow **PO**sitive) [Wolf et al 1995]. Diese Technik geht von negativen Teilchen aus, die im Pumpschritt neutralisiert und im Probeschritt ionisiert werden. Im folgenden Unterabschnitt werden einige Beispiele von Pump&Probe-Experimenten kurz besprochen.

2.2.1 Dynamik in Dimeren und Trimeren

Mit Hilfe der Pump&Probe-Spektroskopie wurden angeregte Zustände in Dimeren und Trimeren auf ihre Wellenpaketdynamik hin untersucht. Der Ausgangszustand ist dabei meistens der elektronische Grundzustand des untersuchten Teilchens.

Wellenpaketdynamik in einem zweiatomigen Molekül

Einige grundsätzliche Aspekte sollen anhand eines Meßergebnisses am Joddimer von A. Zewail erläutert werden. Die Wellenpaketdynamik in einem angeregten Zustand des I_2 wurde untersucht, indem das nach einem einphotonischen Pumpschritt im zu untersuchenden $B^3\Pi_u$ Zustand erzeugte Wellenpaket im Probeschritt in einen weiteren angeregten Zustand überführt wurde [Gruebele et al 1990, Gruebele und Zewail 1993]. Die totale Intensität der Fluoreszenz von diesem zweiten angeregten Zustand wurde als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- Probepuls aufgenommen. Weil der Übergang vom $B^3\Pi_u$ Zustand in den zweiten angeregten Zustand durch die stark unterschiedliche Form der PES abhängig von der Reaktionskoordinate (hier: Kernabstand) ist, spiegelt sich die Wellenpaketdynamik als Variation der Intensität des Fluoreszenzsignals wider. Dabei zeigt sich entlang der Zeitachse ein charakteristisches Verhalten:

- Für kleine Verzögerungszeiten $\Delta t \geq 0$ erkennt man eine Oszillation der Intensität des Fluoreszenzsignals, die die quasiklassische Schwingung des Dimers repräsentiert. Die beobachtete Schwingungsdauer T ist korreliert mit den Abständen ω (in Einheiten von cm^{-1}) der Vibrationsniveaus im Bereich der Laseranregung mit

$$T = \frac{1}{\omega c} \quad , \quad (2.10)$$

wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit (in Einheiten von cm s^{-1}) ist [Landau und Lifschitz 1988].

- Nach einigen Perioden erscheint die Oszillation verwaschen, da die phasengleich angeregten Frequenzkomponenten, die den Energieabständen ω entsprechen, im anharmonischen Potential eines Dimers auseinanderlaufen. Das System geht in einen ausschließlich quantenmechanisch zu beschreibenden Zustand über.
- Zu demjenigen Zeitpunkt nach der Initialisierung des Wellenpaketes, bei dem die Frequenzkomponenten im klassischen Bild wieder phasengleich anschwingen, beobachtet man eine Oszillationsstruktur wie zu Beginn des Echtzeitspektrums. Man spricht von einer totalen Wiederkehr (engl. „Revival“ oder „Recurrence“) des Wellenpaketes. Sind ω_1 und ω_2 die Abstände benachbarter Vibrationsniveaus in der Anregungsbandbreite des Pumpasers, so gilt für die Zeit der totalen Wiederkehr [Averbukh und Perelman 1989]

$$T_R = (\omega_1 - \omega_2)^{-1} \quad . \quad (2.11)$$

Die Periode, die durch T_R beschrieben wird, kann man klassisch als Schwebungsperiode der Frequenzen ω_1 und ω_2 verstehen.

Weiterhin wurden Wiederkehren der Rotation beobachtet [Gruebele et al 1990, Gruebele und Zewail 1993]. Ein wellenpaketdynamisches Phänomen, welches in der beschriebenen Messung an I_2 nicht beobachtet wurde, ist das Auftreten von partiellen Wiederkehren (engl. Begriff: „fractional Revival“) [Averbukh und Perelman 1989]. Eine partielle Wiederkehr tritt zwischen dem zeitlichen Ursprung und der Zeit T_R der totalen Wiederkehr auf. Sie ist erkennbar durch Oszillationen, die einem Bruchteil der Periode der Wellenpaketpropagation entsprechen. Klassisch ist eine partielle Wiederkehr bei der Zeit $\frac{1}{2}T_R$ dadurch zu verstehen, daß benachbarte im Wellenpaket enthaltene Frequenzen dann mit einer Phasendifferenz π anschwingen. Es bilden sich somit gegeneinanderlaufende Teilwellenpakete und innerhalb der Periode $T = \frac{1}{\omega_c}$ gibt es dann statt nur einem zwei bevorzugte Übergangspunkte zum detektierbaren Zustand. Derartige partielle Wiederkehren konnten in Rydbergwellenpaketen identifiziert werden [Parker und Stroud, Jr. 1986, Averbukh und Perelman 1989].

Wellenpaketdynamik in Alkalidimeren

Der erste Alkalidimer, der mit echtzeitspektroskopischen Methoden untersucht worden ist, ist Na_2 [Baumert et al 1991b]. Bei der Realisierung wurde ein auch in dieser Arbeit angewandtes Pump&Probe-Schema benutzt. Die Na_2 -Moleküle wurden in einem Molekularstrahl erzeugt, so daß der Ausgangszustand in Abb. 2.5 der elektronische Grundzustand des Na_2 ist. Untersucht wurde der Na_2 $A^1\Sigma_u^+$ Zustand, in dem die Periode der Umlaufzeit eines Wellenpaketes $T_A \cong 306$ fs bestimmt wurde. Die Zeit der totalen Wiederkehr wurde mit $T_R \cong 47$ ps

angegeben. Der Wellenpaketdynamik im A Zustand überlagert konnten Wellenpakete im $(2)^1\Pi_g$ Zustand und im $(4)^1\Sigma_g^+$ Zustand beobachtet werden [Baumert 1992]. Der Nachweis des Wellenpaketes im A Zustand fand mittels zweier Photonen über den $(2)^1\Pi_g$ Zustand als resonantem Zwischenzustand zum Grundzustand des Ions statt. Dabei konnte ausgenutzt werden, daß dieser Übergang nur am inneren Umkehrpunkt der PES des A Zustandes möglich ist, und somit eine Abhängigkeit des Nachweises vom Kernabstand besteht.

Erste Messungen an K_2 gaben Hinweise auf die Wellenpaketdynamik im elektronischen Grundzustand [Kobe 1993].

Cs_2 wurde in Zweifarben-Pump&Probe Experimenten [Rodriguez und Eden 1993, Rodriguez et al 1995] und in Experimenten, die eine kohärente Kontrolle eines Wellenpaketes ermöglichen [Blanchet et al 1995], untersucht.

An Li_2 wurden Pump&Probe-Experimente unter Präparation eines ro-vibronisch genau bestimmten Ausgangszustandes durchgeführt [Papanikolas et al 1995].

In dieser Arbeit werden Na_2 und K_2 auf ihre Wellenpaketdynamik hin untersucht. Ein Schwerpunkt der Messungen liegt dabei in der Untersuchung der Langzeitdynamik. Totale und partielle Wiederkehren werden untersucht. An K_2 werden isotopomerenselektive Messungen durchgeführt.

Wellenpaketdynamik im Natriumtrimer

Der einzige Alkalitrimer, der auf seine Wellenpaketdynamik hin untersucht wurde ist Na_3 . Bei Experimenten in der Pikosekundendomäne mit moderaten Pulsleistungen und Laserpulsdauern ≈ 1.5 ps wurde eine Oszillation mit $T_\varphi \cong 3$ ps beobachtet (Abb. 2.6) [Rutz 1992, Kobe 1993, Gaus et al 1993]. Diese Periode wurde der winkelabhängigen Pseudorotationskomponente Q_φ zugeordnet. Die Anregung erfolgt dabei selektiv. Der Abfall in der Amplitude der Oszillation konnte noch nicht geklärt werden.

Eine weiteres Pump&Probe Experiment wurde unter Anwendung von Lasern mit hohen Pulsleistungen und Pulsdauern von ≈ 60 fs durchgeführt [Baumert et al 1993, Baumert et al 1995]. Durch eine Fourieranalyse werden elf Frequenzen gefunden, von denen neun zugeordnet werden können. Die Hauptfrequenz wurde dabei der symmetrischen Streckschwingung im B Zustand zugeordnet. Weiterhin konnte man die Normalschwingungen des Na_3 im Grundzustand identifizieren. Zusätzlich wurden die in D_{3h} Symmetrie entarteten Moden Q_X und Q_Y und gleichzeitig der Radialteil sowie einige dem winkelabhängigen Teil der Pseudorotation zugeordnete Frequenzen entdeckt. Im Zusammenhang mit den in Abschnitt 2.1 vorgestellten energieauflösenden Messungen ergibt sich somit ein uneinheitliches Bild, was die Anregung

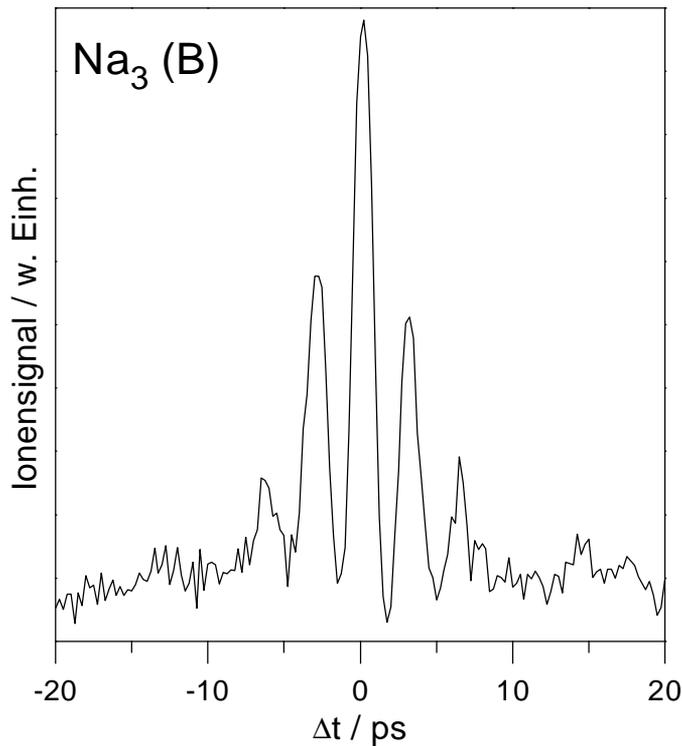


Abbildung 2.6: Echtzeitspektrum in der Pikosekundendomäne am Na₃ B Zustand. Eine Oszillation mit $T_\varphi \cong 3$ ps wird beobachtet [Rutz 1992].

bestimmter Moden in Abhängigkeit von der Pulsdauer betrifft. Hier soll deswegen ein weiteres Experiment mit nahezu bandbreitenbegrenzten Laserpulsen bei moderaten Pulsleistungen und Pulsdauern ≈ 100 fs zur Klärung beitragen.

Pump&Probe-Spektroskopie an größeren Alkaliclustern

Energetisch höher als der B Zustand gelegene Zustände in Na₃ und Zustände in größeren Natriumclustern sowie in Kaliumclustern konnten auf ihr Fragmentationsverhalten hin untersucht werden. Bei derartigen Messungen wird die Population der durch den Pumpimpuls populierte Zustände durch den Probepuls abgefragt. Am C Zustand des Na₃ wurden die Fragmentationswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Anregungsenergie durch Pump&Probe-Experimente in der Pikosekundendomäne direkt bestimmt [Schreiber et al 1995]. Ein Beispiel einer Messung am D Zustand des Na₃ in der Femtosekundendomäne ist in Abb. 2.7 gezeigt [Kühling 1993, Kühling et al 1993b]. Im Echtzeitspektrum erkennt man am zeitlichen Ursprung einen beginnenden Abfall des Ionensignals, der von einem Wiederanstieg gefolgt wird. Erst nach Überschreitung eines Maximums bei $\Delta t \approx 2$ ps fällt das Ionensignal endgültig auf das Niveau eines konstanten Untergrundes ab.

Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß mit dem Pumpulaser nicht nur der fragmentierende D Zustand des Na_{n=3} (Besetzungszahl $n_1(t)$, Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_1^{-1})

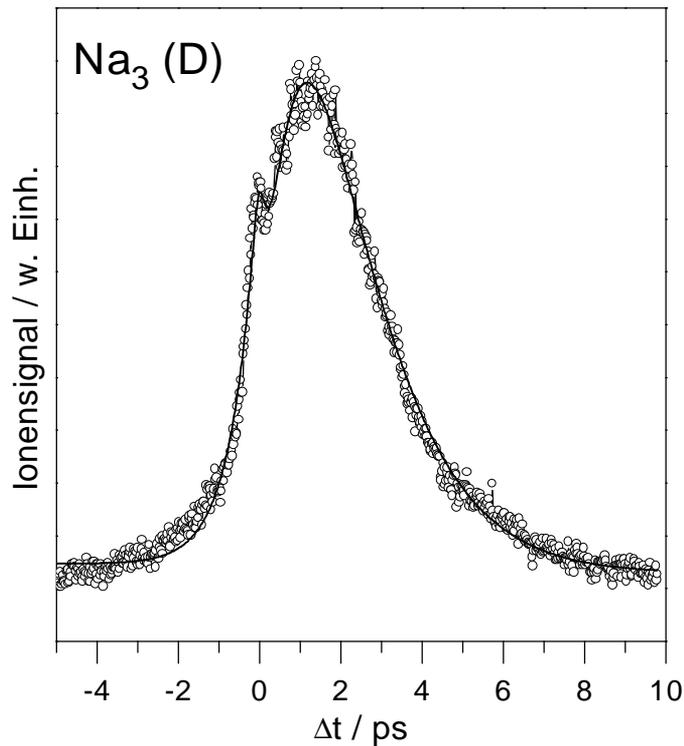


Abbildung 2.7: Echtzeitspektrum in der Femtosekundendomäne am Na_3 D Zustand. Das Spektrum enthält die Fragmentationsdynamik des D Zustandes und von angeregten Zuständen größerer Cluster. Dargestellt sind die Meßdaten (\circ) und die durch die Anpaßfunktion gewonnene Anpaßkurve (—) [Kühling 1993].

angeregt wird, sondern auch angeregte Zustände größerer Natriumcluster $\text{Na}_{m>n}$ (Besetzungszahl $n_m(t)$, Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_m^{-1}) bevölkert werden. Diese Zustände können durch eine Fragmentation zusätzlich Trimere in angeregten Zuständen (Besetzungszahl $n_2(t)$, Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_2^{-1}) liefern, die ihrerseits durch den Probepuls ionisiert werden können und damit, zeitverzögert, einen Beitrag zum Ionensignal liefern. Das entsprechende Fragmentationsmodell ist in Abb. 2.8 gezeigt.

Für das Fragmentationsmodell wurde ein Ratengleichungssystem aufgestellt, welches zur Lösung

$$\begin{aligned}
 n_m(t) &= N_m e\left(-\frac{t-t_0}{\tau_m}\right) + \textit{konst.} \\
 n_1(t) &= N_1 e\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + \textit{konst.} \\
 n_2(t) &= \frac{N_m \tau_2}{\tau_m - \tau_2} \left(e\left(-\frac{t-t_0}{\tau_m}\right) - e\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) \right) + \textit{konst.}
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

führt [Kühling 1993]. Der durch den zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls definierte zeitliche Ursprung wird durch t_0 und die Besetzung zur Zeit t_0 wird durch $N_{1,m} := n_{1,m}(0)$ repräsentiert.

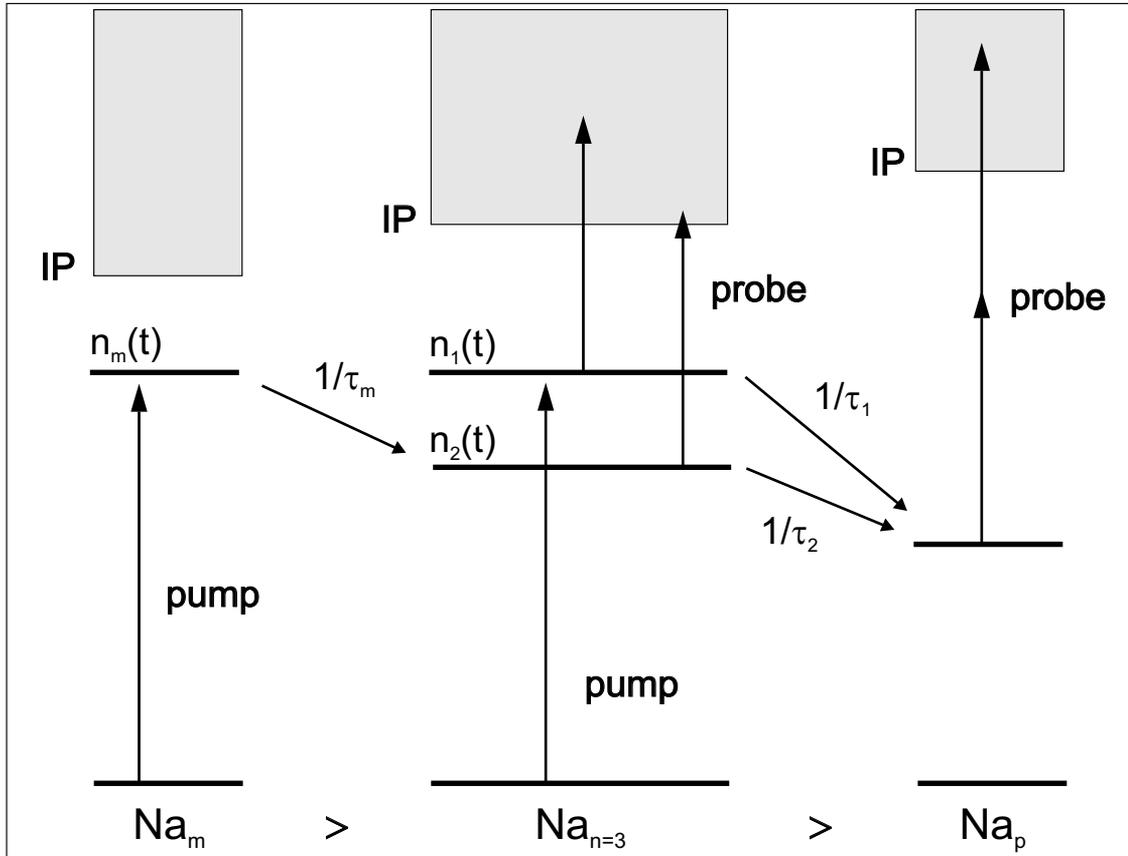


Abbildung 2.8: Fragmentationsmodell von angeregten Natriumclustern. $n_1(t)$ ist die Anzahl der direkt durch den Pumpimpuls angeregten Na_3 Cluster, $n_m(t)$ die Anzahl der angeregten größeren Aggregate, die mit der Fragmentationswahrscheinlichkeit τ_m^{-1} die Anzahl $n_2(t)$ angeregter Na_3 -Cluster liefern. Die angeregten Zustände mit den Besetzungen $n_{1,2}(t)$ zerfallen mit den Fragmentationsraten $\tau_{1,2}^{-1}$. Diese Besetzungen werden durch den Probenimpuls abgefragt [Kühling 1993].

Die Anzahl der zu erwartenden Na_3 -Ionen beträgt $n(t) \propto n_1(t) + n_2(t)$. In einer Anpaßroutine wird die Faltung $n(t) * s(t)$ von $n(t)$ mit der Kreuzkorrelation $s(t)$ von Pump- und Probeimpuls an die Meßdaten angepaßt [Kühling et al 1993b, Kühling 1993, Kühling et al 1994]. Die Anpaßkurve ist in Abb. 2.7 mit eingezeichnet. Auch für Fragmentationsmessungen an Kaliumclustern war das Fragmentationsmodell erfolgreich [Ruff et al 1996].

Hier werden Messungen an K_3 vorgestellt, die in erster Linie Informationen zur Wellenpaketdynamik in verschiedenen Zuständen liefern sollen. Da diese Zustände fragmentieren, ist die Kenntnis des vorgestellten Fragmentationsmodells jedoch ebenfalls von Bedeutung.

2.2.2 Wellenpaketdynamik und Simulationen

Die Dynamik von Wellenpaketen wurde vor allem in gebundenen Zuständen von Dimeren ausgiebig unter verschiedenen Aspekten durch Simulationen beschrieben, die unter Anwendung unterschiedlicher Ansätze durchgeführt wurden [Manz und Wöste 1995, Meier und Engel 1995. Ein detailliert beschriebenes System ist dabei Na₂ Baumert et al 1992b, Baumert et al 1992a, Meier und Engel 1993]. Bei den Trimeren existieren Simulationsrechnungen unter Berücksichtigung zweidimensionaler [Dobbyn 1993, Dobbyn und Hutson 1995] und dreidimensionaler [Reischl 1995b, Reischl 1995a] PES.

Hier wird in kurzen Worten der Ansatz der Gruppe Manz (R. de Vivie-Riedle, B. Reischl-Lenz) vorgestellt, der für die Simulationen der Experimente an K₂ benutzt wird.

Im Pump&Probe-Experiment an K₂ wird im Pumpschritt der A ¹Σ_u⁺ Zustand, der über Spin-Bahn-Wechselwirkungen mit dem b³Π_u Zustand gekoppelt ist, angeregt (siehe Kapitel 4). Die Experimente haben zum Ergebnis, daß der Probeschritt über den (2)¹Π_g Zustand abläuft. Deswegen wird in den Simulationen der Satz der gekoppelten Schrödingergleichungen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_{X^1 \Sigma_g^+} \\ \Psi_{A^1 \Sigma_u^+} \\ \Psi_{b^3 \Pi_{u,0^+}} \\ \Psi_{(2)^1 \Pi_g} \\ \Psi_{I,k}(E_k) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{XX} & H_{XA} & 0 & 0 & 0 \\ H_{AX} & H_{AA} & H_{Ab} & H_{A(2)} & 0 \\ 0 & H_{bA} & H_{bb} & 0 & 0 \\ 0 & H_{(2)A} & 0 & H_{(2)(2)} & H_{(2)I(E_k)} \\ 0 & 0 & 0 & H_{I(E_k)(2)} & H_{I(E_k)I(E_k)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_{X^1 \Sigma_g^+} \\ \Psi_{A^1 \Sigma_u^+} \\ \Psi_{b^3 \Pi_{u,0^+}} \\ \Psi_{(2)^1 \Pi_g} \\ \Psi_{I,k}(E_k) \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

mit der Anfangsbedingung $\Psi_X(Q, t = 0) = \Phi_X(Q, v = 0)$ gelöst. Die Kernwellenfunktionen Ψ_i (abhängig von den Kernkoordinaten Q und der Zeit t) sind dabei die Projektionen der totalen Wellenfunktionen auf die beteiligten PES. Die Anfangsbedingung entspricht den experimentellen Gegebenheiten, wonach im Molekularstrahl nur das unterste Vibrationsniveau im Grundzustand mit der Wellenfunktion Φ_X besetzt ist. Die Diagonalelemente des Hamiltonoperators sind gegeben durch $H_{ii} = T_{nuk} + V_i$, wobei V_i die PES repräsentiert, $V_i = \langle \phi_{el} | H_{nr}(Q) + H_{sb}(Q) | \phi_{el} \rangle_r$ (siehe auch Gl. 2.7).

Die Außerdiagonalelemente $H_{ij}(t) = -\mu_{ij} E(t)$ sind zeitabhängig und beschreiben die Wechselwirkung mit dem Feld $E(t)$ des Lasers in der Dipolnäherung, wobei μ_{ij} die Übergangsdipolmomente sind. Das Laserfeld ist gegeben durch $E(t) = E_{Pump}(t) + E_{Probe}(t + \Delta t)$ mit $E_{Pump,Probe}(t) = E_0 s(t) \cos \omega t$, mit der Maximalamplitude E_0 und der Einhüllenden des zeitlichen Amplitudenverlaufes $s(t)$.

Das Ionisationskontinuum wird durch die Diskretisierung des entsprechenden Energiebereichs durch eine genügende Anzahl N von elektronischen Zuständen simuliert [Shore 1983].

Gl. 2.13 wird darauf mit großem Rechenaufwand ohne weitere Näherungen gelöst. Die dafür nötige Lösung von Gl. 2.7 erhält man mit einer von Kosloff und Kosloff entwickelten Methode (SOD-FFT [Kosloff und Kosloff 1983a, Kosloff und Kosloff 1983b, Kosloff 1988]).

Die Simulation ermöglicht es, die zeitabhängige Population in sämtlichen beteiligten Zuständen zu betrachten.