

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.

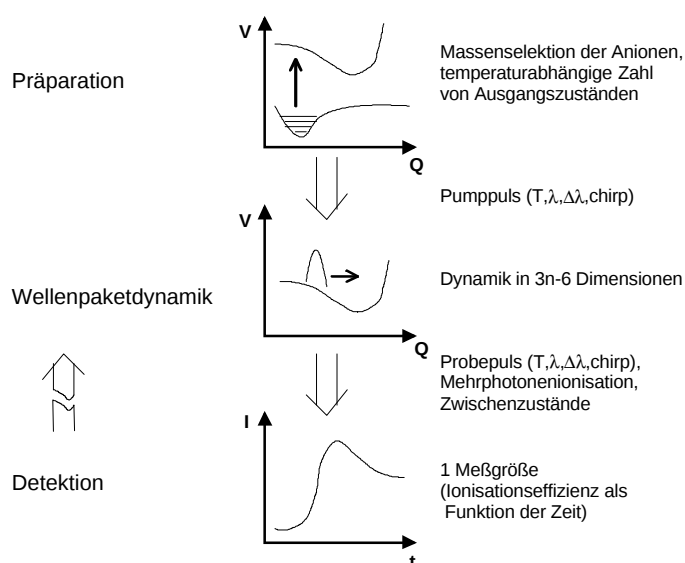


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Teilschritte des NeNePo-Experiments und der involvierten Parameter. Ein direkter Rückschluß aus den Meßdaten auf die Wellenpaketdynamik ist nur in einfachen Fällen möglich.

¹¹ (Gruebele et al. 1990)

Die Konsequenz dieser Situation ist, daß fs-Spektroskopie an molekularen Systemen, die komplexer als ein Dimer sind, ohne theoretische Behandlung häufig schwer interpretierbar ist. Mit quantenchemischen Methoden kann der Pumpschritt, die Wellenpaketdynamik und der Probeschritt jedoch simuliert werden. Der Vergleich des berechneten Spektrums mit dem gemessenen Pump&Probe-Spektrum läßt Rückschlüsse auf die Richtigkeit der simulierten Wellenpaketdynamik zu.

Die Simulation von NeNePo-Experimenten wurde mit Hilfe verschiedener Ansätze von den Arbeitsgruppen von Prof. Bennemann (FB Physik/FU Berlin)¹², Prof. Bonacic-Koutecky (FB Chemie/HU Berlin)¹³ und Prof. Manz (FB Chemie/FU Berlin)¹⁴ unternommen. Die Grundlage aller Berechnungen sind die sogenannten Potentialenergieflächen. Sie stellen die potentielle Gesamtenergie des Systems von Atomkernen und Elektronen als Funktion der Koordinaten der Kerne dar. Die Energieminima entsprechen dabei den Gleichgewichtskonfigurationen.

Die zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt der Einfluß der Temperatur auf die fs-Dynamik. Die Besetzung von mehreren Vibrationsniveaus des Anfangszustands entsprechend der Boltzmannverteilung führt zur Formation verschiedener Wellenpakete durch den Pumpimpuls. Die unterschiedliche Dynamik dieser nicht miteinander interferenzfähigen Wellenpakete wird dann durch den Probeimpuls gemeinsam abgefragt. Hierdurch geht die Information über die Evolution des einzelnen Wellenpakets teilweise verloren.

In diesem Kapitel sollen zuerst die Teilprozesse des NeNePo-Experiments diskutiert werden. Die Rolle der Temperatur wird noch einmal ausführlich dargestellt und zum Schluß werden die theoretischen Methoden und die Ergebnisse der Rechnungen, die für diese Arbeit relevant sind, referiert.

¹² (Jeschke et al. 1996), (Jeschke et al. 1996)

¹³ (Hartmann et al. 1998), (Hartmann et al. 1998)

¹⁴ (Andrianov 1999)

2.1 Das NeNePo-Schema

Bei einem NeNePo-Experiment laufen drei Teilprozesse ab: Das Photodetachment, die Relaxation des Neutralteilchens und die anschließende Ionisation. Voraussetzung für das Verständnis jedes einzelnen Prozesses ist die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften des zu untersuchenden Moleküls. Für das Anion ist das die vertikale Detachment-Energie, die Lage der Vibrationsniveaus und die Gleichgewichtskonfiguration. Vom Neutralteilchen werden die Potentialflächen des elektronischen Grundzustands und der angeregten Zustände benötigt. Die Potentialfläche des elektronischen Grundzustands des Kations ermöglicht die Bestimmung des lokalen Ionisationspotentials. Im günstigsten Falle sind alle diese Informationen aus qualitativ hochwertigen *ab initio* Berechnungen verfügbar. In unserem Fall ist dies jedoch nur für das Ag_3 -Molekül gegeben¹⁵. Nach einem kurzen Überblick über die Eigenschaften dieses Moleküls, soll daher der Einfluß der einzelnen Teilschritte anhand dieses Beispiels diskutiert werden.

2.1.1 Das Silber-Trimer

Für den dreidimensionalen Konfigurationsraum dieses dreiatomigen Moleküls können die Normalkoordinaten Q_x (Biegeschwingung), Q_s (symmetrische Streckschwingung) und Q_y (antisymm. Streckschwingung) als Basis benutzt werden (Abb. 2.2)¹⁶. Diese Koordinaten sind bezogen auf die gleichseitige Dreiecksconfiguration des Trimers. Da in den später vorgestellten Experimenten im wesentlichen die Q_x und die Q_s – Koordinate eine Anregung erfahren, sind meist diese beiden Koordinaten, bzw. die Koordinate $Q_r = (Q_x^2 + Q_y^2)^{1/2}$ aufgetragen.

¹⁵ (Bonacic-Koutecky et al. 1993), (Bonacic-Koutecky et al. 1994), (Bonacic-Koutecky et al. 1999),
CI abgekürzt aus Configuration-Interaction

¹⁶ für eine detaillierte Diskussion siehe (Andrianov 1999)

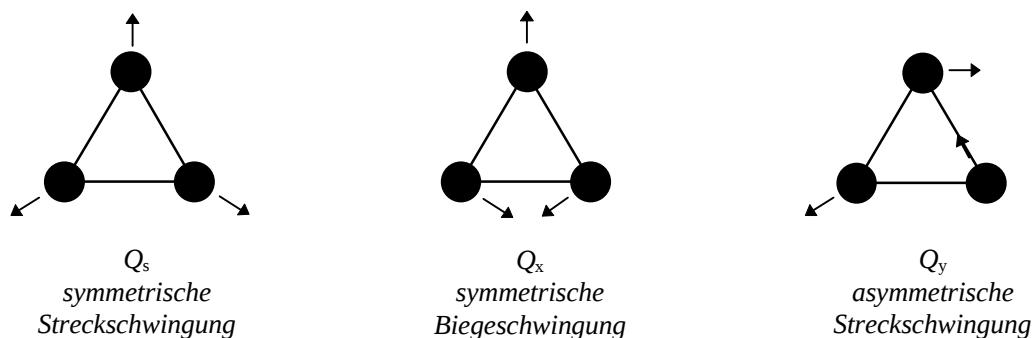


Abbildung 2.2: Die Normalkoordinaten Q_x , Q_y und Q_s eines dreiatomigen Moleküls.

In diesen Koordinaten wurde nun von der Arbeitsgruppe Bonacic-Koutecky der HU Berlin die Potentialenergieoberfläche der elektronischen Grundzustände von Anion, Neutralteilchen und Kation mit *ab initio* CI-Methoden berechnet¹⁵. Als Beispiel wurde ein zweidimensionaler Schnitt durch die Potentialfläche entlang der Q_x - und der Q_y -Koordinate in der Abbildung 2.3 dargestellt.

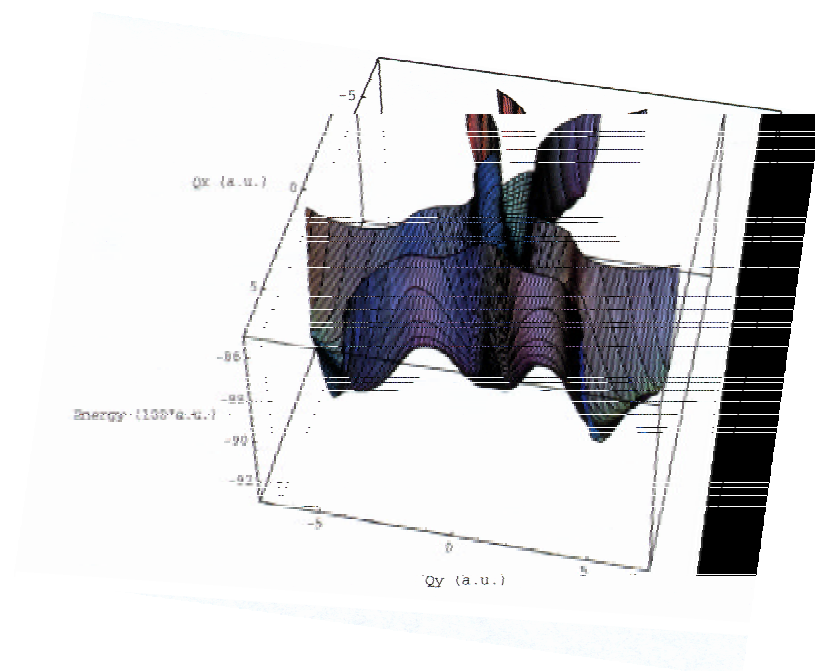


Abbildung 2.3: Die berechnete Potentialenergiefläche des elektronischen Grundzustands des neutralen Silber-Trimers¹⁷ in den Koordinaten Q_x und Q_y .

¹⁷ (Hartmann et al. 1998)

Da eines der drei Täler in Abbildung 2.3 entlang der Q_x -Koordinate verläuft, muß sich ein angeregtes Wellenpaket, das in diesem Tal startet, hauptsächlich entlang der Q_x -Koordinate fortbewegen. Dies führt zu einer weiter reduzierten Darstellung der Potentialenergiefläche, bei der in einem Diagramm lediglich noch die Energie über der Koordinate der Biegeschwingung Q_x aufgetragen wird.

Daß bei dieser Art der Darstellung Informationen verlorengehen können, zeigt Abbildung 2.4: Hier hat die Potentialenergiefläche des Grundzustands eine Barriere entlang der Q_x -Koordinate, es existiert aber ein Pfad monoton abnehmender Energie unter Einbeziehung der Q_s -Koordinate (gestrichelt). Gleichzeitig faßt diese Darstellung hervorragend die energetischen Verhältnisse zwischen den Potentialenergieflächen der elektronischen Grundzustände des Anions, Neutralteilchens und Kations zusammen. Die teilweise ebenfalls gestrichelt eingezeichneten, elektronisch angeregten Zustände des Neutralteilchens¹⁸ können leider nicht mit hoher Genauigkeit berechnet werden. Die Energiedifferenz zwischen einem Punkt auf der Fläche des Neutralteilchens und dem senkrecht darüber liegenden Punkt auf der Fläche des Kations entspricht dem vertikalen Ionisationspotential für diese Konfiguration. Die Abhängigkeit dieser Energiedifferenz von der Kernkoordinate bietet die Möglichkeit, mit einem Ionisationsschritt die momentane Konfiguration des Moleküls sensitiv zu proben.

Weiterhin wurden in Abbildung 2.4 bereits die einzelnen Schritte des NeNePo-Experiments schematisch eingezeichnet: Das Photodetachment als Pumpschritt, die Evolution des Wellenpakets auf der Grundzustandsfläche des Neutralteilchens und die Detektion der Konfiguration durch eine nichtresonante oder resonante Ionisation.

¹⁸ (Pittner 1997)

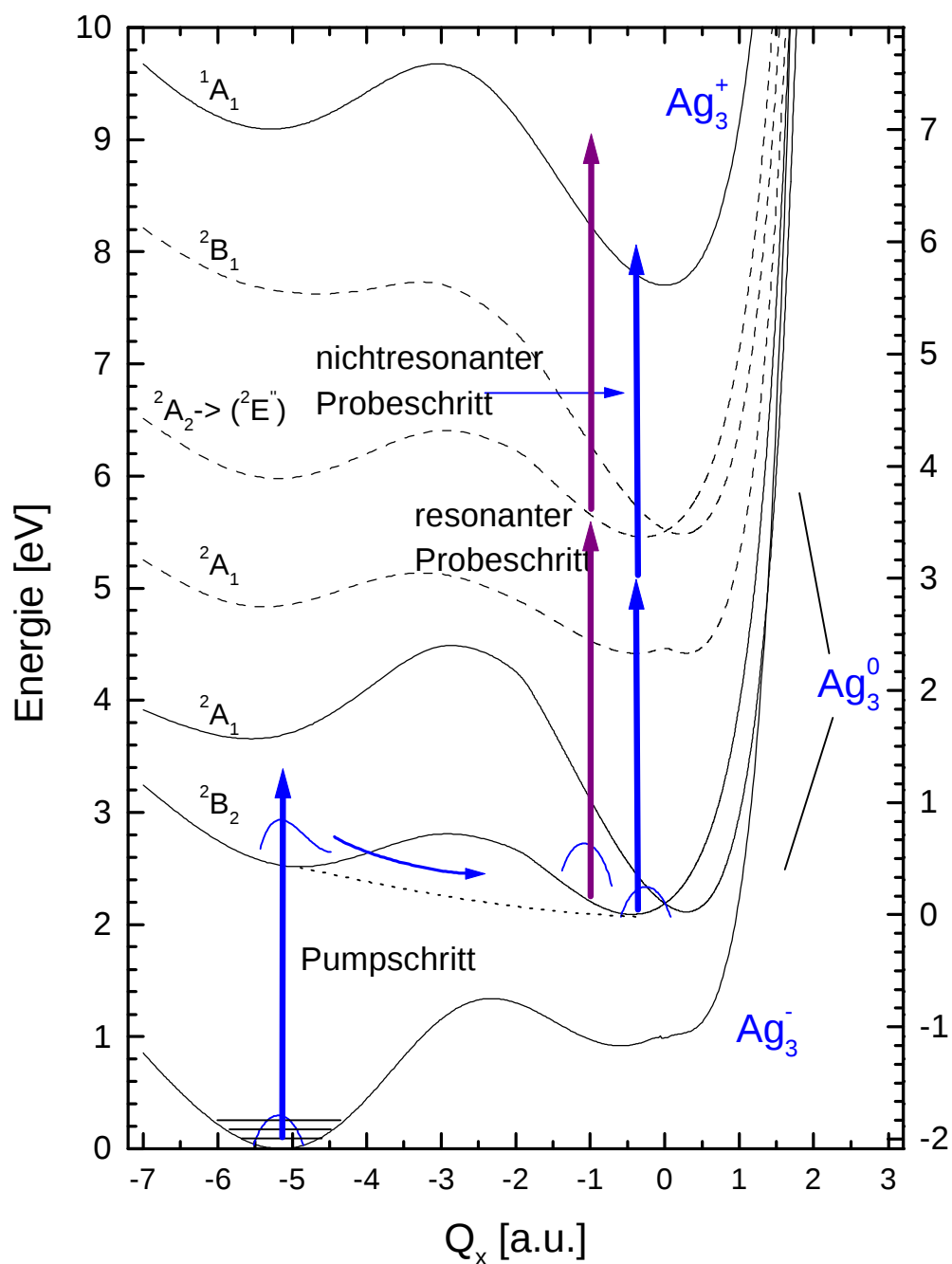


Abbildung 2.4: Schnitt durch die Potentialenergieflächen des Ag_3 . Nur die angeregten Zustände des Neutralteilchens mit der größten Oszillatorstärke zum Grundzustand sind eingezeichnet. Unter Einbeziehung der Q_y -Koordinate existiert ein barrierefreier Weg von der Startkonfiguration des Neutralteilchens zum Potentialminimum.

2.1.2 Das Photodetachment

Die vertikale Detachment-Energie der Metallcluster¹⁹ liegt in der Regel zwischen 1.5 eV und 3 eV. Der Pumpschritt kann daher bei einer Wellenlänge von 400 nm einphotonisch erfolgen. Die Möglichkeit, daß durch die Absorption von zwei oder mehr Photonen elektronisch angeregte Zustände des Neutralteilchens besetzt werden, besteht prinzipiell. Bei einer ausreichend geringen Intensität des Pumpimpulses kann dieser Effekt jedoch vermieden werden, was durch die Untersuchung der Abhängigkeit des Kationensignals von der Leistung des Pumpimpulses überprüfbar ist²⁰.

Die Gestalt des durch den Photodetachment-Schritt im elektronischen Grundzustand erzeugten Wellenpakets ist von der Wellenfunktion des Anions und der Pulslänge abhängig, jedoch nicht von der Photonenenergie, unter der Voraussetzung, daß diese deutlich über der Photodetachment-Energie liegt. Ist dies gegeben, werden die Vibrationsniveaus des Neutralteilchens entsprechend den Franck-Condon-Faktoren besetzt. Im Limit verschwindender Pulsdauer führt dies zur Bildung eines Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche des Neutralteilchens, das die Form der Ausgangswellenfunktion im anionischen Grundzustand widerspiegelt²⁴ (Abb. 2.5a).

Kann man die Pulsdauer gegen die Periodendauer einer Vibration nicht vernachlässigen, so muß die Wellenfunktion des Ausgangszustands mit der Einhüllenden des Laserpulses überlagert werden. Anschaulich gesprochen, propagieren die zuerst angeregten Anteile des Wellenpakets bereits, während die Anregung noch weiterläuft (Abb.2.5b).

Für die hier vorgestellten Experimente liegt eine Situation vor, bei der die Pulslänge so kurz ist, daß das geformte Wellenpaket die Ausgangswellenfunktion deutlich widerspiegelt. Die Idee der *kohärenten Kontrolle* wiederum ist, durch eine geeignete Wahl des Laserpulses ein spezielles, dem Kontrollziel angepaßtes Wellenpaket zu erzeugen (Abb. 2.5c)²¹.

¹⁹ (Ho et al. 1990)

²⁰ (Boo et al. 1997), (Wolf 1997)

²⁴ siehe auch die Diskussion von Ch. Meier und V. Engel in (Manz et al. 1995)

²¹ siehe die Diskussion von G. Paramonov in (Manz et al. 1995)

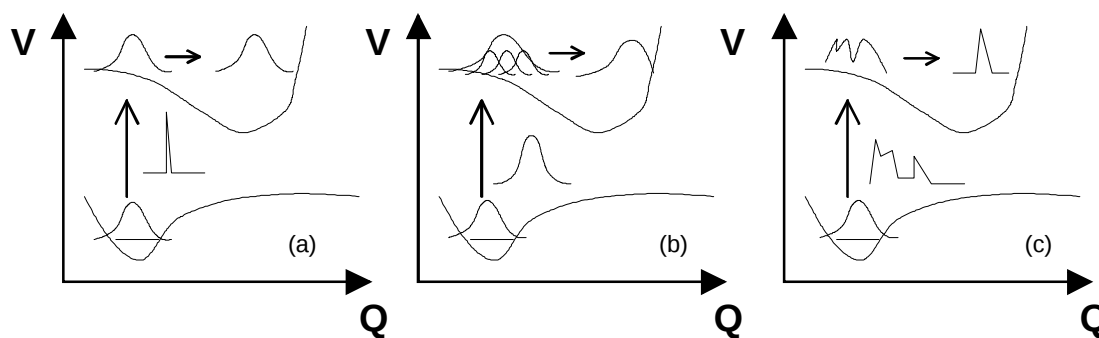


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Photodetachments und des im Neutralteilchen entstandenen Wellenpakets. Kurze Pulse bilden die Ortswellenfunktion des Anions auf die Potentialenergiefläche des Neutralteilchens ab (a), lange Pulse verwaschen die Wellenfunktion (b) und geformte Pulse können die Wellenfunktion an einem anderen Ort der Potentialenergiefläche fokussieren (c). Mit „Q“ ist jeweils die Reaktionskoordinate bezeichnet.

2.1.3 Die Relaxation des Neutralteilchens

Das Ziel der NeNePo-Methode ist, die Propagation des Wellenpakets auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands des Neutralteilchens zu untersuchen. Der elektronische Grundzustand zeichnet sich häufig dadurch aus, daß er durch keine weiteren Zustände gekreuzt wird. Die Wellenpaketdynamik ist also allein durch die Topologie einer einzigen Potentialfläche bestimmt und nicht durch die Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen.

Diese Situation bietet sich besonders dazu an, die Umverteilung von Vibrationsanregungen zu studieren. Diese Umverteilung wird in der englischsprachigen Literatur als *Intramolecular Vibrational energy Redistribution* bezeichnet (IVR). Je schneller diese Umverteilung vor sich geht, desto schneller geht die Charakteristik der Anregung verloren und desto eher kann die Anregung des Clusters oder Moleküls durch statistische Gesetze (z.B. die RRKM-Methode²²), die nur noch die Größe der Anregungsenergie berücksichtigen, beschrieben werden. IVR-Prozesse laufen typischerweise auf

²² (Robinson et al. 1972)

der Zeitskala von einigen Pikosekunden ab²³, was die fs-Pump-Probe-Spektroskopie zur idealen Untersuchungsmethode macht.

Die Zahl der intramolekularen Freiheitsgrade bestimmt den Ablauf von IVR-Prozessen wesentlich mit. Jedes zusätzliche Atom im Molekül erhöht die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Dimension des durch die Kernkoordinaten aufgespannten Phasenraums um 3. Während für ein Dimer mit einem intramolekularen Freiheitsgrad eine Umverteilung unmöglich ist, wächst für größere Moleküle das zugängliche Volumen des Phasenraums stark an. Das Trimer ist daher ausgezeichnet als ein sehr einfaches System, in dem IVR-Prozesse auftreten. Es wird sich aber zeigen, daß die Topologie der Potentialenergiefläche und die Höhe der Vibrationsanregung wichtiger für die Stärke und Zeitskala der IVR ist als die Anzahl der Freiheitsgrade.

Während für die Spektroskopie mit kontinuierlichem Licht nur ausgewählte Punkte der Potentialenergieflächen (i.a. nahe der Gleichgewichtskonfiguration) zugänglich sind, versucht die zeitaufgelöste Spektroskopie neue Gebiete zu erkunden. Da bei der NeNePo-Spektroskopie das Neutralteilchen in der Kernkonfiguration des Anions erzeugt wird, die sich stark von der Kernkonfiguration des Neutralteilchens unterscheiden kann²⁴, können mit ihr besonders hohe Vibrationsanregungen und Konfigurationen weit entfernt von der Gleichgewichtskonfiguration, insbesondere in der Nähe des Übergangszustands, untersucht werden.

Eine interessante Frage ist, was mit dem Wellenpaket während des IVR-Prozesses geschieht. Bleibt die Kohärenz erhalten? Kann das Wellenpaket wieder in den Anfangszustand zurückkehren? Wie lange läßt sich die Kohärenz in einem Experiment zur kohärenten Kontrolle nutzen? Diese Aspekte werden im Kapitel 2.2 aufgegriffen.

2.1.4 Die Photoionisation

Das Verständnis des Ionisationsmechanismus ist eminent wichtig für die Interpretation der NeNePo-Spektren. Deshalb sollen die verschiedenen Ionisationsschemata in diesem Unterkapitel eingeführt und diskutiert werden.

²³ (Felker et al. 1988)

²⁴ (Neumark 1993)

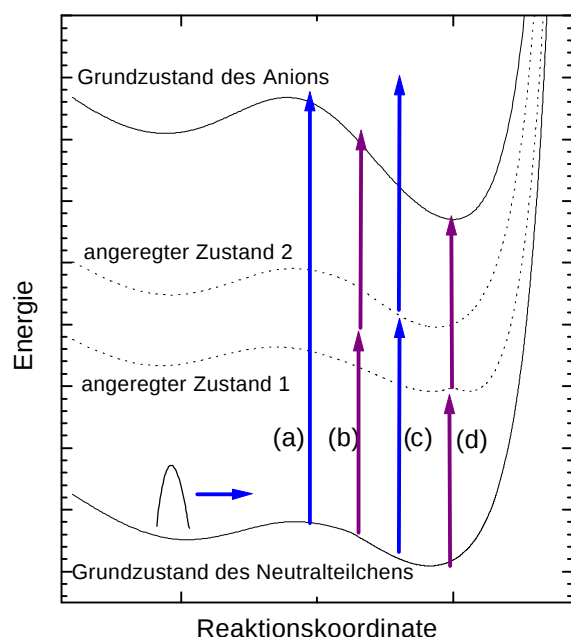


Abbildung 2.6: Überblick über die verschiedenen Probeschritte:

- (a) Einphotonenionisation,
- (b) nichtresonante Zweiphotonenionisation,
- (c) resonante Zweiphotonenionisation mit $2 E_{\text{photon}} > IP_{\text{max}}$,
- (d) resonante Zweiphotonenionisation mit $IP_{\text{max}} > 2 E_{\text{photon}} > IP_{\text{min}}$.

Einphotonenionisation

Die Einphotonenionisation ist der konzeptionell einfachste Ionisationsmechanismus (siehe Abb. 2.6, Pfad (a)). Das Franck-Condon-Prinzip²⁵, das auf der Erkenntnis beruht, daß weder Ort noch Impuls der Kerne sich während des schnellen elektronischen Übergangs merklich ändern, verlangt, daß die kinetische Energie der Vibrationsanregung bei der Ionisation konstant bleibt. Die Ionisation findet statt, wenn die Photonenenergie größer als das Ionisationspotential ist²⁶. Für die Simulation des Ionisationschritts wird daher häufig eine Einphotonenionisation mit einer stufenförmigen Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der Photonenenergie und einem von der Kernkonfiguration unabhängigen Dipolmatrixelement angenommen²⁷. In Abb. 2.7 ist die Photoionisationswahrscheinlichkeit einiger Modellsysteme als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Daran wird deutlich, daß für manche Systeme diese einfache Annahme durchaus

²⁵ (Herzberg 1950)

²⁶ siehe S. 63f in (Gaspard et al. 1997)

²⁷ (Hartmann et al. 1998)

gerechtfertigt ist, für andere Moleküle jedoch wesentlich komplexere Abhängigkeiten des Ionisationsquerschnitts von der Photonenenergie vorliegen können. Scharfe Resonanzen, die von autoionisierenden Zuständen des Neutralteilchens herrühren, können die Empfindlichkeit des Ionensignals auf die Photonenenergie stark erhöhen.

Voraussetzung für die Beobachtung der Wellenpaketsdynamik im Ionensignal ist, daß die Wellenlänge des Probepulses so gewählt ist, daß nur bestimmten Molekülkonfigurationen die Ionisation möglich ist. Bei einer zu geringen Wellenlänge ist das Ionensignal unabhängig von der Konfiguration und somit konstant für alle Verzögerungszeiten. Bei einer zu großen Wellenlänge des Probepulses reicht die Energie zur Ionisation nicht aus.

Die für die Einphotonenionisation experimentell ermittelten Ionisationsquerschnitte²⁸ liegen für Silbercluster in der Größenordnung von 10^{-16} cm^2 . Für einen angenommenen Probepuls mit einem Fluß von $10 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$ beträgt die Ionisationswahrscheinlichkeit daher etwa 0.1%. Die Erzeugung und Charakterisierung kurzer Pulse mit Wellenlängen, die eine einphotonische Ionisation erlauben, ist jedoch mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Diese sind mit der bei kleinen Wellenlängen stark abnehmenden Transmission bzw. Reflektion der optischen Elemente sowie der Nichtanwendbarkeit der üblicherweise zur Pulscharakterisierung verwendeten Frequenzmischprozesse verbunden.

²⁸ (Koch et al. 1994)

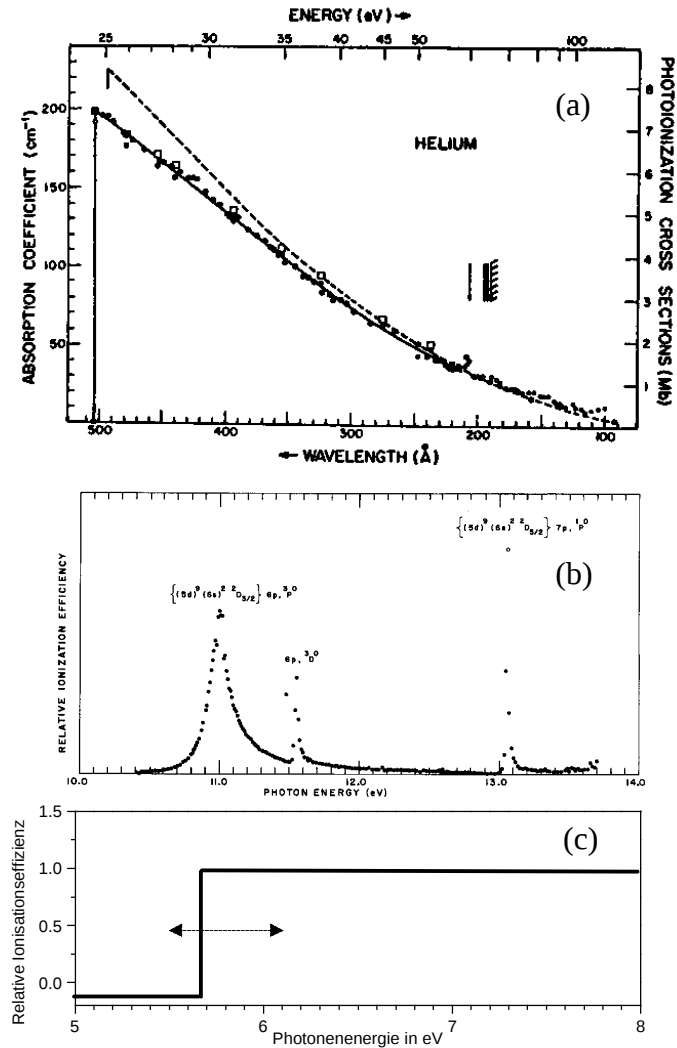


Abbildung 2.7: Die Effizienz der Photoionisation als Funktion der Photonenenergie. (a) Helium zeigt einen glatten Abfall des Ionisationsquerschnitts zwischen dem IP von 24.6 eV und 100 eV²⁹. Die Annahme eines konstanten Querschnitts kurz oberhalb des IP ist gerechtfertigt. (b) Der Photoionisationsquerschnitt von atomarem Quecksilber (IP = 10.4 eV) zeigt scharfe Resonanzen mit einer Breite von weniger als 0.2 eV³⁰. (c) Die von uns angenommene, vereinfachende Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnitts von der Photonenenergie für das Ag₃. Ein experimentelles Spektrum ist nicht bekannt.

²⁹ aus (Berkowitz 1979), S.37

³⁰ aus (Berkowitz 1979), S.40

Nichtresonante Zweiphotonenionisation

Um die Schwierigkeiten bei der Erzeugung von fs-Pulsen mit einer Wellenlänge unter 210 nm zu vermeiden, bietet sich die Benutzung eines nichtresonanten, zweiphotonischen Ionisationsprozesses an (Abb. 2.6, Pfad (b)). Die Erzeugung von Pulsen im Wellenlängenbereich um 400 nm aus den von unserem Ti:Sa-Lasersystem erzeugten fs-Pulsen mit einer Wellenlänge um 800 nm erfordert nur einen Frequenzverdopplungsprozeß. Die Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Konfiguration des Neutralteilchens und der Gesamtenergie der beiden Photonen ist für die nichtresonante Zweiphotonenionisation identisch mit der Einphotonen-Ionisation. Diesen Vorteilen der Zweiphotonenionisation stehen im wesentlichen zwei Nachteile gegenüber: Zum einen existieren für Metallcluster viele elektronisch angeregte Zustände, die von dem ersten Photon angeregt werden können³¹. Es ist daher schwierig, den nichtresonanten Charakter des Ionisationsschritts nachzuweisen. Zum anderen müssen wesentlich höhere Intensitäten verwendet werden, um eine ausreichende Ionisationswahrscheinlichkeit zu erreichen. Die Pulsenergien lassen sich mit Hilfe von stark vereinfachenden Annahmen abschätzen. Angenommen der Querschnitt für die Absorption eines einzelnen Photons liegt wieder bei 10^{-16} cm^2 und während einer Periode des elektrischen Feldes müssen 2 Photonen absorbiert werden, ergibt sich für eine Ionisationswahrscheinlichkeit von 0.1 % ein Fluß von 10 mJ/cm^2 . Dies entspricht einer Pulsenergie von 35 μJ bei einem Fokusbereich von 0.3 mm, ist also durchaus eine realistische Größe. Vom Blickwinkel der Lasertechnik ist die Erhöhung der Intensität um drei Größenordnungen gegenüber der Intensität für den Einphotonenprozeß kein Nachteil, da auch die Effizienz einer Frequenzverdopplung in einem nichtlinearen Kristall bei wenigen Prozent liegt und die optischen Elemente im UV hohe Verluste aufweisen. Problematisch ist jedoch, daß auch die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Mehrphotonenprozesse z.B. am Zeitnullpunkt, wenn Pump- und Probepuls miteinander interferieren, stark ansteigt.

³¹ (Bonacic-Koutecky et al. 1999)

Resonante Zweiphotonenionisation

Ist bei einem zweiphotonischen Ionisationsschritt ein elektronisch angeregter Zustand beteiligt, so handelt es sich um einen vollständig oder teilweise resonanten Prozeß. Der Querschnitt für die Absorption des ersten Photons ist stark vergrößert, wenn die Photonenenergie mit der Anregungsenergie übereinstimmt. Da die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand von der Konfiguration des Moleküls abhängt, ist die Übereinstimmung der Photonenenergie mit der Anregungsenergie und damit das Ionisationssignal von der Konfiguration abhängig. Je nachdem welcher angeregte Zustand beteiligt ist, können jetzt also Konfigurationsänderungen in verschiedenen Regionen der Potentialenergiefläche nachgewiesen werden.

Die Empfindlichkeit des Probeschritts bezüglich Konfigurationsänderungen hängt von der Potentialdifferenz zwischen dem elektronisch angeregten Zustand und dem elektronischen Grundzustand ab. Ist der Energieabstand entlang der molekularen Bewegung konstant, läßt sich keine Modulation des Signals beobachten. Ob die resonante Ionisation die Relaxationsdynamik sensitiver probt als die Einphotonenionisation oder die nichtresonante Zweiphotonenionisation, hängt also immer von dem konkreten Verlauf der Potentialflächen ab.

Die Interpretation der Pump&Probe-Spektren wird durch einen resonanten Probeschritt vereinfacht, wenn die Gesamtenergie zweier Photonen stets genügt, das Molekül zu ionisieren (Abb. 2.6, Pfad (c)). Die beobachtete Modulation des Signals ist dann allein auf die Effizienz des ersten Anregungsschritts zurückzuführen. Da der Querschnitt für die Absorption des ersten Photons sehr groß ist, ist der Querschnitt für den Gesamtprozeß näherungsweise der Absorptionsquerschnitt des zweiten Photons. Die notwendigen Laserintensitäten sind daher mit den Intensitäten der Einphotonenionisation (siehe oben) vergleichbar.

Dieses Probeschema ist jedoch besonders anfällig gegen zu große Laserintensitäten. Da das Übergangsmatrixelement zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand groß ist verglichen mit dem Matrixelement des Übergangs zwischen angeregtem Zustand und dem Grundzustand des Kations, kann stimulierte Emission aus dem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand des Neutralteilchens das Ionisationssignal beeinflussen.

Der komplizierteste Fall liegt vor, wenn sowohl das sich verändernde Ionisationspotential als auch der angeregte Zwischenzustand einen Einfluß auf das Signal haben (Abb. 2.6, Pfad (d)). Der Rückschluß auf die Wellenpaketdynamik ist dann besonders schwierig. Auf der anderen Seite kann das Signal besonders empfindlich auf das Erreichen bestimmter Gebiete der Potentialoberfläche durch das Wellenpaket reagieren.

2.2 Temperatur und fs-Spektroskopie

In der cw-Spektroskopie führt eine von Null verschiedene Temperatur zur Besetzung von über dem Grundzustand liegenden Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Niveaus. Dies führt, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, zum Auftreten von Bandenspektren, die eine Zuordnung der Spektrallinien unmöglich machen können. Der Einfluß der Temperatur in der zeitaufgelösten Spektroskopie ist dagegen verwickelter, da durch den Pumpimpuls mehrere Vibrations- oder Rotationseigenzustände gleichzeitig angeregt werden, die miteinander interferieren. Das entstandene Interferenzmuster wird als nukleares Wellenpaket bezeichnet, dessen zeitliche Entwicklung durch den Probestimpuls detektiert wird. Man könnte daher argumentieren, daß eine Erhöhung der Temperatur die Bildung eines lokalisierten Wellenpakets sogar unterstützt, da nach dem Pumpimpuls eine breitere Verteilung von angeregten Zuständen vorliegt.

Wesentlich ist jedoch, daß man zwischen Zuständen unterscheidet, die sich kohärent oder inkohärent überlagern. Ein Postulat der Quantenstatistik ist, daß die Phasen der Eigenzustände eines makroskopischen Systems, das nicht vollständig abgeschlossen ist, zufällig verteilt sind³². Die Anwendung dieses Postulats auf das Anionen-Ensemble (ein makroskopisches System) bedeutet, daß zwischen den einzelnen Rotations- und Vibrationszuständen keine feste Phasenbeziehung vorliegt.

Die Wirkung des fs-Pumpimpulses besteht darin, aus einem Anionen-Anfangszustand mehrere Zustände des Neutralteilchens anzuregen, die alle eine feste Phasenbeziehung zum Anfangszustand und damit auch

³² (Huang 1964)

untereinander besitzen. Die feste Phasenbeziehung zwischen den Zuständen führt zu der Bildung des Wellenpakets.

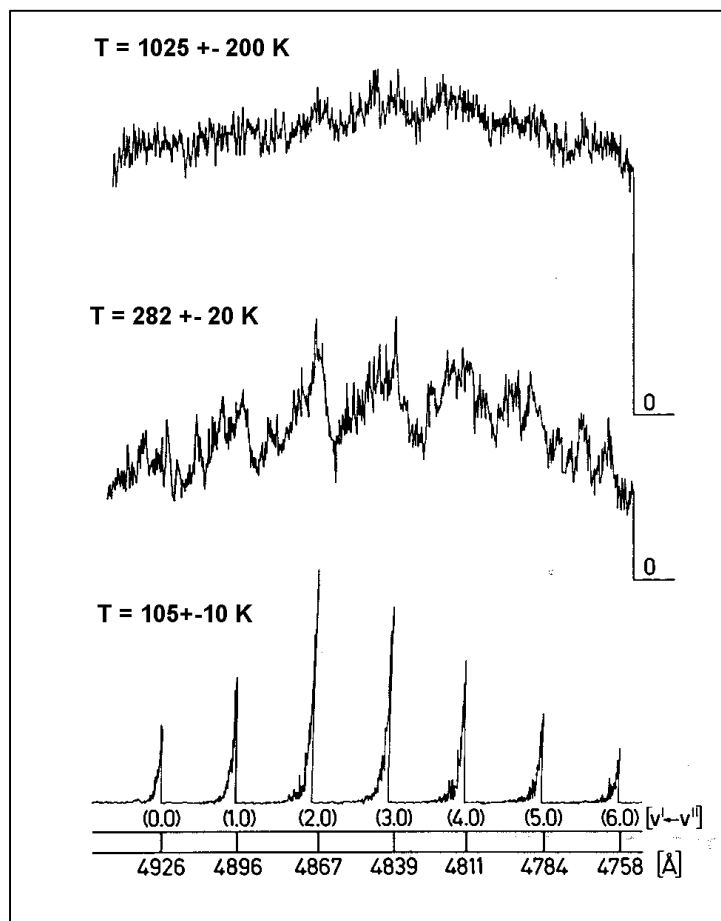


Abbildung 2.8: Zweiphotonen-Ionisationsspektren des Natrium-Dimers über den B-Zustand bei verschiedenen Temperaturen. Die Erhöhung der Temperatur führt in der cw-Spektroskopie zum Auftreten von überlappenden Vibrationsbanden, die eine Zuordnung der Zustände erschweren.³³

Der Pumpimpuls kann nun simultan aus einem zweiten Anionen-Anfangszustand die gleichen Zustände des Neutralteilchens anregen, wobei wiederum die relativen Phasen fest definiert sind und ein Wellenpaket gebildet wird. Da jedoch die Phasen der beiden Ausgangszustände zufällig verteilt sind, ist die

³³ aus (Fayet et al. 1986)

Phasenbeziehung zwischen den beiden Wellenpaketen ebenfalls zufällig. Aufgrund der großen Anzahl von Ausgangszuständen (makroskopisches System) werden alle Phasenlagen gleichverteilt auftreten. Weil der Probeschritt über alle Phasenlagen mittelt, verschwinden nun alle Interferenzterme. Wellenpakete, die aus verschiedenen Ausgangszuständen des makroskopischen Systems entstanden sind, sind zueinander inkohärent. Konkret für das NeNePo-Experiment bedeutet dies, daß die Besetzung verschiedener Vibrationszustände des Anions zur Bildung zueinander inkohärenter Vibrationswellenpakete auf der Grundzustandsfläche des Neutralteilchens führt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung muß jetzt für alle Wellenpakete separat gelöst werden und die Wirkung des Probepulses auf jedes Wellenpaket einzeln untersucht werden. Das detektierte Signal ist dann die Summe der Teilsignale der einzelnen Wellenpakete.

Diese Betrachtungen machen deutlich, warum für eine vollständig quantenmechanische Berechnung der NeNePo-Signale eine niedrige Temperatur von Vorteil ist. Die Zahl der besetzten Vibrationszustände des Anions nimmt mit steigender Temperatur näherungsweise mit dem Faktor $(T_2/T_1)^f$, wobei f die Zahl der Freiheitsgrade des Moleküls ist, zu³⁴. Der Rechenaufwand für die aufwendigen Simulationen steigt also dramatisch an.

Interessant ist die Frage, wann die Kohärenz innerhalb der einzelnen Wellenpakete zerstört wird. Die Phasenbeziehungen zwischen den Eigenzuständen bleiben erhalten, solange das makroskopische System nicht mit seiner Umwelt wechselwirkt. Wechselwirkung kann die spontane Emission oder Absorption von Photonen, das Auftreten von Stößen oder die Fragmentation der Moleküle bedeuten. An Alkalidimeren wurde gezeigt, daß die Phasenbeziehungen zwischen den Vibrationseigenzuständen über mehr als hundert Pikosekunden erhalten bleiben können³⁵. Das Auftreten von IVR-Prozessen, also der Umverteilung der Vibrationsenergie in andere Schwingungsmoden, ist nicht mit einem Verlust der Kohärenz gleichzusetzen, obwohl sie zu einem völligen Zerfließen des Wellenpakets führen können. Die Beobachtung von sogenannten „Revivals“, mit denen die Refokussierung eines Wellenpakets nach dem Zerfließen bezeichnet wird, zeigt, daß die Kohärenz

³⁴ Die Abschätzung folgt aus der Betrachtung des Boltzmann-Faktors $\exp(-h\nu(n+1/2)/kT)$, der die relative Besetzung der Zustände in jedem Freiheitsgrad angibt.

³⁵ (Schreiber 1998)

erhalten bleibt³⁶. Die Zeit, die bis zur Rückkehr eines Wellenpakets in seinen Ausgangszustand vergeht, wird bestimmt durch die Zahl der beteiligten Zustände und ihre jeweiligen Schwingungsfrequenzen. Sind die Schwingungsfrequenzen der am Wellenpaket beteiligten Zustände gleich, z.B. im harmonischen Oszillator, tritt kein Zerfließen des Wellenpakets auf. Durch Anharmonizitäten und die Kopplung an andere Schwingungsfreiheitsgrade zerfließt das Wellenpaket in einem Molekül wie dem Silber-Trimer sehr rasch. Für die Wiederkehrzeit des Wellenpakets in die lineare Anfangskonfiguration im Silber-Trimer läßt sich im Prinzip eine obere Grenze angeben, da der zur Berechnung der Wiederkehrzeit bei Dimeren oder Rydbergatomen angewandte Formalismus³⁷ sich auch auf das Silber-Trimer anwenden läßt. Aufgrund der großen Zahl beteiligter Vibrationseigenzustände ist dies aber nicht praktikabel. Die Wiederkehrzeit liegt jedoch deutlich über der im Experiment verfügbaren Beobachtungszeit.

Die Frage, ob z.B. das Silber-Trimer eine chaotische Dynamik aufweisen kann, hat in diesem Zusammenhang ebenfalls ihre Berechtigung. Die chaotischen Eigenschaften von klassischen Drei-Körper-Systemen³⁸ legen nahe, für das Silber-Trimer ebenfalls eine Sensitivität bezüglich der Anfangsbedingungen zu erwarten. Diesen Erwartungen kann man prinzipiell widersprechen, da eine Voraussetzung für das Auftreten von Chaos eine nichtlineare Bewegungsgleichung ist³⁹. Die Schrödingergleichung ist jedoch linear und erlaubt somit kein Chaos, d.h. keine von Null verschiedenen Lyapunov-Exponenten. Das mit „Quantenchaos“ bezeichnete Forschungsgebiet befaßt sich lediglich mit dem Grenzbereich zwischen klassisch chaotischen und quantenmechanischen Systemen, wo bei hohen Quantenzahlen das Korrespondenzprinzip zu greifen beginnt. Ein Beispiel hierfür sind Rydbergzustände in Atomen. Ob die Relaxationsdynamik von linearen Silber-Trimeren aufgrund der großen Masse der Atome und der großen Vibrationsanregung ebenfalls in diesen Grenzbereich fällt und die Frage nach chaotischen Eigenschaften der Dynamik eine Neubetrachtung verdient, ist jedoch ungeklärt.

³⁶ (Rutz 1996)

³⁷ (Averbukh et al. 1989)

³⁸ (Poincare 1892), (Cramer 1993)

³⁹ (Korsch et al. 1996)

Was bedeutet die inkohärente Überlagerung der von verschiedenen Anfangszuständen gebildeten Wellenpakete nun für die fs-Spektroskopie?

Ein Ziel der fs-Spektroskopie ist die Messung der Reaktionsraten aus einem definierten Quantenzustand in einen anderen definierten Quantenzustand⁴⁰. Das Ziel der „kohärenten Kontrolle“ ist, einen Anfangszustand unter Ausnutzung quantenmechanischer Kohärenzen gezielt in einen Endzustand zu überführen⁴¹. In einem Ensemble von Molekülen bei Raumtemperatur liegen jedoch aufgrund der Vibrationsanregung eine Vielzahl verschiedener Quantenzustände vor. Es muß nach Methoden gesucht werden, die aus dem Gesamtsignal auf die Beiträge der einzelnen Wellenpakete zurückschließen lassen. Für Dimere, deren Wellenpaketdynamik sehr einfach ist, kann man dies bei ausreichend langer Beobachtung der Dynamik erreichen⁴². Für komplexere Systeme ist dieses Problem bisher ungelöst.

Für die kohärente Kontrolle an realen Systemen muß das Problem umfassender formuliert werden: Nicht einfach der optimale Laserpuls für die Überführung eines quantenmechanischen Ausgangszustandes in einen bestimmten quantenmechanischen Endzustand ist zu suchen, sondern ein Ensemble von Molekülen, die verschiedene Zustände besetzen, soll in einen Endzustand gebracht werden. Der für die Reaktion von einem Ausgangszustand (z.B. dem Vibrationsgrundzustand) in einen Endzustand optimale Laserpuls ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit nicht gleichzeitig optimal für einen anderen Ausgangszustand⁴³. Eine für eine Reaktion bei Raumtemperatur angewandte Optimierung der Pulsform des Lasers findet also wahrscheinlich einen Kompromiß zwischen den verschiedenen, für einzelne Zustände optimalen Laserpulsen. Dies erschwert natürlich die Beantwortung der Frage: Warum liefert das Experiment diese Pulsform?

Wie stark der Einfluß der Ausgangszustände auf die Wellenpaketdynamik tatsächlich ist, sollen die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente näher untersuchen.

⁴⁰ A. Zewail in (Manz et al. 1995) und (Zewail 1996)

⁴¹ (Tannor et al. 1985)

⁴² (Gruebele et al. 1990)

⁴³ (Manz et al. 1998)

2.3 Simulationen des NeNePo-Experiments

Seitdem die ersten NeNePo-Experimente am Ag_3 von S. Wolf publiziert wurden⁴⁴, wurde dem Ansatz von theoretischer Seite viel Aufmerksamkeit gewidmet. Die Simulation der Spektren erfolgte mit Methoden zunehmender Komplexität. Die ersten Berechnungen zum Ag_3 wurden von H. Jeschke et al.⁴⁵ durchgeführt. In ihnen wurden Potentialenergieflächen mit Hilfe der tight-binding-Methode berechnet und auf diesen Oberflächen Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt. Sie erklärten die wesentlichen Charakteristika der NeNePo-Spektren und wiesen auf die Bedeutung der Temperatur des Anionenensembles hin. Wesentlich vertieft wurde das Verständnis durch die Berechnungen von M. Hartmann et al.⁴⁶. Detaillierte Molekulardynamik-simulationen wurden mit sehr genauen *ab initio* Potentialenergieflächen verknüpft. Diese Arbeit wird im ersten Unterkapitel dargestellt. Der vorläufige Höhepunkt ist die komplett quantenmechanische Wellenpaketpropagation des Ag_3 , die von I. Andrianov et al.⁴⁷ unter Benutzung der *ab initio* Potentialflächen durchgeführt wurde und einen Blick auf die Quanteneffekte erlaubt. Dieser Arbeit ist das zweite Unterkapitel gewidmet.

Ein Ansatz, die Dynamik größerer Cluster mit mehr als 10 Atomen zu beschreiben, kommt von C. Yannouleas und U. Landman⁴⁸ und beendet den Überblick über die Resultate der theoretischen Arbeiten.

2.3.1 Geometrische Relaxation und IVR-Prozesse des Ag_3

Eine detaillierte, semiklassische Untersuchung der Relaxationsdynamik des Silber-Trimers wurde von M. Hartmann et al.⁴⁶ veröffentlicht. In dieser Arbeit wurden *ab initio* Potentialflächen benutzt, die die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen mit der Configuration-Interaction-Methode modellierten,

⁴⁴ (Wolf et al. 1995)

⁴⁵ (Jeschke et al. 1996), (Jeschke et al. 1996)

⁴⁶ (Hartmann et al. 1998), (Hartmann et al. 1998)

⁴⁷ (Andrianov et al. 1999)

⁴⁸ (Yannouleas et al. 1998)

und somit eine sehr hohe Genauigkeit aufwiesen. Die Wellenfunktionen des Anions und des Neutralteilchens wurden simuliert, indem eine klassische Phasenraumdicke im Grundzustand des Anions erzeugt wurde, die dann durch den Photodetachment-Prozeß auf die Grundzustandsfläche des Neutralteilchens übertragen und dort klassisch propagiert wurde. Die Temperatur des Anionenensembles legt die mittlere kinetische Energie der Phasenraumdicke im anionischen Grundzustand fest. Verschiedene Temperaturen können daher mit dieser Methode sehr einfach simuliert werden. Um die NeNePo-Signale zu berechnen, wurde als Probeschritt eine Einphotonenionisation angenommen. Die Signale wurden dann bei verschiedenen Photonenenergien für das klassische NeNePo-Experiment und ein ZEKE-NeNePo-Experiment berechnet. ZEKE-NeNePo bedeutet, daß nur Ionen detektiert werden, die Elektronen mit verschwindender kinetischer Energie emittiert haben (**Z**ero-**E**lectron-**K**inetic-**E**nergy)⁴⁹.

Die Ergebnisse dieser Molekular-Dynamik-Simulationen lassen sich am besten visualisieren, indem man die Schar der Trajektorien, die die Entwicklung der Phasenraumdicke darstellen, auf die Fläche des Konfigurationsraums, die durch die Koordinate der Biegeschwingung und die Koordinate der symmetrischen Streckschwingung aufgespannt wird, aufträgt (Abb. 2.9). Da die hochenergetische asymmetrische Streckschwingung wenig angeregt und von den beiden anderen Schwingungen anfangs entkoppelt ist, findet die Dynamik im wesentlichen in der Q_x -Koordinate (Biegeschwingung) und der Q_s -Koordinate (sym. Streckschwingung) statt.

⁴⁹ (Schlag et al. 1993)

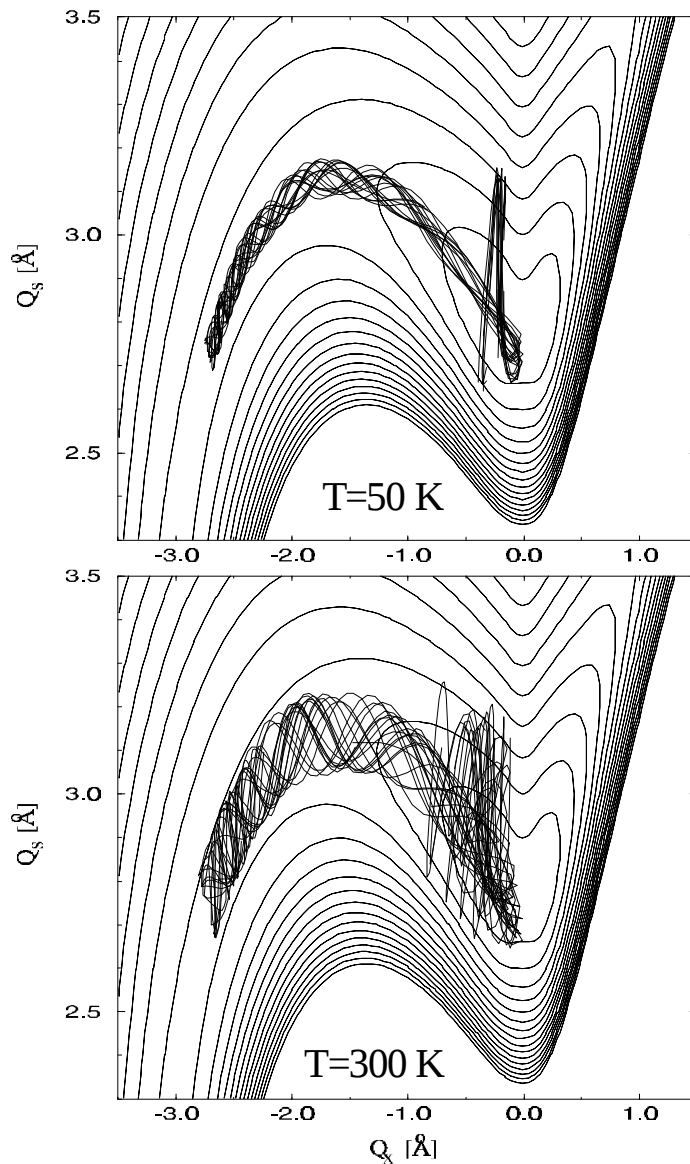


Abbildung 2.9: Die Evolution von 20 Trajektorien auf der Potentialenergiefläche des Neutralteilchens für 1.2 ps unter Startbedingungen, die einer Anionentemperatur von 50 K (oben) oder 300 K (unten) entsprechen.

Die Darstellung der Trajektorien auf der Potentialfläche des Neutralteilchens illustriert die Bewegung des Silbertrimers: Einer konzertierten Streck- und Biegebewegung folgt die Kollision der beiden Endatome, die in eine symmetrische Schwingungsbewegung überleitet. Die Mehrzahl der Trajektorien verläßt die Umgebung des Gleichgewichtszustands nicht mehr. Sehr deutlich wird der Einfluß der Temperatur. Eine höhere Temperatur führt zu einer größeren Verteilung der Startpositionen, da das Anionenensemble einen größeren Phasenraum einnimmt (klassisches Bild). Die Kollision der

Endatome vergrößert die Verteilung der Trajektorien auf der Potentialfläche noch einmal stark, so daß bei einer Anionentemperatur von 300 K von einer gerichteten Bewegung nach der Kollision nicht mehr gesprochen werden kann. Ob diese Ausbreitung der Phasenraumdicke auf quantenmechanische Effekte (siehe Kapitel 2.3.2) zurückzuführen ist oder ob sie allein der inkohärenten Superposition der Wellenpakete, die durch Photodetachment von verschiedenen Vibrationszuständen des Anions erzeugt wurden, zuzuordnen ist, kann mit Hilfe der Molekulardynamik-Simulationen nicht sauber getrennt werden.

Betrachtet man die Verteilung der kinetischen Energie in den verschiedenen Vibrationsmoden (Abb. 2.10), kann man verschiedene Phasen der Relaxation unterscheiden⁵⁰: Anfangs nimmt die kinetische Energie nur in der Biegeschwingung zu, diese Phase wird als geometrische Relaxation bezeichnet, und endet mit der Kollision der Endatome. Diese ruft eine Umverteilung der kinetischen Energie hervor, die für die 300 K-Situation als dissipative Umverteilung der Vibrationsenergie bezeichnet werden kann, da sie zu einer sofortigen Equilibrierung der Energieverteilung in den drei Schwingungsmoden führt. Für die 50 K-Trajektorien ist die geometrische Relaxation von einer kurzen Phase der resonanten Umverteilung der Schwingungsenergie zwischen der Biegeschwingung und der symmetrischen Streckschwingung gefolgt. Diese Oszillation der kinetischen Energie zwischen den beiden Vibrationsmoden ist jedoch stark gedämpft, da Energie in die asymmetrische Streckschwingung abfließt. Nach 2 ps ist auch hier die dissipative Umverteilung der Schwingungsenergie beendet.

⁵⁰ (Hartmann et al. 1998)

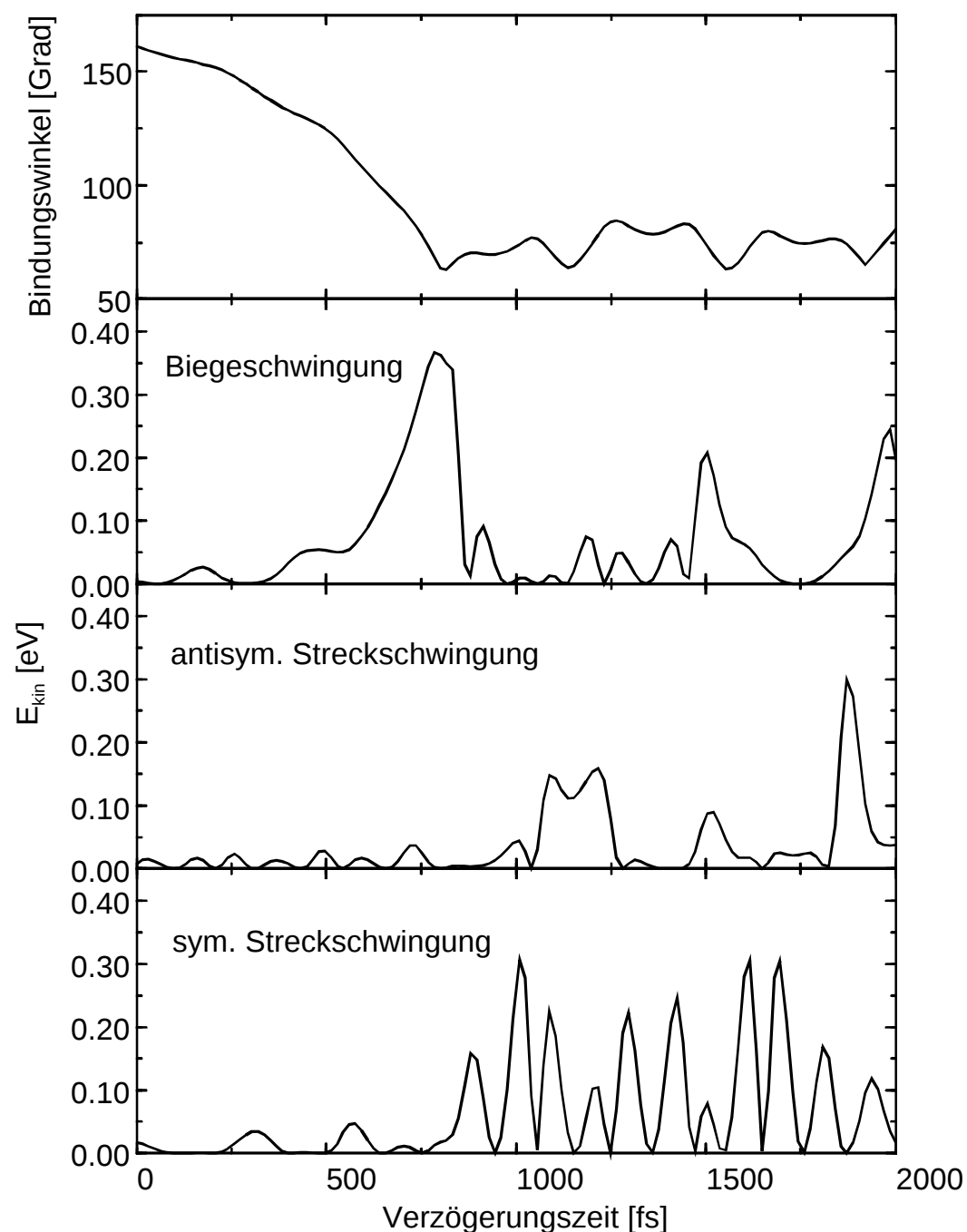


Abbildung 2.10: Die Dekomposition der kinetischen Energie einer einzelnen Trajektorie in die Vibrationsmoden zeigt das Anwachsen der kinetischen Energie während der Einklappbewegung in der Biegeschwingung und die Energieumverteilung nach der Kollision der Endatome. Die Temperatur der Anionen beträgt 300 K.

Die Kationensignale wurden durch die Simulation des Photoionisationsprozesses berechnet (Abb. 2.11 und 2.12). Je nachdem, ob nur Kationen zum Signal beitragen, die Elektronen mit verschwindender kinetischer Energie emittiert haben (ZEKE), oder ob die Gesamtzahl der Kationen das Signal bildet, detektiert der Probeschritt den Aufenthalt der Trajektorienschar in einem schmalen Streifen der Potentialenergiefläche oder in dem ganzen Bereich, dessen Ionisationspotential unter der Photonenenergie liegt. Das ZEKE-Signal ist daher näherungsweise die Ableitung des Gesamtsignals.

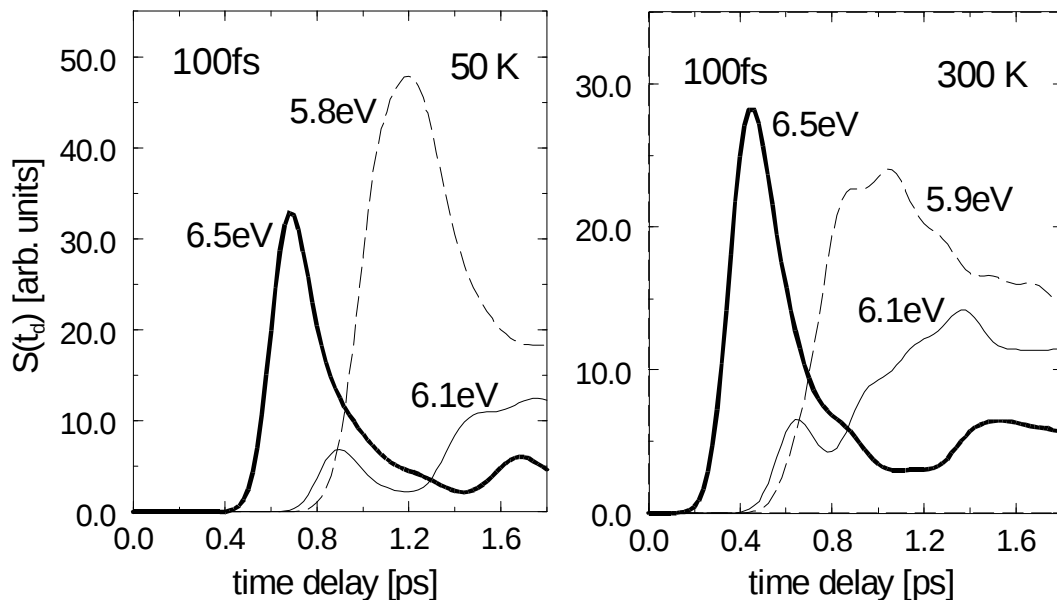


Abbildung 2.11: NeNePo-ZEKE-Signale berechnet von M. Hartmann et al.⁵¹ für eine Pulsdauer von 100 fs und einer Energie des Probephotons von 5.8 eV, 6.1 eV bzw. 6.5 eV. Für eine Anionentemperatur von 50 K (links) sind die Signale um etwa 200 fs gegenüber dem 300 K-Fall (rechts) zu größeren Verzögerungszeiten verschoben.

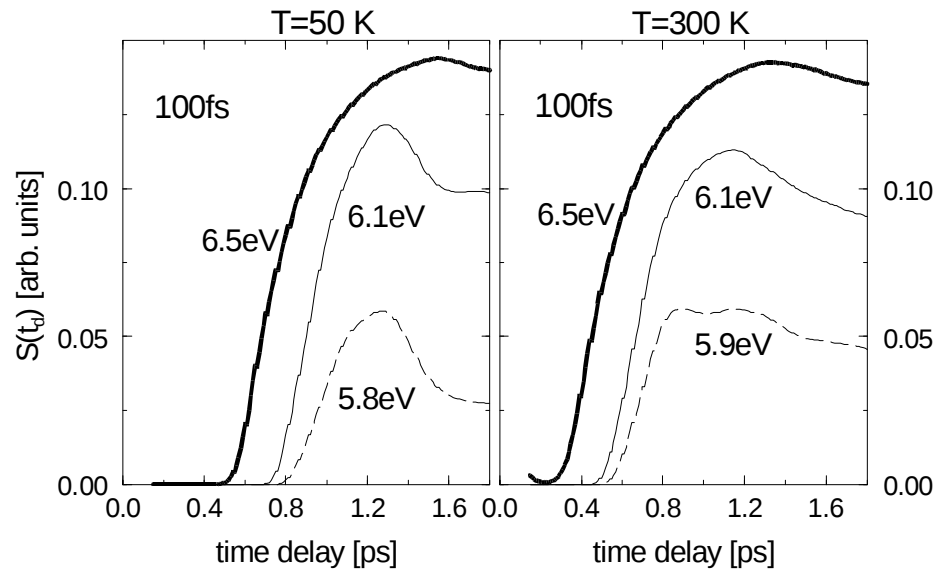


Abbildung 2.12: NeNePo-Signale berechnet von M.Hartmann et al.⁵¹ für eine Pulsdauer von 100 fs und verschiedene Energien des Probephotons. Das Signal verschiebt sich wiederum um etwa 200 fs bei einer Änderung der Anionentemperatur von 50 K (links) auf 300 K (rechts).

Die Interpretation der allgemeinen Form des Signals ist folgende: Anfangs ist das Signal gering, da das Ionisationspotential des linearen Neutralteilchens zu groß ist, während der Relaxation nimmt das Ionisationspotential ab, so daß dann eine Ionisation möglich ist. In Abbildung 2.13 sind Konfigurationen gleichen Ionisationspotentials durch Konturlinien miteinander verbunden. Hier wird deutlich, warum auch für eine Temperatur von 50 K keine Modulation des Signals nach der Kollision der Endatome bei etwa 1 ps erkennbar ist: Die Bewegung der Trajektorienschar ist zwar scharf definiert, verläuft aber entlang einer Linie konstanten Ionisationspotentials. Der wesentliche Unterschied der Spektren für 300 K und 50 K besteht in einer Verschiebung des Signals zu späteren Zeiten, hervorgerufen durch die geringeren Anfangsgeschwindigkeiten der Neutralteilchen im 50 K-Fall.

⁵¹ (Hartmann et al. 1998)

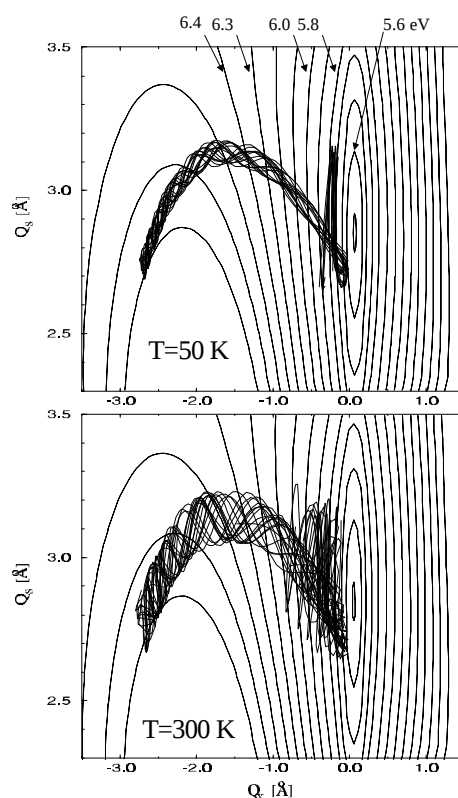


Abbildung 2.13: Pakete von 20 Trajektorien auf die Differenzenergiefläche zwischen Kation und Neutralteilchen projiziert. Die Konturlinien verbinden Konfigurationen gleichen Ionisationspotentials (entnommen aus (Hartmann et al. 1998)).

2.3.2 Vollständig quantenmechanische Simulationen

Unter Ausnutzung der Rechenleistung von Hochleistungs-Parallelrechnern ist es in der Arbeitsgruppe von Prof. Manz gelungen, die zeitabhängige Schrödingergleichung unter Berücksichtigung aller drei Dimensionen des Ag_3 zu lösen⁵². Dies liefert das bisher detaillierteste Bild der Relaxationsdynamik des Silber-Trimers, da auch die quantenmechanischen Effekte, wie Interferenzen zwischen Teilen des Wellenpakets, sichtbar werden. Insbesondere die Modellierung des Ausgangszustands des Anionenensembles unterscheidet sich von den semiklassischen Simulationen. Bei den voll quantenmechanischen

⁵² (Andrianov 1999)

Simulationen werden die Wellenfunktionen der einzelnen Vibrationseigenzustände des Anions berechnet. Die Besetzung dieser Zustände wird dann entsprechend der Anionentemperatur vorgenommen. Im nächsten Schritt werden die aus den einzelnen Eigenzuständen heraus durch den Pumpimpuls gebildeten Wellenpakete berechnet und einzeln propagiert, da sie zueinander inkohärent sind. Anhand der so erhaltenen Wellenpakete auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands des Neutralteilchens werden dann die Ionisationssignale für eine Einphotonenionisation berechnet. Da mit zunehmender Temperatur immer mehr Vibrationseigenzustände des Anions besetzt werden, müssen immer mehr Wellenpakete propagiert werden. Dies limitiert die Methode auf eine Temperatur des Anionen-Ensembles von 70 K. Für tiefe Temperaturen wird der Zustand des Anionenensembles jedoch hervorragend erfaßt. Abbildung 2.14 zeigt die interessanten Ergebnisse der Simulation der NeNePo-Spektren. Aufgetragen sind der Kationenstrom gegen die Verzögerungszeit für die verschiedenen Eigenzustände des Anions aus denen der Pumpimpuls anregt und eine Überlagerung dieser Signale, die einer Temperatur von 50 K entspricht. Die Form der Spektren hängt sensitiv davon ab, welcher Anfangszustand betrachtet wird. Diese Empfindlichkeit wird für ein Anionenensemble bei 50 K bereits durch die Überlagerung verwaschen.

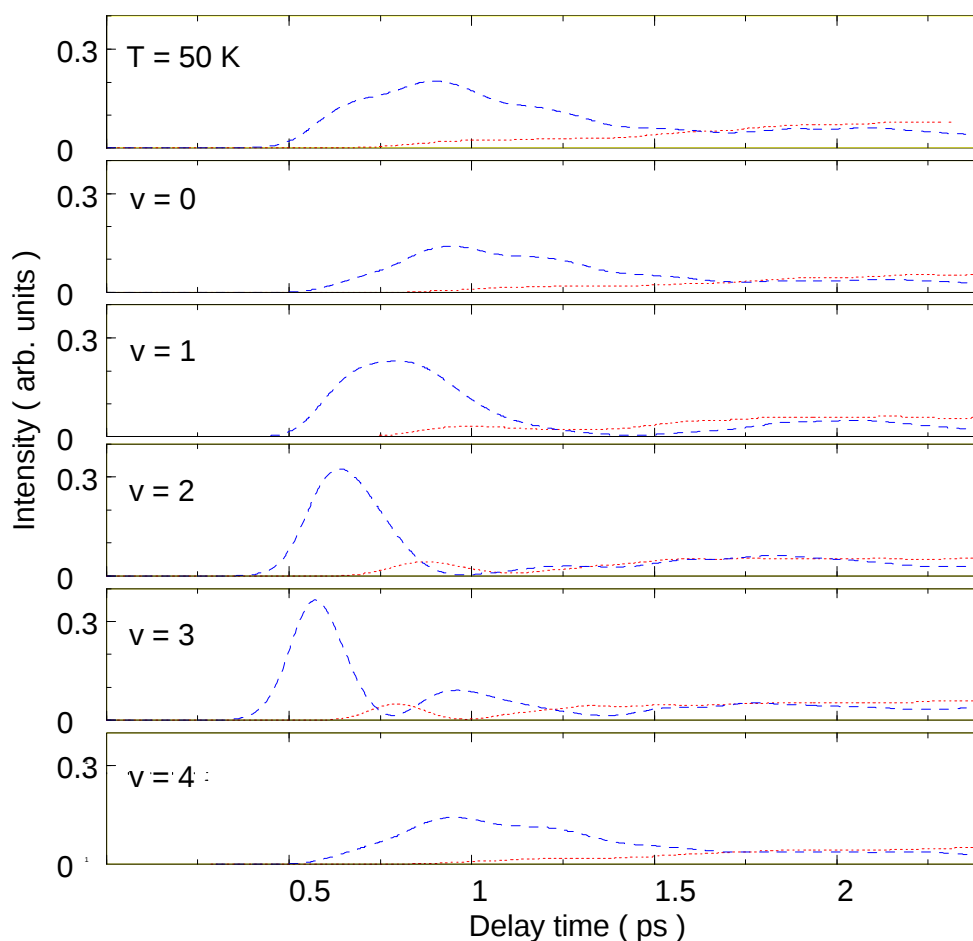


Abbildung 2.14: Die NeNePo-Signale für verschiedene Vibrationseigenzustände des Anions aus den voll quantenmechanischen Berechnungen⁵³ für eine Probeenergie von 6.5 eV (gestrichelt) und 6.1 eV (gepunktet).

Die Darstellung der Wahrscheinlichkeitsdichte auf der Potentialenergiefläche des Neutralteilchens zu verschiedenen Zeiten (Abb. 2.15) zeigt, wie nach der Reflektion des Wellenpakets an der Potentialwand Interferenzen zwischen einlaufenden und auslaufenden Teilen des Wellenpakets auftreten. Deutlich erkennbar ist auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ausgangszustands am Zeitnullpunkt (0 ps) und die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte über den gesamten energetisch zugänglichen Bereich nach Abschluß der IVR (2.42 ps).

⁵³ (Andrianov 1999)

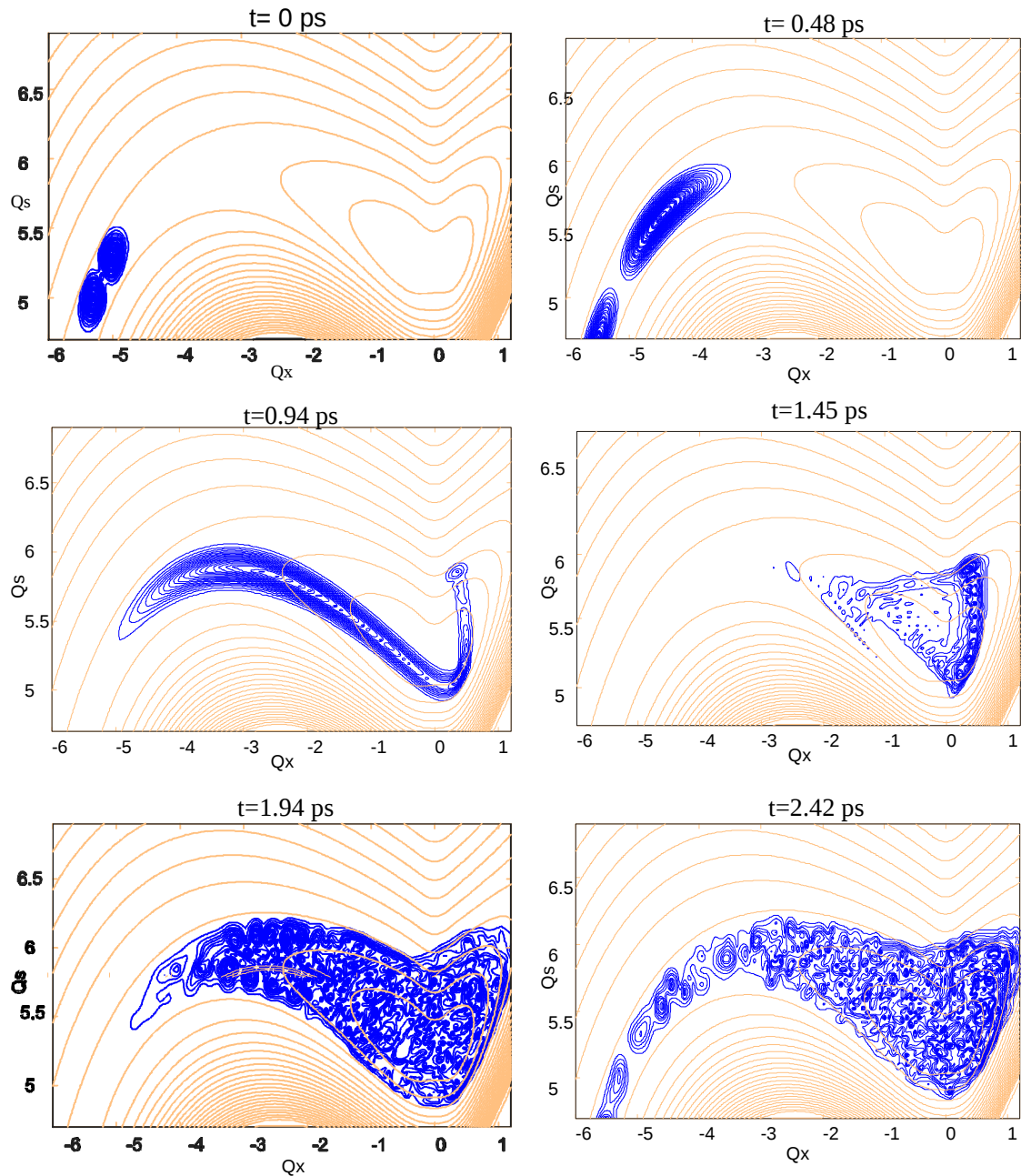


Abbildung 2.15: Quantenmechanische Simulation der Wellenpaketpropagation des Ag_3 von I. Andrianov⁵³. Der Vibrationszustand des Anions war $n = 1$ in der Q_x -Koordinate und $n = 0$ in den anderen Freiheitsgraden.

2.3.3 NeNePo-Simulationen an größeren Clustern

Mit zunehmender Clustergröße nimmt der numerische Aufwand zur Berechnung der Potentialenergieflächen mit Hilfe von *ab initio* Methoden und zur vollständig quantenmechanischen Simulation der Dynamik exponentiell zu.

Gleichzeitig können jedoch die Clustereigenschaften immer besser durch Modelle beschrieben werden, die die Details der Kernkonfiguration nicht mehr berücksichtigen. Ein Beispiel hierfür ist das Jellium-Modell, das in der Arbeit von C. Yannouleas und U. Landman⁵⁴ als Basis für die Simulation eines NeNePo-Experiments am Ag_{14} benutzt wird. Die Potentialenergieflächen wurden mit Hilfe eines semiempirischen Ansatzes berechnet, und die Relaxation des durch den Photodetachmentschritt angeregten Clusters wurde mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen untersucht. Der größte Nachteil des Ansatzes ist, daß die Umverteilung von Vibrationsenergie in andere Freiheitsgrade nicht berücksichtigt wird, da der Cluster als inkompressibles Ellipsoid mit nur 2 Freiheitsgraden angenähert wird. Die berechneten Spektren zeigen eine starke Empfindlichkeit gegenüber der Probewellenlänge und der Temperatur (Abb. 2.16).

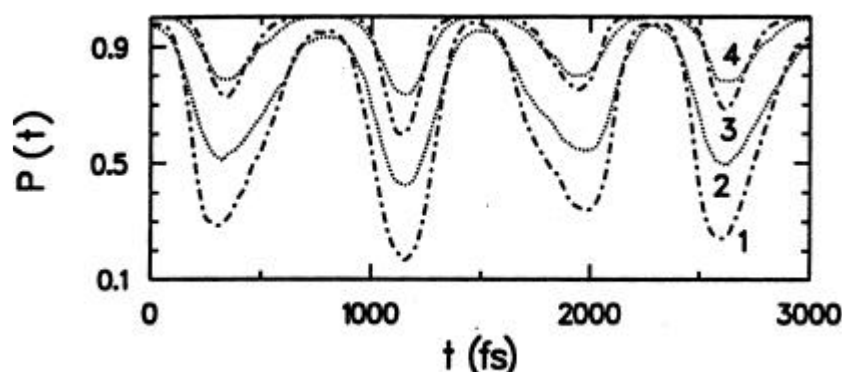


Abbildung 2.16: Die zeitliche Entwicklung der Ionisationswahrscheinlichkeit des Ag_{14} nach dem Photodetachment. Die Energie des Probepulses beträgt 5.85 eV bei Temperaturen von 300 K (1) und 600 K (2) bzw. 5.9 eV bei 300 K (3) und 600 K (4).

⁵⁴ (Yannouleas et al. 1998)