

Kapitel 6

Resultate zur NeNePo-Spektroskopie an Clustern

In diesem Kapitel werden Messungen zur NeNePo-Spektroskopie am Silberdimer und am gemischten Silber-Gold-Trimer Ag_2Au vorgestellt. Die Untersuchungen am Ag_2 zeigen, daß mit Hilfe der NeNePo-Spektroskopie die Schwingungsdynamik dieses Moleküls in Echtzeit aufgelöst werden kann. Dieses ermöglicht ein besseres Verständnis der Dynamik in einem chemisch reaktiven Komplex. Erste Messungen zum sogenannten *reaktiven NeNePo* wurden am Cluster-Liganden-Komplex $Ag_2O_2^-$ vorgenommen. Es folgt die Beschreibung von Messungen am Ag_2Au , bei dem die geometrische Relaxation und die intramolekulare vibrationelle Umverteilung der Energie im Neutralteilchen beobachtet werden konnten.

6.1 NeNePo am Ag_2

Ein wichtiges Ziel der Untersuchungen mit Hilfe der spektroskopischen Methode des reaktiven NeNePo ist, Informationen über die Kerndynamik einer in einem Neutralteilchen stattfindenden chemischen Reaktion, z.B. einer Isomerisierungsreaktion oder einer Fragmentationsreaktion, zu erhalten. Dabei besteht insbesondere ein Interesse daran, die Abfolge und Zeitskalen der Reaktionsprozesse und die bei der Reaktion entstehenden Produkte zu identifizieren. Der besondere Vorteil der NeNePo-Spektroskopie gegenüber anderen fs-spektroskopischen Methoden ist, wie bereits in Abschnitt 3.2 geschildert, daß eine Untersuchung der Dynamik im elektronischen

Grundzustand des Neutralen möglich ist. Eine weitere Besonderheit des reaktiven NeNePo ist, daß die zu untersuchende Reaktion zeitlich gesehen sehr kontrolliert ausgelöst werden kann. Dieses ist genau dann möglich, wenn die Reaktion nur im Neutralteilchen stattfinden kann, während sie im anionischen Zustand des Teilchens "eingefroren" ist. Bei so gearteten Systemen ist es durch Ablösung des zusätzlichen Elektrons mit Hilfe eines fs-Laserpulses möglich, die Reaktion in Gang zu setzen. Die Entwicklung der Kerndynamik kann dann in Echtzeit durch zeitverzögerte Einstrahlung eines zweiten fs-Laserpulses, der das System ionisiert, verfolgt werden. Experimentell gesehen, erfolgt die Implementierung des reaktiven NeNePo Schemas folgendermaßen: Zunächst muß ein anionisches System präpariert werden, beispielsweise ein Cluster-Adsorbat-Komplex. Dieser kann direkt in der Ionenquelle oder in der Oktopol-Ionenfalle erzeugt werden. Die Ablösung des Elektrons mit Hilfe des fs-Pumpimpulses transferiert das System auf die neutrale Potentialenergiefläche, wobei aufgrund des Franck-Condon-Prinzips am Zeitpunkt Null die Geometrie des Anions beibehalten wird. Diese Konfiguration kann jedoch für das Neutralteilchen instabil sein, d.h. sie kann einen Übergangszustand im Neutralen darstellen. Die durch den Ladungsentzug ausgelöste Dynamik kann daher zur Dissoziation oder Isomerisierung des neutralen Komplexes führen. Die Abspaltung eines Teils des Komplexes oder die Änderung seiner geometrischen Struktur kann dann mit Hilfe des fs-Probeimpulses zeitaufgelöst gemessen werden.

Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit vorgestellten Reaktivitätsmessungen bieten sich Cluster-Liganden-Komplexe für Untersuchungen mittels des reaktiven NeNePo an. Das oxidierte Silberdimer ist ein besonders interessantes System. Wie bereits in Abschnitt 5.1 gesehen, weist das Silberdimer ein stark ladungsabhängiges Reaktivitätsverhalten gegenüber Sauerstoff auf. Um genaue Aussagen über die Dynamik des Cluster-Adsorbat-Komplexes machen zu können, ist es jedoch hilfreich, zunächst die NeNePo-Spektroskopie am reinen Cluster, hier also Ag_2 , durchzuführen.

Dimere stellen *per se* die einfachsten Systeme dar, an denen Molekülspektroskopie betrieben werden kann, da sie nur einen Schwingungsfreiheitsgrad besitzen. Dieses führt bei Untersuchungen auf der Femtosekundenzeitskala insbesondere dazu, daß eine Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR) an Dimeren nicht beobachtet werden kann. In vielen Fällen lassen sich die Potentialenergiekurven dieser Systeme sowohl durch theoretische Berechnungen als auch durch experimentelle Daten aus hoch-

auflösender Schwingungsspektroskopie mit guter Präzision bestimmen. Dieses erlaubt eine einfachere Interpretation der gemessenen Ultrakurzzeitdynamik als bei größeren Clustern.

Das Wechselwirkungspotential für einen bindenden Zustand in einem Dimer $D(r)$ als Funktion des Kernabstandes r läßt sich durch das Morse-Potential beschreiben,³⁰

$$D(r) = D_0(1 - \exp(-\alpha(r - r_e)))^2 \quad (6.1)$$

wobei D_0 die Bindungsenergie des Dimers in dem betrachteten elektronischen Zustand angibt, α ein molekülspezifischer Parameter ist und r_e der Bindungsabstand des Moleküls im niedrigsten Schwingungsniveau des Zustandes.

Es existiert eine Reihe sowohl spektroskopischer als auch theoretischer Untersuchungen für alle drei Ladungszustände des Silberdimers. Der Grundzustand des Anions $X - Ag_2^-$ wurde u.a. von Ho *et al.*⁹⁴ mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die gemessene Schwingungsfrequenz beträgt $\omega_e = 145 \text{ cm}^{-1}$, der Bindungsabstand $r_e = 2.65 \text{ \AA}$ und die Bindungsenergie $D_0 = 1.37 \text{ eV}$. Ferner beträgt die vertikale Elektronenablöseenergie des Silberdimers $E_{VDE} = 1.02 \text{ eV}$. Die Autoren konnten ebenfalls einige spektroskopische Parameter für den Grundzustand $X - 1^1\Sigma_g$ des Neutralen und den niedrigsten Triplett-Zustand $1^3\Sigma_u$ bestimmen. Letzterer liegt 1.74 eV über dem Grundzustand. Leider sind keine experimentellen Parameter des Triplett-Zustands wie Schwingungsfrequenz, Bindungsabstand und Bindungsenergie bekannt. Im von Ho *et al.* gemessenen Photoelektronenspektrum des Ag_2^- wurde für den Triplett-Zustand keine Schwingungsprogression beobachtet. Die Autoren führen dieses einerseits auf die begrenzte energetische Auflösung des Spektrometers zurück. Andererseits läßt sich dieses auch dadurch deuten, daß es sich um einen Übergang in das Dissoziationskontinuum des Triplett-Zustands handelt.⁹⁴ Dieses ist für die im weiteren folgende Interpretation der NeNePo-Spektren des Ag_2 bedeutend. Aufgrund der nicht vorhandenen experimentellen Werte wurde für die Bestimmung der Parameter des Morse-Potentials auf theoretische Berechnungen auf Grundlage der *multireference configuration interaction* (MRD-CI) Methode von Bonačić-Koutecký *et al.*¹¹³ zurückgegriffen. Zwei weitere, energetisch niedrig liegende Triplett-Zustände, $1^3\Pi_u$ und $1^3\Sigma_g$ wurden ebenfalls aus den Berechnungen von Bonačić-Koutecký *et al.* entnommen. Der $X - 1^1\Sigma_g$ und der $A - 1^1\Sigma_u$ Zustand des neutralen Ag_2 wurden mittels hochauflösender Fluoreszenzspektroskopie von Krämer *et al.*¹¹⁴ charakterisiert. Für den Grundzustand beträgt die gemessene Schwingungsfrequenz $\omega_e = 192.4 \text{ cm}^{-1}$,⁹⁴

der Bindungsabstand $r_e = 2.53 \text{ \AA}^{114}$ und die Bindungsenergie $D_0 = 1.65 \text{ eV}$.⁹⁴ Der A -Zustand liegt 2.85 eV über dem Grundzustand, besitzt eine Schwingungsfrequenz von $\omega_e = 154.6 \text{ cm}^{-1}$ und einen Bindungsabstand von $r_e = 2.65 \text{ \AA}$. Der $B - 1^1\Pi_u$ Zustand des Neutralen wurde von Beutel *et al.*¹¹⁵ mittels resonanter Zweiphotonenionisierung untersucht. Er liegt 4.44 eV über dem Grundzustand, besitzt eine Schwingungsfrequenz von $\omega_e = 151.4 \text{ cm}^{-1}$ und einen Bindungsabstand von $r_e = 2.62 \text{ \AA}$. Desweiteren sind spektroskopische Untersuchungen des $C - 2^3\Pi_u$ Zustands, des $D - 3^1\Sigma_g$ Zustands und des $E - 2^1\Pi_u$ Zustands bekannt. Brown *et al.*¹¹⁶ bestimmten mittels Absorptionsspektroskopie die Schwingungsfrequenzen und energetische Lage dieser Zustände. Zuverlässige experimentelle bzw. theoretische Daten für höher angeregte Zustände existieren leider nicht. Die Ionisierungsenergie von Ag_2 wurde durch resonante Zweiphotonenionisierung von Beutel *et al.*⁷⁷ zu $E_{IP} = 7.66 \text{ eV}$, die Bindungslänge des Grundzustands des Kations $X - Ag_2^+$ zu $r_e = 2.72 \text{ \AA}$ sowie die Bindungsenergie zu $D_0 = 1.57 \text{ eV}$ und die Schwingungsfrequenz zu $\omega_e = 135.8 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

Mit Hilfe der in Tabelle 6.1 zusammengefassten spektroskopischen Konstanten konnte ein Potentialenergieschema erstellt werden, das eine qualitative Beschreibung des NeNePo-Prozesses am Ag_2 ermöglicht. Hierin sind die Bindungsabstände r_e , die Schwingungsfrequenzen ω_e , die Bindungsenergien D_0 sowie die Energiedifferenz ΔE zwischen den Potentialminima des jeweiligen angeregten Zustands und des Grundzustands angegeben. Die bis auf den $X - 1^1\Sigma_g$ Zustand spektroskopisch nicht bekannten Bindungsenergien der angeregten Zustände des Ag_2 wurden durch Differenzbildung zwischen der Energie der atomaren Zustände im Dissoziationslimit ($r \rightarrow \infty$) und der Lage der Potentialminima ΔE bestimmt. Die Energiepotentiale aller drei Ladungszustände sowie der bekannten angeregten elektronischen Zustände des Silberdimers wurden unter der Annahme von Morse-Potentialen erstellt und sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Ein wichtiger Aspekt der hier vorgestellten Messungen am Ag_2 ist, daß aufgrund der niedrigen Falltemperatur von 100 K das anionische Ensemble im wesentlichen den niedrigsten Schwingungszustand besetzt. Mit Hilfe der Boltzmann-Statistik ergibt sich eine Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes mit $\nu = 0$ von 96% und nur ca. 4% für $\nu = 1$.

Das Experiment wurde einfarbig mit der zweiten Harmonischen des Femtosekun-

Zustand	r_e [Å]	ω_e [cm^{-1}]	D_0 [eV]	ΔE [eV]
$X - Ag_2^-$	2.65 ^c	145 ^c	1.37 ^c	-1.02 ^c
$X - 1^1\Sigma_g - Ag_2$	2.53 ^a	192.4 ^c	1.65 ^c	0
$1^3\Sigma_u$	2.94 ^b	65.1 ^b	0.10	1.71 ^b
$A - 1^1\Sigma_u$	2.65 ^a	154.6 ^a	2.54	2.85 ^a
$1^3\Pi_u$	2.57 ^b	178.0 ^b	1.97	3.42 ^b
$1^3\Sigma_g$	2.79 ^b	117.4 ^b	1.06	4.33 ^b
$B - 1^1\Pi_u$	2.62 ^d	151.4 ^d	0.95	4.44 ^d
$C - 2^3\Pi_u$	2.53 ^e	171.0 ^e	0.72	4.67 ^e
$D - 3^1\Sigma_g$	2.53 ^e	168.2 ^e	0.55	4.84 ^e
$E - 2^1\Pi_u$	2.57 ^e	146.4 ^e	0.40	4.98 ^e
$X - Ag_2^+$	2.72 ^f	135.8 ^f	1.57 ^f	7.66 ^f

Tabelle 6.1: Experimentell gemessene und theoretisch berechnete elektronische Zustände von $Ag_2^{-/0/+}$. ^a Krämer *et al.*,¹¹⁴ ^b Bonačić-Koutecký *et al.*,¹¹³ ^c Ho *et al.*,⁹⁴ ^d Beutel *et al.*,¹¹⁵ ^e Brown *et al.*,¹¹⁶ ^f Beutel *et al.*⁷⁷

denlasers bei $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Einstellung der Laserpulsleistung war sehr kritisch, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten: Eine Änderung der Laserpulsleistung um 50% führte zu einem vollständigen Verlust des transienten Signals. Dieses liegt daran, daß bei zu hohen Leistungen mit einem einzigen Laserpuls ein vertikaler elektronischer Übergang vom Anion zum Kation möglich ist, während bei zu geringen Leistungen eine multiphotonische Ionisierung des Silberdimers mit dem Probepuls nicht möglich ist. Die NeNePo-Spektren sind in Abbildung 6.2 dargestellt, wobei im oberen Spektrum zusätzlich ein *BG 39 Filter*^a verwendet wurde, um vorhandene Restintensitäten der Laserfundamentalen (812 nm) herauszufiltern. Die mit, bzw. ohne *BG 39 Filter* gemessenen Spektren sind qualitativ identisch, nur das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist für die Messung mit dem Filter etwas schlechter. Dieses könnte daran liegen, daß durch den Filter eine Pulsverlängerung (chirp) entsteht, die mit einer Verschlechterung der Zeitauflösung des Experiments verbunden ist. Aus dem Vergleich der beiden Spektren läßt sich schliessen, daß ein Pump- oder Probeprozess, der ein Photon der Fundamentalen (812 nm) involviert, ausgeschlossen werden kann. Die Spektren zeigen drei ausgeprägte Peaks (siehe Abbildung 6.2 Peak (A), (B) und (C)) bei kurzen Verzögerungszeiten ($|t_d| < 0.6 \text{ ps}$) und eine deutliche Schwingungsdynamik bei längeren Zeiten ($|t_d| \geq 0.6 \text{ ps}$). Zunächst

^aDieser Farbfilter besitzt bei einer Dicke von 1 mm eine maximale Transmission von ca. 99% bei $\lambda = 450 \text{ nm}$, während bei $800 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$ die Transmission unter 10^{-4} beträgt.

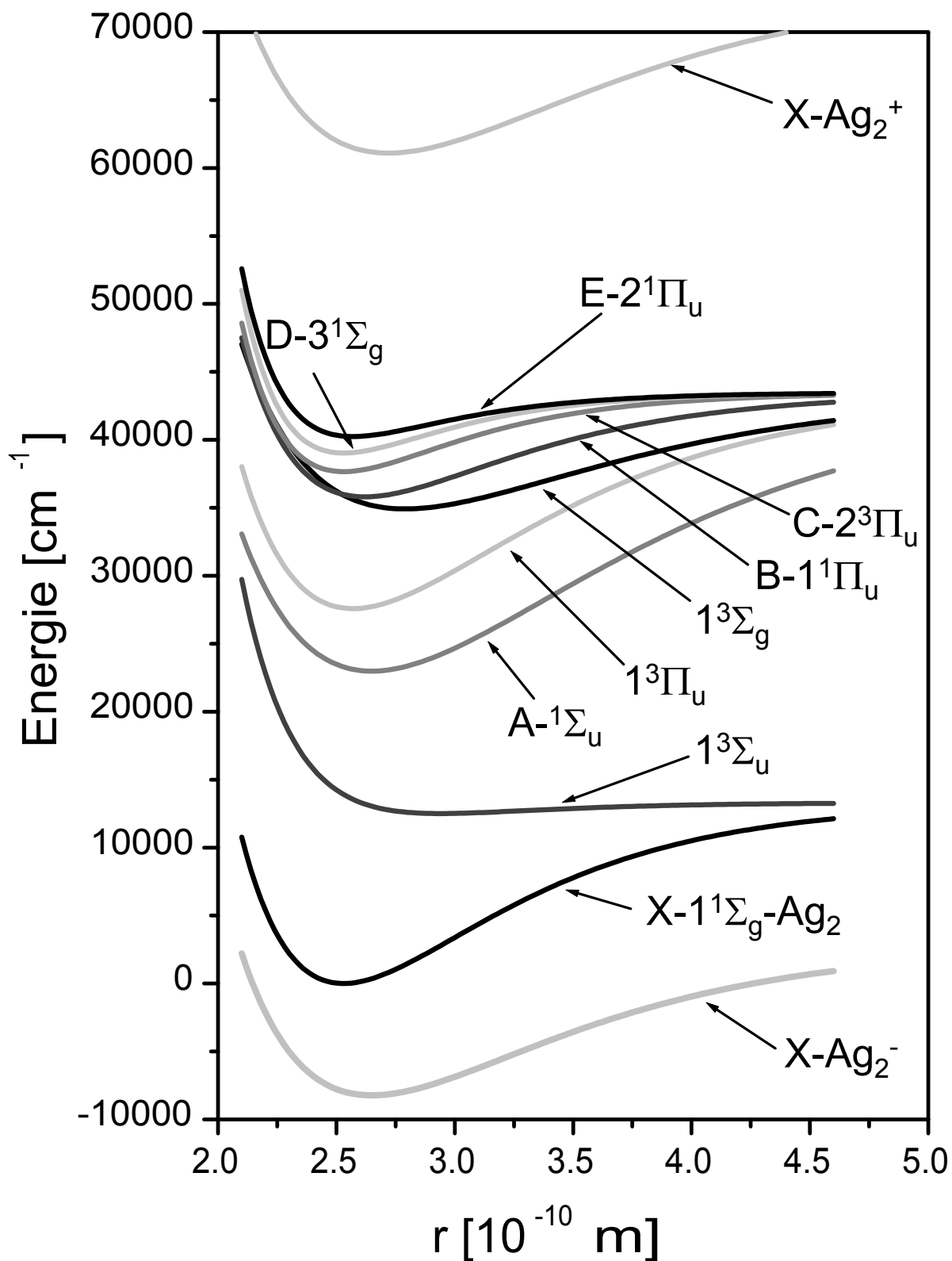


Abbildung 6.1: Potentialenergiekurven der bekannten elektronischen Zustände des $\text{Ag}_2^{-/0/+}$. Die Kurven wurden unter der Annahme von Morse-Potentialen erstellt (siehe Text).

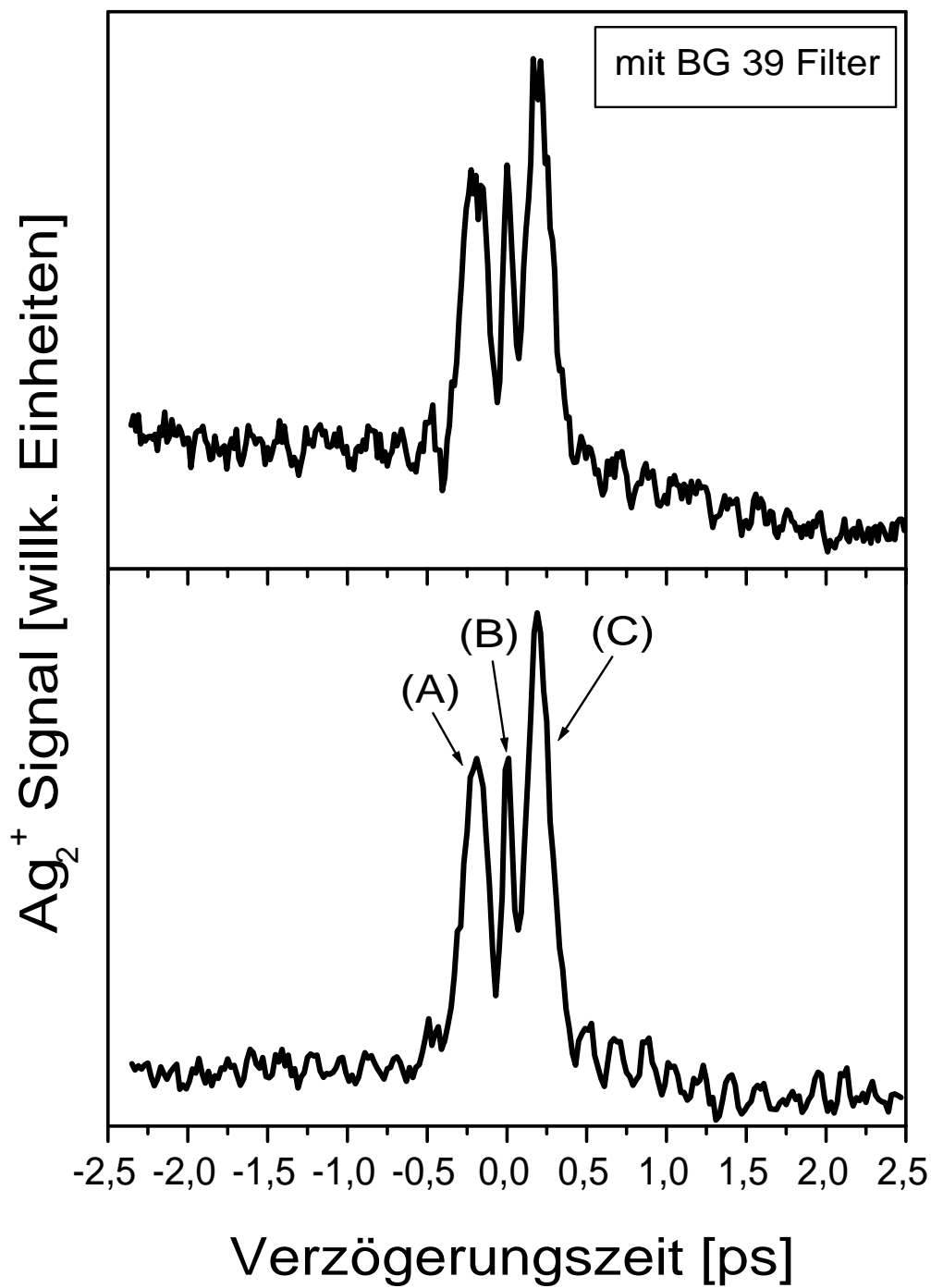


Abbildung 6.2: NeNePo-Spektren für Ag_2 bei $T_{\text{Falle}} = 100 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{pump}} = 406 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 406 \text{ nm}$: (oben) mit BG39 Filter $P_{\text{pump}} = 2.5 \text{ mW}$, $P_{\text{probe}} = 4.5 \text{ mW}$, (unten) $P_{\text{pump}} = 3 \text{ mW}$, $P_{\text{probe}} = 5 \text{ mW}$

ist festzustellen, daß das Ag_2^+ Signal am Zeitnullpunkt (Peak (B)) maximal ist. Bei positiven Verzögerungszeiten durchgeht es ein lokales Minimum bei ca. $t_d = 70 fs$ und erreicht ein globales Maximum (Peak (C)) bei ca. $t_d = 190 fs$. Das Signal ist bei der Zeitumkehr zwischen Pump- und Probepuls qualitativ gesehen symmetrisch, da es bei negativen Zeiten ebenfalls zunächst ein lokales Minimum bei ca. $t_d = -70 fs$ und dann ein Maximum (Peak (A)) bei ca. $t_d = -190 fs$ aufweist. Sowohl bei positiven als auch negativen Zeiten $|t_d| \geq 600 fs$ ist eine Schwingungsstruktur zu beobachten, deren Amplitude zehnfach kleiner als die Maxima bei kurzen Zeiten ist. Zur Bestimmung der Schwingungsfrequenz wurde eine Fouriertransformation (FFT) des Ag_2^+ Signals für $|t_d| \geq 600 fs$ durchgeführt (siehe Abbildung 6.3). Da diese Methode aufgrund der relativ kleinen Anzahl von gemessenen Schwingungsperioden fehlerbehaftet sein kann, wurde außerdem Auftragung der Position der Maxima und Minima der Schwingung vorgenommen, mit der ebenfalls die Frequenz der Oszillation bestimmt werden konnte. Beide Methoden liefern im Rahmen der Fehlergrenzen für positive und negative Verzögerungszeiten identische Ergebnisse (siehe Abbildung 6.4) und zwar $T = (180 \pm 1) fs$ bzw. $\nu = (185 \pm 1) cm^{-1}$. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus einem linearen Fit der Daten aus Abbildung 6.4.

Eine quantitative Interpretation der beobachteten Dynamik ist ohne theoretische Berechnungen schwierig. Daher werden im folgenden nur einige plausible Deutungen vorgestellt.

Die Interpretation der beobachteten Langzeitdynamik, d.h. das Auftreten von Schwingungsstrukturen im NeNePo-Signal, beruht auf der aus fs-spektroskopischen Untersuchungen der Alkalidimere K_2^{117} und NaK^{118} sowie anderer Dimere bekannten Wellenpaketdynamik: Durch einen einphotonischen Elektronenablöseprozess aus dem Ag_2^- kann im Grundzustand des Ag_2 ein Schwingungswellenpaket präpariert werden. Dabei werden aufgrund der hohen Franck-Condon-Faktoren insbesondere die niedrigen ($\nu = 0 - 6$) Schwingungszustände am äußeren Umkehrpunkt der Potentialkurve des X-Zustands populiert. Dieses wird aus Abbildung 6.5 deutlich, die das von Ho *et al.*⁹⁴ gemessene, schwingungsaufgelöste Photoelektronenspektrum des Ag_2^- zeigt. Neben dem $\nu(Ag_2) = 0 \leftarrow \nu(Ag_2^-) = 0$ Übergang sind die Übergänge bis $\nu(Ag_2) = 6 \leftarrow \nu(Ag_2^-) = 0$ deutlich erkennbar. Das erzeugte Wellenpaket schwingt periodisch zwischen dem inneren und äußeren Umkehrpunkt des Grundzustandspotentials. Seine Schwingungsfrequenz ist gegenüber der aus der cw-Spektroskopie be-

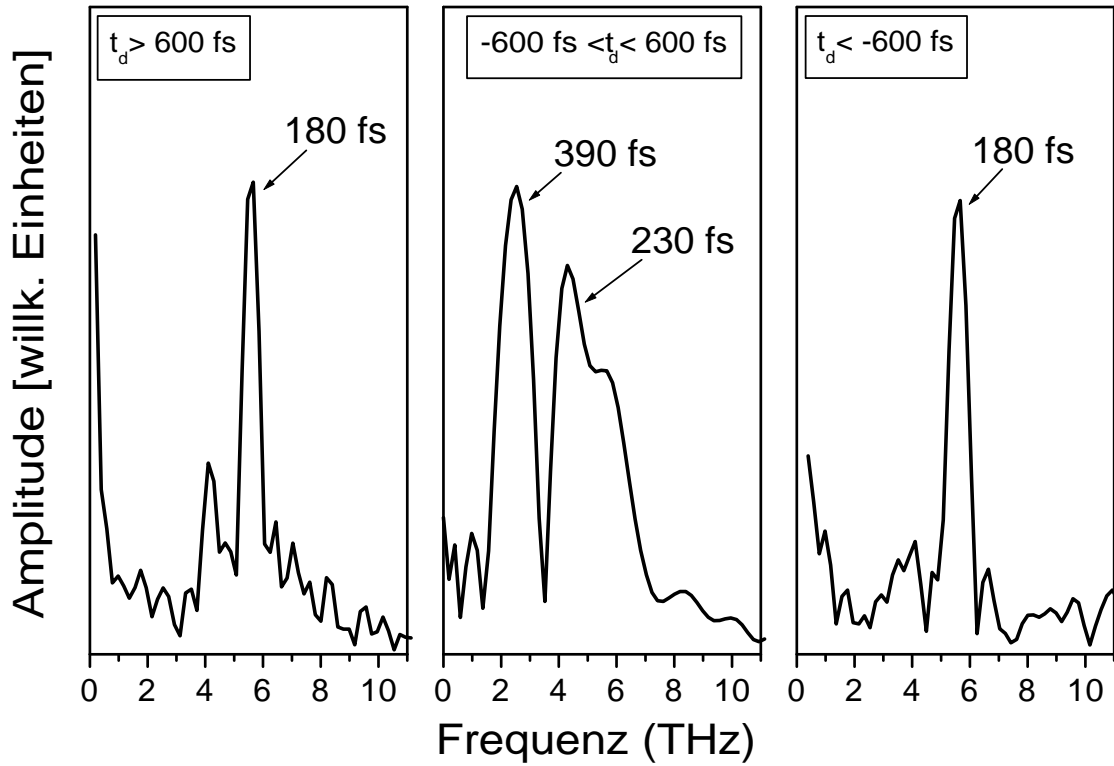


Abbildung 6.3: Fouriertransformation des Ag_2^+ NeNePo-Signals für $t_d > 600 \text{ fs}$ (links), $-600 \text{ fs} < t_d < 600 \text{ fs}$ (mitte) und $t_d < -600 \text{ fs}$ (rechts)

kannten Frequenz des X-Zustands von $\omega_e = 192.4 \text{ cm}^{-1}$ nur um ca. 7 cm^{-1} rotverschoben. Dieses bestätigt die Annahme der Besetzung niedriger Schwingungszustände. Am inneren bzw. äußeren Umkehrpunkt des Potentials ist die Lokalisierung des Wellenpakets am größten. Dort kann ein Teil des Wellenpakets durch Einstrahlung des Probestrahlens effizient in den kationischen Grundzustand transferiert werden, was zur periodischen Erhöhung des Ag_2^+ Signals führt. Dabei werden drei 406 nm Photonen benötigt. Allerdings ist ein resonanter Übergang ins Kation über den A-Zustand möglich, der energetisch innerhalb der Bandbreite des ersten 406 nm Photons liegt (siehe Abbildung 6.6 (b)). Eine Extrapolation der Schwingungsstrukturen von negativen und positiven Verzögerungszeiten nach $t_d = 0 \text{ fs}$ zeigt, daß am Zeitnullpunkt gerade ein Maximum der Oszillation vorliegt. Dieses bedeutet, daß die Ionisierung am äußeren Umkehrpunkt des Potentials erfolgt.

Die Interpretation der Kurzzeitdynamik ($|t_d| < 0.6 \text{ ps}$) ist dagegen wesentlich

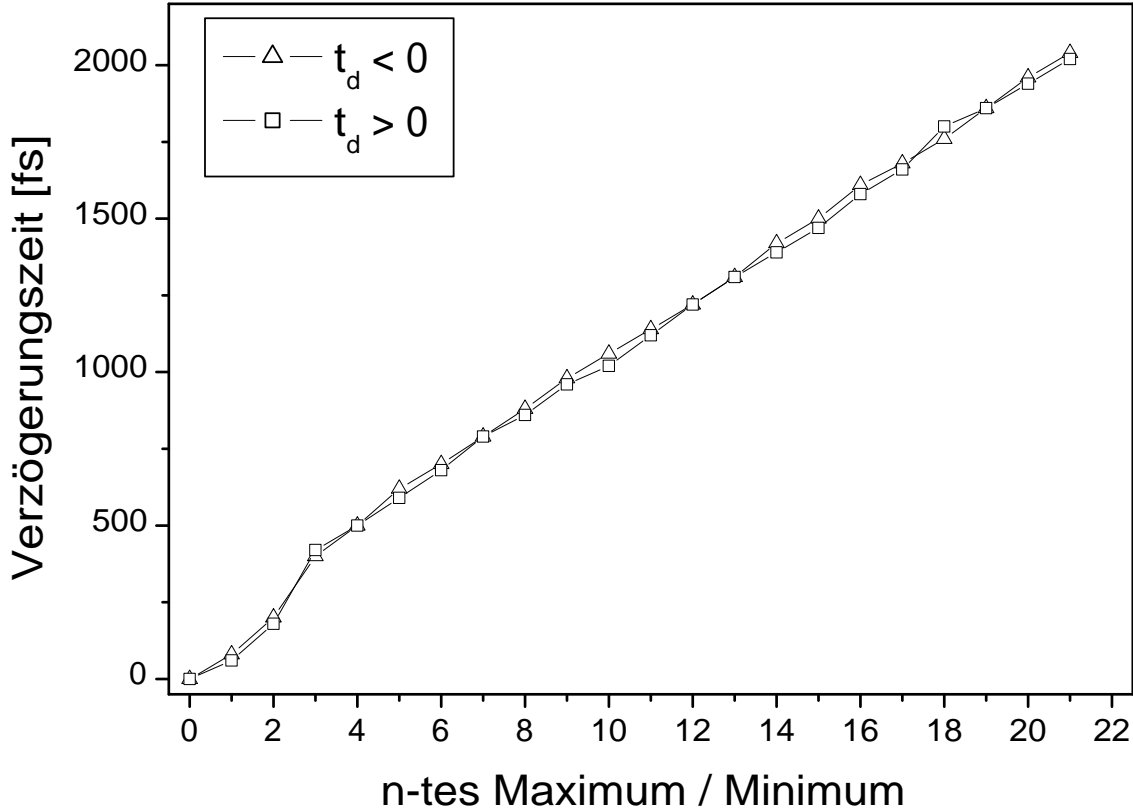


Abbildung 6.4: Position der Maxima und Minima des Ag_2^+ NeNePo-Signals bei negativen Verzögerungszeiten (offene Dreiecke) und positiven Verzögerungszeiten (offene Quadrate).

schwieriger. Die starke Erhöhung des Peaks bei $t_d = 0 \text{ fs}$ beruht vermutlich darauf, daß am Zeitnullpunkt eine effiziente vertikale Ionisierung möglich ist, da die Wahrscheinlichkeit für einen multiphotonischen (genauer gesagt einen dreiphotonischen) Übergang dort stark erhöht ist. Diese Erklärung wird durch die geringe Breite des Peaks untermauert, die ungefähr der Kreuzkorrelation der Pulse entspricht (ca. 80 fs). Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Peaks bei $t_d = -190 \text{ fs}$ und $t_d = 190 \text{ fs}$ beinhaltet, daß beim Elektronenablöseprozess der niedrigste Triplet-Zustand des Ag_2 bevölkert wird. Dieser Übergang ist nicht Spin-verboten, da das freigesetzte Elektron einen Spin $\pm 1/2\hbar$ tragen kann. Das System wird dabei am inneren Umkehrpunkt der Triplet-Potentialkurve bevölkert. Die Frage, ob das zu größeren Kernabständen propagierende Wellenpaket durch das Potential des Triplet-Zustands gebunden ist, kann aufgrund der bereits geschilderten spektroskopischen Unsicherhei-

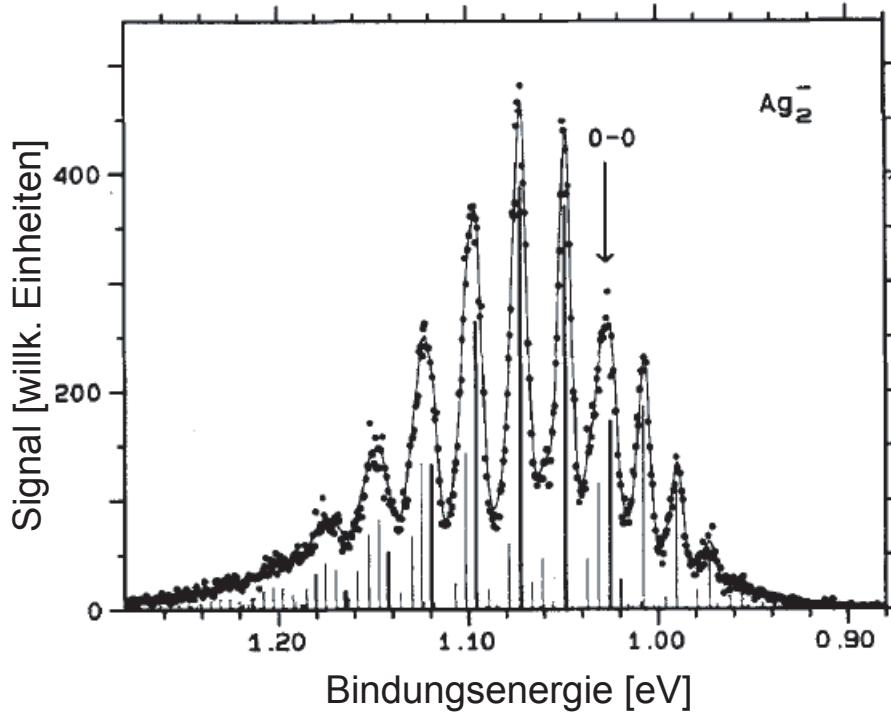


Abbildung 6.5: Ausschnitt des von Ho *et al.*⁹⁴ gemessenen Photoelektronenspektrums von Ag_2^- . Der Pfeil bezeichnet den $\nu(Ag_2) = 0 \leftarrow \nu(Ag_2^-) = 0$ Übergang.

ten nicht eindeutig geklärt werden. Wie vorher angedeutet sprechen jedoch die Photoelektronenspektren des Ag_2^- dafür, daß das System in das Dissoziationskontinuum dieses Zustands gepumpt wird. Während der Propagation entlang der Potentialkurve des Triplett-Zustands könnte das Wellenpaket an zwei Punkten durch einen zwei-photonischen Übergang resonant ins Kation transferiert werden: Zunächst liegt mit zunehmendem Kernabstand energetisch gesehen eine Resonanz mit dem C-Zustand vor und anschließend mit dem B-Zustand (siehe Abbildung 6.6 (a)). Das Vorliegen einer Resonanz würde auch die starke Signalerhöhung der Peaks bei $t_d = -190 fs$ und $t_d = 190 fs$ erklären. Das Verhältnis der Peakintensitäten zwischen Peak (C) und (A) von $I(Ag_2^+(t_d = 190 fs))/I(Ag_2^+(t_d = -190 fs)) = (1.3 \pm 0.2)$ reflektiert im Rahmen der Meßgenauigkeit das Verhältnis der Pulsenergien zwischen Pump- und Probepuls von ca. $P_{probe}/P_{pump} \approx 5 : 3$. Das Fehlen einer periodischen Wiederkehr der Peaks bei längeren Zeiten bestätigt die Vermutung, daß das Wellenpaket durch das Potential des Triplett-Zustands nicht gebunden ist. Die Breite der Peaks (A) und (C) kann durch die Annahme eines nicht-gebundenen Wellenpakets erklärt werden. Die Peaks (A) und (C) sind wesentlich breiter (ca. $180 fs$) als die Kreuzkorrelati-

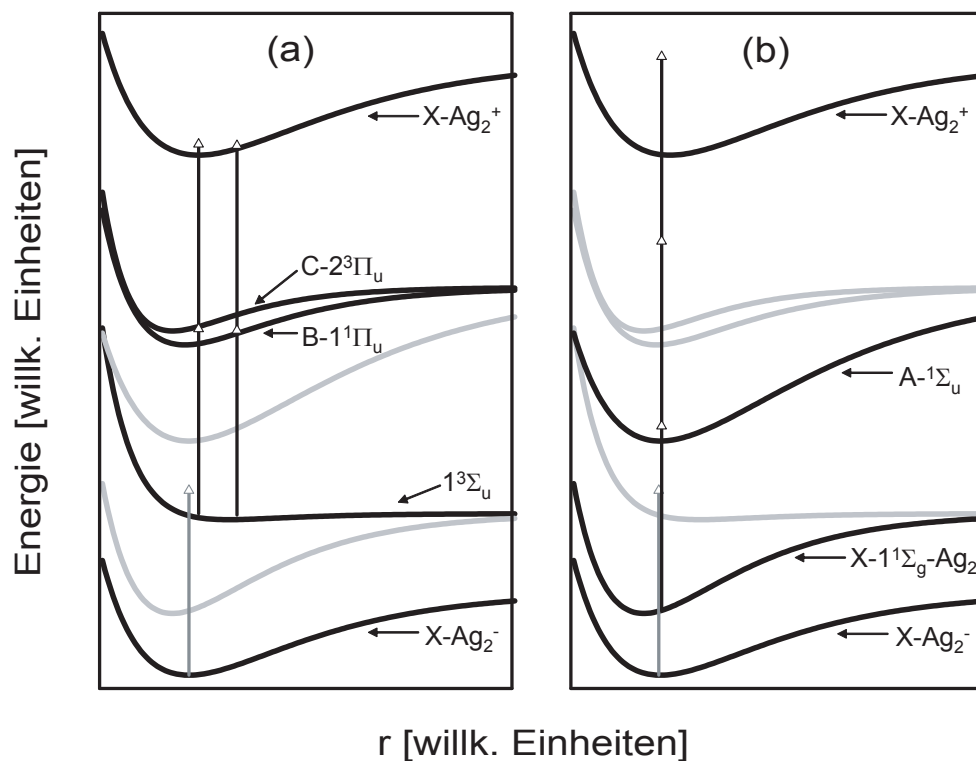


Abbildung 6.6: Potentialenergieschema für den NeNePo-Prozess am Ag_2 : (a) Dynamik des $1^3\Sigma_u$ -Zustands, (b) Dynamik des $X-1^1\Sigma_g$ -Zustands. Die für den jeweiligen Pump-Probe-Schritt relevanten Potentialkurven sind schwarz eingezeichnet, die anderen grau. Die grauen vertikalen Pfeile deuten die Energie der Pump photons an, die schwarzen vertikalen Pfeile die Energie der Probephotonen.

on der Pulse (ca. 80 fs). Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß ungebundene Wellenpakete mit zunehmender Zeit auseinanderlaufen. Daher erscheint es zumindest möglich, daß auch das am Triplett-Zustand erzeugte Wellenpaket während der Propagation zunehmend auseinanderläuft und so die Peakverbreiterung bedingt.

Zusammenfassend konnte am Silberdimer eine Kerndynamik gemessen werden, die durch eine Bevölkung des $1^3\Sigma_u - Ag_2$ -Zustands im Dissoziationskontinuum und des $X - Ag_2$ -Zustands bedingt ist. Die Dynamik im Triplett-Zustand führt zum Auftreten ausgeprägter Peaks bei kurzen Verzögerungszeiten, während bei langen Verzögerungszeiten die Schwingungsdynamik des Grundzustands im NeNePo-Spektrum zu beobachten ist.

6.2 Reaktives NeNePo am Ag_2

Als Modellsystem zur Untersuchung des reaktiven NeNePo wurde der Cluster-Adsorbat-Komplex $Ag_2O_2^-$ gewählt. Zwei Aspekte haben hierbei eine wesentliche Rolle gespielt. Die wesentliche Motivation war die Frage, ob das beobachtete Reaktivitätsverhalten des Silberdimers sich in der Femtosekundendynamik dieses Systems widerspiegeln würde. Wie bereits geschildert geht das anionische Silberdimer eine starke Bindung mit dem Sauerstoffmolekül ein, die mit einem Ladungstransfer in das O_2 -Molekül verbunden ist. Das neutrale Silberdimer reagiert dagegen nicht mit O_2 .⁷⁸ Das Ag_2^+ wiederum bindet das erste Sauerstoffmolekül relativ schwach. Es kann allerdings diverse Oxide bilden, insbesondere kann es das Sauerstoffmolekül dissoziieren. Die zweite Begründung für die Wahl des Komplexes war aus experimenteller Sicht folgende: Es erwies sich als sehr vorteilhaft, daß $Ag_2O_2^-$ auf einer kurzen Zeitskala (weniger als 100 *ms*) in der Falle entstehen kann (vgl. Abschnitt 5.1.2). Dieses ermöglichte eine quasi-kontinuierliche Erzeugung des Komplexes in der Falle, was insbesondere dem Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zugute kam. Eine Abschätzung von Henry Heß zeigt, daß die Lebensdauer eines Clusters in der Falle ca. 400 *ms* beträgt, bevor er vom Laser neutralisiert bzw. ionisiert wird.²⁴ Es kann daher davon ausgegangen werden, daß das beobachtete NeNePo-Signal im wesentlichen vom $Ag_2O_2^-$ Komplex herrührt, während der Beitrag des unreaktierten Ag_2^- zum Signal gering ist. Um einen direkten Vergleich zwischen der Kurzzeitdynamik des reinen und des oxidierten Silberdimers zu erhalten, wurde im Anschluß an die NeNePo-Messungen am reinen Ag_2 Sauerstoff in die Falle eingelassen. Die Laserintensitäten und -wellenlänge wurden dabei nicht verändert, d.h. $\lambda_{pump} = 406 \text{ nm}$ und $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$. Es wurde ebenfalls ein *BG 39* Filter verwendet.

Infolge des NeNePo-Prozesses konnte bei keiner Verzögerungszeit ein $Ag_2O_2^+$ Signal detektiert werden. Dieses entspricht der intuitiven Erwartung an das Experiment, da das durch die Elektronenablösung entstehende Ag_2O_2 nicht stabil ist und daher dissoziieren sollte. Interessanterweise sind zwei Fragmentierungspfade möglich, da die Produkte Ag_2^+ und AgO^+ beobachtet wurden, wobei ersteres ein ca. zehn Mal größeres Ionensignal aufweist. Die NeNePo-Spektren dieser Spezies sind in Abbildung 6.2 dargestellt. Das AgO^+ Signal zeigt keine Schwingungsdynamik und weist nur am Zeitnullpunkt einen Peak auf, dessen Breite mit der Kreuzkorrelation von Pump- und Probestrahl identisch ist. Dieses deutet darauf hin, daß Ag_2O_2 auf einer Zeitskala un-

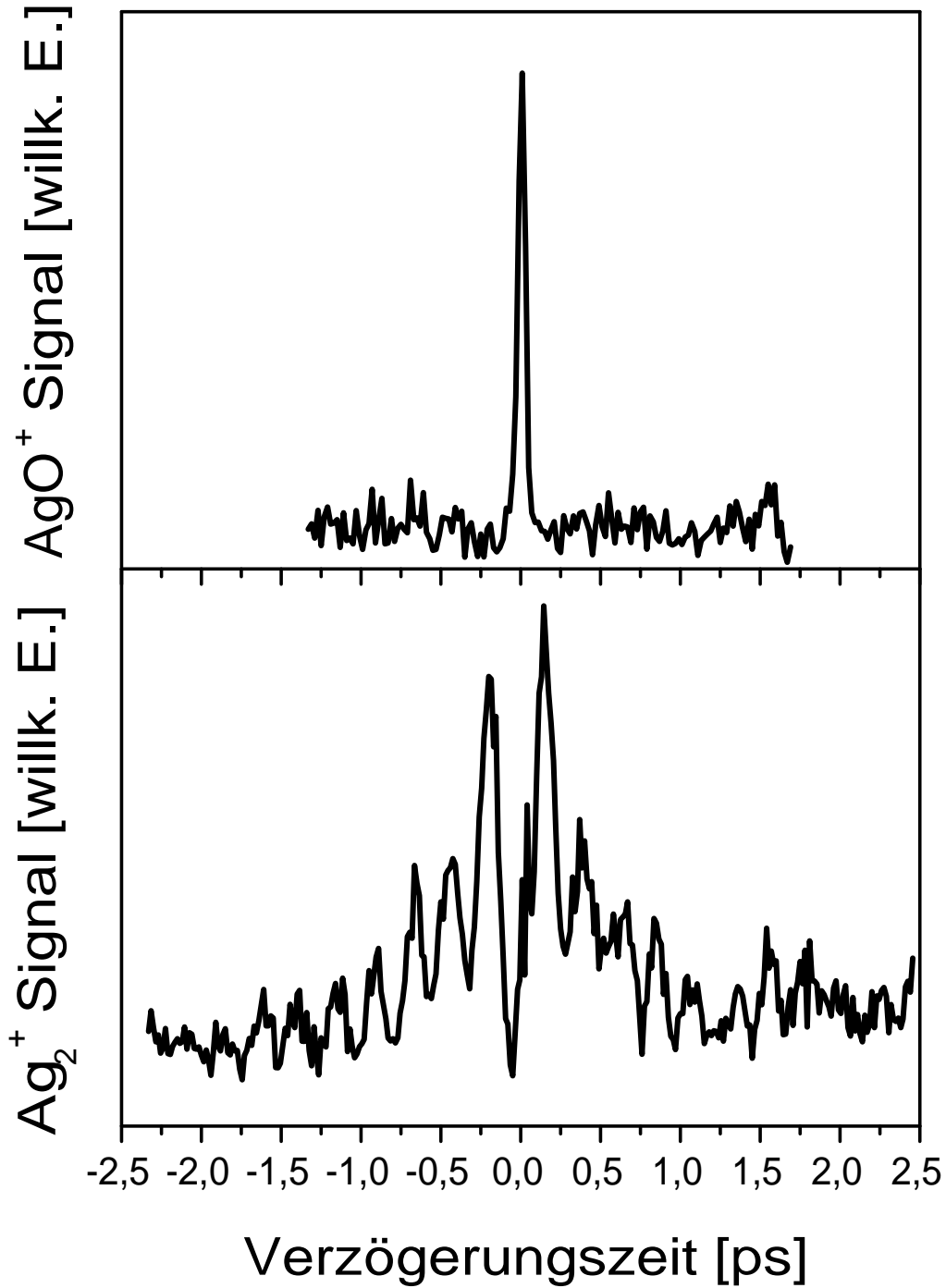


Abbildung 6.7: Spektren für die NeNePo-Fragmentsignale AgO^+ (oben) und Ag_2^+ (unten) bei $T_{Falle} = 100\text{ K}$, $p_{O_2} = 0.11\text{ Pa}$, $p_{He} = 1.09\text{ Pa}$ und $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 406\text{ nm}$, $P_{pump} = 2.5\text{ mW}$, $P_{probe} = 4.5\text{ mW}$

terhalb der Kreuzkorrelation (80 fs) zu den Fragmenten dissoziiert. Möglicherweise entsteht das Produkt AgO^+ erst durch Fragmentation im Kation, also durch Zerfall des $Ag_2O_2^+$. Dieses Produkt könnte am Zeitnullpunkt durch einen vertikalen Übergang des $Ag_2O_2^-$ in den kationischen Zustand entstehen. Das ca. zehn Mal intensivere Ag_2^+ Signal zeigt dagegen eine ausgeprägte Schwingungsdynamik, die sich jedoch drastisch von der des reinen Ag_2 unterscheidet. Zunächst ist die Amplitude der beobachteten Schwingungen wesentlich größer als die der Langzeitdynamik des reinen Ag_2 . Sie ist zudem stark gedämpft. Außerdem zeigt das Spektrum nicht die beim reinen Ag_2 gemessene Kurzzeitdynamik ($|t_d| < 0.6$ ps). Eine Fouriertransformation und die Analyse der Peakpositionen, die wie im Fall des reinen Ag_2 vorgenommen wurden, zeigen, daß die Schwingungsfrequenz bei langen Zeiten im Vergleich zum reinen Ag_2 signifikant rotverschoben ist und $T = (236 \pm 4)$ fs bzw. $\nu = (141 \pm 3)$ cm^{-1} beträgt gegenüber $T = (180 \pm 1)$ fs bzw. $\nu = (185 \pm 1)$ cm^{-1} (siehe Abbildungen 6.8 und 6.9). Der Fehler ergibt sich wiederum aus einem linearen Fit der Daten aus Abbildung 6.8. Die Fouriertransformation zeigt bei positiven Verzögerungszeiten zudem die Existenz einer Schwingungskomponente mit $T = (180 \pm 1)$ fs, was durch einen geringen Beitrag von mit Sauerstoff nicht reagiertem Ag_2^- zum NeNePo-Signal bedingt sein könnte. Die Amplitude der Schwingung läßt sich in guter Näherung durch einen exponentiell gedämpften Sinus mit einer Periodendauer von $T = (236 \pm 4)$ fs und einer Halbwertszeit von ca. $\tau = (650 \pm 50)$ fs beschreiben.

Die Rotverschiebung der Schwingung, die über mindestens 2 ps deutlich zu sehen ist, deutet den drastischen Einfluß des Sauerstoffliganden auf die Dynamik an. Eine quantitative Interpretation der beobachteten Dynamik ist allerdings ohne detaillierte theoretische Berechnungen nicht möglich. Insbesondere wären hierzu Berechnungen der Potentialenergieflächen des $Ag_2O_2^-$ notwendig. Es kann daher nur eine qualitative Deutung der Rotverschiebung erfolgen.

Die Anlagerung des Sauerstoffmoleküls führt mit Sicherheit zu einer Veränderung der Potentiale der elektronischen Zustände des Silberdimers im $Ag_2O_2^-$ Komplex. Dieses könnte insbesondere zu der gemessenen Änderung der Schwingungsfrequenz im Grundzustand führen. Eine andere Hypothese impliziert, daß sich die $Ag - Ag$ Bindungslänge in dem Komplex ändert. Aufgrund des Franck-Condon-Prinzips könnten bei einer solchen Veränderung im Neutralen Ag_2 Fragment höhere Schwingungsniveaus bevölkert werden, als beim NeNePo am reinen Ag_2 . Im Potentialenergieschema

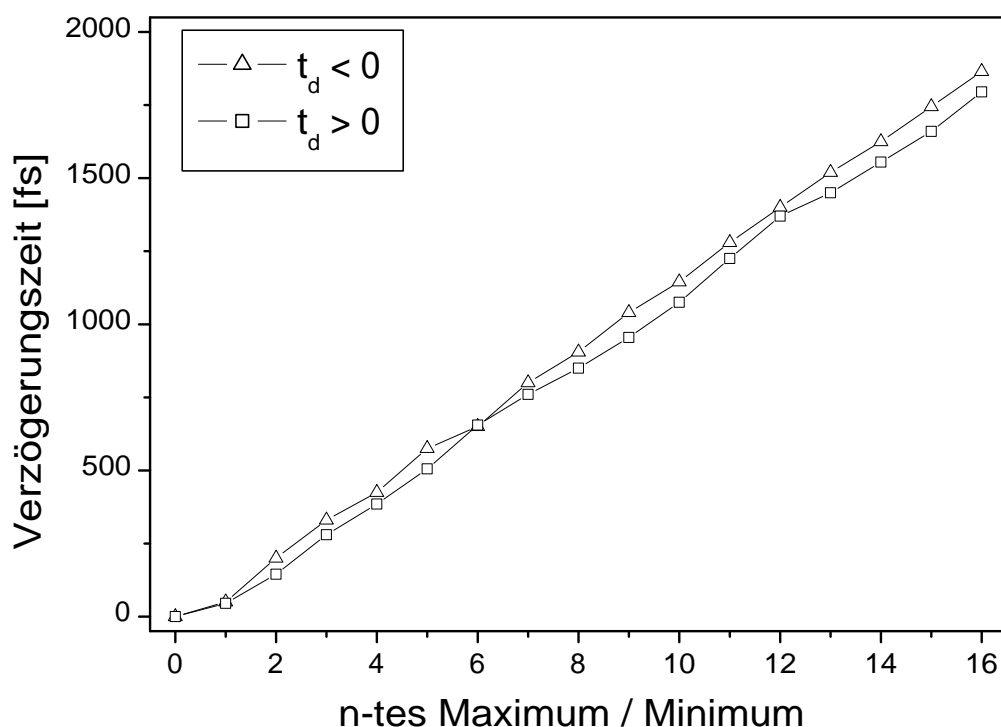


Abbildung 6.8: Position der Maxima und Minima des Ag_2^+ NeNePo-Fragmentsignals bei negativen Verzögerungszeiten (offene Dreiecke) und positiven Verzögerungszeiten (offene Quadrate).

bedeutet dieses jedoch die Bildung eines Wellenpakets aus höheren Schwingungszuständen. Aufgrund der Anharmonizität des Morse-Potentials wäre die Oszillationsfrequenz des propagierenden Wellenpakets rotverschoben. Da das Ag_2^+ Signal die Bewegung des Wellenpakets reflektiert, könnte dieses ebenfalls die beobachtete Rotverschiebung erklären. Die exponentielle Dämpfung des Ag_2^+ Signals könnte durch ein Dephasieren des Wellenpakets bedingt sein.¹⁸

Zusammenfassend konnte erstmalig der Einfluß des Sauerstoffliganden auf die Kerndynamik des Komplexes $Ag_2O_2^-$ in Echtzeit beobachtet werden. Der durch Elektronenablösung entstehende neutrale Komplex Ag_2O_2 dissoziiert auf einer Zeitskala von unter 80 fs zu den Fragmenten Ag_2 und O_2 . Das Produkt AgO^+ entsteht nur am Zeitnullpunkt, was auf eine Fragmentation aus dem kationischen $Ag_2O_2^+$ hinweist. Das Ag_2 -Fragment weist gegenüber dem NeNePo am reinen Ag_2 eine deutlich veränderte Dynamik auf. Insbesondere zeigt sich eine starke Rotverschiebung der Schwingungsfrequenz des im $X - Ag_2$ Zustand präparierten Wellenpakets und eine Unterdrückung

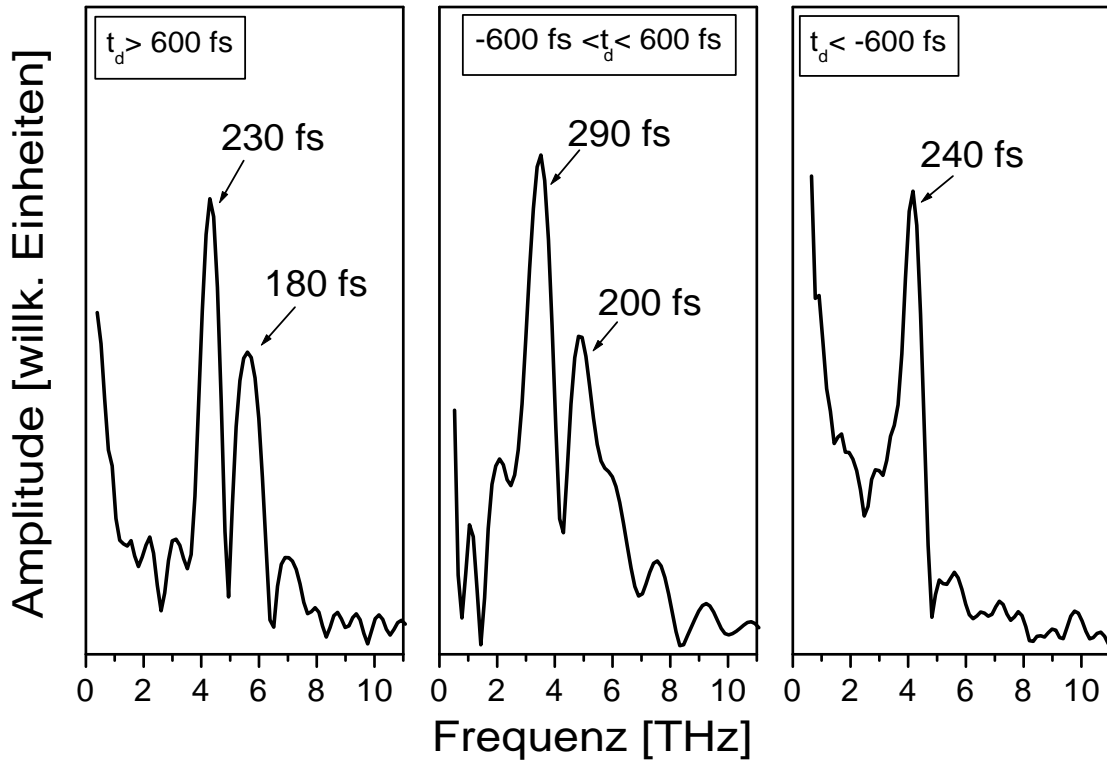
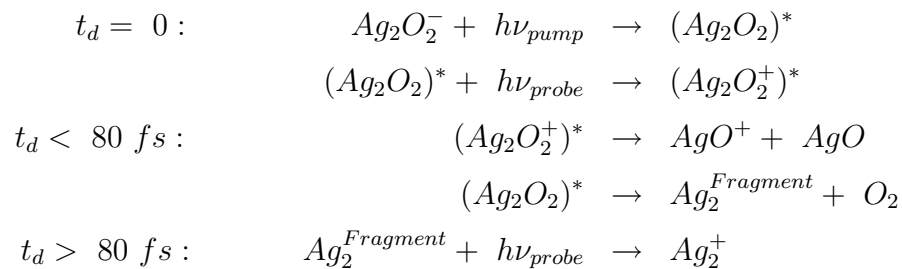


Abbildung 6.9: Fouriertransformation des Ag_2^+ NeNePo-Fragmentsignals für $t_d > 600 \text{ fs}$ (links), $-600 \text{ fs} < t_d < 600 \text{ fs}$ (mitte) und $t_d < -600 \text{ fs}$ (rechts)

der beim reinen Ag_2 beobachteten Kurzzeitdynamik, die vom $1^3\Sigma_u$ -Zustand herrührt. Abschließend soll das für die NeNePo-Messungen am $Ag_2O_2^-$ mögliche Pump-Probe-Schema schematisch dargestellt werden:



Der Stern steht hierbei für eine dissoziierende Spezies.

6.3 NeNePo am Ag_2Au

Die Motivation für die NeNePo-Messungen an Ag_nAu_m Clustern entstand aus dem Wunsch, den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Struktur und die Kerndynamik von reinen und gemischten Silber- und Goldclustern zu untersuchen. Dafür bieten sich insbesondere die Trimere an, da sie die kleinsten Modellsysteme darstellen, an denen dynamische Prozesse wie Änderungen der geometrischen Struktur und die intramolekulare vibrationelle Energieumverteilung (IVR) beobachtet werden können. Die Existenz von IVR in Clustern und Molekülen ist essentiell für die Annahme statistischer Modelle wie der in Kapitel 5 ausgiebig benutzten RRK-Theorie. Sie spielt daher auch eine entscheidende Rolle bei der Beschreibung der chemischen Reaktivität von Clustern.

Wie bereits in Abschnitt 3.2 geschildert, wurde das Ag_3 intensiv in unserer Arbeitsgruppe mittels NeNePo-Spektroskopie untersucht.^{19–24} Um Aussagen über Trends in dem dynamischen Verhalten der Trimere als Funktion ihrer Zusammensetzung zu erhalten, wurden die Messungen auf das Goldtrimer und die gemischten Silber-Gold-Trimere ausgedehnt. Eine detaillierte Behandlung des Systems Au_3 findet sich in der Dissertation von Liana D. Socaci⁸⁹ und soll hier nicht erfolgen.

Die gemischten Cluster Ag_2Au und $AgAu_2$ stellen stöchiometrisch gesehen den Übergang vom Silber- zum Goldtrimer dar. Wie vorher beschrieben, besitzen sie jedoch chemische Eigenschaften, die keinen stetigen Übergang vom reinen Silber- zum Goldtrimer darstellen (vgl. Abschnitt 5.2.1). Daher stellte sich aus experimenteller Sicht die Frage, ob sich dieses nicht-stetige reaktive Verhalten auch in ihrer Femtosekundendynamik äußern würde.

Vom theoretischen Standpunkt aus gesehen, sind die Mischcluster eine besondere Herausforderung für präzise quantenchemische Berechnungen. Die Bindung in reinen Goldclustern erfolgt aufgrund relativistischer Effekte durch eine starke s-d Hybridisierung der atomaren Orbitale,¹¹⁹ während in Silberclustern aufgrund der hohen Energielücke zwischen σ und δ Orbitalen eher ein jellium-artiges Bindungsverhalten vorliegt.⁸⁶ Da das Goldatom eine höhere Elektronenaffinität als das Silberatom besitzt ($EA(Au) = 2.31 \text{ eV}$, $EA(Ag) = 1.30 \text{ eV}$ ⁵⁷), findet in den Mischclustern ein Ladungstransfer von den Silberatomen auf die Goldatome statt. Dieses führt zu einer, für Metalle ungewöhnlichen, leicht ionischen Bindung in den Mischclustern.¹²⁰ Desweiteren nehmen die Goldatome bevorzugt periphere Bindungsplätze mit einer möglichst

kleinen Koordinationszahl ein.⁸⁶ Aufgrund ihrer Heterogenität besitzen Ag_nAu_m Cluster in der Regel eine größere Anzahl von stabilen Isomeren als die reinen Silber- bzw. Goldcluster.

Die von Bonačić-Koutecký *et al.*⁴⁶ berechneten Strukturen aller drei Ladungszustände des Ag_2Au Clusters und ein qualitatives Schema des NeNePo-Prozesses sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Für die Berechnungen wurden zwei verschiedene Basissätze getestet:¹²⁰

Der sogenannte $1e - RECP$ (ein-Elektron-relativistische effektive Kernpotential) Basissatz beschreibt die Bindungsverhältnisse in reinen Silberclustern recht zuverlässig. Wie bereits erwähnt, sind die d-Elektronen in Silberatomen stark an den Kernen lokalisiert, und die Atome können in guter Näherung als Systeme mit einem Valenzelektron beschrieben werden, das einem effektiven Kernpotential ausgesetzt ist.

Währenddessen berücksichtigt der $19e - RECP$ Basissatz die s-d-Hybridisierung, die in Goldatomen und reinen Goldclustern sehr ausgeprägt ist und beschreibt diese Cluster zuverlässiger als $1e - RECP$.

Es zeigte sich, daß im Fall der Mischcluster die Wahl des Basissatzes sehr kritisch ist und zum Teil unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der energetischen Lage der Isomere lieferte.

Anionisches Ag_2Au^- : Das stabilste Isomer $Ag_2Au^-(I)$ des Anions besitzt $C_{\infty v}$ Symmetrie, wobei das Goldatom terminal an ein Silberatom gebunden ist. Das 0.3 eV weniger stabile Isomer $Ag_2Au^-(II)$ besitzt $D_{\infty h}$ Symmetrie, wobei das Goldatom zwischen den Silberatomen verbrückt ist. Beide Isomere sind ebenso wie die Grundzustände von Ag_3^- und Au_3^- linear. Das energetisch mehr als 1 eV höher liegende dritte Isomer $Ag_2Au^-(III)$ (nicht in Abbildung 6.10 dargestellt) besitzt C_{2v} Symmetrie und eine dreieckige Struktur. Der im Vergleich zu thermischen Energien recht große energetische Abstand zwischen Isomer $Ag_2Au^-(I)$ und $Ag_2Au^-(II)$ führt dazu, daß unter den im NeNePo-Experiment gegebenen Bedingungen einer Clustertemperatur von 20 K bis 300 K nur das Isomer (I) vorliegt.

Neutrales Ag_2Au : Im Neutralen wurden ebenfalls drei Isomere vorhergesagt, wobei die Energiedifferenz zwischen Isomer $Ag_2Au(I)$ und $Ag_2Au(II)$ weniger als 0.1 eV beträgt. Der $19e - RECP$ Basissatz sagt das dreieckige Isomer $Ag_2Au(I)$ als Grundzustand voraus, während mit dem $1e - RECP$ Basissatz das lineare Isomer $Ag_2Au(II)$ das energetisch gesehen stabilste ist. Theoretische Berechnungen von Lee *et al.*⁸⁶ sagen

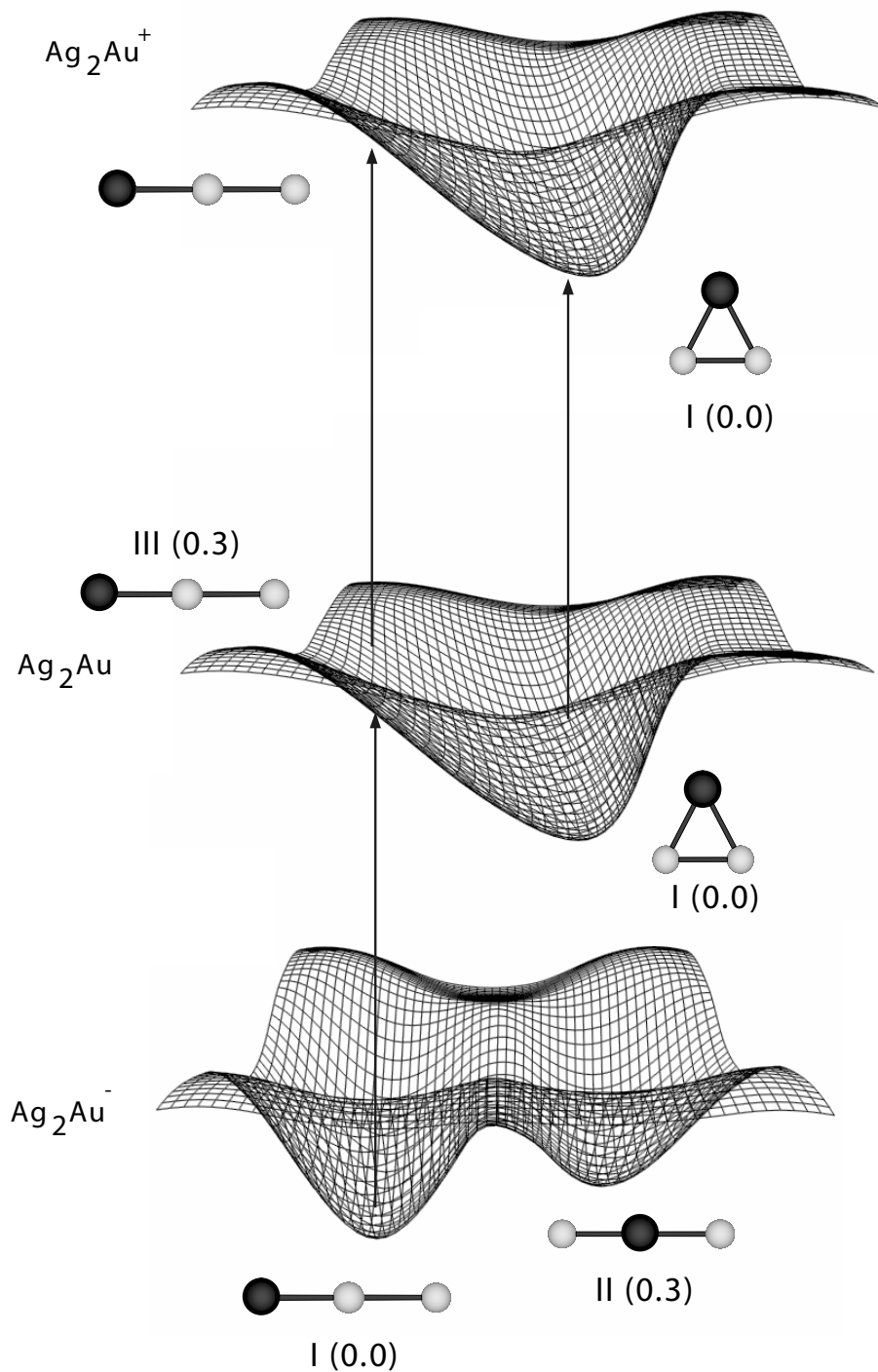


Abbildung 6.10: von Bonačić-Koutecký *et al.*⁴⁶ berechnete Strukturen und schematische Potentialenergieflächen (Gitternetzlinien) für $\text{Ag}_2\text{Au}^{-/0/+}$ sowie das zugehörige Anregungsschema im Rahmen der NeNePo-Spektroskopie. Die dunkelgrauen Kugeln entsprechen dem Goldatom, die hellgrauen Kugeln den Silberatomen.

ebenfalls Isomer $Ag_2Au(I)$ als Grundzustand voraus. $Ag_2Au(II)$ (nicht in Abbildung 6.10 eingezeichnet) besitzt dieselbe Symmetrie und Struktur wie $Ag_2Au^-(II)$. Das Isomer $Ag_2Au(I)$ hat dieselbe Symmetrie und Struktur wie das anionische Isomer $Ag_2Au^-(III)$. Ag_2Au bildet im Grundzustand ein gleichschenkliges Dreieck, ebenso wie Ag_3 , wobei letzteres aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verzerrt ist.⁴⁵ Das lineare Isomer $Ag_2Au(III)$ hat dieselbe Symmetrie und Struktur wie $Ag_2Au^-(I)$ und liegt ca. 0.3 eV über dem Grundzustand.

Kationisches Ag_2Au^+ : Für das Kation wurde ein stabiles, dreieckiges Isomer mit derselben Symmetrie und Struktur wie das neutrale Isomer $Ag_2Au(I)$ berechnet. Für Ag_2Au^+ wurden Ionenmobilitätsmessungen von Weis *et al.*⁴² durchgeführt, die ebenfalls auf eine dreieckige Struktur dieses Clusters hinweisen. Die geometrische Konfiguration des Grundzustands von Ag_3^+ ist ein gleichseitiges Dreieck.

Die strukturellen Ähnlichkeiten zwischen Ag_2Au und Ag_3 legen *a priori* die Vermutung nahe, daß die Femtosekundendynamik dieser Systeme im Rahmen der NeNePo-Methode ähnlich sein sollte. Es ist daher folgendes, vom Ag_3 bereits bekanntes, Anregungsschema zu erwarten: Durch Elektronenablösung vom linearen $Ag_2Au^-(I)$ entsteht aufgrund des Franck-Condon-Prinzips das neutrale Isomer $Ag_2Au(III)$. Dieses stellt jedoch kein stabiles, lokales Minimum auf der Potentialenergiefläche dar (vgl. Abbildung 6.10). Es wird eine Kerndynamik ausgelöst, die zu einer geometrischen Relaxation aus der linearen Struktur in die dreieckige Grundzustandskonfiguration $Ag_2Au(I)$ führt. Diese geometrische Strukturänderung läßt sich durch zeitverzögerte Einstrahlung des Probepulses abfragen.

In Abbildung 6.11 sind NeNePo-Spektren beider Cluster für kurze Verzögerungszeiten bei nahezu identischer Pump- und Probewellenlänge und gleicher Falltemperatur aufgetragen. Die Messungen für Ag_3 stammen aus der Arbeit von Henry Heß.²⁴ Die NeNePo-Spektren weisen einige ähnliche, charakteristische Merkmale auf: Am Zeitnullpunkt liegt eine Erhöhung der NeNePo-Signale vor, die durch eine vertikale, multiphotonische Ionisierung der Trimere bedingt ist. Die Breite dieser Peaks entspricht der Kreuzkorrelationsbreite zwischen Pump- und Probepuls und besitzt keine inhärenten Informationen bezüglich der Kerndynamik. Bei kurzen Verzögerungszeiten erreichen beide NeNePo-Signale ein Minimum und steigen nach einer unterschiedlichen Verzögerungszeit drastisch an. Im Fall des Ag_3 wird das maximale Ag_3^+ Signal bereits nach $t_d \approx 900$ fs gemessen, während das Maximum beim Ag_2Au erst nach

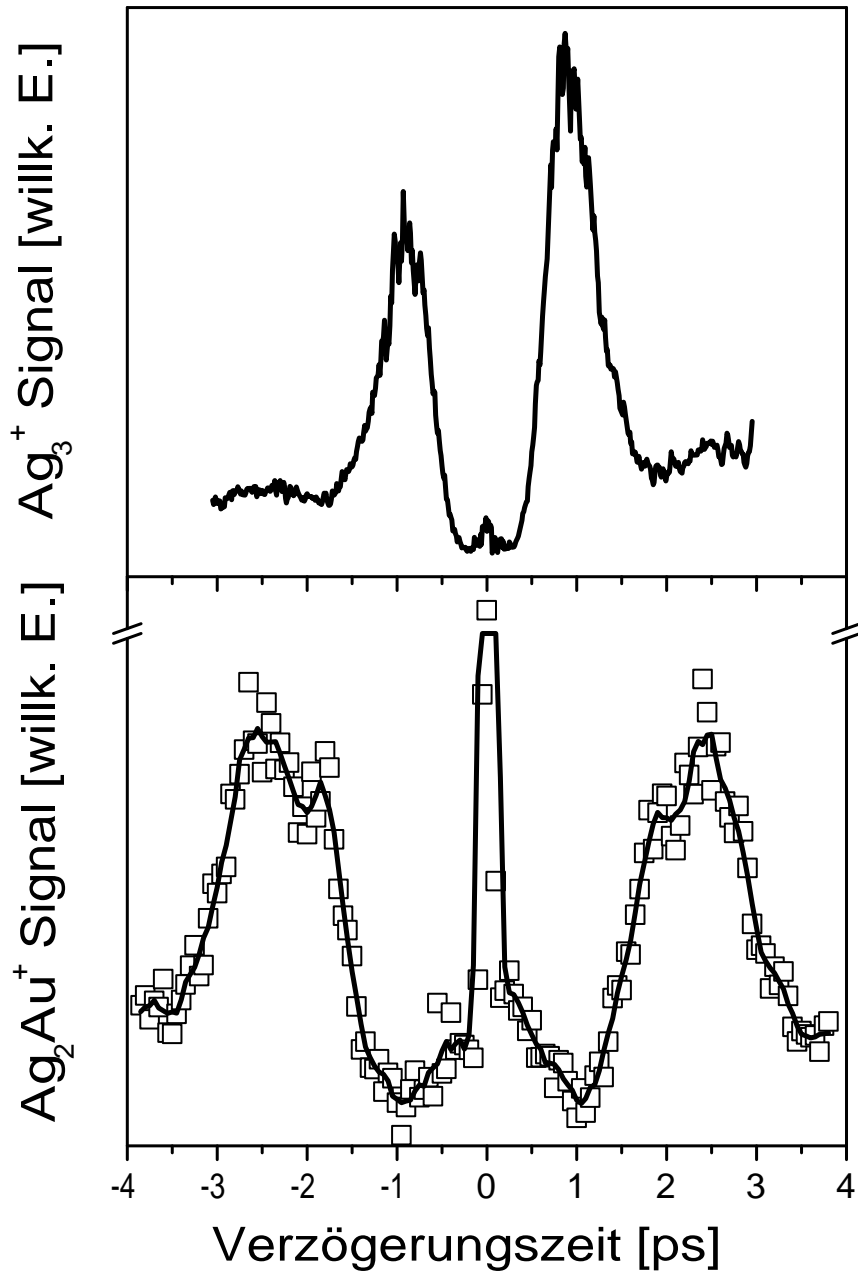


Abbildung 6.11: NeNePo-Spektren: (oben) Ag_3 , $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 408 \text{ nm}$, $T_{Falle} = 20 \text{ K}$, $P_{pump} = 8.5 \text{ mW}$, $P_{probe} = 14 \text{ mW}$, (unten) Ag_2Au , $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$, $T_{Falle} = 20 \text{ K}$, $P_{pump} = 2.5 \text{ mW}$, $P_{probe} = 2 \text{ mW}$. Die offenen Quadrate entsprechen dem Ionensignal des Ag_2Au , die schwarze Kurve entspricht einer fünf-Punkte-Mittelung des Signals.

$t_d \approx 2400 \text{ fs}$ erreicht wird. Die Maxima sind mit einer Halbwertsbreite von ca. 600 fs beim Ag_3 und ca. 1500 fs beim Ag_2Au erheblich breiter als die Peaks am Zeitnullpunkt (100 fs). Nach Überschreiten der Maxima nehmen die NeNePo-Signale für beide Cluster bei längeren Verzögerungszeiten wieder ab.

Die gewählte Laserwellenlänge von $\lambda_{\text{probe}} = 408 \text{ nm}$ erlaubt im Fall des Ag_3 ein resonantes Proben des Ionisierungsschritts über einen angeregten Zustand.²⁴ Dieses äußert sich im Erscheinen des ausgeprägten Maximums bei $t_d \approx 900 \text{ fs}$. Aufgrund der qualitativen Ähnlichkeit der NeNePo-Spektren beider Trimere liegt es nahe, zu vermuten, daß möglicherweise auch beim Ag_2Au Cluster ein resonanter Ionisierungsschritt vorliegt. Leider existieren keine präzisen experimentellen Daten über die Ionisierungsenergie bzw. angeregte elektronische Zustände von Ag_2Au . Resonante Zweiphotonenionisierungsmessungen von Pinegar *et al.*¹²¹ erlauben zumindest die folgende Abschätzung: $5.00 \leq E_{IP}(\text{Ag}_2\text{Au}) \leq 6.42 \text{ eV}$. Um diese Abschätzung zu präzisieren wurde die Abhängigkeit des NeNePo-Signals von der Leistung des Probepulses bei $\lambda_{\text{probe}} = 406 \text{ nm}$ untersucht. Dabei wurde die Leistung des Pumpimpulses konstant gehalten. Die Pumpwellenlänge betrug 350 nm , was jedoch, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, keinen Einfluß auf die Dynamik bei positiven Verzögerungszeiten hat. Die entsprechenden NeNePo-Spektren sind in Abbildung 6.13 zu sehen. Die Leistungsabhängigkeit des Signals ist in Abbildung 6.12 aufgetragen.

Dabei wurde sowohl die Signalabhängigkeit des Maximums ($t_d \approx 2400 \text{ fs}$), als auch bei langen Verzögerungszeiten ($t_d \geq 4 \text{ ps}$) untersucht. In beiden Fällen zeigt das Signal im Rahmen der Signalschwankungen eine quadratische Zunahme mit der Probeleistung. Dieses spricht für einen zweiphotonischen Ionisierungsprozess und erlaubt die Abschätzung $E_{IP}(\text{Ag}_2\text{Au}) \leq 6.1 \text{ eV}$. Ein resonanter Ionisierungsschritt über einen angeregten elektronischen Zustand ist somit unwahrscheinlich, da in diesem Fall eine nahezu lineare Zunahme des Signals mit der Probeleistung zu erwarten wäre.²⁴

Der Unterschied in den Zeitskalen der Kerndynamik zwischen Ag_3 und Ag_2Au ist qualitativ dadurch zu erklären, daß die geometrische Relaxation beim Mischcluster eine Bewegung des Goldatoms beinhaltet. Da dieses im Vergleich zum Silberatom eine fast zwei Mal so große Masse besitzt, erfolgt die Relaxationsbewegung beim Ag_2Au deutlich langsamer. Eine detaillierte Beschreibung der Kerndynamik auf Grundlage der theoretischen Berechnungen des NeNePo-Prozesses am Ag_2Au , die in der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký durchgeführt wurden, erfolgt in Abschnitt 6.3.2. Es folgt

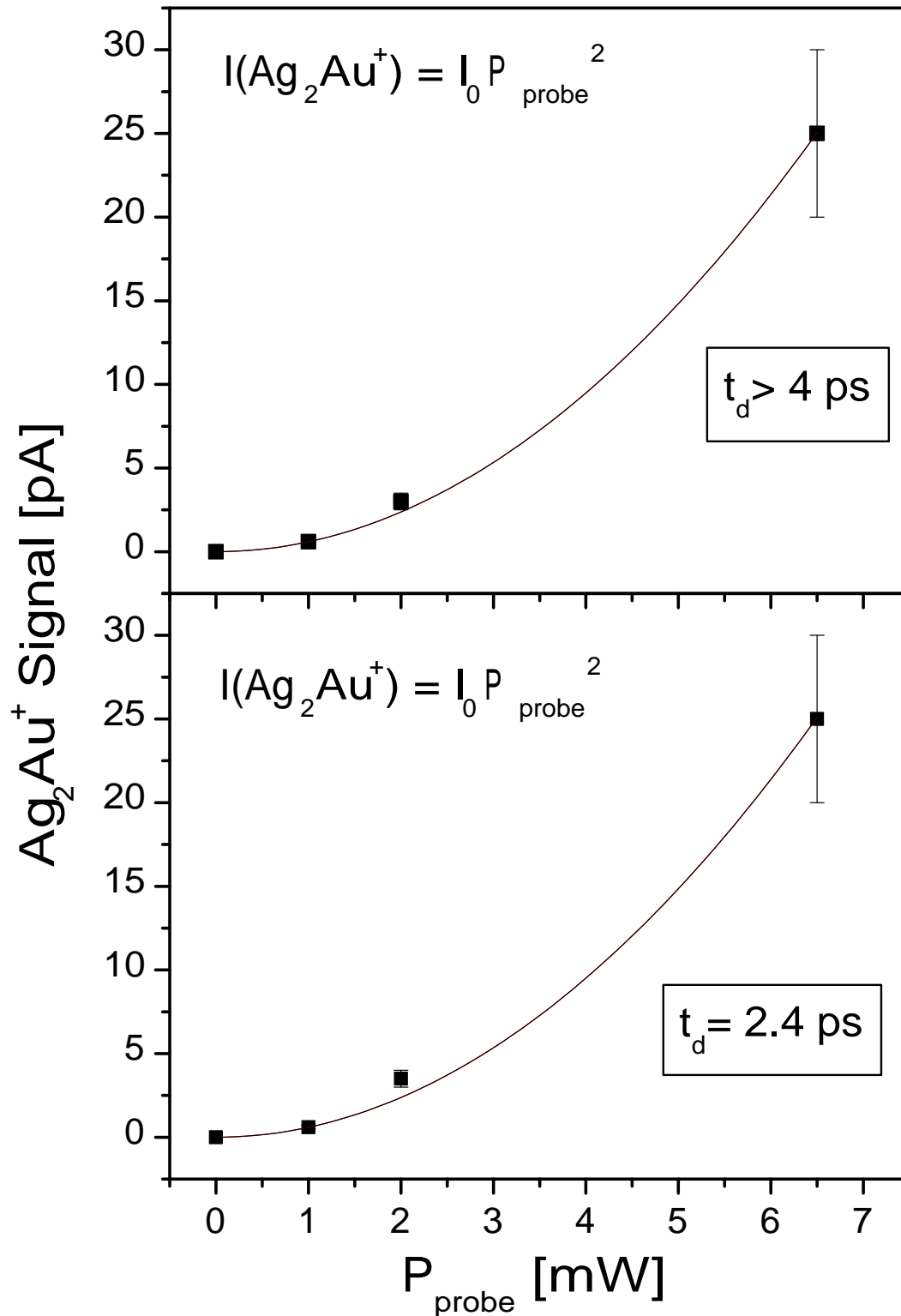


Abbildung 6.12: Leistungsabhängigkeit des Ag_2Au NeNePo-Signals bei langen Verzögerungszeiten (oben) und am Signalmaximum (unten). Die schwarzen Kurven entsprechen einem quadratischen Fit der Messwerte.

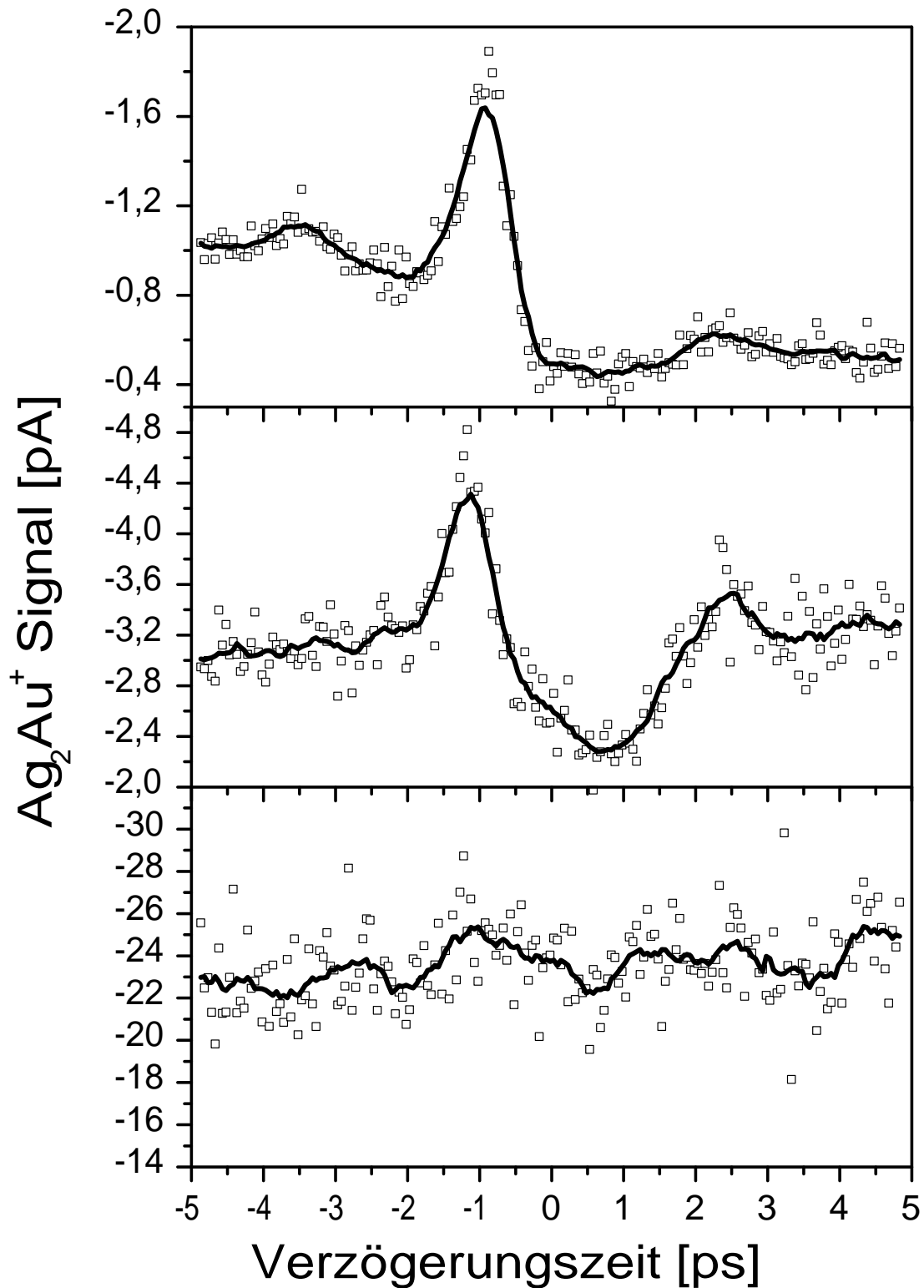


Abbildung 6.13: NeNePo-Spektren für Ag_2Au bei $T_{\text{Falle}} = 20 \text{ K}$ und $\lambda_{\text{pump}} = 350 \text{ nm}$, $P_{\text{pump}} = 4 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{probe}} = 406 \text{ nm}$: (oben) $P_{\text{probe}} = 1 \text{ mW}$, (mitte) $P_{\text{probe}} = 2 \text{ mW}$, (unten) $P_{\text{probe}} = 6.5 \text{ mW}$. Die offenen Quadrate entsprechen dem Ionensignal des Ag_2Au , die schwarzen Kurven entsprechen einer fünf-Punkte-Mittelung des Signals.

zunächst die Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des NeNePo-Signals.

6.3.1 Signalabhängigkeit von der Pumpwellenlänge

Zunächst wurden NeNePo-Spektren am Ag_2Au mit konstanter Probewellenlänge von $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ und variabler Pumpwellenlänge durchgeführt, um zu überprüfen, ob die beobachtete Dynamik vom elektronischen Grundzustand oder einem angeregten Zustand herrührt. Hierbei ist ein Vergleich mit den Arbeiten von Negishi *et al.*¹²² hilfreich, in denen Photoelektronenspektren von $Ag_nAu_m^-$ Clustern gemessen wurden. Das gemessene Spektrum für Ag_2Au^- ist in Abbildung 6.14 dargestellt. Es sind zwei Peaks zu erkennen, A und B , wobei die niederenergetische Kante des Peaks A die vertikale Elektronenablöseenergie des Clusters darstellt. Sie beträgt $E_{VDE}(Ag_2Au^-) = (2.97 \pm 0.02) \text{ eV}$, was einer Wellenlänge von ca. 418 nm entspricht. Der Peak B entspricht dem ersten angeregten Zustand des Neutralteilchens in der Konfiguration des Anions. Seine niederenergetische Kante liegt bei etwa 4 eV und entspricht einer Wellenlänge von ca. 310 nm .

Zur Überprüfung der Pumpwellenlängenabhängigkeit wurden NeNePo-Spektren mit drei verschiedenen Laserwellenlängen durchgeführt (siehe Abbildung 6.15). Gleichzeitig wurde bei diesen Messungen die Probewellenlänge konstant bei 406 nm gehalten. Die niedrigste Pumpenergie von 3.05 eV (406 nm) wurde durch Frequenzverdopplung des fs-Verstärker-Strahls in einem BBO-Kristall erzeugt. Sie entspricht einer Anregung genau in den Grundzustand A des Ag_2Au . Als zweite Laserenergie wurde 3.54 eV (350 nm) verwendet. Dieses entspricht einer Überschußenergie gegenüber dem Grundzustand von ca. 0.5 eV . Schließlich wurde eine Messung mit 3.84 eV (323 nm) durchgeführt, was einer Überschußenergie von ca. 0.8 eV entspricht. Der erste angeregte Zustand (Peak B) kann einphotonisch mit keiner der verwandten Laserenergien bevölkert werden. Die Spektren sind, abgesehen vom Kreuzkorrelationspeak am Zeitnullpunkt, der nur bei der $406 \text{ nm} / 406 \text{ nm}$ -Messung vorhanden war, identisch. Möglicherweise erlaubt diese Wellenlänge eine resonante vertikale Ionisierung, während sie für die beiden anderen Wellenlängen nicht resonant ist, so daß nur bei der einfarbigen Messung eine starke Überhöhung des Signals am Zeitnullpunkt zu sehen ist. Die Position und Breite des Peaks bei positiven Verzögerungszeiten ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Dieses deutet darauf hin, daß tatsächlich die Dynamik auf der Grundzustandspotentialenergiefläche geprobt wird und daß eine zweiphotoni-

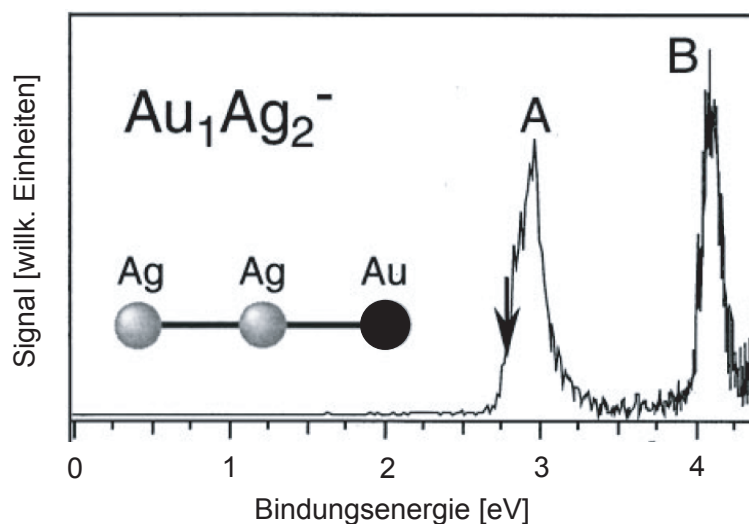


Abbildung 6.14: Photoelektronenspektrum von Ag_2Au^- , entnommen aus Negishi *et al.*¹²² Der schwarze Pfeil deutet die abgeschätzte Elektronenaffinität des Ag_2Au^- an.

sche Anregung in einen angeregten Zustand nicht stattfindet. Die Überschussenergie des Laserphotons wird beim Ablöseprozess vollständig als kinetische Energie an das Elektron übertragen, da die Dynamik des Systems offensichtlich nicht durch die Wahl von λ_{pump} beeinflusst wird.

6.3.2 Signalabhängigkeit von der Probewellenlänge

Im Fall des Ag_3 konnte gezeigt werden, daß die Änderung der Probewellenlänge zu drastischen Unterschieden in den NeNePo-Spektren führt.²⁴ Um diesen Sachverhalt beim Ag_2Au zu untersuchen, wurde die im vorherigen Abschnitt erwähnten Laserenergien auch bei der Messung der Probewellenlängenabhängigkeit verwandt. In Abbildung 6.16 sind NeNePo-Spektren für $\lambda_{probe} = 323 \text{ nm}$, 350 nm und 406 nm bei $\lambda_{pump} = 406 \text{ nm}$ dargestellt, welche zeigen, daß auch Ag_2Au stark veränderte NeNePo-Spektren in Abhängigkeit von λ_{probe} aufweist. Die Messung bei $\lambda_{probe} = 350 \text{ nm}$ zeigt wie die Messung bei $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ einen Peak bei positiver Verzögerungszeit, allerdings ist er erheblich schmaler und stark zu kürzeren Zeiten verschoben. Seine Position beträgt $t_d \approx 1100 \text{ fs}$ gegenüber $t_d \approx 2400 \text{ fs}$ für $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ und die Halbwertsbreite ca. 700 fs gegenüber 1500 fs . Die Messung bei $\lambda_{probe} = 323 \text{ nm}$ unterscheidet sich völlig von den beiden anderen. Das Ionensignal steigt nach einer

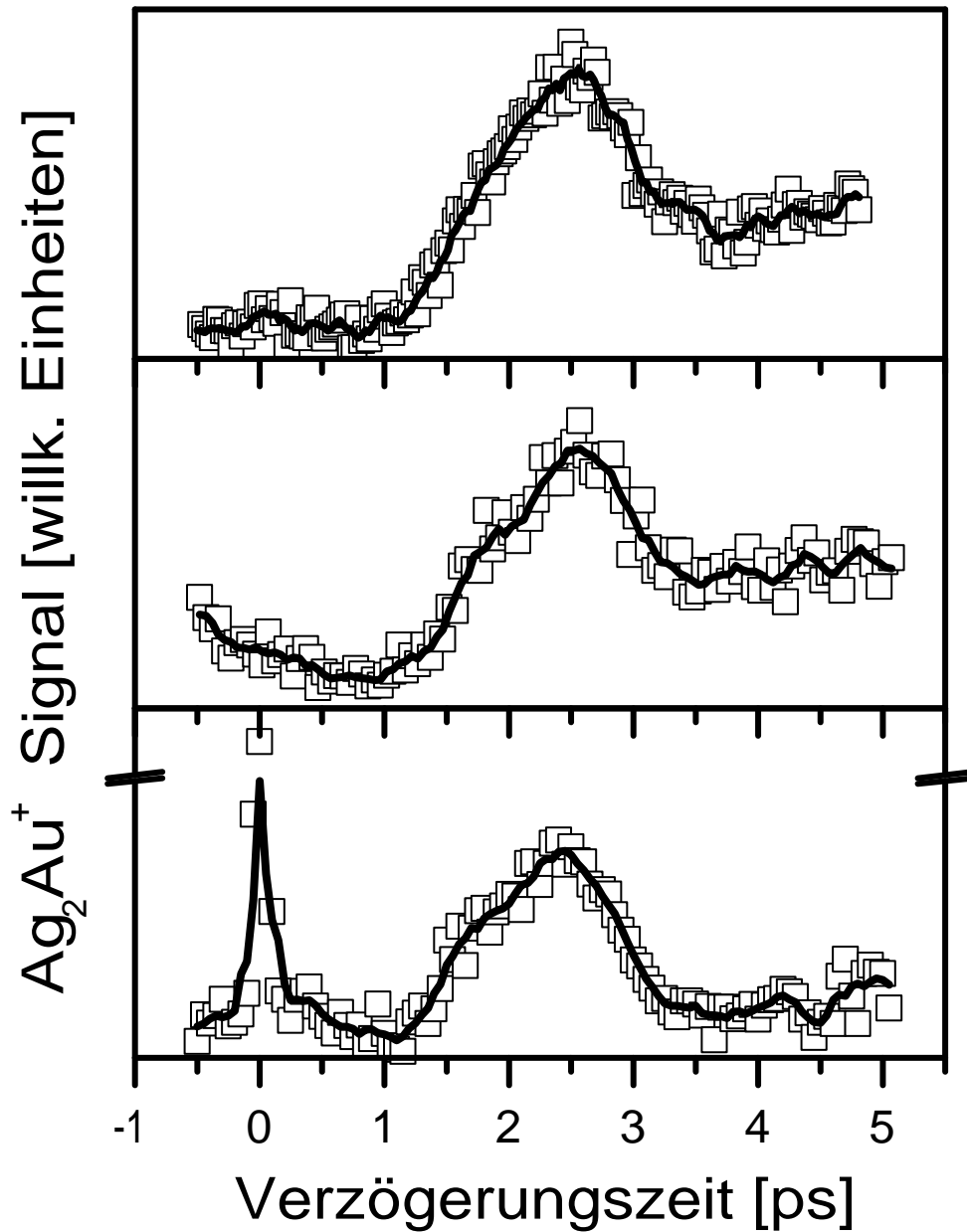


Abbildung 6.15: NeNePo-Spektren für Ag_2Au bei $T_{Falle} = 20 K$ und $\lambda_{probe} = 406 nm$: (oben) $\lambda_{pump} = 323 nm$, $P_{pump} = 2 mW$, $P_{probe} = 4 mW$, (mitte) $\lambda_{pump} = 350 nm$, $P_{pump} = 4 mW$, $P_{probe} = 2.5 mW$, (unten) $\lambda_{pump} = 406 nm$, $P_{pump} = 2.5 mW$, $P_{probe} = 2 mW$. Die offenen Quadrate entsprechen dem Ionensignal des Ag_2Au , die schwarzen Kurven entsprechen einer fünf-Punkte-Mittelung des Signals.

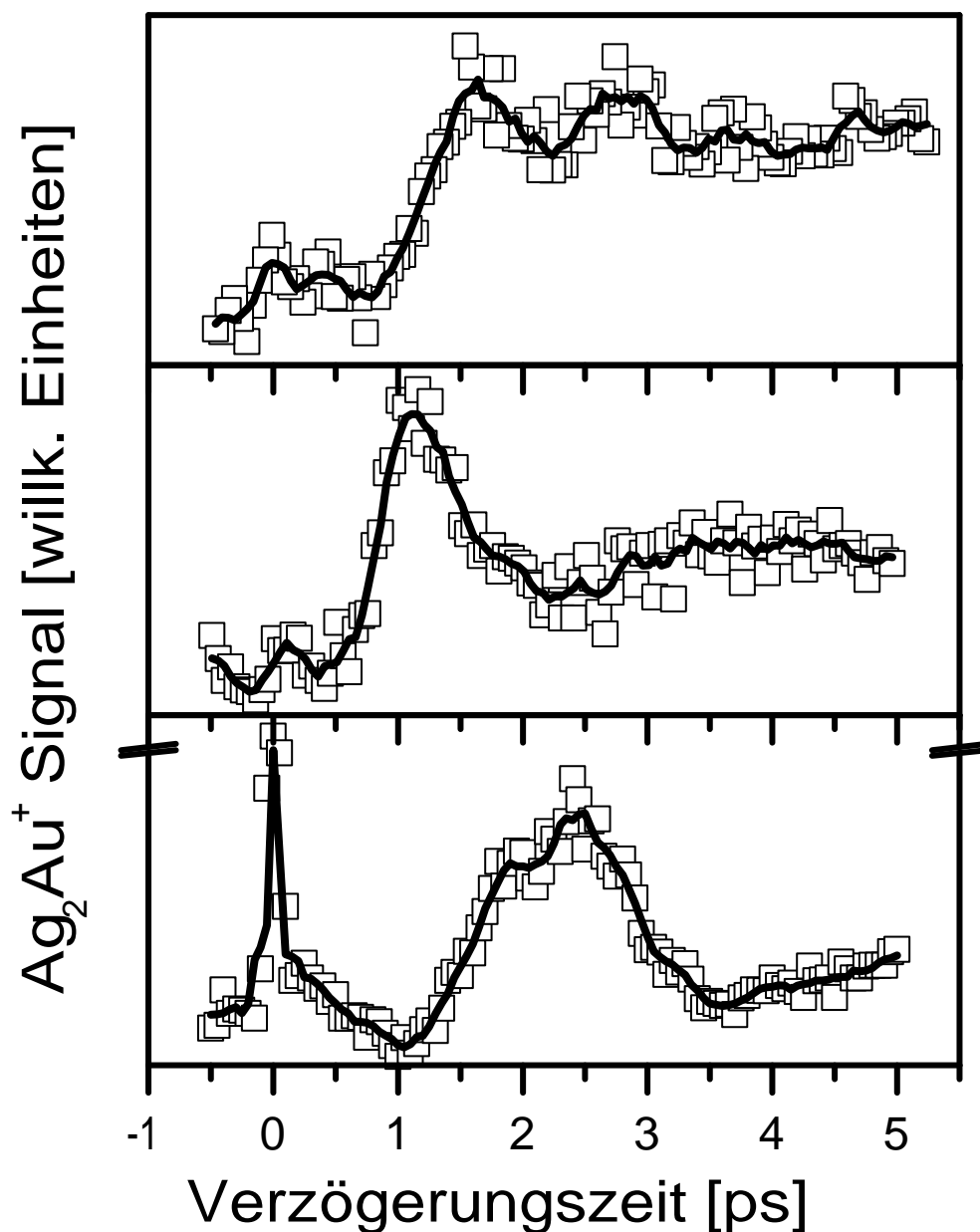


Abbildung 6.16: NeNePo Spektren für Ag_2Au bei $T_{Falle} = 20 K$ und $\lambda_{pump} = 406 nm$: (oben) $\lambda_{probe} = 323 nm$, $P_{probe} = 2 mW$, $P_{pump} = 4 mW$, (mitte) $\lambda_{probe} = 350 nm$, $P_{probe} = 4 mW$, $P_{pump} = 2.5 mW$, (unten) $\lambda_{probe} = 406 nm$, $P_{probe} = 2.5 mW$, $P_{pump} = 2 mW$. Die offenen Quadrate entsprechen dem Ionensignal des Ag_2Au , die schwarzen Kurven entsprechen einer fünf-Punkte-Mittelung des Signals.

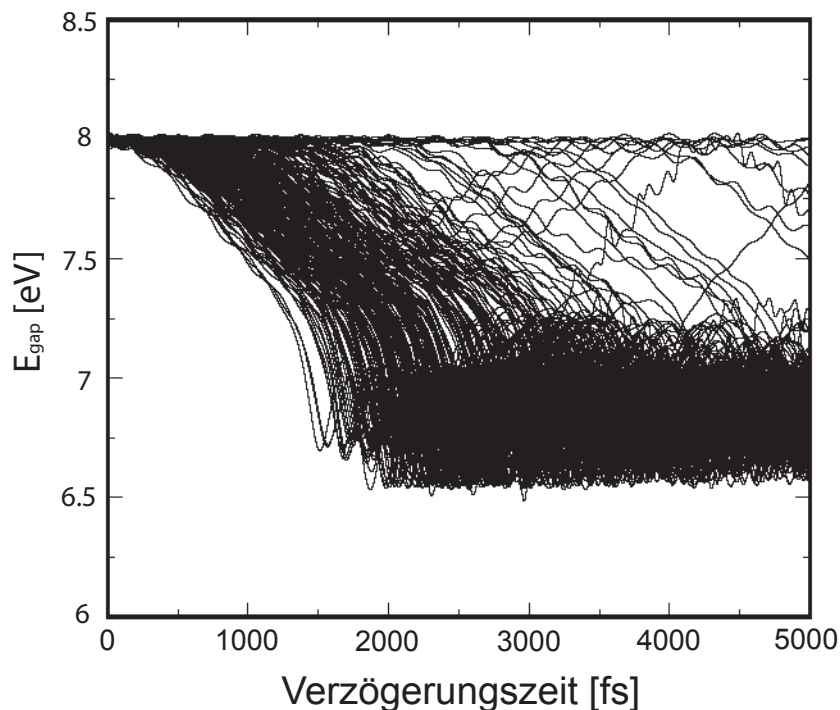


Abbildung 6.17: von Bonačić-Koutecký *et al.*¹²³ berechnete zeitabhängige Energielücke E_{gap} zwischen Ag_2Au und Ag_2Au^+

Verzögerungszeit von $t_d \approx 800$ fs stark an und wird bei $t_d \approx 1600$ fs maximal, es bildet sich jedoch kein klar definierter Peak aus. Im Gegensatz zu den beiden anderen Wellenlängen nimmt das Signal nach längerer Verzögerungszeit nicht ab sondern bleibt im Rahmen der Signalschwankungen nahezu konstant.

In der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký wurden Simulationen des NeNePo-Signals für verschiedene Probeenergien erstellt.¹²³ Dabei wurden sowohl integrale als auch ZEKE-NeNePo Berechnungen (siehe Abbildung 6.18) durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.3). Für verschiedene Probeenergien wurden bis zu 1000 Trajektorien auf der neutralen Potentialenergiefläche propagiert. Eine Auftragung der Energielücke E_{gap} zwischen dem Neutralen und dem Kation für eine Vielzahl von Trajektorien als Funktion der Verzögerungszeit (siehe Abbildung 6.17) illustriert anschaulich den Verlauf der Dynamik des Ag_2Au : Am Zeitnullpunkt erreicht E_{gap} seinen maximalen Wert, der der Ionisierungsenergie des Neutralen in der Konfiguration des Anions entspricht. E_{gap} nimmt mit der Verzögerungszeit stetig ab, bis es bei einem minimalen Wert verbleibt. Die Abnahme reflektiert die geometrische Relaxation des Ag_2Au von der

linearen in die dreieckige Gleichgewichtskonfiguration. Durch Summierung über eine Vielzahl von Trajektorien ergeben sich die theoretischen NeNePo-Spektren. Dabei wird für die integralen NeNePo-Spektren entsprechend Gleichung 3.8 eine Integration über alle Überschußenergien ΔE mit $0 \leq \Delta E \leq E_{probe} - E_{gap}$ durchgeführt, während die ZEKE-Spektren anschaulich gesehen einem Schnitt entlang der isoenergetischen Linie $\Delta E = 0$ entsprechen. Da die Simulationen nur einphotonische Ionisierungsschritte berücksichtigen, muß zum Vergleich bei den experimentellen Spektren die doppelte Photonenenergie (zweiphotonischer Ionisierungsschritt) angesetzt werden.

Aus experimenteller Sicht wäre *a priori* zu erwarten, daß die integralen NeNePo-Spektren die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren zeigen, da das bei der Ionisierung freiwerdende Elektron einen beliebigen Betrag der Überschußenergie ΔE als kinetische Energie forttragen kann. Es erwies sich jedoch, daß die berechneten ZEKE-Spektren in zwei Fällen die gemessene Dynamik deutlich besser reflektieren als die integralen Spektren: Die Messung für $\lambda_{probe} = 350 \text{ nm}$ entspricht $E_{probe} = 7.08 \text{ eV}$ und zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung mit dem NeNePo-ZEKE Spektrum bei $E_{pr} = 7.50 \text{ eV}$, während das integrale Spektrum bei derselben Energie sich klar vom Experiment unterscheidet. Die Messung bei $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ ($E_{probe} = 6.11 \text{ eV}$) stimmt ebenfalls mit einer NeNePo-ZEKE-Simulation am besten überein, nämlich für $E_{pr} = 6.50 \text{ eV}$. Währenddessen läßt sich die Messung bei $\lambda_{probe} = 323 \text{ nm}$ ($E_{probe} = 7.68 \text{ eV}$) durch die integrale NeNePo-Simulation bei $E_{pr} = 7.90 \text{ eV}$ beschreiben, während die ZEKE-Simulation bei dieser Probeenergie ein völlig anderes Spektrum generiert (vgl. Abbildung 6.18).

Zunächst ist festzuhalten, daß es eine systematische Abweichung zwischen den theoretischen und den experimentellen Probeenergien gibt, wobei letztere ca. 0.4 eV niedriger liegen als die Werte der Simulationen. Dieses wurde bereits bei den NeNePo-Simulationen für das Ag_3 beobachtet²⁴ und ist auf die verwendete Berechnungsmethode der Potentialenergieflächen zurückzuführen, die systematisch zu einer zu hohen Bindungsenergie des Elektrons führt.⁴⁶

Das Vorliegen von ZEKE-artigen NeNePo-Spektren beim Ag_2Au ist schwer zu deuten. Das ZEKE-Szenario entspricht einem resonanten Übergang vom Neutralteilchen zum Kation, wobei im Gegensatz zum Ag_3 wahrscheinlich kein angeregter Zustand bei dem Ionisierungsschritt beteiligt ist. Das charakteristische Signalmaximum in den ZEKE-Simulationen entspricht einem Zeitfenster während der geometrischen Rela-

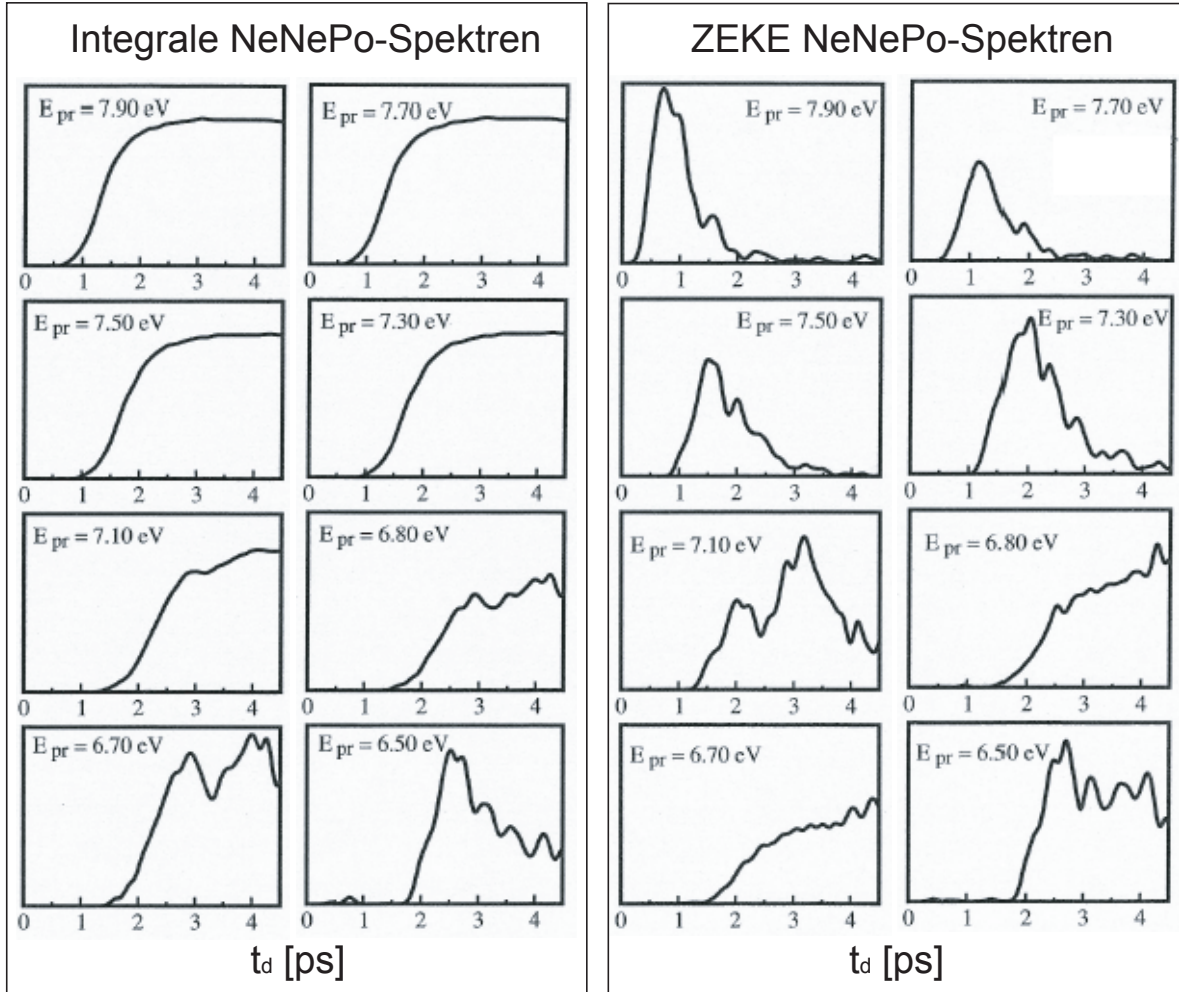


Abbildung 6.18: von Bonačić-Koutecký *et al.*¹²³ berechnete integrale NeNePo-Spektren (linke Spalten) und ZEKE NeNePo-Spekten (rechte Spalten) des Ag_2Au für verschiedene Probeenergien, $T_{Cluster} = 20 K$, angenommene Laserpulslängen: $\sigma_{pump} = 0 fs$, $\sigma_{probe} = 100 fs$

xation, in dem die ZEKE-Bedingung ($\Delta E = 0$) erfüllt ist. Aus physikalischer Sicht kann die Erhöhung der Ausbeute an Kationen in diesem Zeitfenster durch das Vorliegen hoher Franck-Condon-Faktoren erklärt werden, die den Ionisierungsschritt für $\Delta E = 0$ besonders effizient machen.

Um die aus experimenteller Sicht willkürliche Unterscheidung zwischen integralen- und ZEKE-Simulationen aufzuheben, wäre eine theoretische Behandlung des NeNePo-Prozesses hilfreich, bei der der kationische Zustand nicht als Kontinuum beschrieben wird. Insbesondere könnte eine Berücksichtigung von zeitabhängigen Franck-Condon-

Faktoren und von multiphotonischen Ionisierungsschritten zu einer noch besseren Übereinstimmung von Experiment und Theorie führen.

In Bezug auf die Möglichkeit einer *kohärenten Kontrolle* der Femtosekundendynamik des Ag_2Au mittels geformter Laserpulse ist auch sein Fragmentationsverhalten von Interesse. Beim Ag_3 konnte ein von der Verzögerungszeit abhängiges Fragmentierungsverhältnis des Clusters zum Ag_2 und Ag nachgewiesen werden.²⁴ Im Fall des Ag_2Au werden die Fragmentionen Ag_2^+ und $AgAu^+$ beobachtet. Sie weisen jedoch keine eindeutige Abhängigkeit des NeNePo-Signals von der Verzögerungszeit auf, zumal das Fragmentsignal relativ zum Ag_2Au^+ Signal (ca. 20 %) sehr gering und daher stark verrauscht ist.

Ein weiterer Parameter des NeNePo-Experiments, der detailliertere Einsichten in die Kerndynamik gestattet, ist die Temperatur des ursprünglichen, anionischen Clusterensembles. Beim Ag_3 zeigte sich, daß die Relaxationsdynamik im Neutralen mit zunehmender Temperatur der Ag_3^- Cluster schneller abläuft.²³ Dabei konnte bei Verwendung einer Probelaserwellenlänge von 419 nm mit zunehmender Temperatur eine nahezu lineare Verschiebung des NeNePo-Signals zu kürzeren Verzögerungszeiten beobachtet werden. Mit dieser Wellenlänge wird beim Ag_3 der Zeitpunkt der Intracluster-Kollision geprobt. Bei Verwendung einer Probelaserwellenlänge von 408 nm wurde dagegen eine stark nicht-lineare Verschiebung des Signalmaximums beobachtet. Wie bereits erwähnt, wird mit dieser Wellenlänge während der geometrischen Relaxation ein resonanter Übergang in das Kation über einen angeregten Zustand geprobt.²⁴

Auch beim Ag_2Au wurde die Temperaturabhängigkeit des NeNePo-Signals untersucht. Diese Messungen wurden zweifarbig durchgeführt, so daß bei negativen Verzögerungszeiten die Temperaturabhängigkeit von $\lambda_{probe} = 350$ nm und bei positiven Verzögerungszeiten von $\lambda_{probe} = 406$ nm entnommen werden kann (siehe Abbildung 6.19). Es zeigt ein qualitativ ähnliches Verhalten wie das Ag_3 . Bei Verwendung einer Probelaserwellenlänge von 350 nm wird wie vorher geschildert ein Detektionsfenster der geometrischen Relaxation des Trimers geprobt, während mit $\lambda_{probe} = 406$ nm, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, das Einsetzen von IVR beobachtet wird. Für beide Wellenlängen wird eine deutliche Verschiebung der Signalmaxima mit der Temperatur gemessen. Bei der $\lambda_{probe} = 406$ nm Messung verschiebt sich das Maximum von $t_d \approx 2400$ fs bei einer Falltemperatur von 20 K zu $t_d \approx 2000$ fs bei 300 K. Bei $\lambda_{probe} = 350$ nm verschiebt sich das Maximum von

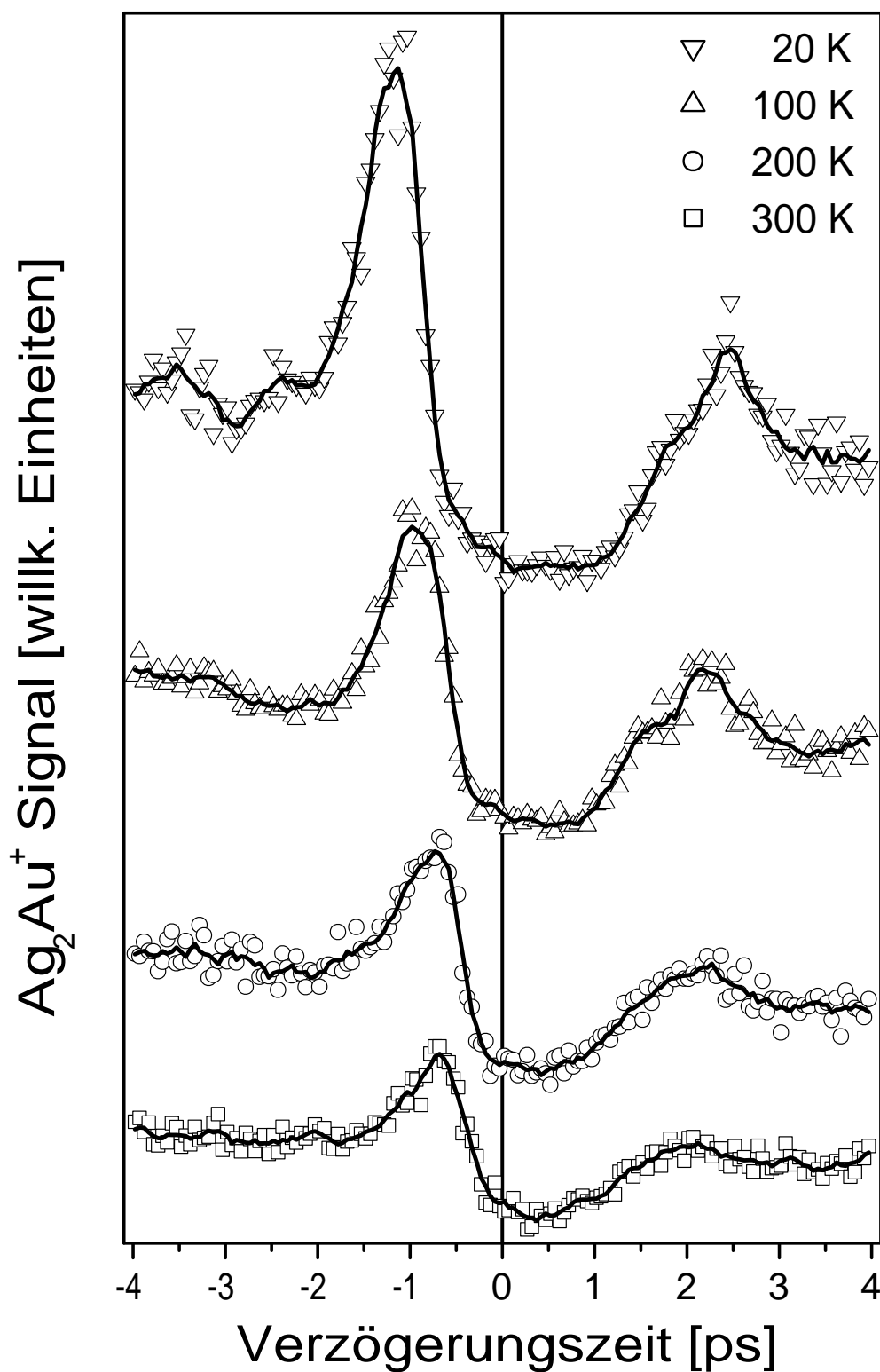


Abbildung 6.19: NeNePo-Spektren für Ag_2Au bei verschiedenen Temperaturen: positive Verzögerungszeiten: $\lambda_{pump} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$, negative Verzögerungszeiten: $\lambda_{pump} = 406 \text{ nm}$, $\lambda_{probe} = 350 \text{ nm}$, $P_{350 \text{ nm}} = 4 \text{ mW}$, $P_{406 \text{ nm}} = 2 \text{ mW}$. Die offenen Symbole entsprechen dem Ionensignal des Ag_2Au , die schwarzen Kurven entsprechen einer fünf-Punkte-Mittelung des Signals.

$t_d \approx 1100$ fs bei 20 K zu $t_d \approx 700$ fs bei 300 K. Ein interessanter Aspekt, der in den Messungen des Ag_3 nicht betont wurde, ist die drastische Veränderung der Signalhöhe der Maxima des NeNePo-Signals. So nimmt das Verhältnis Q des Signalmaximums zum Signal bei langen Verzögerungszeiten ($t_d \geq 4$ ps) bei der $\lambda_{probe} = 350$ nm Messung mit der Temperatur signifikant ab: Bei 20 K beträgt es $Q = (2.6 \pm 0.1)$, während der Quotient bei 300 K nur $Q = (2.1 \pm 0.1)$ beträgt. Auch für die $\lambda_{probe} = 406$ nm Messung wurde eine Abnahme des Verhältnisses von $Q = (1.9 \pm 0.1)$ bei 20 K zu $Q = (1.5 \pm 0.1)$ bei 300 K gemessen.

Da für das Ag_2Au keine temperaturabhängigen NeNePo-Simulationen durchgeführt wurden, ist nur eine qualitative Interpretation dieser Befunde möglich. Mit niedriger Clustertemperatur findet eine ‐Fokussierung‐ des anionischen Ensembles im Phasenraum statt, da die Schwingungsmoden in den niedrigsten Schwingungsniveaus ‐einfrieren‐. Durch die Elektronenablösung wird diese Phasenraumverteilung auf die Potentialenergiefläche des Neutralen projiziert, so daß bei tiefer Anionentemperatur auch das im Neutrale entstehende Ensemble stark fokussiert wird.⁴⁵ Während der Propagation im Neutrale findet daher bei tiefer Anionentemperatur, zumindest während der geometrischen Relaxation, eine stärkere Lokalisierung der Phasenraumverteilung auf der neutralen Potentialenergiefläche statt als bei höherer Anionentemperatur. Da während des Ionisierungsschritts unter ZEKE-Bedingungen ein Detektionsfenster zwischen der neutralen und der kationischen Potentialenergiefläche geprobt wird, führt diese Lokalisierung der Phasenraumverteilung zu einer erhöhten Ionenausbeute.

Die NeNePo-Spektren für Ag_2Au weisen außer der Relaxationsdynamik bei $t_d \lesssim 4$ ps noch eine interessante Langzeitdynamik auf. Insbesondere ist ein Wiederanstieg des NeNePo-Signals für die Probewellenlängen 406 nm und 350 nm zu beobachten, im ersten Fall bei $t_d \approx 5$ ps und im zweiten Fall bei $t_d \approx 3$ ps (siehe Abbildung 6.20). Darüberhinaus zeigt die Messung mit $\lambda_{probe} = 406$ nm eine ausgeprägte Schwingungsstruktur mit einer Periode von etwa 5 ps. Leider war eine theoretisch fundierte Interpretation dieser Daten nicht möglich, da keine NeNePo-Simulationen über längere Zeiten als 5 ps zur Verfügung standen. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Schwingungsstruktur ist folgende: Die im folgenden Abschnitt dargestellte Analyse der Kerndynamik durch die Arbeitsgruppe Jortner deutet darauf hin, daß die Relaxationsdynamik auch nach $t_d = 5$ ps noch nicht abgeschlossen ist. Insbesondere ist es denkbar, daß der Prozess der intramolekularen vibrationellen Umverteilung (IVR) zu

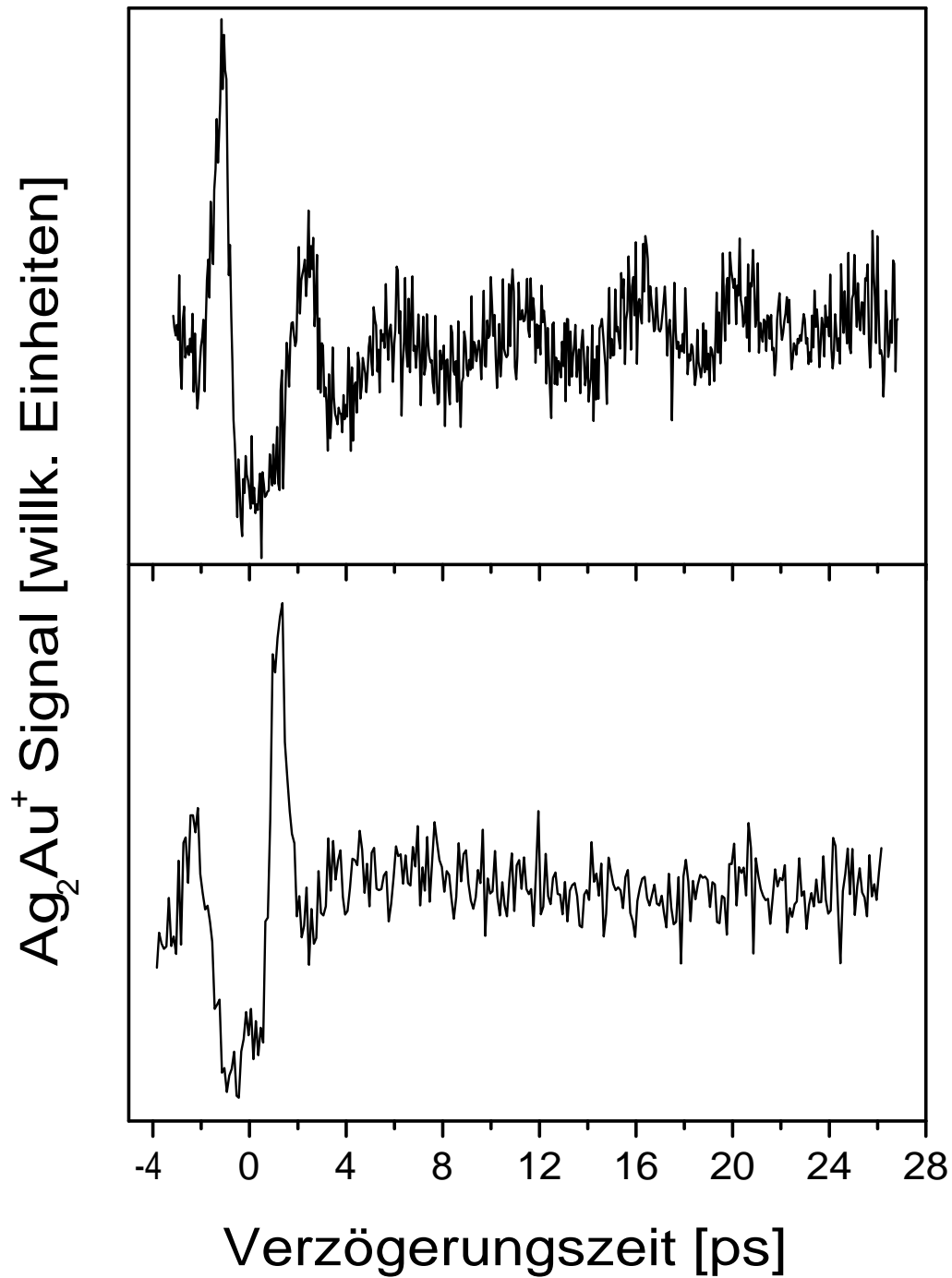


Abbildung 6.20: NeNePo-Spektren für Ag_2Au bei $T_{Falle} = 20 K$: (oben) $\lambda_{pump} = 350 nm$, $\lambda_{probe} = 406 nm$, $P_{probe} = 2.5 mW$, $P_{pump} = 4 mW$, (unten) $\lambda_{pump} = 406 nm$, $\lambda_{probe} = 350 nm$, $P_{probe} = 4 mW$, $P_{pump} = 2.5 mW$,

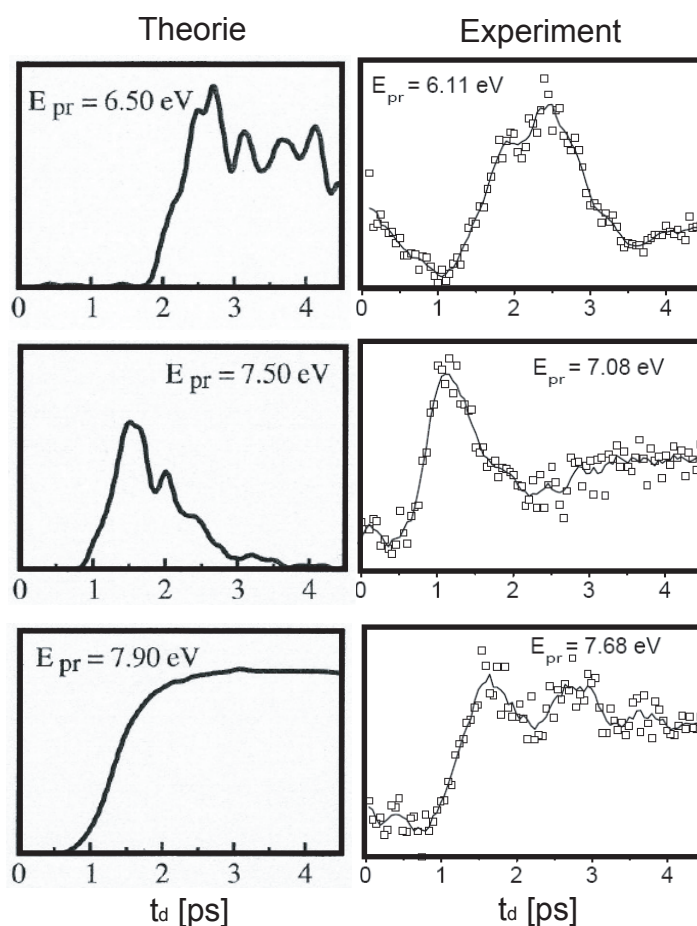


Abbildung 6.21: Vergleich der theoretisch berechneten NeNePo-Spektren von Bonačić-Koutecký *et al.*¹²³ (linke Spalte) und der experimentellen NeNePo-Spektren (rechte Spalte) des Ag_2Au für verschiedene Probeenergien

kleinen Änderungen der Bindungslängen und -winkel des Ag_2Au führt, die wiederum mit einer geringen Änderung von E_{gap} verbunden ist. Da die NeNePo-Simulationen darauf hindeuten, daß mit der Wellenlänge $\lambda_{probe} = 406 \text{ nm}$ der Bereich minimaler Energielücken E_{gap} in der Nähe der dreieckigen Gleichgewichtsconfiguration abgetastet wird, könnten mit dieser Wellenlänge auch kleine Änderungen der geometrischen Struktur bei langen Verzögerungszeiten gemessen werden. Darüberhinaus erlaubt die von Jortner *et al.*¹²⁴ vorgenommene Analyse, eine quantitative Beschreibung der Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der Kerndynamik von Ag_2Au und Ag_3 .

In Abbildung 6.21 ist abschließend eine Gegenüberstellung der experimentellen und der theoretisch berechneten NeNePo-Spektren des Ag_2Au zu sehen, die die gute

Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie illustriert.

6.3.3 Analyse der Kerndynamik

In diesem Abschnitt wird abschließend die von J. Jortner *et al.*¹²⁴ durchgeführte Analyse der Kerndynamik von Ag_2Au vorgestellt. Für diese Untersuchungen, die insbesondere eine Beschreibung der geometrischen Relaxation und eine quantitative Erfassung des IVR-Prozesses ermöglichen, wurde eine Projektion der Kerndynamik des Ag_2Au auf seine drei Normalschwingungen vorgenommen. Die Grundlage dieser Analyse sind die in der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký durchgeführten Trajektorienberechnungen für die Phasenraumdichte.

Für die IVR-Analyse wurde für einzelne Trajektorien eine Zerlegung der kinetischen Energie des relaxierenden Ag_2Au in Anteile der drei Normalschwingungen (die Biegeschwingung Q_b und die beiden Streckschwingungen Q_{s1} und Q_{s2}) durchgeführt. Abbildung 6.22 zeigt die in den drei Moden vorhandene kinetische Energie E_{kin} als Funktion der Verzögerungszeit. Desweiteren ist eine Auftragung des $Ag-Ag-Au$ Bindungswinkels Φ dargestellt, die die geometrische Änderung des Trimers beschreibt: Zur Zeit $t_d = 0$ ps ist $\Phi \approx 180^\circ$ und erreicht einen minimalen Wert von $\Phi \approx 54^\circ$ bei $t_d = 2.36$ ps. Zum Verständnis der energetischen Besetzung der Schwingungsmoden ist eine Betrachtung der Potentialenergiekurve V des Ag_2Au als Funktion von Φ hilfreich (siehe Abbildung 6.23 (a)). V ist über einen großen Bereich von Bindungswinkeln ($90^\circ \lesssim \Phi \leq 180^\circ$) nahezu konstant. Dieses führt dazu, daß während der Relaxationsbewegung keine starke Zunahme der kinetischen Energie in den Moden stattfindet, bis der Bindungswinkel von $\Phi \approx 90^\circ$ unterschritten wird. Wie man aus Abbildung 6.22 entnimmt, ist dieses erst nach $t_d \geq 2.0$ ps der Fall. Innerhalb von 360 fs erreicht $E_{kin}(Q_b)$ ein Maximum von ca. 1100 cm⁻¹ und fällt nahezu instantan auf Null ab. Zu diesem Zeitpunkt τ_{coll} hat das System das Minimum des Potentials V durchschritten und wird am repulsiven Teil des Potentials ($\Phi \leq 60^\circ$) durch Umsetzung der kinetischen in potentielle Energie gestoppt. Während der Unterschreitung des Gleichgewichtsbindungswinkels von 60° nähern sich die Endatome stark an. Dieser Vorgang läßt sich als interne Kollision der Endatome deuten. Zeitgleich mit der Zunahme der Energie in Q_b , nimmt auch die Mode Q_{s1} eine vergleichsweise hohe kinetische Energie auf, die mit einer Schwingungsperiode von ca. 306 fs oszilliert, während Q_{s2} nur schwach besetzt ist und eine Schwingungsperiode von ca. 204 fs be-

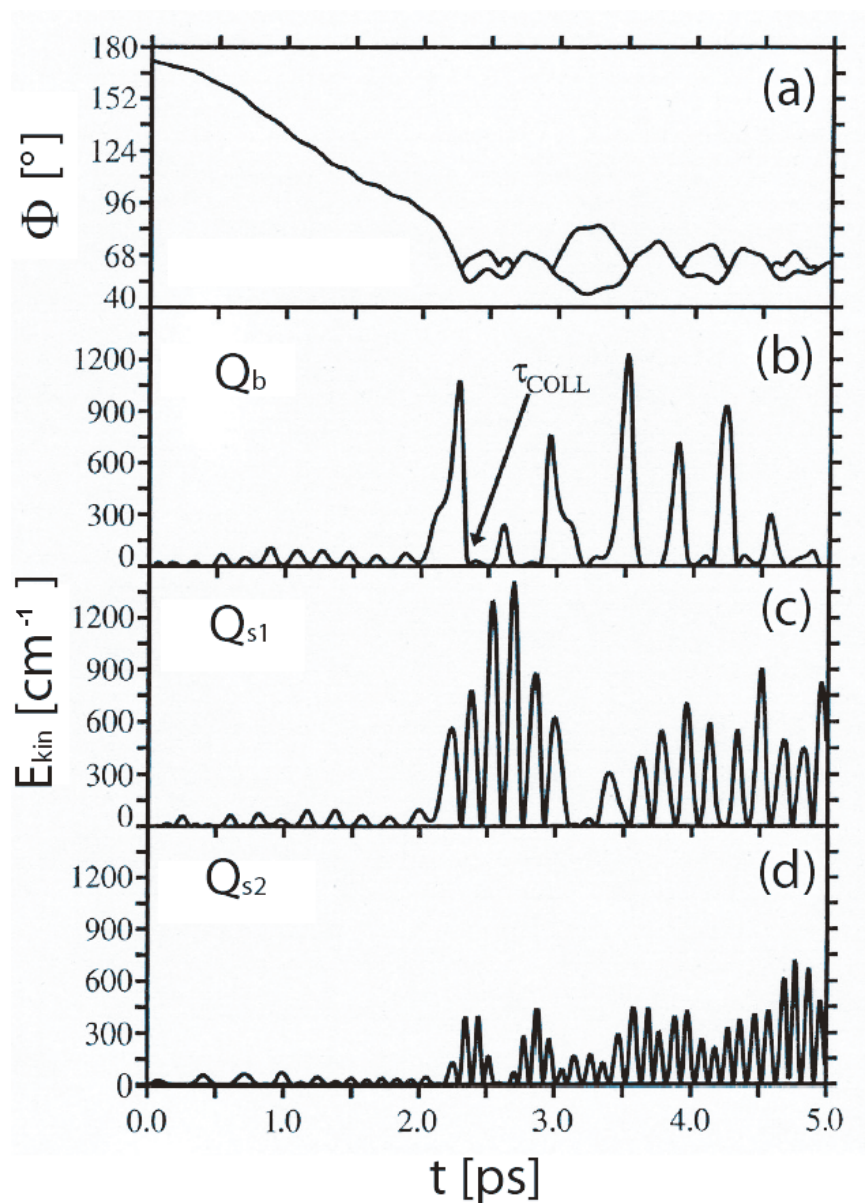


Abbildung 6.22: von Jortner *et al.*¹²⁴ berechnete Änderung des Bindungswinkels Φ (a) und kinetische Energie der Normalschwingungen von Ag_2Au : Q_b (b), Q_{s1} (c) und Q_{s2} (d) für eine einzelne Trajektorie

sitzt. Die Umverteilung der Energie auf alle Schwingungsmoden setzt somit ca. 300 fs vor τ_{coll} ein.

Es wurde desweiteren eine Analyse der kinetischen Energie eines Ensembles von 400 Trajektorien durchgeführt (siehe Abbildung 6.24). Im Vergleich zur einzelnen Tra-

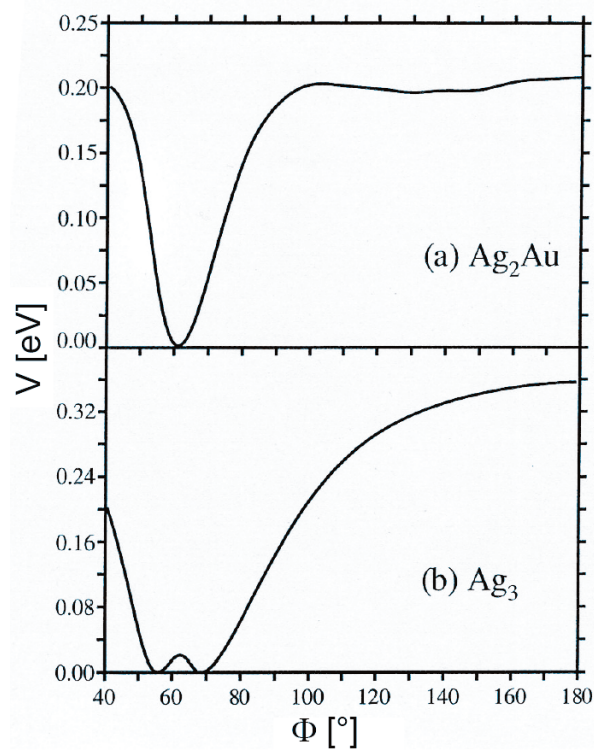


Abbildung 6.23: von Jortner *et al.*¹²⁴ berechnete Potentialenergiekurve V als Funktion des Bindungswinkels Φ für Ag_2Au (a) und Ag_3 (b)

jektorie fällt auf, daß der Anstieg von E_{kin} in den Moden nicht so scharf definiert ist. Dieses beruht auf der statistischen Verteilung der ursprünglichen Phasenraumdichte. Die wichtigste Feststellung, die aus den Daten folgt, ist, daß die kinetische Energie nach 5 ps noch nicht zwischen allen Moden gleichverteilt ist und noch deutliche Oszillationen in den Moden erkennbar bleiben. Dieses zeigt, daß IVR nach 5 ps noch nicht abgeschlossen ist. Dieses könnte, wie bereits im vorherigen Abschnitt angedeutet, die Existenz der beobachteten Langzeitdynamik im Ag_2Au NeNePo-Signal erklären.

Da bereits eine Schwingungsanalyse der Relaxationsdynamik des Ag_3 von Jortner *et al.*⁴⁵ durchgeführt wurde, kann ein Vergleich mit der Dynamik des Ag_2Au auch auf Grundlage dieser Analyse erfolgen. Wie bereits in Abschnitt 6.3 geschildert, sind die wesentlichen Merkmale der Dynamik für beide Trimere ähnlich, d.h. es findet eine geometrische Umwandlung von der linearen zur dreieckigen Struktur statt. Ein wesentlicher Unterschied, der sich aus dieser Analyse ergibt ist die Zeitskala τ_{IVR} für das Einsetzen der IVR: Während beim Ag_2Au τ_{IVR} ca. 300 fs vor τ_{coll} einsetzt, zeigten

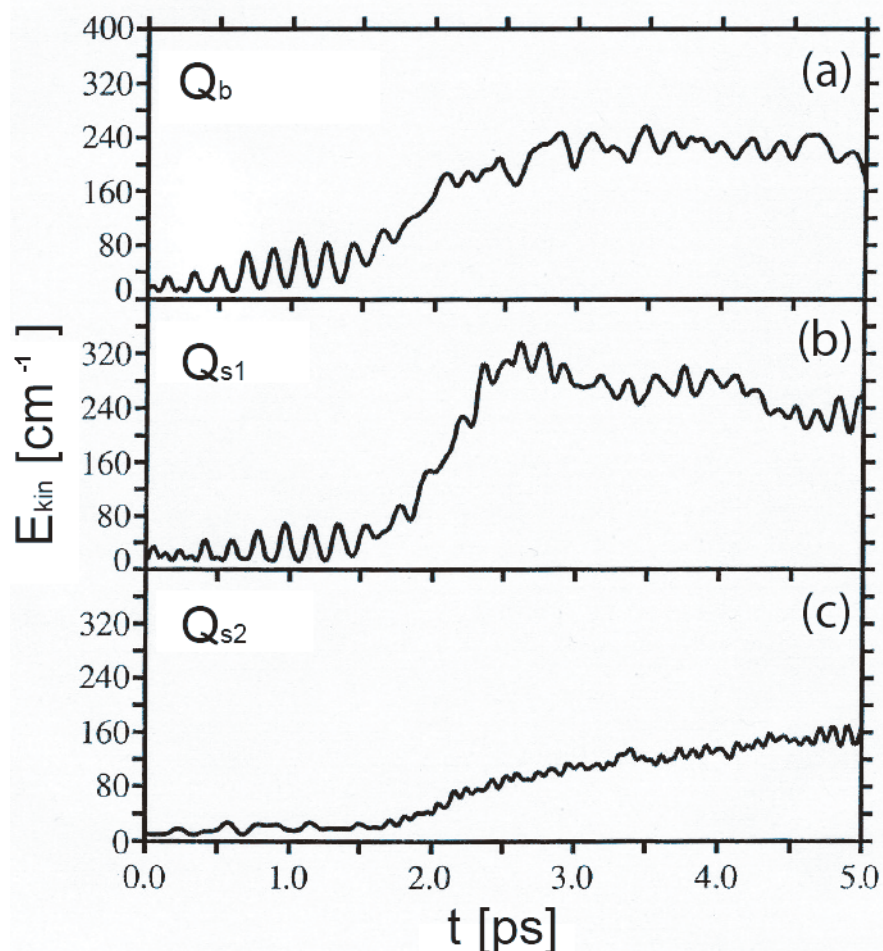


Abbildung 6.24: von Jortner *et al.*¹²⁴ berechnete Änderung der kinetischen Energie der Normalschwingungen von Ag_2Au : Q_b (a), Q_{s1} (b) und Q_{s2} (c), gemittelt über 400 Trajektorien

die Untersuchungen am Ag_3 , daß erst die interne Kollision der Endatome zu einer Umverteilung der kinetischen Energie auf alle Moden führt. Ein zweiter Aspekt ist, daß die Phasenraumdichte im Ag_2Au nach Erreichen der dreieckigen Konfiguration wesentlich stärker lokalisiert als beim Ag_3 ist. Dieses liegt an der Form der Potentialenergiefläche, die beim Ag_2Au ein wesentlich steileres Minimum aufweist als Ag_3 (vgl. Abbildung 6.23), das zudem Jahn-Teller-gestört ist.⁴⁵ Beim Ag_3 ist daher ein Entweichen des Systems aus dem Minimum einfacher als beim Ag_2Au . Schließlich ist festzuhalten, daß IVR beim Ag_3 bereits nach ca. 2 ps vollständig abgeschlossen ist, während dieses beim Ag_2Au wie gesehen selbst nach 5 ps nicht der Fall ist.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß mit Hilfe der NeNePo-Spektroskopie, sowohl die geometrische Relaxationsdynamik als auch die damit verbundene intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR) des Ag_2Au eindeutig identifiziert und zeitaufgelöst gemessen werden konnten. Dabei haben die Untersuchung der Abhängigkeit des NeNePo-Signals von der Pump- und Probewellenlänge sowie zugehörige theoretische Berechnungen durch die Arbeitsgruppen Bonačić-Koutecký und Jortner eine umfassende Analyse der Kerndynamik ermöglicht.