

5 Resultate

In diesem Kapitel werden die mit der kalten Oktopolffalle durchgeführten NeNePo-Experimente vorgestellt. Ausgehend von dem Nachweis der Temperaturabhängigkeit der NeNePo-Spektren in einem Experiment am Silber-Trimer mit einem nichtresonanten zweiphotonischen Probeschritt wird der Übergang von Experimenten bei Raumtemperatur zu Experimenten bei 20 K diskutiert. Die sich aus einer resonanten Zweiphotonenionisation für die Abfrage der Wellenpaketdynamik ergebenden Vorteile werden ebenfalls am Beispiel des Silber-Trimers dargestellt, und der Übergang von hohen zu tiefen Temperaturen wird noch einmal diskutiert. Der Mechanismus des Probeschritts wird zur Einteilung der Experimente am Silbertrimer verwendet, da es erstmals gelang, den Übergang von einem nichtresonanten zu einem resonanten Probeschritt detailliert zu studieren. Die Vorzüge der tiefen Ausgangstemperaturen werden jedoch besonders bei Experimenten an größeren Clustern deutlich. Als Beispiel dienen hier das Silber-Pentamer und das Silber-Tetramer. Auch die Vorteile der Massenselektion der Produkte treten bei größeren Clustern klar hervor, da Fragmentationseffekte, die beim Silber-Trimer noch eine untergeordnete Bedeutung haben, hier schon eine wichtige Rolle spielen.

Bevor wir uns den neuen Ergebnissen zuwenden, nochmal ein kurzer Rückblick auf die in den bisherigen, bei Raumtemperatur durchgeführten Experimenten⁷³ etablierten Fakten:

In einem NeNePo-Experiment an Silber-Trimer-Anionen wird durch einen Pumpuls mit einer Wellenlänge zwischen 395 nm und 420 nm in einem einphotonischen Photodetachment-Schritt lineares Ag_3 erzeugt, das innerhalb von 700 fs in die Dreiecksconfiguration relaxiert und nicht mehr in die lineare Konfiguration zurückkehrt. Ein Probepuls gleicher Wellenlänge kann das dreieckige Ag_3 zweiphotonisch ionisieren. Daraus ergeben sich Pump&Probe-Spektren wie in Abbildung 5.1: Zum Zeitnullpunkt übersteigt das Ionisationspotential die Energie von zwei Photonen, daher ist der

⁷³ (Wolf et al. 1995), (Wolf 1997), (Vajda et al. 1998), (Leisner et al. 1999), (Boo et al. 1997)

Kationenstrom gering. Entlang des Pfades der Relaxationsbewegung fällt das Ionisationspotential und das Ionensignal steigt, bis es etwa zum Zeitpunkt der Intracluster-Kollision sein Maximum erreicht. Aufgrund der schnellen Umverteilung der Vibrationsanregung in die anderen Moden verläßt das Trimer die dann erreichte Dreiecksconfiguration nicht mehr und das Ionensignal bleibt konstant.

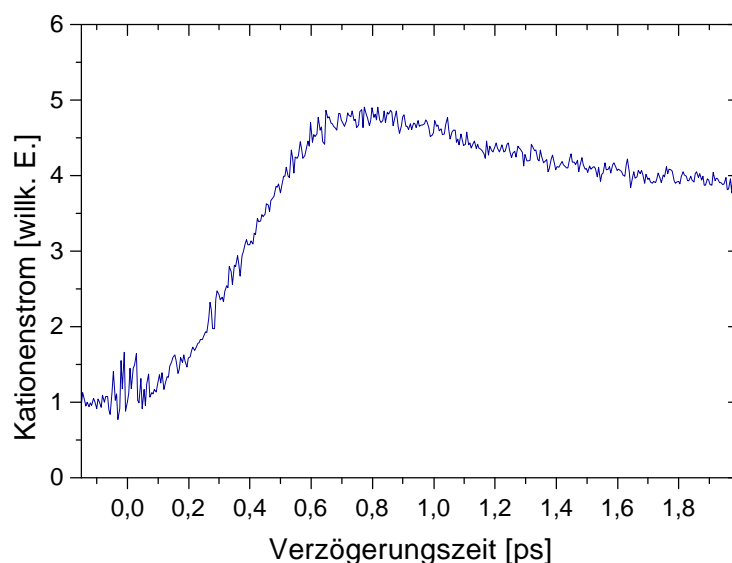


Abbildung 5.1: Pump&Probe-Spektrum von Ag_3 , aufgenommen bei $\lambda = 420$ nm und 300 K. Entnommen aus (Wolf 1997).

Weniger als 10 % der Kationen sind fragmentiert. Die Zeitabhängigkeit des Fragmentsignals ist dem Pump&Probe-Spektrum der unfragmentierten Kationen sehr ähnlich, was eine Fragmentation nach der Ionisation nahelegt. Die starke Abhängigkeit des Signals von der verwendeten Wellenlänge ließ vermuten, daß ein elektronisch angeregter Zwischenzustand am Ionisationsprozeß beteiligt war.

Ein Experiment mit einer Probewellenlänge von 370 nm zeigte, daß auch die konfigurationsabhängige Resonanz mit einem elektronisch angeregten Zustand benutzt werden kann, um die Evolution des Wellenpakets nachzuweisen, ohne auf ein sich veränderndes Ionisationspotential zurückzugreifen.

NeNePo-Experimente wurden auch an größeren Clustern unternommen⁷⁴. Die Pump&Probe-Spektren des Ag_5 , Ag_7 und Ag_9 sind in Abbildung 5.2 dargestellt. In keinem der Fälle war eine interessante Dynamik erkennbar. Lediglich das Silber-Pentamer zeigt einen monotonen Abfall innerhalb der ersten Pikosekunde.

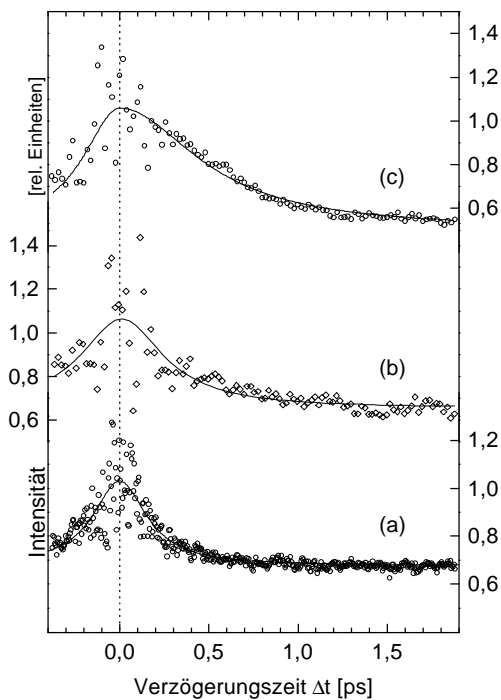


Abbildung 5.2: Pump&Probespektren von Ag_9 (a), Ag_7 (b) und Ag_5 (c). Die Laserwellenlänge betrug für beide Pulse 420 nm (a) bzw. 400 nm (b,c). Entnommen aus (Wolf 1997).

5.1 Das Silber-Trimer

Um einen Anschluß an die in der Dissertation von S. Wolf dargestellten Experimente herzustellen, wurden die Versuche am Ag_3 bei Raumtemperatur wiederholt. Die Wellenlänge von Pump- und Probepuls war wiederum gleich, wurde jedoch über einen weiteren Bereich in feineren Abstufungen variiert. Wie Abbildung 5.3 zeigt, sind die Spektren, die von S. Wolf mit der Quadrupolfalle gemessen wurden, mit den in der Oktopolfalle gemessenen Spektren nahezu identisch. Die kleinen Unterschiede sind mit der geringfügig verschiedenen Wellenlänge erklärbar. Wenn im folgenden nicht explizit angegeben, sind die Spektren ohne Massenselektion der Kationen gemessen, da

⁷⁴ (Wolf 1997)

auf diese Weise ein deutlich verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis erreicht werden konnte. Dieses Vorgehen ist beim Silber-Trimer berechtigt, da nur ein geringes Maß an Fragmentation auftritt. In Stichproben wurde auch sichergestellt, daß die Spektren ohne und mit Massenselektion des Ag_3 -Kations ein identisches Aussehen hatten.

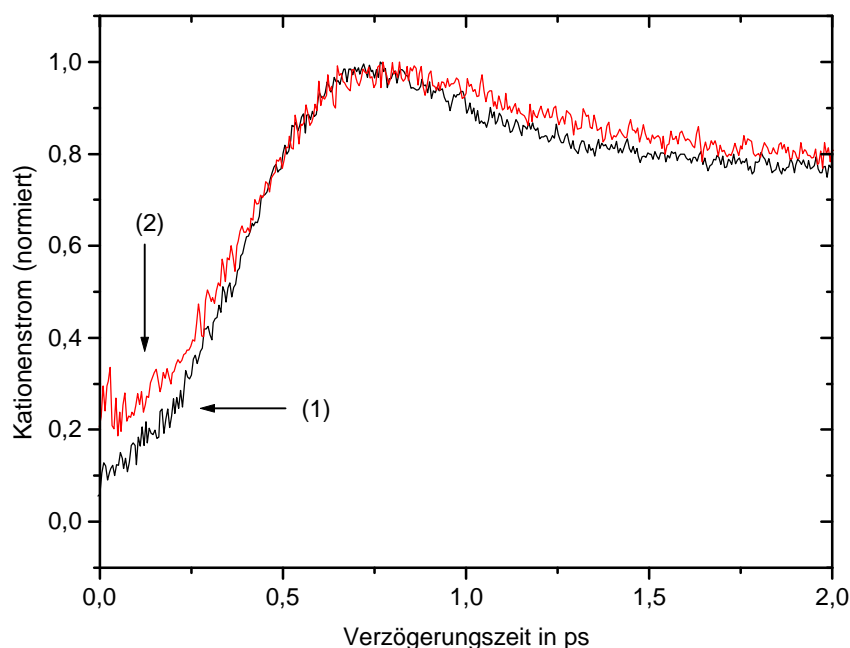


Abbildung 5.3: NeNePo-Spektren bei 300 K Anionentemperatur, gemessen (1) von S. Wolf unter Benutzung der Quadrupolfalle bei einer Wellenlänge des Probepulses von 415 nm und (2) unter Benutzung der Oktopolfalle bei einer Wellenlänge des Probepulses von 417 nm.

Die durch die geringere Länge der Oktopolfalle bedingte Verringerung der Signalintensität um einen Faktor 5 führt in dieser Messung nicht zu einer merklichen Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Die Variation der Wellenlänge zwischen 387,5 nm und 419 nm in Schritten von 2,5 nm zeigt deutlich, wovon man bisher nur ein unvollständiges Bild hatte: Die Gestalt der NeNePo-Spektren hängt sensibel von der Probewellenlänge ab. In Abbildung 5.4 wurde eine Konturdarstellung gewählt, um dies anschaulich zu machen. Die Spektren wurden jeweils auf 1 normiert, da beim Durchstimmen des Lasers die Pulsenergie schwankt. In Tabelle 5.1 sind die Pulsenergien, die zur Normierung benutzten maximalen Signale und die Verzögerungszeit, bei der das maximale Signal erreicht wird, für die jeweiligen Messungen aufgeführt.

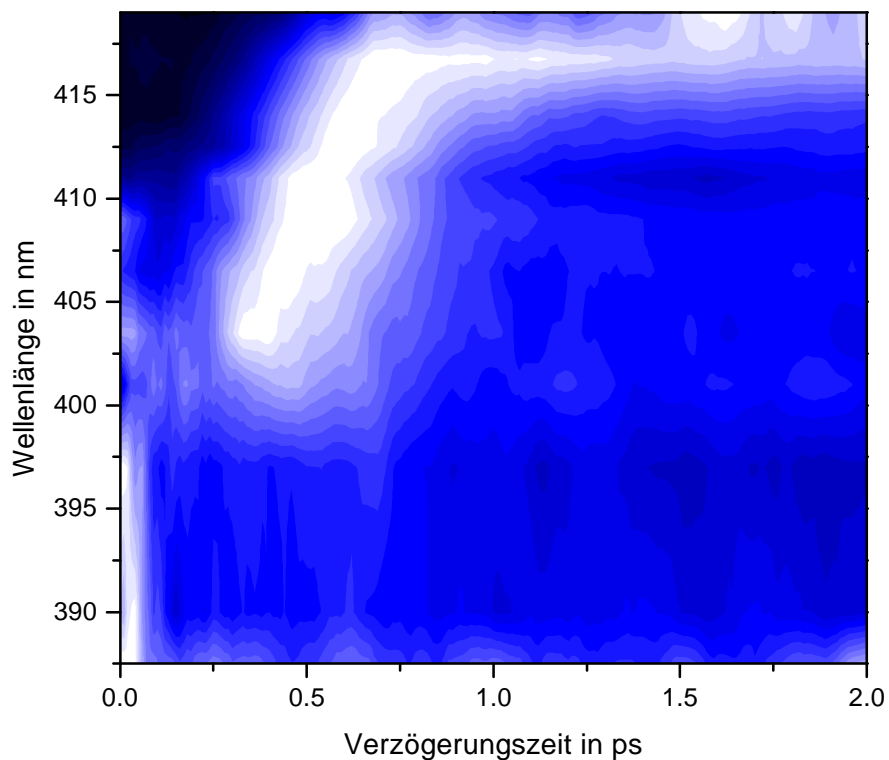


Abbildung 5.4: Konturdarstellung der Pump&Probe-Spektren als Funktion der Wellenlänge für eine Temperatur der Anionen von 300 K. Helle Bereiche entsprechen hohem Signal, schwarze Bereiche bedeuten kein Signal.

In Abbildung 5.4 sind deutlich drei Bereiche unterscheidbar: (a) der Wellenlängenbereich unterhalb von 400 nm, in dem das Signal in der Nähe des Nullpunkts am größten ist, (b) der Bereich von 400 nm bis 415 nm, in dem das Signal ein Maximum bei mittleren Verzögerungszeiten zeigt, und (c) den Bereich oberhalb von 415 nm, in dem das Signal nach 700 fs sein Maximum erreicht und nicht mehr abfällt.

Im Bereich (a) unterhalb von 400 nm wird das Signal durch die direkte Ionisation am Zeitnullpunkt dominiert und zeigt keine weitere Dynamik. Daher kann gefolgert werden, daß die konstruktive Überlagerung von Pump- und Probepuls zum beobachteten Signalanstieg führt. Man beobachtet also die Autokorrelation der beiden Laserpulse. Das Signalmaximum ist in diesem Bereich deutlich kleiner als bei höheren Wellenlängen.

Wellenlänge in nm	Energie des Pumpulses in μJ	Energie des Probepulses in μJ	Maximales Signal in pA	Position des Signalmaxi- mums in fs
419	4	13	17	740
417	8.5	22	64	640
414	7	18.5	53	600
412.5	9	24	90	570
411	2	6	11	500
409	14	31	74	480
406.5	9.5	26.5	52	450
403.5	5	13.5	12	410
401	5	12	15	0/420
397	8	20	24.5	0
390	7	20	5.8	0
387.5	12	25	4.6	0

Tabelle 5.1: Wellenlänge, Pulsenergie, maximales Signal und Verzögerungszeit, bei der das Signalmaximum erreicht wird für die Messungen am Ag_3 bei 300 K. Die Spannung am Elektronenvervielfacher betrug 1.35 kV.

Im Bereich (b) von 400 nm (3.1 eV) bis 415 nm (2.99 eV) ist das maximale Signal am größten und wird nach etwa 600 fs erreicht. Der Anstieg des Signals in den ersten 0.5 ps liegt im Abfall des Ionisationspotentials während des Einklappens begründet. Die Abnahme des Signals zu größeren Verzögerungszeiten kann jedoch nur mit dem Verlassen einer Resonanz begründet werden, da das Ionisationspotential mit fortschreitender Relaxation kontinuierlich abnimmt.

Im Bereich (c) oberhalb von 415 nm wird ein Plateau nach 750 fs erreicht, das dem Verbleiben des Trimers in der Dreiecksconfiguration nach dem Abschluß des schnellen IVR-Prozesses entspricht. Ein von der Konfiguration unabhängiger Beitrag der im Bereich (b) dominierenden Resonanz ist auch hier zu vermuten, da das Signal nicht auf die im Fall (a) beobachteten Werte abnimmt.

Der Übersichtlichkeit halber wird im Folgenden Bereich (b) als resonant und Bereich (c) als nichtresonant bezeichnet. Die Berechtigung dieser Nomenklatur wird bei der Diskussion der Experimente bei tiefen Temperaturen noch deutlicher.

5.1.1 Die Temperaturabhängigkeit der Relaxation des Ag_3 – nichtresonanter Probeschritt

Zum Nachweis der Temperaturabhängigkeit der Relaxation des linearen Silber-Trimers sollen als erstes die Ergebnisse eines Experiments bei einer Wellenlänge des Pump- und Probepulses von 420 nm vorgestellt werden. Der Probeschritt ist also nichtresonant und die berechnete Abhängigkeit ist in Abbildung 2.12, Kapitel 2.3.1 dargestellt⁷⁵. In Abbildung 5.5 werden die berechneten Spektren den Messungen bei 300 K und 20 K gegenübergestellt. Abbildung 5.7 stellt die mit einer Schrittweite von 30 K gemessenen Spektren gesammelt in einer Konturdarstellung vor.

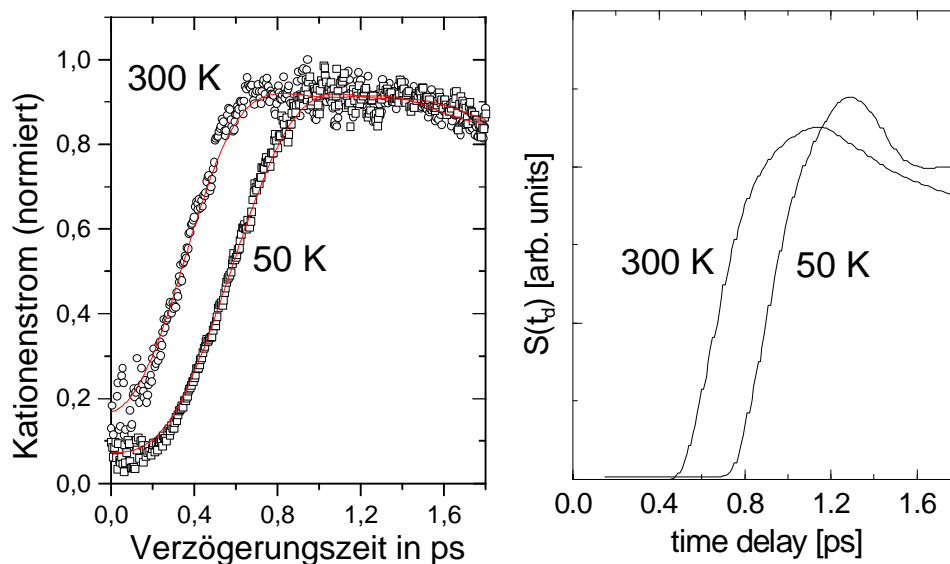


Abbildung 5.5: Die Abhängigkeit der Relaxation des Ag_3 von der Anionentemperatur. Links die Messungen bei einer Probewellenlänge von 420 nm (2×2.95 eV), rechts die Rechnungen von M. Hartmann et al. für eine Probeenergie von 6.1 eV.

Aus Abbildung 5.5 wird deutlich, daß die vorhergesagte zeitliche Verschiebung des Signals um 230 fs mit den Messungen exakt übereinstimmt. Die Differenz von 350 fs zwischen dem Verlauf des Signals bei der Messung und den Berechnungen ist möglicherweise auf eine inkorrekte Berechnung des absoluten

⁷⁵ (Hartmann et al. 1998)

Ionisationspotentials⁷⁶ zurückzuführen. Die sich aus dieser Annahme ergebenden Schlußfolgerungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt: Wird das Ionisationspotential um 0.5 eV nach unten korrigiert, ergibt sich auf natürliche Weise die Unterscheidung in die Bereiche (a), (b) und (c). Weiterhin verschiebt sich die Zeit, bei der ein bestimmtes Potential erreicht wird, deutlich zu kleineren Zeiten. Die bei einer Temperatur von 300 K im Trimer vorhandene Schwingungsenergie führt dazu, daß bereits ein beträchtlicher Anteil der linearen Moleküle direkt ionisiert werden kann. Ein Abkühlen des Clusters führt daher zu einem Abnehmen des Signals am Zeitnullpunkt.

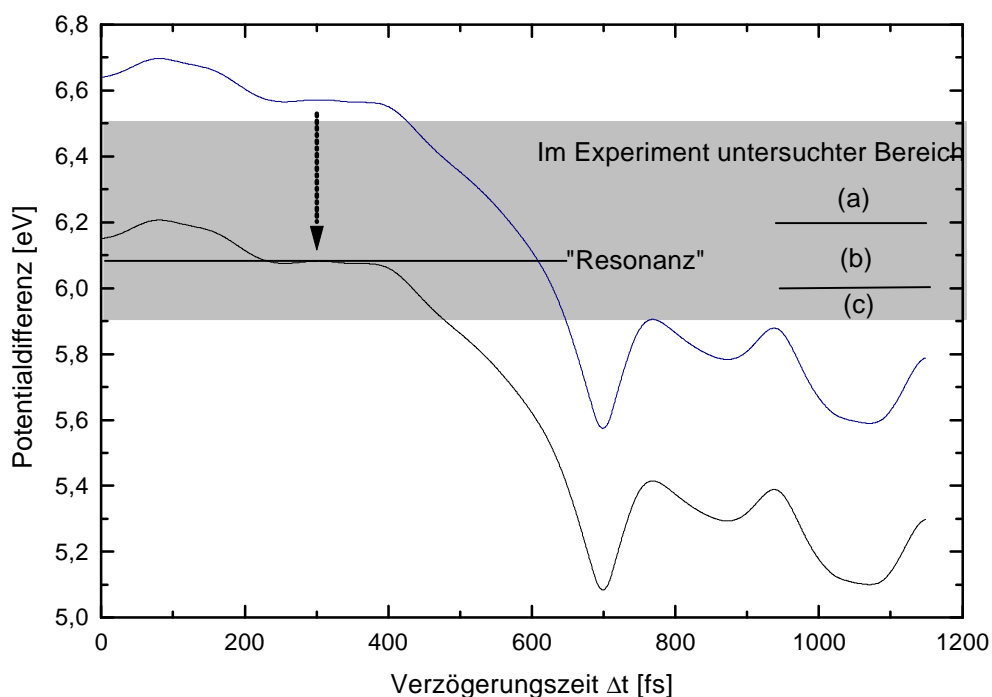


Abbildung 5.6: Die berechnete Abhängigkeit der Potentialdifferenz zwischen den Grundzustandsflächen des Neutralteilchens und des Kations von der Verzögerungszeit (nach Hartmann et al.). Eine Verschiebung um 0.5 eV führt zu einem Verlauf des Ionisationspotentials, das die Messungen besser wiedergibt.

⁷⁶ Die veröffentlichten Daten für das vertikale Ionisationspotential des Trimers in seiner Gleichgewichtskonfiguration sind 5.74 eV ((Bonacic-Koutecky et al. 1994), berechnet), 6.2 eV ((Jackschath et al. 1992), Elektronenstoßionisation) und 5.65 eV ((Alameddin et al. 1992), Photoionisation)

Die Konturdarstellung zeigt die temperaturabhängige Veränderung des Spektrums. Die Verschiebung des Signals ist hier eine nahezu lineare Funktion der Temperatur. Der Beginn der Region maximalen Signals entspricht in etwa dem Zeitpunkt der Intracluster-Kollision.

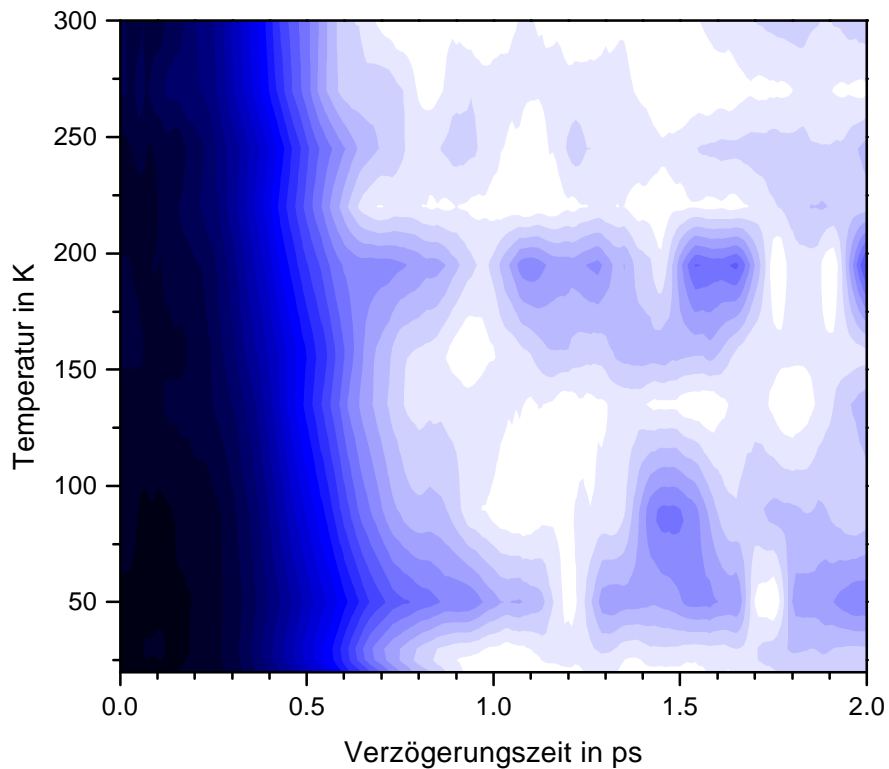


Abbildung 5.7: Die Temperaturabhängigkeit des NeNePo-Signals als Funktion der Anionen-Temperatur bei einer Probewellenlänge von 419 nm. Helle Bereiche entsprechen hohem Signal, dunkle Bereiche entsprechen niedrigem Potential. Die Energie des Pumpulses betrug 9 mJ, die des Probepulses 16 mJ. Die grauen Bereiche werden durch das Rauschen des Signals hervorgerufen und enthalten keine physikalische Information.

5.1.2 Die Temperaturabhängigkeit der Relaxation des Ag_3 – resonanter Probeschritt

Mit einer Probewellenlänge von 408 nm, dies entspricht einer Energie der beiden Photonen von zusammen 6.08 eV, wird die Relaxationsdynamik in einem anderen Bereich der Potentialfläche untersucht und man erhält eine

resonante Überhöhung des Signals verglichen mit einer Probewellenlänge von 420 nm in einem beschränkten Zeitfenster. Wir können also nicht nur die Ankunft des Wellenpakets in einem bestimmten Bereich der Potentialenergiefläche detektieren, sondern auch wann das Wellenpaket diese Region wieder verläßt. Diese Eigenschaft des resonanten Experiments ist besonders relevant für die Beobachtung einer eventuellen oszillatorischen Dynamik. Die Konturdarstellung, die sieben Messungen in Temperaturschritten von 50 K zwischen 20 K und 350 K zusammenfaßt, gibt wieder einen Überblick über die Veränderung der Relaxationsdynamik (Abb 5.8).

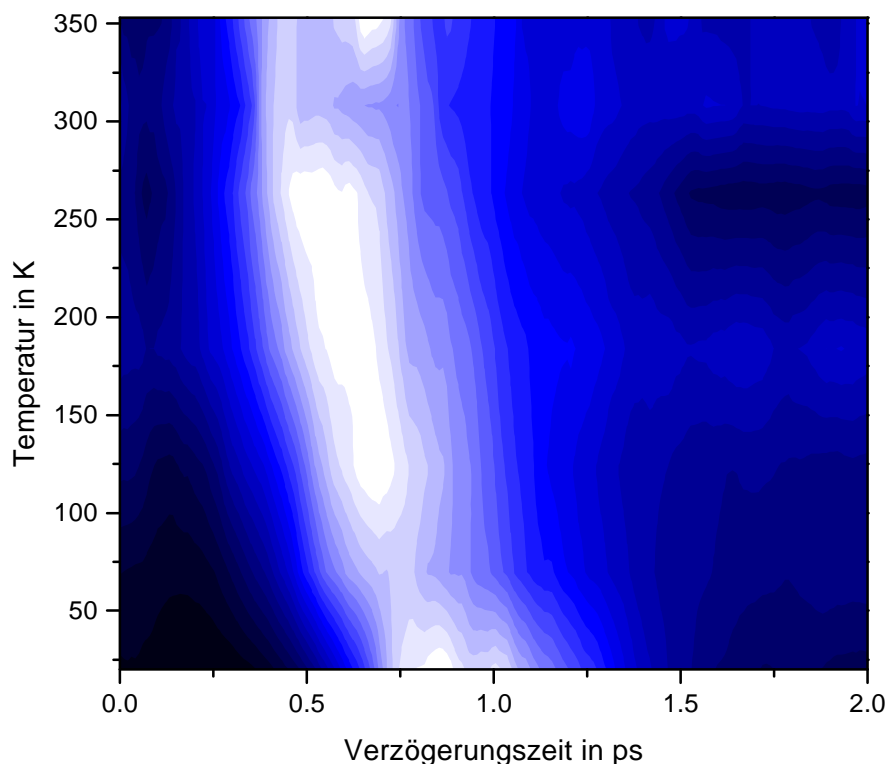


Abbildung 5.8: Konturdarstellung des NeNePo-Signals als Funktion der Verzögerungszeit und der Anionentemperatur für eine Wellenlänge von 408 nm. Helle Bereiche entsprechen hohem Signal, dunkle Bereiche niedrigem Signal. Die Energie des Pumpulses betrug 8.5 mJ, die des Probepulses 14 mJ. Hellgraue Bereiche entstehen durch das Rauschen in den Spektren.

Das Detektionsfenster liegt im resonanten Experiment zeitlich vor dem Fenster, bei dem im nichtresonanten Fall der Signalanstieg beobachtet wird, und entspricht dem Zeitraum der Einklappbewegung, d.h., also der Phase der geometrischen Relaxation. Die Verschiebung des Signals mit abnehmender Temperatur zu späteren Zeiten wird ebenfalls beobachtet, sie ist jedoch keine lineare Funktion der Temperatur wie im nichtresonanten Experiment, sondern nimmt bei tiefen Temperaturen überproportional zu. Die Verschiebung ist insgesamt im resonanten Fall größer (350 fs zu 230 fs). Das Abnehmen des Signals bei kleinen Verzögerungszeiten mit abnehmender Temperatur wird ebenfalls beobachtet. Die Breite der Resonanz dagegen zeigt keine Temperaturabhängigkeit, das Wellenpaket passiert das Detektionsfenster in der gleichen Zeit.

Diese beobachtete Dynamik soll anhand eines einfachen klassischen Modellsystems diskutiert werden, welches bereits in der Lage ist, wesentliche Aspekte der beobachteten Dynamik zu erklären (Abb. 5.9).

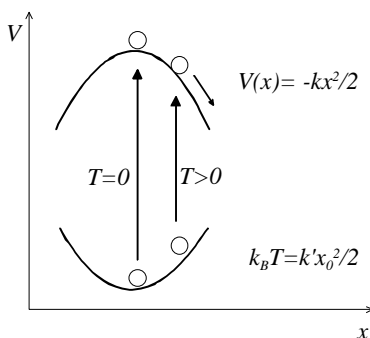


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Modells der Dynamik nach dem Photodetachment des Silber-Trimers.

Betrachten wir die eindimensionale Bewegung eines anfangs ruhenden Teilchens unter dem Einfluß eines quadratisch abnehmenden Potentials $V(x) = -kx^2/2$. Der Punkt $x = 0$ entspricht einem Sattelpunkt, falls das Potential in y -Richtung quadratisch zunehmend ist. Die Bewegungsgleichung für dieses Teilchen lautet

$$x = x_0 e^{\sqrt{\frac{k}{m}} \times t} .$$

Weiterhin nehmen wir an, die Anfangsposition unseres Teilchens sei der Umkehrpunkt eines harmonischen Oszillators mit der Energie $E = k_B T = k' x_0^2 / 2$. Daraus folgt

$$x = \sqrt{\frac{2k_B T}{k'}} \times e^{\sqrt{\frac{k}{m}} \times t} .$$

Beim resonanten NeNePo ist quasi ein Punkt festen Ionisationspotentials x_{IP} bekannt, und die Zeit zum Erreichen dieses Punktes t_{IP} wird gemessen. Für diese Zeit erhält man in unserem Modell

$$t_{IP} = \sqrt{\frac{m}{4k}} \times \ln\left(\frac{k' x_{IP}^2}{2k_B T}\right) .$$

Betrachtet man jetzt die reine Temperaturabhängigkeit dieser Zeit, ist eine Funktion der Form

$$\frac{t_{IP}}{A} = -\ln\left(\frac{T}{B}\right)$$

zu diskutieren. Für $T < B$ (diese Bedingung entspricht der Forderung, daß der Startpunkt x_0 ein höheres Potential als der Punkt x_{IP} besitzt) ist die funktionale Abhängigkeit also nichtlinear und die Zeit zum Erreichen des Meßpunkts x_{IP} geht für eine verschwindende Temperatur gegen unendlich. Dieses Verhalten ist einsichtig, da für $T = 0$ K das Teilchen im metastabilen Gleichgewicht liegt. Die Kurve $t_{IP} = f(T)$ für $A = 0.127$ ps und $B = 25\,800$ K ist in Abbildung 5.10 dargestellt und mit Zeiten zum Erreichen des Maximums der Resonanz verglichen.

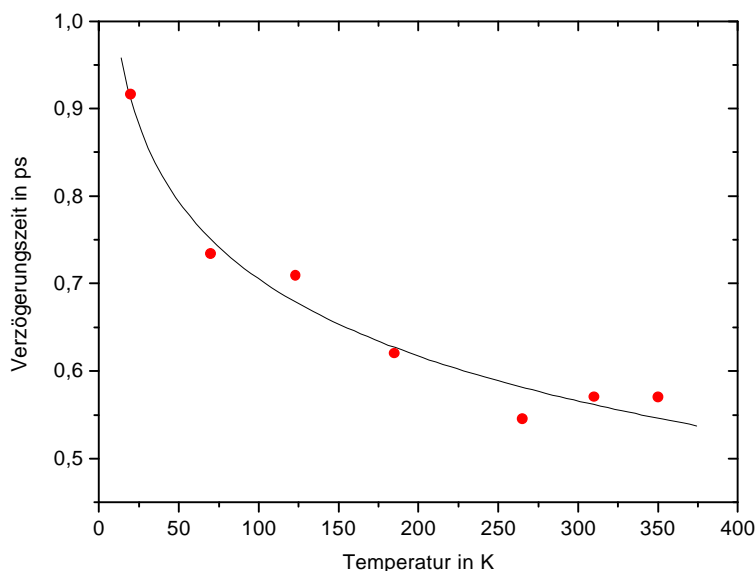


Abbildung 5.10: Vergleich der Zeitpunkte maximalen Signals für das resonante NeNePo am Ag_3 als Funktion der Temperatur mit dem einfachen Modell ($A = 0.127$ ps, $B = 25\,800$ K).

Ein wesentlicher Unterschied eines Quantensystems zu einem klassischen System ist das Vorhandensein der Nullpunktsenergie. Sie sorgt für eine Auslenkung des Teilchens auch beim Nullpunkt der Temperatur. Diesem zusätzlichen Energieterm E_0 kann durch Einführen eines Offsets $T_0 = E_0/k_B$ in der letzten Gleichung Rechnung getragen werden. Diese Nullpunktsenergie liegt für das Ag_3 -Anion zwischen 15 K und 50 K, den Nullpunktsenergien in der Biegeschwingung und der symmetrischen Streckschwingung. Die Temperaturabhängigkeit unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ist dann

$$\frac{t_{IP}}{A} = -\ln\left(\frac{T + T_0}{B}\right) .$$

Interessiert man sich jetzt noch für die Zeit, die das Teilchen braucht ein bestimmtes Meßfenster zu passieren, also $t_{IP}(2) - t_{IP}(1)$, so findet man:

$$\begin{aligned} t_{IP}(2) - t_{IP}(1) &= \sqrt{\frac{m}{4k}} \times \left(\ln\left(\frac{k' x_{IP}(2)^2}{2k_B T}\right) - \ln\left(\frac{k' x_{IP}(1)^2}{2k_B T}\right) \right) \\ &= \sqrt{\frac{m}{k}} \times \ln\left(\frac{x_{IP}(2)}{x_{IP}(1)}\right) \end{aligned}$$

Die Zeit zum Passieren des Meßfensters ist also, wie experimentell beobachtet, unabhängig von der Temperatur.

Ein letzter Aspekt, der durch die Analogie zu der Bewegung des klassischen Teilchens veranschaulicht werden kann, ist das von I. Andrianov berechnete Auseinanderlaufen des Wellenpakets bei der Relaxation des Ag_3 . Zwei Teilchen, die von dicht beieinanderliegenden Startpunkten ihre Bewegung beginnen, sind nach der Zeit t um eine Strecke

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{\sqrt{\frac{k}{m}} \times t}$$

voneinander entfernt, d.h., anfänglich dicht beieinanderliegende Startpunkte entfernen sich schnell voneinander, wenn die Konstante k groß, d.h. das Potential steil ist.

Die experimentellen Beobachtungen aus Abbildung 5.8, also die mit abnehmender Temperatur zunehmende Verschiebung der Resonanz und die Unabhängigkeit der Breite der Resonanz von der Temperatur, können also durch die Analogie mit einem von einem Potentialberg herabrollenden Teilchen anschaulich gemacht werden. Für die nichtresonanten Experimente versagt dieses einfache Bild, da die Komplexität der Dynamik im Zeitbereich der Intracluster-Kollision stark zunimmt.

Als nächstes soll der Unterschied zwischen einer Anionentemperatur von 350 K und einer Anionentemperatur von 20 K betrachtet werden und in diesem Fall mit den ZEKE-Simulationen von M. Hartmann verglichen werden (Abb. 5.11).

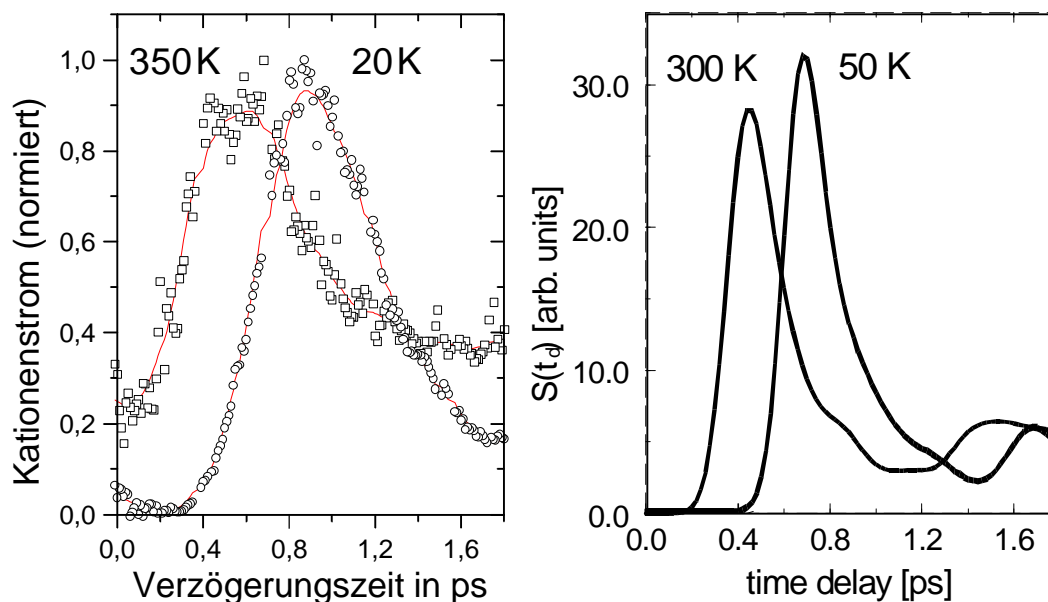


Abbildung 5.11: Die bei einer Probewellenlänge von 408 nm (3.04 eV) gemessenen Spektren (links, Linien zur besseren Erkennbarkeit) und die Simulationen für ZEKE-NeNePo bei einer Probenenergie von 6.5 eV und einer Pulslänge von 100 fs von Hartmann et al. (rechts).

Auffallend ist bei diesem Vergleich die sehr gute Übereinstimmung der Positionen der Maxima unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen Temperaturen, obwohl der Vergleich bei verschiedenen Probenenergien stattfindet (6.08 eV experimentell verglichen mit 6.5 eV theoretisch). Weiterhin ähnelt sich die Form der Spektren, wobei die simulierten Signale schmalere sind.

Dies stützt wiederum die Vermutung aus dem vorhergehenden Abschnitt, daß die absolute Energieskala der Simulationen um etwa 0.4 eV verschoben ist.

Der direkte Vergleich von zwei bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren mit den vollständig quantenmechanischen Simulationen zeigt eine noch bessere Übereinstimmung (Abb. 5.12).

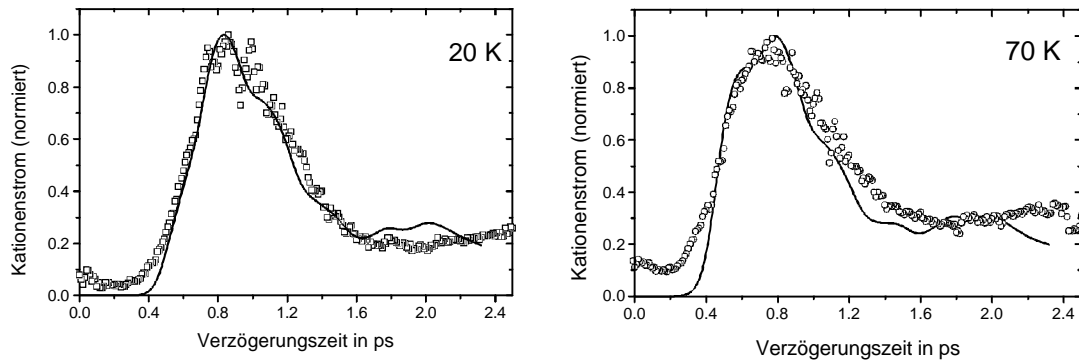


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen den Messungen mit einer Probeenergie von 2×3.04 eV (gepunktet) und den vollständig quantenmechanischen Simulationen (durchgezogen) mit einer Probeenergie von 6.5 eV bei 20 K (links) und 70 K (rechts).

Die zwischen Messungen und Trajektorienrechnungen bestehende Diskrepanz hinsichtlich der Peakform ist hier nicht mehr vorhanden. Offensichtlich ist die aufwendige Modellierung der Anfangsbedingungen bei den vollständig quantenmechanischen Berechnungen besser geeignet, die Feinheiten der Wellenpaketdynamik wiederzugeben.

Insgesamt wird deutlich, daß die gezielte Ausnutzung von Resonanzen im Probeschritt die Messung von ZEKE-artigen Spektren ermöglicht, obwohl keine Selektion der Ion-Elektron-Paare durch den apparativen Aufbau erfolgt.

Zur Natur der Resonanz gibt es sich widersprechende Hinweise. Zum einen ist aus Messungen mit Hilfe der Matrix-Spektroskopie ein resonanter Zustand bei 409 nm bekannt⁷⁷, der zu einer Erhöhung des Signals bei der Zweiphotonenionisation führen könnte. Zum anderen spiegelt die gemessene Dynamik die simulierte ZEKE-Dynamik sehr gut wieder, so daß die Annahme eines autoionisierenden angeregten Zustands naheliegt, der zu einem

⁷⁷ (Harbich et al. 1990)

Ionisationsspektrum mit einer scharfen Resonanz ähnlich dem in Abbildung 2.7(b) gezeigten Spektrum führen würde. In diesem Falle wäre die Absorption des ersten Photons nichtresonant. Als dritte Möglichkeit könnte das Plateau im Ionisationspotential bei 6.1 eV (angedeutet in Abb. 5.6) einen Einfluß auf die Resonanz im Pump&Probe-Spektrum haben. Eine klare Trennung der Effekte ist mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Messungen leider nicht möglich.

Zum Abschluß noch einmal der Vergleich zwischen den Spektren bei verschiedenen Wellenlängen für die Temperaturen 300 K und 20 K (Abb. 5.13). Die Konturplots zeigen, daß für die niedrige Temperatur sich das Signal nicht nur zu größeren Verzögerungszeiten verschiebt, sondern daß auch das Auftreten des Signals insgesamt zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Die Verschiebung von 5 nm entspricht einer Änderung des Ionisationspotentials von 80 meV bzw. 900 K. Da in den inneren Freiheitsgraden des Trimers gerade die Energie $3 kT$ gespeichert ist, entspricht diese Verschiebung in etwa der aus dem Molekül durch Abkühlen entfernten Energie und ist ein Hinweis auf die vollständige Abkühlung des Silber-Trimers auf die Temperatur der Falle.

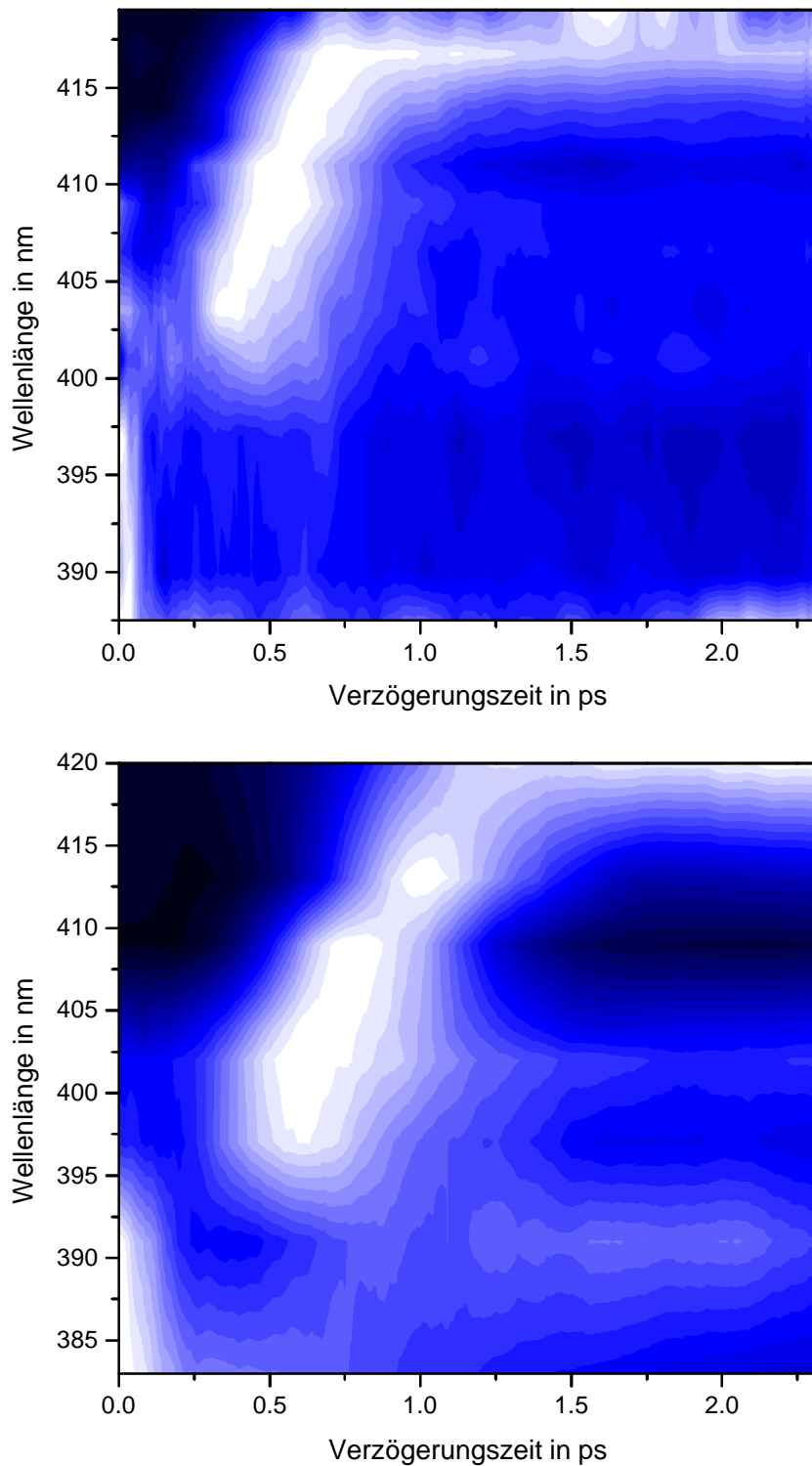


Abbildung 5.13: Konturdarstellung der Pump-Probe-Spektren als Funktion der Wellenlänge für eine Temperatur der Anionen von 300 K (oben) und 20 K (unten). Helle Bereiche entsprechen hohem Signal, schwarze Bereiche bedeuten kein Signal.

5.1.3 Die vollständige Thermalisierung

Aus der Abschätzung der Zahl der Stöße im Kapitel 4 wurde bereits deutlich, daß die Wechselwirkung zwischen dem Puffergas und den Anionen zur vollständigen Thermalisierung ausreichend ist. Anhand der in den vorhergehenden Unterkapiteln vorgestellten Temperaturabhängigkeit der Spektren kann jedoch ein Experiment zur Untersuchung der Thermalisierung abgeleitet werden. Die Annahme, daß die Thermalisierung nicht vollständig ist, impliziert, daß eine Erhöhung der Zahl der Stöße zu einer weiteren Abkühlung führt. Da ein deutlicher Temperatureffekt bei den Spektren des Silber-Trimers zu beobachten ist, sollte diese Abkühlung zu einer Veränderung der Spektren führen. Daher wurde der Puffergasdruck in der Falle in den Grenzen variiert, die durch den Einfangprozeß gesetzt sind. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abbildung 5.14 dargestellt:

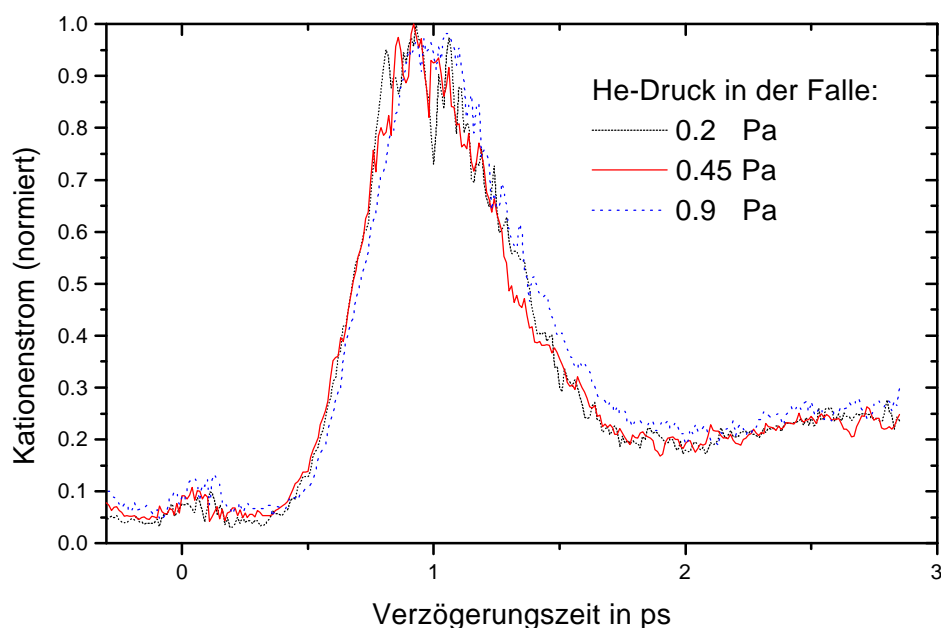


Abbildung 5.14: NeNePo-Spektren bei verschiedenen Puffergasdrücken und einer Falltemperatur von 20 K. Die Wellenlänge von Pump- und Probepuls betrug 408 nm.

Obwohl sich das absolute Signal um einen Faktor 3 änderte, da die Effizienz des Clustereinfangs zu den Grenzen des Druckbereiches hin abnimmt, ist keinerlei Druckabhängigkeit bei den normierten Spektren zu erkennen. Die Zahl der

Stöße variierte hier zwischen 30 000 und 120 000. Man kann also mit Recht von einem Anionen-Ensemble bei einer Temperatur von 20 K sprechen.

5.1.4 Fragmentation

Die Fragmentation des Silber-Trimers in den NeNePo-Experimenten wurde bereits von S. Wolf⁷⁸ und D. W. Boo et al.⁷⁹ untersucht. Das Ergebnis dieser Experimente ergab, daß die Fragmentation gering ist, und die Dynamik der Pump&Probe-Spektren von fragmentierten und unfragmentierten Kationen identisch ist. Daraus wurde gefolgert, daß die Fragmentation im Kation stattfindet und die Absorption eines zusätzlichen Photons voraussetzt, um die Dissoziationsenergie von 2.89 eV in das Dimer-Kation bzw. 2.94 eV in das Ag-Kation bereitzustellen. Ein wesentlich interessanteres Ergebnis erhält man jedoch, wenn die Intensität der Laserpulse durch stärkeres Fokussieren um den Faktor 10 bis 20 gegenüber der Intensität von 10^{10} W/cm² in den vorherigen Experimenten erhöht wird.

Die Fragmentation nimmt stark zu, so daß das maximale Signal des Dimer-Kations jetzt zwei Drittel des maximalen Trimer-Signals und das maximale Signal des Monomer-Kations dem Vierfachen des Trimer-Signals entspricht. Die Dynamik der fragmentierten Spektren unterscheidet sich klar von der Relaxationsdynamik des unfragmentierten Silber-Trimers dahingehend, daß im Zeitraum von 700 fs bis 1 ps nach dem Photodetachment eine Spitze im Signal der Fragmente erreicht wird (Abb.5.15). Bei kleineren und größeren Verzögerungszeiten wiederum zeigen die Spektren von allen drei Kationen die bekannte Übereinstimmung in der zeitlichen Abhängigkeit.

Mit Hilfe der theoretischen Arbeiten⁸⁰ kann der Zeitraum von 0.5 ps bis 1 ps der Phase der geometrischen Relaxation vor der Intracluster-Kollision zugeordnet werden. Dies ergibt ein intuitives Bild der dynamischen Vorgänge: Trifft der Probepuls zu einem Zeitpunkt ein, in dem die kinetische Energie der Endatome maximal ist, so wird mit erhöhter Wahrscheinlichkeit der Cluster fragmentiert (Abb. 5.16).

⁷⁸ (Wolf 1997)

⁷⁹ (Boo et al. 1997)

⁸⁰ (Hartmann et al. 1998), (Andrianov 1999)

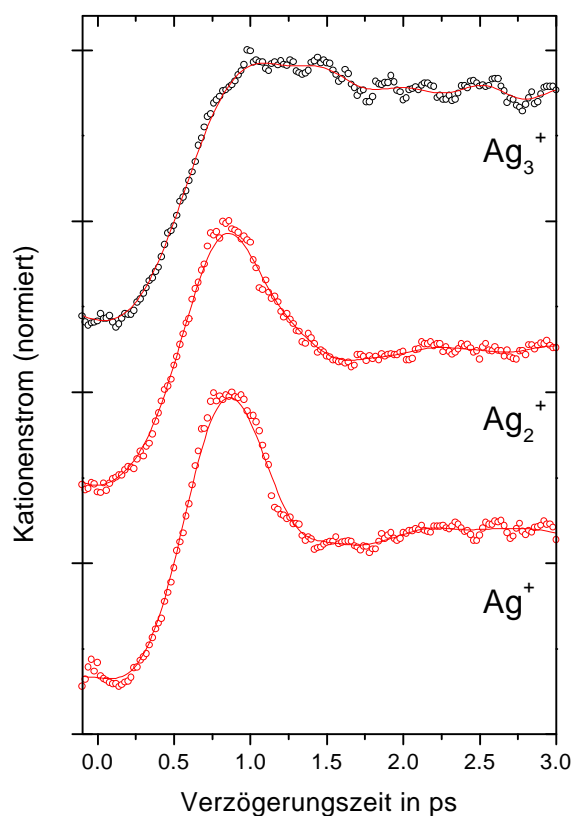


Abbildung 5.15: Die normierten Pump&Probe-Spektren der Produkte des NeNePo-Experiments bei einer Wellenlänge von 416 nm von Pump- und Probepuls. Die Pulsenergie des Pump- bzw. Probepulses betrug 14 mJ bzw. 35 mJ, fokussiert wurde mit einer 1m-Sammellinse. Das maximale Signal von Ag_3^+ zu Ag_2^+ zu Ag^+ verhielt sich wie 3 : 2 : 11.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit ist das Vorhandensein einer elektronischen Resonanz in diesem Bereich der Potentialfläche, die die Absorption des dritten Photons aus dem Probepuls erleichtert. Zwischen den beiden Interpretationen kann erst nach weiteren Experimenten unterschieden werden. In jedem Falle handelt es sich hier um ein klassisches Beispiel für einen kohärenten Pump&Control-Vorgang, da eindeutig die Bewegung des lokalisierten Wellenpakets für eine Änderung der Reaktionsraten in die einzelnen Fragmentkanäle verantwortlich ist. Der Prozeß ist daher dem von Tannor, Kosloff und Rice⁸¹ vorgestellten Schema zuzuordnen und nicht der von Brumer und Shapiro⁸² vorgeschlagenen Methode zur kohärenten Kontrolle.

⁸¹ (Tannor et al. 1985), (Tannor et al. 1986)

⁸² (Seideman et al. 1989)

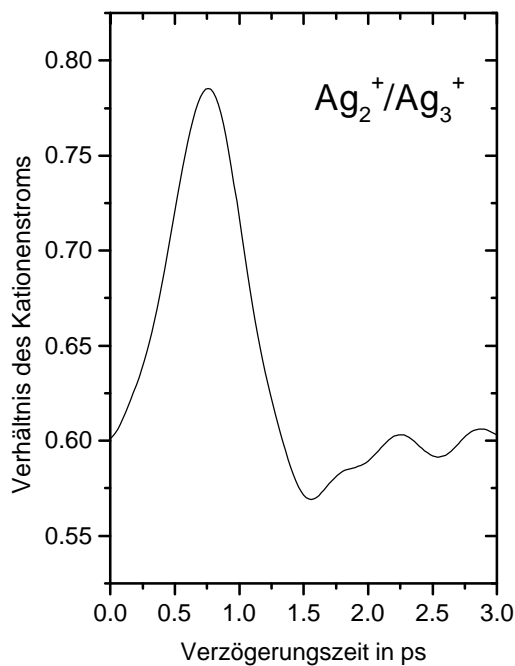


Abbildung 5.16: Verhältnis der beiden Reaktionskanäle Dimer-Kation und Trimer-Kation als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probepuls.

Naheliegender scheint natürlich eine Fortsetzung der Experiment dahingehend, daß das Wellenpaket über einen geformten Pumpuls in der ausgezeichneten Region fokussiert wird. Dies erscheint erfolgversprechend, da die quantenmechanischen Simulationen zeigen, daß das Wellenpaket nach 940 fs bei weitem nicht mehr so kompakt wie zum Zeitpunkt der Anregung ist (Abb. 5.17).

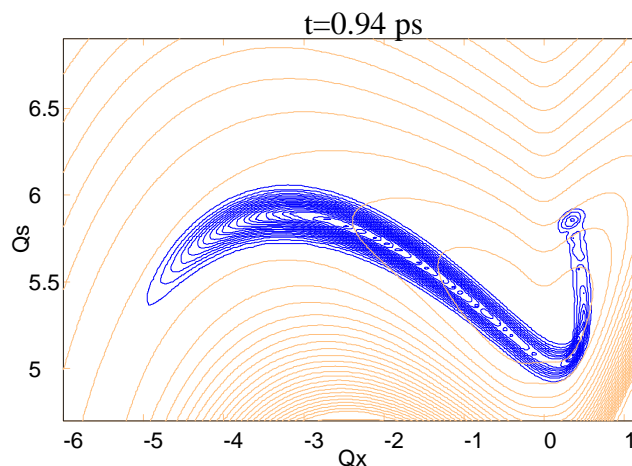


Abbildung 5.17: Schnappschuß des Wellenpakets 0.94 ps nach der Anregung aus dem Anion ($\nu = 1$).⁸³

⁸³ entnommen aus (Andrianov 1999)

Bei genauer Betrachtung der Situation stellt sich jedoch die Frage, ob nicht das jetzige Experiment bereits das kompakteste Wellenpaket erzeugt, da die Ausdehnung des Wellenpakets zum Zeitpunkt der Intracluster-Kollision allein durch die anfängliche Ausdehnung des Wellenpakets und die Relaxation bestimmt wird (siehe auch das klassische Modell). Durch einen geformten Puls kann weder die anfängliche Ausdehnung reduziert werden, die durch die Ausdehnung des Vibrationsgrundzustands des Anions begrenzt wird, noch kann die Anfangsverteilung der kinetischen Energie beeinflusst werden, da diese allein durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt wird. Es gelingt also in diesem Fall möglicherweise nicht, einen schnellen Anteil des Wellenpakets zu erzeugen, der spät startet und dann einen früh startenden, langsamen Anteil zum gewählten Zeitpunkt einholt. Hier eröffnen sich wiederum Fragestellungen für die Simulation mit Hilfe quantenchemischer Methoden.

5.1.5 Zusammenfassung

Die Relaxationsdynamik des Silber-Trimers ist ein Modellfall für die Evolution eines Wellenpakets. Ausgehend von einem Sattelpunkt der Potentialenergiefläche erfährt das Trimer eine starke Konfigurationsänderung. Die Intracluster-Kollision lenkt die während der Relaxation entlang der Q_x -Koordinate gewonnene kinetische Energie in die symmetrische Streckschwingung um. Diese resonante Umverteilung der Energie von einer Mode in die andere ist gefolgt von einer sehr schnellen, dissipativen Umverteilung der Anregung in alle Moden. Diese Prozesse können mit Hilfe nichtresonanter und resonanter Ionisationsschritte verfolgt werden und detailliert mit Simulationen verglichen werden. Dabei ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem Experiment bei tiefen Temperaturen und den vollständig quantenmechanischen Simulationen. Der vorhergesagte Einfluß der Temperatur des Anionenensembles wird exakt von den Messungen reproduziert.

Die Phase der geometrischen Relaxation vor der Intracluster-Kollision korrespondiert mit einer erhöhten Fragmentationswahrscheinlichkeit bei der Ionisation. Voraussetzung für die Beobachtung dieses Zusammenhangs ist eine hohe Laserintensität und auch die tiefe Temperatur des Anionenensembles. Hier handelt es sich also um ein Experiment, in dem eindeutig kohärente Kontrolle ausgeübt wird: Entscheidend für das Verhältnis zwischen

fragmentierten und unfragmentierten Kationen ist die Position des Wellenpakets auf der Potentialenergiefläche des Neutralteilchens.

5.2 Das Silber-Tetramer

Die Untersuchung des Silber-Tetramers gestaltet sich experimentell sehr schwierig, da aufgrund der geringen Elektronenaffinität des Moleküls die Erzeugung der entsprechenden Anionen nur unter sehr günstigen Bedingungen gelingt. Voraussetzung sind optimale Vakuumbedingungen in der Sputterquelle und das vollständige Abtragen der Oxidschicht auf den Targets. Trotzdem ist die Untersuchung der Dynamik dieses Moleküls von großem Interesse, da es der nächste Schritt in Komplexität bezüglich der Modellierung ist. Leider waren zum Zeitpunkt des Experiments die Simulationen, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Bonacic-Koutecky durchgeführt werden, noch nicht abgeschlossen.

Mit welchen Erwartungen gingen wir an das Experiment? Als erstes läßt sich feststellen, daß beim Tetramer 6 innere Freiheitsgrade gegenüber nur 3 inneren Freiheitsgraden beim Trimer oder gar nur einem beim Dimer vorhanden sind. Der verfügbare Phasenraum ist also im Volumen stark angewachsen und die Anregungsenergie nach dem Photodetachment-Prozeß kann sich noch weiter verteilen. Zum anderen kann die durch das Photodetachment erzeugte Konfiguration des Neutralteilchens einer Anregung mehrerer Moden entsprechen. Damit würden die Pump&Probe-Spektren sehr kompliziert. Wir erwarten aus diesen Gründen ein schnelles Abklingen der kohärenten Dynamik und eine komplizierte Zeitabhängigkeit.

In Abbildung 5.18 ist ein Pump&Probe-Spektrum des Silber-Tetramers bei einer Wellenlänge des Pump- und Probepulses von 385 nm und einer Temperatur des Anionenensembles von 20 K dargestellt. Lediglich die unfragmentierten Kationen wurden detektiert.

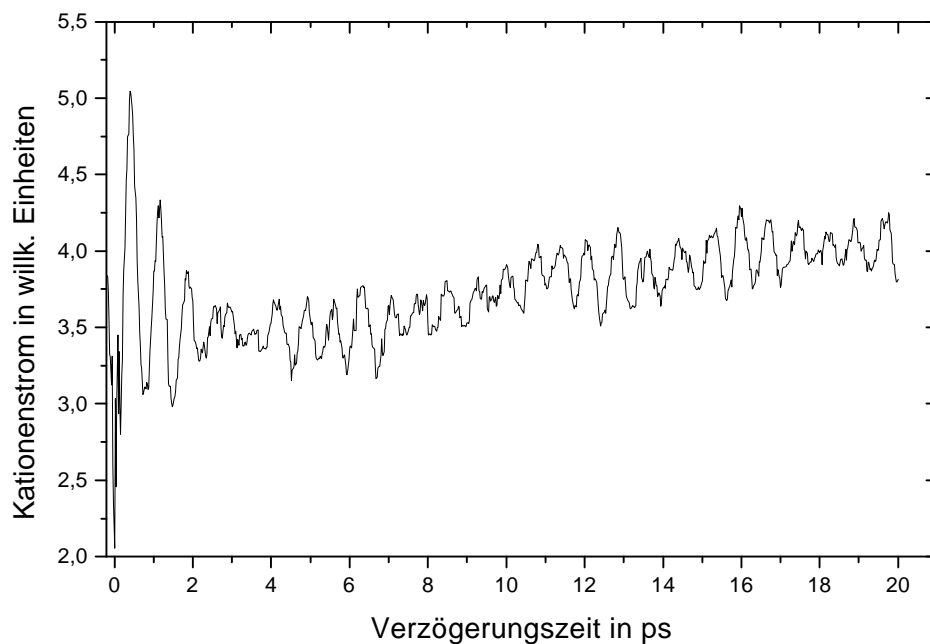


Abbildung 5.18: NeNePo-Spektrum vom Silber-Tetramer bei einer Anionentemperatur von 20 K und einer Wellenlänge beider Pulse von 385 nm.

Überraschenderweise wurde ein Spektrum gemessen, das an die Pump&Probe-Spektren von Dimeren erinnert⁸⁴: Eine ausgeprägte Oszillation beherrscht das Spektrum, die, nach einem anfänglichen starken Abklingen in den ersten drei Perioden, über mindestens 30 Perioden nahezu ungedämpft anhält. Die Signatur einer Schwebung zwischen zwei Oszillationen ähnlicher Frequenz ist nach 3 ps, 9 ps und 14 ps zu erkennen.

Dieses nicht intuitiv einsichtige Ergebnis soll im folgenden Unterkapitel im Detail diskutiert werden.

⁸⁴ (Rutz 1996)

5.2.1 Die Eigenschaften des Silber-Tetramers

Experimentell wurde Photoelektronenspektroskopie an den Anionen durchgeführt⁸⁵ und das Ionisationspotential mit Hilfe von Elektronenstoßionisation⁸⁶ bestimmt. Die daraus gewonnenen Daten werden durch *ab initio* CI-Berechnungen der Geometrien aller drei Ladungszustände komplementiert⁸⁷. Es existieren weitere Berechnungen für die Geometrien und Energien des Ag_4 auf einem niedrigeren Niveau des verwendeten quantenchemischen Modells⁸⁸, die aber das Verständnis nicht vertiefen.

Die Photodetachmentspektren, aufgenommen mit Photonen der Energie 3.68 eV⁸⁹ bzw. 3.53 eV⁹⁰ zeigen drei Peaks, die mit dem elektronischen Grundzustand und zwei elektronisch angeregten Zuständen des Neutralteilchens korrespondieren (Abb. 5.19). Die vertikale Detachment-Energie (VDE) ergibt sich daraus zu 1.7 eV. Die Auflösung der verwendeten Apparaturen lag bei 80 meV und 8 meV. Die Breite der Peaks ist also nicht durch die Auflösung bedingt, sondern durch die Anregung vieler Vibrationszustände.

Die *ab initio* CI-Berechnungen von V. Bonacic-Koutecky et al. ordnen diesen Photoelektronen-Spektren eine rhombische Geometrie sowohl des Anions als auch des Neutralteilchens zu. Die berechnete Form des Kations ist ebenfalls rhombisch, und das sich daraus ergebende vertikale Ionisationspotential von 6.61 eV führt zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Ionisationspotential von 6.65 eV⁹¹. Das vertikale Ionisationspotential des Neutralteilchens in der Konfiguration des Anions liegt 50 meV unter dem Ionisationspotential der Gleichgewichtskonfiguration⁹². Die berechneten Konfigurationen sind in Abbildung 5.19 zusammengefaßt. Das nach dem

⁸⁵ (Ho et al. 1990), (Ganteför et al. 1990), (Handschuh et al. 1995)

⁸⁶ #Jackschath et al (1992) - Electron impact ionization... clusters Ag_n, n<36#

⁸⁷ #(Bonacic-Koutecky et al. 1994), (Bonacic-Koutecky et al. 1993)

⁸⁸ (Balasubramanian et al. 1989), (Das et al. 1991), (Bauschlicher et al. 1990), (Berces 1997), (Poteau et al. 1997)

⁸⁹ (Ganteför et al. 1990)

⁹⁰ (Ho et al. 1990)

⁹¹ (Jackschath et al. 1992)

⁹² (Hartmann 1999)

Photodetachment entstehende Neutralteilchen ist gegenüber der Gleichgewichtsconfiguration um 0.4 % in der Bindungslänge gestaucht. Der Abstand der sich näher gegenüberliegenden Atome ist dagegen um 7.5 % vergrößert. Die bei der Relaxation freiwerdende Energie beträgt lediglich 80 meV. Da sowohl die Gleichgewichtsconfiguration des Anions als auch die des Neutralteilchens im elektronischen Grundzustand rhombisch sind, genügen bereits 2 Freiheitsgrade die Relaxationsbewegung zu beschreiben. Die Bewegung der Kerne spielt sich sogar hauptsächlich in nur einem Freiheitsgrad ab.

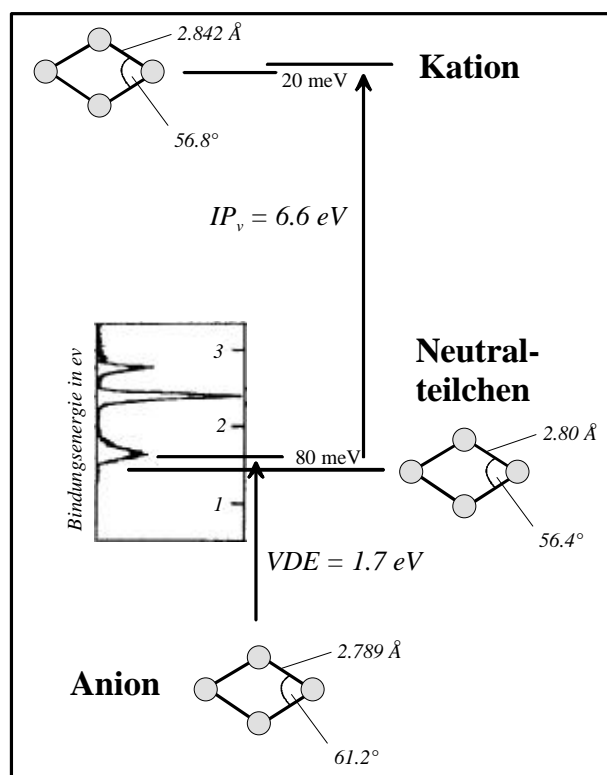


Abbildung 5.19: Potentialschema des Silber-Tetramers mit berechneten Geometrien und Energien⁹³, sowie einem Anionen-Photoelektronenspektrum⁹⁴, das die drei elektronischen Zustände des Neutralteilchens, die mit 3 eV Photonen angeregt werden können, zeigt.

Ein Vergleich mit der Situation im Trimer, wo die Überschussenergie nach dem Photodetachment 0.4 eV beträgt und die Bindungslängen zwischen benachbarten Atomen sich um bis zu 20 % ändern, zeigt, daß die Anregung des Tetramers durch das Photodetachment relativ schwach ist.

⁹³ (Bonacic-Koutecky et al. 1994), (Bonacic-Koutecky et al. 1993)

⁹⁴ (Ho et al. 1990)

5.2.2 Die Leistungsabhängigkeit und die Fragmentation

Die erste Frage zur Interpretation des Spektrums in Abbildung 5.18 bezieht sich auf die beteiligten elektronischen Zustände. Handelt es sich bei der beobachteten Dynamik um die eines angeregten elektronischen Zustands oder die des elektronischen Grundzustands des Neutralteilchens?

Die zweite Frage gilt dem Grad der Fragmentation. Entstehen Fragmente, und was lässt sich aus ihren Pump&Probe-Spektren ableiten?

Zur Beantwortung der ersten Frage kann die Abhängigkeit des Signals von der Laserleistung und die Abhängigkeit von der Probewellenlänge herangezogen werden.

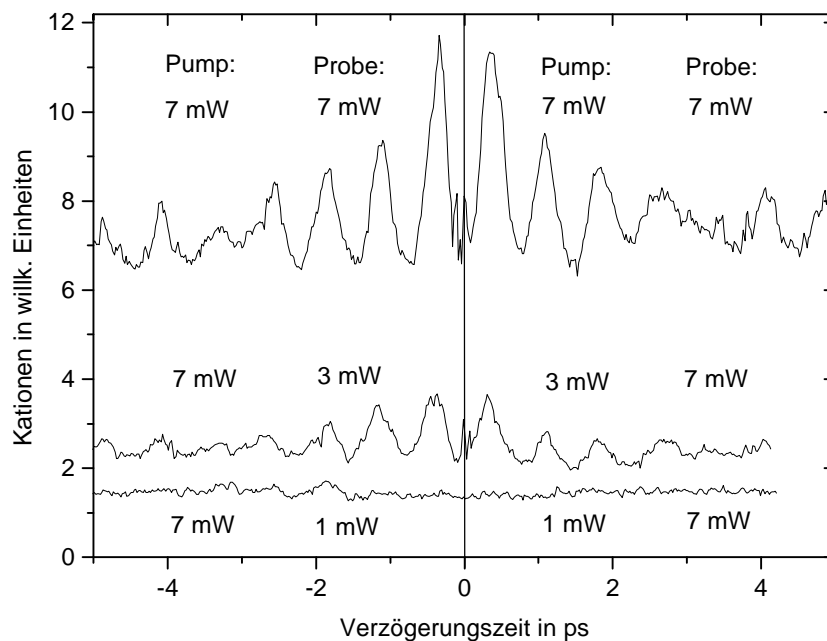


Abbildung 5.20: Pump&Probe-Spektren bei einer Wellenlänge von 385 nm beider Pulse und verschiedenen Leistungen der Pulse. Negative Verzögerungszeiten entsprechen einer vertauschten Reihenfolge der Pulse. Es wurden nur unfragmentierte Kationen detektiert. Die Anionentemperatur war 20 K.

Die sich bei einer Abschwächung eines der beiden Pulse durch Graugläser verschiedener Stärke ergebenden Spektren sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Da negative Verzögerungszeiten einem Vertauschen der Reihenfolge von

starkem und schwachem Puls entsprechen, sind hier Spektren von negativer bis positiver Verzögerungszeit dargestellt. Wie aus dem Vergleich der Spektren, die man durch Vertauschen der Reihenfolge der Pulse erhält, sofort ersichtlich, gibt es keine eindeutige Abhängigkeit der Spektren von der Pulsleistung. Bei einer Reduktion der Leistung eines Pulses von 7mW auf 1 mW nimmt die Modulation der Spektren soweit ab, daß sie im Rauschen verschwindet, während der konstante Hintergrund lediglich um einen Faktor 5 sinkt.

Um also ein zur Detektion der Oszillation ausreichendes Signal zu haben, muss die Laserleistung bis in den Bereich der Sättigung erhöht werden. Ein Rückschluß auf die an dem Photodetachment und der Ionisation beteiligte Zahl der Photonen ist nicht möglich.

Die Abhängigkeit von der Photonenenergie wurde untersucht, indem die Wellenlänge zwischen 385 nm (3.22 eV) und 400 nm (3.1 eV) in kleinen Schritten variiert wurde (Abb. 5.21). Die Abhängigkeit des mittleren Kationenstroms von der Wellenlänge ist durch die von der gewählten Wellenlänge abhängigen Laserleistung mitverursacht. Deutlich wird jedoch vor allem, daß die Oszillation unverändert bei verschiedenen Wellenlängen auftritt. Erst wenn die Energie eines einzelnen Photons auf 3.1 eV reduziert wird, verschwindet die Oszillation, nicht aber der konstante Hintergrund. Dies liefert nun einen wichtigen Hinweis auf den für die Oszillation verantwortlichen elektronischen Zustand. Im einphotonischen Photodetachmentsschritt werden drei elektronische Zustände angeregt. Einer von ihnen ist der elektronische Grundzustand, die beiden anderen liegen 0.7 eV bzw. 1.1 eV über dem Grundzustand in der Konfiguration des Anions⁹⁵. Wir können also davon ausgehen, daß für die beiden elektronisch angeregten Zustände die zur Ionisation nötige Energie für jede verwendete Wellenlänge von zwei Photonen unabhängig von der Konfiguration aufgebracht werden kann. Dies führt zu einem von der Verzögerungszeit unabhängigen Anteil des detektierten Kationenstroms. Der oszillatorische Anteil des Kationenstroms wäre dann auf den elektronischen Grundzustand zurückzuführen und verschwindet, wenn die Energie zweier Photonen stets kleiner als das Ionisationspotential ist. Dieser Übergang tritt für eine Energie beider Photonen von 6.2 eV ein, die einer Wellenlänge von 400 nm entspricht (Abb. 5.21). Wie schon beim Silber-Trimer

⁹⁵ (Ganteför et al. 1990)

ergibt sich hier eine Diskrepanz zwischen dem experimentell ermittelten Ionisationspotential und dem berechneten Ionisationspotential von 0.4 eV.

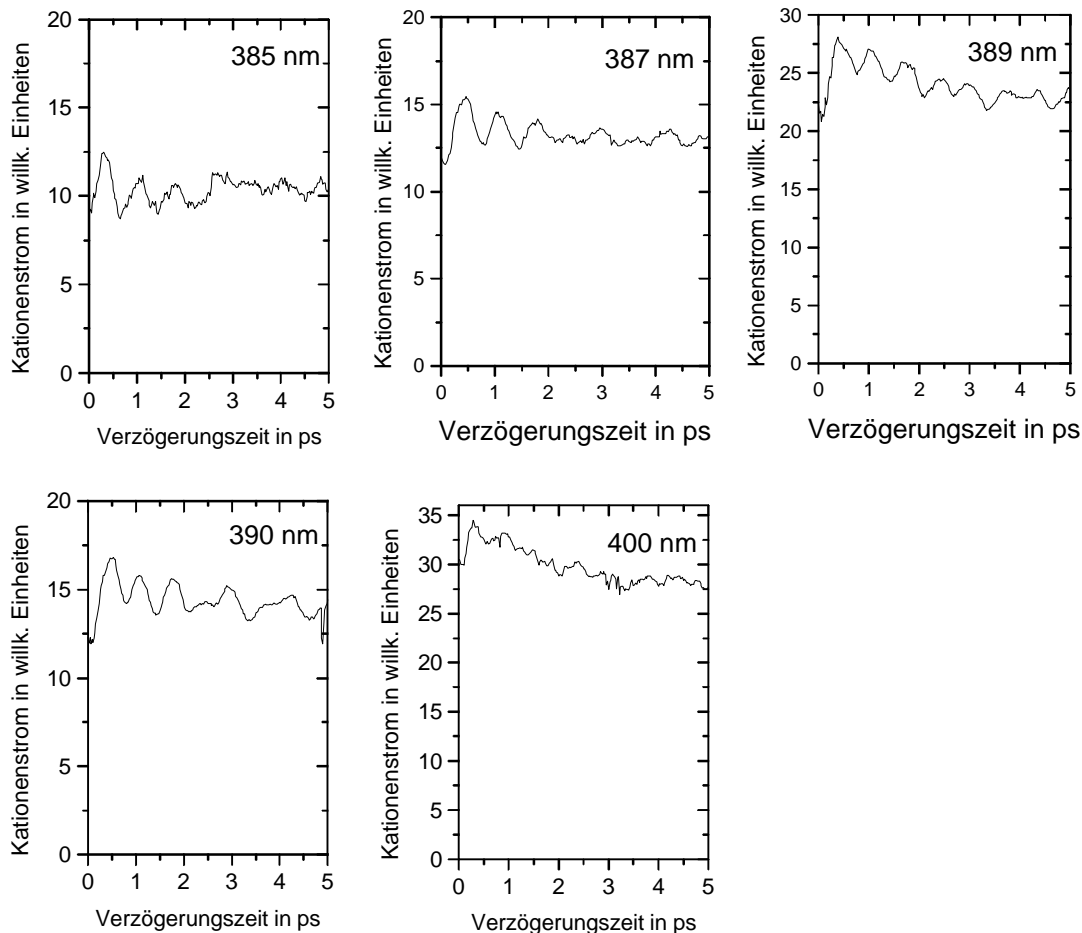


Abbildung 5.21: Die Pump&Probe-Spektren des Tetramers bei verschiedenen Wellenlängen. Die Temperatur der Anionen ist 20 K, und nur die unfragmentierten Kationen wurden detektiert.

Weitere Hinweise auf die beteiligten Zustände ergeben sich aus den Pump&Probe-Spektren der fragmentierten Kationen (Abb. 5.22).

Die deutliche Unterscheidung zwischen positiven (Puls mit 7 mW gefolgt von Puls mit 23 mW) und negativen Verzögerungszeiten (Puls mit 23 mW gefolgt von Puls mit 7 mW) in Abbildung 5.22 (d) und die deutliche Signatur des Zeitnullpunkts für alle Fragmente zeigen, daß zur Fragmentation der für die Oszillation verantwortlichen Tetramere ein weiteres Photon bei der Ionisation absorbiert werden muß. Im Gegensatz zur Fragmentation des Trimers ist beim

Tetramer die kohärente Dynamik im Signal des Dimer- und Monomer-Kations nicht beobachtbar. Die kleineren Fragmente, zu deren Erzeugung mehr Energie benötigt wird, sollten bevorzugt durch direkte Ionisation aus dem Anion oder aus den elektronisch angeregten Zuständen erzeugt werden. Daß in diesen Fragmenten keine kohärente Dynamik zu beobachten ist, deutet wiederum darauf hin, daß die beobachtete Dynamik vom elektronischen Grundzustand herrührt.

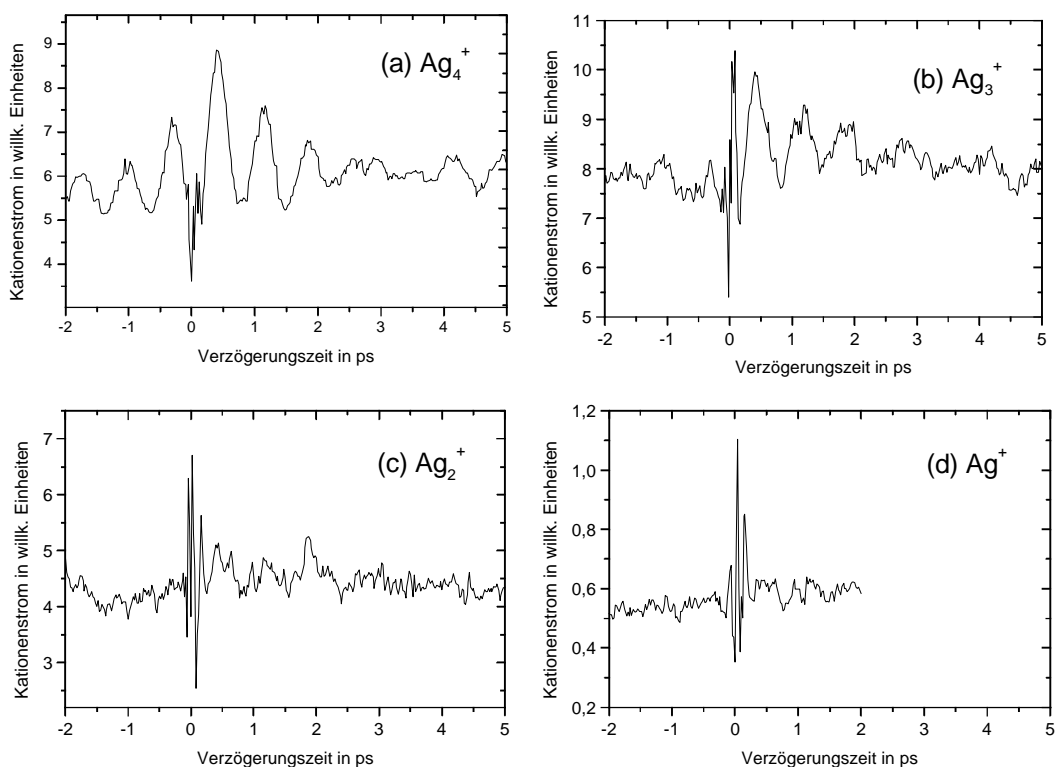


Abbildung 5.22: Pump&Probe-Spektren des Ag_4 bei 20 K Anionentemperatur und einer Wellenlänge der Pump- und Probepulse von 385 nm. Detektiert wurde jeweils ein Ionisationsprodukt: (a) das Tetramer-Kation, (b) das Trimer-Kation, (c) das Dimer-Kation und (d) das Monomer-Kation.

Das Fazit dieser Überlegungen ist also, daß die kohärente Dynamik mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem elektronischen Grundzustand des neutralen Tetramers stammt.

5.2.3 Die Analyse der Oszillation

Nachdem nun eine vorläufige Zuordnung des elektronischen Zustands, in dem die Wellenpaket-Oszillation stattfindet, getroffen wurde, soll das periodische Signal selbst untersucht werden.

Abbildung 5.23 zeigt die Oszillation über den gesamten, von den Messungen überdeckten Zeitbereich von -20 ps bis $+65$ ps. In dieser Darstellung wurden 2 Spektren aneinandergesetzt. Da der Clusterstrom über lange Zeiträume schwankt, wurde dann jeweils das mittlere Signal der einen Punkt umgebenden 2 ps bestimmt und das Signal des jeweiligen Punkts auf dieses mittlere Signal normiert⁹⁶.

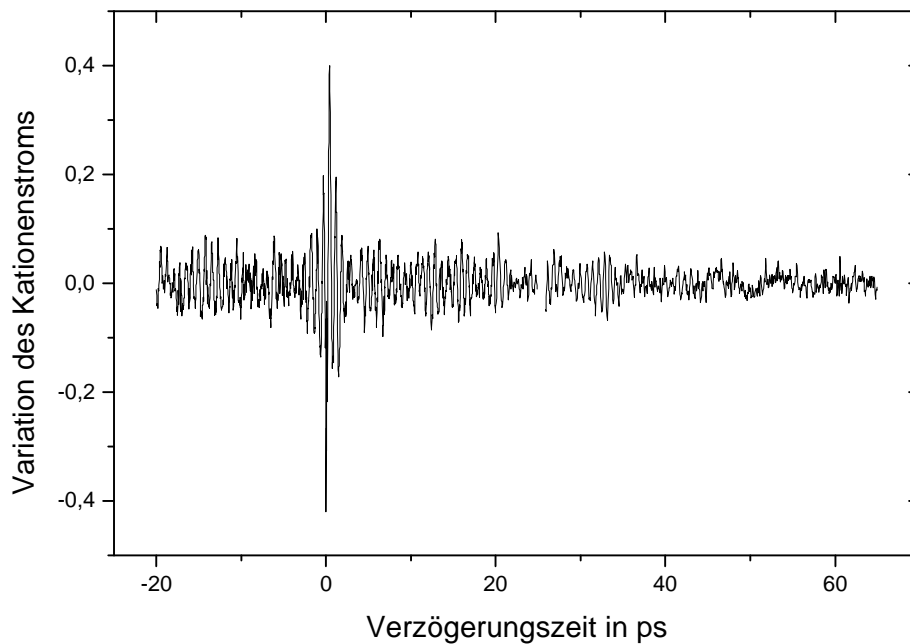


Abbildung 5.23: Die Variation des Tetramer-Kationenstroms bezogen auf seinen Mittelwert in den umliegenden 2 ps. Die Normierung wurde notwendig, da 2 Spektren mit verschiedenen Zeitbereichen verknüpft wurden und der Clusterstrom während des scans ($\sim 1h$) schwankt.

Die Form dieses Langzeitspektrums unterstreicht die Ähnlichkeit des beobachteten Signals mit den bei Pump&Probe-Experimenten an Alkali-

⁹⁶ (Rutz 1996)

Dimeren⁹⁷ oder am Jodmolekül⁹⁸ gemessenen Spektren: Die anfangs deutlich sichtbare Oszillation zerfließt nach einigen Perioden und wird dann von einer ersten, deutlich schwächeren Wiederkehr gefolgt. Dies wiederholt sich für einige Zyklen, bis die Oszillation des Signals immer stärker gedämpft wird. Die Interpretation dieses Verhaltens ist in unserem Fall daher identisch mit der Diskussion der Oszillation am Jod-Molekül: Das durch den Pumpuls angeregte Wellenpaket besteht aus einer kohärenten Überlagerung mehrerer Vibrationseigenzustände, die durch die Anharmonizität des Potentials leicht verschobene Frequenzen besitzen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Perioden kommt es zu einem Zerfließen des Wellenpakets, aber auch zu einer teilweisen oder vollständigen Wiederkehr der Fokussierung des Wellenpakets. Diese Frequenzen können durch eine Fourierzerlegung des Signals bestimmt werden (Abb. 5.24). Man erhält einen Cluster von etwa 6 Frequenzen, die um eine mittlere Frequenz von 45 cm^{-1} gruppiert sind. Die Amplitude bei einer Frequenz um 5 cm^{-1} ist auf die Normalisierungsprozedur zurückzuführen.

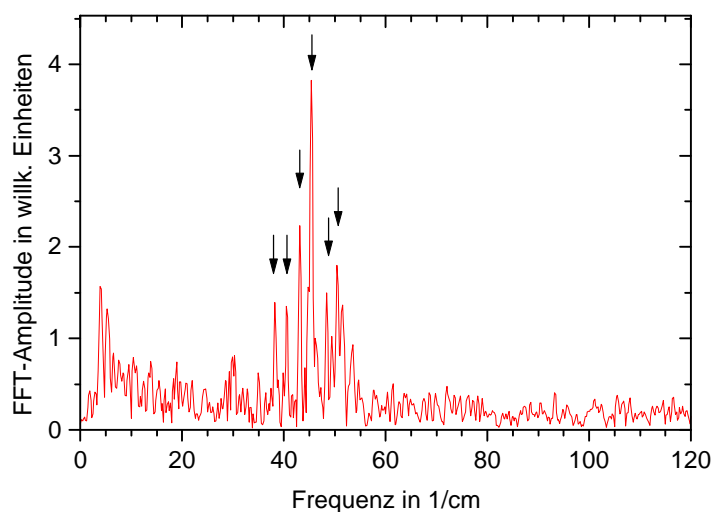


Abbildung 5.24: Fouriertransformation des in Abbildung 5.23 gezeigten Spektrums.

Im Vergleich einer Superposition dieser sechs Frequenzanteile mit dem Spektrum (Abb. 5.25) zeigt sich jedoch deutlich, daß die Übereinstimmung zu größeren Verzögerungszeiten hin abnimmt. Außer der Dephasierung der Vibrationseigenfunktionen gibt es also noch einen weiteren Effekt, der für das

⁹⁷ (Rutz et al. 1996)

⁹⁸ (Gruebele et al. 1990)

Abnehmen des Signals zu größeren Verzögerungszeiten verantwortlich ist. Wie von Gruebele et al. bereits ausführlich für das Jod-Molekül diskutiert⁹⁹, handelt es sich dabei um den Einfluß der Rotation. Durch den Pumpuls wird nicht nur ein Vibrationswellenpaket sondern auch ein Rotationswellenpaket angeregt. Auch dieses Wellenpaket zeigt das periodische Zerfließen und Wiederkehren der Fokussierung allerdings auf einer um den Faktor 10 bis 100 längeren Zeitskala. Aufgrund des parallel zum Pumpuls polarisierten Probepulses hat die Evolution dieses Wellenpakets einen Einfluß auf das Ionisationssignal. Die Verhältnisse beim Tetramer sind jedoch aufgrund der drei unterschiedlichen Hauptträgheitsmomente deutlich komplizierter als beim von Gruebele et al. diskutierten Dimer. Eine Modellierung der Wechselwirkung mit der Rotation soll daher nicht versucht werden und ist auch nicht das Ziel dieser Experimente.

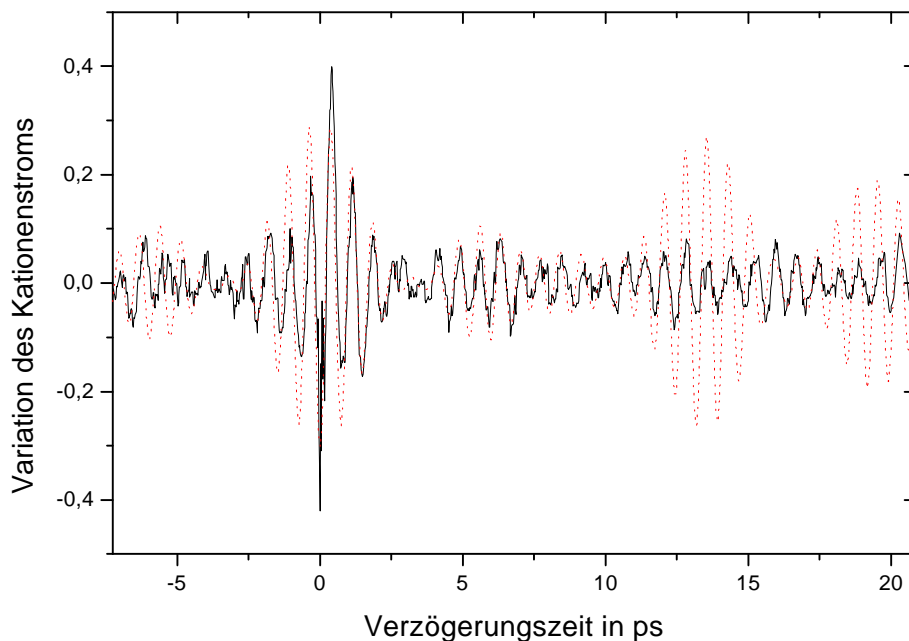


Abbildung 5.25: Die Oszillation zu kleinen Verzögerungszeiten. Deutlich ist das erste partielle Revival zu erkennen. Gepunktet gezeichnet ist die Überlagerung der im Fourier-Spektrum markierten Frequenzen.

⁹⁹ (Gruebele 1993)

Wie lassen sich die gefundenen Frequenzen nun mit den aus den *ab initio* Berechnungen bekannten Frequenzen der Grundzustandsschwingungen des Neutralteilchens¹⁰⁰ korrelieren? Für das rhombische Neutralteilchen wurden die Frequenzen 36.4 cm⁻¹, 80.7 cm⁻¹, 90.2 cm⁻¹, 114.3 cm⁻¹, 165.1 cm⁻¹ und 196.1 cm⁻¹ für die 6 Schwingungsfreiheitsgrade berechnet. Die Schwingung mit einer Frequenz von 36.4 cm⁻¹ entspricht der asymmetrischen Streckerschwingung, bei der die sich jeweils gegenüberliegenden Atome auf der Verbindungslinie gegeneinander schwingen. Dies entspricht auch der durch die geometrische Relaxation nach dem Photodetachment angeregten Schwingung. Der Vergleich dieser Frequenz mit den aus der Fouriertransformation erhaltenen Frequenzen ist in Abbildung 5.26 dargestellt.

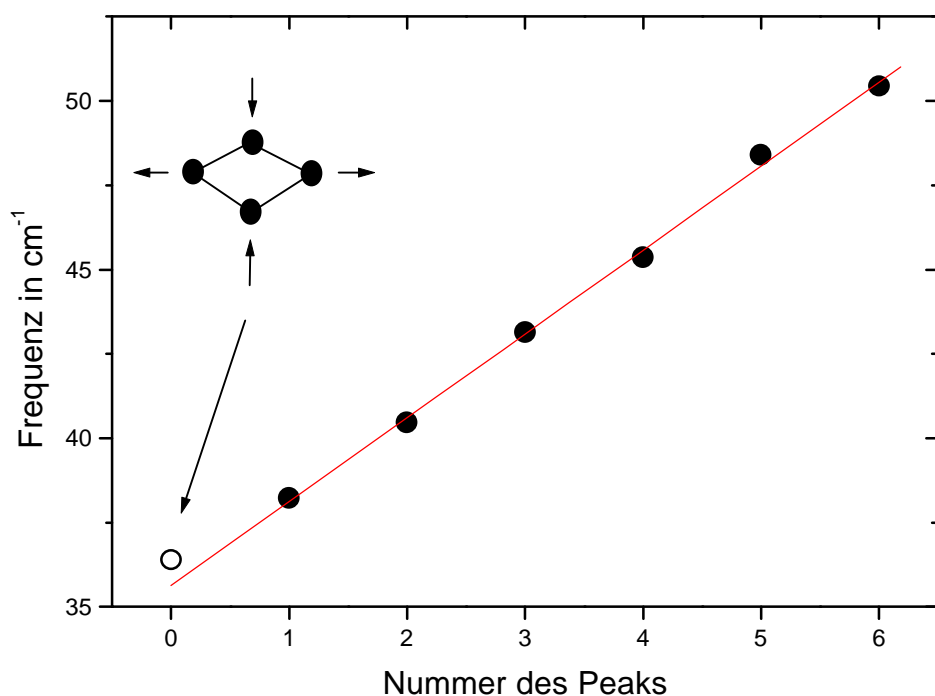


Abbildung 5.26: Die Frequenzen der in Abbildung 5.24 identifizierten Peaks im Vergleich mit der berechneten Schwingungsfrequenz der skizzierten Schwingung (Nummer 0). Die Linie ist ein linearer Fit der Peaks 1 bis 6.

¹⁰⁰ (Hartmann 1999)

Eine überraschend gute Übereinstimmung ergibt sich, wenn der lineare Fit der Frequenzen des Signals um eine weitere Einheit extrapoliert wird. Da die berechnete Frequenz dem Übergang von $v=0$ nach $v=1$ entspricht, liegt es nahe, die im Fourierspektrum gefundenen Frequenzen mit den folgenden Vibrationsübergängen zu identifizieren. Üblicherweise (z.B. für das Morsepotential) nimmt der Abstand zwischen den Vibrationsniveaus jedoch ab und nicht zu. Angesichts der asymmetrischen Streckschwingung des Tetramers muß dies jedoch keinen Widerspruch bedeuten, da bei größeren Auslenkungen sich die Atome hier immer näher kommen. Daher scheint eine überproportionale Zunahme der Abstoßung mit der Auslenkung im Bereich des Möglichen.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß das angeregte Wellenpaket im Wesentlichen durch die kohärente Überlagerung der Vibrationszustände $v=1$ bis $v=7$ gebildet wird. Dies entspricht einem Frequenzbereich von 270 cm^{-1} , obwohl der Pumpuls lediglich eine spektrale Breite von 120 cm^{-1} besitzt. Das zeigt, daß beim Photodetachment nicht die energetische Breite des Pulses für die Besetzung der Zustände ausschlaggebend ist, sondern allein die Franck-Condon-Faktoren der jeweiligen Übergänge.

5.2.4 Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel wurde ein NeNePo-Experiment am Silber-Tetramer vorgestellt. Das gemessene Pump&Probe-Spektrum war durch eine langanhaltende Oszillation gekennzeichnet. Die Pump&Probe-Spektren des Tetramers bei verschiedenen Wellenlängen und die Pump&Probe-Spektren der Fragmente weisen darauf hin, daß die kohärente Dynamik im elektronischen Grundzustand des Neutralteilchens abläuft. Eine Analyse der Oszillation identifizierte die am Wellenpaket beteiligten Vibrationszustände und ergab eine gute Übereinstimmung der Oszillationsfrequenz mit der berechneten Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung des Tetramers. Auffallend war die große Ähnlichkeit des Tetramer-Spektrums mit von Dimeren bekannten Spektren.

Die Signifikanz des Experiments liegt jedoch nicht in den Details der Oszillation, sondern darin, daß die Umverteilung der Vibrationsenergie aus der angeregten Schwingungsmode heraus trotz einer Zunahme der Molekülgröße gegenüber dem Trimer stark abgenommen hat. Es hängt also entscheidend von

der Stärke der Anregung und der Form der Potentialenergiefläche ab, wie lange eine kohärente Dynamik zu beobachten ist. Die Zunahme der Zahl der Freiheitsgrade allein verbietet nicht die langandauernde kohärente Wellenpaketdynamik.

5.3 NeNePo-Experimente am Silber-Pentamer

Die Reihe der Experimente bei einer Temperatur des Anionenensembles von 20 K setzt sich mit der nächsten Clustergröße, dem Pentamer, fort. Für das Pentamer liegen leider keine Trajektorienrechnungen vor. Die aus Berechnungen und Experimenten bekannten Daten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Photodetachment-Energie wird mit 2.04 eV¹⁰¹ (berechnet) bzw. 2.10 eV¹⁰² (gemessen) angegeben. Für Photonen mit einer Energie von weniger als 3 eV ist der elektronische Grundzustand der einzige einphotonisch zugängliche Zustand¹⁰³. Die berechnete Konfiguration des Anions ist planar, für das Neutralteilchen existiert ein planares und ein trigonal bipyramidales Isomer, deren Stabilität gleich ist. Das vertikale Ionisationspotential des planaren Isomers liegt mit 6.2 eV jedoch deutlich höher als das IP der Bipyramide mit 5.95 eV. Die Gleichgewichtskonfiguration des Kations ist die Bipyramide (Abb. 5.27). Für das Pentamer besteht also nach dem Photodetachment die Möglichkeit, einen Isomerisierungsprozeß zu erfahren. Diese Reaktion ist endotherm, über die Höhe der energetischen Barriere zwischen beiden Konfigurationen ist nichts bekannt. Läuft diese Isomerisierungsreaktion jedoch ab, so sollte bei einer geeigneten Probewellenlänge ein Anstieg des Kationenstroms zu detektieren sein, da das Ionisierungspotential fällt.

Die Versuche am Ag₅ waren aufgrund der gegenüber dem Ag₃ deutlich geringeren Anionenströme von 20 pA durch ein wesentlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis gekennzeichnet. Insbesondere gilt dies für die Spektren, bei denen auch die Kationen massenselektiert wurden. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur der Falle von 20 K durchgeführt.

¹⁰¹ (Bonacic-Koutecky et al. 1994), (Bonacic-Koutecky et al. 1993)

¹⁰² (Ganteför et al. 1990)

¹⁰³ (Ho et al. 1990)

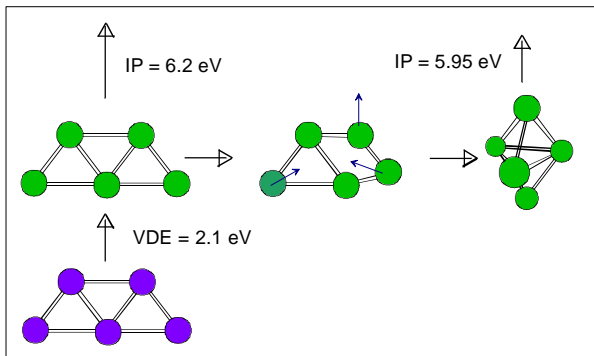


Abbildung 5.27: Zusammenfassung der Ag_5 -Konfigurationen.

Die Pump&Probe-Spektren ohne Massenselektion der Kationen bei 2 verschiedenen Wellenlängen (415 nm und 419 nm) sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Anhand der schwachen Dynamik und dem starken Fluktuieren des Signals am Zeitnullpunkt wird deutlich, daß die Spektren durch die direkte Ionisation über einen Drei-Photonen-Prozeß aus dem Anion heraus dominiert werden.

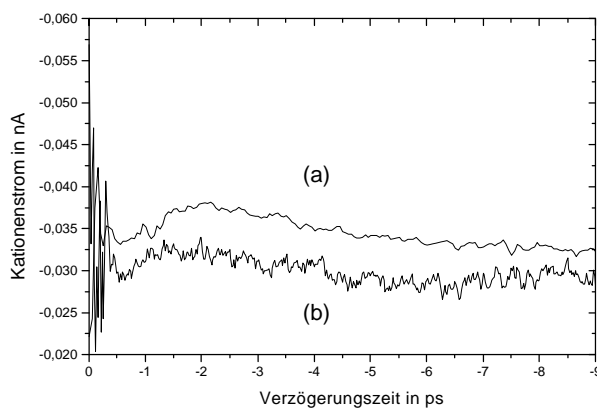


Abbildung 5.28: NeNePo-Experiment am Ag_5 : Pump- und Probewellenlänge waren gleich und betragen 415 nm (a) bzw. 419 nm (b). Die Kationen wurden nicht massenselektiert.

Ein Vergleich mit der Dynamik des Trimers zeigt (siehe Abb. 5.4), daß eine mögliche Ursache für die schwache Modulation des Signals in einer zu hohen Probeenergie bestehen könnte, obwohl der hier abgetastete Bereich von 6 eV bis 5.9 eV ideal für die berechneten Ionisationspotentiale ist. Ein Experiment mit einer Probeenergie unterhalb von 5.9 eV (entspricht zwei Photonen mit 420 nm Wellenlänge) konnte mit dem bestehenden Laseraufbau nicht durchgeführt werden.

Um den Ursprung der schwachen Dynamik bei 415 nm Wellenlänge einzugrenzen, wurden Spektren mit Massenselektion der Kationen

aufgenommen (Abb. 5.29). Etwa 15% der Cluster fragmentieren nicht nach der Ionisation, 60 % fragmentieren in das Trimer-Kation und weitere 30% zerfallen in das Dimer-Kation. Das Tetramer- und das Monomer-Kation werden nur in kleinen Mengen erzeugt (< 2 %).

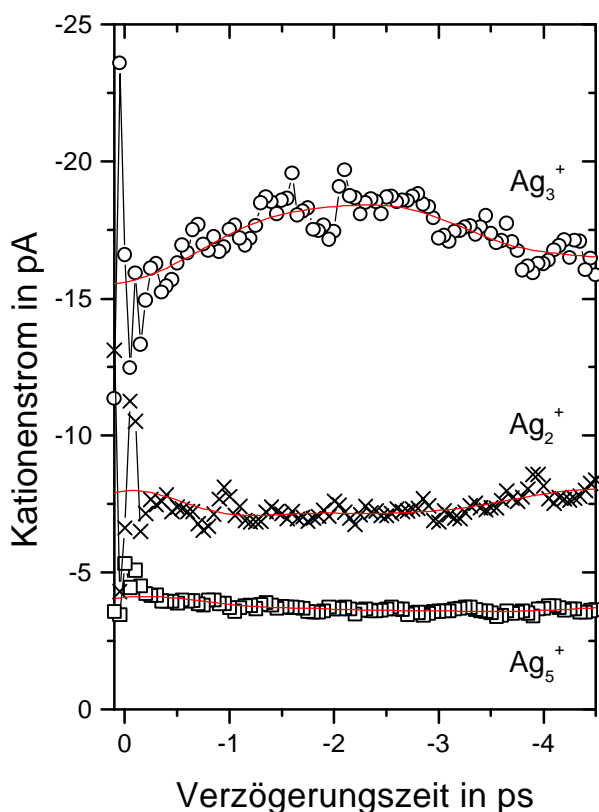


Abbildung 5.29: Fragmentenspektren von Ag_5 bei einer Wellenlänge von 415 nm. Nur die wichtigsten Fragmentationskanäle wurden dargestellt: Ag_5^+ (unten), Ag_2^+ (mitte) und Ag_3^+ (oben).

Wie man erkennt, rührt die Dynamik im Gesamtsignal lediglich vom Beitrag des Trimer-Kations her. Aber auch in diesem Fragment wird das Ionensignal um weniger als 10 % moduliert. Das unfragmentierte Silber-Pentamer zeigt dagegen keinerlei Abhängigkeit des Signals von der Verzögerungszeit außerhalb des Zeitnullpunkts.

Insgesamt bleibt das Ergebnis dieser Messungen unbefriedigend. Ein Proben der Dynamik mit Wellenlängen um 450 nm könnte den Durchbruch bringen, ist aber lasertechnisch aufwendig und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht.