

Echtzeit-Untersuchungen an Natrium-Ammoniak-Clustern

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Freien Universität Berlin

Fachbereich Physik

vorgelegt von

Axel Scholz

aus Schwäbisch Hall

1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Solvatisierte Elektronen, solvatisierte Ionen, Stand der Forschung	17
2.1	Solvatisierte Elektronen in der Lösung	18
2.2	Solvatation in Clustern	19
2.2.1	Solvatationseffekte von Elektronen in $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern	19
2.2.2	Untersuchungen an ionischen Clustern	20
2.2.3	Solvatationseffekte in neutralen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern	21
3	Dreiwellen-Mischung, Grundlagen der Frequenzkonversion	31
3.1	Nichtlineare Wechselwirkung von Licht mit Materie	32
3.2	Optik nichtlinearer Kristalle	37
3.2.1	Optik einachsiger Kristalle	38
3.2.2	Optik zweiachsiger Kristalle	40
3.2.3	Phasenanpassung durch Temperaturänderung	42
3.2.4	Dreiwellen-Mischung mit ultrakurzen Pulsen	42
3.2.5	Bandbreite der Phasenanpassung	44

4	Meßprinzip, Pump-Probe Spektroskopie	45
4.1	Spektroskopische Meßmethoden	45
4.2	Pump-Probe Signalauswertung	49
5	Experimenteller Aufbau	53
5.1	Das Lasersystem	56
5.1.1	Der Titan-Saphir-Femtosekunden Oszillator	56
5.1.2	Das Verstärkersystem	57
5.1.3	Strahldiagnostik und Strahlparameter	59
5.2	Die optischen Aufbauten	63
5.2.1	Pump-Probe Aufbau für die Wellenlängen 818 nm und 409 nm (12252 cm ⁻¹ , 24450 cm ⁻¹)	63
5.2.2	OPG/OPA-, SHG-Pump-Probe Aufbau	66
5.2.3	Erweiterung des parametrischen Aufbaus, OPG/OPA1/ OPA2, SFG-Anordnung	74
5.2.4	Zusammenfassung der Strahlparameter	82
5.3	Die Molekularstrahlapparatur	83
5.3.1	Die Clusterquelle	84
5.3.2	Anregungs- und Ionisationsbereich, Ionennachweis	87
5.4	Steuerung des Experiments, Datenaufnahme	90
6	Experimentelle Ergebnisse, Dynamik des A-Zustands	93
6.1	Abhängigkeit der Lebensdauer des A-Zustands von der Clustergröße . .	96
6.2	Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungsenergie	100

	5
6.3	Isotopeneffekte in der Lebensdauer 109
6.4	Zusammenfassung und Diskussion 121
6.4.1	Statistische Energieumverteilung, RRK-Theorie 122
6.4.2	Interne Konversion 124
7	Resonante Zweiphotonen-Anregung kleiner Na(Ammoniak)_n-Cluster 129
7.1	Zweiphotonen-Anregung von Na(NH ₃) 129
7.2	Zweiphotonen-Anregung von Na(Ammoniak) ₃ 133
7.3	Zusammenfassung 140
8	Zusammenfassung und Ausblick 143
A	147
A.1	Beta-Barium-Borat β -BaB ₂ O ₄ (BBO) 147
A.2	Lithium-Triborat LiB ₃ O ₅ (LBO) 148

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern in Abhängigkeit der Clustergröße sowie Lage des $X \rightarrow A$ Übergangs von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern	22
2.2	Termschema kleiner $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster	23
2.3	Absorptionsspektren von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern	25
2.4	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern	27
2.5	Pump-Probe Experiment 818 / 409 nm	28
3.1	Kollineare und nicht kollineare Phasenanpassung	34
3.2	Verschiedene nichtlineare Prozesse 2. Ordnung	35
3.3	I_ω und $I_{2\omega}$ in Abhängigkeit von Konversionslänge und $I_\omega(o)$	36
3.4	I_{Signal} und I_{Idler} in Abhängigkeit von der Verstärkungslänge	36
3.5	o - und e -Strahlrichtung im einachsigen Kristall	38
3.6	Brechungsindizes eines negativen und eines positiven Kristalls	39
3.7	Brechungsindex in zweiachsigen Kristallen	41
3.8	Dispersion zweier Wellen mit unterschiedlichen Brechungsindizes	43
4.1	Meßprinzip R2C2PI- und Depletionsspektroskopie	46

4.2	Pump-Probe Meßprinzip mit den zu erwartenden Ionensignal	48
4.3	Erwartetes Pump-Probe Signal bei inkohärenter Wechselwirkung zwischen Grund- und angeregtem Zustand	50
4.4	Simulierte Pump-Probe Signale unter Verwendung der Blochgleichungen	51
5.1	Schematische Darstellung des Experimentellen Aufbaus.	55
5.2	Das Lasersystem	56
5.3	SHG-Autokorrelator	60
5.4	SHG-Autokorrelationssignal der Grundwelle	61
5.5	Optischer Aufbau für Grundwelle und der zweiten Harmonischen	64
5.6	SDF-Autokorrelator	65
5.7	SDF-Autokorrelationssignal der zweiten Harmonischen	66
5.8	OPG/OPA und SHG-Anordnung	67
5.9	Spektraler Durchstimmbereich der OPG/OPA-Anordnung	71
5.10	Ausgangsenergie des Verstärkers in Abhängigkeit des Seedpulses	72
5.11	SHG-Autokorrelator zur Bestimmung der Pulsdauer von Signal und Idler	72
5.12	SHG-Autokorrelationssignal von Signal	73
5.13	Optischer Aufbau für OPG/OPA1/OPA2 und SFG.	75
5.14	Optischer Aufbau für OPG/OPA1/OPA2 und SFG	76
5.15	Signal- und Idlerwellenlänge in Abhängigkeit der LBO-Kristalltemperatur	78
5.16	Sättigungsverhalten der zweiten Verstärkerstufe	78
5.17	SHG-Autokorrelationssignal des Signal Pulses	79
5.18	Spektraler Durchstimmbereich des SFG-Aufbaus	80

5.19	Kreuzkorrelations Signal zur Bestimmung der Pulsdauer	81
5.20	Die Clusterapparatur	83
5.21	Die Clusterquelle	84
5.22	Isotopenverteilung für Na(Ammoniak)	86
5.23	Flugzeitmassenspektrum von Natrium-Ammoniak Clustern	89
5.24	Schematische Darstellung der Steuerung des Experiment	90
6.1	Absorptionsspektren von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern mit den verwendeten Anregungsenergien.	94
6.2	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)$	97
6.3	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$	98
6.4	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$	98
6.5	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$	99
6.6	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_5$	100
6.7	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern	101
6.8	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern	102
6.9	Lebensdauern in Abhängigkeit der Clustergröße	103
6.10	Absorptionsspektrum von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$	103
6.11	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^+$, $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$	104
6.12	Vergleich vom $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^+$ Signal bei unterschiedlicher Anregungsenergie	105
6.13	Absorptionsspektrum von $\text{Na}(\text{NH}_3)_6$	105
6.14	Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - Clustern bei einer Anregungs- energie von $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$	107

6.15 Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n^+$ - Clustern bei einer Anregungsenergie von $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$	108
6.16 Lebensdauern der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster in Abhängigkeit der Anregungsenergie	109
6.17 Isotopeneffekt der Lebensdauer von $\text{Na}(\text{Ammoniak})$	111
6.18 Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ in Abhängigkeit des Deuterierungsgrads	112
6.19 Vergleich der Inversionsschwingungsdauer von Ammoniak mit den Lebensdauern von $\text{Na}(\text{Ammoniak})$ und $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$	113
6.20 Isotopeneffekt am $\text{Na}(\text{Ammoniak})_3$ -Signal	114
6.21 Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_3$ mit $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$	114
6.22 Absorptionsspektrum von $\text{Na}(\text{ND}_3)_7$	115
6.23 Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster mit $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$ und $\lambda_{obe} = 507 \text{ nm}$	116
6.24 Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster mit $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$ und $\lambda_{obe} = 507 \text{ nm}$	117
6.25 Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern mit $\lambda_{Pump} = 1900 \text{ nm}$ und $\lambda_{obe} = 515 \text{ nm}$	118
6.26 Vergleich von $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ Lebensdauern bei unterschiedlicher Anregungsenergie	119
6.27 Isotopeneffekt in der Lebensdauer von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern	119
6.28 Begriffserläuterung für die RRK-Theorie.	123
6.29 Vergleich experimenteller Ergebnisse mit RRK-Theorie	123
6.30 Energietransfer bei interner Konversion	124
6.31 Schematische Darstellung des $A \rightarrow X$ Energietransfers	125

6.32	Vorgeschlagener Reaktionsweg nach der Anregung des Clusters	127
7.1	Anregungs- und Fragmentationsschema von $\text{Na}(\text{NH}_3)$ nach resonanter Zweiphotonen-Anregung	130
7.2	Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$ und Na^+	131
7.3	Einfarben Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{Ammoniak})^+$ für verschiedene Isotope	132
7.4	Na^+ -Signal für verschiedene H / D - Mischungsverhältnisse	134
7.5	Zweifارben-Pump-Probe Signal von Na^+	135
7.6	Zweiphotonen-Anregung von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$	136
7.7	Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ mit $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$, $\lambda_{obe} = 410 \text{ nm}$	137
7.8	Abhängigkeit der Ionenintensität von der Pump- bzw. Probepulsenergie	138
7.9	Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ mit einer Anregungswellen- länge von 1300 nm (7700 nm^{-1})	139
7.10	Ionensignal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_2$ mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Pump} =$ 1450 nm	140

Erstgutachter Prof. Dr. I.V. Hertel
Zweitgutachter Prof. Dr. D. Stehlik

Tag der Disputation 25.11.1998

Ein Teil dieser Arbeit ist veröffentlicht in:

Ultrafast Reactions in Solvated Metal Atom Clusters: A Dynamic Study in the visible and near IR Spectral Range

Claus Peter Schulz, Axel Scholz, Ingolf V. Hertel

Ultrafast Phenomena, Garmisch-Partenkirchen, 1998, Conference Proceedings

Abstract

To measure transient absorption and ionization of Na(Ammonia) $_n$ -clusters different femtosecond spectrometer in the visible (390-410 nm, 500-600 nm) and near infrared (1200-2000 nm) spectral range were realized. Therefor the wavelength of an amplified Ti:Sapp.-lasersystem is converted with different three wave interaction technics (SHG, SFG, OPG/OPA) in nonlinear crystals. The clusters are produced in a pick-up source, where a neat sodium beam is crossed with a supersonic ammonia beam. In the cross section the heteroclusters are formed. The clusters are excited with a pump-pulse and, after a certain delay, ionized with a probe-pulse. The mass separation and detection is obtained with a time of flight mass spectrometer. By varying the delay time, the lifetimes of the prepared states can be observed.

With this experimental setup it was possible to determine and study the lifetimes of the A -state of Na(NH $_3$) $_n$ to a size of $n = 20$. The lifetimes decrease drastically with increasing the clustersize, Na(NH $_3$) has a lifetime of 1,1 ns, while the lifetime of Na(NH $_3$) $_8$ is only 150 fs. The lifetimes for $11 \leq n \leq 20$ has 120 fs and does not change further. From $n = 3$ to $n = 4$ an increase in the lifetimes shows the closing of the first solvation shell at $n = 4$ with a higher geometry. In Na(NH $_3$) $_3$ the coupling of the electronic clusterabsorption and the vibrational absorption can be seen in the pump-probe signal. Excitation in the spectral overlap of both absorptions show a double exponential decay, 1 ps corresponding to the electronic excitation, 18 ps the vibrational absorption.

We assume the internal conversion from the $A \rightarrow X$ state with a reduced Franck-Condon overlap to the ionic state, to be responsible for the decay of the Pump-Probe signal.

Deuteration of the clusters leads to an extension of the lifetime. The isotopic effect has its maximum at $n = 2$ with a factor of about 75 and decreases with increasing n . This effect can be understood with the "Energy Gap Law", that describes the decrease of the transition probability with the increase of the vibrational quanta.

Beside the one photon excitation, there occurs also a resonant two photon excitation for small cluster ($n = 1, n = 3$) with a subsequent fragmentation of the cluster by severing one NH $_3$, ND $_3$ respectively.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. I.V. Hertel danke ich sehr für die Themenstellung und seine Diskussionsfreude. Sein Interesse und Engagement waren stets motivierend und hilfreich.

Bei Dr. C.P. Schulz möchte ich für die Betreuung und gute Zusammenarbeit während dieser Zeit bedanken, er führte mich geduldig in die Clusterphysik ein und öffnete bei experimentellen Problemen häufig die richtige „Schranktür“.

Dr. J. Höhndorf machte mich zu Beginn dieser Arbeit mit der PISA vertraut, durch ihn konnte ich mich schnell mit anderen Problemen beschäftigen. Dr. F. Noack gab mir die Einführung in das Lasersystem und war während meiner Zeit immer wieder Ansprechpartner bei Pulsproblemen. Dr. V. Petrov hatte irgendwo immer die richtigen Kristalle, er war sehr hilfreich bei der Nichtlinearität. F. Rotermund danke ich sehr für die allgemeine Einführung in die Nichtlineare Optik (*eeo*). Dr. H.H. Ritze gab mir eine schnelle erste Einführung in die IC, wofür ich ihm sehr dankbar bin. O. Dühr war immer gut für einen Femto-Talk beim Kaffee und Laborbesuchen mit kleinen Experimenten zwischendurch. C. Bobbert danke ich für erhellende Diskussionen nicht nur über Cluster und Quellen. P. Farmanara war sehr hilfreich durch seine kritische Korrektur und seine Antipathie zu „zeigt“. Bei A. Hetey möchte ich mich für die vielen Computer- und SWP-Tips bedanken, aber vor allem für „CHARTS“, daran hatte ich immer viel Freude.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanken, die durch ihre Hilfsbereitschaft zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. D. Stehlik danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Moni danke ich für ihr unvergleichliches Durchhaltevermögen, sie schuf immer wieder den notwendigen Laborabstand.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mir das Studium ermöglichte und deren Unterstützung ich jederzeit gewiß sein konnte.

Lebenslauf

Axel Scholz, Fennstr. 16, 12439 Berlin, ledig
geboren am 18.06.1966 in Schwäbisch Hall

Schulbildung

1972 - 1976	Grundschule Schwäbisch Hall
1976 - 1983	Gymnasium bei St. Michael in Schwäbisch Hall
1983 - 1986	Technisches Gymnasium in Schwäbisch Hall
1986	Schulabschluß mit allgemeiner Hochschulreife

Zivildienst

1986 - 1988	DJH - Emden
-------------	-------------

Studium

1988 - 1994	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin
1991	Vordiplom
1992 - 1994	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Schwentner zum Thema: <i>Aufbau und Spezifikation eines Laserverstärkers im Pikosekunden-Bereich</i>
Dez. 1994	Diplomhauptprüfung

Berufliche Tätigkeiten

1991 - 1994	Beschäftigung als Tutor im FB-Physik der FU-Berlin zur Betreuung des Physikalischen Praktikums für Naturwissenschaftler
seit April 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Born-Institut Berlin