

# Kapitel 6

## Experimentelle Ergebnisse, Dynamik des $A$ -Zustands

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zu zeitaufgelösten Untersuchungen an  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern nach photoinduzierter, resonanter Anregung des  $A$ -Zustands vorgestellt und diskutiert. Ziel war es, neben der Bestimmung der Lebensdauern der ersten angeregten Zustände in Abhängigkeit der Clustergröße, fs-Spektroskopie durch Variation der Anregungswellenlänge innerhalb der Absorptionsbande des  $A$ -Zustands zu betreiben. Ein weiterer wichtiger Punkt für das Verständnis der dynamischen Prozesse im  $A$ -Zustand wurde in weiterführenden Untersuchungen des Isotopeneffekts der Lebensdauer erwartet. Die spektroskopischen Daten zur Lage der  $A$ -Niveaus für die verschiedenen Cluster wurden von P. Brockhaus [Bro97] und C. Nitsch [Nit93] (siehe Kap. 2.2.3) ermittelt.

Abbildung 6.1 zeigt eine Übersicht über die Absorptionsspektren der untersuchten Cluster mit den verwendeten Anregungsenergien, wobei der Wellenlängenbereich zwischen 1450 nm und 1690 nm ( $5920 - 6900 \text{ cm}^{-1}$ ) mit diesem Aufbau nicht zu erschließen ist. In Tabelle 6.1 sind die Ionisationspotentiale (IP), die Lage der  $A$ -Zustände der untersuchten Cluster sowie die Photonenenergie von Pump- und Probepuls ( $E_{\text{Pump}}$ ,  $E_{\text{Probe}}$ ) im Vergleich zusammengestellt. Die Spektren und die Energien werden im Einzelnen in Verbindung mit den Messungen diskutiert.

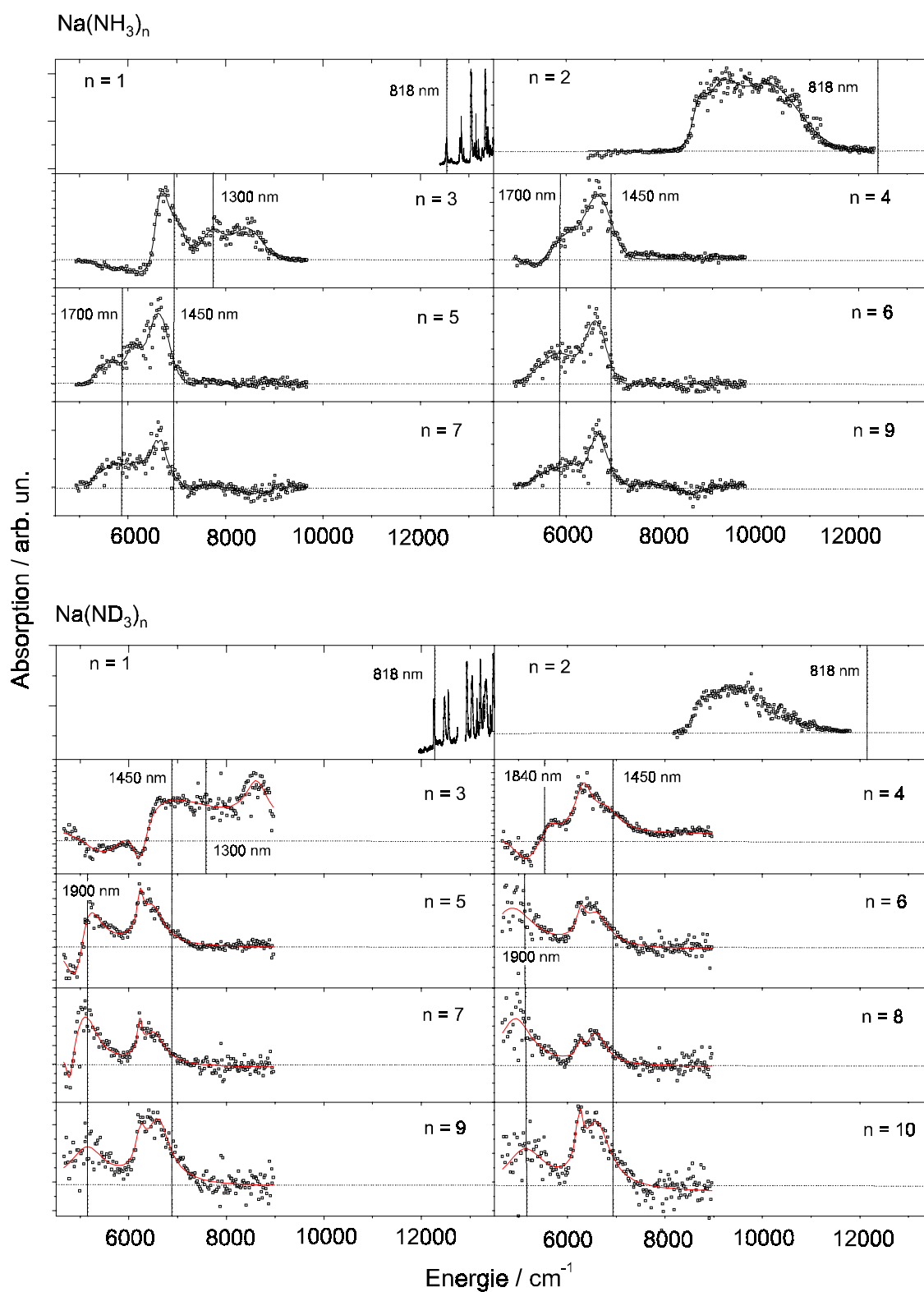


Abbildung 6.1: Absorptionsspektren von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern mit den verwendeten Anregungsenergien.

$\text{Na}(\text{NH}_3)_n$	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IP	34500	28770	25370	23680	22790	22220	21090	20850	20200	20040
A	12220	10000	7600	6500	6300	6200	6200	6200	6200	6200
Breite		2500	2400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
$E_{Pump}$	12220	12220	6900	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950
			7690	6900	6900	6900	6900	6900	6900	6900
IP-A	22280	18770	17770	17180	16490	16020	14890	14650	14000	13840
$E_{Probe}$	24440	24440	24390	17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540
				19700	19700	19700	19700	19700	19700	19700
n	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
IP	19960	19880	19880	19960	19960	19960	19880	19720	18830	<18830
A	6200	6200	6200	6200	6200	6200	6200	6200	6200	6200
Breite	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400
$E_{Pump}$	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950
IP-A	13760	13680	13680	13760	13760	13760	13680	13520	12630	<12630
$E_{Probe}$	17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540

$\text{Na}(\text{ND}_3)_n$	n=1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IP	34500	28770	25370	23680	22790	22220	21090	20850	20200	20040
A	12220	10000	7700	5260	5260	5260	5260	5260	5260	5260
Breite		2500	2400	6900	6900	6900	6900	6900	6900	6900
$E_{Pump}$	12220	12220	6900	5950	5950	5950	5950	5950	5950	5950
			7690	6900	6900	6900	6900	6900	6900	6900
IP-A	22280	18770	18470	18420	17530	16960	15830	15590	14940	14780
$E_{Probe}$	24440	24440	24390	19400	19400	19400	19400	19400	19400	19400
				17540	17540	17540	17540	17540	17540	17540

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Ionisationspotentiale (IP) und Lage der A-Zustände (A) der untersuchten Cluster sowie die verwendeten Anregungs- und Ionisationsenergien ( $E_{Pump}$ ,  $E_{Probe}$ ). Energieangaben in [1/cm].

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt:

Zunächst gibt Kapitel 6.1 einen Überblick über die Abhängigkeit der Lebensdauern von der Clustergröße, d.h. von der Anzahl der Liganden. Kapitel 6.2 zeigt den Einfluß der Anregungswellenlänge auf das Ionensignal, hierbei wird die Anregungsenergie innerhalb der Absorptionsbande der Cluster variiert. Die Ergebnisse zu Untersuchungen an deuterierten und partiell deuterierten Clustern werden in Kapitel 6.3 gezeigt. In Kapitel 6.4 werden die Ergebnisse noch einmal tabellarisch zusammengefaßt und anhand verschiedener Modelle diskutiert.

## 6.1 Abhängigkeit der Lebensdauer des $A$ -Zustands von der Clustergröße

Die Pump-Probe Experimente an  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern ergaben bis zu einer Clustergröße von  $n = 20$  auswertbare Ionensignale. Angeregt wurde im Absorptionszentrum des elektronischen Zustands, so daß ein direkter Vergleich der Lebensdauern möglich ist.

Abbildung 6.2 zeigt das Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)$  nach resonanter Anregung des  $X^1A \rightarrow A^2E$  Übergangs, welcher asymptotisch dem bekannten  $3s \rightarrow 3p$  Übergang des Na-Atoms entspricht. Die Anregungswellenlänge beträgt  $\lambda_{\text{Pump}} = 818 \text{ nm}$  ( $12225 \text{ cm}^{-1}$ ). Ionisiert werden die Cluster mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$  ( $24450 \text{ cm}^{-1}$ ). In der Abbildung ist die Ionenintensität in Abhängigkeit der relativen Verzögerungszeit  $\Delta t$  zwischen Pump- und Probepuls aufgetragen. Eine Anpassung mit einem einfach exponentiellen Zerfall ergibt eine Lebensdauer von  $\tau = 2 \text{ ns}$ .

Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustandes ist, durch die Anlagerung nur eines Ammoniak-Moleküls, bereits deutlich kürzer als die strahlende Lebensdauer des Natrium  $3s \rightarrow 3p$  Übergangs mit  $16 \text{ ns}$ .

Abbildung 6.3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Ionensignals von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ . Die Anregung mit  $\lambda_{\text{Pump}} = 818 \text{ nm}$  ( $12225 \text{ cm}^{-1}$ ) erfolgt in diesem Fall am hochenergetischen Rand der Absorptionsbande von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ . Die Messungen von J. Höhndorf zur Abhängigkeit der Ionenintensität von der Anregungsintensität bestätigen, daß die

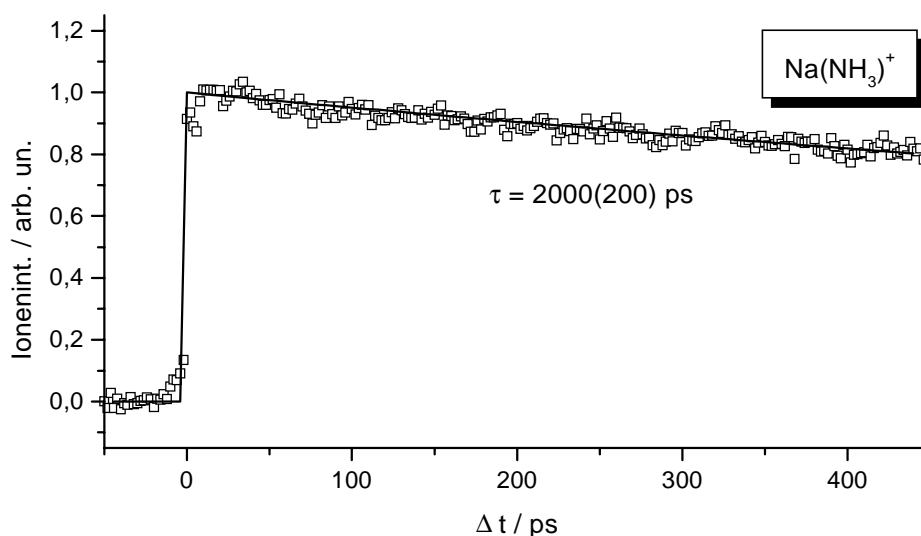


Abbildung 6.2: Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$  in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls, Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 818 \text{ nm}$  ( $12225 \text{ cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 409 \text{ nm}$  ( $24450 \text{ cm}^{-1}$ ).

Anregung mit 818 nm resonant ist [Höh96]. Eine Bestimmung der Lebensdauer im Zentrum der Absorption von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  (1000 nm,  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, da die, für den experimentellen Aufbau notwendige, Pulsenergie nicht zur Verfügung stand.

Für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  wird eine Lebensdauer von  $\tau = 33 \text{ ps}$  ermittelt, das bedeutet eine weitere Verkürzung der Lebensdauer durch Anlagerung nur eines zusätzlichen Liganden um einen Faktor von fast 70. Diese Ergebnisse wurden bereits von J. Höhdorf ermittelt.

Abbildung 6.4 zeigt das Pump-Probe Signal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  mit einer Lebensdauer von  $\tau = 1,1 \text{ ps}$  und entsprechend einer weiteren gravierenden Abnahme um einen Faktor von 30. Die Anregungswellenlänge beträgt  $\lambda_{\text{Pump}} = 1300 \text{ nm}$  ( $7690 \text{ cm}^{-1}$ ), ionisiert wird der Cluster mit  $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$  ( $24400 \text{ cm}^{-1}$ ).

In Abbildung 6.5 ist das Pump-Probe Signal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  dargestellt. Die Lebensdauer beträgt 2,8 ps, d.h.  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  ist etwas stabiler im Vergleich zu  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ . Dies läßt sich darauf zurückführen, daß bei einer Anlagerung von 4  $\text{NH}_3$ -Molekülen an das Na-Atom ein Solvations-Schalenabschluß vorliegt. Durch diesen Abschluß wird

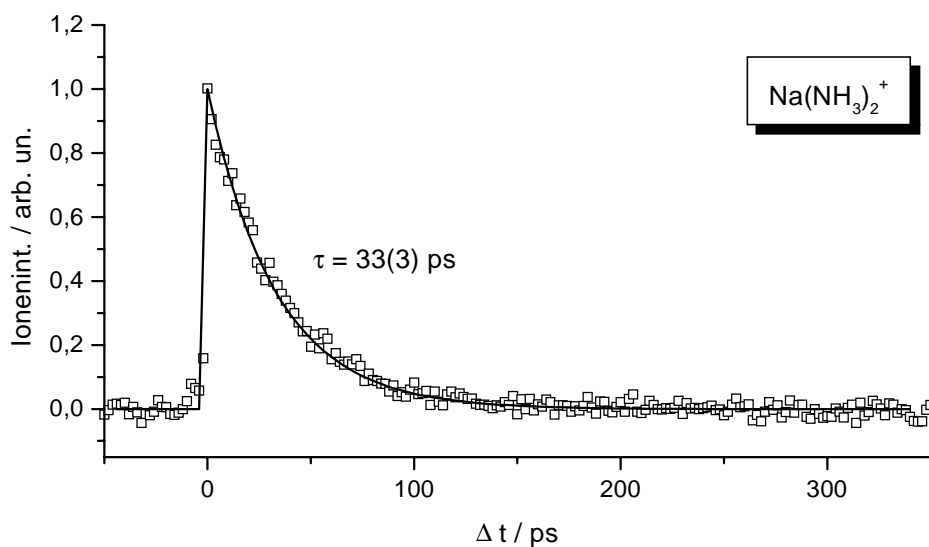


Abbildung 6.3: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2^+$ ;  $\lambda_{\text{Pump}} = 818$  nm ( $12225$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 409$  nm ( $24450$   $\text{cm}^{-1}$ ).

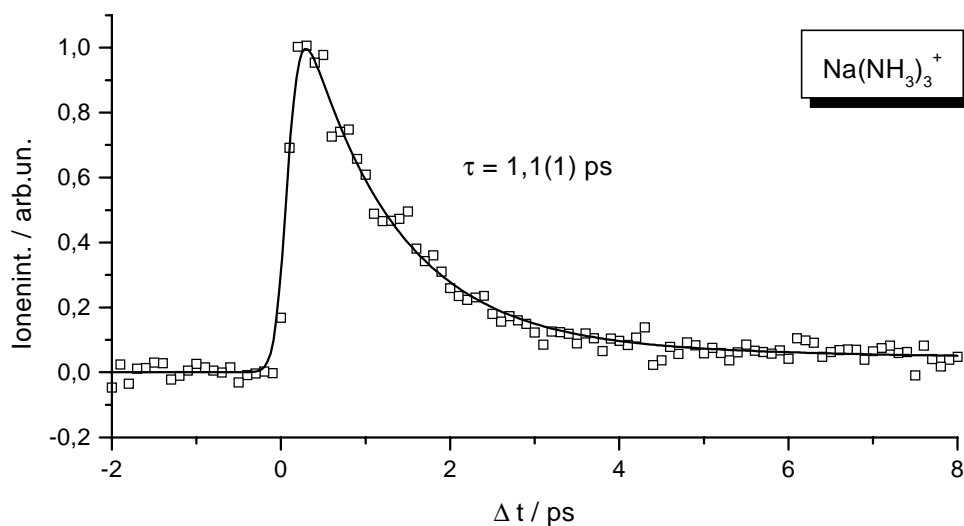


Abbildung 6.4: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^+$ ;  $\lambda_{\text{Pump}} = 1300$  nm ( $7690$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 410$  nm ( $24400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

der Cluster stabiler, was sich in der verlängerten Lebensdauer widerspiegelt.

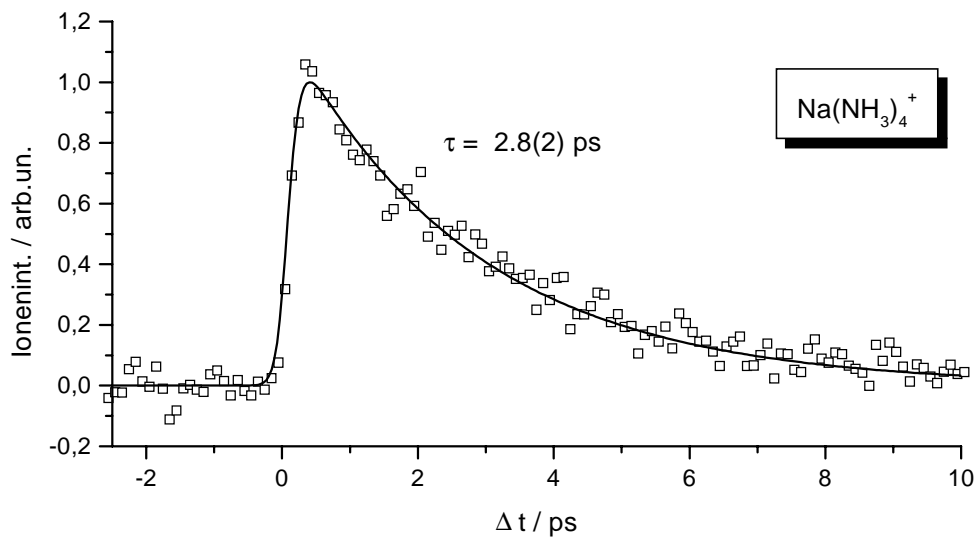


Abbildung 6.5: *Pump-Probe Ionensignal* von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4^+$ ;  $\lambda_{\text{Pump}} = 1690 \text{ nm}$  ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 507 \text{ nm}$  ( $19720 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_5$  sinkt die Lebensdauer wieder weiter auf  $\tau = 700 \text{ fs}$  (Abb. 6.6).

Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 zeigen den weiteren Verlauf der Lebensdauern in Abhängigkeit der Clustergröße  $n$  bis zu einer Größe von  $n = 20$ . Die Lebensdauern sinken weiter drastisch mit zunehmender Clustergröße und erreichen schnell Werte im Bereich der zeitlichen Auflösungsgrenze, welche durch die Pulsdauern ( $\tau_{\text{Pump}} = 140 \text{ fs}$ ,  $\tau_{\text{Probe}} = 220 \text{ fs}$ ) und die, mit der Clustergröße abnehmenden, Ionenintensität bestimmt ist.

Bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern mit  $n \geq 18$  ist das Ionisationspotential bereits soweit abgesunken, daß mit der Ionisationswellenlänge von  $\lambda_{\text{Probe}} = 507 \text{ nm}$  ( $19700 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Einphotonen-Ionisation stattfindet (siehe Tab. 6.1). So erhält man als Pump-Probe Signal ein Depletionsignal (siehe Kap. 4.1), was man deutlich am Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{19}$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{20}$  sieht. Bemerkenswert ist, daß das Ionensignal zu positiven Verzögerungszeiten nicht wieder auf die Intensität negativer Zeiten ansteigt, sondern gering bleibt. Das bedeutet, daß eine Relaxation in den  $X(v = 0)$ -Zustand innerhalb dieses Zeitfensters ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 6.23 zeigt die Zusammenfassung der Lebensdauern in Abhängigkeit der

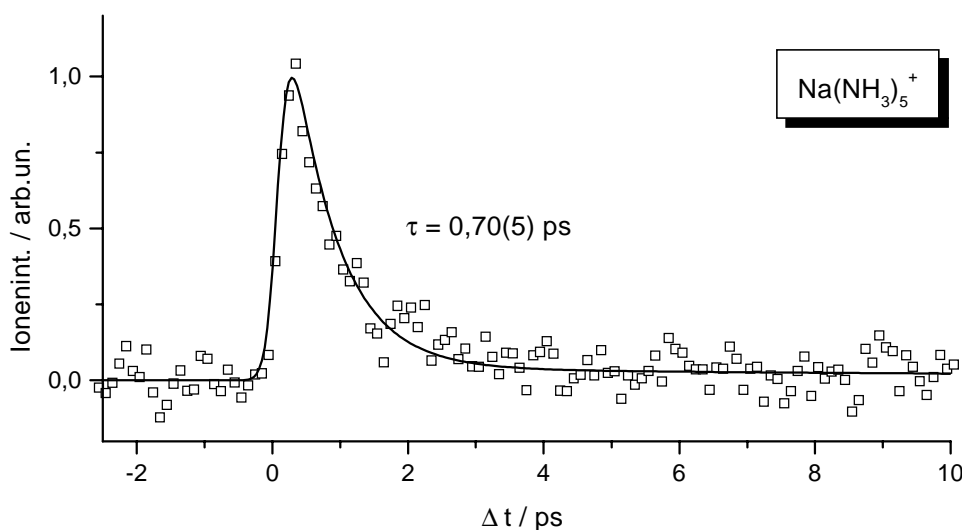


Abbildung 6.6: *Pump-Probe Ionensignal* von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_5^+$ ,  $\lambda_{Pump} = 1690$  nm ( $5920$   $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{Probe} = 507$  nm ( $19700$   $\text{cm}^{-1}$ ).

Clustergröße. Deutlich erkennt man die drastische Abnahme der Lebensdauern über 5 Größenordnungen mit Zunahme der Clustergröße und bei der Clustergröße von  $n = 4$  den Abschluß einer Solvatationsschale.

## 6.2 Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungsenergie

Das Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  zeigt keine erkennbare Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Dies ändert sich bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ , dem kleinsten Cluster, der in seinem Absorptionsspektrum zwei Komponenten aufweist, eine elektronische Absorption des Clusters und eine vibronische des  $\text{NH}_3$ -Moleküls. Abbildung 6.10 ist das Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  zu sehen.

Bei einer Anregung der  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ -Cluster mit  $\lambda_{Pump} = 1450$  nm ( $6900$   $\text{cm}^{-1}$ ) und der anschließenden Ionisation mit  $\lambda_{Probe} = 410$  nm ( $24400$   $\text{cm}^{-1}$ ) erkennt man, daß sich das Ionensignal aus zwei Bestandteilen zusammensetzt (Abb. 6.11). Abbildung 6.12 zeigt die Messung mit erhöhter Zeitauflösung. Der langlebige Anteil wird mit einer Zeitkonstanten von  $\tau_1 = 18$  ps bestimmt. Zur Bestimmung des kurzlebigen Anteils



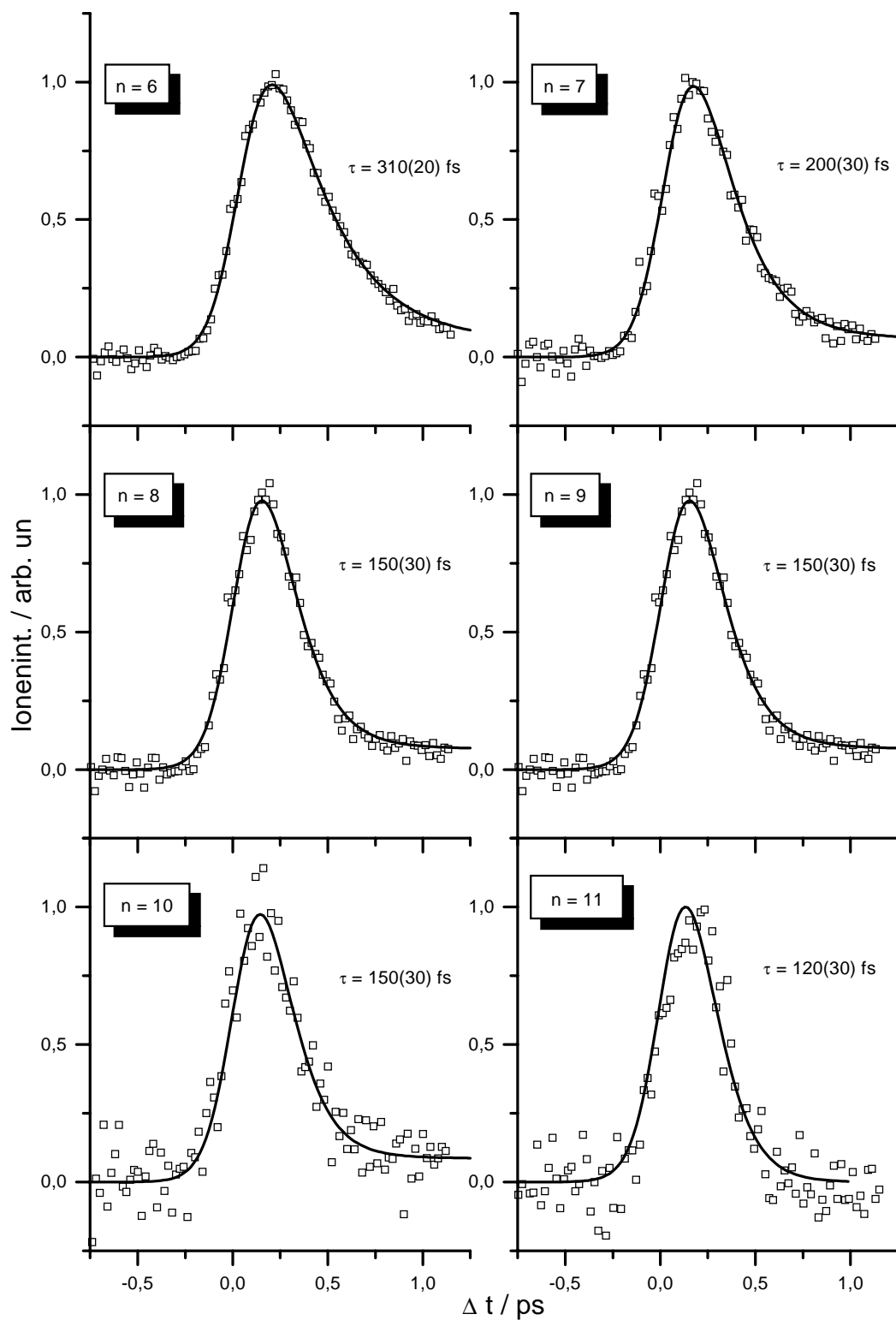


Abbildung 6.7: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern;  $\lambda_{\text{Pump}} = 1690 \text{ nm}$  ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 507 \text{ nm}$  ( $19700 \text{ cm}^{-1}$ ).

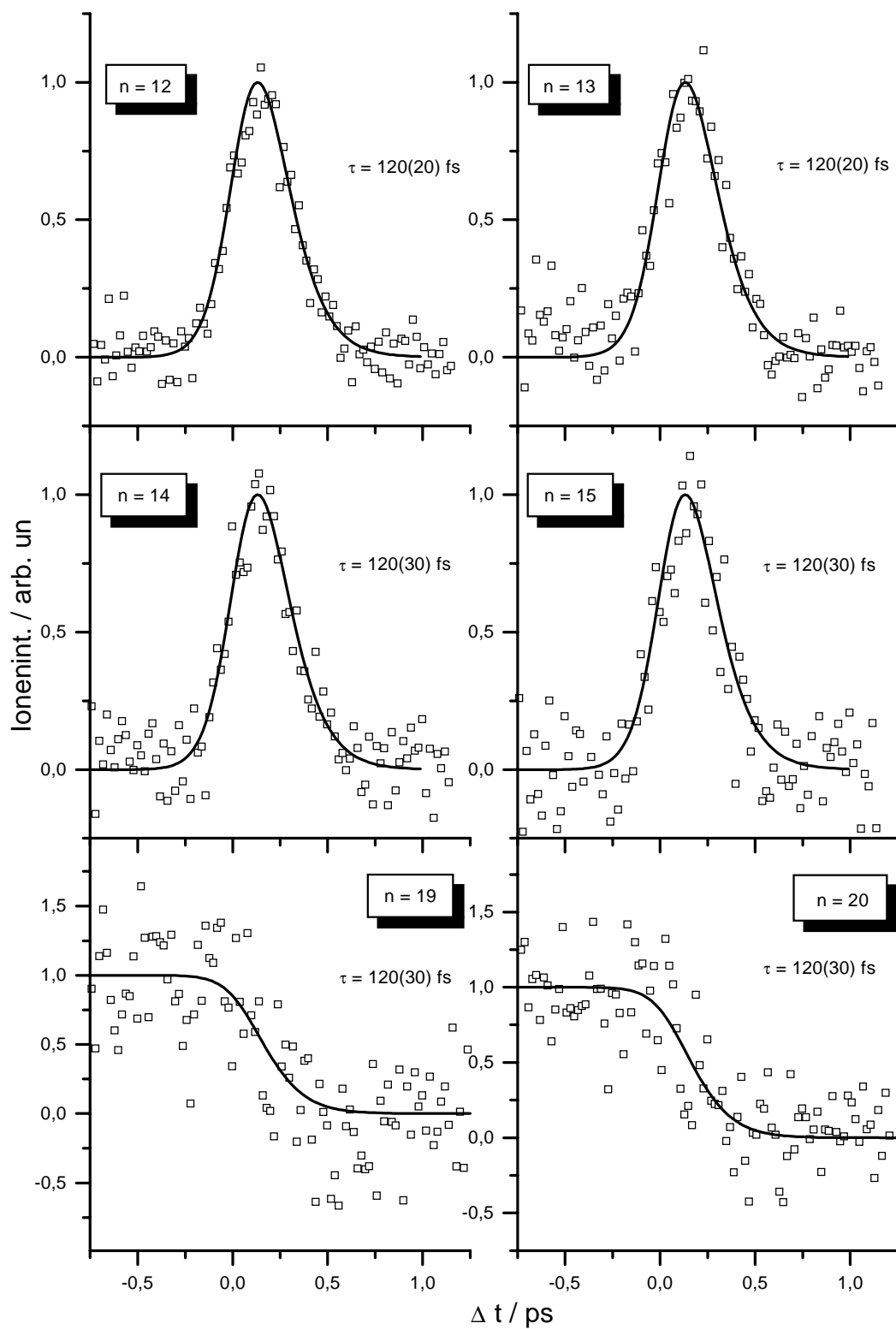


Abbildung 6.8: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern;  $\lambda_{\text{Pump}} = 1690 \text{ nm}$  ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 507 \text{ nm}$  ( $19700 \text{ cm}^{-1}$ ).

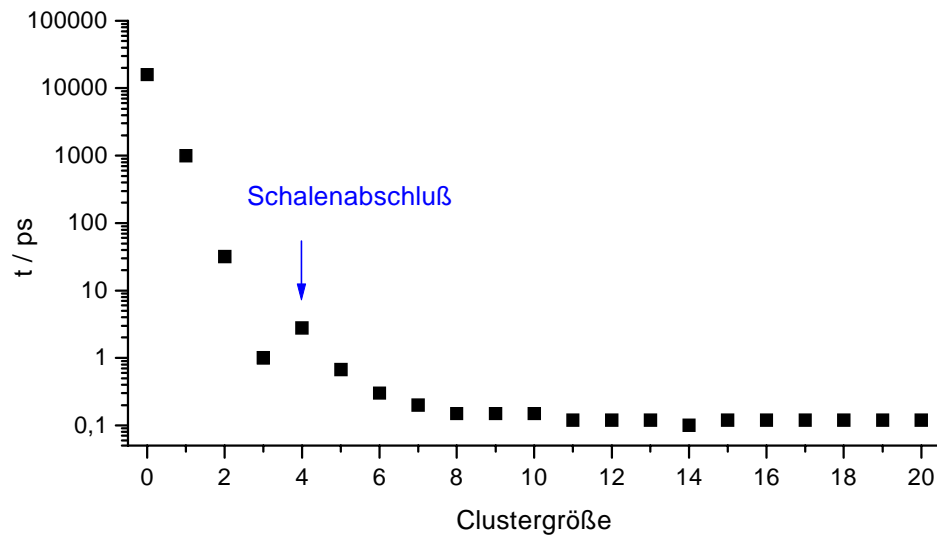


Abbildung 6.9: Lebensdauern der ersten angeregten Zustände von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern in Abhängigkeit der Clustergröße.

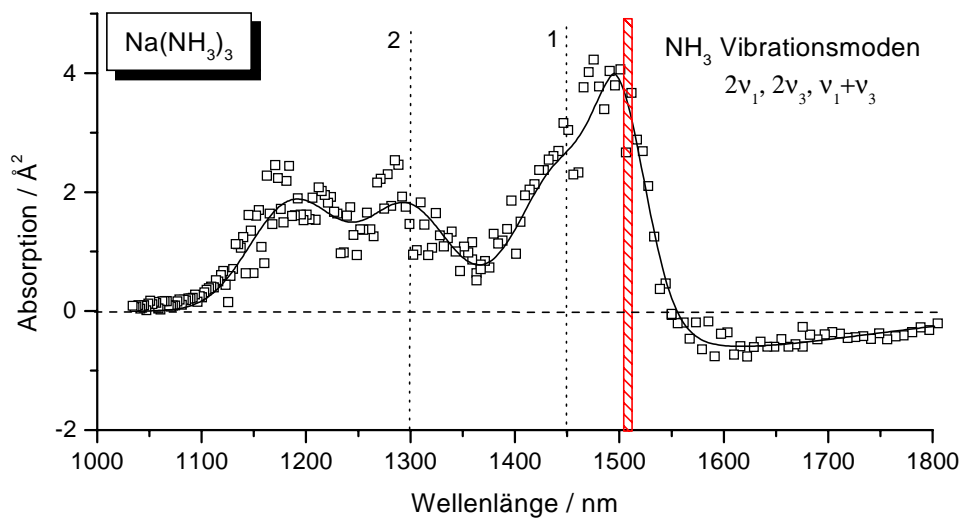


Abbildung 6.10: Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ . Es besteht aus zwei Absorptionskomponenten, einer elektronischen Absorption des Clusters und einer vibronischen Absorption des  $\text{NH}_3$ -Moleküls um 1500 nm; angeregt wurde mit dem Pumpimpuls  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  (1) im Bereich vibronischer und elektronischer Absorption und mit  $\lambda_{\text{Pump}} = 1300 \text{ nm}$  (2) im Bereich elektronischer Absorption [Bro97].

subtrahiert man von dem Ionensignal den Anteil, der durch  $\tau_1$  entsteht und erhält eine Lebensdauer von  $\tau_2 = 1,0(2)$  ps. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Lebensdauer, die mit einer Anregung von 1300 nm im Zentrum elektronischer Absorption ermittelt wird. Aufgrund dieser Übereinstimmung wird  $\tau_1$  einem Effekt zugeordnet, der durch die  $\text{NH}_3$ -Vibration verursacht wird.

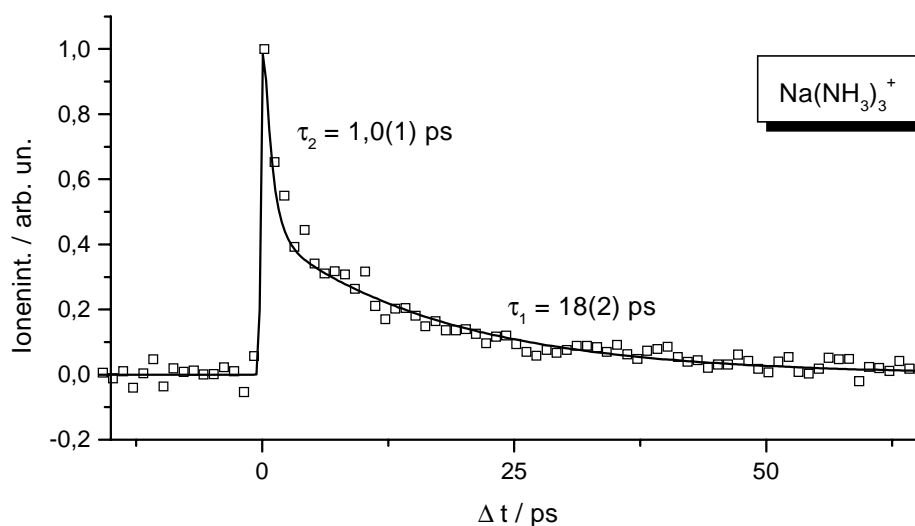


Abbildung 6.11: *Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^+$  mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$  ( $24400 \text{ cm}^{-1}$ ); man erkennt einen doppel-exponentiellen Signalabfall.*

Da der OPG in dem Wellenlängenbereich um den Entartungspunkt zwischen 1450 nm und 1680 nm nicht abstimbar ist (siehe Abb. 5.15), läßt sich die Energieabhängigkeit des Signals innerhalb der vibronischen Absorption nicht weiter verfolgen.

Auch  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit  $n > 3$  weisen in ihren Absorptionsspektren diese bereits beschriebene Doppelstruktur mit einer elektronischen  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komponente und einer  $\text{NH}_3$ -Vibrationskomponente auf. Ab der Größe  $n = 5$  verändert sich Lage und Form der Absorptionsspektren kaum (siehe Abb. 2.3). Repräsentativ zeigt Abbildung 6.13 das Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_6$ .

Bei den Pump-Probe Experimenten unterliegt die Lebensdauer dieser Cluster auch einer Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Diese Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer Ionisationswellenlänge von  $\lambda_{\text{Probe}} = 570 \text{ nm}$  ( $17500 \text{ cm}^{-1}$ ) durchgeführt. Die Anregung der Cluster

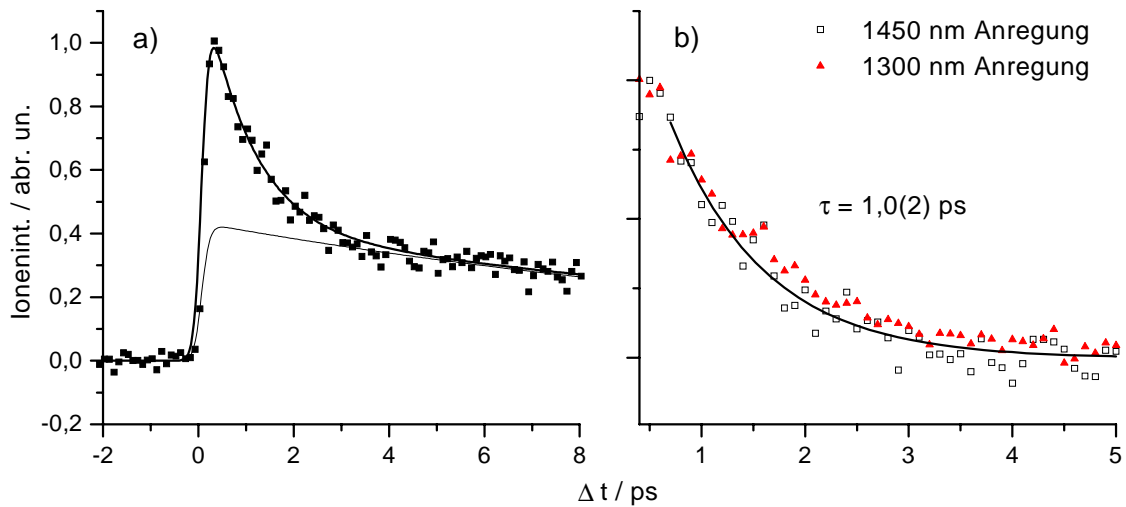


Abbildung 6.12: a) Pump-Probe Signal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^+$  mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Pump}}=1450$  nm ( $6900$   $\text{cm}^{-1}$ ) und einer Ionisations-Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Probe}}=410$  nm ( $24400$   $\text{cm}^{-1}$ ); man erkennt deutlich einen doppelexponentiellen Verlauf. b) Vergleich der kurzlebigen Komponente bei 1450 nm Anregung mit dem Signalverlauf bei 1300 nm Anregung zeigt eine gute Übereinstimmung der Lebensdauern von 1 ps.

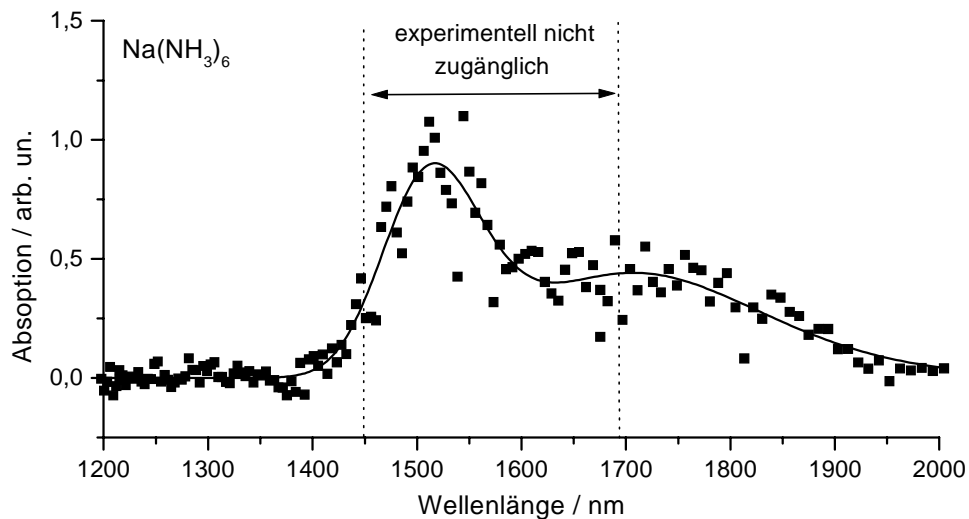


Abbildung 6.13: Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_6$ , angeregt wurden die Cluster mit  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450$  nm und  $\lambda_{\text{Pump}} = 1690 - 1850$  nm [Bro97].

mit 1450 nm ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ) erfolgt am Rande der Absorptionsbande. Die langwelligste Anregung nach der  $\text{NH}_3$ -Schwingung ist mit diesem Aufbau erst bei 1690 nm ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ) möglich. Somit ist ein direkter Vergleich mit den Messungen an  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  nicht möglich. Auswertbare Signale wurden bis zu einer Clustergröße von  $n = 15$  ermittelt.

Man erkennt, daß die energetisch höher angeregten Cluster eine geringere Lebensdauer haben. Ein doppelexponentieller Signalverlauf wie im Fall von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  läßt sich jedoch nicht beobachten. Dies kann dadurch erklärt werden, daß für die Cluster bei  $n \geq 4$  an dieser energetischen Stelle des Spektrums keine Überlagerung der elektronischen und vibronischen Absorption auftritt, sondern dieser Überlappbereich, wie das ganze Absorptionsspektrum, ins Langwellige verschoben ist.

Im Anregungsbereich von 1690 - 1850 nm ergeben sich keine bestimmbareren Unterschiede in der Lebensdauer.

Abbildung 6.16 zeigt einen Überblick der ermittelten Lebensdauern mit einer Anregungsenergie von  $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$  ( $5950 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie einen Vergleich mit den Lebensdauern bei Anregung im Zentrum elektronischer Absorption mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Pump} = 1690 \text{ nm}$  ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ).

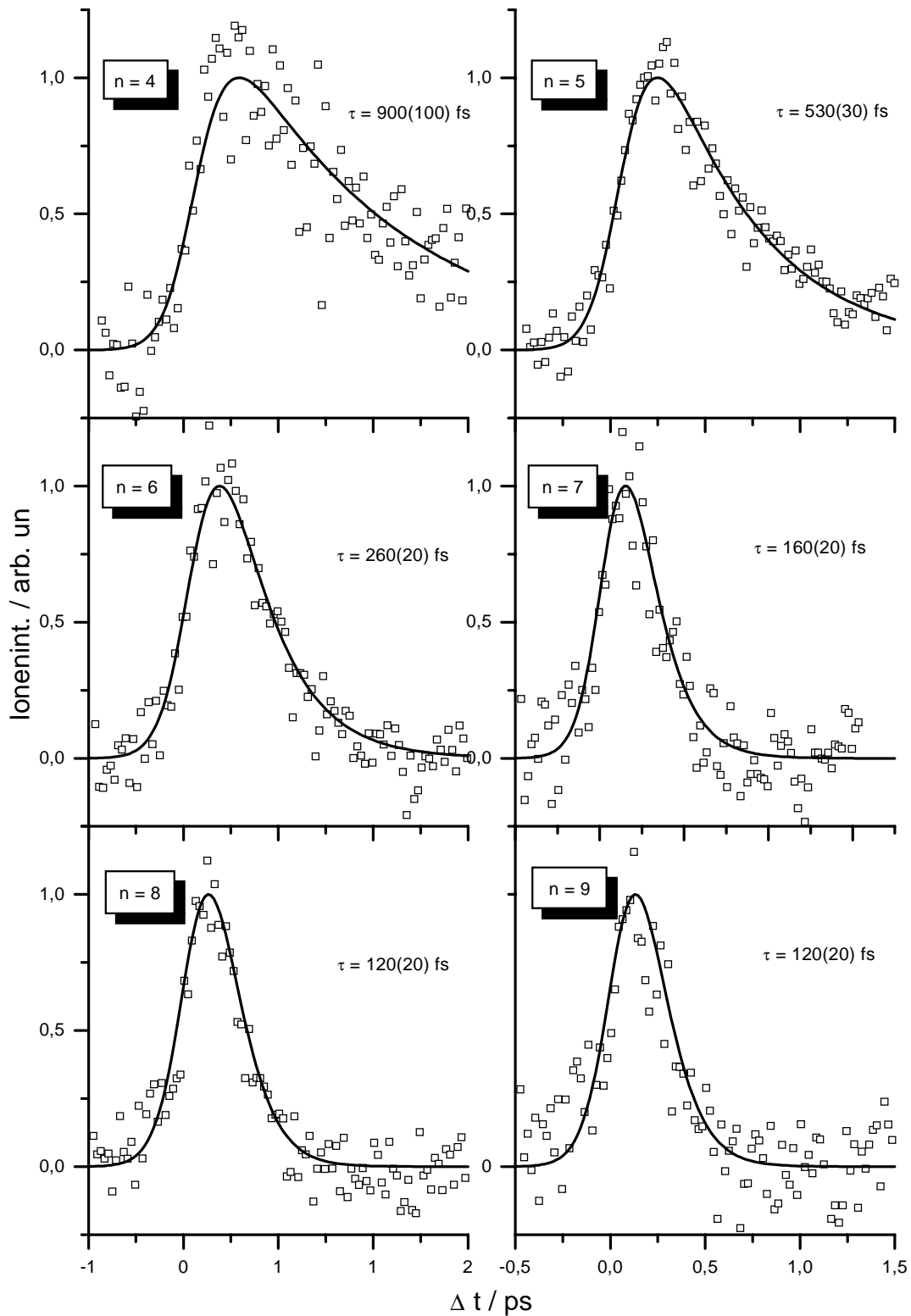


Abbildung 6.14: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern bei einer Anregungsenergie von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 570 \text{ nm}$  ( $17500 \text{ cm}^{-1}$ ).

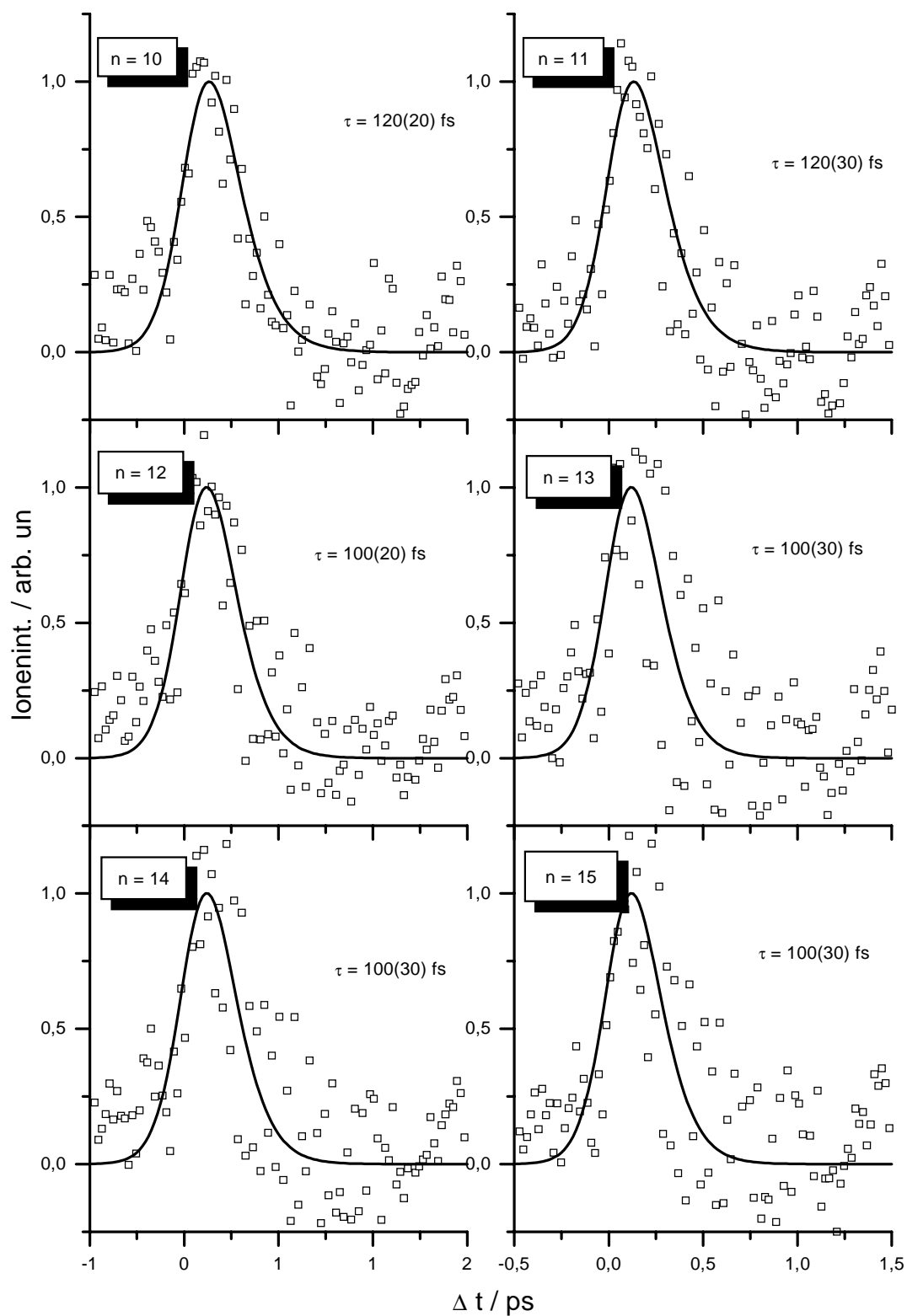


Abbildung 6.15: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n^+$ -Clustern bei einer Anregungsenergie von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\lambda_{\text{Probe}} = 570 \text{ nm}$  ( $17500 \text{ cm}^{-1}$ ).



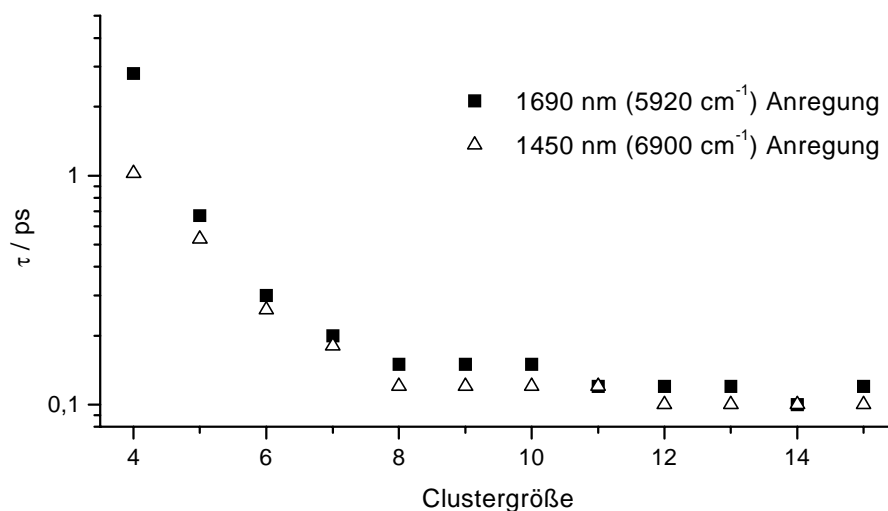


Abbildung 6.16: Lebensdauern der  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster in Abhängigkeit der Anregungsenergie.

### 6.3 Isotopeneffekte in der Lebensdauer

Von J. Höhdorf wurden die ersten Messungen an deuterierten  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern ( $n = 1, 2$ ) durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß der Austausch von  $\text{NH}_3$  durch  $\text{ND}_3$  zu einer extremen Verlängerung der Lebensdauern führt. Der drastische Effekt bei Deuterierung der Cluster wurde auf die Inversionsschwingung des Ammoniak-Moleküls zurückgeführt, da dessen Periode sich in ähnlicher Weise ändert, wie die Lebensdauer der Cluster (Inversionsschwingungsperioden siehe [TS55]). Ein Ziel dieser Arbeit war die genaue Analyse des Isotopeneffekts, um diese erste Interpretation zu hinterfragen und, im Fall von partiell deuterierten Clustern, mögliche Effekte durch Symmetriebruch innerhalb der Ammoniak-Moleküle zu erkennen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals zeitaufgelöste Messungen mit kleinen, partiell deuterierten Clustern ( $n = 1, 2$ ) und vollständig deuterierten Clustern ( $n \leq 15$ ) durchgeführt. Die energetische Lage des  $A$ -Zustands konnte für die Cluster mit  $n > 10$  von P. Brockhaus [Bro97] nicht bestimmt werden, es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß sich die Lage zwischen  $n = 10$  und  $n = 15$  nicht wesentlich ändert.

In Abbildung 6.17 sieht man das  $\text{Na}(\text{Ammoniak})$  Pump-Probe-Ionensignal für alle

vier Deuterierungsgrade. Diese Messung wurde mit einem Mischungsverhältnis  $\text{NH}_3 / \text{ND}_3$  von 35 / 65 durchgeführt. Die Anregungswellenlänge beträgt  $\lambda_{\text{Pump}} = 818$  nm ( $12250 \text{ cm}^{-1}$ ), die Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 409$  nm ( $24450 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei der Deuterierung verändert sich die Lage des ersten angeregten Zustandes  $A^2E$  nur um ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$  [SN97], so daß innerhalb der spektralen Breite des fs-Laserpulses ( $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$ ) ein Einfluß bei der Anregung vernachlässigbar ist.

Man erkennt deutlich, daß die Lebensdauer sukzessive mit der Masse, d.h. der Anzahl der D-Atome im Cluster, zunimmt. Die Zeitkonstante verlängert von ca. 1100 ps bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)$  auf ca. 5000 ps bei  $\text{Na}(\text{ND}_3)$ . Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Genauigkeit der Auswertung. Eine Aussage über den absoluten Wert der Lebensdauer ist nur schwer zu machen, da sich diese Meßtechnik nur für kurze Lebensdauern eignet, so daß der absolute Fehler groß ist. Da die Ergebnisse jedoch in einer Messung und somit unter exakt den gleichen Meßbedingungen entstanden, kann die Tendenz der Lebensdauern bewertet werden.

Abbildung 6.18 zeigt den Isotopeneffekt für  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ . Da bei einer H / D Mischung nicht alle Deuterierungsgrade ausreichende Clusterintensitäten aufweisen, werden für den Vergleich der Cluster verschiedene Mischungsverhältnisse verwendet. Abbildung 6.18 wurde entsprechend aus verschiedenen Messungen, jedoch an einem Meßtag, gewonnen. Wie auch im Fall von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})$  kann im Fall von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$  der Einfluß der Deuterierung auf die energetische Lage des ersten angeregten Zustands bei den Messungen vernachlässigt werden. Auch hier erkennt man eine sukzessive, mit der Masse stark ansteigende Lebensdauer. Während  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  eine Lebensdauer von 33 ps aufweist (siehe Abb. 6.3), zeigt  $\text{Na}(\text{ND}_3)_2$  eine Lebensdauer von ca. 2500 ps, was eine Verlängerung der Lebensdauer durch die Deuterierung um einen Faktor von ca. 75 bedeutet.

Abbildung 6.19 zeigt den Vergleich der Inversionsschwingungsdauern von unterschiedlich deuterierten Ammoniak-Molekülen (Werte entnommen aus [TS55]) mit den Lebensdauern des  $A$ -Zustands von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})$  und  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ . Die Änderung der Lebensdauern mit zunehmender Deuterierung zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Inversionsschwingungsdauer, was zu der Vermutung führt, daß die Signalabnahme mit der Inversionsschwingung verknüpft ist, jedoch ist die Inversionsschwingung aufgrund der Störung durch das Natrium Atom schwer vorstellbar.

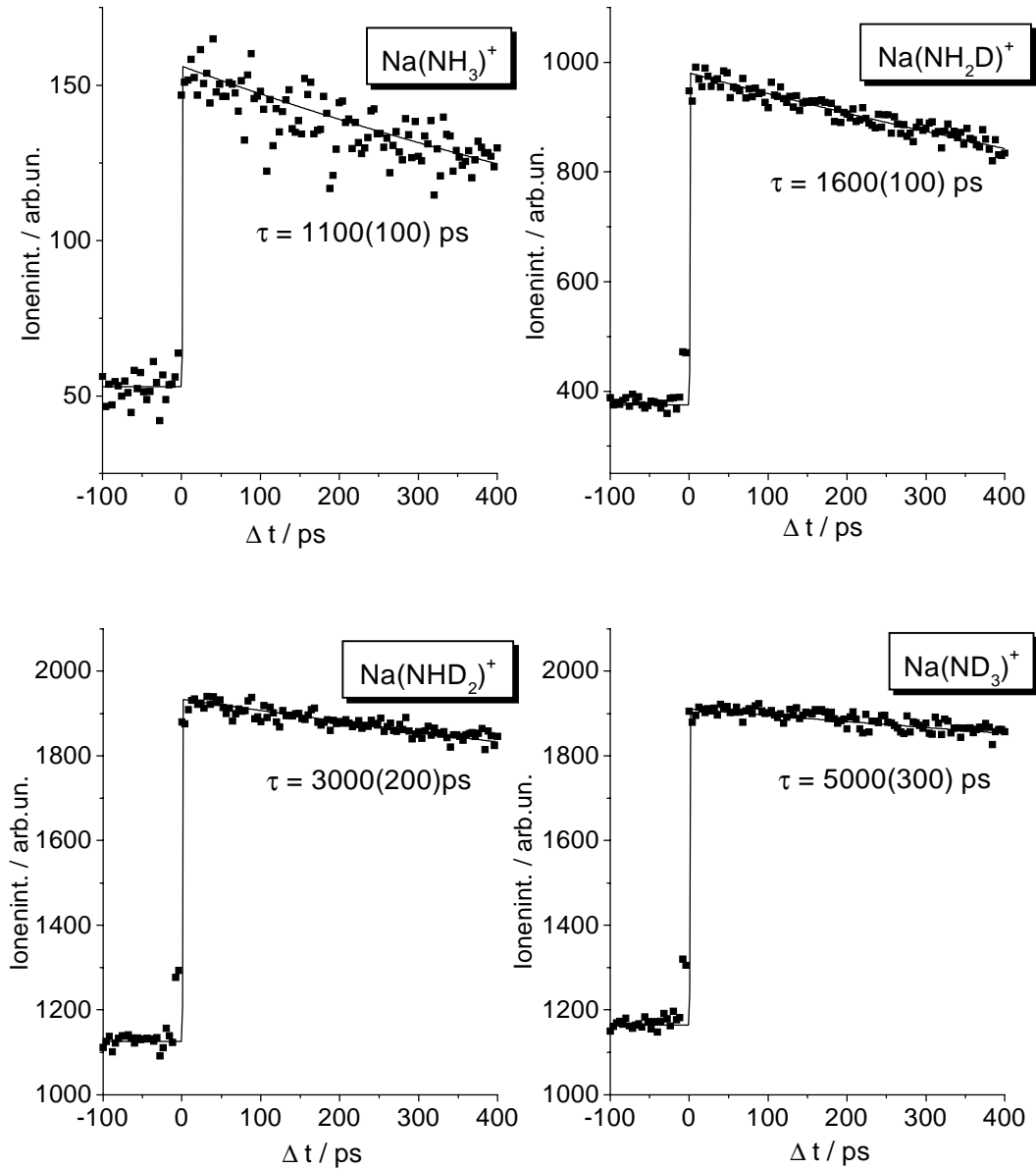


Abbildung 6.17: Abhängigkeit der Lebensdauer von der Deuterierung von Na(Ammoniak); Anregungswellenlänge  $\lambda_{Pump} = 818$  nm ( $12225$   $\text{cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{Probe} = 409$  nm ( $24450$   $\text{cm}^{-1}$ ).

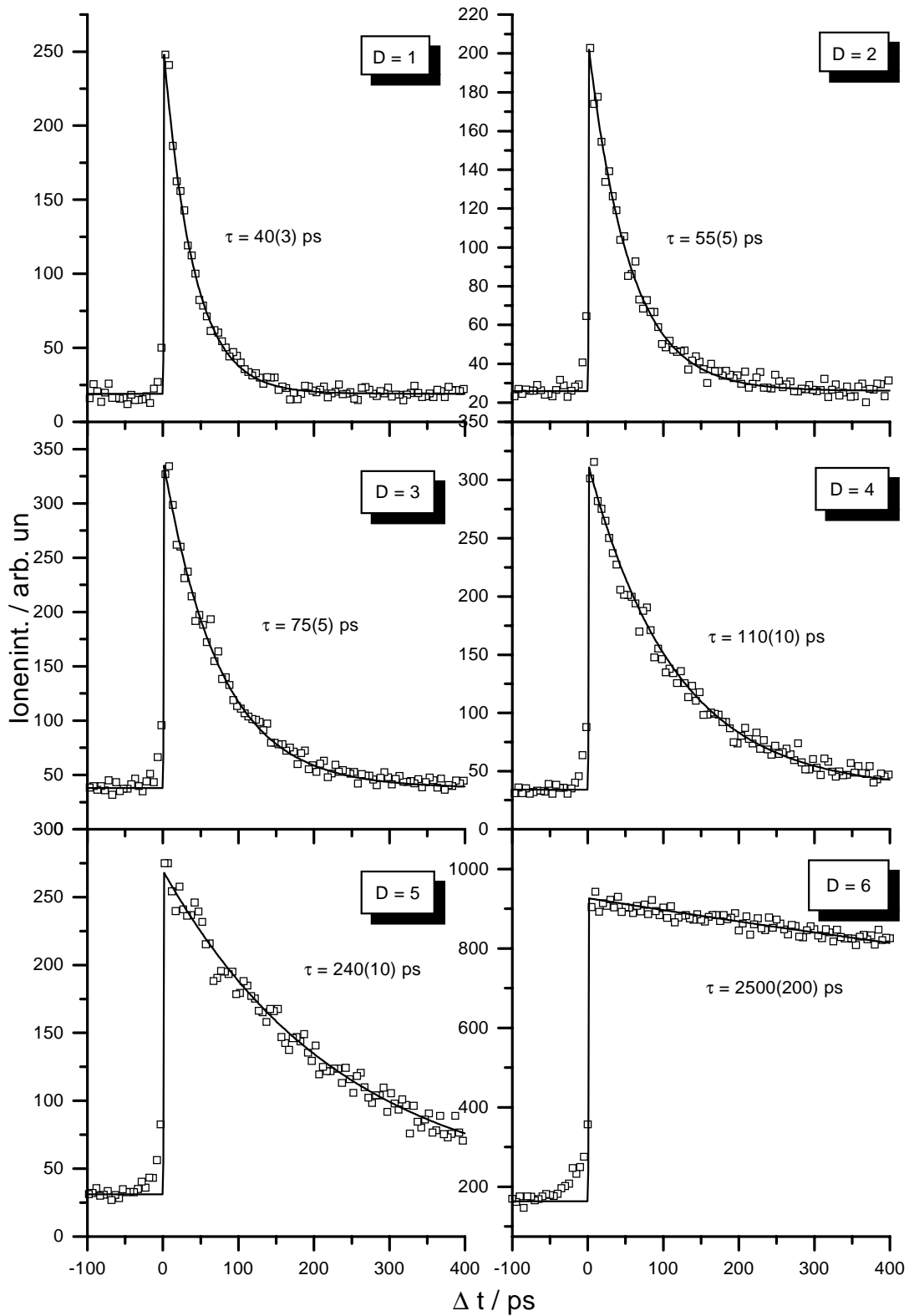


Abbildung 6.18: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$  in Abhängigkeit des Deuterierungsgrads; Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 818 \text{ nm}$  ( $12225 \text{ cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 409 \text{ nm}$  ( $24450 \text{ cm}^{-1}$ ).

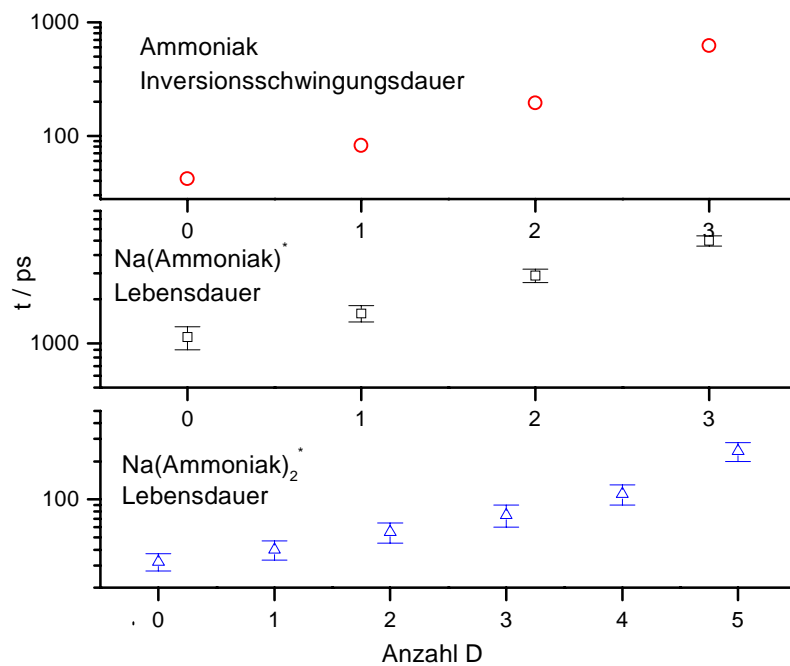


Abbildung 6.19: Vergleich der Inversionsschwingungsdauer von Ammoniak mit den Lebensdauern von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})$  und  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ .

Abbildung 6.20 und 6.21 zeigen den Isotopeneffekt bei  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_3$ . Auch hier ist die Lage des ersten angeregten Zustands durch Deuterierung, wie im Fall von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})$  und  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ , unwesentlich verschoben (Abb. 6.1).

Angeregt und ionisiert wird in beiden Fällen mit  $\lambda_{Pump} = 1300 \text{ nm}$  und  $\lambda_{Probe} = 410 \text{ nm}$ . Man erkennt eine Lebensdauerverlängerung um einen Faktor von 55. Verschiebt man die Anregungsenergie in den energetischen Bereich, in dem  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  beide Komponenten (elektronischer und vibronischer Anteil) in dem Ionensignal aufweist ( $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm} \hat{=} 6900 \text{ cm}^{-1}$ ), so erkennt man keine Änderung der Lebensdauer von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_3$  (Abb. 6.21). Dies bestätigt die in Kapitel 6.2 getroffene Zuordnung einer vibronischen und elektronischen Anregung, da im Fall von  $\text{ND}_3$  die Vibration bei  $4900 \text{ cm}^{-1}$  liegt, was einer Anregungswellenlänge von  $2040 \text{ nm}$  entspricht und somit im Ionensignal keine Kopplung auftreten kann.

Bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern mit  $n \geq 4$  verändert sich Lage und Struktur der Absorption bei Deuterierung. Für einen Vergleich zwischen deuterierten und nichtdeuterierten Clustern müssen unterschiedliche Anregungsenergien gewählt werden. Hier wurden für

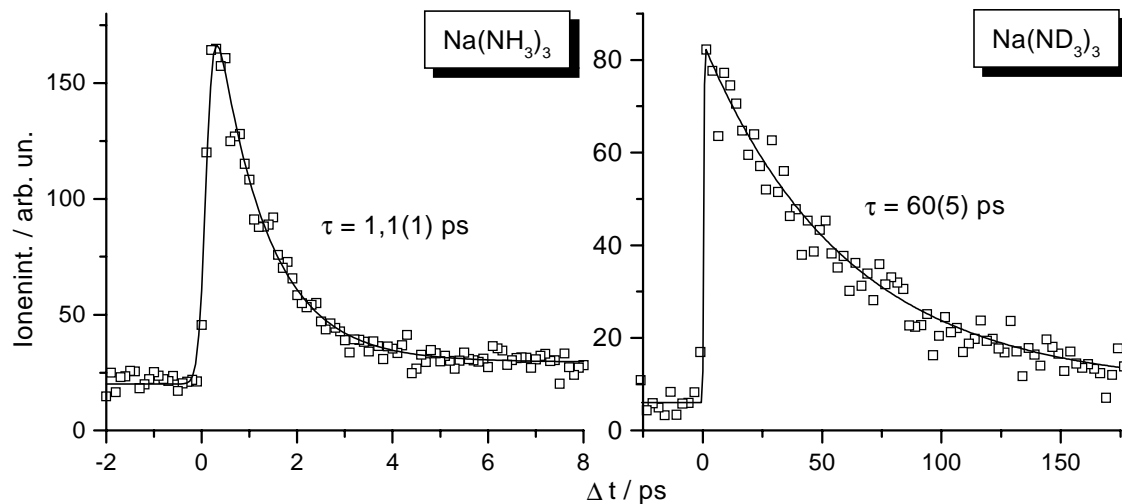


Abbildung 6.20: Einfluß der Deuterierung auf die Lebensdauer von  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_3$ , Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 1300 \text{ nm}$  ( $7690 \text{ cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$  ( $24390 \text{ cm}^{-1}$ ).

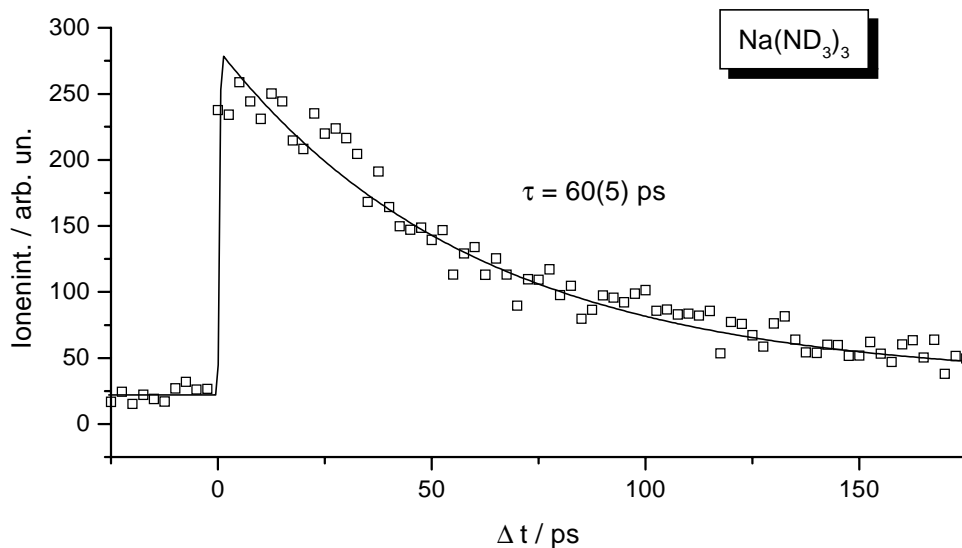


Abbildung 6.21: Pump-Probe Signal von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_3$  mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ), Ionisationswellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$  ( $24400 \text{ cm}^{-1}$ ).

die Untersuchungen zwei Bereiche der Anregung ausgewählt, 1450 nm ( $6900\text{ cm}^{-1}$ ) für die rein elektronische Anregung und 1900 nm ( $5260\text{ cm}^{-1}$ ) für die vibronische. Abbildung 6.22 ist repräsentativ das Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_7$  zu sehen.

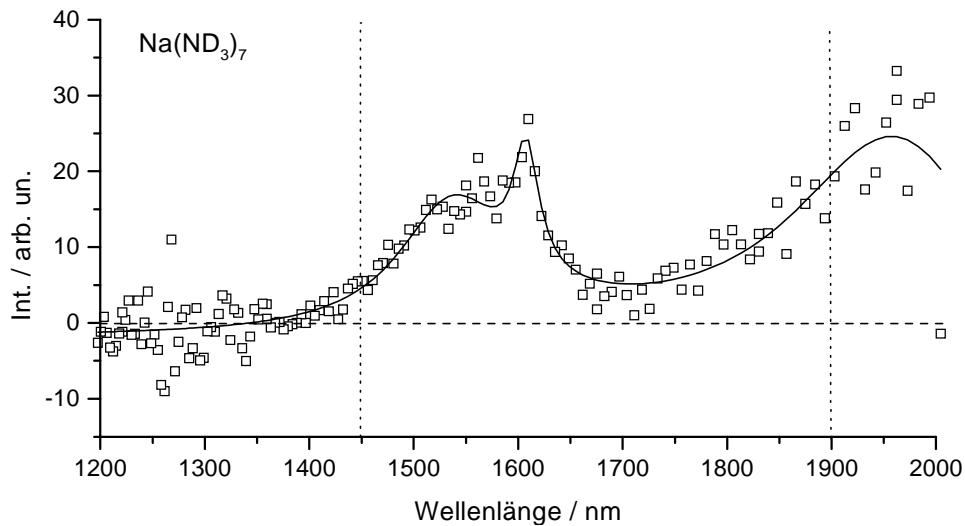


Abbildung 6.22: Absorptionsspektrum von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_7$ , untersucht wurden die Cluster bei 1450 nm und 1900 nm.

Diese Anregungsenergien entsprechen den Maxima der Absorptionsbanden (siehe Abb. 6.1), wobei das Maximum der vibronischen Absorption für die verschiedenen Clustergrößen um 1900 nm schwankt. Eine genaue Bestimmung des Maximums war wegen des verwendeten Lasersystems nur schwer möglich [Bro97]. Die Lebensdauern der  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster konnten bis zu einer Clustergröße von  $n = 15$  ermittelt werden. Das Ionensignal der Cluster zeigt jedoch nicht wie bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$  einen doppel-exponentiellen Verlauf, dies entspricht den Ergebnissen bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  mit  $n \geq 4$  mit einer Anregungswellenlänge von 1450 nm. Die Abbildungen 6.23-6.25 zeigen die Pump-Probe Ionensignale für die verschiedenen Anregungsenergien, während Abbildung 6.26 diese Ergebnisse graphisch zusammenfaßt.

Entsprechend der Ergebnisse bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern, erkennt man bei den deuterierten Clustern bei energetisch höherer Anregung ( $\lambda_{\text{Pump}} = 1450\text{ nm}$ ) eine geringere Lebensdauer.

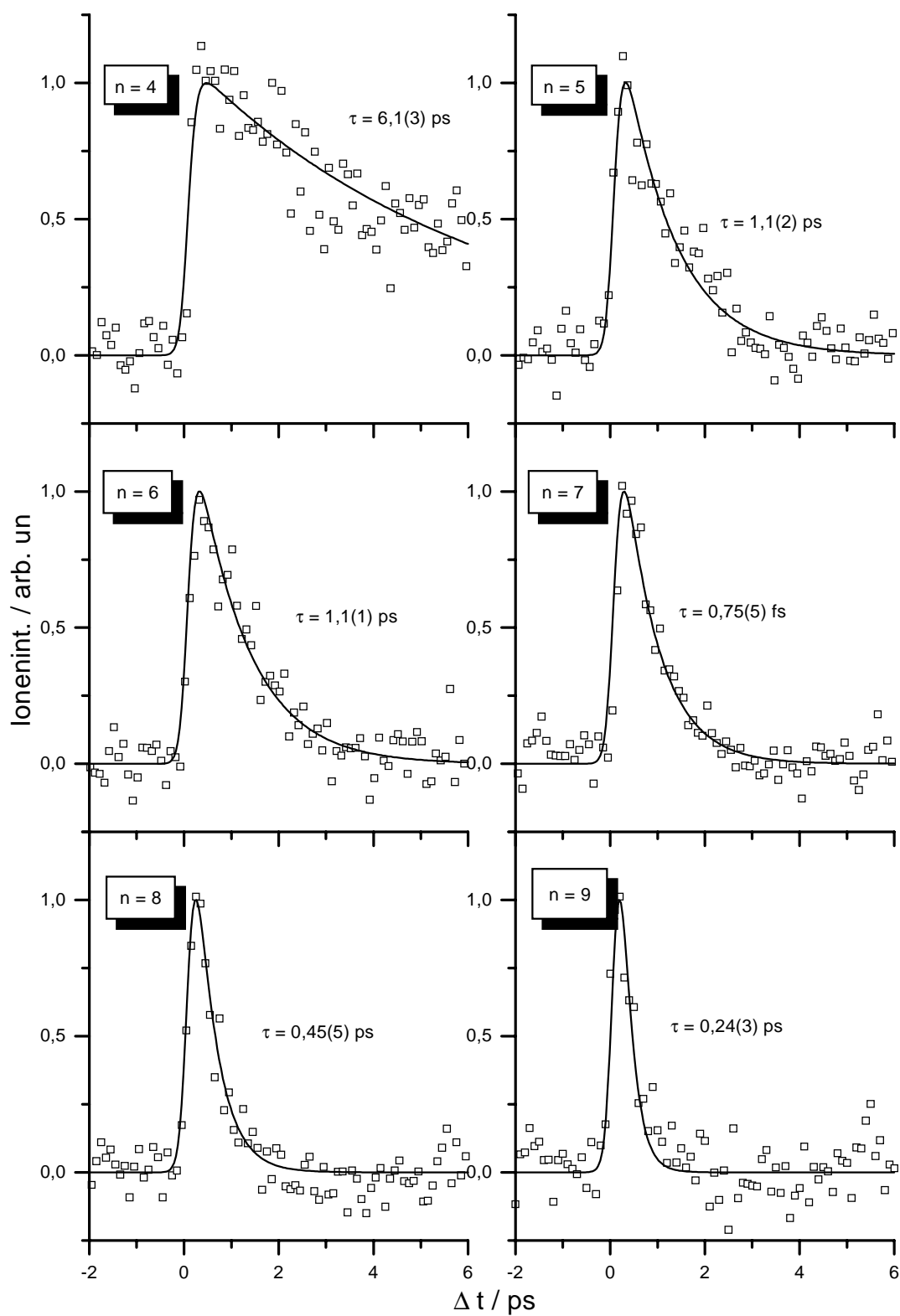


Abbildung 6.23: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer Ionisationswellenlänge von  $\lambda_{\text{Probe}} = 570 \text{ nm}$  ( $17550 \text{ cm}^{-1}$ ).



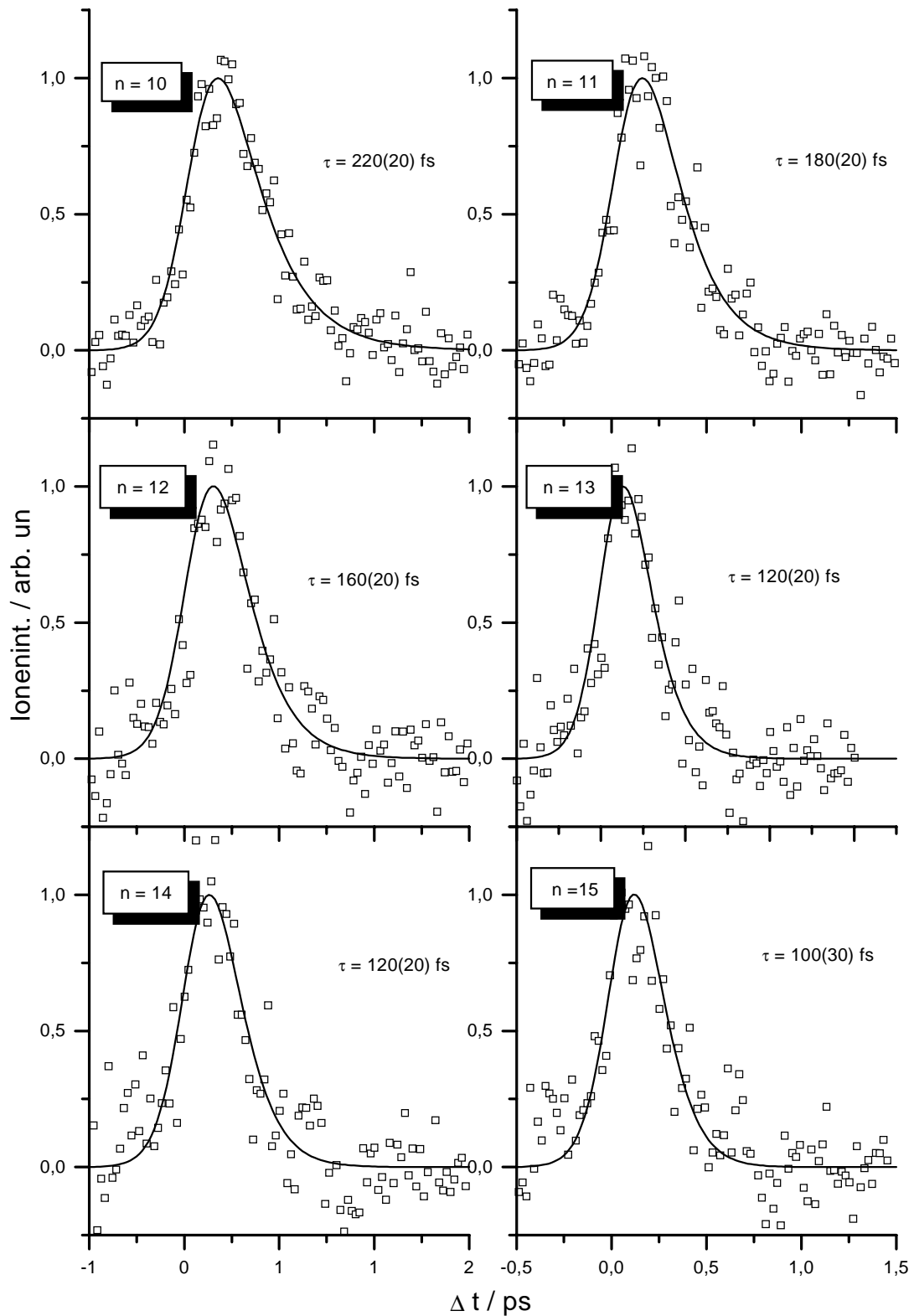


Abbildung 6.24: Pump-Probe Ionensignal von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern  $\lambda_{\text{Pump}} = 1450$  nm ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\lambda_{\text{Probe}} = 570$  nm ( $17550 \text{ cm}^{-1}$ ).

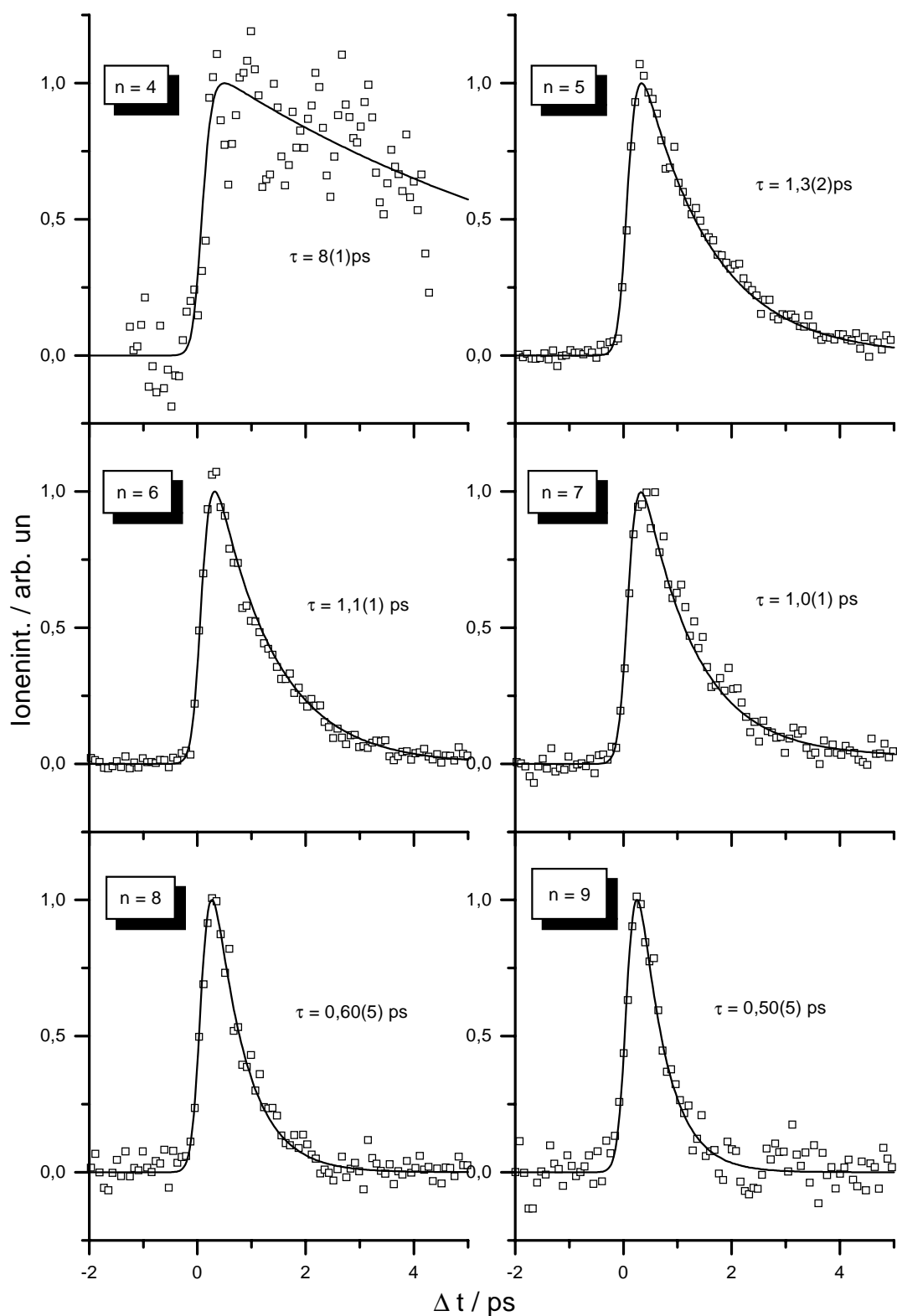


Abbildung 6.25: Pump-Probe Signal von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern mit  $\lambda_{\text{Pump}} = 1900 \text{ nm}$  ( $5260 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\lambda_{\text{Probe}} = 515 \text{ nm}$  ( $19400 \text{ cm}^{-1}$ ) für  $n \geq 4$ , für  $n = 4$  beträgt  $\lambda_{\text{Pump}} = 1830 \text{ nm}$  ( $5460 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\lambda_{\text{Probe}} = 520 \text{ nm}$  ( $19200 \text{ cm}^{-1}$ ).

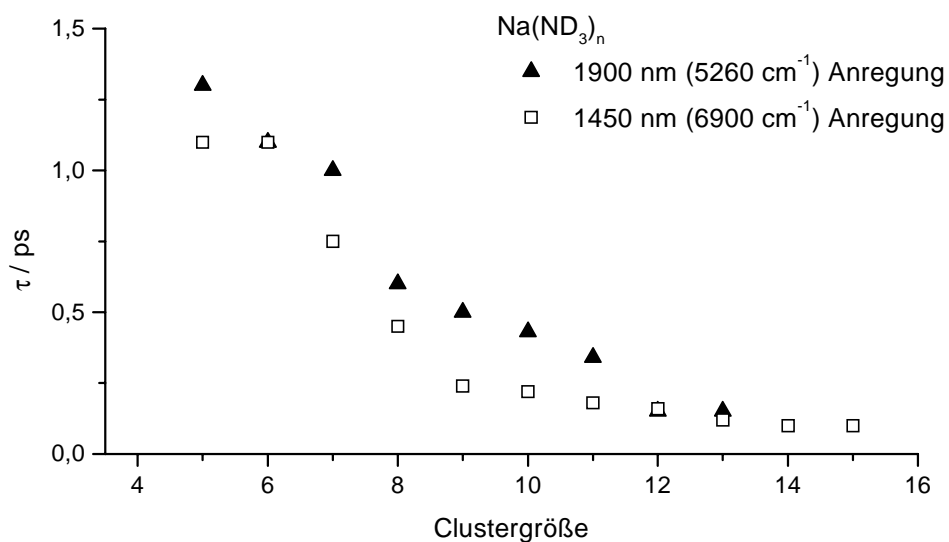


Abbildung 6.26: Vergleich von  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$  Lebensdauern bei unterschiedlicher Anregungsenergie.

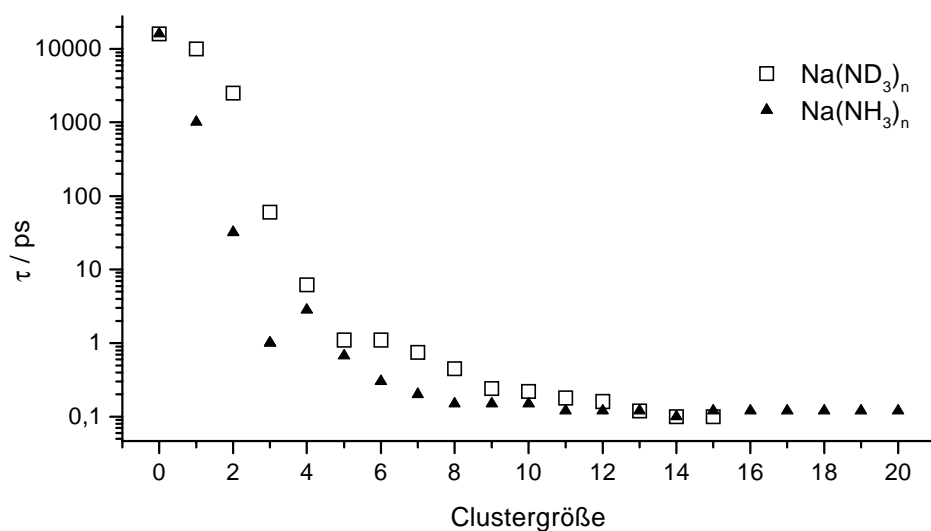


Abbildung 6.27: Vergleich der Lebensdauer deuterierter und nichtdeuterierter  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern bei elektronischer Anregung.

Abbildung 6.27 zeigt einen Vergleich der ermittelten Lebensdauern zwischen deuterierten und nichtdeuterierten Clustern. Hierbei werden die Zeitkonstanten bei rein elektronischer Anregung miteinander verglichen. Für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster bedeutet das für  $n = 1$  und  $n = 2$  eine Anregungswellenlänge von  $\lambda_{Pump} = 818 \text{ nm}$  ( $12220 \text{ cm}^{-1}$ ), für  $n = 3$ ,  $\lambda_{Pump} = 1300 \text{ nm}$  ( $7690 \text{ cm}^{-1}$ ) und für  $n \geq 4$ ,  $\lambda_{Pump} = 1690 \text{ nm}$  ( $5920 \text{ cm}^{-1}$ ). Für  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster beträgt für  $n = 1$  und  $n = 2$  die Anregungswellenlänge  $\lambda_{Pump} = 818 \text{ nm}$  ( $12220 \text{ cm}^{-1}$ ), für  $n = 3$ ,  $\lambda_{Pump} = 1300 \text{ nm}$  ( $7690 \text{ cm}^{-1}$ ) und für  $n \geq 4$ ,  $\lambda_{Pump} = 1450 \text{ nm}$  ( $6900 \text{ cm}^{-1}$ ). Der Effekt der Deuterierung auf die Lebensdauer verkleinert sich mit zunehmender Clustergröße, der maximale Unterschied zeigt sich bei  $n = 2$  mit einem Faktor von ca. 77 und erreicht bei  $n = 9$  ein Verhältnis von 1,6.

## 6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Folgende Tabelle faßt die Lebensdauern in Abhängigkeit der Clustergröße im Vergleich zu deuterierten Clustern zusammen. Diese Daten beziehen sich auf die Lebensdauer bei Anregung im Zentrum elektronischer Absorption.

$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ $\tau / \text{ps}$	1100	33	1,1	2,8	0,70	0,31	0,20	0,15	0,15	0,15
$\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ $\tau / \text{ps}$	5000	2500	60	6,1	1,1	1,1	0,75	0,45	0,24	0,22
$\tau_D / \tau_H$	4,5	75	54	2,2	1,6	3,5	3,8	3	1,6	1,5
$n$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ $\tau / \text{ps}$	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
$\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ $\tau / \text{ps}$	0,18	0,16	0,12	0,12	0,1					
$\tau_D / \tau_H$	1,5	1,3	1	1	0,8					

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der ermittelten Lebensdauern angeregter  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster.

Man erkennt eine deutliche Abnahme der Lebensdauern mit steigender Clustergröße und einen Isotopeneffekt für deuterierte Cluster, der zu längeren Lebensdauern führt. Das Verhältnis der Lebensdauern verändert sich jedoch mit der Clustergröße. Während  $\tau_D/\tau_H = 75$  für  $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ , verringert sich dieses Verhältnis für  $n \geq 9$  auf  $\tau_D/\tau_H \approx 1,5$ .

Da theoretische Berechnungen der Potentiale dieser Komplexe fehlen, ist die Vielfalt der beobachteten Phänomene in einer geschlossenen Interpretation kaum zu erfassen. Somit können hier nur qualitative Betrachtungen angestellt werden, um mögliche erste Hinweise über die Prozeßabläufe zu gewinnen, welche die Größen- und Isotopenabhängigkeit erklären. Folgende Prozesse kommen in Betracht:

- strahlende Relaxation, diese führt jedoch zu Lebensdauern im Nanosekunden-Bereich und kann aufgrund der ermittelten Lebensdauern ausgeschlossen werden;
- direkte Fragmentation des Clusters, hierbei erfolgt eine Anregung direkt auf eine abstoßende Potentialkurve, wobei die Fragmentprodukte aus energetischen Gründen nicht nachgewiesen werden können;
- statistische Fragmentation, hierbei wird die elektronische Anregung auf alle Freiheitsgrade verteilt; das System fragmentiert, wenn die Energie in einem Freiheitsgrad die Dissoziationsenergie übersteigt;
- interne Energieumverteilung von dem elektronisch angeregten Niveau in den hochschwingungsangeregten elektronischen Grundzustand mit einem geringen Franck-Condon Überlapp in den ionischen Zustand,

die beiden letzten Möglichkeiten werden nun im Einzelnen qualitativ betrachtet und diskutiert.

### 6.4.1 Statistische Energieumverteilung, RRK-Theorie

Häufig beobachtet man bei angeregten Clustern eine Fragmentation, die nach einer statistischen Energieumverteilung in Fragmentationsfreiheitsgrade auftritt. Die Fragmentationsrate läßt sich in einfachster Näherung mit der klassischen RRK-Theorie [RR27, Kas87] beschreiben. In der RRK-Theorie betrachtet man das Molekül als eine Ansammlung stark miteinander gekoppelter Oszillatoren, zwischen denen sich die Energie austauscht. Lokalisiert sich die Anregungsenergie in einem Oszillator derart, daß sie größer als die Bindungsenergie ist, kommt es zur Fragmentation. Für die Zerfallsrate  $k$  gilt nach [Hab94]:

$$k = \tau^{-1} = \nu \left( \frac{E^* - D}{E^*} \right)^{(3n-6)-1}, \quad (6.1)$$

wobei  $\nu$  die Schwingungsfrequenz der dissoziativen Bindung ist,  $E^*$  die Anregungsenergie,  $D$  die Dissoziationsenergie bei einem System mit  $3n - 6$  Freiheitsgrade.

Überträgt man dieses Bild auf die hier betrachteten  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster, kann man davon ausgehen, daß ein komplettes Ammoniak-Molekül vom Komplex abgespalten

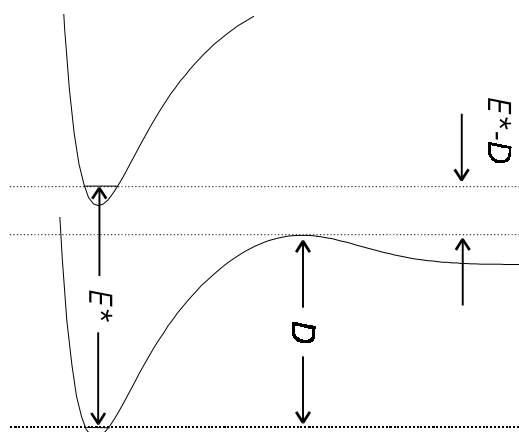


Abbildung 6.28: Begriffserläuterung für die RRK-Theorie.

wird, da sowohl die Natrium-Ammoniak Bindung, als auch die Ammoniak-Ammoniak Bindung die schwächsten Bindungen im Cluster sind ( $D \approx 0,4$  eV). Die Anregungsenergie  $E^*$  beträgt 1300 nm ( $7690$   $\text{cm}^{-1}$ ) für  $n = 3$  und 1700 nm ( $5880$   $\text{cm}^{-1}$ ) für die größeren Cluster ( $n \geq 3$ ). Als Schwingungsfrequenz  $\nu$  wird die  $\text{NH}_3$ -Dimerschwingung mit  $6 \cdot 10^{12}$   $\text{s}^{-1}$  angenommen [MRB95]. Für die Betrachtung werden die Dissoziationsenergie  $D$  und die Schwingungsfrequenz  $\nu$  konstant gehalten. In Abbildung 6.29 ist der Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen und den nach der RRK-Theorie ermittelten Werten zu sehen.

Nach der RRK-Theorie verlängert sich die Lebensdauer, je größer der Cluster ist, während die experimentellen Ergebnisse eine gegensätzliche Tendenz aufzeigen. Es muß daraus geschlossen werden, daß die beobachteten Lebensdauern nicht auf einer statistischen Energieumverteilung im Cluster mit anschließender Fragmentation zurückzuführen sind, sondern ein anderer Mechanismus für die Abnahme des Ionensignals verantwortlich ist.

## 6.4.2 Interne Konversion

Eine weitere Möglichkeit den Verlauf der Ionensignale zu erklären ist durch die interne Konversion gegeben (Abb. 6.30). Ein Clusterion wird nur detektiert, solange sich der Cluster im  $A$ -Zustand befindet. Entvölkert sich dieser Zustand durch einen Energie-

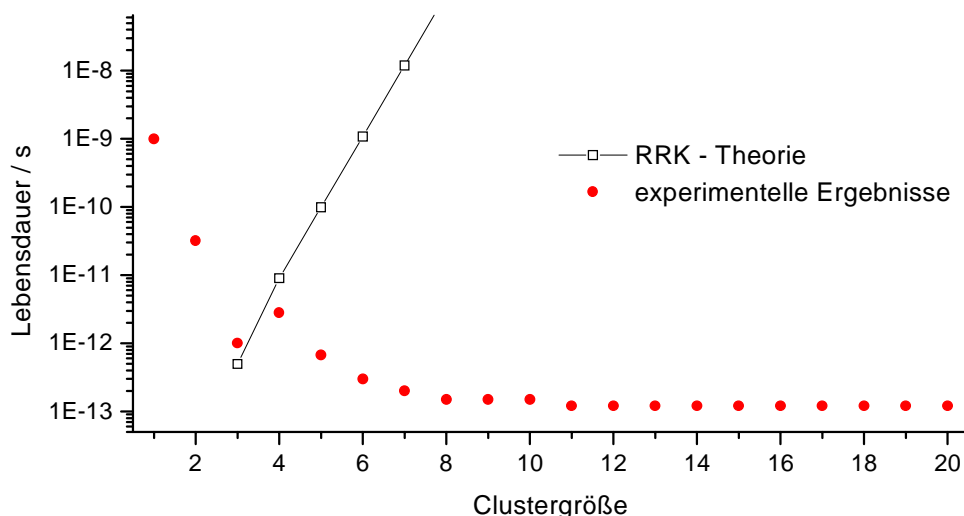


Abbildung 6.29: Vergleich der experimentell bestimmten Lebensdauern mit den erwarteten Werten aus der RRK-Theorie.

transfer in einen hoch schwingungsangeregten Grundzustand  $X$ , so besteht nur eine geringe Ionisationswahrscheinlichkeit aufgrund eines geringen Franck-Condon Überlapps in den ionischen Zustand. Dies wurde bereits bei der Untersuchung der Ionisationspotentiale gesehen [NSG92]. Die ermittelten Abklingzeiten entsprechen dann

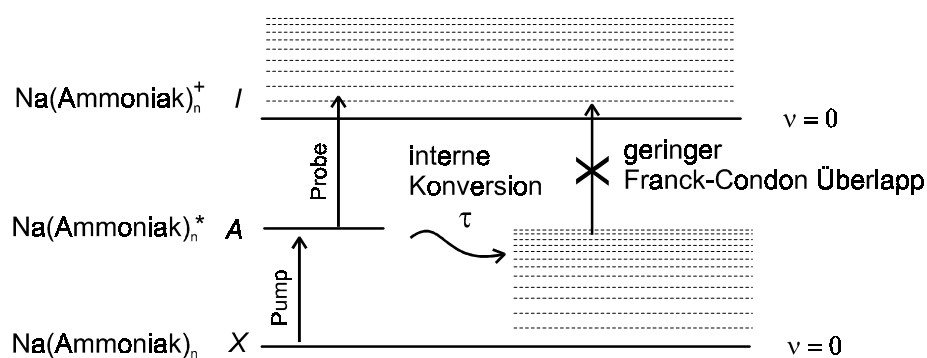


Abbildung 6.30: Energietransfer bei interner Konversion.

der Zeitkonstante für die Konversion. In einem nächsten Schritt ist eine Fragmentation des Clusters vorstellbar, die sich mit der RRK-Theorie beschreiben läßt. Diese Fragmentation ist jedoch in den hier durchgeführten Experimenten nicht beobachtbar.



### 6.4.2.1 Größenabhängigkeit

Zunächst soll die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße betrachtet werden. Abbildung 6.31 erläutert vereinfacht den Prozeß. Der präparierte  $A$ -Zustand wechselwirkt mit den Vibrationsmoden des  $X$ -Zustandes, wobei der Einfachheit halber äquidistante Schwingungsquanten angenommen werden. Zur Berechnung der Konversionsrate kann auf die bekannte Lösung für strahlungslose Übergänge in polyatomaren Systemen zurückgegriffen werden (z.B. [Yar80]).

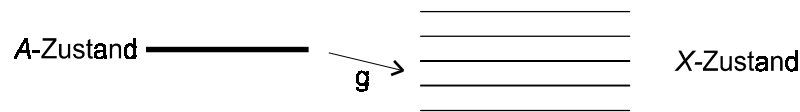


Abbildung 6.31: Schematische Darstellung des  $A \rightarrow X$  Energietransfers, betrachtet wird nur die Wechselwirkung  $g$ , die Vibrationszustände von  $X$  wechselwirken nicht untereinander.

Für die Schrödingergleichung des Gesamtsystems gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (\hat{H}_0 + \hat{W})\psi, \quad (6.2)$$

wobei  $\hat{H}_0$  das ungestörte System beschreibt,  $\hat{W}$  die Wechselwirkung zwischen den Zuständen beschreibt. Die interne Konversionsrate  $k = 1/\tau$  wird mit Hilfe von Fermis „goldener Regel“ (siehe z.B. [Yar80]) ermittelt.

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(E) \left| \langle A | \hat{W} | X \rangle \right|^2, \quad (6.3)$$

wobei  $\varrho(E)$  die Zustandsdichte bei der Energie  $E$  des  $A$ -Zustands ist. Für die Lebensdauer ergibt sich damit:

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{\varrho(E)g^2}, \quad (6.4)$$

wobei für das Matrixelement  $\langle A | \hat{W} | X \rangle = g$  für alle Vibrationsmoden gleich angenommen wird. Als eine erste Annahme wird  $g$  als konstant betrachtet und man erkennt, daß die Lebensdauer mit steigender Zustandsdichte abnimmt. Für die Zustandsdichte gilt nach einem klassischen Modell [Yar80]:

$$\varrho(E) = \frac{(E + E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \hbar\omega_i}, \quad (6.5)$$

mit  $E$  der Anregungsenergie,  $E_z$  der Nullpunktsenergie,  $s = 3n - 6$  der Anzahl der Moden für ein  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster und  $\omega_i$  der Frequenz der Mode  $i$ .

Die Zustandsdichte steigt schnell mit der Clustergröße an und die Lebensdauer müßte entsprechend schnell weiter abnehmen. Der genaue Wert ist schwer zu bestimmen, da die Frequenzen  $\omega_i$  der einzelnen Moden weitgehend unbekannt sind. Es kann jedoch angenommen werden, daß an der Energieumverteilung des angeregten Zustands nur eine endliche Anzahl von Solvatmolekülen in direkter Umgebung des angeregten Elektrons eine Rolle spielen. Dies führt dazu, daß sich die effektive Zustandsdichte ab einer bestimmten Größe nicht mehr ändert. Für die Clustergröße von  $n = 4$  wurde eine erhöhte Symmetrie bestimmt [HHM93], die Ammoniak-Moleküle ordnen sich tetraederförmig um das Natrium Molekül an. Eine erhöhte Symmetrie erniedrigt die Zustandsdichte, da sich die Zahl entarteter Zustände erhöht. Auf diese Weise kann man die Verlängerung der Lebensdauer bei  $n = 4$  erklären.

Qualitativ erkennt man eine gute Übereinstimmung der Tendenzen, eine Abnahme der Lebensdauer mit der Clustergröße  $n$ , die gegen einen konstanten Wert konvergiert. Den experimentellen Ergebnissen zur Folge wäre diese Clustergröße bereits bei  $n \approx 8$  erreicht.

#### 6.4.2.2 Isotopeneffekt

Betrachtet man den Isotopeneffekt mit den Gleichungen 6.4 und 6.5 erwartet man eine Verkürzung der Lebensdauern entsprechend der Zunahme der Zustandsdichte. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den experimentell bestimmten Lebensdauern, die sich durch Deuterierung verlängern. So kann daraus geschlossen werden, daß bei Deuterierung das Matrixelement  $g = \langle A | \hat{W} | X \rangle$  eine entscheidende Rolle spielt. Nach J.T. Yardley [Yar80] kann dieses Matrixelement in einen elektronischen Anteil, der sich durch Deuterierung nicht ändern sollte, und einem Vibrationsüberlappintegral, dessen Quadrat dem Franck-Condon Faktor entspricht, aufgeteilt werden. Die Größe des Franck-Condon Faktors hängt von der Energie  $E$  ab, die in einer bestimmten Mode  $\hbar\omega_k$  transferiert wird. Eine Abschätzung der daraus resultierenden Transferrate wurde von W. Siebrand und J. Jortner [Sie66, EJ70] hergeleitet, und ist als „Energy Gap

Law“ bekannt:

$$k_{AX} \propto \exp\left(-\frac{E}{\hbar\omega_k}\right), \quad (6.6)$$

mit  $E = E_A - E_X$  und  $\hbar\omega_k$  der Energie eines Schwingungsquants. Aufgrund spektroskopischer Untersuchungen wird davon ausgegangen, daß im wesentlichen die N - H<sub>3</sub> Streckschwingung für den ersten Schritt des Energietransfers verantwortlich ist. Da  $\hbar\omega_k$  durch Deuterierung abnimmt (NH<sub>3</sub> Streckschwingung 3336 cm<sup>-1</sup>, ND<sub>3</sub> Streck-schwingung 2419 cm<sup>-1</sup> [Her56]), verkleinert sich auch die Rate  $k$  und entsprechend vergrößert sich die Lebensdauer des A-Zustands. Mit den Werten für die Ammoniak-Streckschwingung und den experimentell verwendeten Anregungsenergien ergibt sich eine Verlängerung der Lebensdauern von  $\tau_D/\tau_H \approx 2,9$ , was in der Größenordnung dem Isotopeneffekt zumindest bei größeren Clustern ( $n \geq 4$ ) entspricht.

Diese Beschreibung kann nur eine Idee sein, da für eine quantitative Beschreibung der Dynamik quantenmechanische Rechnungen erforderlich sind, die im Moment nicht zur Verfügung stehen.

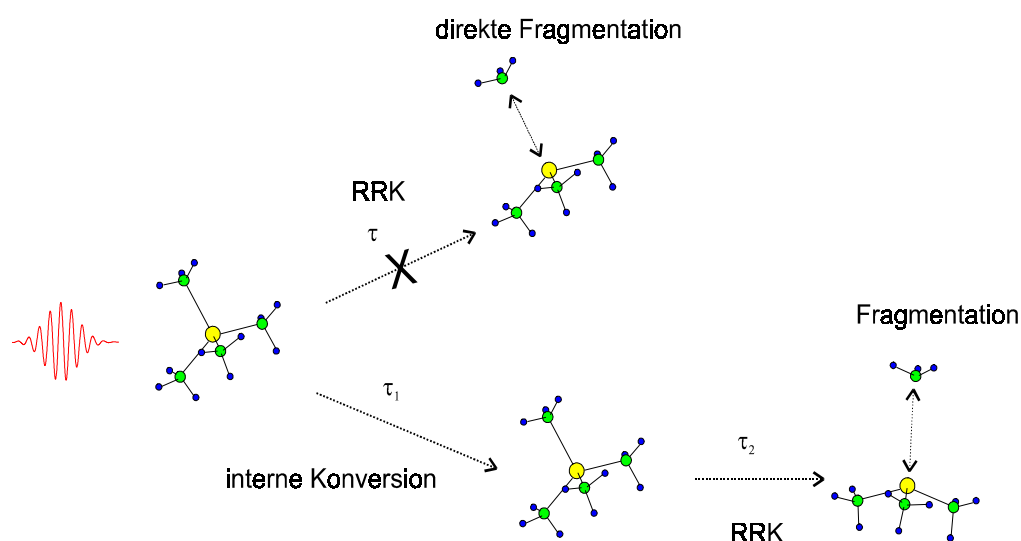


Abbildung 6.32: Vorgeschlagener Reaktionsweg nach der Anregung des Clusters. Es kommt zu einem Energietransfer durch interne Konversion von  $A \rightarrow X^{**}$  geringer Ionisationswahrscheinlichkeit, im metastabilen Zeitbereich kann es zur Fragmentation, beschrieben durch die RRK-Theorie, kommen.

Abbildung 6.32 zeigt noch einmal das gedachte Bild der Prozesse nach der Anre-

gung. Eine direkte Fragmentation des Clusters wird ausgeschlossen, vielmehr ist wahrscheinlich, daß es zu einem Energietransfer durch interne Konversion von präparierten  $A$ -Zustand in den hoch schwingungsangeregten Grundzustand  $X$  kommt, in dem der Cluster eine schlechte Ionisationswahrscheinlichkeit hat. Die experimentell bestimmte Lebensdauer entspricht der Übergangsrate von  $A \rightarrow X^{**}$ . In dem hier zur Verfügung stehenden Beobachtungszeitfenster kommt es nicht zu einer Relaxation in den  $X(v=0)$ -Zustand, was sich in dem fs-Depletionssignal von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{19}$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{20}$  zeigt (Abb. 6.8). Sonst müßte das Ionensignal wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigen. Im  $\mu\text{s}$ -Zeitbereich kann es durch statistische Energieumverteilung, beschrieben durch die RRK-Theorie, zu einer Fragmentation kommen. Diese Fragmentation liegt jedoch außerhalb des Beobachtungsfensters.