

Kapitel 7

Resonante Zweiphotonen-Anregung kleiner Na(Ammoniak)_n-Cluster

Neben der Einphotonen-Anregung kommt es aufgrund der hohen Pumpintensitäten auch zu einer resonanten Zweiphotonen-Anregung in den Clustern. Im Fall von Na(NH₃) wurde diese Anregung mit nachfolgender Fragmentation bereits von J. Höhndorf diskutiert [SHB95, Höh96]. Offen blieb, ob dieser Anregungs- und Fragmentationsprozeß auch für größere Cluster eine Rolle spielt und in welcher Form sich eine Deuterierung der Cluster auswirkt. In diesem Kapitel werden Einfarben-Pump-Probe Messungen an Na(NH₃)_n-Clustern vorgestellt, die das Fragmentationsbild bestätigen. Weiterhin zeigt dieses Kapitel Messungen an Na(Ammoniak)₃ und schließt mit einer kurzen Zusammenfassung.

7.1 Zweiphotonen-Anregung von Na(NH₃)

Neben der resonanten Anregung des $X \rightarrow A$ Übergangs von Na(NH₃) mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Pump} = 818 \text{ nm}$ (12225 cm^{-1}), wird auch ein hochgelegener Zustand, möglicherweise der G -Zustand (entspricht asymptotisch dem $4p$ -Zustand des Na), populiert. Die Möglichkeit dieser Anregung wird durch Rechnungen von S. Schulz und R. de Vivie-Riedle [Sch98, VSH97], aufgrund der verwendeten Laserintensitäten, gestützt. Von diesem hoch angeregten Zustand (G^2E) kann mit dem Probepuls ionisiert werden

und man erhält ein $\text{Na}(\text{NH}_3)$ -Ion. Dieser G -Zustand fragmentiert jedoch mit einer Zeitkonstante τ durch Abspaltung eines NH_3 -Moleküls in den $3p$ -Zustand des Na-Atoms. Bei einem Zweifarben-Experiment mit $\lambda_{\text{Probe}} = 409 \text{ nm}$ (24450 cm^{-1}) wird der Übergang $3p \rightarrow \text{Ion}$ induziert. Führt man Einfarben-Experimente mit $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 818 \text{ nm}$ durch, ionisiert man das Na-Atom resonant über den $3d$ -Zustand. Abbildung 7.1 zeigt das Anregungs- und Fragmentationsschema von $\text{Na}(\text{NH}_3)$.

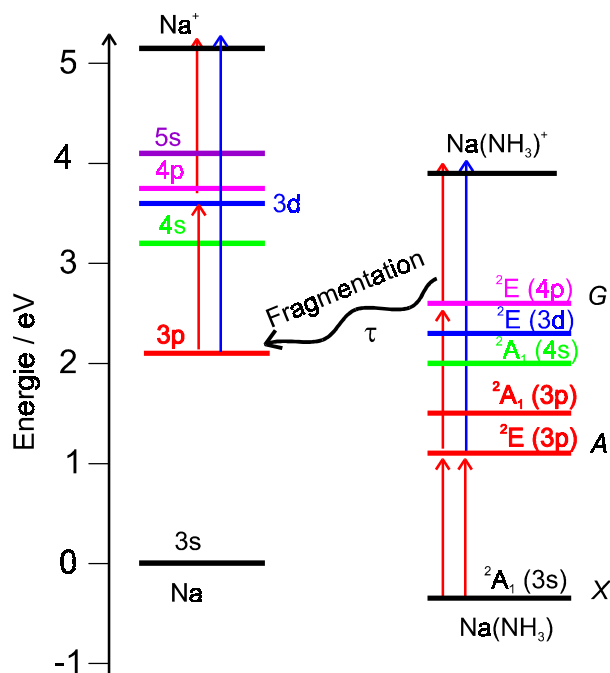


Abbildung 7.1: Anregungs- und Fragmentationsschema von $\text{Na}(\text{NH}_3)$ nach resonanter Zweiphotonen-Anregung.

Bei Einfarben-Experimenten spiegelt sich die Lebensdauer des hoch angeregten Zustands in den beiden Clustersignalen wider. Die Entleerung des G -Zustands von $\text{Na}(\text{Ammoniak})$ führt zu der Bevölkung des $3p$ -Zustand von Na . Das $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$ -Signal zeigt einen exponentiellen Abfall mit der Zeitkonstante $\tau = 70 \text{ ps}$, mit der Na^* entsteht und ionisiert wird. Abbildung 7.2 ist das Pump-Probe-Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$ und Na^+ zu sehen.

Für Zweifarben-Messungen erhält man für das Na^+ -Signal den gleichen Signalverlauf. Bei diesen Experimenten wird aus dem $3p$ -Zustand des angeregten Natriums direkt mit dem Probephoton ionisiert. Auf der negativen Zeitachse wird wie im

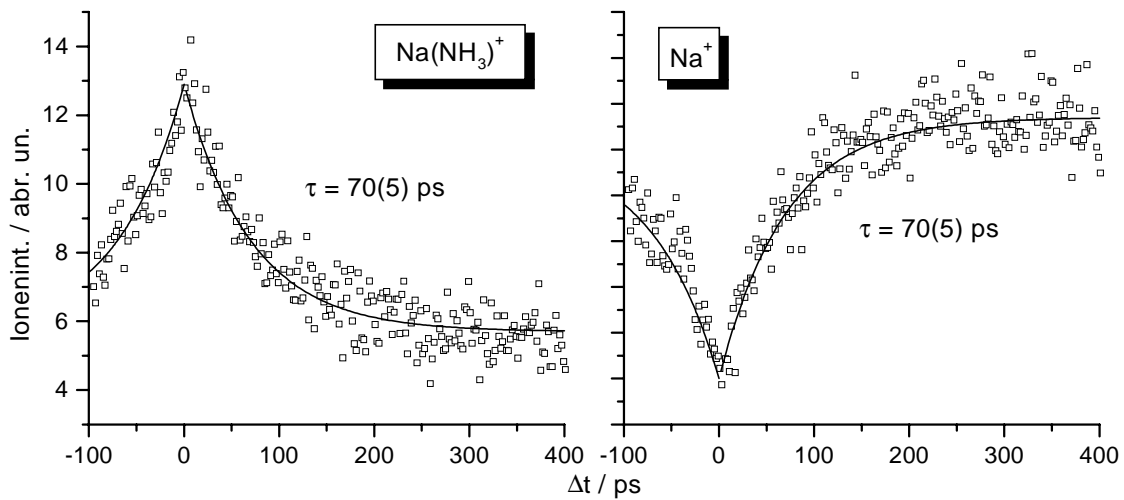


Abbildung 7.2: Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)^+$ und Na^+ mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 818 \text{ nm}$ (12250 cm^{-1}) [Höh96].

Einfarben-Experiment mit 2 Photonen ionisiert (siehe Abb. 2.5).

Einfarben-Pump-Probe Experimente mit deuterierten oder partiell deuterierten Clustern wurden in der Arbeit von J. Höhdorf nicht durchgeführt. Durch diese Messungen wird die Zuordnung des Fragmentationskanals jedoch erst eindeutig. Werden die verschiedenen Lebensdauern der hoch angeregten Zustände von Na(Ammoniak) ermittelt, läßt sich der zeitliche Na^+ -Signalverlauf mit einer Funktion anpassen, die sich aus 4 verschiedenen Exponentialtermen zusammensetzt (Gl. 7.1).

Abbildung 7.3 zeigt im Vergleich die Abnahme des Ionensignals der Na(Ammoniak)-Cluster für verschiedene Deuterierungsgrade in Einfarben-Experimenten.

Die Anregung des G -Zustands ergibt eine Lebensdauer, die um den Faktor 15 - 20 kürzer ist als diejenige des A^2E -Zustandes (siehe Kap.6). Vergleicht man den Isotopeneffekt im A - und G -Zustand, so zeigt sich eine Übereinstimmung der relativen Verlängerung (A -Zustand $\tau_D/\tau_H \approx 4,5$, G -Zustand $\tau_D/\tau_H \approx 4,3$).

Mit Hilfe der ermittelten Lebensdauern lassen sich nun die Signalverläufe von Na^+ für verschiedene H / D-Verhältnisse errechnen. Um das genaue H / D-Mischungsverhältnis zu erhalten, wird ein Massenspektrum bei $\Delta t = 0$ aufgenommen. Unter der Annahme einer Binomialverteilung der Isotopenintensitäten erhält man das Mischungsverhältnis

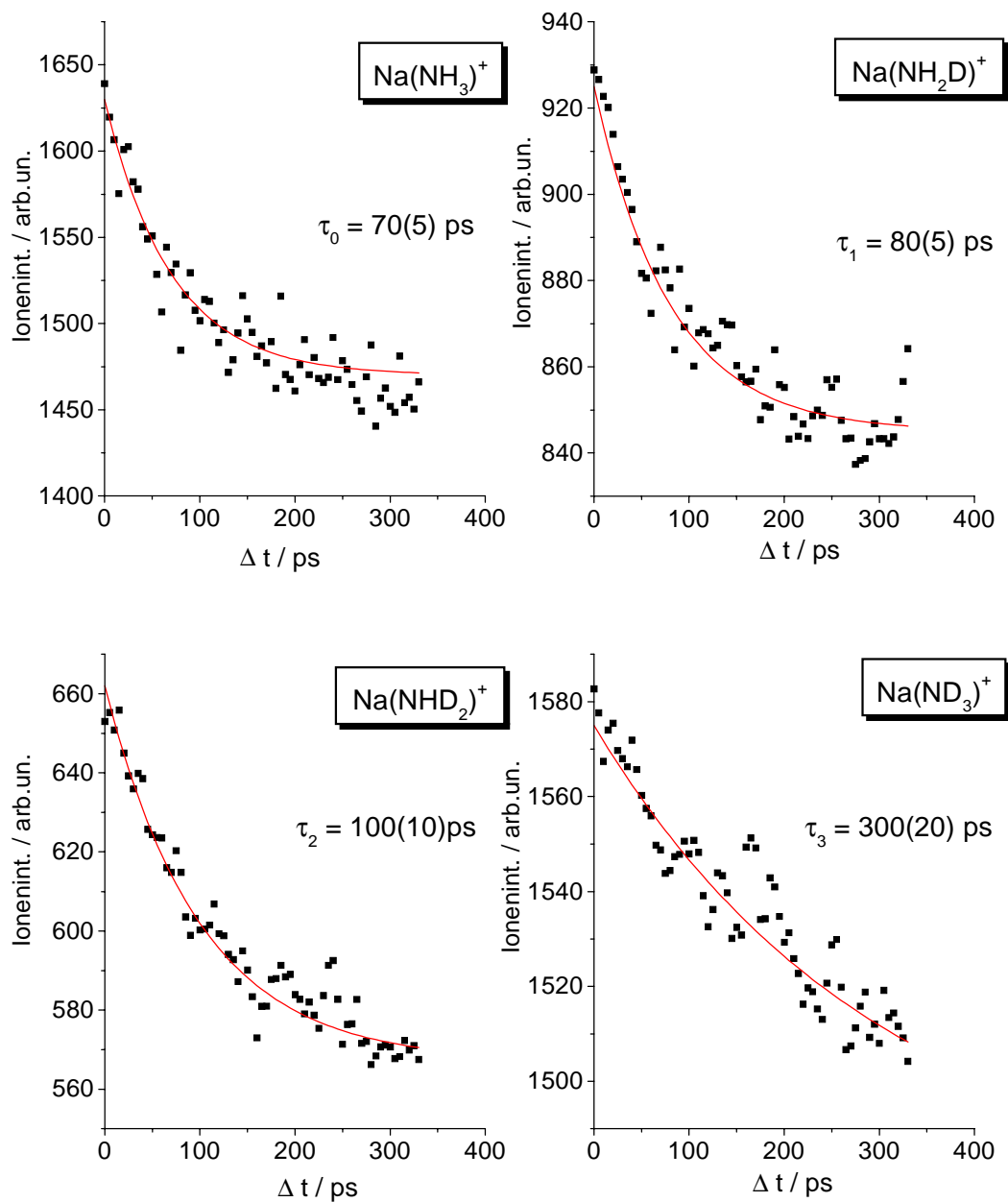


Abbildung 7.3: Einfarben Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{Ammoniak})^+$ für verschiedene Isotope, Anregungswellenlänge beträgt $\lambda_{\text{Pump}} = \lambda_{\text{Probe}} = 818 \text{ nm}$ (12225 cm^{-1}).

(siehe Abb. 5.22).

$$I_{Na^+}(t) = B \cdot [1 - (A_0 e^{-\frac{t}{\tau(0)}} + A_1 e^{-\frac{t}{\tau(1)}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau(2)}} + A_3 e^{-\frac{t}{\tau(3)}})] + C \quad (7.1)$$

mit $A_0 - A_3$ den jeweiligen Anteilen in einer Messung ($\sum A_i = 1$), $\tau_{(0)} = 70$ ps, $\tau_{(1)} = 80$ ps, $\tau_{(2)} = 100$ ps, $\tau_{(3)} = 300$ ps, den Lebensdauern der verschiedenen Clusterisotope. B und C sind die einzigen Größen, die an das Ionensignal angepaßt werden. Abbildung 7.4 zeigt die Anpassung an den Signalverlauf von Na^+ für 4 verschiedene Mischungsverhältnisse.

Bei Zweifarben-Pump-Probe Experimenten mit $\lambda_{Pump} = 818$ nm und $\lambda_{Probe} = 409$ nm läßt sich mit den selben Lebensdauern ($\tau_0 - \tau_3$) das Na^+ -Signal für verschiedene Mischungsverhältnisse bestimmen. Abbildung 7.5 zeigt repräsentativ die Anpassung für ein Zweifarben-Pump-Probe Na^+ -Signal mit einem Mischungsverhältnis von H / D = 35 / 65. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß das Na^+ -Signal bei Zweifarben-Experimenten den selben Ursprung hat wie bei Einfarben-Experimenten.

In Ein- und Zweifarben-Experimenten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Anpassung mit den experimentellen Daten, wodurch das Anregungs- und Fragmentationsbild eindeutig bestätigt wird.

7.2 Zweiphotonen-Anregung von Na(Ammoniak)₃

Für Na(Ammoniak)₂ wird wie bei Na(Ammoniak) eine Zweiphotonen-Anregung mit anschließender Fragmentation erwartet. Dies wurde jedoch nicht beobachtet, was darauf zurückgeführt werden kann, daß dieser Kanal durch das hohe Ionensignal überdeckt wird, welches durch den $X \rightarrow A$ Übergang mit anschließender Ionisation des Na(Ammoniak) entsteht. Eine Trennung der verschiedenen Entstehungskanäle ließe sich aus energetischen Gründen nur mit einer Anregung um 1000 nm erreichen, da mit dieser Anregungsenergie der $X \rightarrow A$ Übergang des Na(Ammoniak) nicht induziert werden kann (Abb. 7.6).

Im Fall von Na(Ammoniak)₃ ist diese Unterscheidung aus energetischen Gründen wieder möglich. Neben der bereits beschriebenen Einphotonen-Anregung kommt es

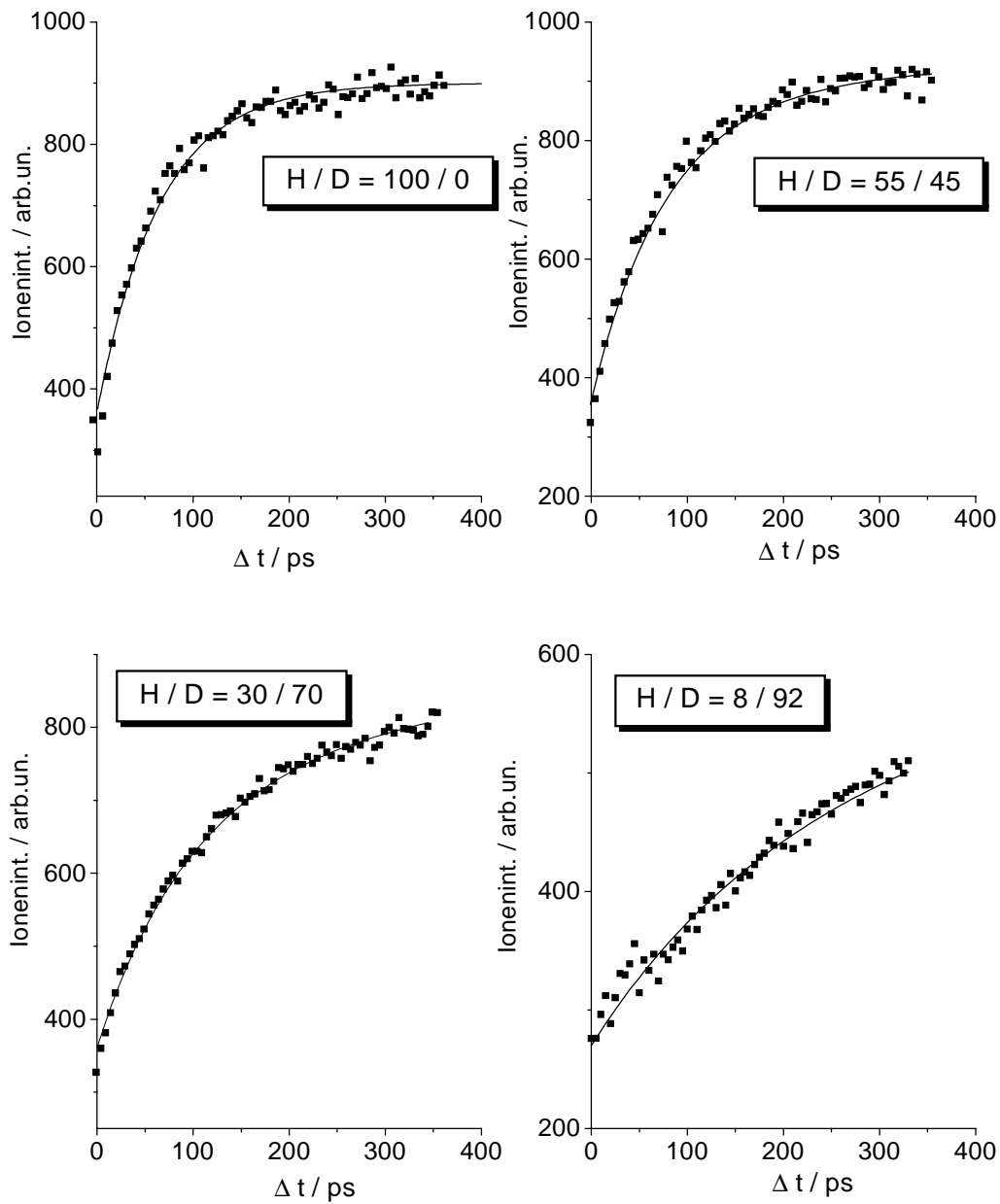


Abbildung 7.4: Na⁺-Signal für verschiedene H/D-Mischungsverhältnisse; Anregungswellenlänge $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe} = 818 \text{ nm}$ (12225 cm^{-1}).

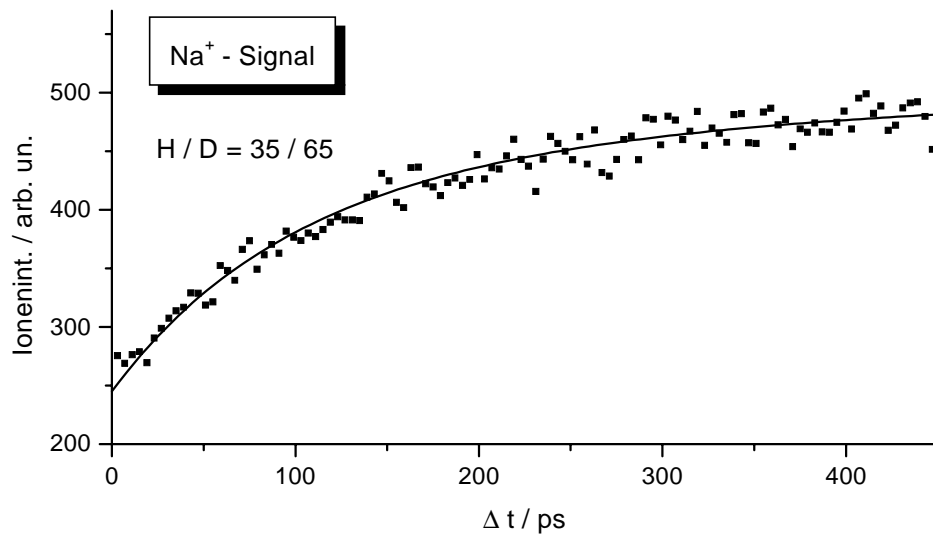


Abbildung 7.5: Zweifarben-Pump-Probe Signal von Na^+ , Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Pump}} = 818 \text{ nm}$ (12225 cm^{-1}), Ionisationswellenlänge $\lambda_{\text{Probe}} = 409 \text{ nm}$ (24250 cm^{-1}).

durch den Pumpimpuls mit $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$ (6900 cm^{-1}) zu einer resonanten Zweiphotonen-Anregung in einen hochliegenden Zustand (G). Dieser ist jedoch weder aus spektroskopischen Messungen, noch aus theoretischen Rechnungen bekannt. Seine Existenz wird lediglich aufgrund der experimentellen Resultate (siehe unten) vermutet. Abbildung 7.6 verdeutlicht das Anregungsschema und die darauf folgende Fragmentation unter Abspaltung eines NH_3 -Moleküls.

Nach der Abspaltung befindet sich der $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ -Cluster angeregt im A -Zustand. Von diesem Zustand aus wird der Cluster mit dem Probepuls ($\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm} \hat{=} 24400 \text{ cm}^{-1}$) ionisiert. Abbildung 7.7 zeigt das Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ mit unterschiedlicher Zeitaufösung. In Abbildung 7.7 a) ist der Signalverlauf über einen weiten Zeitbereich zu sehen. Man erkennt im Ionensignal 2 Anteile. Der langlebige Anteil wird mit einer Zeitkonstante von $\tau_3 = 36 \text{ ps}$ bestimmt. Der kurzlebige Anteil lässt sich in Abbildung 7.7 b) mit einer Lebensdauer von $\tau_2 = 2 \text{ ps}$ ermitteln. Mit hoher Zeitaufösung Abbildung 7.7 c) lässt sich die Anstiegszeit des Signals mit der Zeitkonstante von $\tau_1 = 1 \text{ ps}$ bestimmen. Zum zeitlichen Vergleich ist das Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ ebenfalls normiert dargestellt. Das Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ spiegelt jedoch die Lebensdauer vom A -Zustand wider.

Der Vergleich der Lebensdauern von $\tau_3 = 36 \text{ ps}$ mit der ermittelten Lebensdauer

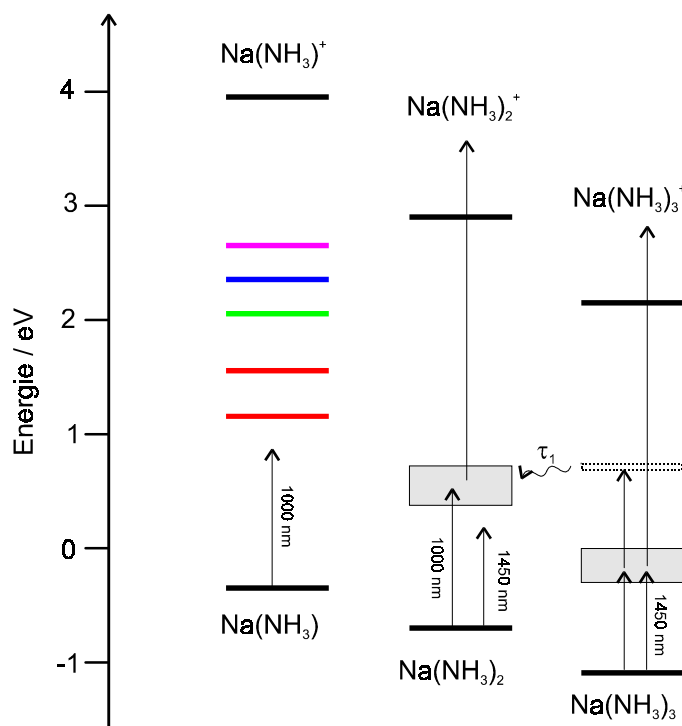


Abbildung 7.6: Zweiphotonen-Anregung von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ mit anschließender Fragmentation, aufgrund der verwendeten Pumpwellenlänge ist die direkte $X \rightarrow A$ Anregung des $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ nicht möglich, so daß das $\text{Na}(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal nur durch die Fragmentation des $\text{Na}(\text{NH}_3)_3^{**}$ entstehen kann. Mit einer Anregungswellenlänge von 1000 nm ließe sich der mögliche Anregungs- und Fragmentationsprozeß von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ ebenfalls nachweisen, diese Wellenlänge stand jedoch nicht zur Verfügung, bei einer Anregung mit 818 nm wird dieser Kanal von der direkten Anregung des $\text{Na}(\text{NH}_3)$ -Clusters überdeckt.

bei der direkten Anregung ($\lambda_{Pump} = 818 \text{ nm}$, $\tau_{818} = 33 \text{ ps}$, siehe Abb. 6.3) zeigt, daß die Fragmentation im A -Zustand von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ endet. Der Unterschied der Lebensdauern läßt sich mit dem unterschiedlichen Anregungszustand in A erklären. Bei der Fragmentation in den A -Zustand befindet sich der Cluster in einem energetisch tiefer liegenden Zustand als bei der direkten Anregung mit 818 nm. Dies führt, wie bei den größeren Clustern (siehe Kap. 6.2) zu einer längeren Lebensdauer.

Eine genaue Zuordnung von $\tau_2 = 2 \text{ ps}$ ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, da hierfür spektroskopische Aussagen der beteiligten Niveaus fehlen.

Die Zeitkonstante $\tau_1 = 1 \text{ ps}$ entspricht der Besetzungszeit des A -Zustands und

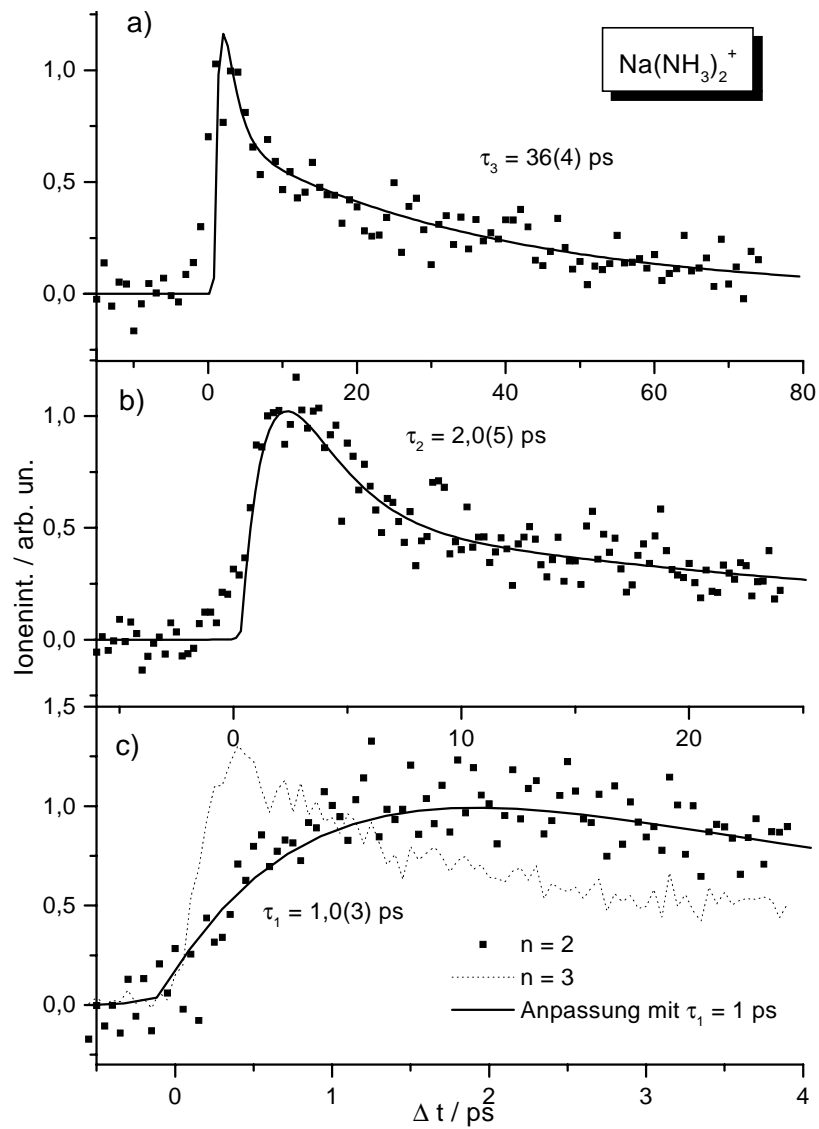


Abbildung 7.7: Pump-Probe Signal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$ (6900 cm^{-1}) und einer Ionisationswellenlänge von $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$ (24400 cm^{-1}) mit unterschiedlicher Zeitauflösung.

entsprechend der Lebensdauer des G -Zustands von $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$.

Für eine genauere Analyse der beteiligten Zustände sind jedoch weiterführende Untersuchungen notwendig. So wäre ein erster Zugang über die Variation der Probewellenlänge möglich. Auf diese Weise könnten die Ionisationskanäle diskriminiert werden, eine Unterscheidung, aus welchem Niveau des A -Zustands $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ ionisiert wird, wäre möglich. Klare Aussagen über den Ionisations- und dem damit verknüpften Fragmentationsprozeß sind auch durch die geplanten Elektron-Ion Koinzidenzmessungen zu erwarten.

Zu einer Überprüfung der Resonanz wird die Ionenausbeute in Abhängigkeit der Anregungs- und Ionisationsintensität (\propto Pulsenergie) gemessen, was in Abbildung 7.8 dargestellt ist. Für eine resonante Zweiphotonen-Anregung unter der Voraussetzung, daß es nicht zur Sättigung kommt, erwartet man eine quadratische Abhängigkeit von der Anregungsintensität. Für die Einphotonen-Ionisation aus dem angeregten Zustand ist eine lineare Skalierung mit der Probepulsintensität zu erwarten. Die Experimente stehen in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Signalverlauf.

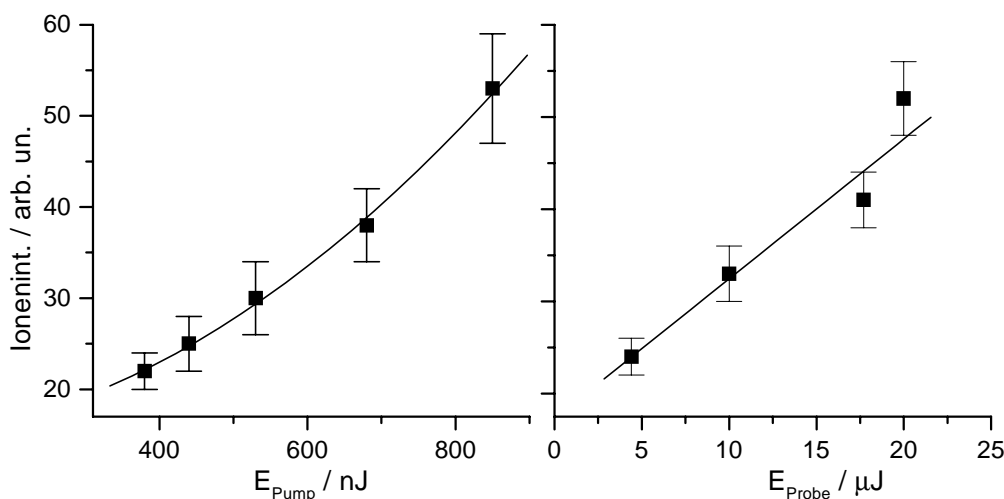


Abbildung 7.8: Links: Abhängigkeit der Ionenintensität von der Pumpuls-Intensität; rechts: Abhängigkeit der Ionenintensität von der Probepuls-Intensität.

Abbildung 7.9 zeigt den Signalvergleich von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Pump} = 1300 \text{ nm}$ (7690 cm^{-1}). Man erkennt für $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$

ein sehr viel geringeres Signal, was darauf hindeutet, daß die Resonanz des G -Zustands bei der Zweiphotonen-Anregung mit $\lambda_{Pump} = 1300$ nm verlassen wird.

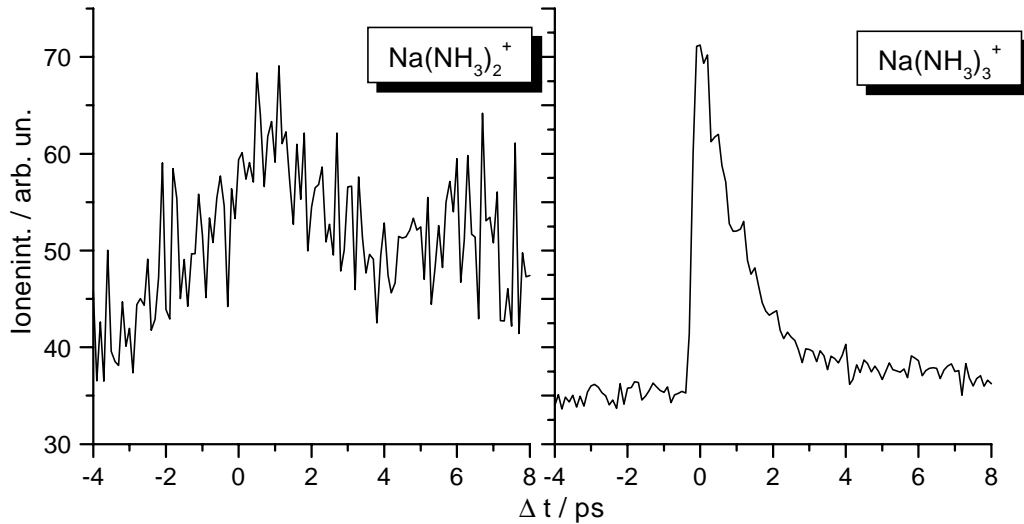


Abbildung 7.9: Ionensignal von $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ mit einer Anregungswellenlänge von 1300 nm (7690 nm^{-1}), die Intensität des Ionensignals des $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ ist sehr viel geringer als bei einer Anregung mit 1450 nm, was darauf hindeutet, daß mit Zweiphotonen-Anregung mit 1450 nm eine Resonanz getroffen wird, die man mit 1300 nm nicht erreicht.

Deutlich zeigt sich der Fragmentationsprozeß des hoch angeregten $\text{Na}(\text{Ammoniak})_3$ in das $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ bei deuterierten Clustern. Hier ergibt sich für die Anstiegszeit eine Zeitkonstante von $\tau_1 = 10$ ps (Abb. 7.10), mit der sich der A -Zustand von $\text{Na}(\text{ND}_3)_2$ füllt. Dieser weist seinerseits eine Lebensdauer auf, die mit $\tau_2 = 1$ ns bestimmt wird. Die Diskrepanz von τ_2 zu der Lebensdauer bei direkter Anregung des A -Zustands (siehe Abb. 6.18, $\tau = 2500$ ps) wird auf die Meßtechnik zurückgeführt, die für solch lange Lebensdauern ungeeignet ist.

Für größere Cluster ($n \geq 3$) werden ähnliche Anregungs- und Fragmentationsprozesse erwartet, jedoch können diese Prozesse, wie im Fall von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2 \rightarrow \text{Na}(\text{Ammoniak})$, nicht vom direkt entstehenden Ionensignal ($X \rightarrow A$) diskriminiert werden. Generell spielt die Zweiphotonen-Anregung und Fragmentation eine untergeordnete Rolle, da dieser Prozeß eine geringe Ionenintensität hervorbringt und somit im

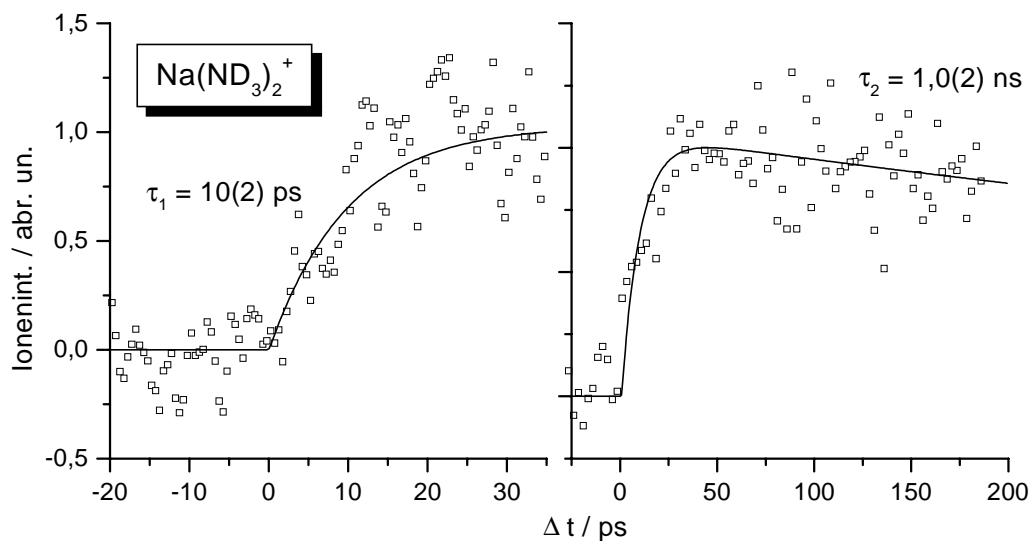
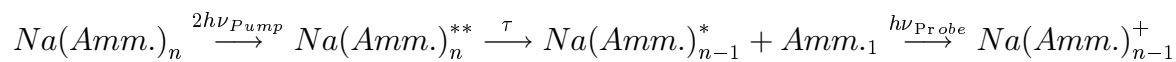


Abbildung 7.10: Ionensignal von $\text{Na}(\text{ND}_3)_2^+$ mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pump}} = 1450 \text{ nm}$ (6900 cm^{-1}), $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$ (24400 cm^{-1}).

Gesamtsignal untergeht.

7.3 Zusammenfassung

Neben der resonanten Einphotonen-Anregung wurde eine Zweiphotonen-Anregung in einen hoch liegenden Zustand bei kleinen Clustern $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ beobachtet. Die Anregung führt zur Fragmentation des Clusters unter Abspaltung eines NH_3 -Moleküls in einen angeregten $\text{Na}(\text{Ammoniak})_{n-1}$ -Cluster. Aus diesem Zustand lässt sich der $\text{Na}(\text{Ammoniak})_{n-1}^*$ -Cluster ionisieren.



Für $\text{Na}(\text{Ammoniak})$ konnte dieser Fragmentationsweg eindeutig durch partiell deuterierte Cluster nachgewiesen werden. Für die Lebensdauer des hochangeregten Zustands, die der Zeitkonstante des Signalanstiegs entspricht, wurden in Abhängigkeit

des Deuterierungsgrads Zeiten von 70 - 300 ps bestimmt. Für Na(Ammoniak)₃ konnte dieser Anregungsweg ebenfalls zugeordnet werden. Hier zeigen sich deutlich kürzere Lebensdauern für den hoch angeregten Zustand, 2 ps für nichtdeuterierte Cluster, 10 ps für deuterierte Cluster. Der Signalabfall von Na(NH₃)₂ ist doppel-exponentiell, wofür die Ursache nicht geklärt ist, da eine Selektion der einzelnen Prozesse noch nicht möglich ist. Genauere Einsicht in die verschiedenen Abläufe versprechen die geplanten Elektron-Ion-Koinzidenzmessungen.

