

## 4.2 Wasserstoff-Transferreaktion in Ammoniakclustern: Analyse der Dynamik und Energetik, vibronische Anregung des H-Transferzustandes sowie Laser-Kontrolle der Fragmentation

Nachdem im vorausgehenden Unterkapitel die Intraclusterreaktion in Bariummethylfluorid Gegenstand der Betrachtung war, bei welcher im reaktiven Kanal ein photoinitiiertes Elektronentransferprozeß zur BaF-Produktbildung führt, wird in diesem Kapitel die bimolekulare Reaktion eines photoinduzierten Wasserstoffatom-Transfers im Ammoniakdimer und in größeren Ammoniakclustern untersucht. Im Vergleich zu der Studie zu Ba...FCH<sub>3</sub>, die bereits deutlich vielschichtiger war als diejenigen, die im vorhergehenden Kapitel zu unimolekularen Reaktionen angestellt wurden, nimmt die Komplexität der Fragestellungen in diesem Unterkapitel weiter zu. Zum einen werden nun auch größere Cluster in Betracht gezogen, die nicht nur eine veränderte Dynamik und Energetik in bezug auf das Ammoniakdimer aufweisen, sondern die zudem durch ihre im ionischen Zustand mögliche Fragmentation die Auswertung der Messungen erschweren. Zum anderen wird die intermediäre H-Transfer-Konfiguration durch einen dritten (Kontroll)-Laserimpuls vibronisch angeregt. Dadurch soll der Übergangszustand zwischen den Reaktanden und Produkten so beeinflußt werden, daß die Produktverteilung im Massenspektrum nach der Ionisation in gewünschter Weise verändert wird. Die im folgenden vorgestellte Untersuchung stellt deshalb nicht nur einen Übergang zu komplexeren Untersuchungsobjekten dar, sondern begibt sich methodisch auch auf den Weg von der reinen *Analyse* von ultraschnellen Reaktionen zu einer gezielten *Steuerung* und *Laserkontrolle* der Femtochemie.

### 4.2.1 Stand der Forschung

Ammoniakcluster und insbesondere das Ammoniakdimer ziehen seit vielen Jahren das Interesse zahlreicher Forschungsgruppen aus der Physik und Chemie auf sich. Anhand dieses Modellsystems können eine Vielzahl fundamentaler Konzepte studiert werden, wie etwa interner Wasserstoffatom- und Protonen-Transfer. In den Massenspektren dieser Cluster (z.B. durch Multiphotonen-, Einphotonen-, Elektronenstoßion-

isation etc. erhalten) dominieren typischerweise protonierte Ionen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ . Es können aber auch - abhängig von dem Ionisationsschema - unprotonierte Spezies  $(\text{NH}_3)_n^+$  beobachtet werden. Das Verständnis des Mechanismus und der Dynamik des Protonierungsprozesses ist für viele chemische Reaktionen von grundlegendem Interesse, weshalb diesem Thema bereits eine Fülle experimenteller (s. z.B. [CTM79, SFP, SNW85, EDM85, KHW88, MHN89, WPB92, MHN93]) und theoretischer Studien (z.B. [SAB86, GAH91, TSY91, TT94, Tac96, PI97]) gewidmet wurden.

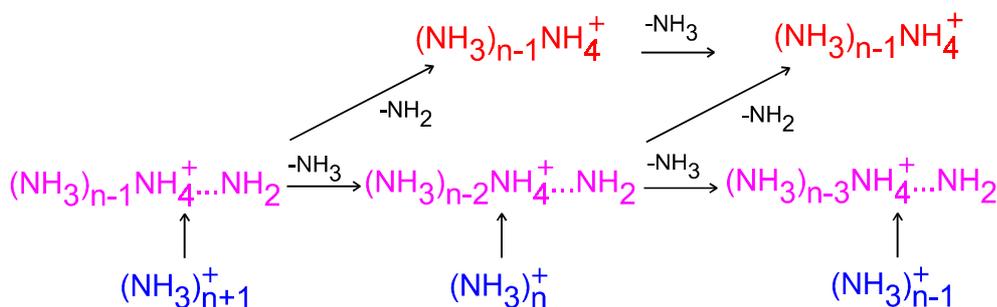
Als vertikales Ionisationspotential (Auftrittspotential) wurde für das unprotonierte Dimerion  $(\text{NH}_3)_2^+$  ein Wert von 9.19 eV [KHW88] bestimmt. Die theoretische Analyse hierfür ergab, daß der vertikale Übergang vom schwach Wasserstoffbrücken-gebundenen Grundzustand des neutralen Clusters zu der sogenannten 'adiabatic monomer in dimer' (AMD)-Ionengeometrie führt. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß eines der Ammoniak-Moleküle [GAH91] in seinen ionischen Grundzustand (planares  $\text{NH}_3^+ \leftrightarrow D_{3h}$ -Symmetrie) versetzt wird und daß ihre Energie weit oberhalb derjenigen des Clusterionen-Grundzustandes liegt. Die energetisch stabilste Konfiguration wird durch  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2$  beschrieben. Diese entspricht einem Protonentransfer-Zustand ['internally protonated monomer in dimer (PMD)'], der durch einen Franck-Condon-Übergang vom neutralen Grundzustand aus praktisch nicht erreicht werden kann. Modellrechnungen [GAH91] zur *ab initio*-gestützten Molekulardynamik für das Dimer-Ion ergaben, daß aufgrund geometrischer Einschränkungen für den internen Protonierungsprozeß wahrscheinlich einige Pikosekunden benötigt werden, während er für das Trimer auf einer Zeitskala von 100 fs ablaufen kann. Die Höhe der Barriere, die dem Protonentransfer<sup>6</sup> zwischen dem AMD- und dem PMD-Zustand entgegensteht, wurde zu 0.4 eV abgeschätzt [AMS96].

Darüber hinaus wurde ein intermediärer Ladungstransferzustand mit  $D_{3d}$ -Symmetrie identifiziert. Trotz der umfangreichen experimentellen und theoretischen Anstrengungen ist bislang wenig über die Bildung und Stabilisierung protonierter und intern protonierter Spezies nach der Ionisation bekannt. Den zugehörigen Prozessen kommt eine Schlüsselrolle für das Verständnis der Dynamik dieser prototypischen Systeme zu. Typischerweise sind mehrere Clustergrößen und Reaktionsschritte beteiligt, wie in

---

<sup>6</sup>Daß der PMD-Zustand energetisch günstiger als der AMD-Zustand ist, daß ein Protonentransfer also mit einem Energiegewinn verbunden ist, erkennt man z.B. auch daran, daß bei Ion-Molekül-Experimenten [Alb78, LLL84] die bimolekulare Reaktion  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  beobachtet wurde und daß sie exotherm ( $\Delta H^0 = -0.74$  eV) ist.

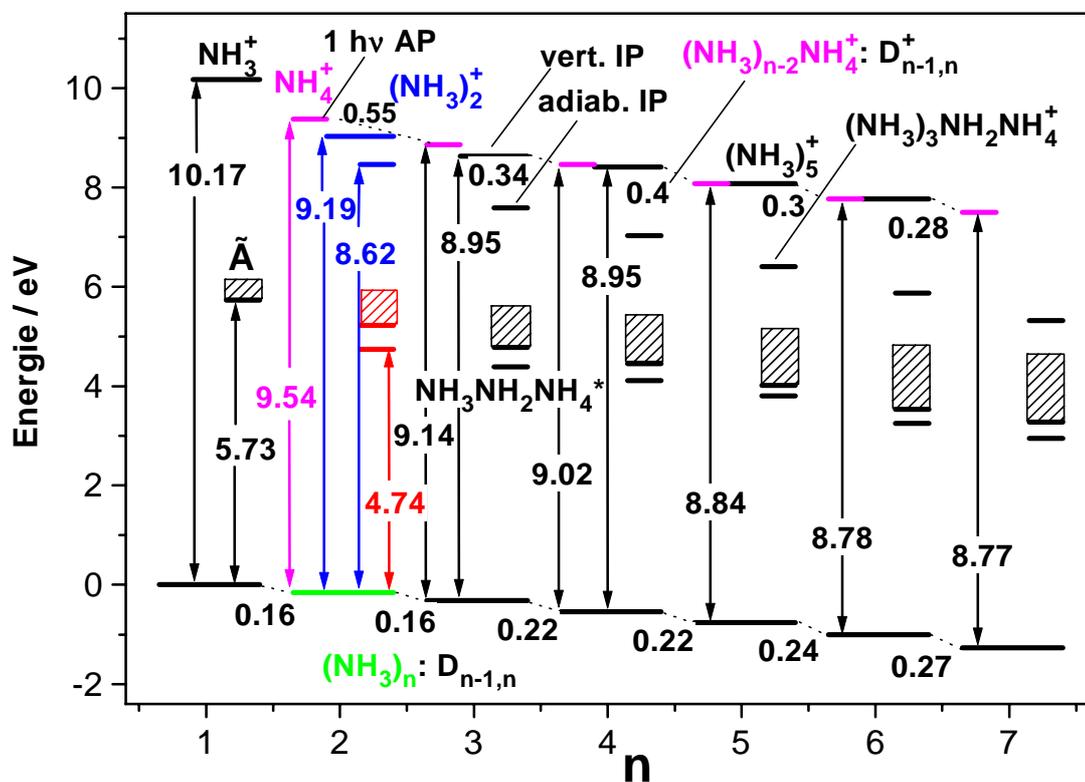
dem Schema der Abb. 4.30 angedeutet wird: Hierbei stellen die  $(\text{NH}_3)_{n,n\pm 1}^+$  die ion-



**Abbildung 4.30:** Schematische Darstellung der Fragmentationskanäle in Ammoniakclustern. Unmittelbar nach der Ionisation weisen die Cluster eine Geometrie wie im Grundzustand auf, von wo aus eine intern protonierte Konfiguration gebildet wird, die Ausgangspunkt für die Freisetzung von  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3$  ist.

isierte Konfiguration zu Beginn dar. Infolge des Wechsels von der pyramidalen zu einer planaren Geometrie in einem der Ammoniakmoleküle wird dieses vorzugsweise in der  $\nu_2$ -'umbrella'-Mode angeregt. Wenn die Ionen mit einer ausreichenden Überschussenergie gebildet werden, kann zur Abkühlung  $\text{NH}_2$  freigesetzt oder ein  $\text{NH}_3$ -Molekül abgedampft werden. Im Prinzip kann die  $\text{NH}_2$ -Abspaltung sowohl vor als auch nach dem Protonierungsprozeß vonstatten gehen. Einphotonen-Ionisations-Studien ergaben, daß die  $\text{NH}_2$ -Emission ein 'schneller' Prozeß ist (im ns- oder sub-ns-Bereich), wohingegen die Freisetzung von  $\text{NH}_3$ , welche die protonierten Spezies  $(\text{NH}_3)_n\dots\text{NH}_4^+$  stabilisiert, auch auf der  $\mu\text{s}$ -Zeitskala [KKW87, KVS91] abläuft. Für  $(\text{NH}_3)_n^+$  sind solche metastabilen  $\text{NH}_3$ -Verluste zwar nicht beobachtet worden, können jedoch auch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die komplexe Dynamik der Dissoziation, Ionisation sowie insbesondere des Wasserstoffatom-Transfermechanismus von neutralen Ammoniakclustern entfaltet sich nach Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes und kann durch Ionisation nachgewiesen werden. Zum besseren Verständnis ist die schematische Darstellung der Energetik des Ammoniakclustersystems in Abb. 4.31 hilfreich. In dieses Diagramm sind aus der Literatur zur Verfügung stehende experimentelle und theoretische Werte für die Bindungsenergien  $D_{n,n-1}$  der neutralen Cluster (Theorie von I. V. Hertel und seinen Mitarbeitern [GAH89]), die Bindungsenergien  $D_{n,n-1}^+$  von  $\text{NH}_3$  in den protonierten  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ -Ionen aus thermochemischen Daten [SK68, AF74, TC75] sowie die Auftrittspoten-

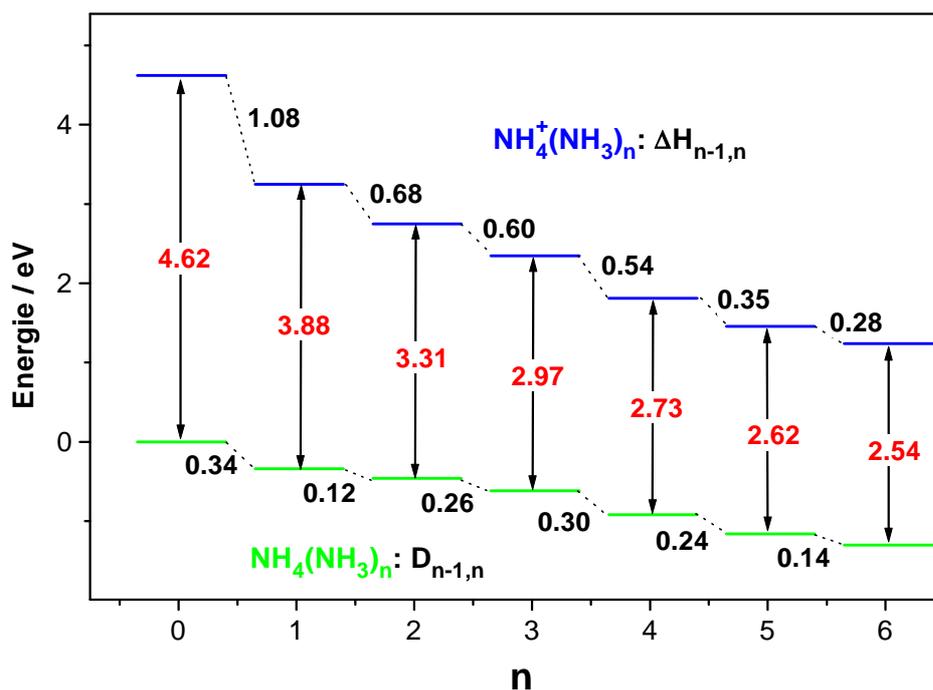


**Abbildung 4.31:** Energetik des  $(\text{NH}_3)_n$ -Clustersystems in seinem Grund-, ersten elektronisch angeregten sowie Ionisationszustand. Man beachte, daß die Anregungs- und Ionisationsenergien auf den neutralen Grundzustand von  $(\text{NH}_3)_n$  bezogen sind. Dabei entsprechen die adiabatischen Ionisationspotentiale im Gegensatz zu den vertikalen den energetischen Minima der intern protonierten Geometrie  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4^+$ . Die  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ -Auftrittspotentiale bei dem ionischen Dissoziationskanal  $\text{NH}_2 + (\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  sind ebenso angegeben wie die Energien für die H-Transfergeometrien  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4^*$  im elektronisch angeregten Zustand. Die energetisch darunter liegenden, weiteren neutralen Dissoziationskanäle  $\text{NH}_2 + (\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2 + \text{H} + (\text{NH}_3)_{n-1}$  sind nicht aufgeführt. Die Literaturquellen, denen die dem Diagramm zugrundeliegenden Daten entnommen wurden, sind im Text genannt.

tiale für  $(\text{NH}_3)_n^+$  und  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  aus TPEPICO-Einphotonenionisationsstudien der Gruppe von I. V. Hertel [KHW88] eingegangen. Die Auftrittspotentiale liegen als vertikale Ionisationspotentiale über den adiabatischen. Letztere sind den energetischen Minima der intern protonierten Geometrie  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4^+$  zuzuordnen. Die elektronischen Anregungsenergien für die Zustände, die dem  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand des  $\text{NH}_3$ -Moleküls entsprechen, können nur abgeschätzt werden. Als grobe Näherung ist hier der Mittelwert der Bindungsenergien von  $\text{NH}_3$  in den Ionen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  und in den neutralen  $(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Clustern gebildet worden. Zu den Energien des ersten elektronischen Anregungszustandes der Ammoniak-Komplexe in ihrer H-Transfer-Konfiguration  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4$  hat ein analoges Vorgehen geführt. Dabei sind der Wert für das Dimer wie auch dessen adiabatisches Ionisationspotential den Rechnungen entnommen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit von H.-H. Ritze durchgeführt wurden und die weiter unten beschrieben sind. Die energetisch unter dem H-Transfer-Zustand liegenden, weiteren neutralen Dissoziationskanäle  $\text{NH}_2 + (\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2 + \text{H} + (\text{NH}_3)_{n-1}$ , denen die Prädissociation des elektronisch angeregten  $\text{NH}_3$ -Chromophormoleküls zugrundeliegt, sind in Abb. 4.31 der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt. Für die Dynamik der Ammoniakcluster sind sie jedoch von ähnlich großer Bedeutung sind wie die Migration eines H-Atoms zu einem gegenüberliegenden  $\text{NH}_3$ -Molekül, die zur Ausbildung der H-Transfer-Konfiguration führt.

Ein zu Abb. 4.31 analoges Niveauschema ist in Abb. 4.32 für die hypervalenten  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ -Cluster dargestellt, die als Photodissoziationsprodukte nach der elektronischen Anregung der  $(\text{NH}_3)_n$ -Cluster gebildet werden und sich durch einen Probelaser leicht nachweisen lassen. Die Bindungsenergien  $D_{n-1}$  von  $\text{NH}_3$  in  $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$  sowie die Ionisationspotentiale von  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  wurden von Fuke et al. [FTM94] mit Hilfe von Einphotonenionisation und Flugzeitmassenspektroskopie bestimmt, während die Bindungsenergien  $\Delta H_{n-1,n}$  für  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$  von Payzant et al. [PCK73] sowie in der Gruppe von H. Haberland [LAE91] durch Gleichgewichtsmassenspektrometrie ermittelt wurden. In Abb. 4.32 erkennt man deutlich den stabilisierenden Einfluß der  $(\text{NH}_3)_n$ -Solvathülle auf das  $\text{NH}_4$ -Radikal.

In den vergangenen Jahren ist es möglich geworden, die Dynamik elektronisch angeregter Ammoniakcluster ( $\tilde{\text{A}}$ -,  $\tilde{\text{B}}$ -,  $\tilde{\text{C}}$ '-Zustand) durch Zweiphotonen-Pump-Probe-Experimente mit Femtosekunden-Laserimpulsen direkt zu verfolgen. Hierbei sind insbesondere die Gruppe von A. W. Castleman Jr. [WPB92, WPB93, PWB93, BWP95,

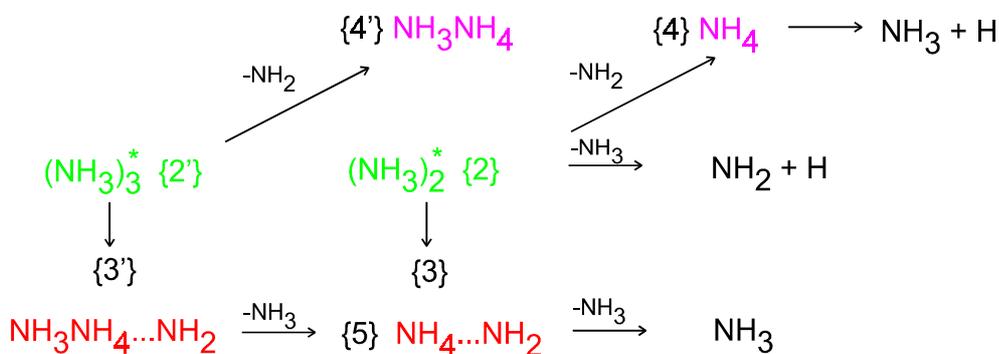


**Abbildung 4.32:** Energieniveaus und Bindungsenergien und für  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  und  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 0-6$ ). Die zugehörigen Ionisationspotentiale sind ebenfalls angegeben und die zugrundeliegenden Daten der im Text genannten Literatur entnommen.

SPW96, SJ97] sowie W. Radloff, I. V. Hertel und ihre Mitarbeiter zu nennen [FRR95, FRR96, FSR97, FRR97] (s. aber auch die Arbeit von K. Fuke und R. Takasu [FT95]). Die auf diese Weise untersuchte Dynamik angeregter Zustände gestattet tiefere Einsicht in die Rearrangement- und Fragmentationsprozesse und weist aufgrund ähnlicher Geometrien Analogien zur Dynamik im ionischen Zustand auf. Auch wenn dies mittlerweile sogar für höhere elektronische Zustände [FSR97, SJ97] möglich ist, hat sich doch die Mehrzahl der Experimente auf den (ersten angeregten)  $\tilde{A}$ -Zustand konzentriert. Nach dessen Anregung durch den Pumplaserimpuls ergibt sich ein sehr schnelles Zeitverhalten ( $\sim 150..300$  fs) aufgrund von interner Umordnung und Dissoziation. Das Probenphoton ionisiert die elektronisch angeregten Cluster und zum Teil auch ihre Fragmente. Auch in diesem Fall beobachtet man vorzugsweise protonierte Clusterionen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ , jedoch auch ein schwächeres Signal der  $(\text{NH}_3)_n^+$ -Clusterionen.

Protonierte Clusterionen entstehen auf zwei Hauptwegen: zum einen über die Freisetzung von  $\text{NH}_2$  vom primär angeregten, neutralen molekularen  $\tilde{A}$ -Zustand aus mit anschließender Ionisation der  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4$ -Radikale (sogenannter *ADI-Prozess* - Ab-

sorption Dissoziation Ionisation [WPB92, PWB93]). Alternativ dazu ist auch die Ionisation des neutralen molekularen  $\tilde{A}$ -Zustandes und nachfolgende Stabilisierung durch  $\text{NH}_2$ -Abspaltung (*AID-Prozeß* - Absorption Ionisation Dissoziation) möglich. Eine detaillierte Analyse der Ionensignale als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit  $\tau$  zeigt, daß die Ionen durch mehrere verschiedene Kanäle gebildet werden. Diese wurden schematisch in einem kinetischen Modell [FRR97] erfaßt, welches eine konsistente Interpretation erlaubt. Dieses Schema ist demjenigen für die Ionen (Abb. 4.30) sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Protonen-Transferzuständen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+\dots\text{NH}_2$  liegt allerdings keine Evidenz für eine  $\text{NH}_2$ -Freisetzung von der Wasserstoff-Transferkonfiguration  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  aus vor. Das kinetische Modell ist für die Clustergrößen  $n = 2$  und  $3$  in dem Schema der Abb. 4.33 zusammengefaßt: Die Besetzungen der ver-



**Abbildung 4.33:** Schematische Darstellung der wesentlichen Reaktions- und Dissoziationskanäle in Ammoniakclustern nach Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes  $\{2\}$ . Von letzterem aus kann zum einen  $\text{NH}_2$  ausgestoßen werden  $\{4, 4'\}$ , zum anderen aber auch ein Wasserstofftransfer stattfinden. In der sekundär bevölkerten H-Transferkonfiguration  $\{3, 3'\}$  erfolgt der Zerfall u.a. durch  $\text{NH}_3$ -Freisetzung  $\{5\}$ .

schiedenen angeregten, neutralen Zustände  $\{k\}$ , die in obigem Reaktionsschema enthalten sind, entwickeln sich im Zeitablauf in der dargestellten, charakteristischen Weise. Das kinetische Modell, das bei der Anpassung der experimentellen Daten [FRR97] verwendet wurde, führt zu Zerfallszeiten  $\tau_2$  von einigen 100 fs für die Zustände  $\{2\}$  und  $\{2'\}$  sowie zu Lebensdauern  $\tau_3$  von einigen ps für  $\{3\}$  und  $\{3'\}$ . Für die Zustände  $\{4'\}$  und  $\{5\}$  wird dagegen nicht angenommen, daß sie nach ihrer Besetzung zerfallen<sup>7</sup>. Die Zeitentwicklung der angeregten Zustände wird von den entsprechenden Io-

<sup>7</sup>Man beachte, daß die Zustände  $\{3\}$  und  $\{5\}$  in ihrer Geometrie übereinstimmen, aber über unterschiedliche Reaktionspfade erreicht werden. Kanal  $\{3'\} \rightarrow \{5\}$  schließt das Abdampfen eines  $\text{NH}_3$ -

nensignalen reflektiert, die nach einer Ionisation durch den verzögerten Probeimpuls registriert werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß eine gewisse Unsicherheit in allen Pump-Probe-Ionisationsexperimenten unvermeidlich ist, da die Dynamik der ionisierten Spezies eine weitere Fragmentation entsprechend Abb. 4.30 ermöglicht. Letztere kann bei dieser Art von Experimenten, bei denen die Prozesse in den Ionen schneller als in einigen 100 ns ablaufen, nicht zeitaufgelöst beobachtet und damit von der Dynamik der neutralen Zustände nicht separiert werden.

Während in den früheren Experimenten die Zeitskalen für die relevanten dynamischen Vorgänge ermittelt wurden, so mußte doch das zur Erklärung der Daten herangezogene Modell spekulativ in bezug auf die beteiligten elektronischen Zustände, die Geometrie und Energetik bleiben. In einer MCSCF-*ab initio*-Studie des elektronisch angeregten Ammoniakdimers fanden J. K. Park und S. Iwata [PI97] lokale Minima, die einen stabilen Wasserstoff-Transfer-Zustand  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  {3,5} darstellen. Die Autoren zeigten auch, daß eine solche Cluster-Geometrie auf der Grundzustandspotentialenergiefläche nicht stabil ist. Das Verständnis der Details der Dynamik des Proton- und Wasserstoff-Transfers in diesen Systemen bleibt jedoch eine Herausforderung. Erschwert wird die Situation dadurch, daß der  $\tilde{A}$ -Zustand des Ammoniakdimers keine feste Struktur annimmt [PI97]. Dem Komplex werden drei Bewegungen zugeordnet: interne Rotation eines der beiden Monomere, Austausch-tunneln und Inversionstunneln eines der Monomere. Sie verhindern, daß man nach der Anregung von einer festen, Wasserstoffbrücken-gebundenen Struktur des Dimers ausgehen kann. Infolgedessen ist auch eine Angabe unmöglich, welche Schwingungen in welcher Höhe nach der mit einer starken Zunahme an innerer Energie verbundenen H-Migration angeregt sind.

Im folgenden werden zwei neue Ansätze dargestellt, um die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhellen. Zum einen wird die ultraschnelle H-Atom-Transfer-Reaktion, die sich der Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustandes anschließt, insbesondere für das Ammoniakdimer dadurch näher untersucht, daß der Energiefluß in den angeregten neutralen Clusterzuständen durch den Einsatz von fs-zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie direkt verfolgt wird. Zum anderen können die Ammoniakcluster nach der H-Migration in ihrer H-Transfergeometrie zu einem passenden Zeitpunkt durch Einstrahlen eines dritten fs-Laser-(Kontroll)-Impulses geeigneter Energie ein zweites Mal elektronisch angeregt werden, um die Dynamik und Energetik des angeregten H-Transferzustands des Moleküls ein und daher einen Energieverlust nach dem Anregungsprozeß.

des zu studieren. Hierdurch eröffnet sich auch die Möglichkeit, gezielt in die Dissoziationsdynamik einzugreifen und es wird gezeigt, daß sich mit Hilfe des Kontrollimpulses die Produktverteilung nach der Ionisation steuern läßt. *Ab initio*-Rechnungen von H.-H. Ritze, die die Erkenntnisse der vorangegangenen theoretischen Arbeit [PI97] zum H-Transfer-Zustand beträchtlich erweitern, werden ebenfalls vorgestellt und in die Diskussion miteinbezogen, da sie für eine fundierte Interpretation der experimentellen Resultate unerlässlich sind.

## 4.2.2 Analyse der H-Transfer-Reaktion in Ammoniakclustern

In diesem Unterkapitel soll die H-Transfer-Reaktion in Ammoniakclustern detailliert analysiert werden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der zugrundeliegenden Energetik mit Hilfe der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Die zugehörigen zeitabhängigen Ionensignale und das zu ihrer Auswertung erstellte kinetische Modell werden zuvor in Fortführung der Schilderung in der Einleitung ebenfalls diskutiert, weil sie für das Verständnis aller folgenden Ausführungen unerlässlich sind. Die Reaktionsdynamik wurde bereits vor der Anfertigung dieser Arbeit gründlich studiert, so daß die hier gezeigten und angepaßten zeitabhängigen Ionensignalkurven zur H-Transfer-Reaktion in Ammoniakclustern im wesentlichen die Arbeiten von W. Radloff, I. V. Hertel und ihren Mitarbeitern ([FRR96, FRR97]) reproduzieren. Zunächst werden jedoch die von H.-H. Ritze durchgeführten *ab initio*-Rechnungen zum H-Transfer-Zustand im Ammoniakdimer geschildert, da diese die Grundlage der Deutung der experimentellen Ergebnisse bilden.

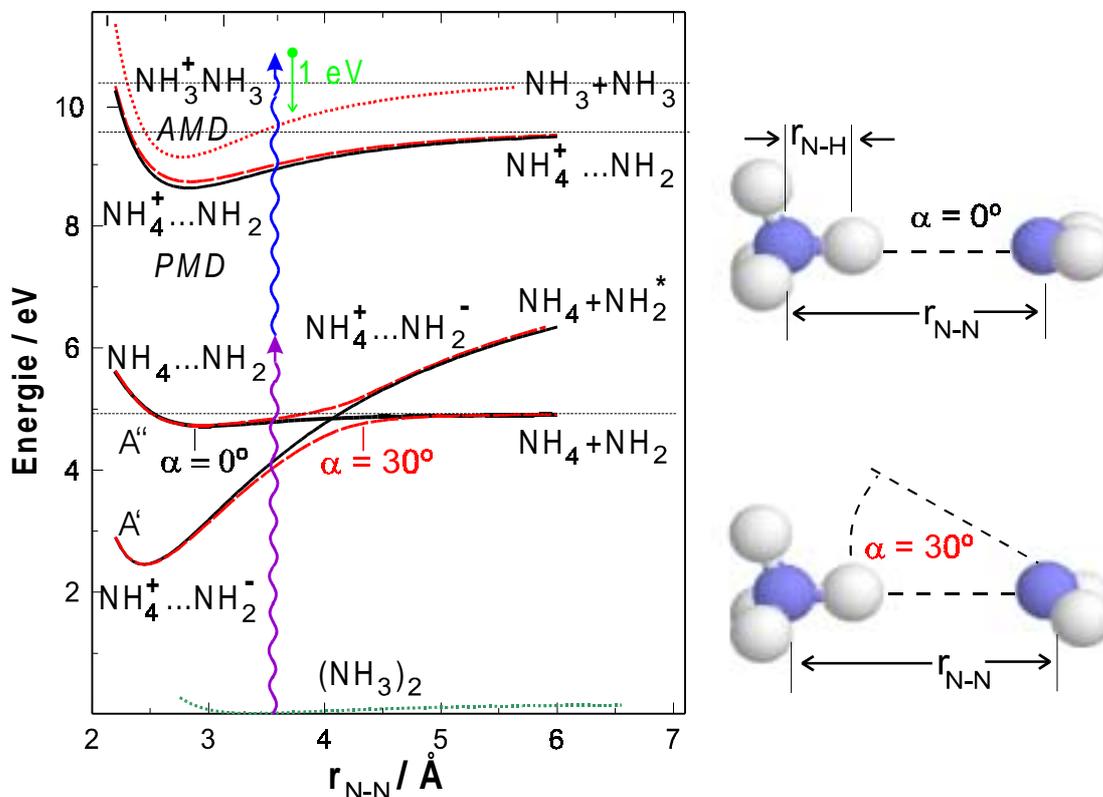
### 4.2.2.1 *Ab initio*-Rechnungen für das angeregte Dimer

Die im folgenden präsentierten *ab initio*-Rechnungen gehen von bestimmten Geometrien des Ammoniakdimers in angeregten Zuständen aus, die zu dem elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand von  $\text{NH}_3$  korrelieren. In früheren Arbeiten (s. z.B. [GAH91, TSY91, Tac96] und die darin zitierten Referenzen) wurde gezeigt, daß die stabilste ionische Konfiguration  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2$ , das 'protonated monomer in dimer' (PMD), etwa 0.55 eV unterhalb des Auftrittspotentials des Ammoniakdimerions ( $\text{AP} = 9.19$  eV) liegt. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, führt im Falle von Einphotonenionisation ein vertikaler

Übergang zu dem adiabatischen 'monomer in dimer' (AMD)  $\text{NH}_3^+ \dots \text{NH}_3$ , das aus einem Ammoniakion in seinem Grundzustand (planarer Gleichgewichtszustand) und einem neutralen Grundzustandsammoniakmolekül (pyramidale Geometrie) besteht. Für eine genügend hohe Ionisationsenergie ( $>9.54$  eV) ist die Fragmentation in  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  möglich, die mit steigender Photonenenergie dominiert.

In diesem Unterkapitel wird die Dynamik des ersten elektronisch angeregten Dimerzustandes  $\text{NH}_3\text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$  betrachtet, der sich durch einen Wasserstoffatomtransfer zu einem  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ -Komplex entwickelt. In bezug darauf wird die adiabatische Wechselwirkungsenergie der beiden niedrigsten elektronischen Zustände der  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ -Konfiguration als Funktion des N – N-Abstandes  $r_{N-N}$  studiert. Dabei wird die Genauigkeit der Arbeit von J. K. Park und S. Iwata [PI97] deutlich übertroffen, in der mehrere Reaktionspfade für Wasserstofftransfer nach elektronischer Anregung von  $(\text{NH}_3)_2$  unter Verwendung der 'Single Excitation Configuration Interaction'- (SECI) Methode analysiert wurden. Die hier vorgestellten Rechnungen umfassen auch Korrelationseffekte und wurden mit Hilfe des Programmpaketes MOLPRO 96 [KW92b] durchgeführt. Unter Verwendung umfangreicher Basissätze ergibt sich die potentielle Energie des Komplexes durch die Konstruktion der CASSCF-Wellenfunktionen, bei denen 16 Valenzelektronen auf 12 aktive Orbitale verteilt werden. Anschließend wendet man die MRCI-Methode mit Davidson-Korrektur an. In Tabelle 4.2 sind die der Literatur für diese Rechnungen entnommenen Geometrieparameter und einige der aktuellen Resultate aufgeführt.

Die Rechnungen gehen von der Geometrie aus, die in Abb. 4.34 (oben rechts) schematisch für  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  veranschaulicht ist. Die  $\text{NH}_4$ - und  $\text{NH}_2$ -Geometrien, wie sie experimentell für die freien Radikale bestimmt wurden ( $r_{N-H}^{(0)}$  und Bindungswinkel H – N – H), werden bis auf das zu transferierende H-Atom ( $r_{N-H}$ ) beibehalten. Die Rechnungen beschränken sich auf Geometrien, bei denen sich ein H-Atom (das zu  $\text{NH}_4$  gehört) auf der N – N-Achse befindet. Die anderen drei Wasserstoffatome von  $\text{NH}_4$  rotieren dagegen nahezu frei um diese Achse (Barriere  $< 0.5$  cm $^{-1}$ ). Für einen  $C_s$ -symmetrischen Komplex, bei welchem das  $\text{NH}_2$ -Molekül in der Symmetrieebene liegt, weisen die beiden niedrigsten elektronischen Zustände des Komplexes A'- und A''-Symmetrie auf. In Abb. 4.34 sind Schnitte durch diese beiden Potentialenergieflächen des Ammoniakdimersystems als Funktion des N...N-Abstandes  $r_{N-N}$  (bei festgehaltenem Abstand  $r_{N-H} = r_{N-H}^{(0)} = 1.05$  Å) für zwei verschiedene Verkippungswinkel  $\alpha$  der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in bezug auf die N – N-Achse dargestellt. Für  $\alpha = 0^\circ$  korreliert der



**Abbildung 4.34:** *Ab initio*-berechnete Potentialenergiekurven von  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  in seinen beiden tiefsten elektronischen Zuständen ( $A'$  und  $A''$ ) sowie in dem ionischen Grundzustand (PMD, s. Text) als Funktion des N—N-Abstandes  $r_{\text{N-N}}$ . Der Abstand  $\text{H}_3\text{N—H}$  wird bei  $r_{\text{N-H}} = 1.05 \text{ \AA}$  festgehalten. Die Energien sind in bezug auf das  $(\text{NH}_3)_2 \tilde{X}$ -Grundzustandsminimum angegeben ( $\cdots\cdots$  von [SAB86] übernommenes Potential). Die schematisch angegebenen Geometrien wurden nicht auf minimale Energien hin optimiert. In  $C_s$ -Symmetrie bilden der Ladungstransferzustand und der neutrale Zustand einen konischen Schnitt bei etwa  $r_{\text{N-N}} = 4 \text{ \AA}$  aus, falls  $\text{NH}_2$  in einer die N—N-Achse enthaltenden Ebene liegt (—). Bei einer verkippten Geometrie ist diese Kreuzung vermieden (---). Der ionische AMD-Zustand ( $\cdots\cdots$ ) ist schematisch aus [PWB93] übernommen (s. Text). Ebenfalls eingezeichnet sind die Energien des Pump- und Probephotons ( $\rightsquigarrow$ ) sowie des freigesetzten Photoelektrons ( $\bullet \rightarrow$ ).

Tabelle 4.2: Geometrien des  $(\text{NH}_3)_2$ -Systems und seiner Konstituenten.

System	elek. Zust.	Sym.-metrie	$r_{N-H}^{(0)}$ Å	$r_{N-H}^*$ Å	$r_{N-N}^*$ Å	B.winkel H-N-H	Referenz
$\text{NH}_4^+$	$\tilde{X}$	$T_d$	1.0285		-	109.47°	[SPM97]
$\text{NH}_4$	$\tilde{X}$	$T_d$	1.0515		-	109.47°	[SPM97]
$\text{NH}_3^+$	$\tilde{X}$	$D_{3h}$	1.025		-	120°	[RHM93]
$\text{NH}_2$	$\tilde{X}$	$C_{2v}$	1.024		-	103.36°	[DR59]
$\text{NH}_3$	$\tilde{X}$	$C_{3v}$	1.0116		-	106.68°	[BP57]
$\text{NH}_3$	$\tilde{A}$	$D_{3h}$	1.05..1.08		-	120°	[SK94]
$(\text{NH}_3)_2$	$\tilde{X}$	$C_s$			$\sim 3.4$		[OAW94]
$\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$	$\tilde{A}$	$C_s$	**	$\sim 1.1$	3.1	**	diese Arb.
$\text{NH}_4^+\dots\text{NH}_2^-$	$\tilde{X}$	$C_s$	**	$\sim 1.2$	2.5***	**	diese Arb.
$\text{NH}_4^+\dots\text{NH}_2$	$\tilde{X}$	$C_s$		***	2.8		diese Arb.

\* s. Abb. 4.34, 4.35

\*\* Gleichgewichtsgeometrien von  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  werden verwendet

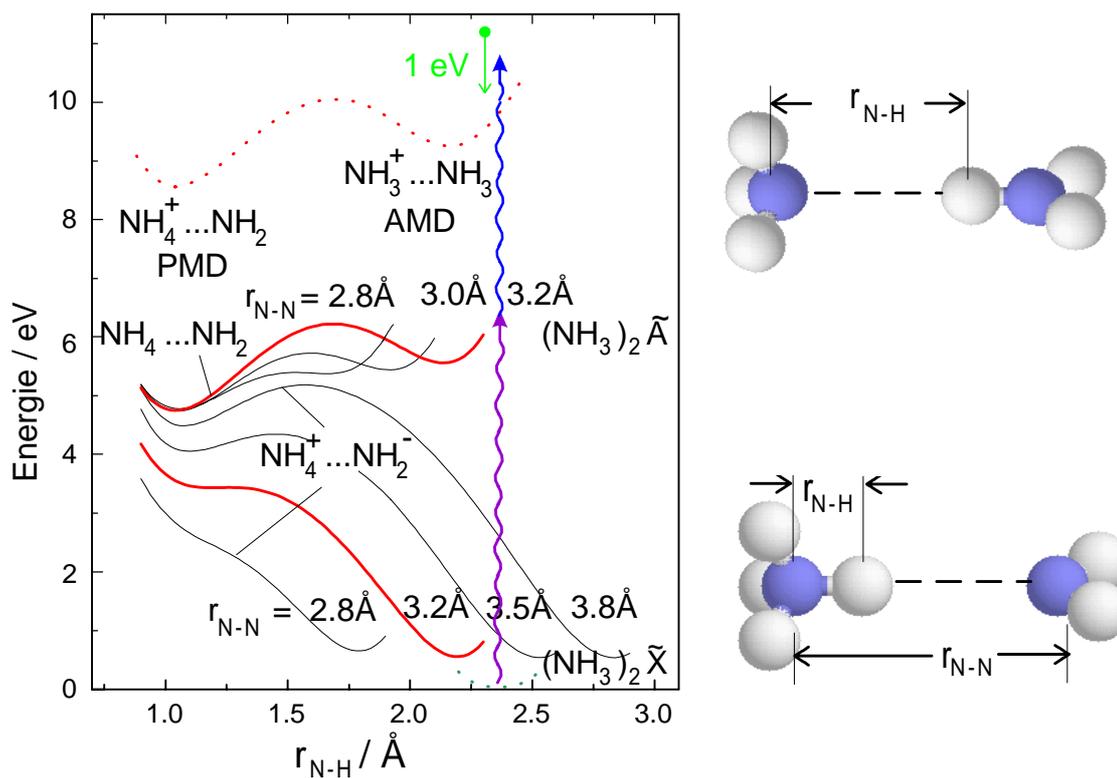
\*\*\* Gleichgewichtsgeometrie existiert nicht (Sattelpunkt)!

$A''$ -Zustand mit der Dissoziation in  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$ , wobei die beiden Radikale jeweils in ihren Grundzuständen gebildet werden. Die Bindungsenergie des H-Transferkomplexes  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  beträgt etwa 0.18 eV (Gleichgewichtsabstand  $r_{N-N} \sim 3.1$  Å). Der Ladungstransferzustand  $A'$  ( $\text{NH}_4^+\dots\text{NH}_2^-$ ) korreliert zu der Dissoziation in Grundzustands- $\text{NH}_4$  und elektronisch angeregtes  $\text{NH}_2^*$ . Allerdings stellt sich das vermeintliche Minimum bei  $r_{N-N} = 2.5$  Å als eine instabile Konfiguration heraus, die einem Sattelpunkt entspricht, durch welchen der Grundzustand  $\tilde{X}$  des neutralen Dimers  $(\text{NH}_3)_2$  erreicht werden kann (s. auch die Diskussion unten, Abb. 4.35).

Wie in Abb. 4.34 illustriert, wechselwirken der  $A'$ - und der  $A''$ -Zustand (d.h. sie stoßen sich ab), wenn die  $\text{NH}_2$ -Ebene verkippt ist ( $\alpha \neq 0$ ). Dies ist typisch (s. Kap. 2.4) für eine konische Durchdringung (bei  $r_{N-N} \sim 4.1$  Å). Es tritt eine nichtadiabatische Kopplung zwischen den Potentialenergieflächen beider elektronischer Zustände auf. Unter Verwendung der zustandsgemittelten CASSCF + MRCI-Methode wurden die adiabatischen Potentialkurven für  $\alpha = 30^\circ$  berechnet. Der minimale Energieabstand zwischen beiden Flächen wurde zu ungefähr 0.4 eV ermittelt.

In Abb. 4.34 sieht man ebenfalls das kationische Grundzustandspotential für die PMD-Konfiguration ( $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2$ ), das für  $\alpha = 0^\circ$  und  $\alpha = 30^\circ$  berechnet wurde. Man erhält eine Bindungsenergie von etwa 0.92 eV, was in guter Übereinstimmung zu früheren *ab initio*-Rechnungen steht [(0.87...1.17) eV [GAH91, PI97]]. Eine noch größere Bindungsenergie von 1.3 eV erhielten Amor et al. [AMS96]. Einen Konsistenztest für die hier erläuterte Rechnung bietet das Ionisationspotential des  $\text{NH}_4$ -Radikals. Der berechnete Wert von 4.50 eV kommt der experimentell bestimmten Größe von 4.62 eV sehr nahe [FTM94], wenn man außerdem berücksichtigt, daß die Nullpunktsschwingungsenergie in  $\text{NH}_4^+$  höher als in  $\text{NH}_4$  ist. Darüber hinaus liegt das  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ -Ionisationspotential (3.88 eV) dicht bei dem experimentell beobachteten Wert von 3.79 eV [FT95]. In einer früheren Arbeit wurde ein  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ -Ionisationspotential von 3.91 eV berechnet [ZEK84]. In Abb. 4.34 erkennt man eine schematische Darstellung des Potentialverlaufs für das adiabatische 'monomer in dimer' (AMD, links oben). Dort wird gezeigt, wie die AMD-Konfiguration durch eine Zweiphotonenionisation mit einem Pump- und einem Probephoton von dem neutralen Dimergrundzustand aus [SAB86] in den Franck-Condon-Bereich des Ions führt, begleitet von der Freisetzung eines Elektrons ( $\bullet \rightarrow$ ).

Ein Schnitt durch die Potentialenergieflächen entlang der N – H-Koordinate für mehrere relevante Werte von  $r_{N-N}$  ist in Abb. 4.35 gegeben. Das stabile Minimum des angeregten  $A''$ -Zustandes bei  $r_{N-H} \sim 1 \text{ \AA}$  entspricht  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  (Abb. 4.35 unten rechts), während das zweite, flache Minimum bei größeren Distanzen ( $r_{N-H} \sim r_{N-N} - 1 \text{ \AA}$ ) zu der angeregten  $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$ -Geometrie des  $\tilde{A}$ -Zustandes (Abb. 4.35 oben rechts) gehört. Es ist davon auszugehen, daß diese Konfiguration  $\text{NH}_3(\tilde{X}) \dots \text{NH}_3(\tilde{A})$ , die der ionischen AMD-Geometrie ähnelt [ $\text{NH}_3(\tilde{A})$  ist gleichfalls von planarer  $D_{3h}$ -Symmetrie], in dem hier durchgeführten Experiment zu Beginn durch das Pumpphoton angeregt wird. Man erkennt, daß die  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ - und  $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$ -Geometrien durch eine Barriere separiert sind, die mit abnehmendem Abstand  $r_{N-N}$  kleiner wird und für  $r_{N-N} \lesssim 2.8 \text{ \AA}$  schließlich völlig verschwindet. Dieses Result ähnelt demjenigen von J. K. Park and S. Iwata [PI97], allerdings sind die hier ermittelten Barrieren infolge der Berücksichtigung von Elektronenkorrelationseffekten um (20...30)% niedriger. Wie oben bereits erwähnt, zeigt Abb. 4.35, daß der total symmetrische  $A'$ -Zustand zu dem elektronischen Grundzustand ( $\tilde{X}$ ) von  $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$  korreliert (man beachte, daß die Geometrie hier nicht optimiert ist, weshalb das Energieminimum oberhalb von Null liegt). Bei kleinen  $r_{N-H}$ -



**Abbildung 4.35:** *Ab initio*-berechnete Potentialenergiekurven von  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  in seinen beiden tiefsten elektronischen Zuständen und in dem ionischen Grundzustand als Funktion des  $\text{H}_4\text{N} \dots \text{H}$ -Abstandes  $r_{\text{N-H}}$  für mehrere N–N-Abstände  $r_{\text{N-N}}$ . Die Energien sind in bezug auf das  $(\text{NH}_3)_2 \tilde{\text{X}}$ -Grundzustandsminimum angegeben. Ansonsten wie Abb. 4.34. Man beachte, daß die schematisch illustrierten Geometrien nicht auf minimale Energien hin optimiert wurden.

Abständen weist dieser Zustand Ladungstransfercharakter auf,  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2^-$ . Er ist jedoch nicht stabil, weil für  $r_{N-N} < 3.3 \text{ \AA}$  das Proton ohne Barriere zurücktransferiert werden kann ( $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2^- \rightarrow \text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$ ). Dies führt zu hoch schwingungsangeregtem  $(\text{NH}_3)_2$  in seinem elektronischen Grundzustand und damit zu schneller Fragmentation [die Bindungsenergie von  $(\text{NH}_3)_2$  beträgt 0.16 eV [GAH91]].

Die aus verschiedenen Quellen abgeleitete Energetik des Systems ist in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

**Tabelle 4.3:** Energetik des  $(\text{NH}_3)_2$ -Systems, wie sie in den Abb. 4.41 und 4.42 dargestellt ist (vgl. unten).

Konfiguration	Zustand	Energie /eV $E(\text{Konfiguration})$	Bemerkungen, Referenzen
$\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$		$10.19 + 0.16 = 10.35$	IP [RHM93]+ $E(\text{NH}_3 + \text{NH}_3)$
$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$		9.54	AP [KHW88]
$(\text{NH}_3)_2^+$		9.19	AP[KHW88](AMD)
$\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2$		8.62	d. Arb.; 8.67 n. Ref. [GAH91]
$\text{NH}_3 (\tilde{A}) + \text{NH}_3$		$5.73 + 0.16$	[Her91] [VME87]
$(\text{NH}_3)_2 (\tilde{A})$	{2}	$\lesssim 5.6$	diese Arbeit
$\text{NH}_4 + \text{NH}_2$	{4}	4.91	Ref. [SL65]; 4.92*
$\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$	{3}, {5}	4.74	diese Arbeit
$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 + \text{H}$		$4.63 + 0.16$	[GGB85]
$\text{NH}_3 + \text{NH}_3$		0.16	Ref. [CTM79]
$(\text{NH}_3)_2$	{1}	0	Referenzpunkt

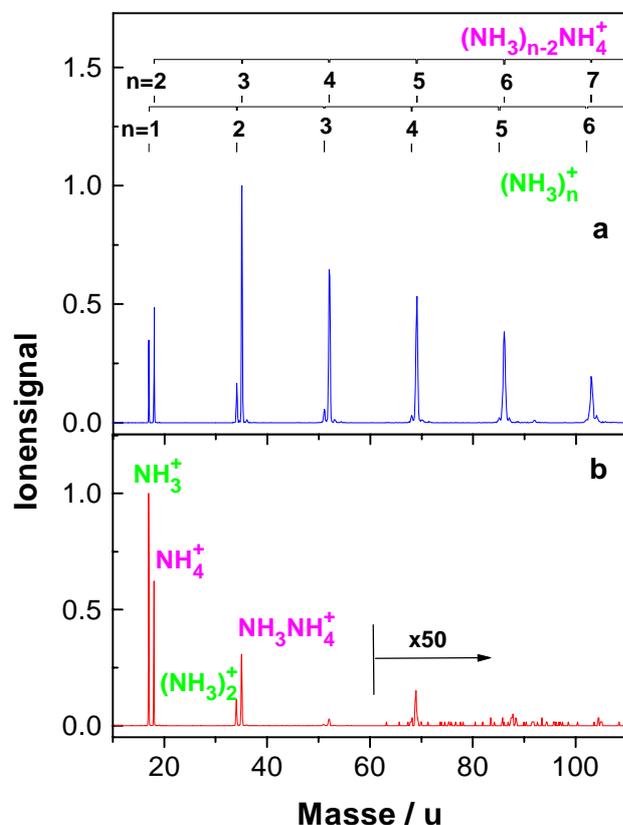
\*aus  $E(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2) - \text{IP}(\text{NH}_4)$ [FT95]

Im folgenden werden die experimentellen Resultate analysiert und dabei zunächst die Zeitabhängigkeiten zugehörigen Ionensignale rekapituliert.

#### 4.2.2.2 Zeitabhängige Ionensignale und kinetisches Modell

Die Ammoniakcluster werden, wie in Kap. 2.2.1 erläutert, durch adiabatische Expansion von Ammoniakgas in Helium als Trägergas (Gesamtdruck: 1.2 bar) durch eine

gepulste Düse erzeugt. Man kann dabei grob zwischen zwei Betriebsmodi unterscheiden, die anhand der beiden Massenspektren in Abb. 4.36 charakterisiert werden können. Die



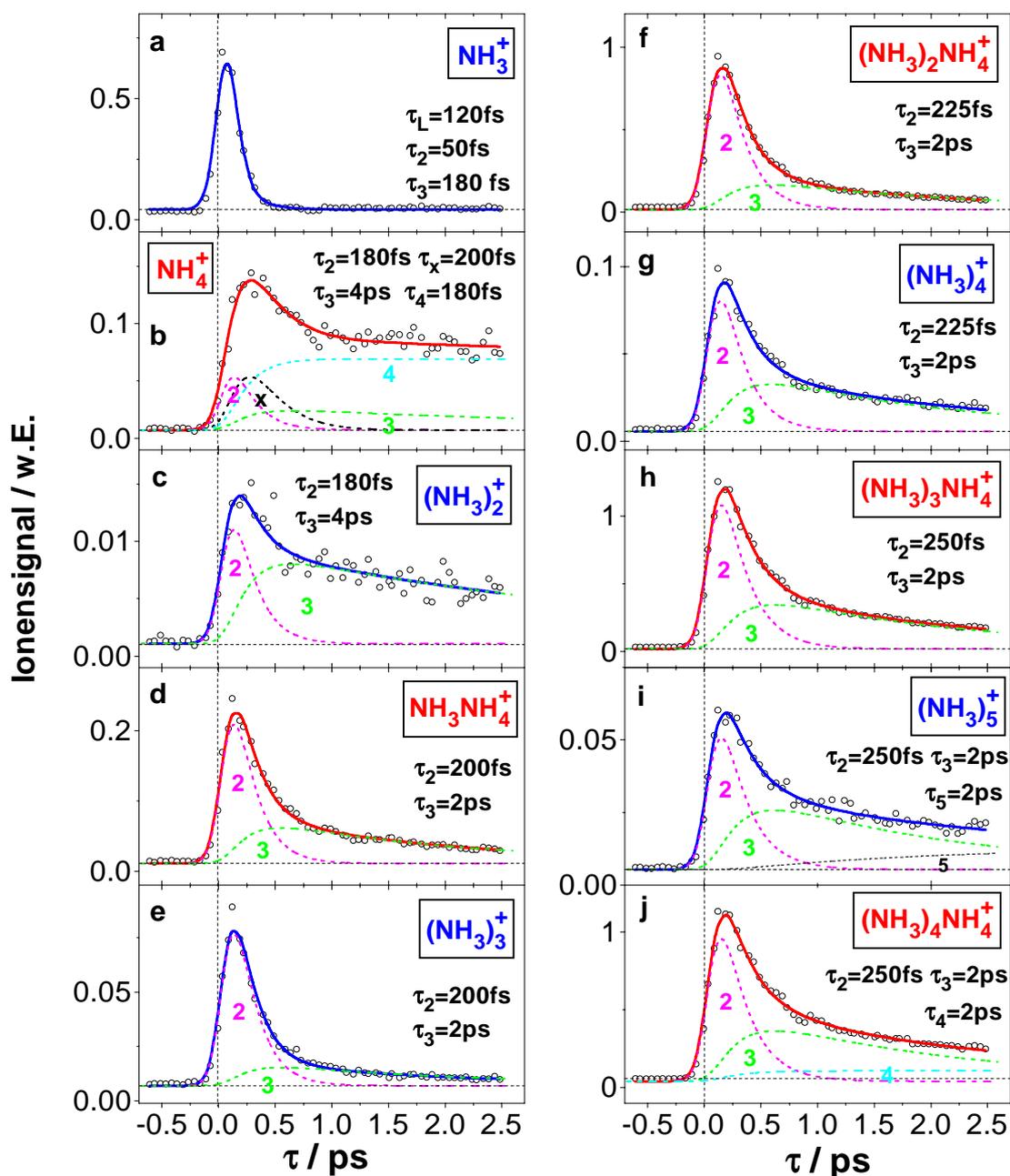
**Abbildung 4.36:** Typische Massenspektren von Ammoniakclustern für  $\lambda_1 = 200$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm bei verschiedenen Expansionsbedingungen [breite (a) und schmale (b) Clusterverteilung]. Die Pump-Probe-Verzögerungszeit ist bei allen Einzelsignalen jeweils so gewählt, daß das Signalmaximum wiedergegeben wird.

Cluster wurden dabei durch den Pumpimpuls bei  $\lambda_1 = 200$  nm (6.2 eV) in ihren elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand angeregt und durch einen Probeimpuls bei  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm (4.65 eV) ionisiert. Je nachdem, ob man eine hohe Ammoniakkonzentration (a), z.B. 8 Vol%, oder eine niedrige (b), z.B. 0.8 Vol% wählt, ergibt sich eine breite (a) oder eine schmale (b) Clusterverteilung. Einen analogen Effekt erzielt man, wenn man die Laserimpulse an der Vorderfront (b) oder im mittleren Bereich (a) des Clusterstrahls einstrahlt. Bei beiden Methoden führt jeweils die erhebliche Verringerung der Anzahl der Stöße der Ammoniakmoleküle oder -cluster im Molekularstrahl zu einer Unterdrückung größerer Clustermassen. Dies hat den Vorteil, daß die Verfälschung der beobachteten Ionen-

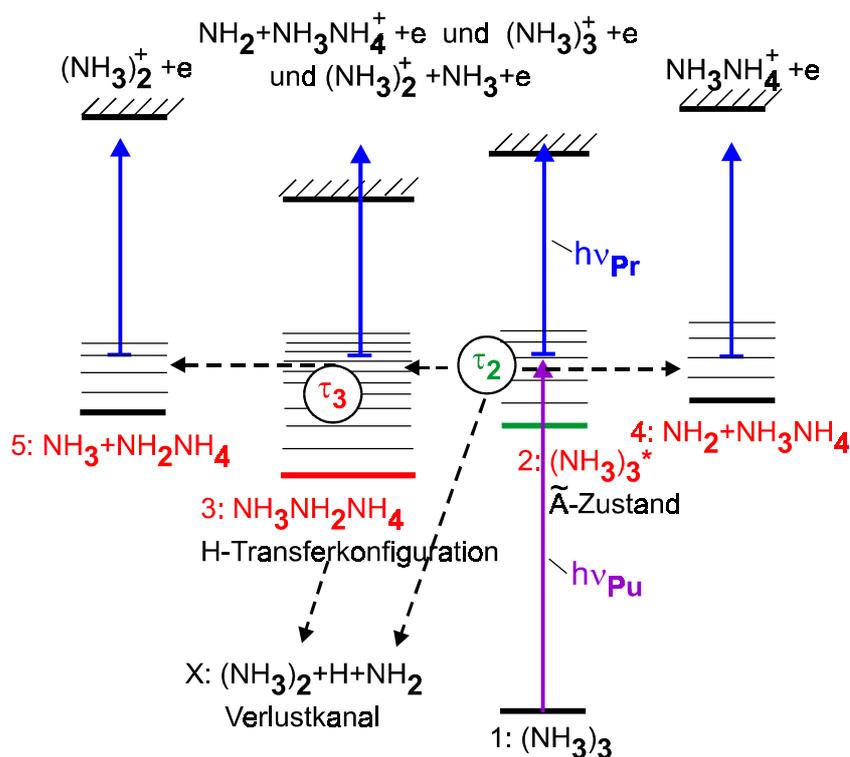
und Elektronensignale durch Fragmentation größerer Clusterionen minimiert wird. Wie man durch Vergleich des  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signals mit dem  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_3$ -Signal (letztere Spezies ist Fragment von  $(\text{NH}_3)_3^+$  oder größeren Clusterionen) erkennt, kann man solche Anteile jedoch nicht völlig unterbinden, weshalb sie in geeigneter Weise berücksichtigt werden müssen. Dies wird in den folgenden Unterkapiteln jeweils erläutert. In den Massenspektren der Abb. 4.36 erkennt man deutlich die bereits in der Einleitung erklärten Serien für die dominierenden protonierten Cluster  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  und die homogenen Ionen  $(\text{NH}_3)_3^+$ . Letztere fragmentieren aufgrund der mit dem vertikalen Übergang verbundenen hohen Überschußenergie (s. Einleitung) zu einem großen Teil. Mit Hilfe eines dritten 'Kontrollaserimpulses' kann man dieses Fragmentationsmuster jedoch zugunsten der homogenen Clusterionen verändern, wie im Schlußabschnitt dieses Kapitels demonstriert wird.

In Abb. 4.37 sind zeitabhängige Ionensignale für eine breite Clusterverteilung und für die kleinere Probephotonenenergie  $h\nu = 3.1 \text{ eV}$  ( $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$ ) gezeigt. Letztere wurde gewählt, um die Überschußenergie in den Clustern möglichst gering zu halten. Bei einer Gesamtphotonenenergie von 9.3 eV treten große Signale erst ab dem Ammoniaktetramer (Abb. 4.37 g) bzw. seinem Fragment  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$  auf (Abb. 4.37 f). Dies kann man darauf zurückführen, daß das Ammoniakmonomer, -dimer und -trimer aufgrund ihrer im Vergleich zu größeren Clustern höheren vertikalen Ionisationspotentiale (vgl. Abb. 4.31) mit einem Einphotonenprozeß bei der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$  nicht oder weniger effektiv ionisiert werden können. Man beachte hierzu die verschiedenen Skalen der Ordinaten in Abb. 4.37, welche die unterschiedlichen Ionensignalstärken angeben. Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.37 sind theoretischen Anpassungen, die konsistent innerhalb desselben kinetischen Modells (Abb. 4.38) durchgeführt wurden. Der kohärente, resonante Anregungsprozeß durch den Pumpimpuls wird unter Verwendung optischer Blochgleichungen beschrieben, an die man Ratengleichungen für die Zeitentwicklung der verschiedenen sekundär besetzten Zustände koppelt. Den Verzögerungszeitnullpunkt zwischen dem Pump- und dem Probeimpuls sowie die Laserimpulslänge werden durch ein Toluolkalibrationssignal bestätigt.

Von dem  $\text{NH}_3$ -Molekül weiß man ([FRR96, FRR97]), daß es im Energiebereich um 6.2 eV innerhalb von etwa 50 fs dissoziiert. Der sehr kleine, zusätzliche Anteil in Abb. 4.37a, der mit der Zeitkonstanten  $\tau_3 = 180 \text{ fs}$  verbunden ist, rührt von Fragmentation der Dimer- und Trimerkationen nach einer Zweiprobephotonenionisation



**Abbildung 4.37:** Ionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pump- ( $\lambda_1 = 200\text{ nm}$ ) und dem Probeimpuls ( $\lambda_2^{(1)} = 400\text{ nm}$ ) für  $(\text{NH}_3)_n^+$  (a, c, e, g, i) und  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  (b, d, f, h, j). Die Laserimpulsdauer beträgt  $\tau_L = 120\text{ fs}$ . Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven gemäß dem kinetischen Modell der Abb. 4.38 mit den jeweils angegebenen Zeitkonstanten und Einzelbeiträgen (gestrichelte Kurven).

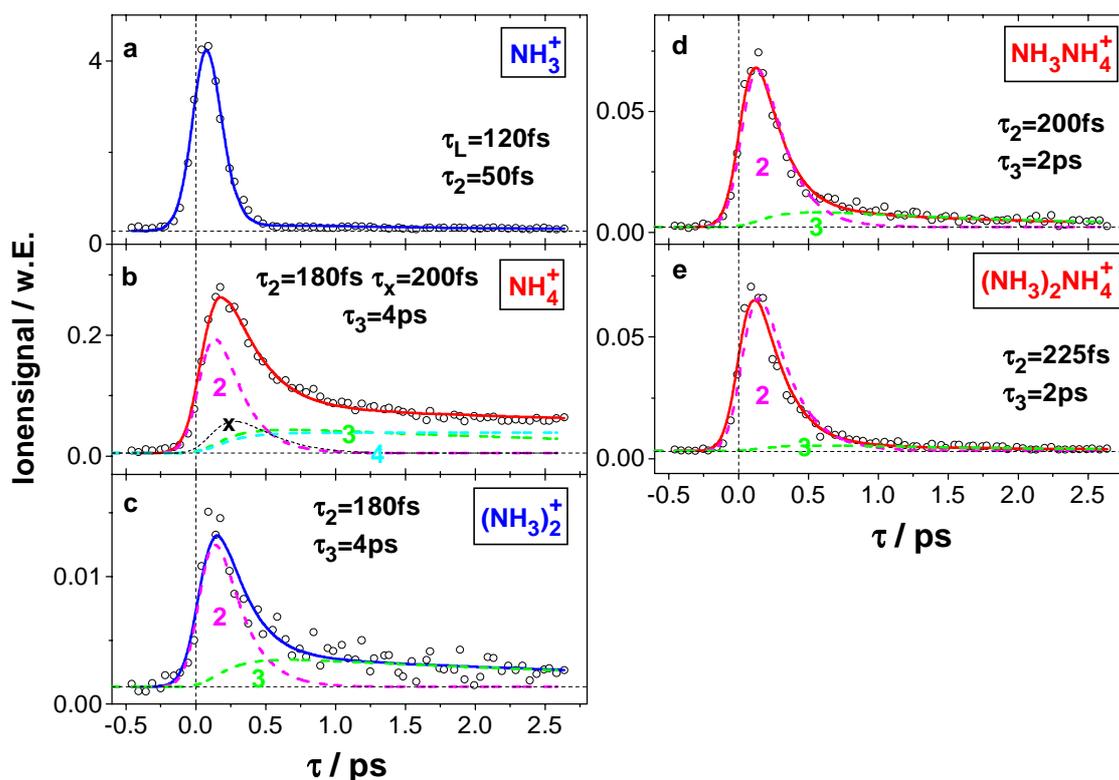


**Abbildung 4.38:** Kinetisches Modell für die Dynamik von Ammoniakclustern nach Anregung des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes. Als spezifisches Beispiel ist der  $(\text{NH}_3)_3$ -Cluster gewählt. Verschiedene Zwischenzustände tragen zum Ionensignal bei.  $\tau_2$  und  $\tau_3$  bezeichnen die Lebensdauern der beiden Konfigurationen (2) und (3) des elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustandes.

her. Die sehr schnelle Abnahme der Clusterionensignale in Abb. 4.37 kann man durch Zeitkonstanten  $\tau_2$  zwischen 180 fs und 300 fs charakterisieren, die langsam mit der Clustergröße zunehmen, während der sich anschließende Zerfall mit  $\tau_2 \sim 2$  ps nahezu größenunabhängig ist. Wie in Abb. 4.38 anhand des Trimers als einem Beispiel für alle Clustergrößen dargestellt wird (vgl. auch Abb. 4.33), führt der Zerfall des primär angeregten Zustandes (2) (elektronischer  $\tilde{A}$ -Zustand) zu dem fragmentierten Zustand (4), der H-Transferkonfiguration (3) und dem Verlustkanal X. Dies bedeutet, daß die Besetzung der Zustände (3) und (4) mit derselben Zeitkonstanten  $\tau_2$  erfolgt, mit welcher Zustand (2) entvölkert wird. Der Zerfall des H-Transferzustandes (3) mit der Zeitkonstanten  $\tau_3$  ist u.a. durch das Abdampfen eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls bedingt. Dadurch entsteht Zustand (5), d.h. ein Signal bei einer um ein Molekül reduzierten Clustergröße. Deshalb lassen sich die konstanten Signale der homogenen Cluster bei langen Verzögerungszeiten ( $\tau > 2$  ps) in Abb. 4.37 durch Abdampfen von  $\text{NH}_3$  erklären, der eine Ionisation durch

das Probephoton folgt. Die langlebigen Signalanteile der protonierten Spezies entstehen durch Ionisation der fragmentierten Zustände (4). In Abb. 4.37 sind die einzelnen Signalbeiträge durch gestrichelte Linien und die zu den verschiedenen Kanälen gehörigen Ziffern (2) - (5) gekennzeichnet. Die durchgezogene Gesamtanpassungskurve ergibt sich aus der Überlagerung aller Einzelanteile.

Die zeitabhängige Ionensignale für eine schmale Clusterverteilung in Analogie zu den Signalen in Abb. 4.37 sind in Abb. 4.39 wiedergegeben. Vergleicht man jeweils die



**Abbildung 4.39:** Zeitabhängige Ionensignale bei schmaler Clusterverteilung für  $(\text{NH}_3)_n^+$  (a, c) und  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  (b, d, f). Ansonsten wie in Abb. 4.37.

Signalhöhe von  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$  mit derjenigen von  $\text{NH}_4^+$ , so stellt man fest, daß bei der schmalen Verteilung das Signal des größeren Komplexes etwa um einen Faktor 40 kleiner ist als bei der breiten Verteilung. Diese Verringerung ist aufgrund der zugehörigen Massenspektren (Abb. 4.36) zu erwarten. Sie wirkt sich dahingehend aus, daß der Anteil der Signale, der durch dissoziative Ionisation der jeweils größeren Clusterspezies entsteht, bei der schmalen Verteilung stark unterdrückt wird. Man erkennt dies in Abb. 4.39 daran, daß der Signalanteil (3), der von der Ionisation der Cluster in der H-

Transferkonfiguration herrührt, deutlich kleiner ist als bei den entsprechenden Signalen der breiten Verteilung.

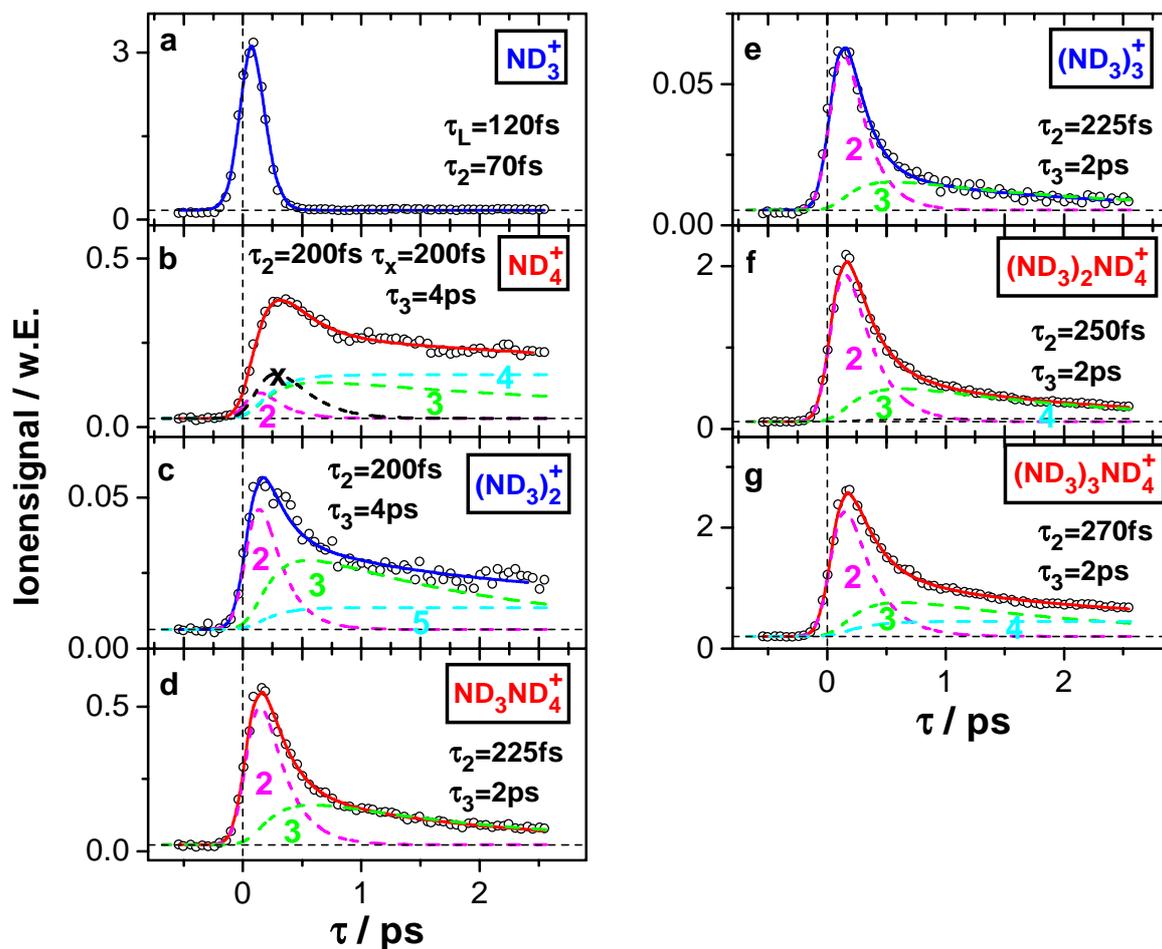
In Abb. 4.40 werden die zeitabhängige Ionensignale für die breite Verteilung von  $(\text{ND}_3)_n$ -Clustern und ihren Fragmenten in Analogie zu den undeuterten Clustersignalen in Abb. 4.37 gezeigt. Man erkennt durch den Vergleich der beiden Fälle, daß für die Reaktionsdynamik des Wasserstofftransfers nur ein schwacher Isotopieeffekt auftritt, d.h. eine kleine Verlängerung der Lebensdauer  $\tau_2$  des primär angeregten  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes. Bei den Untersuchungen in den folgenden Unterkapiteln zur Dynamik in der H-Transferkonfiguration nach elektronischer Anregung dagegen ist ein drastischer Isotopieeffekt zu verzeichnen.

In Erweiterung des exemplarischen und vereinfachten Schemas zum kinetischen Modell des Trimers in Abb. 4.38 wird in Abb. 4.41 ein alle wesentlichen Beiträge umfassendes Zerfalls- und Reaktionsschema für die Zustände  $\{k\}$  des Dimers und die Zustände  $\{k'\}$  des Trimers angegeben. Die Photonenenergien, die in dem folgenden Pump-Probe-Experiment verwendet werden, sind ebenfalls angedeutet. Die Reaktionswege, die in dem hier zugrundeliegenden kinetischen Modell zum Tragen kommen, sind vollständig angezeigt und werden unten zusammen mit den experimentell beobachteten Photoelektronenspektren erläutert. In Abb. 4.42 sind alle Energiewerte zusammengefaßt, die für die Interpretation der Photoelektronenspektren relevant sind.

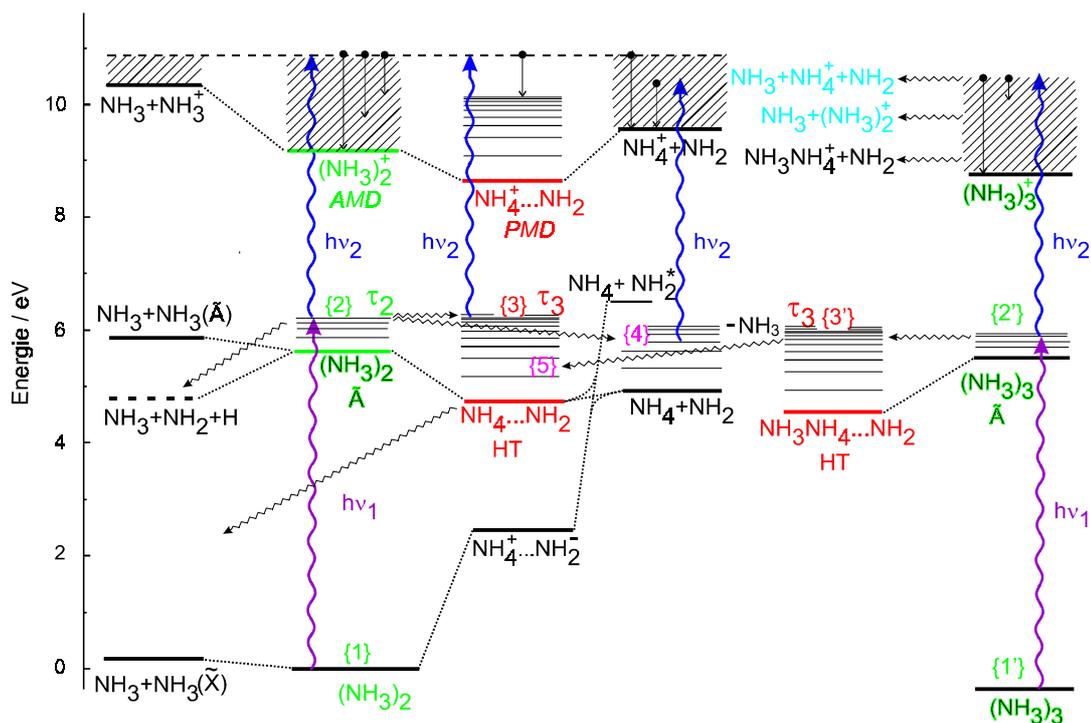
#### 4.2.2.3 fs-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren

Bei der Aufnahme der Photoelektronenspektren müssen zur Unterdrückung zufälliger Koinzidenzen die Laserfluenzen, wie in Kap. 2.2.2.2 dargelegt, stark reduziert werden, um Ionisationsraten sicherzustellen, die so niedrig sind, daß erheblich weniger als ein Ereignis pro Laserimpuls detektiert wird. Typischerweise werden in diesem Experiment  $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für den Pumpimpuls und  $40 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  für den Probeimpuls gewählt. Mit diesen Fluenzen erhält man Gesamtkoinzidenzraten von weniger als 0.05 pro Laserimpuls, so daß der Beitrag unkorrelierter Koinzidenzen weniger als 5% beträgt. Der in dem nun vorgestellten Experiment verbleibende, von falschen (unkorrelierten) Koinzidenzen herrührende, kleine Signalbeitrag wird in geeigneter Weise (s. Kap. 2.2.2.2) korrigiert.

In Abb. 4.43 sind die über alle Elektronenenergien integrierten Photoelektronensig-

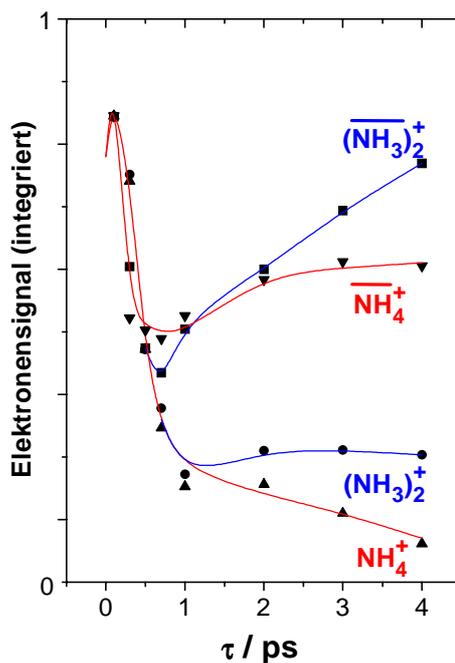


**Abbildung 4.40:** Ionenausbeute bei breiter Clusterverteilung als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pump- ( $\lambda_1 = 200$  nm) und dem Probeimpuls ( $\lambda_2^{(1)} = 400$  nm) für  $(\text{ND}_3)_n^+$  (a, c, e) und  $(\text{ND}_3)_{n-2}\text{ND}_4^+$  (b, d, f, g). Die Laserimpulsdauer beträgt  $\tau_L = 120$  fs. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven mit den jeweils angegebenen Zeitkonstanten und Einzelbeiträgen (gestrichelte Kurven).



**Abbildung 4.41:** Energiediagramm (skaliert, vgl. Tab. 4.3) für die Zustände  $\{k\}$  des Dimers und die Zustände  $\{k'\}$  des Trimers. Die Lebensdauern dieser Zustände werden jeweils durch  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  und  $\tau_{3'}$  gekennzeichnet. Die Energien der beiden Photonen ( $\rightsquigarrow$ ) wie auch einige Beispiele für diejenigen der Photoelektronen ( $\bullet \rightarrow$ ) sind angedeutet. Rearrangement- und Dissoziationskanäle werden schematisch durch ( $\rightsquigarrow$ ) repräsentiert. Bei horizontaler Zeichnung gilt Energieerhaltung und bei schräger tritt Energieverlust infolge von Fragmentation auf. Die zu den Produkten  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$  and  $\text{H}$  führenden Dissoziationskanäle werden nicht aufgeführt, da sie hier nicht nachgewiesen werden können.





**Abbildung 4.43:** Zeitabhängige integrierte Photoelektronenspektren von  $(\text{NH}_3)_2^+$  (●) und  $\text{NH}_4^+$  (■) für die schmale Clusterverteilung (Abb. 4.36b) wie auch von  $(\text{NH}_3)_2^+$  (▲) und  $\text{NH}_4^+$  (▼) für die breite Verteilung (Abb. 4.36a). Alle Ionensignale sind auf ihre jeweiligen Maxima bei 100 fs normiert.

sungen verwendete Probephotonenenergie von  $h\nu_2^{(1)} = 3.1 \text{ eV}$  ( $\lambda_2^{(1)} = 400 \text{ nm}$ ) nicht zur Ionisation der auf der ps-Zeitskala sekundär gebildeten Ammoniakcluster ausreicht (vgl. Abb. 4.38 bzw. Abb. 4.41). Dieser Beitrag ist für die breite Clusterverteilung groß, bei niedrigen Ammoniakkonzentrationen wirkt er sich jedoch kaum aus.

Als zweiter Schritt wird nun der Beitrag zu den Ammoniakdimerionensignalen abgeschätzt, der von der Fragmentation größerer Cluster in ihrem ionischen Zustand herrührt (vgl. Abb. 4.38 oben bzw. Abb. 4.41 oben). Man kann dies mit Hilfe einer Analyse des für die schmale Clusterverteilung (Abb. 4.36b) gemessenen Massenspektrums durchführen. Hierbei beobachtet man wesentliche Konzentrationen  $c_n$  der neutralen Cluster  $(\text{NH}_3)_n$  in dem Molekularstrahl nur bis zu  $n = 3$ . Nimmt man näherungsweise gleiche Ionisationswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Größen  $(\text{NH}_3)_n$ ,  $n = 1-3$ , an, so können die gemessenen Ionensignale  $[I_n^+]$  durch folgende Gleichungen beschrieben

**Tabelle 4.4:** Für die schmale Clusterverteilung abgeschätzte Verzweigungsverhältnisse  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_3$  und Konzentrationsverhältnisse  $c_1/c_2$ ,  $c_2/c_3$  (s. Text).

$\alpha_2$	$\beta_3$	$\alpha_3$	$(1 - \alpha_3 - \beta_3)$	$c_1/c_2$	$c_2/c_3$
$\leq 0.9$	0	$\geq 0.9$	$\leq 0.1$	1.45	1.9
$\leq 0.9$	0.1	$\geq 0.8$	$\leq 0.1$	1.55	1.6

werden:

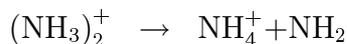
$$[\text{NH}_3^+] = c_1 \quad (4.20)$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_2\alpha_2 + c_3\beta_3 \quad (4.21)$$

$$[\text{NH}_3\text{NH}_4^+] = c_3\alpha_3 \quad (4.22)$$

$$[(\text{NH}_3)_2^+] = c_2(1 - \alpha_2) + c_3(1 - \alpha_3 - \beta_3). \quad (4.23)$$

Dabei bezeichnen  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  und  $\beta_3$  jeweils die Verzweigungsverhältnisse für die ionischen Fragmentationskanäle



Darüber hinaus wird der Fragmentationskanal  $(\text{NH}_3)_2^+ \rightarrow \text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$  ausgeschlossen - was zumindest für  $E_{el} > 0.5$  eV experimentell gesichert ist (vgl. [GAH91]) - und das kleine, verbleibende  $(\text{NH}_3)_3^+$ -Signal (vgl. Abb. 4.36b) vernachlässigt.

Setzt man die gemessenen Ionensignalstärken ein (Abb. 4.36b), so kann man das Gleichungssystem unter der Voraussetzung  $\alpha_3 + \beta_3 \geq \alpha_2$  lösen. Letztere besagt, daß die ionische Fragmentation durch  $\text{NH}_2$ -Verlust für das Trimer effizienter als für das Dimer ist, wie es für Ammoniakclusterverteilungen im allgemeinen akzeptiert ist (aufgrund des niedrigeren Ionisationspotentials des Trimers ist dessen Überschußenergie im Ion größer). Die sich ergebenden Resultate sind in Tabelle 4.4 für die beiden Fälle  $\beta_3 = 0$  und  $\beta_3 = 0.1$  zusammengefaßt, d.h. für vernachlässigbare oder kleine  $\text{NH}_4^+$ -Bildung durch  $(\text{NH}_3)_3^+$ -Fragmentation.

Der Vergleich der Clusterkonzentrationsverhältnisse für  $\beta_3 = 0$  und  $\beta_3 = 0.1$  zeigt, daß in letzterem Falle die Clusterverteilung weniger stark reduziert ist als angenommen,

im Gegensatz zu der erwarteten Relation für eine schmale Verteilung. Daher sollte ein verhältnismäßig kleines Verzweigungsverhältnis  $\beta_3 \leq 0.1$  vorliegen.

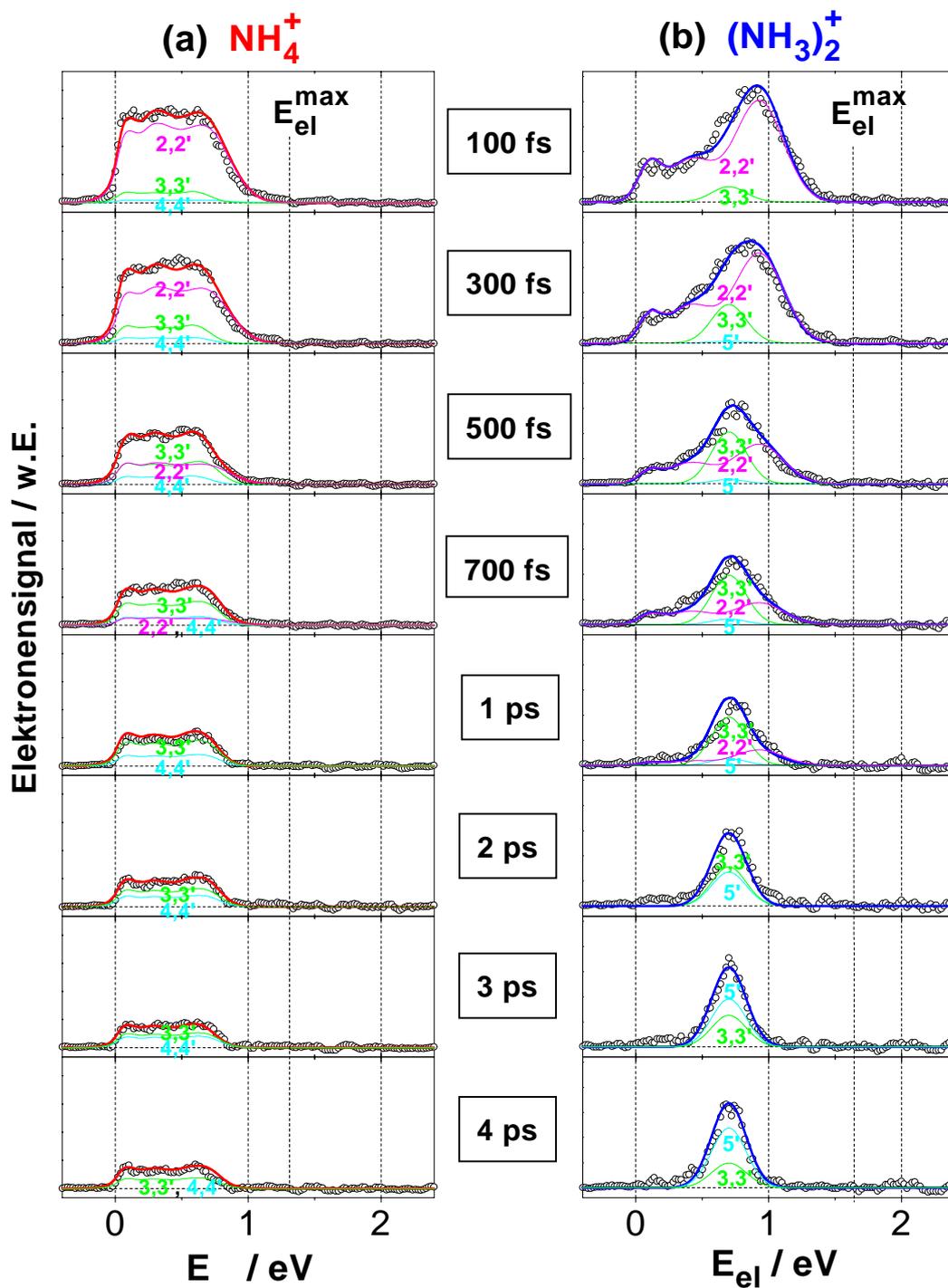
Für das hier vorrangig interessierende Verhältnis des  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signalanteils, der auf die Ionisation des Dimers zurückzuführen ist, zu demjenigen, welcher der Fragmentation des Trimerions entstammt, erhält man näherungsweise

$$c_2 (1 - \alpha_2) / c_3 (1 - \alpha_3 - \beta_3) \geq 1.8 . \quad (4.24)$$

Daher ist das gemessene Elektronenspektrum von  $(\text{NH}_3)_2^+$  hauptsächlich dem Dimer zuzuordnen und der durch die Fragmentation des Trimerions verursachte Beitrag beläuft sich auf etwa ein Drittel des gesamten  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signals.

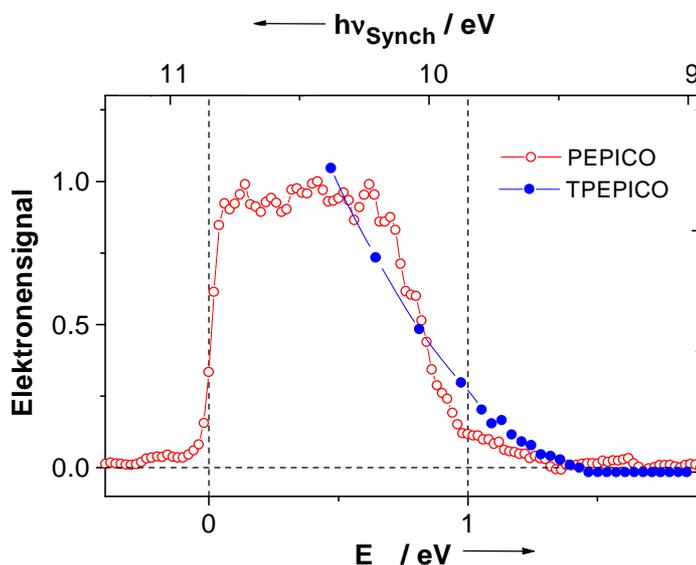
Um mögliche Komplikationen durch die Beiträge größerer Cluster zu dem Dimer- (Trimer-) Signal zu vermeiden, konzentriert sich die Darstellung im folgenden auf die schmale Clustergrößenverteilung. Die Resultate für Messungen bei breiter Verteilung werden anschließend zum Vergleich angegeben. Für den ersteren Fall werden insbesondere die experimentell beobachteten Photoelektronenspektren der Clusterionen  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_4^+$  bei verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen dem Pump- und dem Probe-photon diskutiert (der Einfachheit halber wird von 'PES' für  $(\text{NH}_3)_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  etc. gesprochen). Die hierfür relevanten Ionisations-, Rearrangement- und Dissoziationskanäle sind in den Abb. 4.41 und 4.42 zusammengestellt. An diesen Abbildungen orientiert sich die folgende Interpretation der experimentellen Daten.

Zunächst sollen die PES bei kurzen Verzögerungszeiten, d.h. bei  $\tau = 100$  fs, näher beleuchtet werden. Bei dieser Verzögerungszeit erreichen die Koinzidenzen- und -elektronensignale ihr jeweiliges Maximum infolge der endlichen Lebensdauer von etwa 180 fs für den primär angeregten  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand des Dimers (s. unten und Abb. 4.39). Während aus den PES des Ammoniakmonomers der Schluß gezogen wurde [SRF, SRS99], daß aus Franck-Condon-Gründen Übergänge mit  $\Delta v = 0$  bei dem Ionisierungsschritt dominieren und vorzugsweise vier Quanten der  $\nu_2$ -Inversionsmode angeregt werden, ist zu erwarten, daß diese Regel für die Cluster gelockert wird, wie man in den Abb. 4.44a und b erkennt. Da bei  $\tau = 100$  fs noch nicht genügend Zeit für einen H-Transfer nach Anregung des Dimer- $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes verstrichen ist, spiegelt das PES die Franck-Condon-Faktoren für den Anregungsschritt  $(\text{NH}_3)_2 (\tilde{\text{X}}) \xrightarrow{h\nu_1} (\text{NH}_3)_2 (\tilde{\text{A}})$  wie auch für die Ionisation  $(\text{NH}_3)_2 (\tilde{\text{A}}) \xrightarrow{h\nu_2} (\text{NH}_3)_2^+ + e^-$  wider. Aufgrund der Tatsache, daß  $(\text{NH}_3)_2 (\tilde{\text{X}})$  keine feste Struktur besitzt [LMH95] und wegen der stark differierenden



**Abbildung 4.44:** Bei verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  in Koinkidenz mit (a)  $\text{NH}_4^+$  (b)  $(\text{NH}_3)_2^+$  aufgenommene Photoelektronenspektren für die schmale Clusterverteilung. Die Anpassungen wurden im Rahmen des in Abb. 4.41 illustrierten Modells durchgeführt und die nummerierten Einzelbeiträge beziehen sich auf die dort benannten Kanäle. Details sind im Text erklärt.

Gleichgewichtsgeometrien in dem elektronisch angeregten und dem ionischen Zustand ergibt sich ein relativ breites PES. Man beobachtet nahezu alle Elektronenenergien bis zu den jeweils maximal möglichen Werten  $E_{el}^{max} = 1.66$  eV und 1.31 eV für  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_4^+$  (vgl. Tab. 4.3 und Abb. 4.42). Man muß sich an dieser Stelle vergegenwärtigen, daß für das  $\text{NH}_4^+$ -Signal bei kurzen Verzögerungszeiten vornehmlich der Fragmentationsprozeß  $(\text{NH}_3)_2^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  verantwortlich ist. Hohe Elektronenenergien (und damit niedrige innere  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Ionenenergien, langsame Fragmentation) mit einem Maximum bei 0.9 eV dominieren das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal. Im Gegensatz dazu ist das PES-Signal für  $\text{NH}_4^+$  recht breit und für Elektronenenergien unterhalb von 0.7 eV nahezu konstant (hohe innere Energien des anfänglich präparierten  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Ions, schnelle Fragmentation). Beide Signale steigen sehr langsam von den maximalen Energien zu niedrigeren kinetischen Elektronenenergien an. Dies ist mit dem Schwellenverhalten konsistent, das in einem mit Synchrotronstrahlung aufgenommenen Einphotonen-Schwellen-PES (TPEPICO) beobachtet wurde [KHW88, KKW87]. Zur Illustration wird das  $\text{NH}_4^+$ -TPEPICO-Spektrum in Abb. 4.45 wiedergegeben und mit dem PES bei  $\tau = 100$  fs verglichen.



**Abbildung 4.45:** TPEPICO-Spektrum für  $\text{NH}_4^+$ , wiedergegeben aus Kamke et al. [KHW88] und mit dem Zwei-Photonen-Pump-Probe-Photoelektronenspektrum bei kurzer Verzögerungszeit verglichen (Abb. 4.44a, 100 fs). Die Einphotonenenergie  $1h\nu$  des ersteren an der Schwelle (AP) ist an die für das letztere erwartete maximale Energie angepaßt.

Die PES bei kurzen Verzögerungszeiten dokumentieren, daß eine niedrige Elektronenenergie (d.h. hohe innere Energie des Ions) vorzugsweise zu Fragmentation in das protonierte  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_2$  führt. Unerwartet ist in diesem Zusammenhang jedoch, daß das in Koinzidenz gemessene PES-Signal für  $(\text{NH}_3)_2^+$  selbst bei sehr kleinen Elektronenenergien nicht vollständig verschwindet. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß ein signifikanter Anteil der anfänglich erzeugten  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Dimerionen, die genügend innere Energie besitzen, um in  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  oder in  $\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$  zu fragmentieren, nichtsdestotrotz für einige 100 ns intakt bleibt (die Zeit, während der die Ionen in dem Abzugsbereich des TOF-Massenspektrometers verbleiben). Dies würde bedeuten, daß Konfigurationen existieren, in welchen die Energie in intermolekularen Schwingungsmoden der Konstituenten des Ammoniakdimerions (entweder  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_2$ ) enthalten ist, die nicht effizient an die intermolekulare Bindung koppeln, so daß der Komplex über längere Zeit stabil bleibt. Eine alternative Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß der PES-Signalanteil des Dimers bei sehr kleinen kinetischen Elektronenenergien trotz der schmalen Clusterverteilung von der Fragmentation größerer Clusterionen, insbesondere des Trimers, herrührt, da gerade bei den kleinsten Elektronenenergien und damit gleichbedeutend den größten inneren Energien der Clusterionen (die ein Vielfaches der Bindungsenergien in den Clusterionen betragen) die Fragmentationsraten am höchsten sind. Berücksichtigt man noch die PES bei breiter Verteilung (s. unten), insbesondere auch der größeren Cluster, und deren große Signalanteile bei sehr niedrigen Elektronenenergien, so erscheint die Vermutung eines besonders großen Einflusses der Fragmentation im Niederenergiebereich sehr plausibel.

In Abb. 4.44a und b sind die bei verschiedenen Verzögerungszeiten gemessenen Elektronspektren durch eine geeignete Superposition von Gaußkurven angepaßt, die in Abb. 4.44a und b durch '2' - '5' gekennzeichnet sind und welche die Zeitentwicklung der mit den entsprechenden Ziffern bezeichneten Kanäle {k} des kinetischen Modells (s. Abb. 4.38 und Abb. 4.41) beinhalten. Die Auswahl dieser Gaußkurven ist zu einem gewissen Grade willkürlich (in bezug auf ihre energetische Position und Breite, jedoch nicht hinsichtlich ihrer jeweils durch den Kanal {k} vorgegebenen Zeitabhängigkeit). Die Kurven sollten lediglich als eine repräsentative Faltung von Franck-Condon-Faktoren mit der Zustandsdichte in dem Clusterkation aufgefaßt werden. Die beiden in die Anpassung eingehenden relevanten Parameter sind die Lebensdauern des primär angeregten  $\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3(\tilde{\text{A}})$ -Zustandes {2} und des H-Transferzustandes  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  {3},

in welchen der erstere übergeht. Diese Zeitkonstanten werden in Übereinstimmung mit den Resultaten der zeitabhängigen Ionensignale (Abb. 4.39) bei der simultanen Anpassung der Daten für das Dimerion  $(\text{NH}_3)_2^+$  und für  $\text{NH}_4^+$  zu  $\tau_2 = 180$  fs und  $\tau_3 = 4$  ps bestimmt. Mit dieser Wahl erzielt man eine konsistente Interpretation aller experimentellen PES der Abb. 4.44a und b. Auch wenn die Anpassungen nicht perfekt sind, erweist sich diese Beschreibung dennoch als hilfreich für die folgende Diskussion der experimentellen Ergebnisse (jeder detailliertere Ansatz würde das hier verwendete, stark vereinfachte kinetische Modell und die Statistik der Daten überbeanspruchen).

Die in Abb. 4.44b für  $\tau = 100$  fs gezeigten Anpassungsfunktionen sind mit '2' gekennzeichnet um anzudeuten, daß diese Signalanteile der direkten Ionisierung des primär angeregten Dimerzustandes  $\{2\}$  entstammen (s. Abb. 4.41;  $\{2'\}$  für den kleineren, entsprechenden Anteil, der von der Fragmentation des Trimerions herrührt). Man muß zu diesem Zeitpunkt einen (noch) kleinen Beitrag für den H-Transferzustand  $\{3\}$  hinzufügen, der aufgrund der endlichen Laserimpulsdauer  $\tau_L = 140$  fs bereits in Erscheinung tritt ( $\{3'\}$  für den kleineren Anteil infolge dissoziativer Ionisation des entsprechenden Trimerzustandes, s. Abb. 4.41). Mit zunehmender Verzögerungszeit nehmen die Beiträge des Zustandes  $\{2\}$  mit der Zeitkonstante  $\tau_2 = 180$  fs ab, während die mit '3' versehene schmale Struktur mit derselben Zeitkonstanten ansteigt. Das letztere Signal, das für  $\tau = (0.7...2)$  ps das PES von  $(\text{NH}_3)_2^+$  dominiert, wird der Ionisation des Dimers in seiner H-Transferkonfiguration  $\{3\}$  zugeschrieben. Für längere Zeiten  $\tau > 2$  ps beobachtet man die Zerfallszeit  $\tau_3 = 4$  ps des Zustandes  $\{3\}$ , während zur gleichen Zeit der Beitrag  $\{5\}$ , der aus dem Abdampfen von  $\text{NH}_3$  von dem Trimer resultiert, mit der Zeitkonstanten  $\tau_{3'} = 4$  ps anwächst (vgl. Abb. 4.38 und Abb. 4.41).

Das zeitabhängige Elektronensignal  $\{3\}$  mit einem Maximum bei etwa 0.7 eV liefert einen direkten Zugang zu der Dynamik des Wassestoffatomtransfers in dem angeregten elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand:  $(\text{NH}_3)_2^* \rightarrow \text{NH}_4... \text{NH}_2$ . Die gemessene Elektronenenergie entspricht gerade der Differenz zwischen der Photonenenergie  $h\nu_2$  und der berechneten Ionisationsenergie des angeregten H-Transferzustandes (vgl. Abb. 4.42), d.h. sie reflektiert den Übergang  $\text{NH}_2... \text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_2... \text{NH}_4^+$  mit einer näherungsweise Erhaltung der Schwingungsquantenzahlen ( $\Delta v \sim 0$ ). Diese 'Propensity'-Regel ist angesichts der großen geometrischen Ähnlichkeit zwischen dem H-Transferzustand und dem energetisch niedrigsten PMD-Ionenzustand (vgl. Abb. 4.34 und Abb. 4.35) sehr plausibel. Deshalb erwartet man bei der Besetzung und der anschließenden Ionisation des

H-Transferzustandes Photoelektronen von  $\sim 0.8$  eV Energie. Dieser Wert hängt nur schwach von der inneren Energie des anfänglich besetzten H-Transferzustandes ab. Dies erklärt, weshalb das bei längeren Zeiten zusätzlich auftretende, mit '5' markierte Ionensignal mit etwa der gleichen Elektronenenergie ansteigt. Wie oben bereits erwähnt, wird auch dieses der Ionisierung in der  $\text{NH}_2\dots\text{NH}_4$ -Wasserstofftransferkonfiguration zugeordnet, welche jedoch infolge der Dissoziation des elektronisch angeregten  $(\text{NH}_3)_3^*$  gebildet wird (s. Abb. 4.38 und Abb. 4.41). Da die gesamte zur Verfügung stehende Überschussenergie zwischen den Dissoziationsprodukten aufgeteilt wird (d.h. das  $\text{NH}_2$ -Radikal entsteht möglicherweise schwingungangeregt), sollte die Konfiguration {5} typischerweise in niedrigeren Schwingungszuständen vorliegen als bei dem gerade diskutierten Kanal {3}. Nichtsdestoweniger führen beide Kanäle aufgrund der oben angeführten 'Propensity'-Regel zu denselben Elektronenenergien.

Ein komplementäres Verhalten erkennt man bei Betrachtung der PES für  $\text{NH}_4^+$  (Abb. 4.44a). Bei der Verzögerungszeit  $\tau = 100$  fs tritt ein schwacher Signalausläufer bei hohen Energien auf, der sich bis zu der maximal möglichen Energie  $E_{el}^{max} = 1.31$  eV (vgl. Abb. 4.42) erstreckt. Zu diesem Zeitpunkt spiegelt das auf dem  $\text{NH}_4^+$ -Massenkanal detektierte Elektronensignal fast ausschließlich die Energetik des angeregten Dimerzustandes wider, weil die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen aus der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_2^+$  nach der Freisetzung der Photoelektronen resultieren. Der Beitrag der Reaktion

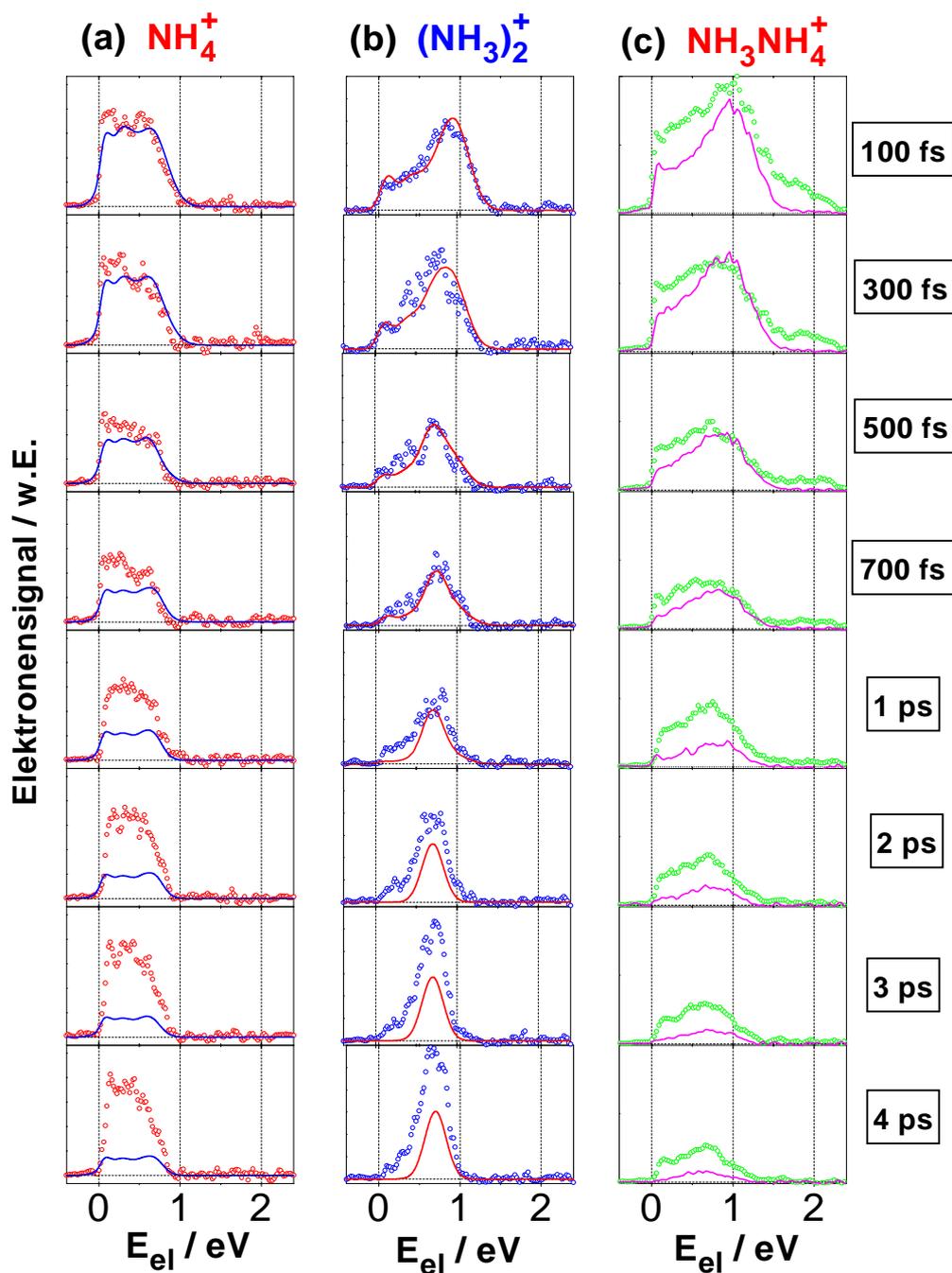


ist vernachlässigbar klein, wie oben ausgeführt. Für größere Verzögerungszeiten enthält das PES von  $\text{NH}_4^+$  auch einen Anteil, der durch die Ionisierung neutraler  $\text{NH}_4$ -Radikale verursacht wird, die im Verlaufe der Dissoziationsreaktion in dem primär angeregten  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand erzeugt werden:  $(\text{NH}_3)_2^* \rightarrow \text{NH}_4 + \text{NH}_2$  [vgl. (4) in Abb. 4.38 und {4} in Abb. 4.41]. Allerdings entstammt der Hauptanteil des PES für  $\text{NH}_4^+$ , insbesondere bei niedrigen Elektronenenergien, der Fragmentation der Dimerionen mit hohen inneren Energien. Da diese Spektren keine signifikanten Strukturänderungen für größere Verzögerungszeiten aufweisen, haben sie keinen Einfluß auf die Resultate bezüglich der Dynamik und der Form der für  $(\text{NH}_3)_2^+$  registrierten Elektronenspektren. Aus diesem Grund repräsentieren, als dem wichtigsten Ergebnis dieser Studie, die relativ schmalen Elektronenspektren von  $(\text{NH}_3)_2^+$  für Verzögerungszeiten  $\tau \geq 0.7$  ps (vgl. Abb. 4.44b) den Anteil von Ammoniakdimeren in der H-Transferkonfiguration, die keiner Fragmentation in dem ionisierten Zustand unterliegen. Das Maximum der für  $(\text{NH}_3)_2^+$  gemessenen

PES bei  $E_{el} = 0.7$  eV stimmt sehr gut mit dem oben erhaltenen theoretischen Wert überein (s. Abb. 4.42) und bestätigt die große Ähnlichkeit der Geometrien in dem H-Transfer- und dem Ionengrundzustand.

Die ersten vorläufigen Rechnungen von H.-H. Ritze zu nichtadiabatischen Effekten in der Nähe der konischen Durchschneidung der Potentialenergieflächen für den H-Transfer- und den Ladungstransferzustand ergeben, daß für intermolekulare Streckenschwingungen mit großer Amplitude im  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ -Zustand bei  $r_{N-N} \geq 4$  Å ein Übergang zu dem  $\text{NH}_4^+\dots\text{NH}_2^-$ -Zustand innerhalb von wenigen 100 fs erfolgt. Dies gilt auch für eine moderate Anregung der  $\text{NH}_2$ -Kippschwingung mit  $\alpha \leq 60^\circ$ . Dieses Resultat ist plausibel, weil die Frequenz der Kippschwingung aufgrund des kleinen Tragheitsmomentes von  $\text{NH}_2$  etwa fünf Mal größer ist als die Frequenz der N—N-Streckenschwingung. Daher ist, in einem klassischen Bild kombinierter intermolekularer Streckung und Neigung, das Passieren des Bereichs in der Nähe der konischen Durchschneidung zwangsläufig. Innerhalb dieses Bildes weist der nach dem H-Transfer gebildete  $\text{NH}_4\text{NH}_2$ -Komplex nur dann eine Lebensdauer von über 1 ps auf, wenn die N—N-Schwingungsamplitude verhältnismäßig klein ist. Folglich wird der Großteil der inneren Energie von 1.46 eV im  $\tilde{A}$ -Zustand in den inneren Freiheitsgraden von  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  enthalten sein. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß sich dieser Beitrag nach der Ionisation fast nicht ändert (ähnliche innere Geometrien und Frequenzen). Die beobachtete Lebensdauer  $\tau_3 = 4$  ps des  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ -Zustandes kann man dahingehend interpretieren, daß eine partielle Schwingungsumverteilung zu einer Vergrößerung der N—N-Streckamplitude führt, die von einem Übergang zu dem  $\text{NH}_4^+\text{NH}_2^-$ -Zustand gefolgt wird, der schließlich in  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$  zerfällt.

In Abb. 4.46 sind für die breite Clusterverteilung die zeitabhängigen PES von  $\text{NH}_4^+$  (a),  $(\text{NH}_3)_2^+$  (b) sowie  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (c) gezeigt. Zum Vergleich sind in (a) und (b) auch die Anpassungskurven für die entsprechenden Signale bei der schmalen Verteilung aus Abb. 4.44a und b eingezeichnet, ebenso in (c) die gemessenen PES von  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  bei schmaler Clusterverteilung. Dabei wurde die Normierung der verschiedenen Signale so gewählt, daß die jeweiligen Signalmaxima bei  $\tau = 100$  fs für die schmale und breite Verteilung übereinstimmen. Wie man durch Vergleich der zeitabhängigen  $\text{NH}_4^+$ -Ionensignale für die beiden Verteilungen (Abb. 4.37b und Abb. 4.39) feststellt, nimmt mit der Dominanz der größeren Ammoniakclusterionen im Massenspektrum und der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  insbesondere der Signalanteil (4) bzw. (4') von  $\text{NH}_4^+$



**Abbildung 4.46:** Bei verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  in Koinzidenz mit (a)  $\text{NH}_4^+$  (b)  $(\text{NH}_3)_2^+$   $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (c) aufgenommene Photoelektronenspektren für die breite Clusterverteilung. In (a) und (b) sind auch die Anpassungskurven (durchgezogene Linien) für die schmale Verteilung (Abb. 4.44a und b) zum Vergleich eingezeichnet, ebenso in (c) die für die schmale Verteilung gemessenen PES (die jeweils unteren Linien). Die jeweiligen PES der beiden Verteilungen wurden so normiert, daß die Maxima für  $\tau = 100$  fs übereinstimmen.

zu, d.h. der für lange Verzögerungszeiten konstante 'Signalfuß'. Durch  $\text{NH}_2$ -Abspaltung nach der primären Anregung von  $(\text{NH}_3)_n(\tilde{\text{A}})$  werden  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4$ -Radikale gebildet (vgl. Abb. 4.38 und Abb. 4.41), die sich durch Abdampfen von  $\text{NH}_3$  stabilisieren können. Da sich die unstrukturierte Form des  $\text{NH}_4^+$ -PES dadurch nicht merklich ändert, führt der Übergang von der schmalen zur breiten Verteilung lediglich zu einer gleichmäßigen Vergrößerung des gesamten Spektrums, die sich für längere Verzögerungszeiten ( $\tau > 1$  ps) auf einen gleichbleibenden Wert einstellt (konstanter Signalfuß, s. oben).

Für  $(\text{NH}_3)_2^+$  hingegen liegt eine andere Situation vor. Wie man Abb. 4.43 entnehmen kann, steigt das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Ionensignal bei breiter Verteilung und der Probewellenlänge  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm mit zunehmender Verzögerungszeit aufgrund von Kanal (5), d.h. des langsamen ( $\sim 2$  ps) Abdampfens von  $\text{NH}_3$  in der H-Transferkonfiguration des Trimers und evtl. des Tetramers (vgl. Abb. 4.38 und Abb. 4.41). Wie oben bereits erläutert, führen Kanal (3) und (5) zu fast gleichen Elektronenenergien nach der Ionisierung. Deshalb ändert das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -PES zwar seine prinzipielle Struktur bei der breiten Verteilung nicht, die Signalstärke nimmt im Gegensatz zu  $\text{NH}_4^+$  bei längeren Verzögerungszeiten ( $\tau > 1$  ps) jedoch zu. Eine kleine Verbreiterung des Photoelektronenpeaks von  $(\text{NH}_3)_2^+$  bei 0.7 eV sowie Signalanteile bei sehr kleinen kinetischen Elektronenenergien sind auf Fragmentation größerer Clusterionen zurückzuführen.

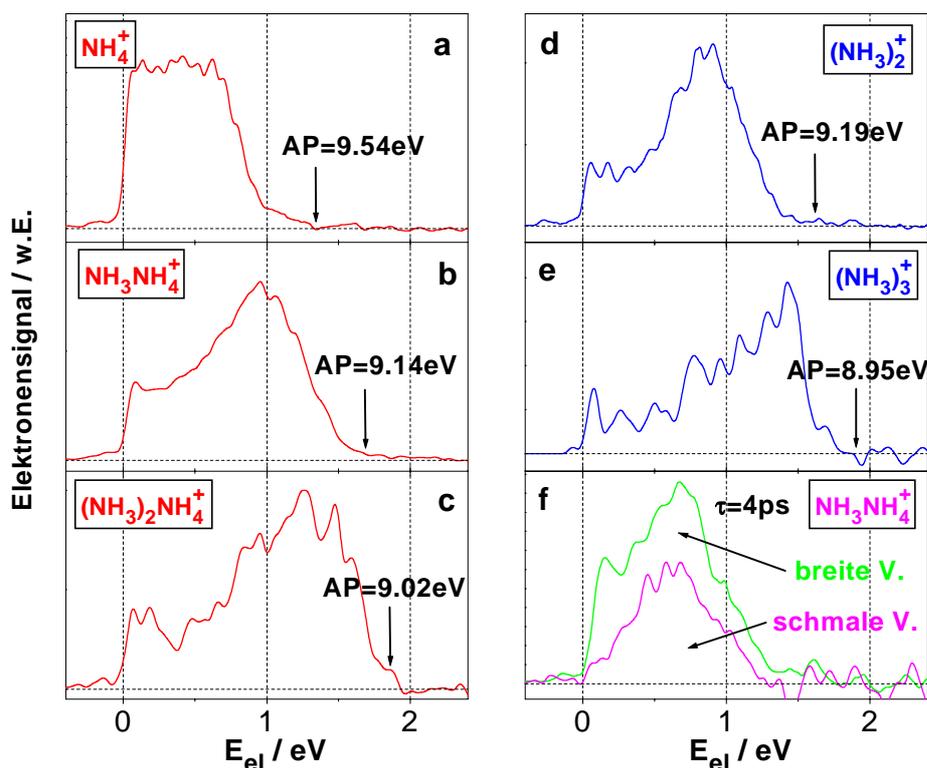
Noch deutlicher erscheint der letzte Aspekt für die  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ -PES (Abb. 4.46c), in denen die Abweichungen der Signale der breiten von der schmalen Verteilung verstärkt bei kleineren Elektronenenergien und auch schon sehr deutlich bei den kleinsten Verzögerungszeiten auftreten. Diese Beobachtung bekräftigt die oben geäußerte Vermutung, die Signalanteile von  $(\text{NH}_3)_2^+$  bei den sehr kleinen Energien seien auf Fragmentation größerer Clusterionen aufgrund der entsprechend hohen inneren Energie zurückzuführen, welche die Bindungsenergie um ein Mehrfaches übersteigt. Da das Trimerion fast vollständig im Ion fragmentiert (vgl. das obige Massenspektrum der Abb. 4.36), spiegelt das  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ -PES zum großen Teil das  $(\text{NH}_3)_3^+$ -PES wider, weshalb man die zeitabhängigen Elektronenspektren von  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  miteinander vergleichen kann. In der Tat weisen die Spektren der beiden Spezies, zumindest bei der schmalen Verteilung, prinzipiell große Ähnlichkeit auf. Dies gilt auch für ihren Zeitverlauf, woraus man folgern kann, daß eine H-Transferkonfiguration in analoger Weise auch beim Ammoniaktrimer gebildet wird. Die unten diskutierten, weiterführenden Experimente zur elektronischen Anregung der Ammoniakcluster in ihrer H-Transferkonfiguration und

die zugehörigen *ab initio*-Rechnungen bestätigen die hier aufgrund der experimentellen Befunde gezogene Schlußfolgerung. Das Maximum des  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ -PES bei größeren Verzögerungszeiten liegt ebenfalls bei etwa 0.7 eV, d.h. die Energetik des Trimers unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen des Dimers.

Der zum H-Transferzustand gehörige Photoelektronenpeak bei  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  ist allerdings erheblich breiter, was zum einen durch einen stärkeren Einfluß der Fragmentation größerer Clusterionen bedingt sein kann. Zum anderen ist davon auszugehen, daß das Trimer im Molekularstrahl in verschiedenen Isomeren vorliegt, bei denen das in Bezug auf das Dimer zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Molekül an unterschiedlichen Stellen von  $\text{NH}_2\dots\text{NH}_4$  angelagert ist (Dies wird im nachfolgenden Unterkapitel intensiver thematisiert). Demzufolge werden die einzelnen  $(\text{NH}_3)_3$ -Cluster nicht alle identische Ionisationspotentiale aufweisen ( $\text{NH}_4$  fungiert hier als Chromophor bei der Probephotonabsorption und kann durch das weitere  $\text{NH}_3$ -Molekül in unterschiedlichem Maße gestört sein). Die Photoelektronenenergien sind bei den einzelnen Isomeren entsprechend verschoben, was insgesamt zu einer Verbreiterung des gemessenen PES von  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  führt, da hierbei über alle Clusterstrukturen gemittelt wird. Um die visuelle Erkennbarkeit der Lage und Form des in Abb. 4.46c sehr kleinen  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ -Photoelektronenspektrums bei der Verzögerungszeit  $\tau = 4$  ps zu erhöhen, ist dieses für die breite und schmale Verteilung in Abb. 4.47f noch einmal vergrößert dargestellt.

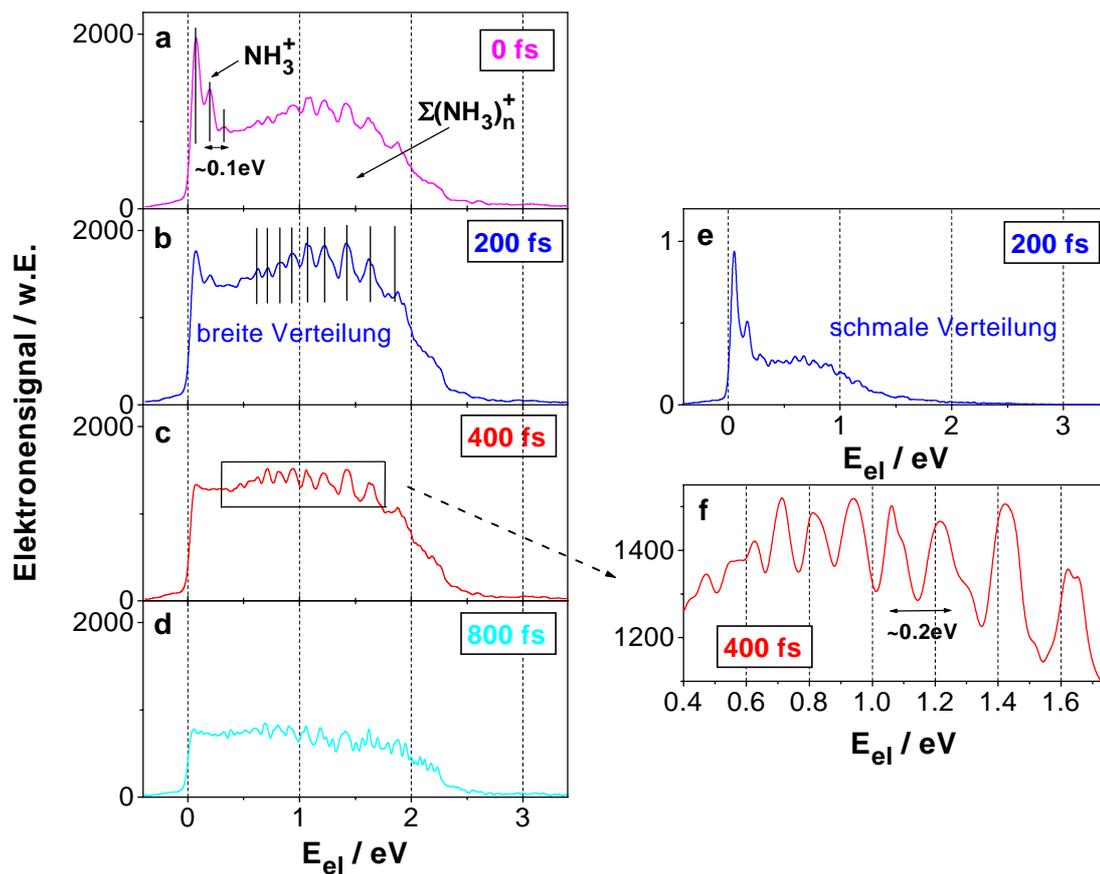
In Abb. 4.47 sind zudem die PES von  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_3)_2^+$  sowie  $(\text{NH}_3)_3^+$  bei der schmalen Clusterverteilung für die Verzögerungszeit  $\tau = 100$  fs zusammengestellt, um die Abhängigkeit des vertikalen Ionisationspotentials bzw. des Aufttrittspotentials von der Clustergröße zu demonstrieren. Hierbei geben die jeweils maximal auftretenden kinetischen Photoelektronenenergien unter Berücksichtigung der Gesamtphotonenenergie die Schwellen für das Auftreten der jeweiligen Ionen an (s. oben und vgl. Abb. 4.42). Man erkennt, daß sich die Photoelektronenenergien mit der Clustergröße deutlich zu größeren Werten verschieben, wobei die Schwellen sehr gut mit denjenigen übereinstimmen, die in Synchrotronexperimenten durch TPEPICO-Einphotonenionisationsstudien der Gruppe von I. V. Hertel [KHW88] ermittelt wurden (hierzu vgl. man auch Abb. 4.31).

Zum Abschluß dieses Unterkapitels soll noch eine interessante Beobachtung vorgestellt werden. In Abb. 4.48 sind die Gesamtelektronenspektren bei  $\lambda_1 = 200$  nm und



**Abbildung 4.47:** (a) - (e): Koinzidenzelektronenspektren (normiert) von Ammoniakclustern (schmale Clusterverteilung) für  $\tau = 100$  fs,  $\lambda_1 = 200$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm. Die Energiewerte über den Pfeilen stellen die Auftretspotentiale der entsprechenden Clusterionen dar. (f): PES von  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  bei  $\tau = 4$  ps für die breite und schmale Verteilung.

$\lambda_2^{(2)} = 267$  nm für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten und breite (a-d, f) sowie schmale (e) Clusterverteilung wiedergegeben. Dabei wurden die zu allen Einzelionenmassen gehörenden Photoelektronensignale aufsummiert bzw. die durch den Einsatz der Koinzidenztechnik erzielte Zuordnung der Photoelektronen zu den entsprechenden Massen aufgehoben. Man erkennt in Abb. 4.48 eine eindeutige Modulation der Photoelektronensignale, der zwei Schwingungsprogressionen zugrundeliegen. Die erste der beiden mit einem Energieabstand von etwa 0.1 eV, die bei kleinen Elektronenenergien und kurzen Pump-Probe-Verzögerungszeiten auftritt ( $\tau < 400$  fs), läßt sich eindeutig der  $\nu_2^+$ -Inversionsmode im  $\text{NH}_3^+$ -Kation zuordnen [DBL95]. Diese Progression dominiert die in der Literatur bekannten Absorptions- und Ionisationsspektren des Ammoniakmonomers, da die elektronischen Anregungs- und der ionische Grundzustand im Gegensatz zur pyramidalen Grundzustandsgeometrie eine planare Struktur aufweisen. Bei den



**Abbildung 4.48:** Zeitabhängige Gesamtelektronenspektren bei  $\lambda_1 = 200$  nm und  $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm für die breite (a-d, f) sowie schmale (e) Clusterverteilung. Die beobachteten Schwingungsstrukturen sind bei kleinen Elektronenenergien und kürzeren Verzögerungszeiten dem Ammoniakmonomer, bei größeren Energien und längeren Verzögerungszeiten den Clustern zuzuordnen. Das Clusterschwingungsmuster bei  $\tau = 400$  fs ist in (f) stark vergrößert dargestellt.

entsprechenden Übergängen wird aufgrund dieser Geometrieunterschiede bevorzugt die  $\nu_2$ -Mode angeregt (s. oben). Daß man die in Abb. 4.48 auftretende Struktur für  $E_{el} < 0.6$  eV dem Monomer und nicht den Clustern zuschreiben muß, ergibt sich zum einen daraus, daß dieser Signalanteil nur bei sehr kurzen Verzögerungszeiten auftritt, was aus der wesentlich kürzeren  $\tilde{A}$ -Zustandslebensdauer ( $\sim 50$  fs) von  $\text{NH}_3$  im Vergleich zu derjenigen der Ammoniakkomplexe [ $\sim (200 \dots 300)$  fs] resultiert. Zum anderen hat dieser Beitrag bei der schmalen Clusterverteilung (vgl. Abb. 4.48b mit Abb. 4.48e) ein erheblich größeres Gewicht. Darüber hinaus erstreckt sich der niederenergetische Signalbeitrag etwa bis zu einer maximalen kinetischen Elektronenenergie von (0.6...0.7) eV, was der Differenz zwischen der Gesamtphotonenenergie  $h\nu_1 + h\nu_2^{(2)} = 10.85$  eV und dem Ionisationspotential  $\text{IP} = 10.18$  eV ([DBL95]) von  $\text{NH}_3$  entspricht<sup>8</sup>.

Die Photoelektronenenergien der Cluster reichen dagegen, wie oben bereits aufgezeigt, aufgrund der reduzierten (vertikalen) Ionisationspotentiale sehr viel weiter. Deshalb ist der Signalanteil bei größeren Elektronenenergien in Abb. 4.48 der Ionisation von Ammoniakclustern über deren primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustand zuzuschreiben. Auch verhältnismäßig große Cluster ( $\text{AP} < 8.8$  eV bzw.  $E_{el} > 2.05$  eV) tragen zu dem Signal bei. Eine Ionisation aus der H-Transfergeometrie oder einen Beitrag der bei der  $\tilde{A}$ -Zustandsdissoziation freigesetzten  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4$ -Radikale kann man neben anderen Gründen allein schon aus der beobachteten Zeitabhängigkeit der Schwingungsstruktur als Ursache ausschließen, da die Progression bei Verzögerungszeiten, die länger als die  $\tilde{A}$ -Zustandslebensdauer der Ammoniakcluster sind, verschwindet (s. Abb. 4.48d). Daß bei der schmalen Verteilung (Abb. 4.48e) der Schwerpunkt des Gesamtelektrenspektrums bei kleineren Elektronenenergien auftritt als bei der breiten Verteilung (Abb. 4.48b), ist darin begründet, daß zu letzterer insbesondere die größeren Cluster mit ihren niedrigeren (vertikalen) Ionisationspotentialen, d.h. größeren Überschußenergien, beitragen.

Es ist bemerkenswert, daß angesichts der großen Zahl der zu dem Gesamtelek-

---

<sup>8</sup>Da nach nach der Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustandes (elektronischer Ursprung bei 5.72 eV, s.o.) mit  $h\nu_1 = 6.2$  eV bevorzugt die  $\nu_2$ -Mode mit vier Schwingungsquanten (von jeweils  $\sim 0.1$  eV) besetzt wird und diese innere Energie von  $(6.2 - 5.72)$  eV = 0.48 eV aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit zwischen dem elektronisch angeregten und dem ionischen Grundzustand bei der Ionisation erhalten bleibt [SRF, SRS99], hat der entsprechende Anteil im beobachteten PES sein Maximum bei einer kinetischen Elektronenenergie von etwa  $(10.85 - 10.18 - 0.48)$  eV = 0.19 eV.

tronenspektrum beitragenden Clustergrößen und der damit verbundenen möglichen Isomeren überhaupt die beobachtete Schwingungsprogression mit einem Niveauabstand von etwa 0.2 eV und einer klar erkennbaren Anharmonizität (kleinerer Energieabstand der Schwingungszustände bei höheren inneren Energien der Clusterionen, d.h. niedrigeren Elektronenenergien) auftritt und sie nicht durch zahlreiche, verschiedene Einzelbeiträge nivelliert wird. Bei der zugrundeliegenden Schwingung kann es sich nur um eine intramolekulare Mode handeln, da eine intermolekulare von der Clustergröße abhängen sollte. Zudem entsprechen 0.2 eV für ein Schwingungsquant einer für eine Van der Waals-Mode unrealistisch hohen Frequenz. Andererseits ist von dem Ammoniakmonomer, wie bereits erwähnt, bekannt, daß nur die  $\nu_2$ -Schwingung ( $h\nu_2 \approx 0.1$  eV) eine markante Progression ausbilden kann. Dabei wäre allerdings unverständlich, weshalb die 'umbrella'-Schwingung in den großen Clustern im Vergleich zum Monomer um einen Faktor 2 'härter' sein sollte. Die zugehörigen Potentialenergieflächen sind in den Clustern sicher nicht um den dafür nötigen Faktor 4 steiler. Eine bei großen Clustern auftretende Auswahlregel, die nur Übergänge zwischen geraden oder ungeraden Zuständen zuließe und somit zu einer Verdoppelung der Größe der absorbierten Einzelquanten führen würde, hätte eine feste und hochgeordnete Geometrie für alle großen Cluster zur Voraussetzung, was ebenfalls sehr unwahrscheinlich erscheint. Bislang konnte die hier präsentierte Struktur des Gesamtelektronenspektrums der Ammoniakcluster nicht zufriedenstellend erklärt werden, da naheliegende Ansätze schnell zu Inkonsistenzen führen. Aufgrund des erforderlichen Aufwandes bei großen Clustersystemen sind *ab initio*-Rechnungen kaum durchführbar und es bleibt zu hoffen, daß diese interessante Beobachtung zu einem späteren Zeitpunkt eine zufriedenstellende Deutung erfährt.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß in diesem Unterkapitel die Dynamik der H-Transferreaktion in Ammoniakclustern nach deren Anregung in ihren elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand nicht nur anhand von zeitabhängigen Ionensignalen dargestellt wird. Darüber hinaus kann man auch die Änderungen der inneren Energie insbesondere des Ammoniakdimers durch die Analyse der entsprechenden fs-zeitaufgelösten Photoelektronenspektren verfolgen. Für die simultane Einstrahlung der Pump- ( $\lambda_1 = 200$  nm) und Probelaserimpulse ( $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm) ergibt sich eine breite Verteilung der inneren Energie in den ionisierten Ammoniakclustern, die durch den großen Unterschied in den Gleichgewichtsgeometrien in den neutralen und ionisierten Zuständen begründet

ist. Mit zunehmender Zeitverzögerung zwischen den Pump- und den Probeimpulsen läßt sich der Zerfall in verschiedene Dissoziationsprodukte wie auch der Übergang in die H-Atomtransferkonfiguration  $\text{NH}_4\cdots\text{NH}_2$  beobachten. Nach weniger als 1 ps hat sich die Verteilung der inneren Energie insbesondere des Dimerions signifikant verschmälert, was die nahezu gleichen Geometrien des  $\text{NH}_4\cdots\text{NH}_2$ - und des  $\text{NH}_4^+\cdots\text{NH}_2$ -Zustandes widerspiegelt. Die durch *ab initio*-Rechnungen von H.-H. Ritze ermittelten Wechselwirkungspotentiale zwischen  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  sowie zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_2$  werden durch die experimentellen Resultate gut bestätigt. Darüber hinaus wird eine Kreuzung zwischen der  $\text{NH}_4\cdots\text{NH}_2$ - und der  $\text{NH}_4^+\cdots\text{NH}_2^-$  Ladungstransferzustandspotentialenergiefläche nachgewiesen, die für die gemessene Lebensdauer von etwa 4 ps des  $\text{NH}_4\cdots\text{NH}_2$ -Zustandes verantwortlich sein sollte. Auch wenn die entsprechenden *ab initio*-Rechnungen für das Ammoniaktrimer erst im folgenden Unterkapitel erläutert werden, so demonstriert bereits die Ähnlichkeit der Ionen- und Photoelektronensignalverläufe für das Dimer und Trimer, daß sich in  $(\text{NH}_3)_3$  nach Anregung des elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes ebenfalls eine H-Transferreaktion vollzieht, die zu derjenigen in  $(\text{NH}_3)_2$  analog ist.

### 4.2.3 Dynamik und Energetik des elektronisch angeregten H-Transferzustandes

Nachdem im vorausgehenden Unterkapitel die Dynamik und Energetik der H-Transferreaktion in Ammoniakclustern intensiv studiert worden ist, soll im folgenden der H-Transferzustand selbst näher untersucht werden. Im Mittelpunkt stehen dabei die Photodissoziationsdynamik nach zusätzlicher elektronischer Anregung der Ammoniakcluster in ihrer H-Transferkonfiguration durch einen dritten fs-Laserimpuls sowie die zugrundeliegende Energetik der beteiligten vibronischen Zustände. Die sich hieraus ergebenden Erkenntnisse dienen als Grundlage für eine gezielte Steuerung der Fragmentationsprozesse in Ammoniakclustern. Diese wird im Schlußkapitel durch eine geeignete Wahl des dritten Laserimpulses ('Kontrollimpuls') bewerkstelligt. Zunächst sollen jedoch die zugehörigen und für das Verständnis unerläßlichen Ergebnisse der entsprechenden *ab initio*-Rechnungen dargelegt werden.

### 4.2.3.1 *Ab initio*-Rechnungen

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden die Resultate von quantenchemischen Rechnungen H.-H. Ritze für den niedrigsten Ammonikdimerzustand nach Wasserstoffatomtransfer vorgestellt. Um das Absorptionsspektrum in dem Energiebereich des Kontrollphotons zu verstehen, hat H.-H. Ritze auch die potentiellen Energien für die relevanten, elektronisch angeregten Zustände des Dimers und Trimers in ihrer H-Transferkonfiguration berechnet. Erneut kam hierfür das Programmpaket MOLPRO [KW92b] unter Einsatz umfangreicher Basissätze zur Anwendung. Die potentielle Energie in verschiedenen elektronischen Zuständen ermittelt man durch Verwendung der zustandsgemittelten 'complete active space self-consistent field'-(SA-CASSCF-) Wellenfunktionen, wobei zwei Elektronen [das  $\text{NH}_4$ -Valenzelektron und ein  $\text{NH}_2(2p)$ -Elektron] auf 8 aktive Orbitale verteilt werden. Die 'multireference configuration interaction'-Methode einschließlich Davidson-Korrektur [MRCISD(Q)] wird schließlich angewendet, um die jeweils sieben tiefsten elektronischen Zustände der H-Transfer-Komplexe  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_2$  zu berechnen. Hinzu kommen die entsprechenden kationischen Grundzustände unter Einsatz der 'self-consistent field' (SCF)-Methode und anschließender Konfigurationswechselwirkung mit Einfach- und Zweifachanregung inklusive der Davidsonkorrektur [CISD(Q)-Prozedur].

**Dimer in H-Transferkonfiguration ( $\text{NH}_4\text{NH}_2$ ).** Die Wechselwirkungsenergie zwischen  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  wird als Funktion des Abstandes zwischen den Stickstoffkernen ( $r_{\text{N-N}}$ ) studiert, wobei die  $\text{NH}_4$ - und  $\text{NH}_2$ - Geometrien bei ihren experimentell bestimmten Werten festgehalten werden. Es werden ausschließlich geometrische Anordnungen in Betracht gezogen, bei denen sich ein Wasserstoffatom, das zu  $\text{NH}_4$  gehört, auf der N – N-Achse befindet, die mit der  $\text{NH}_2\text{-C}_2$ -Achse zusammenfällt. In Tabelle 4.5 sind die Resultate für die berechneten Kernabstände  $r_{\text{N-N}}$  im Gleichgewicht, die Bindungsenergien und die Übergangsenergien angeben. Letztere kann man aus den berechneten Bindungsenergien, dem experimentellen Ionisationspotential (4.62 eV) von  $\text{NH}_4$  sowie seiner  $3s \rightarrow 3p$  (1.87 eV) und  $3s \rightarrow 4s$  (2.75 eV) Übergangsenergien [FTM94, KJM85, Par97] ableiten. Während in isolierten  $\text{NH}_4$ -Radikalen der  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang dreifach entartet ist, wird diese Entartung in  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  vollständig aufgehoben. Dabei ist das  $3p_z$ -Orbital entlang der N – N-Richtung ausgerichtet, wohingegen die  $3p_{x,y}$ -Orbitale

**Tabelle 4.5:** Elektronische Zustände der H-Transferkonfiguration des Ammoniakdimers: Gleichgewichtsabstände  $r_{N-N}^{(0)}$ , Bindungsenergien  $D_e$  und Anregungsenergien  $\Delta E$  in bezug auf den (3s)-Grundzustand.

NH <sub>4</sub> -Valenz- elektronkonfiguration	$r_{N-N}^{(0)}$ Å	$D_e$ (NH <sub>4</sub> ...NH <sub>2</sub> ) eV	$\Delta E$ eV
3s	3.06	0.18	-
3p <sub>x</sub>	2.86	0.63	1.42
3p <sub>y</sub>	2.90	0.52	1.53
3p <sub>z</sub>	2.76	0.55	1.50
4s	2.84	0.85	2.08
<i>Kation</i>	2.83	0.92	3.88

beide senkrecht zu  $r_{N-N}$  orientiert sind (3p<sub>x</sub> in der NH<sub>2</sub>-Ebene und 3p<sub>y</sub> senkrecht dazu).

Oberhalb des NH<sub>4</sub>(4s)-Zustandes erscheint eine dichte Mannigfaltigkeit angeregter elektronischer Zustände [Par97]. Infolge der Aufhebung der Entartung in dem Komplex NH<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> kann man den NH<sub>4</sub>(4s)NH<sub>2</sub>-Zustand als untere Begrenzung eines Quasikontinuums auffassen.

Die in Tabelle 4.5 durch nl charakterisierten Zustände konvergieren zu NH<sub>4</sub>(nl) + NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ ) für  $r_{N-N} \rightarrow \infty$ . Zwei andere relevante Zustände des Komplexes müssen ebenfalls berücksichtigt werden:

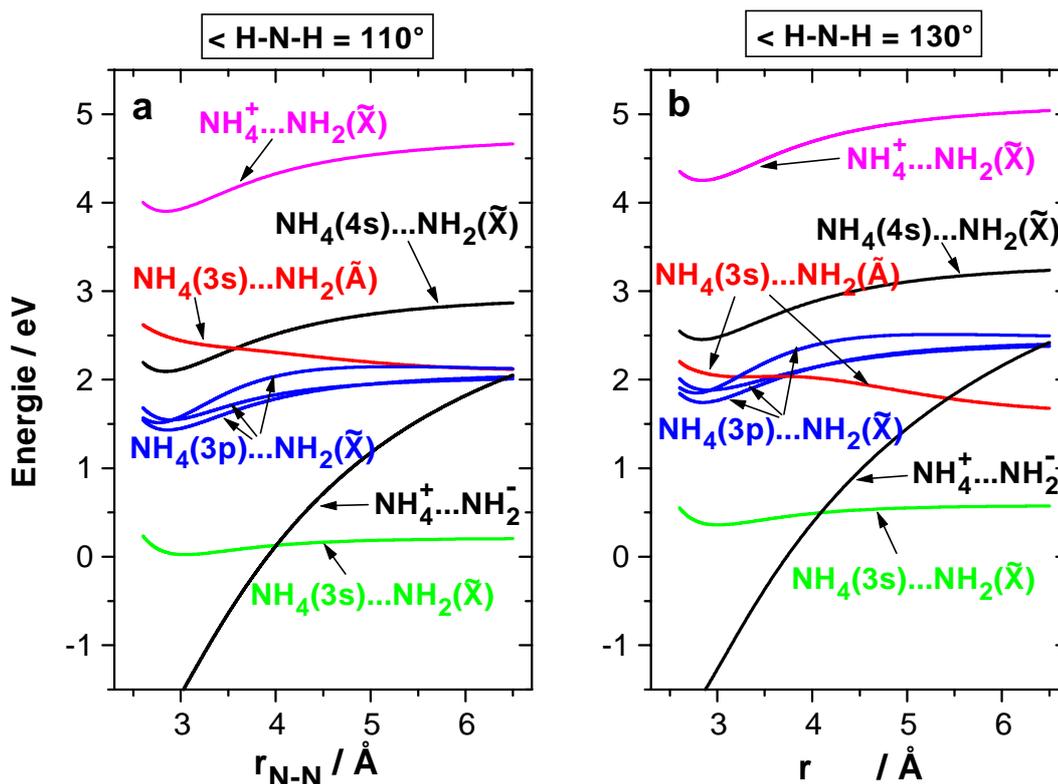
i.) der Ladungstransferzustand NH<sub>4</sub><sup>+</sup>NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, der, wie oben bereits ausgeführt, den NH<sub>4</sub>(3s)NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ )-Zustand bei  $r_{N-N} \approx 4$  Å kreuzt, und

ii.) der repulsive Zustand NH<sub>4</sub>(3s)NH<sub>2</sub>( $\tilde{A}$ ), dessen energetische Lage in bezug auf NH<sub>4</sub>(nl) + NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ ) empfindlich von dem H – N – H-Winkel von NH<sub>2</sub> abhängt.

In der Gleichgewichtsgeometrie freier NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ )-Radikale beträgt dieser Winkel etwa 103° [DR59, YHS99], für den angeregten Zustand NH<sub>2</sub>( $\tilde{A}$ ) hingegen 144° [Dix65, YHS99]. Die Übergangsenergie für NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}, v'' = 0 \rightarrow \tilde{A}, v' = 0$ ) beläuft sich auf 1.38 eV [JRR76, YHS99], der zugehörige Franck-Condon-Faktor ist jedoch relativ klein. Von  $\langle H - N - H = 103^\circ$  ausgehend, sinkt die NH<sub>2</sub>( $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ )-Übergangsenergie monoton mit anwachsendem Winkel. Für 180° fallen der  $\tilde{X}$ - und der  $\tilde{A}$ -Zustand zusammen - ein

entarteter  $\text{NH}_2(^2\Pi)$ -Zustand wird gebildet.

Um die Rolle des  $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustandes zu studieren, werden  $r_{\text{N-N}}$  und auch der  $\text{H-N-H}$ -Winkel von  $\text{NH}_2$  in den *ab initio*-Rechnungen variiert. In Abb. 4.49a ist ein Schnitt durch die Potentialenergiefläche für  $\langle \text{H-N-H} = 110^\circ$  entlang der  $\text{N-N}$ -Koordinate gezeigt. Die Energien sind in bezug auf die Gleichgewichtslage des

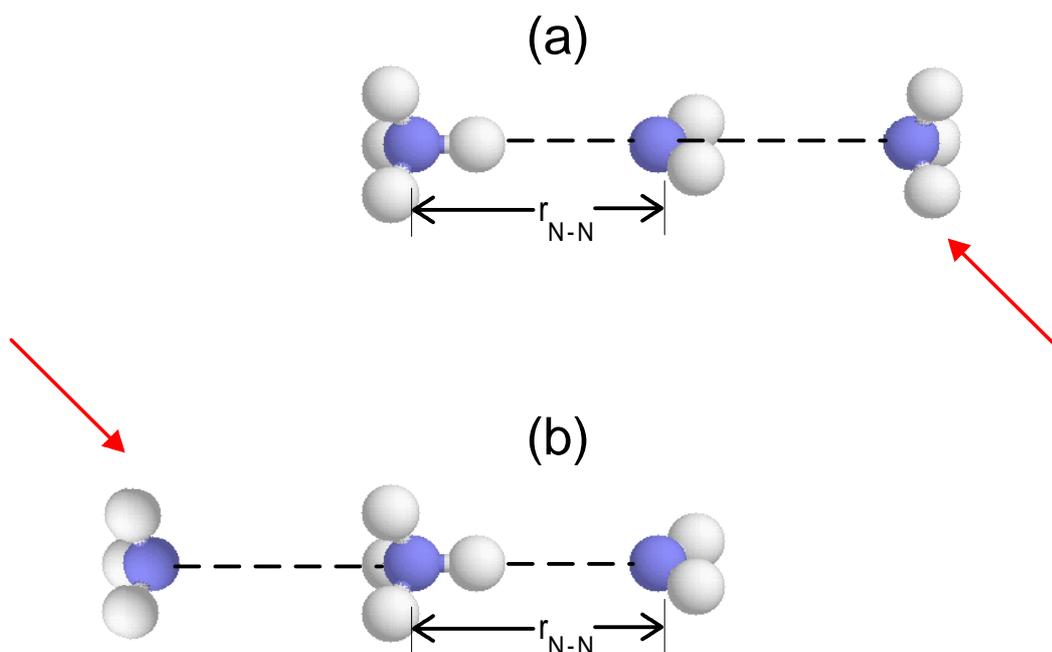


**Abbildung 4.49:** *Ab initio*-berechnete Potentialenergien für  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  in den ersten sieben elektronischen Zuständen und in dem ionischen Grundzustand als Funktion des  $\text{N-N}$ -Abstandes  $r_{\text{N-N}}$ . Der  $\text{NH}_2$ -Biege­winkel wird bei  $\langle \text{H-N-H} = 110^\circ$  (a) bzw. bei  $\langle \text{H-N-H} = 130^\circ$  (b) fixiert.

Wasserstofftransferzustandes  $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{X})$  angegeben. Dieser liegt 4.57 eV über der asymptotischen  $\text{NH}_3(\tilde{X}) + \text{NH}_3(\tilde{X})$  Energie oder 4.73 eV über dem Dimergrundzustand. In diesem Falle kreuzt der  $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{A})$ - den  $\text{NH}_4(4s)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustand, aber nicht die drei  $\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustände. Eine andere Situation ergibt sich für  $\langle \text{H-N-H} = 130^\circ$  (Abb. 4.49b): Der  $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{A})$ -Zustand kreuzt nun die  $\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Mannigfaltigkeit. Daher hängt die Lebensdauer der  $\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustände entschei-

dend von dem Wert der Schwingungsenergie in der  $\text{NH}_2$ -Biegemode ab. Mit steigender Biegebewegung wächst die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang zu  $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$ , dem die Dissoziation des Komplexes folgt.

**Trimer in H-Transferkonfiguration ( $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_2$ ).** Das zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Molekül modifiziert die Dimergeometrie. Bei den in dieser Arbeit herrschenden experimentellen Bedingungen wird das Trimer in H-Transferkonfiguration mit beträchtlicher Schwingungsenergie gebildet. Man erwartet für eine hohe Schwingungsanregung in der  $\text{NH}_3\text{...NH}_4\text{NH}_2$ -Koordinate wie auch für die  $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{NH}_3$ -Konfiguration [s. hierzu Abb. 4.50(a)] Anregungsenergien, die denen des  $\text{NH}_4\text{NH}_2$ -Falles ähneln, da dann das zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Molekül nur einen geringen Einfluß auf die stark wechselwirkenden Komponenten  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  ausübt (wie die Rechnungen zeigen).



**Abbildung 4.50:** Schematische Illustration (nicht auf minimale Energien hin optimiert) der beiden Extremfälle für die Struktur des Ammoniaktrimers in der Wasserstofftransferkonfiguration. Oben hat das  $\text{NH}_3$ -Molekül lediglich einen geringen Einfluß auf das äußerste Elektron des Chromophors  $\text{NH}_4$ , unten ist die Störung maximal. Letztere Geometrie ist den *ab initio*-Rechnungen zugrundegelegt.

Im Gegensatz dazu wird in der linearen  $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_2$ -Konfiguration das  $\text{NH}_4$ -

Spektrum sowohl von  $\text{NH}_2$  als auch von  $\text{NH}_3$  stark beeinflusst. Für die Rechnungen zu dieser Trimerkonfiguration nimmt man eine Geometrie an, wie sie oben für den Wasserstofftransferzustand  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  diskutiert wurde. Dabei befindet sich das zusätzliche Ammoniakmolekül an dem entgegengesetzten Ende von  $\text{NH}_4$ , während der  $\text{N} - \text{N} - \text{N}$ -Winkel konstant bei  $180^\circ$  gehalten wird [s. Abb. 4.50(b)]. Im energetischen Minimum ist das Stickstoffatom von  $\text{NH}_3$  näher an  $\text{NH}_4$  als seine eigene  $\text{H}_3$ -Ebene [bei  $r_{\text{N}-\text{N}} = (3.0 \pm 0.15) \text{ \AA}$  für die Reihe der betrachteten Wasserstofftransferzustände]. Es wurde keine systematische Suche nach globalen Minima bei stark nichtlinearen Konfigurationen unternommen, aber die lineare Konfiguration führt zu den niedrigsten vertikalen Anregungsenergien, die in dem hier vorzustellenden Experiment von Relevanz sind. Zudem ist für die Interpretation der im folgenden dargestellten experimentellen Ergebnisse die exakte Kenntnis der Energie und Struktur von lokalen Energieminima nur von akademischem Interesse. Nach dem Wasserstofftransfer besitzt das System eine große Schwingungsenergie, von der ein maßgeblicher Anteil in den intermolekularen Freiheitsgraden enthalten sein wird. Deshalb kann man eine Fülle verschiedener Geometrien erwarten, wenn - wie in den unten beschriebenen Experimenten - das Kontrollphoton 1 ps nach dem Pumpphoton auf das System einwirkt. Daher stellt die betrachtete lineare Konfiguration lediglich einen Extremfall dar, in welchem ein maximaler Effekt der  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NH}_2$ -Konstituenten auf das äußerste Elektron des  $\text{NH}_4$ -Radikals erzielt wird. Für die sich daraus ergebende Rechnung wird  $r_{\text{N}-\text{N}} = 3.0 \text{ \AA}$  (N-N-Abstand für  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ ) festgelegt. In Tab. 4.6 sind die  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ -Gleichgewichtsabstände und die  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ -Bindungsenergien einiger elektronischer Zustände aufgelistet. Es werden dort Rechnungen für die Bindungsenergie des isolierten Komplexes  $\text{NH}_3\text{NH}_4$  wiedergegeben, von welcher man die Anregungsenergien des Trimers in H-Transferkonfiguration gemäß

$$E(\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_2) = E(\text{NH}_4) - \Delta D_e(\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2) - \Delta D_e(\text{NH}_3\dots\text{NH}_4)$$

ableiten kann. Hier sind  $E(\text{NH}_4)$  die Literaturwerte der Anregungsenergien für  $\text{NH}_4$  (s. oben), während sich  $\Delta D_e(\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2)$  und  $\Delta D_e(\text{NH}_3\dots\text{NH}_4)$  jeweils auf die Differenzen der berechneten Bindungsenergien für den Grund- und die angeregten Zustände von  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_3\dots\text{NH}_4$  beziehen. Dies ist in Abb. 4.51 schematisch erläutert.

Für  $\angle \text{H} - \text{N} - \text{H} = 110^\circ$  in  $\text{NH}_2$  ist das Potentialenergiendiagramm in Abb. 4.52 gegeben. Die Energien sind auf die Gleichgewichtslage des Wasserstofftransferzustandes  $\text{NH}_3(\tilde{\text{X}})\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  bezogen, der 4.43 eV über der asymptotischen Energie von

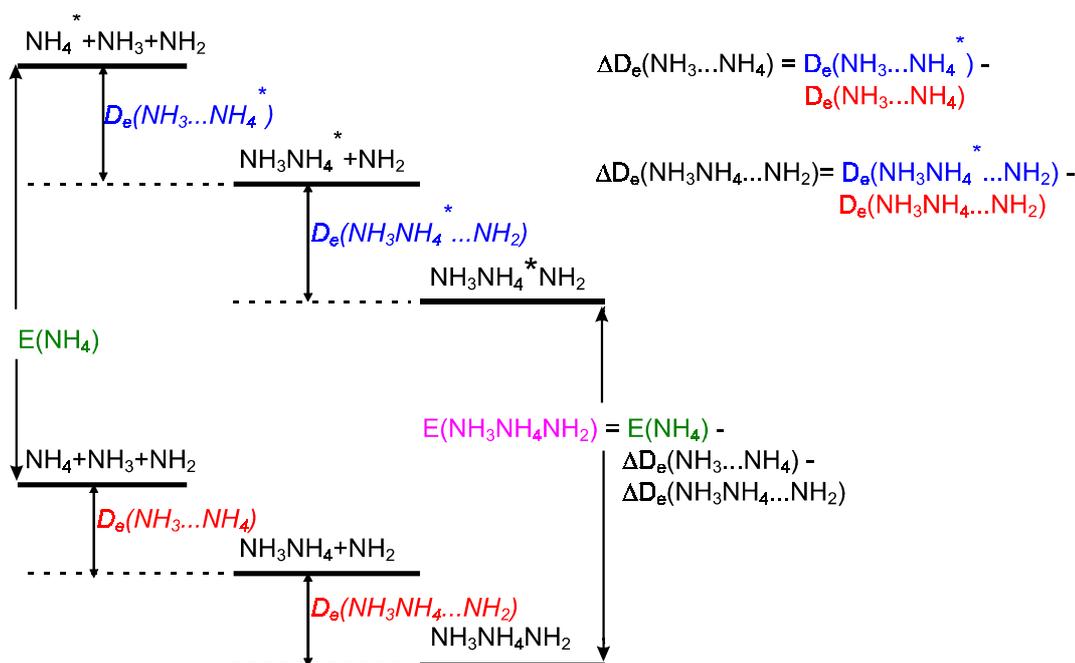
**Tabelle 4.6:** Elektronische Zustände der H-Transferkonfiguration des Ammoniaktrimers: Gleichgewichtsabstände  $r_{N-N}^{(0)}$ , Bindungsenergien  $D_e$  und Anregungsenergien  $\Delta E$  in bezug auf den (3s)-Grundzustand.

NH <sub>4</sub> -Valenz- elektronkonfiguration	$r_{N-N}^{(0)}$ Å	$D_e$ (NH <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> ...NH <sub>2</sub> ) eV	$D_e$ (NH <sub>3</sub> ...NH <sub>4</sub> ) eV	$\Delta E$ eV
3s	3.00	0.18	0.14	-
3p <sub>x</sub>	2.89	0.60	0.46	1.13
3p <sub>y</sub>	2.92	0.48	0.46	1.25
3p <sub>z</sub>	2.82	0.52	0.47	1.20
4s	2.88	0.77	0.66	1.64
<i>Kation</i>	2.87	0.94	0.72	3.28

NH<sub>3</sub>( $\tilde{X}$ ) + NH<sub>3</sub>( $\tilde{X}$ ) + NH<sub>3</sub>( $\tilde{X}$ ) oder 4.82 eV über dem Trimergrundzustandsgleichgewicht liegt (dabei wird die Gesamtbindungsenergie 0.39 eV des Trimers aus [GAH91] verwendet). Man erkennt, daß das NH<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>(3s)NH<sub>2</sub>( $\tilde{A}$ )-Potential beträchtlich oberhalb derjenigen für die NH<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>(3p)NH<sub>2</sub>( $\tilde{X}$ )-Zustände angesiedelt ist. Dies ist in der deutlichen Verringerung der 3s → 3p Anregungsenergie von NH<sub>4</sub> in der H-Transferkonfiguration des Trimers im Vergleich zu der entsprechenden im Dimer begründet (die  $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$  Anregungsenergie von NH<sub>2</sub> hingegen wird durch das weit entfernte zusätzliche NH<sub>3</sub>-Molekül nicht merklich beeinflußt). Infolgedessen kann man vorhersagen, daß die Lebensdauer der 3p-Zustände für das Trimer in der H-Transferkonfiguration wesentlich länger sein wird als die des Dimers - vorausgesetzt, daß in beiden Fällen dieselbe Schwingungsenergie in der NH<sub>2</sub>-Biegemode enthalten ist.

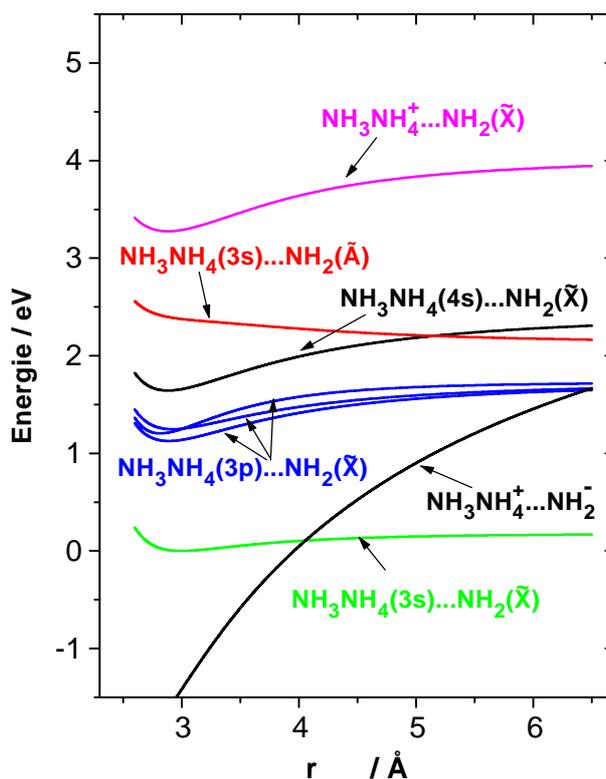
#### 4.2.3.2 Zeitabhängige Ionensignale

In diesem Unterkapitel soll eine Studie der angeregten Zustände der Ammoniakcluster in ihrer H-Transferkonfiguration präsentiert werden. Um dies zu bewerkstelligen, wird die konventionelle Pump-Probe-Technik mit Pumpimpulsen bei  $\lambda_{Pu}^{(1)} = 208$  nm ( $h\nu_{Pu}^{(1)} = 5.96$  eV) bzw.  $\lambda_{Pu}^{(2)} = 200$  nm ( $h\nu_{Pu}^{(2)} = 6.2$  eV) und Probeimpulsen bei  $\lambda_{Pr}^{(1)} = 416$  nm ( $h\nu_{Pr}^{(1)} = 2.98$  eV) bzw.  $\lambda_{Pr}^{(2)} = 400$  nm ( $h\nu_{Pr}^{(2)} = 3.1$  eV) um einen dritten Femtosekunden-Infrarot-Laserimpuls erweitert, der in geeigneter Weise in bezug



**Abbildung 4.51:** Schema zur Erläuterung der berechneten Bindungsenergien für den Grund- und die angeregten Zustände von  $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{...NH}_2$  bzw.  $\text{NH}_3\text{...NH}_4$ .

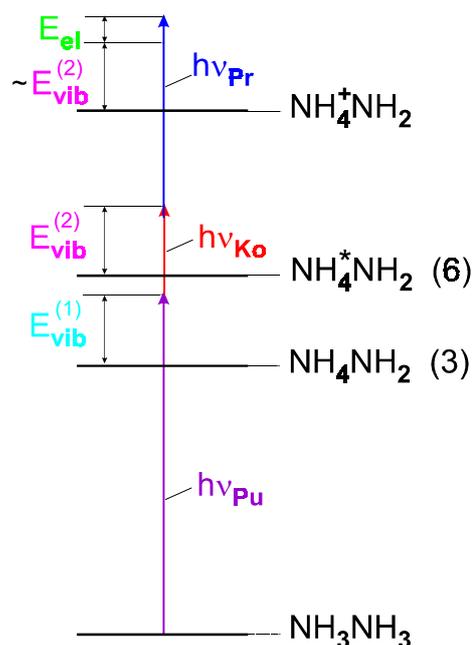
auf den UV-Pumpimpuls zeitlich verzögert wird. Die Kontrollimpulswellenlänge wird wahlweise auf  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832 \text{ nm}$  ( $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.5 \text{ eV}$ ),  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200 \text{ nm}$  ( $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.03 \text{ eV}$ ) und  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400 \text{ nm}$  ( $h\nu_{Ko}^{(3)} = 0.89 \text{ eV}$ ) eingestellt. Der dritte Impuls wird hier als 'Kontrollimpuls' bezeichnet, da er dazu verwendet werden kann, den Gehalt an Schwingungsenergie in den Ammoniakclustern in ihrer H-Transferkonfiguration sowie in den entsprechenden Ionen zu kontrollieren. Daher kann mit Hilfe dieses Impulses auch die Fragmentation der Clusterionen gesteuert werden. Die zugehörigen optischen Aufbauten wurden in Kap. 2.1.2 erläutert, wobei die zeitliche Verzögerung des Kontrollimpulses in bezug auf den Pumpimpuls durch eine zweite Verzögerungseinheit eingestellt und im Verlaufe der hier diskutierten Experimente konstant gehalten wird. Typischerweise werden die Fluenzen der Laserimpulse auf etwa  $0.1 \text{ mJ/cm}^2$  für den Pumpimpuls,  $(1 - 3) \text{ mJ/cm}^2$  für den Probeimpuls und  $(4 - 20) \text{ mJ/cm}^2$  für den Kontrollimpuls eingestellt. Ihre zeitliche Länge  $\tau_L$  (FWHM) beträgt bei einer Fundamentalwellenlänge von  $832 \text{ nm}$  etwa  $200 \text{ fs}$  und bei  $800 \text{ nm}$  circa  $130 \text{ fs}$ . Das zugrundeliegende Anregungsschema für das Ammoniakdimer ist in Abb. 4.53 dargestellt. Nach der Relaxation des primär angeregten  $\tilde{A}$ -Zustandes (2) der Ammoniakcluster in



**Abbildung 4.52:** *Ab initio*-berechnete Potentialenergien für  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  in den ersten sieben elektronischen Zuständen und in dem ionischen Grundzustand als Funktion des N – N-Abstandes  $r_{\text{N}-\text{N}}$ . Der  $\text{NH}_2$ -Biegewinkel wird bei  $\angle\text{H} - \text{N} - \text{H} = 110^\circ$  festgehalten.

die intermediäre H-Transferkonfiguration erfolgt die Anregung durch den IR-Impuls in den nächsthöheren elektronischen Zustand. Dieser Ansatz gestattet die Untersuchung der Energetik wie auch der Dynamik der involvierten H-Transferzustände der Ammoniakcluster (insbesondere des Dimers und Trimers) nach anschließender Ionisation (416 nm) durch die zeitaufgelöste Analyse von Photoionen und Photoelektronen.

Von dem primär angeregten Zustand (2) aus ist eine direkte Besetzung eines höheren elektronischen Zustandes (6) in der H-Transferkonfiguration zwar in Analogie zu derjenigen des Zustandes (3) energetisch möglich. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß ist jedoch verschwindend gering, weil die durch nichtadiabatische Kopplung bedingte Übergangsrate von dem niedrigeren elektronischen Zustand (mit hoher Schwingungsanregung) zu dem höheren elektronischen Zustand (mit niedriger Dichte von Vibrationszuständen) im Vergleich zu dem Übergang in entgegengesetzter Richtung vernachlässigbar ist.



**Abbildung 4.53:** Vereinfachtes Energieschema des Ammoniakdimers, welches von seinem H-Transferzustand  $\text{NH}_4\text{NH}_2$ (3) aus (der seinerseits sekundär nach der Pumpimpulsabsorption bevölkert wird) durch die Absorption des 'Kontrollphotons'  $h\nu_{\text{Ko}}$  in den  $\text{NH}_4^*\text{NH}_2$ -Zustand (6) angeregt wird.  $E_{\text{vib}}^{(1)}$  bezeichnet die Schwingungsenergie in dem Zustand (3), während  $E_{\text{vib}}^{(2)}$  die Schwingungsenergie der angeregten Zustandes  $\text{NH}_4^*\text{NH}_2$  darstellt sowie - aus Franck-Condon-Gründen - näherungsweise auch die des ionischen Zustandes  $\text{NH}_4^+\text{NH}_2$ .

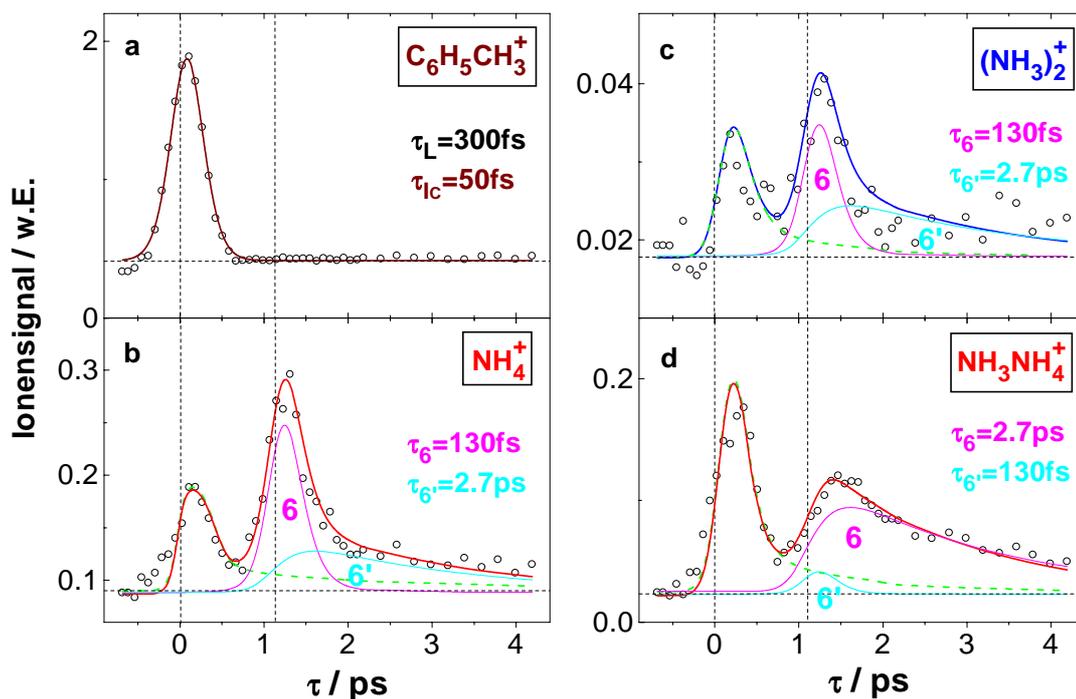
Wie man in Abb. 4.37 und in Abb. 4.39 anhand der zeitabhängigen Zweifarbenionensignale erkennt, erreicht der H-Transferzustand (3) seine maximale Bevölkerung zwischen 0.5 ps und 1 ps. Daher wird zur Erzielung einer optimalen Effizienz der Kontrollimpuls  $h\nu_{\text{Ko}}$  bei der konstanten Verzögerungszeit  $\tau_C = 1$  ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Aufgrund seines  $3s \rightarrow 3p$ -Überganges mit einem sehr großen Übergangsdipolmoment fungiert  $\text{NH}_4$  als Chromophor in  $\text{NH}_4\text{NH}_2$ . In dem *Dreifarbensexperiment* wird lediglich (vgl. Abb. 4.53) die zeitliche Verschiebung des Probeimpulses variiert. Dies führt zu zeitabhängigen Ionensignalen, die aus den konventionellen Zweifarben-Pump-Probe-Signalen (z.B. der Abb. 4.37) und allen Beiträgen zusammengesetzt sind, die mit der durch den Kontrollimpuls in dem H-Transferzustand (3) initiierten Dynamik in Zusammenhang stehen. Alle im folgenden zu analysierenden Dreifarbenionensignale dieser Arbeit werden nach Subtraktion des jeweils auch separat gemessenen Zweifarbenuntergrundes durch dieselbe Prozedur angepaßt, wie sie für die Zwei-

farbenzeitentwicklung durchgängig in dieser Arbeit angewendet wird. Die simulierten Zeitabhängigkeiten der Besetzungen der verschiedenen Zustände ergeben sich dementsprechend aus Ratengleichungen, welche an optische Bloch-Gleichungen gekoppelt werden. Der Kontrollimpuls wird gleichsam als (zweiter) Pumpimpuls aufgefaßt, der die Ammoniakcluster in ihrer H-Transferkonfiguration anregt. Die Superposition des Zwei- und Dreifarbenbeitrages ergibt die Anpassung des Gesamtsignals. Die Verzögerungszeit zwischen dem Kontroll- und dem Probeimpuls kann man durch Ausnutzung der Tatsache erhalten, daß sich die Abklingkurven der längerlebigen Trimere bei größeren Zeitverzögerungen sehr präzise einfach-exponentiell anpassen lassen. Die so gewonnenen Zerfallszeiten dienen anschließend als zuverlässige Eingangsgrößen in dem Modell der Blochgleichungen. Dieses liefert den Verzögerungszeitnullpunkt zwischen dem Kontroll- und dem Probeimpuls und ermöglicht deshalb eine Bestimmung der kürzeren Lebensdauern  $\tau_6$  des angeregten H-Transferzustandes mit ausreichender Genauigkeit auch für andere Spezies.

In Abb. 4.54 bzw. in Abb. 4.55 sind jeweils die zeitabhängigen Ionensignale für nichtdeuterierte und deuterierte Ammoniakcluster bei schmaler Clusterverteilung für die Wellenlängenkombination  $\lambda_{P_u}^{(1)} = 208$  nm,  $\lambda_{P_r}^{(1)} = 416$  nm und  $\lambda_{K_o}^{(1)} = 832$  nm gezeigt.

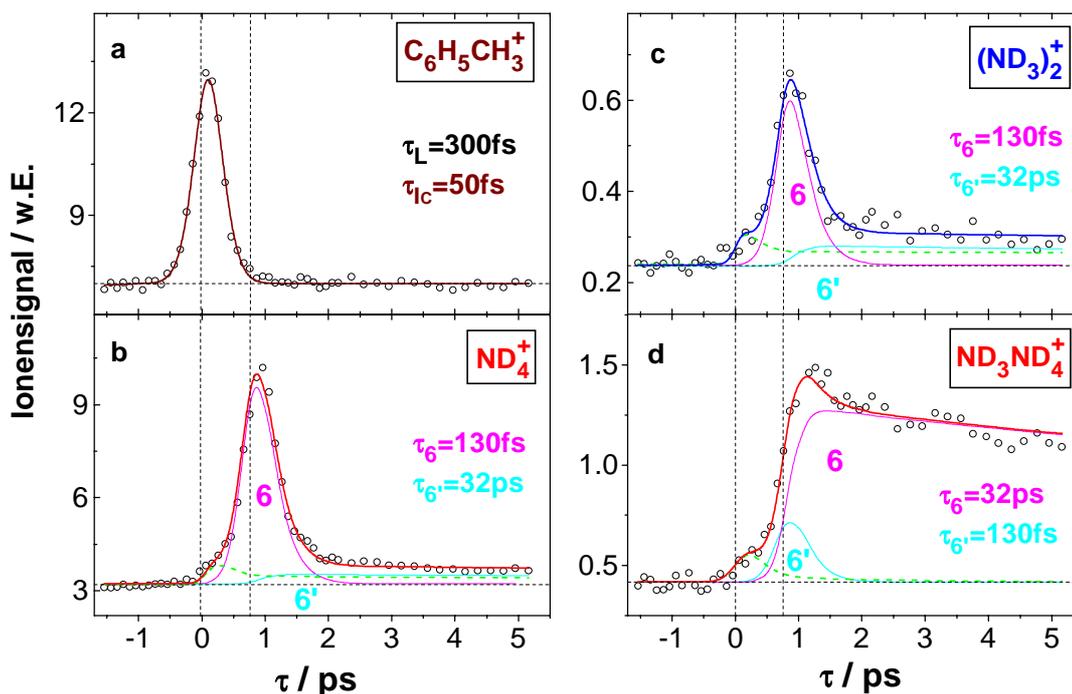
Das Toluolkalibrationssignal (Abb. 4.54a bzw. Abb. 4.55a) ist jeweils zum Vergleich angegeben. Die Analyse der Daten zeigt, daß die zeitabhängigen Dreifarbensignale der  $\text{NH}_4^+$ - und  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Ionen - wie auch diejenigen ihrer deuterierten Isotopomere - aus zwei Beiträgen (dünne durchgezogene Linien in Abb. 4.54 bzw. Abb. 4.55) zusammengesetzt sind:

i.) Unmittelbar nach der Kontrollimpulsabsorption durch den H-Transfergrundzustand des Dimers dominiert sein elektronisch angeregter Zustand (6). Dieser angeregte Zustand zerfällt innerhalb von  $\tau_6 = (130 \pm 60)$  fs. Da der Hauptanteil des  $\text{NH}_4^+$ -Signals (s. Abb. 4.54b und Abb. 4.55b) durch dieselbe Lebensdauer wie der angeregte H-Transferzustand (6) des Dimers charakterisiert ist [vgl. das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal in Abb. 4.54c], kann man die Schlußfolgerung ziehen, daß die Dissoziation des protonierten ionischen Dimers  $\text{NH}_2\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_4^+$  der Hauptbildungsmechanismus von  $\text{NH}_4^+$  ist. Außer dem unten diskutierten Beitrag (6') wurde in keinem der hier diskutierten Experimente ein konstantes  $\text{NH}_4^+$ - (oder  $\text{ND}_4^+$ -) Signal bei längeren Verzögerungszeiten als 'reiner' Dreifarbenbeitrag nachgewiesen. Dasselbe trifft auf die entsprechenden deuterierten Ionen zu (Abb. 4.55c). Man kann hieraus folgern, daß alle beobachteten 'Dreifarben-'



**Abbildung 4.54:** Dreifarbenionensignale von Toluol (a),  $\text{NH}_4^+$  (b),  $(\text{NH}_3)_2^+$  (c) und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (d) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ) und Probeam- ( $\lambda_{Pr} = 416 \text{ nm}$ ) pulsen. Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko} = 832 \text{ nm}$ ) wurde 1.2 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Die durchgezogene Linie stellt die theoretische Anpassung dar, die aus den Beiträgen zusammengesetzt ist, die dem Zweifarbenuntergrundsignal (gestrichelte Linie) wie auch dem H-Transferzustand (6) (dicke durchgezogene Linie) entsprechen, der elektronisch durch den Kontrollimpuls angeregt wird. (6') wird durch dissoziative Ionisation verursacht, wie im Text erklärt.

$\text{NH}_4^+$ - (und  $\text{ND}_4^+$ -) Ionen von einem AID- und nicht von ADI-Prozessen herrühren - im Gegensatz zu dem Zweifarbenfall [s. z.B. Signalanteil (4) in Abb. 4.37].  $\text{NH}_4^-$  (und  $\text{ND}_4^-$ ) Radikale, die infolge der Dissoziation von  $\text{NH}_2\text{NH}_4^*$  gebildet werden, können offensichtlich nicht effizient durch die Probephotonen bei 416 nm (3 eV) ionisiert werden. Wahrscheinlich ist dies darin begründet, daß ein Zweiprobephotonenprozeß für ihre Ionisation erforderlich ist [ $\text{IP}(\text{NH}_4) = 4.62 \text{ eV}$  [FTM94]]. Die gleiche Situation ist für die  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ - und  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$ -Radikale gegeben (vgl. Abb. 4.54d und Abb. 4.55d). Deren Zeitabhängigkeit reflektiert die Lebensdauer des angeregten H-Transferzustandes (6) in dem Trimer, d.h.  $\tau_6 = (2.7 \pm 0.5) \text{ ps}$  bzw.  $\tau_6 = 32 \text{ ps}$  (s. unten) für  $(\text{NH}_3\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2)^*$  bzw.  $(\text{ND}_3\text{ND}_4 \dots \text{ND}_2)^*$ .



**Abbildung 4.55:** Dreifarbenionensignale von Toluol (a),  $\text{ND}_4^+$  (b),  $(\text{ND}_3)_2^+$  (c) und  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  (d) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208\text{ nm}$ ) und Probeimpulsen ( $\lambda_{Pr} = 416\text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko} = 832\text{ nm}$ ) wurde  $0.8\text{ ps}$  nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Ansonsten wie in Abb. 4.54.

ii.) Der kleinere Beitrag (6') zu den beiden Signalen  $\text{NH}_4^+$  und  $(\text{NH}_3)_2^+$  und ihrer deuterierten Isotopomere (Abb. 4.54b, c und Abb. 4.55b, c) resultiert aus der dissoziativen Ionisation der *Trimers* nach elektronischer Anregung seines entsprechenden H-Transferzustandes. Diese Interpretation basiert auf der beobachteten Zeitkonstante  $\tau_{6'} = (2.7 \pm 0.5)\text{ ps}$  für  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{NH}_2\text{NH}_4^+$  und  $\tau_{6'} = 32\text{ ps}$  für die zugehörigen deuterierten Spezies. Diese Zerfallszeiten sind mit denen für die angeregten H-Transferzustände  $(\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2)^*$  und  $(\text{ND}_3\text{ND}_4\dots\text{ND}_2)^*$  des Trimers identisch, die gerade diskutiert worden sind: Daher kann man schließen, daß der Beitrag (6') zu den Dimerproduktionen von Trimerionen stammt. Letztere werden über den Kanal (6) erzeugt und fragmentieren zum Teil, so daß sie sich auf den gemessenen  $\text{NH}_4^+$ - und  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signalen niederschlagen.

Die Zeitkonstante  $\tau_6 = (130 \pm 60)\text{ fs}$  für das Dimer ist für beide Ammoniakisotopomere innerhalb der experimentellen Unsicherheit gleich groß, während die Lebens-

dauer  $\tau_6$  des Trimers nicht nur um ein bis zwei Größenordnungen länger ist, sondern auch einen großen Isotopieeffekt aufweist. Deshalb scheint nach der elektronischen Anregung der Ammoniakcluster in ihrer H-Transferkonfiguration ein anderer Mechanismus zu dem Zerfall des Dimers zu führen als beim Trimer. Geleitet von den obigen theoretischen Resultaten, wird folgende Erklärung vorgeschlagen:

1. Für  $(\text{NH}_4\dots\text{NH}_2)^*$  regt das Kontrollphoton den  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang in dem  $\text{NH}_4$ -Chromophor von  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  an. Da eine Anregung der  $\text{NH}_2$ -Biegemode nach dem H-Transfer sehr wahrscheinlich ist (großer H – N – H-Winkel), wird die Mannigfaltigkeit  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  von dem repulsiven  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$ -Zustand gekreuzt (vgl. Abb. 4.49b). An der resultierenden konischen Durchdringung kann ein strahlungsloser Übergang zu dem letzteren Zustand vonstatten gehen, gefolgt von der Dissoziation des Komplexes in  $\text{NH}_4(3s) + \text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$ . Diese Fragmente können, wie oben diskutiert, durch die 3 eV-Probephotonen nicht ionisiert werden. Kein signifikanter Isotopieeffekt ist für diese Art von Mechanismus zu erwarten.

2. Im Gegensatz dazu kann man für  $(\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2)^*$  sicher annehmen, daß die repulsive Potentialkurve des  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$ -Zustandes deutlich oberhalb derjenigen der  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Zustände liegt, so daß keine Kreuzung bei realistischen  $\langle\text{H} - \text{N} - \text{H}\rangle$ -Biege winkeln von  $\text{NH}_2$  auftritt (vgl. Abb. 4.52). Dies ist, wie oben bereits diskutiert, eine Folge der erheblichen Reduzierung der  $3s \rightarrow 3p$ -Anregungsenergie von  $\text{NH}_4$  im Trimer im Vergleich zum Dimer in ihrer jeweiligen H-Transferkonfiguration. Deshalb kann der sehr schnelle Mechanismus, der für die Entvölkerung des Dimerzustandes  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  verantwortlich ist, im Trimer nicht wirksam werden. Folglich beobachtet man im Trimer eine Lebensdauer des  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Zustandes, die um ein bis zwei Größenordnungen länger und durch einen starken Isotopieeffekt gekennzeichnet ist. Mehrere Mechanismen könnten im Prinzip mit Lebensdauern auf der ps-Zeitskala verbunden sein. Es spricht sehr viel dafür, daß in dem hier betrachteten Fall ein interner Konversionsprozeß von dem  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Zustand zurück zu dem elektronischen Grundzustand  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$  erfolgt, auf den sich die Dissoziation der Ammoniakcluster anschließt. Solch ein Prozeß wurde ebenfalls vorgeschlagen, um sehr ähnliche Beobachtungen bei dem System  $\text{Na}\dots(\text{NH}_3)_n$  [SSH98] zu erklären (welches isoelektronisch zu von  $\text{NH}_3$ -Solvatmolekülen umgebenem  $\text{NH}_4$  ist). Auch dort wird das Na-Chromophor durch einen  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang angeregt und die Lebensdauer des angeregten 3p-Zustandes in dem Solvatkäfig nimmt drastisch mit

zunehmender Clustergröße von einigen ps bis auf weniger als 100 fs ab. Darüber hinaus wird für  $\text{Na}\dots(\text{ND}_3)_n$  ebenfalls ein sehr großer Isotopieeffekt verzeichnet.

Eine alternative Deutung des zugrundeliegenden Zerfallsmechanismus könnte sein, daß sehr große  $\angle\text{H} - \text{N} - \text{H}$ -Biegewinkel von  $\text{NH}_2$  durch einen Tunnelprozeß erreicht werden, der eine Kreuzung mit der repulsiven Fläche bewirken würde. Dies könnte auch sofort den großen Isotopieeffekt erklären, weil der Tunnelmechanismus höchst massenempfindlich ist. Berücksichtigt man jedoch die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren, die zusätzlichen Indizien des Vergleichs mit den nächstgrößeren Ammoniakclustern (für welche die Lebensdauern abnehmen) sowie die Abhängigkeiten von der Anregungsenergie (jeweils unten diskutiert), so muß diese Interpretation verworfen werden.

Die Photodissoziationsdynamik des reinen Ammoniakdimers wird durch eine interne Konversion nicht beeinflusst, welche von der finalen Zustandsdichte abhängt. Aufgrund der erheblich geringeren Zustandsdichte des Dimers (in bezug auf das Trimer), vollzieht sich die interne Konversion hier auf einer wesentlich längeren Zeitskala und kann deshalb im Vergleich zu der durch die oben diskutierte konische Durchschneidung induzierten Femtosekundendynamik vernachlässigt werden.

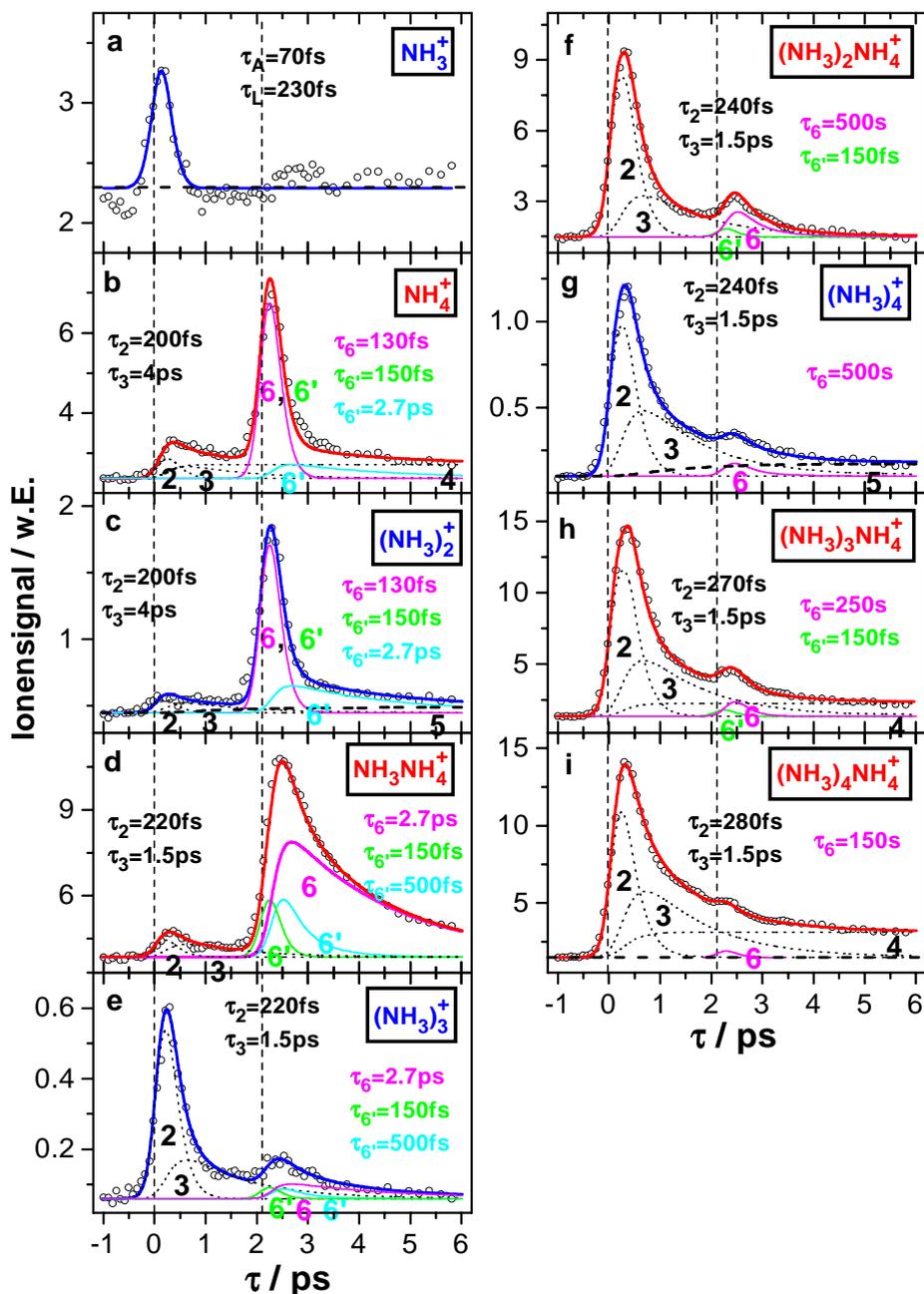
Nichtsdestotrotz können die experimentell beobachteten 'Dimer'-Signale von der internen Konversionsdynamik der größeren Cluster über eine Fragmentation nach der Ionisation (AID - Absorption, Ionisation, Dissoziation) beeinflusst sein- sogar unter den Bedingungen einer sehr schmalen Clusterverteilung. Tatsächlich wurde, wie oben diskutiert, in den Abb. 4.54 und 4.55 der dissoziative Ionisationskanal (6') des Trimers identifiziert, der sich auf die  $\text{NH}_4^+$ - und  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signale niederschlägt. Ein solcher von größeren Komplexen herrührender Beitrag ist in geringerem Maße auch für das  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ - bzw. das  $(\text{NH}_3)_3^+$ -Signal selbst zu erwarten wie auch für die noch größeren Cluster. Wie aus dem Experiment bei der breiten Clusterverteilung hervorgeht (s. unten), nimmt die Lebensdauer des elektronisch angeregten H-Transferzustandes für die größeren Cluster  $(\text{NH}_3)_n$  schnell mit der Größe  $n$  ab. Die von den größeren Komplexen herrührenden Beiträge werden in einer Zeitkonstanten  $\tau_{6'} = (150 \pm 50)$  fs zusammengefaßt und dem kleinen Signalanteil (6') zugeordnet, der zur Anpassung der experimentellen  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ - und  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$ -Signale jeweils nötig ist (Abb. 4.54d und 4.55d).

Im Prinzip können diese Beiträge von größeren Clustern auch die Dimerionensigna-

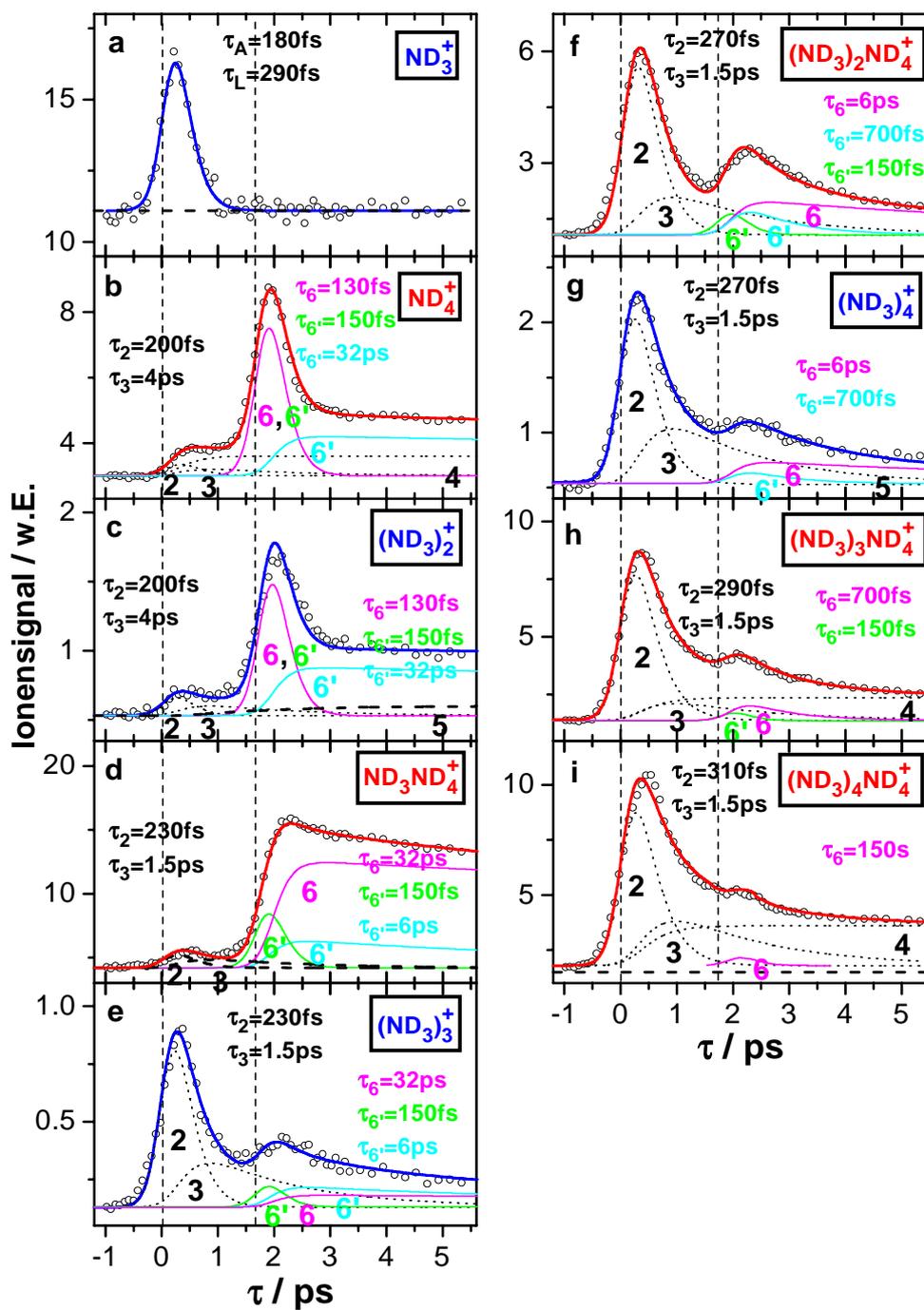
le beeinflussen. Hierbei ist eine Separation der Ionensignalanteile jedoch nicht möglich, weil die Zerfallszeit  $\tau_6$  des angeregten Dimerzustandes und die Zerfallsdauer  $\tau_{6'}$  der größeren Cluster, wie sie das Trimersignal offenbart, innerhalb der Fehlertoleranz identisch sind. Eine solche Trennung der verschiedenen Anteile ermöglicht jedoch die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie, da sich die verschiedenen Signalbeiträge energetisch unterscheiden. Die unten gegebene Analyse der entsprechenden Photoelektronenspektren zeigt, daß etwa ein Drittel des gesamten  $\text{NH}_4^+$ -Signals von Clusterionen stammt, die größer als die Trimerionen sind. Im Gegensatz dazu ist dieser Signalanteil für das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal vernachlässigbar.

In Abb. 4.56 sind die zeitabhängigen Ionenausbeuten für die  $(\text{NH}_3)_n$ -Cluster und in Abb. 4.57 für die  $(\text{ND}_3)_n$ -Cluster bei jeweils breiter Ammoniakclusterverteilung dargestellt. Dabei wurde dieselbe Wellenlängenkombination  $\lambda_{Pu}^{(1)} = 208$  nm,  $\lambda_{Pr}^{(1)} = 416$  nm und  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm verwendet wie oben bei der schmalen Verteilung (Abb. 4.54 und Abb. 4.55). Die Analyse der Daten für die breite Verteilung ergibt, daß für eine zufriedenstellende Anpassung der zeitabhängigen Dreifarbensignale eine Überlagerung von im wesentlichen drei Beiträgen notwendig ist (dünnere Linien in Abb. 4.56 und Abb. 4.57).

Der mit (6) bezeichnete Anteil der homogenen Clusterionen  $(\text{NH}_3)_3^+$  wird wie bei der schmalen Verteilung als genuiner Beitrag der jeweiligen Clustermasse aufgefaßt, der die zeitliche Entwicklung des zugehörigen elektronisch angeregten H-Transferzustandes widerspiegelt. Die Signalkomponenten (6') mit  $\tau_{6'} > 150$  fs dagegen werden der Ionisation größerer Cluster durch den Probelaserimpuls zugeschrieben, der ein Abdampfen eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls folgt. Daher geben diese Beiträge (6') die Zeitentwicklung ihrer zugehörigen Elternclusterionen wieder und nicht diejenigen der Clustermassen, auf denen sie detektiert werden. Da die protonierten Ionensignale  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  exakt dieselbe Zeitabhängigkeit aufweisen wie die entsprechenden homogenen, kann man auch für die größeren Cluster als Hauptbildungsmechanismus von  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  die Fragmentation der homogenen Clusterionen gemäß  $(\text{NH}_3)_n^+ \rightarrow (\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  [Beitrag (6)] annehmen, an die sich ein  $\text{NH}_3$ -Abdampfen anschließen kann [Beitrag (6')]. Daß auch bei breiter Verteilung in keinem der Experimente ein konstantes  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ -Signal bei längeren Verzögerungszeiten für den reinen Dreifarbenanteil nachgewiesen wurde, bedeutet, daß alle infolge des Dreifarbenprozesses beobachteten  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ -Ionen ausschließlich aus AID- (Absorption, Ionisation, Dissoziation) und nicht aus ADI-



**Abbildung 4.56:** Ionenausbeuten von  $(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 1 \dots 4$ ; a, c, e, g) und  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  ( $n = 2 \dots 6$ ; b, d, f, h, i) als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit ( $\lambda_{\text{Pu}} = 208 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Pr}} = 416 \text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{\text{Ko}}^{(1)} = 832 \text{ nm}$ ) wurde 2.1 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Die durchgezogenen Linien stellen die theoretische Anpassung dar, die aus dem Zweifarbenuntergrundsignal (gepunktete Linien 2, 3, 4, 5) und dem angeregten H-Transferzustand (6) (dünnere durchgezogene Linie) zusammengesetzt ist. Die Signalanteile (6') entstehen durch dissoziative Ionisation.



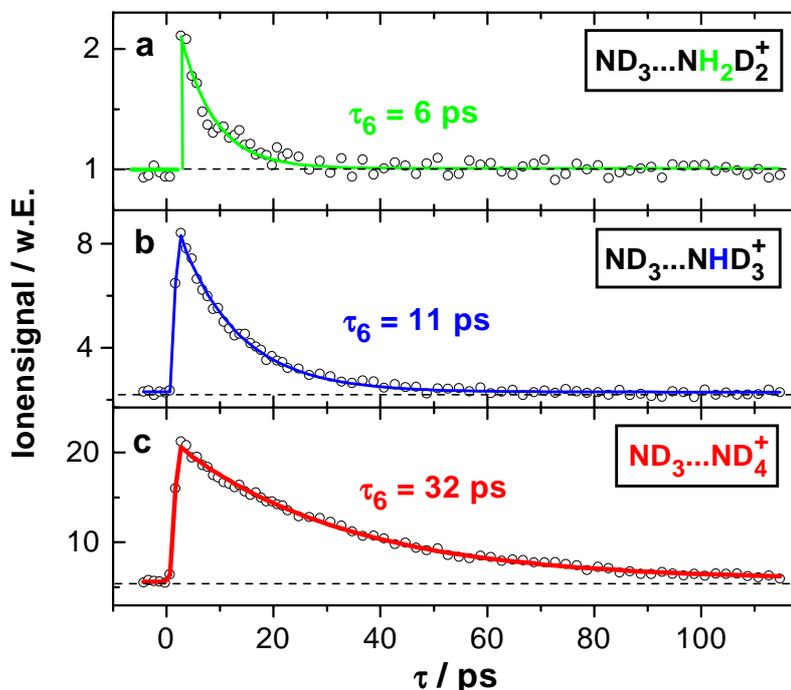
**Abbildung 4.57:** Ionenausbeuten von  $(\text{ND}_3)_n^+$  ( $n = 1 \dots 4$ ; a, c, e, g) und  $(\text{ND}_3)_{n-2}\text{ND}_4^+$  ( $n = 2 \dots 6$ ; b, d, f, h, i) als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{Pr} = 416 \text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832 \text{ nm}$ ) wurde 1.7 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Ansonsten wie in Abb. 4.56.

Prozessen resultieren.

Aufgrund ihrer sehr kurzen [FRR96]  $\tilde{A}$ -Zustandslebensdauern von 70 fs und 180 fs unterliegen die beiden Ammoniakmonomerisotopomere einer Dissoziation, noch ehe der Kontrollimpuls eingestrahlt wird, und werden deshalb durch  $h\nu_{K_0}$  nicht beeinflusst (vgl. Abb. 4.56a und Abb. 4.57a). Betrachtet man z.B. das Trimerfragment  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  ( $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$ ) in Abb. 4.56d (Abb. 4.57d), so stellt man fest, daß dem 'wahren' Trimeranteil (6) mit einer Lebensdauer  $\tau_6 = (2.7 \pm 0.6)$  ps [ $\tau_6 = (32 \pm 3)$  ps, s. unten], der von der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_3^+$  [ $(\text{ND}_3)_3^+$ ] stammt, ein zweiter Beitrag (6') mit einer Zerfallszeit  $\tau_{6'} = (500 \pm 150)$  fs [ $\tau_{6'} = (6 \pm 2)$  ps] überlagert ist. Letztere ist mit derjenigen des Tetramers identisch und auf die Dissoziation von  $(\text{NH}_3)_4^+$  [ $(\text{ND}_3)_4^+$ ] zurückzuführen. Es muß noch ein dritter Anteil (6'') berücksichtigt werden, der mit einer Zeitkonstanten  $\tau_{6''} = (150 \pm 70)$  fs verbunden ist. Wie oben für die schmale Clusterverteilung bereits vorgeschlagen, wird dieser vermutlich durch die Fragmentation großer  $(\text{NH}_3)_n^+$  [ $(\text{ND}_3)_n^+$ ]-Ionen mit  $n \geq 6$  verursacht. Letztere weisen Lebensdauern in diesem Bereich auf, während das Pentamer etwas länger lebt, d.h.  $\tau_6 = (250 \pm 90)$  fs [ $\tau_6 = (700 \pm 300)$  fs]. Der beträchtliche Betrag innerer Energie der großen ( $n \geq 6$ ) Clusterionen, der für eine  $\text{NH}_2$ -Freisetzung und mehrere nachfolgende  $\text{NH}_3$ -Verdampfungsschritte erforderlich ist (vgl. Einleitung), kann durch eine interne Konversion von dem angeregten H-Transferzustand zu seinem elektronischen Grundzustand aufgebracht werden. Die verschiedenen Indizien für eine solche interne Konversion werden unten weiter ausgeführt. Metastabile Verdampfungsprozesse vollziehen sich zwar nicht auf ultraschnellen Zeitskalen. Hierfür steht jedoch die Aufenthaltsdauer von mehreren 100 ns der ionischen Komplexe innerhalb des Ionisationsbereichs des Flugzeitmassenspektrometers zur Verfügung.

Die vereinfachende Beschreibung der zeitabhängigen Ionensignale durch drei Zeitkonstanten stellt lediglich einen Näherungsansatz dar, dem mit erheblich vergrößerten Fehlertoleranzen Rechnung getragen werden muß. Dennoch kann man ein grobes, aber konsistentes Bild der Zeitabhängigkeiten und allgemeinen Trends angeben, das zur Ableitung der Mechanismen unerlässlich ist, die der beobachteten Dynamik zugrundeliegen. Im Gegensatz zum Dimer tritt bei den größeren Clustern ein ausgeprägter Isotopieeffekt auf. Dies gilt insbesondere für die Lebensdauer des Trimers, die um mehr als eine Größenordnung infolge der Deuterierung steigt. In Abb. 4.58 sind die Zerfallskurven für die protonierten Spezies  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  (c),  $\text{ND}_3\text{NHD}_3^+$  (b) und  $\text{ND}_3\text{NH}_2\text{D}_2^+$  (a)

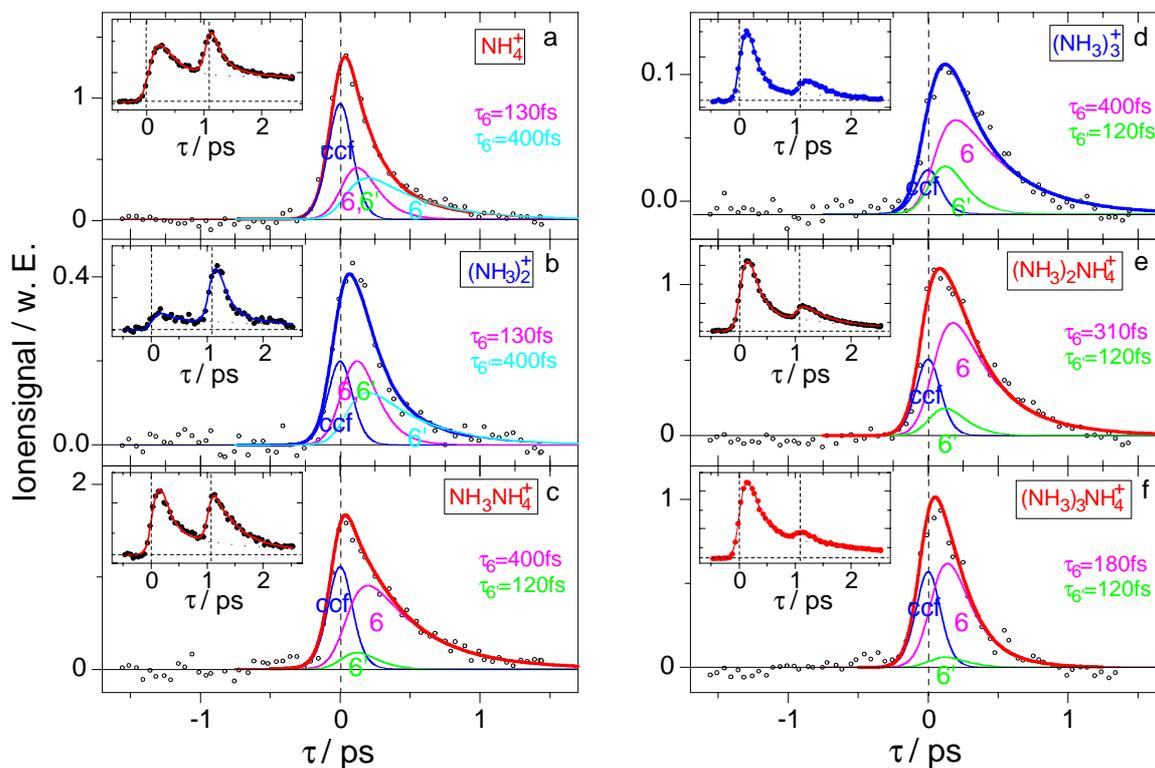
gezeigt, die die Dynamik der jeweiligen neutralen, homogenen Elterntriplexkomplexe  $(\text{ND}_3)_3$ ,  $(\text{ND}_3)_2\text{ND}_2\text{H}$  und  $(\text{ND}_3)_2\text{NDH}_2$  reflektieren. Die resultierenden Lebensdauern



**Abbildung 4.58:** Ionausbeuten von a)  $\text{ND}_3\text{...NH}_2\text{D}_2^+$ , b)  $\text{ND}_3\text{...NHD}_3^+$  und c)  $\text{ND}_3\text{...ND}_4^+$  als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ) und Probeimpulsen ( $\lambda_{Pr} = 416 \text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832 \text{ nm}$ ) wurde 1.2 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Die Lebensdauern  $\tau_6$  der zugehörigen 'Precursor'-Trimere belegen einen großen Isotopieeffekt.

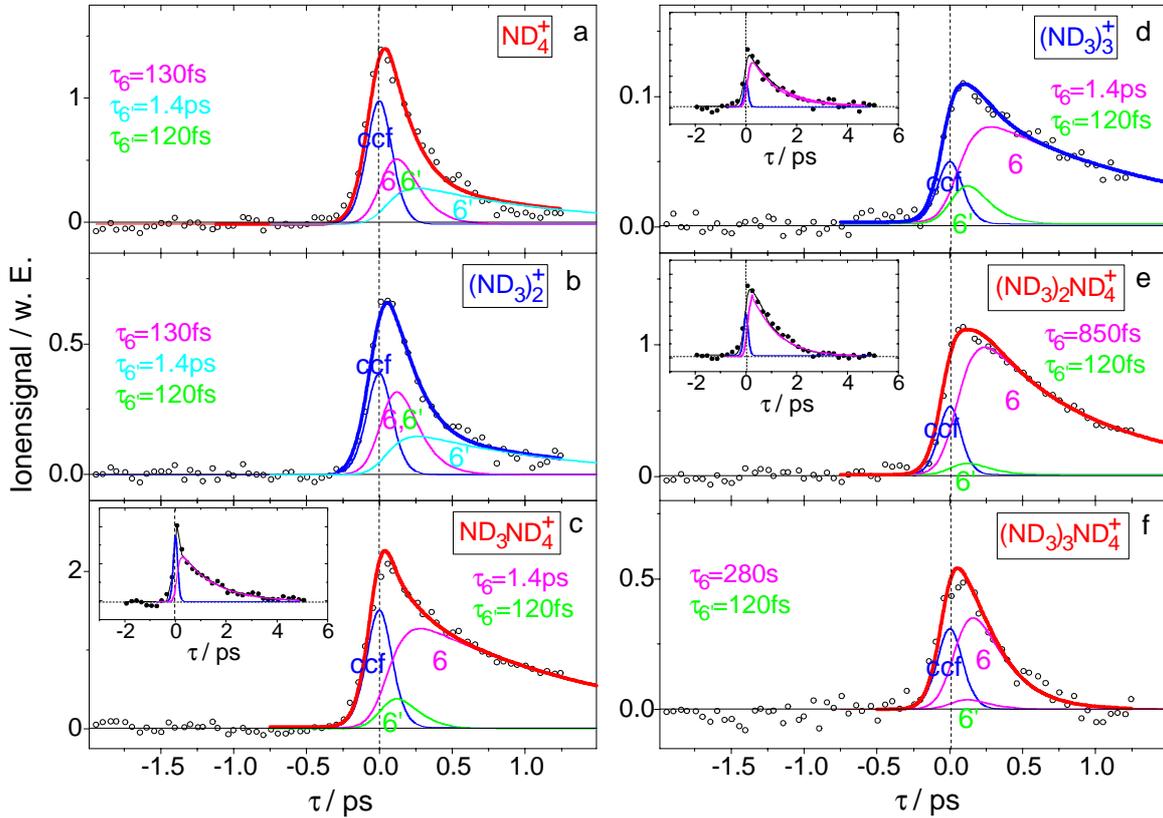
von  $\tau_6 = (32 \pm 3) \text{ ps}$  (c),  $\tau_6 = (11 \pm 1) \text{ ps}$  (b) und  $\tau_6 = (6 \pm 2) \text{ ps}$  (a) illustrieren die Verringerung von  $\tau_6$  mit abnehmendem Deuterierungsgrad bis hinab zu  $\tau_6 = (2.7 \pm 0.6) \text{ ps}$  für  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ .

Die zeitabhängigen Ionensignale für die  $(\text{NH}_3)_n$ -Cluster sind in Analogie zu den bisherigen Darstellungen in den Einsätzen der Abb. 4.59 für eine Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200 \text{ nm}$  bei derselben Zeitverzögerung wie für  $\lambda_{Ko}^{(1)}$  wiedergegeben. In den Einzelgraphen der Abb. 4.59 hingegen sind 'reine' Dreifarbensignale dargestellt, d.h. der Zweifarbenuntergrund, der durch die gepunkteten Linien in den Einsätzen angedeutet ist und separat ohne den Kontrollimpuls unter ansonsten ungeänderten Bedingungen gemessen wurde, ist bereits subtrahiert. Die verschiedenen Beiträge zu den Gesamt-



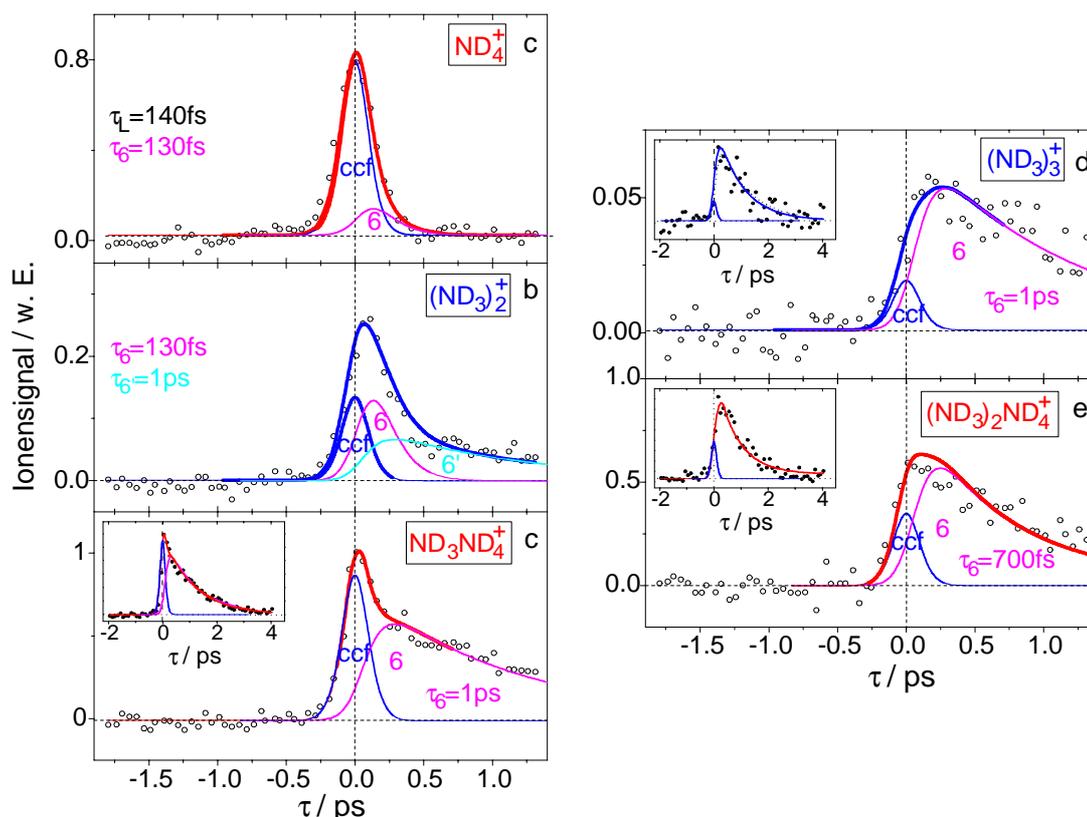
**Abbildung 4.59:** 'Reine' Dreifarbenionensignale von  $(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n = 2, 3$ ; b, d) und  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  ( $n = 2 \dots 5$ ; a, c, e, f) für eine breite Clusterverteilung als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 200\text{ nm}$ ) und den Probeimpulsen ( $\lambda_{Pr} = 400\text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200\text{ nm}$ ) wurde 1.2 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Diese Signale wurden durch Subtraktion der üblichen Zweifarben-Pump-Probe-Signale von den Gesamtionensignalen erhalten, die in den Einsätzen gezeigt sind. Die Dreifarbensignale sind aus einem nichtresonanten Beitrag (ccf), einem resonanten Anteil (6) mit der Zerfallzeit  $\tau_6$  und Signalbeiträgen (6') mit  $\tau_{6'}$  zusammengesetzt. Letztere entstehen durch dissoziative Ionisation, wie im Text diskutiert. Die durchgezogenen Linien sind theoretische Anpassungskurven, die diesen verschiedenen Kanälen entsprechen.

Anpassungskurven (kräftige, durchgezogene Linien) sind als dünne Linien eingezeichnet. Die entsprechenden zeitabhängigen, reinen Dreifarbenionenausbeuten für die deuterierten Komplexe sieht man in Abb. 4.60. Auch hier sind in den Einsätzen die reinen



**Abbildung 4.60:** Reine Dreifarbenionenausbeuten von deuterierten Ammoniakclustern in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  in Analogie zu Abb. 4.59. Hier sind die Gesamtionensignale aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu denjenigen der Abb. 4.59 nicht gezeigt. Stattdessen sind in den Einsätzen entsprechende Dreifarbenionensignale wiedergegeben, denen eine Messung auf einer längeren Zeitskala zugrundeliegt.

Dreifarbensignale gezeigt, allerdings auf einer längeren Zeitskala, um die Genauigkeit der Lebensdauerbestimmung zu erhöhen. In Abb. 4.61 erkennt man die zeitabhängigen Ionensignale für die deuterierten Cluster, die bei zu obigen Messungen identischen Cluster- und Laserparametern aufgenommen wurden mit dem einzigen Unterschied, daß der Kontrollimpuls mit einer längeren Wellenlänge von  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm bei  $\tau_C = 1.2$  ps in bezug auf den Pumpimpuls eingestrahlt wurde. Wie für  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm und  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm sind alle durchgezogenen Linien theoretische Anpassungskurven, die



**Abbildung 4.61:** Reine Dreifarbenionenausbeuten von deuterierten Ammoniakclustern in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  in Analogie zu Abb. 4.60. Allerdings wurde hier die Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm gewählt.

die verschiedenen Anteile erfassen.

Es ist nützlich, wie oben die Beiträge (6) und (6') einzuschließen, allerdings in einer modifizierten Weise, die die reduzierte Überschussenergie in den Clusterionen infolge der verkleinerten Kontrollimpulsanregung berücksichtigt. Der Signalanteil (6'), der auf dissoziativer Ionisation größerer Komplexe beruht ( $n \geq 6$ ), hat nach der  $\lambda_{Ko}^{(2)}$ -Anregung ein kleineres Gewicht in bezug auf die Gesamtionenausbeuten als für die  $\lambda_{Ko}^{(1)}$ -Anregung (vgl. Abb. 4.57 und 4.60). Im Falle von  $\lambda_{Ko}^{(3)}$  kann er für eine zufriedenstellende Anpassung der experimentellen Kurven sogar völlig vernachlässigt werden (Abb. 4.61). Darüber hinaus wird auch die Fragmentation der nächst höheren Clusterionengrößen reduziert. Von noch größerer Bedeutung ist, da sich hier die Lebensdauern der Cluster bei weitem nicht so deutlich unterscheiden wie für die höhere Anregungsenergie, daß ein Auslassen des Beitrages (6') der Tetramerionen zu denen Trimeren und derjenigen

des Pentamers zu denen des Tetramers zu keinen größeren Fehlern führen wird.

Ein weiterer Signalanteil, der die Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den Kontroll- und den Probeimpulsen darstellt, muß allerdings in die Beschreibung der Signale aufgenommen werden. In den Abb. 4.59, 4.60 und 4.61 wird er mit (ccf) abgekürzt. Man kann diesen Anteil einer nichtresonanten Zweiphotonenionisation der Cluster in ihrer H-Transferkonfiguration  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4$  bei simultaner Einstrahlung von Kontroll- und Probeimpulsen zuschreiben. Diese ist für die Anregungswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm insbesondere für das Ammoniakdimer von geringer Bedeutung, weil diese Anregungsenergie in perfekter Resonanz zu dem  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang des Chromophors  $\text{NH}_4$  steht (vgl. Tab. 4.5). Im Prinzip können mehrere in der Nähe liegende Zustände zu diesem nicht-resonanten Ionisationskanal beitragen. Dies sind z.B. die beiden anderen, nicht entarteten elektronischen  $3p$ -Zustände, falls sie nicht in den  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang involviert sind. In Frage kommen außerdem benachbarte Vibrationsniveaus, die aufgrund von Franck-Condon-Einschränkungen nicht bevölkert werden oder der elektronische  $4s$ -Zustand. Der nicht-resonante Beitrag (ccf) kann von dem Anteil (6'), welcher von dissoziativer Ionisation der größeren ( $n \geq 6$ ) Cluster herrührt, aufgrund der unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten getrennt werden.

Von noch größerer Aussagekraft ist die Tatsache, daß sich das Verhältnis zwischen den resonanten und den nicht nicht-resonanten Signalkomponenten bei der Beschränkung auf eine sehr schmale Clusterverteilung kaum ändert (s. unten). Dies wäre für einen Beitrag, der durch Fragmentation großer Cluster hervorgerufen wird, nicht der Fall. Darüber hinaus ist der Anteil (ccf) in den Photoelektronenspektren (s. unten) bei signifikant niedrigeren ionischen Überschußenergien wesentlich höher als der von (6') bei  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm, was ebenfalls unverständlich wäre, wenn man annimmt, daß die Beiträge (ccf) und (6') identisch sind. Eine Reduktion der Überschußenergie kann nicht zu einer erhöhten Fragmentation der Clusterionen führen, es sei denn, der Anteil ionischer Schwingungsenergie wird auf Kosten der kinetischen Photoelektronenenergie erhöht. Dies würde jedoch einen Wechsel des Ionisationspfades implizieren.

Im Gegensatz zum Dimer weisen die Lebensdauern der größeren Cluster in ihren elektronisch angeregten H-Transferzuständen nicht nur einen starken Isotopieeffekt auf, sondern sie verringern sich merklich mit der Anregungsenergie. Beispielsweise sinken sie jeweils für  $(\text{NH}_3)_3$  auf  $\tau_6 = (400 \pm 60)$  fs bei  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm (vgl. Abb. 4.59c

und d) und auf  $\tau_6 = (320 \pm 50)$  fs bei  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm. Für  $(ND_3)_3$  ergeben sich entsprechend  $\tau_6 = (1.4 \pm 0.3)$  ps (vgl. Abb. 4.60c und d) bzw.  $\tau_6 = (1 \pm 0.2)$  ps (vgl. Abb. 4.61c und d). Die verschiedenen Sätze von Zerfallszeiten sind in den Tabellen 4.7 und 4.8 in Abhängigkeit von der Clustergröße und der Anregungsenergie zusammengestellt. Anhand der vorliegenden Daten kann man die Schlussfolgerung ziehen, daß

**Tabelle 4.7:** Lebensdauern  $\tau_6$  der  $(NH_3)_{n-2}NH_4(3p)NH_2(\tilde{X})$ -Zustände von Ammoniakclustern in ihrer H-Transferkonfiguration in Abhängigkeit von der  $3s \rightarrow 3p$  vibronischen Anregungsenergie  $\Delta E$  des Chromophors  $NH_4$ .

Clustergröße n	$\tau_6(\Delta E = 1.49 \text{ eV})$ fs	$\tau_6(\Delta E = 1.03 \text{ eV})$ fs	$\tau_6(\Delta E = 0.89 \text{ eV})$ fs
2	$130 \pm 60$	$130 \pm 60$	$130 \pm 60$
3	$2700 \pm 600$	$400 \pm 60$	$320 \pm 50$
4	$500 \pm 150$	$310 \pm 60$	$260 \pm 50$
5	$250 \pm 90$	$180 \pm 60$	$160 \pm 50$
6	$150 \pm 70$	$120 \pm 60$	$120 \pm 60$

**Tabelle 4.8:** Lebensdauern  $\tau_6$  der  $(ND_3)_{n-2}ND_4(3p)ND_2(\tilde{X})$ -Zustände von Ammoniakclustern in ihrer D-Transferkonfiguration in Abhängigkeit von der  $3s \rightarrow 3p$  vibronischen Anregungsenergie  $\Delta E$  des Chromophors  $ND_4$ .

Clustergröße n	$\tau_6(\Delta E = 1.49 \text{ eV})$ ps	$\tau_6(\Delta E = 1.03 \text{ eV})$ ps	$\tau_6(\Delta E = 0.89 \text{ eV})$ ps
2	$0.13 \pm 0.06$	$0.13 \pm 0.06$	$0.13 \pm 0.06$
3	$32 \pm 3$	$1.4 \pm 0.3$	$1 \pm 0.2$
4	$6 \pm 2$	$0.8 \pm 0.2$	$0.7 \pm 0.2$
5	$0.7 \pm 0.3$	$0.28 \pm 0.08$	$0.25 \pm 0.08$
6	$0.15 \pm 0.07$	$0.12 \pm 0.06$	$0.12 \pm 0.06$

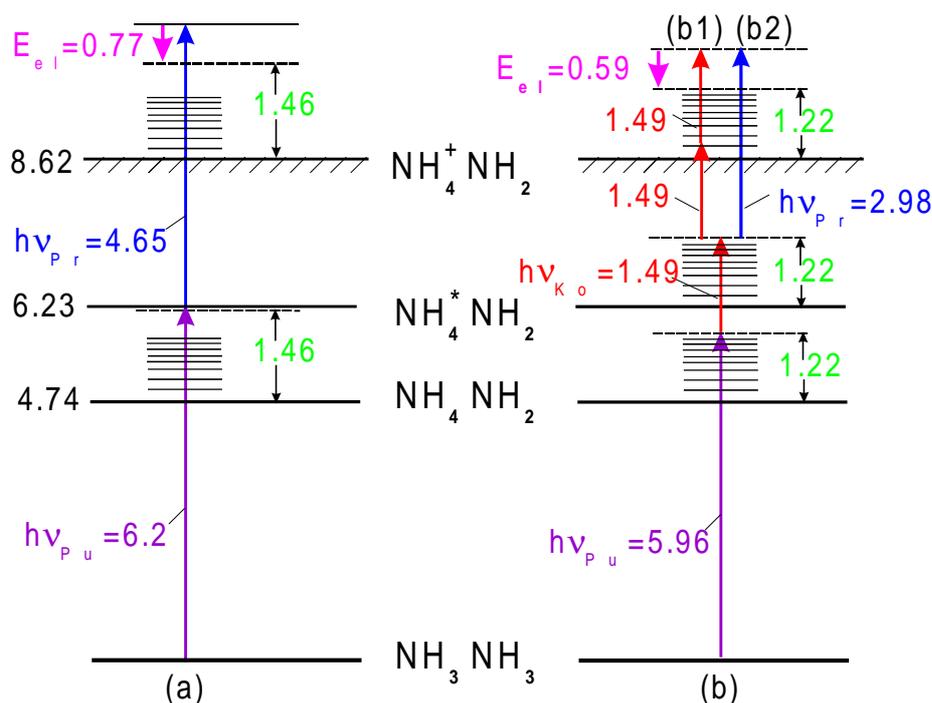
die Zerfallsmechanismen, die dem unterschiedlichen dynamischen Verhalten des Ammoniakdimers und dem der größeren Cluster zugrundeliegen, verschieden sein müssen.

Wie oben bereits erläutert, ergeben die *ab initio*-Rechnungen, daß für das Ammo-

niaktrimer im Gegensatz zum Dimer eine Kopplung zwischen der primär angeregten Potentialenergiefläche  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$  zu der nächst höheren repulsiven Fläche  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{A})$  bei realistischen H-N-H-Biege­winkeln nicht gegeben ist. Auch die prinzipielle Möglichkeit, daß sehr große H-N-H-Biege­winkel von  $\text{NH}_2$  über den Tunneleffekt bei weitreichenden Ausläufern der Wellenfunktion zu einer solchen Kreuzung führen könnten, wurde bereits ausgeschlossen. Mit einer solchen Annahme ist es unvereinbar, daß zum einen die beobachtete Lebensdauer des elektronisch angeregten H-Transferzustandes mit Ausnahme des Dimers mit zunehmender Clustergröße abnimmt. Zum anderen sollte sie sich bei niedrigeren Anregungsenergien drastisch verlängern. Experimentell beobachtet man jedoch den umgekehrten Effekt. Deshalb wurde diese Hypothese oben verworfen und stattdessen angenommen, daß sich eine interne Konversion von den Zuständen  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$  zurück zu den elektronischen Grundzuständen  $(\text{NH}_3)_n\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{X})$  vollzieht, der eine Dissoziation der Ammoniakcluster folgt. Dieser Vorschlag wird durch die im folgenden diskutierten zeitaufgelösten Photoelektronenspektren bekräftigt.

#### 4.2.3.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren

Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren können die der Ammoniakclusterdynamik zugrundeliegende Energetik erhellen und die oben für die zeitabhängigen Ionensignale getroffenen Zuordnungen untermauern. Als Basis für die folgende Diskussion bei  $\lambda_{K^o}^{(1)} = 832 \text{ nm}$  dient das in Abb. 4.62 für das Ammoniakdimer dargestellte Energieschema. Dort sind die Energieniveaus des Grund-, des ersten angeregten H-Transfer- sowie des ionischen Protontransferzustandes skizziert, wie sie oben berechnet wurden. Darüber hinaus sind die verschiedenen Photonenenergien wie auch die zugehörigen inneren Ionen- und kinetischen Photoelektronenenergien unter Berücksichtigung der Energieerhaltung angegeben. Es ist hilfreich, die in obiger Zweiphotonenstudie betrachtete Situation zum Ammoniakdimer heranzuziehen (Abb. 4.62a). Die Anregung erfolgt dort mit der Pump­photonenenergie  $h\nu_{Pu} = 6.2 \text{ eV}$  (200 nm), die nach dem internen 'Rearrangement' (H-Atommigration) zu einer Schwingungsenergie von  $E_{\text{vib}} = 1.46 \text{ eV}$  in dem H-Transferzustand führt. Infolge der Ionisation durch das Probephoton  $h\nu_{Pr} = 4.65 \text{ eV}$  (267 nm) wird diese innere Energie aufgrund der Ähnlichkeit der beiden beteiligten Potentialenergieflächen von der H-Transfer- in die ionische Proton-Transferkonfigu-



**Abbildung 4.62:** Energieschema (alle Werte in eV) für die H-Transferkonfiguration des Ammoniakdimers (b) zur Interpretation der gemessenen PES für  $\lambda_{K_o}^{(1)} = 832 \text{ nm}$  ( $h\nu_{K_o}^{(1)} = 1.49 \text{ eV}$ ). Die beteiligten Photonen sind durch aufwärtsgerichtete Pfeile dargestellt. Die Energie des Übergangs zu dem ersten angeregten Zustand wird über die beiden Pfade (b1) und (b2) ermittelt. Zum Vergleich wird in (a) auch der Fall betrachtet, bei dem kein Kontrollphoton eingestrahlt wird, aber dafür eine entsprechend höhere Probephotonenenergie (a). Die Energie der freigesetzten Photoelektronen ist in beiden Fällen ganz oben in dem Schema durch abwärtsgerichtete Pfeile angedeutet.

ration übertragen. Die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren erklären, weshalb die Vibrationsquantenzahlen  $v$  im wesentlichen bei dem Ionisationsprozeß nicht geändert werden und eine starke 'Propensity'-Regel  $\Delta v = 0$  wirksam ist. Die kinetische Energie der korrespondierenden Photoelektronen erwartet man aufgrund der Energiebilanz

$$E_{kin}^{el} = h\nu_{Pu} + h\nu_{Pr} - IP - E_{vib}$$

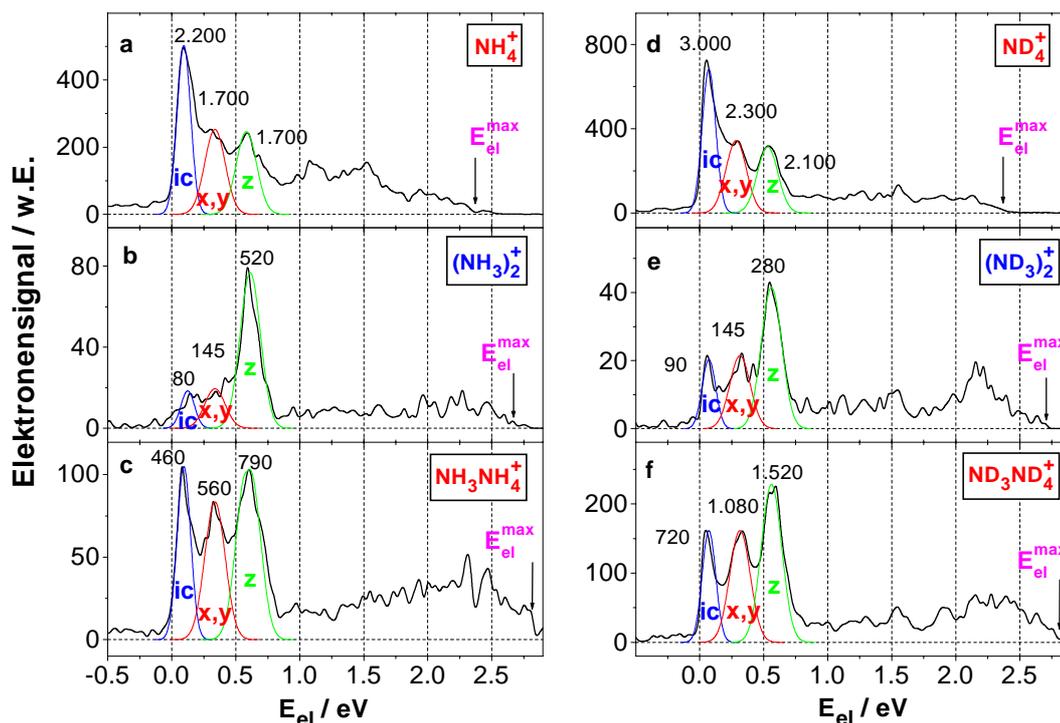
und unter Berücksichtigung des adiabatischen Ionisationspotentials  $IP = 8.62 \text{ eV}$  des Ammoniakdimers bei  $0.77 \text{ eV}$ , was mit dem Maximum des beobachteten Spektrums bei etwa  $E_{kin}^{el} \sim 0.7 \text{ eV}$  sehr gut übereinstimmt (s. oben).

Vor diesem Hintergrund soll nun das Energieschema in Abb. 4.62b betrachtet wer-

den. Mit einer Pumpphotonenenergie  $h\nu_{Pu} = 5.96 \text{ eV}$  (208 nm) beträgt die Vibrationsenergie in dem H–Transferzustand  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$   $E_{\text{vib}} = 1.22 \text{ eV}$ . Wie in Abb. 4.62b illustriert, impliziert die oben berechnete Energetik des angeregten Zustandes, daß die Schwingungsenergie bei der elektronischen Anregung durch das Kontrollphoton  $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.49 \text{ eV}$  (832 nm) kaum geändert wird. Darüberhinaus ist die obige 'Propensity'-Regel  $\Delta v = 0$  auch für den abschließenden Photoionisationsschritt mit dem Probestphoton von  $2.98 \text{ eV}$  (416 nm) [vgl. Abb. 4.62 (b2)] gültig. Zusammenfassend ist nicht zu erwarten, daß sich die Schwingungsenergie deutlich beim Durchlaufen der Sequenz des Kontroll- und Probeimpulses ändert. Daher sollte das Maximum der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen bei  $0.59 \text{ eV}$  zu verzeichnen sein, was im folgenden anhand der experimentellen Resultate überprüft wird.

Zu Beginn der Diskussion der Photoelektronenspektren (PES) sollen zunächst diejenigen analysiert werden, die allein durch die Pump- und Kontrollphotonen (ohne die Probestphotonen) erzeugt werden. Die Kontrollimpulse werden in bezug auf die Pumpimpulse wie im Falle der zeitabhängigen Ionensignale mit der Verzögerung  $\tau_C = 1 \text{ ps}$  eingestrahlt. In Abb. 4.63 sind jeweils für schmale Clusterverteilungen die resultierenden PES für die Clusterionen  $\text{NH}_4^+$  (a),  $(\text{NH}_3)_2^+$  (b) und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (c) bzw. die entsprechenden deuterierten Spezies (d-f) wiedergegeben. In diesem speziellen Fall dienen drei verzögerte Kontrollphotonen  $h\nu_{Ko}^{(1)}$  dazu, den H–Transferzustand zu ionisieren [vgl. Abb. 4.62 (b1)], der nach 1 ps maximal besetzt ist. Ein Kontrollphoton regt jeweils den  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang in dem  $\text{NH}_4$ -Chromophor von  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  und  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  an, während zwei weitere Kontrollphotonen (von jeweils  $1.49 \text{ eV}$ ) das Probestphoton ( $h\nu_{Pr} = 3 \text{ eV}$ ) 'ersetzen'. Alternativ hierzu können zwei Pumpphotonen absorbiert werden, die für den Untergrund verantwortlich sind, der bis zu der wohldefinierten, maximalen kinetischen Elektronenenergie  $E_{el}^{\text{max}}$  reicht, wie in Abb. 4.63 durch die Pfeile angezeigt wird.  $E_{el}^{\text{max}}$  wird durch die Differenz zwischen der Gesamtphotonenenergie  $2h\nu_{Pu} = 11.92 \text{ eV}$  und den Auftrittspotentialen der in Koinkidenz mit den Elektronen detektierten ionischen Spezies festgelegt. Dabei gilt  $\text{AP}(\text{NH}_4^+) = 9.54 \text{ eV}$ ,  $\text{AP}[(\text{NH}_3)_2^+] = 9.19 \text{ eV}$  und  $\text{AP}(\text{NH}_3\text{NH}_4^+) = 9.14 \text{ eV}$ , wie in der Gruppe von I. V. Hertel durch Einphotonenionisation mit Synchrotronstrahlung ermittelt wurde [KHW88].

Trotz des Einfarbenuntergrundes kann man bei dem Zweifarbenbeitrag eine charakteristische Dreifachstruktur für  $E_{kin}^{el} < 0.8 \text{ eV}$  erkennen, die näherungsweise durch die Superposition von drei Gaußkurven angepaßt wird. Die Ziffer an dem Maximum jedes



**Abbildung 4.63:** Zweifarben- ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832 \text{ nm}$ ) Photoelektronenspektren von a)  $\text{NH}_4^+$ , b)  $(\text{NH}_3)_2^+$ , c)  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ , d)  $\text{ND}_4^+$ , e)  $(\text{ND}_3)_2^+$  und f)  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  für eine schmale Clusterverteilung, aufgenommen bei der Verzögerungszeit  $\tau_c = 1 \text{ ps}$ . Die maximalen Elektronenenergien (durch die Pfeile angezeigt) entsprechen den Auftrittspotentialen der Spezies und werden durch den Einfarben-  $2h\nu_{Pu}$  Untergrund verursacht. Die drei Beiträge (ic), (x,y) und (z) beruhen auf der Absorption von  $h\nu_{Pu} + 3h\nu_{Ko}^{(1)}$  (vgl. Text). Die Ziffern an den Maxima der Gaußprofile geben jeweils die Anzahl der zu diesem Signalanteil gehörigen Koinzidenzen an.

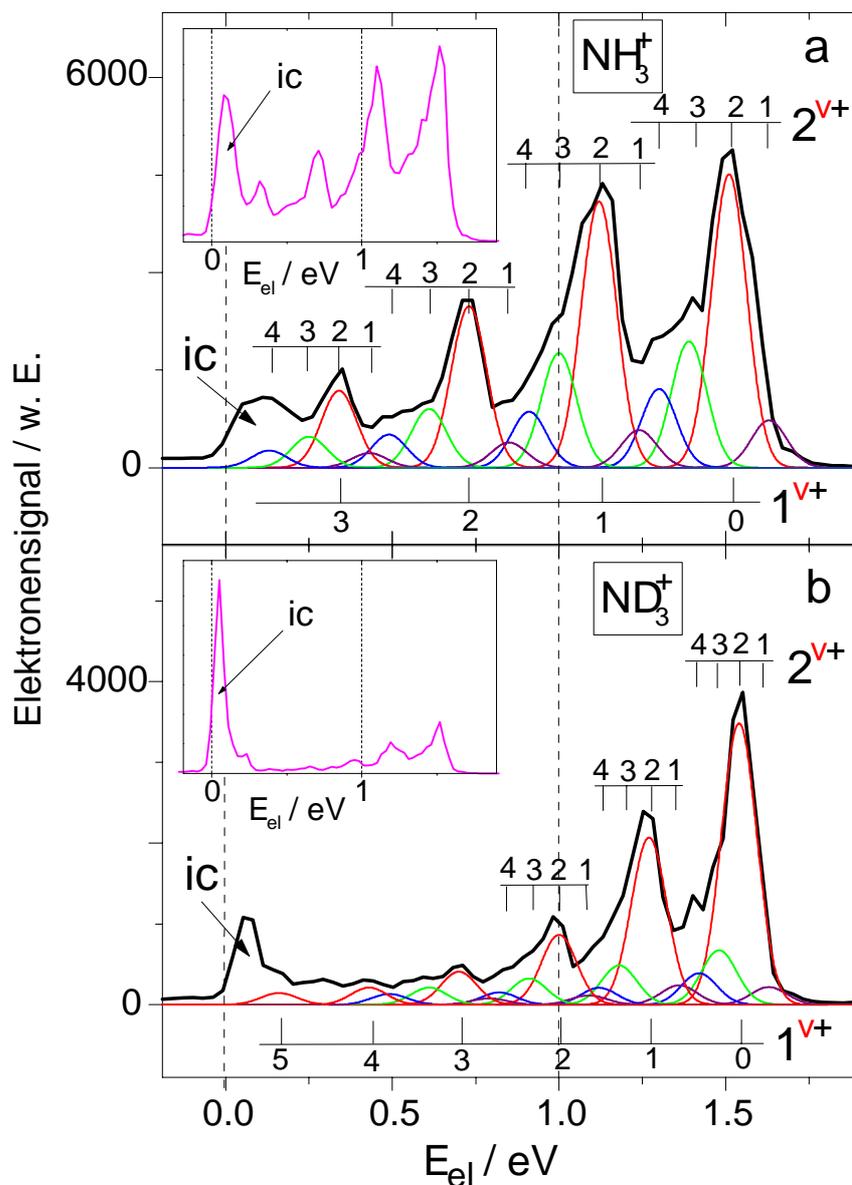
Gaußprofil bezeichnet die jeweilige Anzahl von Koinzidenzen, die in dem zugehörigen Teil des Spektrums aufgezeichnet wurde. Die energetische Lage dieser Peaks hängt offensichtlich nicht davon ab, ob  $(\text{NH}_3)_n$ - oder  $(\text{ND}_3)_n$ -Cluster betrachtet werden und sollte deshalb von der elektronischen Struktur der angeregten H- bzw. D-Transferzustände herrühren (für eine Schwingungsstruktur würde man einen Isotopieeffekt erwarten). Man kann die mit 'x,y' und 'z' benannten Peaks, deren jeweilige Maxima bei 0.35 eV bzw. bei 0.6 eV liegen, der Anregung der nicht entarteten  $3p_{x,y}$ - und  $3p_z$ -Zustände des  $\text{NH}_4$ -Chromophors in dem jeweiligen Cluster durch ein  $h\nu_{Ko}^{(1)}$ -Photon zuordnen, der unmittelbar eine Zweiphotonenionisation mit  $h\nu_{Ko}^{(1)}$  folgt. Die berechnete Energiedifferenz (vgl. in obigem Theorieteil Tab. 4.5 und 4.6) zwischen den  $3p_{x,y}$ -

und  $3p_z$ -Zuständen bei dem N – N-Abstand im Gleichgewicht ist geringer und diejenige zwischen den  $3p_x$ - und  $3p_y$ -Zuständen größer, als die Abstände in den gemessenen PES auf den ersten Blick erwarten lassen. Wie man den Potentialenergiediagrammen der Abb. 4.49a, b und 4.52 jedoch entnehmen kann, nimmt die Energieaufspaltung zwischen den  $3p_{x,y}$ - und  $3p_z$ -Zuständen zu und diejenige zwischen den  $3p_x$ - und  $3p_y$ -Zuständen ab, wenn die N – N-Bindung gedehnt wird. Da nach dem H-Transfer Vibrationsenergie in beträchtlichem Umfang in den molekularen Komplexen gespeichert wird und die H-Atommigration sich entlang der N – N-Koordinate vollzieht, ist die Anregung einer intermolekularen Schwingung entlang dieser Koordinate plausibel und würde die beobachtete Energieaufspaltung zwischen den  $3p$ -Zuständen erklären.

Den dritten Peak in den PES bei sehr niedrigen Elektronenenergien, in Abb. 4.63 mit 'ic' bezeichnet, kann man dahingehend interpretieren, daß er durch dissoziative Ionisation größerer, hoch schwingungsangeregter Ammoniakcluster gebildet wird. Letztere entstehen vermutlich, wie oben bereits erwähnt, durch interne Konversion von dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ -Zustand zurück zu dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2$ -Zustand. Der nichtadiabatische Kopplungsprozeß verläuft für die großen Cluster, wie die zeitabhängigen Ionensignale ergeben haben, so schnell, daß er sich im wesentlichen innerhalb der Laserimpulsdauer vollzieht. Die infolge der internen Konversion sehr hohe innere Energie wird aus Franck-Condon-Gründen dazu führen, daß nach dem Übergang zu dem ionischen Zustand letzterer eine hohe Schwingungsenergie aufweist. Wie in der Einleitung bereits geschildert, kühlen sich diese sehr heißen Ionen z.B. rasch durch  $\text{NH}_2$ -Austoß ab. Nach dem sich anschließenden oder alternativen (mehrfachen) Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen werden sie schließlich als Beiträge zu den  $(\text{NH}_3)_2^+$ -,  $\text{NH}_4^+$ - oder sogar  $\text{NH}_3^+$ -Ionensignalen detektiert.

Um die letzte Aussage zu untermauern, wurden simultan die Zweifarben- ( $h\nu_{Pu} + 3h\nu_{Ko}$ )-PES der Ammoniakmonomere  $\text{NH}_3$  und  $\text{ND}_3$  aufgezeichnet. Diese sind jeweils in den Abb. 4.64a und b wiedergegeben. Wie für die Zweifarben-PES zu den Dimer- und Trimerionen (Abb. 4.63) resultieren alle Peaks bei kinetischen Elektronenenergien oberhalb eines bestimmten Wertes (0.3 eV im Falle des Monomers) ausschließlich aus resonanter Einfarben-Zweipump photonabsorption in den Ammoniakmonomeren, wie durch ein separates Einfarbenexperiment bestätigt wurde.

Zahlreiche Photoabsorptions- oder Photoelektronen-spektroskopische Studien wur-



**Abbildung 4.64:** Zweifarben- ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{Ko} = 832 \text{ nm}$ ) Photoelektronenspektren von a)  $\text{NH}_3$  und b)  $\text{ND}_3$ , aufgenommen bei der Verzögerungszeit  $\tau_c = 1 \text{ ps}$ . Die Peaks oberhalb von  $E_{el} \geq 0.3 \text{ eV}$  sind durch resonante Einfarben- $2h\nu_{Pu}$ -Absorption bedingt und werden  $(n\nu_1^+ + m\nu_2^+)$ -Kombinationsmoden zugeordnet. Der Beitrag unterhalb von  $0.3 \text{ eV}$  wird dissoziativer Ionisation der Ammoniakcluster nach Absorption von  $h\nu_{Pu} + 3h\nu_{Ko}$  zugeschrieben, der durch die Verbreiterung der Clusterverteilung beträchtlich verstärkt wird. Dies wird in den Einsätzen demonstriert, bei denen die Messungen unter ansonsten ungeänderten Bedingungen durchgeführt wurden.

den zu Ammoniakmolekülen während der letzten Jahrzehnte durchgeführt, z.B. kürzlich [DBL95, LHL98, EBK93] (s. auch die darin zitierten Referenzen). Für den elektronischen Grundzustand  $\tilde{X}^2A_2''$  von  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{ND}_3^+$  werden drei Schwingungsprogressionen angegeben, die auf dem Übergang von dem pyramidalen Grundzustand zu dem planaren ionischen Zustand basieren. Der stärkste von ihnen, den man der wohlbekannteren  $\nu_2^+$ -Inversionsmode ('Umbrella'-Mode) zuordnet, wird durch eine Energie von etwa  $\hbar\omega_2 = 0.11$  eV charakterisiert. Eine der schwachen Progressionen hingegen wird der Kombinationsmode  $\nu_1^+ + n\nu_2^+$  zugeschrieben, wobei die symmetrische  $\nu_1^+$ -NH-Streck- Normalmode eine Energie von  $\hbar\omega_1 = 0.42$  eV besitzt. Deshalb wurden die in Abb. 4.64 gezeigten PES durch Gaußkurven angepaßt, die benachbarte Harmonische und Kombinationsbanden der  $\nu_1^+$ - und  $\nu_2^+$ -Moden repräsentieren. Dabei wurden obige Energiewerte übernommen und die Spektrometerauflösung von (40–50) meV in dem interessierenden Energiebereich (s. Kap. 2.2.2.2) berücksichtigt. Die Abstände in den Progressionen der beiden isotopen Ammoniakmoleküle in Abb. 4.64a und b unterscheiden sich fast genau um einen Faktor von  $\sqrt{2}$  für beide Schwingungen  $\nu_1^+$  und  $\nu_2^+$ , was dem Massenverhältnis  $m_D/m_H = 2$  entspricht und kürzlich mit Hilfe eines anharmonischen, modifizierten Pöschl-Teller-Potentials erklärt wurde [LLH98].

Die maximal mögliche Elektronenenergie beträgt 1.74 eV, was sich aus der Differenz zwischen der Gesamtphotonenenergie  $2h\nu_{Pu} = 11.92$  eV und des adiabatischen Ionisationspotentials  $\text{IP} = 10.18$  eV des Ammoniakmoleküls ergibt. In Einphotonenionisationsexperimenten, z.B. durch He(I)-Anregung, wird die beobachtete, gesamte spektrale Struktur von einer ausgedehnten  $\nu_2^+$ -Inversionsmodenprogression dominiert, was durch die große geometrische Änderung nach der Anregung von dem  $1a_2''$ -Orbital des elektronischen Grundzustandes aus entspricht. Im Gegensatz dazu führen die (1+3)-Photonenprozesse dieser Arbeit zu einer Sequenz von Schwingungskombinationsbanden  $n\nu_1^+ + m\nu_2^+$  der symmetrischen Streck- und der Inversionsmode. Diesen Unterschied kann man nur verstehen, wenn in dem hier diskutierten Experiment die resonante Absorption des ersten Photons berücksichtigt wird, welches das Schwingungsniveau  $v_2' = 2$  des elektronischen Ammoniak- $\tilde{A}$ -Zustandes anregt. Daher führen nicht die Franck-Condon-Faktoren zwischen dem neutralen Grundzustand  $\tilde{X}a_2''$  und dem  $\tilde{X}^2A_2''$ -Zustand des Ions, sondern diejenigen zwischen dem neutralen Grundzustand und dem  $\tilde{A}$ -Zustand und ebenso diejenigen zwischen dem  $\tilde{A}$ - und dem ionischen Grundzustand zu dem in diesem Experiment erhaltenen Spektrum. Da die beiden letzteren Zustände

beide eine planare Geometrie aufweisen - im Gegensatz zu der pyramidalen Struktur des Grundzustandes - wird für den zweiten Übergang  $\Delta v = 0$  bevorzugt. Dies resultiert in  $(v_1^+, v_2^+) = (0, 2)$  als dem Hauptpeak des  $\text{NH}_3^+$ - (oder  $\text{ND}_3^+$ -) Spektrums, der von den schwächeren Satelliten bei  $v_2^+ = 1, 3, 4$  begleitet wird.

Im Zusammenhang mit der Reduktion der N – H-Bindungslänge von 1.05 Å zu 1.01 Å bei dem Übergang  $\tilde{X}a_2'' \rightarrow \tilde{A}$  wurde in der Literatur von einem Überlapp zwischen Beiträgen der  $\nu_2'$ -Biegemode und  $(n\nu_1' + m\nu_2')$ -Kombinationsbanden berichtet [Har70]. Daher ist die Anregung einer solchen Kombinationsmode auch für den Übergang  $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}A_2''$  in dem Ion zu erwarten. In der Tat führt dies - wie bereits bei einem früheren Experiment [SRS99] - zu einer Wiederholung der bei  $(v_1^+, v_2^+) = (0, 2)$  beobachteten Struktur, die mit steigendem  $\Delta v_1^+$  gemäß der Franck-Condon-Beschränkung abnimmt.

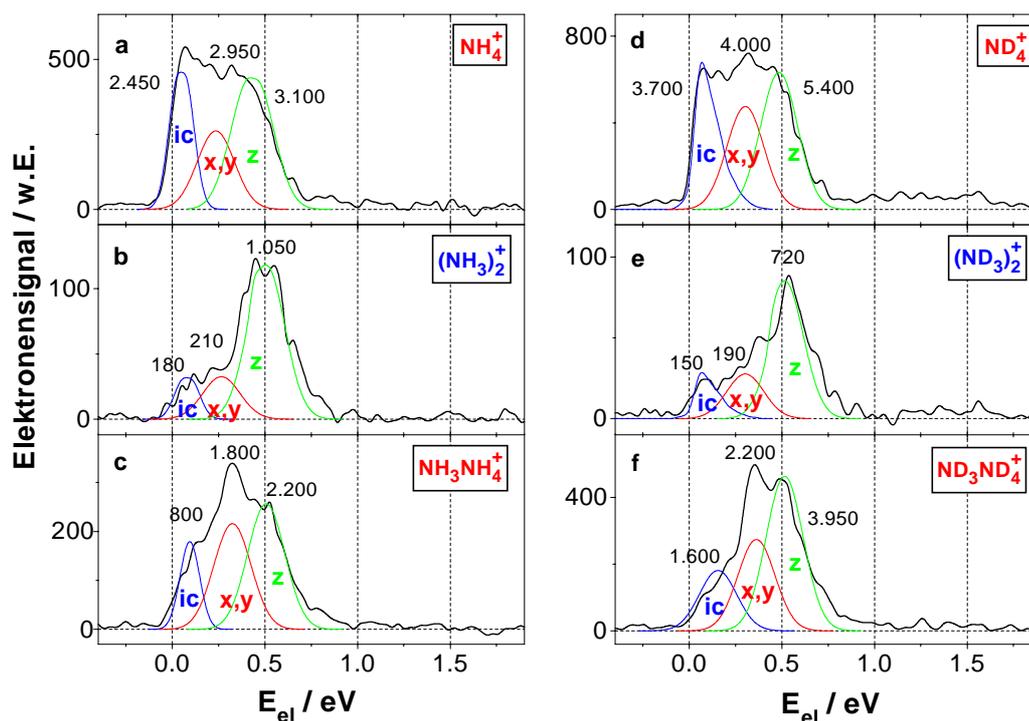
Nachdem die Strukturen in den PES von  $\text{NH}_3^+$  und  $\text{ND}_3^+$  bei Elektronenenergien oberhalb 0.3 eV verstanden sind, soll nun der Peak am niederenergetischen Ende des Spektrums betrachtet werden. Dieses Signal erscheint nicht in einem Einfarben- $h\nu_{Pu}$ -Experiment, sondern nur, wenn außerdem die drei Kontrollphotonen  $h\nu_{Ko}$  absorbiert werden können. Da das Kontrollphoton zeitlich um etwa 1 ps in bezug auf den Pumpimpuls verzögert ist und Ammoniakmoleküle, die in ihrem  $\tilde{A}$ -Zustand angeregt wurden, mit einer Lebensdauer von ungefähr 40 fs für  $\text{NH}_3$  und 180 fs für  $\text{ND}_3$  zerfallen [FRR96], kann man sicher annehmen, daß dieser Teil des Monomerionensignals mit der H-Transferdynamik der Ammoniakcluster in Verbindung stehen muß. Diese Schlußfolgerung wird durch Verändern der Breite der Clusterverteilung bekräftigt, wie in den Einsätzen von Abb. 4.64a und b demonstriert wird. Dort wurde der Anteil der Cluster im Vergleich zu dem Ammoniakmonomer stark erhöht (normalerweise ist unter den Expansionsbedingungen einer schmalen Clusterverteilung das Ammoniakmonomer die bei weitem am häufigsten in dem Molekularstrahl vorkommende Spezies). Man erkennt, daß in diesen Einsätzen die relative Signalhöhe der *ic*-Komponente drastisch angestiegen ist, was belegt, daß dieser Signalanteil von der Fragmentation von Ammoniakclustern herrühren muß. Da diese niedrigen Elektronenenergien sehr hohen inneren Energien der Clusterionen entsprechen, wird das *ic*-Signal, das mit Ammoniakmonomerionen in Koinzidenz detektiert wird, dissoziativer Ionisation der größeren Cluster zugeschrieben, welche vermutlich einer schnellen internen Konversion folgt.

Zusammenfassend können die diskutierten Ammoniakmonomersignale als Bestäti-

gung der oben angegebenen Interpretation für den niederenergetischen *ic*-Peak in den PES von  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  bzw. ihrer jeweiligen deuterierten Spezies in Abb. 4.64 dienen.

Nach diesen Voruntersuchungen werden nun die Dreifarben-PES präsentiert, bei denen zusätzlich zu dem Pump- und dem Kontrollimpuls (um 1.2 ps verzögert) des oben erläuterten Experiments der Probeimpuls ( $\lambda_{Pr} = 416 \text{ nm}$ ) bei etwa der Zeitverzögerung eingestrahlt wird, bei der man die maximalen  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ -Ionensignale erhält (s. Abb. 4.54b und d). Die resultierenden Dreifarben-PES für die schmale Clusterverteilung werden in Abb. 4.65 gezeigt, in der die Ein- und Zweifarbenuntergrundsignale bereits subtrahiert wurden. Auf das bereits diskutierte Energieschema des Ammoniakdimers beziehend (Abb. 4.62b), ist zu erwarten, daß der in dem Chromophor  $\text{NH}_4$  durch ein Kontrollphoton  $h\nu_{Ko}$  induzierte  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang zu einem dem vorherigen (nur  $3h\nu_{Ko}$ ) sehr ähnlichen PES führt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß der Ionisationsschritt durch ein Probephoton bewirkt wird [dessen Energie  $h\nu_{Pr} = 2h\nu_{Ko}$  beträgt, s. Abb. 4.62 (b2)], während zuvor die Ionisation durch zwei Kontrollphotonen erreicht wurde [Energie  $2 \times h\nu_{Ko}$ , s. Abb. 4.62 (b1)]. Tatsächlich können die in Abb. 4.65 gezeigten PES durch die drei Komponenten (*ic*), (*x,y*) und (*z*) wie in den Zweifarbenspektren angepaßt werden. Es stellt sich jedoch heraus, daß in diesem Falle wesentlich breitere Gaußkurven mit leicht verschobenen Zentrallagen verwendet werden müssen, um eine zufriedenstellende Anpassung der Elektronensignale zu erzielen. Offensichtlich ist die Ionisation des elektronisch angeregten H-Transferzustandes durch ein Probephoton nicht ganz der Zweiphotonenionisation mit derselben Gesamtphotonenergie äquivalent.

Auch wenn eine quantitative Erklärung dieses Verhaltens aufgrund zu vieler unbekannter Parameter nicht möglich ist, kann man die Tatsache qualitativ verstehen: Die PES werden nicht nur die elektronischen Übergangsmatrixelemente und Franck-Condon-Faktoren zwischen den besetzten Schwingungsniveaus des  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2$ -Zustandes und der resonant angeregten Vibrationsniveaus des  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ -Zustandes widerspiegeln, sondern auch diejenigen für den Übergang zu dem ionischen Grundzustand - und im Fall (b1) zu dem elektronischen Zwischenzustand, der durch das zweite Kontrollphoton angeregt wird. Daher kann man vermuten, daß die folgenden Effekte zu den beobachteten Unterschieden zwischen dem Dreifarben- (3C) und dem Zweifarben- (2C) Experiment führen:



**Abbildung 4.65:** Dreifarben- ( $\lambda_{Pu} = 208$  nm,  $\lambda_{Pr} = 416$  nm,  $\lambda_{Ko} = 832$  nm) PES von a)  $\text{NH}_4^+$ , b)  $(\text{NH}_3)_2^+$  c)  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  d)  $\text{ND}_4^+$ , e)  $(\text{ND}_3)_2^+$  und f)  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  für die schmale Clusterverteilung. Der Kontrollimpuls wurde bei  $\tau_{\text{Kontroll}} = 1.2$  ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt, der Probeimpuls bei etwa  $\tau_{\text{Probe}} = 1.3$  ps. Das Zweifarbenuntergrundsignal wurde subtrahiert und die PES entsprechend Abb. 4.63 angepaßt. Die Gaußkurven sind jedoch verbreitert und ihre zentralen Lagen leicht verschoben (um bis zu 0.1 eV). Die Ziffern an den Maxima der Gaußprofile geben jeweils die Anzahl der zu diesem Signalanteil gehörigen Koinzidenzen an.

i.) Der Zwei- oder Dreischrittanregungs- und Ionisationsprozeß ist weder für alle Schwingungszustände, die nach dem H-Atomtransfer bevölkert sein können, gleich effizient, noch für den möglicherweise jeweils variierenden Grad ihrer Anregung. Der zusätzliche Schritt in dem Pfad (b1), der das zweite Kontrollphoton einschließt, könnte eine weitere Franck-Condon-Einschränkung bilden, welche die Modenselektivität erhöht und zu einer Verschmälerung der Peaks in den 2C-Spektren führt.

ii.) Bei den 3C-PES erfolgte die Einstellung der Zeitverzögerung des Probeimpulses in bezug auf den Pumpimpuls in der Weise, daß die Koinzidenzraten maximiert wurden. Eine Analyse der Abb. 4.54b und 4.55b zeigt, daß dies eine Verzögerung des

Probeimpulses um circa 100 fs in bezug auf den Kontrollimpuls impliziert. Aufgründessen werden Schwingungsenergieumverteilungen (IVR-Prozesse) zwischen den vielen Freiheitsgraden der molekularen Komplexe bereits eingesetzt haben. Dies bringt eine verbreiterte Modenverteilung in den  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ -Zuständen und infolgedessen signifikant verbreiterte Franck-Condon-Verteilungen mit sich. Auf diese Weise läßt sich die beobachtete Verbreiterung der 3C-PES im Vergleich zu den 2C-PES verstehen. Bei letzteren erfolgen die Anregung und Ionisation durch die gleichen, nicht verzögerten Laserimpulse ohne zusätzliche Molekulardynamik vor der Ionisation [Pfad (b1) in Abb. 4.62].

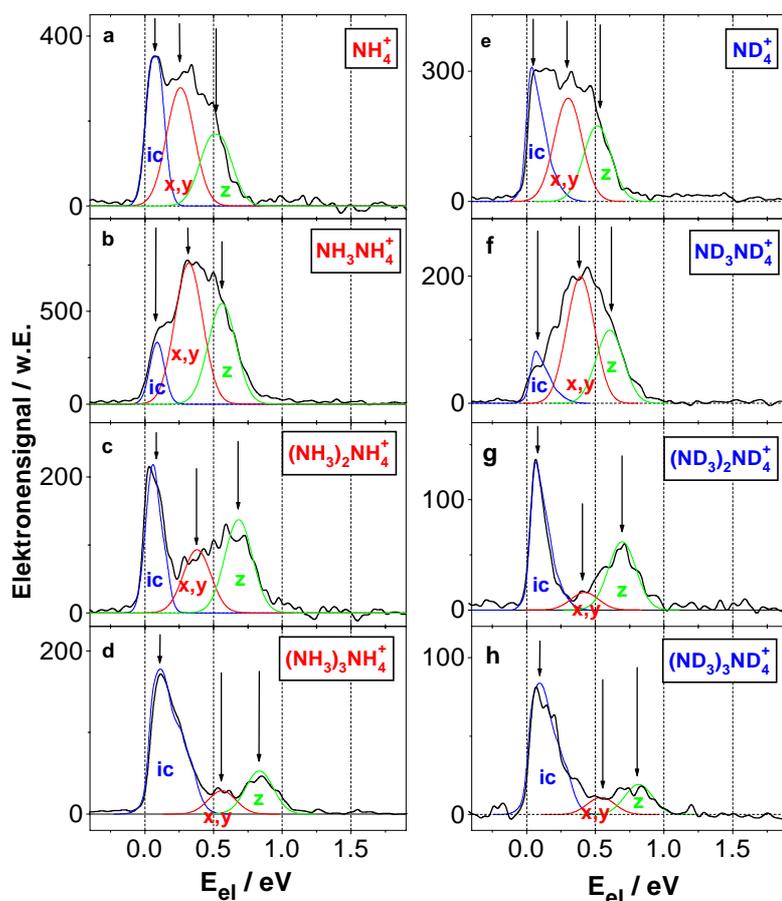
Die Formen der PES differieren beträchtlich für das Dimer (Abb. 4.65b und e) und das Trimer (Abb. 4.65c und f). Dies bestätigt obige Schlußfolgerung aus den zeitabhängigen Ionensignalen: Das  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal entstammt nur in geringem Ausmaß der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_3^+$ . Andererseits ergibt sich aus einer detaillierten Analyse, daß die energetischen Positionen der zu den beobachteten PES gehörigen elektronischen Zustände im wesentlichen für das Trimer und Dimer identisch sind. Diese Tatsache scheint in gewissem Widerspruch zu den Resultaten obiger Rechnungen zu stehen: Der  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang in  $\text{NH}_3\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  erfordert etwa 0.3 eV weniger Energie als der entsprechende in  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ , während sein adiabatisches Ionisationspotential um 0.6 eV reduziert ist. Selbst wenn man annimmt, daß der  $\text{NH}_3\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2$ -Zustand ungefähr 0.1 eV unterhalb des Dimerzustandes  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2$  liegt (dieser Wert muß erheblich kleiner sein als die 0.3 eV für den 3p-Zustand), so ist auf den ersten Blick aufgrund der 'Propensity'-Regel zu erwarten, daß die höhere Überschußenergie im Vergleich zu dem Dimer zu kinetischen Photoelektronenergien führen sollte, die etwa 0.2 eV über denjenigen für das Trimer liegen. Eine Peakverschiebung von nahezu dieser Größe beobachtet man tatsächlich bei den Kontrollphotonwellenlängen  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm und  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm (s. unten).

Man muß sich allerdings vor Augen halten, daß bei obigen *ab initio*-Rechnungen ausgewählte Geometrien angenommen wurden, um charakteristische und aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Dabei sollte sich das Trimer möglichst stark vom Dimer unterscheiden. Dies bedeutet, daß der Einfluß des zusätzlichen  $\text{NH}_3$ -Moleküls auf das Chromophor  $\text{NH}_4$  maximiert und die Gleichgewichtswerte wie auch die Bindungsenergien der verschiedenen elektronischen Zustände zu einem möglichst hohen Grade gestört wurden (vgl. obigen Theorieteil). In Wirklichkeit liegt es jedoch keineswegs auf

der Hand, wo das zusätzliche  $\text{NH}_3$ -Molekül lokalisiert ist, wenn der Kontrollimpuls mit dem  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$ -Teil des Trimers wechselwirkt. Man kann davon ausgehen, daß mehrere Trimerisomere zu den beobachteten Signalen beitragen. Darüber hinaus wird die Anregung der intermolekularen  $\text{NH}_3\dots\text{NH}_4$ -Schwingung zu einer Verteilung von  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_3$ -Abständen führen.

Eine Besonderheit der Kontrollphotonenenergie  $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.5 \text{ eV}$  ist, daß sie sich in perfekter Resonanz mit dem  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang für das Ammoniakdimer befindet. Sie liegt aber deutlich oberhalb der entsprechenden Übergangsenergie von etwa  $1.2 \text{ eV}$ , die für das 'extreme' Trimer berechnet wurde. Deshalb kann man annehmen, daß unter diesen Anregungsbedingungen die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren solche Teile des Trimerensembles favorisieren werden, die dem Dimer am nächsten kommen, d.h. deren zusätzliches  $\text{NH}_3$ -Molekül das  $\text{NH}_4$ -Chromophor am wenigsten stört. Dies könnte z.B. die  $\text{NH}_4\dots\text{NH}_2\text{NH}_3$ -Konfiguration sein. Schließlich muß man auch in Betracht ziehen, daß ein Teil des Dimersignals aus der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_3^+$  resultiert, was ebenfalls zur Angleichung der Dimer- und Trimersignale beiträgt.

Die Annahme von drei Einzelbeiträgen zu den Gesamt-PES, die durch die wohlstrukturierten Zweifarbenmessungen (Abb. 4.63) motiviert ist, wird durch Betrachtung der Dreifarbenspektren für die breite Clusterverteilung in Abb. 4.66 untermauert. Letztere wurden unter Bedingungen aufgenommen, die bis auf die Clusterverteilung zu denen der Abb. 4.65 identisch sind. Der Signalanteil (ic) in Abb. 4.66a,b,e und f bei sehr niedrigen Elektronenenergien deutet sich ohne die Anpassung für die Dimer- und Trimerfragmente nur vage an. Für die Fragmente des Tetramers (Abb. 4.66c, g) und des Pentamers (Abb. 4.66d, h) hingegen ist er auch ohne Anpassungskurven klar zu erkennen. Dies kann man als eine weitere Bestätigung dafür auffassen, daß zwei völlig unterschiedliche, an der Photodissoziationsdynamik beteiligte Prozesse oder Zustände zu den Änderungen der Photoelektronenenergien und entsprechend der Schwingungsenergien der Clusterionen um mehr als  $0.5 \text{ eV}$  führen. Im Gegensatz zu den Experimenten mit  $h\nu_{Ko}^{(2)} = 1.03 \text{ eV}$  und  $h\nu_{Ko}^{(3)} = 0.89 \text{ eV}$  als Kontrollphotonenergien kann nicht-resonante Multiphotonenionisation als Quelle des Signalanteils (ic) ausgeschlossen werden: Aufgrund der 'Propensity'-Regel werden Übergänge bevorzugt, bei denen die Vibrationsenergie des H-Transfergrundzustandes ( $1.22 \text{ eV}$ , vgl. Abb. 4.62b) in den ionischen Zustand transferiert wird. Deshalb sollten die zugehörigen Photoelektronen in den PES bei kinetischen Energien oberhalb von  $0.5 \text{ eV}$  erscheinen. Dies gilt insbeson-



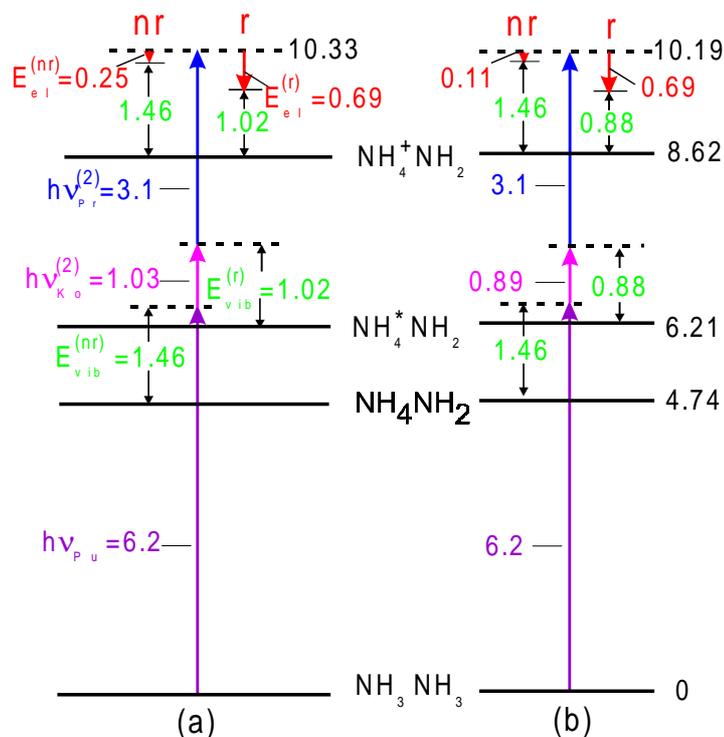
**Abbildung 4.66:** Dreifarben- ( $\lambda_{Pu} = 208$  nm,  $\lambda_{Pr} = 416$  nm,  $\lambda_{Ko} = 832$  nm) PES jeweils von  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  (a-d) und  $(\text{ND}_3)_{n-2}\text{ND}_4^+$  (e-h),  $n = 2 \dots 5$ , für die breite Clusterverteilung. Ansonsten wie in 4.65. Die Pfeile zeigen die Elektronenenergien der Maxima der Beiträge (ic), (x,y), (z) an.

dere für größere Cluster, die, wie oben bereits festgestellt, niedrigere adiabatische Ionisationspotentiale aufweisen. Die letztere Aussage manifestiert sich in der durch die größere Überschussenergie bedingten Verschiebung der einzelnen Signalanteile zu größeren Photoelektronenenergien, was in Abb. 4.66 durch Pfeile angedeutet ist.

Der scharfe Peak in den PES in den Abb. 4.66c, d, g und h bei sehr niedrigen Energien entspricht einer inneren Energie der  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$ - und der  $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$ -Ionen, die um mindestens 0.7 eV höher ist als diejenige des elektronischen Grundzustandes (1.22 eV) der H-Transferkonfiguration. Daraus kann man auf Schwingungsenergien von mehr als 2 eV in den neutralen Clustern vor der Ionisation anstelle von  $E_{\text{vib}} \sim 1.2$  eV

schließen. Diese Struktur in den PES zusammen mit den beobachteten Abhängigkeiten der Lebensdauern von der Anregungsenergie, der Clustergröße wie auch von einer Deuterierung (zur weiteren Erläuterung s. unten) lassen insgesamt, wie oben bereits erwähnt, als Zerfallsmechanismus der  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustände eine interne Konversion zurück zu den elektronischen Grundzuständen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{X})$  mit anschließender Dissoziation der hochschwingungsangeregten Ammoniakcluster als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Die Diskussion der bei  $\lambda_{K_o}^{(2)} = 1200 \text{ nm}$  ( $h\nu_{K_o}^{(2)} = 1.03 \text{ eV}$ , vgl. Abb. 4.68) und  $\lambda_{K_o}^{(3)} = 1400 \text{ nm}$  ( $h\nu_{K_o}^{(3)} = 0.89 \text{ eV}$ , vgl. Abb. 4.69) gemessenen PES bezieht sich auf das Energieschema für das Ammoniakdimer in Abb. 4.67, das demjenigen in Abb. 4.62 ähnelt. Eine Kontrollphotonenenergie von  $h\nu_{K_o}^{(2)} = 1.03 \text{ eV}$  oder  $h\nu_{K_o}^{(3)} = 0.89 \text{ eV}$

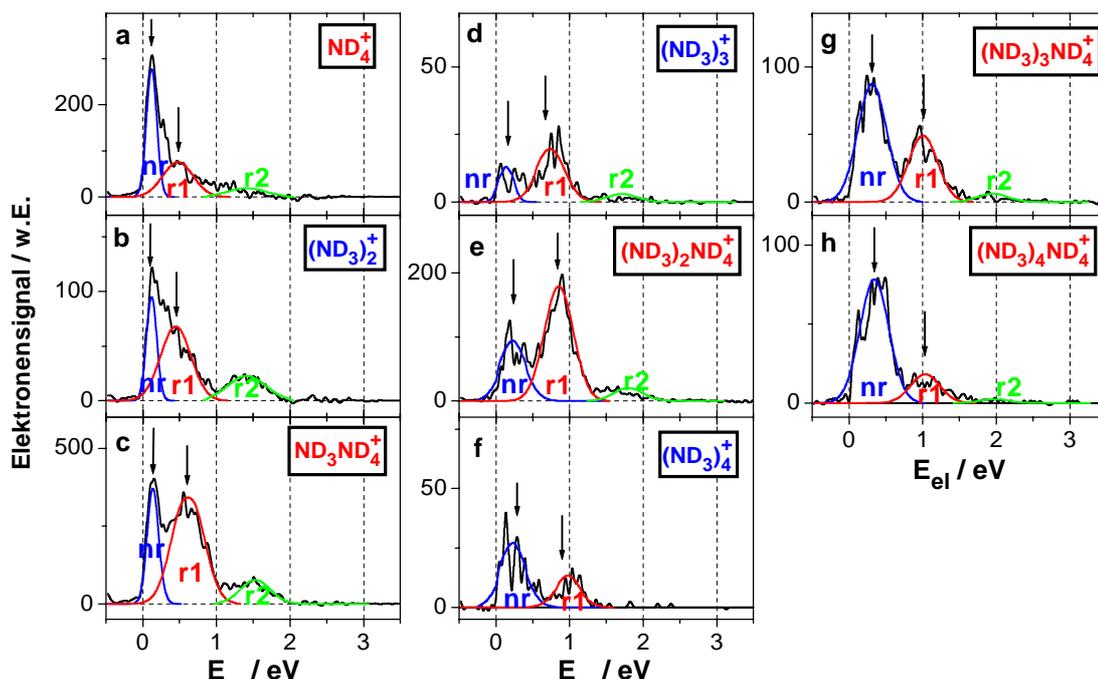


**Abbildung 4.67:** Energieschema für den H-Transferzustand des Ammoniakdimers (alle Maße in eV). Für die Kontrollphotonen von  $h\nu_{K_o}^{(2)} = 1.03 \text{ eV}$  (a) und  $h\nu_{K_o}^{(3)} = 0.89 \text{ eV}$  (b) kann man zwischen der nicht-resonanten (nr) und der resonanten (r) Absorption der Kontroll- und Probephtonen unterscheiden. Die Energie der freigesetzten Photoelektronen ist für jeden der Fälle oben im Schema angegeben und durch nach unten weisende Pfeile dargestellt.

führt zu einer Reduzierung der Schwingungsenergie in dem elektronisch angeregten

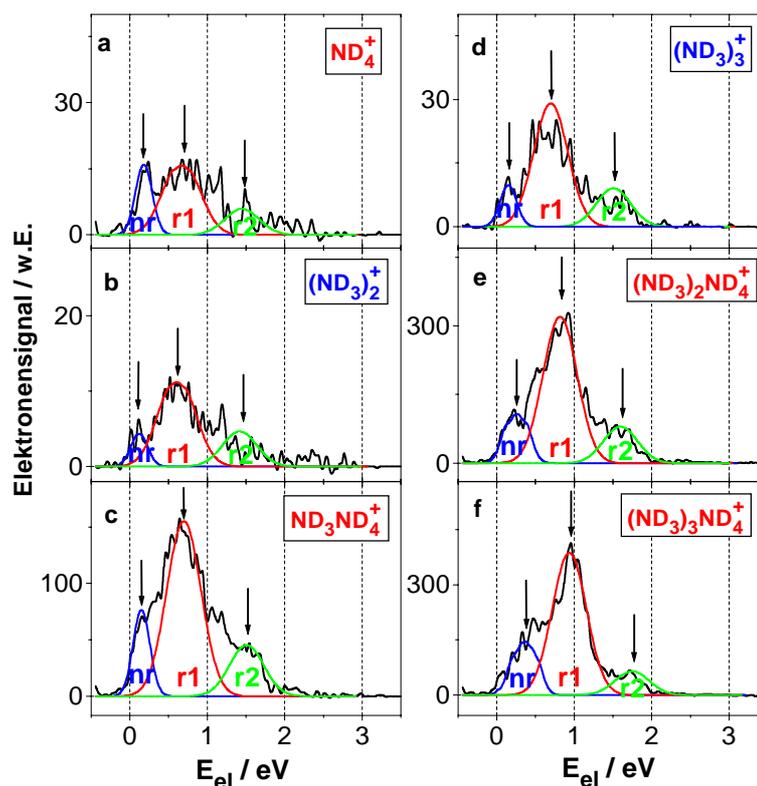
H-Transferzustand  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$  in bezug auf den elektronisch nicht-angeregten Zustand  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$ . Trotz der im Vergleich zur Kontrollphotonenenergie von  $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.49$  eV kleineren Franck-Condon-Faktoren für diese Übergänge ist die  $3s \rightarrow 3p$ -Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund des sehr großen elektronischen Übergangsdipolmomentes des  $\text{NH}_4$ -Chromophors immer noch ausreichend. Man muß allerdings wie bei obigen zeitabhängigen Ionensignalen (Abb. 4.59, 4.60 und 4.61) zwischen einer resonanten (r) und einer nicht-resonanten (nr) Absorption des Kontrollphotons (1.03 eV oder 0.89 eV) und des Probephotons ( $h\nu_{Pr}^{(2)} = 3.1$  eV) unterscheiden. In dem letzteren Fall wird der intermediäre, angeregte H-Transferzustand nicht bevölkert. Deshalb wird infolge der 'Propensity-Regel' die Schwingungsenergie von 1.46 eV aus dem H-Transfergrundzustand ungeändert in den ionischen Zustand übertragen. Gemäß der Energieerhaltung ist dies mit Elektronenenergien um 0.25 eV (für  $h\nu_{Ko}^{(2)} = 1.03$  eV) oder 0.11 eV (für  $h\nu_{Ko}^{(3)} = 0.89$  eV) verbunden. Im Gegensatz dazu führt in ersterem Fall die resonante Besetzung des angeregten H-Transferzustandes zu einer Verringerung der Schwingungsenergie auf 1.02 eV (für  $h\nu_{Ko}^{(2)} = 1.03$  eV) oder 0.88 eV (für  $h\nu_{Ko}^{(2)} = 0.89$  eV). Daher sollten nach der Absorption der Probephotonen die Energien der freigesetzten Elektronen um 0.69 eV in beiden Fällen konzentriert sein (vgl. Abb. 4.67). Innerhalb der experimentellen (bedingt durch die relativ breiten Strukturen der resonanten Elektronenspektren, welche die zugehörigen Franck-Condon-Bereiche widerspiegeln) und theoretischen Fehlergrenzen von  $\pm 0.1$  eV stimmen diese Werte mit den entsprechenden Maxima in den experimentellen PES überein [Beiträge (nr) und (r1) jeweils in Abb. 4.68a, b und Abb. 4.69a, b]. In bezug auf das Verhältnis zwischen den nicht-resonanten und den resonanten Signalanteilen stimmen die Elektronenspektren gut mit denjenigen der zeitabhängigen Ionensignale überein (vgl. Abb. 4.60 und 4.61). Daß mit der Reduzierung der Schwingungsenergie in den Clusterionen eine reduzierte Fragmentationsrate einhergeht und die Wahl eines geeigneten Kontrollimpulses ein Instrument zur gezielten Steuerung der Fragmentverteilungen darstellt, wird im abschließenden Unterkapitel zur Kontrolle der Clusterfragmentation eingehend behandelt.

Die PES der Abb. 4.68 und 4.69 weisen außer den resonanten Anteilen (r1) eine weitere resonante Struktur (r2) von etwa der gleichen spektralen Breite auf. Die Energiedifferenz zwischen den beiden resonanten Strukturen beläuft sich fast exakt auf den Wert der Energie der jeweiligen Kontrollphotonen  $h\nu_{Ko}^{(2)} = 1.03$  eV bzw.  $h\nu_{Ko}^{(3)} =$



**Abbildung 4.68:** Reine Dreifarben- ( $\lambda_{Pu} = 200$  nm,  $\lambda_{Pr} = 400$  nm,  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm) Photoelektronenspektren von  $(ND_3)_n^+$  ( $n = 2, 3, 4$ ; b, d, e) und  $(ND_3)_{n-2}ND_4^+$  ( $n = 2 \dots 6$ ; a, c, e, f, g) für die breite Clusterverteilung. Der Kontrollimpuls wurde bei  $\tau_{Kontroll} = 1.2$  ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt, der Probeimpuls bei etwa  $\tau_{Probe} = 1.3$  ps. Die Zweifarbenuntergrundsignale wurden subtrahiert und die PES näherungsweise durch Gaußkurven für die nicht-resonanten (nr) und die resonanten (r1, r2) Beiträge angepaßt. Die nach unten weisenden Pfeile zeigen die Verschiebung der Maxima zu höheren Energien mit zunehmender Clustergröße an.

0.89 eV. Man kann die Beiträge (r2) der Absorption eines zweiten Kontrollphotons zuschreiben. Da der  $3s \rightarrow 3p$ -Übergang unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen gesättigt ist (wie durch Intensitätsabhängigkeitsmessungen bestätigt wurde), ist eine solche sekundäre Absorption wahrscheinlich. Sie führt über höhere Rydbergzustände bei ungeänderten nuklearen Geometrien, d.h. bei denselben Schwingungsenergien, zu einer höheren Überschussenergie in dem ionischen Zustand. Aus diesem Grund erhalten, da die Anregung durch das weitere Kontrollphoton rein elektronisch ist, die zusätzliche Energie ausschließlich die freigesetzten Photoelektronen und nicht die Photoionen. Dieser Prozeß führt zu der Struktur (r2) und ähnelt einer 'Above-Threshold-Ionisation'. Wie oben bereits für die zeitabhängigen Ionensignale festgestellt



**Abbildung 4.69:** Reine Dreifarben- ( $\lambda_{Pu} = 200$  nm,  $\lambda_{Pr} = 400$  nm,  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm) Photoelektronenspektren von  $(ND_3)_n^+$  ( $n = 2, 3$ ; b, d) und  $(ND_3)_{n-2}ND_4^+$  ( $n = 2 \dots 5$ ; a, c, e, f). Ansonsten wie in Abb. 4.68.

wurde, haben die auf dissoziativer Ionisation nach einer internen Konversion beruhenden Beiträge großer Cluster bei den Anregungsenergien  $h\nu_{Ko}^{(2,3)}$  aufgrund der reduzierten Überschußenergie ein wesentlich kleineres Gewicht. In den PES erwartet man den entsprechenden Beitrag bei sehr niedrigen Elektronenenergien. Daher sollte die Signalkomponente (nr) von einem Anteil (ic) in demselben Energiebereich überlagert sein, der bei den Anpassungen in den Abb. 4.68 und 4.69 nicht gesondert berücksichtigt werden konnte

Vergleicht man die PES der größeren Ammoniakcluster [Abb. 4.68 (c-h) und Abb. 4.69 (c-f)] mit denen für das Dimer bzw. sein Fragment  $ND_4$  (Abb. 4.68a, b und Abb. 4.69a, b), so stellt man eine signifikante Verschiebung der Peaks (r1) und (r2) zu größeren Elektronenenergien fest (vgl. die nach unten auf die Maxima der Gaußkurven gerichteten Pfeile), die kontinuierlich mit der Clustergröße zunimmt. Wie oben bereits

für  $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.49$  eV erklärt wurde, zeigt diese Verschiebung die clustergrößenabhängige Verringerung des adiabatischen Ionisationspotentials des Chromophors  $\text{NH}_4$  in der  $\text{NH}_3$ -Solvathülle an. Die Störung von  $\text{NH}_4$  durch  $\text{NH}_2$  in der H-Transferkonfiguration ist mit derjenigen durch das  $\text{NH}_3$ -Molekül vergleichbar. Der Solvatkäfig verursacht auch die beobachteten Unterschiede in der Dynamik der verschiedenen Clustergrößen, was im folgenden erläutert werden soll.

Als Zerfallsmechanismus für die elektronisch angeregten Ammoniakcluster in ihrer H-Atomtransferkonfiguration wurde oben eine interne Konversion von dem Zustand  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$  zurück zu  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{X})$  vermutet, welcher eine schnelle Dissoziation folgt. Diese Zuordnung wird zum einen durch die Peaks bei niedriger Photoelektronenenergie in den PES nahegelegt, die sehr hohen Schwingungsanregungen der zugehörigen Photoionen und aufgrund der 'Propensity'-Regel etwa den gleichen inneren Energien in den neutralen Zuständen vor der Ionisation entsprechen. Zum anderen müssen bei den zeitabhängigen Ionensignalen die Abhängigkeiten der Lebensdauern der  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustände von der Clustergröße und der Anregungsenergie (zusammengefaßt in Tabelle 4.7) wie auch der große Isotopieeffekt (vgl. Tabelle 4.8) berücksichtigt werden. Deshalb soll im folgenden diskutiert werden, daß die experimentell erhaltenen Abhängigkeiten zu denen kompatibel sind, die man aus theoretischer Sicht erwarten kann.

Als Ausgangspunkt dient ein in Kap. 2.4 dargestelltes Modell, das die nichtadiabatische Kopplung zwischen zwei vibronischen Niveaus beschreibt, die zu verschiedenen Potentialenergieflächen I und II gehören. Ausschlaggebend für die nichtadiabatische Übergangsrate ist das Kopplungsmatrixelement zwischen den entsprechenden Zuständen, das in verschiedene Integrale faktorisiert wird (vgl. Kap. 2.4). Für die sogenannte 'Promoting'-Mode p mit ihren Normalkoordinaten  $\xi_p$  ist das Integral

$$\int \Psi_{I,\nu'_p}^{vib*}(\xi_p) \frac{\partial}{\partial \xi_p} \Psi_{II,\nu''_p}^{vib}(\xi_p) d\xi_p$$

nur dann von Null verschieden, wenn  $\nu'_p = \nu''_p \pm 1$  gilt. Für die verbleibenden  $s-1$  Schwingungskordinaten erhält man Überlappintegrale

$$\int \Psi_{I,\nu'}^{vib*}(\xi) \Psi_{II,\nu''}^{vib}(\xi) d\xi,$$

die zu  $\nu' - \nu'' = 0$  führen, wenn keine Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie und der Schwingungsfrequenzen zwischen beiden elektronischen Zuständen auftritt.

Ehe diese Beziehungen auf das Ammoniakclustersystem durch Identifikation des  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ - und des  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Zustandes mit den elektronischen Zuständen II und I angewandt werden, sei daran erinnert, daß gemäß obiger *ab initio*-Rechnungen die intramolekularen Schwingungsfrequenzen und Gleichgewichtsgeometrien für den Grund- und die angeregten H-Transferzustände nahezu gleich sind. Merkbare Geometrieänderungen werden nur für die intermolekularen Freiheitsgrade erwartet. Deren Schwingungsfrequenzen sind im Vergleich zu der  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Energiespalte (Größenordnung 1 eV) jedoch niedrig ( $\hbar\omega_{\text{vib}} \lesssim 0.05$  eV). Andererseits muß dem Energieerhaltungssatz entsprechend die Energiedifferenz zwischen den elektronischen Zuständen I und II in Vibrationsenergie des Zustandes II umgewandelt werden. Die höchste (intramolekulare) Schwingungsfrequenz ist diejenige der N—H-Streckmode ( $\sim 0.4$  eV). Nimmt man an, daß diese Mode die Promoting-Mode ( $\Delta v = \pm 1$ ) ist und berücksichtigt man die  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Energiespalte von etwa 1 eV, so ergibt sich, daß eine zusätzliche Schwingungsanregung des 3s-Zustandes von etwa  $1 \text{ eV} - 0.4 \text{ eV} = 0.6$  eV erforderlich ist. Aufgrund der geringen Größe der Überlappintegrale (s. oben) sollte die resultierende Rate relativ klein sein, weshalb sich auf diese Weise die Lebensdauern von weniger als 10 ps nicht verstehen lassen.

Wenn man allerdings die Anharmonizität der Promoting-Mode einbezieht, ist auch  $|\tilde{v}_p'' - v_p'| > 1$  möglich mit der Einschränkung, daß die entsprechenden nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente für größere Differenzen  $|\tilde{v}_p'' - v_p'|$  abfallen sollten. Daher wird die resultierende Rate  $\Gamma_{ic}$  mit zunehmendem energetischen Abstand zwischen den Schwingungsniveaus der elektronischen 3s- und 3p-Zustände abnehmen. Diese Abhängigkeit ist dadurch bedingt, daß die Vergrößerung der Energiedifferenz die Tendenz verstärkt, den Wert  $\tilde{v}_p'' - v_p'$  zu vergrößern und die verbleibende Energiefehlanspassung zwischen den wechselwirkenden vibronischen Niveaus durch eine Energieänderung bei den intermolekularen Schwingungen zu kompensieren. Darüber hinaus sollten die relevanten Promoting-Moden die N—H-Streckmoden sein, weil sie die höchsten Schwingungsfrequenzen in dem Ammoniakclustersystem aufweisen. Diese plausible Zuordnung wird durch die experimentelle Beobachtung eines großen Isotopieeffektes bei den Lebensdauern der Cluster mittlerer Größe gestützt. Dabei ist  $\tilde{v}_p'' - v_p'$  für die deuterierten Spezies größer als für die nicht deuterierten, was aus der niedrigeren N—D-Streckfrequenz im Vergleich zu der korrespondierenden N—H-Frequenz resultiert.

Da in Analogie zu den adiabatischen Ionisationspotentialen die  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Energie-

lücke mit zunehmender Clustergröße abnimmt (s. oben), kann die Annahme einer internen Konversion von dem 3p-Zustand zurück zu dem 3s-Zustand in den Ammoniakclustern mittlerer Größe die kontinuierliche Verringerung der experimentell beobachteten  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Lebensdauern mit der Clustergröße sowie ihre drastische Verlängerung durch Deuterierung erklären.

Es erhebt sich die Frage, ob eine solche interne Konversion innerhalb von Zeitkonstanten von weniger als 200 fs vonstatten gehen kann, die für die großen Cluster gemessen wurden. In der Tat könnte ein weiterer Prozeß der internen Konversion vorangehen. In dem Grenzfall sehr großer Cluster erwartet man eine Zweizentrenladungsverteilung, d.h. die Ladungsverteilung des  $\text{NH}_4$ -Valenzelektrons ist räumlich von dem  $\text{NH}_4^+$ -Ionenrumpf separiert. Desweiteren sollte die Clustergröße die Ausdehnung der Elektronenladungsverteilung übersteigen. Diese Situation des Elektrons ist der eines hydrierten Elektrons ähnlich (vgl. z.B. die kürzlich erschienene Studie zur Solvationsdynamik von P. Barbara und seinen Mitarbeitern [SWY98] und die Referenzen darin). Dort wird der nach Induktion des  $s \rightarrow p$ -Elektronenübergangs durch den Pumpimpuls angeregte Zustand durch eine Lebensdauer von (70...250) fs charakterisiert. Dieses Verhalten wird von P. Barbara dahingehend interpretiert, daß es im wesentlichen auf zwei Beiträgen basiert:

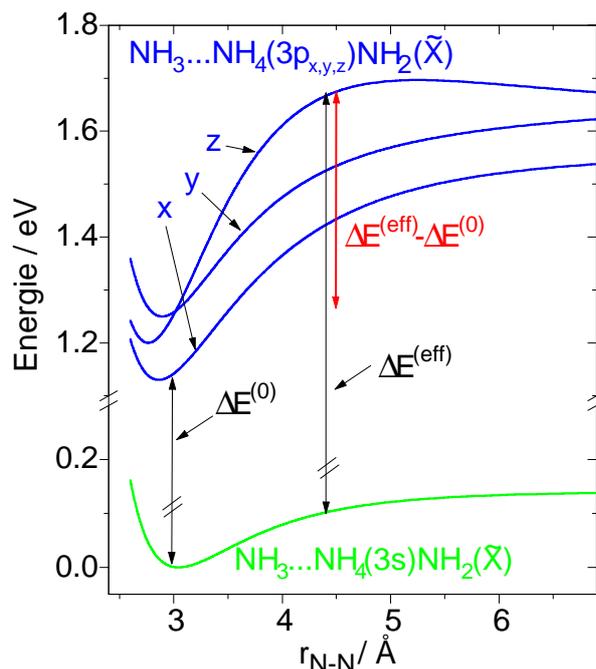
1. anfängliche Dynamik infolge der Reorientierung von Molekülen nach Anregung des p-Zustandes (weil die Ladungsverteilung des p-Elektrons von derjenigen in dem s-Grundzustand differiert)
2. nichtadiabatische  $p \rightarrow s$ -Wechselwirkung.

Deshalb ist es denkbar, daß eine solche Reorientierungsdynamik der Ammoniakmoleküle der 'Solvathülle' in dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{\text{X}})$ -Zustand auf einer Zeitskala von etwa 100 fs der internen Konversion vorgeschaltet ist und zu den oben mit 'ic' bezeichneten Beiträgen zu den Signalen führt. Da eine ultraschnelle Restrukturierung des Ammoniak-solvat-käfigs mit einer Änderung der Clustergeometrie einhergeht, sollten sich die Franck-Condon-Faktoren für die Ionisierung entsprechend ändern. Dies würde zu einer Verbreiterung der PES der sehr großen Cluster führen wie auch zu den niederenergetischen Peaks 'ic' in den Spektren der kleinen Komplexe. Die geringen Elektronenenergien

entsprechen hohen ionischen Schwingungsenergien der großen Clusterionen, die nach mehreren aufeinanderfolgenden Fragmentationsschritten zu den kleinen führen.

Schließlich soll die experimentell beobachtete Variation der Lebensdauern der Cluster mit der Anregungsenergie im Rahmen des oben vorgeschlagenen, eine interne Konversion einschließenden Modells diskutiert werden. Gemäß Tab. 4.7 und Tab. 4.8 nehmen die  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Lebensdauern  $\tau_6$  mit steigender Kontrollphotonenenergie  $h\nu_{Ko}$  drastisch zu. Der Abfall von  $\tau_6$  mit zunehmender Clustergröße bei fester Anregungsenergie konnte oben durch die kontinuierliche Verringerung der  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Energilücke erklärt werden. Analog dazu sollte das Ansteigen der Lebensdauer einer gegebenen Clustergröße bei größeren Anregungsenergien mit der Zunahme der Energilücke in Zusammenhang stehen. Allerdings kann, wenn man die oben präsentierten PES einbezieht, die Beteiligung von elektronischen Zuständen oberhalb des  $3p$ -Zustandes, wie z.B. des  $4s$ -Zustandes, ausgeschlossen werden, weil die höhere elektronische Energie eine niedrigere Schwingungsenergie und deshalb eine entsprechend größere Photoelektronenenergie implizieren würde, was in den PES nicht beobachtet wird. Stattdessen kann man annehmen, daß bei höheren Anregungsenergien anstelle von anderen elektronischen Zuständen eine größere *effektive* Energilücke zu dem  $3s$ -Grundzustand für die  $3p$ -Zustände selbst berücksichtigt werden muß. Um diesen Sachverhalt zu illustrieren, ist in Abb. 4.70 für das Trimer in H-Transferkonfiguration ein Schnitt durch die oben berechneten  $3s$ - und  $3p$ -Potentialenergieflächen entlang einer N—N-Koordinate (Abstand  $r_{N-N}$  zwischen den Stickstoffatomen von  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_3$ ) gezeigt. Infolge der Störung durch  $\text{NH}_2$  ist die dreifache Entartung des  $3p$ -Zustandes in dem Chromophor  $\text{NH}_4$  aufgehoben. Das  $3p_z$ -Orbital ist entlang der anderen N—N-Richtung zwischen  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  orientiert, während die  $3p_{x,y}$ -Orbitale beide senkrecht zu dieser Linie sind.  $3p_x$  liegt in der  $\text{NH}_2$ -Ebene,  $3p_y$  senkrecht dazu. Wie in Abb. 4.70 zu sehen, ist die  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Übergangsenergie  $\Delta E^{(0)}$  bei der Gleichgewichtsgeometrie beträchtlich kleiner als die Energiedifferenz im adiabatischen Grenzfall zwischen dem  $3s$ - und den  $3p$ -Zuständen, weil die  $3p$ -Potentialmulden erheblich steiler sind, d.h. die  $3p$ -Zustände sind durch eine größere Bindungsenergie charakterisiert als der  $3s$ -Zustand. Zwischen diesen beiden Grenzfällen hängt die effektive vertikale Übergangsenergie  $\Delta E^{(eff)}$  von dem angeregten Unterniveau ( $x, y, z$ ) der  $3p$ -Zustände und auch von dem Abstand  $r_{N-N}$  ab, d.h. von der Anregung der intermolekularen Moden.

Wahrscheinlich wird bei den Ammoniakclustern in ihrer H-Transferkonfiguration



**Abbildung 4.70:** *Ab initio*-berechnete Potentialkurven (vgl. Theorieteil oben) von  $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_2$  in dem Grundzustand ( $3s$ ) und in den ersten drei angeregten elektronischen Zuständen ( $3p_x$ ,  $3p_y$ ,  $3p_z$ ) als Funktion des N—N-Abstandes  $r_{N-N}$  zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4$ .  $\Delta E^{(0)}$  bezeichnet die minimale  $3s \longleftrightarrow 3p$ -Übergangsenergie bei der Gleichgewichtsgeometrie,  $\Delta E^{(eff)}$  die effektive Lücke bei höheren Anregungsenergien. Die Differenz  $\Delta E^{(eff)} - \Delta E^{(0)}$  verursacht wahrscheinlich die beobachtete längere Lebensdauer bei höheren Kontrollphotonenergien  $h\nu_{Ko}$  (s. Text).

durch Kontrollphotonen niedrigerer Energie aufgrund von Franck-Condon-Einschränkungen vorzugsweise der  $3p_x$ -Zustand in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie angeregt. Deshalb sollte die entsprechende elektronische Übergangsenergie ungefähr bei dem minimalen Wert  $\Delta E^{(0)}$  liegen. Im Gegensatz dazu kann man im Falle von Kontrollphotonen höherer Energie davon ausgehen, daß hauptsächlich der  $3p_z$ -Zustand bei größeren  $r_{N-N}$ -Werten angeregt wird. Zwei Effekte können zu einem solchen längeren mittleren  $r_{N-N}$ -Abstand führen. Erstens liegen nach dem anfänglichen geometrischen Umordnungsprozeß, der in der 'heißen' H-Transferkonfiguration endet, Schwingungsverteilungen von inter- und intramolekularen Moden vor. Aufgrund der Franck-Condon-Regel und der größeren Steilheit der  $3p$ -Potentialmulde im Vergleich zu derjenigen des  $3s$ -Zustandes werden höhere Anregungsenergien vertikale Übergänge von höheren in-

termolekularen Schwingungsniveaus bevorzugen. Letztere sind mit maximalen Wellenfunktionsdichten (Umkehrpunkte eines 'klassischen' harmonischen Oszillators) bei größeren  $r_{N-N}$ -Werten verbunden. Zweitens wird in analoger Weise für die intermolekularen Schwingungsniveaus der angeregten Zustände die interne Konversion zurück zu dem 3s-Grundzustand jeweils an deren Punkten maximaler Wahrscheinlichkeitsdichte erfolgen, d.h. für höhere Niveaus bei größeren  $r_{N-N}$ -Abständen und bei entsprechend größeren effektiven Energielücken.

Deshalb kann die Differenz  $\Delta E^{(eff)} - \Delta E^{(0)}$ , die eine effektive, mit der Anregungsenergie wachsende Energielücke beschreibt, die Verlängerung der Lebensdauern der  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Zustände bei höheren Kontrollphotonenergien  $h\nu_{Ko}$  erklären. Da man allerdings die intrinsischen Schwingungsverteilungen in dem Grundzustand der H-Transferkonfiguration nach der H-Migration und vor der Kontrollimpulseinstrahlung nicht angeben kann (der Idealfall wäre die Präparation eines wohldefinierten, einzelnen Quantenzustandes), muß die obige Deutung der Lebensdauerabhängigkeit qualitativ bleiben und kann lediglich einen ersten Erklärungsversuch darstellen. Ein quantitativer Vergleich, z.B. mit den Vorhersagen des bekannten 'Energy gap'-Gesetzes (vgl. z.B. [Sie66], [EJ70]), ist nicht möglich, weil die anfänglichen Konfigurationen (Geometrien, Schwingungen) der heißen Ammoniakkomplexe in ihrem H-Atomtransferzustand nicht bekannt sind.

Nichtsdestotrotz kann man interessante Parallelen zu ähnlichen Clustersystemen ziehen, die erheblich leichter zugänglich sind und bei denen wohldefinierte Anfangszustände durch optische Methoden präpariert werden können. Beispielsweise fungiert in  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern das Natriumatom als Chromophor, das isoelektronisch zu  $\text{NH}_4$  in einem  $\text{NH}_3$ -Käfig angeordnet ist. In Na wie in  $\text{NH}_4$  wird ein ungepaartes 3s-Elektron durch die Anregung in ein 3p-Orbital angehoben, das durch die Ammoniakmoleküle der Solvathülle gestört wird. Die enge Verwandtschaft der beiden Systeme manifestiert sich auch in den jeweiligen clustergrößenabhängigen Absorptionsspektren im Bereich des 3s→3p-Überganges. Diese wurden für  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$  von K. Fuke und seinen Mitarbeitern [NTM99] sowie für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  in der Gruppe von I. V. Hertel [BHS99] gemessen und sind fast identisch. Während das Absorptionsmaximum von  $\text{NH}_4\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaNH}_3$  bei etwa  $13.000\text{ cm}^{-1}$  registriert wird, liegt es ab  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$  bzw.  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  bei circa  $6.000\text{ cm}^{-1}$  und ändert sich für größere Cluster nicht mehr. Die drastische Verringerung der 3s→3p-Energielücke bei den größeren Komplexen bekräftigt die oben erläuterte

Annahme, daß eine nichtadiabatische Kopplung zwischen den beiden elektronischen Zuständen mit zunehmender Anzahl von  $\text{NH}_3$ -Molekülen stärker werden sollte. Außerdem deuten die Absorptionsmessungen darauf hin, daß sich ab einer Anzahl von vier Ammoniakhüllenmolekülen die Energetik nur noch unwesentlich ändert, was mit den Beobachtungen der vorliegenden Arbeit konsistent ist.

Durch Anwendung der Pump-Probe-Technik konnten I. V. Hertel und seine Mitarbeiter (vgl. [SSH98], [SSH01]) die entsprechenden Lebensdauern der  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe bestimmen. Dabei erhielten sie Zeitkonstanten von  $\tau = 1.1$  ns für  $\text{NaNH}_3$ ,  $\tau = 33$  ps für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  und  $\tau = 1.1$  ps für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ . Die Lebensdauern der größeren Cluster schließlich sinken auf etwa 120 fs. Darüberhinaus wurde in diesen Experimenten ebenfalls ein beträchtlicher Isotopieeffekt von  $\tau_D/\tau_H = 75$  für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  verzeichnet, der sich auf circa 1.5 für große  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster ( $n \geq 9$ ) verringert. In [SSH98] wurde hierfür gleichfalls interne Konversion als Zerfallsmechanismus favorisiert. Ungeachtet dessen, ob diese Erklärung für die untersuchten Systeme tatsächlich zutrifft, legen die vielfältigen Analogien der molekularen und der Metallatom-Molekül-Cluster nahe, daß der gleiche Mechanismus wirksam ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in diesem Unterkapitel die Energetik und Photodissoziationsdynamik von Ammoniakclustern (und ihren Isotopomeren) in ihren intermediären H-Transferkonfigurationen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  theoretisch und experimentell studiert wurden. Dabei wurden drei Femtosekundenimpulse eingesetzt: Der 208 nm- (200 nm-) Pumpimpuls regt zunächst den elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand der Cluster an, der innerhalb weniger hundert Femtosekunden zerfällt und zum Teil zu der H-Transferkonfiguration führt. Wenn dessen sekundäre Besetzung ihr Maximum erreicht hat, d.h. eine Pikosekunde nach dem Pumpimpuls, wird wahlweise ein Femtosekunden-IR-Kontrollimpuls der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Ko}}^{(1)} = 832$  nm ( $h\nu_{\text{Ko}}^{(1)} = 1.49$  eV),  $\lambda_{\text{Ko}}^{(2)} = 1200$  nm ( $h\nu_{\text{Ko}}^{(2)} = 1.03$  eV) oder  $\lambda_{\text{Ko}}^{(3)} = 1400$  nm ( $h\nu_{\text{Ko}}^{(3)} = 0.89$  eV) eingestrahlt. Dieser regt den H-Transferzustand elektronisch an. Anschließend wird letzterer durch einen Probeimpuls von 416 nm (400 nm) ionisiert. Die Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ergibt für das Dimer eine Isotopen-unabhängige kurze Lebensdauer in seinem  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ -Zustand von etwa  $\tau_6 = (130 \pm 60)$  fs. Dies wird durch eine Kurvenkreuzung des angeregten Zustandes mit dem repulsiven  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{\text{A}})$ -Zustand erklärt. Im Gegensatz dazu nimmt das Trimersignal auf einer um mehr als eine Größenordnung langsameren Zeitskala ab [z.B.  $\tau_6 = (2.7 \pm 0.6)$  ps für  $\lambda_{\text{Ko}}^{(1)}$ ] und zeichnet

sich durch einen starken Isotopieeffekt aus [z.B.  $\tau_6^{deut} = (32 \pm 3)$  ps für  $\lambda_{Ko}^{(1)}$ ]. Mit zunehmender Clustergröße [z.B.  $\tau_6 = (150 \pm 70)$  fs für das Hexamer] und geringerer Anregungsenergie nimmt diese Lebensdauer jedoch schnell ab [z.B. bei  $h\nu_{Ko}^{(2)}$  für das undeuterte Trimer auf  $\tau_6 = (400 \pm 60)$  fs bzw. für sein Isotopomer auf  $\tau_6^{deut} = (1.4 \pm 0.3)$  ps]. Diese Zeitabhängigkeiten weisen große Ähnlichkeiten zu denjenigen verwandter molekularer Systeme, wie z.B.  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ , auf. Als plausibler Mechanismus, der diese drastischen Unterschiede für die größeren Cluster in bezug auf die Dynamik des Dimers hervorruft, wird eine interne Konversion zurück zu dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Grundzustand angenommen, der sich eine Fragmentation der Cluster anschließt. Dieser Vorschlag, der die Gesamtheit der experimentellen Resultate in einen konsistenten Rahmen einzuordnen vermag, wird durch eine sorgfältige Interpretation der zugehörigen Photoelektronenspektren bekräftigt. Letztere spiegeln die Energetik der Anregung wie auch den Ionisationsprozeß wider. Sie zeigen clustergrößenabhängige Verschiebungen an, z.B. der adiabatischen Ionisationspotentiale. Desweiteren erleichtern die PES die Identifizierung der verschiedenen Signalbeiträge wie z.B. nichtresonante Ionisation, Absorption zweier Kontrollphotonen oder dissoziative Ionisation. Ein wichtiges Ergebnis der Analyse der PES ist die Anregungsenergie von etwa 1.5 eV für den Übergang  $\text{NH}_4(3s \rightarrow 3p)\dots\text{NH}_2$ . Dieser Wert ist zwar um circa 0.3 eV niedriger als die Übergangsenergie von 1.8 eV, die aus der Arbeit von Park und Iwata [PI97] abgeleitet werden kann. Er befindet sich jedoch in exzellenter Übereinstimmung mit der hier präsentierten, verbesserten theoretischen Behandlung.

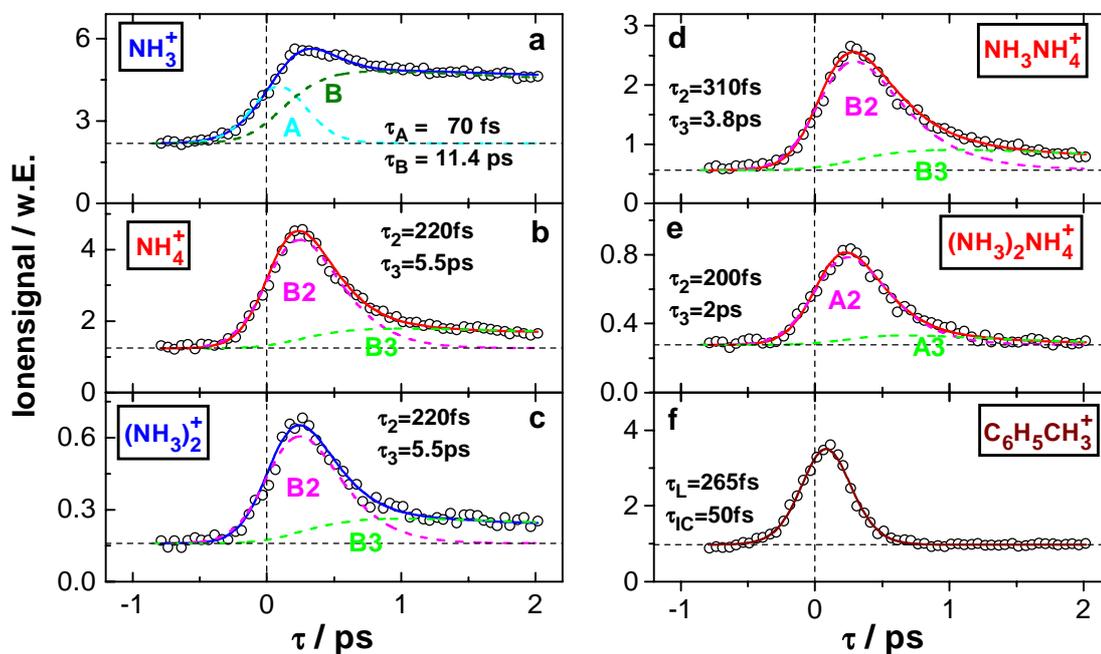
Die gezielte Verringerung der  $3s \rightarrow 3p$ -Anregungsenergie im Ammoniakdimer durch die Verwendung geeigneter Kontrollimpulse bildet die Grundlage für die Reduktion der Schwingungsenergie in den zugehörigen Ionen und damit auch der entsprechenden Fragmentationsraten. Wie im Abschlußkapitel demonstriert wird, läßt sich auf diesem Wege eine lasergestützte Kontrolle bzw. Steuerung der Fragmentmassenverteilung erreichen.

#### 4.2.3.4 Ergänzung: zeitabhängige Ionensignale bei simultaner Einstrahlung der Pump- und Kontrollimpulse

Bislang wurde der Kontrollaserimpuls in bezug auf den Pumpimpuls mit einer Verzögerung von etwa 1 ps eingestrahlt, um die Ammoniakmoleküle in ihrer H-Transferkonfigu-

ration elektronisch anzuregen. Ehe im Schlußkapitel die Energie des Kontrollphotons auch bei schmaler Clusterverteilung verringert wird, um dadurch die Schwingungsenergie in den Clusterionen und damit deren Fragmentation zu reduzieren, soll der Fall betrachtet werden, in welchem der Kontrollimpuls gegenüber dem Pumpimpuls nicht verzögert, sondern simultan eingestrahlt wird.

In Abb. 4.71 sind die entsprechenden zeitabhängigen Ionensignale für eine solche gleichzeitige Einstrahlung des Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208$  nm) und des Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko} = 832$  nm) gezeigt, gegen die der Probeimpuls ( $\lambda_{Pr} = 416$  nm) um die jeweilige Verzögerungszeit  $\tau$  verschoben wird. Mit dem elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand als resonantem Zwi-



**Abbildung 4.71:** Ionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208$  nm) bzw. dem simultan eingestrahlenen Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko} = 832$  nm) und dem Probeimpuls ( $\lambda_{Pr} = 416$  nm) für  $(\text{NH}_3)_n^+$  (a, c),  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  (b, d, e) und Toluol (f). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungskurven mit den jeweils angegebenen Zeitkonstanten und Einzelbeiträgen. Die Laserimpulsdauer ergibt sich zu  $\tau_L = 265$  fs.

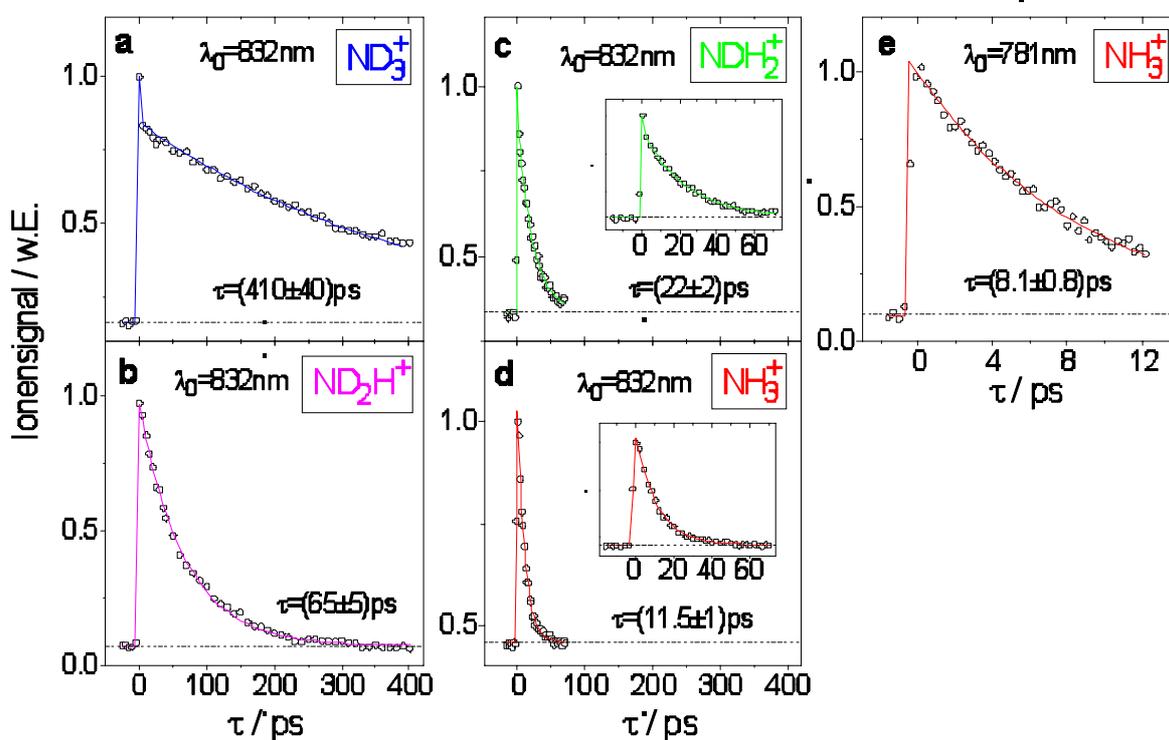
schenzustand erreicht man durch einen Zweifarben-Zweiphotonen-Anregungsprozeß mit der Anregungsenergie  $h\nu_{Pu} + h\nu_{Ko} = 6$  eV + 1.5 eV = 7.5 eV den elektronischen  $\tilde{B}$ -Zustand der Ammoniakcluster [FSR97]. Durch Intensitätsabhängigkeitsmessungen stellt man dabei sicher, daß von jeder Wellenlänge tatsächlich genau ein Photon zum Signal

beiträgt. Man könnte die Multiphotonenionisation insgesamt als  $([1+1'] + 1'')$ -REMPI-Prozeß bezeichnen. Zum Vergleich ist in Abb. 4.71f ein Toluolsignal gegeben. Ab dem Tetramer wird der  $\tilde{B}$ -Zustand hier nicht mehr effizient angeregt, da das Pump- und Probephoton allein zur Ionisation ausreichen. Das Ionensignal seines Fragmentes  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$  spiegelt im wesentlichen die Zeitabhängigkeit des durch ein Pumpphoton angeregten  $\tilde{A}$ -Zustandes sowie der daraus hervorgehenden H-Transferkonfiguration wider (Abb. 4.71e). Dies läßt sich sehr einfach dadurch nachweisen, daß man den Kontrolllaserstrahl im Experiment abdeckt und beobachtet, daß das  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$ -Signal dabei nur unwesentlich abnimmt, im Gegensatz zu den Trimer- und Dimersignalen [Abb. 4.71 (b-d)]. Letztere kann man ebenfalls mit zwei Zeitkonstanten anpassen, die jeweils den Lebensdauern des primär angeregten  $\tilde{B}$ -Zustandes ( $\tau_2$ ) des Ammoniakdimers und -trimers sowie der daraus vermutlich gebildeten H-Transferkonfigurationen ( $\tau_3$ ) in Analogie zur Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustandes bei 6 eV zugeordnet werden. Zur Bestimmung von  $\tau_3$  dienen hier nicht gezeigte Messungen über einen größeren Pump-Probe-Verzögerungszeitbereich.

Die Lebensdauern des  $\tilde{B}$ -Zustandes stimmen in etwa mit denen überein, die in der Gruppe von W. Radloff durch Einphotonenanregung mit 8 eV-Laserimpulsen einer zeitlichen Länge von 500 fs ermittelt wurden [FSR97]. Analoge Beobachtungen machten A. W. Castleman Jr. und seine Mitarbeiter [WPB92, SPW96], die Ammoniakcluster durch Einfarben (620 nm)-Vierphotonenabsorption in den  $\tilde{C}$ -Zustand anregen und ionisierten. Die ähnlich schnelle erste Zeitkonstante ordneten die Autoren dem Zerfall des primär angeregten  $\tilde{C}$ -Zustandes zu. Die zweite, ebenfalls um etwa eine Größenordnung längere Lebensdauer, führten sie in plausibler Weise auf den Zerfall einer sekundär gebildeten H-Transferkonfiguration zurück. Die in der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtungen und die dafür gegebene Deutung ordnen sich gut in den Rahmen der bisherigen Studien zur Dynamik hochangeregter Ammoniakcluster ein.

Im Falle des  $\text{NH}_3$ -Moleküls muß man zu einer befriedigenden Anpassung des zeitabhängigen Ionensignals annehmen, daß sowohl der durch ein Pumpphoton angeregte  $\tilde{A}$ -Zustand mittels einer Zweiprobephotonenionisation als auch der durch ein Pump- und ein Kontrollphoton besetzte  $\tilde{B}$ -Zustand über eine Einprobephotonenionisation zum Gesamtsignal beitragen (Abb. 4.71a). Für den  $\tilde{A}$ -Zustand ergibt sich eine Dissoziationsdauer von etwa 70 fs, die mit dem bekannten Wert bei der Anregungsenergie von 6 eV gut übereinstimmt [FRR96]. Der  $\tilde{B}$ -Zustand des Monomers hingegen

zerfällt auf einer sehr viel längeren Zeitskala. Um diese zu bestimmen, wurde die Messung auf einen sehr viel längeren Pump-Probe-Verzögerungszeitbereich ausgedehnt. Die Anpassung der Signalkurve in Abb. 4.72d ergibt eine Lebensdauer  $\tau = (11.5 \pm 1)$  ps für den  $\tilde{B}(^1E'', v'_2 = 1)$ -Zustand von  $\text{NH}_3$  bei einer Anregung mit insgesamt 7.5 eV ( $60.200 \text{ cm}^{-1}$ ). Dabei wird aufgrund des Übergangs von der pyramidalen Geometrie im Grundzustand zu den planaren Geometrien in den angeregten bzw. im ionisierten Zustand vorrangig die Inversionsschwingung angeregt [ADL88], auf die sich obige Schwingungsquantenzahl bezieht. Bei sukzessiver Deuterierung des Ammoniak-



**Abbildung 4.72:** Ionenausbeute als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$  zwischen dem Pump- ( $\lambda_{Pu} = 208 \text{ nm}$ ) bzw. dem simultan eingestrahlenen Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko} = 832 \text{ nm}$ ) und dem Probeimpuls ( $\lambda_{Pr} = 416 \text{ nm}$ ) für die Isotopomere des Ammoniakmoleküls. In (e) ist zum Vergleich die Fundamentalwellenlänge von  $832 \text{ nm}$  auf  $781 \text{ nm}$  reduziert worden, die Gesamtanregungsenergie erhöhte sich entsprechend von  $7.5 \text{ eV}$  auf  $7.95 \text{ eV}$ . In den Einsätzen von (c) und (d) sind die Ionensignale des jeweiligen Bildes noch einmal auf einer kürzeren Zeitskala dargestellt.

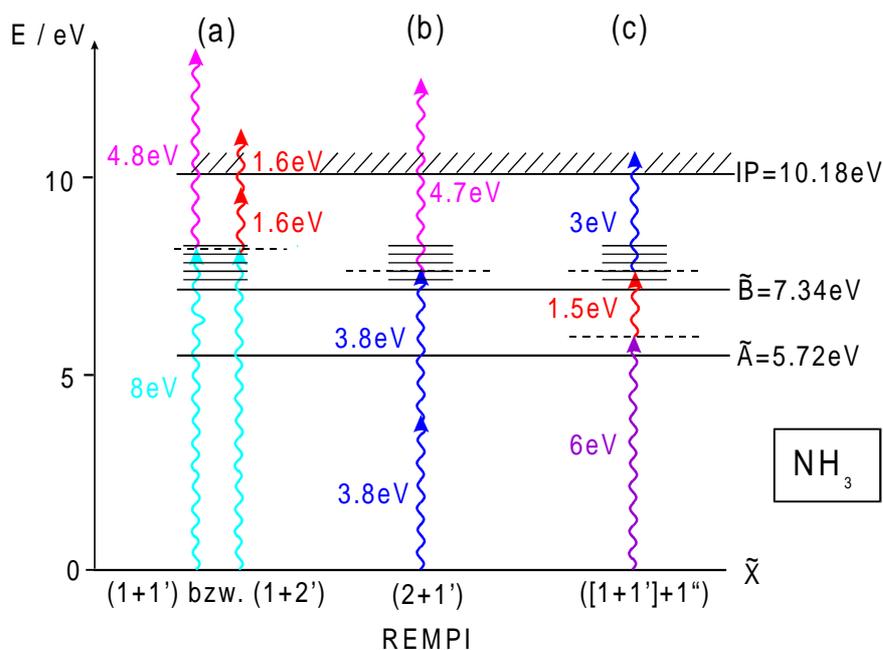
moleküls ergibt sich ein drastischer Isotopieeffekt, der unten erklärt wird. Die  $\tilde{B}(^1E'', v'_2 = 1)$ -Lebensdauer steigt über  $\tau = (22 \pm 2) \text{ ps}$  für  $\text{NDH}_2$  (Abb. 4.72c) und  $\tau = (65 \pm 5)$

ps für  $\text{ND}_2\text{H}$  (Abb. 4.72b) schließlich auf  $\tau = (410 \pm 40)$  ps für  $\text{ND}_3$  (Abb. 4.72a) an, also etwa um das Vierzigfache bei vollständiger Deuterierung. Die 'Spitzen' in Abb. 4.72a und Abb. 4.72c sind auf das biexponentielle Abklingverhalten infolge des in Abb. 4.71a identifizierten, kurzlebigen Signalanteils des  $\tilde{\text{A}}$ -Zustandes zurückzuführen. Dieser Anteil trägt, wie in Abb. 4.71a ersichtlich, lediglich in der ersten halben Pikosekunde nach der Anregung maßgeblich zum Gesamtsignal bei. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungsenergie ist in dem hier untersuchten Energiebereich nur mäßig ausgeprägt. Regt man z.B. den  $\tilde{\text{B}}$  ( $v' = 5$ )-Zustand von  $\text{NH}_3$  mit 7.95 eV ( $64.100 \text{ cm}^{-1}$ ) an, indem man die Grundwelle des hier verwendeten fs-Lasersystems von 832 nm auf 781 nm reduziert, so beobachtet man eine Lebensdauer  $\tau = (8.1 \pm 0.8)$  ps (Abb. 4.72e). Die genauen Linienpositionen wurden von verschiedenen Gruppen durch den Einsatz von (2+1)-REMPI-Techniken und gekühlten Molekularstrahlen bestimmt (s. z.B. [GRC80, ADL88]).

Der  $\tilde{\text{B}}(^1\text{E}'')$ -Zustand von  $\text{NH}_3$  ist ein 'klassisches' Beispiel aus dem Lehrbuch von G. Herzberg [Her91] für einen symmetrischen Kreisel in einem entarteten elektronischen Zustand und fungiert als ein ideales Modellsystem für unzählige Studien, die bis zum Jahr 1926 zurückreichen [Lei26]. Einen ersten Überblick und zahlreiche Referenzen hierzu bieten z.B. M. N. R. Ashfold et al. [ADL88] oder M. R. Dobber et al. [DBL95]. Den erstgenannten Autoren ist es durch 'Sub-Doppler-Spektroskopie' gelungen, die Lebensdauern der Progression in der hier relevanten Inversionsmode  $\nu_2$  anhand der gemessenen Linienbreiten der einzelnen Rotationslinien zu ermitteln. Dabei erhielten sie für  $\text{NH}_3$   $\tau = (6.1 \pm 0.7)$  ps und für  $\text{ND}_3$   $\tau = (250 \pm 20)$  ps, jeweils unabhängig von der Schwingungs- oder Rotationsquantenzahl. Diese Werte stimmen grob mit den in dieser Arbeit auf direktem Wege bestimmten überein. Daß die beiden Zeitkonstanten jedoch etwas zu klein sind, ist wohl darauf zurückzuführen, daß den bei der Analyse der Linienformen berücksichtigten diversen Verbreiterungsmechanismen nicht vollständig Rechnung getragen wurde.

M. R. Dobber et al. hingegen [DBL95] haben mittels einer zeitaufgelösten Zweifarben-(2+1')-REMPI-Technik mit Pikosekundenlaserimpulsen zwei hochliegende Biegeschwingungsniveaus des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes ( $v'_2 = 6, 7$ ) sowie die ersten 5 Schwingungsniveaus des  $\tilde{\text{C}}'$ -Zustandes direkt untersucht (in der hier vorgestellten Arbeit wird demgegenüber Dreifarben-([1+1']+1'')-REMPI eingesetzt, bei der auch der tieferliegende  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand bei der Absorption des ersten Photons resonanzverstärkend wirkt). Für den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand

( $v_2' = 6, 7$ ) geben sie eine Lebensdauer von  $(8.2 \pm 0.4)$  ps an, was mit der Abklingkonstanten  $\tau = (8.1 \pm 0.8)$  ps der vorliegenden Arbeit für  $v_2' = 6$  sehr gut übereinstimmt. Im Falle von  $\text{ND}_3$  teilen M. R. Dobber et al. für  $v_2' = 8$  die Zeitkonstante  $\tau = (80 \pm 10)$  ps und für  $v_2' = 10$   $\tau = (70 \pm 10)$  ps mit. Dies steht in Einklang mit den Einphotonenabsorptionsmessungen der Gruppe von W. Radloff und I. V. Hertel, bei denen fs-Laserimpulse der Energie 8 eV ( $155 \text{ nm}$  bzw.  $64.500 \text{ cm}^{-1}$ ) für den Pumpprozess und Probelimpulse der Wellenlängen  $258 \text{ nm}$  bzw.  $774 \text{ nm}$  zum Einsatz kamen [FSR97]. Für das Niveau  $v_2' = 7$  von  $\text{ND}_3$  bestimmten W. Radloff et al. eine Abklingkonstante von etwa 70 ps und für  $\text{NH}_3$  bei derselben Anregungsenergie eine Lebensdauer von circa 8 ps. Die drei unterschiedlichen Anregungs- bzw. REMPI-Schemata der verschiedenen Echtzeitmessungen zur Photodissoziation des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes sind in Abb. 4.73 einander gegenübergestellt.



**Abbildung 4.73:** Energieschema von Ammoniak mit einer Illustration der drei im Text genannten REMPI-Schemata zur Bestimmung der Lebensdauer verschiedener Schwingungsniveaus des elektronischen  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes. Die Pfeillinien deuten jeweils die Pump- und Probelaserenergien an. (a) T. Freudenberg et al. [FSR97], (b) M. R. Dobber et al. [DBL95], (c) diese Arbeit.

Bei dem deuterierten Ammoniak fällt auf, daß die Lebensdauern ab der Schwing-

ungsquantenzahl  $v_2' = 8$  um einen Faktor 6 kürzer sind als für  $v_2' = 1$ . Dies ergibt sich nicht nur aus der in dieser Arbeit bestimmten Zeitkonstanten für  $v_2' = 1$ , sondern zeigt sich auch anhand einer Linienverbreiterung ab  $v_2' = 8$  bei M. N. R. Ashfold et al. Das Niveau  $v_2' = 8$  wird bei  $\text{NH}_3$  infolge der im Vergleich zu  $\text{ND}_3$  energiereicheren Schwingungsquanten erst bei etwas höheren Anregungsenergien besetzt, die bei den bislang zitierten Arbeiten nicht erreicht wurden. X. Li und C. R. Vidal [LV95] erhielten jedoch bei  $\text{NH}_3$  für  $v_2' = 8$  eine Linienbreite von  $1.64 \text{ cm}^{-1}$ , die durch den Vergleich mit derjenigen von  $0.65 \text{ cm}^{-1}$  für  $v_2' = 6$  auf eine deutliche Abnahme der Lebensdauer schließen läßt.

Zur Erklärung bzw. theoretischen Abschätzung der beobachteten Lebensdauern hat H.-H. Ritze ein Modell des Zerfalls des Ammoniak- $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes aufgrund von nichtadiabatischer Kopplung entworfen [RRH98]. Dabei geht man davon aus, daß sich nach der primären Anregung des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes eine interne Konversion zum  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand vollzieht, von wo aus aufgrund der resultierenden hohen Schwingungsanregung von etwa  $13.000 \text{ cm}^{-1}$  die Dissoziation in  $\text{NH}_2 + \text{H}$  erfolgt. Wie im Falle der internen Konversion in größeren Ammoniakclustern von dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3\text{p})\dots\text{NH}_2$ -Zustand zu dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3\text{s})\dots\text{NH}_2$ -Zustand ist auch hier das Kopplungsmatrixelement zwischen entsprechenden vibronischen Niveaus I ( $\tilde{\text{B}}$ ) und II ( $\tilde{\text{A}}$ ) für die Konversionsrate ausschlaggebend. Für die Lebensdauer des  $\tilde{\text{B}}$ -Zustandes in  $\text{NH}_3$  ergibt sich  $\tau_B = (5.4\dots 12.2)$  ps und in  $\text{ND}_3$   $\tau_B = (49\dots 225)$  ps bei einer Anregungsenergie von etwa  $64.500 \text{ cm}^{-1}$ . Die Angabe von Intervallen für die Zeitkonstanten rührt daher, daß die Verstimmung zu den quasigebundenen Zuständen nach der internen Konversion  $\tilde{\text{B}} \rightsquigarrow \tilde{\text{A}}$  nicht bekannt ist. Man kann deren Beitrag zur Konversionsrate deshalb nur grob abschätzen. Die bei dieser Anregungsenergie ermittelten experimentellen Abklingzeiten von etwa 8 ps für  $\text{NH}_3$  und circa 70 ps für  $\text{ND}_3$  liegen gut innerhalb der theoretisch angegebenen Grenzwerte. Der beobachtete drastische Isotopieeffekt wird aus theoretischer Sicht wie folgt plausibel: Die größere reduzierte Masse von  $\text{ND}_3$  im Vergleich zu  $\text{NH}_3$  (in bezug auf die Promoting-Mode  $\nu_3$ ) reduziert den elektronischen Teil des nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelementes. Außerdem führen die niedrigeren Streckmodenfrequenzen zu einer Verringerung des Vibrationsintegrals.

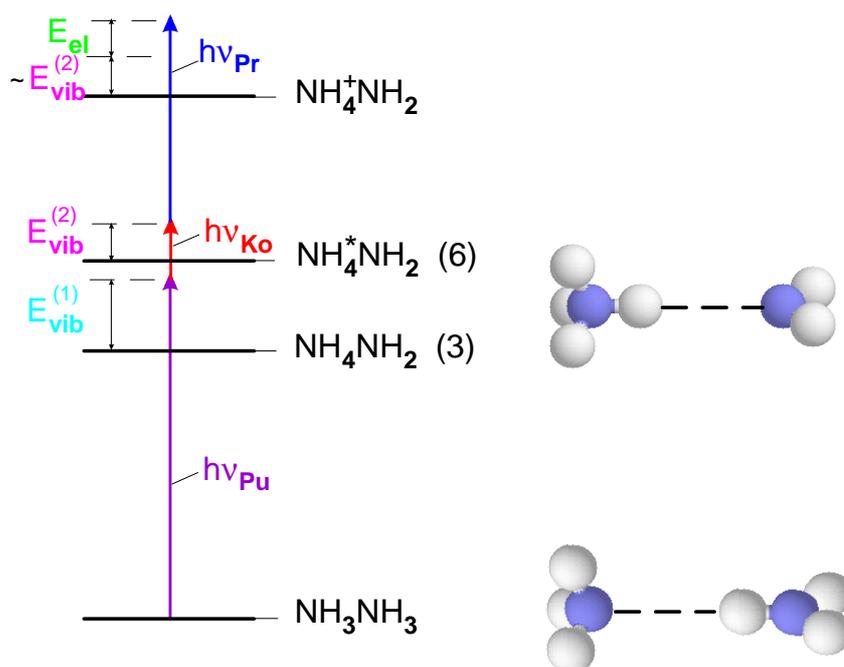
#### 4.2.4 Laserkontrolle der Fragmentation

In jüngster Zeit zeichnet sich auf dem Gebiet der Femtochemie ein zunehmender Trend ab, die molekularen Reaktionsabläufe auf der Femtosekunden-Zeitskala nicht nur zu analysieren, sondern durch Einwirkung maßgeschneiderter, kurzer Lichtimpulse direkt zu steuern. Das Fundament für eine derartige aktive Kontrolle photochemischer Prozesse liefern theoretische Konzepte, die u.a. von D. J. Tannor, S. A. Rice und R. Kosloff [TKR86], P. Brumer und M. Shapiro [BS86] sowie H. Rabitz [WRD93] vorgeschlagen wurden. Es ist inzwischen theoretisch möglich, das optimale Lichtfeld zu berechnen, welches eine maximale Ausbeute des erwünschten Produktes liefert. Man kann die zahlreichen vorgeschlagenen Szenarien zur Laserkontrolle grob in zwei Bereiche einordnen. Zum einen wird die Wellenform der Laserimpulse zur Steuerung verwendet ('coherent control'), die sich durch Verwendung von geeigneten Pulsformern [KWW95] beliebig variieren läßt. Zum anderen kann eine nicht-kohärente Kontrolle angestrebt werden ('pump and control'). Da bei größeren molekularen Systemen wie Ammoniakclustern nicht davon ausgegangen werden kann, daß eine durch die Anregung induzierte Kohärenz von Zuständen über einen längeren Zeitbereich erhalten bleibt, wird in dieser Arbeit der letztere Ansatz gewählt und die Phase der verwendeten Laserimpulse nicht beeinflußt.

Nachdem oben die experimentellen und theoretischen Grundlagen für das Verständnis der Energetik und Photodissoziationsdynamik von Ammoniakclustern in ihren intermediären H-Transferkonfigurationen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4\dots\text{NH}_2$  gelegt wurden, soll im folgenden für das Dimer demonstriert werden, wie man durch gezielten Einsatz des Kontrollimpulses zu einer Laserkontrolle der Fragmentation der Cluster gelangen kann. In diesem Zusammenhang sei auf die zu Beginn dieses Kapitels gezeigten Massenspektren zu den Ammoniakclustern verwiesen (s. Abb. 4.36). Diese sind charakteristisch für die konventionelle Ein- oder Mehrphotonenionisation der Komplexe, weil die zugehörigen vertikalen Übergänge zu einer beträchtlichen Überschußenergie bzw. hohen inneren Energie der Clusterionen führen, die in hohen Fragmentationswahrscheinlichkeiten und somit in der starken Dominanz der Fragmentpeaks  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$  resultieren (s. Einleitung). Diese Fragmentmassenverteilung soll im folgenden durch den gezielten Einsatz eines geeigneten Kontrollimpulses in der Weise gesteuert werden, daß das homogene  $(\text{NH}_3)_2^+$ -Signal im Vergleich zu dem  $\text{NH}_4^+$ -Fragmentensignal aufgrund der

Verringerung der Schwingungsenergie im neutralen und infolgedessen auch im ionischen Zustand deutlich an Gewicht gewinnt. Es soll also der Fragmentationsprozeß  $(\text{NH}_3)_2^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$  reduziert werden.

Wie schematisch in Abb. 4.74 gezeigt, wird die Energie des Kontrollimpulses ( $h\nu_{Ko}$ ) so gewählt, daß die Schwingungsenergie in dem elektronisch angeregten H-Transferzustand signifikant verringert wird. Dies führt aus Franck-Condon-Gründen zu einer re-



**Abbildung 4.74:** Vereinfachtes Energieschema des Ammoniakdimers, das durch Absorption des Kontrollphotons  $h\nu_{Ko}$  von dem H-Transferzustand  $\text{NH}_4\text{NH}_2$  (3) zu dem  $\text{NH}_4^*\text{NH}_2$ -Zustand (6) angeregt wird.  $E_{vib}^{(1)}$  bezeichnet die Schwingungsenergie im Zustand (3), während  $E_{vib}^{(2)}$  die Schwingungsenergie des angeregten Zustandes  $\text{NH}_4^*\text{NH}_2$  und aus Franck-Condon-Gründen näherungsweise auch des ionischen Zustandes  $\text{NH}_4^+\text{NH}_2$  darstellt. Die Energie der freigesetzten Photoelektronen ist durch  $E_{el}$  gegeben. Die Clustergeometrien (nicht optimiert) von  $(\text{NH}_3)_2$  im Grundzustand und in der H-Transferkonfiguration sind auf der rechten Seite illustriert.

duzierten inneren Energie im Ion und daher zu stark verminderten Fragmentationsraten. Durch die Variation der Kontrollphotonenenergie, die ihrerseits Franck-Condon-Einschränkungen unterliegt, läßt sich das Verhalten der Cluster in der gewünschten Weise kontrollieren. Dieser Methode gereichen zwei wichtige Gegebenheiten zum

Vorteil:

1) Das Ammoniakdimer in seinem H-Transferzustand ist in bezug auf seine geometrische und energetische Struktur wohl definiert und sein Übergang zu dem ionischen Zustand durch Franck-Condon-Faktoren mit einem Optimum nahe  $\Delta v = 0$  charakterisiert. Dies ermöglicht die Analyse und Optimierung des Prozesses in einer 'transparenten' Weise, da man über genaue Kenntnis darüber verfügt, wie der Kontrollaserimpuls mit den Clustern wechselwirkt.

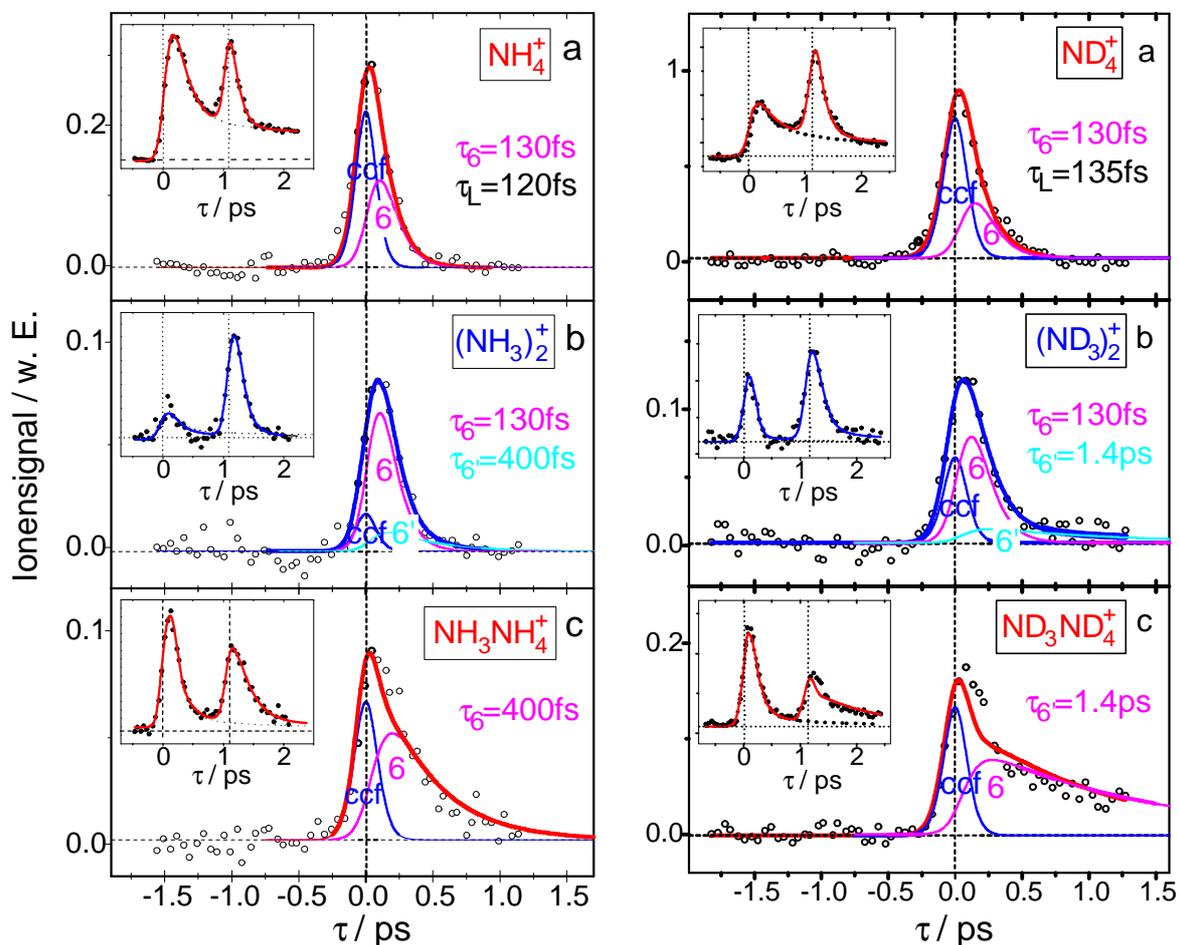
2) Infolge des hohen Absorptionsquerschnittes des Ammoniakdimers in dem H-Transferzustand (großes elektronisches Dipolmoment von  $\text{NH}_4$  in  $\text{NH}_2\dots\text{NH}_4$ ) kann eine hohe Effizienz für die Anregung der nächst höheren elektronischen Zustände realisiert werden, wie oben bereits nachgewiesen wurde. Aufgrund einer deshalb leicht erreichbaren Sättigung des vibronischen Überganges können kleinere Franck-Condon-Faktoren für den Anregungsschritt in Kauf genommen bzw. kompensiert werden, so daß eine Verringerung der Schwingungsenergie im angeregten Zustand mit einer ausreichenden Wahrscheinlichkeit erzielt werden kann.

Die im folgenden präsentierten Resultate sind zum Teil in ähnlicher Form bereits im vorangehenden Unterkapitel zur Sprache gekommen. Allerdings wurde dabei das Augenmerk nicht wie hier auf den Kontrollaspekt gelegt. Um zu quantitativ verlässlichen Aussagen über die Reduzierung der Dimerionenfragmentation zu gelangen, die nicht von der Fragmentation größerer Clusterionen überlagert werden soll, werden nun die zu den obigen Experimenten bei  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm bzw.  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm analogen Messungen bei sehr schmalen Ammoniakclusterverteilungen diskutiert. Die Größenverhältnisse kann man sofort durch Vergleich der Skalen für die verschiedenen Clusterionen  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  ermitteln. Signale größerer Cluster sind unter diesen Bedingungen vernachlässigbar. Dies gilt für beide Isotopomere ( $\text{NH}_3$  und  $\text{ND}_3$ ) wie auch für die beiden Kontrollwellenlängen. Die breite Clusterverteilung ist aufgrund der längeren Lebensdauern der größeren Cluster zur Bestimmung des Verzögerungszeitnullpunktes zwischen den Pump- und den Probeimpulsen wie auch für die feste Verzögerungszeit  $\tau_{Kontroll}$  zwischen den Pump- und den Kontrollimpulsen hilfreich. Die Messungen mit breiter und schmaler Verteilung wurden dabei unmittelbar nacheinander ohne Änderung der Laserparameter durchgeführt.

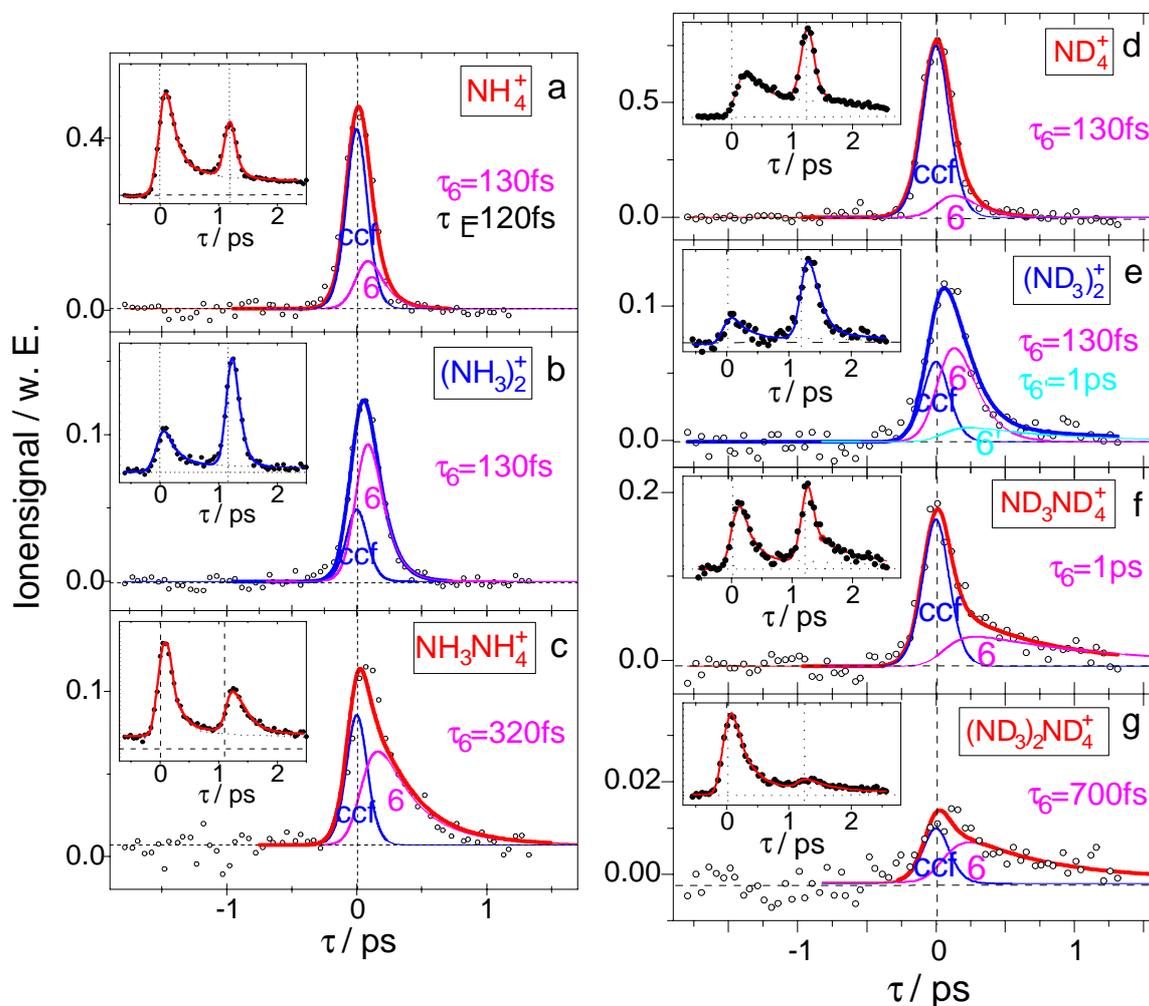
#### 4.2.4.1 Zeitabhängige Ionensignale

In Abb. 4.75 sind die zeitabhängigen Ionensignale für  $(\text{NH}_3)_n^-$  (a-c) und  $(\text{ND}_3)_n^-$  (d-f) Cluster für die Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm und eine sehr schmale Clusterverteilung gezeigt. Als Verzögerungszeit zwischen dem Pump- und dem Kontrollimpuls wurde  $\tau_{Kontroll} = 1.1$  ps gewählt. Die Meßpunkte der Hauptkurven repräsentieren reine Dreifarbensignale, die durch Subtraktion der Zweifarben-Pump-Probe-Signale von den Gesamtsignalen erhalten wurden. Letztere sind in den Einsätzen der Abb. 4.75 dargestellt. In Abb. 4.76 erkennt man die entsprechenden zeitabhängigen Ionenausbeuten, die bis auf die längere Kontrollimpulswellenlänge von  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm bei ansonsten gleichen Cluster- und Laserparametern gemessen wurden wie diejenigen in Abb. 4.75. Alle durchgezogenen Linien sind theoretische Anpassungskurven, die auf dieselbe Art ermittelt wurden, wie diejenigen zu dem obigen entsprechenden Experiment bei der breiten Clusterverteilung (s. Abb. 4.59 und 4.61).

Die genaue Analyse bestätigt die obige Erkenntnis, daß sich die zeitabhängigen Signale des Dimerions aus einem nicht-resonanten und einem resonanten Beitrag zusammensetzen. Der nicht-resonante Anteil mit der Form der Kreuzkorrelationsfunktion (ccf) wurde oben bereits der nicht-resonanten Absorption des Kontroll- und des Probe-photons durch die Cluster in ihrer H-Transferkonfiguration zugeschrieben. Die in ihrem H-Transferzustand durch den Kontrollimpuls elektronisch angeregten Dimere führen zu dem resonanten Beitrag, der durch die Lebensdauer  $\tau_6$  charakterisiert wird. Sowohl der nichtresonante als auch der resonante Signalanteil treten für das  $\text{NH}_4^+$ -Fragment mit der identischen Zeitabhängigkeit auf. Daraus kann man schließen, daß sie aus der Fragmentation von  $(\text{NH}_3)_2^+$  resultieren. Die mit Hilfe der Anpassungsprozedur bestimmten Lebensdauern  $\tau_6$  für die kleinen Ammoniakcluster stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den oben bei der breiten Verteilung ermittelten Werten überein. Für die größere Kontrollphotonenergie von 1.03 eV (vgl. Abb. 4.75) beobachtet man trotz der sehr schmalen Clusterverteilung noch einen Beitrag (6'), welcher der Fragmentation der Trimerionen entstammt und deshalb mit der Trimerlebensdauer  $\tau_6$  abnimmt (vgl. Abb. 4.75b, c, e, f). Dieser ist jedoch um ein Vielfaches kleiner als bei der entsprechenden Messung bei der breiten Verteilung (vgl. Abb. 4.60) und verschwindet für die kleinere Kontrollphotonenergie von 0.89 eV fast völlig. Dies bestätigt zum einen die oben getroffene Identifikation seines Ursprungs (dissoziative Ionisation). Zum an-



**Abbildung 4.75:** Reine Dreifarbenionensignale von  $\text{NH}_4^+$  (a),  $(\text{NH}_3)_2^+$  (b) und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (c) sowie ihren jeweiligen deuterierten Isotopomeren (d-f) bei einer sehr schmalen Clusterverteilung als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 200 \text{ nm}$ ) und den Probeimpulsen ( $\lambda_{Pr} = 400 \text{ nm}$ ). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200 \text{ nm}$ ) wurde 1.1 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Diese Signale wurden durch Subtraktion der üblichen Zweifarben-Pump-Probe-Signale von den Gesamtionensignalen erhalten, die in den Einsätzen gezeigt sind. Die Dreifarbensignale sind im wesentlichen aus dem nichtresonanten Beitrag (ccf) und dem resonanten Anteil (6) mit der Zerfallszeit  $\tau_6$  zusammengesetzt. Die durchgezogenen Linien sind theoretische Anpassungskurven, die diesen beiden Kanälen entsprechen.

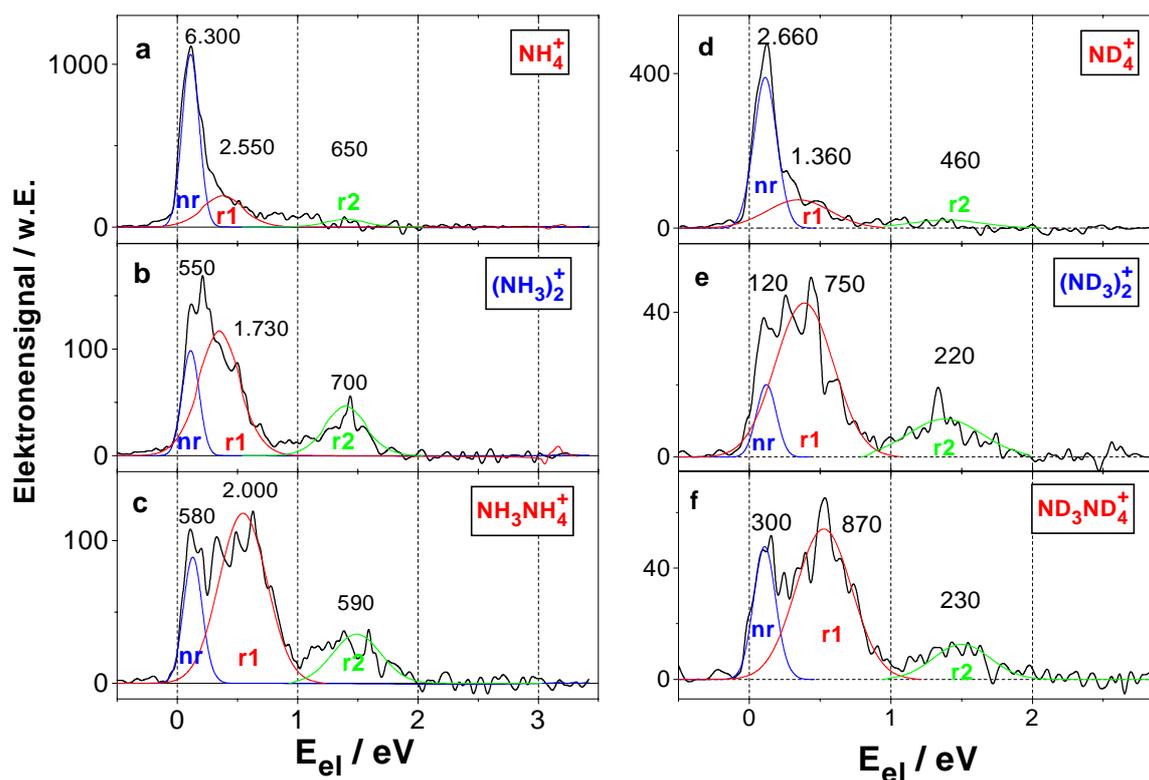


**Abbildung 4.76:** Reine Dreifarbenionensignale von  $\text{NH}_4^+$  (a),  $(\text{NH}_3)_2^+$  (b) und  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$  (c), ihren jeweiligen deuterierten Isotomeren (d-f) sowie von  $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$  (g) bei einer sehr schmalen Clusterverteilung als Funktion der Verzögerungszeit zwischen den Pump- ( $\lambda_{Pu} = 200$  nm) und den Probeimpulsen ( $\lambda_{Pr} = 400$  nm). Der Kontrollimpuls ( $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1400$  nm) wurde 1.1 ps nach dem Pumpimpuls eingestrahlt. Ansonsten wie in Abb. 4.75.

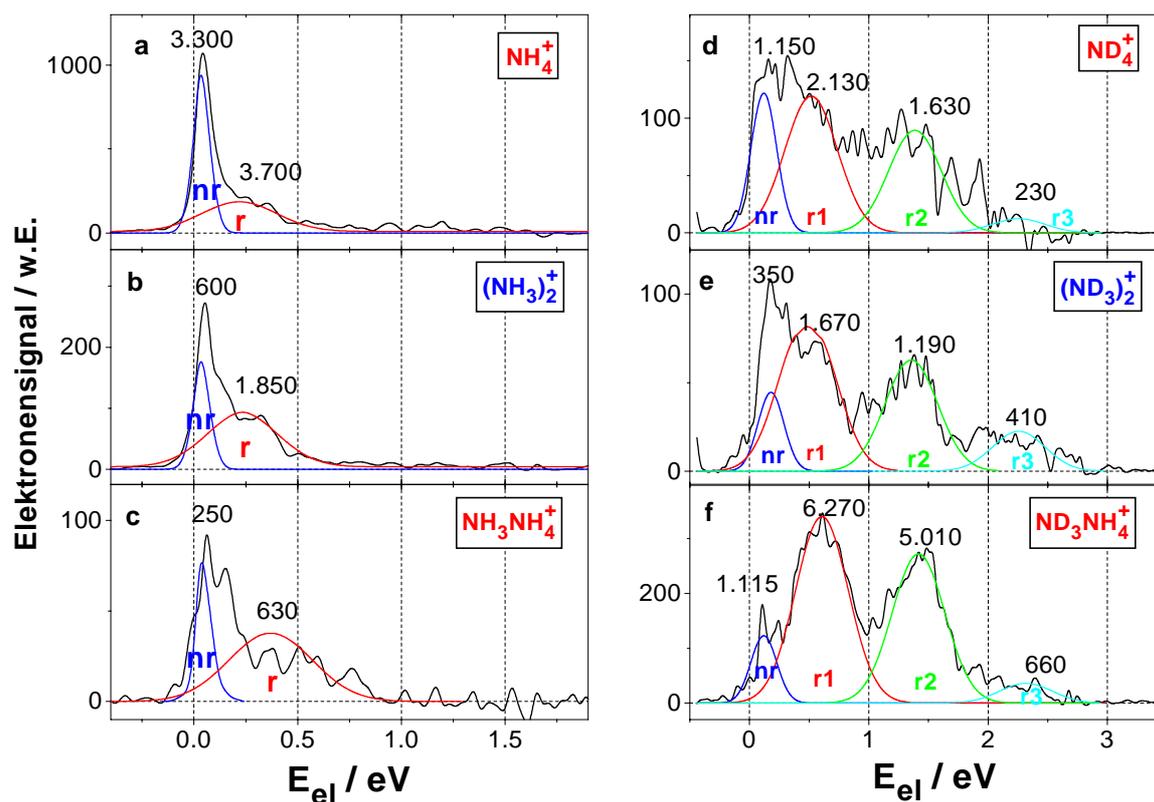
deren wird sichergestellt, daß die im folgenden für das Dimer zu treffenden Aussagen nicht durch die Fragmentation größerer Clusterionen verfälscht werden. Auch der bei der Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm in Erscheinung getretene Beitrag (ic) (s. oben) kann bei den niedrigeren Kontrollphotonenergien und insbesondere bei den sehr schmalen Clusterverteilungen vernachlässigt werden.

#### 4.2.4.2 Photoelektronenspektren

Die entsprechenden Elektronensignale für die  $(\text{NH}_3)_n^+$ - und die  $(\text{ND}_3)_n^+$ -Clusterionen sind in Abb. 4.77 für die Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm und in Abb. 4.78 für  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm wiedergegeben. Hierbei wurden alle durch Ein- und Zweifarben-Multiphotonenabsorption bedingten Untergrundsignale subtrahiert. Die durch die dicken, durchgezogenen Linien dargestellten Elektronenspektren wurden wie oben näherungsweise durch die Superposition verschiedener Gaußkurven mit unterschiedlichen Breiten für die nicht-resonanten (nr) und die resonanten (r1, r2, r3) Beiträge angepaßt. Die Ziffern an den Maxima der einzelnen Gaußkurven bezeichnen wie zuvor die Anzahl der jeweils zugrundeliegenden Koinzidenzen. Bei Betrachtung der Elektronenspektren in Abb. 4.78 fällt auf, daß sich für die  $(\text{NH}_3)_n^+$ -Ionen die Elektronenenergien auf den Bereich unterhalb von 0.8 eV beschränken, während sie für die  $(\text{ND}_3)_n^+$ -Ions bis zu 3eV reichen. Dies ist darin begründet, daß in letzterem Fall die Intensität des Kontrollimpulses wesentlich größer als in ersterem war, so daß die oben diskutierte 'Above Threshold'-Ionisierung zum Tragen kommt. Dem Signalanteil (r3) liegt die Absorption von drei Kontrollphotonen und einem Probephoton zugrunde. Das sehr große elektronische Übergangsdipolmoment des Chromophors  $\text{NH}_4$  bewirkt diese Multiphotonenabsorption. Dabei ist die Anregung durch das zweite und dritte Kontrollphoton rein elektronisch, so daß die damit verbundene, zusätzliche Überschußenergie ausschließlich zu einer entsprechenden Vergrößerung der kinetischen Energien der freigesetzten Elektronen und nicht der inneren Energien der Ionen führt. Deshalb ist auch die Breite der drei resonanten Gaußschen Beiträge (r1, r2, r3) der Elektronenspektren von  $(\text{ND}_3)_n^+$ , welche die Franck-Condon-Breite der zugrundeliegenden Anregungs- und Ionisationsschritte widerspiegelt, gleich groß [vgl. Abb. 2.49 (d-f)]. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Strukturen der hier betrachteten Photoelektronenspektren für das Dimer von denjenigen in den Trimerspektren so deutlich unterscheiden, daß auch anhand der Elek-



**Abbildung 4.77:** Elektronenspektren von (a)  $\text{NH}_4^+$ , (b)  $(\text{NH}_3)_2^+$ , (c)  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ , (d)  $\text{ND}_4^+$ , (e)  $(\text{ND}_3)_2^+$  und (f)  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  für die Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{\text{Ko}}^{(2)} = 1200$  nm und bei der Verzögerungszeit  $\tau_{\text{max}}$ , die den Maxima der zugehörigen reinen Dreifarbenionensignale (vgl. Abb. 4.75) entspricht. Die Spektren wurden näherungsweise durch Gaußkurven für die nicht-resonanten (nr) und die resonanten (r1, r2, ...) Beiträge angepaßt. Die Ziffern an den Maxima der einzelnen Gaußkurven bezeichnen die Anzahl der jeweils zugrundeliegenden Koinzidenzen. Alle Ein- und Zweifarbenuntergrundsignale wurden subtrahiert.



**Abbildung 4.78:** Elektronenspektren von (a)  $\text{NH}_4^+$ , (b)  $(\text{NH}_3)_2^+$ , (c)  $\text{NH}_3\text{NH}_4^+$ , (d)  $\text{ND}_4^+$ , (e)  $(\text{ND}_3)_2^+$  und (f)  $\text{ND}_3\text{ND}_4^+$  für die Kontrollimpulswellenlänge  $\lambda_{\text{Ko}}^{(3)} = 1400 \text{ nm}$  und bei der Verzögerungszeit  $\tau_{\text{max}}$ , die den Maxima der zugehörigen reinen Dreifarbenionensignale (vgl. Abb.4.76) entspricht. Die zusätzlichen Strukturen in (d-f) sind auf eine höhere Kontrollphotonenintensität zurückzuführen (s. Text). Ansonsten wie in Abb.4.77.

tronenspektren offensichtlich wird, daß der Einfluß der Fragmentation der  $(\text{NH}_3)_3^+$ - bzw. der  $(\text{ND}_3)_3^+$ -Ionen auf die jeweiligen Dimersignale vernachlässigbar ist!

Die Diskussion der nichtresonanten (nr) und der resonanten (r) Beiträge in den Photoelektronenspektren des Ammoniakdimers wurde bereits oben im Zusammenhang mit den Messungen zu der breiten Clusterverteilung anhand des Energieschemas der Abb. 4.67 geführt. Auf dieser Grundlage wird im folgenden durch Vergleich dieser Signalanteile jeweils für  $(\text{NH}_3)_2^+$  und sein Fragment  $\text{NH}_4^+$  die Reduzierung der Dimerionenfragmentation infolge der Absorption der Kontrollphotonen der Energie  $h\nu_{K'o}^{(2)} = 1.03$  eV oder  $h\nu_{K'o}^{(3)} = 0.89$  eV nachgewiesen und grob quantifiziert.

#### 4.2.4.3 Kontrollierte Reduzierung der Dimerfragmentation

Die angestrebte Reduzierung der Clusterfragmentation kann für das Ammoniakdimer nachgewiesen werden, indem die nichtresonanten und die resonanten Signalbeiträge von  $(\text{NH}_3)_2^+$  und  $\text{NH}_4^+$  verglichen werden. In beiden Fällen wird dieselbe Gesamtphotonenenergie  $h\nu_{Pr} + h\nu_{K'o}$  von dem Ammoniakdimer in der H-Transferkonfiguration  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$  absorbiert, so daß die zugehörigen Überschußenergien in dem ionischen Zustand identisch sind. In dem resonanten Fall ist allerdings aufgrund der Besetzung des angeregten H-Transferzustandes  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$  durch das absorbierte Kontrollphoton die Schwingungsenergie in dem neutralen wie auch - infolge der 'Propensity'-Regel - in dem ionischen Zustand (1.09 eV oder 0.95 eV) wesentlich niedriger als in dem nicht-resonanten Fall (1.46 eV). Die Differenz dieser inneren Energien wird den freigesetzten Photoelektronen zugeteilt. Da bei der nicht-resonanten Ionisation der resonante Zwischenschritt nicht wirksam wird, ändert sich aus Franck-Condon-Gründen die Schwingungsenergie des Clusters bei dem Übergang in den ionischen Zustand nicht und ein Kontroll- (1.03 eV bzw. 0.89 eV) plus ein Probephoton (3.1 eV) hätten zusammen die gleiche Wirkung wie ein (hier nicht zur Verfügung stehendes) Probephoton derselben Gesamtenergie (4.13 eV bzw. 3.99 eV).

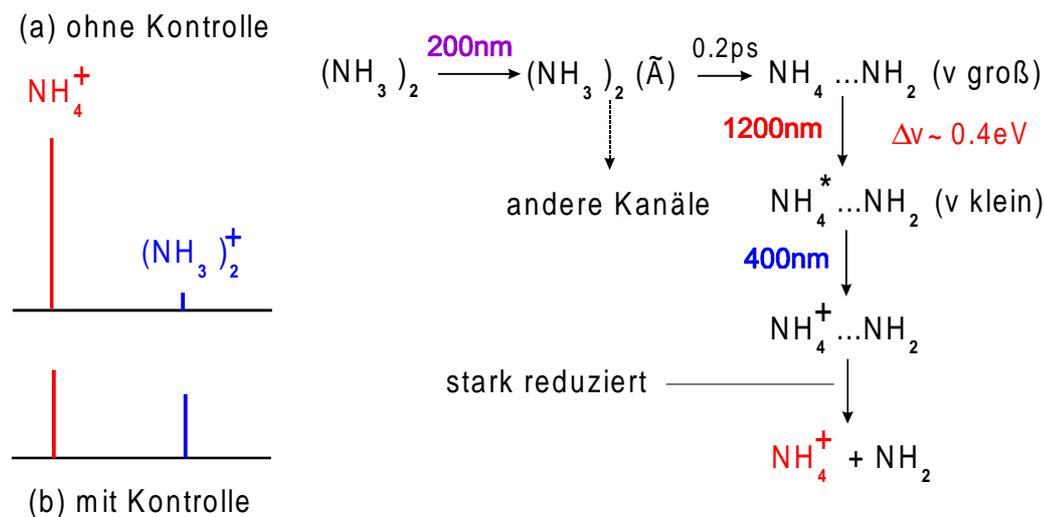
Vergleicht man beispielsweise das  $\text{ND}_4^+ / (\text{ND}_3)_2^+$ -Signalverhältnis für den nicht-resonanten und den resonanten Fall, so erhält man direkt den Faktor für die Reduzierung der Dimerfragmentation. Für die Kontrollphotonenenergie von 1.03 eV nimmt dieses Verhältnis von etwa 12 für den nicht-resonanten Fall auf ungefähr 3 für den reso-

nanten Fall ab (s. Abb. 4.75). Dies bedeutet einen Faktor von etwa 4 für die Reduzierung der Dimerfragmentation. Für die kleinere Kontrollphotonenergie von 0.89 eV ändert sich das Verhältnis für den nicht-resonanten Anteil kaum, während es im resonanten Fall auf 1.3 sinkt (s. Abb. 4.76). Daher wird hier die Dimerfragmentation um den Faktor 9 verringert. Die stärkere Verminderung der Dimerfragmentation für die längere Kontrollimpulswellenlänge (1400 nm) im Vergleich zu der kürzeren (1200 nm) beruht auf der noch kleineren Schwingungsenergie in dem ionischen Zustand für den Anteil der Ammoniakdimere, die das Kontrollphoton geringerer Energie resonant absorbieren. Ähnliche Resultate ergeben sich für die undeutierten Dimerionen  $(\text{NH}_3)_2^+$  und ihre Fragmente  $\text{NH}_4^+$  bzw. bei der Analyse der entsprechenden Photoelektronenspektren.

Abschließend kann man feststellen, daß in diesem Unterkapitel demonstriert wurde, wie die Vibrationsenergie in den angeregten und entsprechend auch in den ionischen Zuständen von Ammoniakclustern sowie demgemäß ihre Fragmentationswahrscheinlichkeit durch die Absorption eines zusätzlichen, in geeigneter Weise zeitverzögerten Infrarotkontrollphotons stark verringert werden kann. Für das Ammoniakdimer beispielsweise wurde das Signalverhältnis von  $[(\text{NH}_3)_2^+]$  zu  $[\text{NH}_4^+]$  um fast eine Größenordnung gesteigert. Dieser Effekt wird in Abb. 4.79 anhand der zugehörigen Massenspektren direkt visualisiert und die hierzu angewandte Methode der Laserkontrolle bzw. -steuerung in einem Anregungsschema zusammengefaßt.

#### 4.2.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Studie wird die Dynamik der H-Transferreaktion in Ammoniakclustern nach deren Anregung in ihren elektronischen  $\tilde{A}$ -Zustand zunächst anhand von zeitabhängigen Ionensignalen dargestellt. Die Änderungen der inneren Energie insbesondere des Ammoniakdimers können durch die Analyse der entsprechenden fs-zeitaufgelösten Photoelektronenspektren verfolgt werden. Für die simultane Einstrahlung der Pump- ( $\lambda_1 = 200$  nm) und Probelaserimpulse ( $\lambda_2^{(2)} = 267$  nm) ergibt sich eine breite Verteilung der inneren Energie in den ionisierten Ammoniakclustern, die durch den großen Unterschied in den Gleichgewichtsgeometrien in den neutralen und ionisierten Zuständen begründet ist. Mit zunehmender Zeitverzögerung zwischen den Pump- und den Probeimpulsen läßt sich der Zerfall in verschiedene Dissoziationsprodukte wie auch der Übergang in die H-Atomtransferkonfiguration  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  beobacht-



**Abbildung 4.79:** Schematische Illustration des Einflusses der Lasersteuerung durch einen geeignet gewählten Kontrollimpuls auf die Produktverteilung in dem zugehörigen Massenspektrum (b). In (a) erfolgt die Ionisation nicht-resonant, so daß die Dimerfragmentation nicht reduziert wird. Rechts ist das hier angewandte Kontrollschema dargestellt: Durch geeignete Anregung der Ammoniakcluster in ihrer sekundär bevölkerten H-Transferkonfiguration wird die Schwingungsenergie im neutralen angeregten wie auch im ionischen Zustand und damit die Fragmentationswahrscheinlichkeit drastisch reduziert.

en. Nach weniger als 1 ps hat sich die Breite der Verteilung der inneren Energie insbesondere des Dimerions signifikant verringert, was die nahezu gleichen Geometrien des  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ - und des  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2$ -Zustandes widerspiegelt. Die durch *ab initio*-Rechnungen von H.-H. Ritze ermittelten Wechselwirkungspotentiale zwischen  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_2$  sowie zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_2$  werden durch die experimentellen Resultate gut bestätigt. Desweiteren wird eine Kreuzung zwischen der Potentialenergiefläche von  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  und des Ladungstransferzustandes  $\text{NH}_4^+ \dots \text{NH}_2^-$  nachgewiesen, die für die gemessene Lebensdauer von etwa 4 ps des  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$ -Zustandes verantwortlich sein sollte.

An die Untersuchung der H-Transferreaktion schließt sich das theoretische und experimentelle Studium der Energetik und Photodissoziationsdynamik der Ammoniakcluster in ihren infolge der bimolekularen Reaktion sekundär gebildeten H-Transferkonfigurationen  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  an. Dabei werden drei Femtosekundenimpulse eingesetzt: Der 208 nm- (200 nm-) Pumpimpuls regt zunächst den elektronischen  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand

der Cluster an, der innerhalb weniger hundert Femtosekunden zerfällt und zum Teil zu der H-Transferkonfiguration führt. Wenn dessen sekundäre Besetzung ihr Maximum erreicht hat, d.h. etwa eine Pikosekunde nach dem Pumpimpuls, wird wahlweise ein Femtosekunden-IR-Kontrollimpuls der Wellenlänge  $\lambda_{Ko}^{(1)} = 832$  nm ( $h\nu_{Ko}^{(1)} = 1.49$  eV),  $\lambda_{Ko}^{(2)} = 1200$  nm ( $h\nu_{Ko}^{(2)} = 1.03$  eV) oder  $\lambda_{Ko}^{(3)} = 1400$  nm ( $h\nu_{Ko}^{(3)} = 0.89$  eV) eingestrahlt. Dieser regt den H-Transferzustand elektronisch an. Anschließend wird letzterer durch einen Probeimpuls von 416 nm (400 nm) ionisiert. Die Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ergibt für das Dimer eine Isotopen-unabhängige kurze Lebensdauer in seinem  $\text{NH}_4(3p)\dots\text{NH}_2$ -Zustand von etwa  $\tau_6 = (130 \pm 60)$  fs. Dies wird durch eine Kurvenkreuzung des angeregten Zustandes mit dem repulsiven  $\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{A})$ -Zustand erklärt. Im Gegensatz dazu nimmt das Trimersignal auf einer um mehr als eine Größenordnung langsameren Zeitskala ab [z.B.  $\tau_6 = (2.7 \pm 0.6)$  ps für  $\lambda_{Ko}^{(1)}$ ]. Es ist darüberhinaus durch einen starken Isotopieeffekt charakterisiert [z.B.  $\tau_6^{deut} = (32 \pm 3)$  ps für  $\lambda_{Ko}^{(1)}$ ]. Mit zunehmender Clustergröße [z.B.  $\tau_6 = (150 \pm 70)$  fs bei  $h\nu_{Ko}^{(1)}$  für das Hexamer] und geringerer Anregungsenergie nimmt die Lebensdauer jedoch schnell ab [z.B. bei  $h\nu_{Ko}^{(2)}$  für das Trimer auf  $\tau_6 = (400 \pm 60)$  fs bzw. für sein Isotopomer auf  $\tau_6^{deut} = (1.4 \pm 0.3)$  ps]. Diese Zeitabhängigkeiten weisen große Ähnlichkeit zu denjenigen verwandter molekularer Systeme, wie z.B.  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ , auf. Als plausibler Mechanismus, der diese drastischen Unterschiede für die größeren Cluster in bezug auf die Dynamik des Dimers hervorruft, wird eine interne Konversion zurück zu dem  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\dots\text{NH}_2(\tilde{X})$ -Grundzustand angenommen, der sich eine Fragmentation der Cluster anschließt. Dieser Vorschlag, der die Gesamtheit der experimentellen Resultate in einen konsistenten Rahmen einzuordnen vermag, wird durch eine sorgfältige Interpretation der zugehörigen Photoelektronenspektren untermauert. Letztere spiegeln die Energetik der Anregung wie auch den Ionisationsprozeß wider und zeigen clustergrößenabhängige Verschiebungen an, z.B. der adiabatischen Ionisationspotentiale. Darüber hinaus erleichtern die PES die Identifizierung der verschiedenen Signalbeiträge wie z.B. nichtresonante Ionisation, Zweikontrollphotonenabsorption oder dissoziative Ionisation. Ein wichtiges Ergebnis der Analyse der PES ist die Anregungsenergie von etwa 1.5 eV für den Übergang  $\text{NH}_4(3s \rightarrow 3p)\dots\text{NH}_2$ . Dieser Wert befindet sich jedoch in exzellenter Übereinstimmung mit den hier wiedergegebenen *ab initio*-Rechnungen.

Die sich aus den oben geschilderten Untersuchungen ergebenden Erkenntnisse dienen als Ausgangspunkt für eine Steuerung der Fragmentationsprozesse in Ammo-

niakclustern. Dabei wird ein neuartiges Kontrollscenario demonstriert. Die gezielte Verringerung der  $3s \rightarrow 3p$ -Anregungsenergie im Ammoniakdimer durch die Verwendung geeigneter, zeitverzögerter Infrarotkontrollimpulse bildet die Grundlage für die Reduktion der Schwingungsenergie in den zugehörigen Ionen und damit auch der entsprechenden Fragmentationsraten. Für das Ammoniakdimer beispielsweise wurde das Signalverhältnis von  $[(\text{NH}_3)_2^+]$  zu  $[\text{NH}_4^+]$  um fast eine Größenordnung gesteigert.

Künftige Experimente könnten darauf abzielen, die mit dem H-Transfer verbundene Schwingungsenergie der Cluster statt durch vibronische Anregung wie in dieser Arbeit durch stimulierte Ramanprozesse unter Verwendung eines geeigneten Kontrollimpulses mit optimierter Impulsform zu reduzieren. Daraus ergäbe sich die Chance, die Komplexe möglicherweise auch im neutralen Zustand in der H-Transferkonfiguration zu stabilisieren.

