

Relaxationsprozesse in optisch angeregten Metallclustern

vorgelegt von
Diplom-Physiker Jörg Stanzel

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. rer. nat. M. Dähne
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. W. Eberhardt
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. T. Möller

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. März 2007

Berlin 2007
D 83

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der zeitaufgelösten Beobachtung von Relaxationsprozessen in optisch angeregten Metallclustern. Zu diesem Zweck wurden kleine massenselektierte Gold- und Wolframclusteranionen (Au_n^- , $n = 5-8, 14, 20$, sowie W_n^- , $n = 3-14$) mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Als Lichtquelle kam ein Femtosekunden-Lasersystem zum Einsatz. In Abhängigkeit von der elektronischen Struktur im Valenzbereich und der optischen Anregungsenergie wurden fundamental unterschiedliche Prozesse beobachtet.

Bei einer optischen Anregungsenergie von 1,56 eV wird in kleinen Goldclustern jeweils ein isolierter elektronisch angeregter Zustand erreicht. Die zeitaufgelösten Spektren ermöglichen Einblicke in photoinduzierte Geometrieänderungen des Kerngerüsts und hängen stark von der Clustergröße ab. Die beobachteten Prozesse reichen von einer oszillatorischen Schwingungswellenpakets-Bewegung in Au_5^- , über einen extrem langlebigen elektronisch angeregten Zustand in Au_6^- ($\tau > 90$ ns), bis hin zum photoinduzierten Schmelzen von Au_7^- und Au_8^- .

Erhöht man die Anregungsenergie auf 3,12 eV, so ändert sich das Verhalten grundlegend. Es können unterschiedliche elektronisch angeregte Zustände erreicht werden und man beobachtet elektronische Relaxationsprozesse, die sich innerhalb von etwa 1 ps abspielen. Das wird anhand von Au_7^- , Au_{14}^- und Au_{20}^- gezeigt.

Aufgrund der, im Vergleich zu Goldclustern, wesentlich höheren elektronischen Zustandsdichte im Valenzbereich können in kleinen Wolframclustern bereits bei einer optischen Anregungsenergie von 1,56 eV eine Vielzahl von elektronisch angeregten Zuständen erreicht werden. Es kommt zu schnellen elektronischen Relaxationsprozessen, die sich deutlich von einer reinen Schwingungsrelaxation unterscheiden. Bereits im vieratomigen Wolframcluster W_4^- spielen sich diese innerhalb von etwa 30 fs ab. Bei allen untersuchten Wolframclustern (W_n^- , $n = 3-14$) stellt sich nach etwa 1 ps ein Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Schwingungssystem ein. Dieser Wert entspricht bereits der Zeitskala auf der die Relaxation von optisch angeregten Elektronen über Elektron-Phonon-Streuung in Festkörpern stattfindet.

Abstract

The present work is concerned with the dynamics of optically excited metal clusters in the gas phase. Small mass-selected gold and tungsten cluster anions (Au_n^- , $n = 5-8, 14, 20$ and W_n^- , $n = 3-14$) are studied using femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy. Depending on the electronic structure in the valence region as well as on the optical excitation energy fundamentally different relaxation processes are observed.

In small gold cluster anions excited with 1.56 eV an isolated electronically excited state is populated. The time-dependent measurements are strongly size-dependent and open insights into photoinduced geometry changes of the nuclear framework. Oscillatory vibrational wavepacket motion in Au_5^- , an extremely long-lived ($\tau > 90$ ns) electronically excited state in Au_6^- as well as photoinduced melting in Au_7^- and Au_8^- is monitored in real time.

By increasing the OPTICAL excitation energy to 3.12 eV a completely different scenario is observed. A multitude of electronically excited states can be reached upon optical excitation and as a consequence electronic relaxation processes that take place on a time scale of 1 ps are dominating. This is shown for Au_7^- , Au_{14}^- and Au_{20}^- .

Compared to gold clusters, tungsten clusters are characterized by a significantly higher electronic density of states in the valence region. Therefore electronic relaxation processes are much more likely and take place on a significantly faster time scale. The fast electronic relaxation processes are distinguished from pure vibrational relaxation. It is shown that already in the four atomic tungsten cluster W_4^- electronic relaxation processes take place on a time scale of 30 fs. In all investigated tungsten cluster anions (W_n^- , $n = 3-14$) an equilibrium between electronic and vibrational system is reached within around 1 ps after optical excitation which is on the same time scale as observed in solids.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Photoelektronenspektroskopie von Anionen	3
2.2	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie	6
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Erzeugung massenselektierter Clusteranionen	17
3.2	Optischer Aufbau	20
4	Elektronische Struktur von Gold- und Wolframclustern	25
5	Ergebnisse und Diskussion	31
5.1	Goldcluster	31
5.1.1	Kerndynamik in Au_n^- ($n = 5, 6, 7, 8$)	31
5.1.2	Elektronische Relaxationsprozesse in Au_7^- , Au_{14}^- und Au_{20}^-	51
5.2	Elektronische Relaxationsprozesse in Wolframclustern	64
5.2.1	W_n^- ($n = 3, 4, 5$)	64
5.2.2	Vergleich von W_3^- , W_4^- und W_5^- mit Au_7^-	80
5.2.3	W_n^- ($n = 6, 7, \dots, 14$)	81
6	Zusammenfassung	85
7	Ausblick: Photoelektronenspektroskopie mit Hilfe des VUV-FEL	87
	Anhang	90
A	Datenauswertung	91
A.1	Optische Bloch-Gleichungen	91
A.2	Vergleich von optischen Bloch- und Ratengleichungen	94

B Experimentelle Details	97
B.1 Clusterquelle	97
B.2 Eichung des Elektronen-Spektrometers	98
Literaturverzeichnis	98

Kapitel 1

Einleitung

Cluster sind Ansammlungen einer abzählbaren Anzahl von etwa $2 \cdot 10^5$ Atomen oder Molekülen. Die Clusterphysik bietet die Möglichkeit, die physikalischen und chemischen Eigenschaften vom makroskopischen Festkörper bis hinunter zu kleinen Clustern, bestehend aus nur wenigen Atomen, zu verfolgen [1–5]. Die Untersuchung von Clustern ist vor allem wegen deren stark größenabhängigen physikalischen und chemischen Eigenschaften interessant. Diese weichen teilweise erheblich von denen des entsprechenden Festkörpers ab und machen Cluster zu erfolgversprechenden Kandidaten bei der Suche nach Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Das Edelmetall Gold ist beispielsweise in Form eines ausgedehnten Festkörpers weitgehend chemisch inert. Reduziert man jedoch die Größe bis hinunter zu einem Cluster mit atomaren Ausmaßen, so verändern sich die chemische Eigenschaften grundlegend [6]. So konnte die katalytische Aktivität von auf Metalloxyd-Oberflächen deponierten Goldclustern bei der Oxydation von CO zu CO₂ gezeigt werden [7–10]. Auch bei freien Goldclustern in der Gasphase konnten katalytische Eigenschaften nachgewiesen werden [11–13]. Die Größenabhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften ist besonders bei kleinen Clustern, bestehend aus nur 2–20 Atomen, ausgeprägt. In diesem Größenbereich können sich die Eigenschaften bereits bei Hinzufügen oder Entfernen eines einzigen Atoms grundlegend verändern [14, 15].

Mit der kommerziellen Verfügbarkeit von intensiven, gepulsten Lasern mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich¹ konnte das Ziel realisiert werden, Bewegungen auf molekularer Ebene in Echtzeit zu verfolgen [16]. Die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen hat den Vorteil, dass sowohl die elektronische Populationsdynamik, als auch die Veränderungen im Kerngerüst von Molekülen und Clustern in der Gasphase verfolgt werden können [17–19]. Damit hat man ein umfassendes Werkzeug zur

¹1 fs = 10^{-15} s

Verfügung, um die Energieumverteilung in freien Clustern zu beobachten [20–31]. Ein Cluster in der Gasphase stellt dabei ein abgeschlossenes System mit einer begrenzten Anzahl von Freiheitsgraden dar, bei dem die Gesamtenergie nach der Absorption eines Photons konstant ist. Demnach kann man Cluster als Modellsysteme betrachten, anhand derer grundlegende Prozesse untersucht werden können.

Ziel dieser Arbeit ist es, diejenigen Prozesse zu beobachten und zu identifizieren, welche die Verteilung der nach der optischen Anregung im Cluster befindlichen Energie auf die verfügbaren Freiheitsgrade bewirken. Dazu wurden zwei Modellsysteme ausgewählt, die sich bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften deutlich unterscheiden, und die daher ein fundamental unterschiedliches Relaxationsverhalten aufweisen: Gold- und Wolframcluster.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer Einführung in die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie sowie einer Übersicht über die in Clustern denkbaren Relaxationsprozesse in Kap. 2, folgt eine Übersicht über den im Rahmen dieser Arbeit genutzten experimentellen Aufbau (Kap. 3). In Kap. 4 werden für die Interpretation der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren hilfreiche Informationen über die elektronische Struktur von Gold- und Wolframclustern zusammengefasst. Die experimentellen Ergebnisse werden schließlich in Kap. 5 diskutiert. Das letzte Kapitel beinhaltet eine zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse. Als Ausblick werden erste Photoelektronenspektren von Blei-Clustern präsentiert, die im Rahmen eines BMBF-Projekts [32] am Freie Elektronen Laser Flash in Hamburg mit Hilfe von Lichtpulsen im Vakuum-Ultraviolett-Bereich gemessen wurden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Photoelektronenspektroskopie von Anionen

Die (zeitunabhängige) Photoelektronenspektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden um Informationen über die elektronische Struktur von Clustern zu erhalten. Dabei werden Cluster mit monochromatischem Licht (Photonen) einer intensiven Lichtquelle bestrahlt. Übersteigt die Photonenenergie ($h\nu$) die Bindungsenergie (BE) der im Cluster enthaltenen Elektronen, so können diese aus dem System herausgelöst werden. Als Lichtquelle kommen üblicherweise Laser im optischen oder UV-Bereich zum Einsatz. Mit derzeit kommerziell erhältlichen Lasern können Photonenenergie von bis zu 7,9 eV (F₂ Excimer-Laser) erreicht werden [33]. Damit lässt sich der Valenzbereich anhand von negativ geladenen Clustern untersuchen. Neuerdings kommt als Lichtquelle auch der Freie Elektronen Laser FLASH bei DESY in Hamburg in Frage, der derzeit eine Photonenenergie von maximal 92 eV erreicht (siehe Kap. 7, S. 87) [34]. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen E_{el} erhält man in Anlehnung an Einsteins Formel nach

$$E_{el} = h\nu - \text{BE}^1 . \quad (2.1)$$

Bei der Spektroskopie von Clustern befinden sich diese üblicherweise im elektronischen Grundzustand (X^-). Bei der Photoemission erfolgt demnach ein Übergang von X^- in den neutralen Grundzustand (X) oder in elektronisch angeregte Zustände (A , B , C , ...) des neutralen Clusters. In Abb. 2.1 ist die Photoemission als Übergang zwischen Gesamtzuständen schematisch dargestellt. Es sind die Potentialkurven, also die potentielle Energie des Elektronensystems als Funktion der Kernkoordinaten, einiger bei der Photoemission beteiligter elektro-

¹Die Bindungsenergie BE bezieht sich hier auf das Vakuumniveau und nicht, wie in der Festkörperphysik üblich, auf die Fermikante.

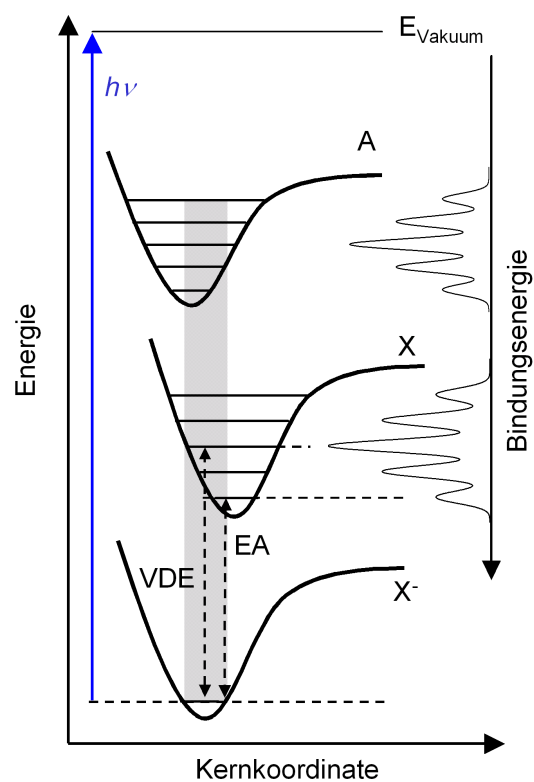


Abbildung 2.1: Der Photoemissionsprozess als Übergang zwischen Gesamtzuständen. Es sind schematische Potentialkurven des elektronischen Grundzustands des Anions X^- , sowie des elektronischen Grundzustands X und des ersten elektronisch angeregten Zustands A des neutralen Clusters dargestellt. VDE entspricht der vertikalen Ablöseenergie, EA der Elektronenaffinität.

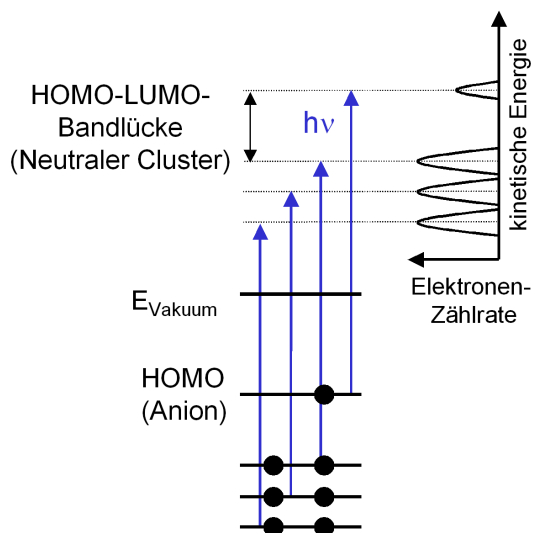


Abbildung 2.2: Photoemission in einem einfachen Einteilchenbild. Das Photoelektronenspektrum gibt die Energieabstände einzelner Orbitale wieder und ist ein Abbild der Elektronenkonfiguration des elektronischen Grundzustands des neutralen Clusters (X) in der Geometrie des Anions.

nischer Gesamtzustände dargestellt. Aufgrund des Franck-Prinzips verläuft die Photoemission im Potentialschema vertikal, ohne Veränderung der Kernkoordinaten [35]. Die im Photoelektronenspektrum auftauchenden Linien entsprechen elektronischen Übergängen zwischen verschiedenen Anfangs- und Endzuständen. Die Bindungsenergie des Elektrons entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand. Da man die kinetische Energie KE des Kerngerüsts während der Photoemission als konstant annehmen kann [35], ist die Bindungsenergie unabhängig von KE und entspricht also der Differenz der potentiellen Energie von Anfangs- und Endzustand bei festgehaltener Kerngeometrie. Nach Fermis goldener Regel ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang proportional zum Übergangsdipolmoment, hängt also vom Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände ab [36].

Je nach relativer Lage der Potentialkurven können, ausgehend vom Anfangszustand, unterschiedliche Schwingungszustände des neutralen Endzustands erreicht werden. Die Linien im Photoelektronenspektrum sind daher aufgespalten. Bei ausreichender Spektrometerauflösung werden daher Schwingungsbanden im Photoelektronenspektrum sichtbar (Abb. 2.1). Die Energie des Übergangs vom Schwingungsgrundzustand des X^- -Zustands in den Schwingungsgrundzustand des neutralen X-Zustands entspricht der adiabatischen Ablöseenergie (ADE *adiabatic detachment energy*). Diese ist gleich der Elektronenaffinität (EA) des neu-

tralen Clusters. Die Energie des vertikalen Übergangs von der Gleichgewichtsgeometrie des X^- -Zustands in den neutralen X -Zustand entspricht der vertikalen Ablöseenergie (VDE *vertical detachment energy*). Häufig reicht die Energieauflösung nicht aus, um einzelne Schwingungsmoden unterscheiden zu können. Die Anregung von Schwingungen macht sich dann lediglich als Verbreiterung der Photoemissionslinien bemerkbar. Die vertikale Ablösearbeit kann man anhand der Bindungsenergie des Intensitätsmaximums der Photoemissionslinie mit der niedrigsten Bindungsenergie direkt aus den Spektren ablesen.

Ein häufig sehr anschauliches Bild der Photoemission ergibt sich im Einteilchenbild. Dabei geht man davon aus, dass sich die Elektronenkonfiguration des Systems vor und nach der Photoemission lediglich bezüglich des emittierten Elektrons unterscheidet. Elektronenkorrelationseffekte, die zu einer Veränderung der Energie von Anfangs- und Endzustand führen können, werden vernachlässigt. Ebenso bleiben Relaxationseffekte, die zu einer Veränderung des Endzustandes führen unberücksichtigt. Das Photoelektronenspektrum gibt demnach ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte des neutralen Clusters in der Geometrie des Anions wieder (Abb. 2.2). Der energetische Abstand zwischen HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) und LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des neutralen Clusters in der Geometrie des Anions, die sogenannte HOMO-LUMO-Bandlücke, lässt sich somit häufig direkt aus den Spektren ablesen.

2.2 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Bei der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie erfolgt die Photoemission üblicherweise mit Hilfe zweier Laserpulse. Der erste, sogenannte „Anregungspuls“ überführt die Cluster in einen elektronisch angeregten Zustand². Die Photoemission erfolgt dann mit Hilfe eines zweiten zeitversetzten „Abfragepulses“. Durch Aufzeichnung einer ganzen Serie solcher „Anregungs-Abfrage“-Photoelektronenspektren für verschiedene Verzögerungszeiten kann man somit beobachten, wie das System in einen neuen Gleichgewichtszustand relaxiert. Dabei wird die absorbierte Energie auf die erreichbaren Freiheitsgrade des Schwingungs- und Elektronensystems verteilt. Beim ersten Schritt, der Bevölkung eines elektronisch angeregten Zustandes, gelten strenge Dipolauswahlregeln bezüglich der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses und der Orbitalsymmetrie. Bei der anschließenden Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses kann das emittierte Elektron prinzipiell

²Die nicht-resonante Anregung von (virtuellen) Zuständen wird hier ausgeklammert.

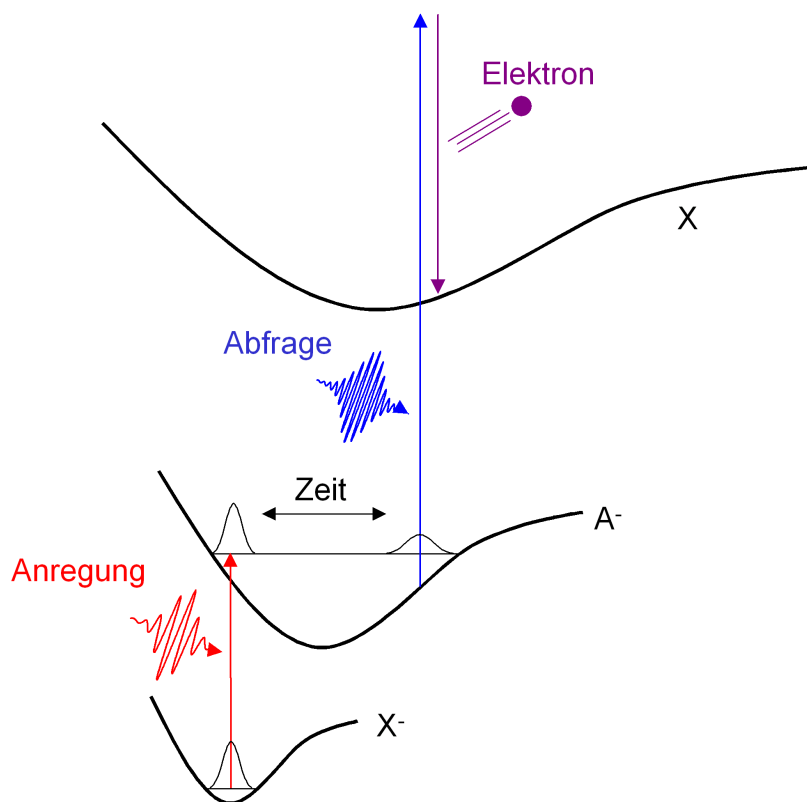


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Anregungs-Abfrage-Technik. In diesem Beispiel wird bei der optischen Anregung ein Schwingungswellenpaket auf dem ersten elektronisch angeregten Zustand des Anions (A^-) erzeugt. Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses überführt das System in den elektronischen Grundzustand des neutralen Clusters (X).

jeden beliebigen Impuls annehmen. Deswegen kann, ausreichende Photonenenergie vorausgesetzt, jeder elektronische Zustand abgefragt werden. Es gibt bei der Photoemission keine „verbotenen“ Übergänge.

Aufgrund der energetischen Breite von Femtosekundenpulsen wird mit Hilfe des Anregungspulses ein Wellenpaket, das heißt eine kohärente Überlagerung von stationären Eigenzuständen, erzeugt. Bei der anschließenden Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses wird dieses Wellenpaket dann auf einen neutralen Endzustand projiziert (Abb. 2.3). Der Anfangszustand ist üblicherweise der elektronische Grundzustand des Anions. Die erreichten Endzustände sind in vielen Fällen anhand von zeitunabhängigen Photoelektronenspektren bekannt. Aufgrund von Relaxationsprozessen können mit zunehmender Verzögerungszeit auch neutrale Endzustände erreicht werden, die sich von den unmittelbar nach der optischen Anregung erreichten unterscheiden.

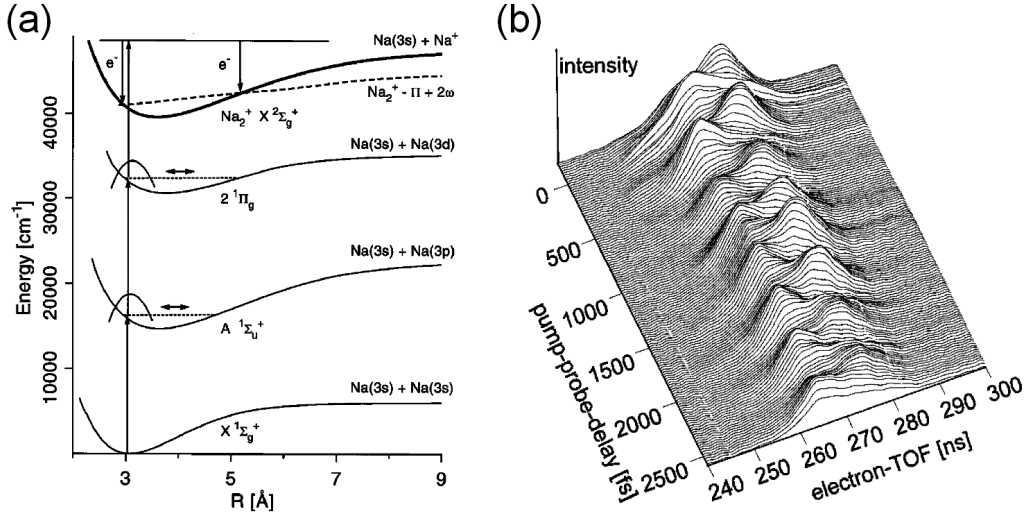


Abbildung 2.4: Oszillatorische Schwingungswellenpakets-Bewegung des Natrium Dimers [20]. (a) Potentialkurven der beteiligten Zustände (durchgezogene Linien). (b) Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren.

Geometrierelaxation und oszillatorische Schwingungswellenpakets-Dynamik

Engel et al. [37] berechneten zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des Natrium-Dimers (Na₂) und wiesen die Möglichkeit auf, anhand des zeitlichen Verlaufs der kinetischen Energie der emittierten Elektronen, Veränderungen der Kerngeometrie zu verfolgen. Die experimentelle Bestätigung folgte kurze Zeit später durch Baumert et al. [20] und ist in Abb. 2.4 gezeigt. Es sind zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des neutralen Natrium Dimers Na₂, sowie die Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände dargestellt. In diesem Beispiel wird jeweils ein Schwingungswellenpaket am inneren Umkehrpunkt der Potentialkurven der durch Ein- und Zweiphotonenabsorption bevölkerten elektronisch angeregten Zustände (A¹Σ_u⁺ und 2¹Π_g) erzeugt. Diese oszillieren nach der optischen Anregung zwischen den beiden Umkehrpunkten der jeweiligen Potentialkurve. Da sich die jeweilige Differenz der Potentialkurven zwischen End- und Anfangszustand mit dem Kernabstand verändert (gestrichelte Linie in Abb. 2.4), haben Veränderungen des Kernabstands unmittelbaren Einfluss auf die Energie der photoemittierten Elektronen (Abb. 2.4 (b)).

Bei höherer Schwingungsanregung macht sich die Anharmonizität des Potentials bemerkbar. Das kann zur Kopplung verschiedener Normalschwingungen führen. In einem statistischen Prozess verteilt sich die Schwingungsenergie von

den unmittelbar nach der optischen Anregung bevölkerten Schwingungsmoden auf das gesamte Schwingungssystem (IVR *internal vibrational energy redistribution*). Dabei geht die Kohärenz des Schwingungswellenpakets verloren und die Oszillation der Bindungsenergie kommt somit zum Erliegen. Bernhard et al. [38] beobachteten IVR-Prozesse in Ag_2Au mit Hilfe von NeNePo-Spektroskopie [39]. Das Auftreten von IVR-Prozessen wurde 2 ps nach der optischen Anregung beobachtet. Der in [38] untersuchte dreiatomige Cluster gehört zu den kleinsten Systemen, in denen IVR-Prozesse stattfinden können. Mit zunehmender Atomzahl nimmt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade deutlich zu. So hat ein nicht-linearer Cluster mit n Atomen $3n-6$ Normalschwingungen. Die Dephasierungszeit dürfte daher mit zunehmender Clustergröße abnehmen. In Kap. 5.1.1 (S. 42ff) werden zeitabhängige Photoelektronenspektren einer Schwingungswellenpakets-Bewegung im fünfatomigen Goldcluster Au_5^- gezeigt.

Interne Konversion

Koppeln die Schwingungen des Wellenpakets mit den Schwingungen eines anderen elektronischen Zustands, so kann das System in einen anderen elektronischen Zustand überführt werden. Die Dynamik des optisch angeregten Systems verläuft dann unter Beteiligung eines oder mehrerer weiterer elektronischer Zustände. Dabei wird die potentielle Energie eines elektronischen Zustands teilweise in Schwingungsenergie eines anderen elektronischen Zustands umgewandelt. Daher spricht man auch von einer „internen Konversion“. Im Rahmen eines nicht-adiabatischen Ansatzes bedeutet das, dass es zu einer konischen Durchschneidung zweier Hyperpotentialflächen kommt [40]. Im Folgenden werden zwei Fälle beschrieben, die sich hinsichtlich des bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses erreichten Endzustands unterscheiden.

Fall a) Interne Konversion ohne Veränderung des elektronischen Endzustands

Betrachten wir zunächst einmal den Fall, bei dem das System vor und nach der internen Konversion in den gleichen elektronischen Endzustand übergeht. Das ist schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Die optische Anregung eines Clusters im X^- -Zustand führt in diesem Beispiel zur Bevölkering des elektronisch angeregten Zustands Z^- . Die Gleichgewichtsgeometrien von Z^- und X^- unterscheiden sich. Nach Erreichen des Z^- -Zustands setzt demnach eine Kernbewegung in Richtung der neuen Gleichgewichtsgeometrie ein. Diese ist mit einer Schwingungsanregung des Z^- -Zustands verbunden. In einer bestimmten Kerngeometrie kann es zu einer energetischen Entartung von Z^- mit einem weiteren elektronisch angeregten

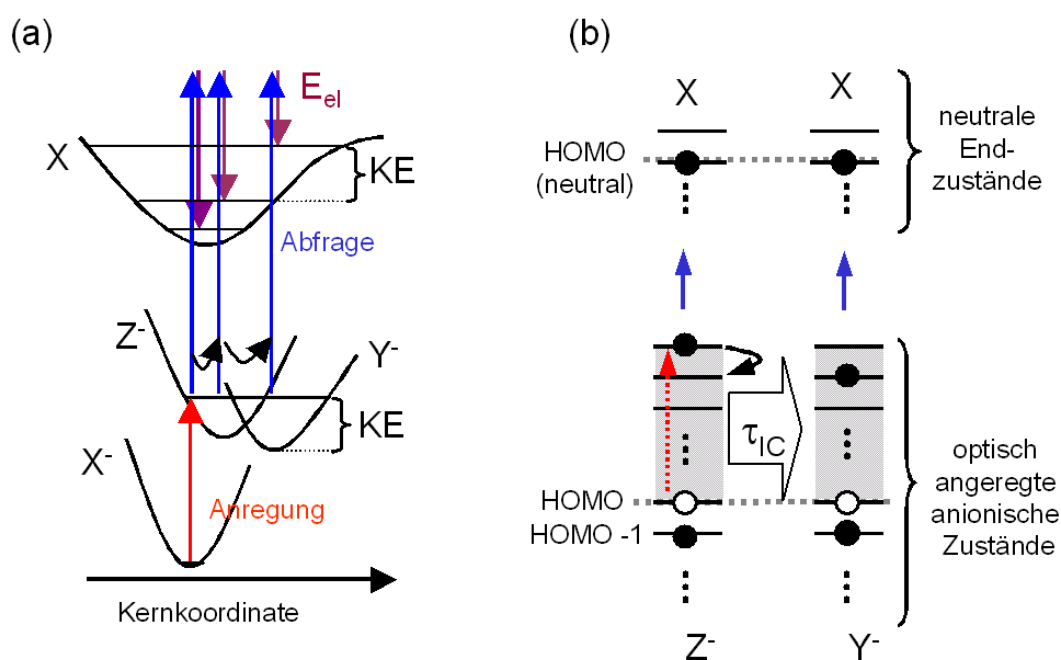


Abbildung 2.5: Interne Konversion ohne Veränderung des elektronischen Endzustands. (a) Schematische Darstellung der Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände. (b) Elektronenkonfiguration der beteiligten Zustände vor (Z^- und Y^-) und nach der Photoemission (X).

Zustand, hier Y^- , kommen (Kreuzungspunkt zwischen Z^- und Y^-). Erreicht das System diese Geometrie, so wird ein strahlungsloser Übergang von Z^- nach Y^- möglich. Sobald sich das Elektronensystem in der Konfiguration des Y^- -Zustands befindet, relaxiert das Kerngerüst in die Gleichgewichtslage von Y^- und es erfolgt ein zusätzlicher Energietransfer in das Schwingungssystem. Im Prinzip ist auch ein Rücktransfer in den Z^- -Zustand zumindest aus energetischen Gründen nicht auszuschließen. Anders als in der schematischen Darstellung in Abb. 2.5 zeichnen sich reale Systeme mit mehreren Atomen allerdings durch komplexe mehrdimensionale Hyperpotentialflächen aus. Aufgrund der schnellen Umverteilung der Schwingungsenergie auf die verschiedenen Schwingungsmoden (IVR) und der zusätzlich verfügbaren Schwingungsenergie ist es in diesen Systemen unwahrscheinlich, dass die Geometrie, in der ein Rücktransfer möglich ist, wieder erreicht wird. Ein Rücktransfer in den Z^- -Zustand kann somit praktisch ausgeschlossen werden.

Im Allgemeinen verändert sich im Verlauf der internen Konversion der Wirkungsquerschnitt für die Photoemission beim Abfrageprozess. Das führt dementsprechend zu einer Intensitätsveränderung des Photoemissionssignals, sobald der Übergang von Z^- nach Y^- erfolgt ist. Im Fall von Au_8^- (siehe Kap. 5.1.1) konnte dieser Umstand genutzt werden, um die Zeitkonstante der internen Konversion zu bestimmen.

In Abb. 2.5 (b) ist die Elektronenkonfiguration der beteiligten Zustände im Einteilchenbild dargestellt. Bei der Photoemission mit dem Abfragepuls kann man davon ausgehen, dass die Photoemission des äußersten Elektrons aufgrund der Wechselwirkung *eines* Photons mit *einem* Elektron zustande kommt [41]. Es erfolgt keine simultane Veränderung der elektronischen Konfiguration des übrigen Elektronensystems in dem Sinne, dass beispielsweise ein anderer elektronisch angeregter Endzustand erreicht werden könnte. Anschaulich betrachtet wird bei der Photoemission in diesem Fall also lediglich das äußerste „heiße“ Elektron entfernt, während das restliche System unverändert bleibt. Da in diesem einfachen, in Abb. 2.5 skizzierten Bild ein einzelnes Elektron mit dem Schwingungssystem wechselwirkt, erinnert der Vorgang ein wenig an Elektron-Phonon-Streuprozesse im makroskopischen Festkörper. Derartige Prozesse wurden auch an kleinen Quecksilberclustern beobachtet, bei denen ein photoangeregtes „heißes“ Elektron sukzessive seine Energie an das Schwingungssystem abgibt [29, 30].

Um die Auswirkung der internen Konversion auf die Bindungsenergie der Elektronen deutlich zu machen, betrachten wir jeweils die Bindungsenergie in der Nähe der Geometrie des Kerngerüsts $\vec{R}_{ic}$, in der Z^- und Y^- energetisch entartet sind. Kurz vor der konischen Durchschneidung sei $\vec{R}_1 = \vec{R}_{ic} - \delta\vec{R}$, kurz danach $\vec{R}_2 = \vec{R}_{ic} + \delta\vec{R}$. Für die potentielle Energie des jeweiligen elektronischen

Zustands gilt $E(Z^-, \vec{R}_1) \approx E(Y^-, \vec{R}_2)$. Bei Photoemission mit dem Abfragepuls wird jeweils der X-Zustand des neutralen Systems erreicht, man erhält daher für die Bindungsenergie BE der emittierten Elektronen etwa

$$\begin{aligned} \text{BE}(\vec{R}_1) &= E(X, \vec{R}_1) - E(Z^-, \vec{R}_1) = \\ \text{BE}(\vec{R}_2) &= E(X, \vec{R}_2) - E(Y^-, \vec{R}_2) . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die konische Durchschneidung der beiden Hyperpotentialflächen hat also zunächst keinen Einfluss auf die Bindungsenergie der Elektronen. Erst die anschließende Umwandlung der potentiellen Energie in kinetische Energie des Kerngerüsts und die damit verbundenen Geometrie-Veränderungen bewirken eine Veränderung der Bindungsenergie. Solange jeweils der gleiche elektronische Endzustand erreicht wird, stehen Veränderungen der Bindungsenergie der Elektronen in direktem Zusammenhang mit Veränderungen der Struktur und der kinetischen Energie des Kerngerüsts.

Fall b) Interne Konversion unter Beteiligung unterschiedlicher elektronischer Endzustände

Wird vor und nach der konischen Durchschneidung ein jeweils anderer Endzustand erreicht, so beobachtet man häufig eine abrupte Veränderung der Bindungsenergie. Korreliert Y^- aus obigem Beispiel etwa mit dem ersten elektronisch angeregten Zustand des neutralen Clusters A und nicht mit X, so erhält man für die Bindungsenergie

$$\begin{aligned} \text{BE}(\vec{R}_1) &= E(X, \vec{R}_1) - E(Z^-, \vec{R}_1) \neq \\ \text{BE}(\vec{R}_2) &= E(A, \vec{R}_2) - E(Y^-, \vec{R}_2) . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Man erhält also bereits bei einer geringen Geometrieveränderung des Kerngerüsts um $\delta\vec{R}$ eine abrupte Änderung von BE. Das soll im Folgenden anhand eines Beispiels aus der Molekülphysik verdeutlicht werden.

Abb. 2.6 zeigt die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren des linearen Polyens 2,4,6,8 Decatetraen (DT, $C_{10}H_{14}$) [42,43] sowie schematisch die Potentialkurven und die Elektronenkonfigurationen der beteiligten elektronischen Zustände. Ausgehend vom elektronischen Grundzustand, dem neutralen Singulett-Zustand S_0 , führt die Absorption eines Photons zunächst zur Bevölkerung des zweiten angeregten Singulett-Zustands S_2 . Bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses unmittelbar nach der optischen Anregung wird das Molekül in den elektronischen Grundzustand des Kations, den Dublett-Zustand D_0 , überführt. Die Energie der emittierten Photoelektronen beträgt ϵ_1 . Mit zunehmender Verzögerungszeit

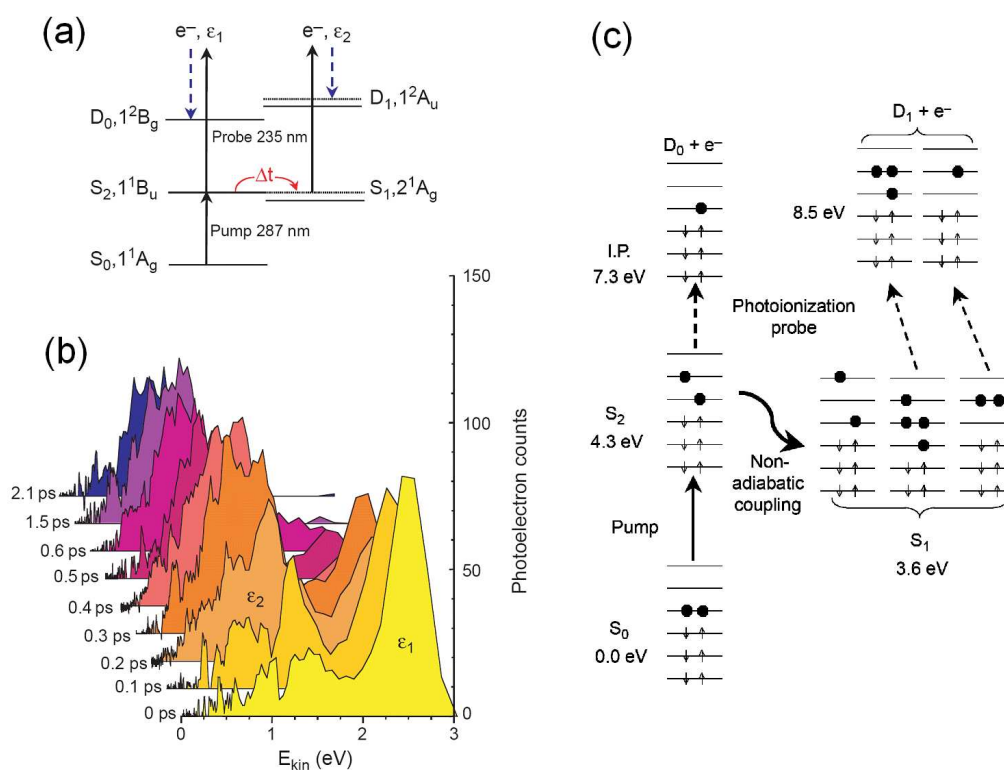


Abbildung 2.6: Interne Konversion am Beispiel des linearen Polyens all-trans 2,4,6,8, Decatetraen [42]. (a) Potentialschema der beteiligten elektronischen Zustände. (b) Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren. (c) Elektronenkonfiguration der beteiligten Zustände.

geht S_2 nun aufgrund von interner Konversion in den energetisch tiefer liegenden S_1 -Zustand über. Die direkte optische Anregung von S_0 nach S_1 ist aufgrund der Orbitalsymmetrie dipolverboten. S_1 kann daher nicht direkt durch Absorption eines Photons bevölkert werden. S_2 lässt sich als Linearkombination aus zwei zweifach angeregten Zuständen und einem einfach angeregten Zustand auffassen, die aufgrund von Konfigurationswechselwirkung zustande kommt (siehe Abb. 2.6 (c)) [42]. Photoemission mit Hilfe des Abfragelasers überführt S_1 in den elektronisch angeregten neutralen Dublett-Zustand D_1 . Die Energie der emittierten Photoelektronen beträgt in diesem Fall ϵ_2 . Sobald der Übergang von S_2 nach S_1 vollzogen ist, erfolgt eine abrupte Änderung der kinetischen Energie der Elektronen. In den Spektren in Abb. 2.6 erkennt man das daran, dass der Peak bei ϵ_2 mit der Zeit aus dem Untergrund herauswächst und nicht durch eine kontinuierliche Energieverschiebung des zum Zeitnullpunkt bei ϵ_1 auftauchenden Peaks entsteht. Der strahlungslose Übergang von S_2 nach S_1 spielt sich in diesem Beispiel innerhalb von 386 fs ab [43]. Ein ganz ähnlicher Prozess konnte im Rahmen dieser Arbeit bei der 3,12 eV-Anregung von Au_7^- beobachtet werden (Kap. 5.1.2, S. 51).

Man beachte, dass sich, anders als im Fall a), die Elektronenkonfiguration der beteiligten Zustände, in Bezug auf mehr als ein Elektron unterscheidet. In einem anschaulichen Einteilchenbild bedeutet das, dass es zu einer Elektron-Elektron-Wechselwirkung kommt. Aufgrund der sehr charakteristischen Veränderung der zeitabhängigen Spektren lassen sich solche elektronischen Relaxationsprozesse häufig gut identifizieren. Deren Auftreten ist stark davon abhängig, wie viele elektronisch angeregte Zustände bei einer gegebenen optischen Anregungsenergie erreicht werden können. Im obigen Beispiel aus der Molekülphysik waren zwei elektronische Zustände am Relaxationsprozess beteiligt. Häufig begegnet man dagegen Systemen, bei denen mehrere elektronisch angeregte Zustände erreicht werden können. So zeichnen sich beispielsweise Cluster, die aus Übergangsmetallen mit einer offenen d-Schale bestehen, durch eine hohe elektronische Zustandsdichte im Valenzbereich aus [44, 45]. Die Energie einer optischen Anregung reicht demnach aus um eine Vielzahl von elektronisch angeregten Zuständen zu erreichen. Elektronische Relaxationsprozesse zwischen verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen sind daher viel wahrscheinlicher als bei dem oben diskutierten Beispiel. Diese können kaskadenartig unter Beteiligung vieler verschiedener elektronischer Zustände ablaufen. Das ist in Abb. 2.7 dargestellt. Dabei koppelt der ursprünglich bevölkerte Zustand Z^- mit einem anderen elektronisch angeregten Zustand Y^- . Dieser wiederum geht über in den elektronisch angeregten Zustand W^- , usw. Die kaskadenartige Relaxation kann dabei entlang verschiedener elektronisch angeregter Zustände verlaufen. Bei der Messung mittelt man daher im

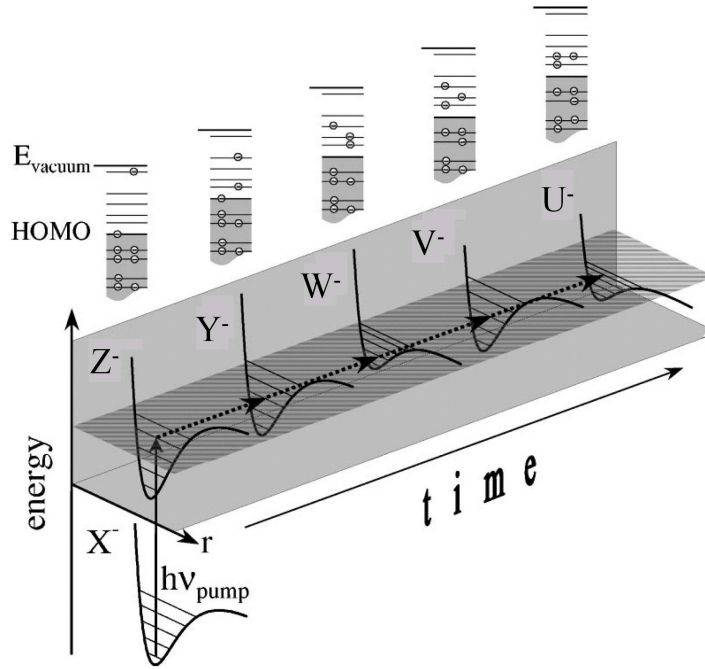


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der inelastischen Elektron-Elektron-Streuung in Übergangsmetall-Clustern nach Pontius et al. [24, 26].

allgemeinen über verschiedene Relaxationspfade. Das erschwert die Identifizierung einzelner Relaxationsschritte. In Abb. 2.7 sind neben den Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände auch deren Elektronenkonfigurationen angegeben. Der Z^- Zustand wird direkt durch Absorption eines Photons bevölkert. In einem einfachen Einteilchenbild kann die Elektronenkonfiguration durch ein einzelnes „heißes“ Elektron oberhalb des HOMO und ein Loch unterhalb oder im HOMO dargestellt werden. Bei jedem Relaxationsschritt entsteht nun ein weiteres Elektron-Loch-Paar. Es werden also eine Vielzahl von Sekundärelektronen in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO transferiert.

Diese Prozesse können als das Cluster-Analog zur inelastischen Elektron-Elektron-Streuung im Festkörper angesehen werden. Pontius et al. [22, 26] zeigten, dass sich die Energie in kleinen Nickel- und Platin-Clustern innerhalb von weniger als 100 fs auf das Elektronensystem verteilt. Ganz ähnliche Relaxationsprozesse wurden auch im Rahmen dieser Arbeit in Wolframclustern beobachtet (Kap. 5.2, S. 64ff). Im Fall von W_4^- konnte die Erzeugung von Sekundärelektronen aufgrund eines verzögerten Anstiegs der zeitabhängigen Photoelektronenintensität nachgewiesen werden (siehe S. 69f).

Fragmentation

Übersteigt die absorbierte Energie die Dissoziationsbarriere für ein Atom oder Adsorbatmolekül, so kann gegebenenfalls eine photoinduzierte Dissoziation stattfinden. Ist die vertikale Ablöseenergie der Fragmente geringer als die Energie des Abfragelasers, so können diese anhand ihres charakteristischen Spektrums in den zeitaufgelösten Spektren identifiziert werden. Die Dissoziation von Cluster-Adsorbat-Systemen wurde von Lüttgens et al. anhand von $\text{Au}_2(\text{CO})^-$, $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ [25] und $\text{Pt}_2(\text{N}_2)^-$ [31] gezeigt. Eine weitere Möglichkeit ist das Verdampfen einzelner Atome beispielsweise in Metallclustern. Dies wurde anhand von Au_3^- [21] gezeigt. Die dazu notwendige Energie liegt aber meist deutlich oberhalb der Energie der ersten Harmonischen eines Ti:Sa-Lasers von 1,56 eV. [44, 46].

Fluoreszenz

Bei der Fluoreszenz geht ein elektronisch angeregter Zustand unter Aussendung eines Photons direkt in einen anderen elektronischen Zustand über. Der Vorgang läuft üblicherweise auf einer Zeitskala im Nanosekundenbereich ab [40]. In Clustern konnte Fluoreszenz beispielsweise bei in einer Argon-Matrix deponierten Silberclustern nachgewiesen werden [47]. Häufig laufen andere strahlungslose Prozesse, wie etwa elektronische Relaxationsprozesse, auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala ab. Dann können Fluoreszenz-Prozesse vollkommen außer Acht gelassen werden. Das ist insbesondere bei Clustern, die aus Elementen mit einer offenen d-Schale bestehen, der Fall. Spielen derartige strahlungslose Prozesse keine Rolle, so kann zur Bevölkung von extrem langlebigen elektronisch angeregten Zuständen kommen, bei denen der Zerfall über Fluoreszenz denkbar ist. Das ist beispielsweise bei Au_6^- der Fall (siehe Kap. 5.1.1 31). Allerdings konnte auch in Clustern bestehend aus Übergangsmetallen mit einer offenen d-Schale, wie beispielsweise Wolfram, Niob und Hafnium, Lichtemission beobachtet werden [48, 49]. Diese resultiert allerdings nicht aus einem einzelnen elektronisch angeregten Zustand, sondern erfolgt vielmehr aufgrund von Schwarzkörperstrahlung, nachdem sich die absorbierte Energie über strahlungslose Prozesse auf die verfügbaren Freiheitsgrade verteilt hat.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten zeitaufgelösten Messungen an Gold- und Wolframclusteranionen kamen unter Verwendung einer gepulsten Laserverdampfungsquelle und eines Femtosekunden-Lasersystems zustande.

3.1 Erzeugung massenselektierter Clusteranionen

Clusterquelle

Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Als Clusterquelle kam eine gepulste Laserverdampfungsquelle zum Einsatz. Deren Prinzip geht auf Smalley et al. [50] zurück. Dabei wird das Licht eines Lasers auf einen rotierenden Metallstab (hier Gold oder Wolfram) fokussiert. Aufgrund der Laserwirkung wird Probenmaterial verdampft und es entsteht ein Plasma. Durch den gepulsten Einlass eines inerten Trägergases (in diesem Fall Helium) entsteht dann ein Metall-Helium-Gemisch. Dieses expandiert über eine konisch geformte Düse in das Vakuum. Während einer solchen adiabatischen Überschallexpansion kühlt das Gasgemisch ab und es kommt zur Kondensation von Clustern. Die Temperatur der so erzeugten Cluster beträgt etwa 200 K [51]. Das Helium wird mit Hilfe eines gepulsten Magnetventils (General Valve), das bei einem Hintergrunddruck von etwa 20 bar für etwa 100 μ s öffnet, eingelassen. Aufgrund des hohen Helium-Ballasts ist der Einsatz von differentiellen Pumpstufen notwendig, die den Kammerdruck von etwa 10^{-2} mbar in der Quellenkammer auf etwa 10^{-7} mbar in der Wechselwirkungszone mit dem Laser reduzieren. Als Verdampfungslaser wurde die zweite Harmonische eines Nd:Yag-Lasers verwendet (Infinity 100). Dieser ermöglicht den Betrieb der Quelle mit einer Repetitionsrate von bis zu 100 Hz.

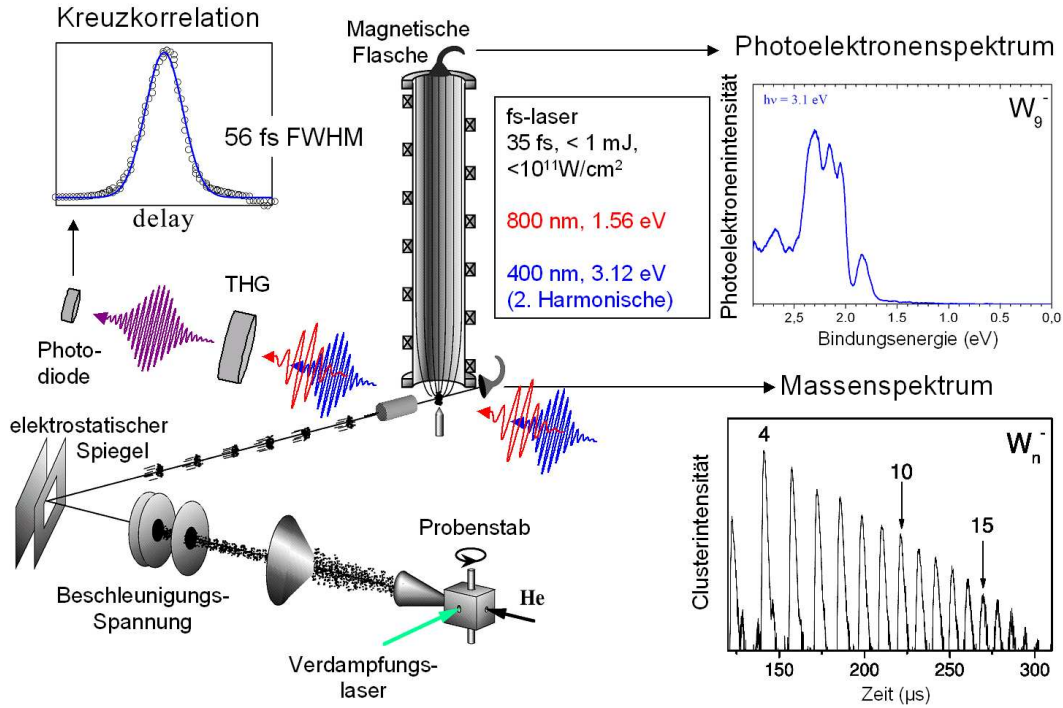


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau: In der Laserverdampfungsquelle entstehen die Cluster nach der Überschalllexpansion des He-Metaldampf-Gemischs. Die Massenseparation erfolgt über eine Wiley-McLaren-Anordnung. Nach Passieren eines elektrostatischen Spiegels, der die negativ geladenen Cluster um 90° umlenkt, erreichen die massenseparierten Clusteranionen die Wechselwirkungszone des Elektronenspektrometers, wo sie für die Aufzeichnung eines Flugzeitmassenspektrums über ein Channeltron detektiert werden können. Als Beispiel ist ein Massenspektrum von Wolframclusteranionen gezeigt. In der Wechselwirkungszone können die Cluster mit Hilfe einer gepulsten Hochspannung abgebremst werden. Die durch Wechselwirkung mit fs-Laserpulsen photoemittierten Elektronen werden über ein inhomogenes Magnetfeld zu einem weiteren Channeltron geleitet, mit dessen Hilfe ein Photoelektronenspektrum aufgezeichnet werden kann. Als Beispiel ist ein Spektrum von W_9^- gezeigt. Der Zeitnullpunkt wird über die Kreuzkorrelation aus der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen bestimmt. Weitere Details siehe Text.

Standardmäßig wurde allerdings mit einer Repetitionsrate von 50 Hz gearbeitet, da ein ausreichend niedriger Kammerdruck sonst nicht aufrechterhalten war. In der Quelle entstehen sowohl neutrale, als auch geladene Cluster. Um die Anionen von den neutralen und positiv geladenen Clustern zu trennen, werden diese mit Hilfe eines elektrostatischen Spiegels in Richtung der Wechselwirkungszone umgelenkt.

Die Intensität und die Größenverteilung der erzeugten Cluster hängt unter Anderem von den Druckverhältnissen in der Kammer, der zeitlichen Abstimmung der verschiedenen gepulsten Komponenten und vielen geometrischen Parametern ab. Es stellte sich heraus, dass vor allem auch die Fokussierung und Intensität des Verdampfungslasers von Bedeutung sind. Die experimentellen Parameter hängen ganz entscheidend vom jeweiligen experimentellen Aufbau ab. Typische Parameter für den im Rahmen dieser Arbeit genutzten experimentellen Aufbau im Laserlabor bei BESSY sind im Anhang angegeben (siehe Anhang B, S.97).

Flugzeit-Massenspektrometer

Nach Verlassen der Düse passieren die Cluster einen Skimmer und erreichen die Beschleunigungseinheit des Wiley-McLaren Flugzeitspektrometers. Im Flugzeit-massenspektrometer werden die geladenen Teilchen mit einem gepulsten elektrischen Feld auf eine möglichst einheitliche kinetische Energie beschleunigt. Schwere Teilchen erreichen somit eine geringere Geschwindigkeit als leichte. Je nach Masse ergeben sich somit unterschiedliche Flugzeiten bis die Teilchen die Wechselwirkungszone des Elektronenspektrometers erreichen. Zu dem Zeitpunkt, an dem das Beschleunigungsfeld angeschaltet wird, haben die Cluster eine Orts- und Geschwindigkeitsverteilung. Die Unsicherheit der Anfangsbedingungen führt zu einer Verschlechterung der Massenauflösung. In einer sogenannten Wiley-McLaren-Anordnung [52] wird das Beschleunigungsfeld auf zwei oder mehrere Stufen verteilt. Das kann die Ortsunsicherheit in den Anfangsbedingungen teilweise kompensieren. In Abb. 3.1 ist ein typisches Flugzeit-Massenspektrum von Wolframclustern dargestellt. Die Intensität und Massenauflösung reichen aus, um Cluster bestehend aus bis zu 20 Atomen zu untersuchen.

Elektronenspektrometer

Das Elektronenspektrometer ist ein Flugzeitspektrometer vom Typ magnetische Flasche. Dieses ermöglicht die Detektion praktisch aller durch Photoemission mit Hilfe des Femtosekundenlasers emittierten Elektronen, nahezu unabhängig von ihrem Emissionswinkel [53]. Das wird durch ein inhomogenes Magnetfeld erreicht, das Elektronen, die in verschiedene Richtungen emittiert werden, auf einer

schraubenförmigen Bahn zum Detektor lenkt. Durch Konversion der Flugzeitdaten erhält man ein Photoelektronenspektrum in der üblichen energieabhängigen Darstellung. Die Kalibrierung der magnetischen Flasche erfolgte mit Hilfe von aus der Literatur [54] bekannten Photoemissionslinien verschiedener Monomere (z.B. Pt_1^- , Ag_1^- , Au_1^- , Cu_1^- , und W_1^-). Typische Konversionsparameter sind im Anhang (S. 98) angegeben. Die hohe Transmission der magnetischen Flasche ist eine wichtige Voraussetzung für Messungen an massenselektierten Clustern bei denen die Targetdichte im Allgemeinen sehr gering ist. Die Energieauflösung ist von der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen abhängig. Die im Laserlabor bei BESSY eingesetzte magnetische Flasche erreicht eine Auflösung von etwa 10 meV bei einer kinetischen Energie $\text{KE} < 0,5 \text{ eV}$ bis hin zu 40 meV ($\text{KE} \approx 3 \text{ eV}$) [24]. Weitere, die Energieauflösung limitierende, Faktoren sind die energetische Breite der Femtosekunden-Pulse ($\Delta E \approx 80 \text{ meV}$ für die Fundamentele) und vor allem die Verbreiterung aufgrund des Dopplereffekts. Letzterer kommt dadurch zustande, dass Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente sowohl in, als auch in entgegengesetzter Richtung zum Clusterstrahl emittiert werden. Dadurch erhöht bzw. erniedrigt sich die kinetische Energie der Photoelektronen. Die Dopplerverbreiterung der Photoemissionslinien kann durch Abbremsen der Cluster vor Eintritt in das Spektrometer deutlich verringert werden [55]. Das Abbremsen hat darüber hinaus einen fokussierenden Effekt. Dadurch wird die Targetdichte in der Wechselwirkungszone deutlich erhöht. Das kann zu einer um den Faktor zehn erhöhten Photoelektronenintensität führen. Die Spektren einiger Cluster konnten nur mit Hilfe des Abbremsens aufgenommen werden. Pro Laserschuss konnten bis zu zehn Elektronen detektiert werden.

3.2 Optischer Aufbau

Femtosekunden-Lasersystem

Das Femtosekunden-Lasersystem der Firma Femtolasers ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt. Es besteht aus einem Oszillator, einem „Multi-Pass“ Verstärker und einem Prismen-Kompressor. Das Lasermedium ist ein mit Titan dotierter Saphir-Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$). Der Oszillator wird mit Hilfe eines kontinuierlich betriebenen Nd:YVO₄-Laser (Spectra Physics Millennia IIs) gepumpt und liefert zunächst Laser-Pulse mit einer Pulsenergie von ca. 2 nJ, einer Pulsdauer von etwa 12 fs bei einer Repetitionsrate von 75 MHz. Mit Hilfe eines elektro-optischen Modulators (Pockels-Zelle) werden im Verstärker einzelne Pulse ausgewählt, die dann bei einer Repetitionsrate von 1000 Hz auf eine Pulsenergie von etwa 800 μJ verstärkt werden. Der Verstärker wird von einem gepulsten Nd:YLF-

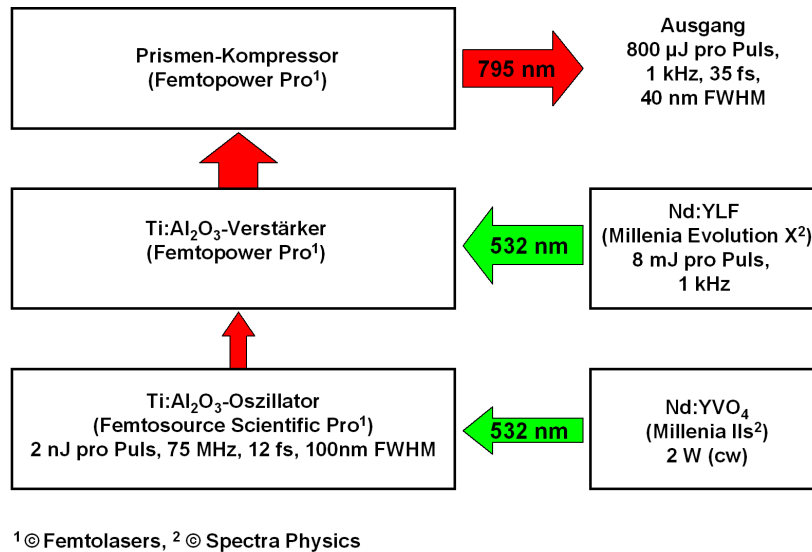


Abbildung 3.2: Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems. Das System erreicht standardmäßig eine Pulsenergie von $800 \mu\text{J}$ bei einer Pulsdauer von etwa 35 fs. Die spektrale Breite der Fundamentalen (795 nm) beträgt ca 40 nm (80 meV).

Laser (Spectra Physics Evolution X) gepumpt. Dieser liefert eine Pulsenergie von bis zu 10 mJ und wurde standardmäßig mit einer Pulsenergie von etwa 6 mJ betrieben. Um eine Beschädigung der Optiken aufgrund zu hoher Leistungsspitzen zu vermeiden, werden die Pulsdauern mit Hilfe eines dispersiven Mediums verlängert, bevor die Pulse in den Verstärker eingekoppelt werden. Anschließend werden die Pulse mit Hilfe des Prismen-Kompressors verkürzt.

Strahlführung

Der Aufbau des optischen Tisches ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die Laserpulse aus dem Femtosekunden-Lasersystem durchlaufen zunächst ein Galilei-Teleskop, mit dem der Strahldurchmesser variiert werden kann. Der Vorteil der Galilei-Anordnung im Vergleich zu einer Fokussierung mit einer einzelnen Linse ist, dass man annähernd parallele Strahlen erhält. Im BBO-Kristall erfolgt die Frequenzverdopplung. Der Strahlteiler trennt die Fundamentale von der im BBO generierten zweiten Harmonischen. Die Fundamentale kann zum Beispiel als Anregungs- und die zweite Harmonische als Abfragepuls genutzt werden. Anregungs- und Abfragepuls durchlaufen einen unterschiedlichen optischen Weg. Durch Variation des Laufzeitunterschieds mit Hilfe eines computergesteuerten Translations-Schlittens kann die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls einge-

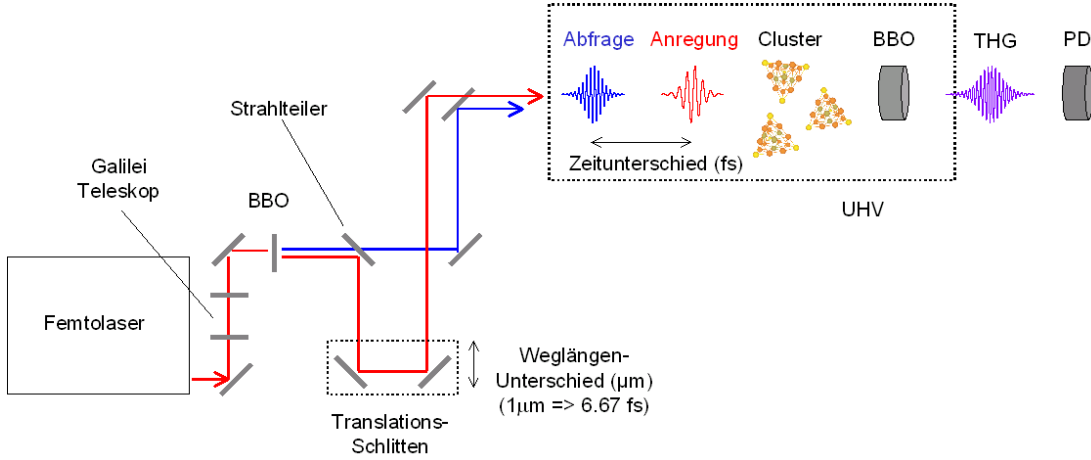


Abbildung 3.3: Aufbau des optischen Tisches.

stellt werden. Die Bestimmung des Zeitnullpunkts, und somit die Kalibrierung der Zeitachse, wurde durch die Messung der Kreuzkorrelation zwischen Anregungs- und Abfragepuls realisiert. Die Messung erfolgt durch die Erzeugung der dritten Harmonischen mit Hilfe eines BBO-Kristalls, der sich in der Vakuumkammer befindet und anschließende Detektion mit Hilfe einer Photodiode. Da das Licht im Vakuum praktisch keine dispersiven Medien mehr durchläuft erhält man so den Zeitnullpunkt direkt in der Wechselwirkungszone. Eine derart gemessene Kreuzkorrelationskurve ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Laserintensität

Die Laserintensität muss zunächst so eingestellt werden, dass während der Anregung jeweils nur ein Photon absorbiert wird. Ist die Intensität zu hoch, so kann die Photoemission aufgrund von Mehrphotonenprozessen zu einem Untergrundsignal führen. Das Verhältnis von Einphotonen zu Mehrphotonen-Prozessen ist durch den Wirkungsquerschnitt des jeweiligen Systems vorgegeben. Von Fall zu Fall muss daher die Intensität soweit reduziert werden bis bei der optischen Anregung die Einphotonen-Prozesse deutlich überwiegen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der AC-Stark-Effekt. Freie Elektronen erfahren in einem hochfrequenten elektrischen Feld eine Beschleunigung aufgrund des ponderomotiven Potentials

$$U_p = \frac{e^2 E^2}{4m_e \omega^2} = \frac{e^2}{8m_e c^3 \epsilon_0 \pi^2} I \lambda^2. \quad (3.1)$$

[41, 56, 57] U_p hängt linear von der Laserintensität I und quadratisch von der

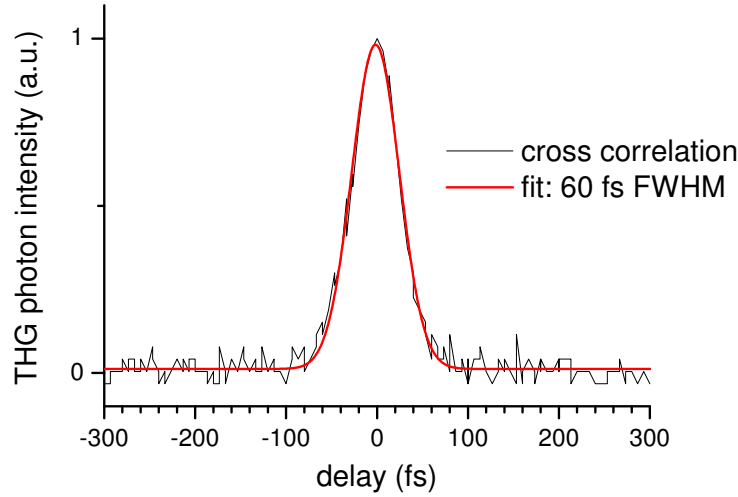


Abbildung 3.4: Kalibrierung der Zeitachse durch Messung der Kreuzkorrelation. Bei zeitlichem Überlapp zwischen Fundamentaler und zweiter Harmonischer wird mit Hilfe eines in der Vakuumkammer installierten BBO-Kristalls die dritte Harmonische erzeugt. Die Breite der Kreuzkorrelation betrug üblicherweise zwischen 50 und 60 fs.

Wellenlänge λ ab. Aufgrund des AC-Stark-Effekts kann es zu Artefakten im Photoelektronenspektrum, wie beispielsweise einer Verschiebung der Energieniveaus, kommen. Das wurde beispielsweise kürzlich von Gilb et al. [57] anhand von Rydbergzuständen des Krypton-Atoms gezeigt.

Bei der in dieser Arbeit erreichbaren Pulsenergie von 0,5 mJ werden bereits bei einer Fokussierung auf einen Strahldurchmesser von 0,1 mm Intensitäten von 10^{14} W/cm^2 erreicht. Für den 795 nm Anregungspuls entspricht dies einem Wert für U_p von mehr als 7 eV! Das zeigt die Problematik einer zu starken Fokussierung bei der Verwendung von fs-Laserpulsen bei der Photoelektronenspektroskopie. Der Strahldurchmesser des Lasers in der Wechselwirkungszone konnte in einem Bereich von 2-5 mm eingestellt werden. Somit wurden Laserintensitäten im Bereich von $10^{10} - 10^{11} \text{ W/cm}^2$ erreicht, was einem Wert für U_p von 1 bis 10 meV entspricht. Dieser Wert ist viel geringer als andere die Auflösung reduzierende Faktoren, wie etwa die spektrale Bandbreite des Lasers von 80 meV, sowie die Dopplerverbreiterung.

Kapitel 4

Elektronische Struktur von Gold- und Wolframclustern

Im Periodensystem der Elemente liegen sowohl Gold als auch Wolfram in der 6. Periode. Das Gold-Atom hat eine vollständig besetzte 5d-Schale (Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^1$). Wolfram hingegen gehört zu den Übergangsmetallen mit einer unvollständig besetzten d-Schale. Diese ist mit vier Elektronen besetzt (Elektronenkonfiguration $5d^46s^2$). Die elektronischen Eigenschaften von Gold- und Wolframclustern unterscheiden sich daher grundlegend.

Die wichtigste experimentelle Methode, um Informationen über die elektronische Struktur von Clustern zu erhalten, ist die (zeitunabhängige) Photoelektronenspektroskopie von massenselektierten Clusteranionen. Im Fall von Goldclustern ist eine Vielzahl derartiger Untersuchungen aus der Literatur bekannt, die einen weiten Bereich von Clustergrößen unter Verwendung unterschiedlicher Photonenenergien¹ abdecken [58–61]. Bei Wolframclustern decken die Messungen von Weidele et al. [44,62] Cluster bestehend aus bis zu 20 Atomen ab. Wolframcluster standen zuletzt vor allem wegen des großen Anteils an thermionisch emittierten Elektronen in den Photoelektronenspektren im Zentrum des Interesses [44,62–66].

In Abb. 4.1 sind zum Vergleich zeitunabhängige Photoelektronenspektren kleiner Gold- und Wolframclusteranionen aus der Literatur [44, 58] dargestellt. Es sind deutliche Unterschiede erkennbar. Bei den Goldclustern lassen sich einzelne diskrete Photoemissionslinien unterscheiden. Die Linie mit der niedrigsten Bindungsenergie entsteht aufgrund des Übergangs vom elektronischen Grundzustand des Anions (X^-) in den elektronischen Grundzustand des neutralen Systems (X). Deren Bindungsenergie entspricht der vertikalen Ablöseenergie (VDE). Bei

¹Die bisher maximal zum Einsatz kommende Photonenenergie betrug bei Goldclusteranionen 7,9 eV (F₂-Excimerlaser) [59].

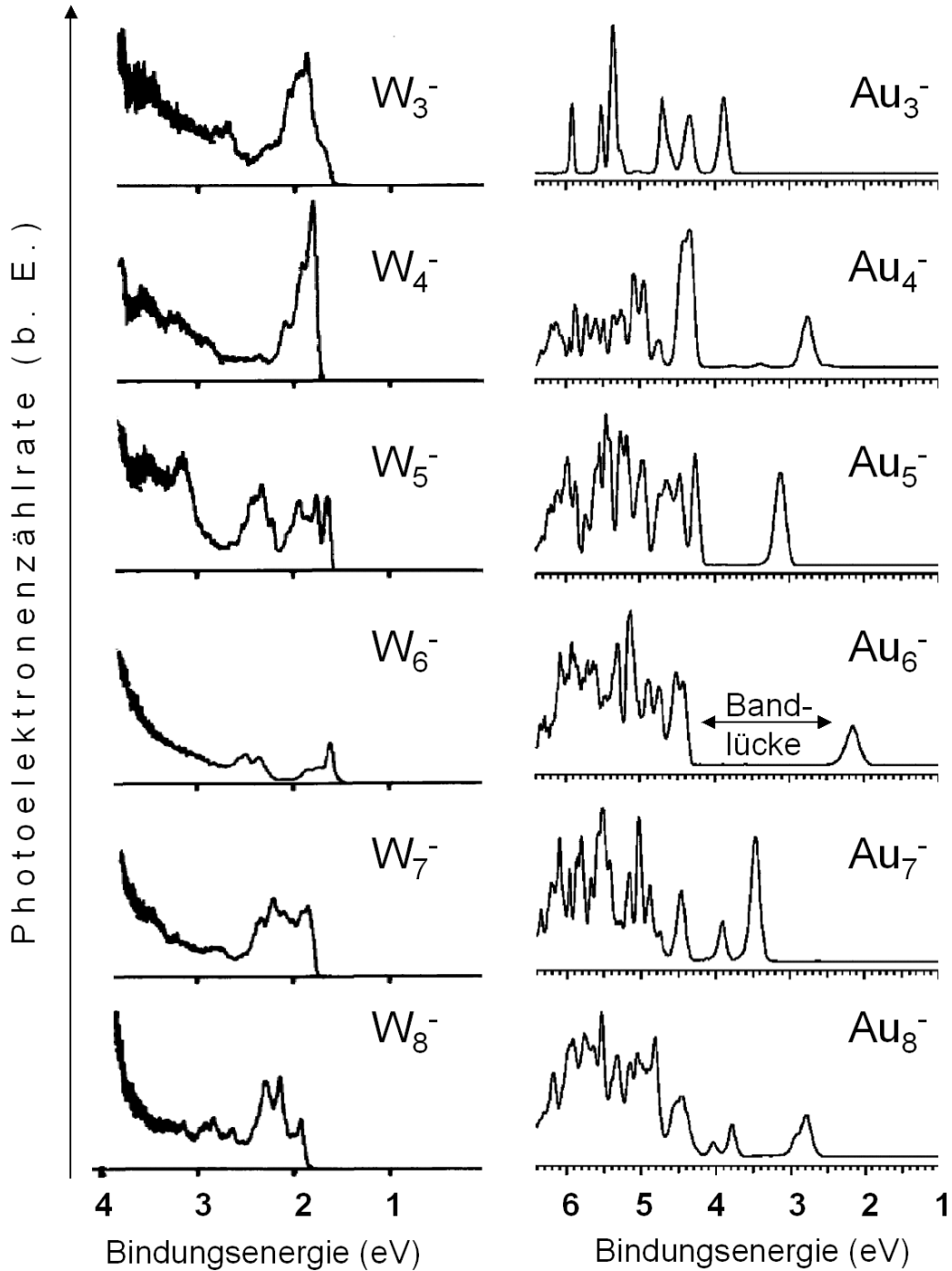


Abbildung 4.1: Vergleich der Photoelektronenspektren von Wolfram- und Goldclusteranionen. Die Spektren der Wolframcluster wurden von Weidele et al. [44] unter Verwendung eines XeCl-Excimer-Lasers ($h\nu = 4,025$ eV) aufgezeichnet. Die Spektren der Goldcluster entstanden in der Arbeitsgruppe von L.-S. Wang [58] mit Hilfe eines ArF-Excimerlasers ($h\nu = 6,424$ eV).

den Linien mit der jeweils nächsthöheren Bindungsenergie wird ausgehend vom X^- -Zustand der erste (A), zweite (B),... angeregte elektronischen Zustand des neutralen Clusters erreicht. In einem einfachen Einteilchenbild gibt das Spektrum die elektronische Zustandsdichte der besetzten Orbitale wieder. Bei Clusteranionen mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen (gerade Anzahl von Atomen) lässt sich die HOMO-LUMO-Bandlücke E_{HL} des neutralen Clusters in der Geometrie des Anions direkt anhand der Spektren ablesen. E_{HL} entspricht in diesen Systemen der Energiedifferenz der beiden Peaks mit der niedrigsten Bindungsenergie. Die Bandlücke von Au_6^- beträgt beispielsweise $E_{HL} = 2,3$ eV. Auch die anderen in Abb. 4.1 dargestellten Goldcluster weisen große HOMO-LUMO-Bandlücken auf. Einige geringfügige spektrale Merkmale in den Spektren von Au_4^- und Au_8^- weisen auf die Existenz von Strukturisomeren hin. Das Spektrum des jeweiligen Grundzustandsisomers überwiegt dennoch deutlich [58].

Im Gegensatz dazu lassen sich die Linien mit der niedrigsten Bindungsenergie bei den Spektren der Wolframclusteranionen kaum unterscheiden. Bereits bei W_3^- und W_4^- liegen die HOMO-LUMO-Bandlücken in der Größenordnung um 200 meV. Ähnliche Werte ergaben auch kürzlich durchgeführte quantenchemische Rechnungen für W_3^- und W_4^- [70]. Das liegt daran, dass bei Wolframclustern die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen durch ein Band aus Orbitalen, die sich aus atomaren 5d-Orbitalen ableiten, verläuft. Das erklärt die aus den Photoelektronenspektren ersichtliche hohe elektronische Zustandsdichte im Valenzbereich. Bei Goldclustern leiten sich die besetzten und unbesetzten Orbitale nahe des HOMO dagegen aus atomaren 6s-Orbitalen ab. Aus diesem Grund ähneln einige Merkmale der Photoelektronenspektren von Goldclustern denen von Clustern der anderen Edelmetalle, sowie der einfachen Metalle wie etwa Natrium [71]. In diesen Systemen lassen sich einige elektronische Eigenschaften mit Hilfe eines einfachen Schalenmodells, wie beispielsweise dem Jellium-Modell [1], beschreiben [72]. So verglichen etwa Smalley et al. [59] die Photoelektronenspektren von Goldclustern bestehend aus bis zu 233 Atomen mit den Spektren der anderen Edelmetallcluster bestehend aus Kupfer-, bzw. Silber-Atomen. Die Gerade-Ungerade-Oszillationen der Elektronenaffinität und der HOMO-LUMO-Bandlücke können beispielsweise mit dem Schalenabschluss der ganzzahligen neutralen Cluster erklärt werden. Das zusätzliche Elektron im Anion besetzt demnach eine neue Schale und ist daher schwächer gebunden als die gepaarten Elektronen im ungeradzahligen Anion. Allerdings nimmt Gold im Vergleich zu Kupfer und Silber eine Sonderstellung ein. Das liegt daran, dass bei Gold relativistische Effekte besonders starken Einfluss haben [6]. Bei Goldclustern verursachen diese eine Kontraktion der 6s-Orbitale und eine Destabilisierung der 5d-Orbitale [73,74]. Daher sind die 5d-Orbitale im Vergleich zu den anderen Edel-

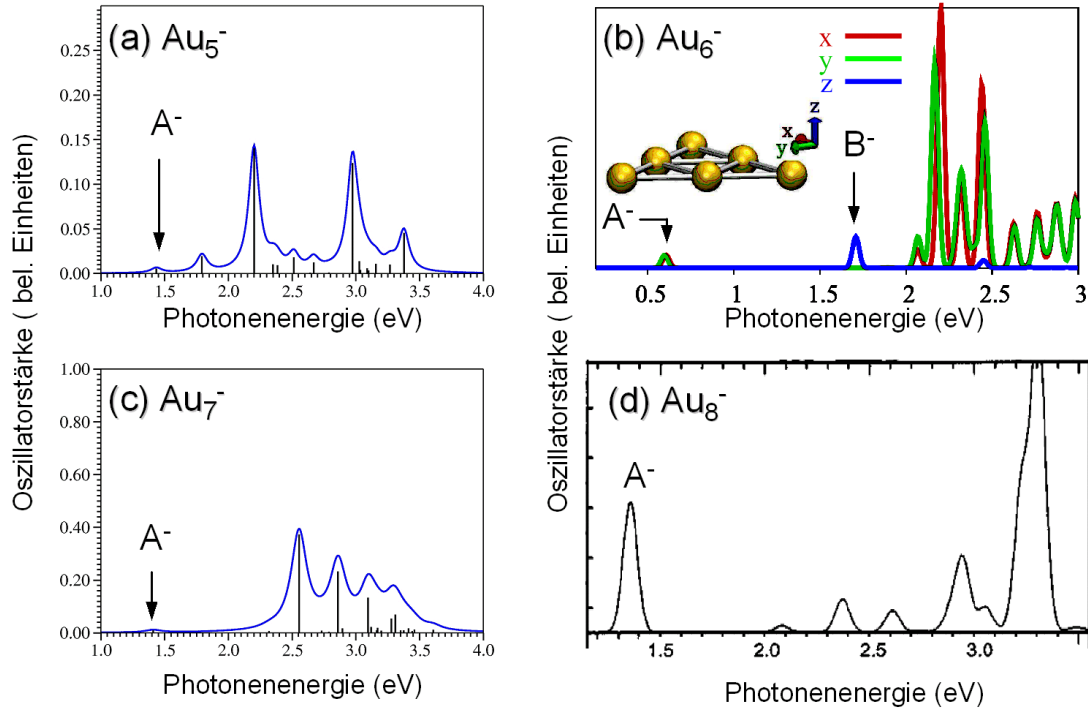


Abbildung 4.2: Mit Hilfe von TDDFT-Rechnungen bestimmte Absorptionsspektren des jeweiligen Grundzustandsisomers von Au_{5-8}^- . Die Spektren von Au_5^- (a) und Au_7^- (c) wurden von Mitrić et al. [67] gerechnet. (b) Das Absorptionsspektrum von Au_6^- wurde von Walter et al. [68] bestimmt. Dabei sind zusätzlich die Komponenten unterschiedlicher Polarisation angegeben. (d) Das Spektrum von Au_8^- wurde von Gilb et al. [69] gerechnet und stimmt mit experimentellen Beobachtungen überein. Die Linien bei der niedrigsten Photonenenergie entsprechen jeweils dem Übergang vom elektronischen Grundzustand (X^-) in den ersten (A^-) und zweiten (B^-) elektronisch angeregten Zustand des Anions.

metallclustern stärker delokalisiert und das d-Band hat eine größere energetische Bandbreite. Die bei Goldclustern starke Spin-Bahn-Wechselwirkung führt außerdem zu einer Aufspaltung des d-Bands [61]. Ein Vergleich der Edelmetallcluster Cu_7^- , Ag_7^- und Au_7^- mit Hilfe quantenchemischen Rechnungen, basierend auf relativistischer Dichtefunktional-Theorie (DFT), ergaben für Cu_7^- und Ag_7^- beispielsweise eine d-Bandbreite von etwa 3 eV, bei Au_7^- dagegen etwa 6 eV [58]. Es kommt zu einer Überlagerung der 6s- und 5d-Orbitale. Die ab einer Bindungsenergie von etwa $\text{BE} > 5$ eV auftauchenden nah benachbarten Photoemissionslinien in Goldclustern (Abb. 4.1) können demnach durch den stark d-artigen Charakter der Orbitale in diesem Energiebereich erklärt werden. Die im Vergleich zu anderen Edelmetallclustern starke Beteiligung von d-Orbitalen an der Bindung ist auch der Grund für die außergewöhnliche geometrische Struktur von Goldclustern. So zeigten etwa Häkkinen et al. [73] und Bonačić-Koutecký et al. [75] mit Hilfe von relativistischen DFT-Rechnungen, dass Goldclusteranionen bestehend aus bis zu 14 Atomen eine planare Struktur aufweisen. Obwohl direkte experimentelle Untersuchungen zur Strukturbestimmung von Clustern in der Gasphase äußerst schwer realisierbar sind, gibt es auch einige indirekte experimentelle Befunde, etwa anhand von Ionenmobilitätsmessungen [76], Absorptionsspektren [69] sowie Photoelektronenspektren [58], die die Rechnungen bestätigen.

Bei den Spektren der Wolframcluster erscheint bei hoher Bindungsenergie, also bei niedriger kinetischer Energie der emittierten Elektronen, zusätzlich ein Intensitätsbereich, der mit ansteigender Bindungsenergie zunimmt. Die Elektronen in diesem Energiebereich sind auf thermionische Emission zurückzuführen. Die Emission erfolgt auf einer Zeitskala bis in den Mikrosekundenbereich nach der Absorption eines Photons [44, 77, 78]. Das Auftreten von thermionisch emittierten Elektronen ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass sich die absorbierte Energie in diesen Systemen gleichmäßig auf die verfügbaren Freiheitsgrade von Elektronen- und Schwingungssystem verteilt. Die Spektren der Goldcluster weisen dagegen keine Anzeichen thermionisch emittierter Elektronen auf.

Informationen über die energetische Lage von elektronisch angeregten Zuständen in Wolfram und Goldclustern lassen sich aus Absorptionsspektren gewinnen. In der Literatur sind allerdings nur wenige experimentelle Untersuchungen zu finden. Daher ist man in den meisten Fällen auf quantenchemische Berechnungen angewiesen. Mit Hilfe von Rechnungen die auf zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) basieren sind auch elektronisch angeregte Zustände zugänglich und es besteht die Möglichkeit Absorptionsspektren zu berechnen. So haben etwa Gilb et al. [69] das Absorptionsverhalten von Goldclusteranionen mit Hilfe der Photodissoziation von Goldcluster-Xenon-Komplexen ($\text{Au}_n^- \cdot \text{Xe}$) im Photonenenergiebereich von 2,1 eV bis 3,4 eV bestimmt. Diese Ergebnisse konn-

ten mit TDDFT-Rechnungen verglichen werden, die den Photonenenergiebereich $0 < h\nu < 3,4$ eV abdecken. Dabei werden zunächst massenselektierte Goldcluster erzeugt, an denen jeweils ein Edelgasatom physisorbiert ist. Mit Hilfe eines durchstimmbaren Lasers wird die Zählrate der abgedampften Xenonatome als Funktion der Photonenenergie gemessen.

Mit Hilfe von TDDFT-Rechnungen gewonnene Absorptionsspektren der Goldcluster Au_{5-8}^- sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die gerechneten Spektren von Au_7^- und Au_8^- stimmen in dem vom Experiment abgedeckten Energiebereich mit den experimentellen Spektren von Gilb et al. [69] überein. Bei den Spektren von allen vier dargestellten Clustern ist eine diskrete Absorptionslinie bei einer Photonenenergie von etwa 1,5 eV sichtbar. Im Fall von Au_5^- , Au_7^- und Au_8^- entspricht diese Linie jeweils dem elektronischen Übergang vom Grundzustand des Anions (X^-) in den ersten elektronisch angeregten Zustand des Anions (A^-) [67]. Bei Au_6^- wird der zweite elektronisch angeregte Zustand des Anions erreicht [68]. Ab einer Photonenenergie von etwa 2 eV nimmt die Anzahl elektronisch angeregter Zustände zu.

Von Wolframclustern sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Absorptionsspektren verfügbar. Auch theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur von Clustern der Übergangsmetalle mit offener d-Schale sind selten. Ausnahmen sind Eisen [79, 80] und Vanadium [81]. Von Wolframcluster gibt es einige Strukturberechnungen [82–85]. Die Potentialkurven einiger elektronisch angeregter Zustände des neutralen Wolfram Trimers W_3 wurden von Balasubramanian et al. [86] bestimmt. Die Untersuchung ergab eine äußerst komplizierte Struktur mit einer Vielfalt von Zuständen, deren Potentialkurven sich teilweise überlagern. Ähnliches sollte demnach auch für W_3^- sowie die größeren Wolframclusteranionen gelten.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Goldcluster

5.1.1 Kerndynamik in Au_n^- ($n = 5, 6, 7, 8$)

Im Folgenden werden die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren einer Serie von Goldclusteranionen (Au_n^- , $n=5-8$) diskutiert. Die optische Anregung erfolgte mit Femtosekunden-Laserpulsen der Energie $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$, die Abfrage durch Photoemission mit Femtosekunden-Laserpulsen der Energie $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$. Bei allen Clustern dieser Serie wird durch die optische Anregung ein einzelner wohldefinierter elektronisch angeregter Zustand bevölkert. Mit Hilfe von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) berechnete Absorptionsspektren [67–69] legen den Schluss nahe, dass der optisch angeregte Zustand energetisch von anderen elektronisch angeregten Zuständen getrennt ist (siehe Abb. 4.2, S. 28). Bei den Clustern mit einer gepaarten Elektronenkonfiguration (Au_5^- und Au_7^-) stehen zusätzlich relativistische TDDFT-Rechnungen zur Verfügung mit deren Hilfe die zeitabhängigen Photoelektronenspektren simuliert wurden. Die Rechnungen wurden von Mitrić et al. [67] in einer Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 450 [87] durchgeführt.

Au_6^-

Die zeitabhängigen Spektren von Au_6^- sind in Abb. 5.1.1 dargestellt. Es ist zusätzlich ein reines Abfrage-Spektrum gezeigt, welches durch Wechselwirkung der Cluster mit dem Abfragepuls ($h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$) alleine entstand. Bei diesem Spektrum (blaue Linie in Abb. 5.1.1) wird eine Linie bei einer Bindungsenergie von 2,2 eV sichtbar. Die Elektronen, die zu dieser Linie beitragen, entstehen beim Übergang vom elektronischen Grundzustand des Anions (X^-) in den elektroni-

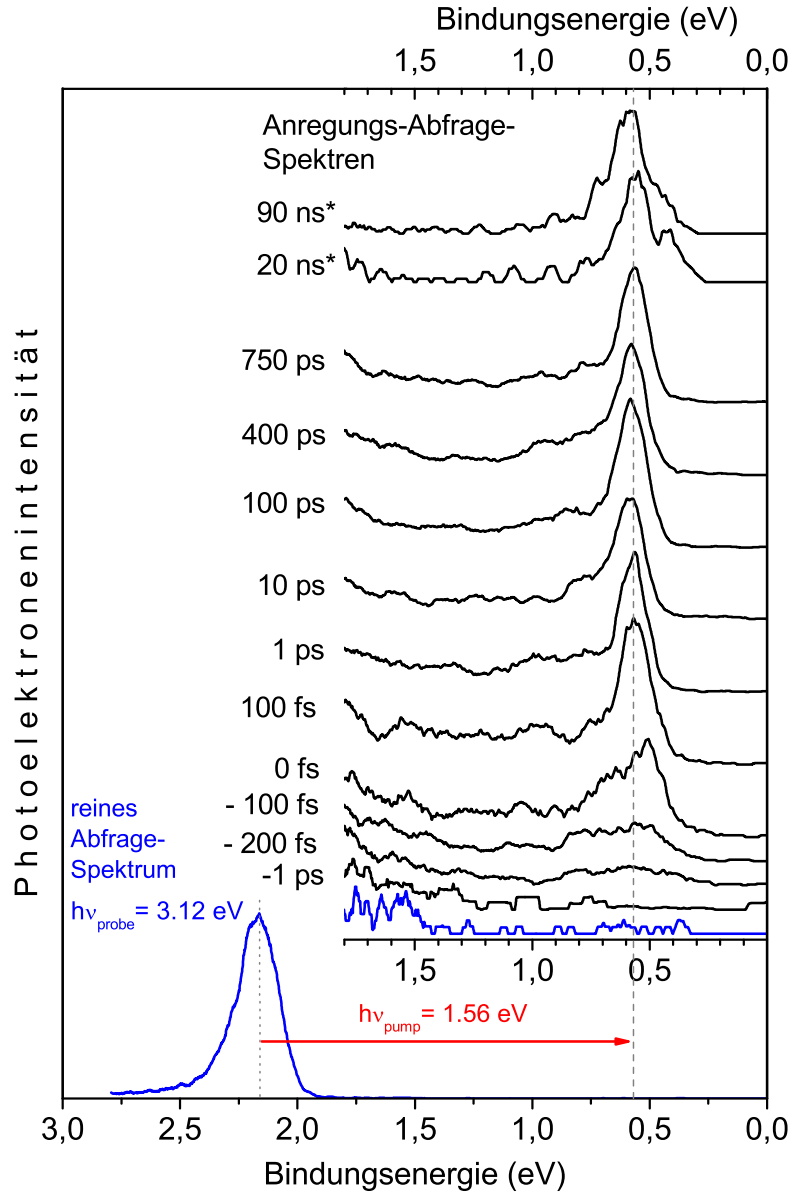


Abbildung 5.1: Zeit aufgelöste Photoelektronenspektren von Au_6^- . Das „reine Abfrage-Spektrum“ (blaue Linie) wurde mit Hilfe des Abfragepulses ($h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$) alleine aufgenommen. Die Anregungs-Abfrage-Spektren entstanden mit Hilfe von Femtosekundenpulsen der Energie $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$. Die Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfragepuls sind neben den jeweiligen Spektren angegeben. Die Bindungsenergieskala ist relativ zum Vakuumniveau des Einphotonspektrums angegeben. (*) Bei den Spektren mit den Verzögerungszeiten von $t = 20 \text{ ns}$ und $t = 90 \text{ ns}$ wurde die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers als Abfragepuls genutzt ($h\nu_{\text{probe}} = 3.5 \text{ eV}$).

schen Grundzustand des neutralen Clusters (X).

Bei den zeitabhängigen Spektren werden die Cluster zusätzlich mit dem Anregungspuls ($h\nu_{pump} = 1,56 \text{ eV}$) bestrahlt. Erreicht der Abfragepuls die Cluster zeitlich vor dem Anregungspuls (negative Verzögerungszeiten), so ist zunächst kein Unterschied zum reinen Abfrage-Spektrum sichtbar. Bei zeitlichem Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls erscheint dann eine Linie die aufgrund der Bevölkung eines angeregten elektronischen Zustands zustande kommt und von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls abhängt. Der zeitliche Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls wird jeweils durch die Messung einer Kreuzkorrelationskurve bestimmt und betrug in diesem Fall 60 fs FWHM¹ (siehe Abb. 3.4, S. 23). Die endliche Pulsdauer ist für den Signalanstieg bei negativen Zeiten nahe des Zeitnullpunkts verantwortlich.

Durch Absorption eines 1,56 eV-Photons werden die Cluster zunächst in den zweiten elektronisch angeregten elektronischen Zustand (B^-) überführt. Anschließend Photoemission mit Hilfe eines 3,12 eV-Photons überführt die Cluster dann in den neutralen elektronischen Grundzustand (X). Die Bevölkung des B^- -Zustand folgt aus dem von Walter et al. [68] mit Hilfe von zeitabhängiger Dichtefunktional-Theorie bestimmten Absorptionsspektrum von Au_6^- (siehe Abb. 4.2, S. 28). Das Erreichen des neutralen Endzustands lässt sich dagegen anhand der Bindungsenergie der zeitabhängigen Linie in den Spektren nachweisen. Die Zwei-Photonen-Photoemissionslinie erscheint bei einer Bindungsenergie von $BE = 0,6 \text{ eV}$. Das entspricht genau der Bindungsenergie der Linie aus dem reinen Abfragespektrum minus der Energie des Anregungspulses $VDE - h\nu_{pump}$. Daraus lässt sich folgern, dass nach der Absorption *zweier* Photonen der Gesamtenergie $h\nu = h\nu_{pump} + h\nu_{probe} = 1,56 \text{ eV} + 3,12 \text{ eV}$ der gleiche neutrale Endzustand X erreicht wird, wie bei der Photoemission mit Hilfe *eines* Photons der Energie $h\nu_{probe} = 3,12 \text{ eV}$. Die Bindungsenergie in den Anregungs-Abfrage-Spektren wird berechnet, indem die (gemessene) kinetische Energie der Photoelektronen von der Photonenenergie des Abfragepulses abgezogen wird ($BE = h\nu_{probe} - E_{el}$). Die Bindungsenergieskala bezieht sich demnach auf das Vakuumniveau des anionischen Grundzustands.

Mit zunehmender Verzögerungszeit t zwischen Anregungs- und Abfragepuls weist die zeitabhängige Linie in Abb. 5.1.1 weder Veränderungen in der Bindungsenergie, der Intensität, noch in der Form auf. Selbst nach einer Verzögerungszeit von 750 ps ist keine signifikante Veränderung erkennbar.

Um Anregungs-Abfrage-Spektren mit signifikant größeren Verzögerungszeiten aufzunehmen, kommt eine Variation der optischen Weglänge nicht in Frage.

¹Full Width at Half Maximum, Linienbreite bei halber Intensität

Im Fall von Au_6^- wurden daher zusätzlich zu den Spektren im Zeitintervall $-1 \text{ ps} < t < 750 \text{ ps}$ auch Messungen im Zeitintervall $-20 \text{ ns} < t < 90 \text{ ns}$ vorgenommen. Um das zu realisieren, wurde die Fundamentale des Ti:Sa-Lasers als Anregungs- und die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers ($h\nu_{\text{probe}} = 3,5 \text{ eV}$) als Abfragepuls genutzt (siehe Kap. 3). Der zeitliche Versatz zwischen Anregungs- und Abfragepuls lässt sich elektronisch einstellen. Der Nd:YAG Laser hat eine Pulsdauer von etwa 1 ns. Die Unsicherheit aufgrund der elektrischen Synchronisation betrug $\pm 10 \text{ ns}$. Der Zeitnullpunkt konnte auf etwa 10 ns genau abgeschätzt werden, indem das zeitabhängige Photoemissionssignal nahe des Zeitnullpunkts als Funktion der Verzögerungszeit abgetastet wurde. Die Verweildauer der Cluster in der Wechselwirkungszone beträgt ca. 100 ns [44]. Somit kann man auf diese Weise das zeitliche Beobachtungsfenster dementsprechend erweitern. Wie in den Spektren in Abb. 5.1.1 deutlich wird, bleibt der angeregte Zustand selbst bei Verzögerungszeiten zwischen 20 und 90 ns bevölkert. Zwar ist ein quantitativer Vergleich der Intensität der Spektren bei 750 ps und 20 ns aufgrund der unterschiedlichen Normierung nicht möglich, da aber zwischen 20 und 90 ns keine Intensitätsabnahme und auch keine Veränderung der Linienform sichtbar ist, lässt sich folgern, dass der Zustand eine Lebensdauer von über 90 ns hat.

Au_6^- wurde bereits von Niemietz et al. [27] mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie für Verzögerungszeiten von bis zu 1,5 ns untersucht. Die in dieser Untersuchung verwendeten experimentellen Parameter unterscheiden sich nicht grundlegend von den hier verwendeten. Die zeitabhängige Linie ist darin auch noch bei Verzögerungszeiten von $t = 1,5 \text{ ns}$ sichtbar, nimmt allerdings leicht ab. Aus der Abnahme wurde eine Lebensdauer des optisch angeregten Zustands von etwa 1,2 ns abgeleitet [27]. Die hier für einen wesentlich größeren Zeitbereich gemessenen Spektren zeigen dagegen eine deutlich längere Lebensdauer.

Der Grund für dieses für einen Metallcluster außergewöhnliche Verhalten lässt sich aufgrund der Symmetrie der beteiligten Orbitale erklären. Kürzlich durchgeführte TDDFT-Rechnungen von Walter et al. [88] haben ergeben, dass das aufgrund der Absorption eines 1,56 eV-Photons bevölkerte Orbital $p_z\pi$ -Symmetrie aufweist, mit Knoten in der xy-Ebene des planaren Clusters. Bei den darunter liegenden Orbitalen ist das nicht der Fall. Eine interne Konversion in den A^- oder X^- -Zustand kann demnach im Fall von Au_6^- aus Symmetriegründen ausgeschlossen werden.

Die optische Anregung führt zur Anregung einer totalsymmetrischen Streck-schwingung in der xy-Ebene des planaren Clusters. In der z-Richtung werden dagegen keine Änderungen hervorgerufen, das heißt der Cluster behält seine planare Geometrie auch nach der optischen Anregung bei. Die Geometrieänderungen

in der xy-Ebene machen sich nicht durch eine Verschiebung der Bindungsenergie bemerkbar, da das Differenzpotential zwischen dem neutralen Endzustand X und B^- konstant bleibt. Die Gleichgewichtsgeometrie des B^- -Zustands kommt der des neutralen Clusters geringfügig näher.

Ein denkbarer Relaxationsprozess wäre gegebenenfalls ein direkter Übergang von B^- nach X^- etwa unter Aussendung eines Photons (Fluoreszenz). Eine Abschätzung der Fluoreszenzlebensdauer anhand der mit Hilfe von TDDFT berechneten Oszillatorstärke ergab einen Wert von 700 ns, was noch weit über dem experimentellen Wert von $\tau > 90$ ns liegt [88].

Au_7^-

Anders als im Fall von Au_6^- liegt die vertikale Ablöseenergie von Au_7^- oberhalb der Photonenenergie des Abfragelasers ($\text{VDE} = 3,46 \text{ eV}$ [58]). Photoemission ist demnach ausschließlich aufgrund der Wechselwirkung der Cluster mit zwei Photonen möglich (Zwei-Photonen-Photoemission). Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von Au_7^- sind in Abb. 5.2 dargestellt. Durch Absorption eines Photons der Energie $1,56 \text{ eV}$ werden die Cluster zunächst in den ersten elektronisch angeregten Zustand des Anions (A^-) überführt. Das wird von dem von Mitrić et al. [67] simulierten Absorptionsspektrum (siehe Abb. 4.2, S. 28) bestätigt. Die in Abb. 5.2 dargestellten Anregungs-Abfrage-Spektren decken das Zeitintervall $100 \text{ fs} < t < 750 \text{ ps}$ ab². Bei $t = 100 \text{ fs}$ in Abb. 5.2 wird eine Linie bei einer Bindungsenergie von $2,0 \text{ eV}$ sichtbar. Ähnlich wie im Fall von Au_6^- lässt sich aufgrund der Bindungsenergie der Linie, bei einem Wert genau $1,56 \text{ eV}$ unterhalb der vertikalen Ablöseenergie, darauf schließen, dass bei der Photoemission mit dem Abfragepuls der X-Zustand des neutralen Clusters erreicht wird.

Wie in den Photoelektronenspektren (Abb. 5.2 und Abb. 5.3) deutlich sichtbar ist, wandert die zeitabhängige Linie mit zunehmender Verzögerungszeit von einer anfänglichen Bindungsenergie von $2,0 \text{ eV}$ zu einem Wert von $2,6 \text{ eV}$ nach etwa 3 ps und stabilisiert sich dann. Ab 3 ps ist nur noch eine leichte Verschiebung bis etwa $2,7 \text{ eV}$ sichtbar, die auf einer wesentlich längeren Zeitskala abläuft. Die starke Verschiebung der Bindungsenergie für $t < 10 \text{ ps}$ kommt aufgrund einer internen Konversion vom A^- -Zustand in den elektronischen Grundzustand des Anions (X^-) zustande. In deren Verlauf wird Energie aus dem Elektronensystem in kinetische Energie des Kernsystems umgewandelt.

Abb. 5.3 zeigt die experimentellen und die von Mitrić et al. [67] mit Hilfe von zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie simulierte Spektren von Au_7^- zum Vergleich in einer Falschfarbendarstellung. Die Simulation der Spektren erfolgte folgendermaßen: Zunächst wurde ein Satz von 30 verschiedenen Anfangsbedingungen berechnet. Diese unterscheiden sich bezüglich kinetischer Energie und Geometrie des Kerngerüsts voneinander. Dabei wurde eine anfängliche Temperatur von 300 K angenommen. Ausgehend von den unterschiedlichen Anfangsbedingungen wurde daraufhin jeweils das zeitabhängige Verhalten entlang des A^- -Zustands berechnet. Parallel wurde zu jeder einzelnen dieser 30 „Trajektorien“ die Energiedifferenz zum neutralen Endzustand (X) berechnet. Das simulierte Spektrum

²Für negative Verzögerungszeiten tauchen zusätzliche zeitabhängige Linien auf. Diese sind auf die optische Anregung mit der Photonenenergie $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$ zurückzuführen. Die Dynamik der mit $3,12 \text{ eV}$ angeregten Zustände wird ausführlich in Kap. 5.1.2 (S. 51) behandelt. Die Spektren für negative Zeiten sind daher in Abb. 5.2 und 5.3 nicht dargestellt.

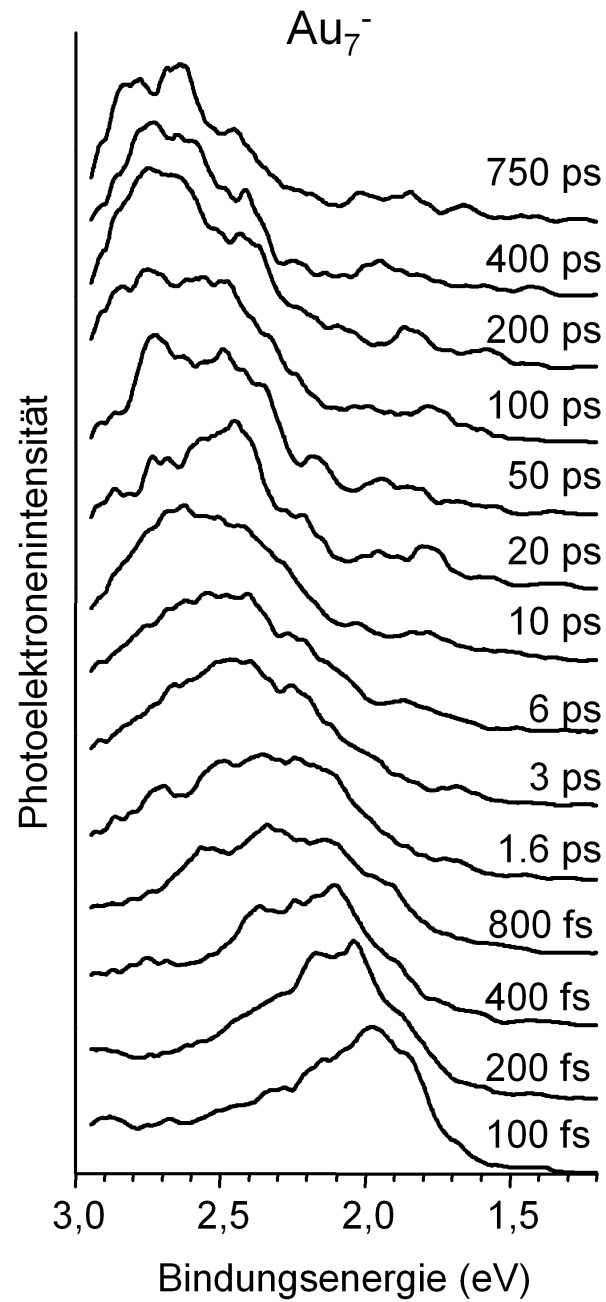


Abbildung 5.2: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_7^- . Die Anregung erfolgt mit $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$. Die Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfragepuls sind neben dem jeweiligen Spektrum angegeben.

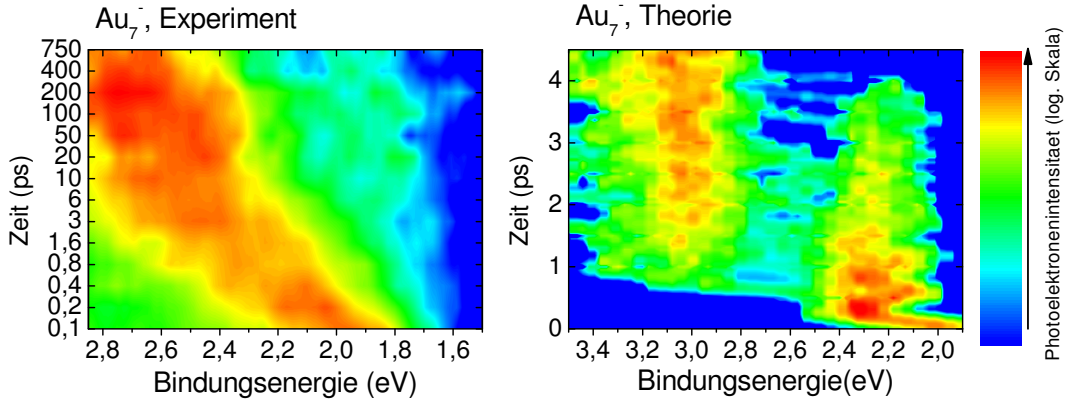


Abbildung 5.3: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_7^- in der Falschfarbendarstellung. Links sind noch einmal die bereits in Abb. 5.2 dargestellten experimentellen, rechts die von Mitrić et al. [67, 89] simulierten Spektren dargestellt. Man beachte die Skalierung der Zeitachse.

entstand dann durch Mittelung der einzelnen Trajektorien. Weitere Details zum Vorgehen bei der Berechnung der Spektren sind in [89–91] angegeben.

Die theoretischen Spektren geben die Zeitskala der Bindungsenergieverschiebung in quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen wieder. Der Betrag der Verschiebung ist in den simulierten Spektren allerdings etwas größer als im Experiment. Auffallend ist die in den simulierten Spektren geringere Intensität im Bindungsenergiebereich zwischen etwa 2,5 und 3,0 eV.

Die Bindungsenergieverschiebung erfolgt aufgrund einer internen Konversion in den elektronischen Grundzustand. Abb. 5.4 zeigt zum Vergleich die zeitabhängige Verschiebung der kinetischen Energie ($E_{el} = h\nu_{probe} - \text{BE}$) des Peakmaximums und die gerechnete Populationsdynamik des A^- -Zustands. Die experimentell beobachtete Verschiebung der Bindungsenergie verläuft exponentiell innerhalb von $\tau = 1,8 \pm 0,3$ ps. Zum Vergleich: Anhand der gerechneten Trajektorien erhält man für den Übergang in den elektronischen Grundzustand eine exponentielle Zeitkonstante von $\tau = 1,7$ ps (Abb. 5.4 (b)). Das ist in quantitativer Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert. Demnach erfolgt die Bindungsenergieverschiebung auf der gleichen Zeitskala wie die interne Konversion.

Die Ursache für diese Übereinstimmung lässt sich anschaulich anhand einer einzelnen Beispieltrajektorie erklären. Abb. 5.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der potentiellen Energie des A^- -, des X^- und des X -Zustands für eine einzelne berech-

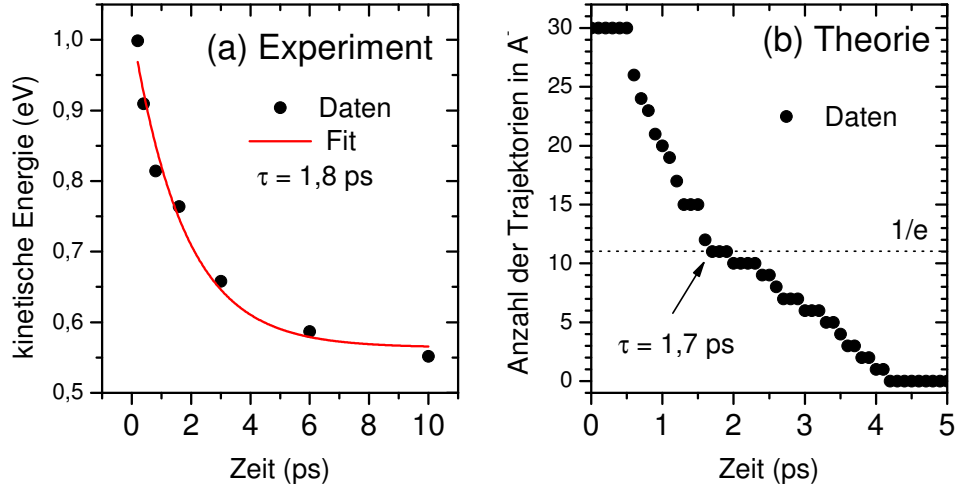


Abbildung 5.4: Au_7^- . (a) Kinetische Energie des jeweiligen Intensitätsmaximums als Funktion der Zeit. An die Daten wurde eine Exponentialfunktion angepasst. Das ergibt eine Zeitkonstante von $\tau = 1,8 \pm 0,3 \text{ ps}$. Rechts: Von Mitrić et al. [67] gerechnete Populationsdynamik. Es ist die Summe der Trajektorien im A^- -Zustand gegen die Zeit aufgetragen. Bei $t = 0 \text{ fs}$ starten alle 30 Trajektorien im A^- -Zustand. Nach $1,7 \text{ ps}$ ist die Anzahl der im A^- -Zustand befindlichen Trajektorien auf den $1/e$ -ten Teil abgefallen.

nete Trajektorie. Die Dynamik startet zum Zeitnullpunkt auf dem A^- -Zustand. Die Anregungsenergie entspricht zunächst der potentielle Energie $E(A^-)$ des Elektronensystems. Mit zunehmender Verzögerungszeit beobachtet man nun eine Abnahme von $E(A^-)$. Da die Gesamtenergie des Clusters konstant ist, entspricht der Abnahme der potentiellen Energie von A^- einem Anstieg der kinetischen Energie KE des Kerngerüsts. Nach etwa 340 fs wird eine Kerngeometrie erreicht bei der A^- und X^- energetisch entartet sind. Es kommt also zu einer konischen Durchschneidung der Hyperpotentialflächen von X^- und A^- . Das System wird vom A^- in den X^- -Zustand überführt. Nach dem Übergang stellt sich das Kerngerüst auf die veränderte Elektronendichteverteilung ein und gewinnt demnach an kinetischer Energie. Die Bindungsenergie der emittierten Elektronen entspricht der Differenz der potentiellen Energie von neutralem Endzustand X und optisch angeregtem Zustand des Anions. Der zeitliche Verlauf der Bindungsenergie ist im Inset von Abb. 5.5 (a) dargestellt. Unmittelbar nach der konischen Durchschneidung von

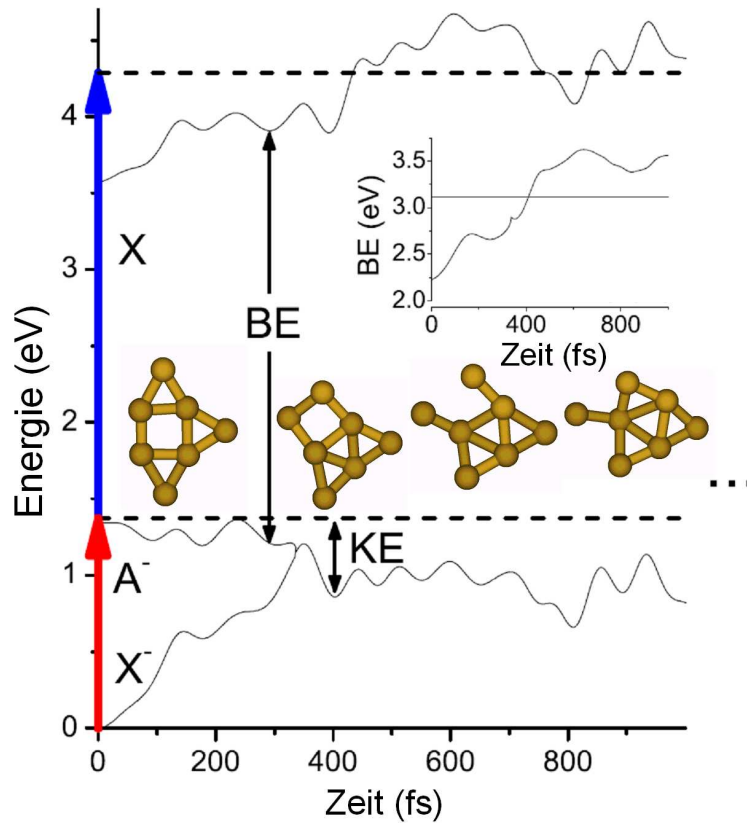


Abbildung 5.5: Au_7^- : Verlauf der potentiellen Energie von A^- , X^- und X . Die horizontalen Linien entsprechen der Photonenenergie von Anregungs- und Abfragepuls. Die Bindungsenergie der emittierten Elektronen (BE) ist die Differenz der potentiellen Energie vom neutralen Endzustand und dem optisch angeregten Zustand. Die kinetische Energie des Kerngerüsts entspricht der Differenz zwischen der Energie des Anregungslasers und der potentiellen Energie des optisch angeregten Zustands. Die Energieskala bezieht sich auf die potentielle Energie von X^- bei $t = 0$ fs. Das Inset zeigt den zeitlichen Verlauf der Bindungsenergie.

A^- und X^- ist der Bindungsenergieanstieg am größten. Die anderen berechneten Trajektorien weisen ein ganz ähnliches Verhalten auf, wobei der Zeitpunkt, bei dem der Übergang von A^- zu X^- vollzogen wird, variiert. Der aus der Theorie ersichtliche schnelle Ablauf der Bindungsenergieverschiebung erklärt auch das Ausdünnen der Intensität in den simulierten Spektren in Abb. 5.3. Dieser ist auch in den experimentellen Spektren sichtbar, allerdings weniger deutlich. Das könnte unter anderem daran liegen, dass der Betrag der Energieverschiebung in den theoretischen Spektren etwas größer ausfällt als in den experimentellen. Für kurze Verzögerungszeiten bis etwa $t = 1$ ps ist bei den theoretischen Spektren (Abb. 5.3) eine Oszillation der Bindungsenergie sichtbar, die auf eine oszillatorische Schwingungswellenpaketsbewegung auf der Hyperpotentialfläche des A^- -Zustands hinweisen. Dieses Merkmal ist in den experimentellen Spektren nicht sichtbar. Das mag zum einen daran liegen, dass die experimentellen Spektren erst ab einer Verzögerungszeit von etwa 100 fs zur Verfügung stehen. Gegebenenfalls wird die Dephasierungszeit des Schwingungswellenpakets aufgrund von IVR in den Rechnungen leicht überschätzt.

Im Verlauf der internen Konversion steigt die kinetische Energie des Kerngerüsts stark an. Mittelt man über alle 30 gerechneten Trajektorien so erhält man für die durchschnittliche kinetische Energie des Kerngerüsts einen Wert von 0,69 eV. Nimmt man an, dass sich diese Energie auf alle Schwingungsfreiheitsgrade verteilt, so entspricht das einer Clustertemperatur von $T = 2KE/(k_B(3n - 6)) = 1070$ K³. Dieser Wert liegt bereits in der gleichen Größenordnung wie der Schmelzpunkt im Festkörper (1337 K). Bei Clustern ist allerdings eine starke Abweichung vom Festkörperwert zu erwarten. So zeigten Buffat et al. [92] anhand von deponierten Goldclustern, dass die Schmelztemperatur mit abnehmendem Clusterradius stark abnimmt. Für kleine Cluster unterhalb des skalierbaren Größenbereichs können allerdings gegebenenfalls auch Werte oberhalb des Festkörperwerts erreicht werden. Das wurde von Jarrold et al. [93] anhand kleiner Zinncluster gezeigt. Im Fall von neutralem Au_7 ergab eine kürzlich durchgeführte auf TDDFT basierende Untersuchung eine Schmelztemperatur von etwa 1200 K [94].

In Abb. 5.5 sind einige der im Verlauf des Relaxationsprozesses auftretenden Kerngeometrien der Beispieltrajektorie eingezeichnet. Ausgehend vom planaren Grundzustandsisomer wird nach 340 fs eine höherenergetische, aber immer noch zweidimensionale, Struktur erreicht. Danach verursacht der Anstieg der kinetischen Energie des Kerngerüsts starke Geometriefluktuationen. Die nachfolgenden Geometrien können nicht mehr als wohldefinierte Isomere aufgefasst werden. Der

³Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade in einem nichtlinearen Cluster mit n Atomen beträgt $3n - 6$.

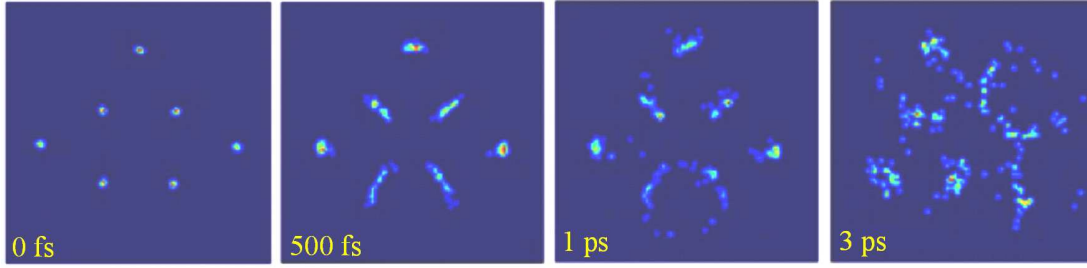


Abbildung 5.6: Schnappschüsse der Kerngeometrie von Au_7^- nach der optischen Anregung (Mitrić et al. [67]). Es sind jeweils die Kerngeometrien der 30 berechneten Trajektorien eingezeichnet.

Cluster schmilzt.

Die Schmelztemperatur kann anhand des sogenannten Lindemann-Kriteriums abgeschätzt werden. Demnach kann man von einem geschmolzenen System sprechen, wenn die thermischen Strukturfluktuationen mehr als 10 % des mittleren Atomabstands im Cluster betragen [95, 96]. Berechnungen von Mitrić et al. [67] haben ergeben, dass das Lindemann-Kriterium in optisch angeregtem Au_7^- bereits bei einer Temperatur von etwa 800 K erfüllt ist [67, 89].

In Abb. 5.6 sind Schnappschüsse der Kerngeometrien der 30 berechneten Trajektorien für verschiedene Verzögerungszeiten dargestellt. Bis $t = 500$ fs sind wohldefinierte Strukturen sichtbar. Ab $t = 1000$ fs verschmieren die Geometrien immer mehr, bis bei $t = 3000$ fs keine wohldefinierten Isomere mehr vorhanden sind [67, 89].

Au_5^-

Beim Gold-Pentamer Au_5^- (zeitabhängige Spektren siehe Abb. 5.7) beobachtet man in den ersten 600 fs nach der Anregung eine Oszillation der Bindungsenergie des zeitabhängigen Peaks. Diese ist auf eine Schwingungswellenpakets-Bewegung entlang der Hyperpotentialfläche des ersten angeregten Zustands (A^-) zurückzuführen. In Abb. 5.8 ist die Bindungsenergie des jeweiligen Peakmaximums als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Daten lassen sich mit Hilfe einer Sinuskurve anpassen. Für die Oszillation erhält man somit eine Periodendauer von $T = 315 \pm 10$ fs. Das liegt in der gleichen Größenordnung wie die totalsymmetrische Streckschwingung von Au_4 [97]. Auch im Fall von Au_5^- stehen Rechnungen von Mitrić et al. [67, 89] zur Verfügung. Anders als bei Au_7^- findet die Dynamik über einen wesentlich längeren Zeitraum im A^- -Zustand statt. Von 30 gerechneten Trajektorien vollziehen innerhalb von 5 ps nur drei einen Übergang

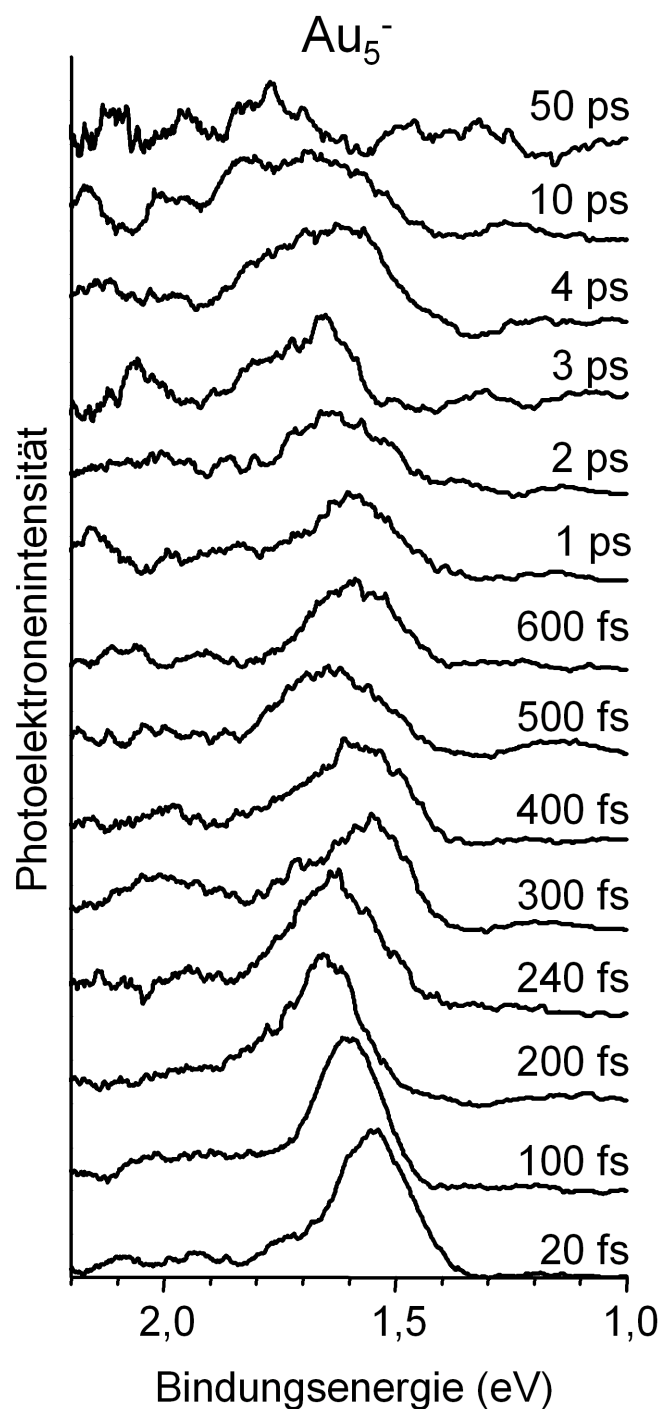


Abbildung 5.7: Zeitabhängige Photoelektronenspektren von Au_5^- . Die Anregung erfolgt mit $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls ist neben dem jeweiligen Spektrum angegeben.

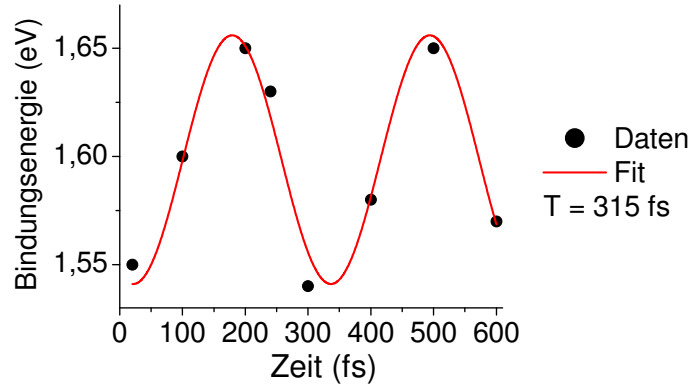


Abbildung 5.8: Oszillation der Bindungsenergie bei Au_5^- . Es ist die Bindungsenergie des jeweiligen Intensitätsmaximums gegen die Zeit aufgetragen. An die Daten wurde eine Sinusfunktion mit der Periodendauer $T = 315$ fs angepasst (rote Linie).

in den X^- -Zustand. Das Ergebnis der Rechnungen ist in Abb. 5.9 zusammen mit den experimentellen Spektren als Falschfarbenbild dargestellt. Die Oszillation der Bindungsenergie ist auch in den simulierten Spektren sichtbar. Die Rechnungen ergeben eine Periodendauer der Wellenpaketsbewegung von ≈ 440 fs, was in qualitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 315 ± 10 fs ist. Schnappschüsse der Geometrien der 30 Trajektorien sind in Abb. 5.9(c) dargestellt. Anders als im Fall von Au_7^- bleibt eine wohldefinierte Struktur über einen weiten Zeitbereich erhalten. Die Strukturoszillationen vollziehen eine totalsymmetrische Streckschwingung ähnlich einer Atmungsmoden.

Nach $t \approx 1$ ps erfolgt eine deutliche Abnahme der Intensität, bis bei 50 ps kein signifikanter Unterschied zum zeitunabhängigen Einfarben-Abfrage-Spektrum festgestellt werden kann. Zusätzlich zur Intensitätsabnahme verbreitert sich der Peak und das Zentrum wandert zu höherer Bindungsenergie. Die experimentell beobachtete Verbreiterung ist auf eine Schwingungsenergie-Umverteilung (*intravibrational energy redistribution IVR*) zurückzuführen. Die Kopplung mit weiteren Schwingungsmoden führt zu einer Dephasierung des oszillatorischen Wellenpakets. Die spätere Abnahme ist wahrscheinlich auf eine interne Konversion in den X^- -Zustand zurückzuführen, die im Fall von Au_5^- schließlich dazu führt, dass die Photonenenergie des Abfragepulses nicht mehr zur Photoemission ausreicht. Ob die dabei in das Kerngerüst abgeführte Energie für das Schmelzen von Au_5^- ausreicht, lässt sich anhand der experimentellen Beobachtung nicht zweifelsfrei feststellen.

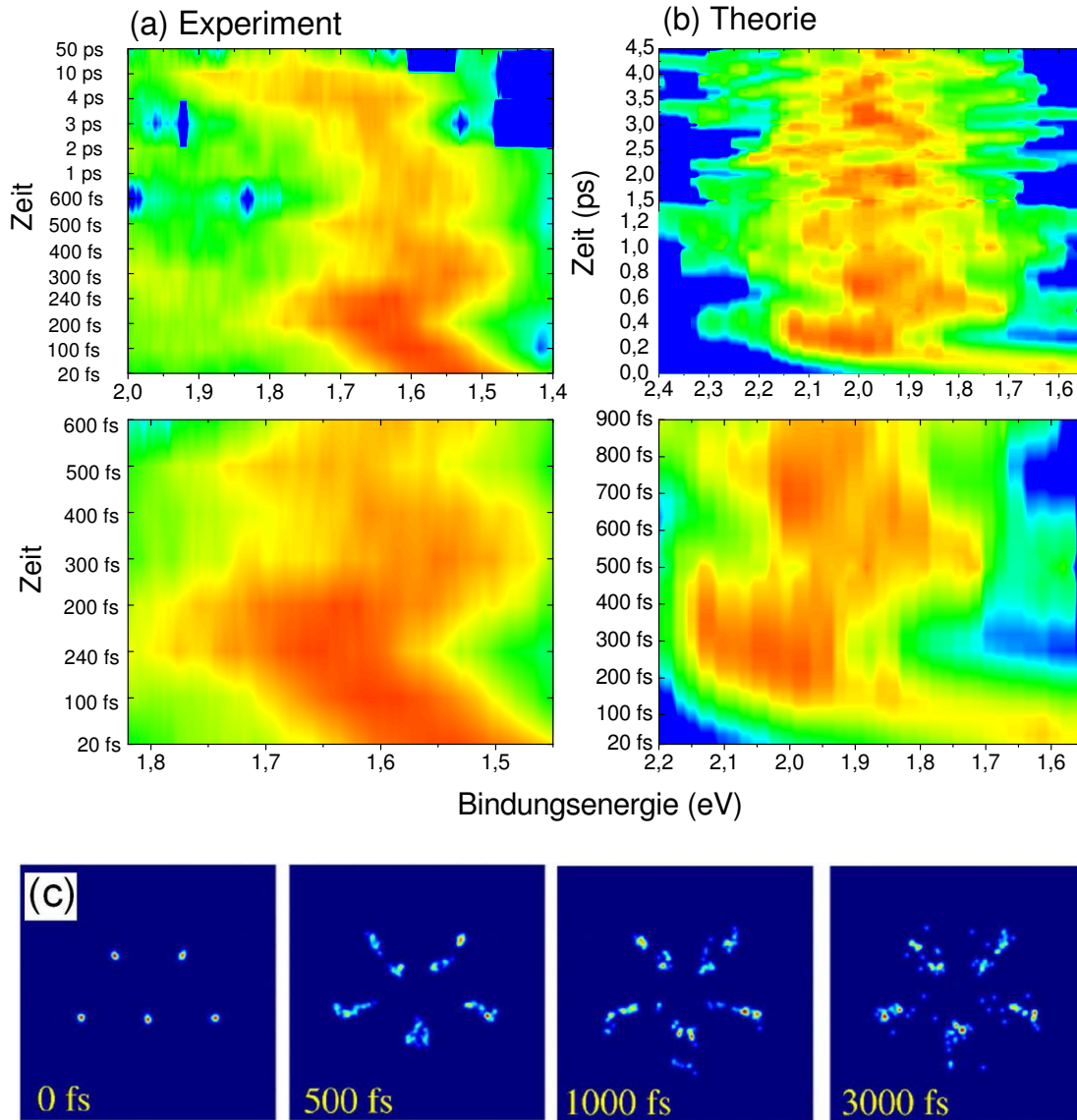


Abbildung 5.9: Zeitabhängige Photoelektronenspektren von Au_5^- in der Falschfarbendarstellung. Vergleich der experimentellen (a) und von Mitrić et al. [67, 89] gerechneten theoretischen Spektren (b) für verschiedene Zeitintervalle. Die Anregung erfolgt mit $h\nu_{\text{pump}} = 1,56$ eV, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 3,12$ eV. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls ist neben dem jeweiligen Spektrum angegeben. (c) Geometrie-Schnappschüsse der 30 gerechneten Trajektorien (Mitrić et al. [67]).

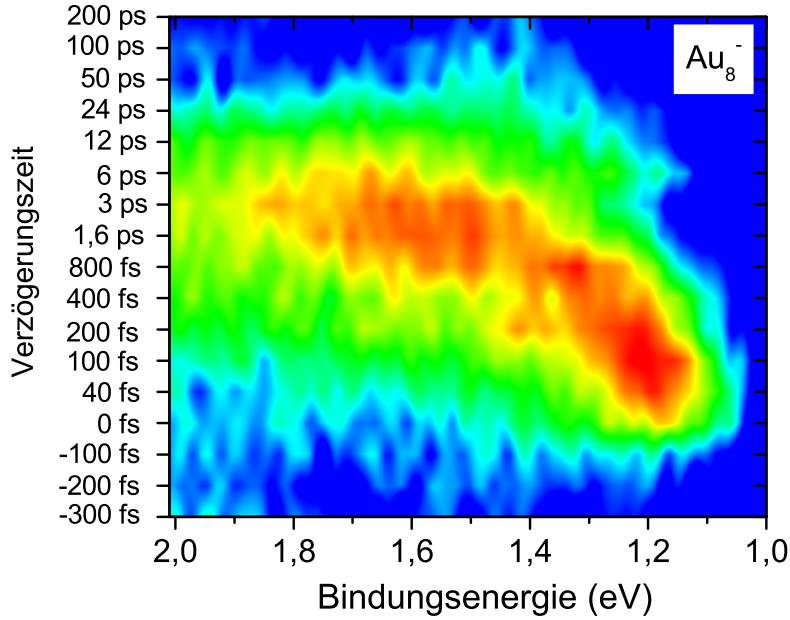


Abbildung 5.10: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_8^- als Falschfarbendarstellung. Die Anregung erfolgt mit $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$.

Au_8^-

Die Spektren von Au_8^- sind in Abb. 5.11, sowie in Abb. 5.10 als Falschfarbendarstellung gezeigt. Der zeitabhängige Peak von Au_8^- verhält sich zunächst ganz ähnlich wie im Fall von Au_7^- . Die zum Zeitnullpunkt bei einer Bindungsenergie von 1,2 eV auftauchende Linie wandert zu höherer Bindungsenergie und wird breiter. Nach etwa 3 ps ist die Verschiebung abgeschlossen. Anders als bei Au_7^- fällt die Intensität dann ab, bis bei 200 ps keine signifikante zeitabhängige Intensität mehr sichtbar ist.

Auch im Fall von Au_8^- steht ein Absorptionsspektrum zur Verfügung (Abb. 4.2, S. 28 [69]). Demzufolge wird bei der Absorption eines 1,56 eV-Photons der erste elektronisch angeregte Zustand A^- erreicht. Die vertikale Ablöseenergie von Au_8^- beträgt laut Wang et al. [58] 2,79 eV. Der Betrag der Bindungsenergie der Zwei-Photonen-Photoemissionslinie zum Zeitnullpunkt lässt also auch hier den Schluss zu, dass bei Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses der elektronische Grundzustand des neutralen Systems erreicht wird. Aus dem beobachteten Verlauf der zeitabhängigen Spektren folgt, dass, ähnlich wie im Fall von Au_7^- , eine interne Konversion in den elektronischen Grundzustand erfolgt.

Abb. 5.12 zeigt den Verlauf der kinetischen Energie ($E_{\text{el}} = h\nu_{\text{probe}} - BE$)

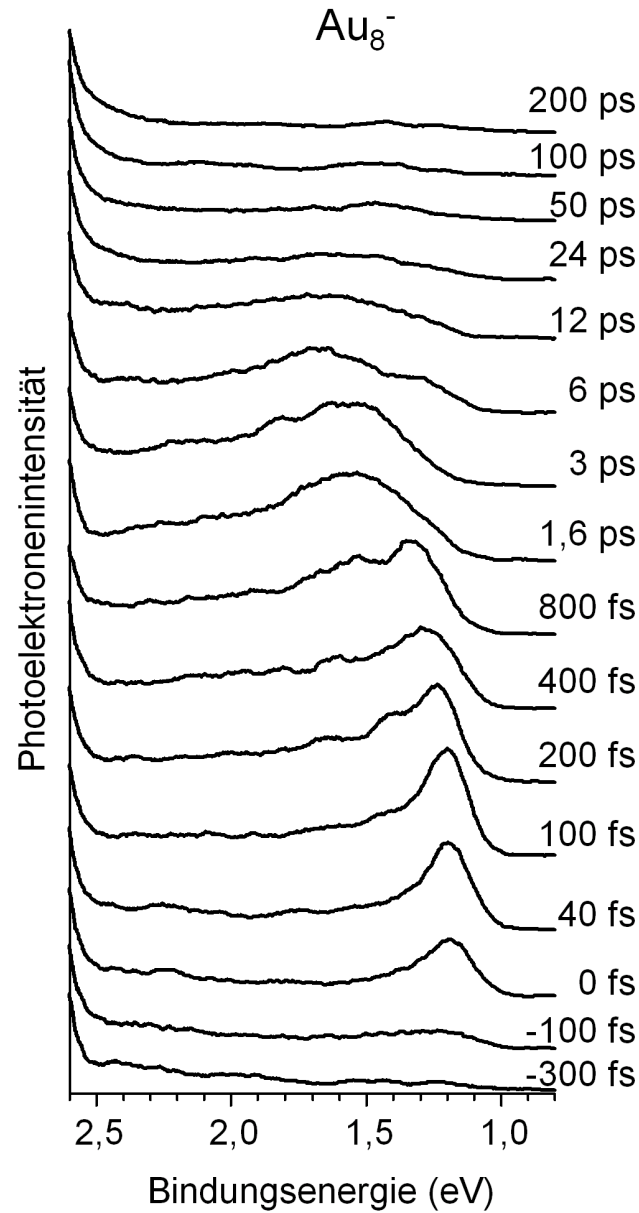


Abbildung 5.11: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_8^- . Die Anregung erfolgt mit $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 3,12 \text{ eV}$. Die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragepuls ist neben dem jeweiligen Spektrum angegeben.

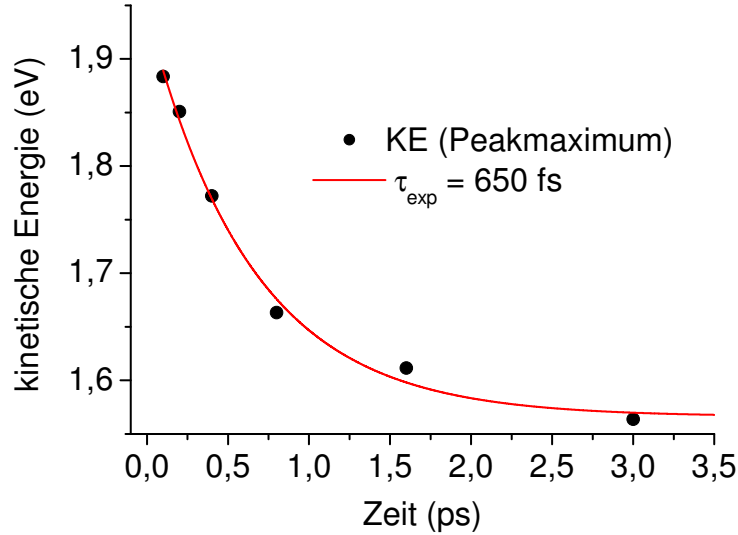


Abbildung 5.12: Au_8^- . Verlauf der kinetischen Energie des Peakmaximums. An die Daten wurde eine Exponentialfunktion angepasst, was eine Zeitkonstante von $\tau = 650 \pm 10$ ps angepasst.

des Intensitätsmaximums der zeitabhängigen Linie. An die Daten lässt sich eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante $\tau = 650 \pm 10$ fs anpassen. Der Abfall der kinetischen Energie der Elektronen verläuft demnach ganz ähnlich wie bei Au_7^- . Das kann als indirekter Hinweis für das Auftreten einer internen Konversion in den elektronischen Grundzustand innerhalb von etwa 650 fs gewertet werden.

Ein weiterer Hinweis für eine interne Konversion ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf der integrierten Photoelektronenintensität. Diese ist in Abb. 5.13 dargestellt. Nach den optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System, die im Detail im Anhang auf Seite 91 behandelt werden, müsste die maximale Photoelektronenintensität bei den verwendeten Laserpulsdauern bei etwa 80 fs erreicht werden. Wie aber deutlich in Abb. 5.13 erkennbar ist, wird die maximale Intensität erst nach etwa 1,6 ps erreicht. Bis zu dieser Verzögerungszeit kann der Intensitätsanstieg nicht auf die Absorption eines Photons zurückgeführt werden, da kein zeitlicher Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls besteht (Kreuzkorrelation ~ 55 fs FWHM). Der verspätete Anstieg ist offensichtlich auf eine Veränderung des Wirkungsquerschnitts für die Photoemission zurückzuführen. Diese Veränderung ist ein weiteres Indiz für eine interne Konversion bei Au_8^- . Die entsprechende Zeitkonstante lässt sich mit Hilfe eines Fits an die Daten bestimmen.

In dem verwendeten Modell steht $N_1(t)$ für die Anzahl der Cluster, die sich in

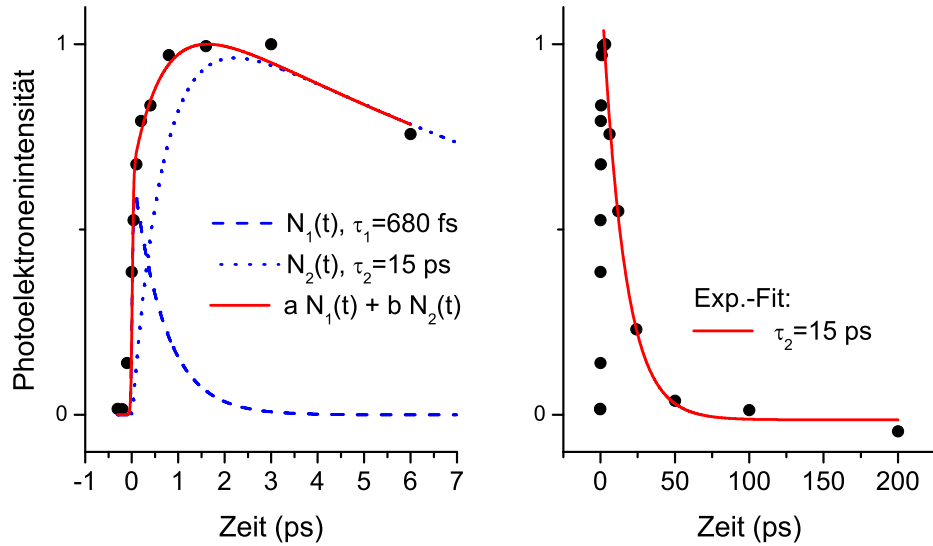


Abbildung 5.13: Au_8^- . Gesamtintensität als Funktion der Zeit. Links: Für kurze Verzögerungszeiten wurde an die Daten eine Modellfunktion mit den beiden Anteilen $N_1(t)$ und $N_2(t)$ angepasst (Details siehe Text). Rechts: Nach Erreichen der maximalen Intensität ab etwa 1,6 ps beobachtet man einen exponentiellen Intensitätsabfall mit der Zeitkonstanten $\tau_2 = 15 \pm 1$ ps.

dem durch Absorption eines Photons bevölkerten A^- -Zustand befinden. $N_2(t)$ entspricht der Bevölkung des schwingungsangeregten elektronischen Grundzustands X^- nach der internen Konversion. Die Bevölkung von $N_1(t)$ wird zunächst mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System (Siehe Anhang S.91) beschrieben. Die Bevölkung des schwingungsangeregten elektronischen Grundzustands X^- ($N_2(t)$) wird berücksichtigt, indem an das Zwei-Niveau-System eine dritte Differentialgleichung angekoppelt wird, nämlich

$$\frac{N_2(t)}{dt} = \frac{N_1(t)}{\tau_1} - \frac{N_2(t)}{\tau_2}. \quad (5.1)$$

Dabei ist τ_1 die Zeitkonstante der internen Konversion und τ_2 beschreibt den weiteren Abfall der Intensität nach der internen Konversion. Der experimentell beobachtete Verlauf der Gesamtintensität entspricht der gewichteten Summe von $N_1(t)$ und $N_2(t)$. Diese wird daraufhin mit der Einhüllenden des Abfragepulses $I_{Probe}(t)$ ⁴ gefaltet, um die endliche Pulsdauer der Femtosekundenpulse zu

⁴Es wurden sech^2 -förmige Pulse angenommen: $I_{Probe} \propto \text{sech}^2\left(\frac{1.76 t}{\Delta\tau}\right)$

berücksichtigen. Man erhält demnach

$$Y(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} (aN_1(t) + bN_2(t)) \cdot I_{Probe}(t - \tau) dt . \quad (5.2)$$

Die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte für die Übergänge $A^- \rightarrow X$ und $X^- \rightarrow X$ werden durch die Gewichtungsfaktoren a und b beschrieben. Die Konstante b ist größer als a , was den verspäteten Anstieg erklärt. Die mit der Einhüllenden des Abfragepulses gefalteten Beiträge $N_1(t)$ und $N_2(t)$ sind in Abb. 5.13 mit eingezeichnet. Das Differentialgleichungssystem wurde mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens numerisch gelöst [98] und in eine Fitroutine integriert. Der Fit ergibt einen Übergang von A^- nach X^- innerhalb von $\tau_1 = 680 \pm 100$ fs. Diese Zeit stimmt überraschend gut mit der exponentiellen Zeitkonstante für die Verschiebung der Bindungsenergie überein (Abb. 5.12).

Der Verlauf der zeitabhängigen Spektren von Au_8^- lässt sich offensichtlich ganz ähnlich erklären wie im Fall von Au_7^- . Auf einer Zeitskala von etwa 650 fs, bzw. 680 fs, erfolgt ein Übergang vom ersten elektronisch angeregten Zustand A^- in den Grundzustand X^- . Die interne Konversion ist mit einem Energiefluss in das Schwingungssystem verbunden und die kinetische Energie des Kerngerüsts steigt an. Das ermöglicht Strukturveränderungen bis hin zum Schmelzen des Clusters. Während das Zwei-Photonen-Photoemissionssignal in Au_7^- nach der internen Konversion nur eine leichte Verschiebung zu hoher Bindungsenergie zeigt, nimmt allerdings bei Au_8^- die Gesamtintensität innerhalb von $\tau_2 = 15 \pm 1$ ps ab (Fit in Abb. 5.13). Diese exponentielle Abnahme der Gesamtintensität hängt offensichtlich mit den photoinduzierten Strukturveränderungen des Goldclusters zusammen. Es werden eine Vielzahl von unterschiedlichen Strukturen erreicht. Das erklärt auch die starke Linienverbreiterung. So verteilt sich das zeitabhängige Photoelektronen-Signal nach 100 ps auf einen Bindungsenergiebereich von etwa 1,3 eV. Offensichtlich reicht die Photonenenergie bei einer Vielzahl der durch das Schmelzen erreichten Geometrien nicht mehr für die Photoemission aus. Die weitere Dynamik lässt sich nicht mehr beobachten.

5.1.2 Elektronische Relaxationsprozesse in Au_7^- , Au_{14}^- und Au_{20}^-

Erhöht man die optische Anregungsenergie, so vergrößert sich auch die Anzahl der erreichbaren elektronisch angeregten Zustände. Im Unterschied zum vorherigen Abschnitt kommen nun elektronische Relaxationsprozesse ins Spiel. Im Fall von Au_7^- , Au_{14}^- und Au_{20}^- konnte das zeitabhängige Verhalten von elektronisch angeregten Zuständen beobachtet werden, die nach Absorption eines 3,12 eV-Photons erreicht wurden. Anders als im vorigen Abschnitt erfolgte die optische Anregung der Cluster hier mit Photonen der Energie $h\nu_{\text{pump}} = 3,12 \text{ eV}$ und die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 1,56 \text{ eV}$.

Au_7^-

Die zeitaufgelösten Spektren für die 3,12 eV-Anregung von Au_7^- sind in Abb. 5.14 dargestellt. Bei $t = 100 \text{ fs}$ tauchen zwei Peaks auf. Peak I bei der kinetischen Energie $E_{\text{I}} = 1,25 \text{ eV}$ und Peak II bei $E_{\text{II}} = 0,75 \text{ eV}$. Wie in Abb. 5.14 deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich diese bezüglich ihres zeitabhängigen Verhaltens. Während Peak I rasch abfällt, bleibt Peak II zunächst konstant und fällt erst ab einer Verzögerungszeit von $t = 0,8 \text{ ps}$ ab. Das ist ein Hinweis darauf, dass bei der Anregung mit dem 3,12 eV-Puls zwei unterschiedliche energetisch entartete Zustände bevölkert werden, die sich bezüglich ihrer Dynamik unterscheiden, und offensichtlich bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses mit jeweils unterschiedlichen neutralen Endzuständen korrelieren. Eine schematische Darstellung der Potentialkurven und der Elektronenkonfiguration der beteiligten elektronischen Zustände ist in Abb. 5.15 gezeigt. Die beiden Peaks kommen aufgrund der Wechselwirkung der Cluster mit jeweils zwei Photonen zustande. Durch Absorption eines 3,12 eV-Photons kann offensichtlich sowohl der elektronisch angeregte Zustand Z^- , als auch der elektronisch angeregte Zustand Y^- erreicht werden. Bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses ($h\nu_{\text{probe}} = 1,56 \text{ eV}$) korrelieren diese mit *verschiedenen* neutralen Endzuständen. Photoelektronen, die zu Peak I beitragen, entstehen dann aufgrund des Übergangs von Z^- in den elektronischen Grundzustand des neutralen Systems (X). Im Fall von Peak II führt die Abfrage dagegen von Y^- in den ersten elektronisch angeregten Zustand des neutralen Clusters (A). Die kinetische Energie der Photoelektronen aus Peak I und II sind in Übereinstimmung mit zeitunabhängigen Photoelektronenspektren aus der Literatur (siehe Abb. 4.1, S. 26 [58]), bei denen der X- und der A-Zustand aufgrund von Ein-Photonen-Photoemission bei einer höheren Photonenenergie erreicht wird. Unmittelbar nach der Anregung mit dem 3,12 eV-Laser, in der

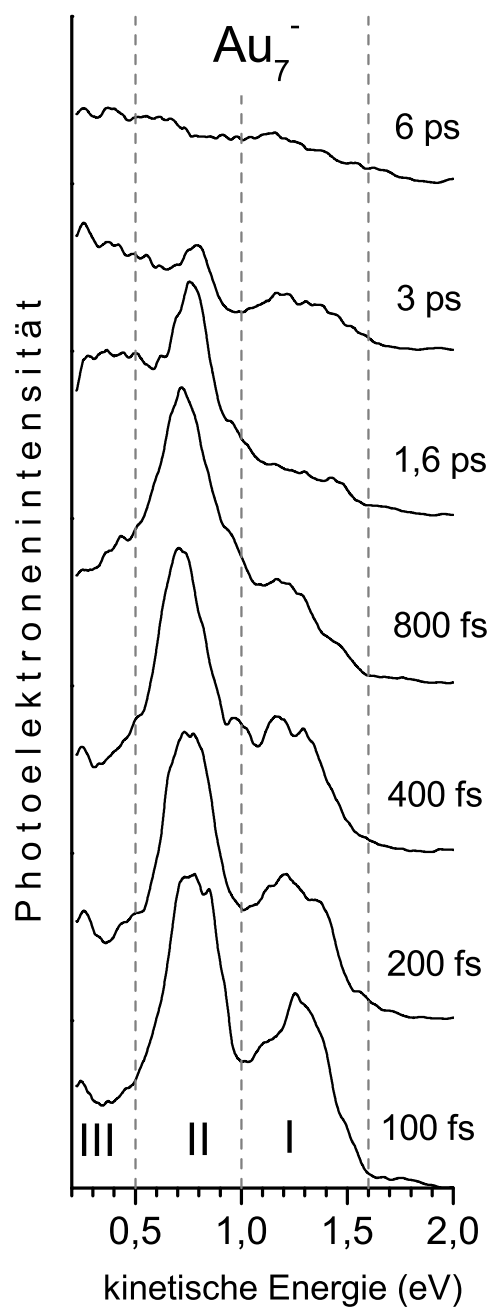


Abbildung 5.14: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_7^- . Die Anregung erfolgte mit der zweiten Harmonischen (3,12 eV), die Abfrage mit der Fundamentalen (1,56 eV). Die Verzögerungszeiten sind neben dem jeweiligen Spektrum angegeben. Für die Analyse der Daten wurden die Spektren in drei Energiebereiche eingeteilt (I, II und III, vertikale Linien).

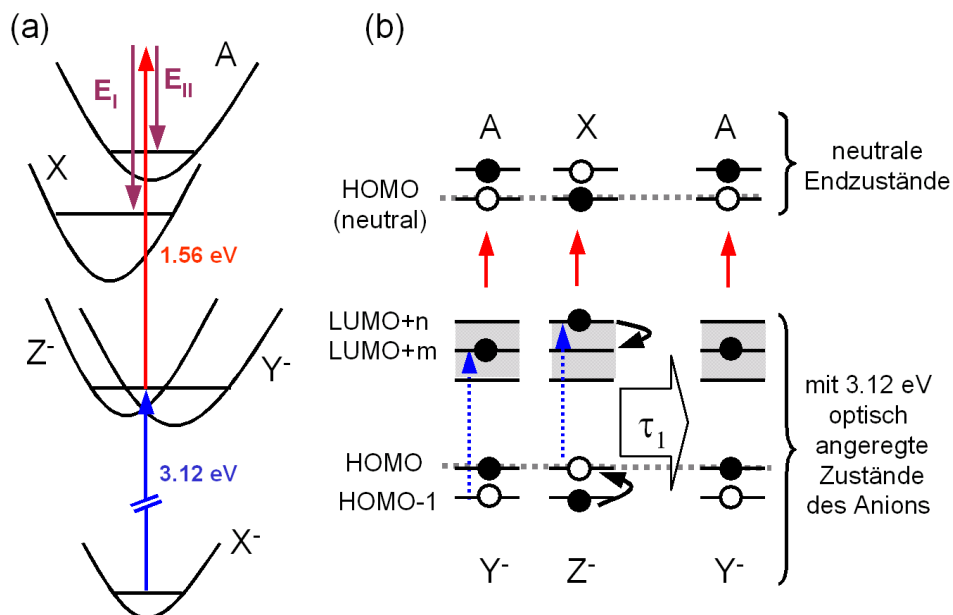


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung der Potentialkurven (a) und der Elektronenkonfiguration (b) der am Relaxationsvorgang beteiligten elektronischen Zustände. Absorption eines 3,12 eV-Photons überführt die Cluster entweder in den Z⁻- oder in den Y⁻-Zustand. Bei der anschließenden Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses ($h\nu_{probe} = 1,56$ eV) können die neutralen Endzustände X und A erreicht werden. Beim Übergang Z⁻ → X werden Elektronen der kinetischen Energie E_I emittiert, beim Übergang von Y⁻ → A mit E_{II} . Die Energieabstände der Orbitale in (b) wurden früheren zeitunabhängigen Photoelektronenspektren entlehnt. Der energetische Abstand zwischen A und X beträgt demnach etwa 0,5 eV (siehe Abb. 4.1, S. 26 [58]). Der energetische Abstand zwischen HOMO und LUMO des Anions beträgt etwa 1,5 eV [67, 69].

Gleichgewichtsgeometrie des X^- Zustands, sind Z^- und Y^- energetisch entartet. Die Elektronenkonfiguration von Z^- kann anschaulich durch ein optisch angeregtes „heißes“ Elektron beschrieben werden. Dieses bevölkert ein Orbital oberhalb des HOMO (LUMO+n in Abb.5.15), während das HOMO unbesetzt ist. Beim Y^- Zustand bevölkert das heiße Elektron dagegen ein Orbital unterhalb des LUMO+n, das LUMO+m, wohingegen das HOMO-1 unbesetzt ist.

In Abb. 5.16 sind die betreffenden Peaks integriert und als Funktion der Zeit dargestellt. Die zeitabhängigen Spektren aus Abb. 5.14 sind zu diesem Zweck in drei spektrale Bereiche unterteilt. Bereich I und II decken Peak I und Peak II ab. Der dritte Bereich enthält die niederenergetischen Elektronen mit $E_{el} < 0,5$ eV. Bei $t = 100$ fs ist die Intensität in diesem dritten Bereich ausschließlich auf ein Untergrundsignal zurückzuführen. Dieses kommt aufgrund von Einfarben-Mehr-Photonenprozessen zustande und ist unabhängig von der Zeit. Der zeitliche Verlauf von Peak I lässt sich durch einen exponentiellen Abfall beschreiben. Die Photoelektronenintensität von Peak II bleibt zunächst annähernd konstant und fällt dann ab einer Verzögerungszeit von $t = 800$ fs ab. Im dritten Bereich beobachtet man einen Anstieg und ab $t = 1,6$ ps ein Abfallen der Photoelektronenzählrate.

Offensichtlich verläuft die Dynamik in den drei Energiebereiche nicht unabhängig voneinander und kommt aufgrund eines sequentiellen Übergangs verschiedener elektronisch angeregter Zustände zustande. Das wird im Folgenden anhand eines Modells bestehend aus drei gekoppelten Differentialgleichungen überprüft. Demzufolge wird Y^- nicht nur aufgrund der Absorption eines 3,12 eV-Photons bevölkert, sondern zusätzlich aufgrund eines elektronischen Relaxationsprozesses. Dieser überführt den Cluster innerhalb von $\tau_1 = 600 \pm 100$ fs vom elektronisch angeregten Zustand Z^- in den elektronisch angeregten Zustand Y^- . Außerdem deutet das Modell daraufhin, dass der weitere Zerfall von Y^- auf einen elektronischen Relaxationsprozess in einen weiteren elektronisch angeregten Zustand W^- zurückzuführen ist.

Das Modell enthält drei Populationen (n_I , n_{II} und n_{III}). Die Population n_I entspricht der Anzahl von Photoelektronen aus dem Energiebereich I, entspricht also der Anzahl der Cluster, die sich im Z^- Zustand befinden. Die Population n_{II} steht entsprechend für den Energiebereich II und den Zustand Y^- . n_{III} enthält Elektronen aus dem Energiebereich III. Zum Zeitpunkt $t = 100$ fs sind n_I und n_{II} durch die Anregung mit dem 3,12 eV-Laserpuls bevölkert. Daraufhin erfolgt ein sequentieller Populationstransfer von n_I nach n_{II} und von n_{II} nach n_{III} . Die Populationsdynamik kann mit folgendem Ratengleichungsmodell beschrieben werden:

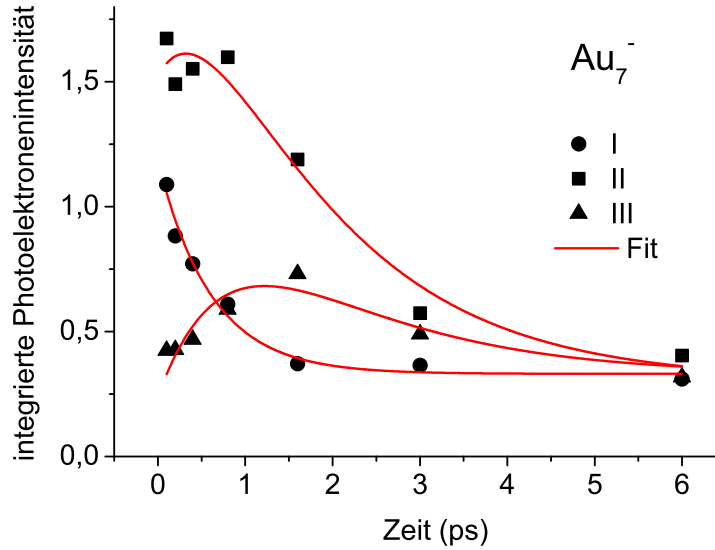


Abbildung 5.16: Au_7^- . Zeitlicher Verlauf der in den spektralen Bereichen I, II und III integrierten Intensität (vgl. Abb. 5.14). Der Fit mit Hilfe eines Raten-gleichungsmodells für die drei Populationen n_I , n_{II} und n_{III} ergibt einen Popu-lationstransfer von n_I nach n_{II} innerhalb von $\tau_1 = 600 \pm 100$ fs, sowie von n_{II} nach n_{III} innerhalb von $\tau_2 = 1,6 \pm 0,2$ ps und einen Abfall von n_{III} innerhalb von $\tau_3 = 700 \pm 200$ fs.

$$\frac{dn_I}{dt} = -\frac{n_I}{\tau_1} \quad (5.3)$$

$$\frac{dn_{II}}{dt} = \frac{n_I}{\tau_1} - \frac{n_{II}}{\tau_2} \quad (5.4)$$

$$\frac{dn_{III}}{dt} = \frac{n_{II}}{\tau_2} - \frac{n_{III}}{\tau_3} . \quad (5.5)$$

τ_I , τ_{II} und τ_{III} sind die Lebensdauern der Populationen n_I , n_{II} und n_{III} . Das Differentialgleichungssystem wurde mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens [98] numerisch gelöst und in eine Fitroutine integriert, die an die Daten in Abb. 5.16 angepasst wurde. Das angenommene Modell kann das zeitabhängige Verhalten aller drei Datensätze übereinstimmend reproduzieren.

Der erste Relaxationsschritt entspricht demnach einem elektronischen Relaxationsprozess von Z^- nach Y^- und findet auf einer Zeitskala von 600 fs statt. Es kommt also zu einer internen Konversion zwischen Z^- und Y^- , wobei, anders als im Fall der 1,56 eV-Anregung von Au_7^- , bei der anschließenden Photoemission

mit Hilfe des Abfragepulses verschiedene neutrale Endzustände erreicht werden. Demnach beobachtet man eine sprunghafte Änderung der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen. In einem einfachen Einteilchenbild kann das folgendermaßen beschrieben werden: Da sich die Elektronenkonfiguration von Z^- und Y^- (siehe Abb. 5.15) bezüglich zweier Orbitale unterscheidet, führt die Ablösung des äußersten Elektrons durch ein 1,56 eV-Photon zu einer jeweils unterschiedlichen Elektronenkonfiguration des neutralen Endzustands. Das heiße Elektron aus dem LUMO+n transferiert ein Teil seiner Energie in ein Elektron aus dem HOMO-1. Das führt dazu, dass das heiße Elektron aus dem LUMO+n in das darunterliegende Orbital LUMO+m transferiert wird. Das Elektron aus dem HOMO-1 wird dagegen in das zuvor unbesetzte HOMO transferiert.

Dieser elektronische Relaxationsprozess verläuft ganz ähnlich wie das Cluster-Analog zur inelastischen Elektron-Elektron-Streuung in kleinen Übergangsmetallclustern der Elemente Nickel, Palladium und Platin [22, 26], und auch Wolfram (siehe Kap. 5.2, S. 64). In den Übergangsmetall-Clustern mit offener d-Schale spielen sich eine Vielzahl solcher Prozess kaskadenartig auf einer Zeitskala von unter 100 fs ab. Es werden eine Vielzahl von zusätzlichen Elektron-Loch-Paaren erzeugt. Im Fall von Au_7^- ist die Anzahl der erreichbaren elektronisch angeregten Zustände dagegen wesentlich geringer. Das liegt daran, dass die elektronische Zustandsdichte im HOMO-LUMO-Bereich niedriger ist. In der Gleichgewichtsgeometrie des anionischen Grundzustands X beträgt der energetische Abstand zwischen HOMO und HOMO-1 (neutrale HOMO-LUMO-Bandlücke) 0,5 eV [58]. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO beträgt sogar 1,5 eV (siehe Kap. 5.1.1). Nimmt man an, dass sich die energetischen Abstände dieser Orbitale innerhalb einer Pikosekunde nicht grundlegend verändern, so kann der Transfer von zusätzlichen Elektronen in unbesetzte Orbitale aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden. Elektronische Relaxationsprozesse können also nur ohne die Erzeugung von zusätzlichen Elektron-Loch-Paaren ablaufen. Die Anzahl der erreichbaren elektronischen Zustände ist auf solche elektronisch angeregten Zustände begrenzt, deren Elektronenkonfiguration durch *ein* heißes Elektron oberhalb des HOMO sowie *ein* Loch im oder unterhalb des HOMO beschrieben werden kann. Diese Zustände sind durch elektronische Relaxation erreichbar, indem das heiße Elektron einen Teil der Energie an ein Loch unterhalb des HOMO abgibt.

Hinweise auf einen solchen Relaxationsprozess beobachtet man bei der Abnahme von Peak II ab $t = 800$ fs. Die Intensität von Peak II nimmt ohne eine signifikante Veränderung der kinetischen Energie ab. Demnach ist ein elektronischer Relaxationsprozess von Y^- in einen darunterliegenden angeregten elektronischen Zustand, sagen wir W^- , denkbar. Dem Fit mit Hilfe des Ratengleichungs-

dells zufolge geschieht dieser Übergang von n_{II} nach n_{III} innerhalb von 1,6 ps. Der große Intensitätsunterschied zwischen Peak II und III lässt sich durch die unterschiedlichen Lebensdauern der Zustände erklären. Während der Übergang von n_{II} nach n_{III} innerhalb von 1,6 ps abläuft, geschieht der weitere Abfall von n_{III} innerhalb von 0,7 ps, also viel schneller als der Populationstransfer von n_{II} nach n_{III} .

Der Grund für die unterschiedlichen Zeitkonstanten, insbesondere auch für den Relaxationsprozess von Z^- nach Y^- , sowie von Y^- nach W^- dürfte in der Geometrieänderung des Kerngerüsts zu finden sein. Offensichtlich unterscheidet sich die Geometrie, in der der W^- -Zustand erreicht werden kann, deutlicher von der Startgeometrie, als das beim Y^- -Zustand der Fall ist. Das ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass die Bevölkerung des W^- -Zustands nicht auch aus dem Z^- -Zustand erfolgen kann, sondern nur sequentiell. Um diese Frage zu klären, wären zeitabhängige TDDFT-Rechnungen hilfreich.

Der abschließende Abfall von Peak III kann aufgrund von elektronischer Relaxation aber auch aufgrund von Elektron-Phonon-Kopplung und Geometrielerelaxation in Verbindung mit IVR erfolgen. Das lässt sich in diesem Fall nicht zweifelsfrei feststellen, da die weitere Dynamik außerhalb des durch die Photonenenergie vorgegebene Beobachtungsfensters verläuft.

Anders als bei der 1,56 eV -Anregung von Au_7^- ist im Fall der 3,12 eV-Anregung eine photoinduzierte Fragmentation des Clusters nicht auszuschließen. Die Dissoziationsenergie von Au_7^- beträgt 2,81 eV [46]. Eine Fragmentation ist jedoch aus den Spektren nicht ersichtlich.

Au_{14}^- und Au_{20}^-

Die zeitaufgelösten Spektren von Au_{14}^- sind in Abb. 5.17 dargestellt. Bei $t = 0$ fs sind zwei Energiebereiche mit erhöhter Photoelektronenintensität erkennbar. Ein Peak erscheint bei einer kinetischen Energie von $E_{el} = 1,6$ eV. Dieser wird von einer breiten Intensitätsverteilung überlagert, die mit abnehmender Energie zunimmt. Nach 800 fs ist nur noch eine breite, strukturlose Intensitätsverteilung, die sich über einen Energiebereich $E_{el} < 1,8$ eV erstreckt, zu erkennen. Diese wandert dann zu niedrigerer kinetischer Energie und nimmt ab, bis bei 10 ps keine zeitabhängige Photoelektronenintensität mehr zu erkennen ist.

Abb. 5.18 enthält die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von Au_{20}^- . Beim Spektrum bei $t = 0,1$ ps ist zunächst eine annähernd strukturlose Intensitätsverteilung sichtbar, die sich über einen Energiebereich $E_{el} < 1,8$ eV erstreckt und mit abnehmender kinetischer Energie leicht zunimmt. Mit zunehmender Verzögerungszeit beobachtet man eine Verschiebung hin zu niedrigerer

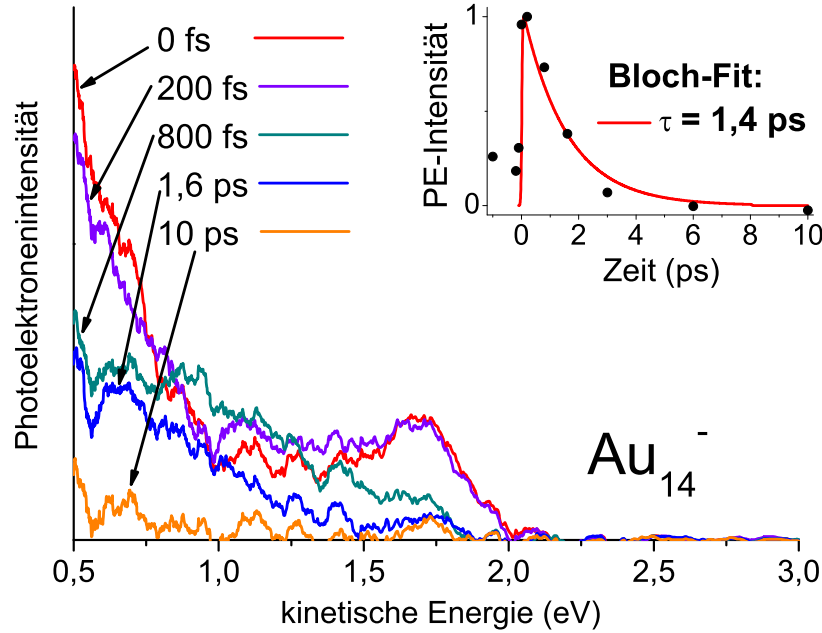


Abbildung 5.17: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_{14}^- . Die optische Anregung erfolgte mit $h\nu_{\text{pump}} = 3, 12 \text{ eV}$, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 1, 56 \text{ eV}$. Inset: Verlauf der integrierten Photoelektronenintensität. Die Daten wurden mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen gefittet. Demnach erfolgt der Intensitätsabfall innerhalb von $\tau = 1,4 \pm 0,4 \text{ ps}$.

Energie. Wie man deutlich bei $t = 0,8 \text{ ps}$ erkennen kann, nimmt dabei die Intensität in einzelnen Energiebereichen noch zu. Nach 6 ps ist kein zeitabhängiges Photoelektronensignal mehr sichtbar.

Ein vereinfachtes Abbild der elektronischen Zustandsdichte von Au_{14}^- und Au_{20}^- , sowie die Zwei- und Drei-Photonen-Prozesse, die zu der Photoelektronenintensität bei Au_{14}^- und Au_{20}^- zum Zeitnullpunkt beitragen, sind schematisch in Abb. 5.19 dargestellt. Das HOMO des Anions liegt im Fall von Au_{14}^- bei einer Bindungsenergie von $\text{BE} = 3,00 \text{ eV}$ [58] und bei Au_{20}^- bei $\text{BE} = 2,75 \text{ eV}$ [99]. Das HOMO ist energetisch recht weit vom nächsten tiefer liegenden Orbital, dem HOMO-1, getrennt. Die Bindungsenergie Differenz zwischen HOMO und HOMO-1⁵ beträgt $E_{\text{HL}} = 1 \text{ eV}$ bei Au_{14}^- und $E_{\text{HL}} = 1,77 \text{ eV}$ bei Au_{20}^- [58, 99]. Mit dem HOMO-1, also ab einer Bindungsenergie von $\text{BE} > 4,0 \text{ eV}$ (Au_{14}^-) bzw. $\text{BE} > 4,4 \text{ eV}$ (Au_{20}^-), beginnt ein Band mit dicht benachbarten Niveaus. Die

⁵entspricht der HOMO-LUMO-Bandlücke des neutralen Clusters E_{HL}

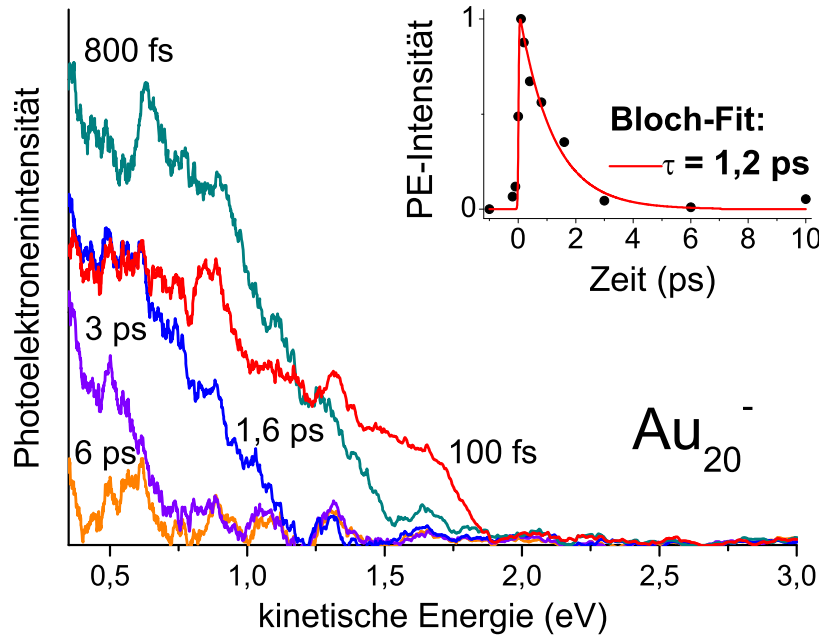


Abbildung 5.18: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_{20}^- . Die optische Anregung erfolgte mit $h\nu_{\text{pump}} = 3, 12$ eV, die Abfrage mit $h\nu_{\text{probe}} = 1, 56$ eV. Inset: Verlauf der integrierten Photoelektronenintensität. Die Daten wurden mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen gefittet. Demnach erfolgt der Intensitätsabfall innerhalb von $\tau = 1, 2 \pm 0, 2$ ps.

zugehörigen Orbitale haben bereits stark d-artigen Charakter [73, 75].

Über die energetischen Abstände der unbesetzten Orbitale sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt sowohl im Fall von Au_{14}^- , als auch bei Au_{20}^- keine Informationen verfügbar. Wie bereits in Kap. 5.1.1 diskutiert, beträgt die Energielücke zwischen HOMO und LUMO des Anions bei Au_5^- , Au_7^- und Au_8^- etwa 1,5 eV. Die Absorptionsspektren von Goldclustern mit bis zu elf Atomen weisen ab etwa 2 eV eine Vielzahl nahe benachbarter Linien auf [69]. Es ist demnach davon auszugehen, dass nach Anregung mit einem 3,12 eV-Photon bei Au_{14}^- und Au_{20}^- mehrere elektronisch angeregte Zustände erreichbar sind.

Der oberste, blau markierte Bereich in Abb. 5.19 repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen E_{el} , die zum Zeitnullpunkt bei Au_{14}^- und Au_{20}^- gemessen wird. Im Fall von Au_{14}^- kann diese anfängliche Photoelektronen-Verteilung sowohl durch Wechselwirkung der Cluster mit zwei Photonen, als auch mit drei Photonen zustande kommen. Beim Peak bei $E_{\text{el}} = 1, 6$ eV wird ausgehend vom X^- -Zustand von Au_{14}^- mit Hilfe von einem 1,56 eV-Photon und einem 3,12 eV-Photon der X-

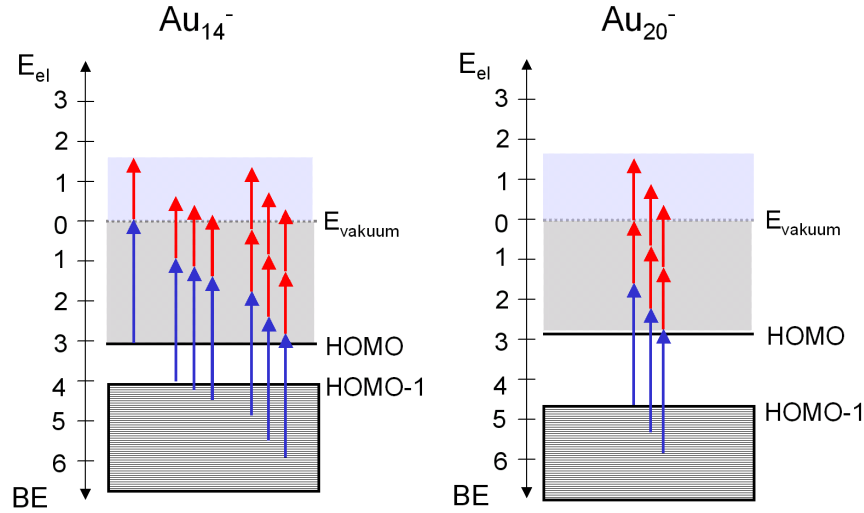


Abbildung 5.19: Prozesse, die unmittelbar nach der optischen Anregung ($t \approx 0$ fs) zur Photoemission in Au_{14}^- und Au_{20}^- führen können. Einfarben-Zwei-Photonenprozesse werden nicht gezeigt. Die energetische Lage von HOMO und HOMO-1 wurden anhand der Photoelektronenspektren der Wang-Gruppe [58,99] abgeleitet. Die graue Fläche zwischen Vakuumniveau und HOMO entspricht der unbesetzten Zustandsdichte und ist derzeit unbekannt.

Zustand des neutralen Clusters erreicht. In einem Einteilchenbild entspricht das dem Transfer eines Elektrons aus dem HOMO in ein Orbital nahe des Vakuumniveaus, welches dann mit Hilfe eines 1,56 eV-Photons abgelöst wird (Abb. 5.19). Größtenteils erfolgt allerdings bei der Anregung mit dem 3,12 eV-Laser sowohl bei Au_{14}^- , als auch bei Au_{20}^- ein Elektronentransfer aus dem d-Band in unbesetzte Orbitale oberhalb der Bandlücke. Anders als im Fall der 1,56 eV-Anregung (siehe Kap. 5.1.1, S. 31) sind somit Elektronen aus dem d-Band an der Relaxation beteiligt. In Au_{14}^- kann die anschließende Ablösung von Elektronen dann entweder mit Hilfe von ein oder zwei 1,56 eV-Photonen erfolgen. Bei Au_{20}^- ist Photoemission energetisch ausschließlich mit Hilfe von zwei 1,56 eV-Photonen möglich.

Im Fall von Au_{20}^- und teilweise auch in Au_{14}^- werden durch Absorption eines 3,12 eV-Photons offensichtlich unbesetzte Orbitale nahe des HOMO besetzt. Im Gegensatz zu den kleineren Goldclustern, wo HOMO und LUMO durch eine beträchtliche Energielücke von etwa 1,5 eV getrennt sind (siehe Kap. 5.1.1), scheint dieser Abstand also bei Au_{20}^- und Au_{14}^- wesentlich geringer zu sein.

Aufgrund der Anregung von Elektronen aus dem d-Band mit seiner hohen elektronischen Zustandsdichte, können in Au_{14}^- und Au_{20}^- eine Vielzahl unterschied-

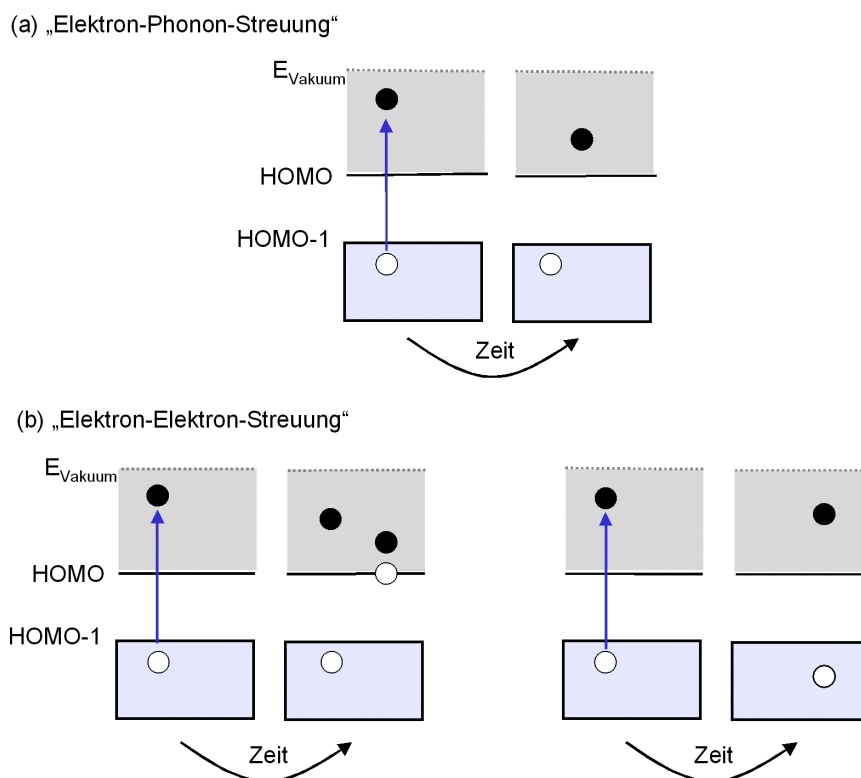


Abbildung 5.20: Denkbare Relaxationsprozesse in Au_{14}^- und Au_{20}^- .

licher elektronisch angeregter Zustände erreicht werden. Das zeitabhängige Verhalten der Photoelektronenintensität reflektiert demnach die Dynamik verschiedener elektronisch angeregter Zustände. Es werden mehrere Relaxationsprozesse gemittelt beobachtet. Das macht die Unterscheidung einzelner Relaxationskanäle praktisch unmöglich. Im Folgenden wird nun diskutiert, welche Relaxationsprozesse zum zeitabhängigen Verhalten der gesamten Photoelektronenintensität von Au_{14}^- und Au_{20}^- beitragen.

Beim Cluster-Analog zur Elektron-Phonon-Streuung in Festkörpern geht ein elektronischer Zustand in einen niederenergetischeren elektronischen Zustand über. Dabei korrelieren die beteiligten elektronischen Zustände mit dem gleichen neutralen Endzustand. Der Prozess ist mit der Anregung von Schwingungen verbunden. Im Einteilchenbild lässt sich das anhand von Abb. 5.20(a) anschaulich erklären. Ein heißes Elektron oberhalb des HOMO wird in ein darunterliegendes Orbital transferiert. Die Überschussenergie fließt in das Schwingungssystem. Im Photoelektronenspektrum beobachtet man eine kontinuierliche Verschiebung des Peaks. Dieser Prozess läuft offensichtlich sowohl bei Au_{14}^- , als auch bei Au_{20}^- ab.

Das erklärt die in den Spektren beobachtete Verschiebung zu niedrigerer kinetischer Energie.

Es sind auch elektronische Relaxationsprozesse wie im Fall von Au_7^- denkbar (siehe Abb. 5.20 (b)). Aus energetischen Gründen können diese jedoch nur ohne einen Transfer von weiteren Elektronen über die Bandlücke stattfinden. Denkbar ist eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen oberhalb der Bandlücke. Eine weitere Möglichkeit ist der Elektronentransfer des heißen Elektrons in ein darunter liegendes Orbital, wobei die überschüssige Energie vom Loch unterhalb des HOMO aufgenommen wird (siehe Abb. 5.20 (b) rechts).

Im Inset von Abb. 5.17 und 5.18 ist jeweils das integrierte zeitabhängige Photoelektronensignal als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Daten wurden mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System ausgewertet. Das ergab im Fall von Au_{14}^- eine Zeitkonstante von $\tau = 1,4 \pm 0,4$ ps und im Fall von Au_{20}^- eine Zeitkonstante von $\tau = 1,2 \pm 0,2$ ps. Die zeitabhängige Gesamtintensität enthält Beiträge, die aus der Abfrage verschiedener elektronisch angeregter Zustände hervorgehen und entspricht demnach der mittleren Zeit, in der die Cluster in Zustände übergehen, aus denen mit Hilfe des 1,56 eV-Probepulses keine Elektronen mehr abgelöst werden können. Es überrascht ein wenig, dass sich die Daten mit einem einfachen Zwei-Niveau-System anpassen lassen. Schließlich können elektronische Relaxationsprozesse einen starken Einfluss auf das Übergangsdipolmoment haben, was sich auf die Intensität auswirken kann (siehe Kap. 5.1.1). Bedenkt man allerdings, dass das zeitabhängige Photoelektronensignal im Fall der 3,12 eV-Anregung von Anfang an aus Beiträgen verschiedener elektronischer Zustände mit unterschiedlichen Übergangsdipolmomenten resultiert, so haben offensichtlich Änderungen des Übergangsdipolmoments bei einzelnen Relaxationsschritten keinen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtintensität.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass man sowohl bei Au_{14}^- , als auch bei Au_{20}^- eine Vielzahl verschiedener Relaxationskanäle parallel beobachtet. Die Relaxation findet vor allem über das Cluster-Analog zur Elektron-Phonon-Streuung sowie elektronische Relaxationsprozesse statt. Aufgrund der großen Bandlücke zwischen HOMO und HOMO-1 ist die Anzahl der Elektronen, die in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO transferiert werden können, begrenzt. Die elektronischen Relaxationsprozesse finden daher zwischen wenigen Elektronen statt. Die Anregung einer Vielzahl von Sekundärelektronen bleibt aus.

Bei der Betrachtung der zeitaufgelösten Spektren in Abb. 5.17 und 5.18 fällt auf, dass die Photoelektronenintensität in diesen Systemen jeweils auf null abfällt. Offensichtlich übersteigt im Verlauf der Relaxation die Bindungsenergie

der („heißen“) Elektronen die Photonenenergie des Abfragepulses. Somit kann keine Einphotonen-Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses erfolgen. Die Anregungsenergie kann lediglich vom Elektronen- in das Schwingungssystem fließen und nicht umgekehrt. Das mag zum einen an der diskreten elektronischen Struktur der Goldcluster liegen. Somit ist ein großer Energiebetrag notwendig um den nächsthöheren elektronisch angeregten Zustand zu erreichen. Ein weiterer Grund ist, dass sich einmal angeregte Schwingungsmoden über interne Schwingungsenergie-Umverteilung (IVR) schnell auf andere Schwingungsmoden verteilen. Die Geometrie, in der die energetische Entartung der, bei der internen Konversion beteiligten, Zustände vorliegt, wird somit nicht mehr erreicht. Damit wird ein Rücktransfer von Energie in das Elektronensystem verhindert. In Systemen mit niedriger HOMO-LUMO-Bandlücke mag das anders sein (vgl. Kap. 5.2.2, S. 80).

5.2 Elektronische Relaxationsprozesse in Wolframclustern

Im folgenden Abschnitt werden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Wolframclustern W_n^- ($n = 3, 4, \dots, 14$) diskutiert. Die optische Anregung erfolgte mit Femtosekundenpulsen der Photonenenergie $h\nu_{pump} = 1,56$ eV, die Abfrage durch Photoemission mit Hilfe von Femtosekundenpulsen der Photonenenergie $h\nu_{probe} = 3,12$ eV. Wie bereits in Kap. 4 (S. 25) diskutiert, zeichnen sich Wolframcluster durch eine wesentlich kompliziertere elektronische Struktur im Valenzbereich aus als Goldcluster. Das erschwert die Interpretation der zeitaufgelösten Spektren in ganz erheblichem Umfang. Um zumindest ein qualitatives Bild von den auftretenden Relaxationsmechanismen zu erhalten, wurden daher stark vereinfachte Annahmen auf der Basis eines einfachen Einteilchenbilds gemacht.

5.2.1 W_n^- ($n = 3, 4, 5$)

W_3^-

Abb. 5.21 zeigt zum Vergleich jeweils ein Photoelektronenspektrum, das mit Hilfe von Femtosekundenpulsen der Photonenenergie $h\nu_{probe} = 3,12$ eV aufgezeichnet wurde (reines Abfragespektrum), sowie eines, das aufgrund von Zweiphotonen-Photoemission mit Hilfe der Photonenenergien $h\nu_{pump} = 1,56$ eV und $h\nu_{probe} = 3,12$ eV von Anregungs- und Abfragepuls entstand. Beim reinen Abfragespektrum lassen sich im Bindungsenergiebereich $1,4 < BE < 2,0$ eV einzelne Linien unter Zuhilfenahme eines Fits (grüne Kurven in Abb. 5.21) unterscheiden. Man erhält einen mittleren energetischen Abstand der benachbarten Linien von etwa 125 meV. Die vertikale Ablöseenergie (VDE), die adiabatische Ablöseenergie (Elektronenaffinität EA) und die HOMO-LUMO-Bandlücke E_{HL} lassen sich direkt anhand des Spektrums bestimmen. In Übereinstimmung mit der Literatur [44, 70] erhält man die Werte $VDE = 1,51$ eV, $EA = 1,4$ eV und $E_{HL} = 150$ meV (siehe auch Abb. 4.1, S. 26). Die Photoelektronenintensität fällt bei Bindungsenergien unterhalb der Elektronenaffinität stark ab. Die Restintensität im Bindungsenergiebereich zwischen Elektronenaffinität und Vakuumniveau ist auf Mehrphotonen-Photoemission des Abfragepulses zurückzuführen.

Das Anregungs-Abfrage-Spektrum ist für Bindungsenergien unterhalb der Elektronenaffinität gezeigt (blaue Kurve in Abb. 5.21). Seine Struktur im Energiebereich $0 < BE < 1,5$ eV weist eine deutliche Ähnlichkeit zum reinen Abfragespektrum im Energieintervall $1,5 < BE < 3$ eV auf. In einem einfachen Einteilchenbild lassen sich anhand eines Vergleichs zwischen Anregungs-

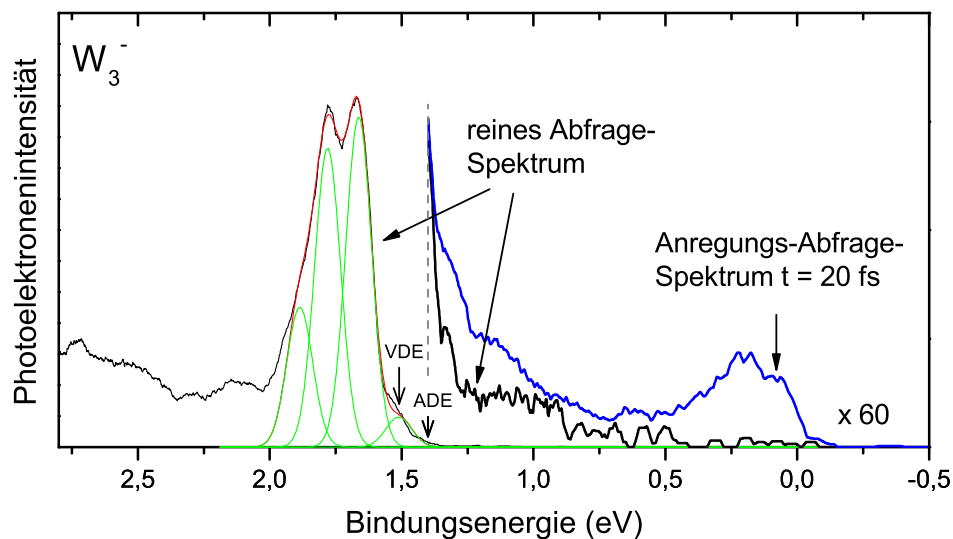


Abbildung 5.21: W_3^- . Das „reine Abfragespektrum“ wurde mit Hilfe von Femtosekundenpulsen der Photonenenergie $h\nu = 3,12$ eV aufgenommen. Beim Anregungs-Abfrage-Spektrum erfolgte die Anregung mit $h\nu_{pump} = 1,56$ eV. Die Photoemission erfolgte mit $h\nu_{probe} = 3,12$ eV nach einer zeitlichen Verzögerung von $t = 20$ fs. Die Photoelektronenintensität im Bindungsenergiebereich $BE < EA$ wurde jeweils mit dem Faktor 60 multipliziert.

Abfrage-Spektrum und reinem Abfragespektrum Rückschlüsse auf die energetische Lage der unbesetzten Orbitale zwischen HOMO und Vakuumniveau ziehen. Das Anregungs-Abfrage-Spektrum nahe des Zeitnullpunkts gibt demnach ein Abbild der Projektion der besetzten Zustandsdichte unterhalb des HOMO auf die unbesetzte Zustandsdichte oberhalb des HOMO wieder, wobei die Übergangswahrscheinlichkeiten durch die jeweiligen Matrixelemente vorgegeben sind. Die Ähnlichkeit zwischen Anregungs-Abfrage-Spektrum und reinem Abfragespektrum kann demnach als Indiz dafür gewertet werden, dass die unbesetzten Orbitale annähernd gleichmäßig zwischen HOMO und Vakuumniveau verteilt sind. Die breite Linie bei $BE = 0,2$ eV entspricht somit elektronisch angeregten Zuständen, die durch den Transfer von Elektronen nahe des HOMO in unbesetzte Orbitale nahe des Vakuumniveaus entstanden.

Anders als bei der 1,56 eV-Anregung von Au_{5-8}^- (Kap. 5.1.1) können bereits beim kleinsten Wolframcluster W_3^- bei der Absorption eines Photons der Energie $h\nu_{pump} = 1,56$ eV mehrere elektronisch angeregte Zustände des Anions erreicht

werden. DFT-Rechnungen von Balasubramanian et al. [86] zeigen etwa, dass innerhalb von 1,56 eV oberhalb des elektronischen Grundzustands acht elektronisch angeregte Zustände erreichbar sind. In das zeitabhängige Verhalten fließen demnach Relaxationsprozesse unterschiedlicher elektronisch angeregter Zustände ein, die bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses in unterschiedlichen neutralen Endzuständen resultieren.

Die Anregungs-Abfrage-Spektren für Verzögerungszeiten bis 800 ps sind in Abb. 5.22 dargestellt. Bei $t = -100$ fs erreicht der Abfragepuls die Cluster zeitlich vor dem Anregungspuls und das Spektrum entspricht dem reinen Abfragespektrum im gleichen Energiebereich. Das darin sichtbare Photoelektronensignal ist auf Einfarben-Zweiphotonenprozesse zurückzuführen und verursacht lediglich ein zeitunabhängiges Untergrundsignal. Bei zeitlichem Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls taucht dann eine Linie (I) bei 0,2 eV auf. Diese erreicht ihre maximale Intensität nach $t \approx 40$ fs. Ab einer Verzögerungszeit von $t = 100$ fs taucht zusätzlich eine Linie (II) bei einer Bindungsenergie von 0,5 eV, sowie eine breite Intensitätsverteilung (III) bei etwa 1 eV auf. Bei Verzögerungszeiten ab $t = 100$ fs ist bei Linie I mit zunehmenden Verzögerungszeiten eine Verschiebung hin zu höherer Bindungsenergie sichtbar. Bei $t = 140$ fs verschmelzen I und II zu einer breiten Linie. Diese wandert dann langsam weiter zu höherer Bindungsenergie, wird zunehmend breiter und nimmt dann mit der Zeit ab. Allerdings ist selbst bei einer Verzögerungszeit von 800 ps noch eine geringe, aber signifikante, breit verteilte Photoelektronenintensität bei einer Bindungsenergie von etwa 0,7 eV sichtbar. Zusätzlich tauchen in den Spektren bei einzelnen Verzögerungszeiten einzelne Linien auf, bei denen jedoch fraglich ist ob diese lediglich durch statistische Schwankungen hervorgerufen werden. So etwa bei $t = 140$ fs und $t = 160$ fs bei einer Bindungsenergie von 0,9 eV. Das schnelle Auftauchen von einzelnen Linien, insbesondere das verspätete Anwachsen von (II), kann als Hinweis für das Auftreten von elektronischen Relaxationsprozesse gewertet werden, wie sie bereits im Fall der 3,12 eV-Anregung von Au^- (vgl. Kap. 5.1.2, S. 51 und Kap. 2.2, S. 12) diskutiert wurden. Gleichzeitig tragen auch andere Relaxationsprozesse wie Geometrierelaxation, bzw. Elektron-Phonon-Streuung zur Dynamik bei. Da diese Prozesse auf einer langsameren Zeitskala auftreten als die elektronischen Relaxationsprozesse, fällt die Identifizierung dieser Prozesse anhand der Spektren schwer.

In Abb. 5.23 ist die gesamte zeitabhängige Photoelektronenintensität im Energiebereich zwischen Elektronenaffinität und Vakuumniveau integriert und als Funktion der Zeit aufgetragen. Das Intensitätsmaximum wird bei einer Verzögerungszeit von etwa 120 fs erreicht. Dieser verspätete Anstieg ist ein Hinweis darauf, dass der Großteil des zeitabhängigen Photoelektronensignals auf-

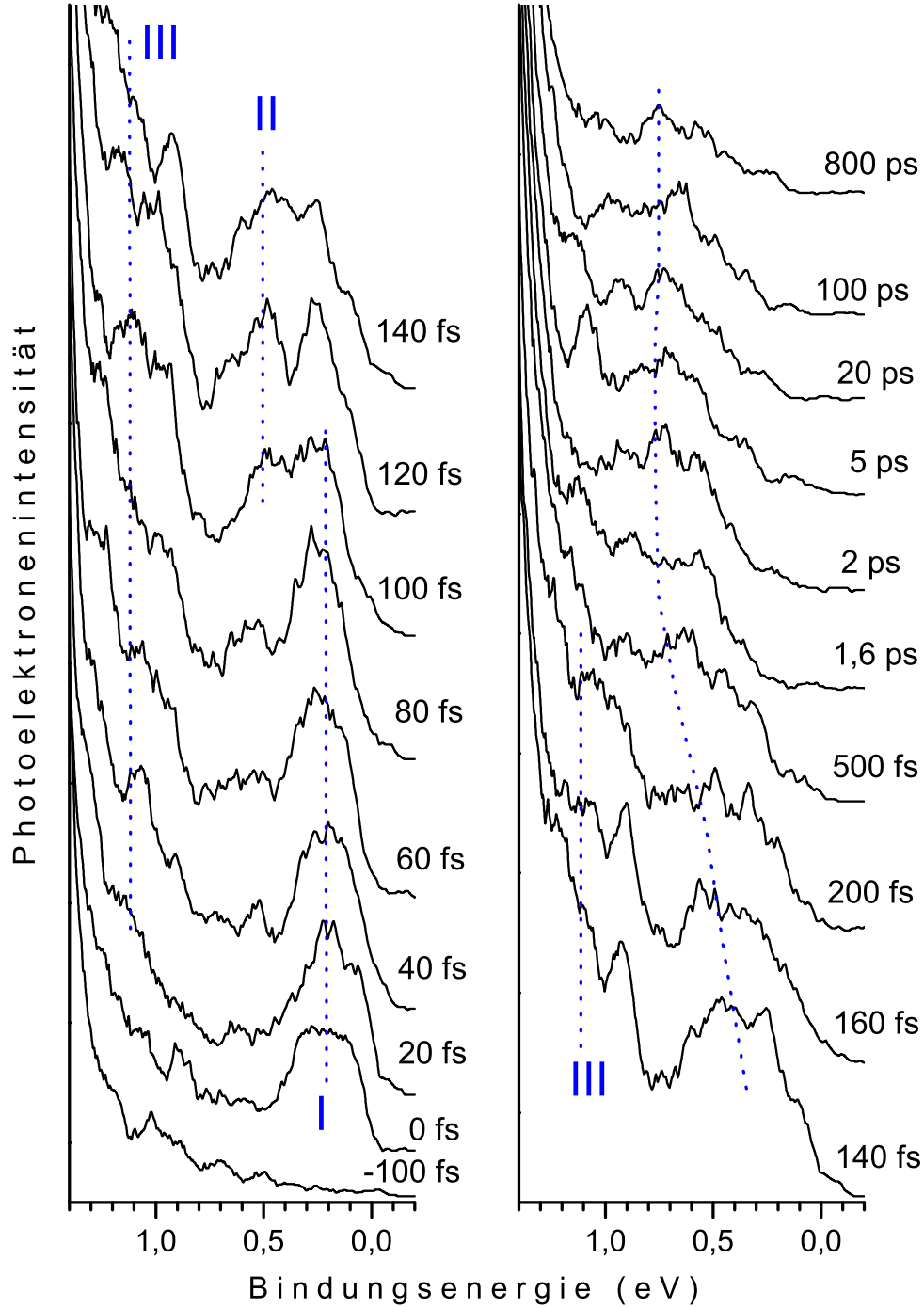


Abbildung 5.22: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des Wolfram Trimers W_3^- . Anregung: $h\nu_{pump} = 1,56$ eV. Abfrage: $h\nu_{probe} = 3,12$ eV.

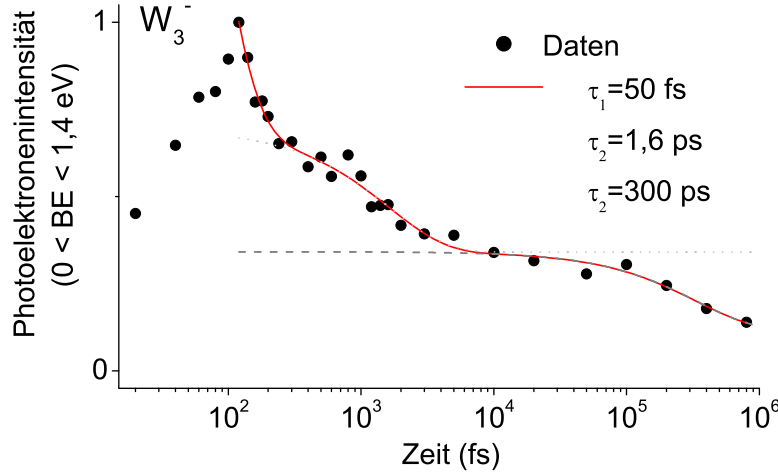


Abbildung 5.23: W_3^- . Zeitlicher Verlauf der im Bindungsenergiebereich $0 < BE < 1,4$ eV integrierten Photoelektronenintensität. An die Daten wurde die Summe aus drei Exponentialfunktionen mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 50$ fs, $\tau_2 = 1,6$ ps und $\tau_3 = 300$ ps angepasst.

grund von Sekundärprozessen zustande kommt und nicht durch direkte Anregung durch ein $1,56$ eV-Photon. So verursacht die Anregung zusätzlicher Elektron-Loch-Paare einen verspäteten Intensitätsanstieg. Nach Erreichen der maximalen Intensität lässt sich die Intensitätsabnahme durch die Summe dreier Exponentialfunktionen, $Y(t) = Y_0 + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2} + A_3 \cdot e^{-t/\tau_3}$, mit Verzögerungszeit t , der Photoelektronenintensität $Y(t)$ und den Zeitkonstanten τ_1 , τ_2 und τ_3 , anpassen. Dadurch erhält man einen groben Überblick über die Zeitskala, auf der sich der Abfall abspielt. Der anfängliche Abfall ab $t = 120$ fs findet auf einer Zeitskala von $\tau_1 = 50$ fs statt. Dieser schnelle Intensitätsabfall ist offensichtlich auf elektronische Relaxationsprozesse zurückzuführen, die zu einer schnellen Veränderung des Wirkungsquerschnitts führen. Die weitere Abnahme findet innerhalb von etwa $\tau_2 = 1,6$ ps statt. Auf dieser Zeitskala läuft der Energietransfer vom Elektronen- in das Schwingungssystem ab. Die kinetische Energie des Kerngerüsts steigt an und durch Geometrieänderungen laufen einzelne elektronische Zustände aus dem durch die Photonenenergie des Abfragelasers gegebenen Beobachtungsfenster heraus. Der langsame Abfall der Intensität zu späteren Zeiten ist offensichtlich auf einzelne elektronische Zustände zurückzuführen, die sich durch eine längere Lebensdauer auszeichnen.

W_4^-

Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von W_4^- sind in Abb. 5.24 dargestellt. Bei zeitlichem Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls taucht in den Spektren eine Linie bei einer Bindungsenergie von 0,3 eV auf. Die zeitliche Entwicklung dieser Linie ist in Abb. 5.24(a) dargestellt. Die maximale Intensität wird bei einer Verzögerungszeit von $t = 40$ fs erreicht. Wie auch bei W_3^- ist davon auszugehen, dass bei der optischen Anregung verschiedene elektronisch angeregte Zustände erreicht werden. Demnach ist das zeitabhängige Verhalten also auf die Relaxation verschiedener elektronisch angeregter Zustände zurückzuführen, und es ist anhand der Spektren praktisch unmöglich, die Dynamik einzelner elektronisch angeregter Zustände zu unterscheiden. Trotzdem lassen sich anhand der Spektren Aussagen über die Natur der auftretenden Relaxationsprozesse treffen. Die Linie verbreitert sich bis $t = 80$ fs und nimmt dann wieder ab. Dabei verlagert sich der Schwerpunkt hin zu höherer Bindungsenergie. Nach $t = 200$ fs ist nur noch eine zu höherer Bindungsenergie hin abfallende strukturlose Intensitätsverteilung sichtbar.

Betrachtet man die zeitaufgelösten Spektren über den gesamten Energiebereich (Abb. 5.24 (b)), so erkennt man deutlich, dass mit zunehmender Verzögerungszeit eine breite Intensitätsverteilung im Bindungsenergiebereich $0,8 < BE < 1,5$ eV auftaucht. Diese erreicht ihr Maximum deutlich später als die zeitabhängige Linie bei einer Bindungsenergie von $BE = 0,3$ eV und ist außerdem wesentlich intensiver. Ein Vergleich der maximalen Intensitäten, also der integrierten Photoelektronenintensität im Bereich $0,8 < BE < 1,5$ eV bei $t = 120$ fs und bei $0 < BE < 0,4$ eV bei $t = 40$ fs, ergibt ein Verhältnis $I_{max}^1 : I_{max}^2$ von 12:1. Nachdem das Maximum der Gesamtintensität bei etwa 120 fs erreicht ist, beobachtet man eine exponentielle Abnahme mit einer Zeitkonstante von $\tau_2 = 740 \pm 50$ fs. Die Photoelektronen-Zählrate fällt dabei nicht auf den bei negativen Verzögerungszeiten gemessenen Wert ab, sondern verbleibt bei etwa einem Viertel der maximal erreichten Intensität.

Elektronische Relaxationsprozesse in W_4^-

Der starke Anstieg der Photoelektronenintensität im Bindungsenergiebereich $0,8 < BE < 1,5$ eV entsteht in einem Sekundärprozess aufgrund von elektronischen Relaxationsprozessen. Das ist anschaulich in Abb. 5.24(c) dargestellt. Durch Absorption eines Photons werden Elektronen in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO transferiert. Die Cluster werden in einfach angeregte elektronische Zustände überführt. Pro absorbiertem Photon und Cluster entsteht jeweils ein Elektron-Loch-Paar. In Folge eines elektronischen Relaxationsprozesses geben

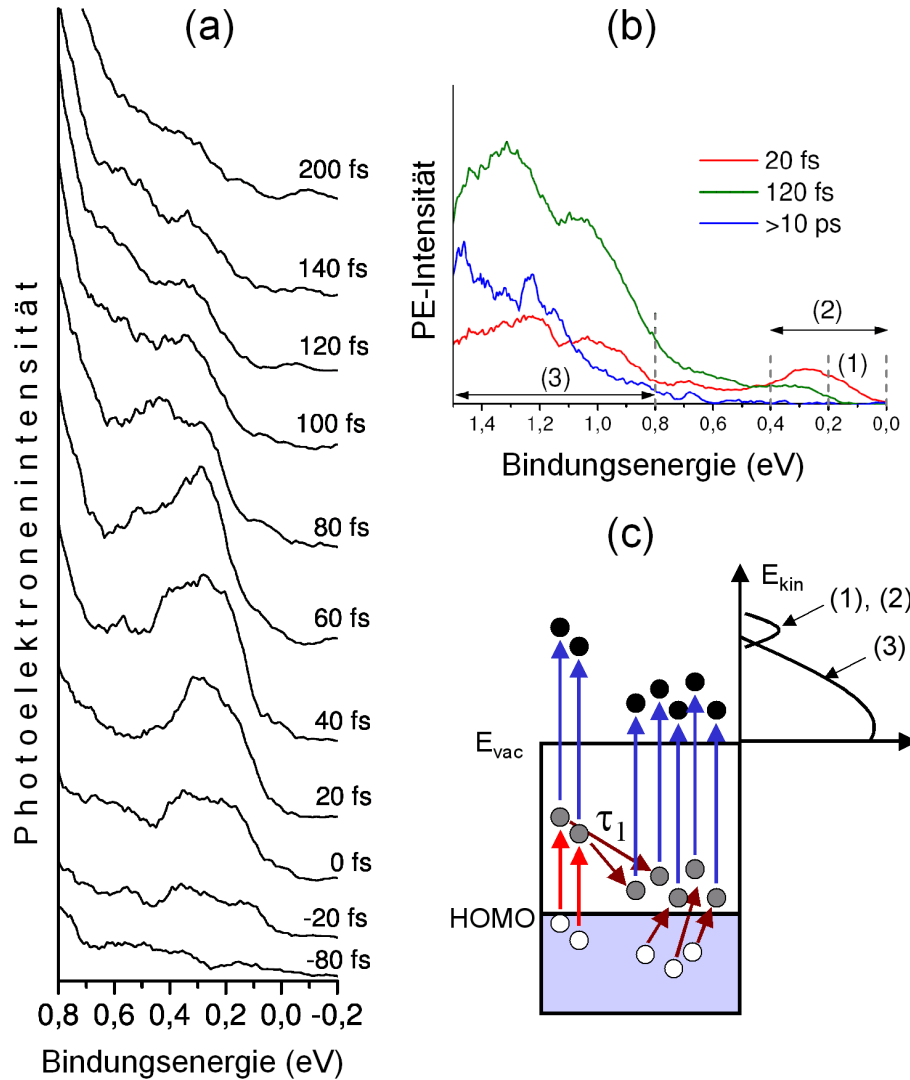


Abbildung 5.24: W_4^- . Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren (a) und (b). In (b) sind die bei der Auswertung der Daten (Abb. 5.25) genutzten Energieintervalle (1), (2) und (3) eingezeichnet. Man beachte den Intensitätsunterschied zwischen (2) und (3). (c) Schematische Darstellung der Populationsdynamik. Die aufgrund optischer Anregung erzeugten Elektron-Loch-Paare bewirken über schnelle elektronische Relaxationsprozesse den Transfer weiterer Elektronen in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO.

die „heißen“ Elektronen oberhalb des HOMO dann einen Teil ihrer Energie an Elektronen unterhalb des HOMO ab. Dadurch erfolgt ein Elektronen-Transfer in unbesetzte Zustände oberhalb des HOMO. Es entstehen mehrfach angeregte elektronische Zustände. Das entspricht jeweils einer internen Konversion unter Beteiligung unterschiedlicher neutraler Endzustände (vgl. Kap. 2.2, S. 12). Nach einigen Relaxationsschritten können sukzessive Elektronen in Orbitale oberhalb des HOMO transferiert werden. Das kann zumindest einen Teil des Intensitätsanstieg im Bindungsenergiebereich $0,8 < \text{BE} < 1,4 \text{ eV}$ erklären. Der starke Intensitätsanstieg um etwa eine Größenordnung lässt allerdings auch darauf schließen, dass der Wirkungsquerschnitt für die Photoemission mit Hilfe des Abfragepulses ansteigt.

Um diese Interpretation auch quantitativ zu bestätigen und um die gemittelte Zeitkonstante, auf der ein Übergang vom einfach angeregten zum mehrfach angeregten Zustand abläuft, zu bestimmen, wurden die Daten mit Hilfe eines auf den optischen Bloch-Gleichungen basierenden Modells ausgewertet. Dieses enthält zwei Beiträge: Der erste Beitrag $n_1(t)$ entspricht den aufgrund der Absorption eines Photons der Energie $h\nu_{\text{pump}} = 1,56 \text{ eV}$ bevölkerten einfach angeregten Zuständen. Der zweite Beitrag $n_2(t)$ enthält die mehrfach angeregten elektronischen Zustände, die aufgrund von elektronischen Relaxationsprozessen entstehen. Für $n_2(t)$ wird eine gemittelte Lebensdauer τ_2 angenommen. Die Populationsdynamik von $n_1(t)$ wird unter Verwendung der optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System beschrieben (siehe Anhang A.1, S. 91). Der Anstieg von $n_2(t)$ verläuft aufgrund der Abnahme von $n_1(t)$. Das wurde berücksichtigt, indem das aus den optischen Bloch-Gleichungen bestehende Differentialgleichungssystem mit der Ratengleichung

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{n_1(t)}{\tau_1} - \frac{n_2(t)}{\tau_2} \quad (5.6)$$

ergänzt wurde.

Um die Pulsdauer des Abfragepulses zu berücksichtigen, wurde die Lösung des Differentialgleichungssystems noch mit der Einhüllenden des Abfragepulses gefaltet. An die Datensätze (1), (2) und (3) wurden daher die Gleichungen

$$Y_{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n_1(\tau) \cdot I_{UV}(\tau - t) d\tau \quad (5.7)$$

$$Y_{(2)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (a n_1(\tau) + b n_2(\tau)) \cdot I_{UV}(\tau - t) d\tau \quad (5.8)$$

$$Y_{(3)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} n_2(t) \cdot I_{UV}(\tau - t) d\tau \quad (5.9)$$

angepasst.

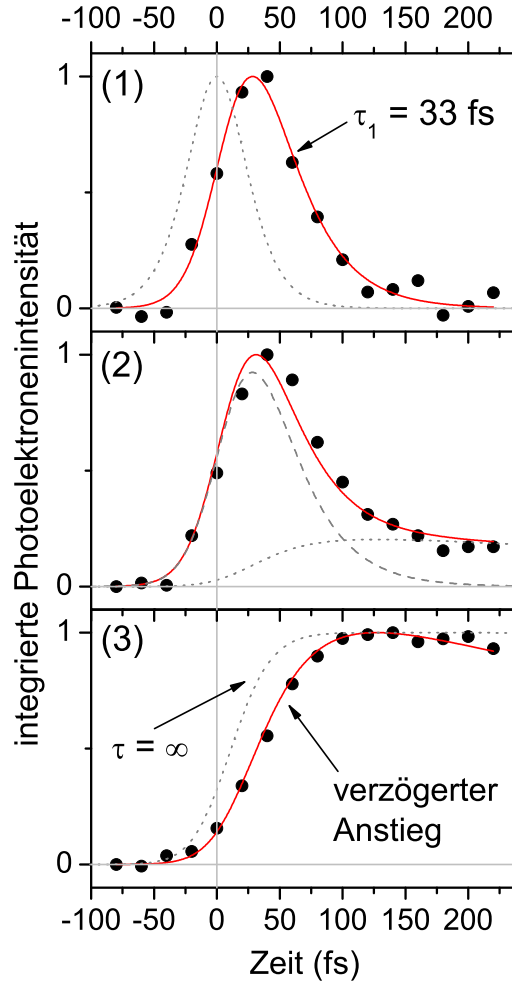


Abbildung 5.25: W_4^- . Verlauf der über die Bindungsenergiebereiche $0 < BE < 0,2 \text{ eV}$ (1), $0 < BE < 0,4 \text{ eV}$ (2) und $0,8 < BE < 1,5 \text{ eV}$ (3) integrierten Photoelektronenintensität. An die drei Datensätze wurde simultan Gl. (5.7)-(5.9) angepasst (rote Linie). Der Fit ergibt eine mittlere Zeitkonstante der internen Konversion von $\tau_1 = 33 \pm 10 \text{ fs}$. Die gepunktete Linie (1) entspricht der Kreuzkorrelation. Die gestrichelte und gepunktete Kurven in (2) entsprechen jeweils den Anteilen, die aufgrund von direkter optischer Anregung bzw. aufgrund von Sekundärprozessen zustande kommen. Die gepunktete Linie in (3) entspricht der Lösung für die optischen Blochgleichungen bei unendlicher Lebensdauer des angeregten Zustands.

In Abb. 5.25 ist die aufsummierte Photoelektronenintensität für die drei Energiebereiche (1) $0 < BE < 0,2$ eV, (2) $0 < BE < 0,4$ eV und (3) $0,8 < BE < 1,5$ eV als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Energiebereich (1) enthält nur den hochenergetischsten Teil des Peaks und lässt sich mit $Y_{(1)}(t)$ beschreiben. Integriert man über den gesamten Peak bei 0,3 eV (2), so reicht eine Komponente nicht mehr aus. Der Intensitätsanstieg gleicht zwar dem von (1), wird aber später durch die einsetzenden Sekundärprozesse überlagert (siehe auch Abb. 5.24(c)). $Y_{(2)}(t)$ enthält daher die beiden Komponenten $n_1(t)$ und $n_2(t)$. Der Bereich bei hoher Bindungsenergie (3) kommt dagegen beinahe ausschließlich aufgrund von Sekundärprozessen zustande. $Y_{(3)}(t)$ enthält demnach nur eine Komponente $n_2(t)$. Die drei Datensätze wurden simultan gefittet, woraus die Zeitkonstante der internen Konversion $\tau_1 = 33 \pm 10$ fs bestimmt wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass τ_1 sowohl in $Y_{(1)}(t)$, als auch in $Y_{(2)}(t)$ und $Y_{(3)}(t)$ enthalten ist. Im Bereich (1) kann τ_1 auch aus einem Bloch-Fit alleine bestimmt werden. Im Bereich (3) folgt τ_1 aus dem verzögerten Anstieg der Photoelektronenintensität. Das wird deutlich, wenn man die Intensität im Bereich (3) mit der Lösung der optischen Bloch-Gleichungen für ein einfaches Zwei-Niveausystem vergleicht. In einem solchen Modell erfolgt der Intensitätsanstieg am langsamsten bei einer Lebensdauer von $\tau \rightarrow \infty$ (gepunktete Linie in Abb. 5.25(3)). Der beobachtete Intensitätsverlauf im Bereich (3) lässt sich demnach nicht durch ein Zwei-Niveausystem beschreiben. Der verzögerte Anstieg ist vielmehr ein Beleg dafür, dass die Intensität im Bindungsenergiebereich $0,8 < BE < 1,5$ eV als Sekundärprozess interpretiert werden muss, der erst aufgrund des Zerfalls der Population $n_1(t)$ zustande kommt.

Die mittlere Zeitkonstante für die elektronischen Relaxationsprozesse τ_1 liegt in der gleichen Größenordnung wie die Laserpulsdauer von 40 fs. Die Bestimmung solch kurzer Lebensdauern ist mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen (siehe Anhang, S. 91) möglich, wenn der Zeitnullpunkt exakt festgestellt werden kann. Wie in Abb. 5.25 erkennbar ist, unterscheidet sich der Intensitätsverlauf von Bindungsenergiebereich (1) nämlich kaum von der Kreuzkorrelation zwischen Anregungs- und Abfragepuls. Dieser ist allerdings deutlich gegen die Kreuzkorrelation verschoben. Das Maximum wird erst 40 fs nach dem Zeitnullpunkt erreicht. Das zeigt, wie wichtig eine genaue Kenntnis des Zeitnullpunkts in der Wechselwirkungszone ist.

Zeitabhängiges Verhalten für $t > 1$ ps

In Abb. 5.26 ist der Verlauf der gesamten zeitabhängigen Photoelektronenintensität dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass auch nach dem exponentiellen

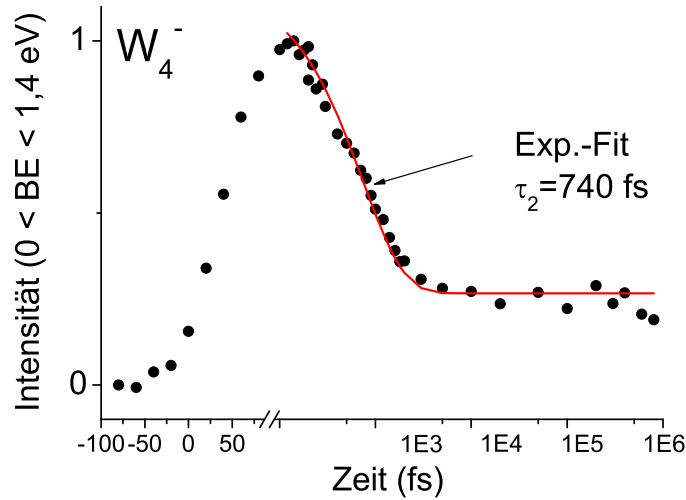


Abbildung 5.26: W_4^- . Verlauf der gesamten zeitabhängigen Photoelektronenintensität. An den Abfall wurde eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante $\tau_2 = 740$ fs angepasst. Man erkennt deutlich, dass die Photoelektronenzählrate bis in den Nanosekundenbereich hinein nicht vollständig abfällt.

Abfall mit der Zeitkonstante $\tau_2 = 740 \pm 50$ fs ein Teil der Intensität erhalten bleibt. Diese Restintensität bleibt über weite Zeiten bis in den Nanosekundenbereich annähernd konstant. Auch die Form des Spektrums ändert sich in diesem Zeitintervall nicht.

Im Zuge der elektronischen Relaxationsprozesse setzt auch ein Energiefluss in das Schwingungssystem ein. Die Zunahme der kinetischen Energie der Kerne kann zu Geometrieänderungen sowie zu einem Schmelzen des Clusters führen. Diese Geometrieänderungen haben, wie bereits bei Goldclustern gezeigt, einen Einfluss auf die Bindungsenergie. Aufgrund der geringen Bandlücke von Wolframclustern ist hier allerdings auch ein Energietransfer vom Schwingungs- in das Elektronensystem denkbar. Das unterscheidet die Wolframcluster deutlich von den Goldclustern. In Wolframclustern stellt sich offensichtlich ein energetisches Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Schwingungssystem ein. Die annähernd konstant bleibende Restintensität kann also als Hinweis auf ein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Schwingungssystem aufgefasst werden. Diese Vermutung wird durch das Auftreten thermionisch emittierter Elektronen in den Photoelektronenspektren von Wolframclustern [44, 62–66] erhärtet.

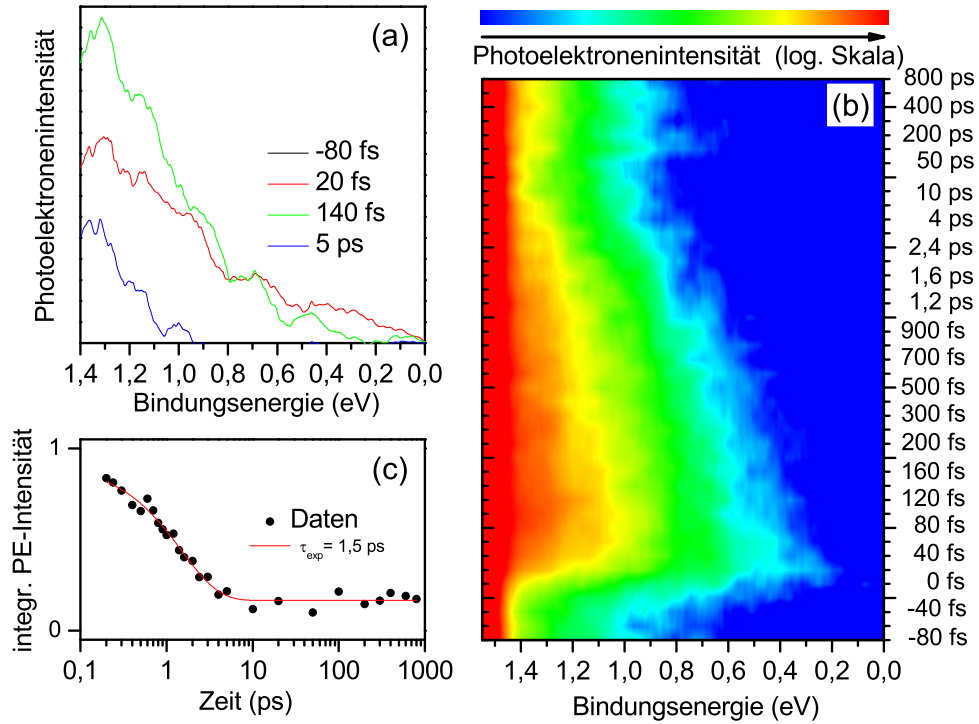


Abbildung 5.27: W_5^- . Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren in der konventionellen (a), sowie in der Falschfarbendarstellung (b). (c) Aufintegrierte Photoelektronenintensität im Bindungsenergiebereich $0 < BE < 1,4$ eV als Funktion der Verzögerungszeit. Ein Fit mit einer Exponentialfunktion ergibt eine Zeitkonstante $\tau = 1,5$ ps.

W_5^-

Die zeitaufgelösten Spektren des Pentamers W_5^- sind in Abb. 5.27 dargestellt. Bereits bei kurzen Verzögerungszeiten (etwa $t = 20$ fs) lassen sich keine einzelnen Linien unterscheiden. Man beobachtet vielmehr eine zu höherer Bindungsenergie hin zunehmende Intensitätsverteilung im Bindungsenergiebereich unterhalb der Elektronenaffinität ($BE < 1,5$ eV). Für lange Verzögerungszeiten ($200 \text{ fs} < t < 800 \text{ ps}$) beobachtet man ein ganz ähnliches Verhalten wie auch im Fall von W_3^- und W_4^- . Der Verlauf der Gesamtintensität kann durch einen exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von $\tau = 1,5$ ps wiedergegeben werden (siehe Abb. 5.27 links unten). Offensichtlich bleiben, wie auch bei W_3^- und W_4^- , einige Orbitale oberhalb des HOMO für lange Verzögerungszeiten über den Nanosekundenbereich hinaus

besetzt und es stellt sich ein energetisches Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Schwingungssystem ein.

Anders als im Fall von W_4^- , wo die zeitabhängige Photoelektronenintensität in einzelnen Energiebereichen zwischen HOMO und Vakuumniveau erst stark verzögert aufgrund von Sekundärprozessen ansteigt, beobachtet man in W_5^- keinen verzögerten Anstieg. Anhand der zeitunabhängigen Photoelektronenspektren (siehe Abb. 4.1, S. 26) lässt sich folgern, dass die besetzte elektronische Zustandsdichte in W_5^- , anders als im Fall von W_4^- oder auch W_3^- , im Bindungsenergiebereich $1,5 < BE < 2,8$ eV annähernd konstant verläuft. Bei der Absorption eines Photons der Energie $h\nu_{pump} = 1,56$ eV können die unbesetzten Orbitale zwischen HOMO und Vakuumniveau demnach wohl annähernd gleichmäßig besetzt werden. Dabei sind auch die unbesetzten Orbitale offensichtlich kontinuierlich über den Energiebereich vom HOMO bis zum Vakuumniveau verteilt. Anschaulich betrachtet wird pro Cluster jeweils ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Elektron-Loch-Paare, bei denen sich das Loch in der besetzten Zustandsdichte nahe des HOMO befindet und das „heiße“ Elektron in der Nähe des Vakuumniveaus, tragen in den Spektren unmittelbar nach der optischen Anregung ($t \approx 0$ fs) zur Intensität bei niedriger Bindungsenergie bei. Elektron-Loch-Paare, bei denen das Loch weit unterhalb des HOMO entsteht und das „heiße“ Elektron in ein Orbital in der Nähe des HOMO transferiert wird, tragen dagegen zur Intensität bei hoher Bindungsenergie bei. Das legt die Möglichkeit nahe, das Relaxationsverhalten von Elektronen als Funktion des energetischen Abstands des besetzten Orbitals zum HOMO $\Delta E = VDE - BE$ zu untersuchen.

Um Informationen über das zeitabhängige Verhalten der unterschiedlichen Energiebereiche zu erhalten, wurden die zeitabhängigen Spektren in Energieintervalle von je 0,3 eV unterteilt. Das zeitabhängige Verhalten der innerhalb dieser Intervalle integrierten Photoelektronenintensität wurde jeweils mit Hilfe eines Modells bestehend aus den optischen Blochgleichungen für ein Zwei-Niveausystem ausgewertet (siehe Kap. A.1, S. 91). Das ist in Abb. 5.28 dargestellt. Die Modellfunktion wurde jeweils simultan an 11 Datensätze für den Energiebereich $0,35 < (VDE - BE) < 1,35$ eV angepasst. Bei allen Datensätzen lässt sich die Modellfunktion gut an den Intensitätsanstieg anpassen. Es ist kein verzögerter Anstieg wie etwa im Fall von W_4^- (siehe Abb. 5.25, S. 72) nachweisbar. Die Datenpunkte bei $t > 20$ fs sind dagegen aufgrund von Sekundärprozessen verfälscht. Diese verursachen einen Transfer von zusätzlichen Elektronen in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO und bewirken einen zusätzlichen, verzögert auftretenden, Intensitätsanstieg. Daher wurden die Daten für $t > 20$ fs nicht beim Fit berücksichtigt (rote Symbole in Abb. 5.28). Die Relaxationszeit der Photoelektronenintensität in den jeweiligen Bindungsenergiebereichen lassen sich allerdings

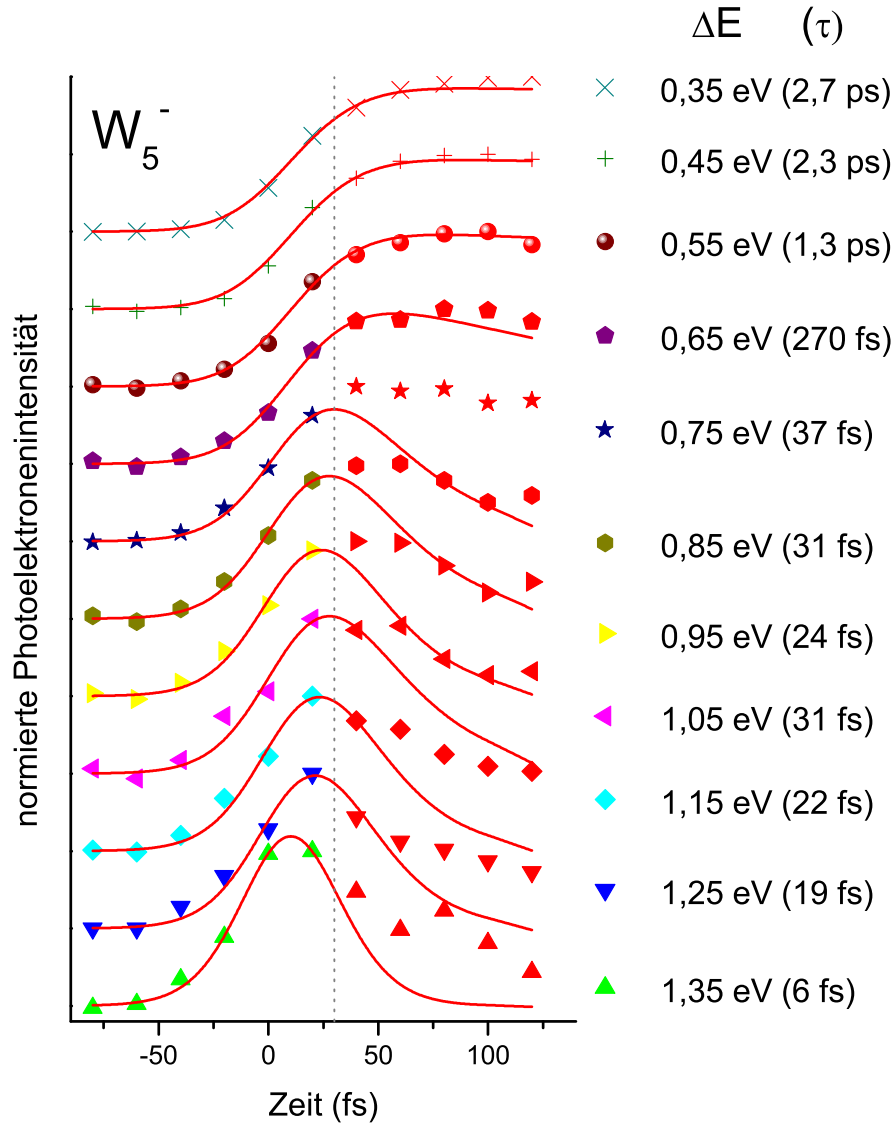


Abbildung 5.28: W_5^- . Es ist die über verschiedene Energieintervalle integrierte Photoelektronenintensität als Funktion der Zeit dargestellt. $\Delta E = VDE - BE$ entspricht der Bindungsenergie Differenz zum HOMO und ist neben der jeweiligen Kurve angegeben. Die Daten wurden mit Hilfe eines Zwei-Niveau-Blochfits ausgewertet. Für den Fit werden nur die Datenpunkte bis $t = 20$ fs berücksichtigt (vertikale Linie). Die mit Hilfe der roten Symbole gekennzeichneten Datenpunkte haben aufgrund von Sekundärprozessen eine höhere Intensität und werden beim Fit nicht berücksichtigt. Die resultierenden Zeitkonstanten sind in Abb. 5.29 zusammengefasst.

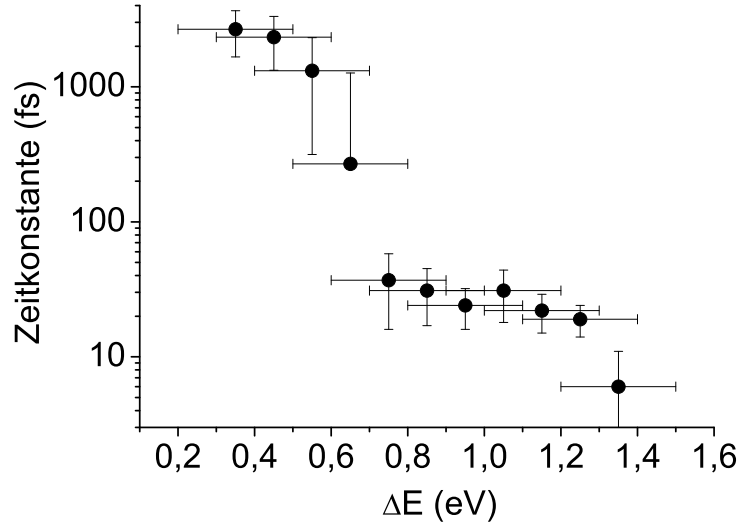


Abbildung 5.29: W_5^- . Zeitkonstante als Funktion der Energiedifferenz $\Delta E = \text{VDE} - \text{BE}$.

auch ohne die Datenpunkte bei $t > 20$ fs anhand des Intensitätsanstiegs bei kurzen Zeiten alleine gewinnen. Je langsamer dieser auftritt, desto größer ist die Lebensdauer. Bei den verwendeten Laserpulsdauern von etwa 40 ± 5 fs funktioniert dies recht gut für Lebensdauern im Bereich $5 < \tau < 300$ fs. Bei kürzeren Lebensdauern ist die zeitabhängige Kurve kaum mehr von der Kreuzkorrelation zwischen Anregungs- und Abfragepuls zu unterscheiden. Bei längeren Lebensdauern geht die Kurve in den Grenzfall für $\tau \rightarrow \infty$ über.

Die Fits in Abb. 5.28 liefern vernünftige Ergebnisse für $0,75 \leq \Delta E \leq 1,35$ eV. In diesem Energiebereich ergeben sich Zeitkonstanten zwischen 6 und 30 fs, also etwa vergleichbar mit dem für W_4^- ermittelten Wert. Für $\Delta E < 0,75$ eV erhält man dagegen unrealistisch lange Relaxationszeiten von bis zu 2,7 ps. Dieser Wert liegt noch über der für den Abfall der Gesamtintensität ermittelten exponentiellen Zeitkonstanten von $\tau = 1,5$ ps (Abb. 5.27). Der Anteil von Sekundärprozessen wird für $\Delta E < 0,75$ eV offensichtlich unterschätzt. Gerade im Bindungsenergiebereich nahe der Elektronenaffinität, also für kleine ΔE , sollte der Einfluss von Sekundärprozessen auf den zeitlichen Verlauf der Intensität zunehmen. Allerdings lässt sich anhand des zeitlichen Verlaufs der Intensität für kleine ΔE kein verzögerter Anstieg nachweisen, der mit dem Abfall der Intensität bei größeren ΔE korreliert. Offensichtlich geht der Anstieg der, auf Sekundärprozesse zurückzuführenden Intensität demnach auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala < 10 fs vonstatten.

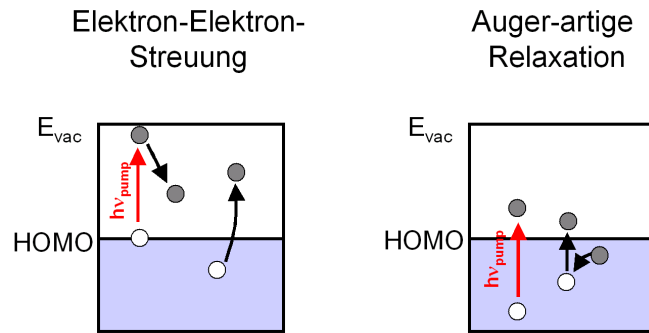


Abbildung 5.30: Erzeugung von zusätzlichen Elektron-Loch-Paaren aufgrund von Elektron-Elektron-Streuung und Auger-artiger Relaxation. Bei „heißen“ Elektronen, die nach der Absorption eines Photons Orbitale nahe des Vakuumniveaus besetzen dominiert die Elektron-Elektron-Streuung, bei tief unterhalb des HOMO sitzenden Löchern treten vermehrt Auger-artige Relaxationsprozesse auf.

Abb. 5.30 zeigt schematisch zwei Prozesse, die im Verlauf der elektronischen Relaxation die Anregung eines zusätzlichen Elektron-Loch-Paares bewirken. Bei der Elektron-Elektron-Streuung gibt ein „heißes“ Elektron einen Teil seiner Energie an ein Elektron unterhalb des HOMO ab, und führt somit zur Anregung eines weiteren Elektron-Loch-Paares. Bei einem Auger-artigen Zerfall wird dagegen ein unterhalb des HOMO liegendes Loch von einem nachrückenden Elektron aus einem schwächer gebundenen Orbital wiederaufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird zur Erzeugung eines weiteren Elektron-Loch-Paares aufgewendet. Ähnliche Prozesse wurden auch von Knoesel et al. [100] postuliert, um photoinduzierte Relaxationsprozesse von Elektronen in Kupferoberflächen zu beschreiben. Die zusätzlich erzeugten Elektron-Loch-Paare verursachen den schnellen Intensitätsanstieg bei niedrigen ΔE . Diese Prozesse laufen unabhängig vom Relaxationsverhalten der zeitabhängigen Intensität bei hohem ΔE ab. Offensichtlich wird also der Intensitätsanstieg aufgrund von Sekundärprozessen für große ΔE von Elektron-Elektron-Streuprozessen dominiert. Für kleine ΔE scheint der Anteil am Intensitätsanstieg, der auf Sekundärprozesse zurückzuführen ist, dagegen aufgrund von Auger-artigen Prozessen abzulaufen.

Wäre nämlich alleine Elektron-Elektron-Streuung für den Intensitätsanstieg aufgrund von Sekundärprozessen verantwortlich, müsste man mit Hilfe des Bloch-Fits für kleine ΔE einen verzögerten Anstieg nachweisen können der, ähnlich wie in W_4^- , auf der gleichen Zeitskala abläuft wie der Abfall der Intensität bei großen ΔE . Das ist aber nicht der Fall. Bei den verwendeten Laserpulsdauern kann man einen verzögerten Anstieg bis etwa 10 fs nachweisen. Demnach sollten die Auger-

Cluster	W_3^-	W_4^-	W_5^-	Au_7^-
Zeitkonstante	50 fs	33 fs	6 fs	600 fs
Elektronisch angeregten Zustände	297	989	2615	10

Tabelle 5.1: Vergleich von W_3^- , W_4^- , W_5^- und Au_7^- . Im Fall von W_3^- , W_4^- und W_5^- entspricht die Zeitkonstante einem gemittelten Wert. Bei Au_7^- wird die Zeitkonstante eines einzelnen Relaxationsprozesses angegeben. Zusätzlich ist eine grobe Abschätzung der Summe einfach- und zweifach angeregter elektronischer Zustände bei einer Anregungsenergie von 1,56 eV (W_3^- , W_4^- und W_5^-), bzw 3,12 eV (Au_7^-) angegeben.

artigen Zerfälle auf einer Zeitskala unterhalb von 10 fs stattfinden.

5.2.2 Vergleich von W_3^- , W_4^- , und W_5^- mit Au_7^-

Der zeitliche Verlauf der Photoelektronenspektren bei der 1,56 eV-Anregung von Wolframclustern lässt sich anhand ähnlicher Mechanismen erklären wie bei der 3,12 eV-Anregung von Au_7^- . Elektronische Relaxationsprozesse ermöglichen eine schnelle Umverteilung der Anregungsenergie über das Elektronensystem. Dabei werden über Sekundärprozesse zusätzliche Elektronen in unbesetzte Orbitale oberhalb des HOMO transferiert. Liegen die Potentialkurven der beteiligten elektronischen Zustände dicht benachbart, so ist die Energie, die bei jedem einzelnen internen Konversionsprozess in das Schwingungssystem fließt, gering. Die Wahrscheinlichkeit von elektronischen Relaxationsprozessen steht demnach in unmittelbarem Zusammenhang zur Anzahl der erreichbaren elektronisch angeregten Zustände.

Um einen Überblick über die Anzahl der, bei einer gegebenen Anregungsenergie erreichbaren, elektronisch angeregten Zustände zu erhalten, wurde in Anlehnung an Pontius et al. [101] eine grobe Abschätzung vorgenommen. Nimmt man an, dass die energetische Bandbreite des d-Bands in Übergangsmetallclustern etwa 4 eV beträgt und die Energieniveaus äquidistant verteilt sind, so kommt man beispielsweise im Fall von W_3^- auf einen mittleren Niveauabstand der d-Orbitale von etwa 130 meV. Die bei einer Anregungsenergie von 1,56 eV erreichbaren elektronisch angeregten Zustände erhält man dann, in dem man im Energiebereich 0 – 1,56 eV die denkbaren Elektronenkonfigurationen abzählt. Eine solche

Abschätzung wurde für die einfach und zweifach angeregten Zustände von W_3^- , W_4^- und W_5^- durchgeführt. Dabei blieben Restriktionen aufgrund von Drehimpuls- und Symmetrienerhaltung unberücksichtigt. Im Fall von W_3^- erhält man etwa 300 einfach und zweifach angeregte Zustände. Im Fall von W_4^- und W_5^- ergeben sich bereits etwa 1000, bzw. 3000 Zustände. Bei der 3, 12 eV-Anregung von Au_7^- wurde ähnlich vorgegangen. Allerdings ist die Anzahl von einfach und zweifach angeregten Zuständen aufgrund der großen Bandlücke wesentlich geringer.

Die auf diese Weise abgeschätzte Anzahl von elektronisch angeregten Zuständen ist in Tab. 5.1 zusammen mit den experimentell bestimmten Zeitkonstanten für die elektronischen Relaxation zusammengestellt. Man erkennt den deutlichen Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit und der Anzahl der erreichbaren elektronisch angeregten Zustände. Je mehr Zustände erreichbar sind, desto kürzer sind die Relaxationszeiten.

5.2.3 W_n^- ($n = 6, 7, \dots, 14$)

Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren einer Serie von größeren Wolframclustern W_n^- ($n = 6, 7, \dots, 14$) sind in Abb. 5.31 und Abb. 5.32 dargestellt. Es sind jeweils Spektren bei den Verzögerungszeiten $t = 200$ fs, 1 ps und 20 ps, bzw. 40 ps gezeigt. Bereits ab einer Verzögerungszeit von $t = 200$ fs ist in keinem der Spektren die Unterscheidung einzelner elektronisch angeregter Zustände möglich. Man beobachtet vielmehr eine breite Intensitätsverteilung die mit zunehmender Bindungsenergie ansteigt. Mit zunehmender Verzögerungszeit beobachtet man einen exponentiellen Abfall der Gesamtintensität. Dabei verlagert sich die Intensität zu höherer Bindungsenergie und geht in eine annähernd exponentiell abfallende Verteilung über. Nach dem Abfall der Gesamtintensität bleibt ein Teil der Intensität auch für längere Verzögerungszeiten erhalten, wobei keine Veränderung der Form der Intensitätsverteilung beobachtet werden kann.

Um den Verlauf der gesamten zeitabhängigen Photoelektronenintensität für Bindungsenergien zwischen Elektronenaffinität und Vakuumniveau zu untersuchen, wurde die Intensität in dem entsprechenden Energiebereich integriert und als Funktion der Zeit dargestellt (Abb. 5.31 und Abb. 5.32). An die Daten wurde jeweils eine Exponentialfunktion angepasst. Das Ergebnis ist als Funktion der Clustergröße zusammen mit den für W_3^- , W_4^- und W_5^- ermittelten Zeitkonstanten in Abb. 5.33 dargestellt. Der Abfall der Gesamtintensität spielt sich bei allen untersuchten Clustern auf einer Zeitskala von etwa 1 ps ab. Anders als die Zeitskala, auf der sich einzelne elektronische Relaxationsprozesse abspielen, scheint der Abfall der Gesamtintensität keinen größenabhängigen Trend aufzuweisen. Die Zeitkonstante auf der die Kopplung zwischen Elektronen- und Schwingungssys-

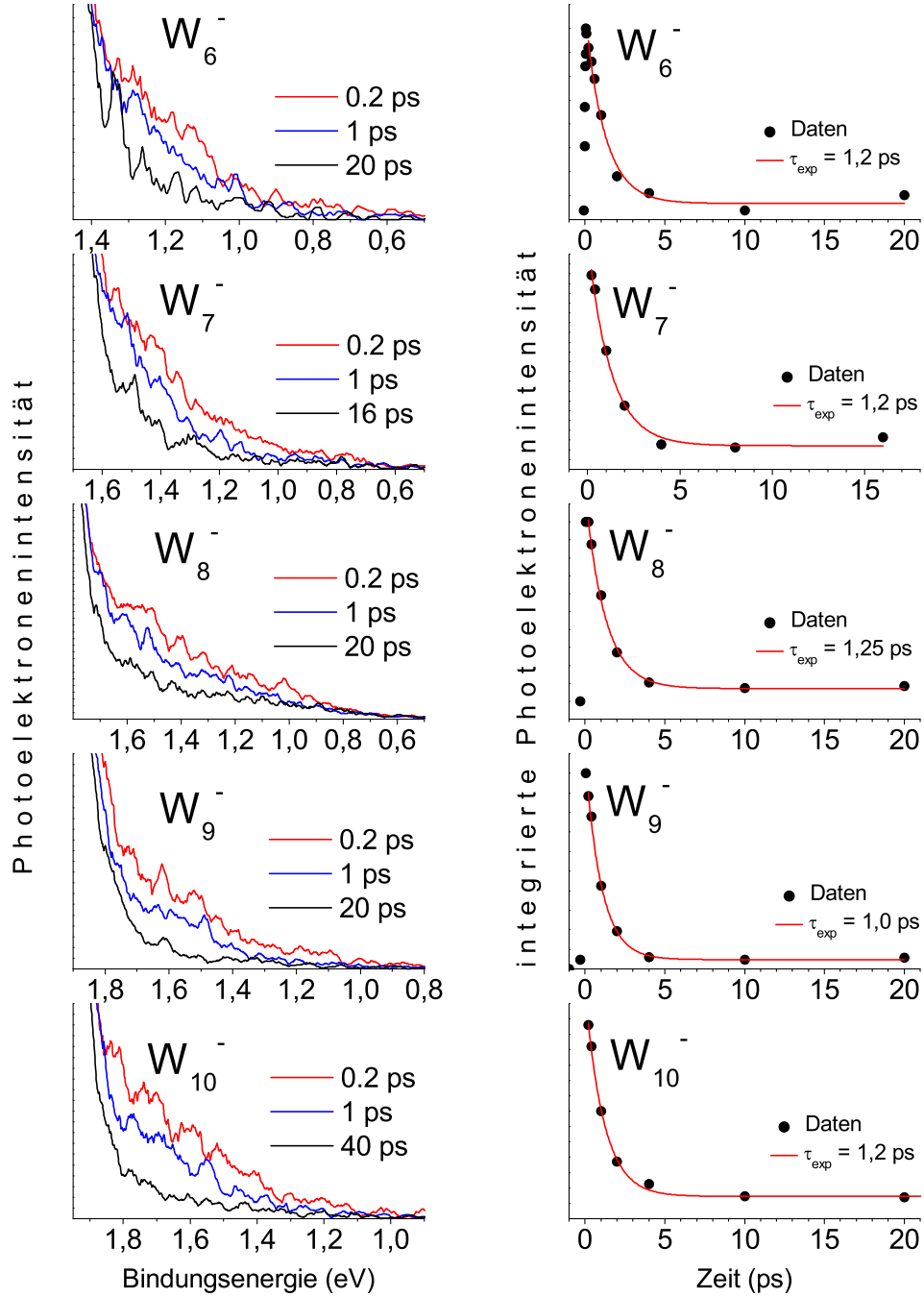


Abbildung 5.31: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von W_{6-10}^- . Rechts ist jeweils die Gesamtintensität im Energieintervall $0 < BE < EA$ als Funktion der Zeit dargestellt. An die Daten wurde eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante τ_{exp} angepasst.

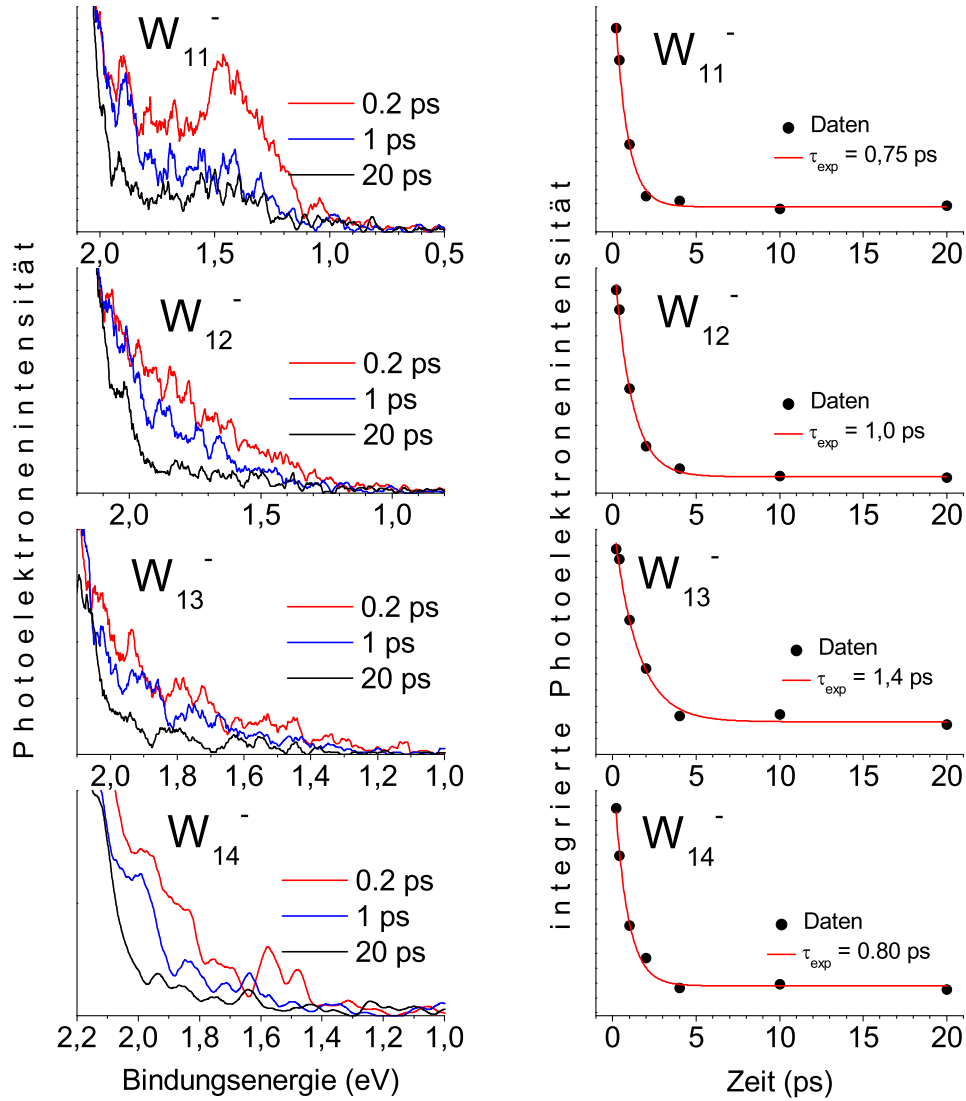


Abbildung 5.32: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von W_{11-14}^- . Rechts ist jeweils die Gesamtintensität im Energieintervall $0 < BE < EA$ als Funktion der Zeit dargestellt. An die Daten wurde eine Exponentialfunktion mit der Zeitkonstante τ_{exp} angepasst.

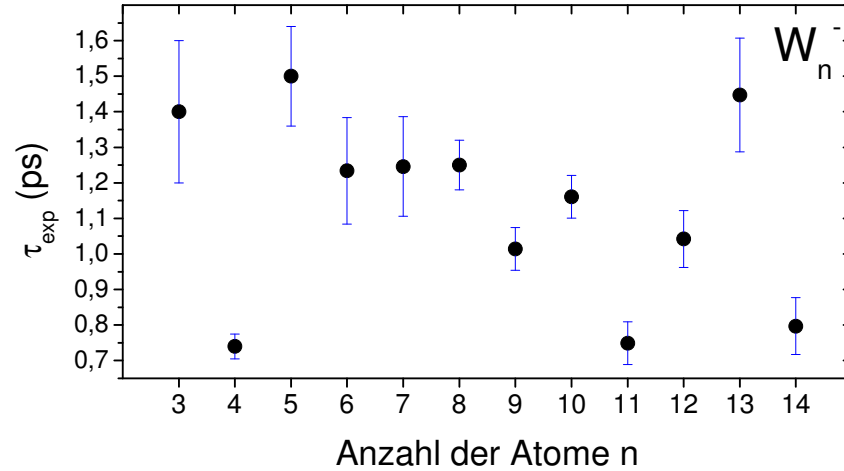


Abbildung 5.33: Zeitkonstante des exponentiellen Zerfalls der zeitabhängigen Gesamtintensität als Funktion der Clustergröße.

tem stattfindet, ist offensichtlich weniger stark von der Clustergröße abhängig. Die Elektron-Phonon-Streuung in größeren Silber- und Goldclustern mit einem Durchmesser zwischen 2 und 30 nm spielt sich in etwa innerhalb der gleichen Zeit ab [102]. Auch in Festkörpern spielt sich die Thermalisierung optisch angeregter Elektronen über Elektron-Phonon-Streuung auf einer Zeitskala von etwa 1 ps ab. Das wurde beispielsweise für Gold und Silber mit Hilfe von zeitabhängiger Photoelektronenspektroskopie gezeigt [103, 104].

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Untersuchung photoinduzierter Relaxationsprozesse in massenselektierten Clusteranionen mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie. Die untersuchten Systeme, kleine Gold- und Wolframcluster, unterscheiden sich deutlich bezüglich ihres Relaxationsverhaltens.

In einer Serie von Goldclustern Au_n^- ($n = 5, 6, 7, 8$) wurde jeweils die Dynamik eines optisch angeregten, energetisch isolierten, elektronischen Zustands beobachtet. Aufgrund der diskreten elektronischen Struktur im HOMO-LUMO-Bereich spielen im Verlauf der Relaxation nur zwei elektronische Zustände eine Rolle. Der erste elektronisch angeregte Zustand A^- , und der elektronische Grundzustand X^- . Der bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragelasers erreichte neutrale Endzustand entspricht jeweils dem elektronischen Grundzustand des neutralen Clusters und ändert sich im Verlauf der Relaxation nicht. Das ermöglicht es, anhand des Verlaufs der Bindungsenergie der emittierten Elektronen, Geometrieänderungen auf einer ausgedehnten Zeitskala entlang definierter elektronischer Zustände zu beobachten. In Au_5^- konnte auf diese Weise eine oszillatorische Schwingungswellenpakets-Bewegung in einem Cluster mit mehr als zwei Atomen mit Hilfe von zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie beobachtet werden. In Au_6^- wurde ein extrem langlebiger elektronisch angeregter Zustand mit einer Lebensdauer von mindestens 90 ns beobachtet. In Au_7^- und Au_8^- konnte erstmals das photoinduzierte Schmelzen von Clustern in Echtzeit beobachtet werden. Letzteres kommt aufgrund eines internen Konversionsprozesses vom unmittelbar nach der optischen Anregung bevölkerten ersten angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand zustande. Die interne Konversion findet auf einer Zeitskala von $1,8 \pm 0,3$ ps (Au_7^-) bzw. 680 ± 100 fs (Au_8^-) statt und verursacht einen schnellen Energietransfer in das Schwingungssystem.

Das Relaxationsverhalten von Goldclustern verändert sich grundlegend, wenn

die optische Anregung statt mit $h\nu_{pump} = 1,56$ eV mit $h\nu_{pump} = 3,12$ eV erfolgt. Bei Erhöhung der Anregungsenergie vergrößert sich auch die Anzahl der erreichbaren elektronisch angeregten Zustände. Daher können elektronische Relaxationsprozesse stattfinden. Diese spielen sich zwischen den bei einer gegebenen Anregungsenergie erreichbaren elektronisch angeregten Zuständen ab. Da die elektronische Struktur von Goldclustern durch große energetische Abstände der Orbitale im HOMO-LUMO-Bereich charakterisiert sind, ist die Anzahl an erreichbaren elektronisch angeregten Zuständen allerdings auch bei einer optischen Anregungsenergie von $h\nu_{pump} = 3,12$ eV begrenzt. Das ermöglichte es beispielsweise in Au_7^- , einzelne Relaxationsschritte zu beobachten. Diese verlaufen ähnlich wie die internen Konversionsprozesse in Molekülen, bei denen die beteiligten elektronisch angeregten Zustände bei der Photoemission mit Hilfe des Abfragelasers jeweils mit unterschiedlichen neutralen Endzuständen korrelieren.

Aufgrund der im Vergleich zu Goldclustern wesentlich höheren elektronischen Zustandsdichte im Valenzbereich können im Fall von Wolframclustern bereits bei einer optischen Anregungsenergie von $1,56$ eV eine Vielzahl von elektronisch angeregten Zuständen erreicht werden. Trotz der komplizierten elektronischen Struktur von Wolframclustern, die die Identifizierung einzelner Relaxationsschritte praktisch unmöglich macht, konnte gezeigt werden, dass die Relaxation über schnelle elektronische Relaxationsprozesse abläuft. In W_4^- wurde dies mit Hilfe des durch Sekundärelektronen verursachten verzögert ablaufenden Anstiegs der Intensität nachgewiesen. Bereits im vieratomigen Wolframcluster erfolgen elektronische Relaxationsprozesse auf einer Zeitskala von etwa 30 fs. Aufgrund von diesem Verhalten stellt sich in Wolframclustern bereits nach etwa 1 ps ein Gleichgewicht zwischen Elektronen und Schwingungssystem ein. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie in Festkörpern und wurde für alle untersuchten Wolframcluster (W_n^- , $n = 4, \dots, 14$) beobachtet.

Für zukünftige Messungen wäre insbesondere die Fragestellung interessant, wie sich das Relaxationsverhalten bei einer kontinuierlichen Durchstimmung der Photonenenergie des Anregungspulses verhält. Dies ließe sich durch eine Erweiterung des bestehenden Femtosekunden-Lasersystems erreichen. Man könnte dann außerdem das Relaxationsverhalten von elektronisch angeregten Zuständen untersuchen, die nur mit einer anderen als der bisher verfügbaren Photonenenergie von $1,56$ bzw. $3,12$ eV erreichbar sind. Interessante Systeme wären hier Clusteradsorbate, wie beispielsweise $\text{Au}_2(\text{CO})\text{O}_2^-$, anhand derer gegebenenfalls photoinduzierte chemische Reaktionen in Echtzeit verfolgt werden könnten.

Kapitel 7

Ausblick: Photoelektronenspektroskopie mit Hilfe des VUV-FEL

Im Rahmen einer BMBF-Kollaboration [32] wurde ein Clusterstrahlexperiment am Freie Elektronen Laser FLASH bei DESY in Hamburg aufgebaut. Bei einer Strahlzeit im November 2006 standen Lichtpulse mit einer Photonenenergie von $h\nu = 39,5$ eV sowie Pulsenergien von etwa $10 - 80 \mu\text{J}$ zur Verfügung [107]. Der FEL wurde im sogenannten Multibunch-Modus betrieben. Dabei wurden Makrobunche mit einer Repetitionsrate von 5 Hz genutzt. Diese waren wiederum in 27 Mikrobunche unterteilt, die in einem zeitlichen Abstand von $10 \mu\text{s}$ aufeinanderfolgten. Auf diese Weise können während einer Messung Cluster mit einer unterschiedlichen Anzahl von Atomen massenselektiert spektroskopiert werden.

Erste Spektren von Bleiclusteranionen sind in Abb. 7.2 dargestellt. Die Spektren werden von einem Untergrundsignal dominiert welches größtenteils aufgrund der Photoemission von Restgasmolekülen zustande kommt. Es fallen besonders die Linien von Helium (He 1s, BE = 24,6 eV [105]) und H_2O (BE = 12,6 eV [106]) auf. Die Energie dieser Restgaslinien konnte genutzt werden um eine Eichung der Energieskala vorzunehmen. Bei dem Spektrum vom kleinsten untersuchten Cluster, Pb_{12}^- , ist deutlich eine Doppellinie sichtbar, die sich vom Untergrund abhebt. Die beiden Linien tauchen bei einer Bindungsenergie von 20,6 und 23,1 eV auf und entsprechen Photoemission aus den $5d_{5/2}$ und $5d_{3/2}$ -Niveaus. Beim Festkörper beträgt die Bindungsenergie der entsprechenden Linien relativ zum Vakuumniveau 22,35 eV und 24,95 eV [105, 108]. Mit zunehmender Clustergröße wandert die Doppellinie zu höherer Bindungsenergie. Dabei wird die $5d_{3/2}$ -Linie von dem He-Restgaspeak überlagert.

In Abb. 7.2 ist die Bindungsenergie der $5d_{5/2}$ -Linie als Funktion des inversen

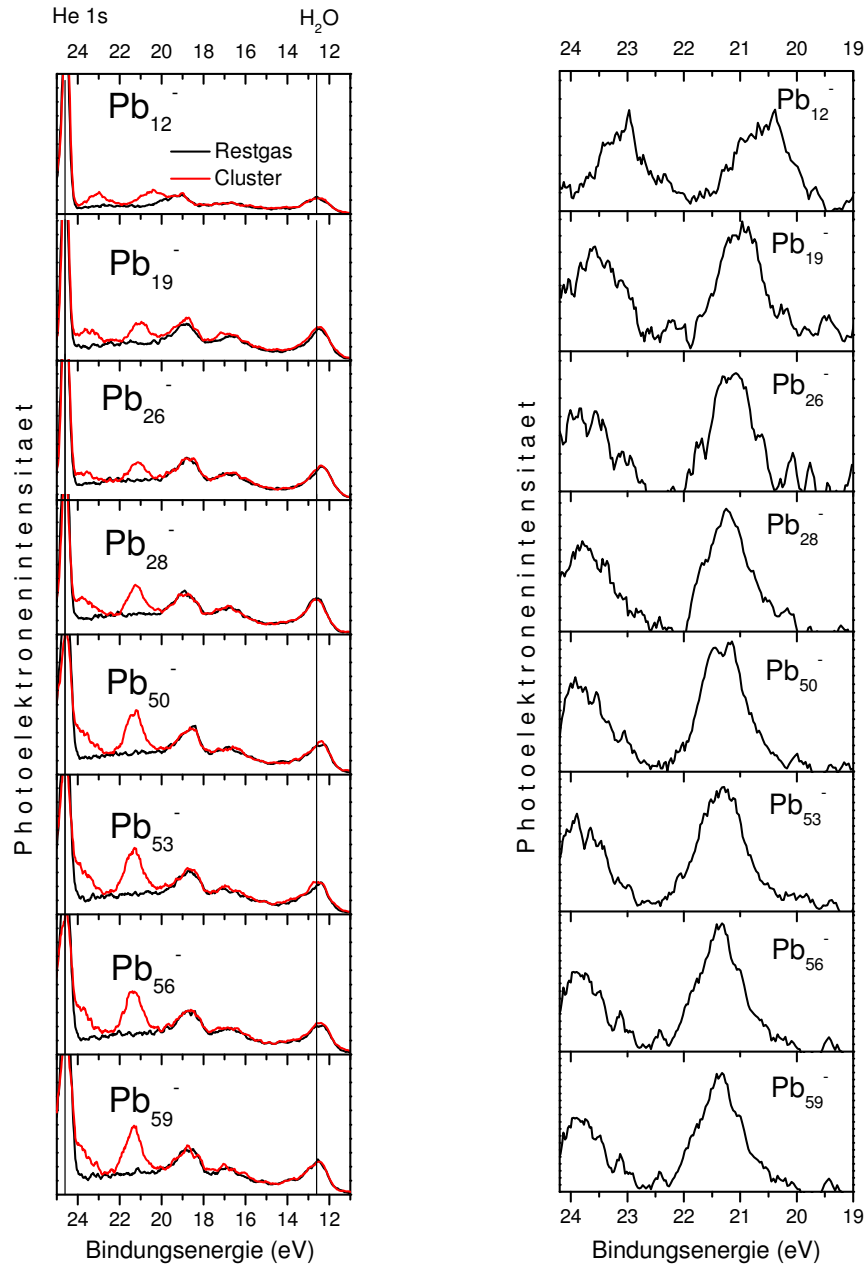


Abbildung 7.1: Photoelektronenspektren von Bleiclustern ($h\nu = 39,5$ eV). Links: Photoelektronenspektren mit (rote Linien) und ohne Cluster (schwarze Linien). Rechts: Spektren der Bleicluster nach Abzug des Restgas-Untergrunds. Die Bindungsenergieskala bezieht sich auf das Vakuumniveau. Die Eichung der Energieskala erfolgte für jedes Spektrum einzeln anhand der Linien von He (BE = 24,6 eV [105]) und H₂O (BE = 12,6 eV [106]).

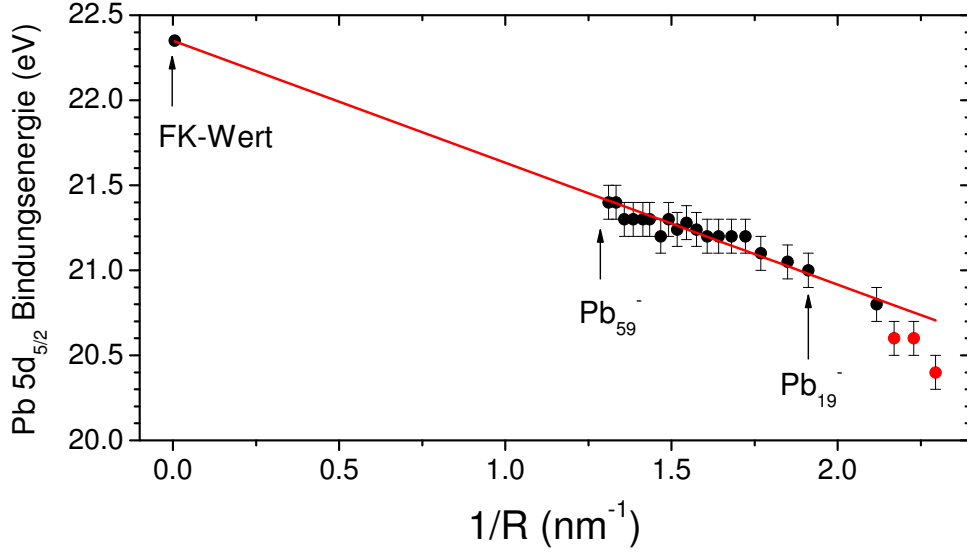


Abbildung 7.2: Bindungsenergie der Pb $5d_{5/2}$ -Linie als Funktion des inversen Clusterradius $1/R$. Es ist ein Trend zum Festkörperwert von 22,35 eV sichtbar. Die Bindungsenergie bezieht sich jeweils auf das Vakuumniveau. Die rote Linie verdeutlicht den Verlauf $\propto 1/R$.

Clusterradius R ($R = R_{WS}N^{1/3}$, mit dem Wigner-Seitz-Radius R_{WS} und der Anzahl an Atomen im Cluster N) aufgetragen. Bei Bleiclustern mit mehr als 19 Atomen verläuft die Bindungsenergie der Pb $5d_{5/2}$ -Linie offensichtlich proportional zu $1/R$.

Ein solches Verhalten lässt sich qualitativ anhand eines einfachen sphärischen Tröpfchenmodells [109] erklären. Dabei werden die Cluster als perfekt leitende Kügelchen betrachtet. Die Austrittsarbeit W eines negativ geladenen Clusters lässt sich demnach gemäß $W = W_{\infty} - \frac{9}{R}$ (Clusterradius R in Å, W in eV, Austrittsarbeit des Festkörpers W_{∞}) bestimmen. Mit Hilfe eines solchen Modells lässt sich beispielsweise der größenabhängige Verlauf der vertikalen Ablösearbeit (VDE) von Metallclustern beschreiben. Im Fall von Kupfer-, Silber- und Goldclustern wurde ein ähnliches Verhalten für die äußersten Schalen Cu 4s und 3d, Ag 5s sowie Au 6s und 5d beobachtet [59]. Daraus wurde gefolgert, dass Kupfer-, Silber und Goldcluster ab einer Clustergröße von etwa 20 Atomen als metallische Partikel beschrieben werden können [59].

Photoelektronenspektren von Bleiclustern, die mit Hilfe einer Photonenenergie von 3,68 eV aufgezeichnet wurden, weisen aufgrund von Quantengrößeneffekten (*quantum size effects*) eine starke Größenabhängigkeit auf [110, 111]. In diesen Spektren beobachtet man eine $1/R$ -Abhängigkeit der vertikalen Ablösearbeit erst für Cluster mit mehr als 40 Atomen. Die Spektren der inneren Schalen sind dagegen weniger stark von der Clustergröße abhängig. Daher kommt der lineare Verlauf der Austrittsarbeit in Abb. 7.2 in den Innerschalenspektren deutlicher zum Tragen als in den Valenzspektren aus der Literatur.

Die Abweichung der $1/R$ -Abhängigkeit für Bleicluster mit weniger als 19 Atomen kann als Hinweis auf einen Nichtmetall-Metall-Übergang betrachtet werden. Diese Interpretation wird durch kürzlich durchgeführte TDDFT-Rechnungen von Wang et al. [112] bekräftigt, die den Metall-Übergang bei Bleiclustern ab einer Clustergröße von etwa 20 Atomen voraussagen.

Diese ersten Messungen an Bleiclustern zeigen, dass es möglich ist, mit Hilfe eines VUV-FEL Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Clustern in der Gasphase zu betreiben. Zukünftige Messungen mit verbesserter Energieauflösung und höherer Photonenenergie könnten gegebenenfalls die Unterscheidung einzelner Atome eines Elements im Cluster über die chemische Umgebung (*chemical shift* [113]) ermöglichen. Auf diese Art und Weise ließen sich beispielsweise in größeren Clustern die Oberflächen- von den Volumenatomen unterscheiden. Photoelektronenspektren der inneren Schalen von Clustern erleichtern und präzisieren zudem die Bestimmung der Geometrie des Kerngerüsts. Bei Nutzung eines optischen Lasers als Anregungs- und des FEL als Abfragepuls könnten optisch induzierte Strukturveränderungen mit hoher Präzision in Echtzeit verfolgt werden.

Anhang A

Datenauswertung

A.1 Optische Bloch-Gleichungen

Bei der Auswertung der zeitabhängigen Photoelektronenspektren von Au_8^- , W_4^- und W_5^- wurden die optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System genutzt. Diese werden nun unter Zuhilfenahme der Dipol- und „Rotating-Wave“-Näherung hergeleitet. Eine ausführliche Behandlung findet sich in dem Buch von R. Loudon [114].

Der Hamilton Operator für die Wechselwirkung eines Atoms oder Clusters mit Licht lässt sich schreiben als

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_I . \quad (\text{A.1})$$

Die zeitabhängige Schrödingergleichung lautet entsprechend

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle , \quad (\text{A.2})$$

mit der Gesamtwellenfunktion $|\psi(\vec{r}, t)\rangle$. $\hat{H}_I$ ist der Operator für die Licht-Materie-Wechselwirkung. $\hat{H}_A$ ist der stationäre Hamiltonoperator des Zwei-Niveau-Systems, mit

$$\hat{H}_A|1\rangle = E_1|1\rangle \quad \hat{H}_A|2\rangle = E_2|2\rangle, \quad (\text{A.3})$$

und den zeitunabhängigen Eigenfunktionen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, sowie den Energieeigenwerten E_1 und E_2 . Die zeitabhängigen Wellenfunktionen des stationären Systems sind

$$|\psi_1\rangle = e^{-iE_1t/\hbar}|1\rangle \quad |\psi_2\rangle = e^{-iE_2t/\hbar}|2\rangle. \quad (\text{A.4})$$

Die zeitabhängige Gesamtwellenfunktion des Zwei-Niveau-Systems lässt sich daher als

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1(t) e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + c_2(t) e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle \quad (\text{A.5})$$

schreiben, mit den zeitabhängigen komplexen Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$. $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ geben dabei die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beteiligten Zustände an. Setzt man nun (A.5) in (A.2) ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (A.1), (A.3) und (A.4)

$$\hat{H}_I \left[c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle \right] = i\hbar \left[\dot{c}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + \dot{c}_2 e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle \right]. \quad (\text{A.6})$$

Aus (A.6) erhält man Differentialgleichungen für c_1 und c_2 , indem man von links jeweils mit $\langle 1|$ und $\langle 2|$ multipliziert und integriert:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -\frac{1}{\hbar} c_2 \mu_{12} \epsilon(t) E_0 \cos(\omega t) \\ \dot{c}_2 &= -\frac{1}{\hbar} c_1 \mu_{12} \epsilon(t) E_0 \cos(\omega t). \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Dabei ist μ_{12} das Übergangsdipolmoment, E_0 die Amplitude der elektrischen Feldstärke und $\epsilon(t)$ die Einhüllende des gepulsten Lasers. Unter Ausnutzung von $\cos(\omega t) = 1/2 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ erhält man

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -c_2 \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (e^{i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}) \\ \dot{c}_2 &= -c_1 \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (e^{i(\omega - \omega_{12})t} + e^{-i(\omega + \omega_{12})t}) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Bei einer Anregung in der Nähe der Resonanzfrequenz ω gilt $\omega \approx \omega_{12}$. Terme die $(\omega + \omega_{12})$ enthalten, sind schnell oszillierend und tragen kaum zu einer Kopplung im Zwei-Niveau-System bei. Sie können daher vernachlässigt werden. Diese Näherung wird gemeinhin als „Rotating-Wave“-Näherung bezeichnet. Führt man als zusätzlichen Parameter die sogenannte Verstimmung $\Delta = \omega - \omega_{12}$ ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -c_2 \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (e^{i\Delta t}) \\ \dot{c}_2 &= -c_1 \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (e^{i\Delta t}) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Um nicht-kohärente Relaxationsprozesse wie beispielsweise IVR, oder Augerzerfälle berücksichtigen zu können, muss der Dichtematrix-Formalismus angewandt werden. Die Dichtematrix lautet hier

$$\begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix}. \quad (\text{A.10})$$

Dabei geben die Diagonalelemente die Besetzung der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ wieder. Die Nicht-Diagonalelemente stehen für die Kohärenz zwischen beiden Zuständen. Die Zeitentwicklung der Dichtematrixelemente erhält man durch Ausmultiplizieren aus (A.9) zu

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{11} &= \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{21}) \\ \dot{\rho}_{22} &= \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{12} &= -i\Delta \tilde{\rho}_{12} - \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{21} &= +i\Delta \tilde{\rho}_{21} - \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) ,\end{aligned}\tag{A.11}$$

mit $\tilde{\rho}_{12} = e^{-i\Delta t} \rho_{12}$ und $\tilde{\rho}_{21} = e^{i\Delta t} \rho_{21}$. Das sind die optischen Bloch-Gleichungen für ein Zwei-Niveau-System. Zur Beschreibung der inkohärenten Entvölkerung des angeregten Zustands beispielsweise aufgrund von spontaner Emission werden in (A.11) Dämpfungsterme mit der Dämpfungskonstante $\gamma = 1/T_1$ eingeführt. Da jeweils der angeregte Zustand entvölkert wird, wird ρ_{22} mit γ und die Nebendiagonalelemente mit $\gamma/2 = 1/T_2$ gedämpft. T_1 entspricht der Lebensdauer des angeregten Zustands und $T_2 = 2 T_1$ der Dephasierungszeit. Man erhält

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_{22} &= \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} e^{-i\Delta t} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) - \frac{\rho_{22}}{T_1} \\ \dot{\rho}_{11} &= \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} e^{-i\Delta t} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) + \frac{\rho_{22}}{T_1} \\ \dot{\tilde{\rho}}_{12} &= \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\rho_{22} - \rho_{11}) - \left(\frac{1}{T_2} + i\Delta \tilde{\rho}_{12} \right) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{21} &= -\left(\frac{1}{T_2} - i\Delta \tilde{\rho}_{21} \right) - \frac{\mu_{12} \epsilon(t) E_0}{2i\hbar} (\rho_{11} - \rho_{22}) .\end{aligned}\tag{A.12}$$

Das Gleichungssystem A.12 lässt sich in Real- und Imaginärteil aufspalten und dann numerisch beispielsweise mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens lösen [98].

Der Zusammenhang zwischen der Bevölkerung des angeregten Zustands und der elektrischen Feldstärke wird anschaulich deutlich, wenn man (A.9) für den Spezialfall der resonanten Anregung ($\Delta = 0$) bei kontinuierlicher Laserleistung ($\epsilon(t) = \text{const}$) löst. Leitet man (A.9) ein weiteres mal nach der Zeit ab, so erhält man für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beteiligten Zustände

$$\begin{aligned}|c_1|^2 &= \cos^2(\Omega t/2) \\ |c_2|^2 &= \sin^2(\Omega t/2) .\end{aligned}\tag{A.13}$$

Dabei ist $\Omega = \frac{\mu_{12} E_0}{2\hbar}$ die Rabi-Frequenz. Diese ist proportional zur Amplitude der elektrischen Feldstärke. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der beteiligten

Zustände $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ verhält sich demnach nicht linear bezüglich der elektrischen Feldstärke.

A.2 Vergleich von optischen Bloch- und Ratengleichungen

Prinzipiell ließe sich die Populationsdynamik des Zwei-Niveau-Systems auch mit einem einfachen Ratengleichungsansatz lösen. Dann erhält man für die Population des angeregten Zustands N_2

$$\frac{dN_2}{dt} = \mu_{12}\epsilon(t) - \frac{N_2}{T_2} \quad (\text{A.14})$$

Dabei bleiben Kohärenzeffekte zwischen Grund- und angeregtem Zustand unberücksichtigt. Für schnelle Dephasierungszeiten gehen die optischen Bloch-Gleichungen in die Ratengleichungen über [115].

Abb. A.1 zeigt zum Vergleich eine Simulation der zeitabhängigen Photoelektronenintensität eines Zwei-Niveau-Systems mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen und der Ratengleichungen. Es wird eine resonante Anregung ($\omega_{12} - \omega = 0$) angenommen. Für die Einhüllende von Anregungs- und Abfragepuls wurde ein sech^2 -förmiges¹ Profil mit einer Pulsdauer von 40 fs FWHM (*Full Width at Half Maximum*) angenommen. Die Lösungen der Differentialgleichungen wurden mit einer sech^2 -Funktion gefaltet, um die Pulsdauer des Abfragepulses zu berücksichtigen. Im Vergleich zu den Ratengleichungen ergeben die optischen Bloch-Gleichungen einen verzögerten Intensitätsanstieg. Für kurze Lebensdauern hebt sich die Populationsdynamik vor allem durch die zeitliche Verschiebung im Vergleich zur Kreuzkorrelation ab. Das ermöglicht die Messung von Lebensdauern, die in der Größenordnung der Pulsdauer des Lasers liegen. Für lange Lebensdauern ist der Anstieg der Population bei den hier verwendeten Laser-Pulsdauern nach spätestens 80 fs abgeschlossen.

In Abb. A.2 wird die Auswertung eines Datensatzes von W_4^- (siehe Kap. 5.2.1, S. 69) mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen und der Ratengleichungen verglichen. Die experimentellen Parameter, wie die Pulsdauer von Anregungs- und Abfragepuls (τ_{pump} und τ_{probe}), wurden in der Fitroutine als freie Parameter betrachtet. Wie man an den jeweiligen Residuen erkennen kann, stimmt die Auswertung mit Hilfe der optischen Blochgleichungen besser mit den Daten überein. Darüber hinaus liefert sie realistischere Werte für die Pulsdauer von Anregungs- und Abfragepuls, bzw. für die zeitliche Breite der

¹ $I(t) \propto \text{sech}(\frac{1,76}{\tau} t)$

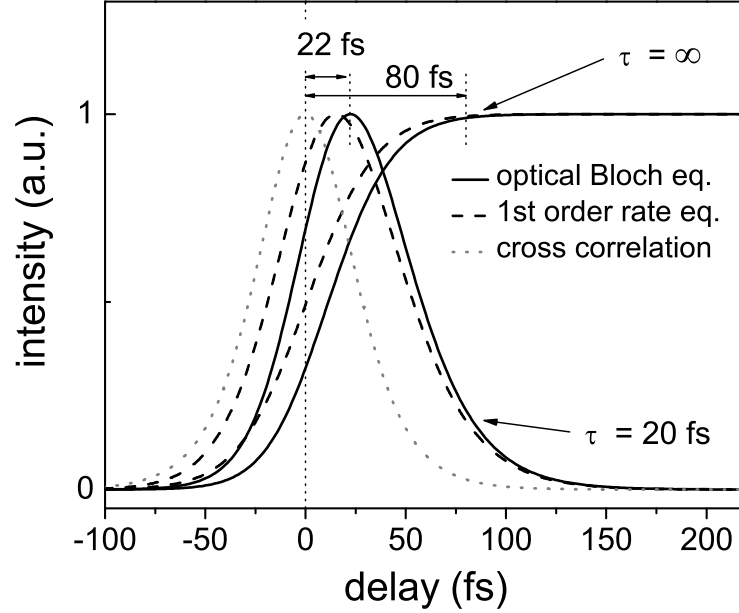


Abbildung A.1: Simulation des zeitabhängigen Photoelektronensignals bei der Abfrage des angeregten Zustands eines Zwei-Niveau-Systems. Es sind die Ergebnisse für die optischen Bloch-Gleichungen (durchgezogene Kurve) und die Ratengleichungen (gestrichelte Kurve) für die Lebensdauern $\tau = 20$ fs und $\tau = \infty$ gezeigt. Die gepunktete graue Kurve entspricht der Kreuzkorrelation zwischen Anregungs- und Abfragepuls. Es wurden sech²-förmige Pulse mit einer Pulsdauer von 40 fs FWHM (*Full Width at Half Maximum*) angenommen.

Kreuzkorrelation ($\text{KK} = \sqrt{\tau_{\text{pump}}^2 + \tau_{\text{probe}}^2}$). Bei der Auswertung der Daten von W_4^- , W_5^- und Au_8^- wurde die zeitliche Breite der Kreuzkorrelation anhand einer Messung bestimmt und nicht als freier Parameter betrachtet.

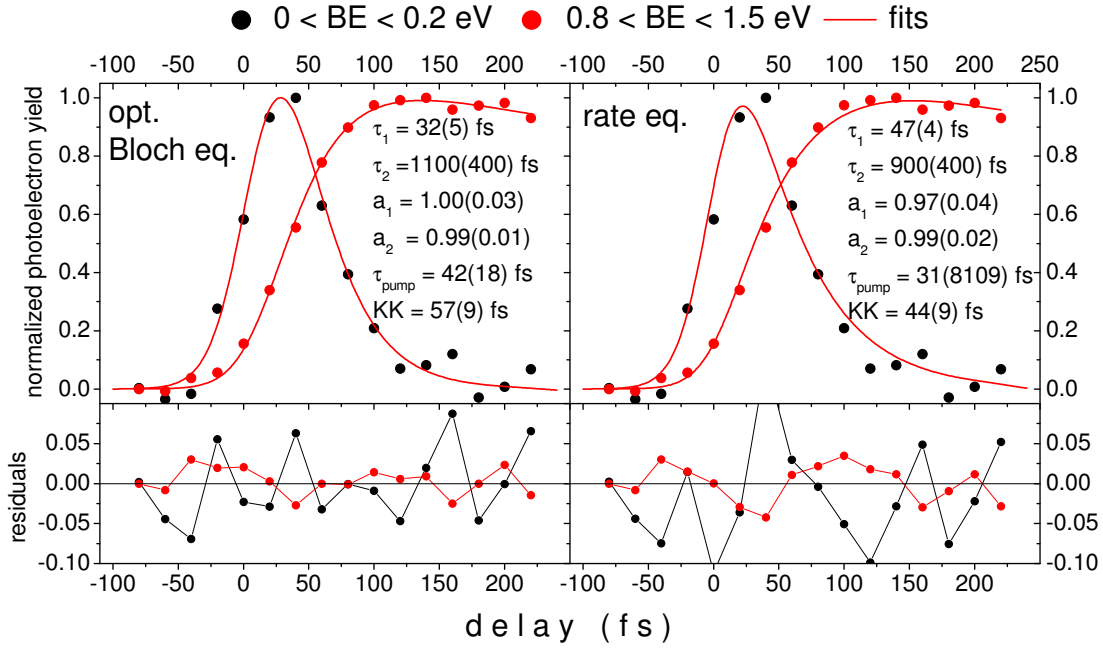


Abbildung A.2: Vergleich der optischen Blochgleichungen mit einem Ratengleichungsansatz. Als Beispiel ist jeweils die zeitabhängige Photoelektronenintensität in zwei Bindungsenergiebereichen von W_4^- simultan gefittet (Details siehe Kap. 5.2.1, S. 69). τ_1 und τ_2 sind die jeweiligen Lebensdauern, a_1 und a_2 sind Normierungskonstanten. τ_{pump} ist die Pulsdauer (FWHM) des Anregungspulses und $\text{KK} = \sqrt{\tau_{\text{pump}}^2 + \tau_{\text{probe}}^2}$ die zeitliche Breite der Kreuzkorrelation. Die von der Fitroutine ermittelten Fehler sind jeweils in Klammern angegeben. Die Abweichung zwischen Modellfunktion und Daten ist in der unteren Abbildung dargestellt.

Anhang B

Experimentelle Details

B.1 Clusterquelle

In Tabelle B.1 sind einige typische experimentelle Parameter angegeben, mit denen gute Ergebnisse erzielt wurden. Die Synchronisationszeiten der gepulsten Komponenten beziehen sich auf den Trigger des Helium-Ventils. Die Parameter variieren je nach Probenmaterial und Clustergröße. Entscheidende Parameter der Clusterquelle waren vor allem die Fokussierung des Verdampfungslasers, die spezielle Form der Überschallexpansionsdüse und die Druckverhältnisse in der Quellenkammer. Das Photoelektronensignal konnte durch Feinjustierung des Bremspulses um ungefähr eine Größenordnung im Vergleich zum Signal ohne Bremsspannung optimiert werden.

Helium-Druck	20 bar
Beschleunigungsspannung	1000 V
Bremsspannung	930 V
Kammerdruck	$1,4 \cdot 10^{-4}$ mbar
Synchronisationszeiten:	
He-Ventil	0 μ s
Verdampfungslaser	200 μ s
Wiley-McLaren	900 μ s
Pockels-Zelle	1263 μ s
Bremspuls	1262 μ s
Breite des Bremspulses	1 μ s

Tabelle B.1: Typische experimentelle Parameter:

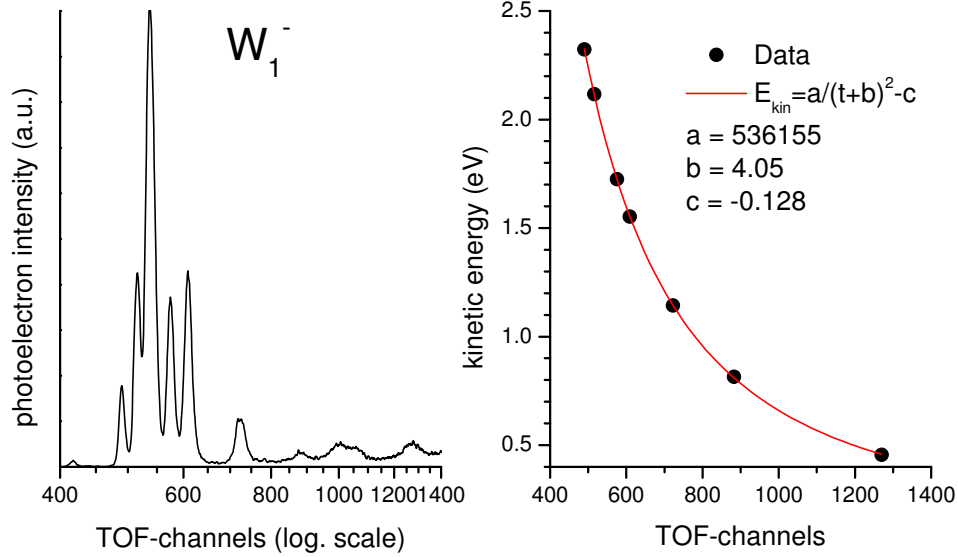


Abbildung B.1: Eichung der magnetischen Flasche. Links: Flugzeitspektrum von W_1^- . Rechts: Bestimmung der Parameter a , b und c .

B.2 Eichung des Elektronen-Spektrometers

Bei der Umrechnung der Flugzeitspektren in die übliche energieabhängige Darstellung wurde die Formel $E_{kin}^{el} = \frac{a}{(t+b)^2} - c$ verwendet. Es gilt also $t = f(E) = \sqrt{\frac{a}{E+c}} - b$. Die Konstanten a , b und c können mit Hilfe von aus der Literatur [54] bekannten Photoemissions-Linien von Monomeren bestimmt werden. Dafür eignet sich das Wolfram Monomer W_1^- besonders gut, da hier eine Vielzahl von Linien bereits bei einer Photonenenergie von 3,12 eV erreichbar sind (siehe Abb. B.1). Bei der Konversion gilt für die Photoelektronenzählrate I innerhalb des Flugzeitinintervalls $[t_1; t_2]$, bzw. des entsprechenden Energieintervalls $[E_1; E_2]$

$$\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \int_{E_1}^{E_2} I(f(E)) \frac{df(E)}{dE} dE. \quad (B.1)$$

Nach Konversion des Flugzeitspektrum muss $I(E)$ daher noch mit dem Faktor $\frac{df(E)}{dE}$ multipliziert werden. Dann erhält man allerdings keine äquidistanten Datensätze. Die Spektren wurden daher mit Hilfe eines Computerprogramms konvertiert. Dieses verteilt die Photoelektronenzählrate des Flugzeitspektrums auf äquidistante Energieintervalle.

Literaturverzeichnis

- [1] W. A. de Heer. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993)
- [2] H. Haberland (Editor) *Clusters of Atoms and Molecules I*, volume 52. Springer Series of Chemical Physics (1994)
- [3] H. Haberland (Editor) *Clusters of Atoms and Molecules II*, volume 56. Springer Series of Chemical Physics (1994)
- [4] W. Eberhardt. *Surf. Sci.* **500**, 242 (2002)
- [5] R. L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters*. Taylor & Francis, London, New York (2002)
- [6] P. Pyykko. *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988)
- [7] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. *Chem. Lett.* 405 (1987)
- [8] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman. *Science* **281**, 1647 (1998)
- [9] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman. *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999)
- [10] M. Haruta. *Nature* **437**, 1098 (2005)
- [11] H. Häkkinen, U. Landman. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9704 (2001)
- [12] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10437 (2003)
- [13] A. Stolow. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 89 (2003)
- [14] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W. D. Schneider. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3214 (1999)
- [15] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, C. Bürgel, B. Schäfer-Bung. *Computational Materials Science* **35**, 151 (2006)

-
- [16] A. H. Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*. World Scientific, Singapore (1994)
- [17] M. Seel, W. Domcke. J. Chem. Phys. **95**, 7806 (1991)
- [18] M. Seel, W. Domcke. Chem. Phys. **151**, 59 (1991)
- [19] D. R. Cyr, C. C. Hayden. J. Chem. Phys. **104**, 771 (1996)
- [20] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried, T. Baumert. Phys. Rev. A **54**, R4605 (1996)
- [21] G. Ganteför, S. Kraus, W. Eberhardt. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88**, 35 (1998)
- [22] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt. Phys. Rev. Lett. **84**, 1132 (2000)
- [23] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt. Appl. Phys. B **71**, 351 (2000)
- [24] N. Pontius. *Ultraschnelle Relaxation optisch angeregter Elektronen in kleinen Übergangsmetallclustern*. Dissertation, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH (2002)
- [25] G. Lüttgens, N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt. Phys. Rev. Lett. **88**, 076102 (2002)
- [26] N. Pontius, M. Neeb, W. Eberhardt, G. Lüttgens, P. S. Bechthold. Phys. Rev. B **67**, 035425 (2003)
- [27] M. Niemietz, P. Gerhardt, G. Ganteför, Y. D. Kim. Chem. Phys. Lett. **380**, 99 (2003)
- [28] Y. D. Kim, M. Niemietz, P. Gerhardt, F. von Gynz-Rekowski, G. Ganteför. Phys. Rev. B **70**, 035421 (2004)
- [29] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neu-mark. J. Chem. Phys. **121**, 10015 (2004)
- [30] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neu-mark. J. Chem. Phys. **122** (2005)

-
- [31] M. Neeb, J. Stanzel, N. Pontius, W. Eberhardt, G. Lüttgens, P. S. Bechthold, C. Friedrich. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 91 (2005)
- [32] V. Senz, T. Fischer, P. Oelßner, J. Neville, M. Schöffler, J. Stanzel, H. Thomas, M. Neeb, J. Tiggesbäumker, M. Martins, E. Rühl, C. Bostedt, W. Eberhardt, G. Ganteför, T. Möller, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, W. Wurth, K.-H. Meiwes-Broer
- [33] J. Eichler, H. J. Eichler. *Laser*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 5.Auflage (2003)
- [34] <http://vuv-fel.desy.de>
- [35] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.* **55**, 309 (1971)
- [36] P. W. Atkins, R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press Oxford New York Tokyo, 3. Auflage (1997)
- [37] C. Meier, V. Engel. *Chem. Phys. Lett.* **212**, 691 (1993)
- [38] T. M. Bernhardt, J. Hagen, L. D. Socaciu, R. Mitrić, A. Heidenreich, J. Le Roux, D. Popolan, M. Vaida, L. Wöste, V. Bonačić-Koutecký, J. Jortner. *ChemPhysChem* **6**, 243 (2005)
- [39] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4177 (1995)
- [40] W. Demtröder. *Molekülphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH München (2003)
- [41] S. Lochbrunner, J. J. Larsen, J. P. Shaffer, M. Schmitt, T. Schultz, J. G. Underwood, A. Stolow. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 183 (2000)
- [42] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, T. Seideman, A. Stolow. *Nature* **401**, 52 (1999)
- [43] V. Blanchet, M. Z. Zgierski, A. Stolow. *J. Chem. Phys.* **114**, 1194 (2001)
- [44] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G. S. Ickingkonert, H. Handschuh, G. Ganteför, W. Eberhardt. *Chem. Phys. Lett.* **237**, 425 (1995)
- [45] S. R. Liu, H. J. Zhai, L. S. Wang. *J. Chem. Phys.* **117**, 9758 (2002)
- [46] V. A. Spasov, Y. Shi, K. M. Ervin. *Chem. Phys.* **262**, 75 (2000)

-
- [47] C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **86**, 2992 (2001)
- [48] U. Frenzel, U. Kalmbach, D. Kreisle, E. Recknagel. Surf. Rev. Lett. **3**, 505 (1996)
- [49] U. Frenzel, U. Hammer, H. Westje, D. Kreisle. Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **40**, 108 (1997)
- [50] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley. J. Chem. Phys. **74**, 6511 (1981)
- [51] G. Lüttgens. *Photoelektronenspektroskopie an reagierten Metallclustern - Dynamik der Ligandendesorption, elektronische Struktur und Geometrie*. Dissertation, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH (2001)
- [52] W. C. Wiley, I. H. McLaren. Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150 (1955)
- [53] P. Kruit, F. H. Read. J. Phys. E: Sci. Instr. **16**, 313 (1983)
- [54] C. Moore. *Atomic Energy Levels, Vol. III (Molybdenum through Lanthanum and Hafnium through Actinium)*. Circular of the National Bureau of Standards 467, U.S. Government Printing Office, Washington, DC (1958)
- [55] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, R. E. Smalley. Rev. Sci. Instrum. **58**, 2131 (1987)
- [56] A. Stolow, A. E. Bragg, D. M. Neumark. Chem. Rev. **104**, 1719 (2004)
- [57] S. Gilb, V. Nestorov, S. R. Leone, J. C. Keske, L. Nugent-Glandorf, E. R. Grant. Phys. Rev. A **71** (2005)
- [58] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang. J. Phys. Chem. A **107**, 6168 (2003)
- [59] K. J. Taylor, C. L. Pettiettehall, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley. J. Chem. Phys. **96**, 3319 (1992)
- [60] J. Ho, K. M. Ervin, W. C. Lineberger. J. Chem. Phys. **93**, 6987 (1990)
- [61] H. Handschuh, G. Ganteför, P. S. Bechthold, W. Eberhardt. J. Chem. Phys. **100**, 7093 (1994)

- [62] H. Weidele, S. Becker, H. J. Kluge, M. Lindinger, L. Schweikhard, C. Walther, J. Ziegler, D. Kreisle. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 541 (1996)
- [63] G. Ganteför, W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4975 (1996)
- [64] J. C. Pinare, B. Baguenard, C. Bordas, M. Broyer. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2225 (1998)
- [65] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, S. Becker, H. J. Kluge, M. Lindinger, L. Schweikhard, C. Walther, J. Ziegler. *J. Chem. Phys.* **110**, 8754 (1999)
- [66] B. Baguenard, J. C. Pinare, C. Bordas, M. Broyer. *Phys. Rev. A* **63**, 023204 (2001)
- [67] R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký. *private Mitteilung* (2006)
- [68] M. Walter, H. Häkkinen. *private Mitteilung* (2006)
- [69] S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes. *J. Chem. Phys.* **121**, 4619 (2004)
- [70] H. J. Zhai, L. S. Wang. *J. Chem. Phys.* **122** (2005)
- [71] O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. von Issendorff. *Eur. Phys. J. D* **34**, 133 (2005)
- [72] C. Y. Cha, G. Ganteför, W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.* **99**, 6308 (1993)
- [73] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 033401 (2002)
- [74] H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. von Issendorff. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 093401 (2004)
- [75] V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. F. Ge, G. Zampella, P. Fantucci. *J. Chem. Phys.* **117**, 3120 (2002)
- [76] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes. *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002)
- [77] T. Leisner, K. Athanassenas, D. Kreisle, E. Recknagel, O. Echt. *J. Chem. Phys.* **99**, 9670 (1993)
- [78] L. S. Wang, J. Conceicao, C. M. Jin, R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **182**, 5 (1991)
- [79] S. Chretien, D. R. Salahub. *Phys. Rev. B* **66** (2002)

- [80] S. Li, M. M. G. Alemany, J. R. Chelikowsky. J. Chem. Phys. **125** (2006)
- [81] S. Li, M. M. G. Alemany, J. R. Chelikowsky. Phys. Rev. B **71** (2005)
- [82] Z. J. Wu. Chem. Phys. Lett. **370**, 510 (2003)
- [83] Z. J. Wu, X. F. Ma. Chem. Phys. Lett. **371**, 35 (2003)
- [84] H. J. Zhai, B. Kiran, B. Dai, J. Li, L. S. Wang. J. Am. Chem. Soc. **127**, 12098 (2005)
- [85] X. R. Zhang, X. L. Ding, J. L. Yang. International Journal of Modern Physics B **19**, 2427 (2005)
- [86] K. Balasubramanian, D. G. Dai. Chem. Phys. Lett. **265**, 538 (1997)
- [87] <http://www.physik.fu-berlin.de/~abtpeter/sfb450/>
- [88] M. Walter, H. Häkkinen, J. Stanzel, M. Neeb, W. Eberhardt. in Vorbereitung (2007)
- [89] J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký. submitted (2006)
- [90] M. Hartmann, A. Heidenreich, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, J. Jortner. J. Phys. Chem. A **102**, 4069 (1998)
- [91] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić. Chem. Rev. **105**, 11 (2005)
- [92] P. Buffat, J. P. Borel. Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976)
- [93] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold. Phys. Rev. Lett. **85**, 2530 (2000)
- [94] B. S. de Bas, M. J. Ford, M. B. Cortie. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 55 (2005)
- [95] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland. Phys. Rev. Lett. **79**, 99 (1997)
- [96] H. Haberland. *Cluster, Kapitel 8 in Bergmann, Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5 (Vielteilchensysteme)*. Walter de Gruyter, Berlin, New York (1992)
- [97] S. F. Chekmarev, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký. Eur. Phys. J. D **24**, 45 (2003)

- [98] W. Kinzel, G. Reents. *Physik per Computer*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (1996)
- [99] J. Li, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang. *Science* **299**, 864 (2003)
- [100] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf. *Phys. Rev. B* **57**, 12812 (1998)
- [101] N. Pontius, G. Lüttgens, P. S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.* **115**, 10479 (2001)
- [102] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallee, J. Lerme, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, M. Treguer. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 177401 (2003)
- [103] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor. *Phys. Rev. B* **46**, 13592 (1992)
- [104] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk. *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995)
- [105] A. C. Thompson, D. E. Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, <http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf> (2001)
- [106] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata. *Handbook of He I Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo (1980)
- [107] V. Ayvazyan, N. Baboi, J. Bahr, V. Balandin, B. Beutner, A. Brandt, I. Bohnet, A. Bolzmann, R. Brinkmann, O. I. Brovko, J. P. Carneiro, S. Casalbuoni, M. Castellano, P. Castro, L. Catani, E. Chiadroni, S. Choroba, A. Cianchi, H. Delsim-Hashemi, G. Di Pirro, M. Dohlus, S. Düsterer, H. T. Edwards, B. Faatz, A. A. Fateev, J. Feldhaus, K. Flottmann, J. Frisch, L. Frohlich, T. Garvey, U. Gensch, N. Golubeva, H. J. Grabosch, B. Griegoryan, O. Grimm, U. Hahn, J. H. Han, M. V. Hartrott, K. Honkavaara, M. Huning, R. Ischebeck, E. Jaeschke, M. Jablonka, R. Kammering, V. Kataliev, B. Keitel, S. Khodyachykh, Y. Kim, V. Kocharyan, M. Korfer, M. Kollwe, D. Kostin, D. Kramer, M. Krassilnikov, G. Kube, L. Lilje, T. Limberg, D. Lipka, F. Lohl, M. Luong, C. Magne, J. Menzel, P. Michelato, V. Miltchev, M. Minty, W. D. Möller, L. Monaco, W. Muller, M. Nagl, O. Napoly, P. Nicolosi, D. Nolle, T. Nunez, A. Oppelt, C. Pagani, R. Paparella, B. Petersen, B. Petrosyan, J. Pflüger, P. Piot, E. Plönjes, L. . *Eur. Phys. J. D* **37**, 297 (2006)

- [108] H. Stöcker. *Taschenbuch der Physik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (1998)
- [109] D. M. Wood. Phys. Rev. Lett. **46**, 749 (1981)
- [110] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer, H. O. Lutz. Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **12**, 405 (1989)
- [111] C. Lüder, K. H. Meiwes-Broer. Chem. Phys. Lett. **294**, 391 (1998)
- [112] B. L. Wang, J. J. Zhao, X. S. Chen, D. N. Shi, G. H. Wang. Phys. Rev. A **71** (2005)
- [113] D. Briggs, M. P. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons Chichester New York Brisbane Toronto Singapore (1983)
- [114] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, New York, third edition (2000)
- [115] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996)

Publikationen

- J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký, *Size-dependent dynamics in excited states of gold clusters: From oscillatory motion to photoinduced melting*, in Arbeit.
- J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, *Photon energy dependent relaxation processes in gold clusters: Geometry and electronic relaxation*, in Arbeit.
- J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy on mass selected tungsten cluster anions*, in Arbeit.
- M. Walter, H. Häkkinen, J. Stanzel, M. Neeb, W. Eberhardt, *Symmetry induced long-lived metastable excited state in Au_6^-* , in Arbeit.
- J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, *Dynamics in metal cluster anions probed by time-dependent photoelectron spectroscopy*, Kapitel 3 in „Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions“, O. Kühn, L. Wöste (Editors), in Druck (2007).
- J. Stanzel, E.-F. Aziz, M. Neeb, W. Eberhardt, *Photoelectron Spectroscopy on Small Anionic Copper-Carbonyl Clusters*, Collect. Czech. Chem. Commun. **71**, 1-14 (2007). (Special memorial issue dedicated to Prof. Dr. Jaroslav Koutecký)
- M. Neeb, J. Stanzel, N. Pontius, W. Eberhardt, G. Lüttgens, P.-S. Bechthold, C. Friedrich, *Time-resolved photoelectron spectra of Pt_2N_2^-* , J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144**, 91 (2005).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. h.c. Wolfgang Eberhardt bei BESSY. An dieser Stelle möchte ich mich bei Kollegen, Freunden und den Mitarbeitern von BESSY für ihre Unterstützung bedanken. Besonders danken möchte ich:

- Prof. Dr. Dr. h.c. W. Eberhardt, der mir das Erstellen dieser Arbeit bei BESSY ermöglichte.
- Prof. Dr. Thomas Möller für die Bereitschaft, das Gutachten zu übernehmen.
- Dr. Matthias Neeb und Dr. Florian Burmeister für die Zusammenarbeit und für wissenschaftliche Diskussionen.
- Dr. Nico Pontius und Dr. Rolf Mitzner für hilfreiche Ratschläge bezüglich des experimentellen Aufbaus und für Diskussionen.
- Dr. Roland Mitrić, Christian Bürgel und Prof. Dr. V. Bonačić Koutecký von der Humboldt Universität für die konstruktive Zusammenarbeit.
- Dr. Michael Walter und Prof. Dr. H. Häkkinen von der Universität Jyväskylä, Finnland für wissenschaftliche Diskussionen auf der ISSPIC XIII und auf dem Clustertreffen in Bad Herrenalb sowie für die Zusammenarbeit.
- Emad F. Aziz für die Zusammenarbeit und für freundschaftliche Gespräche.
- Dr. Volkmar Senz, Dr. Josef Tiggesbäumker und Prof. Dr. Meiwes-Broer von der Universität Rostock sowie Tim Fischer von der Universität Konstanz für die freundschaftliche Zusammenarbeit in Hamburg.
- Gert Meyer von der Elektronikwerkstatt bei BESSY für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei jeglichen Elektronikproblemen.
- Heike Neubrand für die moralische Unterstützung.
- Meinen Eltern und meinen fünf Geschwistern für die Unterstützung während meines Studiums.