

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Dynamische Prozesse nach photoinduzierter Anregung wurden an Na(Ammoniak)_n-Clustern in Ein- und Zweifarben-Pump-Probe Messungen untersucht. Hierbei gelang es erstmals resonant den $X \rightarrow A$ -Übergang für Na(Ammoniak)_n-Cluster bis zu einer Clustergröße von $n = 20$ anzuregen und die Dynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala zu beobachten. Voraussetzung dieser Messungen war der Aufbau und die Spezifikation verschiedener fs-Spektrometer für den sichtbaren (390 - 410 nm, 500 - 600 nm) und nahe infraroten (1200 - 2000 nm) Spektralbereich.

- Die ermittelten Lebensdauern der Cluster weisen eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße auf. Während Na(NH₃)^{*} im ns-Zeitbereich stabil ist (bereits deutlich kürzer als die strahlende Lebensdauer von Na ($3s \rightarrow 3p$)), beträgt die Lebensdauer von Na(NH₃)₃^{*} nur noch 150 fs. Die weitere Entwicklung der Lebensdauer zu der Clustergröße von $n = 20$ zeigt nur noch eine geringe Abnahme ($\tau_{n=20} = 120$ fs).

Von $n = 3$ ($\tau = 1,1$ ps) nach $n = 4$ ($\tau = 2,8$ ps) verlängert sich die Lebensdauer, wodurch der Schalenabschluß bei $n = 4$ erkennbar ist, wie es auch in spektroskopischen Messungen [BHS98] beobachtet und theoretischen Berechnungen [HHM93] gefunden wurde.

Die beobachteten Lebensdauern werden qualitativ gut durch interne Konversion $A \rightarrow X$ beschrieben. Die Übergangsrate von $A \rightarrow X$ ist in einer ersten Betrachtung proportional zur Zustandsdichte. Da nur die Moleküle in direkter Umgebung für

den Übergang relevant sind, wird ab einer bestimmten Clustergröße n ein konstanter Wert für die Lebensdauer erwartet. Diese Clustergröße ist nach den experimentellen Ergebnissen bereits für $n \geq 8$ erreicht.

Um dieses Arbeitsmodell weiter zu unterstützen und auch quantitative Abschätzungen durchführen zu können, sind quantenmechanische Rechnungen zur Entwicklung der Zustandsdichten und Kopplungselemente dringend erforderlich.

Durch den Aufbau eines modifizierten Spektrometers mit höheren Pulsenergien und erhöhter Zeitauflösung durch nichtkollineare Phasenanpassung sollte es möglich sein, die Lebensdauern auch für größere Cluster weiter zu verfolgen, um die Aussage eines Grenzwertes ab der Clustergröße von ca. 8 zu bestätigen. Für einen solchen modifizierten Aufbau sind höhere Pulsenergien erforderlich, die seit kurzem an diesem Lasersystem zu Verfügung stehen.

- Die Dynamik der angeregten Cluster ist zudem von der Anregungsenergie abhängig. Für die Na(Ammoniak) $_n$ -Cluster mit $n \geq 4$ ergibt sich eine verkürzte Lebensdauer bei energetisch erhöhter Anregung. Bei Na(NH $_3$) $_3$ tritt ein zusätzlicher starker Wellenlängeneffekt auf. Wird in einen Energiebereich eingestrahlt, in dem der elektronische Zustand mit einem vibronischen NH $_3$ -Zustand koppelt (1450 nm, 6900 cm $^{-1}$), beobachtet man einen doppel-exponentiellen Signalverlauf. Die längere der zwei Zeitkonstanten wird mit $\tau_1 = 18$ ps bestimmt, die kürzere mit $\tau_2 = 1$ ps. Wird in den rein elektronischen Absorptionsbereich angeregt, verbleibt ein einfach exponentieller Signalverlauf mit einer Zeitkonstante von τ_1 . Somit wird τ_1 einem Prozeß zugeordnet, der durch die NH $_3$ -Vibration verursacht wird. Die Kopplung von elektronischem und vibronischem Zustand ist, wie in der Spektroskopie, auch im Pump-Probe Signal zu erkennen. Der Wellenlängenbereich zum detaillierten Studium der vibronischen und elektronischen Kopplung (1500 - 1600 nm) ist experimentell mit diesem Lasersystem bislang leider nicht zugänglich. Laufende Projekte des Max-Born-Instituts im Rahmen der Applikationslabore beziehen sich auf die Erschließung des Wellenlängenbereichs um 3-4 μ m ([PRN98]), so daß durch Frequenzverdopplung der interessante Wellenlängenbereich um 1600 nm erreichbar ist und eine systematische Untersuchung der vibronischen Anregung möglich wird.

- In den Lebensdauern zeigt sich ein extremer Isotopeneffekt. Mit Erhöhung der Masse, d.h. dem Grad der Deuterierung, ergibt sich eine Verlängerung der Lebensdauer. Dieser Effekt erreicht einen Extremwert bei der Clustergröße von $n = 2$ mit einer Verlängerung der Lebensdauer um einen Faktor von ca. 75. Dieser Isotopeneffekt nimmt mit einer Clustergröße von $n \geq 4$ stark ab und liegt bei den größeren Clustern zwischen 2 und 1. Quantitativ kann dieses Verhalten gut mit dem „Energy Gap Law“ beschrieben werden, welches die Abhängigkeit der Übergangsrate von der Entwicklung des Franck-Condon Faktors beschreibt. Durch eine einfache Abschätzung erhält man mit diesem Gesetz einen Isotopeneffekt $\tau_D/\tau_H \approx 2,9$, was gut mit den Werten für die größeren Clustern (2,2 - 1) übereinstimmt. Um eine genaue Zuordnung treffen zu können sind auch hier quantenmechanische Rechnungen dringend erforderlich.

- Neben der Einphotonen-Anregung kommt es zusätzlich zu einer resonanten Zweiphotonen-Anregung der Cluster. Hierbei erfolgt eine Fragmentation des Clusters unter Abspaltung eines neutralen Ammoniak-Moleküls. Dies kann für die Cluster der Größe $n = 1$ und $n = 3$ verfolgt und zugeordnet werden. Die Lebensdauern der hochangeregten Zustände sind bedeutend kürzer als die des A -Zustands.

Experimente mit partiell und vollständig deuterierten Na(Ammoniak) Clustern in Ein- und Zweifarben-Experimenten klären eindeutig die Entstehung des Na^+ -Signals als Fragmentprodukt des hoch angeregten Na(Ammoniak).

Mit den inzwischen zur Verfügung stehenden höheren Laserpulsenergien ($650 \mu\text{J}$) ist ein optischer Aufbau denkbar, bei dem Pump- und Probewellenlänge unabhängig voneinander veränderbar sind. Auf diese Weise läßt sich auch mit dem Probepuls direkt Spektroskopie betreiben, wodurch sich der Fragmentationskanal bei der Zweiphotonen-Anregung eindeutig zuordnen läßt.

Die resonante Anregung des A -Zustands von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ ist im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen. Der dafür notwendige Wellenlängenbereich um 1000 nm (10000 cm^{-1}) sollte mit einem Lasersystem höherer Pulsenergie zu erschließen sein. Dazu muß dem Aufbau in Abbildung 5.14 eine weitere SHG-Einheit zugefügt werden, die die Frequenz des Idler (um 2000 nm) verdoppelt.

Für die Weiterführung des Projekts an $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern sind für die Zukunft Elektron-Ion Koinzidenzmessungen geplant, die die Energiebilanz bei der Ionisation klären sollen. Diese Meßtechnik ist im Max-Born-Institut bereits etabliert [SRS98] und sollte übertragbar sein.

Generell läßt ein Vergleich mit anderen Systemen ein tieferes Verständnis der beobachteten Prozesse erwarten. Die Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster sind bekannt, erste Pump-Probe Messungen zeigen sehr viel kürzere Lebensdauern (Faktor ≈ 7). Bislang fehlen jedoch spektroskopische Erkenntnisse zur energetischen Lage angeregter Niveaus, sodaß ein direkter Vergleich schwer ist. An der Bestimmung dieser Werte im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen an $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ wird jedoch bereits gearbeitet, so daß die Grundlagen zu Pump-Probe Messungen gelegt werden. Ein weiteres Projekt befaßt sich mit $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster. Dieses Sfb-geförderte Projekt stellt in ähnlicher Weise ein interessantes Vergleichsobjekt dar, welches weiter dazu beitragen kann, den komplexen Prozeß der Solvatation von Metallen in polaren Lösungsmitteln weiter aufzuklären.