Relaxationsdynamik und Femtochemie in massenselektierten Metall-Clustern

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

an der Universität Konstanz
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Wilko Westhäuser

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 2009
Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför
Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URN: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-opus-95580
URL: http://kops.ub.uni-konstanz.de/volltexte/2009/9558/

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung & Motivation **1**

2 Physikalische Grundlagen **7**

2.1 Geometrische Struktur 7

2.2 Elektronische Struktur 9

2.2.1 Jellium-Modell 10

2.2.2 Clemenger-Nilsson-Modell 12

2.2.3 Photoelektronenspektroskopie 13

2.2.4 Zeitaufgelöste 2-Photonen-PES 19

2.2.5 Relaxationsmechanismen in Atomen 20

2.2.6 Relaxationsmechanismen in Festkörpern 21

2.2.7 Relaxationsmechanismen in Clustern 25

3 Experimentelle Methoden **29**

3.1 Erzeugung von Clustern: Die PACIS-Quelle 32

3.2 Massenselektion 34

3.2.1 Reflektron 36

3.3 Cluster-Analyse 37

3.3.1 Flugzeitelektronenspektrometer - „Magnetische Flasche“ 38

3.3.2 Lasersystem 39

3.3.3 Datenaufnahme und Datenanalyse 43

4 Stand der Forschung **45**

4.1 Münzmetall-Cluster 45

4.1.1 Elektronische Struktur 46

4.1.2 Geometrische Struktur 48

4.1.3 Chemische Reaktivität 51

4.2 Aluminium-Cluster 53

4.2.1 Elektronische Struktur 53

4.2.2 Geometrische Struktur 53

4.3 Zeitaufgelöste PES 54

4.3.1 Dynamiken in sp-Metallclustern 56

4.3.2 Photochemie in Silber-Clustern 68

5 Messergebnisse & Diskussion **75**

5.1 Zeitauflösung des Messaufbaus 75

5.2 Reine Kupfer-Clusteranionen 76

5.2.1 Cu_5^--Cluster 77

5.2.2 Cu_6^--Cluster 79

5.2.3 Cu_7^--Cluster 80

5.2.4 Cu_8^--Cluster 81

5.2.5 Cu_9^--Cluster 83

5.2.6 Cu_{11}^--Cluster 84

5.2.7 Cu_{12}^--Cluster 85

5.2.8 Cu_{13}^--Cluster 86

5.2.9 Cu_{18}^--Cluster 87

5.2.10 Cu_{19}^--Cluster 89

5.2.11 Diskussion 90

5.3 Photodesorption an $Ag_8O_2^-$ 95

5.3.1 Messergebnisse 95

5.3.2 Diskussion 97

6 Zusammenfassung & Ausblick **101**

Abbildungsverzeichnis **107**

Tabellenverzeichnis **111**

Publikationen **113**

Literaturverzeichnis **115**

Danksagung **134**

1 Einleitung & Motivation

Die heutige Zeit ist in nahezu allen Bereichen geprägt von einer immer weiter fortschreitenden Miniaturisierung der Technik. So beinhalten zum Beispiel Haut- und Sonnencremes Nanopartikel; ebenso sind diese wichtige Bestandteile einiger Lacke. Elektronik, wie beispielsweise Computer und Handys, wird immer kleiner und dabei gleichzeitig auch leistungsstärker. Gerade in der Mikroelektronik werden sogenannte integrierte Schaltungen nach dem „Top Down"-Prinzip (engl.: von oben nach unten) hergestellt. Dabei werden kleine Strukturen mit Nanometergröße aus einem makroskopischen Material mit bekannten Eigenschaften herausgearbeitet. Die technischen Verfahren setzten dem allerdings eine untere Grenze. Für das Verständnis und die Herstellung noch kleinerer Nanostrukturen ist die umgekehrte Herangehensweise, nämlich das „Bottom Up"-Verfahren (engl.: von unten nach oben), von größtem Interesse. Bei dieser Methode werden die Nanostrukturen aus noch kleineren Bausteinen, wie sie die Clusterphysik liefern kann, zusammengesetzt.

Mit „Cluster" wird ein System aus einer abzählbaren Anzahl von Atomen im Größenbereich von einigen wenigen bis einigen tausend Atomen bezeichnet [1]. Damit bilden die Cluster den Brückenschlag von den weitestgehend erforschten Atomen zu den ebenfalls gut verstandenen Festkörpern. Allerdings ändern sich viele Eigenschaften der Materie nicht einfach linear mit zunehmender Größe von denen des Atoms bis hin zu denen des entsprechenden Festkörpers. Vielmehr gibt es im Bereich der Cluster aufgrund des

veränderten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses, aber vor allem wegen quantenmechanischer Effekte einen *nicht-skalierbaren* Bereich von Materialeigenschaften, wie es am Beispiel der Schmelztemperatur für Na_n-Cluster im Größenbereich von 55 bis 360 Atomen in Abbildung 1.1 gezeigt wird. Dieser Umstand begründete den Slogan der Clusterphysik: *„Each Atom Counts!“*.

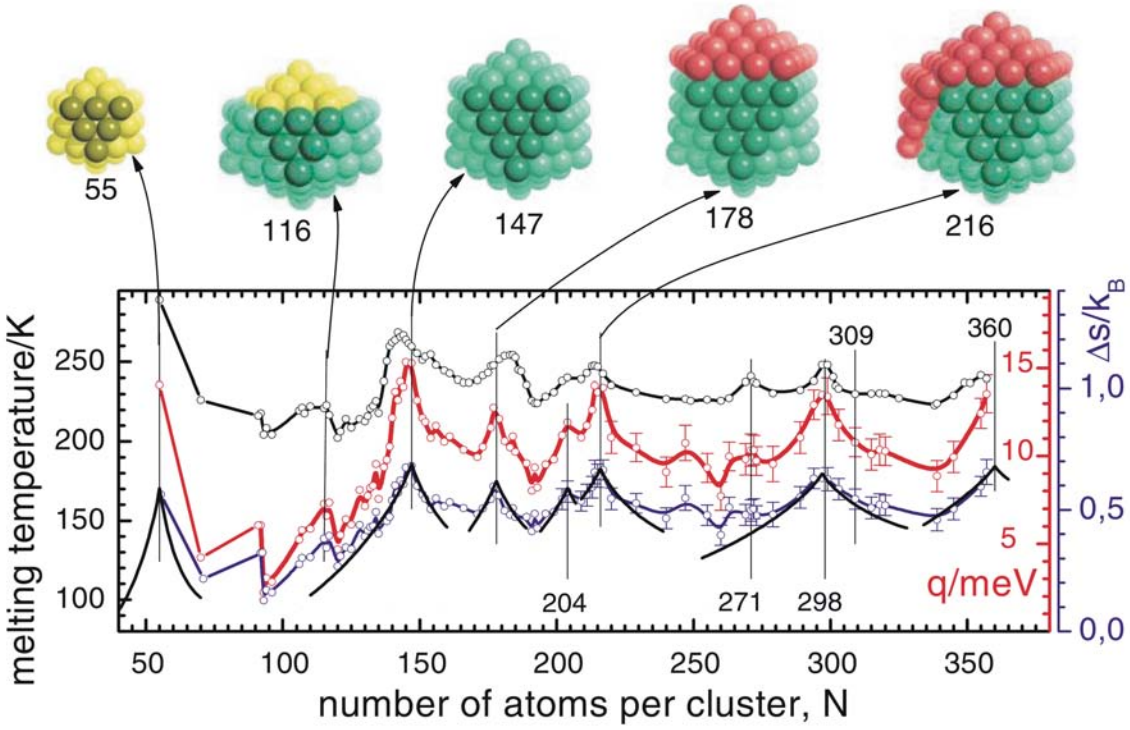

Abb. 1.1: *Darstellung der Größenabhängigkeit bei der Schmelztemperatur (oberer Graph, schwarz), der latenten Schmelzwärme pro Atom (mittlerer Graph, rot) sowie der Entropieänderung pro Atom oberhalb des Schmelzens (unterer Graph, blau) von Natrium-Clustern [2]. Die Abhängigkeiten in dem dargestellten Größenbereich sind nicht durchgehend mit einfachen mathematischen Gesetzen skalierbar.*

Cluster und Nanomaterialien wurden schon in früher Vergangenheit genutzt, wie zum Beispiel im Mittelalter für die Herstellung von Buntglas für Kirchenfenster durch Beimengungen von Metall-Nanopartikeln ins Glas. Jedoch erfolgte die systematische Erforschung ihrer Eigenschaften erst seit den Anfängen der Clusterphysik in den 1960ern und 1970ern (Entwicklung einer der ersten Cluster-Quellen durch z. B. Robbins et al. [3]). Einen regelrechten „Boom“ in der Clusterphysik brachte die Entdeckung einer weiteren stabilen Erscheinungsform des Kohlenstoffs als kondensierte Materie neben dem Graphit (schwarzer Schichtleiter) und dem Diamant (durchsichtiger Isolator), nämlich den bläulich-transparent halbleitenden Fullerenen, zum Beispiel C_{60} [4].

Vor allem die elektronische Struktur der Cluster hat großen Einfluss auf viele ihrer

Eigenschaften, wie z. B. die Farbe (Absorption von Licht), die Leitfähigkeit (elektronischer Transport), den Magnetismus (Elektronenspin) oder auch chemische Reaktivität (Bindungen mittels Elektronenaustausch). Es gibt daher weitere überraschende Forschungsergebnisse in der Clusterphysik: Einige Cluster weisen einen stärkeren Magnetismus auf als der entsprechende ferromagnetische Festkörper [5] oder Cluster vom als Festkörper gut leitendem Element Kupfer haben unerwartete halbleitende Eigenschaften [6]. Außerdem zeigen eigentlich chemisch inerte Edelmetalle in Form von Nanopartikeln plötzlich chemische Reaktivität gegenüber Sauerstoff. Als kleine Cluster weisen sie sogar eine gerade-ungerade-Alternierung in Bezug auf die Sauerstoffreaktion auf [7, 8]. Und überraschenderweise besitzen Gold-Cluster weitergehende katalytische Eigenschaften [9–11], welche zukunftsweisende neue Technologien begründen könnten. Gerade darin liegt die enorme Wichtigkeit eines umfassendes Grundverständnisses der Natur der Cluster und ihrer Eigenschaften, wie sie die Analyse der Elektronen-Dynamik in Clustern mittels Pump-Probe-Spektroskopie leisten kann. Die Erforschung dieser Dynamik in „Real-Time“ wurde erst durch die Entwicklung von ultrakurzen Lichtpulsen möglich. Mit der auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten zeitaufgelösten 2-Photonen-Photoelektronenspektroskopie können Cluster hinsichtlich Fragen nach der Existenz elektronisch angeregter Zustände, der Reaktionskinetik, der Relaxationskanäle und -zeiten, sowie nach Fragmentationswegen bzw. Photodissoziationsprozessen untersucht werden [12–16].

Aufgrund der besonderen Eigenschaften von Clustern bieten sie eine große Fülle an weiteren möglichen Anwendungen: Zum Beispiel werden Aluminiumhydrid-Cluster wegen ihrer geringen Masse bei gleichzeitig großer Oberfläche sowie ihrer chemischen Eigenschaften als vielversprechende Kandidaten für ein Clustermaterial zur Wasserstoffspeicherung gehandelt [17–19]. Aber auch in Bezug auf Technologien zur Energieumwandlung bieten Cluster ein großes Potenzial. Dabei ist die Idee, dass Energie in Form von Photonen (z. B. vom Sonnenlicht) zunächst in angeregten elektronischen Zuständen im Cluster sozusagen zwischengespeichert wird. Anschließend würde die Umwandlung dieser Photonenenergie aufgrund der Clustereigenschaften zum Beispiel in „chemische Energie“ erfolgen können, indem Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff photodissoziiert wird. Dieser direkt aus Wasser und dem Sonnenlicht hergestellte Wasserstoff würde dann als sauberer Energieträger für den Brennstoffzellenbetrieb dienen. Eine andere Möglichkeit wäre die Verwendung von Clustermaterialien in einer Solarzelle, sodass die gespeicherte Photonenenergie vom Cluster in „elektrische Energie“, also durch Generierung eines Elektronen-Loch-Paares („Exziton“), umgewandelt wird.

Ein weiterer wichtiger Forschungszweig ist die Untersuchung der CO-Oxidation auf Oberflächen von Katalysatorpartikeln, bei der CO und O_2 vom Katalysator adsorbiert

werden und dann zum ungiftigen CO_2 reagieren. Um die Kinetik dieser Reaktion zu verstehen, bietet sich das Studium der Einzelschritte oder auch der Umkehrschritte an. Ein wichtiger Umkehrschritt ist dabei die Desorption von CO oder O_2 von einer Oberfläche. Soweit bekannt, konnte bis jetzt ausschließlich der indirekte Photodesorptionsvorgang des O_2 von einer Festkörper- oder auch Clusteroberfläche beobachtet werden. Dabei wird die Photonenanregung durch Thermalisierung im Phononensystem zunächst in Erwärmung des Festkörpers oder Clusters umgewandelt, was erst daran anschließend zum Aufbrechen der Bindung des O_2 zur Oberfläche als statistischer Vorgang führt. Effizienter wäre der direkte Prozess, mit dessen Erforschung sich die vorliegende Arbeit zu einem Teil beschäftigt.

Für alle diese Überlegungen ist ein möglichst langlebiger photo-angeregter Zustand notwendig, da auf diese Weise die Energie für die auf die Anregung folgenden oben genannten Prozesse zunächst im Cluster gespeichert bleibt. Bei einzelnen Atomen erfolgt die Relaxation eines angeregten Zustands aufgrund der diskreten Energie-Niveaus hauptsächlich durch Photonen-Emission. Die dafür typischen Zeiten sind mit einigen $1 \cdot 10^{-9}$ s relativ lang, allerdings zeigen Atome nicht die besonderen für die oben beschriebenen Zwecke notwendigen Eigenschaften wie Cluster. In metallischen Festkörpern relaxieren solche angeregten Zustände aufgrund der Bänderstruktur und der damit verbundenen hohen Zustandsdichten im Bereich der Fermi-Energie äußerst schnell über Auger-artige Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen in der Größenordnung von einigen $1 \cdot 10^{-14}$ s. Daher bieten Cluster mit Dauern für Relaxationsdynamiken zwischen diesen beiden Extremfällen ein interessantes Forschungsobjekt. Gerade von den besonders stabilen Clustertypen, wie den sogenannten magischen sp-Clustern oder auch Metall-Oxid-Clustern mit festen geometrischen Strukturen, wird eine besonders große Lebensdauer ihrer angeregten Zustände erwartet.

Wie an den genannten Beispielen ersichtlich wird, ist die Clusterphysik eine stark interdisziplinär orientierte Wissenschaft, was sich in der komplexen Verknüpfung mit der Atom- und Kernphysik, Molekülphysik, Festkörper- und Oberflächenphysik, Materialphysik, sowie Chemie und auch Biologie zeigt. Dementsprechend breit ist auch der potentielle Anwendungsbereich, der von der Nanotechnik in Unterhaltungselektronik oder Automotive bis hin zur Ökologie und Medizin reicht. Diese Arbeit bildet mit den dargestellten Ergebnissen der Grundlagenforschung von Clustereigenschaften einen weiteren Schritt zum Verständnis der Vorgänge im elektronischen System von Clustern und damit hin zum großen Traum der Clusterphysik, zukünftig direkt Nanobausteine für bestimmte Aufgaben maßschneidern zu können.

Die vorliegende Arbeit behandelt zum einen die Analyse der Elektronen-Dynamik in photo-angeregten reinen Kupfer-Clusteranionen und zum anderen wird die Unter-

suchung des Photodesorptionprozesses des O_2 von $Ag_8O_2^-$ im Hinblick auf den ersten geglückten Nachweis für den direkten Desorptionsvorgang dargestellt. Das dafür benutzte experimentelle Verfahren ist die zeitaufgelöste 2-Photonen-Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie mittels ultrakurzen Femto-Laserpulsen.

Auf das Einleitungskapitel folgt zunächst ein Abschnitt, in dem die physikalischen Konzepte und Methoden erläutert werden. In dem Kapitel darauf wird auf das eigentliche Experiment näher eingegangen. Danach wird ein Überblick über bisherige Forschungsergebnisse im Bereich der für diese Arbeit relevanten Cluster und ihrer Dynamiken gegeben. Schließlich werden die Messergebnisse vorgestellt und interpretiert. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick für mögliche interessante fortführende Forschungsaktivitäten.

2 Physikalische Grundlagen

In dem folgenden Kapitel wird zunächst auf die geometrische und elektronische Struktur von Metall-Clustern eingegangen. In diesem Zusammenhang werden die Einteilchen- und die quantenmechanische Vielteilchenbeschreibung des Systems „Cluster“ besonders aufgegriffen. Anschließend wird die prinzipielle Funktionsweise der Photoelektronenspektroskopie sowie der zeitaufgelösten 2 Photonen-Femtosekundenspektroskopie - das in der vorliegenden Arbeit benutzte Analyseverfahren - erläutert.

2.1 Geometrische Struktur

Während in der Festkörperphysik aufgrund des verschwindenden Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen von einer unendlich ausgedehnten Struktur ausgegangen wird, zeichnen sich Cluster dadurch aus, dass eben diese Vernachlässigung von Oberflächeneffekten bei ihnen nicht möglich ist. Denn Cluster sind kleinste Teilchen, die aus 3 bis zu 10^4 Atomen bzw. Molekülen bestehen und damit so klein sind, dass sich ein großer Teil ihrer Atome an der Oberfläche befindet. Zum Beispiel sind bei einem aus 125 Atomen bestehenden Cluster ungefähr 100 Atome an der Oberfläche und bei größeren Clustern mit um die 1000 Atomen sind dies noch fast die Hälfte aller Atome [20]. Deshalb weisen erst sehr große Cluster ab einigen tausend Atomen entsprechende Festkörpersymmetrien auf [1]. Abhängig von der Art der Elemente, aus denen ein Cluster aufgebaut ist,

bilden sich vom Typ her unterschiedliche Bindungen innerhalb des Clusters mit entsprechend verschiedenen Bindungsenergien aus, wie zum Beispiel Edelgas-Cluster mit van-der-Waals-Bindungen und Halbleiter-Cluster mit kovalenten Bindungen. Cluster aus Metallen weisen eine metallische Bindung auf, und auch hier hat die jeweilige Art der metallischen Bindung starken Einfluss auf die Struktur [1]. Zum Beispiel findet ein Übergang von einer 2-dimensionalen zu einer 3-dimensionalen Struktur bei Gold erst ab einer Atomzahl um 12 statt [21, 22], wohingegen bereits der kleinere Ag_6-Cluster 3 Dimensionen aufweist (Kapitel 4.1.2) [23].

Es existieren besonders stabile Clusterstrukturen. Man spricht dann von sogenannten geometrisch „magischen“ Clustern. Dies sind im Fall von Edelgas-Clustern, bei denen ihre elektronische Struktur nur wenig Einfluss auf die Geometrie hat, die sogenannten Mackayschen Ikosaeder (Abb. 2.1) [24]. Die kleinste Ikosaeder-Struktur kommt bei einer Atomanzahl von 13 vor: Bestehend aus einem Zentralatom und umgeben von 12 Oberflächenatomen.

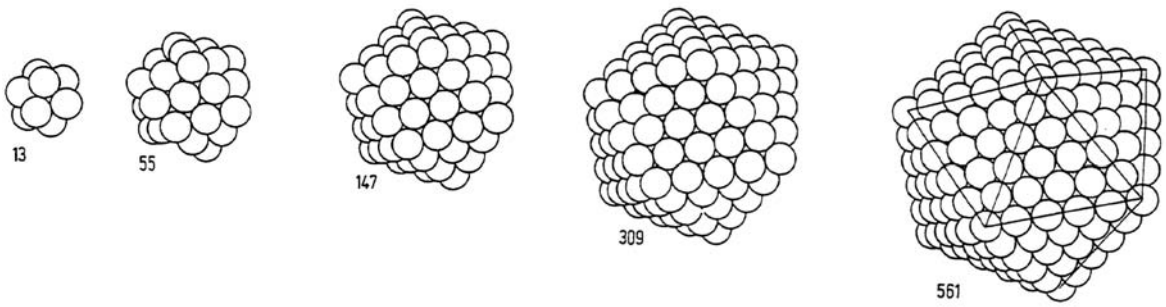

Abb. 2.1: *Die kleinsten Mackayschen Ikosaeder bestehend aus je 13, 55, 247, 309 und 561 Atomen [20].*

Solche magischen Cluster zeichnen sich durch eine besonders große Stabilität aus. In Massen- bzw. Clusterspektren wird dies durch deutlich ausgeprägte Peaks bei den magischen Clusterzahlen im Vergleich zu ihren weniger stabilen Nachbarn deutlich (Abschnitt 2.2.1). Allerdings ist ein solches Spektrum nur als ein indirektes Nachweismittel anzusehen, das noch kein hinreichendes Maß für die mögliche Struktur von Clustern darstellt. Im Allgemeinen lässt ein Massenspektrum nur Aussagen über das Verhältnis von $\frac{e}{m}$ (Ladung e und Masse m) zu. Damit werden Cluster von solchen mit doppelter Ladung und auch doppelter Masse nicht mehr unterscheidbar. Auch lassen Isomere (unterschiedliche Geometrien bei gleicher Atomzahl) keine klaren Strukturbestimmungen anhand von Massenspektren zu. Überdies zeigen Massenspektren in ihrer Form grundsätzlich eine starke Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Produktion der Cluster (siehe Abschnitt 3.1).

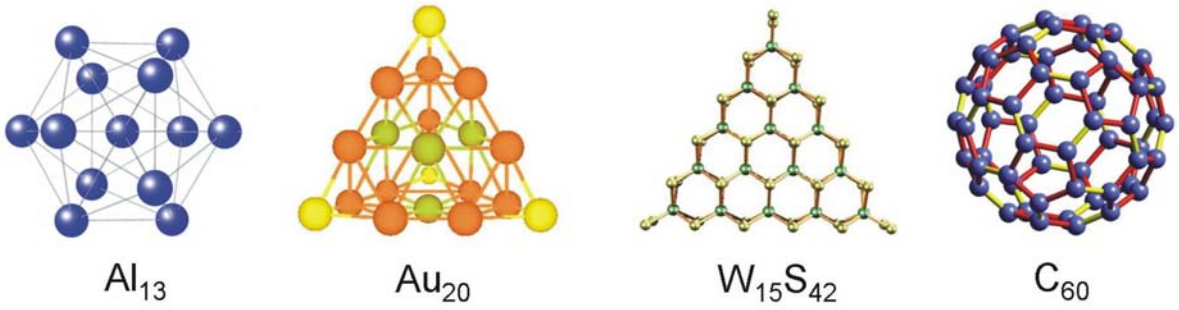

Abb. 2.2: *Beispiele für Cluster mit stabilen Strukturen: Der Ikosaeder Al_{13}^- (Radius: ∼0,27 nm) [25], das tetraedrische Au_{20} (Kantenlänge: ∼1 nm) [26], das Platelet $W_{15}S_{42}$ (grün: Wolfram, gelb: Schwefel, Kantenlänge: ∼2 nm) [27] und das Fulleren C_{60} (Durchmesser: ∼0,7 nm) [4, 28].*

Daneben werden noch andere Clusterstrukturtypen aufgrund ihrer hohen Stabilität als magisch betrachtet. Entsprechend Abbildung 2.2 sind dies überwiegend besonders symmetrische Strukturen, wie zum Beispiel das Buckminster-Fulleren C_{60} [4]. Die Struktur eines Festkörpers kann mit Hilfe von Elektronen- oder Röntgenbeugungsmethoden untersucht und damit seine Zugehörigkeit zu bekannten Kristallgittertypen bestimmt werden. Diese Beugungsexperimente sind bei massenselektierten Clustern aufgrund der geringen Cluster-Intensitäten sehr schwierig [1]. Vielmehr haben sich in der Clusterphysik andere Methoden, wie zum Beispiel die Photoelektronenspektroskopie, etabliert. Dieses Verfahren gibt Aufschluss über elektronische Eigenschaften eines Clusters und damit indirekt über seine geometrische Struktur. Denn mit Hilfe von numerischen Simulationen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT, engl.: **D**ensity **F**unctional **T**heorie) können die elektronischen Strukturen von Clustern als Vielteilchensystem berechnet, mit den experimentellen Befunden verglichen und auf diese Weise auf die vorliegende geometrische Struktur geschlossen werden.

2.2 Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur eines Clusters ist ein weiterer wichtiger Faktor für seine Stabilität. Analog zur geometrischen Eigenschaft existieren auch hier bestimmte Clustergrößen, die zu einer besonders stabilen elektronischen Struktur des Clusters führen. Diese Cluster werden dementsprechend „elektronisch magisch“ genannt. Außerordentliche Stabilität liegt vor, wenn ein Cluster „doppelt magisch“, also sowohl geometrisch als auch elektronisch magisch, ist.

Abbildung 2.3 zeigt vereinfacht die elektronischen Eigenschaften von Clustern. Das

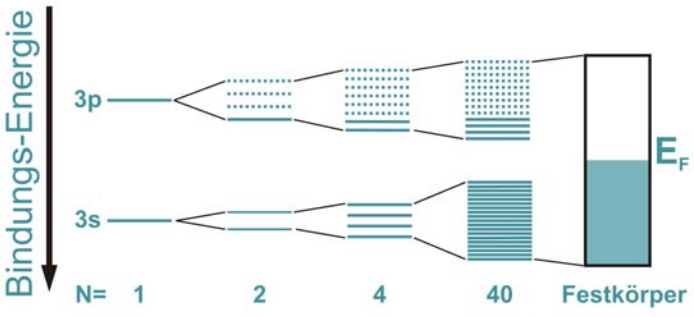

Abb. 2.3: *Schematische Darstellung der Veränderung der Energie-Niveaus von diskreten Zuständen im Atom (N=1) über die elektronische Struktur in Clustern bis hin zum kontinuierlichen Energieband im Festkörper [29].*

Atom (links, N=1) weist diskrete Elektronenzustände auf. Im Übergang zum Festkörper (rechts) verschmelzen diese Energieniveaus zu sogenannten kontinuierlichen Bändern. Cluster liegen genau zwischen diesen beiden Extrema und weisen daher Eigenschaften aus beiden Bereichen auf.
Da sich die vorliegende Arbeit ausschließlich mit Metall-Clustern beschäftigt, beziehen sich die folgenden Abschnitte auch hauptsächlich auf die elektronischen Eigenschaften von metallischen Clustern.

2.2.1 Jellium-Modell

Die elektronische Struktur von Metall-Clustern kann in guter Näherung mit Hilfe eines Schalenmodells analog zur Atomphysik beschrieben werden. Dabei wird der Metall-Cluster praktisch wie ein Super-Atom betrachtet: Ein aus Atomrümpfen und Innerelektronen bestehender positiver Kern umgeben von Schalen, die von Valenzelektronen besetzt sind. In der einfachsten Vorstellung, dem sphärischem Jellium-Modell, wird davon ausgegangen, dass die positive Ladung nicht an den Atomkernen lokalisiert, sondern vielmehr homogen über den Cluster „verschmiert“ ist (Gelee, engl. jelly). Die Valenz-

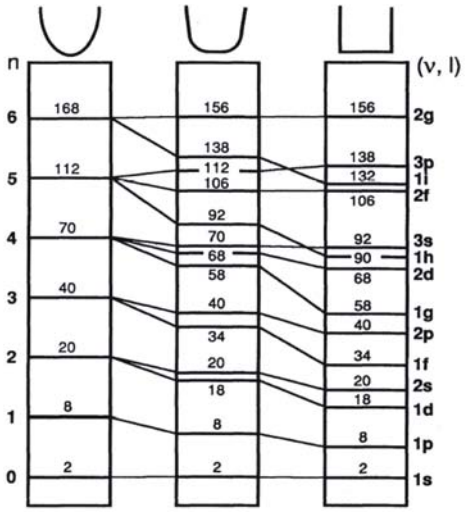

Abb. 2.4: *Kugelsymmetrisches Potential für das Jellium-Modell (mittig) liegt zwischen dem Potential eines harmonischen Oszillators (links) und eines Rechteck-Potentials (rechts) [30].*

elektronen können sich entsprechend eines freien Elektronengases in der „verschmierten“ positiven Ladung des Clusters frei bewegen. Gestützt wird dieses Modell zum einen durch die abschirmende Eigenschaft der Leitungselektronen in den einzelnen Atomen bezüglich des jeweiligen Atomkernpotentials. Das so entstandene effektive Potential ist gewöhnlich zu schwach, um die Valenzelektronen an den Kern zu binden. Zum anderen ist die Wechselwirkung von Elektronen untereinander, trotz der hohen Valenzelektronendichte in einem Cluster, aufgrund des Pauli-Prinzips stark eingeschränkt. Es sind nur inelastische Stöße für Elektronen mit Energien in der Nähe der Fermikante erlaubt, da alle übrigen energetisch erreichbaren Zustände bereits okkupiert sind. Das freie Elektronengas wird also kaum durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beeinflusst.

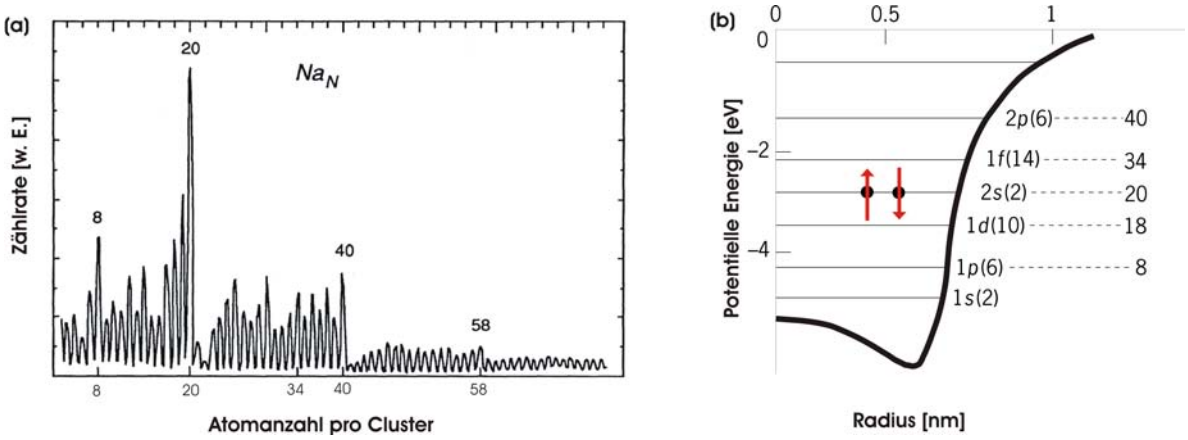

Abb. 2.5: *(a) Massenspektrum von Na-Clustern [31]. Die Peaks mit besonders ausgeprägten Intensitäten sind den elektronisch magischen Clustern zuzuordnen. (b) Potential für einen Na_{20}-Cluster nach der selbstkonsistenten Jellium-Berechnung [1]. Die einzelnen Energieniveaus sind mit der jeweiligen radialen Quantenzahl (1,2,...), der Drehimpulsquantenzahl (s,p,...), der Niveau-Entartung (Anzahl in Klammern) sowie der möglichen Elektronen-Gesamtzahl (8,18,...) beschriftet. Eingezeichnet sind die beiden Valenzelektronen mit ihren Spinzuständen auf dem 2s-Niveau.*

In dem sphärischem Jellium-Modell werden ausschließlich kugelsymmetrische Potentiale benutzt, wobei im einfachsten Fall das aus der Kernphysik bekannte Woods-Saxon-Potential Verwendung findet. Dieses liegt zwischen der Form eines Rechteck-Potentials und der eines harmonischen Oszillators (Abb. 2.4). Mit dieser Methode erhält man Schalenabschlüsse bei Gesamtelektronenzahlen von (2), 8, 18, 20, 34, 40, 58,... Eine bessere Näherung an das tatsächliche Potential erreicht man mit der sogenannten selbstkonsistenten Jellium-Berechnung, welche analog zum Hartree-Fock-Verfahren aus der Atomphysik ist (Abb.2.5 (b)). Allerdings gilt die Verwendung von kugelsymmetrischen Verläufen als Näherung für das Elektronenpotential in Clustern nur unter der Annahme, dass ausschließlich abgeschlossene Schalen und damit ein verschwindender

Gesamtdrehimpuls vorliegen.

2.2.2 Clemenger-Nilsson-Modell

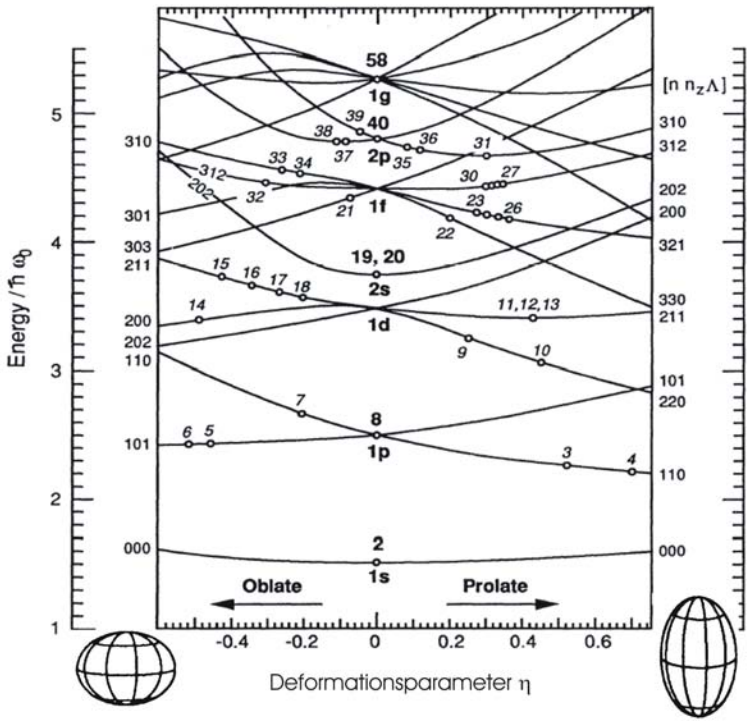

Abb. 2.6: *Das Clemenger-Nilsson-Diagramm stellt die Energieniveaukurven für deformierte Cluster dar [30]. Die Punkte markieren die Stellen der lokalen Minima der Gesamtenergie. Darüber ist die Atomanzahl notiert. Die Bezeichnung der jeweiligen Niveaus erfolgt bei sphärischen Clustern ($\eta = 0$) durch die Hauptquantenzahl n und die Drehimpulsquantenzahl l. Deformierte Zustände werden mit Hilfe der Hauptquantenzahl n, der Quantenanzahl entlang der z-Achse n_z sowie der Bahnimpulsprojektion auf die z-Achse Λ charakterisiert (linke und rechte Beschriftung).*

Bei Clustern mit nur teilweise gefüllten Schalen liegt die Voraussetzung für die Näherung eines kugelsymmetrischen Potentials entsprechend des Jahn-Teller-Theorems nicht mehr hinreichend vor [32]. Aufgrund des nicht verschwindenden Gesamtdrehimpulses wird ein deformiertes Potential benutzt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Volumen des Clusters bei der Potentialverformung von einer sphärischen in eine ellipsoide Form konstant bleibt. Somit ist die Angabe eines sogenannten „Deformationsparameters η“ ein Maß für die prolate (zigarrenförmige) oder oblate (tellerförmige) Clusterform, wie es im Clemenger-Nilsson-Diagramm in Abbildung 2.6 auf der horizontalen Achse eingezeichnet ist. Dabei ist anzumerken, dass sphärische Symmetrie ($\eta = 0$) immer bei Abschluss einer Hauptschale (2,8,20,...) eingenommen wird.

2.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Ein wichtiges Instrument zur Messung der elektronischen Energiezustände ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Dabei wird der von Einstein beschriebene Photoeffekt ausgenutzt [33], bei dem Elektronen eines Clusters durch Photonenbestrahlung von diesem abgelöst werden (Photodetachment). Als Lichtquelle dient dabei ein monochromatischer Laser. In der vorliegenden Arbeit wurden Photonen mit einer maximalen Energie von 4.65 eV benutzt, sodass damit die in den äußeren Schalen schwach gebundene Valenzelektronen detektiert werden können. Die kinetische Energie (E_{kin}) der ausgelösten Elektronen wird über ein Flugzeitspektrometer (siehe Abschnitt 3.3) gemessen und liefert aus der eingestrahlten Photonenenergie (Plancksche Wirkungsquantum h, Photonenfrequenz ν) die Bindungsstärke (E_{bin}) dieses Elektrons im Cluster über die Beziehung:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{bin}. \tag{2.1}$$

Damit diese Formel ihre Gültigkeit behält, muss die Photonenintensität so eingestellt werden, dass jedes Photoelektron auch nur die Energie von einem einzigen Photon erhält, also keine Multi-Photonen-Effekte auftreten.

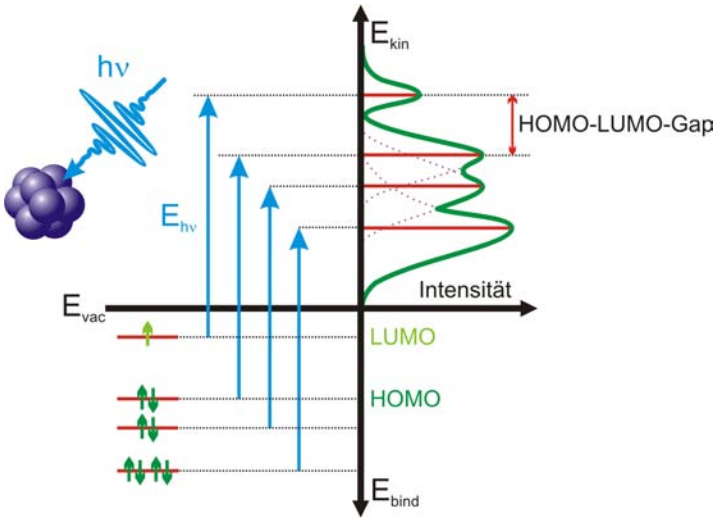

Abb. 2.7: *Schematische Erklärung des Photoelektronenprozesses im Einteilchenmodell für ein Clusteranion [34]. Beim neutralen Cluster wären die energetisch höchsten Elektronen im HOMO zu finden, während im Anion das LUMO vom zusätzlichen Elektron okkupiert wird. Ein Photon der Energie $h\nu$ hebt das jeweilige Elektron aus seinem Niveau über E_{vac}. Damit bildet die Verteilung von E_{kin} der Photoelektronen direkt die Energieniveaus des Clusteranions ab.*

Sind mehrere Orbitale von Elektronen bevölkert, die durch Aufnahme eines Photons die hinreichende Energie zum Ablösen vom Clusterverband erhalten können, so

zeigen sich im Photoelektronenspektrum auch entsprechend viele Peaks, wie es in Abbildung 2.7 schematisch dargelegt ist. Denn die Messung eines PES ist immer eine zeitliche Mittelung über mehrere solcher Photoprozesse, sodass mehrere Photodetachmentprozesse aufgezeichnet werden. Die relativen Intensitäten der Peaks sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Photodetachments. Dabei ist dieser Prozess abhängig von der Elektronendichte im jeweiligem Orbital, von der Art des Orbitals und auch von der Energie der eingestrahlten Photonen [35]. Das Limit dieses Verfahrens wird durch die Höhe der Photonenenergie, also die maximal überwindbare Bindungsenergie, bestimmt. Aufgrund der Möglichkeit der Massenseparation bei geladenen Teilchen und der höheren Valenzelektronendichte bei negativ geladenen Teilchen wird überwiegend Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen durchgeführt. Wichtig für die Interpretation der Spektren ist dabei die Berücksichtigung der Born-Oppenheimer-Näherung [36, 37], dass Strukturänderungen in der Geometrie deutlich langsamer ablaufen als elektronische Prozesse. Damit wird auch deutlich, dass die Spektroskopie des Anions ausschließlich ein Abbild für die Elektronen-Niveaus im entsprechenden neutralen Cluster - allerdings in der Geometrie des Anions - liefert. Als wichtigste Information erhält man aus der Photoelektronenspektroskopie allgemein folgendes:

- Ionisierungsenergie
  Damit wird die minimal notwendige Energie bezeichnet, um aus einem Teilchen (Atom, Molekül, Cluster) ein Elektron herauszulösen. Dies entspricht der Austrittsarbeit in Festkörpern. Sie ist ein direktes Maß für einen Schalenabschluss eines Clusters und damit für dessen Stabilität bzw. chemische Reaktivität.

- HOMO-LUMO-Gap
  Das energetisch am höchsten gelegene noch mit Elektronen besetzte Orbital eines neutralen Teilchens wird HOMO (engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) genannt. Die nächst höhere Schale ist also bei einem neutralen Teilchen das energetisch niedrigste nicht mehr mit Elektronen besetzte Orbital, das mit LUMO (engl. **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) bezeichnet wird. Das zu diesem Teilchen zugehörige Anion füllt mit seinem zusätzlichem Elektron diese nächst höhere Schale, also das LUMO, auf. Mittels Photoelektronenspektroskopie an Anionen werden beide Orbitale (HOMO und LUMO) messbar und damit auch der Energieunterschied zwischen ihnen, das sogenannte HOMO-LUMO-Gap. Es entspricht einer Bandlücke in Festkörpern. Bei Clustern ist diese Energiedifferenz ein Maß für deren Stabilität [38] und damit für deren Reaktivität [39].

- Elektronenaffinität bzw. Detachmentenergie
  Die Elektronenaffinität (EA) ist die zu gewinnende Energie, wenn ein Elektron sich

an einen neutralen Cluster anlagert. Diese entspricht im Einteilchen-Modell (siehe folgender Abschnitt) dem reversiblen Prozess, bei dem das zusätzliche Elektron eines vormals neutralen Clusters wieder abgelöst ist. Die für diesen Umkehrprozess notwendige Energie heißt Detachmentenergie (DE). In guter Näherung ist die DE eines Anions also gleich der EA des zugehörigen neutralen Clusters [40].

Einteilchen-Modell

Das Einteilchen-Modell ist die einfachste Näherung zur Erklärung von Photoelektronenspektren. Dabei wird die Annahme gemacht, dass von dem gesamten Cluster ausschließlich ein einzelnes Valenzelektron am Detachmentprozess durch Laserbeschuss beteiligt ist. Mögliche Wechselwirkungen mit den übrigen Elektronen oder Korrelationseffekte zwischen den Elektronen untereinander, sowie Relaxationsprozesse und Änderungen in der Clustergeometrie werden vollkommen vernachlässigt [35, 41]. Die möglichen Energie-Niveaus der Elektronen werden für die den Cluster ausmachenden Atomrümpfe berechnet und dann mit den vorhandenen Elektronen aufgefüllt. Bei der Spektroskopie wird davon ausgegangen, dass immer nur ein Elektron mit einem Photon interagiert. Somit entspricht jeder Peak im Spektrum einem besetzten Zustand.

Quantenmechanisches Modell

Um jedoch mögliche in realen Spektren auftretende Effekte, wie Peak-Verbreiterung und Feinstruktur, erklären zu können, ist eine umfassendere, nicht nur auf das Photoelektron beschränkte Beschreibung des Systems „Cluster“ und der Vorgänge in diesem notwendig. Folgende Endzustandseffekte können bei der PES an Clustern auftreten [6, 42, 43]:

- Relaxation
  Durch die Änderung des Ladungszustandes beim Auslösen des Photoelektrons nehmen die Bindungsenergien der übrigen Elektronen zu. Die dabei frei werdende Bindungs- bzw. Relaxationsenergie wird noch zusätzlich auf das Photoelektron übertragen. Als Folge davon verschiebt sich der entsprechende Peak im Spektrum zu höheren kinetischen Energien.

- Konfigurationsmischung
  Wird ein Elektron aus einem tiefer liegenden Niveau herausgelöst, kann die daraus folgende Störung der übrigen Elektronen zu einer Neuformierung der Orbitale führen, sodass die Orbitale vom Endzustand im Vergleich zum Ausgangszustand

deutlich verschieden sind. In solch einem Fall muss der Endzustand als Linearkombination aus verschiedenen Ausgangszustandskonfigurationen beschrieben werden. Ein im Spektrum auftretender Peak kann daher möglicherweise nicht mehr eindeutig einem Orbital im Ausgangszustand zugeordnet werden.

- Shake-up/off-Prozess
  Durch Wechselwirkungen der Elektronen untereinander kann das Photoelektron beim Auslösen einen Teil seiner Energie an ein weiteres Elektron im Cluster abgeben. Abhängig von der erhaltenden Energiemenge kann das zusätzliche Elektron in einen vorher unbesetzten Zustand des Clusters angeregt werden („Shake-up“) oder sogar den Cluster verlassen („Shake-off“). Als Folge liegt der Peak des eigentlichen Photoelektrons im gemessenen Spektrum bei geringeren kinetischen Energien. Bei „Shake-off“-Vorgängen treten überdies noch zusätzliche Satelliten-Peaks auf.

- Multiplett-Aufspaltung
  Durch unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplung der nach dem Photodetachment noch übrig gebliebenen Elektronen können Endzustände mit leicht unterschiedlichen Gesamtenergien eingenommen werden. Dies spiegelt sich in entsprechend leicht unterschiedlichen kinetischen Energien des Photoelektrons wieder. Für das Spektrum bedeutet dieser Umstand, dass die Detektion von Photoelektronen aus einem Orbital zum Auftreten von leicht unterschiedlichen Peaks führen kann („Multiplett“).

- Resonante Anregung
  Dieser Vorgang beschreibt das indirekte Photodetachment, bei dem das eingestrahlte Photon zunächst vom Cluster absorbiert und dazu benutzt wird, um ein Innerschalen-Elektron auf ein höher liegendes Außenniveau zu heben. Das Wiederauffüllen des so entstandenen Lochs in der Innerschale erfolgt durch ein Valenzelektron. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein weiteres Valenzelektron übertragen, welches als Photoelektron aus dem Cluster ausgelöst wird [44]. Analog zum Auger-Prozess in Festkörpern ergeben sich auf diesem Wege neue Peaks im Photoelektronenspektrum mit diskreten Energien.

Das quantenmechanische Vielteilchenmodell berücksichtigt alle Bestandteile eines Clusters mit ihren jeweiligen Spin- und Bahndrehimpulsen, indem den möglichen Zuständen mit ihren jeweiligen Gesamtenergien Wellenfunktionen zugeordnet werden. Dabei können die Bewegungen und Prozesse innerhalb der Elektronen entsprechend der oben schon genannten Born-Oppenheimer-Näherung [36, 37] als unabhängig vom Atomkern-

System betrachtet werden. Aufgrund der deutlich höheren Masse der Atomkerne, erfolgen Vorgänge bei den Elektronen auf merklich kürzeren Zeitskalen. Somit kann wieder grundsätzlich von der Erhaltung der Geometrie bei den zu betrachtenden Photodetachment-Prozessen ausgegangen werden. Das Vielteilchenmodell erfasst also den Photodetachment-Prozess als einen Übergang von einem Ausgangszustand A^{N+1} eines Clusteranions mit Elektronenzahl $N+1$ durch Ablösen eines Valenzelektrons in einen Endzustand E^N des zugehörigen neutralen Clusters [45]:

$$A^{N+1} \xrightarrow{Photoelektron} E^N \tag{2.2}$$

Wie oben erwähnt, ist der Ausgangszustand meistens ein ionisierter Cluster und je nach Wahrscheinlichkeit für den jeweiligen Übergang liegen als Endzustand der elektronische Grundzustand oder ein elektronisch angeregter Zustand des entsprechenden neutralen Clusters vor. Die Potentialkurven dieser drei Zustände („X^-“, “X“ und „A“) als anharmonische Oszillatoren sind in Abbildung 2.8 skizziert. Dabei ist die Gesamtenergie gegen die sogenannte generalisierte Reaktionskonstante aufgetragen. Im Fall eines Dimers zum Beispiel übernimmt die Bindungslänge die Aufgabe dieser Koordinate. Zusätzlich sind in den Potentialverläufen noch die entsprechenden Wellenfunktionen ψ der Vibrationszustände (n=0 als Vibrations-Grundzustand und n=1,2,... als angeregte Vibrations-Zustände) eingezeichnet. Wie in der Quantenmechanik üblich, ist die Fläche dieser Wellenfunktion $|\psi^2|$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, den Cluster in dieser Geometrie vorliegen zu haben. Rechts ist das für die eingezeichneten Zustände entsprechende Photoelektronenspektrum eingezeichnet. Der Ausgangszustand für die PES ist der anionische Cluster („X^-“ in Abb. 2.8 unten). Geht man von sogenannten „kalten“ Clustern aus, dann liegt im Anion der Grundzustand (n=0) vor. Diese Annahme von vernachlässigbaren vibronischen Anregungen trifft in den vorliegenden Messungen mit guter Näherung zu, da die Cluster durch den Kondensationsprozess und dem Weg von ihrer Bildung bis zur Analyse ausreichend relaxieren können und damit bei der Analyse eine Energie um Raumtemperatur aufweisen (siehe Abschnitt 3.1).

Der Übergang in den bei höheren Bindungsenergien gelegenen Endzustand des neutralen Clusters erfolgt mittels Absorption von elektromagnetischer Dipolstrahlung ($E_{h\nu}$). Aus diesem Grund müssen für die Bestimmung der erlaubten Übergänge auch die entsprechenden Auswahlregeln berücksichtigt werden: Da der Drehimpuls und die Parität des Photoelektrons nicht festgelegt sind, es aber nur einen Spin von $\pm\frac{1}{2}$ aufweisen kann, sind entsprechend die Spinauswahlregeln in diesem Fall entscheidend [35, 43]. Übergänge in andere Zustände unter Beibehaltung der Geometrie (d. h. also konstant bleibender Reaktionskonstante) sind als sogenannte Franck-Condon-Zustände in dem Diagramm in Abbildung 2.8 durch einen senkrechten, gelben Balken gekennzeichnet.

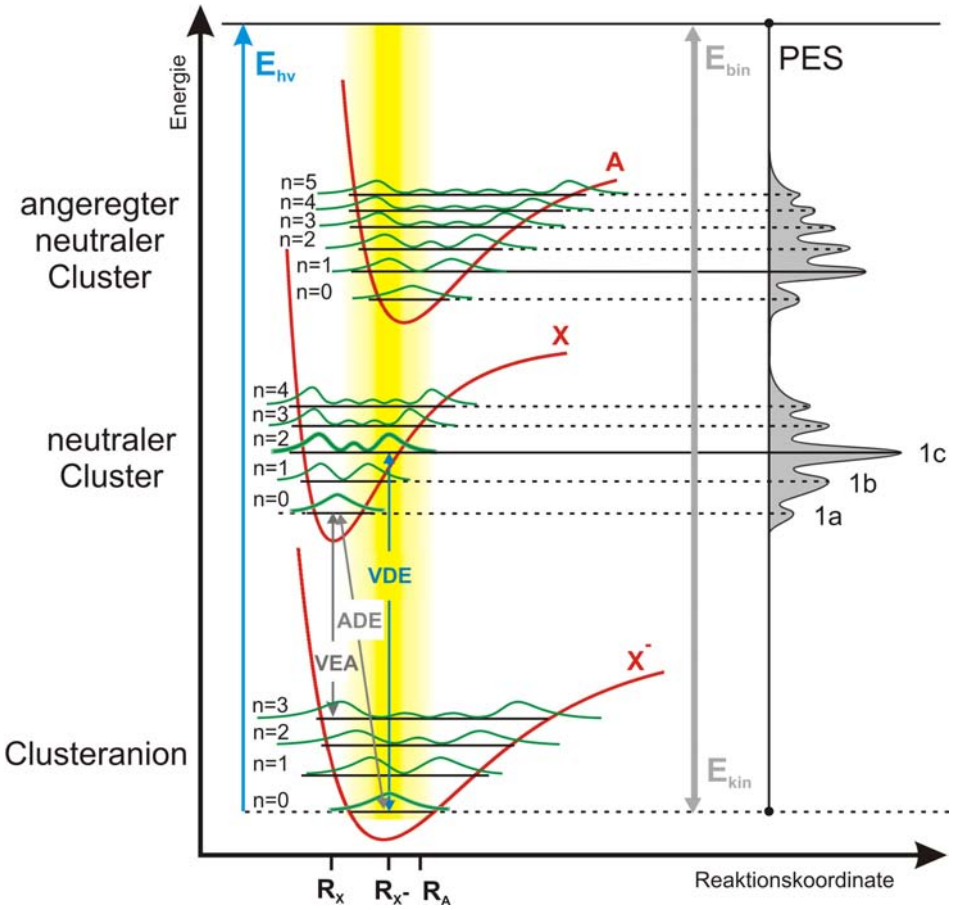

Abb. 2.8: *Energiekurven von Ausgangs- und Endzustand beim Photodetachment als Funktion einer verallgemeinerten Reaktionskoordinate nach dem quantenmechanischem Vielteilchenmodell. Die vibronischen Zustände (n=1,2,...) und die entsprechenden Wellenfunktionen sind für den elektronischen Grundzustand des Clusteranions („X^-“), den elektronischen Grundzustand des entsprechenden neutralen Clusters („X“) sowie den elektronisch angeregten Zustand des neutralen Clusters („A“) eingezeichnet. Rechts ist das zugehörige PES mit Feinstrukturen in den Peaks dargestellt, da beim Photodetachmentprozess je nach Übergangswahrscheinlichkeit vom Clusteranion zum neutralen Cluster unterschiedliche Endzustände eingenommen werden können [46].*

Zum Beispiel entsteht der unterste Peak im entsprechenden PES-Spektrum („1a“) durch den Übergang vom Vibrations-Grundzustand des Clusteranions (n=0) in das vibronische Grundniveau des elektrischen Grundzustands des neutralen Clusters (n=0). Findet dieser Übergang jedoch in den ersten angeregten vibronischen Zustand des elektrischen Grundzustandes des neutralen Clusters (n=1) statt, so wird der nächst höher gelegene Peak („1b“) gemessen. Dieser Fall kann auftreten, wenn die Geometrien der vibronischen Grundzustände von Ausgangs- und Endzustand nicht identisch sind. Das Photoelektronenspektrum an Clusteranionen liefert auf diese Weise ein direktes Abbild der

Energieniveaus des entsprechenden neutralen Clusters. Wie oben erläutert wurde, lässt sich anhand des Vielteilchenbild auch die vibronische Feinstruktur der Peaks erklären [42, 47].

Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Übergang, welche sich auch in der Intensität des entsprechenden Peaks im PES widerspiegelt, lässt sich mit Hilfe des Franck-Condon-Übergangintegrals bestimmen [48]. Ein Maß dafür ist der Überlapp der daran beteiligten Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands. In Abbildung 2.8 ist demnach der wahrscheinlichste Übergang (markiert durch einen dicken, senkrechten, gelben Balken) aus dem Vibrations-Grundzustand des Clusteranions jener in den zweiten angeregten vibronischen Zustand (n=2) des neutralen Clusters in seinem elektronischen Grundzustand (⇒ höchster Peak im Spektrum: „1c“). Je unwahrscheinlicher der Übergang in andere Endzustände, desto transparenter ist der senkrechte, gelbe Balken in Abbildung 2.8 eingezeichnet. Folgende Energien sind in Abbildung 2.8 eingetragen:

- Vertikale Elektronenaffinität (VEA)
  Frei werdende Energie bei der Bindung eines zusätzlichen freien Elektrons an den Vibrations-Grundzustand eines neutralen Clusters. Der durch diesen Prozess entstehende negativ geladene Cluster befindet sich mit großer Wahrscheinlichkeit in einem angeregten vibronischen Zustand.

- Adiabatische Detachmentenergie (ADE)
  Energiedifferenz zwischen den beiden Vibrations-Grundzuständen vom Ausgangs- und Endzustand.

- Vertikale Detachmentenergie (VDE) ⇒ direkte Messgröße in PES
  Energiedifferenz zwischen dem Vibrations-Grundzustand des Clusteranions und demjenigen (meist vibronisch angeregten) Zustand des neutralen Clusters, der den meisten Überlapp mit dem Ausgangszustand, d. h. also maximal mögliche Erhaltung der Geometrie, aufweist.

2.2.4 Zeitaufgelöste 2-Photonen-PES

Mit dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Verfahren der zeitaufgelösten 2-Photonen-Photoelektronenspektroskopie (TR-PES, engl.: **T**ime **R**esolved PES) können dynamische Prozesse in Clustern untersucht werden. Der erste Puls („Pump“) versetzt den Cluster in einen angeregten elektronischen Zustand. Der angeregte Cluster wird anschließend die absorbierte Photonen-Energie wieder auf entsprechend mögliche Freiheitsgrade des elektronischen und vibronischen Systems abgeben. Der resultierende Endzustand

kann z. B. ein nicht-angeregter Zustand des Clusters oder z. B. auch durch Fragmentation entstandene Clusterbruchstücke sein (Abschnitt 2.2.7). Je nach Art des Relaxationsmechanismus findet dieser Vorgang auf einer typischen Zeitskala statt. Der zweite Puls („Probe“) dient mit einer bestimmten Zeitverzögerung gegenüber dem ersten als eigentlicher Spektroskopie-Puls. Mit ihm wird der zum jeweiligen Zeitpunkt nach der Anregung durch den ersten Puls vorliegende, gegebenenfalls bereits teilweise relaxierte, Zustand des Clusters spektroskopiert. Somit liefert der Probe-Puls also eine Momentaufnahme des elektronischen Systems des Clusters zu einem bestimmten Zeitpunkt bezüglich der Anregung durch den Pump-Puls. Für ein vollständiges zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum wird der zeitliche Abstand zwischen Pump- und Probe-Puls schrittweise geändert und jeweils ein Spektrum aufgezeichnet. Der Anfangszustand vor dem Beschuss mit einem Probe-Puls ist hauptsächlich der elektronische Grundzustand des Clusteranions. Der jeweils nach dem Relaxieren erreichte Endzustand ist häufig durch zeitunabhängige Standard-PES-Messungen bereits hinreichend bekannt.

Bei diesem Experiment begrenzt nicht die zeitliche Auflösung des jeweiligen Detektors die untersuchbaren Zeitskalen, auf denen solche Dynamiken ablaufen. Vielmehr wird die Zeitauflösung bestimmt durch die Länge der verwendeten Lichtpulse (Abschnitt 3.3.2). Anhand der Lebensdauer des angeregten Zustandes kann auf den jeweiligen zugrunde liegenden Relaxationsprozess geschlossen werden (siehe Abschnitt 3.3.3).

2.2.5 Relaxationsmechanismen in Atomen

Wie oben bereits erläutert, weisen sich Atome durch diskrete Energie-Niveaus für die Elektronen aus, die untereinander Abstände im eV-Bereich haben. Daher ist der wahrscheinlichste Relaxationsmechanismus in einem angeregten Atom die Photon-Emission. Dabei springt das in einem angeregten Zustand sitzende Elektron unter Aussenden der Energiedifferenz in Form eines Photons in ein tiefer liegendes Niveau („spontane Emission“). Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang hängt von der Photonenenergie und der beteiligten Energie-Niveaus ab [49]. Mathematisch erfasst wird die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes mithilfe der Zerfallsrate, da die Relaxation durch ein Exponentialgesetz beschrieben wird. Aufgrund der diskreten Struktur von Atomen muss für einen bestimmten Relaxationsschritt ein bestimmter, diskreter Übergangskanal vorhanden sein. Da der Überlapp der beteiligten Orbitale in einem Atom schwach ausgebildet ist, liegt die Lebensdauer von angeregten Zuständen in Atomen typischerweise bei einigen $10^{-9}\,\mathrm{s}$. Ein solcher Übergang des angeregten Elektrons erfolgt unter Berücksichtigung der Auswahlregeln. Dementsprechend unwahrscheinlich sind Übergänge in verbotene Zustände, wie zum Beispiel Multipol-Übergänge höher-

er Ordnung oder Multi-Photonen-Übergänge, welche folglich auch längere Lebensdauern um 10^{-6} s aufweisen. Überdies gibt es in Atomen auch Relaxationsmechanismen durch strahlungslose Übergänge des angeregten Elektrons, wie zum Beispiel bei Auger-Prozessen.

2.2.6 Relaxationsmechanismen in Festkörpern

Im Unterschied zu Atomen weisen Festkörper eine höhere Zustandsdichte in Form von kontinuierlichen Energiebändern auf. Daher ist dort für die Relaxation nicht mehr ein bestimmter diskreter Übergangskanal notwendig. Die Folge davon ist eine deutlich geringere Lebensdauer von angeregten Zuständen in Festkörpern im Bereich von 10^{-14} s. Der genaue Ort des Relaxationsprozesses (an der Oberfläche oder im Inneren des Festkörpers [50]) führt zwar zu einem gewissen Unterschied in der Lebensdauer, allerdings wird dieser Umstand in den weiteren Ausführungen vernachlässigt. Bei einer Temperatur am absoluten Nullpunkt (T = 0 K) sind die Energiebänder im Festkörper bis zur Fermi-Energie (E_F) mit Elektronen gefüllt. Die tatsächliche Situation bei höheren Temperaturen mit Elektronen auch oberhalb E_F und entsprechend vielen Löchern unterhalb E_F wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben. Ein angeregtes („heißes“) Elektron kann durch folgende unterschiedliche Prozesse relaxieren:

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung
  Dies ist ein dem Auger-Prozess ähnlicher Effekt, welcher auf Zeitskalen von 10 fs bis 1000 fs abläuft [51]. Das „heiße“ Elektron (Primärelektron) streut inelastisch mit einem „kalten“, also tiefer, unterhalb E_F liegenden Elektron, wodurch auf dieses Energie übertragen und es auf ein höheres Niveau angehoben wird (Sekundärelektron) [52, 53]. Die einen solchen Wechselwirkungsprozess bestimmenden Parameter sind Energie- und Impulserhaltung, die Anzahl der möglichen Streupartner und die Anzahl der freien Streuplätze. Die Interaktion von Primärelektronen untereinander statt mit „kalten“ Elektronen kann bei diesen Betrachtungen vernachlässigt werden, da die Dichte der Primärelektronen ausreichend gering ist [53]. Folgende grundsätzliche Tendenzen sind dabei zu erkennen:

  - Je „heißer“ das angeregte Elektron, desto schneller findet die Relaxation statt, da sich zwischen E_F und dem Niveau des angeregten Elektrons auch mehr Zustände befinden.
  - Eine höhere Dichte an Elektronen, kann wegen der größeren Anzahl an potentiellen Streupartnern zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für diesen Relaxationsprozess und damit zu einer kürzeren Lebensdauer des angeregten

Zustandes führen. Allerdings kann die große Anzahl von Elektronen auch eine gegenteilige Wirkung haben: Die Coulomb-Abschirmung des „heißen“ Elektrons ist entsprechend stärker, und damit wird eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung unwahrscheinlicher. Der unterschiedliche Einfluss dieser beiden konkurrierenden Effekte ist stark materialabhängig.

Die mathematische Beschreibung dieses Vorgangs im freien Elektronengas erfolgt in der Landau-Theorie der Fermiflüssigkeiten [54, 55]:

$$\tau_{e-e} = 16 \cdot \pi^{\frac{1}{6}} \cdot 3^{\frac{5}{6}} \cdot \hbar^4 \cdot \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 m^3}} \cdot n^{\frac{5}{6}} \cdot \left[\frac{1}{E - E_F}\right]^2 \tag{2.3}$$

mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_{e-e}, der Elektronenmasse m, der Elementarladung e, der elektrischen Feldkonstante ϵ_0, der Elektronendichte n, dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum $\hbar$ und der Differenz zwischen angeregtem Niveau und Fermi-Energie $E - E_F$. Wie oben an der Formel durch die Beziehung

$$\tau_{e-e} \propto n^{\frac{5}{6}} \tag{2.4}$$

deutlich wird, nimmt die Lebensdauer des angeregten Zustandes mit anwachsender Elektronendichte zu. Die in der Formel benutzte Abhängigkeit der Lebensdauer von den freien Streuzuständen, die zwischen den Energie-Niveaus E und E_F liegen, wird durch

$$\tau_{e-e} \propto \left[\frac{1}{E - E_F}\right]^2 \tag{2.5}$$

dargestellt. Eine zunehmende Anzahl der Zustände verringert die Lebensdauer des angeregten Zustandes. Allerdings sind auch die Elektronendichte und die Zustandsdichte (DOS) in einem freien Elektronengas nicht unabhängig voneinander, was mithilfe der Beziehung

$$DOS \propto n^{\frac{1}{3}}. \tag{2.6}$$

beschrieben wird. Mit zunehmender Elektronendichte steigt auch die Zustandsdichte, sodass die beiden konkurrierenden Einflüsse auf die Lebensdauer komplex miteinander korreliert sind. Welcher Effekt dominiert, hängt von der jeweiligen elektronischen Struktur ab. Eine Bestätigung hierfür lieferten zeitaufgelöste Messungen an Edelmetallen im Vergleich zu Übergangsmetallen. Diese beiden Metallsorten weisen unterschiedlich besetzte Bänder auf. Edelmetalle zeichnen sich durch abgeschlossene d-Bänder und offene s- und p-Bänder aus. Im Gegensatz dazu sind bei Übergangsmetallen freie Zustände in den d-Bändern vorhanden, da diese nur teilweise gefüllt sind. Da d-Bänder einen engen Energiebereich abdecken, aber gleichzeitig eine höhere Anzahl an elektronischen Zuständen (damit auch höheres

DOS um E_F) besitzen als s- oder p-Bänder, weisen angeregte Zustände in Edelmetallen eine längere Lebenszeit auf [56]. Dieser Trend konnte am Edelmetall Silber und den Übergangsmetallen Tantal und Rhodium experimentell bestätigt werden [52, 55, 57]. Gold weist sogar noch längere Lebenszeiten auf (Kapitel 4.3.1), was u. a. auf einen zusätzlichen Abschirmungseffekt durch die energetisch höher liegenden d-Bänder in diesem Metall zurückgeführt wird [58].

- Elektron-Phonon-Wechselwirkung
  Bei diesem Vorgang wird Energie zwischen den „heißen“ Elektronen und den Phononen des Festkörpers ausgetauscht. Dadurch wird der Festkörper wärmer und die angeregten Elektronen „kälter“, d. h. beide Temperaturen gleichen sich an. Der Grund für diese Kopplung ist die Auslenkung der positiven Atomrümpfe aus ihrer Gleichgewichtsposition beeinflusst durch die lokale Änderung der elektronischen Ladungsdichte und umgekehrt [59]. Dieser Prozess dauert mit einem Zeitrahmen von 0,1 ps bis 10 ps einige Größenordnungen länger als die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen „heißen“ und „kalten“ Elektronen [58]. In der mathematischen Beschreibung wird ein 2-Temperaturen-Modell verwendet [60, 61], welches die jeweiligen Temperaturen der Elektronen und des Gitters als zwei voneinander entkoppelte Wärmebäder darstellt. Dabei wird jeweils von einem thermischen Gleichgewicht ausgegangen, in dem sich das Atomgitter nach der Bose-Einstein-Verteilung und sich die Elektronen entsprechend der Fermi-Dirac-Gleichung verhalten. Unter der Annahme, dass eine Änderung der Energie ausschließlich durch Elektronen-Phononen-Wechselwirkung und nicht durch andere Vorgänge, wie zum Beispiel Diffusion, stattfindet, folgt daraus die mathematische Darstellung der beiden Temperaturen in Form von 2 gekoppelten Differentialgleichungen [59, 62, 63]:

$$C_{el}(T_{el})\frac{\partial T_{el}}{\partial t} = -G(T_{el} - T_{ph})C_{ph}(T_{ph})\frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = G(T_{el} - T_{ph}) \tag{2.7}$$

  mit den Wärmekapazitäten der Elektronen C_{el} und des Gitters C_{ph}, den Temperaturen der Elektronen T_{el} und der Phononen T_{ph} sowie der Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante G. Auf die Dauer eines solchen Relaxationsvorgangs durch Angleichen der Temperaturen von Elektronen und Gitter haben folgende Faktoren einen entscheidenden Einfluss:

  - Menge der zu relaxierenden Energie
  - Art der beteiligten Phononen:
    Multi-Phononen-Streuung ist weniger wahrscheinlich als 1-Phononen-Streuung. Dementsprechend findet die Relaxation schneller statt, wenn hochenergetische Phononen beteiligt sind, da dann bereits durch einen einzigen Streu-

prozess ausreichend Energie auf das Gitter übertragen werden kann. Können jedoch nur niederenergetische Phononen angeregt werden, so sind für die gleiche Energiedissipation mehrere Wechselwirkungsschritte nötig, wobei die Dauer dafür dann größer ist aufgrund der geringeren Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozess [51]. Dieser Effekt der Anregung von Multi-Moden ist bei Halbleitermaterialien in Nanopartikelform als „Phonon Bottleneck Effect“ bekannt [64–67].

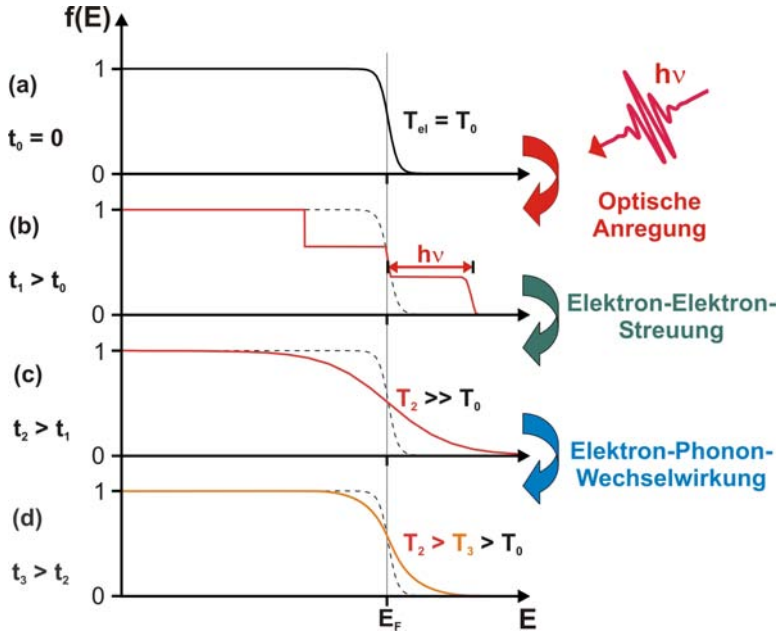

Abb. 2.9: *Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Elektronenverteilung f(E) eines freien Elektronengases bei Relaxation nach optischer Anregung. (a) Vor der Anregung (Zeit t_0=0) liegt die Fermi-Dirac-Verteilung bei der Temperatur T_0 vor. (b) Die optische Anregung (Zeit $t_1 > t_0$) führt zu einer Verschiebung der Zustände um E_F. (c) Über Elektron-Elektron-Streuung (Zeit $t_2 > t_1$) erfolgt eine teilweise Relaxation, also eine Rückordnung der Fermi-Dirac-Verteilung bei $T_2 >> T_0$. (d) Weitere Abkühlung findet durch die Wechselwirkung von Elektronen mit Phononen statt (Zeit $t_3 > t_2$) hin zur Fermi-Dirac-Verteilung (T_3) bei $T_2 > T_3 > T_0$ [68, 69].*

Die beiden beschriebenen Wechselwirkungsvorgänge zur Thermalisierung der „heißen“ Elektronen laufen zum Teil simultan ab. Diesem Umstand wurde in angepassten mathematischen Modellbeschreibungen Rechnung getragen [51]. Die „Thermalisierung“ der „heißen“ Elektronen durch Elektron-Elektron-Streuung und Elektron-Phonon-Wechselwirkung führt schließlich zur Fermi-Dirac-Verteilung im thermischen Gleichgewicht. Die zeitliche Entwicklung der Elektronenverteilung eines solchen Systems ist in Abbildung 2.9 in einzelnen Zeitschritten skizziert. Daneben können noch weitere Wechselwirkungen auftreten, die hier nur der Vollständigkeit halber kurz genannt werden:

- Elektron-Defekt-Streuung
  Dieser Prozess erfolgt in den meisten Fällen elastisch und eignet sich daher nicht zur Energieübertragung.

- Elektron-Magnon-Streuung
  Diese Wechselwirkung kann bei ferromagnetischen Materialien auftreten. Solche Proben wurden in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet.

- Fluoreszenz
  Das Emittieren von Photonen bei direkter Rekombination erfolgt mit einer deutlich größeren Lebenszeit von $>10^{-9}$ s als die Zeitskalen, die mit der vorliegenden Analysetechnik untersucht werden [49].

2.2.7 Relaxationsmechanismen in Clustern

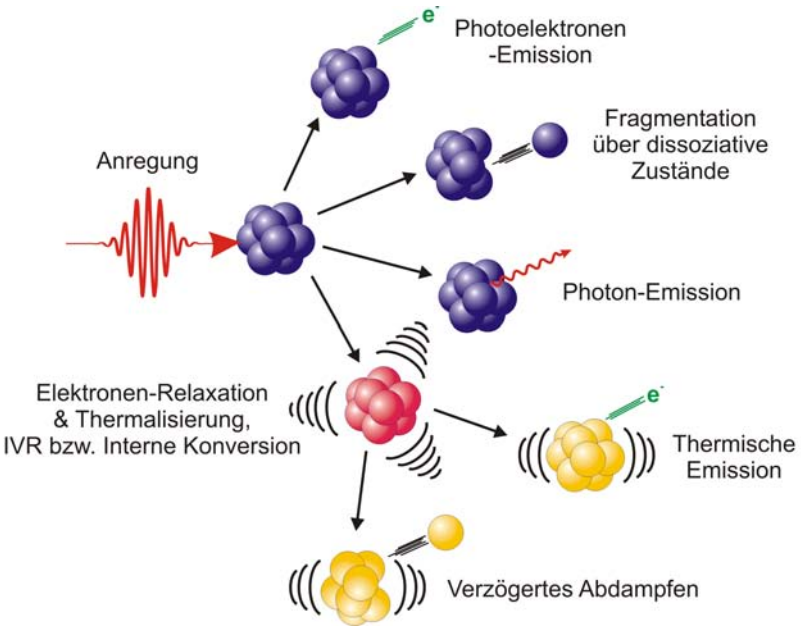

Abb. 2.10: *Veranschaulichung möglicher Relaxationsmechanismen in angeregten Clustern. Die oberen drei Prozesse (blau) erfolgen direkt, während die beiden unteren (gelb) einen Zwischenzustand (rot) aufweisen [69–71].*

Cluster liegen mit ihrer elektronischen Struktur zwischen der von Atomen und Festkörpern. Für den Fall der elektronischen Anregung durch Photonenadsorption wird daher ein entsprechendes Relaxationsverhalten, langsamer als in Festkörpern und schneller als in Atomen, erwartet. Jedoch zeigen in diesem Zusammenhang viele Cluster überraschende Eigenschaften, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert wird. In Abbildung 2.10 sind die am häufigsten auftretenden Prozesse bei der Relaxation von angeregten Clustern dargestellt. Dabei kann zwischen direkten (blau gezeichneten) Prozessen und indirekten (gelb gezeichneten) Mechanismen, die unter Umständen aus Elektronen-Relaxation, Thermalisierung bzw. interner Konversion als Zwischenschritt (rot) resultieren, unterschieden werden:

- (Direkte) Photoelektronen-Emission
  Analog zum photoelektrischen Effekt im Atom oder Festkörper wird der Cluster bei diesem Vorgang durch Emission eines Photoelektrons ionisiert.

- (Direkte) Fragmentation bzw. Desorption über dissoziative Zustände
  Diese photo-aktivierte Dissoziationsreaktion erfolgt durch Anregung des Elektrons in einen bindenden oder anti-bindenden Zustand. Dabei bildet sich eine neue Gleichgewichtsgeometrie heraus, sodass sich die Clusterbestandteile weiter voneinander wegbewegen. Dabei kann der Zugewinn an kinetischer Energie so groß werden, dass sich Atome vom Cluster trennen. Wird ein Elektron durch Photoanregung auf ein anti-bindendes Orbital gehoben, so liegt ein dissoziativer Zustand vor, in dem das Adsorbat nicht mehr hinreichend gebunden ist und sich abtrennt. Dieser Vorgang kann auch stattfinden, wenn sich das „heiße“ Elektron in einem bindenden Zustand befindet. In diesem Fall muss aber die Lebenszeit dieses Elektronenzustands hinreichend groß sein, da die zu dissoziierenden Atome zusätzliche kinetische Energie nur bis zur vollständigen Relaxation erhalten können [72–77]. Allerdings konnte bisher noch nicht die direkte Photodesorption, sondern nur die thermische Photodesorption ähnlich zur Adsorbat-Dissoziation von Festkörperoberflächen beobachtet werden (Abschnitt 4.3.2). Die Endprodukte sind bei beiden Prozessen die gleichen, jedoch ist der Weg dorthin unterschiedlich. So beschreibt die thermische Desorption einen statistischen Prozess. Dieser Vorgang ist indirekt, weil die Energie des absorbierten Photons zunächst in Vibrationsmoden thermalisiert wird, was dann erst die Photodesorption einleitet (indirekt: „Verzögertes Abdampfen“ nach „Thermalisierung“). Während der photo-induzierte indirekte Desorptionsprozess bei Adsorbaten auf Metallfestkörperoberflächen häufig auftritt und daher auch hinreichend bekannt ist [78, 79], ist die direkte Photodesorption bei Festkörpern höchst unwahrscheinlich [80, 81], da das „heiße“ Elektron aufgrund der in Festkörpern dominierenden ultra-schnellen Bulk-Relaxation einen angeregten anti-bindenden Zustand nicht ausreichend lang bevölkert [57, 82].

- (Direkte) Photon-Emission
  Hierbei erfolgt die Energieabgabe durch Abstrahlen eines Photons. Dabei sind wieder die Auswahlregeln beim Übergang vom Anfangs- zum Endzustand zu beachten: Eine hohe Wahrscheinlichkeit und damit eine geringe Dauer des angeregten Zustands für einen solchen elektrischen Dipolübergang liegt bei Multiplizitätserhaltung vor, d. h. Erhaltung der Spinorientierung („Fluoreszenz“ mit einer Dauer $\approx 10^{-6}\,\mathrm{s}$). Die „Phosphoreszenz“ hingegen bezeichnet den verbotenen Übergang unter Änderung der Multiplizität. Er ist entsprechend unwahrscheinlicher und daher langlebiger, z. B. bis zu 40 ms bei C_{60} [83–85].

- Elektronen-Relaxation bzw. Thermalisierung
  Ähnlich den in Kapitel 2.2.6 für Festkörper beschriebenen Prozessen erfolgt auch in Clustern eine Gleichverteilung der Energie des angeregten Zustands durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung. An diese Relaxationsprozesse anschließend können folgende Effekte erfolgen:

  - Thermische Emission
    Die Glühemission (Edison-Richardson-Effekt) eines Elektrons wird als statistischer Vorgang beschrieben. Durch die Thermalisierung heizt sich der Cluster auf, sodass mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit Elektronen hinreichend viel Energie erhalten können, um sich vom Cluster abzulösen [76, 77, 86–91].
  - Verzögertes Abdampfen („Indirekte/thermische Desorption“)
    Auch dieser Prozess erfolgt statistisch [92]. Denn im thermischen Gleichgewicht treten statistische Schwankungen in der Energie der einzelnen Freiheitsgrade auf. Damit liegt eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Ansammeln von hinreichend Energie in einem vibronischen Freiheitsgrad vor mit der Folge, dass diejenige Bindung zerstört wird. Auf diese Weise spaltet sich schließlich ein Monomer (Atom des Clusters) oder Fragment (zum Beispiel ein Absorbat am Cluster) ab. Die Wahrscheinlichkeit und damit die Dauer für einen solchen Vorgang hängen von der Höhe der Anregungsenergie, von der Stärke der aufzubrechenden Bindung sowie von der Anzahl der beteiligten Freiheitsgrade ab. Eine theoretische Beschreibung dieses Effekts kann auf Basis der sogenannten RRK-Theorie von Rice, Ramsperger [93] und Kassel [94] erfolgen.

- Interne Konversion
  Verglichen mit Atomen besitzen Cluster eine größere Anzahl an vibronischen Freiheitsgraden. Gleichzeitig ist die geometrische Struktur von Clustern nicht so starr wie im Festkörper. Daher besteht in Clustern die Möglichkeit einer schnellen Geometrie-Änderung (ähnlich dem Jahn-Teller-Effekt) als Reaktion auf eine Anregung, wodurch die Lage der Energie-Niveaus der Elektronen verändert wird [95–97]. Wie im Clemenger-Nilsson-Diagramm (siehe Abschnitt 2.2.2) ersichtlich, kann es auf diese Weise zu Überschneidungen von unterschiedlichen Energie-Niveaus der verschiedenen Zustände bzw. Geometrien kommen. Über diesen Schnittpunkt („Conical Intersection“) kann dann die Relaxation in Form von schnellen, strahlungslosen Übergängen erfolgen (Zeitkonstante $10^{-12} - 10^{-8}\,\mathrm{s}$). Dieser Prozess heißt „interne Konversion“ (engl. „Internal Conversion“). Grundsätzlich ist aber ein wie in Abbildung 2.6 dargestelltes Clemenger-Nilsson-Diagramm nur als gro-

be Näherung der tatsächlichen Umstände anzusehen, da zum Beispiel in einem solchen Diagramm sämtliche Energie-Niveaus sowohl vom Grundzustand als auch vom angeregten Zustand eingezeichnet werden müssten, um auch quantitative Aussagen bezüglich möglicher Relaxationskanäle treffen zu können.

- Interne Schwingungsenergie-Umverteilung
  Erfolgt keine Änderung der Clusterstruktur und damit der Energie-Niveaus, sondern bleibt die Anregungsenergie im vibronischen System, so kann eine interne Umverteilung der Vibrationsenergie (IVR, engl. **I**nternal **V**ibrational **R**edistribution) in 10^{-12}-10^{-10} s auf das gesamte Schwingungssystem durch Kopplung zwischen Normalmoden stattfinden [98, 99].

3

Experimentelle Methoden

Die experimentelle Forschungsarbeit an Clustern lässt sich grundsätzlich in 3 Bereiche einteilen:

- Erzeugung von Clustern
  Da viele Cluster nicht in ausreichender natürlicher Reinheit und Menge vorhanden sind, muss die Herstellung oftmals technisch erfolgen. Dieses Thema wird in Kap.3.1 behandelt, wobei speziell auf die in diesem Versuch verwendete Clusterquelle PACIS eingegangen wird.

- Massenselektion
  Die Eigenschaften von Clustern verändern sich erheblich mit der Anzahl der Atome, aus denen sie aufgebaut sind. Um gezielt einen bestimmten Cluster mit bestimmter Ladung und Masse untersuchen zu können, muss dieser speziell ausgewählt werden. Bei geladenen Teilchen kann dies mit Hilfe von elektrischen oder magnetischen Feldern erfolgen. Das in dieser Arbeit benutzte Verfahren ist das Flugzeitmassenspektrometer, welches in Kap. 3.2 besprochen wird.

- Cluster-Analyse
  Die Eigenschaften dieser speziell selektierten Cluster werden mithilfe der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Dabei steht die zeitaufgelöste 2-Photonen-Pump-Probe-Spektroskopie mit ultrakurzen Lichtpulsen für die Untersuchung von

dynamischen Prozessen im Fokus der vorliegenden Arbeit und wird im Kapitel 3.3 ausführlich erläutert.

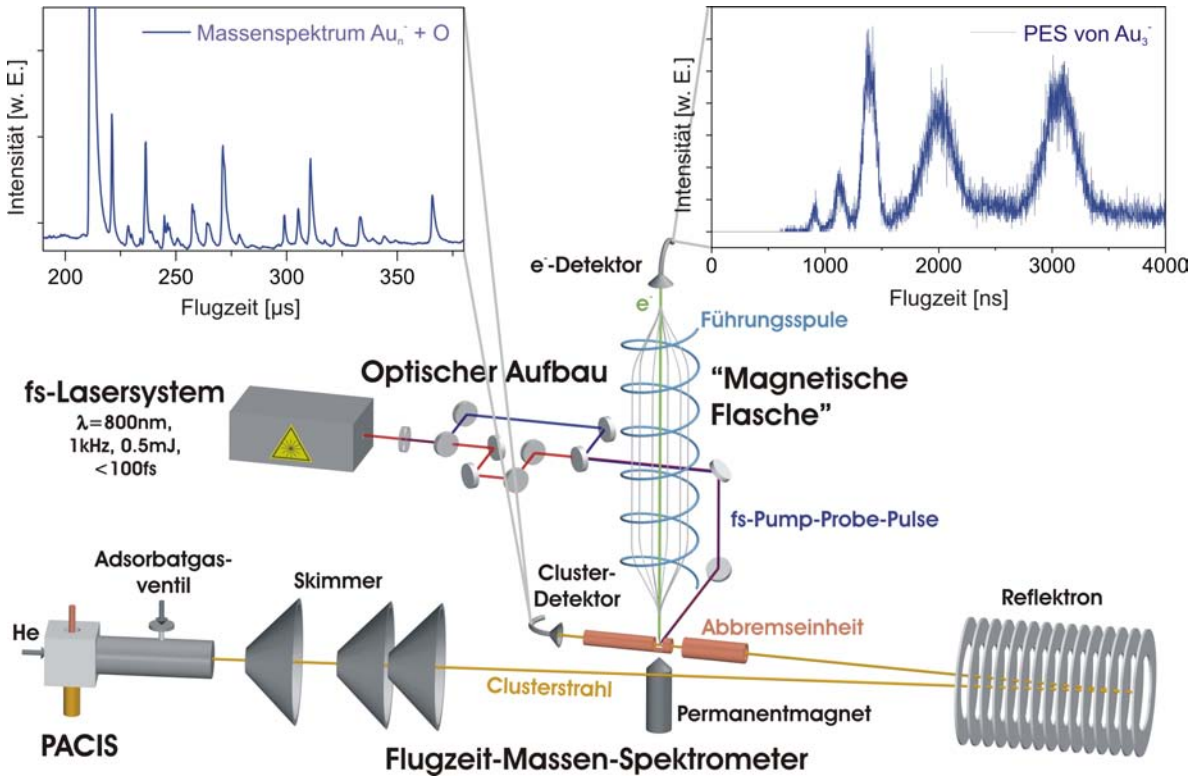

Abb. 3.1: *Schematische Darstellung des zeitaufgelösten 2-Photonen-PES-Experiments. Die Clustererzeugung erfolgt in der Clusterquelle PACIS in He-Atmosphäre (links unten). Mit Hilfe der Skimmer durchfliegen die Cluster ein Druckgefälle hin zu Hochvakuumbedingungen im Analysebereich. Die Massenseparation erfolgt mittels Flugzeit-Massen-Spektrometer. Das Reflektron dient der Verbesserung der Massenauflösung. Daran anschließend kann sowohl ein Massenspektrum (unterer Detektor bzw. Spektrum links oben), als auch ein zeitaufgelöstes 2-Photonen-Photoelektronenspektrum (oberer Detektor bzw. Spektrum rechts oben) aufgezeichnet werden [69, 100].*

Die Untersuchung von Clustern lässt sich in zwei unterschiedliche Kategorien unterteilen: Kontinuierliche und gepulste Experimente. Bei kontinuierlichen Versuchsaufbauten wird in bestimmten Quellen (Ofen, kontinuierliche Bogenentladung, Laserverdampfung oder Magnetron-Sputtern) ein kontinuierlicher Clusterstrahl hergestellt. Für die Photoelektronenspektroskopie (PES) bietet der kontinuierlich arbeitende Aufbau den Vorteil einer winkelaufgelösten Analyse und einer relativ hohen Auflösung des Elektronenspektrometers [101]. Nachteilig dabei sind jedoch die gemessen relativ geringen Elektronenintensitäten, da die benutzten dispersiven Spektrometer ausschließlich Elektronen einer festen Energie zu einem bestimmten Zeitpunkt detektieren können. Aufgrund der relativ hohen Clusterdichte werden kontinuierlich arbeitende Quellen, wie

zum Beispiel die Magnetron-Sputter-Quelle [102, 103], für die Abscheidung von Clustern auf Oberflächen („Clusterdeposition“) verwendet.

Das dieser Arbeit zu Grunde liegende Experiment (Abbildung 3.1) arbeitet im gepulsten Betrieb mit einer Wiederholungsrate von 40 Hz. Zu diesem Zweck wird eine Bogenentladungs-Clusterionen-Quelle benutzt, welche relativ hohe Clusterintensitäten je Puls liefert. Dieses Arbeitsprinzip ermöglicht die Benutzung von Spektrometern, mit denen ultraschnelle Dynamiken von Clustern und Clusterverbindungen mit Hilfe eines ebenfalls gepulsten, synchronisiert betriebenen Femtosekundenlasers untersuchbar werden. Der vorliegende experimentelle Aufbau ist in seinen Grundzügen bereits in anderen Arbeiten [46, 69, 104–107] ausführlich dargelegt worden. An dieser Stelle wird daher ein zusammenfassender Überblick gegeben.

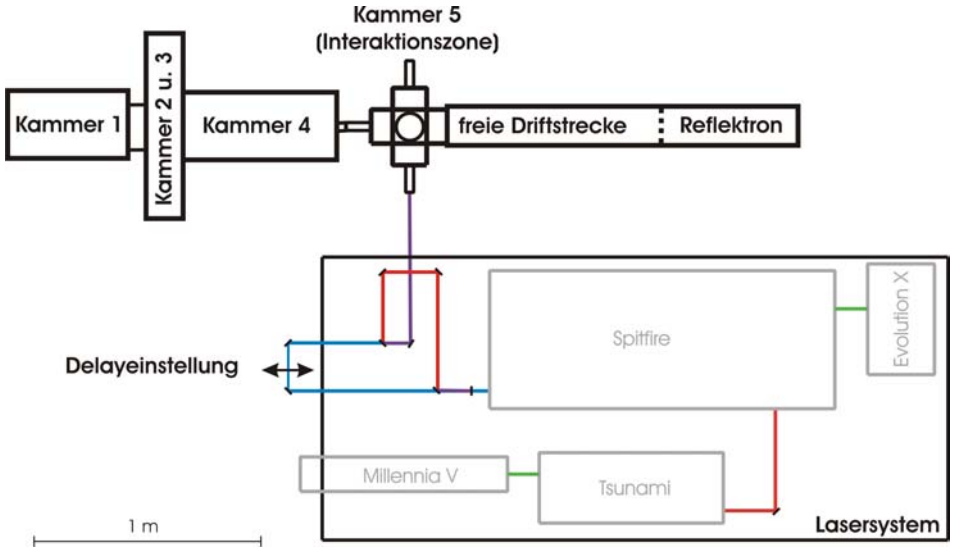

Abb. 3.2: *Räumliche Anordnung des Versuchsaufbaus (Draufsicht). Die zu untersuchenden Cluster werden in der Clusterquelle (Kammer 1) hergestellt. Kammer 2 und 3 sind differentielle Pumpstufen zum Abpumpen des He-Trägergases, das für die Clustergenerierung benutzt wird. In Kammer 4 erfolgt die Beschleunigung der geladenen Cluster, die im Reflektron gespiegelt wieder zurück in die Interaktionskammer (Kammer 5) fliegen, wo sie zur Analyse vom Laser beschossen werden. Die Anordnung des Lasersystem, sowie die Darstellung der Strahlführung für das Rot-Blau-2-Farben-Experiment ist ebenfalls angedeutet. Nach [46].*

Sämtliche Komponenten, bis auf das Laser-System für die 2-Photonen-Spektroskopie, sind in Form evakuierter Bauteile vorhanden. Die räumliche Anordnung der Vakuumkammern und des Lasers ist in Abbildung 3.2 skizziert. Die Cluster werden in der Clusterquelle (Kammer 1) in einer He-Atmosphäre generiert. Während des Messbetriebes wird mit Hilfe der differentiellen Pumpstufen (Kammer 2 und 3) ein Druckgefälle von der Quellenkammer (Kammer 1) mit 10^{-2} mbar (Feinvakuum) bis zu 10^{-8} mbar

(Hochvakuum) in der Interaktionskammer von Laserstrahlen und Cluster (Kammer 5) erreicht. Die geladenen Cluster-Ionen werden durch elektrostatische Optiken beschleunigt (Kammer 4) und fokussiert.

3.1 Erzeugung von Clustern: Die PACIS-Quelle

Cluster entstehen durch Kondensation von Atomen oder Molekülen in der Gasphase („Gasaggregation“). Daher lassen sich Cluster aus Gasen relativ einfach durch Abkühlung des Gases bei der Expansion durch eine kleine Düse gewinnen, die sogenannte Überschall-Düsenstrahl-Expansion [20]. Liegen nicht-gasförmige Materialien vor, so müssen diese zuerst zerstäubt und mit Hilfe von Trägergasen in die Gasphase überführt werden. Wie oben bereits erwähnt, kann dieser Prozess abhängig von Art der Substanz und des gesamten Versuchsaufbaus durch unterschiedliche Verfahren bewerkstelligt werden, wie zum Beispiel Verdampfung in einem Ofen [108], Verdampfen durch Laserbeschuss [109–112] oder Sputtern [30, 102, 103].

In dieser Arbeit wurden die Cluster in einer PACIS-Quelle (engl.: **P**ulsed **A**rc **C**luster **I**on **S**ource) [113–116] durch eine Bogenentladung hergestellt.

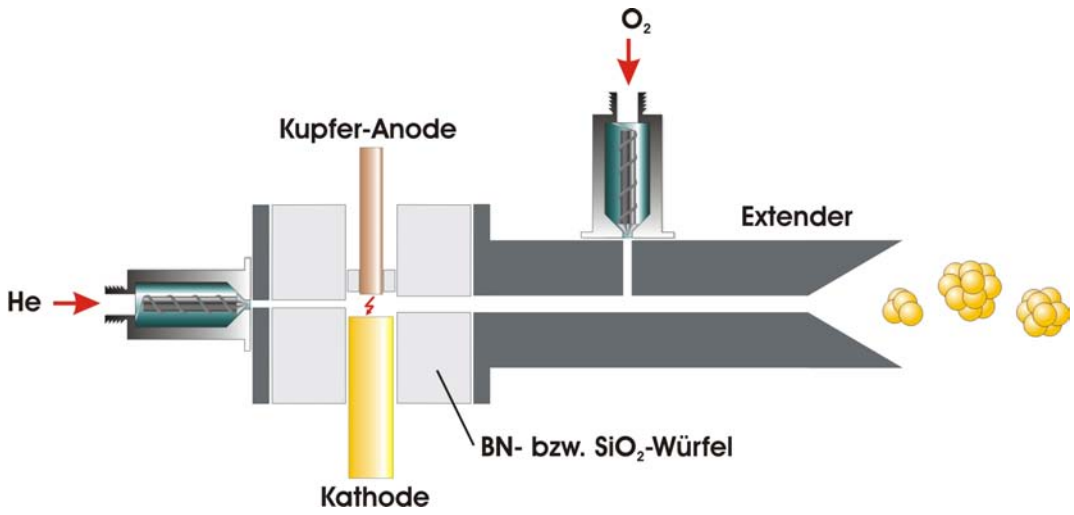

Abb. 3.3: *Querschnitt der PACIS-Quelle. Durch den Lichtbogen zwischen Kathode und Anode wird das Kathodenmaterial zerstäubt und vom Trägergas Helium weitergeleitet. Im Extender kondensiert das Material zu Clustern. Um reagierte Cluster zu erhalten, können Adsorbatgase (z. B. Sauerstoff) durch ein zusätzliches Ventil am Extender eingeleitet werden [25].*

Der schematische Querschnitt der Clusterquelle PACIS ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Das Funktionsprinzip dieses Verfahrens ist die Zerstäubung des Kathodenmaterials

durch eine gepulste Bogenentladung in einer Helium-Atmosphäre. Zu diesem Zweck sind in einem Quarzglas- oder Bornitridwürfel zwei zueinander senkrecht verlaufende Kanäle gebohrt, wobei das zu zerstäubende Material als Kathode (unten) und eine Kupferelektrode als Anode (oben) dient (Elektrodenabstand ungefähr 1 mm). Wird nun ein inertes Trägergas, wie hier zum Beispiel Heliumgas mit einem Partialdruck von 20 bar, durch ein gepulst betriebenes Ventil (links) in den Zwischenraum der beiden Elektroden eingelassen, so kann durch Anlegen einer Zündspannung (150 V) und anschließendes Einregeln einer dazu etwas geringeren Brennspannung (120 V) ein Lichtbogen zwischen Anode und Kathode gezündet werden. Die dabei erzeugten Helium-Ionenrümpfe werden auf die Kathode beschleunigt und sputtern Material von dieser ab. Das zerstäubte Material wird vom Trägergas in Richtung des Extenders (rechts) wegtransportiert. Durch Stöße untereinander und mit der gekühlten Extenderwand sowie durch die Expansion ins Vakuum, wird die Kondensation der Materie und damit die Clusterbildung ermöglicht. Sowohl der Extender als auch der PACIS-Würfel sind wassergekühlt, sodass die Temperatur der Cluster als ungefähr Raumtemperatur abgeschätzt werden kann [115, 117]. Mit dieser Quellenart wird ein relativ hoher Anteil an geladenen Clusterionen (positiv und negativ) von ungefähr 10% erzeugt [114, 116], was eine zusätzliche Nachionisation überfüssig macht. Um reagierte Cluster herstellen zu können, kann ein am Extender angebrachtes zweites gepulstes Ventil zum Einleiten von möglichen Absorbatgasen, wie Sauerstoff, genutzt werden.

Der Arbeitsprozess der PACIS-Quelle und damit auch die Eigenschaften der erzeugten Cluster ist von den folgenden Parametern abhängig:

- Extendergeometrie
  Der Extender wird an das jeweilige Clustermaterial angepasst und hat erheblichen Einfluss auf die Größenverteilung der erzeugten Cluster. Bei einem kurzen Extender mit großem Durchmesser dominiert die Bildung von kleineren Clustern aufgrund der geringen Verweilzeit des Clustermaterials im Extender und der größeren freien Weglänge und damit geringen Wahrscheinlichkeit von Stößen untereinander. Dahingegen resultiert die Benutzung von einem langen, engen Extender in der Erzeugung von großen Clustern.

- Trägergas
  Die Menge des Trägergases wird über den Druck und die Dauer des Gaspulses variiert und bestimmt in dem Sinne die Clusterbildung, dass zum Beispiel bei einer größeren Gasmenge die Wahrscheinlichkeit für Stöße untereinander steigt und damit die Kondensation begünstigt wird, was zur Ausbildung von vorwiegend großen Clustern führt.

- Lichtbogenleistung
  Sowohl die Größe als auch die Länge der Spannung und des Stromes während der Brenndauer des Lichtbogens kann variiert werden. Grundsätzlich wird mehr Kathodenmaterial bei höherer Lichtbogenleistung zerstäubt, was zu einer Vermehrten Bildung von Clustern führt, allerdings muss der Variationsbereich dieses Parameters auf jedes Material speziell angepasst werden.

- Elektrodenabstand
  Diese Größe muss während des Betriebes nachgeregelt werden, da zum einen ständig Material von der Kathode abgetragen wird, aber auch zum anderen Material an der Anode anschmelzen kann. Die Ausmaße des Elektrodenzwischenraums bestimmen die Ausbildung des Lichtbogens sowie das Volumen, welches vom Trägergas eingenommen werden kann.

- Zeitliches Delay zwischen Helium-Puls und Lichtbogenzündung
  Für den optimalen Betrieb der PACIS-Quelle ist diese Größe entscheidend und ebenfalls stark materialabhängig.

Die genannten Parameter sind miteinander korreliert und müssen während des Quellenbetriebes regelmäßig optimiert und kontrolliert werden. Dabei können sämtliche Größen, bis auf die Extendergeometrie, während des Betriebes in-situ verändert werden.

3.2 Massenselektion

Die in der Quellenkammer (Kammer 1 in Abb. 3.2) erzeugte Clusterwolke aus zerstäubtem Kathodenmaterial passiert als Überschallstrahl die differentiellen Pumpstufen (Kammer 2 und 3 in Abb. 3.2) durch sogenannte Skimmer. Dies sind scharfkantige, konische Öffnungen, die den verwirbelten Außenbereich des Clusterstrahls abschneiden, sodass nur noch das Strahlzentrum durchgelassen wird (Abb. 3.1). In den differentiellen Pumpstufen wird das He-Trägergas abgesaugt und der Clusterstrahl gelangt auf diesem Wege in Kammern mit immer geringerem Hintergrunddruck. Die Auswahl der Cluster nach ihrer Masse erfolgt ab Kammer 4 (Abb. 3.2). Hier beginnt das Flugzeit-Massen-Spektrometer (TOF, engl. **T**ime **O**f **F**light) mit seinem Beschleunigungsfeld. Dieses besteht aus konisch geformten Ringelektroden, an die nach einer bestimmten zeitlichen Verzögerung bezüglich der Quellenzündung ein gepulstes elektrisches Potential angelegt wird. Dabei dient die Form der Elektroden zur zusätzlichen räumlichen Fokussierung des Clusterstrahls. Da Photoelektronenspektroskopie an Teilchen mit einem zusätzlichem Elektron, also Anionen, technisch einfacher zu realisieren ist, wird in dem vorliegenden

Fall eine negative Spannung angelegt. Diese lässt die neutralen Cluster unbeeinflusst durch und hält die positiv geladenen Cluster zurück. Die negativ geladenen Cluster jedoch werden in Richtung des Reflektrons beschleunigt (Abschnitt 3.2.1). Durch das elektrische Feld erhalten alle Clusteranionen die gleiche kinetische Energie, was sich jedoch bei Clustern unterschiedlicher Massen in verschiedenen Endgeschwindigkeiten niederschlägt. Daher sind in der feldfreien Driftstrecke des TOFs, die sich an die Beschleunigungsstrecke anschließt (siehe Abb. 3.2), leichte Clusteranionen schneller als schwere und es bilden sich aus der Clusterwolke nun Gruppen von Clustern mit gleicher Masse heraus. Auf diesem Weg kann die Masse der einzelnen Cluster aus ihrer Flugzeit bestimmt werden. Wird das elektrische Feld als homogen angenommen, so ergibt sich für die Flugzeit eines Clusters eine Abhängigkeit von der Quadratwurzel seiner Masse:

$$v = \frac{s}{t} = \sqrt{\frac{2\phi qU}{m}} \quad \Rightarrow \quad t \propto \sqrt{m} \tag{3.1}$$

mit der Geschwindigkeit v, der Flugstrecke s, der Flugzeit t, der Clustermasse m, der Clusterladung q, der Beschleunigungsspannung U und ϕ als Korrekturfaktor, der im Folgenden erläutert wird.

Das Flugzeit-Massen-Spektrum kann im gepulsten Experiment über einen großen Massenbereich simultan aufgezeichnet werden, wobei die Kalibrierung der Flugzeit-Masse-Beziehung $t \propto \sqrt{m}$ durch bekannte Massenspektren erfolgt. Die Massenauflösung eines solchen Spektrometers wird dabei durch verschiedene Faktoren limitiert, was in obiger Gleichung 3.1 durch den Korrekturfaktor ϕ Rechnung getragen wird:

- Räumliche Ausdehnung der Clusterwolke im Beschleunigungsfeld, die zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten auch bei gleichen Massen und damit letztendlich zu einer Verbreiterung der Massenlinie im Spektrum führt.

- Thermische Energie der Cluster führt zu einer zusätzlichen unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeit. Allerdings erfolgt durch die adiabatische Expansion im Überschallstrahl bei der Clusterbildung eine Verschmälerung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten.

- Coulombsche Abstoßungseffekte zwischen gleichgeladenen Clustern untereinander können bei hohen Clusterintensitäten eine zusätzliche Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung innerhalb einer Clustergruppe verursachen.

- Inhomogenitäten im elektrischen Beschleunigungsfeld, zum Beispiel durch Instabilitäten der benutzten Spannungsversorgungen, können wie bei einer elektrostatischen Linse zu Abbildungsfehlern führen.

- Die Geometrie des Detektors (Channeltron, Channelplate) hat ebenfalls Einfluss auf die Auflösung.

Unterschiedliche Methoden stehen zu Verfügung, um das räumliche Auflösungsvermögen und die Energieauflösung eines solchen Spektrometers zu verbessern, wie zum Beispiel das Benutzen von Gittern an den Beschleunigungselektroden zur Homogenisierung des elektrischen Feldes, was jedoch zu einer Reduzierung der Transmission und damit der Clusterintensität führt. Da für die in dieser Arbeit benutzte Pump-Probe-Spektroskopie eine möglichst geringe Laserintensität benutzt werden muss, um Multiphotonenprozesse weitestgehend zu verhindern, ist eine hohe Clusterdichte für eine ausreichende Messsignalintensität notwendig. Aus diesem Grund wurde auf Gitter an den Elektroden verzichtet. Des weiteren kann man die Länge der Beschleunigungszone möglichst gering halten oder eine zusätzliche Ionisierungseinheit mit Hilfe eines Laserbeschusses in der Beschleunigungseinheit selbst verwenden. Eine Beschleunigung der Cluster über 2 Stufen, der sogenannte Wiley-McLaren Typ [118], ermöglicht das Einstellen des Fokus für den Clusterstrahl direkt auf den Detektor durch das Verhältnis der an den beiden Stufen anliegenden Spannungen zueinander. Bei höheren Beschleunigungsspannungen ist der Einfluss der thermischen Verbreiterung ebenfalls geringer, allerdings lassen sich dann leichtere Clusterionen für die PES-Analyse schlechter abbremsen, was zu Doppler-Verbreiterungen führen kann (siehe Abschnitt 3.3).

3.2.1 Reflektron

Das Auflösungsvermögen eines TOFs kann auch durch die Verwendung eines Reflektrons [119, 120] verbessert werden. Damit ist ein Gegenfeld am Ende der Driftstrecke gemeint, welches die Cluster reflektiert (siehe Abb. 3.1 und 3.2).

Realisiert ist dies in dem vorliegenden Versuchsaufbau durch ein 2-stufiges Setup und besteht aus mehreren ringförmigen Elektroden, die hintereinander geschaltet sind (Abbildung 3.4). Zunächst werden die Cluster in einem relativ großen, linear ansteigenden elektrischen Feld stark abgebremst, um dann in einem schwachen Feld, welches sich über 35 Reflektorringe erstreckt, vollständig gestoppt und reflektiert zu werden. Dabei dringen etwas schnellere Cluster mit gleicher Masse tiefer in das Reflektron ein, bis sie umkehren, und verlieren durch die zusätzliche Wegstrecke ihren Vorsprung zu den etwas langsameren Clustern gleicher Masse. Bei richtiger Wahl der Reflektronspannungen kann der Fokus des Reflektrons so eingestellt werden, dass alle Cluster derselben Masse nach der Reflexion zeitgleich den Detektor erreichen. Die durch das Reflektron vergrößerte Flugstrecke (verdoppelte Driftstrecke durch Rückspiegelung der

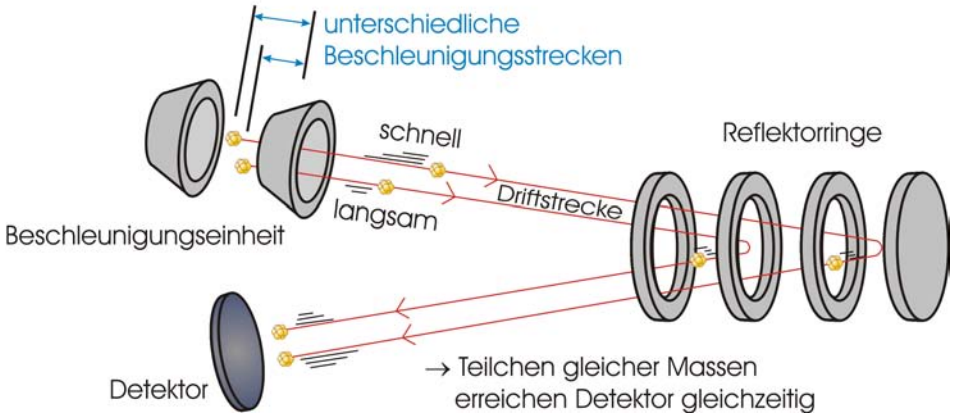

Abb. 3.4: *Schematische Darstellung der Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers. Durch das Abbremsfeld des Reflektrons dringen etwas schnellere Teilchen gleicher Masse entsprechend tiefer ein bis zu ihrem Umkehrpunkt. Auf diese Weise wird ihr Vorsprung kompensiert, sodass alle Teilchen mit gleicher Masse auch zeitgleich vom Detektor registriert werden [121].*

Cluster) verbessert zusätzlich noch die Auflösung. Weiterhin vorteilhaft bei dem benutzten Reflektron-Aufbau, bei dem der ins Reflektron einfallende Flugweg der Cluster und die reflektierte Flugstrecke nicht aufeinander liegen (siehe Abb. 3.4), ist, dass sowohl der Massendetektor als auch die Interaktionszone aufgrund ihrer räumlichen Anordnung keinen direkten Störungen der PACIS-Entladung ausgesetzt sind. Die eigentliche Detektion der auf diese Weise massenselektierten Clusterionen, wie auch die im folgenden Abschnitt erläuterte Detektion der Photoelektronen, erfolgt mit Hilfe eines Channeltrons, eines Kanalelektronenvervielfachers.

3.3 Cluster-Analyse

Zur experimentellen Studie der massenselektierten Clusteranionen wird die Photoelektronenspektroskopie (PES) benutzt. Bei dieser Technik wird der Photoeffekt ausgenutzt [33], um mittels Photonenbeschuss durch einen Laser Elektronen des Clusters abzulösen (siehe Kapitel 2.2.3). Diese werden anschließend mit einem Flugzeitelektronenspektrometer vom Typ „Magnetische Flasche“ detektiert. Damit erlangt man Informationen über die Ionisierungsenergie, das HOMO-LUMO-Gap und Zustandsdichten (DOS) des Clusters und damit letztendlich auch über seine Geometrie. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Analyse von schnellen dynamischen Prozessen in Clustern. Zu diesem Zweck werden ultrakurze Laserpulse für eine Zwei-Photonen-PES verwendet, die sogenannte Pump-Probe-Femtosekundenspektroskopie (siehe Kapitel 2.2.4).

3.3.1 Flugzeitelektronenspektrometer - „Magnetische Flasche“

Die beschleunigten und massenselektierten Clusteranionen werden von elektrischen Linsen und Ablenkplatten auf die Interaktionszone fokussiert, wo sie von Laserpulsen getroffen werden. Durch die zeitliche Verzögerung zwischen Beschleunigungsfeld und Laserschuss kann in den gepulst betriebenen Experimenten genau eine Gruppe von Clustern mit bestimmter Masse ausgewählt werden. Die ausgelösten Photoelektronen werden anschließend in einem über der Interaktionszone angebrachtem Flugzeitspektrometer über Länge der Driftstrecke und die dafür benötigte Flugzeit detektiert. Anhand bekannter Laserenergie und weiterer bekannter Photoelektronenspektren werden die gemessenen Flugzeitspektren geeicht und in Energiespektren umgerechnet. Das hier verwendete Spektrometer trägt aufgrund der Form der inneren magnetischen Feldlinien den Namen „Magnetische Flasche“ und fand nach den Arbeiten von Kruit und Read [122] in der Clusterphysik durch Cheshnovsky et al. [123] und Ganteför et al. [124] seine Verwendung.

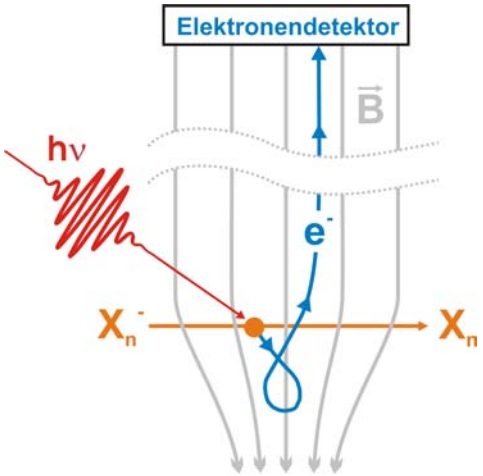

Abb. 3.5: *Funktionsprinzip des Flugzeitelektronenspektrometers „Magnetische Flasche“. Sämtliche Photoelektronen werden unabhängig ihrer eigentlichen Flugrichtung durch magnetische Führungsfelder (starkes inhomogenes Feld in der Interaktionszone und schwache homogene Felder in der Flugstrecke) nach oben zum Detektor gelenkt [30]*

Die prinzipielle Funktionsweise dieses Detektortyps ist in Abb. 3.5 gezeigt. Er besteht aus einer graphitierten Driftröhre, um Störungen der Elektronen durch inhomogene Oberflächenpotentiale zu minimieren, an deren oberen Ende ein Channeltron angebracht ist. Am unteren Ende befindet sich ein trichterförmiger Einlass direkt oberhalb der Interaktionszone, in welcher durch einen permanenten Stabmagnet ein starkes divergentes magnetisches Feld (ca. 0.1 T/mm [43]) vorherrscht. Dieses Feld führt über seinen Gradienten die Photoelektronen nach oben in die Driftstrecke der Magnetischen Flasche. Dort leitet ein schwaches homogenes Führungsfeld (ca. 0.001 T/mm [43]) schließlich die Photoelektronen in das Channeltron. Auf diese Weise werden sämtliche erzeugte Photoelektronen in der Interaktionszone eingefangen unabhängig von ihrer ursprünglichen Flugrichtung. Da die Lorentzkraft zu jeder Zeit senkrecht zu der Bewegungsrichtung

der Elektronen steht, beeinflussen die Führungsfelder nicht die zu messende Energie der Elektronen. Zusätzlich sind an der magnetischen Flasche noch zwei Helmholtz-Spulen-Paare angebracht, um Störungen durch das Erdmagnetfeld zu kompensieren. Damit kann die Photoelektronenintensität um zwei Größenordnungen im Vergleich zu einem Aufbau ohne Spulen vergrößert werden [43], was für die 2-Photonen-PES wichtig ist, da sie mit geringen Photonenenergien arbeiten muss.

Die Auflösung der „Magnetischen Flasche“ wird maßgeblich durch die Dopplerverbreiterung bestimmt. Die Gesamtgeschwindigkeit der Elektronen, und damit ihre zu messende kinetische Energie, setzt sich aus der durch den Photoeffekt gewonnene Geschwindigkeit und der Ursprungsgeschwindigkeit zusammen, welche das Elektron noch durch seine Bindung an den sich bewegenden Cluster vor dem Ablösen hatte. Um diese Störung zu reduzieren, werden die Clusteranionen im Interaktionsbereich für den Beschuss durch ein gepulstes, repulsives, elektrisches Feld abgebremst (siehe Abb. 3.1), dessen zeitliche Verzögerung zur Cluster-Beschleunigung wiederum so gewählt werden kann, dass genau eine bestimmte Cluster-Gruppe in dem Interaktionsbereich mit nur noch 10 eV bis 50 eV kinetischer Energie nahezu zur Ruhe kommt. Auf diese Weise beträgt die Verweildauer der Cluster innerhalb der Interaktionszone $\sim$100 ns [125]. Ein weiterer beschränkender Faktor ist auch hier die Coulomb-Abstoßung der Clusteranionen untereinander bei den relativ hohen Clusterdichten, wie sie durch das Abbremsen in der Interaktionszone auftreten. Die Energieauflösung der „Magnetischen Flasche“ lässt sich für das vorliegende Experiment mit ungefähr 0,1 eV angeben.

3.3.2 Lasersystem

Die für die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (TR-PES, engl.: **T**ime **R**esolved PES) benötigten ultrakurzen Femtosekundenlichtpulse werden mit einem aus vier Komponenten bestehenden Laser-System der Firma Spectra Physics generiert. Der schematische Aufbau dieses Systems ist in Abbildung 3.2 (unten) dargestellt:

- Tsunami (Seed-Laser)
  Ein modengekoppelter Ti:Saphir-Femtosekunden-Oszillator mit einer mittleren Wellenlänge von 800 nm (rot) und einer Spektralbreite von 35 nm bei einer Wiederholungsrate von 80 MHz bis 82 MHz [126].

- Millennia V (Pump-Laser für Tsunami)
  Ein diodengepumpter cw-Nd:YVO_4-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm (grün) und einer Ausgangsleistung von 3,4 W [127].

- Spitfire (Femtosekundenpuls-Verstärker)
  Ein regenerativer Ti:Saphir-Femtosekunden-Verstärker, in dem die Seed-Pulse des Tsunamis durch den Pumplaser Evolution X nach dem Prinzip der „Chirped Pulse Amplification“ [128] auf eine Pulsenergie von 0,5 mJ bei einer Wiederholungsrate von 1 kHz verstärkt werden. Die Wellenlänge beträgt 800 nm (rot bzw. 1,5 eV) mit einer Pulsbreite von < 100 fs [129].

- Evolution X (Pump-Laser für Spitfire)
  Ein diodengepumpter Nd:$LiYF_4$-Laser mit kurzen Pulsen von 50 ns bis 150 ns Dauer und einer Mittelwellenlänge von 527 nm (grün) bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die Ausgangsleistung im Experiment betrug 6,4 W [130].

Für weitergehende technische Details sowie für detailliertere Darstellungen der Erzeugung von ultrakurzen Pulsen wird auf die vorhergehenden Arbeiten, wie zum Beispiel die Dissertation von Marco Niemietz [69], verwiesen.

Optischer Aufbau für Rot-Blau-Experimente

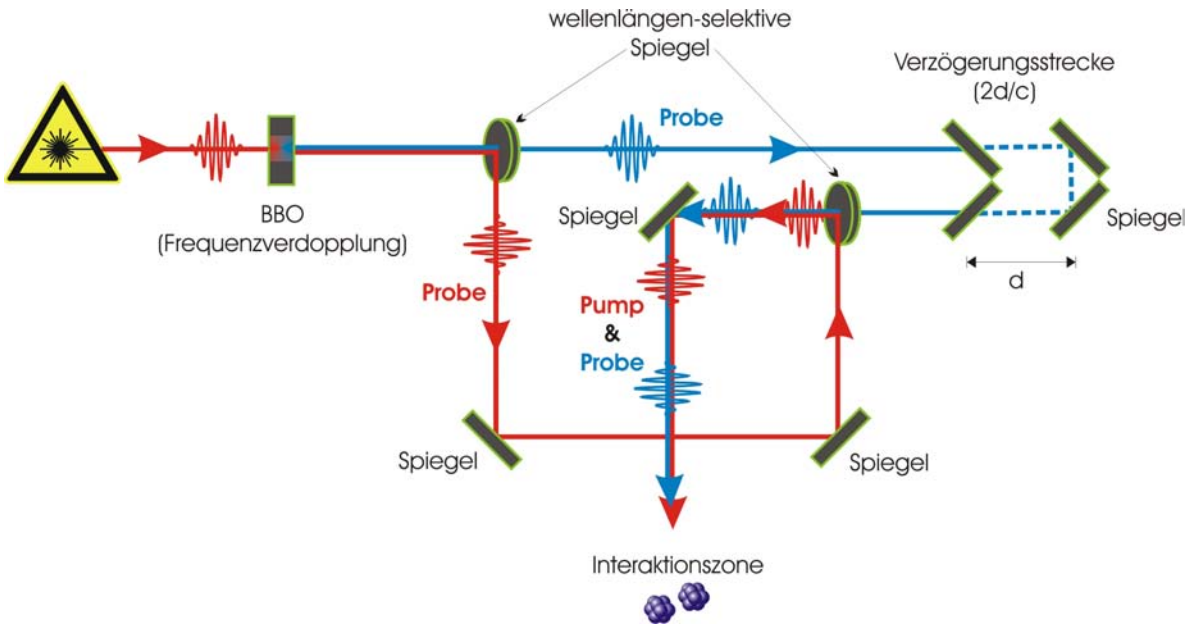

Abb. 3.6: *Schematische Darstellung des optischen Pfades für Rot-Blau-Experimente. Mit Hilfe eines BBO-Kristalls wird das rote Licht teilweise zu blauem Licht frequenzverdoppelt. Der Weg des blauen Pulses lässt sich über die Verzögerungsstrecke variieren und damit das zeitliche Delay zwischen Rot und Blau für die jeweilige PES-Messung einstellen.*

Im Rot-Blau-Aufbau (Abb. 3.6) wird der aus dem Spitfire heraustretende rote fs-Laserpuls (800 nm bzw. 1,5 eV) mittels eines β-BaB_2O_4-(BBO-)Kristalls teilweise fre-

quenzverdoppelt zu einem blauen fs-Laserpuls (400 nm bzw. 3,05 eV). Über die Einstellung dieses Kristalls können die Intensitäten von rotem und blauem Licht zueinander geregelt werden. Die beiden Pulse unterschiedlicher Energien werden über ein System von frequenzabhängigen Spiegeln getrennt. Mittels eines Spiegels, der mit einer Mikrometer-Schraube (Genauigkeit 10 μm $\Rightarrow$ zeitliche Verzögerung von 33 fs) verschoben werden kann, wird die Laufzeit des blauen Pulses variiert und damit ein definiertes zeitliches Delay zwischen den Pulsen Blau und Rot eingestellt. Anschließend werden sie wieder überlagert und co-linear in die Interaktionszone fokussiert. Durch Einstellung der letzten Fokussierungslinse kann die den Cluster-Strahl treffende Laserintensität geregelt werden. Der Nullpunkt (Verzögerung = 0 fs), also die Einstellung, bei der sowohl der rote als auch der blaue Lichtpuls zeitgleich in der Interaktionszone eintreffen, kann mit Hilfe von nichtlinearen Effekten, wie Weißlichterzeugung, Frequenzaddition oder auch nicht-resonante elektronische Effekte in Clustern kalibriert werden. Zum Beispiel kann das Pump-Probe-Signal von Ag_3^- zu diesem Zweck dienen: Da dieses eine deutlich kürzere Lebensdauer als die Auflösung der Messanlage hat, ist dessen Messung ausschließlich durch die Auflösung des Experiments begrenzt. Der Rot-Blau-Aufbau besitzt eine Zeitauflösung von <70 fs (siehe Abschnitt 5.1).

Optischer Aufbau für Blau-UV-Experimente

Wenn angeregte Zustände bei höheren Energien liegen, ist für den Pump-Puls eine entsprechend höhere Photonenenergie erforderlich als im Rot-Blau-Aufbau zur Verfügung steht. Weist der angeregte Zustand eine höhere Elektronenaffinität auf, ist eine höhere Probe-Puls-Photonenenergie ebenfalls nötig. Gleichzeitig kann auf diesem Wege bei der Abfrage ein größeres Energieintervall abgedeckt werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von blauem Licht (400 nm bzw. 3,05 eV) als Pump-Pulse und UV-Licht (266 nm bzw. 4,66 eV) als Probe-Pulse, wie sie bei der Untersuchung der Photodesorption an $Ag_8O_2^-$ benutzt wurde (siehe Abschnitt 5.3). Zu diesem Zweck wird zunächst der vom Spitfire generierte rote Lichtpuls mithilfe eines β-BaB_2O_4-(BBO-)Kristalls teilweise frequenzverdoppelt, analog zum Rot-Blau-Aufbau. Durch einen wellenlängen-selektiven Spiegel wird anschließend der rote von dem blauem Puls getrennt. Der blaue Puls dient zum einen als Pump-Puls, indem er über die variable Verzögerungsstrecke mittels eines auf einer Mikrometer-Verstellung angebrachten Spiegels geleitet wird. Zum anderen wird ein Teil des blauen Lichts auch noch dazu benutzt, zusammen mit dem roten Puls in einem weiteren BBO-Kristall durch Erzeugung der 3. Harmonischen den UV-Puls zu generieren. Dafür wird der blaue Puls zunächst durch ein $\lambda/2$-Plättchen geführt, um über seine Polarisation das Verhältnis von durch den Strahlteiler tretendes Licht (Pump-Puls) zu vom Strahlteiler abgelenkten Licht (Erzeugung der 3. Harmoni-

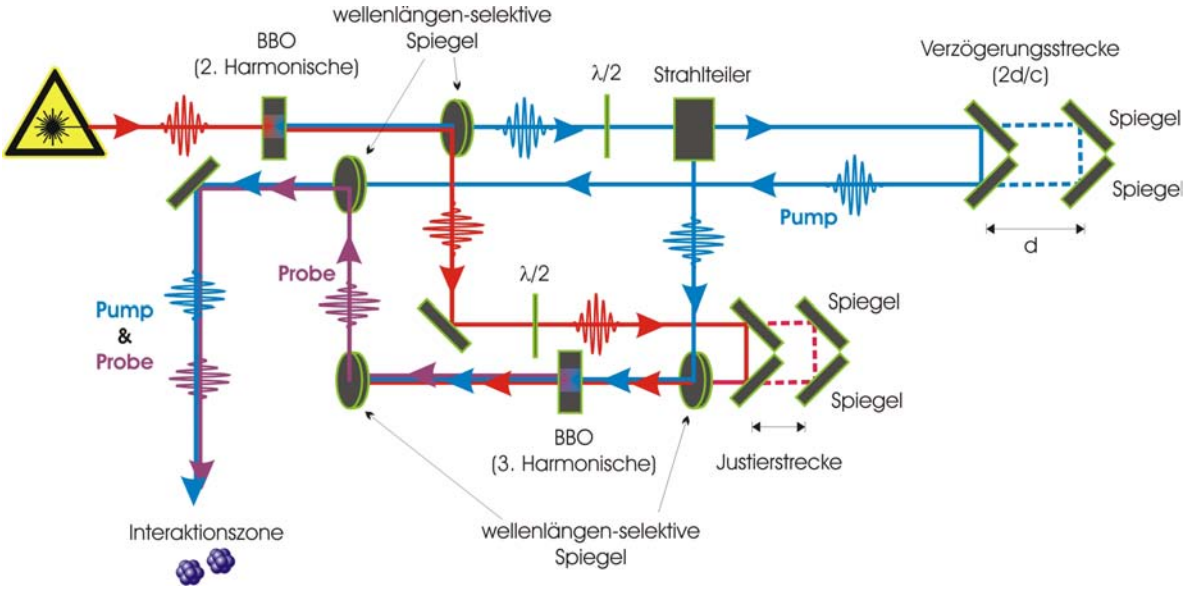

Abb. 3.7: *Schematische Darstellung des optischen Pfades für Blau-UV-Experimente. Mit Hilfe eines BBO-Kristalls wird das rote Licht teilweise zu blauem Licht frequenzverdoppelt. Anschließend wird ein Teil des blauen Lichts zusammen mit dem roten Licht zur Erzeugung des UV-Lichts verwendet. Das zeitliche Delay zwischen UV und Blau ist über den Weg des blauen Pulses mittels veränderbarer Verzögerungsstrecke für die jeweilige PES-Messung einstellbar.*

schen) und damit letztendlich auch die Intensität von Pump- und Probe-Puls zueinander einzustellen. Der rote Strahl wird ebenfalls mittels eines $\lambda/2$-Plättchen und einer zusätzlichen Justagestrecke kohärent zu dem durch den Strahlteiler abgelenkten Anteil des blauen Lichts eingestellt, sodass rotes und blaues Licht räumlich und zeitlich in dem zweiten BBO-Kristall kombinieren und UV-Licht gebildet wird. Durch weitere wellenlängen-selektive Spiegel werden das UV-Licht und das blaue Licht abschließend wieder überlagert, und wie beim Rot-Blau-Experiment co-linear in die Interaktionszone fokussiert. Die Nullpunktsbestimmung erfolgte bei diesem optischen Aufbau durch die Analyse des zeitabhängigen Signals vom Au_3^-. Wird die integrierte Peak-Intensität gegen die Verzögerungszeit von Pump- und Probe-Puls aufgetragen, so beschreibt der Graph eine S-förmige Kurve („Sigmoidfunktion“). Durch Fit der Ableitung dieser S-Kurve mittels einer Gauß-Funktion lässt sich nicht nur der Nullpunkt anhand der Lage des Fit-Maximums ermitteln, sondern auch eine obere Grenze für die Zeitauflösung dieses optischen Aufbaus bestimmen [69]. Diese liegt mit ∼300 fs höher als bei den Rot-Blau-Experimenten, was sich durch die Verwendung einer größeren Anzahl von optischen Komponenten beim Blau-UV-Aufbau und der dadurch verursachten stärkeren Verbreiterung der Pulse erklärt.

3.3.3 Datenaufnahme und Datenanalyse

Für die Analyse der Dynamik werden Serien von Zwei-Photonen-PES bei schrittweise veränderter zeitlicher Verzögerung aufgezeichnet. Durch den Pump-Puls wird ein Clusteranion in der massenselektierten Cluster-Gruppe angeregt und der Probe-Puls löst ein Elektron von diesem angeregten Cluster ab. Da die Messung gepulst mit einer Wiederholungsrate von 40 Hz abläuft, werden auf diese Weise mehrere Photoelektronen in der Zeit der Datenaufnahme erzeugt, was zu einer gemittelten Messung eines Cluster-Ensembles führt. Die Flugzeiten der Photoelektronen werden mittels Channeltron detektiert und in einem digitalen Oszilloskop aufsummiert. Durch Eichung dieses Flugzeitspektrometers mit bekannten Spektren erfolgt die Umrechnung der Flugzeit in kinetische Energie der Photoelektronen. Dabei müssen die Intensitäten von Pump- und Probe-Puls insofern optimiert werden, dass eine maximale Anzahl von Clusteranionen von einem Photon getroffen wird, aber gleichzeitig auch nur eine minimale Anzahl von 2-Photonenprozessen stattfindet. Da der Wirkungsquerschnitt für das Photodetachment stark von der Photonenintensität sowie von der jeweiligen Clusterart und -größe abhängt, muss das Intensitätsverhältnis von Pump- und Probe-Puls für jede Messreihe optimiert werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit von solchen PES-Messungen unabhängig von der Energie des jeweils benutzen Lasers, bietet sich die Umrechnung der kinetischen Energie in Bindungsenergie der Photoelektronen über Formel 2.1 an. Da die Photoelektronen aber auch zum Teil durch unterschiedliche Photonenenergien oder auch durch Multi-Photonenprozesse entstehen können, kann jedoch eine solche Bindungsenergie-Darstellung zu Irritationen führen, wenn Peaks bei eigentlich „falschen“ Bindungsenergien lokalisiert sind. In diesem Fall kann die Darstellung in gemessener kinetischer Energie mit gleichzeitiger Angabe der dafür verwendeten Photonenenergie eindeutiger sein.

Aufgrund möglicher Schwankungen bei der Cluster-Erzeugung, der Laserintensität und Messdauer usw. muss zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der einzelnen Spektren untereinander (auch bereits innerhalb einer Messreihe für eine Clustermasse) eine Normierung der TR-PES-Messdaten erfolgen. Dafür gibt es je nach vorliegendem Fall unterschiedliche Methoden:

- Normierung auf ein zeitdelay-unabhängiges Signal
  Häufig ist in den zeitaufgelösten Spektren auch ein zeitunabhängiger Peak zu erkennen, der aufgrund seines hohen Wirkungsquerschnitts von 1-Photoneneffekten entweder vom Pump- oder Probe-Puls alleine herrührt. Dieses Signal ist meistens aus Standard-1-Photonen-PES ausreichend bekannt. Da ein solches Signal nicht abhängig vom zeitlichen Delay zwischen Pump- und Probe-Puls ist, kann es zur

Normierung der einzelnen Messungen benutzt werden.

- Normierung auf die Gesamtintensität
  Dies bietet sich an, wenn alle auftretenden Signale im Photoelektronenspektrum eine Zeitabhängigkeit aufweisen. Allerdings muss für dieses Verfahren sichergestellt sein, dass der Wirkungsquerschnitt für das Photodetachment während der Messreihe konstant bleibt, was zum Beispiel bei Fragmentationsprozessen mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr gegeben ist.

Die Daten können gegebenenfalls noch geglättet sowie durch Subtraktion des zeitunabhängigen Untergrunds bearbeitet werden, um das zeitabhängige Signal in jeder einzelnen Messung einer solchen TR-PES-Serie noch deutlicher hervorzuheben. Aufgrund der natürlichen Lebensdauer unterliegen die angeregten Zustände einem exponentiellen Zerfall, bei dem sie mit einer mittleren Lebenszeit in den energetisch tieferen Grundzustand relaxieren. Daher wird die integrierte Intensität des zeitabhängigen Signals in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls aufgetragen und auf der Basis eines exponentiellen Zerfalls gefittet [131], um die Zeitkonstante für die Dynamik eines photo-angeregten Clusters zu bestimmen.

4

Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die bisherigen Forschungsarbeiten zu Münzmetall-Clustern und Aluminium-Clustern gegeben. Dabei wird nicht nur auf die elektronische und geometrische Struktur dieser Cluster eingegangen, sondern auch bisherige Arbeiten bezüglich ihrer chemischen Reaktivität erläutert. Überdies werden zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie-Messungen an den genannten reinen Metall-Clustern und abschließend auch die photochemische Dynamik von Silber-Clustern näher behandelt.

4.1 Münzmetall-Cluster

Die 11. Gruppe im Periodensystem (auch genannt „Kupfergruppe“ oder „Münzmetallgruppe“) besteht aus den Elementen Kupfer (Cu, lat. Cuprum), Silber (Ag, lat. Argentum) und Gold (Au, lat. Aurum) - sowie Roentgenium, um das diese Gruppe seit dessen erstmaliger synthetischer Herstellung im Jahre 1994 erweitert wurde. Aufgrund der besonderen chemischen Beständigkeit in Festkörperform werden die beiden Elemente Silber und Gold auch in die Untergruppe der „Edelmetalle“ eingeteilt. Die Valenzelektronenstruktur dieser Metalle weist jeweils eine geschlossene d-Schale und eine mit einem einzelnen Elektron besetzte s-Schale auf. Damit bilden sie zum Studium

eine ideale Brücke zwischen den einfach aufgebauten Alkali-Metallen (Valenzelektronen ausschließlich in der s-Schale) und den übrigen relativ komplizierten Übergangsmetallen mit bindungsaktiven s- und d-Orbitalen als Valenzstrukturen [47]. Aus diesem Grund bieten sich Studien an den auch als „Alkali-ähnlich“ [30] beschriebenen Münzmetallen im Vergleich zu anderen Metall-Clustern an [132–145, 145–153]. Dabei lassen sich die Eigenschaften der kleineren Cluster aus Münzmetallen in guter Näherung auf der Grundlage des relativ einfachen elektronischen Schalenmodell beschreiben (Abschnitt 2.2.1) [154–156].

4.1.1 Elektronische Struktur

Die Elektronenkonfiguration von Kupfer ist [Ar] $3d^{10}$ $4s^1$; es liegt in den zwei Isotopenzuständen ^{63}Cu und ^{65}Cu im ungefähren Verhältnis von 2 : 1 vor. Silber kommt als stabile Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag im ungefähr gleichwertigen Verhältnis vor und weist die Konfiguration [Kr] $4d^{10}$ $5s^1$ auf. Gold ist als ^{197}Au ein isotopenreines Edelmetall mit [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^1$. Die Münzmetalle liefern jeweils pro Atom ein einzelnes ungepaartes Valenzelektron, sodass im Fall von anionischen Clustern bei einer Atomanzahl von 7, 17, 19,... usw. die elektronischen Schalenabschlüsse nach dem Jellium-Modell (Abschnitt 2.2.1) vorliegen.

Während sich die Cluster aus Kupfer und Silber in ihrem elektronischen und geometrischen Aufbau, und damit auch in ihren weiteren Eigenschaften, sehr ähneln, müssen Cluster aus dem Element Gold gesondert betrachtet werden. In Gold sind die dort auftretenden relativistischen Effekte zu berücksichtigen [157–161]. Diese haben ihre Ursache in der großen Kernladung der Goldatome, die sich zusammengebaut zu Clustern auf die kernnahen s-Orbitale auswirkt. Deshalb erreichen die kernnahen Elektronen so hohe Geschwindigkeiten, dass relativistische Effekte bezüglich der Elektronenmasse auftreten. Als Folge der Massenzunahme schrumpfen die entsprechenden s-Orbitale und konzentrieren sich stärker um den Kern. Damit ist auch die Bindung des 6s-Orbitals stärker, was zu kürzeren Bindungsabständen und zur Erhöhung der Elektronenaffinität in Gold im Vergleich zu Kupfer und Silber führt. Aufgrund dieses relativistischen Effekts wird gleichzeitig die Kernladung stärker abgeschirmt, was sich wiederum auf ein Anheben der Energielevel der übrigen d-Orbitale auswirkt. Eine Verschiebung der Energieniveaus innerhalb des Clusters ist die Folge. In Festkörperform führt diese Änderung der Energie-Niveaus zu der markanten Farbe von Gold. In kleineren Au-Clustern resultiert dies in einer deutlichen Spin-Bahn-Aufspaltung der 5d-Orbitale [162], wodurch PES von kleinen Au-Clustern in ihrer Struktur deutlich von denen der entsprechenden Cu- und Ag-Clustern abweichen. Einen Überblick über einfache Modellbeschreibungen

von Metall-Clustern und über physikalische Messmethoden, wie zum Beispiel die PES zur Bestimmung der elektronischen Struktur, liefert die Publikation [30] sowie auch einige theoretische Arbeiten [163–168]. Gerade in dem Bereich der PES von Metall-Clustern wurde viel Forschungsarbeit geleistet [6, 42, 47, 115, 117, 162, 169–177].

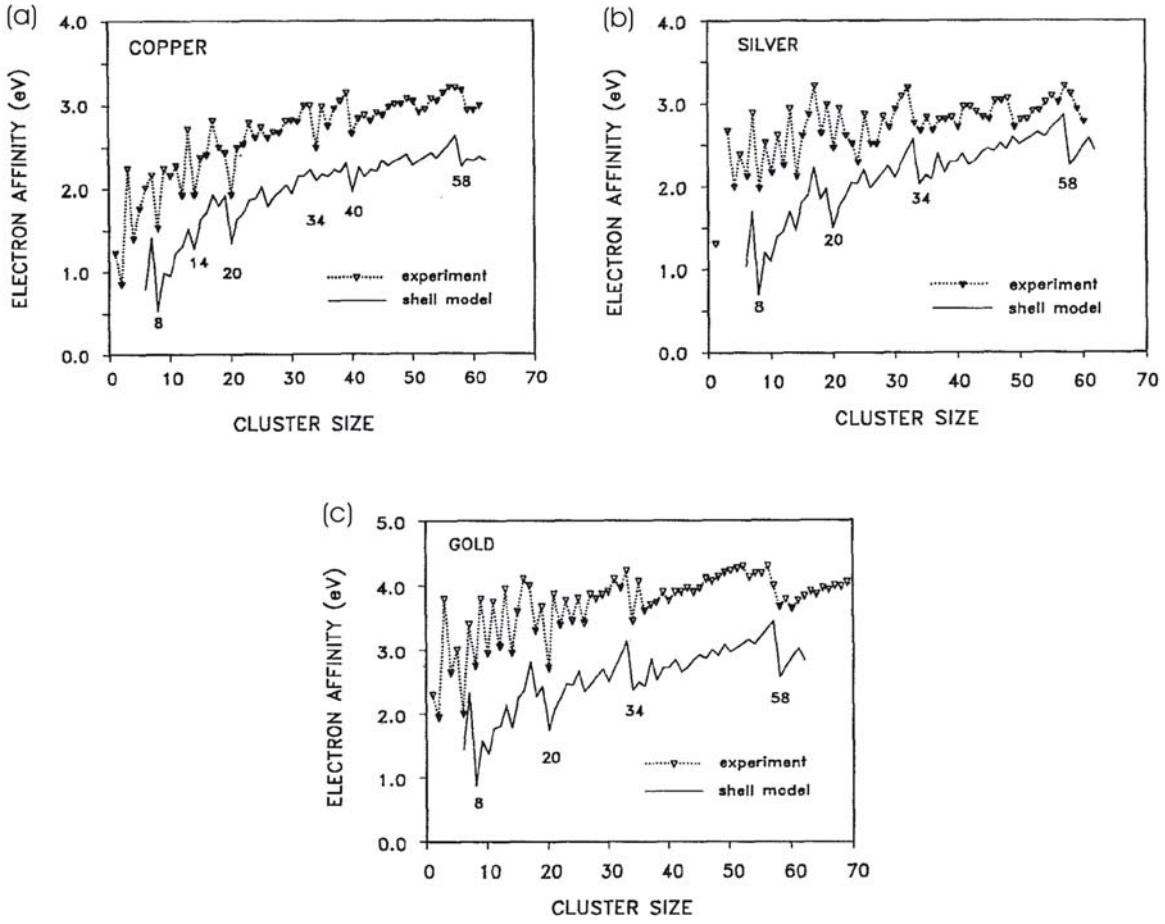

Abb. 4.1: *Gerade-Ungerade-Alternierung in den Elektronen-Affinitäten von neutralen Münzmetall-Clustern: (a) Cu_n mit n = 1 bis 61, (b) Ag_n mit n = 1 bis 60 und (c) Au_n mit n = 1 bis 97 [174]. Gold zeigt aufgrund des relativistischen Effekts ausgeprägtere Schwankungen in der Elektronen-Affinität.*

Die elektronischen Eigenschaften der Münzmetall-Cluster können in guter Übereinstimmung mit dem Schalenmodell (Abschnitt 2.2.1) erklärt werden. Zum Beispiel weisen die Münzmetalle als Cluster im Größenbereich von 8 bis 70 Atomen eine Gerade-Ungerade-Alternierung ihrer Elektronenaffinität auf, wie in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Dies lässt sich mit dem Modell der elektronischen (Inner-)Schalenabschlüsse des jeweiligen Clusters beschreiben [174]: Im Fall von *neutralen* Clustern mit einer *geraden* Atomanzahl ist das HOMO mit *zwei* Elektronen besetzt, was einer geschlossen Unterschale entspricht. Dies spiegelt sich in einer relativ geringen Elektronen-Affinität und damit auch geringen chemischen Reaktivität wider. Dagegen haben *neutrale* Cluster mit

ungerade Anzahl von Münzmetallatomen immer *ein einzelnes* ungepaartes Elektron in einem Orbital und damit also eine offene Unterschale. Deshalb weisen solche Cluster eine größere Elektronen-Affinität auf [178, 179]. In diesem Zusammenhang führt der relativistische Effekt in Gold zu einer stärkeren Alternierung in der Elektronen-Affinität als bei Cu- oder Ag-Clustern [180].

4.1.2 Geometrische Struktur

Die direkte experimentelle Bestimmung der Geometrie von Clustern ist aufgrund ihrer geringen Größe momentan nur unzureichend möglich. Daher muss auf indirekte Messmethoden zurückgegriffen werden. Beispiele für solche Verfahren sind die PES, die die Analyse des elektronischen Aufbaus durch Detektion von Photoelektronen nach Photonen-Bestrahlung ermöglicht (Abschnitt 2.2.3). Eine weitere Möglichkeit ist die Ionen-Mobilitätsmessung, welche zur Bestimmung der Stoßwahrscheinlichkeit von Clustern dient, indem Cluster durch eine mit inertem Puffergas (z. B. He) gefüllte Drift-Zelle geleitet werden. Aus der Messung ihres Stoß-Querschnitts mit diesem Gas wird auf die Kompaktheit ihrer geometrischen Struktur geschlossen [181–184]. Auch die Elektronen-Diffraktometrie an Clustern in Fallen (TIED, engl.: **T**rapped **I**on **E**lectron **D**iffraction) wird benutzt. Bei diesem Messverfahren werden Cluster in einer Falle mit einem Elektronenstrahl beschossen. Das dadurch entstehende Beugungsspektrum wird hinsichtlich geometrischer Strukturen analysiert [185, 186]. Die üblichen Cluster-Quellen

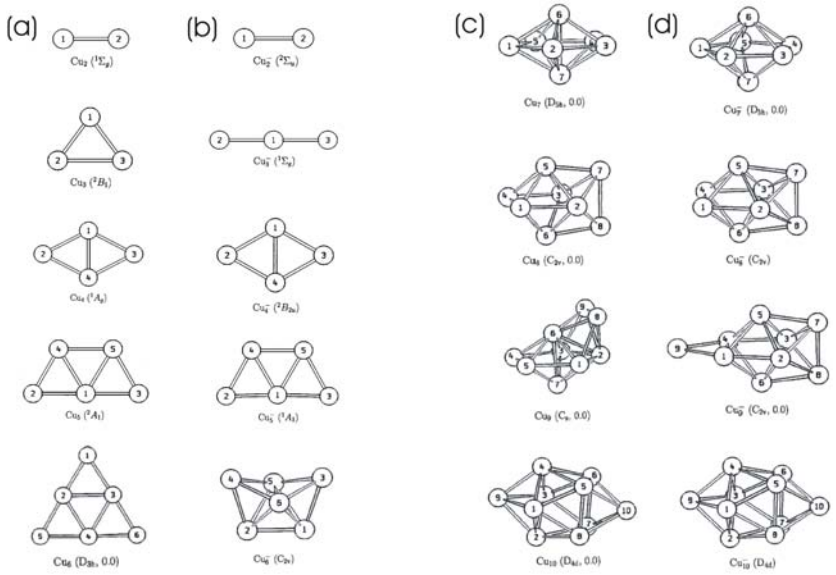

Abb. 4.2: *Die entsprechend Rechnungen energetisch günstigsten geometrischen Strukturen für kleine Cu-Cluster: Vergleich von neutralen Cu_n mit anionischen Cu_n^- (Spalte (a) und (b) für n = 2-6 sowie Spalte (c) und (d) für n = 7-10) [187].*

generieren allerdings im allgemeinen nicht nur eine große Vielfalt an unterschiedlich großen Clustern, sondern auch eine große Bandbreite an sämtlichen Isomeren, also an Clustern gleicher Masse aber mit unterschiedlicher Geometrie. Daher führt das Anwenden einer einzelnen solcher Messmethode an massenselektierten Clustern alleine nicht zu einer ausreichenden Analyse der elektronischen Struktur aufgelöst nach den unterschiedlichen Isomer-Geometrien. Erst durch Kombination der verschiedenen Methoden [188] und vor allem durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [189, 190] oder der Molekulardynamik (MD) [191, 192] kann zuverlässig auf die tatsächliche Geometrie von Clustern geschlossen werden:

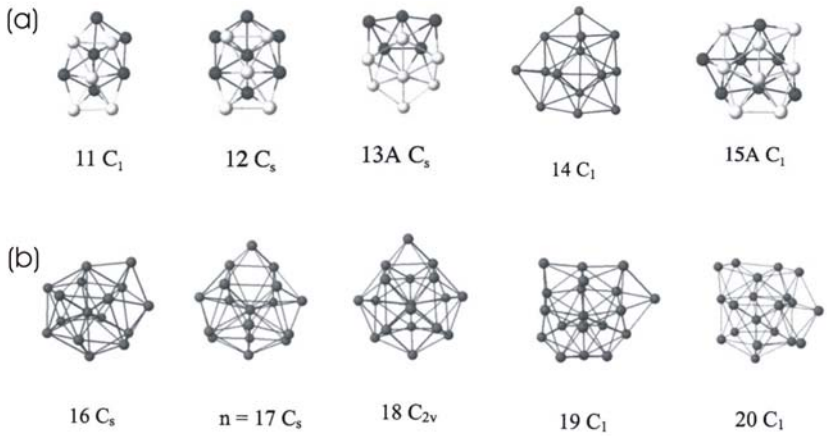

Abb. 4.3: *Die entsprechend Rechnungen energetisch günstigsten geometrischen Strukturen für kleine Cu-Cluster: Anionische Cu_n mit n = 11-15 (Spalte a) sowie mit n = 16-20 (Spalte b) [193].*

- Cu-Cluster
  DFT- und MD-Rechnungen nennen eine Anzahl von 7 Atomen für den Übergang von 2- zu 3-dimensionaler Geometrie bei neutralen Cu-Clustern [179, 191, 192, 194, 195]. Bei Kationen sollen bereits Cluster mit n = 5 Atomen 3-dimensional sein, während anionische Cluster erst ab n = 6 Cu-Atomen eine 3-dimensionale Struktur aufweisen [190, 196]. Entsprechend den Abbildungen 4.2 und 4.3 treten auffällige Unterschiede zwischen den Geometrien von kleinen Cluster-Anionen und neutralen Teilchen im Fall von Cu_3^- (linear statt trigonal wie im Cu_3), Cu_6^- (3-dimensional statt planar wie im Cu_6) und Cu_9^- (keine identische stabile Struktur im neutralen Zustand) auf [187, 197].

- Ag-Cluster
  Auch kleine Silber-Cluster liegen abhängig von ihrer Ladung in unterschiedlichen

Geometrien vor. Für neutrale Ag_n-Cluster wurde ein Übergang von der 2- zur 3-dimensionalen Struktur bei einer Atomanzahl von n = 7 berechnet, während dieser Wechsel für anionische Cluster bei n = 6 liegen soll [189, 190]. Bei kleinen Ag-Cluster-Kationen wurden 3-dimensionale Geometrien bereits ab n = 5 gemessen [23], jedoch gibt es auch widersprechende Voraussagen für einen Übergang erst bei einer Größe von n = 6 Atomen [190].

- Au-Cluster
  Die Besonderheit von Gold wird auch in der geometrischen Struktur sichtbar. Der relativistische Effekt in Au-Clustern führt zu einer relativ starken sd-Hybridisierung und d-d-Wechselwirkung [189]. Eine Folge davon ist, dass bei kleinen Au-Clustern der Wechsel von 2- zu 3-dimensionalen Strukturen erst bei höherer Atomanzahl auftritt als bei Clustern aus Cu oder Ag. Dies wird noch zusätzlich begünstigt durch das im Vergleich zu Kupfer und Silber allein in Gold vorhandene f-Orbital [47]. Wegen des großen Einflusses der d-Orbitale bei den Bindungen zeigen Au-Cluster eine stärkere Präferenz für bestimmte Bindungswinkel und damit eine rigidere geometrische Struktur als Cu- und Ag-Cluster [97, 176]. Auch bei diesem Element ist die Struktur des Clusters von seiner Ladung abhängig. DFT-Berechnungen sagen für neutrale Au-Cluster das Auftreten einer 3-dimensionalen Struktur ab einer Größe von n = 7 Atomen voraus [198], allerdings widersprechen dem andere Berechnungen mit einem Übergang erst ab n= 12 [190]. Bei positiver Ladung der Au-Cluster wurde bereits ab einer Atomzahl von n = 8 eine 3-dimensionale Geometrie berechnet, was auch experimentell bestätigt wurde [21]. Die Voraussage der Theorie bei anionischen Au-Clustern für einen solchen Übergang liegt erst ab n = 13 Atomen [189, 190]. Auch dieser Wert stimmt mit den experimentellen Befunden überein [22, 199], wobei neuere Experimente auf einen Übergang bereits bei n = 12 Atomen hindeuten [200]. Bei den planaren Clustern sticht Au_6^- mit einem großen HOMO-LUMO-Gap von 2,5 eV und relativ geringer EA heraus [201]. In Übereinstimmung von rechnerischen mit experimentellen Analysen scheinen Au-Clusteranionen ab einer Atomzahl von n = 16 eine Tendenz zur Ausbildung von sphärischen Hohlkäfig-Strukturen aufzuweisen [202]. Dabei nimmt der Au_{20}^--Cluster eine besondere Stellung ein. Dieser liegt in der Form eines Tetraeders vor (Abbildung 2.2) und gleicht damit einem Bruchteil aus der Gitterstruktur des Au-Festkörpers. Der Au_{20}^--Cluster zeichnet sich überdies durch ein relativ ausgeprägtes HOMO-LUMO-Gap von 1,77 eV aus [26], das in der gleichen Größenordnung liegt wie das vom stabilsten Fulleren C_{60} mit 1,57 eV [4, 203], und ist daher ebenfalls besonders stabil und chemisch inert.

4.1.3 Chemische Reaktivität

Wie im Kapitel 2.2 erläutert, hängen viele Eigenschaften eines Materials erheblich von der Größe der vorliegenden Teilchen ab. Die chemischen Eigenschaften von Clustern oder Nanopartikeln können sich drastisch von denen des entsprechenden Festkörpers unterscheiden. So zeigen kleinste Teilchen der Münzmetalle katalytische Reaktivitäten bezüglich der CO-Oxidation, wohingegen gerade die „Edelmetalle“ Silber und Gold in der Festkörperform chemisch inert sind [9, 10, 204–210]. Die treibende Kraft in diesem Forschungsfeld waren die Arbeiten von Haruta et al. [206, 211, 212] über katalytische Eigenschaften bei kleinen Temperaturen von Gold-Nanoteilchen. Über die chemische Reaktivität, z. B. bezüglich den Molekülen H_2, D_2 oder Methan, und speziell die Katalysefähigkeit, z. B. die CO-Oxidation, von freien oder auf Oberflächen deponierten Nanopartikeln und Clustern sind theoretische [208, 213] sowie experimentelle [205, 207, 214] Forschungen zu finden. Im folgenden wird ein zusammenfassender Überblick (Abbildung 4.4) über die O_2-Adsorption von freien Münzmetall-Clustern gegeben.

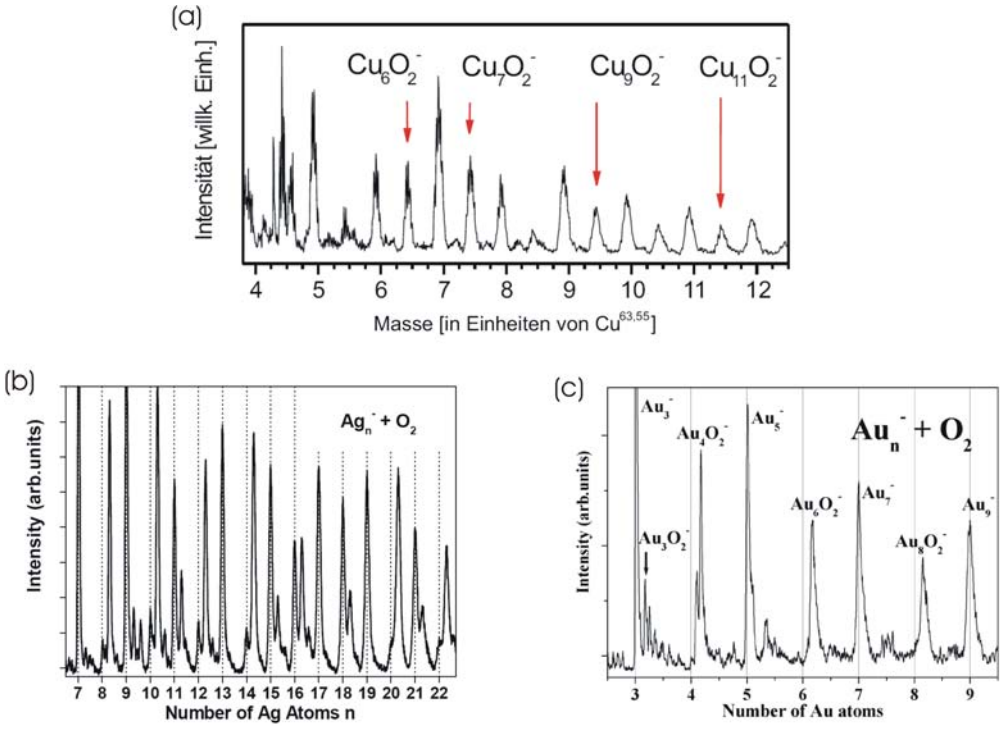

Abb. 4.4: *Massenspektrum von anionischen (a) Cu- [215], (b) Ag- [216] und (c) Au-Clustern [8] nach der Reaktion mit molekularem O_2. Die gestrichelten Linien zeigen die Lage der reinen Ag_n- bzw. Au_n-Clusterionen. Während bei Kupfer-Clusteranionen keine Tendenz in der Reaktion mit Sauerstoff sichtbar ist, zeigen Silber und Gold eine ausgeprägte gerade-ungerade-Alternierung: Anionen mit gerader Atomanzahl, d. h. ungerader Elektronenzahl, reagieren stärker mit O_2.*

- Cu-Cluster
  Theoretische Beschreibungen von neutralen Cu_n-Clustern weisen auf eine Reaktivität bezüglich O_2 mit Ausnahme von Cu_8 hin [217, 218], was auch in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden ist [219–221]. Bei den Cu-Clusterkationen zeigen vor allem Cu_3^+ und Cu_5^+ eine Reaktion mit O_2 [222, 223] Hingegen sind sämtliche kleine Cu-Clusteranionen deutlich reaktiv bezüglich Sauerstoff [204]. Das Monomer und Dimer dissoziert sogar Sauerstoff [224–226]. Eine auffällige gerade-ungerade Alternierung, wie es bei den Edelmetall-Clusteranionen der Fall ist (siehe weiter unten), tritt bei Cu_n^- jedoch nicht auf [227, 228].

- Ag-Cluster
  Nach theoretischen Berechnungen weisen sowohl neutrale Ag-Cluster als auch anionischen Ag-Cluster eine deutliche gerade-ungerade-Alternierung in ihrer Reaktion mit molekularem Sauerstoff auf [229]. Diese Eigenschaft der Anionen wurde auch experimentell nachgewiesen [204, 216]. Die Reaktivität von Ag_n^+-Clustern mit O_2 wurde experimentell [230, 231] wie auch theoretisch [229] untersucht. Eine gerade-ungerade-Alternierung wurde bei den Ag-Clusterkationen nicht gefunden.

- Au-Cluster
  Entsprechend DFT-Berechnungen reagieren bei kleinen neutralen Au_n-Clustern im Größenbereich von $1<n<6$ Atomen nur Au_3 und Au_5 mit O_2 [232]. Clusterkationen dieses Elements zeigen, bis auf die Ausnahme Au_{10}^+, keine Reaktion mit Sauerstoff [233]. Einzig bei den Clusteranionen verläuft die Sauerstoff-Reaktion mit einer deutlichen gerade-ungerade-Alternierung [10, 204, 234–237]. Au_n^--Cluster ab $n>20$, sowie Au_{16}^-, sind nicht so deutlich reaktiv mit Sauerstoff [7, 8]. Auch die chemische Reaktivität von Gold-Clustern wird durch relativistische Effekte beeinflusst [214].

Bezüglich der Adsorption von Sauerstoff an kleine anionische Münzmetall-Cluster (Atomzahl ≤ 30 bzw. 40) ist allgemein keine direkte Abhängigkeit von der Geometrie des jeweiligen Clusters, d. h. also die Art und Lage der freien Adsorbatplätze betreffend, zu erkennen [8, 174, 234, 237]. Vielmehr scheint die elektronische Struktur die entscheidende Rolle zu spielen [217, 219, 238, 239]. Die Gerade-Ungerade-Alternierung in O_2-Reaktion mit Münzmetall-Clustern kann in diesem Zusammenhang mit dem Modell des Ladungstransfers erklärt werden. In diesem Bild wird die Bindung des Münzmetall-Clusters zum O_2-Molekül durch Austausch von Ladungen bewerkstelligt. Bei geringer EA des entsprechenden neutralen Clusters (siehe Abschnitt 4.1.1) ist das zusätzliche Elektron im Anion weniger stark gebunden und begünstigt den Transfer der Ladung und damit die Bindung des O_2. Das O_2-Molekül wird als Elektronenakzeptor moleku-

lar an den Cu_n^--, Ag_n^-- oder Au_n^--Cluster chemisorbiert [34, 216, 234, 237]. Denn die anti-bindenden Molekülorbitale des O_2 (π_y^* und π_z^*) sind mit jeweils einem ungepaartem Elektron okkupiert. Dieses wechselwirkt mit dem Elektron im HOMO des Clusters. Befindet sich im HOMO des Clusteranions eine ungerade Anzahl von Elektronen (d. h. niedrige Elektronenaffinität), so wird eine Bindung zwischen Cluster und O_2 energetisch besonders günstig. Auf diese Weise kann die beobachtete Gerade-Ungerade-Alternierung bei der Adsorption von Sauerstoff auf die EA der verschiedenen Anionen zurückgeführt werden.

4.2 Aluminium-Cluster

Das Element Aluminium (vom Lateinischen „Alumen“ für Alaun als Bezeichnung für das Doppelsalz Kalium-Aluminium-Sulfat) ist in der 13. Gruppe im Periodensystem der Elemente zu finden.

4.2.1 Elektronische Struktur

Aluminium ist als ^{27}Al isotopenrein und besitzt die Elektronenkonfiguration [Ne] $3s^2$ $3p^1$. Während die 3s- und 3p-Orbitale im Festkörperzustand hybridisiert vorliegen, sind sie im Atom durch eine Energielücke von ungefähr 3,6 eV separiert [240]. Bei Al_n-Clustern bis zu einer Atomanzahl von $n \leq 5$ sind die beiden Orbitale 3s und 3p noch getrennt voneinander [29, 241]. Erst bei n = 6-8 tritt eine Vermischung dieser Valenzorbitale auf [40, 242]. Die Delokalisierung der 3 Valenzelektronen ermöglicht die Beschreibung der Cluster durch das Jellium-Modell (Abschnitt 2.2) in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden [155]. Bei den anionischen Clustern weist Al_{13}^- eine besondere Stabilität auf, da er nach dem Jellium-Modell mit 40 Valenzelektronen eine abgeschlossene Schale besitzt. Wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, ist dieser Cluster nicht nur elektronisch magisch mit einem ausgeprägten HOMO-LUMO-Gap von ungefähr 1,5 eV [242–244], sondern auch geometrisch magisch.

4.2.2 Geometrische Struktur

Kleine Aluminium-Cluster bis zu einer Atomzahl von $n \leq 5$ liegen in einer planaren Geometrie vor. Erst ab $n \geq 6$ sind die Cluster 3-dimensional [246, 247]. Dabei ist der Einfluss der Ladung des jeweiligen Clusters auf seine Struktur vernachlässigbar gering [248]. Über die Geometrie von Aluminium-Clustern gibt es theoretische Beschreibungen, z. B. DFT-Berechnungen [249–251], sowie auch experimentelle Arbeiten, z. B. PES

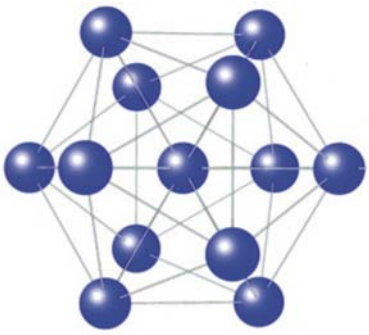

Abb. 4.5: *Geometrische Struktur des Al_{13}^--Clusters. Ein doppelt magischer Cluster mit Ikosaeder-Struktur und einem elektronischen Schalenabschluss aufgrund 40 Elektronen [245].*

[29, 40]. Der Al_{13}^--Cluster weist eine stabile Ikosaeder-Struktur (Abschnitt 2.1) mit einem Zentralatom und 12 Atomen in der umgebenden Kugelschale auf, die jeweils 20 gleichseitige Dreiecke bilden (Abbildung 4.5). Die hohe Symmetrie in der Struktur dieses doppelt magischen Cluster wird auch in PES-Messungen deutlich, da dort nur ein einziger Peak aufgrund der starken Entartung der Orbitale zu messen ist [124, 242].

4.3 Zeitaufgelöste PES

Der Vorteil von zeitaufgelöster Spektroskopie ist die Möglichkeit, ultrakurze Dynamiken, z. B. Relaxation in der elektronischen Struktur oder der Geometrie, sowie auch chemische Reaktionskinetiken, d. h. „Femto-Chemie“, in Festkörpern und Nanostrukturen in „Real-Time“ („Echtzeit“) zu messen. Diese Art der Forschung wurde erst durch die Entwicklung von ultrakurzen Femtosekunden-Lichtpulsen möglich (siehe Abschnitt 3.3.2) [14, 15, 51, 52, 58, 252–262]. Neben der 2-Photonen-PES finden auch

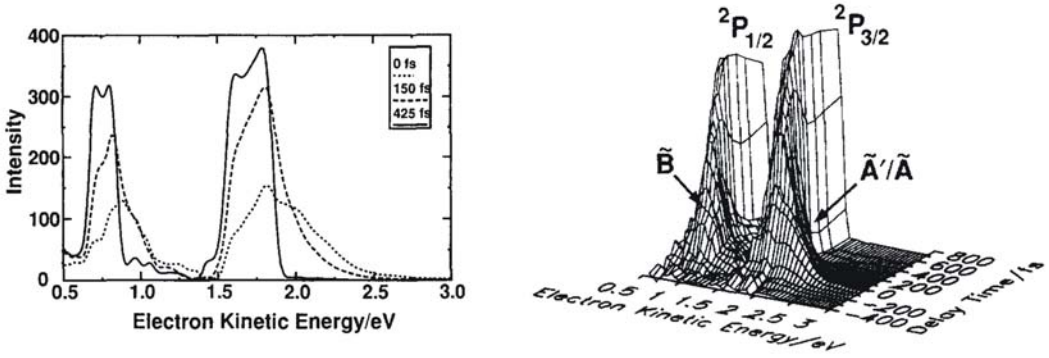

Abb. 4.6: *Dissoziationsdynamik von elektronisch angeregtem I_2^- [263]. Die sich bei größer werdenden Verzögerungszeiten herausbildenden Peaks entsprechen dem PES von I^-, wobei derjenige bei ungefähr 0,75 eV dem Übergang zum $I(^2P_{3/2})$-Zustand und bei 1,7 eV dem Übergang zum $I^*(^2P_{1/2})$-Zustand zugeordnet werden kann.*

andere zeitaufgelöste Verfahren Anwendung, wie z. B. die NeNePo-Technik (**Ne**gativ

⇒ **Ne**utral ⇒ **Po**sitive) [264], bei der durch den Pump-Puls die überschüssigen Elektronen von den massen-selektierten Clusteranionen herausgeschlagen werden, was die Cluster neutralisiert. Nach einer variablen zeitlichen Verzögerung wird der Cluster durch Entfernen eines weiteren Elektrons durch den Probe-Puls zum Kation. Dieses Photoelektron dient in einem Massenspektrometer nachgewiesen als eigentliches Messsignal bei der NeNePo-Methode.

Die erste zeitaufgelöste Messung von Dynamiken in massenselektierten Clustern erfolgte durch Neumark et al. im Jahre 1996. Mittels TR-PES wurde die Photo-Dissoziation von I_2^- Cluster-Anionen untersucht (siehe Abbildung 4.6) und die experimentellen Befunde mit quantenmechanischen Simulationen verglichen [263]. In dieser Forschungsgruppe erfolgten weitere Arbeiten bezüglich Dissoziation und Ladungstransfer-Dynamiken in Clustern [265–276]. In Zusammenarbeit mit Cheshnovsky et al. wurden Dynamiken in Wasser-Clustern [277–281] und auch zeitaufgelöste Spektroskopie an metallischen Clustern, wie z. B. an Hg_n, untersucht [282–284].

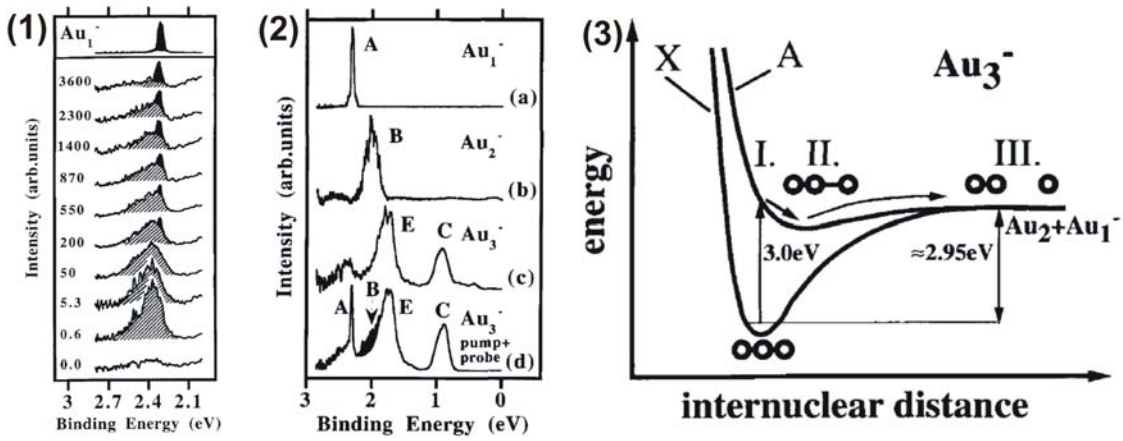

Abb. 4.7: *Photodissoziation des Au_3^--Clusters [285]: (1) Ausschnitt einer Pump-Probe-Serie zeigt einen mit zunehmender zeitlicher Verzögerung auftretenden Peak, der dem PES des Au_1^- zugeordnet werden kann. (2) Vergleich und Zuordnung der Peaks eines Pump-Probe-Spektrums bei einem Delay von 3,6 eV (d) mit den PES von Au_3^- (c), Au_2^- (b) und Au_1^- (a). (3) Schematische Darstellung des wahrscheinlichsten Zerfallskanals.*

Das erste zeitaufgelöste PES an Metall-Clustern wurde von der Gruppe Ganteför und Eberhardt et al. im Jahr 1998 publiziert und behandelt die Photodissoziation des Au_3^--Clusters [285]. Dabei konnten anhand der relativen Peak-Höhen folgende zwei Zerfallskanäle mit unterschiedlichen Auftrittswahrscheinlichkeiten nachgewiesen werden:

$$Au_3^- \overset{h\nu}{\rightarrow} (Au_3^-)^* \begin{cases} \rightarrow Au_1^- + Au_2 & (wahrscheinlichere\ Prozess) \\ \rightarrow Au_1 + Au_2^- \end{cases}$$

Für die Pump-Probe-Spektroskopiemessungen wurde ein 1-Farben-Experiment (Photonenenergie jeweils ∼3 eV) benutzt. Damit liegt die Photonenenergie gerade oberhalb der Dissoziationsschwelle. Der angeregte Zustand des Clusteranions $(Au_3^-)^*$ hat dabei eine Lebensdauer von 1500 ± 200 ps. In den Pump-Probe-Spektren tritt mit zunehmender zeitlicher Verzögerung ein Peak deutlich auf, der dem PES des Au_1^- zugeordnet werden kann (Abbildung 4.7 (1)). Vergleicht man die Pump-Probe-Spektren bei einem Delay von 3,6 ns (Abb. 4.7 (2) (d)) mit den PES des Ausgangsclusters Au_3^- (c) und den möglichen Fragmenten Au_2^- (b) und Au_1^- (a), so findet man Übereinstimmungen in den bei der TR-PES auftretenden Peaks: C und E gehören zum Au_3^-, A lässt sich Au_1^- und B lässt sich Au_2^- zuordnen. Aufgrund der Höhenrelation zwischen den Peaks A und B gilt der Zerfallskanal mit den Endprodukten Au_1^- und Au_2 als der wahrscheinlichere. Eine schematische Skizze zu den einzelnen Photodissoziationsschritten ist in Abbildung 4.7 (3) dargestellt: Nach Absorption des Pump-Pulses ($h\nu$=3.0 eV) wird Au_3^- aus seinem Grundzustand „X“ in einen angeregten Zustand „A“ bzw. $(Au_3^-)^*$ mit gleicher Geometrie (I) angehoben. Nach Relaxation in den neuen Gleichgewichtszustand (II) wird die Anregungsenergie in die Vibrationsmoden geleitet, was schließlich zur Fragmentation des Clusters (III) führt.

Die Analyse von dynamischen Prozessen in offenen d-Schalen-Metallclustern erfolgte durch Eberhardt und Neeb et al. ab dem Jahre 2000 [70, 286]. Bei einigen kleinen Metallclustern, wie zum Beispiel bei Pt_3^- [287], Pd_n^- (n=3,4,7) [288, 289] und Ni_3^- [56], wurde eine extrem kurze Lebenszeit des angeregten Zustandes von ∼100 fs gefunden. Obwohl diese Cluster nur aus einigen wenigen Atomen bestehen, liegen sie mit ihrer Dynamikgeschwindigkeit im Bereich der ultraschnellen Festkörperrelaxationen. Dies kann mit der elektronischen Struktur dieser Metallcluster erklärt werden: Aufgrund der offenen d-Schale ist eine relativ hohe DOS in der Nähe des HOMOs vorhanden, welche eine ultraschnelle Relaxation über Elektron-Elektron-Streuung begünstigt - ähnlich zur bevorzugten Festkörperdynamik.

4.3.1 Dynamiken in sp-Metallclustern

Ganteför et al. erweiterten als erste die Untersuchung von Dynamiken auf weitere sp-Metallcluster, wie Au_n^- [290], Ag_n^- [291] und Al_n^- [292]. Da der Vergleich der gemessenen Relaxationsdynamiken von photo-angeregten Cu_n^- mit denen der eben genannten sp-Metallcluster einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt, wird auf diese bisherigen Ergebnisse im folgenden näher eingegangen: Grundsätzlich weisen sp-Metallcluster eine zu den offenen d-Schalen-Metallclustern verschiedene elektronische Struktur auf. So besitzen sie eine geringere DOS in der Nähe des HOMOs, was eine schnelle Relaxa-

tion über Elektron-Elektron-Streuung behindert. Infolgedessen werden deutlich längere Lebenszeiten der angeregten Zustände in sp-Metallclustern im Vergleich zu denen der offenen d-Schalen-Metallcluster erwartet.

Silber-Cluster

Cluster	Quelle	Pump/Probe [eV]	Relaxation	Zeitkonstante
Ag_3^-	[291]	1,55 / 3,1	Ultraschnelle interne Konversion	<50 fs
Ag_7^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion	$3,8 \pm 1$ ps $9,5 \pm 2,5$ ps
Ag_8^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion	220 ± 80 fs
Ag_9^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion	170 ± 60 fs
Ag_{11}^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion	250 ± 80 fs
Ag_{14}^-	[291]	1,55 / 3,1	Ultraschnelle interne Konversion	<50 fs
Ag_{15}^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion	160 ± 50 fs
Ag_{18}^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion (Elektron-Phonon-Wechselwirkung)	400 ± 100 fs 2900 ± 1000 fs
Ag_{19}^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion (Elektron-Phonon-Wechselwirkung)	630 ± 200 fs 2700 ± 800 fs
Ag_{21}^-	[291]	1,55 / 3,1	Interne Konversion (Elektron-Phonon-Wechselwirkung)	420 ± 80 fs

Tab. 4.1: *Zusammenstellung gemessener Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände in kleinen Ag_n^--Clustern.*

Wie oben erläutert, sind aufgrund der elektronischen Struktur von Silber-Clustern Auger-artige Relaxationsprozesse wie Elektron-Elektron-Streuung unwahrscheinlich. Ebenso ist eine Energiedissipation über Elektron-Phonon-Wechselwirkung wegen der relativ großen Abstände in den Energieniveaus der kleinen Cluster ebenfalls gehemmt [291]. Damit werden in kleinen Ag-Clustern ähnliche Relaxationszeiten wie bei kleinen Au-Clustern erwartet.

Die Ag_n^--Cluster weisen jedoch im Durchschnitt eine um einige Größenordnungen schnellere Dynamik auf. Der Grund liegt in der Art und Weise der Clusterbindungen, in denen sich Ag_n^- und Au_n^- unterscheiden: Ag_n^--Cluster bilden hauptsächlich chemische Bindungen über ihre s-Elektronen. Der Beitrag der d-Elektronen ist dabei gering [176]. Die aus sp-Orbitalen geformten Bindungen sind in ihrer räumlichen Ausrichtung deutlich flexibler als Bindungen aus d-Orbitalen, die in Au-Clustern vorwiegend vorhanden sind (siehe Abschnitt 4.1.2). Somit liegt ein möglicher Relaxationsmechanismus für diese vergleichsweise schnellen Dynamiken in den Ag-Clustern in ihrer Eigenschaft, eine nicht-strahlende Geometrie-Änderung in Form einer Jahn-Teller-Verformung vorzunehmen. Dieses Konzept wurde von Kresin et al. [97] zum ersten mal in der Clusterforschung dafür herangezogen, um die unerwartet schnelle Relaxation des doppelt magischen Al_{13}^- zu erklären (siehe nachfolgenden Abschnitt). In einem Clemenger-Nilsson-Diagramm werden die elektronischen Niveaus in Abhängigkeit von der Clusterform

graphisch dargestellt (Abb. 2.6), um eine Relaxation mittels Schnittpunkt von elektronischen Zuständen, sogenannte „Conical Intersections“ bei einer internen Konversion zu verdeutlichen (siehe Abschnitt 2.2.7). Im Folgenden wird die Dynamik in kleinen Ag-Clustern im einzelnen beschrieben:

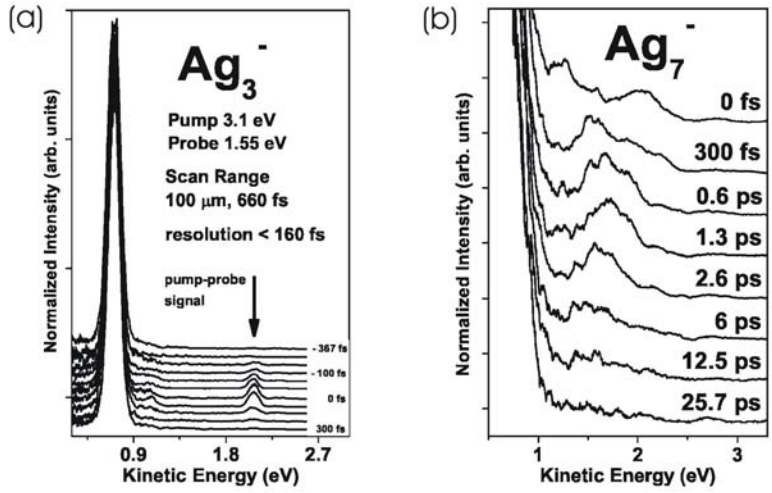

Abb. 4.8: *Serien zeitaufgelöster PES (Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV) von (a) Ag_3^- und (b) Ag_7^- [291].*

- Ag_3^--Cluster
  Die Relaxationszeit für Ag_3^- ist mit <50 fs sehr gering und fällt damit in den Größenbereich der ultraschnellen Dynamiken in Festkörpern (Abb. 4.8 (a)). Als Grund dafür kann eine schnelle Geometrie-Änderung als Relaxationskanal angeführt werden [291]. Die Tatsache, dass anionische Ag_3-Cluster trigonal sind, wohingegen neutrale Ag_3-Cluster eine lineare Struktur besitzen [189, 190], unterstützt diesen Vorschlag. Unter der Annahme, das angeregte Ag_3-Clusteranion läge ebenfalls trigonal vor, erzwingt das vom Probe-Pulse verursachte Photodetachment eine Geometrie-Änderung hin zur linearen Struktur des neutralen Clusters. Der Ag_3^--Cluster wurde auch mithilfe des NeNePo-Verfahrens in der Gruppe Wöste et al. untersucht [258, 293, 294]. Dabei wurde eine deutlich längere Relaxationsdauer von ∼700 fs gemessen. Da dieses Experiment mit anderen Pump- und Probe-Energien arbeitet, können somit Anregungen in andere Zustände und folglich auch andere Relaxationskanäle begünstigt werden, was einen direkten Vergleich mit den Daten mittels TR-PES von der Gruppe Ganteför et al. erschwert. Im neutralen Ag_3-Cluster ultra-gekühlt in einem He-Tropfen wurde mittels TR-PES in der Gruppe Meiwes-Broer et al. eine relativ lange Lebenszeit von $5,7 \pm 0,6$ ns gemessen [295]. Aber auch in diesem Fall lassen sich schon aufgrund der unterschiedlichen Geometrien der neutralen und anionischen Teilchen

keine einfachen Analogien zum Ag_3^- ziehen.

- Ag_7^--Cluster
  Unter den betrachteten Silber-Clustern hat Ag_7^- als elektronisch magischer Cluster das größte HOMO-LUMO-Gap mit 1,3 eV [42], sodass eine schnelle Relaxation über Auger-artige Wechselwirkungen untersagt ist. In dem entsprechenden Clemenger-Nilsson-Diagramm (siehe Abbildung 2.6) wird sichtbar, dass bis zum Schnittpunkt von zwei Energieniveaus (Conical Intersection) ausgehend von der elektronischen Struktur des Ag_7^--Clusters eine relativ große Geometrie-Änderung notwendig wäre. Somit ist die interne Konversion als schneller Relaxationskanal unwahrscheinlicher als in bei den benachbarten Clustergrößen, was die relativ lange Lebensdauer des angeregten Zustands in Ag_7^- erklärt. Im TR-PES von Ag_7^- (Abb. 4.8 (b)) wird bei einer kinetischen Energie von 2,09 eV ein zeitabhängiges Signal sichtbar, welches mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Pulse abnimmt. Dieser Intensitätsverlust erfolgt jedoch in einer komplexen Kombination von Veränderungen der Signalform, Position und Intensität. Aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnte dieses Verhalten nicht eingehender analysiert werden [291]. Der komplizierte Relaxationsmechanismus konnte daher nur näherungsweise mit zwei Zerfallskanälen mit den Dauern von $3,8 \pm 1$ ps und $9,5 \pm 2,5$ ps beschrieben werden. Die beiden Relaxationszeiten sind um ungefähr eine Größenordnung länger als die der anderen kleinen Ag_n^--Cluster (n = 3 bis 21). Ein langlebiger angeregter Zustand des mit 8 Elektronen elektronisch magischen Silber-Cluster allerdings in Form seines neutralen Zustand Ag_8 in He-Tropfen ultragekühlt konnte ebenfalls von anderen Arbeitsgruppen nachgewiesen werden [296–299].

- Ag_n^--Cluster (n=8,9,11,14,15 und 21)
  Die TR-PES (Abb. 4.9 (a)) von Ag_n^- (n=8,9,11,14,15 und 21) zeigen das Auftreten von unterschiedlichen Cluster-Relaxationsmechanismen, wobei die interne Konversion als dominierender Prozess angesehen wird [69]. In Ag_8^-, Ag_9^-, Ag_{11}^- und Ag_{15}^- erfolgt die Relaxation mit ∼200 fs, wohingegen Ag_{14}^- eine extrem kurze Lebensdauer von <50 fs aufweist. Entsprechend den weiter unten erläuterten Annahmen für Ag_n^--Cluster mit ≥ 18 ist die Lebenszeit des angeregten Zustands in Ag_{21}^- mit 420 ± 80 fs ungefähr doppelt so lang wie bei den kleinen Ag-Clustern.

- Ag_{18}^--Cluster
  Die untersuchten Cluster mit einer Anzahl von ≥ 18 Atomen liegen im Bereich des elektronischen Schalenabschlusses bei 18 bzw. 20 Elektronen. Somit wird ihnen eine eher starre Struktur zugeordnet, da magische Cluster vornehmlich Kugelgestalt

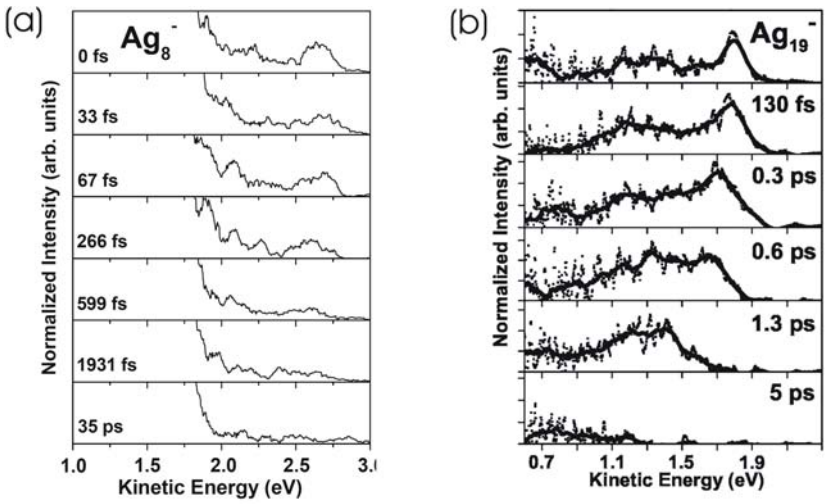

Abb. 4.9: *Serien zeitaufgelöster PES (Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV) von (a) Ag_8^- [69] und (b) Ag_{19}^- [291].*

einnehmen. Damit ist der Zerfallskanal via interne Konversion für Ag_n^- mit n≥18 stärker behindert als bei kleineren Clustern, was die um das Doppelte längere Relaxationszeiten erklärt. Gleichzeitig nimmt die Wahrscheinlichkeit für andere Relaxationsprozesse aufgrund der größeren Elektronenanzahl und damit höheren DOS in der Nähe des HOMOs zu. So weisen auch die Spektren von Ag_{18}^- das Vorhandensein von zwei Relaxationsmechanismen auf. Ein Pump-Probe-Signal bei einer kinetischen Energie von 2,2 eV wandert mit zunehmendem Zeitintervall zu niedrigeren kinetischen Energien hin zu einem breiten Peak. Dieser Peak-Shift erfolgt mit einer Zeitkonstante von 400 ± 100 fs. Der breite Peak bei kleineren kinetischen Energien nimmt ebenfalls mit zunehmender Zeit ab. Er besitzt eine längere Lebensdauer von $2,9 \pm 1$ ps [69]. Aufgrund des unzureichenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ließen sich keine weiteren Analysen vornehmen - es wird jedoch vermutet, dass ähnliche Prozesse wie beim Ag_{19}^- (siehe unten) ablaufen.

- Ag_{19}^--Cluster
  Bei der zeitaufgelösten PES von Ag_{19}^- (Abb. 4.9 (b)) ist die Beschreibung der Dynamik durch zwei unterschiedlich schnelle Prozesse möglich. Der Pump-Probe-Peak bei einer kinetischen Energie von 1,8 eV schiebt mit ansteigendem Delay zu kleineren kinetischen Energien mit einer Zeitkonstante von 630 ± 200 fs. Anschließend verliert dieser verschobene Peak zunehmend an Intensität. Dieser Prozess erfolgt mit einer Dauer von $2,7 \pm 0,8$ ps. Der Ag_{19}^--Cluster weist einen elektronischen Schalenabschluss auf und kann als magischer Cluster als geometrisch fest mit klarer Tendenz zu einer Kugelform aufgefasst werden [291]. Unter der Annahme einer rigiden Struktur und damit dem Unterdrücken von interner Konversion

wird für die beiden langen Lebenszeiten die Abfolge von zunächst Energiedissipation durch eine Bewegung des angeregten Elektrons innerhalb der nah benachbarten 1f-Energiebänder bis zu ihrer unteren Kante und die sich daran anschließende etwas länger dauernde Elektron-Phonon-Wechselwirkung hin zum 2s-Niveau bis zur vollkommenen Thermalisierung der Anregungsenergie vermutet [69].

Gold-Cluster

Cluster	Quelle	Pump/Probe [eV]	Relaxation	Zeitkonstante
Au_1^-	[104]	1,5 / 3,1	Nicht-resonanter Übergang	100 ± 40 fs
Au_2^-	[104]	1,5 / 3,1	Nicht-resonanter Übergang	120 ± 30 fs
Au_3^-	[285, 290]	3,1 / 3,1	(Vibron. Wellenpaketbewegung) Fragmentation	1500 ± 200 ps
Au_4^-	[104]	1,5 / 3,1	Nicht-resonanter Übergang	90 ± 20 fs
Au_4^-	[104]	3,1 / 1,5	Feshbach-Resonanz	280 ± 90 fs
Au_5^-	[300]	1,56 / 3,12	Vibron. Wellenpaketbewegung IVR	$\sim$1 ps
Au_6^-	[244, 290]	1,5 / 3,1	(unbekannt)	$1,2 \pm 0,3$ ns
Au_6^-	[300–302]	1,56 / 3,12	Fluoreszenz	$>$90 ns
Au_7^-	[300]	1,56 / 3,12	Interne Konversion Aufschmelzen	$1,8 \pm 0,3$ ps
Au_7^-	[302]	3,12 / 1,56	Interne Konversion IVR	$\sim$1 ps
Au_8^-	[300]	1,56 / 3,12	Interne Konversion Aufschmelzen	$\sim$680 fs
Au_{14}^-	[302]	3,12 / 1,56	(Elektron-Elektron-Streuung) Elektron-Phonon-Wechselwirkung IVR	$1,4 \pm 0,4$ ps
Au_{20}^-	[302]	3,12 / 1,56	(Elektron-Elektron-Streuung) Elektron-Phonon-Wechselwirkung IVR	$1,2 \pm 0,2$ ps

Tab. 4.2: *Zusammenstellung gemessener Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände in kleinen Au_n^--Clustern.*

Kleine Au_n^--Cluster zeigen grundsätzlich das für sp-Metallcluster erwartete Verhalten von großen Lebenszeiten der angeregten Zustände. So weisen die beiden Cluster Au_3^- und Au_6^- eine Lebenszeit von > 1 ns auf [104, 244, 285, 290, 300, 301]. Dies begründet sich im relativistischen Effekt, welcher ein großes Aufsplitten der Molekular-Orbitale, also einen großen Abstand zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus bewirkt (siehe Abschnitt 4.1.1). Als Folge davon ist die DOS in der Nähe des HOMOs in Gold geringer im Vergleich zu anderen sp-Metallcluster, was eine schnelle Relaxation über Auger-artige elektronische Wechselwirkungen stark behindert. Aus diesem Grund ist aber auch eine Anregung in resonante Zustände durch einen Pump-Puls mit fester Photonenenergie nicht bei allen Au_n^--Clustern möglich. Dies spiegelt sich in einer ultrakurzen Lebenszeit in bestimmten Au-Clustern entgegen den Erwartungen wider, da nur nicht-resonante Übergänge stattfinden. Dies ist zum Beispiel in Au_1^-, Au_2^- und Au_4^- mit Lebensdauern der angeregten Zuständen von $\sim$100 fs der Fall [104, 290]. Die Dynamik von kleinen Au-Clustern wird im Folgenden einzeln beschrieben:

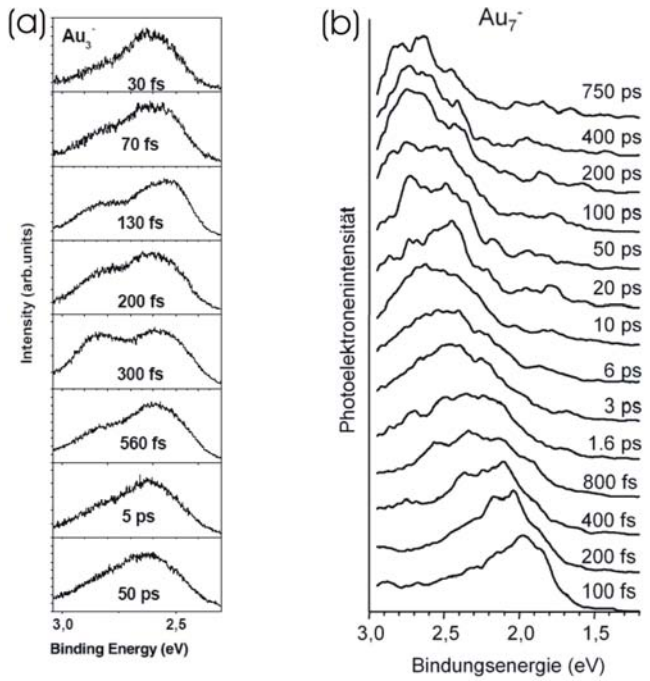

Abb. 4.10: *Serien zeitaufgelöster PES von Au_3^- und Au_7^-. (a) Die Feinstruktur bei Au_3^- (in der Größe schwankende Peaks bei 2,5 eV und 2,8 eV) lässt sich auf eine schnelle vibronische Wellenpaketbewegung zurückführen (Pump: 1,5 eV und Probe: 3,05 eV) [290]. (b) Au_7^- mit Pump: 1,56 eV und Probe: 3,12 eV [302].*

- Au_3^--Cluster
  Bei der TR-PES (Pump: 1,5 eV und Probe: 3,05 eV) von Au_3^- in der Gruppe von Ganteför et al. wurde eine Feinstruktur im Spektrum entdeckt (siehe Abbildung 4.10 (a)) [104, 290]. Sie äußert sich in einer zeitlichen Schwankung zwischen den beiden Peaks bei einer Energie von 2,5 eV und 2,8 eV. Dies kann auf eine schnelle vibronische Wellenpaketbewegung hin zur neuen Gleichgewichtsstruktur des angeregten Zustandes zurückgeführt werden - ähnlich dem beim Na_2^+-Cluster beobachteten Effekt [303]. Während des Oszillierens der Au-Atome um die neue Gleichgewichtsposition wird die überschüssige Anregungsenergie allmählich in die unterschiedlichen Freiheitsgrade dissipiert, sodass statt der Feinstruktur nach längeren Zeiten schließlich ein breiter Einzelpeak auftritt. Wie weiter oben erläutert, tritt bei höherer Anregung eine photo-induzierte Dissoziation (siehe Abb. 4.7) mit einer Zeitkonstanten von 1500 ± 200 ps auf.

- Au_5^--Cluster
  In einer Zusammenarbeit von Bonačić-Koutecký et al. und Eberhardt et al. wurde mithilfe zeitaufgelöster 2-Photonen-PES (Pump: 1,56 eV und Probe: 3,12 eV) eine Feinstruktur im Spektrum des Au_5^- beobachtet [300]. Diese ist wiederum auf eine

vibronische Wellenpaketbewegung zurückzuführen, was auch mit Berechnungen nachvollzogen werden konnte. Ab einer Verzögerungszeit von ungefähr 1 ps findet eine deutliche Peakverbreiterung und Intensitätstabnahme statt. Als Ursache dafür wird eine Schwingungsenergie-Umverteilung (IVR) sowie die Kopplung an weitere Schwingungsmoden angenommen [302].

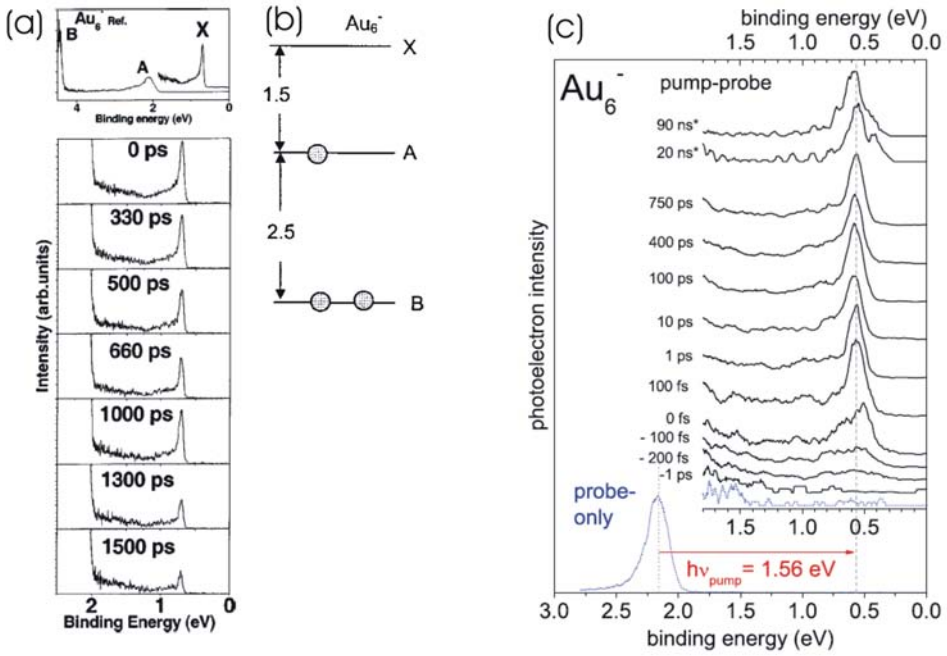

Abb. 4.11: *Serien zeitaufgelöster PES von Au_6^-. (a) Au_6^- mit Pump: 1,5 eV und Probe: 3,05 eV [244]. Der zeitabhängige Peak liegt bei 0,8 eV. Zum Vergleich ist als oberstes Diagramm ein Standard-UPS-Spektrum aufgenommen mit einer Photonenenergie von 4,66 eV dargestellt. (b) Schematische Darstellung des Energiediagramms der Valenzelektronenstruktur von Au_6^-: Die Bezeichnungen „A“, „B“ und „X“ beziehen sich auf die elektronischen Zustände im UPS-Spektrum in (a) [244]. (c) Au_6^- mit Pump: 1,56 eV und Probe: 3,12 eV. Unten ist ein Standard-PES mit einer Photonenenergie von 3,12 eV gezeigt. Bei den beiden Spektren zu sehr langen Delays (20 ns und 90 ns) wurde eine Energie von 3,5 eV für den Probe-Puls benutzt [301].*

- Au_6^--Cluster
  Abbildung 4.11 (a) zeigt eine Serie von TR-PES des Au_6^--Clusters bei einer Pump-Energie von 1,5 eV und einer Probe-Energie von 3,05 eV aufgenommen in der Arbeitsgruppe Ganteför et al. [244, 290]. Der angeregte Zustand wird hier durch einen Peak bei einer Bindungsenergie von 0,8 eV deutlich, welcher mit zunehmender Verzögerungszeit an Intensität verliert. Auch dieser Zustand ist mit einer Dauer von $1,2 \pm 0,3$ ns relativ langlebig, was sich wiederum auf den relativistischen Effekt zurückführen lässt. Dieser bewirkt nämlich im Au_6^--Cluster ein großes HOMO-LUMO-Gap von 2,5 eV (Abb. 4.11 (b)) [174, 189] und unterdrückt schnel-

le Relaxationsmechanismen (siehe Abschnitt 4.1.1). In den Arbeitsgruppen von Häkkinen und Eberhardt et al. wurde eine noch längere Lebenszeit beim Au_6^--Cluster von mehr als 90 ns desselben angeregten Zustandes beobachtet [300–302]. Hier wurden zeitaufgelöste PES mit einer Pump-Energie von 1,56 eV und einer Probe-Energie von 3,12 eV aufgenommen. Wie in Abbildung 4.11 (c) zu sehen ist, liegt der Pump-Probe-Peak bei einer Bindungsenergie von 0,6 eV, welcher in Form und Intensität in einem Zeitfenster von über 90 ns stabil ist. Dieses Verhalten wird auf der Grundlage der speziellen Geometrie des Au_6^-- Clusters sowie der Symmetrie der an der Dynamik beteiligten Orbitale mithilfe berechneter Absorptionsspektren und Betrachtungen der Polarisationsabhängigkeit der beteiligten Übergänge erklärt. Als möglicher Relaxationskanal wird dabei die spontane Emission eines polarisierten Photons (Fluoreszenz) angenommen, wobei jedoch die berechnete Fluoreszenzlebensdauer deutlich über dem untersuchten Zeitfenster liegt und daher experimentell nicht überprüft werden konnte [301].

- Au_7^--Cluster
  Die Dynamik im Au_7^--Cluster wurde von Bonačić-Koutecký et al. und Eberhardt et al. untersucht (Abb. 4.10 (b)). Die zeitabhängigen Spektren (Pump: 1,56 eV und Probe: 3,12 eV) zeigen ein deutliches Wandern des Pump-Probe-Peaks von einer anfänglichen Bindungsenergie um 2,0 eV zu 2,6 eV mit einer Dauer von $1,8 \pm 0,3$ ps [300, 302]. Dieser Energie-Shift wird durch den Mechanismus der internen Konversion erklärt, bei der die Energie aus der elektronischen in die vibronische Struktur des Clusters übergeht. Dies führt zu einer Erhöhung der Vibrationstemperatur und schließlich zum Schmelzen des Clusters. Die Schmelztemperatur wurde dabei auf Basis des Lindemann-Kriteriums [1, 304] bestimmt. Durch Vertauschen der Photonenenergien für Anregung und Abfragen (also Pump: 3,12 eV und Probe: 1,56 eV) wurden weitere elektronische Anregungen in drei Energiebereichen gemessen [302]. Die Dynamiken in den unterschiedlichen Bereichen zeigten sich als nicht unabhängig voneinander, sondern über einen sequentiellen Übergang verschiedener elektronisch angeregter Zustände und damit über einen Populationstransfer miteinander korreliert. Als dominierende Relaxationsmechanismen werden interne Konversion und IVR angesehen.

- Au_8^--Cluster
  Analysen des Au_8^- sind ebenfalls in der oben genannten Arbeit (Pump: 1,56 eV und Probe: 3,12 eV) zu finden. Analog zum Au_7^- zeigt auch Au_8^- eine Energieverschiebung des Pump-Probe-Peaks zu höheren Bindungsenergien von ungefähr 1,2 eV zu 1,7 eV und anschließender Linienverbreiterung. Dies wird auch hier als Folge einer internen Konversion in den elektronischen Grundzustand [300, 302] betrach-

tet. Durch den Energiefluss in das vibronische System wird der Au_8^--Cluster aufgeschmolzen, wobei die Zeitkonstante bis zu diesem Schmelzübergang zu ∼680 fs bestimmt wurde.

- Au_{14}^--Cluster
  Das zeitaufgelöste PES-Spektrum (Pump: 3,12 eV und Probe: 1,56 eV) von Au_{14}^- zeigt eine breite Intensitätsverteilung bei kleiner kinetischer Energie und einen schwach ausgeprägten Peak bei ungefähr 1,6 eV [302]. Mit einer Zeitkonstante von $1,4 \pm 0,4$ ps erfolgt eine Verschiebung dieses Peaks zu niedrigeren kinetischen Energien hin. Der Au_{14}^--Cluster weist ein HOMO-LUMO-Gap von um die 1,0 eV auf und das HOMO, aus dem die Elektronen angeregt werden, hat einen merklichen d-artigen Charakter und damit eine relativ hohe DOS [189, 305]. Mit der hohen Anregungsenergie von 3,12 eV können daher eine große Anzahl von unterschiedlichen elektronisch angeregten Zuständen okkupiert werden. Die angeregten Zuständen können über unterschiedliche Mechanismen relaxieren. Die gemessenen zeitabhängigen PES scheinen eine Mittelung sämtlicher auftretender Relaxationskanäle zu zeigen, die mit dem verwendeten Messverfahren nicht mehr einzeln getrennt werden konnten.

- Au_{20}^--Cluster
  Messungen am Au_{20}^- (Pump: 3,12 eV und Probe: 1,56 eV) zeigen eine dem Au_{14}^- ähnliche Charakteristik. In den Spektren ist keine eindeutige Struktur zu erkennen, allerdings gibt es eine Tendenz zur Verschiebung der Intensität hin zu kleineren kinetischen Energien [302]. Auch hier wird von der Beobachtung von parallel ablaufenden, sich gegenseitig überlagernden, unterschiedlichen Relaxationsprozessen ausgegangen mit einer mittleren Zeitkonstanten von $1,2 \pm 0,2$ ps.

Die geometrische Struktur von Au_n^- ist im Gegensatz zu Cu_n^-- oder Ag_n^--Clustern dominiert von Bindungen durch d-Elektronen sowie der starken Spin-Orbit-Wechselwirkung (Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2), was sich in den planaren Strukturen der anionischen Au-Cluster bis zu hohen Clustergrößen von 13 Atomen zeigt [22, 189]. Diese relativ starre Struktur von kleinen Au-Clustern verhindert eine schnelle Relaxation über eine Geometrie-Änderung. Der Zerfallskanal des Conical Intersection über interner Konversion ist somit bei Au-Clustern im Unterschied zu Cu- und Ag-Clustern nicht wahrscheinlich.

Aluminium-Cluster

Die Relaxationsdynamik in kleinen Al_n^--Clustern wurde ebenfalls mittels zeitaufgelöster 2-Photonen-Spektroskopie untersucht [46, 244, 292]. Für die Anregung wurde eine Pho-

Cluster	Quelle	Pump/Probe [eV]	Relaxation	Zeitkonstante
Al_2^-	[46]	1,5 / 3,1	Nicht-resonanter Übergang	60 ± 30 fs
Al_6^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	460 ± 120 fs
Al_7^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	390 ± 70 fs
Al_8^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	380 ± 120 fs
Al_9^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	210 ± 50 fs
Al_{10}^-	[46, 292]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	210 ± 70 fs
Al_{11}^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	260 ± 120 fs
Al_{12}^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	350 ± 100 fs
Al_{13}^-	[46, 97, 244]	1,5 / 3,1	Interne Konversion	230 ± 70 fs
Al_{14}^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	300 ± 90 fs
Al_{15}^-	[46]	1,5 / 3,1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	320 ± 120 fs

Tab. 4.3: *Zusammenstellung gemessener Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände in kleinen Al_n^--Clustern.*

tonenenergie von 1,55 eV und für das Abfragen des angeregten Zustandes 3,1 eV benutzt. Im Folgenden wird die Dynamik der einzelnen kleinen Al-Cluster beschrieben:

- Al_2^--Cluster
  Im TR-PES von Al_2^- ist ein zeitabhängiger Peak bei einer Bindungsenergie von $\sim$1,55 eV zu erkennen, welcher mit 60 ± 30 fs nur eine sehr kurze Lebensdauer hat. Dies lässt auf die Anregung in einen nicht-resonanten Zustand schließen [46, 292].

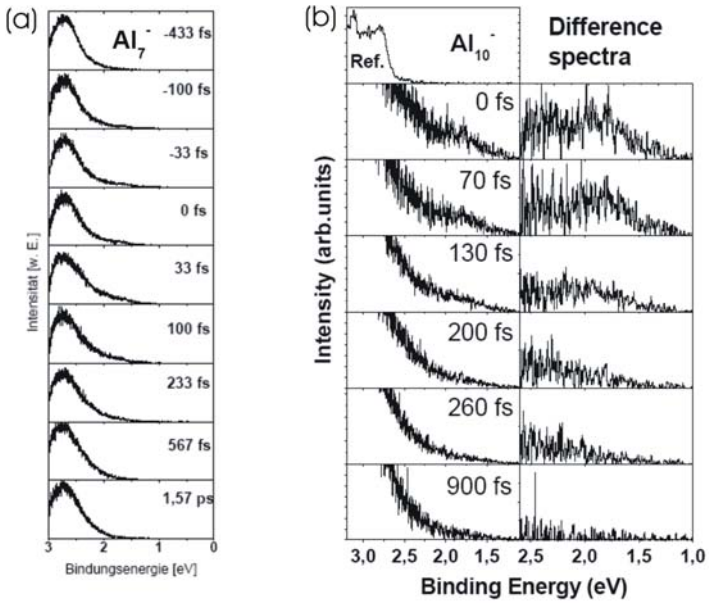

Abb. 4.12: *Serien zeitaufgelöster PES von Al_7^- und Al_{10}^-. (a) Al_7^- mit Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV [46]. (b) Al_{10}^- als Differenzspektrum (Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV). Zum Vergleich ist oben ein Standard-PES (Photonenenergie 5,0 eV) gezeigt [292].*

- Al_n^--Cluster (n=6-15)
  Die Pump-Probe-Untersuchungen an weiteren Al_n^--Clustern mit n=6-15 zeigen

alle ein ähnliches Verhalten (Abbildung 4.12). Sie weisen eine relativ kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes zwischen 210 fs und 460 fs auf entgegen den Erwartungen für sp-Metallcluster [46, 292]. Die Ursache wird in einer möglichen Elektronen-Phonon-Wechselwirkung gesehen, welche gerade bei größeren Al_n^--Clustern, wie zum Beispiel bei Al_{10}^--Cluster, wegen einer relativ hohen DOS in der Nähe des HOMOs auftreten können [40, 242]. Damit ist die Relaxationsdynamik in kleinen Al_n^--Clustern zwei- bis dreimal langsamer als in den kleinen d-Metallclustern (n<7) Pt_n^- [287] und Pd_n^- [288, 289], aber dennoch in derselben Größenordnung wie Ni_n^--Cluster [56].

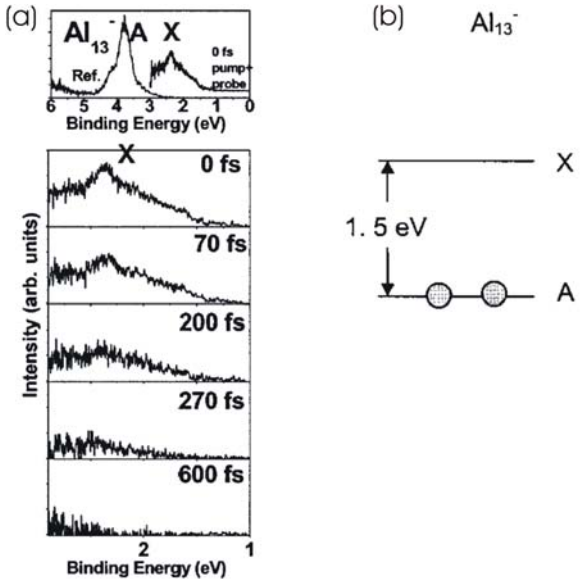

Abb. 4.13: *Serien zeitaufgelöster PES von Al_{13}^-. (a) Al_{13}^- mit Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV. Der Peak „X“ bei ungefähr 2,3 eV lässt sich einem angeregten Zustand zuordnen. Zum Vergleich ist oben ein Standard-UPS-Spektrum mit einer Photonenenergie von 6,4 eV (mit TR-PES beim Zeitdelay 0 s als Inset) dargestellt [244]. (b) Schematische Darstellung des Energiediagramms der Valenzelektronenstruktur von Al_{13}^-: Die Bezeichnungen „A“ und „X“ beziehen sich auf die elektronischen Zustände im UPS-Spektrum [244].*

- Al_{13}^--Cluster

  Der Al_{13}^--Cluster ist ein doppelt magischer Cluster. Er liegt in einer stabilen ikosaedrischen Geometrie vor und weist mit 40 Elektronen einen elektronischen Schalenabschluss nach dem Jellium-Modell auf (siehe Abschnitt 4.2). Die Photonenenergie des Pump-Pulses ist gerade ausreichend, um das große HOMO-LUMO-Gap von ungefähr 1,5 eV zu überwinden. Der Al_{13}^- liegt aufgrund seiner elektronischen und geometrischen Eigenschaften in einer hohen Symmetrie vor, was durch den einzelnen Peak „A“ im PES-Referenzspektrum (siehe Abbildung 4.13 (a) oben) zum Ausdruck kommt. Das zeitabhängige Pump-Probe-Signal „X“

(Abb. 4.13 (a) und (b)) ist zum Teil von einem konstanten breiten Hintergrundsignal, verursacht durch einen 2-Photoneneffekt des Probe-Pulses, überlagert. Die Lebensdauer dieses angeregten Zustandes wurde zu ∼230 fs bestimmt [244]. Wie bereits oben erläutert wurde, entspricht diese kurze Relaxationsdauer nicht den Erwartungen für sp-Metallcluster. Vielmehr würde man beim doppelt magischen Al_{13}^--Cluster mit großem HOMO-LUMO-Gap sogar eine noch stärkere Behinderung der schnellen Relaxationsprozesse und damit eine deutlich längere Lebenszeit des angeregten Zustands erwarten. Das Auftreten von kollektiven elektronischen Anregungen, wie Bulk- oder Oberflächenplasmonen, kann bei diesen Messungen ausgeschlossen werden, da sie in Aluminium bei höheren Energien um 10 eV liegen [292]. Die gemessene Relaxationszeit von Al_{13}^- spiegelt jedoch in keinem Fall seine „magischen Eigenschaften“ wider, vielmehr liegt die Lebensdauer im gleichen Größenbereich wie für die anderen kleinen, nicht-magischen Al_n^--Cluster (n=6-15) und hebt sich nicht merklich von diesen ab. Durch Berechnungen konnte für den Al_{13}^--Cluster nachgewiesen werden, dass dessen schnelle Relaxation weitestgehend unabhängig von seiner elektronischen Struktur abläuft, da diese eine Relaxation via Elektron-Elektron- sowie Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Al_{13}^- nahezu unmöglich macht. Vielmehr liegt der dominante Faktor in einer schnellen kohärenten vibronischen Anregung, die zu einer Geometrie-Änderung des Cluster-Kerns führt, ähnlich einer Jahn-Teller-Verformung bzw. einer kohärent verlaufenden internen Konversion [97]. Die Veränderung der Lage der einzelnen Energieniveaus und mögliche Schnittpunkte zwischen ihnen wird mithilfe von Clemenger-Nilsson-Diagrammen graphisch dargestellt (Abschnitt 2.2.2).

4.3.2 Photochemie in Silber-Clustern

Bei der experimentellen Untersuchung von chemischen Reaktionen sind oft nur der Ausgangs- und der Endzustand bekannt. Der zeitliche Verlauf und die Art und Weise der chemischen Dynamik im einzelnen ist dabei nicht so einfach zugänglich. Die Pump-Probe-PES mittels ultrakurzen Femto-Laserpulsen ermöglicht es, den Ablauf von photo-angeregten chemischen Reaktionen in „Echtzeit“ zu verfolgen. Diese sogenannte „Femtochemie“ wurde Ende der 1980er Jahre durch die grundlegenden Arbeiten von Zewail et al. eingeleitet [306, 307]. Im Jahre 1999 wurde die Tragweite der Forschung von A. H. Zewail durch die Verleihung des Nobel-Preis in Chemie anerkannt.

Im Verlaufe der letzten Jahre gab es unterschiedliche Arbeiten zu diesem Thema im Bereich der Clusterphysik: Die Forschungen behandelten zum Beispiel metallische Cluster mit CO-Adsorbaten [213, 308–310] oder mit Kohlenwasserstoff-Adsorbaten [309,

310] oder auch Metall-Mischcluster [311–313] sowie biologische Systeme [274, 277, 314]. Mit der Photodesorption der Adsorbate von Metallclustern befassen sich dabei verschiedene Arbeitsgruppen [313, 315–318]. Allerdings konnte bisher noch nicht der direkte Prozess, sondern nur die indirekte, thermische Photodesorption beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.2.7). Die Endprodukte sind bei beiden Prozessen die gleichen, jedoch ist der Weg dorthin unterschiedlich. So beschreibt die thermische Desorption einen statistischen Prozess. Dieser Vorgang ist deshalb indirekt, weil die Energie des absorbierten Photons zunächst in Vibrationsmoden thermalisiert wird, was dann erst die Photodesorption einleitet. Bei der direkten Photodesorption wird ein Bindungselektron durch Photoanregung z. B. auf ein anti-bindendes Orbital angehoben, wodurch das Adsorbat abgetrennt wird. Während der photo-induzierte indirekte Desorptionsprozess bei Adsorbaten auf Metallfestkörperoberflächen häufig auftritt und daher auch hinreichend bekannt ist [78, 79], ist die direkte Photodesorption bei Festkörpern höchst unwahrscheinlich [80, 81], da das „heiße“ Elektron aufgrund der ultra-schnellen Bulk-Relaxation den angeregten anti-bindenden Zustand nicht hinreichend lang bevölkert [57, 82]. Wie in Abschnitt 4.3.1 bereits erklärt wurde, sind in sp-Metallclustern wegen der geringen DOS in der Nähe des HOMOs und im Fall magischer Cluster wegen der rigiden geometrischen Strukturen die schnellen Auger-artigen Relaxationsmechanismen unterdrückt. Daher weisen einige der angeregten Zustände in Metallclustern deutlich längere Lebenszeiten auf als die des entsprechenden Festkörpers. Folglich besteht bei diesen Clustern mit langlebigen angeregten Zuständen die Möglichkeit, dass die Absorption eines Photons den Prozess der direkten Photodesorption einleitet. Die relativ langen Relaxationszeiten in Au-Clustern, sowie auch die für das Edelmetall Gold außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften [11, 205, 212], lenken die Aufmerksamkeit in der Photochemie auf die unterschiedlichsten Komplexe aus kleinen Au-Clustern. In diesem Zusammenhang werden aber auch die anderen sp-Metallcluster, wie zum Beispiel $Ag_nO_2^-$ mit relativ langen Lebenszeiten der angeregten Zustände und starren geometrischen Strukturen, als geeignete Kandidaten für die zeitaufgelöste Beobachtung einer direkten Photodesorption von molekular gebunden O_2 intensiv erforscht.

Von der Gruppe Eberhardt et al. wurde mittels zeitaufgelöster PES die photoinduzierte Desorption des CO von Au_2CO^- mit einer Zeitkonstante von ∼480 fs erst nach vollständiger Thermalisierung [316], sowie das thermische Abdampfen des N_2 vom $Pt_2(N_2)^-$ mit einer Dauer von ∼3 ps bzw. auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit das Aufbrechen der Metallbindung im Pt_2 mit einer Zeitkonstanten von ∼78 ps beobachtet [317].

Au_n^--Cluster als Systeme für die Photochemie wurden auch von anderen Gruppen experimentell und theoretisch untersucht [99]. So konnten Ganteför et al. bereits 1998

die Photodissoziation von Au_3^- mittels TR-PES erforschen (siehe Abschnitt 4.3) [285]. Diese Technik wurde auf die Analyse der Photodesorption von an kleinen Au-Clustern gebundenen Sauerstoff-Adsorbaten ausgeweitet. Beim Au_2O^--Cluster (Pump: 3,1 eV und Probe: 3,1 eV) konnten zwei Photodissoziationskanäle aus dem angeregten Zustand $(Au_2O^-)^*$ nachgewiesen werden [69, 106, 319]:

$$Au_2O^- \xrightarrow{h\nu_{3,1eV}} (Au_2O^-)^* \rightarrow AuO^- + Au$$
$$Au_2O^- \xrightarrow{h\nu_{3,1eV}} (Au_2O^-)^* \rightarrow AuO + Au^-$$

Beide Mechanismen sind dabei nahezu gleich wahrscheinlich, was sich auch in den gleich großen EAs der Endprodukte widerspiegelt [47, 320], und zeigen beide eine Dauer von 110 ± 30 ps. Allerdings setzen sie erst nach einer Zeitspanne von 7 ± 2 ps nach der Anregung ein, was mit einer vorherigen Entwicklung des angeregten Zustandes auf der Potentialoberfläche hin zu einem lokalen Minimum mittels geometrischer Neuordnung erklärt wird. Zeitaufgelöste PES mit einer Pump-Energie von 3,1 eV und einer Probe-Energie von 4,65 eV an $Au_2O_2^-$ lassen ebenfalls auf eine photo-induzierte Desorption des Sauerstoffs schließen [69, 321]. Anhand der zu beobachtenden Verbreiterung des Pump-Probe-Peaks wird auf eine geometrische Neuordnung des angeregten Zustands geschlossen, ähnlich zum Au_2O^-:

$$Au_2O_2^- \xrightarrow{h\nu_{3,1eV}} (Au_2O_2^-)^* \rightarrow Au_2^- + O_2$$

Der durch den Pump-Pulse angeregte anti-bindende Zustand $(Au_2O_2^-)^*$ relaxiert nach einer Dauer von ~30 ps und das Photoelektronensignal des reinen Au_2^- wird gleichzeitig sichtbar. Aufgrund der Art und Weise der Entwicklung der verschiedenen zeitabhängigen Peaks wird das Vorliegen eines direkten Photodesorptionsprozess in Betracht gezogen. Beim AuO_2^--Cluster sind langlebige angeregte Zustände in den TR-PES auszumachen, welche mit einer Zeitkonstanten von 30 ± 10 ps in der Intensität abnehmen. Hinweise auf eine Photodesorption werden nicht gefunden. Dies entspricht den Erwartungen, da in diesem System der Sauerstoff im Gegensatz zum $Au_2O_2^-$ dissoziativ an das Au gebunden ist [8]. Auf einen bestimmten Relaxationskanal kann anhand der Daten nicht eindeutig geschlossen werden, es wird jedoch das vibronische Autodetachment favorisiert [69, 321].

Anhand des zeitaufgelösten NeNePo-Verfahrens wurde die Desorption des O_2 vom $Ag_2O_2^-$ von der Gruppe Wöste et al. [264] gemessen. Bei diesem Prozess wird das $Ag_2O_2^-$-Anion durch eine 1-Photon-Anregung, nämlich durch den Pump-Puls, neutralisiert. Da das O_2 im neutralen Ag_2O_2 auch in anti-bindenden Zustände „gebunden“ vorliegt, führt die Neutralisierung schließlich zur Desorption des O_2. Das neutrale Ag_2

kann vibronisch angeregt sein (Ag_2^*) und wird durch Multiphotonenprozesse des Probe-Pulses ionisiert und anschließend gemessen.

$$Ag_2O_2^- \xrightarrow{h\nu_{3,05eV}} Ag_2O_2 + e^- \rightarrow Ag_2^* + O_2 + e^-$$

Die in diesen Messungen beobachtete periodische Schwingung des Ionen-Signals wird der Ag_2^*-Streckschwingung zugeordnet. Da die Schwingungsfrequenz rot-verschoben ist bezüglich des NeNePo-Signals vom Ag_2^-, wird auf einen vibronisch angeregten Zustand des neutralen Ag_2 nach der Desorption geschlossen.

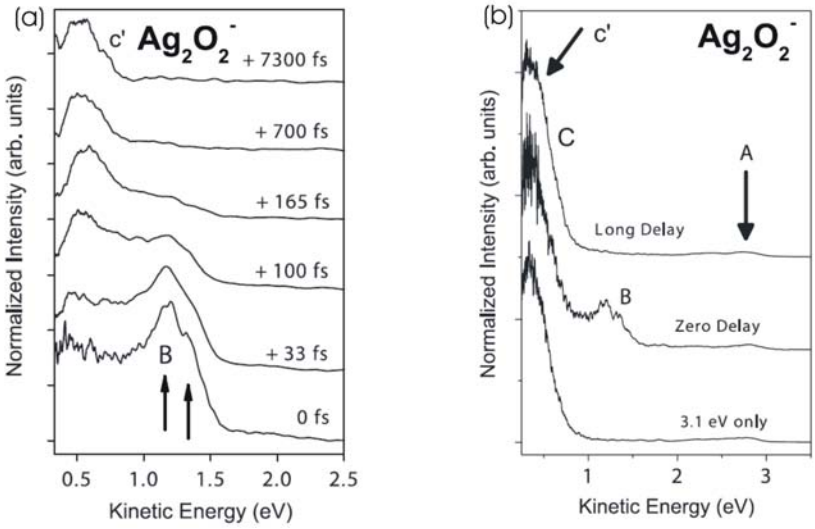

Abb. 4.14: *Serien der TR-PES von $Ag_2O_2^-$ [322]. Für die Peak-Bezeichnung in (a) und (b) gilt: „A“ = 2-Photonen-Peak, „B“ = angeregter Zustand von $Ag_2O_2^-$, „c'“ = photofragmentiertes Ag_2^- und „C“ = direkte Photoemission von $Ag_2O_2^-$. Pfeile in (a) kennzeichnen die vibronische Feinstruktur.*

Das gleiche Metallcluster-Adsorbat-System wurde auch von der Gruppe Ganteför et al. mittels TR-PES untersucht [322]. Bei einer Pump-Energie von 3,1 eV und einer Probe-Energie von 1,5 eV wurde ein angeregter Zustand $(Ag_2O_2^-)^*$ des $Ag_2O_2^-$ gemessen (Peak „B“ in Abb. 4.14 (a) und (b)). Mit einer Dynamik von 130 ± 70 fs geht der zeitabhängige Peak in ein Signal über, welches dem Ag_2^--Fragment zugeordnet werden kann (Peak „c'“ in Abb. 4.14 (b)):

$$Ag_2O_2^- \xrightarrow{h\nu_{3,1eV}} (Ag_2O_2^-)^* \rightarrow Ag_2^- + O_2$$

Es wird von einer direkten Photodesorption des O_2 ausgegangen, deren relativ schneller Verlauf jedoch aufgrund der Auflösung der Messapparatur nicht eindeutig in Echtzeit nachvollzogen werden konnte. Die Autoren ziehen auch Vergleiche zu den oben

erwähnten NeNePo-Messungen dieses Systems und sehen unter der Annahme eines 2-Photonenprozesses zur Erzeugung des angeregten bzw. „heißen“ neutralen Ag_2O_2 eine Übereinstimmung zu ihren Daten. Unter dieser Annahme gäbe es einen zweiten Prozess, der mit den NeNePo-Daten in Einklang wäre und auch in den TR-PES-Messungen zu beobachten ist (Peak „A“ in Abb. 4.14 (b)):

$$Ag_2O_2^- \xrightarrow{2 \cdot h\nu_{3,1eV}} (Ag_2O_2)_{hot} + e^-_{2,8eV} \rightarrow (Ag_2)_{hot} + O_2 + e^-_{2,8eV}$$

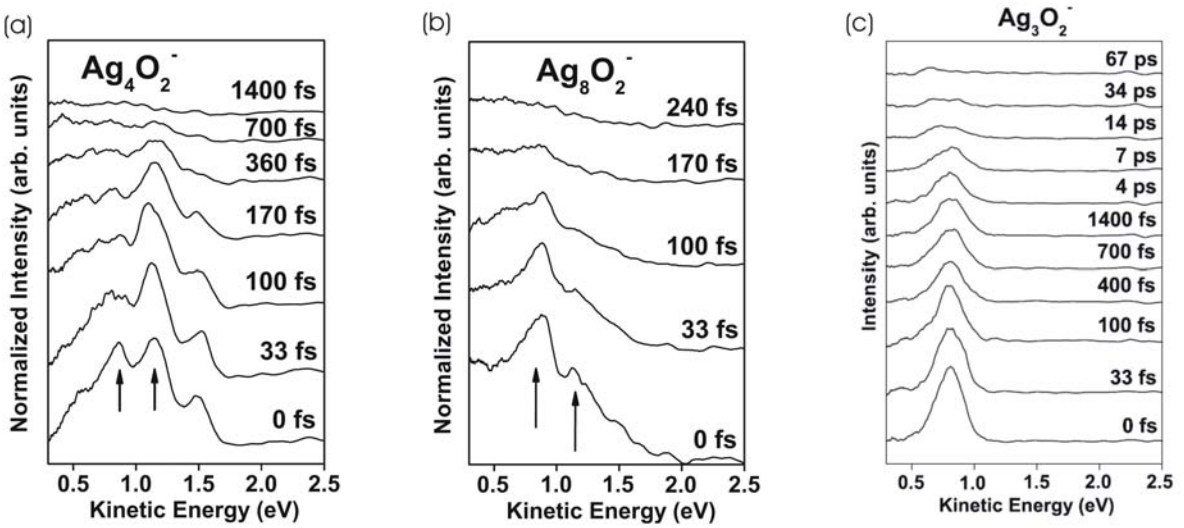

Abb. 4.15: *Serien der TR-PES von (a) $Ag_4O_2^-$, (b) $Ag_8O_2^-$, sowie von (c) $Ag_3O_2^-$ [323]. Bei den Komplexen mit geradzahliger Ag-Atomanzahl zeigen die Spektren ähnliche Tendenzen (Pfeile kennzeichnen die vibronische Feinstruktur, siehe auch Abb. 4.14), während sich die Spektren des ungeradzahligen $Ag_3O_2^-$ deutlich unterscheiden. Die Ursache liegt in der Bindung des Sauerstoffs zum jeweiligen Cluster.*

Wie in Abschnitt 4.1.3 erwähnt, reagieren Ag_n^- mit geradzahliger Atomanzahl n mit O_2, indem sie den Sauerstoff molekular chemisorbieren [216, 236]. Wird der Sauerstoff dissoziiert in atomarer Form angeboten, so binden auch Ag_n^--Cluster (n = ungerade) den Sauerstoff durch eine dissoziative Chemisorption. Dieser Einfluss auf die Photodesorption von Sauerstoff wurde ebenfalls von Ganteför et al. mittels TR-PES (Pump: 3,1 eV und Probe: 1,5 eV) untersucht [69, 323]. Die geradzahligen $Ag_4O_2^-$ und $Ag_8O_2^-$ weisen ein zeitabhängiges Signal auf (Abb. 4.15 (a) und (b)), welches in Form (Feinstruktur: O_2-Streckschwingung), Position (∼1,0 eV kinetischer Energie) und zeitlicher Entwicklung (Zeitkonstante ≤400 fs) deutliche Übereinstimmung mit dem ebenfalls geradzahligen $Ag_2O_2^-$ (Abb. 4.14 (a)) zeigt. Während beim $Ag_2O_2^-$ sogar vermutlich das Endprodukt Ag_2^- detektiert werden konnte, ist dies für Ag_4^- und Ag_8^- wegen ihrer im Vergleich zur Probe-Energie zu hohen EA nicht möglich. Dennoch wird aufgrund der

beobachteten Ähnlichkeit der gemessenen Serien auf den gleichen direkten Photodesorptionsprozess bei den untersuchten $Ag_nO_2^-$ (n=gerade) geschlossen.

Im Fall von $Ag_3O_2^-$ wird aufgrund der Herstellungsweise des Clusters (Einleitung von atomaren Sauerstoff in die Clusterquelle) von dissoziativ chemisorbierten Sauerstoff ausgegangen [8, 236]. Diese Art der Bindung erlaubt keine direkte Photodesorption des O_2, womit dieser Relaxationskanal eines angeregten Zustandes im $Ag_3O_2^-$ ausgeschlossen ist. Folglich wird ein zu den Messungen an $Ag_nO_2^-$ (n = gerade) verschiedenes TR-PES erwartet. Dementsprechend weist das Pump-Probe-Signal vom $Ag_3O_2^-$ keine Feinstruktur und eine um eine Größenordnung längere Lebensdauer auf (Abb. 4.15 (c)). Die Messungen sind ebenfalls in Übereinstimmung mit den weiter oben erläuterten TR-PES von AuO_2^-, welches auch eine ungerade Metallatomanzahl aufweist.

In dieser Gruppe erarbeitete Marco Niemietz in seiner Dissertation bereits einen ersten Interpretationsvorschlag der Daten zur Photodesorption des O_2 von $Ag_8O_2^-$ [69], welcher im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch erweitert und daher im Abschnitt 5.3 ausführlich dargelegt wird.

5

Messergebnisse & Diskussion

Die vorliegende Arbeit lässt sich in zwei experimentelle Teile gliedern: Zum einen wurde die Relaxation von photo-angeregten reinen Cu_n^--Clustern im Größenbereich von $5 \leq n \leq 19$ untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Rot-Blau-Aufbau (siehe Abschnitt 3.3.2) benutzt. Die Interpretation dieser Messdaten erfolgt anhand eines Vergleichs mit bekannten Daten für andere sp-Metallcluster (Ag_n^-, Au_n^- und Al_n^-). Zum anderen wurde die photo-induzierte Desorption des Sauerstoffs von $Ag_8O_2^-$ untersucht. Diese Messungen wurden mithilfe der Blau-UV-Optik (siehe Abschnitt 3.3.2) durchgeführt.

5.1 Zeitauflösung des Messaufbaus

Ein äußerst kurzlebiger angeregter Zustand ermöglicht die näherungsweise Bestimmung der temporalen Auflösung der verwendeten Pump-Probe-Geometrie, da in einem solchen Fall die gemessene Zeitkonstante hauptsächlich durch die Eigenschaften des Mess-Aufbaus limitiert ist. Diese Methode wird im folgenden am Beispiel der Rot-Blau-Experimente (siehe Abschnitt 3.3.2) erläutert: Die integrierte Intensität des zeitabhängigen Signals von Ag_3^- bei einer Bindungsenergie von $\sim$0,8 eV (in Abbildung 5.1 (a) rot hinterlegt) wird gegen die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls aufgetragen und mittels einer Gaußfunktion gefittet (Abb. 5.1 (b)). Dies entspricht der

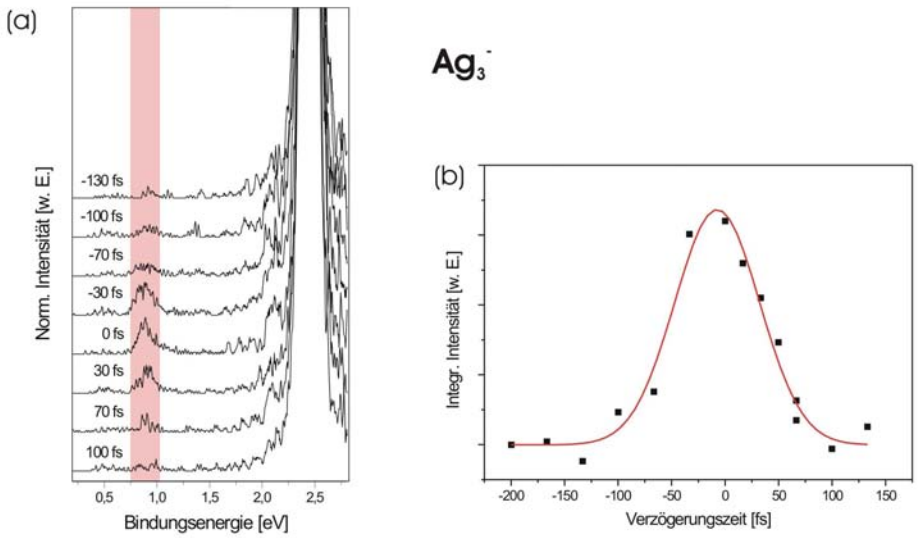

Abb. 5.1: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Ag_3^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). (b) Integrierte Intensität des Pump-Probe-Signals von Ag_3^- (rot hinterlegt in (a) bei einer Bindungsenergie von ∼0,8 eV) zur Bestimmung der Zeitauflösung. Der Fit mittels Gaußfunktion besitzt eine Halbwertsbreite von* 93 ± 7 *fs.*

Kreuzkorrelation von Pump- und Probe-Signal. Daher lässt sich aus ihrer Halbwertsbreite (FWHM, engl.: **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) unter der Voraussetzung von gleicher Form und Dauer für Pump- und Probe-Puls durch Umkehrung der Faltung, also Multiplikation mit dem Faktor $(1/\sqrt{2})$ bei gaußförmigen Lichtpulsen, die Zeitauflösung der optischen Einheit bestimmen [49, 126]. Aus der gemessen FWHM von 93 ± 7 fs ergibt sich somit eine zeitliche Auflösung von 66 ± 5 fs. Zusätzlich diente das Maximum dieses Gaußkurvenfits dazu, den zeitlichen Nullpunkt, d. h. Delay = 0 fs zwischen Pump- und Probe-Puls, festzulegen.

5.2 Reine Kupfer-Clusteranionen

In diesem Abschnitt werden die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von reinen Cu_n^--Clustern ($5 \leq n \leq 19$) besprochen. Der Pump-Puls besitzt eine Energie von 1,55 eV (rot), der Probe-Pulse hingegen 3,1 eV (blau). Die Methode zur Bestimmung der Relaxationsdauern wurde in Abschnitt 3.3.3 erläutert. In Abbildung 5.2 wird diese Vorgehensweise exemplarisch anhand der Messungen an Cu_{11}^- gezeigt. Die entsprechenden TRPES-Spektren sind in Abschnitt 5.2.6 dargestellt und besprochen. Die Intensität der beiden auftretenden Pump-Probe-Peaks „A“ (orange) und „B“ (rot) wird jeweils integriert und gegen die Verzögerungszeit zwischen beiden Lichtpulsen aufgetragen. Dabei

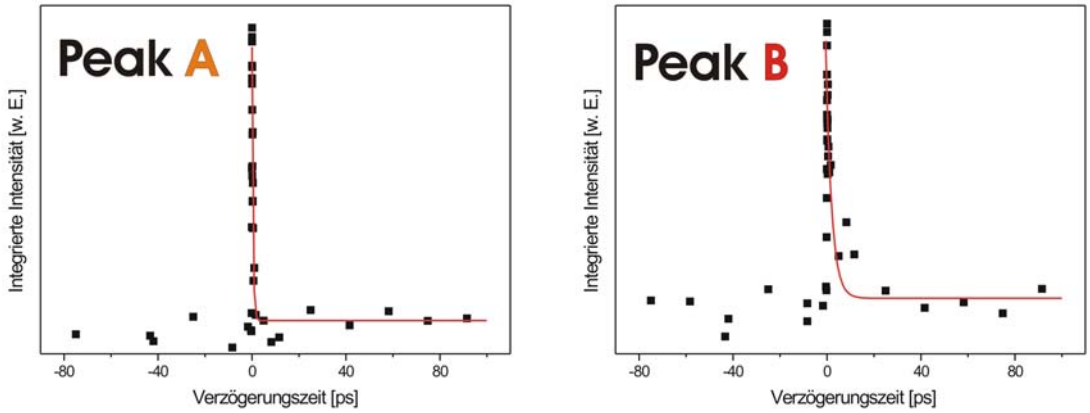

Abb. 5.2: *Bestimmung der Relaxationsdauern für die beiden zeitabhängigen Signale „A“ und „B“ von Cu_{11}^- mittels exponentiellen Zerfalls des jeweiligen angeregten Zustandes („A“: 420 ± 70 fs und „B“: $3,2 \pm 1,2$ ps). Eingezeichnet sind die integrierten Intensitäten (schwarze Punkte) der beiden Pump-Probe-Peaks in Abhängigkeit der Verzögerungszeiten entsprechend den Messdaten aus Abb. 5.8, sowie die jeweiligen exponentiellen Fitkurven (orange bzw. rot).*

bezeichnen positive Zeiten das Eintreffen des blauen Lichtpulses (Probe: 3,1 eV) nach dem roten Puls (Pump: 1,55 eV) und umgekehrt. Das Maximum dieser Signale befindet sich jeweils bei gleichzeitigem Eintreffen von Pump- und Probe-Puls, also Delay = 0 fs. Mit zunehmender Verzögerung zwischen beiden Pulsen fällt die Intensität exponentiell ab und lässt sich für jeden Pump-Probe-Peak mit einer charakteristischen Zeitkonstanten beschreiben (Abb. 5.2).

Pump-Probe-Signale konnten für Cu_n^- mit n = 5 - 9, 11 - 13, 18 und 19 gemessen werden. Die dargestellten Serien von TRPES-Spektren wurden geglättet und normiert. Zusätzlich wurde ein Anteil des zeitunabhängigen Untergrunds subtrahiert, um die zeitdelayabhängigen Signale deutlicher hervorzuheben.

5.2.1 Cu_5^--Cluster

Zeitaufgelöste PES des Cu_5^--Clusters sind in Abbildung 5.3 (a) als eine Serie von Spektren mit von unten nach oben zunehmender Verzögerungszeit dargestellt. Die Spektren sind auf das 1-Photonen-Signal des blauen Pulses bei einer Bindungsenergie von ∼2 eV normiert („X“ in Abbildung 5.3 (b)). Dieses Signal ist bekannt durch 1-Photon-PES an diesem Cluster [324] und stimmt mit der bekannten VDE für Cu_5^- überein [47], welche ∼1,96 eV beträgt. Bei gleichzeitigem Eintreffen von Pump- und Probe-Puls (Delay = 0 fs) ist ein zeitabhängiges Signal bei einer Bindungsenergie von ∼0,4 eV auszumachen,

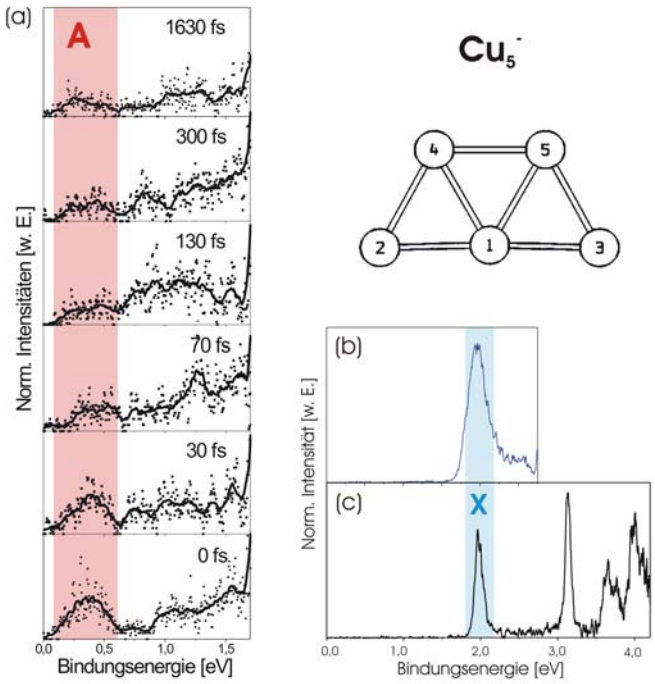

Abb. 5.3: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_5^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind normiert auf den zeitunabhängigen 1-Photonen-Peak bei ∼2 eV. Das Pump-Probe-Signal bei ∼0,4 eV („A“, rote Markierung) weist eine Zeitkonstante von <70 fs auf. (b) 2-Photonen-PES-Messung (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV) bei einer sehr großen Zeitverzögerung, bei der das zeitabhängige Signal bereits nicht mehr vorhanden ist. (c) Im Vergleich dazu eine Standard-PES-Messung mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Der bekannte 1-Photonen-PES-Peak bei ∼2 eV („X“ blau hinterlegt) stimmt in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_5^- angegeben [187].*

welches mit zunehmender Verzögerung relativ schnell abnimmt und ab einem Zeitdelay von 130 fs bereits nicht mehr zu erkennen ist (Peak „A“ rot hinterlegt in Abb. 5.3 (a)). Gleichzeitig schiebt das Maximum des Peaks mit zunehmender Zeitverzögerung zu höheren Bindungsenergien. Die Relaxationszeit dieses Signals liegt mit < 70 fs im Bereich der temporalen Auflösung des verwendeten Messaufbaus. Wie auch in Abbildung 5.3 (b) und (c) anhand des blau markierten Signals „X“ ersichtlich wird, ergibt sich aus der bekannten VDE des Cu_5^- von ∼1,96 eV [47] für die kinetische Energie des durch beide Pulse (Pump: 1,55 eV und Probe: 3,1 eV) ausgelösten Elektrons : E_{kin} = 3,1 eV + 1,55 eV - 1,96 eV = 2,69 eV. Umgerechnet in Bindungsenergie erhält man damit nach Gleichung 2.1: E_{bin} = 3,1 eV - 2,69 eV = 0,41 eV. In einer anderen Betrachtungsweise wird davon ausgegangen, dass das Elektron im Cu_5^-, welches den 1-Photonen-Peak bei ∼1,96 eV bewirkt, durch den Pump-Puls (1,55 eV) um genau diesen Energie-Betrag

in einen angeregten Zustand angehoben wird und daher eine um diesen Betrag geringere Bindungsenergie aufweist. Die Energie des Probe-Pulses ist dabei schon in der Bindungsenergie-Darstellung berücksichtigt. Somit erwartet man einen Peak bei einer geringen Energie von E_{bin} = 1,96 eV - 1,55 eV = 0,41 eV. Beide Betrachtungsweisen sind gleichwertig. Das beobachtete zeitabhängige Photoelektronensignal liegt bei der zu erwartenden Bindungsenergie, da das Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 0 fs den Peak „A“ bei ∼0,4 eV aufweist. Somit stimmen die gemessen Daten im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit den berechneten Werten überein.

5.2.2 Cu_6^--Cluster

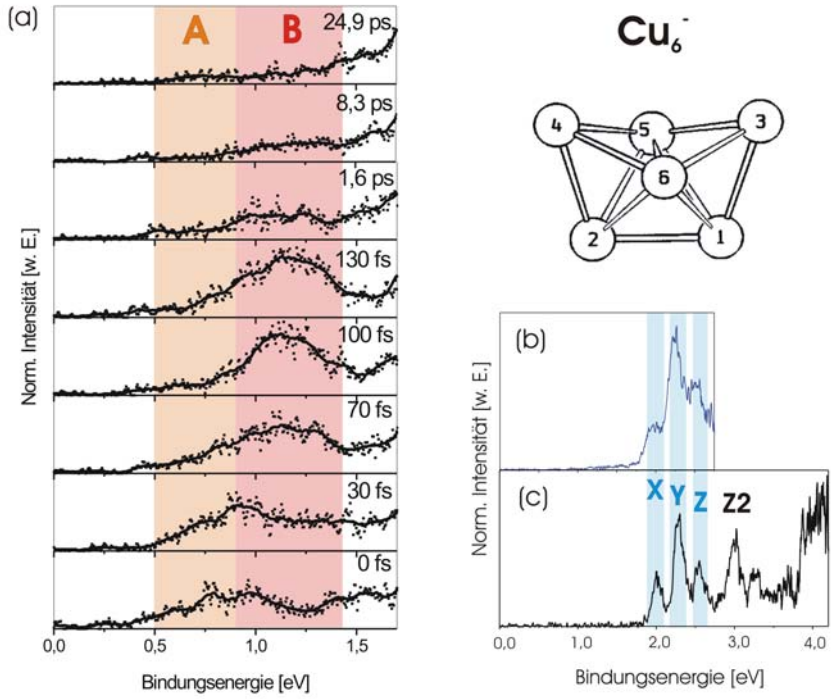

Abb. 5.4: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_6^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind normiert auf die zeitunabhängigen 1-Photonen-Peaks. Der Pump-Probe-Peak „A“ hat eine Relaxationszeit von 780 ± 360 fs und „B“ von 2, 1 ± 0, 8 ps. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Standard-PES-Messung mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab zum Vergleich [324]. Die bekannten 1-Photonen-PES-Signale im Bereich von ∼2 eV bis ∼2,7 eV (blau hinterlegt: „X“, „Y“ und „Z“) stimmen in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_6^- angegeben [187].*

In Abbildung 5.4 (a) ist eine Serie zeitaufgelöster PES des Cu_6^- gezeigt. Die Spektren

wurden auf die 1-Photonen-Peaks normiert, welche durch den blauen Lichtpuls verursacht werden (Abb. 5.4 (b)). Die zeitunabhängigen Signale sind mit „X“ bei ∼2,0 eV, „Y“ bei ∼2,2 eV und „Z“ bei ∼2,6 eV markiert (blau hinterlegt) und stimmen mit bekannten Einfarben-PES sowie der bekannten VDE überein [47, 324]. In den TR-PES bei einer Verzögerung von 0 fs tritt im Energiebereich von ∼0,5 eV bis ∼1,4 eV (in Abbildung 5.4 (a) orange und rot hinterlegt) zeitabhängiges Verhalten des Messsignals auf. Dabei lassen sich deutliche Tendenzen erkennen: Bei einer Verzögerung von 0 fs ist ein Signal („A“) im orange markierten Energiebereich zu erkennen. Dieses bewegt sich zu höheren Bindungsenergien und nimmt mit einer Zeitkonstante von 780 ± 360 fs ab, während das Signal „B“ im rot hinterlegten Intervall eine Relaxationsdauer von $2,1 \pm 0,8$ ps aufweist. Entsprechend den zeitunabhängigen Signalen „X“, „Y“ und „Z“ im Energiebereich von ∼2,0 eV bis ∼2,7 eV (Abb. 5.4 (b) und (c)) sind die angeregten Zustände bei einem Pump-Puls von 1,55 eV in einem entsprechend niedrigeren Bindungsenergiebereich von ∼0,45 eV bis ∼1,2 eV zu erwarten, was in guter Übereinstimmung mit den dargestellten Messungen ist.

5.2.3 Cu_7^--Cluster

Die zeitaufgelösten PES-Messungen des Cu_7^- sind in Abbildung 5.5 (a) abgebildet. Die bekannten 1-Photonen-PES-Signale dienten wiederum zur Normierung der 2-Photonen-Messungen („X“ und „Y“ in Abbildung 5.5 (b)). Erreichen Pump- und Probe-Puls gleichzeitig die Interaktionszone (Zeitdelay = 0 fs), so sind zwei zeitabhängige Peaks zu erkennen: Das Pump-Probe-Signal bei einer Bindungsenergie von ∼1,1 eV („A“ orange hinterlegt in Abb. 5.5 (a)) weist eine Relaxationszeit von $23,2 \pm 13,9$ ps auf. Der zweite Peak „B“ bei ∼1,8 eV (rot hinterlegt) nimmt mit einer kleineren Zeitkonstante von $1,3 \pm 0,5$ ps ab. Beide Pump-Probe-Peaks wandern mit zunehmender Zeitverzögerung zu höheren Bindungsenergien. Die 1-Photonen-PES in Abbildung 5.5 (b) und (c) zeigen zeitunabhängige Peaks (blau hinterlegt) bei einer Bindungsenergie von ∼2,1 eV („X“) und ∼2,55 eV („Y“), was auch mit der bekannten VDE gut übereinstimmt [47]. Die angeregten Zustände durch den Pump-Puls mit 1,55 eV werden dementsprechend im Bereich von kleineren Bindungsenergien zwischen ∼0,55 eV und ∼1 eV liegen. Der Peak „Y“ hat eine deutlich größere Intensität als „X“ und wird daher vermutlich die möglichen angeregten Zustände dominieren. Entsprechend diesen Überlegungen kann der Pump-Probe-Peak „A“ (∼1,1 eV) dem angeregten Zustand von „Y“ zugeordnet werden. Der zweite zeitabhängige Peak „B“ liegt bei ∼1,8 eV und würde daher aus der Anregung eines Zustandes bei einer Bindungsenergie von ∼3,35 eV resultieren. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem 1-Photonen-Peak „Y2“ in Abbildung 5.5 (c) überein, dessen Maximum bei ∼3,4 eV zu finden ist.

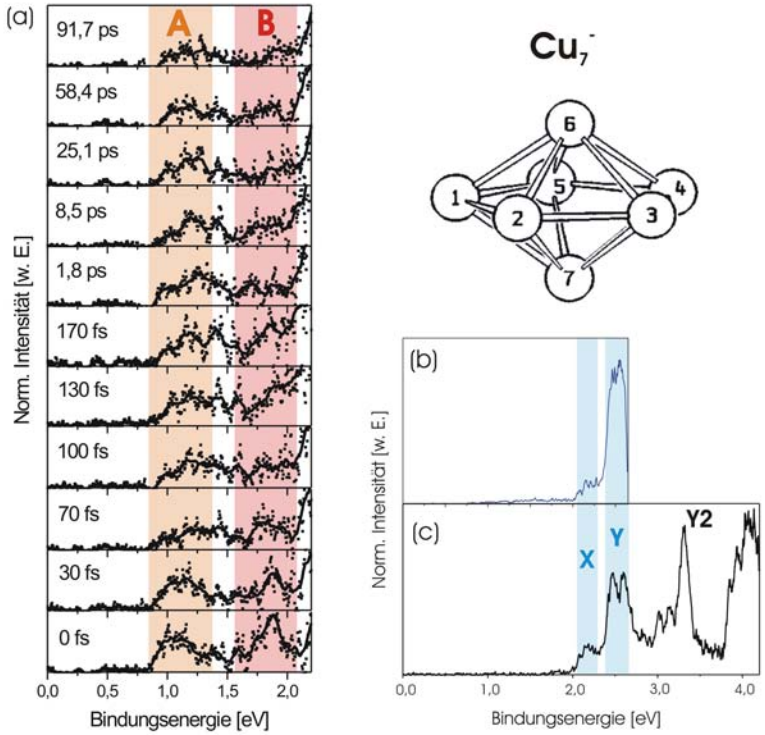

Abb. 5.5: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_7^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind normiert auf die zeitunabhängigen 1-Photonen-Peaks. Das zeitabhängige Signal „A“ hat eine Lebensdauer von $23,2 \pm 13,9$ ps und „B“ von $1,3 \pm 0,5$ ps.(b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Im Vergleich dazu eine Standard-PES-Messung mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Die bekannten 1-Photonen-PES-Peaks im Bereich von ∼2 eV bis ∼2,7 eV („X“ und „Y“, blau hinterlegt) stimmen in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_7^- angegeben [187].*

5.2.4 Cu_8^--Cluster

In Abbildung 5.6 (a) sind Serien von zeitaufgelösten 2-Photonen-PES des Cu_8^--Clusters dargestellt. Hier wurde ebenfalls auf den zeitunabhängigen Ein-Photonen-Peak „X“ entsprechend Abbildung 5.6 (b) normiert. Der zeitabhängige Pump-Probe-Peak „A“ liegt bei ∼0,0 eV (Abb. 5.6 (a) rot hinterlegt) und ist bei einer Verzögerung von 0 fs deutlich ausgeprägt. Da er mit 130 ± 20 fs eine relativ kurze Relaxationszeit besitzt, hat er bereits bei einem zeitlichen Delay von 100 fs erheblich an Intensität verloren. Der in Abbildung 5.6 (b) und (c) zu erkennende zeitunabhängigen Peak „X“ liegt bei einer Bindungsenergie von ∼1,6 eV in Übereinstimmung mit der bekannten VDE [47]. Der daraus folgende angeregte Zustand müsste also im Bereich von ungefähr ∼0,05 eV

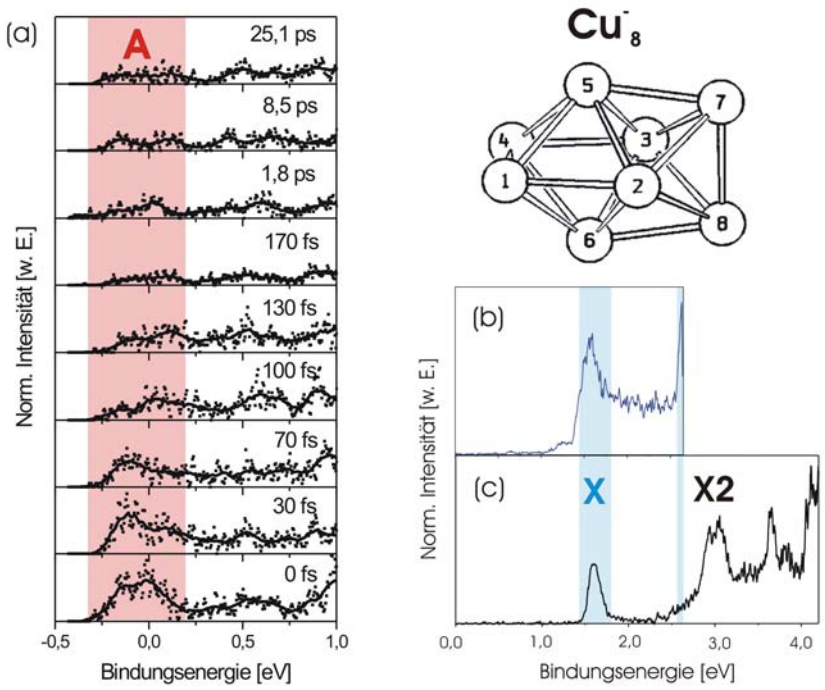

Abb. 5.6: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_8^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV), normiert auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal. Der Pump-Probe-Peak „A“ zeigt eine Relaxationszeit von 130 ± 20 fs. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Standard-PES-Messung zum Vergleich mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Die bekannten 1-Photonen-PES-Signale bei ∼1,6 eV („X“) und ab ∼2,5 eV (blau hinterlegt) stimmen in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_8^- angegeben [187].*

liegen. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt die Lage des zeitabhängigen Peaks „A“ bei ∼0,0 eV damit gut überein und ist also diesem angeregten Zustand zuzuordnen. Der angeregte Zustand des als „X2“ markierten Zustands in Abbildung 5.6 (c) würde bei ∼1,5 eV liegen und damit im Rahmen der Messgenauigkeit ziemlich genau in den Bereich des 1-Photonen-Peaks „X“ fallen. Aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses können diese beiden möglichen Signale nicht hinreichend getrennt aufgelöst werden. Zudem zeigt ein Vergleich des 1-Photonen-Spektrums (nur blauer Puls, Abb. 5.6 (b)) mit den gemessenen zeitaufgelösten 2-Photonen-PES, dass der 1-Photonen-Peak „X“ bezüglich Intensität das mögliche zeitabhängige Signal an der gleichen Stelle deutlich dominiert. In Abbildung 5.6 (b) ist außerdem die ansteigende Flanke des zweiten zeitunabhängigen Peaks „X2“ zu erkennen.

5.2.5 Cu_9^--Cluster

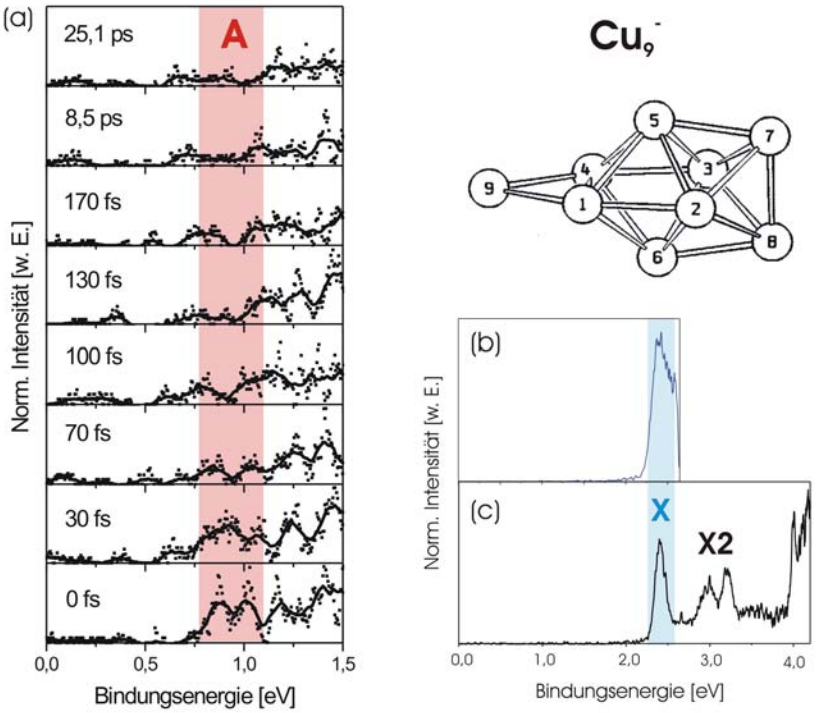

Abb. 5.7: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_9^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind normiert auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal. Der Pump-Probe-Peak „A“ weist eine Lebensdauer von 100 ± 40 fs auf. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV) und im Vergleich dazu eine Standard-PES-Messung (c) mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Das bekannte 1-Photonen-PES-Signal bei ∼2,4 eV („X“, blau hinterlegt) stimmt in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_9^- angegeben [187].*

Die Serie von zeitaufgelösten 2-Photonen-PES des Cu_9^- ist in Abbildung 5.7 (a) gezeigt. Auch bei diesen Messungen wurde eine Normierung auf das zeitunabhängige Signal „X“ der 1-Photonen-PES in Abbildung 5.7 (b) durchgeführt. Vergleicht man das Spektrum bei einer Zeitverzögerung von 0 fs mit dem bei einem Delay >100 fs, so fällt die deutlichste Intensitätsabnahme bei dem Signal im Energiebereich von ∼0,8 eV bis ∼1,1 eV auf. Die entsprechende Zeitkonstante beträgt 100 ± 40 fs. Das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal „X“ liegt entsprechend Abbildung 5.7 (b) und (c) (blau hinterlegt) bei einer Bindungsenergie von ∼2,4 eV, was in Übereinstimmung mit der bekannten VDE ist [47]. Der durch den Pump-Puls erreichte angeregte Zustand würde also eine Bindungsenergie von ∼0,85 eV besitzen. In den zeitaufgelösten Spektren ist in diesem Energiebereich im Rahmen der Messgenauigkeit das Pump-Probe-Signal („A“) auszu-

machen. Nach Abbildung 5.7 (c) könnte von dem als „X2“ (bei ∼3,0 eV) bezeichneten Doppel-Peak ebenfalls ein angeregter Zustand ausgehen, der bei einer Bindungsenergie von ∼1,45 eV liegen würde. Entsprechend seiner um die Hälfte geringeren Intensität im Vergleich zu „X“ kann auch von einem ähnlichen Intensitätsverhältnis für die entsprechenden angeregten Zustände ausgegangen werden. Aufgrund des vorliegenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist ein solches zeitabhängiges Signal herrührend von „X2“ in den zeitaufgelösten Spektren (Abbildung 5.7 (a)) nicht eindeutig auszumachen.

5.2.6 Cu_{11}^--Cluster

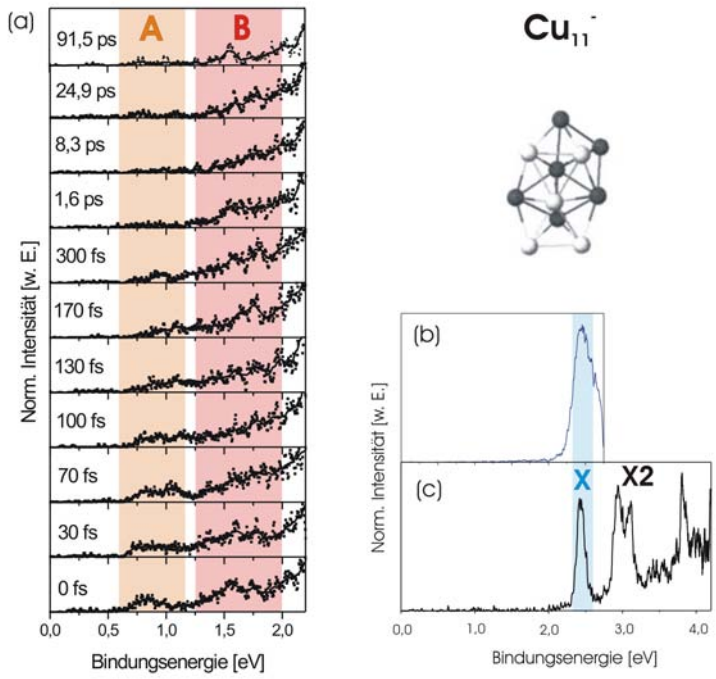

Abb. 5.8: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_{11}^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal normiert. Das zeitabhängige Signal „A“ hat eine Lebenszeit von 420 ± 70 fs und „B“ von $3,2 \pm 1,2$ ps. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Im Vergleich dazu eine Standard-PES-Messung mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Das bekannte 1-Photonen-PES-Signal bei ∼2,4 eV („X“, blau hinterlegt) stimmt in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_{11}^- angegeben [193].*

In den Pump-Probe-PES des Cu_{11}^- in Abbildung 5.8 (a) sind bei einer Verzögerung von 0 fs zwei zeitabhängige Signale auszumachen: Der Peak „A“ bei einer Bindungsenergie von ∼0,9 eV (orange hinterlegt) weist eine Relaxationsdauer von 420 ± 70 fs auf. Das

Signal „B“ bei >1,4 eV (rot hinterlegt) hat eine Zeitkonstante von $3,2 \pm 1,2$ ps. Auch in diesen Fällen ist eine Verschiebung der beiden Signale zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Verzögerungszeit ersichtlich. Die dargestellten Spektren sind wiederum auf den zeitunabhängigen 1-Photonen-Peak „X“ in Abbildung 5.8 (b) normiert. Aus dem 1-Photonen-Peak „X“ bei einer Bindungsenergie von ∼2,4 eV lässt sich auf einen angeregten Zustand bei ∼0,85 eV schließen. In diesem Energiebereich (orange hinterlegt in Abbildung 5.8 (a)) liegt auch das entsprechende zeitabhängige Signal „A“. Wie in Abbildung 5.8 (c) ersichtlich ist, hat der nächste 1-Photonen-Doppelpeak „X2“ sein Maximum bei einer Bindungsenergie von ∼3,0 eV. Der durch den Pump-Puls daraus resultierende angeregte Zustand sollte eine Bindungsenergie von ∼1,45 eV aufweisen. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem beobachteten zeitabhängigen Peak „B“ (Abbildung 5.8 (a)) bei einer Bindungsenergie von ∼1,5 eV überein. Der Peak „B“ ist verbreitert und liegt im Energiebereich von ∼1,3 eV bis ∼2,0 eV (rot hinterlegt). Dies ist konform mit den erwarteten angeregten Zuständen des ebenfalls breiten 1-Photonen-Doppelsignals „X2“.

5.2.7 Cu_{12}^--Cluster

In Abbildung 5.9 (a) ist eine Serie von zeitaufgelösten 2-Photonen-Spektren des Cu_{12}^- zu sehen. Diese sind auf die zeitunabhängigen 1-Photonen-Signale „X“ und „Y“ normiert (Abbildung 5.9 (b)). Im Bindungsenergiebereich von ∼1,1 eV bis ∼1,8 eV (Zeit = 0 fs, rot hinterlegt in Abb. 5.9 (a)) ist ein Pump-Probe-Peak („A“) zu erkennen, der mit einer Relaxationszeit von < 70 fs relativ kurzlebig ist. Wie in Abbildung 5.9 (b) und (c) zu sehen ist, liegt der erste zeitunabhängige 1-Photonen-Peak bei ∼2,2 eV („X“). Von dem nächsten Signal („Y“) wird bereits die ansteigende Flanke bei ∼2,6 eV gemessen. Das Maximum von „Y“ selbst liegt bei ∼2,7 eV. Darauf folgt eine Reihe weiterer Signale („Y2“, „Y3“,...) in Form von Feinstrukturen. Vom Signal „X“ ausgehend sollte ein angeregter Zustand bei einer Bindungsenergie von ∼0,6 eV liegen. Das vorliegende Signal-zu-Rausch-Verhältnis erlaubt jedoch keine befriedigende Auswertung dieses Energiebereichs. Der auftretende zeitabhängige Peak im Bereich von ∼1,1 eV bis ∼1,8 eV kann angeregten Zuständen von „Y“, „Y2“ und „Y3“ zugeordnet werden. Entsprechend dem Intensitätsverhältnis von „Y“„Y2“ und „Y3“ im Verhältnis zu „X“, wie es in Abbildung 5.9 (c) ersichtlich wird, kann davon ausgegangen werden, dass vermutlich die angeregten Zustände bezüglich „Y“, „Y2“ und „Y3“ entsprechenden stärker besetzt sind, sodass der angeregte Zustand von „X“ in den zeitaufgelösten PES für eine Analyse nicht ausreichend prägnant auftritt.

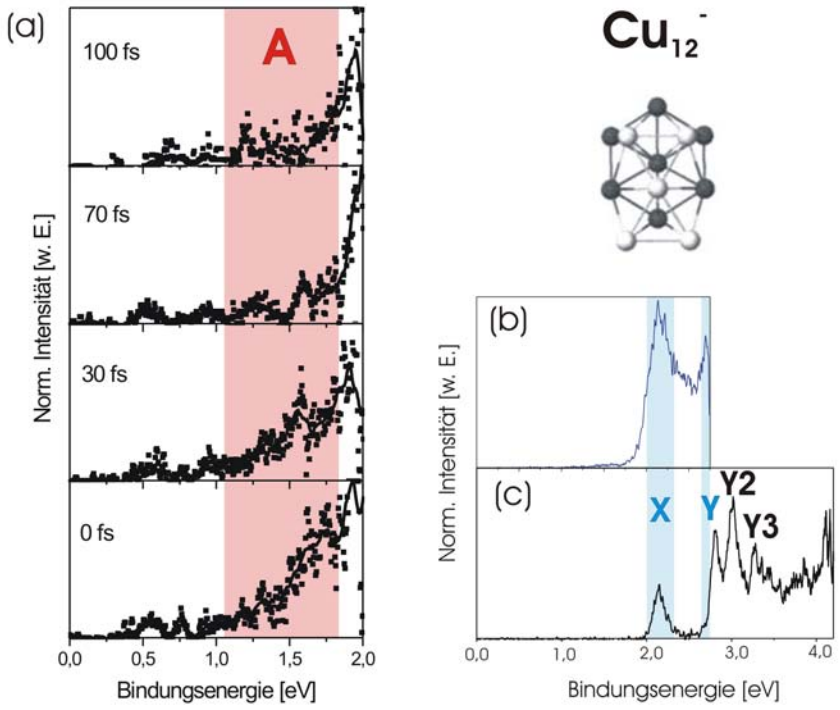

Abb. 5.9: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_{12}^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind auf die zeitunabhängigen 1-Photonen-Signale normiert. Der Pump-Probe-Peak „A“ zeigt eine Zeitkonstante von <70 fs. (b) 2-Photonen-PES-Messung (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV) bei einer sehr großen Zeitverzögerung, bei der das zeitabhängige Signal bereits nicht mehr vorhanden ist. (c) Im Vergleich dazu ein Standard-PES mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Die bekannten 1-Photonen-PES-Signale (blau hinterlegt) bei ∼2,2 eV („X“) und die ansteigende Flanke von „Y“ bei ∼2,6 eV stimmen in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_{12}^- angegeben [193].*

5.2.8 Cu_{13}^--Cluster

Ein zeitabhängiges Signal „A“ vom angeregten Zustand des Cu_{13}^- mit einer Zeitkonstante von 170 ± 110 fs ist bei einer Bindungsenergie zwischen ∼1,2 eV und ∼1,9 eV in den PES-Serien in Abbildung 5.10 (a) bei einer Verzögerung von 0 fs zu finden. Die Spektren wurden wiederum auf den zeitunabhängigen 1-Photonen-Peak („X“ in Abbildung 5.10 (b)) normiert. Das gemessene zeitunabhängige Signal („X“, blau hinterlegt in Abbildung 5.10 (b) und (c)) hat im Vergleich zu der Vierergruppe aus Peaks „X2“ in (c) eine deutlich schwächere Intensität. Dennoch war eine Normierung auf diesen Peak möglich. Die Signale von „X2“ liegen bei einer Bindungsenergie von ∼2,7 eV bis ∼3,5 eV, sodass die daraus resultierenden angeregten Zustände entsprechend im Bereich von ∼1,15 eV

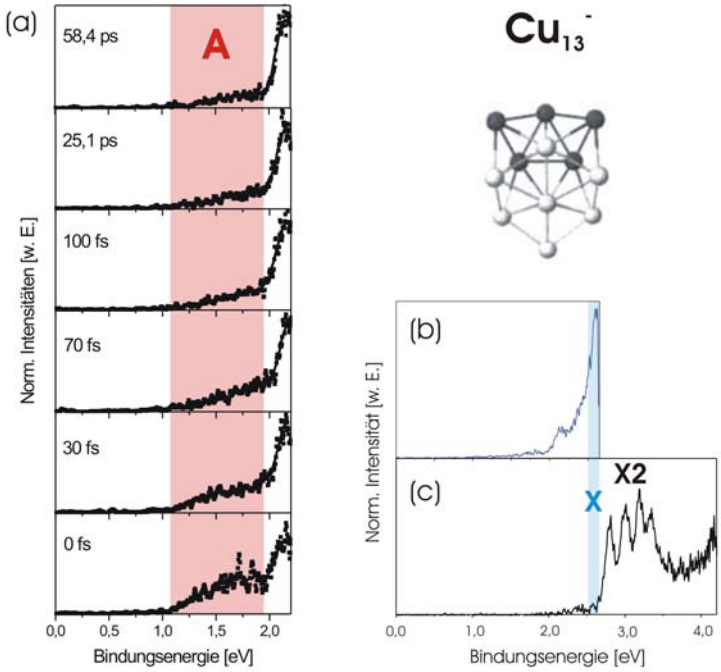

Abb. 5.10: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_{13}^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal normiert. Der Pump-Probe-Peak „A“ weist eine Relaxationsdauer von 170 ± 110 fs auf. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Standard-PES im Vergleich mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Das bekannte 1-Photonen-PES-Signal bei ∼2,6 eV („X“, blau hinterlegt) stimmt in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_{13}^- angegeben [193].*

bis ∼1,95 eV zu finden sind. Dies stimmt mit den 2-Photonen-Messungen überein, da sich das zeitabhängige Signal „A“ in genau diesem Energieintervall befindet. Der vom Peak „X“ (∼2,55 eV) ausgehende angeregte Zustand wäre bei einer Energie von ∼1,0 eV lokalisiert. Aufgrund der im Vergleich zu „X2“ deutlich geringeren Intensität des Peaks „X“, tritt vermutlich auch der dazugehörige angeregte Zustand im Photoelektronenspektrum deutlich weniger stark auf, sodass die Spektren vermutlich von angeregten Zuständen bezüglich „X2“ dominiert werden.

5.2.9 Cu_{18}^--Cluster

Die zeitabhängigen 2-Photonen-Spektren des Cu_{18}^- sind in Abbildung 5.11 (a) zu sehen. Gezeigt sind wiederum Spektren, die bezüglich des bekannten 1-Photonen-Peaks („X“ in Abbildung 5.11 (b)) normiert wurden. Das Pump-Probe-Signal „A“ befindet sich

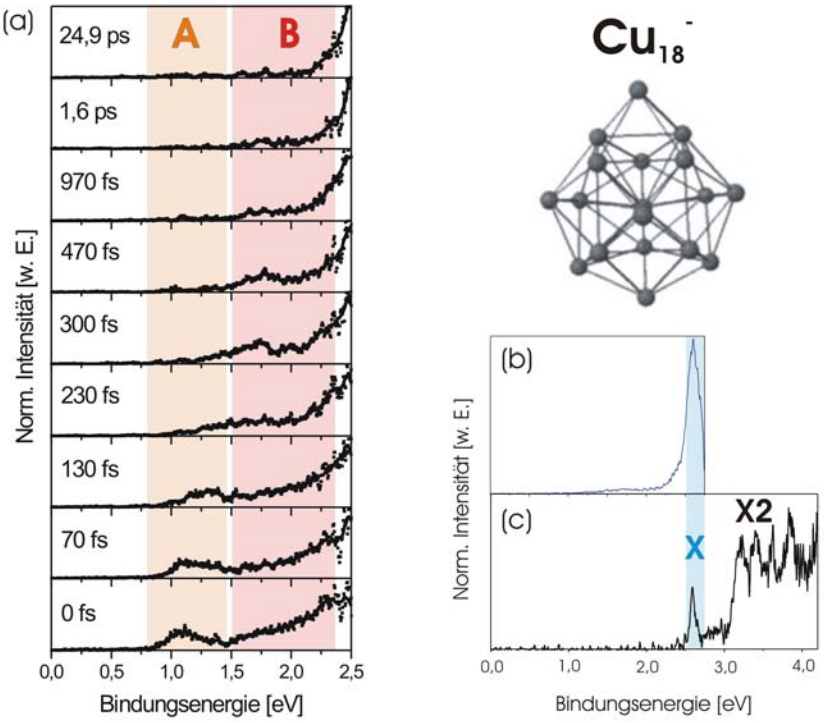

Abb. 5.11: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_{18}^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind normiert auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal. Die Pump-Probe-Peaks „A“ und „B“ weisen eine Dynamik von 280 ± 100 fs und 530 ± 150 fs auf. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV) und im Vergleich dazu in (b) ein Standard-PES mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [324]. Das bekannte 1-Photonen-PES-Signal bei ∼2,6 eV („X“, blau hinterlegt) stimmt im beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_{18}^- angegeben [193].*

bei einem Delay von 0 fs im Bindungsenergiebereich von ∼0,9 eV bis ∼1,4 eV (in Abb. 5.11 (a) orange hinterlegt) und nimmt mit einer Relaxationszeit von 280 ± 100 fs ab. Der zweite zeitabhängige Peak („B“, rot hinterlegt) befindet sich zwischen ∼1,5 eV und ∼2,3 eV. Er weist eine Zeitkonstante von 530 ± 150 fs auf. Auch bei diesen Messungen bewegt sich sowohl der Peak „A“ als auch „B“ zu höheren Bindungsenergien mit zunehmender Verzögerungszeit. In Abbildung 5.11 (b) und (c) ist das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal („X“) bei einer Bindungsenergie von ∼2,6 eV (blau hinterlegt) auszumachen. Der mögliche dazu entsprechende angeregte Zustand liegt bei ∼1,1 eV und stimmt mit dem gemessenen Pump-Probe-Peak „A“ überein. Das zeitabhängige Signal „B“ spiegelt den angeregten Zustand des 1-Photonen-Peaks „X2“ (>3,1 eV) wieder.

5.2.10 Cu_{19}^--Cluster

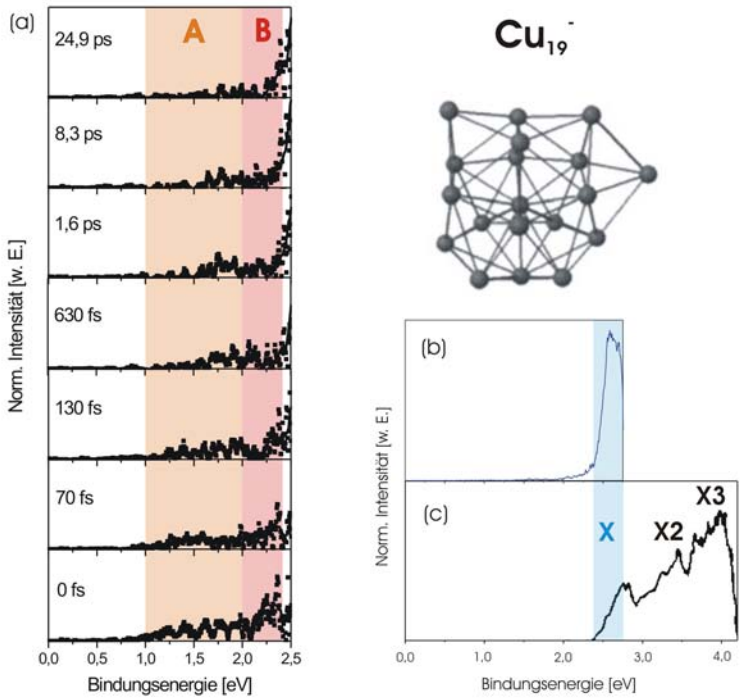

Abb. 5.12: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des Cu_{19}^- (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV). Die gezeigten Spektren sind auf das zeitunabhängige 1-Photonen-Signal normiert. Der Pump-Probe-Peak „A“ hat eine Lebensdauer von $1,0 \pm 0,3$ ps und das Signal „B“ weist eine Relaxationszeit von 200 ± 50 fs auf. (b) 1-Photonen-PES-Messung (nur Probe: 3,1 eV). (c) Im Vergleich dazu ein Standard-PES mit einer Photonenenergie von 5,0 eV (KrF-Excimer-Laser) im gleichen Maßstab [171]. Die Lage des bekannten 1-Photonen-PES-Signals bei ∼2,7 eV („X“, blau hinterlegt), dessen ansteigende Flanke gemessen wurde, stimmt in beiden Spektren überein. Zusätzlich ist die berechnete Struktur des Cu_{19}^- angegeben [193].*

In Abbildung 5.12 (a) ist eine Serie von zeitaufgelösten PES-Messungen des Cu_{19}^- dargestellt. Die Spektren wurden auf den bekannten 1-Photonen-Peak „X“ in Abbildung 5.12 (b) normiert. Der zeitabhängige Peak „A“ (∼1,0 eV bis ∼2,0 eV, orange hinterlegt in Abb. 5.12 (a) bei einer Verzögerung von 0 fs) nimmt mit einer Zeitkonstante von $1,0 \pm 0,3$ ps an Intensität ab und wandert gleichzeitig zu höheren Bindungsenergien. Im Bereich von ∼2,0 eV bis ∼2,4 eV (rot hinterlegt) liegt ein weiteres zeitabhängiges Signal („B“) mit einer Relaxationszeit von 200 ± 50 fs vor. Auch bei „B“ ist eine ähnliche Bewegung zu höheren Bindungsenergien mit zunehmendem Zeitdelay zu finden. Entsprechend den in Abbildung 5.12 (b) und (c) dargestellten 1-Photonen-PES-Messungen wurde bereits die ansteigende Flanke des 1-Photonen-Peaks „X“ im vorliegenden Experiment gemessen. Der zugehörige Peak „X“ hat sein Maximum bei einer Bindungsener-

gie von ∼2,8 eV. Entsprechend liegt ein möglicher angeregter Zustand bei ∼1,3 eV, was mit dem gemessenen Pump-Probe-Peak „A“ übereinstimmt. Der Peak „A“ erstreckt sich jedoch über einen größeren Energiebereich. Aufgrund der Energieauflösung des Experiments ist darin bereits der angeregte Zustand von „X2“ (∼3,4 eV), der bei einer Bindungsenergie von ∼1,3 eV liegt, enthalten. Der zeitabhängige Peak „B“ kann einem angeregten Zustand (∼2,2 eV) bezüglich des 1-Photonen-Signals „X3“ (∼3,7 eV) zugeordnet werden.

5.2.11 Diskussion

Cluster	**Relaxation**	**Zeitkonstante**
Cu_5^-	Interne Konversion	<70 fs
Cu_6^-	Interne Konversion	780 ± 360 fs
		$2,1 \pm 0,8$ ps
Cu_7^-	Interne Konversion	$23,2 \pm 13,9$ ps
		$1,3 \pm 0,5$ ps
Cu_8^-	Interne Konversion	130 ± 20 fs
Cu_9^-	Interne Konversion	100 ± 40 fs
Cu_{11}^-	Interne Konversion	420 ± 70 fs
		$3,2 \pm 1,2$ ps
Cu_{12}^-	Interne Konversion	<70 fs
Cu_{13}^-	Interne Konversion	170 ± 110 fs
Cu_{18}^-	Interne Konversion	280 ± 100 fs
		530 ± 150 fs
Cu_{19}^-	Interne Konversion	$1,0 \pm 0,3$ ps
		200 ± 50 fs

Tab. 5.1: *Zusammenstellung gemessener Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände in kleinen Cu_n^--Clustern (Pump: 1,55 eV, Probe: 3,1 eV).*

Der Vergleich der gemessenen Relaxationsdauern der kleinen Cu-Clusteranionen mit den bekannten Zeitkonstanten der entsprechenden sp-Metallcluster Ag_n^-, Au_n^- und Al_n^- in Abbildung 5.13 zeigt eine deutliche Übereinstimmung des Relaxationsverhaltens von Cu_n^- und Ag_n^-: Quantitativ liegen beide Clustersorten mit ihren Relaxationsdynamiken in der gleichen Größenordnung und qualitativ zeigen sie ähnliche Tendenzen. So weisen zum Beispiel Clusteranionen mit einer Atomanzahl von n = 7, d. h. mit 8 Elektronen, eine um eine Größenordnung längere Relaxationsdynamik auf als die umgebenden Clustergrößen. Au-Clusteranionen zeigen deutlich längere Relaxationszeiten, vor allem in

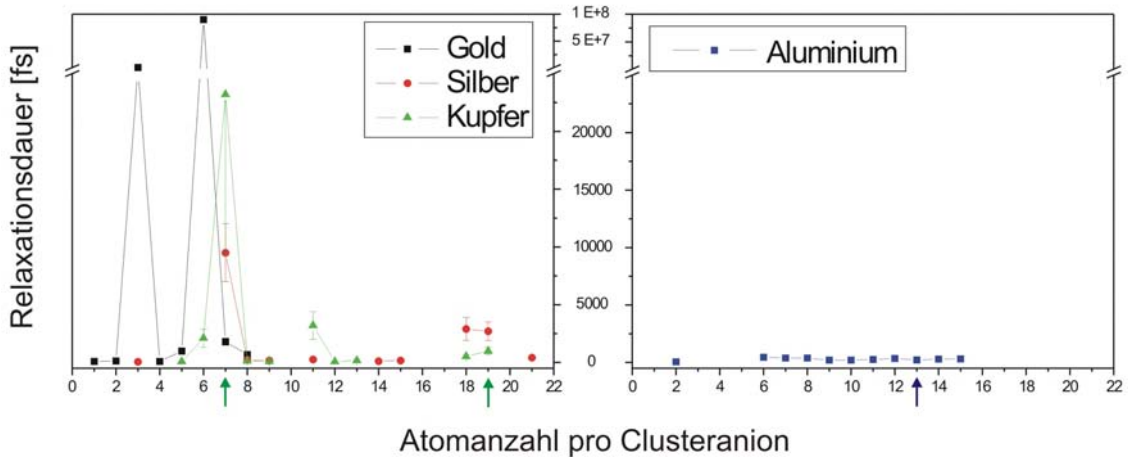

Abb. 5.13: *Darstellung von Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Clustergröße für die untersuchten Cu_n^--Cluster (Tabelle 5.1). Elektronisch magische Clustergrößen sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden bekannten Zeitkonstanten für Au_n^-, Ag_n^- und Al_n^- (siehe Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3) im gleichen Maßstab gezeigt.*

Au_3^- und Au_6^- verläuft die Relaxation um mehrere Größenordnungen langsamer. Demgegenüber befinden sich die bekannten Relaxationsdauern der kleinen Al-Clusteranionen ohne Ausnahmen, wie zum Beispiel bei einer Atomzahl von 7 oder 13, grundsätzlich im gleichen Größenbereich wie die der gemessenen Cu-Cluster.

Entsprechend den Erläuterungen in Abschnitt 4.3.1 erlaubt die elektronische Struktur von sp-Metallclustern mit ihrer geringen DOS in Nähe des HOMOs keine schnelle Relaxation über Auger-artige Prozesse. Außerdem haben kleine Cu-Cluster große Abstände in den Energieniveaus, was eine Relaxation über Elektron-Phononen-Wechselwirkung ebenfalls behindert. Ein möglicher Relaxationsmechanismus, der die unerwartet schnelle Dynamik in den gemessenen Cu_n^- im Gegensatz zu Au-Clustern erklären kann, ist die schnelle Strukturänderung in Form einer strahlungslosen internen Konversion analog zu den Überlegungen für kleine Ag- und Al-Cluster. Die Hauptursache für diese Relaxationsmöglichkeit ist in der Natur der Clusterbindung zu suchen: In Au-Cluster führt der relativistische Effekt zu einer starken sd-Hybridisierung und d-d-Wechselwirkung (Abschnitt 4.1.2). Aufgrund des großen Anteils der d-Orbitale an den Bindungen sind diese räumlich stark gerichtet. Daraus resultiert eine starre Geometrie der Au-Cluster. Da den sp-Metallclustern Au_n^- weder schnelle elektronische noch geometrische Relaxationskanäle zur Verfügung stehen, zeigen Au-Cluster grundsätzlich eine große Relaxationsdauer und einige Clustergrößen, wie Au_3^- oder Au_6^-, sogar eine extrem lang anhaltende Relaxationsdynamik. Im Unterschied dazu sind bei den Bindungen in Cu- und Ag-Clustern die d-Orbitale deutlich schwächer beteiligt. Die aus

sp-Orbitalen gebildeten Bindungen lassen eine gewisse Flexibilität der geometrischen Struktur in Cu_n^- und Ag_n^- zu. Die Relaxation über eine schnelle Verformung erklärt die relativ kurzen Lebenszeiten von angeregten Zuständen in Cu- und Ag-Clustern, welche nicht in vergleichbaren Größenordnungen mit denen von Au-Clustern liegen.

Sämtliche Cu_n^- haben angeregte Zustände mit Lebensdauern bis zu einigen 100 fs. Eine auffällige Ausnahme bildet Cu_7^-, mit einer um eine Größenordnung längeren Relaxationszeit (in Abb. 5.13 mit grünem Pfeil markiert). Dieses Verhalten stimmt mit den TR-PES-Messungen der angeregten Zustände kleiner Ag-Cluster überein. Grundsätzlich ist die elektronische Struktur von kleinen Cu- und Ag-Clustern relativ identisch (Kapitel 4.1.1), was zum Beispiel im Vergleich der HOMO-LUMO-Gaps in Abbildung 5.14 ersichtlich wird. Da die elektronische Struktur starken Einfluss auf die Relaxationsdynamik von angeregten Zuständen hat, ist auch davon auszugehen, dass beide Metallclustersorten ähnliches Relaxationsverhalten aufweisen.

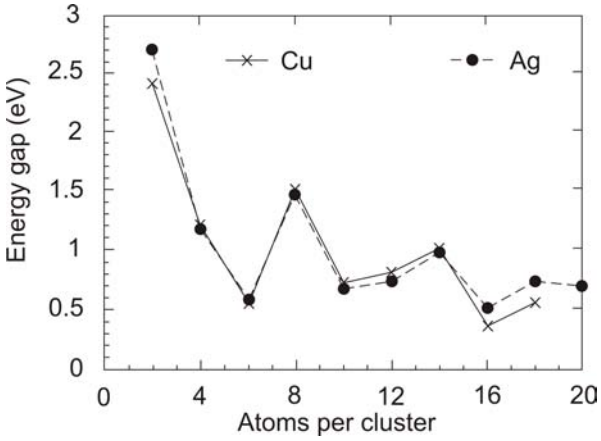

Abb. 5.14: *HOMO-LUMO-Gap von kleinen Cu- und Ag-Clustern als Funktion der Clustergröße [325]. Beide Clustersorten zeigen qualitativ und quantitativ ähnliches Verhalten.*

Wie in Kapitel 4.1.1 erläutert wird, ist Cu_7^- mit 8 Valenzelektronen ein elektronisch magischer Cluster, da er nach dem Jellium-Modell (Abschnitt 2.2.1) einen elektronischen Schalenabschluss aufweist. Cu_7^- hat das größte HOMO-LUMO-Gap (Abb. 5.14) von allen in dieser Arbeit untersuchten Cu-Clustern [47, 190, 325, 325]. Das Gap ist mit ungefähr 1,5 eV [242–244] vergleichbar mit dem des doppelt magischen Al_{13}^- (Kapitel 4.2). Wie in Abbildung 5.13 (Pfeil-Markierung) zu erkennen ist, weist Al_{13}^- jedoch eine unerwartet kurze Relaxationsdauer auf, die sich nicht von den anderen nicht magischen Al-Clustern unterscheidet. Dieser Umstand kann mit der Möglichkeit zur schnellen strahlungslosen internen Konversion erklärt werden (Kapitel 4.3.1). Da in Cu-Clustern ebenfalls der Relaxationskanal über eine Geometrie-Änderung offen steht, ist das Vorhandensein eines großen HOMO-LUMO-Gaps alleine keine ausreichende Begründung für die relativ lange Relaxationsdauer des Cu_7^-. Da Cu_7^- und Ag_7^- entsprechend Abbildung 5.14 eine nahezu übereinstimmende Energie-Lücke aufweisen, kann die Erklärung des Dynamik-Verhaltens von Cu_7^- analog zu der von Ag_7^- (Kapitel 4.3.1) erfolgen: Im

vereinfachten Clemenger-Nilsson-Diagramm sind die Energieniveaus für Metallcluster in Abhängigkeit der Elektronenzahl und der geometrischen Deformation dargestellt (siehe Kapitel 2.2.2). Im Grundzustand besetzt das energetisch höchst liegende Valenzelektron des magischen Cu_7^- das 1p-Niveau (als violetter Punkt eingezeichnet in Abbildung 5.15). In der einfachsten Betrachtungsweise auf Basis des Einteilchen-Modells (siehe Kapitel 2.2.3) wird dieses Valenzelektron durch die Pump-Anregung in das energetisch nächst höher liegende Level, das 1d-Niveau, angehoben. Bei der anschließenden Relaxation kehrt das angeregte Valenzelektron wieder in seinen Grundzustand zurück. Dabei ermöglicht ein Schnitt der beteiligten Energieniveaus einen strahlungslosen Relaxationskanal. Diese sogenannte „Conical Intersection“ bei interner Konversion liegt im Fall des Cu_7^- bei einer starken Geometrieänderung hin zur prolaten Form (violette Pfeile in Abb. 5.15). Die zeitaufgelösten PES-Serien vom Cu_7^- zeigen deutlich die benötigte große Zeitdauer für diese starke Deformation hin zum Schnittpunkt der Energieniveaus (Peak „A“ und „B“ in Abb. 5.5). Mit der Änderung der Geometrie hin zur prolaten Form erfolgt eine Absenkung der Energie, was die Verschiebung des entsprechenden Pump-Probe-Peaks hin zu größeren Bindungsenergien erklärt. Nach dem Passieren der „Conical Intersections“ kann der Grundzustand mit sphärischer geometrischer Struktur ($\eta = 0$) wieder eingenommen werden. Im Gegensatz dazu steht ein entsprechender Relaxationskanal über eine „Conical Intersection“ beim mit 40 Valenzelektronen doppelt magischen Al_{13}^- bereits für deutlich schwächere Geometrie-Änderungen offen (braun eingezeichnet in Abb. 5.15). Darin begründet sich die kürzere Relaxationsdauer des Al_{13}^- im Vergleich zum Cu_7^-.

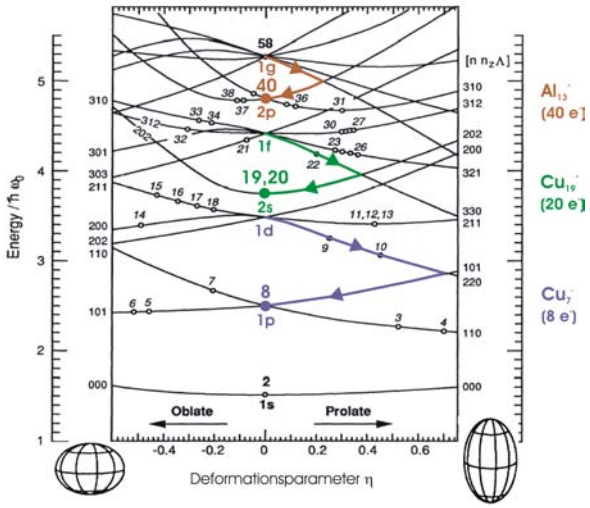

Abb. 5.15: *Vereinfachtes Clemenger-Nilsson-Diagramm für die Energieniveauverläufe in Abhängigkeit der Clustergröße und Geometrie-Verformung [30]. Eingezeichnet sind mögliche Relaxationskanäle über „Conical Intersection“ für Cu_7^- (violett), Cu_{19}^- (grün) und Al_{13}^- (braun).*

Eine ähnliche Situation liegt entsprechend dem Clemenger-Nilsson-Diagramm auch für die Relaxationsdynamik im Cu_{19}^- vor (grün in Abb. 5.15). Dieses Clusteranion ist nach dem Jellium-Modell (Abschnitt 2.2.1) mit 20 Valenzelektronen ebenfalls elektronisch magisch, was durch seine nahezu sphärische Geometrie im Grundzustand ($\eta = 0$)

deutlich wird. Zwar ist das HOMO-LUMO-Gap bei Cu_{19}^- nicht auffallend groß (Abbildung 5.14), aber dennoch würde man aufgrund seiner magischen Eigenschaft eine starre Struktur und damit auch eine entsprechend lange Lebensdauer des angeregten Zustandes erwarten. Das dieser Erwartung widersprechende Messergebnis (in Abb. 5.13 mit einem Pfeil gekennzeichnet) lässt sich auch in diesem Fall qualitativ auf Basis der internen Konversion mit „Conical Intersection“ erklären. Das nach dem Einteilchen-Modell auf das 1f-Niveau angeregte Valenzelektron kann auf dem in Abbildung 5.15 grün eingezeichneten Pfad wieder zum 2s-Grundzustand relaxieren. Die für den Schnittpunkt der beiden beteiligten Energielevels benötigte Verformung der geometrischen Struktur im Cu_{19}^- ist ungefähr so groß wie für den entsprechenden Relaxationsmechanismus des Al_{13}^- (braun in Abb. 5.15). Dies kann die nahezu gleich schnell verlaufenden Relaxationsdynamiken in beiden Clusteranionen erklären, wie sie in Tabelle 4.3 und 5.1 notiert oder in Abbildung 5.13 graphisch zusammengestellt sind. Gleichzeitig liegt bei den größeren Clusteranionen um eine Elektronenzahl von 20 eine entsprechend höhere DOS vor, sodass die Wahrscheinlichkeit für sehr schnelle Relaxationsmechanismen über Elektronen-Elektronen-Streuung und Elektron-Phonon-Wechselwirkung höher ist als bei den kleineren Cu-Clustern. Die vorliegenden Daten lassen jedoch für diesen Aspekt keine weiteren genaueren Schlüsse zu.

Das Clemenger-Nilsson-Diagramm, wie es für die qualitative Interpretation benutzt wurde, gibt nur eine sehr vereinfachte Anschauung der wirklichen, oft komplizierten, physikalischen Prozesse wieder. Für eine genauere Analyse müssten in einem solchen Diagramm sämtliche Energieniveaus sowohl für die Grundzustände als auch für die angeregten Zustände eingezeichnet werden. Außerdem müssten auch noch anderweitige mögliche Verformungen der Geometrie neben der oblaten und prolaten Form berücksichtigt werden. Ebenso ist fraglich, ob das vereinfachte Einteilchen-Bild für die Interpretation der Relaxationsdynamiken in sp-Metallclustern gerechtfertigt ist. Denn gerade die sp-Metallcluster zeichnen sich durch eine relativ geringe DOS im Bereich des HOMOs aus, was eigentlich eine Beschreibung der Vorgänge auf Basis des quantenmechanischen Vielteilchensystem (Kapitel 2.2.3) im Vergleich zur klassischen physikalischen Betrachtungsweise begünstigt. Solch genaue Beschreibungen würden zu komplexen und möglicherweise daher unübersichtlichen Diagrammen führen. Daher wurden die vereinfachten Clemenger-Nilsson-Diagramme für eine erste qualitative Interpretation der Relaxationsmessungen an Cu_n^- herangezogen. Da die Clusterdichten in dem vorliegenden Experiment oftmals gering waren, ist die Intensität des zeitabhängigen Photoelektronensignals entsprechend schwach. Die Folge davon ist ein Signal-zu-Rausch-Verhältnisses in den gemessenen Daten, welches eine detailliertere qualitative und quantitative Analyse der Messergebnisse deutlich erschwert.

Aufgrund des teilweise komplexen Verhaltens der Pump-Probe-Peaks in den einzelnen TR-PES-Serien ist davon auszugehen, dass die Relaxation in den meisten kleinen Cu_n^- mit n = 5 - 9, 11 - 13, 18 und 19 nach Photoanregung aus einem komplizierten Zusammenspiel von interner Konversion mit teilweise auch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung stattfindet. Aufgrund der geringen DOS im Bereich des HOMOs und der relativ flexiblen geometrischen Struktur der kleinen Cu-Clusteranionen wird der Mechanismus der internen Konversion durch Geometrieänderung als dominierender Relaxationskanal angenommen.

5.3 Photodesorption an $Ag_8O_2^-$

Die Untersuchung von Dynamiken in $Ag_8O_2^-$-Clustern wird in dem vorliegenden Abschnitt behandelt. Zu diesem Zweck wurde eine Energie von 3,1 eV für den Pump-Puls (blau) und von 4,65 eV für den Probe-Puls (UV) verwendet (siehe Abschnitt 3.3.2). Der Pump-Puls wurde für diese Messungen auf das bei größeren Zeiten auftretende Photofragment-Signal des reinen Ag_8^- optimiert („A“ in Abbildung 5.16 (a) oben), wobei die Minimierung von 2-Photonenprozessen durch den Pump-Puls weiterhin berücksichtigt wurde. Durch die beiden nichtlinearen Prozesse zur Erzeugung der 3. Harmonischen für den Probe-Pulse ist dessen Intensität deutlich schwächer als die des Pump-Pulses. Daher wurde die Intensität des Probe-Pulses für die Messungen auf den gerätetechnisch verfügbaren Maximalwert eingestellt. Für die Erzeugung der $Ag_8O_2^-$ Cluster wurde den in der PACIS-Quelle generierten zunächst reinen Ag_n^--Clustern molekularer Sauerstoff im Extender angeboten (siehe Abschnitt 3.1).

5.3.1 Messergebnisse

In Abbildung 5.16 (a) sind die gemessenen TR-PES von $Ag_8O_2^-$ zu sehen. Dargestellt sind Differenzspektren, da zur Verdeutlichung der Pump-Probe-Signale der zeitkonstante Untergrund abgezogen wurde, der hauptsächlich von 1-Photoneneffekte durch den Probe-Puls herrührt und die Spektren ab Bindungsenergien >3 eV dominieren würde. Zusätzlich zu den Spektren bei den Verzögerungszeiten 0 fs, 100 fs und 250 fs sind die entsprechenden Daten aus früheren Messreihen gezeigt [323], die mit einer geringeren Probe-Energie von 1,55 eV aufgenommen wurden (dünn-gezeichneter Graph in Abbildung 5.16 (a)). Die aktuellen Messdaten decken aufgrund der höheren Photonenenergie des Probe-Pulses einen größeren Energiebereich ab. Allerdings führt, wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, die geringe Intensität des UV-Probe-Pulses zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis als bei den früheren Experimenten.

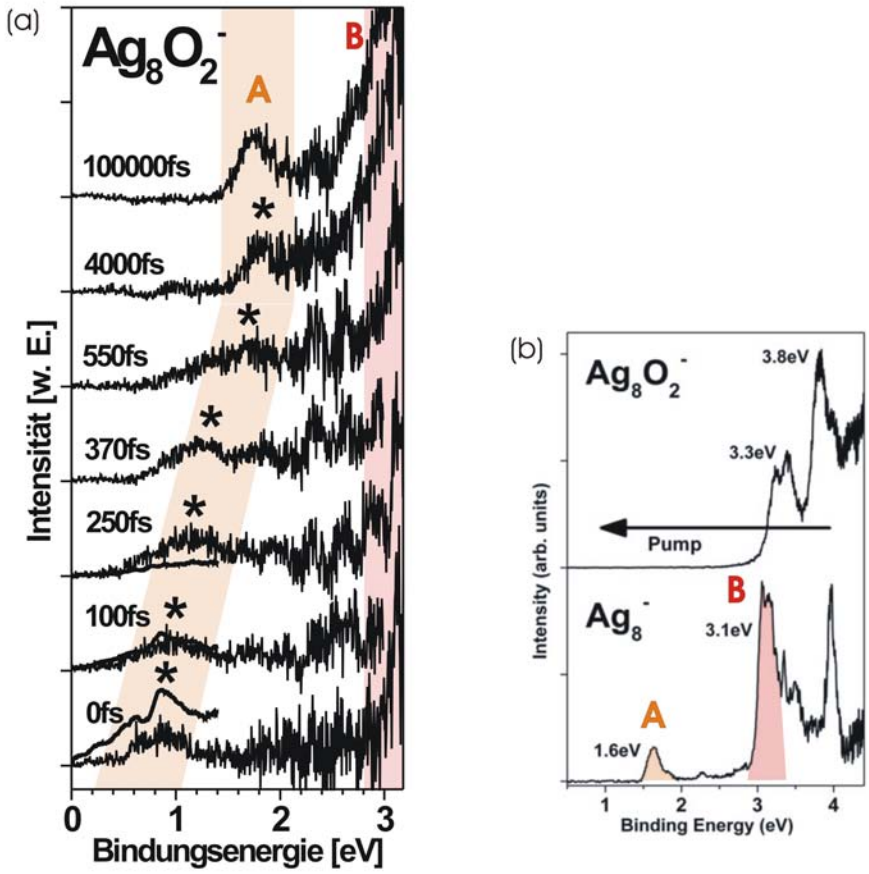

Abb. 5.16: *(a) Serie von zeitaufgelösten PES des $Ag_8O_2^-$ (Pump: 3,1 eV, Probe: 4,65 eV) in Form von Differenzspektren [326]. Entsprechende frühere Messungen an diesem System (Probe-Energie: 1,55 eV) sind für die Zeiten 0 fs, 100 fs und 250 fs als dünner Liniengraph noch zusätzlich eingezeichnet [323]. (b) Standard-1-Photonen-PES von Ag_8^- (unterer Graph, Photonenenergie: 5 eV) [42, 326] und von $Ag_8O_2^-$ (oberer Graph, Photonenenergie: 4,65 eV) [216, 326].*

Beide Arten der Messung zeigen grundsätzlich ähnliche Verläufe. So tritt zum Beispiel bei einem Delay von 0 fs in beiden Messreihen ein zeitdelayabhängiges Signal (orange markiert) mit vibronischer Feinstruktur, die der O_2-Streckschwingung zugeordnet werden kann (siehe Abschnitt 4.3.2), auf. Allerdings zeigen die beiden Messarten eine unterschiedlich schnelle Dynamik. Die früheren Daten im Energiebereich bis 1,4 eV zeigen den Abfall des zeitabhängigen Signals mit einer Zeitkonstante von ∼100 fs. Eine solch klare Intensitätsabnahme zeigen die aktuellen Daten (Probe-Energie: 4,65 eV) nicht. Vielmehr entwickelt sich ein breites Signal (im Energiebereich von ∼0,5 eV bis ∼1,5 eV), welches mit zunehmender Zeit zu höherer Bindungsenergie wandert (in Abbildung 5.16 (a) orange hinterlegt, Zentrum mit einem * markiert). Nach einer Zeit-

verzögerung von ungefähr 550 fs nimmt dieses Signal seine maximale Breite in der Bindungsenergie von ∼0,8 eV bis ∼2 eV ein mit dem Zentrum bei ∼1,6 eV. Bei weiter fortschreitender Zeit wird dieses Signal schmaler und für Verzögerungszeiten > 4 ps hält es an seiner Position bei ∼1,7 eV und seiner Form fest (Peak „A“). Parallel dazu ist für Verzögerungszeiten ≥ 550 fs im Bereich höherer Bindungsenergien (∼2,5 eV bis ∼3,2 eV) eine Schulter (Signal „B“, rot hinterlegt in Abbildung 5.16 (a)) sichtbar.

5.3.2 Diskussion

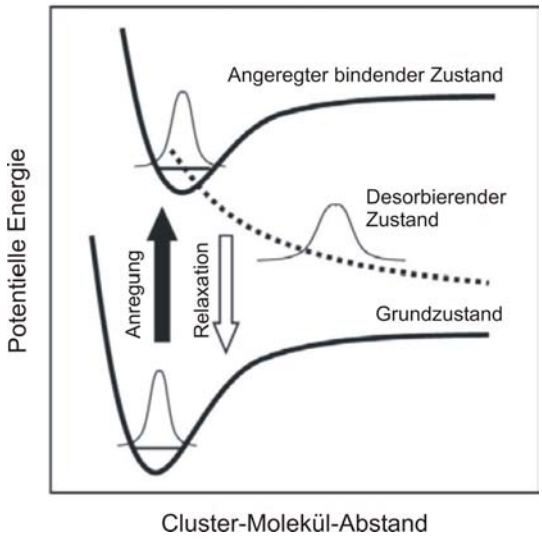

Abb. 5.17: *Schematische Darstellung der Entwicklung von potentieller Energie des angeregten Zustandes bei der photo-induzierten Desorption des O_2 von $Ag_8O_2^-$, nach [326].*

Um die auftretenden Pump-Probe-Signale zuordnen zu können, sind in Abbildung 5.16 (b) 1-Photonen-PES des Grundzustands vom Ausgangssystem $Ag_8O_2^-$ und vom potentiellen Fragmentprodukt Ag_8^- dargestellt. Der neutrale Ag_8-Cluster ist entsprechend Abschnitt 2.2.1 ein elektronisch magischer Cluster mit großem HOMO-LUMO-Gap (siehe Abb. 5.14) und einer geringen DOS in der Nähe des HOMOs. Im anionischen Ag_8^- ist das zusätzliche Elektron mit 1,6 eV vergleichsweise schwach gebunden. Im Standard-PES zeigt sich dieser Zustand im Peak „A“ (orange markiert in Abbildung 5.16 (b) unten). Wie bereits in Kapitel 4.1.3 und 4.3.2 erläutert, wird Sauerstoff von kleinen Ag_n^--Clustern mit geradzahliger Atomanzahl n molekular chemisorbiert. Durch diese Oxidation verändert sich das PES des Grundzustandes. Das zusätzliche Elektron besetzt ein hybridisiertes Orbital, welches die Bindung von O_2 an Ag_8^- bildet. Daher ist im PES des $Ag_8O_2^-$ kein entsprechender Peak „A“ zu sehen (Abbildung 5.16 (b) oben).

Der Unterschied in der Dynamik zwischen den früheren Messungen bei kleiner Probe-Energie mit den aktuellen Messungen bei hoher Probe-Energie lässt sich qualitativ mit dem Auftreten von zwei unterschiedlichen angeregten Zuständen erklären, wie sie in Abbildung 5.17 skizziert sind: Bei der Anregung geht das System zunächst

in einen angeregten bindenden Zustand über. Dies wird auch durch das Auftreten einer ausgeprägten vibronischen Feinstruktur bestätigt. Der angeregte bindende Zustand scheint einen großen Wirkungsquerschnitt für Photodetachment bei geringeren Photonenenergien zu haben, was auf eine s-Orbital-dominierte Bindung schließen lässt. Allerdings weist dieser Zustand einen deutlich kleineren Wirkungsquerschnitt bezüglich Detachment mit hoher Photonenenergie auf. Daher tritt dieser Zustand in den früheren Messungen mit kleinerer Probe-Energie deutlicher hervor. Der gebundene angeregte Zustand geht zügig in einen anti-bindenden Zustand mit veränderter Symmetrie über, was in den früheren Daten durch die Abnahme der Signalintensität vom bindenden Zustand mit einer Zeitkonstante von ∼100 fs sichtbar wird. Dieser dann eingenommene desorbierende Zustand scheint sich durch einen höheren Wirkungsquerschnitt für Photodetachment mit größeren Photonenenergien auszuzeichnen. Anhand der unterschiedlichen Wirkungsgrade der beiden angeregten Zustände sind die aktuellen Daten (höhere Energie des Probe-Pulses) vom Photoelektronensignal des anti-bindenden Zustandes dominiert.

Mit fortschreitender Zeit findet anschließend aus dem anti-bindenden Zustand heraus die Desorption des O_2 von $Ag_8O_2^-$ statt, sodass sich also die messbare elektronische Struktur von der des angeregten Zustands des $Ag_8O_2^-$ vor der Desorption schließlich hin zu der Struktur des Grundzustandes von Ag_8^- entwickelt. Dieser Prozess entspricht einer Abwärtsbewegung des Zustandes auf der Potentialfläche des anti-bindenden, desorbierenden Zustands, wie er in Abbildung 5.17 schematisch dargestellt ist. Die Abwärtsbewegung auf der Potentialfläche illustriert die Abnahme der potentiellen Energie und damit den Anstieg der Bindungsenergie dieses angeregten Zustandes. Die Messungen geben exakt das beschriebene Verhalten wider: Der dem anti-bindenden angeregten Zustand entsprechende Peak * (orange hinterlegt in Abbildung 5.16 (a)) wandert mit zunehmender Zeit zu höheren Bindungsenergien. Gleichzeitig verbreitert sich das Signal während der Desorption in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Menzel, Gomer und Redhead [327–329]. Schließlich bricht die O_2-Ag_8-Bindung und das molekular chemisorbierte O_2 wird desorbiert. Das messbare Spektrum verändert sich mit zunehmender Zeit deutlich hin zu dem des reinen Ag_8^--Clusters. Tatsächlich zeigen die in den zeitaufgelösten Spektren (Abbildung 5.16 (a)) bei längeren Verzögerungszeiten auftretenden Signale „A“ und „B“ eine große Übereinstimmung mit den PES-Peaks des reinen Ag_8^-, die in Abbildung 5.16 (b) ebenfalls mit „A“ und „B“ gekennzeichnet sind.

Im Gegensatz zu einer thermischen Desorption [316, 317], bei deren Messung das PES-Signal des Produktes nach der Desorption kontinuierlich mit zunehmender Zeit anwachsen würde (siehe Abschnitt 2.2.7), resultiert in den vorliegenden Messungen der Fragment-Peak des Ag_8^- („A“) jedoch alleine aus der Bewegung des Pump-Probe-Signals

des Ausgangskomplexes, ohne während des Desorptionsprozesses merklich an Intensität zuzunehmen [326]. Aus diesem Grund wird in dem vorliegenden Fall von einer direkten photo-induzierten Desorption ausgegangen. Soweit aus den Messdaten ersichtlich ist, scheint kein weiterer der Photodesorption konkurrierender Relaxationsmechanismus des angeregten $Ag_8O_2^-$ im zeitlichen Bereich, in dem die Desorption registriert wurde, aufzutreten. Die bekannten zeitaufgelösten Messungen von $Ag_2O_2^-$ und $Ag_4O_2^-$ zeigen große Übereinstimmungen im qualitativen und quantitativen Verhalten des jeweiligen Pump-Probe-Signals (Abb. 4.14 und 4.15). Allerdings war bei diesen Messungen der Nachweis des durch die Photodesorption entstandenen Fragmentprodukts, der jeweils übrig gebliebene reine Ag-Cluster (Ag_2^- bzw. Ag_4^-), nicht eindeutig möglich. Da diese $Ag_nO_2^-$-Cluster eine geradzahlige Atomanzahl n besitzen, ist der Sauerstoff in gleicher Form an den Clustern molekular chemisorbiert, wie im vorliegenden Fall des $Ag_8O_2^-$ (siehe Abschnitt 4.3.2). Aufgrund der genannten Gemeinsamkeiten im elektronischen Aufbau und in den Spektren kann auf den gleichen zugrunde liegenden direkten Photodesorptionsmechanismus bei den untersuchten $Ag_nO_2^-$ (n = 2, 4 und 8 (geradzahlig)) geschlossen werden. Unterstützung findet diese Interpretation noch zusätzlich in den TR-PES von $Ag_3O_2^-$ (Abschnitt 4.3.2). In Gegensatz zu den vorherigen Beispielen ist bei diesem System mit einem 3-atomigen Ag-Cluster der Sauerstoff dissoziativ chemisorbiert, was eine direkte Photodesorption nicht zulässt. Dementsprechend deutliche Unterschiede zeigen sich auch in den zeitaufgelösten PES-Spektren von $Ag_3O_2^-$ (Abb. 4.15 (c)), welche ebenfalls als Referenzspektren die in dieser Arbeit besprochene qualitative Interpretation der direkten Photodesorption an $Ag_8O_2^-$ stützen.

Entsprechend der Kenntnis des Autors konnte mit den vorgestellten zeitaufgelösten PES-Messungen des $Ag_8O_2^-$ zum ersten mal eine direkte Photodesorption an Metallclustern in Echtzeit beobachtet werden [326].

6

Zusammenfassung & Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelt zum einen die Relaxationsdynamik von photo-angeregten reinen Cu-Clusteranionen und zum anderen die Photodesorption des Sauerstoffs von $Ag_8O_2^-$. Zu diesem Zweck wurden Cluster in einer PACIS-Quelle hergestellt und mittels Pump-Probe-Spektroskopie mit ultra-kurzen Femto-Laserpulsen untersucht. Dabei erfolgte die Forschungsarbeit im Hinblick auf die Anwendbarkeit von möglichen Cluster-Bausteinen in zukünftigen Katalyse-, Energiespeicher- bzw. Energieumwandlungstechnologien.

- Die Untersuchung der Dynamik in reinen Cu-Clusteranionen ermöglicht die grundlegende Erforschung der in diesen Clustern dominanten Relaxationsprozesse. Um zu einem systematischen Verständnis dieser Vorgänge zu gelangen, wurde das Verhalten der untersuchten Cu_n^- mit dem anderer bekannter sp-Metallcluster, wie Ag-, Au- und Al-Clusteranionen, verglichen. In diesem Zusammenhang lag das besondere Interesse auf Clustern mit einer außergewöhnlich lang andauernden Relaxationsdynamik. Cu-Clusteranionen wurden durch einen Pump-Puls mit einer Photonenenergie von 1,5 eV angeregt und nach einer variablen Verzögerungszeit durch den Probe-Puls mit einer Photonenenergie von 3,1 eV mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert. Auf diese Weise konnten Serien von sozusagen Momentaufnahmen des jeweiligen elektronischen Zustands des angeregten Clusters

nach Vergehen der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls und entsprechender Relaxationsschritte aufgezeichnet werden. Zeitabhängige Signale konnten bei Cu_n^- mit n = 5 - 9, 11 - 13, 18 und 19 gemessen werden. Die meisten Relaxationszeiten liegen im Größenbereich von einigen 100 fs. Eine Ausnahme zeigt der elektronisch magische Cluster Cu_7^- mit relativ langlebigen angeregten Zuständen von mehreren Pikosekunden. Des weiteren wurde die Aufmerksamkeit bei der Interpretation der Messergebnisse auf den nächst größeren elektronisch magischen Cluster gerichtet: Cu_{19}^- zeigt wider Erwarten eine relativ schnelle Relaxationsdynamik, die sich nicht merklich von denen der benachbarten, nicht-magischen Cluster unterscheidet. Dieses besondere Verhalten wurde qualitativ auf der Grundlage der internen Konversion mit „Conical Intersection“ erklärt und anhand von Clemenger-Nilsson-Diagrammen veranschaulicht. Da sp-Metallcluster eine geringe DOS im Bereich des HOMOs besitzen, ist eine schnelle Relaxation über Auger-artige Prozesse sehr unwahrscheinlich. Wegen des dominierenden sp-Charakters in den Bindungen steht Cu-Clustern jedoch ein anderer schneller Relaxationskanal offen: Die flexible geometrische Struktur ermöglicht die strahlungslose Relaxation durch Geometrieänderung in Form von interner Konversion. Mit diesem Mechanismus konnte bereits die unerwartet kurze Relaxationszeit im photo-angeregten doppelt magischen Al_{13}^- erklären werden. Kleine Ag-Clusteranionen zeigen im Vergleich zu den untersuchten Cu_n^- nahezu identisches qualitatives wie auch quantitatives Verhalten, was auf große Gemeinsamkeiten in der elektronischen und geometrischen Struktur zurückgeführt werden kann. In Au-Clusteranionen sind ebenfalls ultra-schnelle Relaxationen über Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen höchst unwahrscheinlich. Allerdings weisen Au_n^- wegen des relativistischen Effekts und dem daraus resultierenden stärkeren Einfluss der d-Orbitale in den Bindungen eine deutlich rigidere geometrische Struktur auf. Der schnelle Relaxationskanal über eine Geometriedeformation steht in Au-Clustern daher nicht zur Verfügung, was sich in deutlich längeren Relaxationsdauern im Vergleich zu Cu_n^- und Ag_n^- äußert.

- Die zeitaufgelösten Photoelektronenspektren des $Ag_8O_2^-$ zeigen Pump-Probe-Signale, die mit zunehmender Zeitverzögerung zwischen dem Pump-Puls (3,1 eV) und Probe-Puls (4,65 eV) zu höherer Bindungsenergie schieben, bis sie schließlich bei einer Energie lokalisieren, die dem reinen Ag_8^- zugeordnet werden kann. Die zeitliche Entwicklung der Messsignale konnte auf Basis des direkten Photodesorptionsprozesses qualitativ erklärt werden: Der Pump-Puls regt das System zunächst in einen bindenden Zustand an. Dieser angeregte bindende Zustand geht mit einer Zeitkonstante von wenigen 100 fs in einen anti-bindenden angeregten Zustand

über, wobei sich die geometrische Struktur ändert und die im System gespeicherte potentielle Energie abnimmt. Ab diesem Zustand beginnt die direkte Desorption des O_2 von $Ag_8O_2^-$ aus dem anti-bindenden Zustand heraus. Dies erfordert eine weitere Reduzierung der potentiellen Energie, was sich durch eine stärkere Bindung des entsprechenden Zustands, in den Spektren also in einer Verschiebung des zeitabhängigen Messsignals mit zunehmendem Verzögerungsdelay zu größeren Bindungsenergien hin, äußert. Dieser Prozess resultiert nach ∼550 fs im Bruch der O_2-Ag_8-Bindung. Nach der Desorption des O_2 verbleibt das Fragmentprodukt Ag_8^-. Dies ist in Einklang mit den gemessenen Photoelektronenspektren, da die Bewegung des Pump-Probe-Peaks zu höheren Bindungsenergien bei einer Energie endet, die mit dem bekannten Photoelektronensignal des Ag_8^- übereinstimmt. Die gezeigten Spektren sind typisch für eine direkte photo-induzierte Desorption. Im Gegensatz dazu steht der indirekte Prozess, bei dem die Desorption über einen Zwischenschritt der Thermalisierung des angeregten Zustandes als thermisch aktivierter Abdampfprozess und nicht direkt aus einem anti-bindenden Zustand heraus erfolgt. Dieses Ergebnis wird durch Vergleiche zu anderen bekannten zeitaufgelösten photo-induzierten Desorptionsmessungen bestätigt. Soweit dem Autor bekannt ist, stellen die zeitaufgelösten PES-Messungen des $Ag_8O_2^-$ den ersten Nachweis einer direkten Photodesorption an Metallclustern in „Echtzeit“ dar.

Die vorgestellten Messergebnisse in dieser Arbeit sind ein weiterer Schritt zum Verständnis der Prozesse im elektronischen System von Clustern.

- Die Relaxationsdynamiken in photo-angeregten Clustern zeigen teilweise ein sehr komplexes Verhalten und sind noch nicht vollständig verstanden. Daher bilden weiterführende systematische Untersuchungen an Clustern aus anderen metallischen und halbleitenden Materialien eine wichtige Ergänzung. Auch würde die Interpretation der Messdaten in umfassenden theoretischen Arbeiten eine wichtige Unterstützen finden. In diesem Zusammenhang könnten einige bautechnische Veränderungen an der verwendeten Messapparatur hilfreich sein: Im Bereich der optischen Einheit die Verbesserung der temporalen Auflösung, die Möglichkeit der voneinander unabhängigen Regulierung der Photonenintensitäten von Pump und Probe-Puls sowie die Möglichkeit der variabel einstellbaren Pump- und Probe-Energien bei gleich bleibenden Lichtintensitäten. Auf diese Weise könnten zeitaufgelöste PES-Messungen mit für jeden beliebigen Cluster spezifischen Anregungs- und Abfrage-Pulsen in verbesserter Auflösung realisiert werden, die einen noch

höheren Informationsgehalt besitzen könnten. Wie die bisherigen Forschungsergebnisse an Clustern zeigen, sind die verschiedenen Eigenschaften der Cluster in höchstem Maße mit ihrer Atomanzahl korreliert. Um einen weiteren Zugang zu diesem Phänomen zu erhalten, wäre eine gezielte Einflussnahme von außen auf ausgewählte Eigenschaften bei gleich bleibender Clustergröße vielversprechend. Dies könnte zum Beispiel im Fall des schnellen Relaxationskanals über interne Konversion bei Cu-, Ag- oder Al-Clustern durch ein Einfrieren der geometrischen Struktur mittels kryogenen Kühlungseinheiten in der Clusterquelle und in der Interaktionszone bzw. mittels ultra-gekühlter Einbettung der Cluster in He-Tropfen bewerkstelligt werden. Außerdem kann in diesem Hinblick der Einfluss von externen Feldern sinnvoll sein, um weitere Rückschlüsse auf mögliche die elektronischen Vorgänge bestimmende Faktoren ziehen zu können. Ein Beispiel wären variabel gehaltene Magnetfelder im Bereich der Interaktionszone hinsichtlich der Aufspaltung der elektronischen Niveaus im Cluster (Zeeman-Splitting).

- Eine Ausdehnung der Untersuchung von reinen Clustern zu Cluster-Adsorbat-Systemen, wie sie teilweise schon in dieser und anderen Arbeitsgruppen stattfinden, bildet den nächsten Schritt. Dabei würde die Steigerung der Massenauflösung sowie gegebenenfalls eine Modifikation der Abbremseinheit in der Interaktionszone die Pump-Probe-Spektroskopie an Systemen mit sehr leichten Adsorbaten, wie zum Beispiel Wasserstoff oder Deuterium, oder auch an sehr großen und schweren Systemen ermöglichen. Gerade für die Analyse der Vorgänge bei der Wasserstoffspeicherung in Clustermaterialien, für die Aluminiumhydride als verheißungsvolle Kandidaten gelten, ist dieser Aspekt sehr interessant. Gleiches gilt für die Erforschung der Möglichkeit, Wasser durch Photo-Anregung direkt in Sauerstoff und Wasserstoff zu dissoziieren. Bei der Fortführung der Femtochemie bieten sich Systeme aus Clustern mit besonders langlebigen angeregten Zuständen an. Entsprechend den zeitaufgelösten Messungen an reinen Clustern sind z. B. Au_3^-, Au_6^-, Ag_7^- und Cu_7^- mögliche Kandidaten. Außerdem sind speziell weitere Untersuchungen der photo-induzierten Desorption an Sauerstoff-Metallclustern wichtig, um detailliertere Erkenntnisse aus einer systematischen Vielzahl an Messungen bezüglich des direkten Desorptionsprozesses zu erhalten. Die in dieser Arbeit besprochene Photodesorption des O_2 von $Ag_8O_2^-$ ist nur ein Einzelschritt beim Vorgang der CO-Oxidation. Einen großen Durchbruch würde die zeitaufgelöste Beobachtung einer kompletten CO-Oxidationsreaktion darstellen, bei der Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff einem Cluster angeboten werden und die Katalysereaktion photo-induziert an der Oberfläche dieses Clusters abläuft.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

1.1 Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur, der latenten Schmelzwärme und Entropieänderung bei Na-Clustern. 2

2.1 Die kleinsten Mackayschen Ikosaeder bestehend aus je 13, 55, 247, 309 und 561 Atomen. 8

2.2 Beispiele für Cluster mit stabilen Strukturen: Der Ikosaeder Al_{13}^-, das tetraedrische Au_{20}, das Platelet $W_{15}S_{42}$ und das Fulleren C_{60}. 9

2.3 Schematische Darstellung der Veränderung der Energie-Niveaus vom Atom zum Festkörper. 10

2.4 Kugelsymmetrisches Potential für das Jellium-Modell. 10

2.5 Massenspektrum von Na-Clustern und Potential für einen Na_{20}-Cluster nach der selbstkonsistenten Jellium-Berechnung. 11

2.6 Clemenger-Nilsson-Diagramm für deformierte Cluster. 12

2.7 Schematische Erklärung des Photoelektronenprozesses im Einteilchenmodell für ein Clusteranion. 13

2.8 Energiekurven von Ausgangs- und Endzustand beim Photodetachment nach dem quantenmechanischem Vielteilchenmodell. 18

2.9 Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Elektronenverteilung eines freien Elektronengases bei Relaxation nach optischer Anregung. 24

2.10 Veranschaulichung möglicher Relaxationsmechanismen in angeregten Clustern. 25

3.1 Schematische Darstellung des zeitaufgelösten 2-Photonen-PES-Experiments. 30

3.2 Räumliche Anordnung des Versuchsaufbaus. 31

3.3 Querschnitt der PACIS-Quelle. 32

3.4 Schematische Darstellung der Funktionsweise des Flugzeitmassenspektrometers. 37

3.5 Funktionsprinzip des Flugzeitelektronenspektrometers „Magnetische Flasche“. 38

3.6 Schematische Darstellung des optischen Pfades für Rot-Blau-Experimente. 40

3.7 Schematische Darstellung des optischen Pfades für Blau-UV-Experimente. 42

4.1 Gerade-Ungerade-Alternierung in den Elektronen-Affinitäten von neutralen Münzmetall-Clustern. 47

4.2 Geometrische Strukturen kleiner Cu_n-Cluster (n = 2 - 10). 48

4.3 Geometrische Strukturen kleiner Cu_n-Cluster (n = 11 - 20). 49

4.4 Massenspektrum von anionischen Cu-, Ag- und Au-Clustern nach der Reaktion mit O_2. 51

4.5 Geometrische Struktur des Al_{13}^--Clusters. 54

4.6 Dissoziationsdynamik von elektronisch angeregtem I_2^-. 54

4.7 Photodissoziation des Au_3^--Clusters. 55

4.8 Serien zeitaufgelöster PES von Ag_3^- und Ag_7^-. 58

4.9 Serien zeitaufgelöster PES von Ag_8^- und Ag_{19}^-. 60

4.10 Serien zeitaufgelöster PES von Au_3^- und Au_7^-. 62

4.11 Serien zeitaufgelöster PES von Au_6^-. 63

4.12 Serien zeitaufgelöster PES von Al_7^- und Al_{10}^-. 66

4.13 Serien zeitaufgelöster PES von Al_{13}^-. 67

4.14 Serien der TR-PES von $Ag_2O_2^-$. 71

4.15 Serien der TR-PES von $Ag_4O_2^-$, $Ag_8O_2^-$ sowie von $Ag_3O_2^-$. 72

5.1 Zeitaufgelöste PES-Serie und integrierte Intensität des Pump-Probe-Signals von Ag_3^- zur Bestimmung der Zeitauflösung. 76

5.2 Bestimmung der Relaxationsdauern von Cu_{11}^- auf Basis des exponentiellen Zerfalls. 77

5.3 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_5^-. 78

5.4 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_6^-. 79

5.5 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_7^-. 81

5.6 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_8^-. 82

5.7 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_9^-. 83

5.8 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_{11}^-. . . . 84

5.9 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_{12}^-. . . . 86

5.10 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_{13}^-. . . . 87

5.11 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_{18}^-. . . . 88

5.12 Serie von zeitaufgelösten Spektren sowie Standard-PES des Cu_{19}^-. . . . 89

5.13 Darstellung von Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Clustergröße für Cu_n^- im Vergleich zu Ag_n^-, Au_n^- und Al_n^-. 91

5.14 HOMO-LUMO-Gap von Cu- und Ag-Clustern. 92

5.15 Vereinfachtes Clemenger-Nilsson-Diagramm für Cu_7^-, Cu_{19}^- und Al_{13}^-. . . 93

5.16 Serie von zeitaufgelösten Differenzspektren des $Ag_8O_2^-$ sowie Standard-PES von Ag_8^- und $Ag_8O_2^-$. 96

5.17 Schematische Darstellung der Entwicklung von potentieller Energie des angeregten Zustandes bei Photodesorption an $Ag_8O_2^-$. 97

Tabellenverzeichnis

4.1 Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände von Ag_n^--Clustern. 57

4.2 Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände von Au_n^--Clustern. 61

4.3 Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände von Al_n^--Clustern. 66

5.1 Lebensdauern und Relaxationsmechanismen für angeregte Zustände von Cu_n^--Clustern. 90

Publikationen

Artikel

- *O_2 photodesorption from AuO_2^- and $Au_2O_2^-$*
  K. Koyasu, W. Westhäuser, M. Niemietz, J. Heinen und G. Ganteför
  Appl. Phys. A **96**, 679 (2009)

- *O_2 photodesorption from a $Ag_8O_2^-$ cluster*
  K. Koyasu, M. Niemietz, W. Westhäuser und G. Ganteför
  Eur. Phys. J. D **53**, 59 (2009)

Poster (eine Auswahl)

- *Dynamics of Photodesorption from Metal Clusters: A Significant Difference from Bulk Behaviour*
  W. Westhäuser, T. Mangler, K. Koyasu, M. Niemietz, M. Götz und G. Ganteför
  S^3C 2009 - Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich)

- *Excited State Relaxation in Size-Selected Cu_n^-, Ag_n^-, Au_n^- and Al_n^- Clusters*
  W. Westhäuser, K. Koyasu, M. Niemietz und G. Ganteför
  S^3C 2009 - Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich)

- *Ultrafast Dynamics of Mass-Selected Metal Clusters in External Fields*
  W. Westhäuser, M. Niemietz, K. Koyasu und G. Ganteför
  Trends in Nanoscience 2009 - Internationale Tagung des SFB 569 und 767, Kloster Irsee

- *W_nS_m-Clusters: Possible Building Blocks for New Nano-Materials?*
  W. Westhäuser, T. Mangler, T. Fischer, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  DPG-Frühjahrstagung des AKF 2008, Berlin

- *W_nS_m-Clusters: Ein neues Clustermaterial*
  W. Westhäuser, T. Fischer, T. Mangler, J. Cordes , S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  Clustertreffen 2007, Berlin

- *W_nS_m-Clusters: Search for New Nano-Materials*
  T. Mangler, W. Westhäuser, T. Fischer, N. Bertram, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  Trends in Nanoscience 2007 - Internationale Tagung des SFB 513 und 569, Kloster Irsee

- *W_nS_m: Possible Material for New Fullerene Structures*
  W. Westhäuser, T. Fischer, T. Mangler, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  DPG-Frühjahrstagung des AKF 2007, Regensburg

- *W_nS_m-Clusters: Search for New Nano-Materials*
  W. Westhäuser, T. Mangler, T. Fischer, N. Bertram , S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  S^3C 2007 - Symposium on Size-Selected Clusters, Brand (Österreich)

- *W_nS_m- and Mo_nS_m-Clusters: Nano-Wires and Nano-platelets*
  C. Cordes, T. Fischer, W. Westhäuser, N. Bertram, S. Gemming, G. Seifert und G. Ganteför
  ISSPIC XIII - International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters 2006, Göteborg (Schweden)

- *Mo_nS_m- and W_nS_m-Clusters: Nano-Platelets and Nano-Wires*
  W. Westhäuser, T- Fischer, N. Bertram, J. Cordes, R. Dietsche, M. Bubek und G. Ganteför
  DPG-Frühjahrstagung des AKF 2006, Regensburg

- *Deposition magischer Silizium Cluster*
  R. Dietsche, F. v. Gynz-Rekowski, D. C. Lim, M. Bubek, N. Bertram, T. Fischer, W. Westhäuser, Y. D. Kim und G. Ganteför
  Clustertreffen 2005, Bad Herrenalb

- *Deposition of Size-Selected Magic Si_n^- and Mo_nS_m/W_nS_m-Clusters*
  N. Bertram, R. Dietsche, F. v. Gynz-Rekowski, D. C. Lim, T. Fischer, J. Cordes, W. Westhäuser, Y. D. Kim und G. Ganteför
  Trends in Nanoscience 2005 - Internationale Tagung des SFB 513 und 569, Kloster Irsee

Literaturverzeichnis

[1] Bergmann and Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten.* de Gruyter, (1992). 1, 7, 8, 9, 11, 64

[2] H. Haberland, T. Hippler, J. Donges, O. Kostko, M. Schmidt and B. von Issendorff. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, S. 035701, (2005). 2

[3] E. J. Robbins, R. E. Leckenby and P. Willis. *Adv. Phys.*, **16**, S. 739, (1967). 2

[4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. *Nature*, **318**, S. 162, (1985). 2, 9, 50

[5] I. M. L. Billas, A. Châtelain and W. A. de Heer. *Science*, **265**, S. 1682, (1994). 3

[6] C. Y. Cha, G. Ganteför and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **99**, S. 6308, (1993). 3, 15, 47

[7] B. E. Salisbury, W. T. Wallace and R. L. Whetten. *Chem. Phys.*, **262**, S. 131, (2000). 3, 52

[8] D. Stolčić, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun and P. Jena. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, S. 2848, (2003). 3, 51, 52, 70, 73

[9] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett and U. Landman. *J. Phys. Chem. A*, **103**, S. 9573, (1999). 3, 51

[10] W. T. Wallace and R. L. Whetten. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, S. 7499, (2002). 3, 51, 52

[11] B. Yoon. *Science*, **307**, S. 403, (2005). 3, 69

[12] J. Manz and L. Wöste. *Femtosecond Chemistry, Vol. 1.* VCH, Weinheim, (1995). 3

[13] J. Manz and L. Wöste. *Femtosecond Chemistry, Vol. 2.* VCH, Weinheim, (1995). 3

[14] A. H. Zewail. *Femtosecond Chemistry.* VCH, Weinheim, Eds. J. Manz und L. Wöste, (1995). 3, 54

[15] A. H. Zewail. *Femtochemistry.* John Wiley-VCH, New York, edited by F. C. De Schryver, S. De Feyter und G. Schweitzer, (2001). 3, 54

[16] P. G. Reinhard and E. Suraud. *Introduction to cluster dynamics.* Wiley-VCH, Einheim, (2004). 3

[17] S. Burkhart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför and G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, **301**, S. 546, (1999). 3

[18] A. Grubisic, X. Li, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, P. Jena, R. Burgert and H. Schnökel. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, S. 5969, (2007). 3

[19] X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert and H. Schnökel. *Science*, **315**, S. 356, (2007). 3

[20] E. Recknagel. *Clusterphysik - Vorlesung Experimentalphysik SS 1995.* Fakultät für Physik, Universität Konstanz, (1995). 7, 8, 32

[21] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs and M. M. Kappes. *J. Chem. Phys.*, **116**, S. 4049, (2002). 8, 50

[22] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jakob, S. Gilb, T. Bierweiler and M. M. Kappes. *J. Chem. Phys.*, **117**, S. 6982, (2002). 8, 50, 65

[23] P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb and M. M. Kappes. *J. Chem. Phys.*, **255**, S. 355, (2002). 8, 50

[24] A. L. Mackay. *Acta Crystallographia*, **15**, S. 916, (1962). 8

[25] S. Burkart. *Wasserstoff-Chemisorption an Metallclustern.* Dissertation, Universität Konstanz, (2000). 9, 32

[26] J. Li, X. Li, H.-J. Zha and L.-S. Wang. *Science*, **299**, S. 864, (2003). 9, 50

[27] N. Bertram, J. Cordes, Y. D. Kim, G. Ganteför, S. Gemming and G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, **418**, S. 36, (2006). 9

[28] http://www.ydae.purdue.edu/ANE/publications/buckyball.htm. Purdue University, West Lafayette, IN, USA. 9

[29] G. Ganteför and W. Eberhardt. *Chem. Phys. Lett.*, **217**, S. 600, (1994). 10, 53, 54

[30] W. A. de Heer. *Rev. Mod. Phys.*, **65**, S. 611, (1993). 10, 12, 32, 38, 46, 47, 93

[31] W. D. Knigth, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, S. 2141, (1984). 11

[32] H. A. Jahn and E. Teller. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **161**, S. 220, (1937). 12

[33] A. Einstein. *Annalen d. Physik*, **17**, S. 132, (1905). 13, 37

[34] D. Stolčić. *Sauerstoff- und Stickstoff-Chemisoprtion an Metallclustern.* Dissertation, Universität Konstanz, (2003). 13, 53

[35] J. Berkowitz. *Acad. Pr.*, (1979). 14, 15, 17

[36] M. Born and R. Oppenheimer. *Annalen d. Physik*, **84**, S. 457, (1927). 14, 16

[37] M. Schubert and G. Weber. *Quantentheorie.* Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, (1993). 14, 16

[38] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert and P. W. Fowler. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, S. 5378, (1998). 14

[39] G. Ganteför. *Physik der Nanostrukturen, Vorlesungsmanuskripte des IFF-Ferienkurses.* Hölze und Rainer, Institut für Festkörperphysik, Forschungszentrum Jülich, Band 29, (1998). 14

[40] C. Y. Cha, G. Ganteför and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **100**, S. 995, (1994). 15, 53, 54, 67

[41] T. Koopmans. *Physica*, **1**, S. 104, (1934). 15

[42] H. Handschuh, C. Y. Cha, P. S. Bechthold, G. Ganteför and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **102**, S. 6406, (1995). 15, 19, 47, 59, 96

[43] G. Ganteför. *Kapitel 3., S. N. Khanna und A. W. Castleman: Quantum Phenomena in Clusters and Nanostructures.* Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2003). 15, 17, 38, 39

[44] L. Wang, H. Chi and K. Huang. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, S. 702, (1999). 16

[45] S. Hüfner. *Photoelectron spectroscopy.* Springer, 3. Edition, (2003). 17

[46] P. Wenzel Gerhardt. *Schnelle Relaxation an Clustern.* Dissertation, Universität Konstanz, (2004). 18, 31, 65, 66, 67

[47] J. Ho, K. M. Ervin and W. C. Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **93**, S. 6987, (1990). 19, 46, 47, 50, 70, 77, 78, 80, 81, 83, 92

[48] E. Condon. *Phys. Rev.*, **28**, S. 1182, (1926). 19

[49] W. Demtröder. *Laserspektroskopie.* Springer, 4. Edition, (2000). 20, 25, 76

[50] R. Haight. *Surf. Sci. Reports*, **21**, S. 275, (1995). 21

[51] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom and J. Bokor. *Phys. Rev. B*, **46**, S. 13592, (1992). 21, 24, 54

[52] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf and G. Ertl. *Surf. Sci.*, **368**, S. 76, (1996). 21, 23, 54

[53] M. Wolf. *Surf. Sci.*, **377-379**, S. 343, (1997). 21

[54] D. Pines and P. Nozieres. *Theory of quantum liquids.* Benjamin Inc., New York, (1966). 22

[55] M. Wolf and M. Aeschlimann. *Phys. Bl.*, **54**, S. 145, (1998). 22, 23

[56] N. Pontius, M. Neeb, W. Eberhardt, G. Lüttgens and P. S. Bechthold. *Phys. Rev. B*, **67**, S. 35425, (2003). 23, 56, 67

[57] M. Aeschlimann, M. Bauer and S. Pawlik. *Chem. Phys.*, **205**, S. 127, (1996). 23, 26, 69

[58] H. Petek and S. Ogawa. *Progress in Surf. Sci.*, **56**, S. 239, (1997). 23, 54

[59] G. Moos. *Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern.* Dissertation, Freie Universität Berlin, (2002). 23

[60] M. I. Kaganov, I. M. Lifschitz and L. V. Tanatarov. *Sovjet Physics JETP*, **4**, S. 173, (1957). 23

[61] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich and T. L. Perelman. *Sovjet Physics JETP*, **39**, S. 375, (1974). 23

[62] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom and J. Bokor. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, S. 2834, (1992). 23

[63] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.-S. Wellershoff and J. Hohlfeld. *Phys. Rev. B*, **61**, S. 1101, (2000). 23

[64] U. Bockelmann and G. Bastard. *Phys. Rev. B*, **42**, S. 8947, (1990). 24

[65] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga and M. Hines. *Phys. Rev. B*, **60**, S. R2181, (1999). 24

[66] A. J. Nozi. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, S. 193, (2001). 24

[67] R. D. Schaller, J. M. Pietryga, S. V. Goupalov, M. A. Petruska, S. A. Ivanov and V. I. Klimov. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, S. 196401, (2005). 24

[68] S. Wagner. *State- and Time-Resolved Investigations of Energy Transfer Mechanisms in Femtosecond-Laser Induced Associative Desorption.* Dissertation, Freie Universität Berlin, (2006). 24

[69] M. Niemietz. *Time-Resolved Spectroscopy of Bare and Silver Clusters: Materials for New Photochemistry?* Dissertation, Universität Konstanz, (2007). 24, 25, 30, 31, 40, 42, 59, 60, 61, 70, 72, 73

[70] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **106**, S. 107, (2000). 25, 56

[71] W. Eberhardt. *Photoelectron spectroscopy of mass selected clusters.* Talk, Göteborg, ISSPIC 13, (2006). 25

[72] C. E. Klots. *J. Chem. Phys.*, **83**, S. 5854, (1985). 26

[73] W. Begemann, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, S. 2248, (1986). 26

[74] L. A. Bloomfield, R. R. Freemann and W. L. Brown. *Phys. Rev. Lett.*, **54**, S. 2246, (1985). 26

[75] M. L. Alexander, M. A. Johnson, N. E. Levinger and W. C. Lineberger. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, S. 976, (1986). 26

[76] A. Amrein, R. Simpson and P. Hackett. *J. Chem. Phys.*, **94**, S. 4663, (1991). 26, 27

[77] T. Leisner, K. Athanassenas, D. Kreisle, E. Recknagel and O. Echt. *J. Chem. Phys.*, **99**, S. 9670, (1993). 26, 27

[78] P. Avouris and R. E. Walkup. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **40**, S. 173, (1989). 26, 69

[79] C. Frischkorn and M. Wolf. *Chem. Rev.*, **106**, S. 4207, (2006). 26, 69

[80] D. Menzel. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, S. 538, (1982). 26, 69

[81] T. Vondra and X.-Y. Zhu. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, S. 1967, (1999). 26, 69

[82] R. Franchy. *Rep. Prog. Phys.*, **61**, S. 691, (1998). 26, 69

[83] J. Arbogats, A. Darmanyan, C. Foote, Y. Rubin, F. Diederich, M. Alvarez, S. Anz and R. L. Whetten. *J. Phys. Chem.*, **95**, S. 11, (1991). 26

[84] R. W. Haufler, L.-S. Wang, L. P. F. Chinabte, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **179**, S. 449, (1991). 26

[85] E. Ćavar, M.-C. Blum, M. Pivetta, F. Patthey, M. Chergui and W.-D. Schneider. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, S. 196102, (2005). 26

[86] T. Leisner, K. Athanassenas, O. Echt, O. Kandler, D. Kreisle and E. Recknagel. *Z. Phys. D*, **20**, S. 127, (1991). 27

[87] K. R. Lykke and P. Wurz. *J. Phys. Chem.*, **96**, S. 3191, (1992). 27

[88] D. Ding, J. Huang, R. N. Compton, C. E. Klots and R. E. Haufler. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, S. 1084, (1994). 27

[89] H. Weidele, St. Becker, H.-J. Kluge, M. Lindinger, L. Schweikhard, C. Walther, J. Ziegler and D. Kreisle. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, S. 541, (1996). 27

[90] L.-S. Wang, J. Conceicao, C. Jin and R. E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **182**, S. 5, (1991). 27

[91] D. Ding, R. N. Compton, R. E. Haufler and C. E. Klots. *J. Phys. Chem.*, **97**, S. 2500, (1993). 27

[92] C. E. Klots. *J. Phys. Chem.*, **92**, S. 5864, (1988). 27

[93] O. K. Rice and H. C. Ramsperger. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, S. 1617, (1927). 27

[94] L. S. Kassel. *J. Phys. Chem.*, **32**, S. 225, (1928). 27

[95] E. S. Medvedev and V. I. Osherov. *Radiationless transition in polyatomic molecules.* Springer, Berlin, (1995). 27

[96] D. R. Yarkony. *Rev. Mod. Phys.*, **68**, S. 985, (1996). 27

[97] V. V. Kresin and Y. N. Ochinnikov. *Phys. Rev. B*, **73**, S. 115412, (2006). 27, 50, 57, 66, 68

[98] W. Demtröder. *Molekularphysik.* Wiley-VCH, Weinheim, (2005). 28

[99] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, C. Buergel and M. Nossler. *Chem. Phys.*, **350**, S. 111, (2008). 28, 69

[100] R. Fromherz. *Ionenmobilität und Photoelektronenspektroskopie.* Dissertation, Universität Konstanz, (2002). 30

[101] H. Handschuh, G. Ganteför and W. Eberhardt. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, S. 2828, (1995). 30

[102] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall and Y. Thurner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, S. 3266, (1992). 31, 32

[103] H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners and Y. Thurner. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, S. 2925, (1994). 31, 32

[104] M. Niemietz. *Ultrakurzzeit-Spektroskopie an Nanopartikeln.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, (2003). 31, 61, 62

[105] M. Engelke. *Femtosekundenspektroskopie an massenselektierten Clustern.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, (2005). 31

[106] M. Götz. *Zeitaufgelöste Spektroskopie an massenselektierten Clustern.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, (2007). 31, 70

[107] J. Heinen. *Lebensdauer von angeregten Zuständen in Metall-Clustern.* Diplomarbeit, Universität Konstanz, (2008). 31

[108] K. Sattler, J. Mühlbach, A. Reyes-Flotte and E. Recknagel. *Adv. Mass. Spectr.*, **8**, S. 1826, (1980). 32

[109] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **74**, S. 6511, (1981). 32

[110] V. E. Bondeybey and J. H. English. *J. Chem. Phys.*, **76**, S. 2165, (1982). 32

[111] S. J. Rileyand, E. K. Parks, C. R. Mao, L. G. Pobo and S. Exler. *J. Chem. Phys.*, **86**, S. 3911, (1982). 32

[112] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **78**, S. 1627, (1983). 32

[113] G. Ganteför, H. R. Siekmann, H. O. Lutz and K.-H. Meiwes-Broer. *Chem. Phys. Lett.*, **165**, S. 293, (1990). 32

[114] H. R. Sickmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz and K.-H. Meiwes-Broer. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **20**, S. 417, (1991). 32, 33

[115] C.-Y. Cha, G. Ganteför and W. Eberhardt. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, S. 5661, (1992). 32, 33, 47

[116] B. Wrenger and K.-H. Meiwes-Broer. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, S. 2027, (1997). 32, 33

[117] G. Ganteför, D. M. Cox and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **93**, S. 8395, (1990). 33, 47

[118] W. C. Wiley and I. H. McLaren. *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, S. 1150, (1955). 36

[119] V. I. Karataev, B. A. Mamyrin and D. V. Shmikk. *Sov. Phys. - Tech. Phys.*, **16**, S. 1177, (1972). 36

[120] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk and V. A. Zagulin. *Sov. Phys. - JETP*, **37**, S. 45, (1973). 36

[121] T. Lange, T. Bergmann, H. Göhlich, H. Schaber and T. P. Martin. *Physik in unserer Zeit*, **20**, S. 172, (1989). 37

[122] P. Kruit and F. H. Read. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, S. 313, (1983). 38

[123] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley. *Rev. Sci. Instrum.*, **85**, S. 2131, (1987). 38

[124] G. Ganteför, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz. *Phys. Rev. A*, **37**, S. 2716, (1988). 38, 54

[125] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G. Schule Icking-Konert, H. Handschuh, G. Ganteför and W. Eberhardt. *Chem. Phys. Lett.*, **237**, S. 425, (1995). 39

[126] Spectra Physics. *Tsunami: User's Manual.* (2002). 39, 76

[127] Spectra Physics. *Millennia V: Manual.* (1998). 39

[128] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot and G. Mourou. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **24**, S. 298, (1998). 40

[129] Spectra Physics. *Spitfire, 50 fs, 1 kHz; Version 2.1.* (2002). 40

[130] Spectra Physics. *Evolution: User Manual; Version 2.2d.* (2002). 40

[131] S. Minemoto, J. Müller, G. Ganteför, H. J. Münzer, J. Boneberg and P. Leiderer. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, S. 3554, (2000). 44

[132] H. Eckardt, L. Fritsche and J. Noffke. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14**, S. 97, (1984). 46

[133] J. Koutecký and P. Fantucci. *Chem. Rev.*, **86**, S. 539, (1986). 46

[134] W. Weltner Jr. and R. J. Van Zee. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **35**, S. 291, (1984). 46

[135] J. L. Gole, R. H. Childs, D. A. Dixon and R. A. Eades. *J. Chem. Phys.*, **72**, S. 6368, (1980). 46

[136] J. L. Gole and W. C. Stwalley. *Metal bonding and interactions in high temperature systems.* ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington, DC, 179 Edition, (1982). 46

[137] T. Halicioglu and W. C. Bauschlicher Jr. *Rep. Prog. Phys.*, **51**, S. 883, (1988). 46

[138] L. Pauling. *J. Chem. Phys.*, **78**, S. 3346, (1983). 46

[139] C. W. Bauschlicher Jr., S. P. Walch and P. E. M. Siegbahn. *J. Chem. Phys.*, **78**, S. 3347, (1983). 46

[140] S. G. Gagarin and Y. A. Teterin. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, S. 1096, (1984). 46

[141] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff and P. R. Taylor. *J. Chem. Phys.*, **88**, S. 1041, (1988). 46

[142] K. Balasubramanian and M. Z. Liao. *Chem. Phys.*, **127**, S. 313, (1988). 46

[143] C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff and H. Partridge. *J. Chem. Phys.*, **91**, S. 2412, (1989). 46

[144] C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **156**, S. 91, (1989). 46

[145] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher Jr. and S. R. Langhoff. *J. Chem. Phys.*, **85**, S. 5900, (1986). 46

[146] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., S. P. Walch and B. C. Laskowski. *J. Chem. Phys.*, **85**, S. 7211, (1986). 46

[147] H. Basch. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, S. 4657, (1981). 46

[148] K. Balasubramanian, P. Y . Feng and M. Z. Liao. *J. Chem. Phys.*, **91**, S. 3561, (1989). 46

[149] K. Balasubramanian and P. Y. Feng. *Chem. Phys. Lett.*, **159**, S. 452, (1989). 46

[150] Y. S. Lee and A. D. McLean. *J. Chem. Phys.*, **76**, S. 735, (1982). 46

[151] J. Demuynck, M.-M. Rohmer, A. Strich and A. Veillard. *J. Chem. Phys.*, **75**, S. 3443, (1981). 46

[152] R. P. Messmer, T. C. Caves and C. M. Kao. *J. Chem. Phys. Lett.*, **90**, S. 296, (1982). 46

[153] R. C. Baetzold. *J. Chem. Phys.*, **68**, S. 555, (1978). 46

[154] D. E. Beck. *Solid State Commun.*, **49**, S. 359, (1985). 46

[155] W. Ekardt. *Phys. Rev. B*, **29**, S. 1558, (1984). 46, 53

[156] M. Y. Chou and M. L. Cohen. *Phys. Lett. A*, **113**, S. 420, (1986). 46

[157] K. Balasubramanian and K. S. Pitzer. *Adv. Chem. Phys.*, **67**, S. 287, (1987). 46

[158] M. Krauss and W. J. Stevens. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **35**, S. 357, (1984). 46

[159] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer and A. D. McLean. *J. Chem. Phys.*, **70**, S. 288, (1979). 46

[160] Y. S. Lee, W. C. Ermler and K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, **73**, S. 360, (1980). 46

[161] K. Balasubramanian. *J. Phys. Chem.*, **93**, S. 6585, (1989). 46

[162] H. Handschuh, G. Ganteför, P. S. Bechthold and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **100**, S. 7093, (1994). 46, 47

[163] H. Tatewaki, E. Miyoshi and T. Nakamura. *J. Chem. Phys.*, **76**, S. 5073, (1982). 47

[164] E. Miyoshi, H. Tatewaki and T. Nakamura. *Int. J. Quant. Chem.*, **23**, S. 1201, (1983). 47

[165] C. Massobrio, A. Pasquarello and R. Car. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, S. 2104, (1995). 47

[166] M. Kabir, A. Mookerjee and A. K. Bhattacharay. *Eur. Phys. J. D*, **31**, S. 477, (2004). 47

[167] S. Li, M. M. G. Alemany and J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **71**, S. 165433, (2005). 47

[168] M. L. Tiago, J. C. Idrobo, S. Ögüt, J. Jellinek and J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B*, **79**, S. 155419, (2009). 47

[169] K. R. Lykke and P. Wurz. *J. Chem. Phys.*, **86**, S. 1715, (1987). 47

[170] G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz. *Chem. Soc.*, **86**, S. 197, (1988). 47

[171] C. L. Pettiette, S. H. Yang, M. J. Craycraft, J. Conceicao, R. T. Laaksonen, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **88**, S. 5377, (1988). 47, 89

[172] O. Cheshnovsky, K. J. Taylor, J. Conceicao and R. E. Smalley. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, S. 1785, (1990). 47

[173] G. Ganteför, D. M. Cox and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **94**, S. 854, (1991). 47

[174] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **96**, S. 3319, (1992). 47, 52, 63

[175] G. Ganteför, D. M. Cox and A. Kaldor. *J. Chem. Phys.*, **96**, S. 4102, (1992). 47

[176] H. Handschuh, C.-Y. Cha, H. Möller, P. S. Bechthold, G. Ganteför and W. Eberhardt. *Chem. Phys. Lett.*, **227**, S. 496, (1994). 47, 50, 57

[177] G. Ganteför and W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, S. 4975, (1996). 47

[178] L.-S. Zheng, C. M. Karner, P. J. Brucat, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **85**, S. 1681, (1986). 48

[179] P. Jaque and A. Toro-Labbe. *J. Chem. Phys.*, **117**, S. 3208, (2002). 48, 49

[180] N. Barlett. *Gold Bulletin*, **31**, S. 22, (1998). 48

[181] E. A. Mason and E. W. McDaniel. *Transport properties of ions in gases.* Wiley VCH, (1988). 48

[182] N. V. Helden, G. Gotts and M. T. Bowers. *Nature*, **363**, S. 60, (1993). 48

[183] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold and P. Dugourd. *J. Chem. Phys.*, **111**, S. 7865, (1999). 48

[184] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, S. 2530, (2000). 48

[185] M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni and J. H. Parks. *Phys. Rev. A*, **59**, S. R3162, (1999). 48

[186] S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst and J. H. Parks. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, S. 4494, (2000). 48

[187] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici and A. M. Köster. *J. Chem. Phys.*, **116**, S. 4497, (2002). 48, 49, 78, 79, 81, 82, 83

[188] R. Fromherz, G. Ganteför and A. Shvartsburg. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, S. 083001, (2002). 49

[189] H. Häkkinen, M. Moseler and U. Landman. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, S. 033401, (2002). 49, 50, 58, 63, 65

[190] E. M. Fernández, J. M. Soler, J. L. Garzón and L. C. Balbas. *Phys. Rev. B*, **70**, S. 165403, (2004). 49, 50, 58, 92

[191] V. G. Grigoryan, D. Alamanova and M. Springborg. *Phys. Rev. B*, **73**, S. 115415, (2006). 49

[192] M. Böyükata and J. C. Belchior. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, S. 884, (2008). 49

[193] M. Yang, K. A. Jackson, C. Koehler, T. Frauenheim and Jellinek J. *J. Chem. Phys.*, **124**, S. 024308, (2006). 49, 84, 86, 87, 88, 89

[194] V. G. Grigoryan, D. Alamanova and M. Springborg. *Eur. Phys. J. D*, **34**, S. 187, (2005). 49

[195] G. H. Guvelioglu, P. Ma, X. He, R. C. Forrey and H. Cheng. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, S. 026103, (2005). 49

[196] C. Massobrio, A. Pasquarello and A. D. Corso. *J. Chem. Phys.*, **109**, S. 6626, (1998). 49

[197] S. Li, M. M. G. Alemany and J. R. Chelikowsky. *J. Phys. Chem.*, **125**, S. 034311, (2006). 49

[198] J. Wang, G. Wang and J. Zhao. *Phys. Rev. B*, **66**, S. 035418, (2002). 50

[199] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai and L.-S. Wang. *J. Phys. Chem. A*, **107**, S. 6168, (2003). 50

[200] M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes and F. Furche. *Phys. Rev. A*, **77**, S. 053202, (2008). 50

[201] K. J. Taylor, C. Lin, J. Conceicao, L. S. Wang, O. Cheshnovsky, B. R. Johnson, P. J. Nordlander and R. E. Smalley. *J. Chem. Phys.*, **93**, S. 7515, (1990). 50

[202] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes and D. Schooss. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, S. 4344, (2009). 50

[203] X.-B. Wang, C.-F. Ding and L.-S. Wang. *J. Chem. Phys.*, **110**, S. 8217, (1999). 50

[204] T. H. Lee and K. M. Ervin. *J. Phys. Chem.*, **98**, S. 10023, (1994). 51, 52

[205] M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman. *Science*, **281**, S. 1647, (1998). 51, 69

[206] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon. *J. Catal.*, **144**, S. 175, (1993). 51

[207] A. Cho. *Science*, **299**, S. 1684, (2003). 51

[208] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen and U. Landman. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, S. 10437, (2003). 51

[209] T. S. Kim, J. D. Stiehl, C. T. Reeves, R. J. Meyer and C. B. Mullins. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, S. 2018, (2003). 51

[210] S. Lee, C. Fan, T. Wu and S. L. Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, S. 5682, (2004). 51

[211] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima. *J. Catal.*, **115**, S. 301, (1989). 51

[212] M. Haruta. *Catal. Today*, **36**, S. 153, (1997). 51, 69

[213] T. M. Bernhardt. *Int. J. Mass. Spectrom.*, **243**, S. 1, (2005). 51, 68

[214] L. Lian, P. A. Hackett and D. M. Rayner. *J. Chem. Phys.*, **99**, S. 2583, (1993). 51, 52

[215] F. v. Gynz-Rekowski. *Sauerstoffadsorption an freien und deponierten Clustern.* Dissertation, Universität Konstanz, (2005). 51

[216] Y. D. Kim and G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **383**, S. 80, (2004). 51, 52, 53, 72, 96

[217] H. Grönbeck and A. Rosén. *Chem. Phys. Lett.*, **227**, S. 149, (1994). 52

[218] H. Grönbeck and A. Rosén. *Comput. Mater. Sci.*, **2**, S. 607, (1994). 52

[219] B. J. Winter, E. K. Parks and S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, **94**, S. 8618, (1991). 52

[220] M. Andersson, J. L. Persson and A. Rosén. *J. Phys. Chem.*, **100**, S. 12222, (1996). 52

[221] J. L. Persson, M. Andersson, L. Holmgren, T. Aklint and A. Rosén. *Chem. Phys. Lett.*, **271**, S. 61, (1997). 52

[222] M. P. Irion and A. Selinger. *Chem. Phys. Lett.*, **158**, S. 145, (1989). 52

[223] M. A. Cheeseman and J. R. Eyler. *J. Phys. Chem*, **96**, S. 1082, (1992). 52

[224] H. Wu, S.-R. Desai and L.-S. Wang. *J. Chem. Phys.*, **103**, S. 4363, (1995). 52

[225] L.-S. Wang, H. Wu and S.-R. Desai. *Phys. Rev. B*, **53**, S. 8028, (1996). 52

[226] L.-S. Wang, H. Wu, S.-R. Desai and L. Lou. *J. Chem. Phys. A*, **101**, S. 2103, (1997). 52

[227] F. v. Gynz-Rekowski, N. Bertram, G. Ganteför and Y. D. Kim. *J. Phys. Chem. B*, **108**, S. 18916, (2004). 52

[228] F. v. Gynz-Rekowski, N. Bertram, G. Ganteför and Y. D. Kim. *Eur. Phys. J. D*, **36**, S. 187, (2005). 52

[229] J. Zhou, Z.-H. Li, W.-N. Wang and K.-N. Fan. *Chem. Phys. Lett.*, **421**, S. 448, (2006). 52

[230] L. D. Socaciu, J. Hagen, U. Heiz, T. M. Bernhardt, T. Leisner and L. Wöste. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, S. 282, (2001). 52

[231] M. Schmidt, P. Cahuzac, C. Bréchnignac and H.-P. Cheng. *J. Chem. Phys.*, **118**, S. 10956, (2003). 52

[232] X. Ding, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou and Q. Zhu. *J. Chem. Phys.*, **120**, S. 9594, (2004). 52

[233] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan and A. Kaldor. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **19**, S. 353, (1991). 52

[234] Y. D. Kim, M. Fischer and G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **377**, S. 170, (2003). 52, 53

[235] M. L. Kimble, A. W. Castleman Jr., R. Mitrić, C. Bügel and V. Bonačić-Koutecký. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, S. 2526, (2004). 52

[236] Y. D. Kim, G. Ganteför, Q. Sun and P. Jena. *Chem. Phys. Lett.*, **396**, S. 69, (2004). 52, 72, 73

[237] Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer and G. Ganteför. *J. Chem. Phys.*, **120**, S. 6510, (2004). 52, 53

[238] L. Holmgren, H. Grönbeck, M. Andersson and A. Rosén. *Phys. Rev. B*, **53**, S. 16644, (1996). 52

[239] L. Holmgren, M. Andersson and A. Rosén. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, S. 167, (1998). 52

[240] C. E. Moore. *Atomic energy levels as derived from the analysis of optical spectra, Vol. I.* Natl. Bur. Stand. (U.S) Circ., U.S. GPO, Washington D. C., (1971). 53

[241] M. F. Jarrold, J. E. Bower and J. S. Kraus. *J. Chem. Phys.*, **86**, S. 3876, (1987). 53

[242] X. Li, H. Wu, X.-B. Wang and L.-S. Wang. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, S. 1909, (1998). 53, 54, 67, 92

[243] S. N. Khanna and P. Jena. *Chem. Phys. Lett.*, **218**, S. 383, (1994). 53, 92

[244] Y. D. Kim, M. Niemietz, P. Gerhardt, F. von Gynz-Rekowski and G. Ganteför. *Phys. Rev. B*, **70**, S. 035421, (2004). 53, 61, 63, 65, 66, 67, 68, 92

[245] D. E. Bergeron, A. W. Castleman Jr., T. Morsato and S. N. Khanna. *Science*, **304**, S. 84, (2004). 54

[246] R. O. Jones. *J. Chem. Phys.*, **99**, S. 1194, (1993). 53

[247] J. Akola, H. Häkkinen and M. Manninen. *Phys. Rev. B*, **58**, S. 3601, (1998). 53

[248] B. K. Rao and P. Jena. *J. Chem. Phys.*, **111**, S. 1890, (1999). 53

[249] J. Akola, M. Manninen, H. Häkkinen, U. Landman, X. Li and L.-S. Wang. *Phys. Rev. B*, **62**, S. 13216, (2000). 53

[250] W. Zhang, W.-C. Lu, J. Sun, C. Z. Wang and K. M. Ho. *Chem. Phys. Lett.*, **455**, S. 232, (2008). 53

[251] A. Aguado and J. M. López. *J. Chem. Phys.*, **130**, S. 064704, (2009). 53

[252] T. Baumert, B. Buehler, M. Grosser, R. Thalweiser, V. Weiss, E. Wiedenmann and G. Gerber. *J. Phys. Chem.*, **95**, S. 8103, (1991). 54

[253] M. Chergui. *Femtochemistry.* World Scientific, Singapore, (1996). 54

[254] D. M. Neumark. *Science*, **272**, S. 1446, (1996). 54

[255] T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, S. 535, (1996). 54

[256] H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber and L. Wöste. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, S. 365, (1996). 54

[257] S. Pawlik, M. Bauer and M. Aeschlimann. *Surf. Sci.*, **377**, S. 206, (1997). 54

[258] T. Leisner, S. Vajda, S. Wolf, L. Wöste and R. S. Berry. *J. Chem. Phys.*, **111**, S. 1017, (1999). 54, 58

[259] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin and M. Broyer. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, S. 2200, (2000). 54

[260] S. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn and L. Wöste. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, S. 223404, (2002). 54

[261] T. E. Dermota, Q. Zhong and A. W. Castleman Jr. *Chem. Rev.*, **104**, S. 1861, (2004). 54

[262] V. Bonačić-Koutecký and R. Mitrić. *Chem. Rev.*, **105**, S. 11, (2005). 54

[263] B. J. Grennblatt, M. T. Zanni and D. M. Neumark. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, S. 523, (1996). 54, 55

[264] L. D. Socaciu-Siebert, J. Hagen, J. Le Roux, D. Popolan, M. Vaida, S. Vajda, T. M. Bernhardt and L. Wöste. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, S. 2706, (2005). 55, 70

[265] B. J. Grennblatt, M. T. Zanni and D. M. Neumark. *Science*, **276**, S. 1675, (1997). 55

[266] B. J. Grennblatt, M. T. Zanni and D. M. Neumark. *Faraday Discuss.*, **108**, S. 101, (1997). 55

[267] B. J. Grennblatt, M. T. Zanni and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **112**, S. 601, (2000). 55

[268] M. T. Zanni, B. J. Grennblatt, A. V. Davies and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **111**, S. 2991, (1999). 55

[269] A. V. Davis, M. T. Zanni, C. Frischkorn and D. M. Neumark. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **108**, S. 203, (2000). 55

[270] M. T. Zanni, C. Frischkorn, A. V. Davies and D. M. Neumark. *J. Phys. Chem.*, **104**, S. 2527, (2000). 55

[271] C. Frischkorn, M. T. Zanni, A. V. Davis and D. M. Neumark. *Faraday Discuss.*, **115**, S. 439, (2000). 55

[272] A. Stolow, A. E. Bragg and D. M. Neumark. *Chem. Rev.*, **104**, S. 1719, (2004). 55

[273] A. Kammrath, J. R. R. Verlet, G. B. Griffin and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **125**, S. 171102, (2006). 55

[274] D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **125**, S. 132303, (2006). 55, 69

[275] A. Kammrath, G. B. Griffin, J. R. R. Verlet, R. M. Young and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **126**, S. 244306, (2007). 55

[276] D. M. Neumark. *Mol. Phys.*, **106**, S. 2183, (2008). 55

[277] L. Lehr, M. T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauf and D. M. Neumark. *Science*, **284**, S. 635, (1999). 55, 69

[278] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky and D. M. Neumark. *Science*, **306**, S. 5696, (2004). 55

[279] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky and D. M. Neumark. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, S. 15283, (2005). 55

[280] J. R. R. Verlet, A. Kammrath, G. B. Griffin and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **123**, S. 231102, (2005). 55

[281] A. Kammrath, J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, G. B. Griffin and D. M. Neumark. *J. Phys. Chem.*, **109**, S. 11475, (2005). 55

[282] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **121**, S. 10015, (2004). 55

[283] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky and D. M. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **122**, S. 054314, (2005). 55

[284] G. B. Griffin, O. T. Ehrler, A. Kammrath, R. M. Young, O. Cheshnovsky and D. Neumark. *J. Chem. Phys.*, **130**, S. 231103, (2009). 55

[285] G. Ganteför, S. Kraus and W. Eberhardt. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **88-91**, S. 35, (1998). 55, 61, 70

[286] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *Appl. Phys. B*, **71**, S. 351, (2000). 56

[287] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, S. 1132, (2000). 56, 67

[288] N. Pontius, G. Lüttgens, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *J. Chem. Phys.*, **115**, S. 10479, (2001). 56, 67

[289] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **114-116**, S. 163, (2001). 56, 67

[290] M. Niemietz, P. Gerhardt, G. Ganteför and Y. D. Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **380**, S. 99, (2003). 56, 61, 62, 63

[291] M. Niemietz, M. Engelke, Y. D. Kim and G. Ganteför. *Phys. Rev. B*, **75**, S. 085438, (2007). 56, 57, 58, 59, 60

[292] P. Gerhardt, M. Niemietz, Y. D. Kim and G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, S. 454, (2003). 56, 65, 66, 67, 68

[293] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner and L. Wöste. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, S. 4177, (1995). 58

[294] H. Hess, S. Kwiet, L. Socaciu, S. Wolf, T. Leisner and L. Wöste. *Appl. Phys. B*, **71**, S. 337, (2000). 58

[295] A. Przystawik, P. Radcliffe, T. Diederich, T. Döppner, J. Tiggesbäumker and K.-H. Meiwes-Broer. *J. Chem. Phys.*, **126**, S. 184306, (2007). 58

[296] F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas and J. P. Toennies. *Eur. Phys. J. D*, **9**, S. 11, (1999). 59

[297] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze and G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, S. 2992, (2001). 59

[298] T. Diederich, J. Tiggesbäumker and K.-H. Meiwes-Broer. *J. Chem. Phys.*, **116**, S. 3263, (2002). 59

[299] P. Radcliffe, A. Przystawik, T. Diederich, T. Döppner, J. Tiggesbäumker and K.-H. Meiwes-Broer. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, S. 173403, (2004). 59

[300] J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, R. Mitrić, C. Bürgel and V. Bonačić-Koutecký. *J. Chem. Phys.*, **127**, S. 164312, (2007). 61, 62, 64

[301] M. Walter, H. Häkkinen, J. Stanzel, M. Neeb and W. Eberhardt. *Phys. Rev. B*, **76**, S. 155422, (2007). 61, 63, 64

[302] J. Stanzel. *Relaxationsprozesse in optisch angeregten Metallclustern*. Dissertation, Technische Universität Berlin, (2007). 61, 62, 63, 64, 65

[303] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried and T. Baumert. *Phys. Rev. A*, **54**, S. 4605, (1996). 62

[304] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. v. Issendorff and H. Haberland. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, S. 99, (1997). 64

[305] V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. F. Ge, G. Zampella and P. Fantucci. *J. Chem. Phys.*, **117**, S. 3120, (2002). 65

[306] A. H.. Zewail. *Science*, **242**, S. 1645, (1988). 68

[307] M. J. Rosker, M. Dantus and A. H. Zewail. *J. Chem. Phys.*, **89**, S. 6113, (1988). 68

[308] T. M. Bernhardt, L. D. Socaciu-Siebert, J. Hagen and L. Wöste. *Appl. Cat. A: Gen.*, **291**, S. 170, (2005). 68

[309] D. M. Popolan and T. M. Bernhardt. *Chem. Phys. Lett.*, **470**, S. 44, (2009). 68

[310] G. F. Johnson, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký and A. W. Castleman Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **475**, S. 1, (2009). 68, 69

[311] T. M. Bernhardt, J. Hagen, L. D. Socaciu, R. Mitrić, A. Heidenreich, J. Le Roux, D. Popolan, M. Vaida, L. Wöste, V. Bonačić-Koutecký and J. Jortner. *Chem. Phys. Chem.*, **6**, S. 243, (2006). 69

[312] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, C. Buergel and B. Schäfer-Bung. *Comp. Mat. Sci.*, **35**, S. 151, (2006). 69

[313] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, U. Werner, L. Wöste and R. S. Berry. *PNAS*, **103**, S. 10594, (2006). 69

[314] V. Dribinsky, J. Barbera, J. P. Martin, A. Svendsen, M. A. Thompson, R. Parson and W. C. Lineberger. *J. Chem. Phys.*, **125**, S. 133405, (2006). 69

[315] G. Ganteför, W. Eberhardt, H. Weidele, D. Kreisle and E. Recknagel. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, S. 4525, (1996). 69

[316] G. Lüttgens, N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb and W. Eberhardt. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, S. 076102, (2002). 69, 98

[317] M. Neeb, J. Stanzel, N. Pontius, W. Eberhardt, G. Lüttgens, P. S. Bechthold and C. Friedrich. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **144-147**, S. 91, (2005). 69, 98

[318] R. Mitrić, U. Werner, C. Bürgel and V. Bonačić-Koutecký. *Eur. Phys. J. D*, **43**, S. 201, (2007). 69

[319] K. Koyasu, M. Niemietz, M. Götz and G. Ganteför. *Chem. Phys. Lett.*, **450**, S. 96, (2007). 70

[320] T. Ichino, A. J. Gianola, D. H. Andrews and W. C. Lineberger. *J. Phys. Chem. A*, **108**, S. 11307, (2004). 70

[321] K. Koyasu, W. Westhäuser, M. Niemietz, J. Heinen and G. Ganteför. *Appl. Phys. A*, **96**, S. 679, (2009). 70

[322] M. Niemietz, M. Engelke, Y. D. Kim and G. Ganteför. *Appl. Phys. A*, **87**, S. 615, (2007). 71

[323] M. Niemietz, K. Koyasu, G. Ganteför and Y. D. Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **438**, S. 263, (2007). 72, 95, 96

[324] C. Y. Cha, G. Ganteför and W. Eberhardt. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, **26**, S. 307, (1993). 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 86, 87, 88

[325] G. Ganteför, C.-Y. Cha, H. Handschuh, G. Schulze Icking-Konert, B. Kessler, O. Gunnarsson and W. Eberhardt. *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, **76**, S. 37, (1995). 92

[326] K. Koyasu, M. Niemietz, W. Westhäuser and G. Ganteför. *Eur. Phys. J. D*, **53**, S. 59, (2009). 96, 97, 99

[327] D. Menzel and R. Gomer. *J. Chem. Phys.*, **41**, S. 3311, (1964). 98

[328] P. A. Redhead. *Can. J. Phys.*, **42**, S. 886, (1964). 98

[329] F. M. Zimmermann and W. Ho. *Surf. Sci. Rep.*, **22**, S. 127, (1995). 98

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Besonderen sind dies:

- Mein Doktorvater Prof. Dr. Gerd Ganteför für die Möglichkeit, an einem sehr interessanten Forschungsthema in seiner Gruppe mitarbeiten zu können, sowie für die Betreuung, Ausbildung und Förderung in meiner Doktorandenzeit.
- Prof. Dr. Paul Leiderer für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Die Kollegen der Arbeitsgruppe Ganteför für die freundschaftliche Zusammenarbeit und für nette Gespräche - ob fachlicher Natur, während der Kaffeepausen oder bei Poker-Abenden: Matthias Götz für das Korrekturlesen dieser Arbeit, für die engagierte Unterstützung bei Umbauten des Messaufbaus sowie für fruchtbare Diskussionen bei Fragen bezüglich TR-PES. Tobias Mangler, Karsten Vetter und Sebastian Proch für das Korrekturlesen der Arbeit. Auch die nun bereits „Ehemaligen“ sollen nicht ungenannt bleiben: Jan Heinen für die Einweisung in die Versuchsapparatur. Jörn Cordes für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Organisation der S^3C 2007 in Brand, Österreich. Marco Niemietz, Rainer Dietsche, Tim Fischer, Kiichirou Koyasu und Nils Bertram für die gute Arbeitsatmosphäre und auch für den noch weiter andauernden privaten Kontakt sowie für ständige fachliche Hilfsbereitschaft.
- Sämtliche Mitarbeiter des Fachbereichs Physik und die wissenschaftlichen Werkstätten der Universität Konstanz für die kompetente Unterstützung.
- Meine Eltern Wilfried und Beate Westhäuser sowie mein Bruder Sebastian Westhäuser - auch die übrigen Familienmitglieder und meine Freunde sollen sich bei diesem Dank für den nötigen Rückhalt im privatem Umfeld mit angesprochen fühlen.