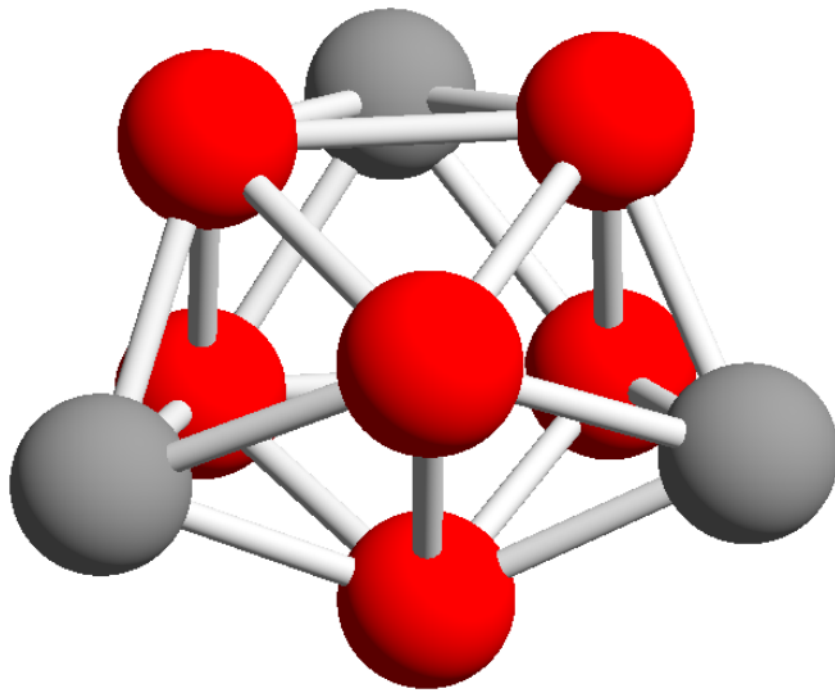


# Silizium- und Kohlenstoffcluster: Struktur und Dynamik



Dissertation  
von  
Jürgen Müller

Universität Konstanz  
Fachbereich Physik



# Silizium- und Kohlenstoffcluster: Struktur und Dynamik

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
an der Universität Konstanz  
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Jürgen Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 2001

Referent: Prof. Dr. Gerd Ganteför

Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Referent: Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer, Universität Rostock

Titelbild: Die Struktur des  $\text{Si}_9^-$ -Clusters, das „Tricapped Trigonal Prism“ (TTP)  
Das Prisma wird von den in rot dargestellten Atomen aufgebaut.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	1
Zusammenfassung.....	3
1 Motivation: Was ist besonders an kleinen Teilchen?.....	5
Siliziumcluster .....	7
Ultraschnelle Dynamik in kleinen Teilchen.....	8
2 Photoelektronenspektroskopie .....	11
Einteilchenbild .....	12
Vielteilchenbild.....	13
Photoelektronenspektroskopie und molekulare Dynamik .....	16
3 Stand der Forschung.....	19
3.1 Siliziumcluster .....	19
Kleine Siliziumcluster $Si_2 - Si_{10}$ .....	22
Die prolaten Strukturen: $Si_n$ ( $n \approx 9 - 27$ ) .....	25
Große Siliziumcluster: $Si_n$ ( $n > 20$ ) .....	27
3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie: eine Übersicht.....	30
3.3 Kleine Kohlenstoffcluster .....	35
4 Experimentelle Methoden .....	39
4.1 Clustererzeugung und Präparation .....	39
4.2 Photoelektronenspektroskopie an Anionen.....	42
4.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie .....	43

5	Ergebnisse und Diskussion .....	47
5.1	Die geometrische und elektronische Struktur von Siliziumclustern .....	47
	Darstellung der Daten .....	48
	Kleine Cluster $\text{Si}_n$ ( $n=3 - 7$ ) .....	49
	Strukturen der prolaten Isomerfamilie: $\text{Si}_8^-$ bis $\text{Si}_{20}^-$ .....	52
	Große Siliziumcluster: Die quasisphärische Isomerfamilie .....	62
5.2	Zeitaufgelöste Untersuchung elektronischer Übergänge im $\text{C}_3^-$ -Anion .....	65
6	Zukünftige Fragestellungen .....	71
	Siliziumcluster .....	71
	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie .....	73
	Abbildungsverzeichnis .....	75
	Tabellen .....	76
	Literaturverzeichnis .....	77
	Publikationen .....	83
	Artikel .....	83
	Vorträge .....	84
	Poster .....	84

## Zusammenfassung

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) an Anionen ist ein leistungsfähiges Werkzeug für die Untersuchung der elektronischen Struktur eines Clusters. In der vorliegenden Arbeit werden mit dieser Methode zwei Untersuchungen durchgeführt: Mittels konventioneller PES wurden an Siliziumclustern mit bis zu 50 Atomen die elektronischen Zustände bis zu einer Bindungsenergie von 6,4 eV vermessen. Damit ist es zum ersten Mal gelungen Photoelektronenspektren für  $\text{Si}_n^-$ -Cluster mit mehr als 13 Atomen bei dieser Photonenenergie aufzuzeichnen. Kleine Siliziumcluster bis  $\text{Si}_{19}^-$  zeigen eine Vielzahl diskreter Energieniveaus und ein stark mit der Clustergröße fluktuierendes HOMO-LUMO-Gap. Die Spektren größerer Cluster weisen in Übereinstimmung mit einem bekannten Strukturübergang um  $\text{Si}_{27}$  ein anderes Muster auf. Für diese Cluster ist die Variation der Spektren gering und es werden keine Anzeichen für ein HOMO-LUMO-Gap gefunden. Dies und die um ca. 1 eV unter der Austrittsarbeit des Festkörpers liegende Elektronenaffinität zeigen, dass die Struktur dieser größeren Cluster von der des Diamantgitters abweichen muß. Für die Cluster  $\text{Si}_8^-$  bis  $\text{Si}_{20}^-$  können durch den Vergleich der Meßdaten mit theoretischen Vorhersagen mit hoher Sicherheit Rückschlüsse auf die Grundzustandsstrukturen der Anionen gezogen werden. Die vorliegenden Daten stellen den ersten spektroskopischen Beweis für die vorgeschlagene Wachstumssequenz dieser Siliziumcluster dar, welche auf der Struktur des dreifachgekappten trigonalen Prismas (TTP, siehe Titel) beruht. Das TTP ist die Grundzustandsstruktur des  $\text{Si}_9^-$ -Anions, aus dem größere Cluster durch Anlagerung weiterer Atome entstehen. Das  $\text{Si}_{18}^-$ -Anion entsteht etwa durch die Übereinanderstapelung zweier TTP-Einheiten. Für die größeren Cluster sind detaillierte Aussagen über ihren Aufbau schwieriger. Nur die Spektren von  $\text{Si}_{33}^-$  und  $\text{Si}_{43}^-$  lassen den Schluß zu, dass verschiedene jedoch annähernd gleich häufig auftretende Isomere und darunter sogar ein besonders stabiles Isomer vorliegen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind ein weiterer Schritt zum Verständnis der bislang wenig bekannten Eigenschaften besonders kleiner Teilchen aus Silizium.

Im zweiten Teil der Dissertation wird die PES in Form der zeitaufgelösten Photoemission (engl.: time resolved photoemission, TRPE) durchgeführt. Diese experimentell der herkömmlichen PES nah verwandte Methode dient jedoch einem physikalisch anderen Ziel: der Beobachtung ultraschneller dynamischer Prozesse in Molekülen und Clustern, wie z.B. die Dissoziation eines Teilchens oder der Zerfall einer elektronischen Anregung. Mit Hilfe dieser *Pump-Probe*-Spektroskopiemethode ist es gelungen die Erzeugung und den Zerfall eines angeregten Zustands des  $C_3$  Anions zu beobachten. Eine Serie von Photoelektronenspektren, die mit wachsender Verzögerung zwischen einem ersten, anregenden und einem zweiten, nachweisenden Lichtpuls aufgezeichnet wurden, zeigen die zeitliche Entwicklung dieses angeregten Zustands auf einer Zeitskala von 100 Femtosekunden. Es ist gelungen, alle dabei auftretenden elektronischen Prozesse zu identifizieren und die beteiligten Niveaus zuzuordnen. Durch Analyse der Zeitentwicklung des Photoelektronensignals konnte die Lebensdauer des angeregten Zustand direkt bestimmt werden. Diese Messung ist die erste direkte Beobachtung eines elektronischen Zerfalls in einem kleinen massenseparierten Cluster. Sie zeigt die Möglichkeiten, die diese Spektroskopiemethode bei der Untersuchung von Clustern und kleinen Teilchen bietet.

Die beiden Untersuchungen sind in den im Anhang unter Publikationen aufgeführten Artikeln veröffentlicht.



# 1 Motivation: Was ist besonders an kleinen Teilchen?

Cluster, das sind kleine Teilchen aus einigen wenigen bis einigen hundert Atomen, zeigen überraschende Eigenschaften, die sowohl von denen ihrer Bausteine, den Atomen, als auch von denen des Festkörpermaterials abweichen. Wie sich solche Cluster verhalten, ist meistens nicht unmittelbar aus der Kenntnis der Eigenschaften ihrer Bausteine vorherzusagen, da die große Anzahl von Freiheitsgraden in der Regel derzeit unberechenbare Auswirkungen hat. Auf der größeren Seite der Längenskala befinden sich die mikro- und makroskopischen Systeme, die von der Festkörperphysik beschrieben werden. Die grundlegende Vereinfachung in der Festkörperphysik, die Ausnutzung der Periodizität der Kristallgitter, ist wegen ihrer endlichen Größe ebenfalls nicht auf Cluster übertragbar. Das Verständnis wie auch die experimentellen Methoden zur Untersuchung von Clustern erfordern deshalb Konzepte, die sich sowohl von denen der Atom- als auch von denen der Festkörperphysik unterscheiden.

So entwickelte sich die Disziplin der Clusterphysik, die die Aufklärung von Struktur und Eigenschaften dieser Teilchen zum Ziel hat. Mit Struktur ist hierbei sowohl die geometrische Struktur gemeint, also die räumliche Anordnung der Atome, als auch die damit eng verknüpfte elektronische Struktur, welche die Verteilung der elektronischen Zustände als Funktion der Bindungsenergie beschreibt. Durch diese Eigenschaften wird z.B. das chemische Verhalten der Cluster gegenüber Adsorbatmolekülen, was ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist [1, 2], direkt bestimmt.

Die Eigenschaften von Clustern manifestieren sich oft schon im Massenspektrum, das die gemessene Häufigkeitsverteilung der Teilchen abhängig von ihrer Größe, d.h. der Anzahl von Atomen zeigt. Abbildung 1.1 zeigt ein Massenspektrum von Natriumclustern, in dem eine deutliche Variation der Häufigkeiten mit der Größe erkennbar ist. Die Cluster mit  $n=8$ , 20 und 40 Atomen treten mit größerer

Häufigkeit relativ zu ihren Nachbarn auf, während die nächst Größeren mit minimaler Häufigkeit vorkommen. Ursache ist ein elektronischer Effekt, der besonders in Alkalimetallclustern mit einem einzelnen Valenzelektron auftritt und vom „Jellium-Modell“ beschrieben wird. Besitzt ein Cluster stark delokalisierte Elektronen, wie die s-Elektronen der Alkalimetalle, bildet sich im kollektiven Potential aller Atomrümpfe eine der Schalenstruktur des Atomkerns vergleichbare Schalenstruktur aus [3]. Jeweils die Cluster, die aufgrund der Gesamtzahl ihrer Valenzelektronen eine abgeschlossene Schale besitzen, sind besonders stabil und treten deshalb mit maximaler relativer Häufigkeit in den Massenspektren auf. Die Zahl  $n$  der Atome in einem solchen Cluster wird magische Zahl genannt.

Ein Beispiel für Cluster, deren Eigenschaften sich von denen des Festkörpermateriale unterscheiden, ist Quecksilber, das in seiner flüssigen oder

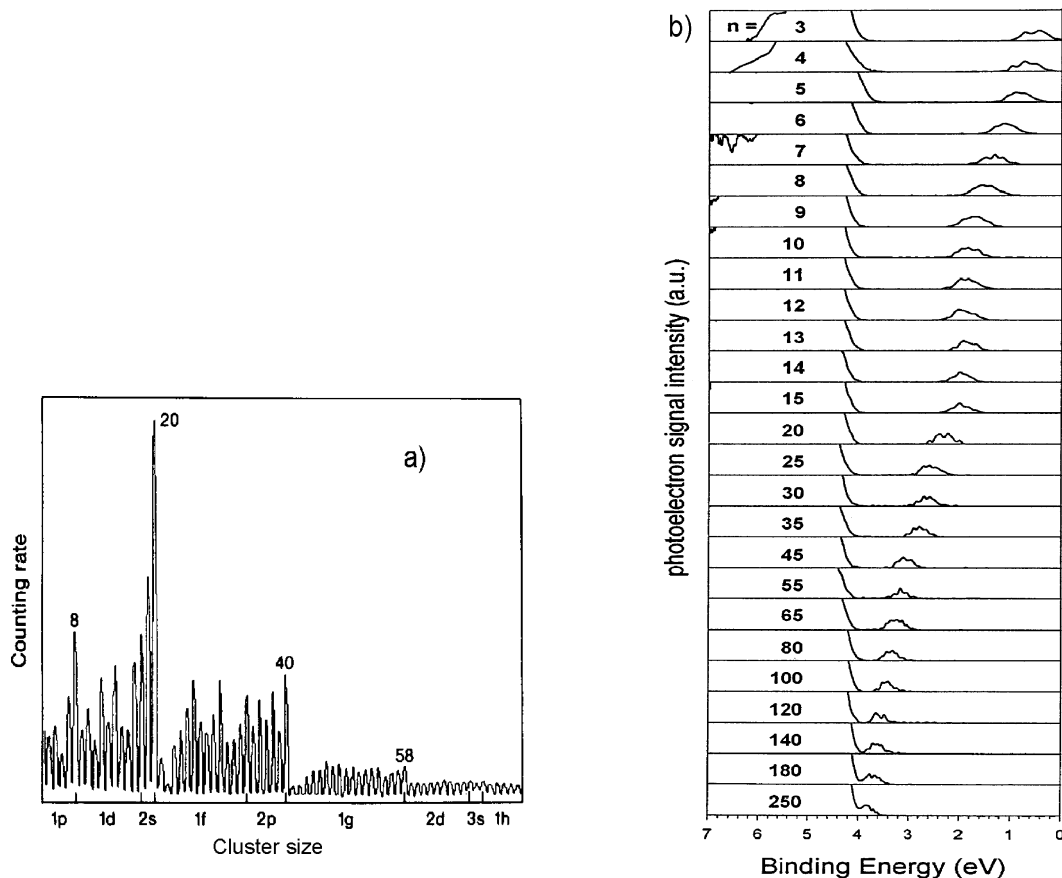


Abbildung 1.1: a) Massenspektrum von Natriumclustern. Die Schalenabschlüsse des Jellium-Modells sind deutlich bei  $\text{Na}_n$  ( $n = 8, 20, 40$ ) zu erkennen [3]. b) Photoelektronenspektren von Quecksilberclustern:  $\text{Hg}_3^- - \text{Hg}_{250}^-$ . Die Spektren zeigen die Vereinigung von s- und p-Band um  $\text{Hg}_{400}$ . Kleinere Quecksilbercluster sind Halbleiter [4].

festen Form ein Metall ist. Als Cluster, bestehend aus einigen wenigen Atomen, verliert es diese Eigenschaft und zeigt die für Halbleiter charakteristische Bandlücke. In Abbildung 1.1b sind Photoelektronenspektren von negativ geladenen Quecksilberclustern mit 3 bis 250 Atomen dargestellt. Diese zeigen die besetzten elektronischen Zustände über der Bindungsenergie aufgetragen (siehe Kapitel 2). Für alle Clustergrößen übereinstimmend zeigen die Spektren besetzte Zustände unterhalb von 4 eV Bindungsenergie, sowie eine weitere Emission, deren Position sich von ca. 0,5 eV für  $\text{Hg}_3^-$  ausgehend mit wachsender Clustergröße gegen 3,75 eV für  $\text{Hg}_{250}^-$  verschiebt. Dieser Zustand wird von dem einen zusätzlichen Elektron im Clusteranion besetzt, womit der Abstand der beiden Emissionen der Bandlücke des Clusters entspricht. Ursache des Übergangs zu halbleitendem Verhalten mit kleiner werdender Teilchengröße ist die Aufspaltung des Quecksilber s-p Valenzbands in s- und p-Teilbänder. Quecksilber besitzt als Gruppe-IIB-Element gerade genügend Valenzelektronen, um das s-Teilband zu füllen. Das zusätzliche Elektron des Anions muß das darüberliegende p-Teilband besetzen [4].

Diese beiden Beispiele zeigen sowohl die extreme Abhängigkeit der Clustereigenschaften von der Größe, die sich wie etwa die Stabilität der Natriumcluster beim Hinzufügen eines einzigen weiteren Atoms vollkommen verändern können, als auch die Bedeutung des elektronischen Verhaltens bei der Beschreibung von Clustern. Zur Untersuchung von Clustereigenschaften ist es daher notwendig, die Teilchen nach ihrer Masse bzw. Größe zu separieren. Da weiterhin die meisten dieser Teilchen im chemischen Sinn nicht stabil sind, bieten sich insbesondere Untersuchungen an freien Clusterionenstrahlen im Vakuum an, so dass die Teilchen in ihrer Grundzustandsstruktur nicht gestört werden.

Experimente zur geometrischen Struktur freier Teilchen sind bei weitem aufwendiger als an Oberflächen oder Festkörpern, wo Methoden wie Rastersondenmikroskopie oder Röntgenbeugung zur Verfügung stehen. Es bleiben lediglich indirekte Verfahren wie die Messung der Teilchenmobilität, die eine Art „Windschnittigkeit“ der geometrischen Struktur der Cluster darstellt [5]. Die gezeigte Bedeutung der elektronischen Struktur macht zudem ein Experiment wünschenswert, das zu dieser einen direkten Zugang liefert.

Ein aussagekräftiger Zugang zur elektronischen Struktur freier Teilchen ist die in dieser Arbeit angewandte Photoelektronenspektroskopie an Anionen (PES oder PES<sup>-</sup>). Diese liefert, wie in Abbildung 1.1b für Quecksilber dargestellt, die Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände im Cluster oder, in der Terminologie der Festkörperphysik, die Zustandsdichte der besetzten Zustände.

### **Siliziumcluster**

Obwohl den Verbindungshalbleitern wie Galliumarsenid (GaAs) wegen ihrer überlegenen physikalischen Eigenschaften wie der direkten Bandlücke und den

hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten eine wachsende Bedeutung in der Halbleitertechnologie zugeschrieben wird [6], ist Silizium bis heute das mit Abstand wichtigste Halbleitermaterial [7]. Die Leistungssteigerung von integrierten Schaltungen wird durch ständig fortschreitende Miniaturisierung der Strukturgrößen erreicht. Ein Maß für den Grad der Miniaturisierung ist die Gateweite der MOS-Transistorstrukturen, die zur Zeit bei etwa 180 nm für serienreife IC's liegen [7]. Ein limitierender Faktor dieser Entwicklung ist die Auflösung des zur Verfügung stehenden Lithographieprozesses. Im Falle der heute verwendeten optischen Lithographiemethoden wird diese durch die Wellenlänge der benutzten Lichtquelle gegeben. Eine grundsätzliche Begrenzung oberhalb der atomaren Skala gibt es jedoch nicht. Daher werden die Eigenschaften kleinster Siliziumstrukturen zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Andererseits sind die Eigenschaften kleiner Siliziumteilchen bisher grobenteils unbekannt. Die genaue geometrische und elektronische Struktur von Siliziumclustern ist für Cluster größer als  $\text{Si}_{13}$  unklar. Es ist ebenfalls nicht bekannt, ab welcher Größe Siliziumcluster die Struktur des Festkörpers annehmen. Aufgrund der stark gerichteten  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale des Silizium ist zu erwarten, dass Rekonstruktion zur Absättigung offener Bindungen in diesem Material eine große Rolle spielt. Daraus ergibt sich die Frage nach der Bandlücke dieser sich vom Festkörper stark unterscheidenden Teilchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur mittelgroßer Siliziumcluster im Größenbereich bis etwa 50 Atome mittels Anionen-Photoelektronenspektroskopie untersucht und soweit wie möglich Rückschlüsse auf deren Geometrie gezogen. Mit dieser Methode ist ebenfalls eine direkte Aussage über die Größe der Bandlücke in diesen Teilchen möglich.

### **Ultraschnelle Dynamik in kleinen Teilchen**

Die Dynamik von Atomen in Molekülen oder Clustern ist aufgrund der Zeitskalen, auf denen sich diese Bewegungen abspielen lange nicht zugänglich gewesen. Gleiches gilt für elektronische Anregungen in Festkörpern wie z.B. Exzitonen oder Plasmonen, deren Lebensdauern vorwiegend indirekt bestimmt werden. Erst die Entwicklung der Femtosekundenlaser stellte ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem Prozesse auf dieser Zeitskala beobachtet werden können. Beginnend mit den Arbeiten von A. Zewail an Molekülen [8] wurde dieses Gebiet im letzten Jahrzehnt erschlossen. Ein weiterer Schritt in dieser Entwicklung war die Kombination von Femtosekundenlaser und Photoelektronenspektroskopie. Damit wurde es möglich, die Dynamik elektronischer Prozesse auf Oberflächen wie z.B. die Elektron-Loch-Rekombination in Silizium zu untersuchen [9, 10].

Für die Clusterphysik ist es von Interesse, diese Methode auf kleine Teilchen zu übertragen. Verschiedene schnelle Prozesse in kleinen Teilchen können so

zeitaufgelöst untersucht werden: die Fragmentation von Clustern bei Anregung, die Dynamik von Chemisorptionsreaktionen und die Dynamik elektronischer Anregungen z.B. in Halbleiterclustern. Dazu bietet sich die Kombination der für die Photoelektronenspektroskopie an Anionen entwickelte Technologie mit einer Femtosekunden-Lichtquelle an, wobei sowohl die notwendige Massenseparation als auch die geringe Clusterdichte im Ionenstrahl eine zusätzliche experimentelle Herausforderung darstellen.

Als ein Beispiel für die zeitaufgelöste Spektroskopie einer elektronischen Anregung in einem kleinen Cluster wird in dieser Arbeit die Untersuchung des  $C_3^-$  Anions vorgestellt.



## 2 Photoelektronenspektroskopie

Sämtliche Methoden der Photoelektronenspektroskopie beruhen auf dem Einstein'schen Photoeffekt [11]. Dabei absorbiert ein Atom, Molekül oder Festkörper ein Photon und emittiert als Reaktion darauf ein Elektron. Durch die Spektroskopie der Energie (und des Spins) dieser Elektronen können Informationen über die elektronischen Zustände der wechselwirkenden Materie gewonnen werden. Abhängig vom zu untersuchenden Material und der verwendeten Wellenlänge haben sich unterschiedliche experimentelle Techniken entwickelt.

Die Untersuchung von Festkörpern ist durch die Eindringtiefe der Elektronen (bzw. den umgekehrten Prozeß) auf die oberflächennahe Region beschränkt. Zur Spektroskopie des Valenzbandes von Festkörperoberflächen wird die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) [12] verwendet, bei der meist eine Heliumlampe als Lichtquelle benutzt wird. Sollen energetisch tiefer liegende elektronische Zustände untersucht werden, findet die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. x-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) [13] Verwendung, die z.B. eine Analyse der chemischen Umgebung der Elemente ermöglicht. Photonenenergien bis in den fernen UV-Bereich können an einem Synchrotron genutzt werden, wobei eine Durchstimmung der Photonenenergie bei gleichzeitig hoher Lichtintensität möglich ist.

Bei den oben aufgeführten Methoden werden häufig Zylinder- oder Halbkugelanalysatoren zur Messung der Elektronenenergie eingesetzt. Diese bieten hohe und lineare Energieauflösungen, messen jedoch die einzelnen Energiekanäle sequenziell, so dass der größte Teil der erzeugten Elektronen verloren geht. Bei der Spektroskopie von freien Molekülen oder Teilchen („in der Gasphase“) werden dagegen bevorzugt Detektoren verwendet, die alle Elektronen gleichzeitig erfassen, um das zur Verfügung stehende Elektronensignal besser zu nutzen. Ein Beispiel dazu ist das in den hier besprochenen Experimenten verwendete Elektronen-Flugzeitspektrometer (siehe Kapitel 4). Insbesondere bei der Untersuchung von Clustern ist die Dichte der Teilchen oft so gering, dass zusätzlich zur Erhöhung der

Elektronenausbeute als intensive Lichtquelle Laser verwendet werden. Das vorgestellte Spektroskopiekonzept erfordert einen gepulsten Betrieb des Experiments, jedoch liefert jeder Einzelpuls im Prinzip die Information aus dem gesamten Spektrum [14].

Werden nicht Festkörper, sondern kleine Teilchen spektroskopiert, ist deren Ladung ein zusätzlicher Parameter. Die notwendige Massenseparation der Teilchen erfordert die Verwendung von Ionen, und es ist aus mehreren Gründen sinnvoll, für die Untersuchung Anionen zu wählen.

- Die Produkte des Photodetachments (engl. für den Prozeß des Photoeffekts bei Anionen, wird im folgenden so verwendet) sind bei einem Anion das Elektron und ein neutrales Teilchen. Zwischen diesen Produkten besteht keine Coulombwechselwirkung, wie es bei der Photoionisation eines neutralen Teilchens der Fall ist. Daher liegt die Elektronenaffinität eines Anions grundsätzlich unter der Ionisierungsenergie der entsprechenden neutralen Spezies und die Zustände eines Anions liegen, im Vergleich zum neutralen Teilchen, näher am Vakuumniveau [15]. Bei der Spektroskopie des Anions mit einer gegebenen Photonenenergie kann im Vergleich zum neutralen Teilchen ein größerer Teil der elektronischen Zustände beobachtet werden.
- Im Einteilchenbild besetzt das zusätzliche Elektron des Anions im neutralen Teilchen das unbesetzte Orbital mit der niedrigsten Energie (engl.: LUMO lowest unoccupied molecular orbital). Das PES-Spektrum des Anions liefert daher direkt das sog. HOMO-LUMO-Gap des Teilchens, d.h. den Abstand zwischen dem besetzten Orbital mit der höchsten Energie (engl.: HOMO highest occupied molecular orbital) und dem LUMO. Dieser Wert entwickelt sich mit wachsender Clustergröße zur Bandlücke des Festkörpers und ist gleichzeitig ein entscheidender Parameter für die Stabilität eines Clusters gegenüber Reaktionen mit anderen Teilchen [16].
- Die Photoelektronenspektroskopie liefert grundsätzlich mehr Informationen über das entstandene Produkt als über die Ausgangsspezies. Bei der Anionenspektroskopie ist das Produkt die neutrale Spezies, der bei den meisten Untersuchungen das Hauptinteresse gilt. Siehe dazu den Abschnitt zum Vielteilchenbild.

### **Einteilchenbild**

Falls einige häufig zutreffende Randbedingungen erfüllt sind, läßt sich ein Photoelektronenspektrum einfach in der Näherung des Einteilchen- oder Anfangszustandsbilds interpretieren. Die Grundannahme dieses Modells ist, dass das absorbierte Photon nur mit einem Elektron des Clusters wechselwirkt und die anderen elektronischen Zustände des untersuchten Teilchens während des Photodetachments unverändert bleiben. Da im Experiment ein Teilchenensemble



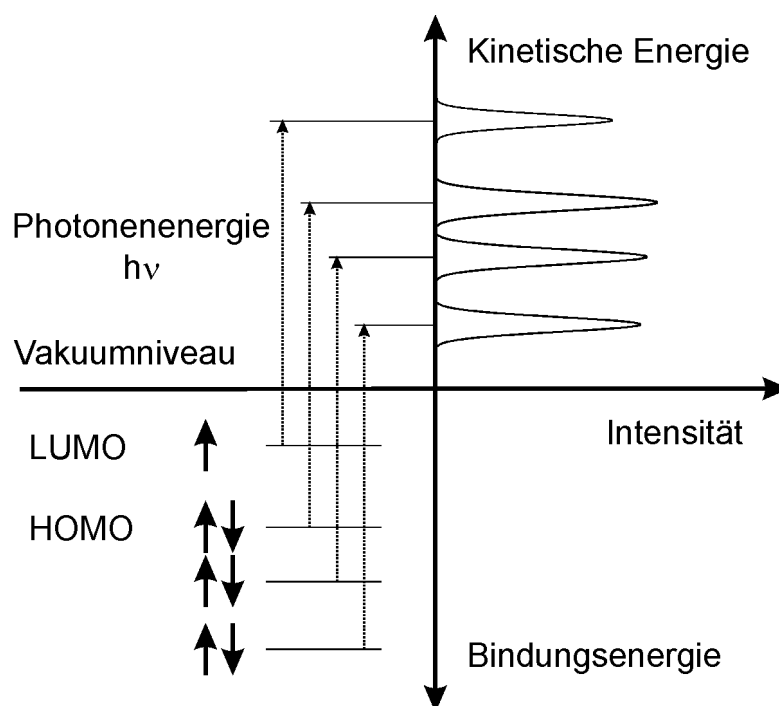


Abbildung 2.1: Das Einteilchenbild der PES in einer schematischen Darstellung. Unterhalb des Vakuumniveaus sind die Zustände des untersuchten Teilchens aufgetragen. Elektronen werden aus diesen Orbitalen ausgelöst und erhalten die konstante Energie  $h\nu$  der Photonen. Dadurch spiegelt die Verteilung der kinetischen Energie dieser Elektronen die Verteilung der Orbitale wieder.

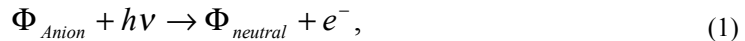
mit vielen Clustern beobachtet wird, ist die aufgezeichnete Energieverteilung der Elektronen ein direktes Abbild der Zustände, wenn alle elektronische Zustände der Cluster an der Emission beteiligt sind. Dies trifft in der Regel zu, da in der PES die Dipolauswahlregeln nicht greifen, weil das emittierte Elektron im System des zurückbleibenden Teilchens beliebige Drehimpulse (und Parität) tragen kann. Damit das Einteilchenbild greift, dürfen sich die geometrischen Strukturen von Anion und neutralem Teilchen nicht oder nur unwesentlich unterscheiden, da die elektronische Struktur direkt mit der geometrischen verknüpft ist.

Experimentell ergibt sich die Bindungsenergie eines Einteilchenorbitals als Differenz der Photonenenergie und der gemessenen kinetischen Energie des emittierten Elektrons. Abbildung 2.1 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

### Vielteilchenbild

Viele Photoelektronenspektren lassen sich nicht im einfachen Einteilchenbild interpretieren, sondern erfordern eine umfassendere quantenmechanische Betrachtung. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Geometrie des Ausgangs-

teilchen vom Produktteilchen abweicht. Ein Vielteilchenzustand  $\Phi$  entspricht einer Konfiguration von Elektronen in Einteilchenorbitalen, die zu einem Gesamtspin  $S$  und einem Gesamtdrehimpuls  $L$  koppeln (im Fall der LS-Kopplung). Der Prozess des Photodetachments entspricht einer Reaktion



bei welcher der Anfangszustand des Anions  $\Phi_{Anion}$  durch Wechselwirkung mit dem Photon in einen Endzustand  $\Phi_{neutral}$  des neutralen Teilchens überführt wird. Unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung [17] werden bei diesem Prozess die elektronischen Freiheitsgrade von den vibratorischen (Kern-) Freiheitsgraden als entkoppelt angenommen. Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen in diesen Teilsystemen sind alle generalisierten Ortskoordinaten bei einem elektronischen Übergang fest. Physikalisch bedeutet dies, dass sich die geometrische Struktur des Teilchens während des unmittelbaren Photodetachments nicht ändert. Geometrische Relaxationen finden danach statt. Ein solcher elektronischer Übergang wird als vertikal, dieses Verhalten als Franck-Condon Prinzip [18] bezeichnet.

Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der am Detachmentprozeß beteiligten Zustände. Dazu ist die Energie des Teilchens als Funktion einer beliebigen generalisierten Ortskoordinate, im einfachsten Fall (für ein Dimer) ist das z.B. der Kernabstand zweier Atome, aufgetragen. Die mit  $X^{-}$  bezeichnete Potentialkurve stellt den elektronischen Grundzustand des Anions dar. Die Potentialkurven  $X$  und  $A$  entsprechen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand des neutralen (Produkt-) Teilchens. Im Bereich des Gleichgewichtspunkts können diese Potentiale immer durch das des harmonischen Oszillators angenähert werden. Daraus ergeben sich für jeden elektronischen Zustand vibratorische Anregungszustände mit äquidistanten Niveaus. Elektronisch angeregte Anionen erschweren die Interpretation der Spektren, denn sie erhöhen die Zahl der Ausgangszustände und damit die Zahl der beobachteten Übergänge. Sie werden in der Regel durch die experimentelle Präparation der Teilchen vermieden.

Das Spektrum ergibt sich aus der Betrachtung jedes einzelnen Übergangs unter Berücksichtigung von elektronischem und vibratorischem Anregungszustand. Nach dem Franck-Condon Prinzip sind alle Übergänge bezüglich der Ortskoordinaten vertikal. Die Übergangswahrscheinlichkeit folgt nach Fermis Goldener Regel aus dem sog. Franck-Condon Integral über das Produkt der Anfangs- und Endzustandswellenfunktion im Ortsraum (auch bezeichnet als Überlapp der Wellenfunktionen). Jeder Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen besteht aus einer ganzen Progression von Einzellinien, Übergängen aus und in verschiedene vibratorische Niveaus. Nur wenn kein geometrischer Unterschied zwischen Anion und neutralem Teilchen vorliegt, besitzt der Übergang zwischen den vibratorischen Grundzuständen die höchste Wahrscheinlichkeit.

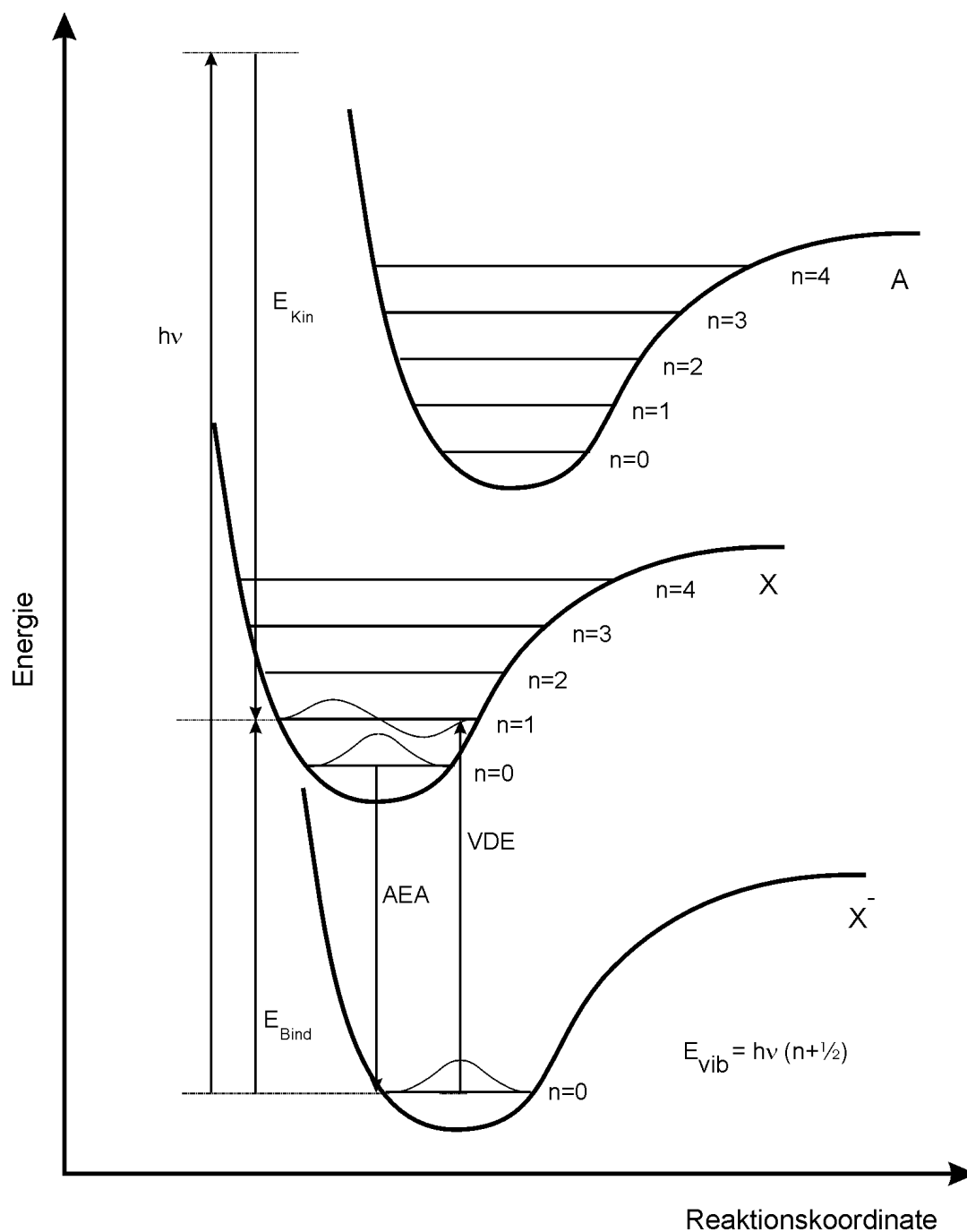


Abbildung 2.2: Das Vielteilchenbild der PES. Dargestellt sind die elektronischen und vibratorischen Zustände beim Photodetachment-Prozeß. Die Potentialkurven stellen den elektronischen Grundzustand von Anion ( $X^-$ ) und neutralem Teilchen ( $X$ ) über einer beliebigen generalisierten Ortskoordinate (Reaktionskoordinate) dar. A ist die Potentialkurve des ersten elektronisch angeregten Zustands des neutralen Teilchens. Die eingezeichneten Übergänge entsprechen der adiabatischen Elektronenaffinität (AEA) und der vertikalen Detachment-Energie (VDE).

Die Beobachtung dieser vibratorischen Feinstruktur der Übergänge erfordert einen möglichst genau definierten Anfangszustand. Die Teilchen müssen „kalt“ sein, d.h. im vibratorischen Grundzustand vorliegen. Dies ist eine weitere Herausforderung an die experimentelle Präparation der Anionen.

Ein Anion wird ganz wesentlich durch seine Elektronenaffinität (EA) charakterisiert, das ist die Energie, die gewonnen wird, wenn einem neutralen Teilchen ein Elektron hinzugefügt wird. In grober Näherung entspricht diese der Energie des Grundzustandsübergangs  $X^- \rightarrow X$ , es ist jedoch zur Beschreibung der Photoelektronenspektren eine genauere Definition einiger Energien erforderlich: Die adiabatische Elektronenaffinität (AEA) entspricht dem  $X^- \rightarrow X$  Übergang aus dem und in den jeweiligen vibratorischen Grundzustand. Liegen die Anionen in ihrem vibratorischen Grundzustand („kalt“) vor, ist dies die prinzipiell kleinste mögliche beobachtbare Bindungsenergie. Im Falle eines größeren Geometrieunterschieds kann diese Energie u.U. nicht beobachtet werden. Die minimale Energie, bei der ein PES Signal beobachtet wird, wird als Schwellenenergie bezeichnet. Immer wenn der  $X \rightarrow X^-$  Übergang eine eigenständige Struktur im Spektrum darstellt, ist deren Maximum, die vertikale Detachment Energie (VDE), die in den Spektren am deutlichsten identifizierbare Energie. Sie entspricht dem Übergang aus dem vibratorischen  $X^-$  Grundzustand in denjenigen vibratorischen Zustand von  $X$  mit dem größten Überlapp der Wellenfunktion.

Die Reaktionsgleichung (1) berücksichtigt über die vibratorische Feinstruktur hinaus auch andere Übergänge, die im Einteilchenbild vernachlässigt werden (vgl. [16]): Es ist möglich, dass das Photon mit mehreren Elektronen kollektiv interagiert und neben der Elektronenemission den Übergang eines weiteren Elektrons in einen höheren (engl.: shake-up) oder niedrigeren (engl.: shake-down) Zustand auslöst. Unterscheiden sich die Einteilchenorbitale von  $\Phi_{\text{Anion}}$  und  $\Phi_{\text{neutral}}$  erheblich, kann das emittierte Elektron nicht mehr einem einzelnen Orbital des Anions zugeordnet werden. Die beobachteten Zustände entsprechen dann Linearkombinationen verschiedener Orbitale des Ausgangszustands. Dieser Effekt wird als Konfigurationsmischung bezeichnet. Analog zur optischen Spektroskopie können Multiplettaufspaltungen durch Übergänge in unterschiedliche Gesamtdrehimpuls-Zustände des Produkts auftreten. Diese werden ebenfalls von Gleichung (1) beschrieben.

### **Photoelektronenspektroskopie und molekulare Dynamik**

Die Photoelektronenspektroskopie kann nicht nur der Untersuchung ‚statischer‘ Gleichgewichtszustände dienen, sondern auch Informationen über ultraschnelle dynamische Prozesse auf der Zeitskala von atomaren Bewegungen liefern. Im Folgenden soll das Prinzip der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (engl.: TRPE, time resolved photoemission) an Anionen vorgestellt werden. Einen

Überblick über den Stand der Forschung in der Femtosekundenspektroskopie gibt Kapitel 3.2.

Die Entwicklung der Femtosekundenlaser machte es möglich, Zeitpunkte auf der Zeitskala von atomaren Bewegungen und (langlebigen) elektronischen Anregungen zu markieren und abzufragen. Dazu wird eine Pulssequenz aus zwei (oder mehreren) kurz aufeinanderfolgenden Laserpulsen präpariert (Abbildung 2.3 unten rechts) deren erster, der sog. *Pump-Puls*, den zu untersuchenden Prozeß auslöst. Der zweite sog. *Probe-Puls* liefert das Photoelektronenspektrum des Teilchens zur Zeit der gewählten Verzögerung nach der Auslösung des Prozesses durch den *Probe-Puls*. Eine Serie von Photoelektronenspektren mit verschiedenen Verzögerungszeiten ergibt den elektronischen Fingerabdruck der dynamischen Entwicklung des Systems. Aus dem Photoelektronenspektrum der Ausgangsspezies entwickeln sich die Spektren der Produkte, wobei die zeitaufgelöste Erfassung Informationen über

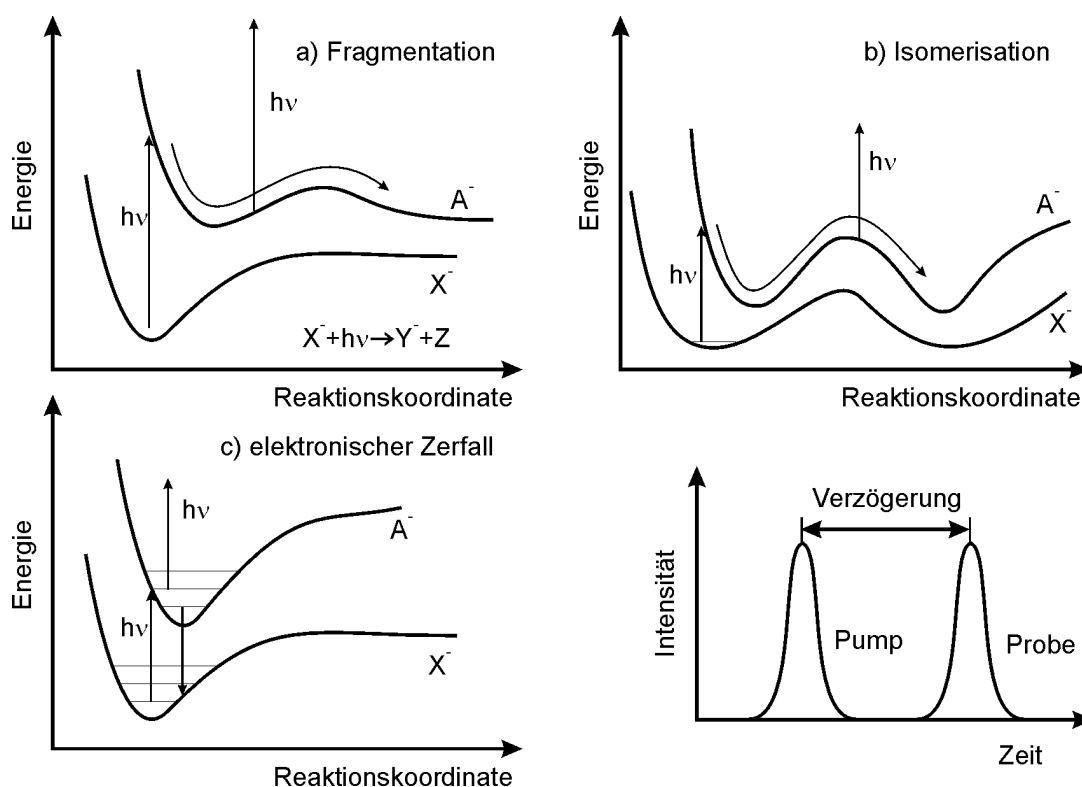


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von ultraschnellen Prozessen, die mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie beobachtet werden können: a) Fragmentation eines Anions  $X^-$  in die Fragmente  $Y^-$  und  $Z$ , hier ausgelöst durch die Anregung in einen meta- oder instabilen elektronischen Zustand  $A^-$  b) Isomerisierung d.h. Neuordnung der Teilchenstruktur c) Zerfallsdynamik einer elektronischen Anregung. unten rechts: Schematische Darstellung einer *Pump-Probe*-Pulsfolge.

Reaktionsweg und -dauer liefert. Die typische Dauer eines solchen Pulses beträgt 150 fs. Wird die Verzögerung zwischen den Pulsen mit der gleichen Genauigkeit kontrolliert, so wird eine Zeitauflösung von  $\sqrt{2} * 150$  fs erreicht. Diese Dauer ergibt sich aus der Selbstfaltung des Einzelpulses. Prozesse, die so ausgelöst und beobachtet werden können, sind z.B.:

**Fragmentation eines Anions** in zwei oder mehr Bruchstücke (Abbildung 2.3a): Der angeregte Zustand, den der *Pump-Puls* produziert, ist instabil und zerfällt.

**Umwandlung eines metastabilen Isomers** in ein anderes. Die Energie des *Pump* Photons wird dazu benötigt, die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung aufzubringen (Abbildung 2.3b).

**Elektronische Anregungen** wie Elektron-Loch-Paare oder angeregte Zustände und deren Zerfall (Abbildung 2.3c).

Ob ein *Pump* Photon einen der genannten Prozesse in einem System auslösen kann hängt von den konkreten Bedingungen ab: Im günstigsten Fall liegt die Detachmentschwelle über der Schwellenenergie des zu beobachtenden Prozesses. Dann kann die Energie des *Pump*-Puls so gewählt werden, dass dieser den Prozess, aber keine Elektronenemission auslöst. Anderenfalls konkurrieren Photodetachment und der zu untersuchende Prozess und dieser kann nur beobachtet werden wenn er im Vergleich einen höheren Wirkungsquerschnitt besitzt. In jedem Fall muss ein Anregungskanal zur Verfügung stehen, durch den die Energie des *Pump* Photons absorbiert werden kann. Dieser muß erlaubt, d.h. durch Dipolstrahlung anregbar sein.

## 3 Stand der Forschung

Das rege Interesse an Siliziumclustern ist durch eine Vielzahl von Arbeiten belegt [19-62], die im ersten Abschnitt dieses Kapitels zusammengefasst werden. Der zweite Abschnitt gibt einen Überblick über Experimente zur zeitaufgelösten Spektroskopie an Molekülen, Oberflächen und kleinen Teilchen mit dem Schwerpunkt auf der zeitaufgelösten PES an Clustern. Im letzten Abschnitt werden kleine Kohlenstoffcluster besprochen, soweit dies zum Verständnis des in dieser Arbeit untersuchten Systems  $C_3^-$  notwendig ist.

### 3.1 Siliziumcluster

Die Elemente der Hauptgruppe 4 erscheinen in einer Reihe unterschiedlicher Modifikationen. Insbesondere beim Kohlenstoff bewirken die verschiedenen möglichen Bindungstypen, das sind die  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Hybridisierung, sehr unterschiedliche Strukturen. Die planare graphitische Struktur führt bei Kohlenstoffclustern sowohl zu Ringstrukturen ( $sp$ -Hybridisierung) als auch zu Fullerenen und Nanotubes ( $sp^2$ -Hybridisierung) [63]. Beim Silizium dagegen ist die  $sp^3$ -Hybridisierung praktisch immer bevorzugt und der Siliziumfestkörper tritt daher immer in der Diamantstruktur auf, weshalb es keine graphitische Siliziummodifikation gibt. Ebenso ist wegen der Bevorzugung der  $sp^3$ -Hybridisierung bei Siliziumclustern die Tendenz zu beobachten, kompakte dreidimensionale Strukturen zu bilden und so eine höhere Koordinationszahl der Atome zu erreichen. Aus diesen Gründen ist die Struktur der Siliziumcluster von Kohlenstoffclustern verschieden und nicht einfach aus dieser abzuleiten.

Siliziumoberflächen rekonstruieren in erheblichem Maße [64], da die offenen Einfachbindungen an der Oberfläche der Diamantstruktur energetisch stark benachteiligt sind. Im Cluster befindet sich ein großer Teil der Atome an der Oberfläche, in kleinen Clustern zwangsläufig alle, weshalb diese Oberflächenatome die Struktur der Teilchen erheblich mitbestimmen. Daher ist zu erwarten, dass die Cluster nicht einfach die Struktur des Silizium-Festkörpers annehmen.

Das Problem der Oberflächenrekonstruktion kann durch die Absättigung der offenen Bindungen durch Wasserstoff angegangen werden. Solche  $\text{Si}_n\text{H}_m$ -Cluster können nach theoretischen Vorhersagen [19, 20] Strukturen ähnlich der des Silizium-Festkörpers annehmen und sind ebenfalls Gegenstand der aktuellen Forschung (vgl. Kapitel 6: Zukünftige Fragestellungen).

Die elektronische Struktur der Cluster ist ebenfalls wegen des Einfluss der Oberfläche nicht anhand einfacher Überlegungen vorherzusagen. Von Silizium-Festkörperoberflächen ist bekannt, dass, abhängig von der jeweiligen Oberfläche und deren Rekonstruktion, Zustände in der Bandlücke vorliegen, die deren Größe verändert. Zum Beispiel im Fall der unrekonstruierten (so nicht auftretenden)  $\text{Si}(100)1\times 1$ -Oberfläche führen die auftretenden Oberflächenbänder zu metallischem Verhalten. Die reale  $\text{Si}(100)2\times 1$ -rekonstruierte Oberfläche besitzt dagegen wieder eine Bandlücke [65]. Die Aufklärung der elektronischen Struktur der Siliziumcluster ist daher eine weitere zentrale Fragestellung, wobei insbesondere von Interesse ist, ob diese Teilchen halbleitenden oder metallischen Charakter besitzen.

Die Messung der Ionenmobilität ist eine gängige Methode, um ein ungefähres Bild der geometrischen Struktur der Cluster zu bestimmen. Dabei werden die Clusterionen von einem konstanten elektrischen Feld durch ein verdünntes Edelgas von etwa 1 mbar Druck gezogen. Das anliegende Feld und der Energieverlust bei den Stößen mit dem Gas sorgen für ein Gleichgewicht, das zu einer gleichförmigen Bewegung führt. Die Zahl der Stöße hängt charakteristisch von Form und Größe der Clusters ab und bestimmt die Zeit, die für die Durchquerung der Driftregion benötigt wird. Die Messung der Driftzeitverteilungen gibt Aufschluß über die Form der Cluster und zeigt die Existenz verschiedener Isomere.

Für Siliziumcluster mit bis zu 50 Atomen pro Teilchen werden bei Ionenmobilitätsmessungen zwei unterschiedliche Isomerfamilien gefunden [21]. Kleinere Cluster bis etwa 30 Atome zeigen eine prolate, „zigarrenförmige“ Wachstumssequenz, während größere Cluster ab etwa 24 Atome eine der Kugelgeometrie nähere und als quasisphärisch bezeichnete Struktur besitzen. Im Bereich der Überschneidung zwischen 24 und 30 Atome je Cluster treten beide Isomere auf. Neuere Untersuchungen, dargestellt in Abbildung 3.1, zeigen eine Reihe unterschiedlicher Isomere [22]. Für kleine Cluster bis  $\text{Si}_{20}$  tritt für Anionen wie Kationen ein einziges Isomer auf. Nur bei  $\text{Si}_{17}^+$ ,  $\text{Si}_{18}^+$  und  $\text{Si}_{19}^+$  sind weitere Isomere mit geringen Intensitäten zu erkennen. Ab  $\text{Si}_{24}^+$  wird im Kationenkanal ein weiteres Isomer bei kleineren Driftzeiten festgestellt. Es markiert den Beginn des Strukturübergangs von der prolaten Wachstumssequenz zur quasisphärischen Isomerfamilie. Im Bereich von 25-27 Atomen treten diese beiden Isomere mit etwa gleicher Häufigkeit auf, für größere Cluster dominiert das quasisphärische Isomer. Bei den Anionen ist dieser Übergang verglichen mit den Kationen zu größeren Clustern hin verschoben, wobei für  $\text{Si}_{28}^-$  gleiche Häufigkeiten für beide Isomere



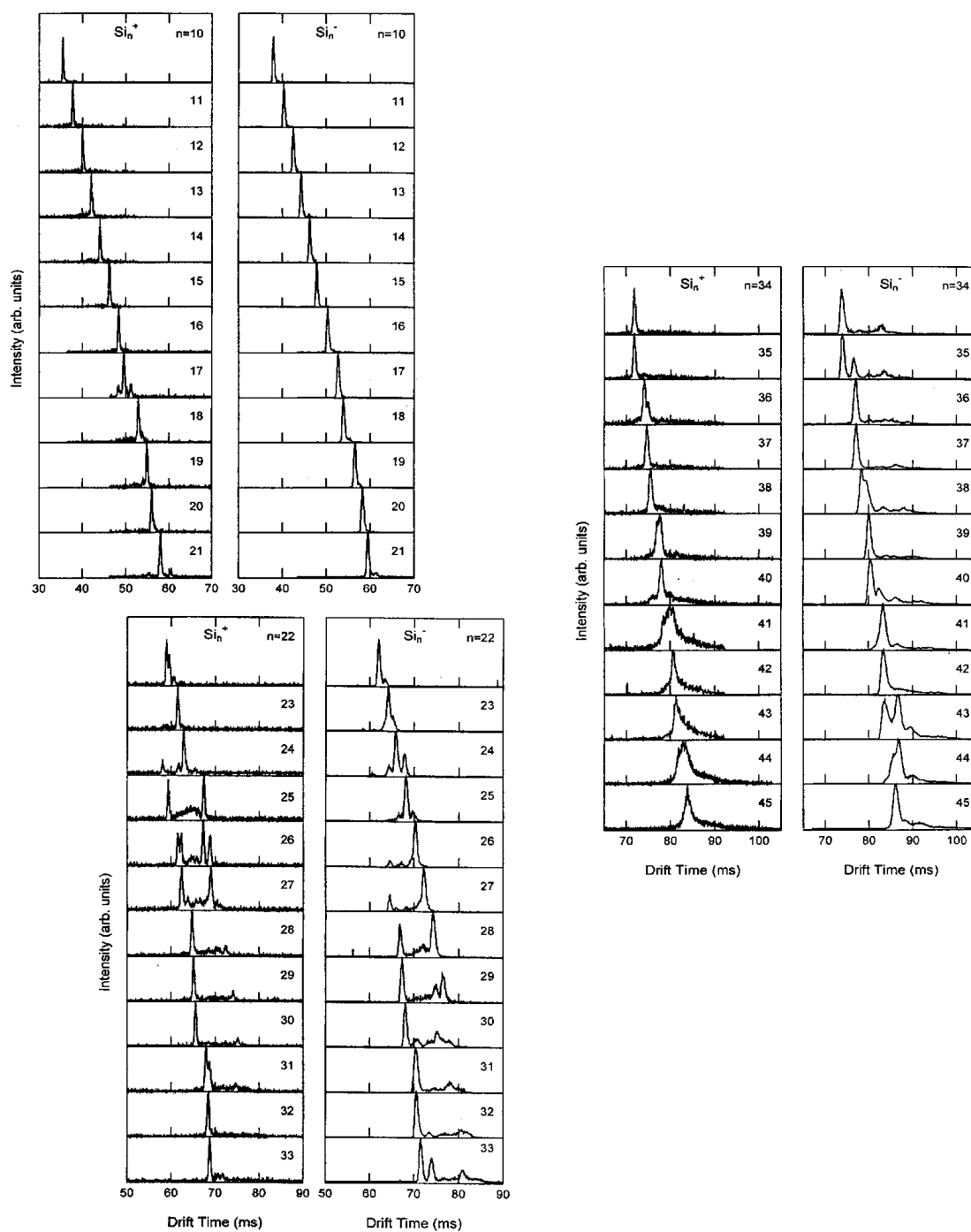


Abbildung 3.1: Driftzeitverteilungen für  $\text{Si}_n^-$ -Anionen und  $\text{Si}_n^+$ -Kationen für  $n=10-45$  [22]. Der Strukturübergang zwischen den Isomerfamilien ist im Bereich von  $\text{Si}_{24}$  bis  $\text{Si}_{30}$  deutlich am Auftreten zweier Maxima zu erkennen.

aufzutreten. Daraus wird geschlossen, dass die beiden zusätzlichen Elektronen der Anionen die prolata Clusterstruktur stabilisieren. Im Anionenkanal, der in dieser Arbeit untersucht werden wird, sind Spuren der prolata Isomerform bis etwa  $\text{Si}_{40}^-$  mit geringer Häufigkeit zu beobachten. Neben diesem Strukturübergang von einer prolata zu einer quasisphärischen Wachstumssequenz treten innerhalb der Isomerfamilien neben dem Hauptisomer mit höchster Häufigkeit weitere Isomere mit meist geringen Intensitäten auf. Die Cluster mit 33, 35 und 43 Atomen besitzen mehrere Isomere mit vergleichbarer Intensität. Theoretische Arbeiten versuchen dies mit speziellen, besonders stabilen Isomeren für diese Cluster zu erklären (vgl. Abschnitt „Große Siliziumcluster:  $\text{Si}_n$  ( $n > 20$ )“).

Mehrere Arbeiten weisen auf die Bedeutung der Wachstumsbedingungen für die Verteilung der auftretenden Isomere hin [23-25]. Insbesondere dem nachträglichen Ausheilen der Cluster nach ihrer Bildung durch Energiezufuhr (engl. annealing, im weiteren so bezeichnet) kommt besondere Bedeutung zu, da so die Zahl der Isomere drastisch reduziert werden kann. Die Beurteilung der Wachstumsbedingungen ist deshalb von großer Bedeutung für die Interpretation der von diesen Clustern gewonnenen spektroskopischen Daten.

### **Kleine Siliziumcluster $\text{Si}_2$ – $\text{Si}_{10}$**

Bei den kleinen Siliziumclustern ( $n=2$  - 10) sind elektronische wie geometrische Struktur am ausführlichsten untersucht. Für die Cluster bis  $\text{Si}_{10}$  wurden Kandidaten für Grundzustandsstrukturen von Anionen und neutralen Teilchen durch eine Reihe von theoretischen Untersuchungen gefunden [26-35]. Diese wurden auf verschiedenen theoretischen Niveaus ermittelt und konnten teilweise experimentell verifiziert werden. Der wichtigste experimentelle Zugang zu diesen Clustern ist die Photoelektronenspektroskopie an Anionen [34, 36-40].

Zur Ermittlung der Grundzustandsgeometrie wurden verschiedene konstruierte Strukturen mittels Hartree-Fock-Methoden [27, 29-32] sowie Dichtefunktionaltheorie (DFT) [33, 41, 66] optimiert und auf ihre Stabilität hin untersucht. Photoelektronenspektren für die Cluster  $\text{Si}_2^-$  bis  $\text{Si}_{12}^-$  wurden von der Gruppe um R. E. Smalley mit 6,4 eV Photonenenergie ermittelt [36] (Abbildung 3.2). Die Analyse der Vibrationsfeinstruktur von hochaufgelösten PES- und ZEKE- (engl.: Zero Electron Kinetic Energy) Spektren [34, 37-40] bestätigte die so gefundenen Grundzustandsstrukturen für die Anionen bis  $\text{Si}_7^-$ . Für die neutralen Cluster  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$  und  $\text{Si}_7$  wurde gleiches durch die Untersuchung von matrix-isolierten Spezies mittels Raman-Spektroskopie erreicht [43-45]. Die direkte Simulation des Photoelektronenspektrums für die gefundenen Clusterstrukturen liefert übereinstimmende Ergebnisse [66]. Diese Methode erfordert keine vibrationsaufgelösten PES-Spektren zum Vergleich und ist daher in einer größeren Zahl von Fällen anwendbar. Sie findet ebenfalls in dieser Arbeit Verwendung (siehe Kapitel 5).

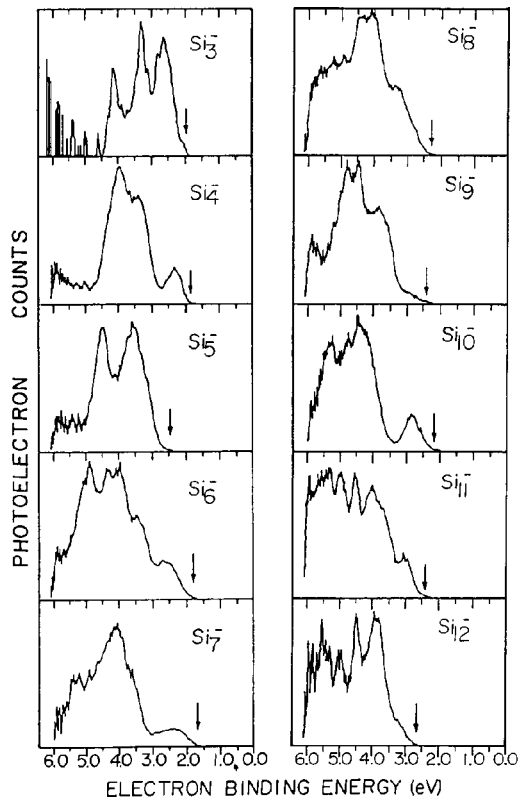


Abbildung 3.2: Photoelektronenspektren von  $\text{Si}_3^-$  -  $\text{Si}_{12}^-$  aus [36]. Diese Spektren stellen die ersten an Clustern in der Gasphase gemessenen Photoelektronenspektren dar.

Die in Abbildung 3.3 dargestellten Strukturen sind die heute in der Literatur akzeptierten Grundzustandsstrukturen:  $\text{Si}_3$  ist in allen Ladungszuständen trigonal planar,  $\text{Si}_4$  rhombisch planar. Der Übergang zur dreidimensionalen Geometrie findet mit  $\text{Si}_5$  statt, dessen Grundzustand die trigonale Bipyramide ist. Die durch die dreidimensionale Struktur auftretenden zusätzlichen Bindungen machen sich in der deutlich erhöhten VDE von  $\text{Si}_5$  bemerkbar [31] (siehe Abbildung 5.2).  $\text{Si}_7$  hat die Struktur einer pentagonalen Bipyramide.  $\text{Si}_5$  und  $\text{Si}_7$  verringern beim Übergang zum Kation ihre Symmetrie von  $D_{3h}$  bzw.  $D_{5h}$  zu  $C_{2v}$ .  $\text{Si}_6$  nimmt in jedem Ladungszustand eine andere Struktur ein. Der neutrale Cluster ist eine vierseitige Bipyramide. Das Anion formt durch den Aufbau einer weiteren Bindung einen zweifach gekappten Rhombus (vgl. z.B. [27, 30, 31]), während das Kation eine gekappte trigonale Bipyramide bildet. Hier und im folgenden bezeichnet der Begriff „gekappt“ das hinzufügen eines weiteren Atoms zur Grundstruktur (im Sinne des engl. Begriffs „capped“, vgl. Abbildung 3.3).

Für die Cluster größer als  $\text{Si}_7$  ist noch kein direkter Bezug zwischen den Grundzustandsgeometrien und der elektronischen Struktur (Abbildung 3.2) hergestellt worden, so dass bislang der wichtigste experimentelle Zugang zu diesem

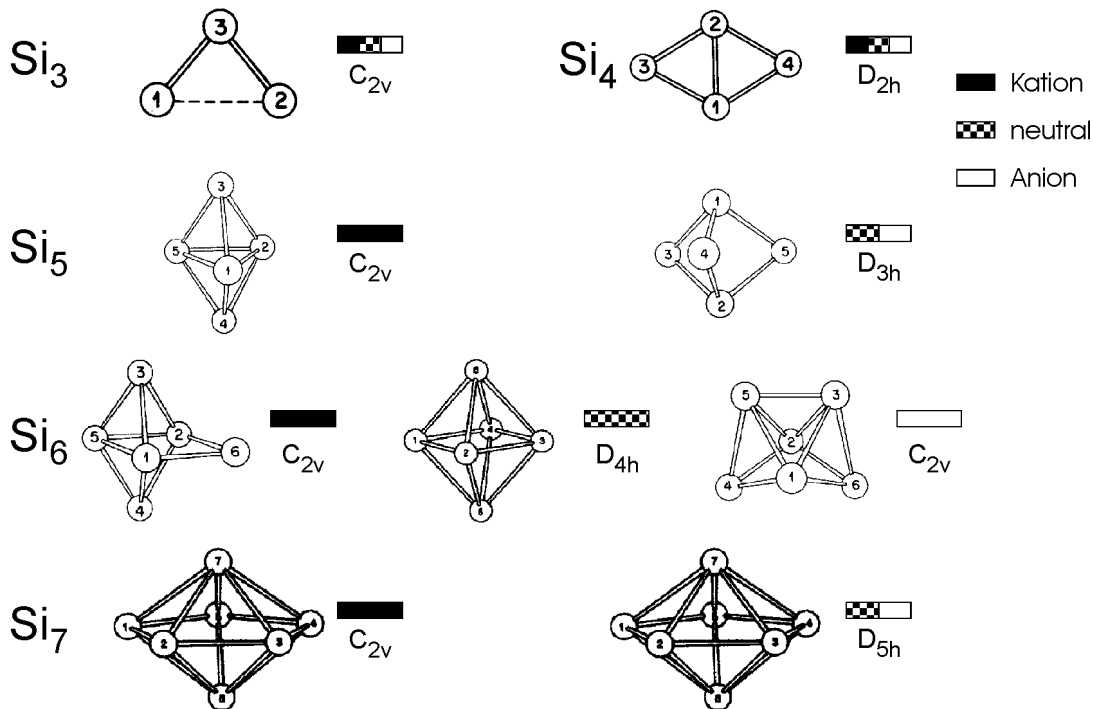


Abbildung 3.3: Strukturen der Cluster  $\text{Si}_3$  bis  $\text{Si}_7$  [29, 31].

Größenbereich die oben beschriebene Ionenmobilität ist. Weitere Experimente untersuchten die Ionisationspotentiale [46, 47] und die Fragmentationsenergien [26, 48]. Gemäß diesen Untersuchungen bildet  $\text{Si}_8$  ein zweifachgekapptes Oktaeder mit  $C_{3h}$  Symmetrie. Das Anion ist ein vierfachgekappter Tetraeder ( $C_{3v}$ ), der möglicherweise zu  $C_{2v}$ -Symmetrie verzerrt ist. Für das Kation kommt neben der Struktur des neutralen Clusters auch die mit einem Atom gekappte  $\text{Si}_7$ -Struktur in Betracht.  $\text{Si}_9$  vollzieht wie  $\text{Si}_8$  beim Übergang vom Kation bzw. neutralen Cluster zum Anion eine völlige Neuordnung. Das Anion tritt in der Form des dreifachgekappten trigonalen Prismas (engl.: Tricapped Trigonal Prism TTP) auf, während der neutrale Cluster und das Kation aus zwei gestapelten, durch ein weiteres Atom gekappten Rhomben besteht. Diese Form wird auch als „Bernal's Structure“ bezeichnet.  $\text{Si}_{10}$  bildet ein vierfachgekapptes trigonales Prisma, welches im Fall des Kations wiederum zu geringerer Symmetrie verzerrt ist (vgl. z.B.: [49], Abbildung 5.4). Eine spektroskopische Verifikation der Strukturen, wie sie für  $\text{Si}_3^-$  -  $\text{Si}_7^-$  vorliegt, steht noch aus.

Elektronisch sind vier dieser Cluster abgeschlossene Strukturen:  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$ ,  $\text{Si}_7$  und  $\text{Si}_{10}$  besitzen ein großes HOMO-LUMO-Gap [34, 36] (vgl.: Abbildung 3.2), was in den Photoelektronenspektren deutlich zu erkennen ist. Als Folge besitzen diese Cluster verglichen mit ihren Nachbarn eine geringere VDE bzw. Schwellenenergie (vgl.: Abbildung 5.7). Die übrigen Cluster bis  $\text{Si}_{10}$  zeigen nur ein geringes oder kein HOMO-LUMO-Gap.

**Die prolaten Strukturen:  $\text{Si}_n$  ( $n \approx 9 - 27$ )**

Mit zunehmender Zahl an Atomen im Cluster steigt die Zahl der möglichen Strukturkandidaten, die am Ausgangspunkt der Strukturevaluation in Betracht gezogen werden müssen. Spätestens für Cluster mit mehr als 11 Atomen existieren in der Literatur eine Vielzahl widersprüchlicher Strukturvorschläge [28, 33, 35, 50-53]. Optimierungsmethoden, die eine sinnvolle Wahl des Ausgangspunkts voraussetzen, versagen daher für diese Größen und auch Methoden, die Suchstrategien wie simuliertes Annealing (engl.: simulated annealing) verwenden, finden nicht zuverlässig die richtigen Grundzustandsstrukturen (vgl.: [35]). Eine anschauliche Ursache für den beschränkten Erfolg von „simulated annealing“-Suchstrategien liegt in der Dauer der simulierten Molekulardynamik: Im Vergleich zur Dauer des physikalischen Annealingprozesses sind die von heutigen Hochleistungsrechnern in vertretbarer Rechenzeit simulierbaren Zeitspannen um 3 bis 4 Größenordnungen geringer [67].

Mit jedem zusätzlichen Atom wächst der Konfigurationsraum eines Teilchens um drei Dimensionen. Im Fall von Silizium ist wegen des stark anisotropen Potentials die zugehörige Energiehyperpotentialfläche sehr kompliziert. Zur Untersuchung der Cluster oberhalb von 10 Atomen je Teilchen ist ein Suchalgorithmus erforderlich, der unabhängig vom Anfangspunkt in der Lage ist, diese Hyperpotentialfläche nach Minima abzusuchen. 1995 wurde die Idee der genetischen Optimierung von Deaven und Ho auf die Strukturoptimierung von Clustern angewandt [68]. Die Leistungsfähigkeit dieses Algorithmus bei komplizierten Topologien der Bindungsenergie wurde durch Anwendung auf Kohlenstoffcluster demonstriert: Keine andere Suchstrategie ist derzeit in der Lage, beginnend bei einer beliebigen Ausgangsstruktur, das globale Energieminimum der  $\text{C}_{60}$ -Fullerenstruktur reproduzierbar zu finden (gemäß [68]).

Das Konzept des genetischen Algorithmus ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Ausgehend von einer Menge aus typisch 4-8 Elementen von beliebigen Strukturen (Elternstrukturen), werden diese zunächst einem Fortpflanzungs- bzw. Mutationsprozeß unterworfen und formen eine Menge an Nachkommen. Diese werden, dem Gradient der Energiehyperpotentialfläche folgend, in deren nächstes Potentialminimum relaxiert. In diesen Strukturen angelangt, werden sie auf ihre „Fitneß“ getestet, d.h. falls die Bindungsenergie geringer ist als bei Elementen der Elterngeneration werden diese ersetzt.

Der grundlegende Veränderungsschritt in diesem Prozeß findet bei der Erzeugung der Nachkommen statt. Aus je zwei (*genetischer* Algorithmus) beliebig ausgewählten Elternstrukturen wird ein Nachkomme erzeugt, indem die Eltern in einer beliebigen Ebene durch ihren Schwerpunkt geteilt und dann neu zusammengesetzt werden. Sollten die Teile unterschiedlich viel Atome enthalten werden die Schnittebenen der Elterncluster vor der Zusammensetzung so weit um

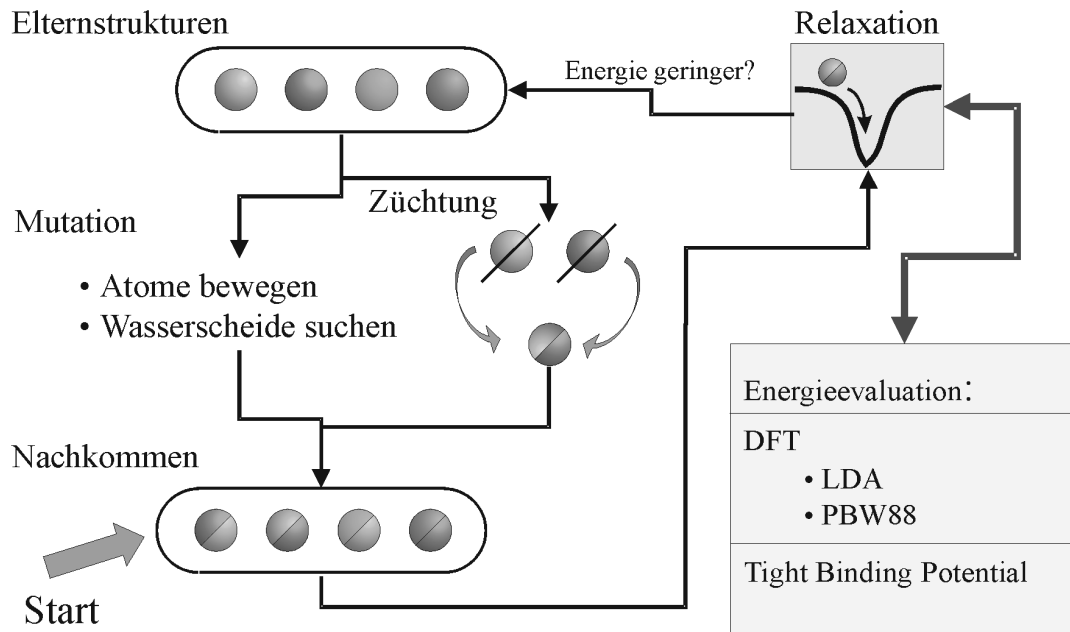


Abbildung 3.4: Konzept des genetischen Algorithmus nach [68].

eine identische Distanz in entgegengesetzte Richtungen verschoben, bis der Nachkomme die richtige Anzahl an Atomen besitzt. Die Leistung dieses Algorithmus hängt von seiner Fähigkeit ab, verschiedene Energieminima zu finden und auszutesten. Daher sind verschiedene Prozeduren vorgesehen, welche die Vielfalt der Elterncluster erhöhen: Auch ein Nachkomme, der eine höhere Bindungsenergie besitzt als die Eltern, hat eine geringe, durch einen Boltzmannfaktor gegebene Wahrscheinlichkeit, in die Menge der Eltern der nächsten Generation aufgenommen zu werden. Weiterhin werden Nachkommen mit einer geringen Wahrscheinlichkeit durch Mutation erzeugt. Dazu wird entweder bei einer Elternstruktur eine Suche nach einem im Konfigurationsraum naheliegenden Sattelpunkt (oder Wasserscheide) durchgeführt, die in ein benachbartes Minimum führt, oder die Atome eines Clusters werden zur Erzeugung eines Nachkommens willkürlich bewegt [68].

Neben der effektiven Suche im Konfigurationsraum des Teilchens ist die realistische Bestimmung der Energie der Strukturen für ein realitätsnahes Ergebnis wesentlich. Zusammen mit diesem Algorithmus werden dazu sowohl die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in verschiedenen Näherungen, als auch ein speziell an Silizium angepasstes semiempirisches „tight-binding“ Potential verwendet [26, 47, 49, 54].

Dieser Ansatz zeigte seine Zuverlässigkeit, indem er die Strukturen der kleinen Siliziumcluster reproduzierte bzw. einige gegenüber den bisherigen Grundzustandsstrukturen leicht verzerrte Varianten mit höherer Stabilität fand [47, 49, 54]. Für die Cluster bis  $\text{Si}_{20}$  wurde eine Reihe von Kandidaten für die Grundzustandsstrukturen sowohl der neutralen Cluster [54] als auch der Anionen [49] und Kationen [26, 47]

identifiziert. Diese Strukturen wurden durch Berechnung der Fragmentationsenergien und Ionisationspotentiale mit den Experimenten verglichen. Der bislang wichtigste experimentelle Zugang ist auch hier die Ionenmobilität (Abbildung 3.1). Auf dieser Basis ist es gelungen, viele der Clusterstrukturen bis  $\text{Si}_{20}$  zu identifizieren. Für eine Reihe dieser Cluster kommen jedoch mehrere bei der theoretischen Suche gefundene Strukturkandidaten in Frage. Diese können anhand der vorliegenden experimentellen Daten nicht unterschieden werden. Daher bedarf es eines komplementären experimentellen Zugangs zu diesem Größenbereich, wie die PES ihn bietet. Die Verifikation der Struktur dieser Silizumanionen ist einer der Schwerpunkte dieser Arbeit.

### Große Siliziumcluster: $\text{Si}_n$ ( $n > 20$ )

Die Cluster größer als  $\text{Si}_{20}$  und insbesondere die um  $\text{Si}_{25}$  beginnende quasisphärische Isomerfamilie sind weniger systematisch untersucht. Die Photoionisation großer Siliziumcluster wurde energie- und leistungsabhängig mit massenspektroskopischen Techniken untersucht [46, 55, 56]. Ähnliche Experimente lieferten Fragmentationsenergien und Fragmentationskanäle für einige große Siliziumcluster wie  $\text{Si}_{60}$  [57, 58].

Abbildung 3.5a zeigt das Ionisationspotential (IP) für Siliziumcluster [46] bis zu einer Clustergröße von 44 Atomen. Hinweise auf den Strukturübergang zwischen den Isomerfamilien finden sich im Sprung des IP von  $\text{Si}_{21}$  zu  $\text{Si}_{22}$  und in den Photoionisationsmassenspektren. In Abbildung 3.5b ist das mit einem ArF Excimerlaser bei niedriger Intensität aufgenommene Massenspektrum dargestellt [56]. Die Cluster bis  $\text{Si}_{21}$  zeigen im Vergleich zu den größeren Spezies in der Mehrzahl der Fälle niedrige Intensitäten. Auch hier wird der (nicht als solcher identifizierte) Strukturübergang deutlich. Für die prolate Isomerfamilie wird eine quadratische und für die quasisphärische eine lineare Abhängigkeit von der

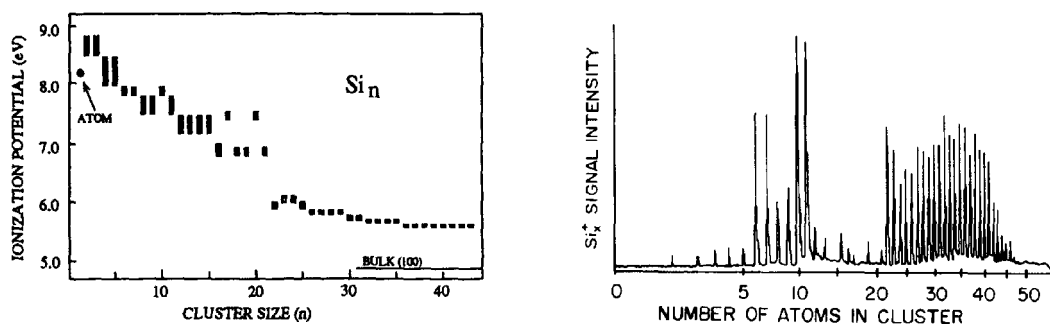


Abbildung 3.5: a) Ionisationspotentiale von Siliziumclustern [46]. b) Photoionisationsmassenspektrum von Si aufgenommen mit einem ArF Excimerlaser (6,4 eV) bei geringer Leistung.

Laserintensität beobachtet, was auf einen Zwei- bzw. Einphotonenprozess bei der Ionisation schließen lässt. Dafür verantwortlich ist der Sprung des IP bei  $\text{Si}_{21}$  über die Photonenenergie des verwendeten Lasers. Die Stabilität der neutralen Cluster ist aus deren Dissoziationsenergien zu entnehmen, die mittels einer der Ionenmobilität verwandten Methode ermittelt werden [57]. Abbildung 3.6 zeigt die Dissoziationsenergie für den jeweils bevorzugten Kanal, d.h. nicht nur die Abspaltung von Atomen, sondern auch die von kleineren Clustern ist berücksichtigt, falls dies energetisch günstiger ist. Es wurden drei unterschiedliche Kanäle gefunden: Bis  $\text{Si}_{35}$  fragmentieren die Cluster bevorzugt unter Abspaltung von  $\text{Si}_{10}$  Einheiten, was bei den prolaten Spezies durch die besonders hohe Stabilität der  $\text{Si}_{10}$  Einheiten zu verstehen ist. Der bevorzugte Kanal bis  $\text{Si}_{60}$  ist die Abspaltung von  $\text{Si}_6$ , darüber, wie auch bei der Festkörperoberfläche [57], die Abspaltung eines Atoms. Abbildung 3.6 zeigt deutlich die abnehmende Stabilität der kleineren, prolaten Isomerfamilie. Im Bereich um  $\text{Si}_{23}$ , also im Bereich des Strukturübergangs, befindet sich das Stabilitätsminimum.

Für kleine Siliziumcluster ist eine Überkoordination der Atome mit mehr als 6 Nachbarn ungünstig [69]. Die Vermeidung der Überkoordination führt zu den prolaten Strukturen [21], die mit wachsender Clustergröße jedoch immer leichter fragmentieren (Abbildung 3.6). Dagegen gewinnt die quasisphärische Isomerfamilie mit der Clustergröße an Stabilität, da die Oberfläche effektiv minimiert wird [21].

Untersuchungen der Stabilität der Cluster gegenüber chemischen Reaktionen lieferten widersprüchliche Resultate: Während einige Ergebnissen [59, 60] auf eine besondere Inertheit einzelner Clustergrößen wie  $\text{Si}_n$   $n = 21, 25, 33, 39$  und  $45$  hinweisen und daraus eine besondere Struktur dieser Cluster postuliert wurde, finden andere Untersuchungen in diesem Größenbereich eine explizit von der Clustergröße unabhängige Reaktivität [62].

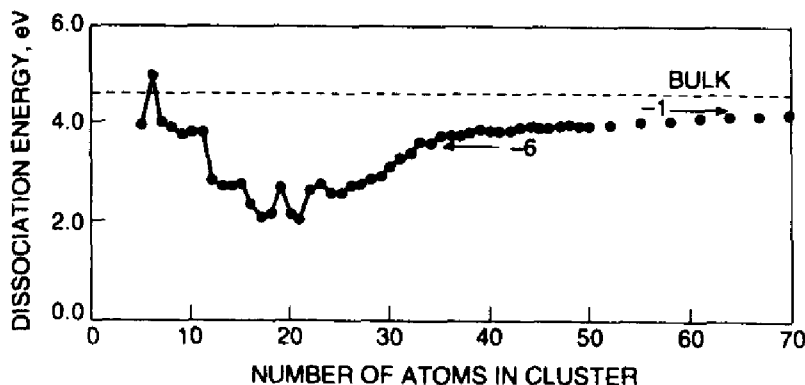


Abbildung 3.6: Fragmentationsenergien von  $\text{Si}_n$  Clustern bis  $n = 70$  [57]. Die Pfeile unterteilen die Bereiche verschiedener bevorzugter Fragmentationskanäle: Bis  $\text{Si}_{35}$  Abspaltung von  $\text{Si}_{10}$ , bis  $\text{Si}_{60}$  Verlust von  $\text{Si}_6$ , darüber Abspaltung einzelner Atome.



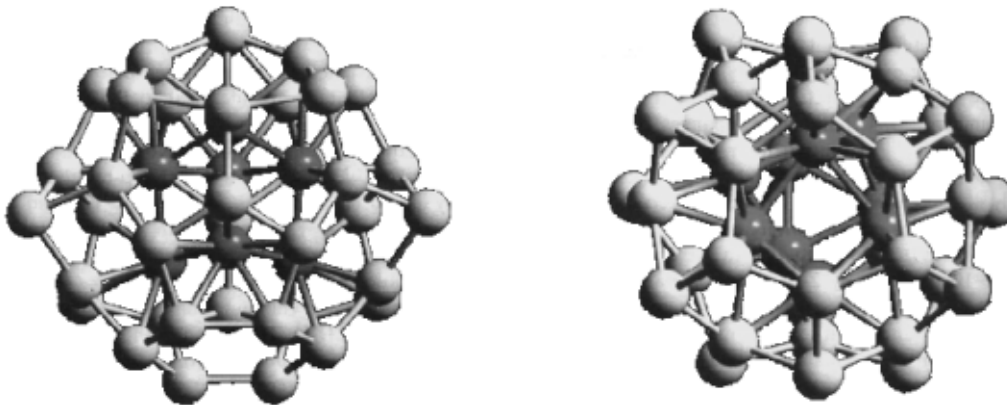


Abbildung 3.7: Mögliche Strukturen von  $\text{Si}_{45}$  [61]. Diese sog. „gefüllten Fullerene“ unterscheiden sich von den Käfigstrukturen des Kohlenstoffs durch weitere Atome in ihrem Inneren und Verzerrungen des Käfigs.

Die Strukturen speziell dieser u.U. besonders inerten Cluster wurden in verschiedenen Arbeiten simuliert, wobei jedoch keine einheitlichen Formen gefunden wurden. Als mögliche Struktur großer Siliziumcluster wurde dabei auch ein „gefülltes Fullerene“ (engl.: stuffed fullerene) postuliert, das aus einem Fullerenkäfig besteht, der durch weitere Atome ausgefüllt ist. Abbildung 3.7 zeigt zwei dieser Strukturen, wie sie für  $\text{Si}_{45}$  postuliert wurden [61]. Die Vielzahl der postulierten Strukturen und die Tatsache, dass die verschiedenen Ansätze die jeweils anderen Formen nicht als stabile Isomere bestätigen [51] zeigen jedoch, dass die korrekten Strukturen für diese Cluster noch nicht identifiziert sind.

Die elektronischen Eigenschaften dieser Cluster sind noch kaum untersucht. PES-Daten, die für größere Spezies bis  $\text{Si}_{20}^-$  vorliegen, zeigen aufgrund der verwendeten Lichtquelle (vierte Harmonische eines Nd:YAG Lasers) nur Zustände bis zu einer Bindungsenergie von 4,2 eV [42]. Bis  $\text{Si}_{15}^-$  nimmt die Elektronenaffinität der Cluster bis auf etwa 3,5 eV zu, so dass bei den größeren Clustern nur die obersten Zustände der elektronischen Struktur beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.7). Einige Cluster zwischen  $\text{Si}_{10}^-$  und  $\text{Si}_{20}^-$  zeigen markante niederenergetische Übergänge, die auf ein HOMO-LUMO-Gap hinweisen, während die meisten Spektren nur aus einer breiten Struktur bei hohen Bindungsenergien bestehen. Diese wird als nicht aufgefülltes Valenzband (HOMO) interpretiert und den Clustern wird metallisches Verhalten zugeschrieben. Ebenfalls untersucht wurden die Cluster  $\text{Si}_{30}^-$  -  $\text{Si}_{34}^-$ , die ähnliche Spektren zeigen. Nur bei  $\text{Si}_{30}^-$  und  $\text{Si}_{33}^-$  weisen die Spektren auf ein HOMO-LUMO-Gap von 0,6 bzw. 0,4 eV hin. Siliziumcluster dieser Größenordnung zeigen demnach keine vergrößerte Bandlücke aufgrund ihrer beschränkten Dimension, sondern besitzen in der Mehrzahl metallischen Charakter, der dem erheblichen Einfluß der offenen Bindungen an der Oberfläche zugeschrieben wird [42].

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung großer Siliziumcluster mittels PES, um umfassende Daten zu deren elektronischer Struktur zu erhalten. Eine Voraussetzung dazu ist wegen der hohen Elektronenaffinität der Siliziumcluster eine möglichst hohe Photonenenergie des verwendeten Lasers.

### 3.2 Zeitaufgelöste Spektroskopie: eine Übersicht

Die Fortschritte bei der Erzeugung ultrakurzer Lichtpulse ermöglicht heute einen direkten Zugang zur Dynamik chemischer Reaktionen. War es früher nur möglich, die Edukte und Produkte eines Prozesses zu beobachten oder bestenfalls eine Eigenschaft über den Reaktionsverlauf zeitintegriert zu erfassen, ist jetzt deren Entwicklung auch zeitaufgelöst erfassbar. Einen Überblick über dieses, sich schnell entwickelnde Forschungsgebiet geben die Bücher von Zewail: Femtochemistry [8] und Manz/Wöste: Femtosecond Chemistry [70]. Als ein Beispiel dieser neuen Spektroskopieverfahren wird im Folgenden die von Zewail entwickelte Zwischenzustandspektroskopie (engl.: femtosecond transition state spectroscopy, FTS) anhand der Dissoziation von NaI vorgestellt.

#### *Femtosecond Transition State Spectroscopy*

Die FTS ist eine *Pump-Probe* Spektroskopiemethode, bei der durch einen ersten Puls der zu beobachtende Zustand eines Moleküls präpariert und durch den zweiten Puls nachgewiesen wird. Beobachtet wird dazu die vom zweiten Puls ausgelöste Fluoreszenz (engl. laser induced fluorescence, LIF). Abbildung 3.8a zeigt das Ergebnis der FTS Untersuchung der Dissoziation eines NaI Moleküls in Na und I. Das NaI System ist im Grundzustand ionisch gebunden und kann durch Absorption eines Photons des *Pump*-Pulses in den kovalent gebundenen ersten angeregten Zustand angehoben werden. Dieser Zustand ist instabil und das Molekül dissoziiert. Da die Trennung der Na<sup>+</sup>- und I<sup>-</sup>-Ionen zwangsläufig energetisch aufwendiger ist als die Trennung eines Na-Atoms und eines Iod-Atoms, überkreuzen sich die Potentialkurven von ionischem Grund- und kovalentem angeregten Zustand bei einem größeren Kernabstand (Abbildung 3.8b). Das dissoziierende Molekül folgt mit einer *a priori* unbekanntem Wahrscheinlichkeit einem der beiden Zweige. Im ansteigenden ionischen Zweig findet sich das System in einem Potentialtopf, in dem die beiden Teilchen oszillieren. Zur Dissoziation kommt es beim Übergang des Systems in den kovalenten Zweig der Potentialkurve, deren Endprodukt ein neutrales Natrium- und ein neutrales Iod-Atom sind. Wird in dieses angeregte System ein *Probe*-Puls eingestrahlt, dessen Wellenlänge leicht gegen die Resonanz der Natrium-D Linie verstimmt ist, so ergibt sich maximale Fluoreszenz für einen endlichen Na-I Kernabstand im Bereich der Oszillationsamplitude. Das so aufgezeichnete und in Abbildung 3.8a dargestellte FTS-Spektrum ist der direkte Beweis für diese Oszillation des NaI-Moleküls. Die Periodendauer der NaI-Schwingung beträgt etwa 1 ps.

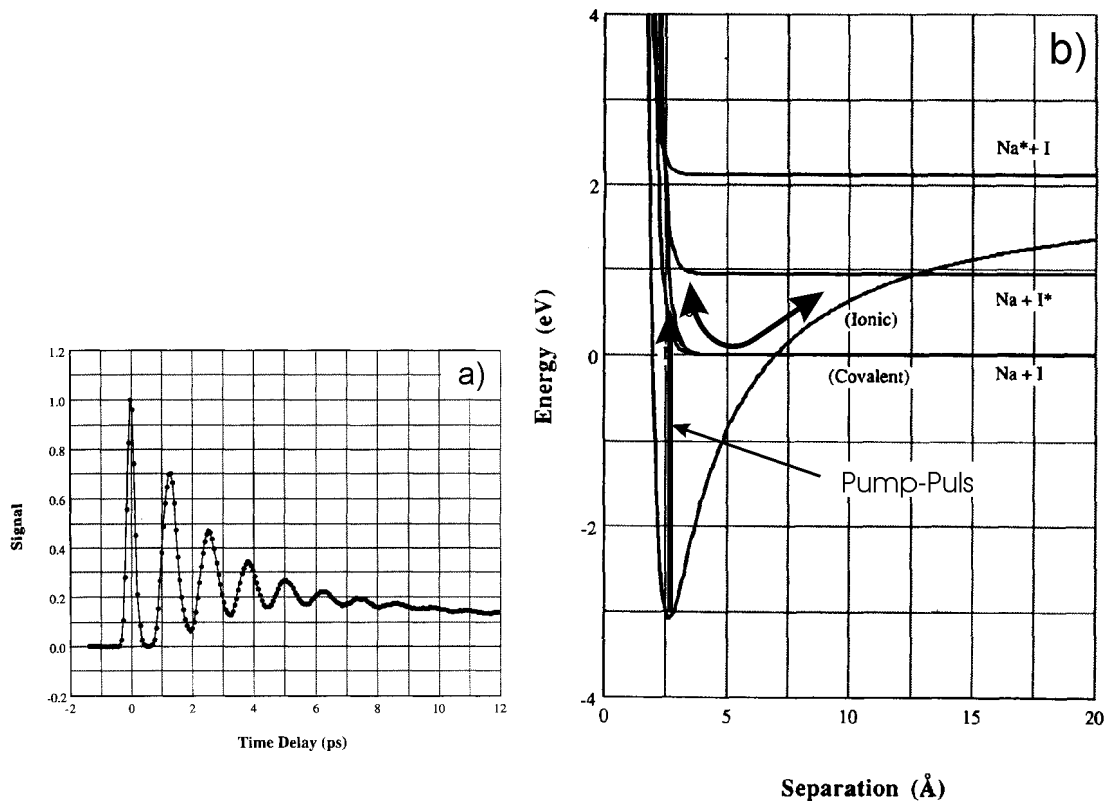


Abbildung 3.8: a) FTS Fluoreszenzsignal von NaI aufgenommen mit 100 fs Auflösung. Die Energie des *Probe-Pulses* ist gegen die Natrium-D Resonanz verstimmt, wodurch die Oszillation des angeregten NaI beobachtet wird. b) Potentialenergiekurven der beteiligten Zustände [71].

Das vorgestellte Beispiel zeigt wie mittels Femtosekundenspektroskopie die Dynamik einer Reaktion detailliert untersucht werden kann. Diese Methode erlaubt durch Variation von *Pump*- und *Probe*-Wellenlängen die genaue Vermessung der beteiligten Potentialkurven.

#### *Time-Resolved Photoemission TRPE*

Einen weiteren Fortschritt auf diesem Gebiet stellt die Kopplung der femtosekundenaufgelösten *Pump-Probe*-Technik mit der Photoelektronenspektroskopie (TRPE) dar. An Festkörpern können so Prozesse wie die Elektron-Elektron oder Elektron-Phonon-Relaxation und die Dynamik der Elektronenenergieverteilung einer Oberfläche im Nichtgleichgewicht direkt untersucht werden. In Goldoberflächen wurden sogenannte „hot tails“, Abweichungen von der Fermi-Dirac-Statistik, gefunden, die nicht-thermalisierten Elektronen zugeschrieben werden [72]. Die Lebensdauer von Oberflächenzuständen kann mit dieser Methode ebenfalls direkt untersucht werden [10]. Auch an Molekülen bietet die TRPE eine Vielzahl neuer Möglichkeiten: Die Energieverteilung und -umverteilung über die

zur Verfügung stehenden vibratorischen Zustände in einem Molekül (engl.: intramolecular vibrational relaxation, IVR) kann zeitaufgelöst und detailliert beobachtet werden. Wie an Oberflächen liefert diese Methode einen direkten Zugang zur Lebensdauer angeregter Zustände, die bislang nur indirekt bestimmt werden konnten. [73, 74].

Die ersten zeitaufgelösten Untersuchungen zur Dynamik in Clustern nutzen als Signal die Ionenausbeute der Photodetachmentprozesse. Mit einem solchen Experiment wurde die Dynamik des neutralen Silber-Trimers untersucht [75], indem massenseparierte  $\text{Ag}_3$ -Anionen in einer Quadrupolfalle eingefangen und durch eine *Pump-Probe*-Pulsfolge zunächst neutralisiert und dann ionisiert wurden. Aufgrund des Geometrieunterschieds bei den verschiedenen Ladungen führt ein so produzierter neutraler Cluster eine Scherschwingung aus, die durch die zeitabhängige Ionisationswahrscheinlichkeit anhand der Ausbeute der positiven Ionen beobachtet werden kann.

Die Anwendung der TRPE auf Cluster bringt, wegen der Kombination mit der dann notwendigen Massenseparation, eine weitere Schwierigkeit mit sich. Die Teilchenintensitäten in Clusterstrahlen sind in der Regel deutlich geringer als in Molekularstrahlen und die Massenseparation der Teilchen erfordert die Verwendung von Ionen. Die Erweiterung des Spektrums auf Teilchen, die im chemischen Sinne nicht stabil sind, liefert aber auch eine Vielzahl neuer, interessanter Systeme, deren Dynamik noch völlig unbekannt ist. TRPE Experimente an massenseparierten Clusteranionen sind bislang für die Systeme  $\text{Au}_3^-$  [76] sowie verschiedene Iodcluster [77-85] publiziert.

#### *Photodissoziation von $\text{Au}_3^-$*

Mit Hilfe der TRPE wurde die Photodissoziation von  $\text{Au}_3^-$  untersucht [76]. Nach Anregung des  $\text{Au}_3^-$ -Anions durch ein Photon mit 3,0 eV Energie zerfällt dieses in einen  $\text{Au}_2^-$ -Cluster und ein Au-Atom, wobei zwei verschiedenen Zerfallskanäle auftreten: Im ersten Kanal verbleibt die negative Ladung auf dem Goldatom, im zweiten auf dem  $\text{Au}_2^-$ -Cluster. Abbildung 3.9 zeigt im linken Diagramm die mit einem Laserpuls von 100 fs Länge und 3,0 eV Photonenenergie aufgezeichneten PES-Spektren von  $\text{Au}_1^-$ ,  $\text{Au}_2^-$  und  $\text{Au}_3^-$ . Das mit 3,6 ns Verzögerung aufgezeichnete *Pump-Probe*-Photoelektronenspektrum (Abbildung 3.9 (d)) besteht aus der Überlagerung dieser drei Einzelspektren, was den Zerfall des  $\text{Au}_3^-$  beweist. Eine genaue Analyse der Zeitabhängigkeit der PES-Spektren zeigt eine weitere Emission, die keiner der drei freien Spezies zugeordnet werden kann [76]. Diese Emission tritt schon bei sehr kleinen Verzögerungen ab 200 fs auf und nimmt mit steigender *Pump-Probe*-Verzögerung zugunsten der  $\text{Au}_1^-$ - und  $\text{Au}_2^-$ -Linien ab. Sie wird einem angeregten Zustand des  $\text{Au}_3^-$  zugeschrieben. Mit dem in Abbildung 3.9 rechts gezeigten Potentialschema der beteiligten Zustände lässt sich der Prozess

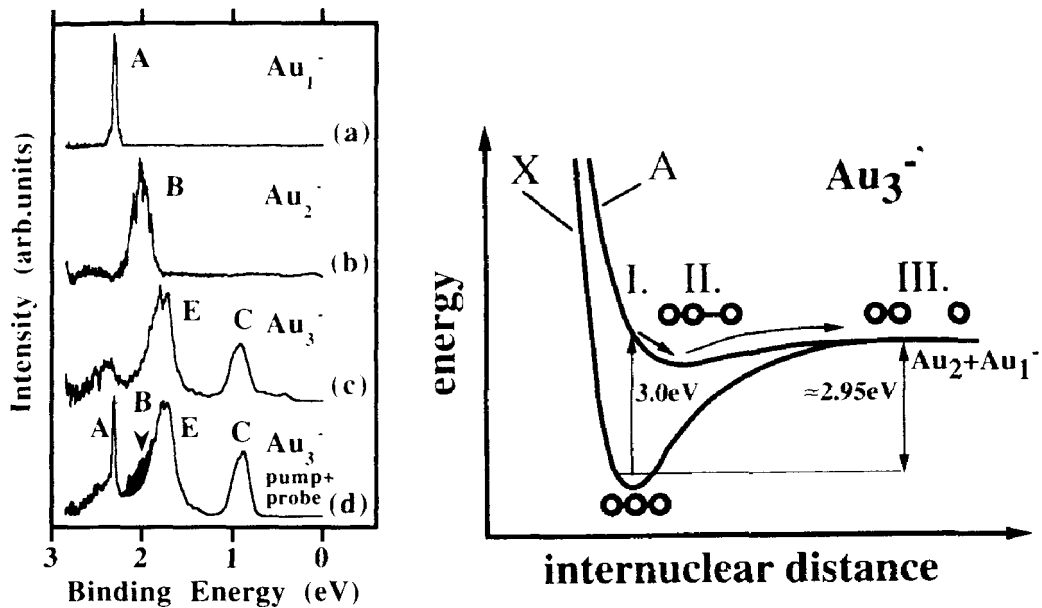


Abbildung 3.9: links: Photoelektronenspektren von (a)  $\text{Au}_1^-$ , (b)  $\text{Au}_2^-$  und (c)  $\text{Au}_3^-$ , aufgezeichnet mit einem 100 fs langen Puls mit 3,0 eV Photonenenergie. Ein *Pump-Probe*-Spektrum mit einer Verzögerung von 3,6 ns ist in (d) gezeigt. rechts: Potentialschema der am Dissoziationsprozeß beteiligten Zustände [76].

erklären. Der durch den *Pump*-Puls angeregte Cluster findet sein neues Gleichgewicht im Minimum der Potentialkurve A. Die Energie des absorbierten Photons ist teilweise in vibratorische Energie umgesetzt, so dass dieser Zustand metastabil ist und entlang der Potentialkurve A zerfällt. Aufgrund seiner statistischen Natur folgt dieser Prozeß einem exponentiellen Zerfallsgesetz. Die Lebensdauer des angeregten Zustands wird mit  $1500 \pm 200$  ps angegeben.

#### *Iodcluster*

Ähnliche Dissoziationsreaktionen treten für  $\text{I}_2^-$  [77] und  $\text{I}_3^-$  [82] auf. Abbildung 3.10a zeigt die Photoelektronenspektren von  $\text{I}_2^-$  in Abhängigkeit von der *Pump-Probe* Verzögerung als 3D-Darstellung. Die Übergänge  $\tilde{\text{A}}$ ,  $\tilde{\text{A}}'$  und  $\tilde{\text{B}}$ , die bei kleinen Verzögerungen beobachtet werden, stammen von Iod-Dimeren (vgl. Abbildung 3.10b). Aus diesem Spektrum entwickelt sich mit wachsender Verzögerung das Spektrum des Iod-Anions mit den Emissionen aus den  $^2\text{P}_{1/2}$ - und  $^2\text{P}_{3/2}$ -Niveaus. Die Dissoziation in I und  $\text{I}^-$  ist bei 200 fs vollständig abgeschlossen, wobei die Iodatome ausschließlich in ihren elektronischen Grundzuständen produziert werden. Die Potentialkurven der am Photoelektronenspektrum beteiligten Zustände sind in Abbildung 3.10b dargestellt. Eine Verfeinerung dieser Messungen und eine weitergehende Analyse macht es möglich, den Potentialverlauf des Grundzustands  $\tilde{\text{X}}^2\Sigma_u^+$  [79, 85] sowie des ersten angeregten Zustands des  $\text{I}_2^-$   $\tilde{\text{A}}' ^2\Pi_{g,1/2}$  [81] genau

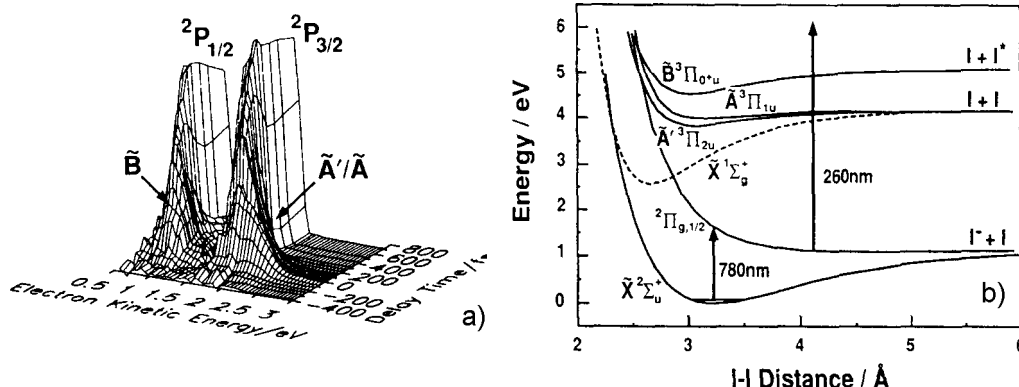


Abbildung 3.10: a) *Pump-Probe*-Photoelektronenspektren von  $I_2^-$  aufgetragen gegen die Verzögerungszeit b) Potentialenergiekurven der beteiligten Zustände [77].

zu charakterisieren. Dazu wird der als resonante pulsstimulierte Ramanstreuung (engl.: resonant impulsive stimulated Raman scattering, RISRS) bezeichnete Prozess genutzt, durch den der *Pump*-Puls bei einem Teil der  $I_2$ -Ionen den  $I_2^-$ -Grundzustand kohärent vibratorisch anregt. Die Propagation dieses Wellenpakets, das klassisch einer  $I_2^-$  Streckschwingung entspricht, kann durch den *Probe*-Puls abgefragt werden und ist in den TRPE-Spektren sichtbar. Unter Annahme des Morsepotentials für den Grundzustand lassen sich daraus Potentialtiefe, Kernabstand und die Frequenz der Streckschwingung ermitteln. Der Potentialverlauf des ersten angeregten Zustands  ${}^2\Pi_{g,1/2}$  wurde auf ähnliche Weise ermittelt [81].

Die Photodissoziation von  $I_3^-$  [82] liefert zu gleichen Teilen  $I_2^-$  und  $I^-$ , wobei die  $I^-$  Produktion durch den direkten Zerfall  $I_3^- \rightarrow I^- + I + I$  stattfindet. Auch bei diesem Molekül liefert die TRPE detaillierte Informationen über den Dissoziationsverlauf und die beteiligten Zustände.

In der Chemie sind die Eigenschaften des  $I_2$ -Moleküls in Lösung von Interesse. Die TRPE kann, durch die Untersuchung von Iod-Mischclustern mit Solvationshüllen z.B. aus Argon oder  $CO_2$ , umfassende Informationen über den Einfluß einer chemischen Umgebung auf dieses Molekül geben. Die Dissoziation des  $I_2$  findet in einer Solvationshülle aus Argon innerhalb 300 fs statt [78, 83]. In unvollständigen Hüllen, für Clustergrößen bis  $I_2Ar_{12}$ , trennen sich die Fragmente, während die Argonhülle der größeren Cluster die Energie der Iod-Fragmente aufnehmen kann und die Rekombination zum  $I_2$  stattfindet (engl. caging). Mit der TRPE ist es in diesen Untersuchungen gelungen, den Zeitablauf, die beteiligten Anregungszustände des Iod und den Energieübertrag auf Solvationshüllen aus Argon [80, 83] und  $CO_2$  [79, 80], detailliert zu analysieren.

Dieser Abschnitt zeigte die vielfältigen Möglichkeiten, welche die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Clustern bietet. Die vorliegende Untersuchung

zeigt mit einem weiteren Beispiel aus der in Natur und Technologie wichtigen Elementgruppe IV, dem  $C_3^-$ , dass dies nicht nur für Cluster der beiden bislang untersuchten Elemente Gold und Iod, sondern generell zutrifft.

### 3.3 Kleine Kohlenstoffcluster

Die zuvor dargestellte zeitaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (TRPE) an Clustern kann folgerichtig auch auf die Untersuchung von kurzlebigen elektronischen Anregungen und Relaxationsprozessen in kleinen massenseparierten Teilchen angewandt werden. Kürzlich wurde ein metastabiler angeregter Zustand des  $C_3^-$ -Anions 3,1 eV über dem Grundzustand entdeckt [86]. Diese Anregung liegt innerhalb des Energiefensters des in den Experimenten verwendeten Femtosekundenlasers, weshalb dieses Anion für erste Untersuchungen ausgewählt wurde. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die elektronischen Eigenschaften kleiner Kohlenstoffcluster, soweit sie für das Verständnis des Experiments notwendig sind.

Kleine Kohlenstoffcluster bis etwa  $C_{10}$  bilden lineare Ketten [15, 87]. Daher kann ihre elektronische Struktur im Grundzustand anhand einiger einfacher Überlegungen konstruiert werden [15]. Insgesamt stehen einem Cluster aus  $n$  Atomen  $4n$  Valenzelektronen zur Verfügung. Die Atome bilden symmetrisch zur Molekülachse  $(n-1)$   $\sigma$ -Bindungen, die jeweils 2 Elektronen aufnehmen. Die offenen Bindungen der Atome an den Kettenenden werden von je 2 weiteren Elektronen abgesättigt. Dieses Bindungsverhalten entspricht der  $sp$ -Hybridisierung. Diese Bindung benötigt insgesamt  $2(n-1)+4$  Elektronen, wodurch von den  $4n$  Valenzelektronen noch  $2(n-1)$  Elektronen verbleiben. Die zwei zur Molekülachse

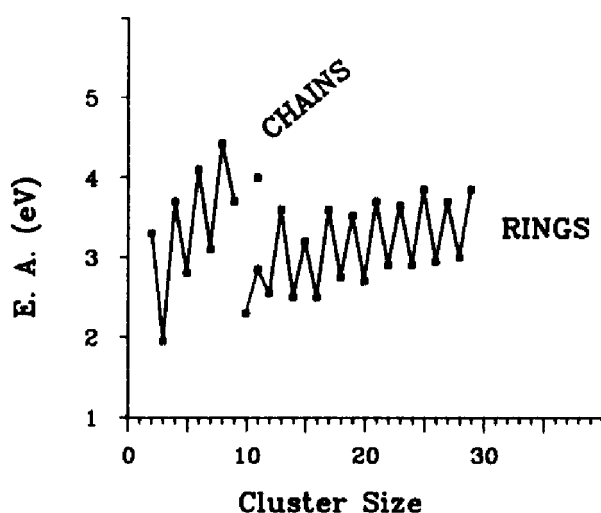


Abbildung 3.11: Elektronenaffinität von Kohlenstoffclustern [87]. Die stabilen Cluster mit großem HOMO-LUMO-Gap zeichnen sich durch eine geringe Elektronenaffinität aus.

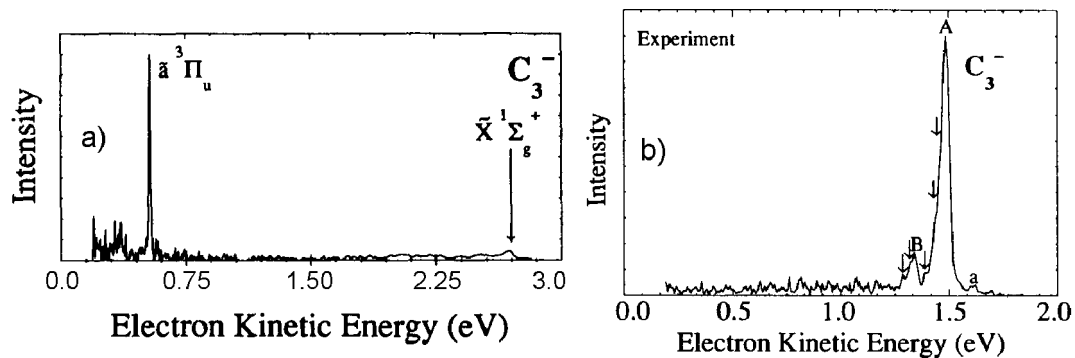


Abbildung 3.12 : Photoelektronenspektren von  $C_3^-$  aufgenommen mit a) 266 nm (4,66 eV) und b) 355 nm (3,49 eV) Photonenergie [88].

orthogonalen p-Orbitale der Atome bilden ein  $\pi$ -Elektronensystem, das zweifach entartet ist und deshalb je Niveau 4 Elektronen aufnehmen kann. Für jede ungerade Anzahl von Atomen in der Kette ist die verbleibende Anzahl von Valenzelektronen ( $2n-2$ ) ein vielfaches von 4, was zu einem Abschluß jeweils eines dieser  $\pi$ -Niveaus führt. Ungeradezahlige C-Ketten sind daher wesentlich stabiler als geradzahlige, was eine starke gerade-ungerade-Alternierung der Elektronenaffinität bewirkt (Abbildung 3.11). Ungeradezahlige C-Ketten besitzen ein HOMO-LUMO-Gap, geradzahlige nicht [63].

Eine detailliertere Untersuchung des  $C_3$ -Clusters [89] mittels Hartree-Fock Methoden lieferte die elektronischen Grundzustände und Strukturen.  $C_3$  und  $C_3^-$  sind lineare Moleküle, während  $C_3^+$  gewinkelt ist. Der neutrale Cluster hat die Konfiguration  $3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_u^2$  und daher das Termsymbol  $^1\Sigma_g^+$ . Im Anion wird das nächst höhere  $1\pi_g$ -Orbital besetzt, was zu der Konfiguration  $3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 4\sigma_g^2 1\pi_u^4 3\sigma_u^2 1\pi_g^1$  mit dem Termsymbol  $^2\Pi_g$  führt. Das Kation besitzt wegen der fehlenden linearen Geometrie das Termsymbol  $^2B_2$  mit der Konfiguration  $a_1^2 a_1^2 b_2^2 b_1^2 a_1^2 b_2^1$ . Die Elektronenaffinität von  $C_3$  wird mit 2,0 eV angegeben.

Die PES bestätigt diese Struktur: Abbildung 3.12 zeigt Photoelektronenspektren von  $C_3^-$ , aufgenommen mit 4,66 eV (a) und 3,55 eV (b) [88]. Die in a) mit  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  und in b) mit A bezeichnete Linie ist der Übergang aus dem Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Clusters ( $^2\Pi_g \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ ). Ein Elektron in diesem Zustand ist mit 1,98 eV gebunden, was dem berechneten Wert der Elektronenaffinität entspricht. Der zweite beobachtete Zustand mit einer Bindungsenergie von 4,11 eV entspricht dem Übergang in den ersten angeregten Zustand des neutralen Clusters:  $^2\Pi_g \rightarrow ^3\Pi_u$ .

Die Hypothese, dass Kohlenstoffanionen mit mehreren Atomen Quelle gewisser Absorptionslinien in astronomischen Infrarotspektren sein könnten, bewirkte eine intensive spektroskopische Untersuchung dieser Spezies. Für das  $C_3$ -Anion wurden bei der Untersuchung des Photodetachment-Wirkungsquerschnitts bzw. der



Termsymbol	Konfiguration				Energie [eV]	Zustand
	$4\sigma_g$	$1\pi_u$	$2\sigma_u$	$1\pi_g$		
$^2\Pi_g$	2	4	2	1	0	Grundzustand
$^4\Pi_u$	2	3	2	2	2,77	angeregter Zustand
$^2\Delta_u$	2	4	1	2	3,08	angeregter Zustand
$^2\Sigma_u^-$	2	4	1	2	3,22	angeregter Zustand
$^2\Sigma_u^+$	2	4	1	2	3,53	angeregter Zustand

Tabelle 3.1: Angeregte Zustände des  $C_3^-$ , die als Feshbach-Resonanzen in Erscheinung treten [86].

Absorption in matrix-isolierten Anionen mehrere Resonanzen identifiziert, die angeregten Zuständen des  $C_3$  zugeordnet werden [86]. Bei diesen Resonanzen, die als Feshbach-Resonanzen [90] bezeichnet werden, ist das neutrale Teilchen bereits angeregt (engl.: parent state). Durch Hinzufügen eines weiteren Elektrons entsteht ein angeregtes Anion (Feshbachzustand, engl.: Feshbach state), in dem kein einzelnes Elektron eine Energie oberhalb der Photodetachmentschwelle besitzt. Daher kann dieser Zustand nicht durch spontane Emission eines einzelnen Elektrons zerfallen, sondern nur durch gleichzeitige Abregung eines weiteren Elektrons, welches seine Energie auf das emittierte Elektron überträgt. Da dieser Mehrelektronenprozeß im Vergleich zu einem Einelektronenprozeß unwahrscheinlich ist, führt dies zu einer langen Lebensdauer des Feshbachzustands und zu einer geringen Breite der Resonanz. Im Gegensatz dazu stehen die „shape-Resonanzen“, die sich durch eine sehr geringe Lebensdauer des angeregten Zustands und eine große spektrale Breite auszeichnen. In diesem Fall ist der neutrale Ausgangszustand nicht notwendigerweise angeregt, und ein Elektron ist mit einer Energie oberhalb der Detachmentschwelle nur durch eine Drehimpulsbarriere gebunden. Dieser Zustand kann in einem Einteilchenprozess zerfallen, wodurch die geringe Lebensdauer zustande kommt [90].

Die als Feshbach-Resonanz auftretenden angeregten Zustände des  $C_3^-$  sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Für den  $^2\Sigma_u^-$ -Zustand wird aufgrund der Linienbreiten eine Lebensdauer von 3-5 ps angegeben. Von besonderem Interesse ist der  $^2\Delta_u$ -Zustand, der wegen seiner Anregungsenergie von 3,08 eV vom frequenzverdoppelten Licht eines Ti:Saphir-Femtosekundenlasers angeregt werden kann. Mit dem in Kapitel 4.3 vorgestellten *Pump-Probe*-PES-Experiment sollte es daher möglich sein die Besetzung dieses Zustands direkt zu beobachten und damit dessen Lebensdauer zu bestimmen.

Aus den in diesem Kapitel zusammengefassten Daten kann eine Reihe von Fragestellungen formuliert werden, die mittels PES angegangen werden sollen:

- Ein Ziel ist es die elektronische Struktur von Siliziumclustern, insbesondere der Cluster mit mehr als 12 Atomen zu ermitteln. Diese Untersuchung soll Informationen über die elektronischen Eigenschaften sowohl der prolaten als auch der quasisphärischen Isomerfamilie liefern.
- Für die Anionen bis  $\text{Si}_{20}^-$  existieren theoretische Vorhersagen der Grundzustandsstrukturen. Auf dieser Grundlage können PES-Spektren simuliert und die Strukturen so verifiziert werden.
- Das vorgestellte  $\text{C}_3$ -Anion bietet sich zur femtosekundenaufgelösten Untersuchung seiner angeregten Zustände an.

Im nachfolgenden Kapitel 4 wird die experimentelle Realisation dieser Projekte vorgestellt.

## 4 Experimentelle Methoden

Die beiden in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen unterscheiden sich in Fragestellung und physikalischer Aussage: Das sind 1. die elektronische Struktur kleiner Siliziumcluster und 2. die Dynamik elektronischer Anregungen in Clustern. Dagegen beschränken sich die Unterschiede der experimentellen Aufbauten auf das Lasersystem und die zur Aufbereitung der Laserpulse notwendige Optik. Clusterteilchenquelle, Massen- und Elektronenspektrometer sind identisch. Für die Photoelektronenspektroskopie an Silizium wurde ein industrieller Excimerlaser verwendet, für die Untersuchung der elektronischen Dynamik im  $C_3$ -Anion ein Femtosekunden-Lasersystem, durch welches die Durchführung des Experiments wesentlich anspruchsvoller wird. Der experimentelle Aufbau besteht aus vier Teilsystemen: Der Clusterteilchenquelle mit einem anschließenden Flugzeit-Massenspektrometer, dem Elektronenspektrometer und dem Lasersystem. Diese Komponenten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Die verwendeten Massen- und Elektronenspektrometer sind in Ref. [1] detailliert beschrieben, der optische Aufbau für die *Pump-Probe*-Spektroskopie dagegen ist neu entwickelt und deshalb detaillierter dargestellt. Das Femtosekunden-Lasersystem wurde für die Dauer der Experimente vom Lehrstuhl von Prof. Leiderer zur Verfügung gestellt.

### 4.1 Clustererzeugung und Präparation

Als Clusterquelle kommt eine PACIS [91, 92] (engl.: Pulsed Arc Cluster Ion Source) zum Einsatz. In dieser der Laserverdampfungsquelle [93] verwandten Teilchenquelle wird das zu untersuchende Material durch einen gepulsten elektrischen Lichtbogen in einer Heliumatmosphäre verdampft (Abbildung 4.1). Damit eignet sich diese Clusterquelle zur Herstellung von Clustern aus leitfähigen Materialien wie Metallen und dotierten Halbleitern, und insbesondere Cluster aus schwer verdampfenden Materialien (wie Kohlenstoff und Silizium) können mit hohen Teilchendichten hergestellt werden. Die elektrische Entladung liefert

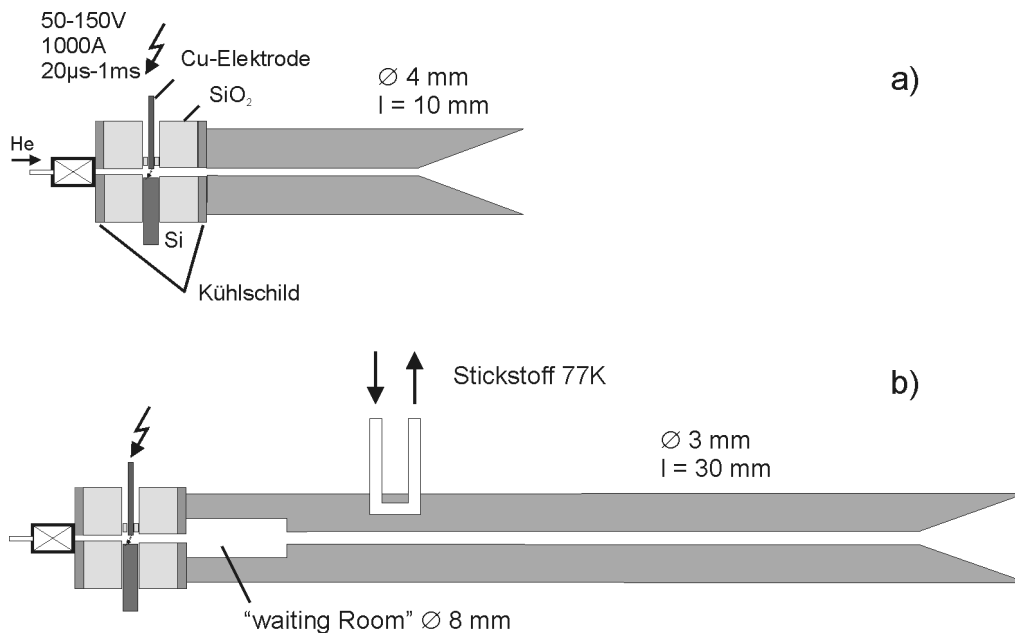


Abbildung 4.1: Aufbau der PACIS Quelle: a) Konfiguration für hohe Intensitäten an kleinen Siliziumclustern. Diese Geometrie ist ebenfalls typisch für viele andere Materialien. b) speziell auf größere Siliziumcluster optimierte Quelle. Der Aufbau unterscheidet sich durch die Verwirbelungszone (engl.: waiting room [25]) und die zusätzliche Kühlung.

genügend freie Ladungsträger, um eine hohe Ionenausbeute der Quelle sicherzustellen. Eine nachträgliche Ionisation der Cluster ist daher nicht notwendig. Das Helium wird als Gaspuls in die Entladungszone eingelassen und dient dem Transport des verdampften Materials und als Kühlmedium für die kondensierenden Cluster. Im Anschluß an die Entladungszone folgt ein Expansionskanal (Extender) von typisch 3 bis 10 mm Durchmesser und 5 bis 30 cm Länge. In diesen kann das Gemisch aus Helium und Clustermaterial expandieren, wobei die Kondensation der Cluster einsetzt. Das Helium wirkt als Wärmebad, das die Energie der Cluster an die Wand des Extenders abgibt (engl.: seeded beam). Die innere Energie der Cluster kann so durch die Temperatur der Extenderwand kontrolliert werden. Die anschließende Expansion ins Vakuum vermittelt den Clustern eine gerichtete Geschwindigkeitsverteilung, so dass sie sich ohne weitere Beeinflussung aus der Quelle und dem Extender heraus bewegen.

Die Geometrie des Extenders muss für das untersuchte Material angepasst werden, um eine optimale Ausbeute an Clusterionen zu gewährleisten. Abbildung 4.1 zeigt zwei Extenderkonfigurationen, wie sie für die Erzeugung von Siliziumclustern verwendet wurden. Der 30 cm lange Extender mit 3 mm Durchmesser, in Verbindung mit der Einführung einer Verwirbelungszone (engl.: waiting room [25]) am Anfang des Extenders und einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff, liefern

stabile Wachstumsbedingungen für große Siliziumcluster (Abbildung 4.2). Der Einfluß der Quellengeometrie ist in den Massenspektren deutlich zu erkennen: Bei der „kurzen“ Konfiguration liegt der Schwerpunkt der Massenverteilung um  $\text{Si}_7^-$ , bei der „langen“ um  $\text{Si}_{18}^-$  (Abbildung 4.2). Erst durch diese Optimierung wird es möglich, PES-Spektren für die Cluster ab  $\text{Si}_{15}^-$  aufzuzeichnen. Das Silizium-Massenspektrum der PACIS unterscheidet sich zum Teil von Spektren, für die die Clusterionen durch Photoionisation erzeugt wurden [46, 48]; jedoch zeigen auch solche Spektren die Abnahme der Intensität für Cluster größer als  $\text{Si}_{10}$  [94].

Die Extraktion der Ionen wird durch elektrische Felder erreicht. Nach Verlassen der Quellenregion durchqueren die Cluster zwei differenzielle Pumpstufen, durch welche die Teilchen in das dazu notwendige Vakuum extrahiert werden. Die Größen- oder Massenseparierung der Cluster wird durch ein einstufiges Flugzeitspektrometer mit Reflektron [95, 96] vorgenommen (Abbildung 4.3). Die Cluster driften aufgrund ihrer Eigengeschwindigkeit in die Beschleunigungsregion, in der sie in einem homogenen Feld beschleunigt werden. Ein Spannungspuls von typisch 1000 V beschleunigt die Clusterionen in eine ca. 4 m lange feldfreie Flugstrecke, in deren Mitte sich das Reflektron befindet, welches die Ionen durch ein Gegenfeld reflektiert.

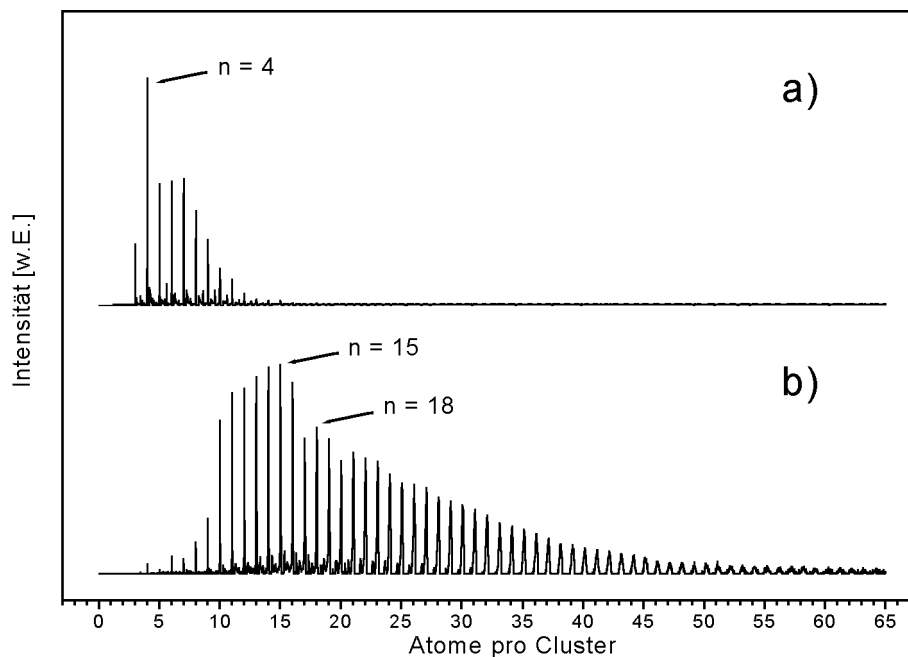


Abbildung 4.2: Massenspektren von Siliziumclustern, aufgezeichnet mit den Quellenkonfigurationen a) und b) aus Abbildung 4.1. Die längere Extenderkonfiguration liefert eine zu höheren Massen verschobene Intensitätsverteilung. Beide Diagramme zeigen die gleiche Intensitätsskala. Ein Teilchensignal dieser Größenordnung ist zur Aufzeichnung von PES Spektren notwendig.

Da alle Ionen (mit gleicher Ladung), in einer vereinfachten Betrachtung, auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt werden, besitzen sie wegen ihrer unterschiedlichen Massen verschiedene Geschwindigkeiten. Durch den quadratischen Zusammenhang von kinetischer Energie und Geschwindigkeit folgt die Ankunftszeit am Ende der Flugstrecke der Wurzel der Teilchenmasse [97]. Die Auflösung des Spektrometers wird im wesentlichen durch die thermische Breite der Energieverteilung der Ionen vor der Beschleunigung, sowie der bei den verwendeten hohen Ionenintensitäten auftretenden Coulombabstoßung begrenzt. Weiterhin wird eine mit 10 cm relativ lange Beschleunigungsstufe verwendet, wodurch die für die Spektroskopie notwendigen Teilchendichten von  $10^3 - 10^6$  Teilchen pro Paket für den Preis einer begrenzten Auflösung erreicht wird. Mit dem verwendeten Aufbau wird eine Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 400$  erreicht, d.h. ein Teilchen mit 399 amu Masse kann noch von einem Teilchen mit 400 amu Masse getrennt werden.

## 4.2 Photoelektronenspektroskopie an Anionen

Das Meßprinzip des Elektronenspektrometers ist mit dem des Flugzeit-Massenspektrometers identisch, jedoch in der experimentellen Umsetzung wegen der geringen Masse und Energie der Elektronen anspruchsvoller. Die kinetische Energie der aus den Clustern freigesetzten Elektronen wird über ihre Geschwindigkeit aus der Messung der Zeit bestimmt, die diese zum Durchlaufen einer vorgegebenen Distanz benötigen. Beim verwendeten Spektrometer beträgt diese Distanz etwa 1,5 m. Abbildung 4.3 zeigt den schematischen Aufbau des gesamten Experiments.

Die geringe Dichte an Clusterionen und damit an Elektronen zwingt zu einer Spektroskopiemethode, die das zur Verfügung stehende Signal optimal nutzt. Vorteil der Flugzeitmethode ist die gleichzeitige Erfassung aller Energiekanäle bei jeder Einzelmessung. Eine weitere Maßnahme, die der Optimierung der Signalnutzung dient, ist die Verwendung eines magnetischen Führungsfeldes, einer „Magnetischen Flasche“, welche die in alle Richtungen aus dem Cluster emittierten Elektronen einsammelt und auf den Elektronendetektor fokussiert. Folge dieses Verfahrens ist die Verbreiterung der gemessenen Linien durch den Dopplereffekt, da die Ionen beim Photodetachment im Laborsystem (dem System des Spektrometers) bewegt sind. Durch Abbremsen der Teilchen in einem elektrischen Gegenfeld, das kurz vor dem Einschub des Lasers ein- und wieder ausgeschaltet wird, kann diese Verbreiterung minimiert werden. Dieses Konzept ermöglicht vibrationsaufgelöste Spektroskopie [14] mit hoher Signalintensität. Es werden optimale Energieauflösungen bis 6 meV bei 1 eV kinetischer Elektronenenergie erreicht [1], eine typische mittlere Auflösung ist 20 meV. Zur Eichung der Umrechnung zwischen Elektronenflugzeit und kinetischer Energie werden Elektronen bekannter Energie verwendet, z.B. durch die Spektroskopie bekannter atomarer Zustände.

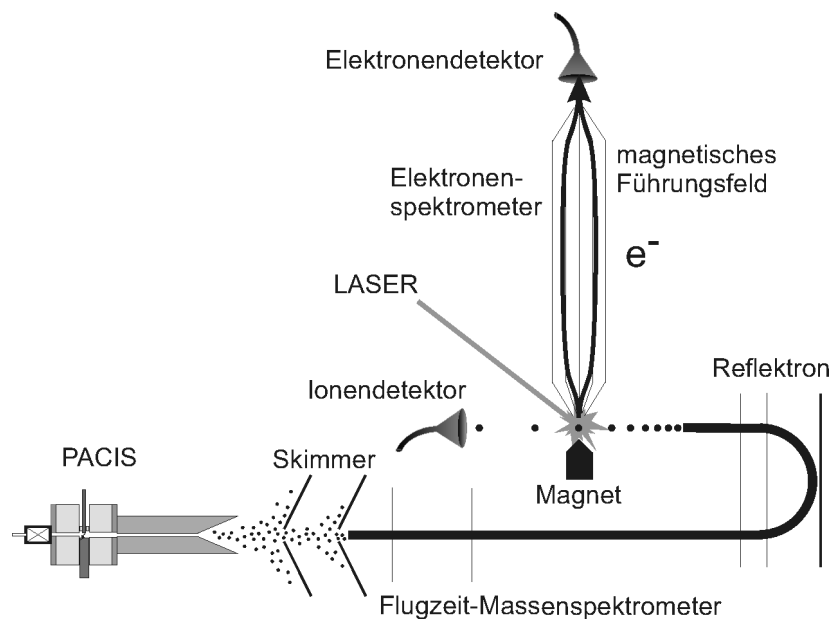


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Photoelektronenspektroskopie-Experiments. Der Aufbau besteht aus der Clusterquelle PACIS, einem Reflektrotron-Flugzeit-Massenspektrometer, dem Flugzeit-Elektronenspektrometer und dem Detachmentlaser. (vgl. [1])

Ein prinzipieller Nachteil der Flugzeitspektrometrie ist die mit der Energie variierende Auflösung. Aufgrund des quadratischen Zusammenhangs von Energie und Geschwindigkeit ist die Auflösung für langsame Elektronen, d.h. Elektronen geringer kinetischer Energie, höher als für schnelle Elektronen. Nur Zustände, deren Bindungsenergie nahe an der Photonenenergie des Detachmentlasers liegen, können deshalb mit höchster Auflösung beobachtet werden. Daher muß die verwendete Photonenenergie an die jeweilige experimentelle Fragestellung angepasst werden.

Siliziumcluster besitzen eine besonders hohe Elektronenaffinität (siehe Abbildung 5.7). Um dennoch einen möglichst großen Bereich der elektronischen Struktur zu erreichen, wurde für diese Experimente ein Argonfluorid-Excimerlaser mit 193 nm Wellenlänge bzw. 6,4 eV Photonenenergie verwendet. Die Daten des Lasers sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

### 4.3 Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Die Weiterentwicklung des Photoelektronenspektroskopie-Experiments für die zeitaufgelöste Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und wird aus diesem Grund detailliert beschrieben. Für die Durchführung sind eine Lichtquelle mit einer Pulsdauer in der Größenordnung von 100 fs, sowie die optischen Bauelemente, um einen Doppelpuls mit kontrollierbarer Zeitverzögerung zu formen, erforderlich.

	Ti:Saphir-fs-Laser	ArF-Excimerlaser
Wellenlänge	800 nm	193 nm
<b>Photonenenergie</b>	<b>1,55 eV</b>	<b>6,42 eV</b>
<b>Pulsdauer</b>	<b>150 fs</b>	<b>20*10<sup>6</sup> fs</b>
Pulslänge	45*10 <sup>-6</sup> m	18 m
Energie / Puls	10 mJ	100 mJ
<b>Energiedichte</b>	<b>4,4 J/cm<sup>3</sup></b>	<b>6,2*10<sup>-6</sup> J/cm<sup>3</sup></b>
<b>Photonendichte</b>	<b>1,8*10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup></b>	<b>6,03*10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup></b>
Strahldurchmesser	8 mm	30 mm

Tabelle 4.1: Leistungsdaten nach Herstellerangaben des Titan-Saphir Lasersystems und des Excimerlasers im Vergleich [98, 99].

Die Grundlage der heutigen Ultrakurzzeit-Lasersysteme bilden im grünen Spektralbereich optisch gepumpte Titan-dotierte Saphir- (TiSa, Ti:Sa) Resonatoren. Der Emissionsbereich dieses Mediums mit Zentrum um 800 nm besitzt die notwendige spektrale Breite, die für die Erzeugung ultrakurzer Pulse, wegen der Energie-Zeit-Unschärfe ( $\Delta E \cdot \Delta t \geq h/2$ ), notwendig ist. Ein Laserpuls von 100 fs Dauer mit einer nominellen Wellenlänge von 800 nm besitzt eine spektrale Halbwertsbreite von 1,6 nm, seine räumliche Ausdehnung in Ausbreitungsrichtung beträgt 30  $\mu\text{m}$ .

Das verwendete Lasersystem von *Spectra-Physics* besteht aus dem TiSa-Oszillator *Tsunami*, der 100 fs lange Pulse in einem Wellenlängenbereich von 780-820 nm (1,5-1,6 eV) liefert und einem Titan-Saphir-Verstärker (Ti:Saphir Amplifier, *TSA*), der die Pulse auf eine Energie von 10 mJ bei einer moderaten Pulsverlängerung auf

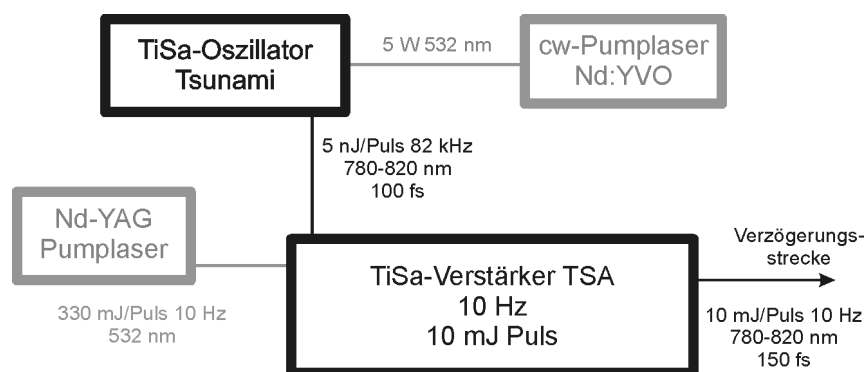


Abbildung 4.4: Die Komponenten des Femtosekunden-Lasersystems von *Spectra-Physics*: Der TiSa-Oszillator wird von einem frequenzverdoppelten Nd:YVO-Laser mit 5 W cw-Leistung [100] gepumpt, der Verstärker von einem Nd:YAG-Laser mit 330 mJ Pulsenergie [101].



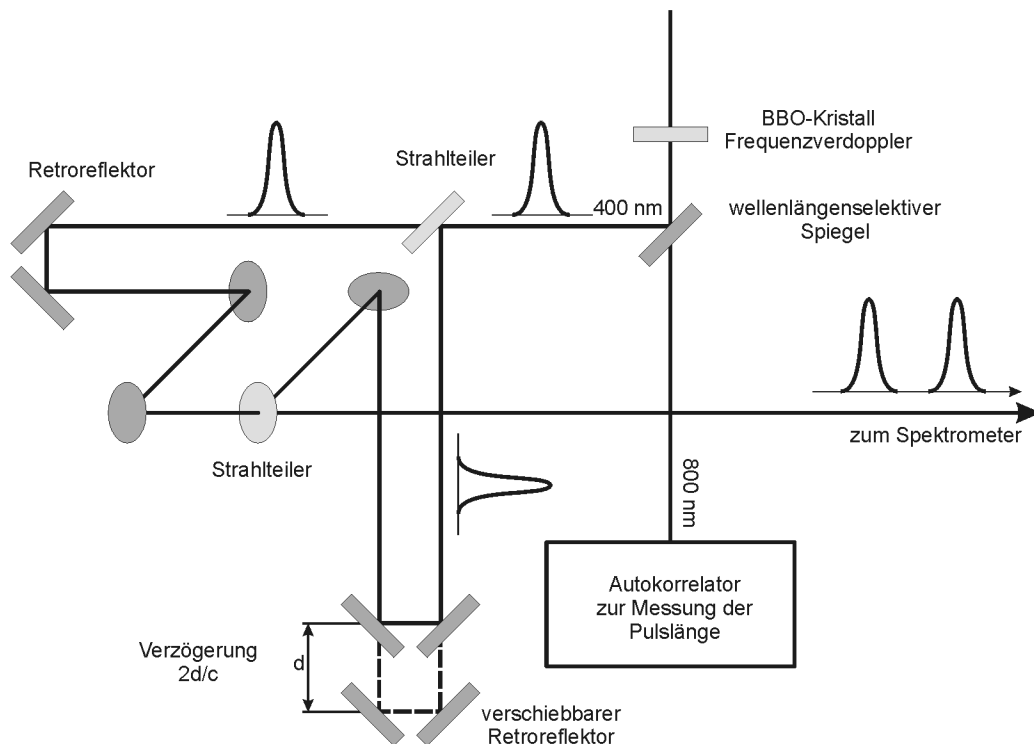


Abbildung 4.5: Strahlengang der Verzögerungsstrecke zur Erzeugung der *Pump-Probe-Pulsfolge*.

150 fs verstärkt [99]. Dies entspricht einer Energiedichte von  $4,4 \text{ J/cm}^3$  oder einer Photonendichte von  $1,8 \cdot 10^{19}$  im Puls (siehe Tabelle 4.1). Die im Vergleich zu den Lasern mit Pulsauern im Nanosekundenbereich um 7 Größenordnungen höhere Photonendichte (Tabelle 4.1) ermöglicht die bei der zeitaufgelösten Spektroskopie notwendigen Mehrphotonenprozesse. Die Komponenten des Lasersystems sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

Der Femtosekundenpuls wird vor der Einkopplung in das Spektrometer zu einer *Pump-Probe-Pulsfolge* aufbereitet (Abbildung 4.5). Für die hier besprochenen Experimente wird der infrarote Puls mit 1,55 eV Photonenenergie durch Frequenzverdopplung in einem Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) in einen ultravioletten Puls umgewandelt. Der verbleibende infrarote Anteil des Pulses wird ausgekoppelt und zur Pulslängenkontrolle einem Einzugs-Autokorrelator (engl.: single shot autocorrelator) zugeführt. Abbildung 4.6 zeigt ein typisches Autokorrelationsignal, das einer Pulslänge von  $280 \pm 10$  fs entspricht. Der frequenzverdoppelte Anteil wird in der Verzögerungsstrecke, je nach gewünschtem Intensitätsverhältnis von *Pump*- und *Probe*-Puls, von einem Strahlteiler mit entsprechender Transmission aufgeteilt. Die beiden Teilstrahlen können durch einen linear verschiebbaren Retroreflektor um maximal 5 ns gegeneinander verzögert

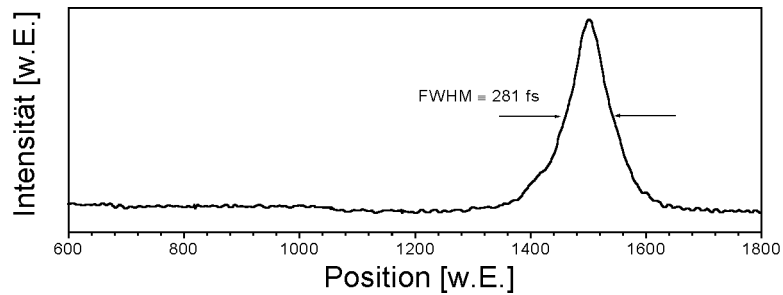


Abbildung 4.6: Autokorrelationssignal, das einer Pulslänge von 281 fs entspricht. Die Ortsskala wird durch Aufprägung einer bekannten Verzögerung und durch Messung der resultierenden Verschiebung des Maximums geeicht.

werden, was sich aus der maximalen Wegdifferenz von 150 cm ergibt (Abbildung 4.5). Für kleine Verzögerungen um den Nullpunkt kann eine Genauigkeit von 10  $\mu\text{m}$  oder 33 fs erreicht werden. Um Interferenzen zwischen den Teilstrahlen zu verhindern, werden diese mit gekreuzter Polarisierung überlagert und in das Elektronenspektrometer eingekoppelt.

Für das beschriebene Experiment am  $\text{C}_3$ -Anion wurden Verzögerungen bis 35 ps benötigt. Die Teilstrahlen hatten gleiche Intensität von ca.  $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ , die Pulslänge lag bei 300 fs.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der beiden Projekte dargestellt. Im ersten Teil werden die Resultate der Untersuchungen an Siliziumclustern mittels „konventioneller“ PES dargestellt. Der zweite Teil befasst sich mit der direkten zeitaufgelösten Untersuchung der Lebensdauer eines angeregten Zustands des  $C_3^-$ -Anions unter Verwendung der femtosekundenaufgelösten PES.

### 5.1 Die geometrische und elektronische Struktur von Siliziumclustern

Für die Cluster  $Si_3^-$  bis  $Si_{50}^-$  wurden Photoelektronenspektren mit einer Photonenenergie von 6,4 eV aufgezeichnet. Dies sind die ersten PES-Daten für Siliziumcluster mit mehr als 12 Atomen bei dieser Photonenenergie. Eine frühere Untersuchung [42] mit zu niedriger Photonenenergie hat gezeigt, dass die hohe Photonenenergie wegen der hohen Elektronenaffinität der Cluster eine zwingende Voraussetzung für die Messung von Bindungszuständen in einer aussagekräftigen Tiefe ist.

Die Spektren sollen Aufschluss liefern über die bislang noch völlig unbekanntem Eigenschaften der größeren Siliziumcluster, insbesondere der größeren quasisphärischen Isomerfamilie, die ab etwa 25 Atomen pro Teilchen auftritt. Hier stellt sich die Frage, ob diese Strukturen bereits festkörper-ähnliche Eigenschaften aufweisen oder eine weitere, davon abweichende Klasse von Siliziumclustern bilden. Insbesondere werden Hinweise auf die in theoretischen Untersuchungen gefundenen abgeschlossenen und daher stabilen Spezies gesucht. Von Interesse sind weiterhin die prolaten Strukturen der kleineren Isomerfamilie. Für diese Cluster kann, über das elektronische Verhalten hinaus, die PES auch zur Strukturuntersuchung herangezogen werden. Möglich wird dies durch Fortschritte bei der Strukturoptimierung dieser Cluster (siehe Kapitel 3.1) und der Simulation von PES-Spektren.

Die Photoelektronenspektren wurden mit Hilfe des in Kapitel 4 beschriebenen Experiments gemessen, wobei die Clusterquelle, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, speziell auf die Erzeugung großer Siliziumcluster ausgelegt werden mußte. Das typische Massenspektrum für Siliziumanionen zeigt  $\text{Si}_4^-$  als „magischen“ Cluster mit hoher Intensität und bei größeren Massen eine breite Verteilung mit einem Maximum bei  $\text{Si}_8^-$  (vgl. Abbildung 4.2). Die Intensitäten der einzelnen Cluster nehmen zwischen  $\text{Si}_{10}^-$  und  $\text{Si}_{12}^-$  um mehrere Größenordnungen ab. Mit Hilfe der beschriebenen Optimierung der Clusterquelle konnten jedoch auch für die größeren Cluster Teilchendichten erreicht werden, bei denen die PES möglich ist. Die gewonnenen Spektren sind in Abbildung 5.1 dargestellt. In allen Fällen wurde wegen des durch die hohe Photonenenergie verursachten Untergrunds ein separates Untergrundsignal aufgezeichnet und von den Spektren subtrahiert.

### Darstellung der Daten

Die Spektren der Cluster  $\text{Si}_3^-$  bis  $\text{Si}_{18}^-$  zeigen eine Vielzahl diskreter Emissionslinien, die gut mit den bereits publizierten Daten für  $\text{Si}_3^-$  bis  $\text{Si}_{12}^-$  übereinstimmen [36]. Für  $\text{Si}_{13}^-$  bis  $\text{Si}_{20}^-$  zeigen frühere mit 4,66 eV aufgezeichnete Daten [42] zum Teil nur einen monotonen Anstieg des Signals zu kleineren Energien hin. Auch diese Spezies zeigen jetzt wohl strukturierte Bindungszustände. Beginnend mit  $\text{Si}_{19}^-$  verändert sich dieses Muster hin zu einer homogeneren Emission bei hohen Bindungsenergien, der bis zu  $\text{Si}_{26}^-$  mit Ausnahme von  $\text{Si}_{23}^-$  und  $\text{Si}_{25}^-$  ein Übergang bei niedrigeren Bindungsenergien vorgelagert ist. Die Cluster  $\text{Si}_{27}^-$  bis  $\text{Si}_{50}^-$  zeigen ausschließlich diese breite Emission bei hohen Bindungsenergien, wobei nur in wenigen Fällen auf der niederenergetischen Flanke dieser Emission eine Struktur zu erkennen ist. Nur bei  $\text{Si}_{33}^-$  und  $\text{Si}_{43}^-$  ist diese Struktur so ausgeprägt, dass sie sich von den benachbarten Clustern unterscheidet.

Der Vergleich mit den Spektren von Maus et al. [42] zeigt im Bereich kleiner kinetischer Energien der Elektronen einige gravierende Unterschiede. Dieser Bereich entspricht Bindungsenergien oberhalb 5,5 eV bzw. 3,5 eV in [42]. Der dort beobachtete monotone Anstieg des Elektronensignals wird thermionischer Emission (TE) [102, 103] bzw. inelastischer Elektronenstreuung zugeschrieben. Auch in den hier vorgelegten Spektren ist ein solcher Effekt oberhalb einer Bindungsenergie von 5,5 eV zu beobachten, was aber ebenfalls durch ein nicht vollständig unterdrücktes Untergrundsignal verursacht werden kann. Ein einfaches Modell für die Energieverteilung der Elektronen bei TE ist die Boltzmannverteilung  $I_{TE} = A \exp(E_{Kin}/k_b T)$ , wobei sich die „Temperatur“  $T$  des Clusters aus der Photonenenergie geteilt durch die Zahl der inneren Freiheitsgrade ergibt [103]. Eine quantitative Analyse mit diesem Modell zeigt, dass sich der Intensitätsverlauf bei kleinen kinetischen Energien in den Spektren nur bei den Clustern  $\text{Si}_8^-$ ,  $\text{Si}_9^-$  und  $\text{Si}_{10}^-$  richtig wiedergeben lässt. Die Cluster  $\text{Si}_8$  und  $\text{Si}_9$  erfahren beim Übergang

Cluster	Anion	neutraler Cluster
Si <sub>3</sub>		trigonal planar C <sub>2v</sub>
Si <sub>4</sub>		rhombisch planar D <sub>2h</sub>
Si <sub>5</sub>		trigonale Bipyramide D <sub>2h</sub>
Si <sub>6</sub>	tetragonale Bipyramide D <sub>4h</sub>	C <sub>2v</sub>
Si <sub>7</sub>		pentagonale Bipyramide D <sub>5h</sub>

Tabelle 5.1: Strukturen und Symmetrien kleiner Siliziumcluster [27, 31, 49]

vom Anion in den neutralen Zustand eine völlige Neuordnung (siehe Abbildung 5.3), so dass TE bei diesen begünstigt ist. In der Regel ist jedoch davon auszugehen, dass es sich bei diesem Signal um inelastisch gestreute Elektronen handelt. Ein direkter Vergleich zu den ebenfalls mit 6,4 eV Photonenenergie gemessenen Spektren von Cheshnovsky für Si<sub>3</sub><sup>-</sup> bis Si<sub>12</sub><sup>-</sup> ist nicht möglich, da diese bei 6 eV Bindungsenergie abgeschnitten sind (vgl. Abbildung 3.2).

### Kleine Cluster Si<sub>n</sub> (n=3 - 7)

Für die kleinen Cluster bis Si<sub>7</sub><sup>-</sup> reproduzieren die Spektren die bereits veröffentlichten Daten [32, 34, 36-39]: die Spektren der Cluster mit 4, 6 und 7 Atomen zeigen einen einzelnen Übergang bei niedriger Bindungsenergie. Diese Emission wird dem zusätzlichen Elektron des Anions zugeordnet, das in der elektronischen Struktur des neutralen Clusters das LUMO besetzen muß. Der Abstand zum nächsten Zustand mit höherer Bindungsenergie beträgt 1 eV für n=4, 6 und 1,65 eV für n=7. Da Si<sub>4</sub> und Si<sub>7</sub> sowohl als Anion als auch als neutrale Cluster die qualitativ gleiche Struktur besitzen [31, 49], ist dieser Abstand gleichzeitig das HOMO-LUMO-Gap des neutralen Clusters. Im Falle von Si<sub>6</sub><sup>-</sup> ändert sich die Struktur beim Übergang vom Anion zum neutralen Cluster. Deshalb ist die Energielücke von 1 eV in diesem System das HOMO-LUMO-Gap des neutralen Clusters in der Geometrie des Anions. Die HOMO-LUMO-Gaps zeigen, dass die neutralen Cluster eine abgeschlossene elektronische Struktur (engl.: closed shell system) besitzen und keine offenen, nicht abgesättigten Bindungen existieren [36].

Die anderen Cluster in diesem Größenbereich dagegen sind Systeme mit offenen Bindungen (engl.: open shell system). Si<sub>3</sub> und Si<sub>5</sub> zeigen auf der niederenergetischen Seite eine breite Linie mit unregelmäßiger Form, der die Emission aus verschiedenen Zuständen zugeordnet werden muß. Daher besitzen diese Cluster kein oder nur ein sehr kleines HOMO-LUMO-Gap. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei diesen Clustern um „open shell“-Systeme ohne HOMO-LUMO-Gap handelt (vgl. Kapitel 3.1). Die Strukturen dieser kleinen Cluster sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt (siehe auch Abbildung 3.3).

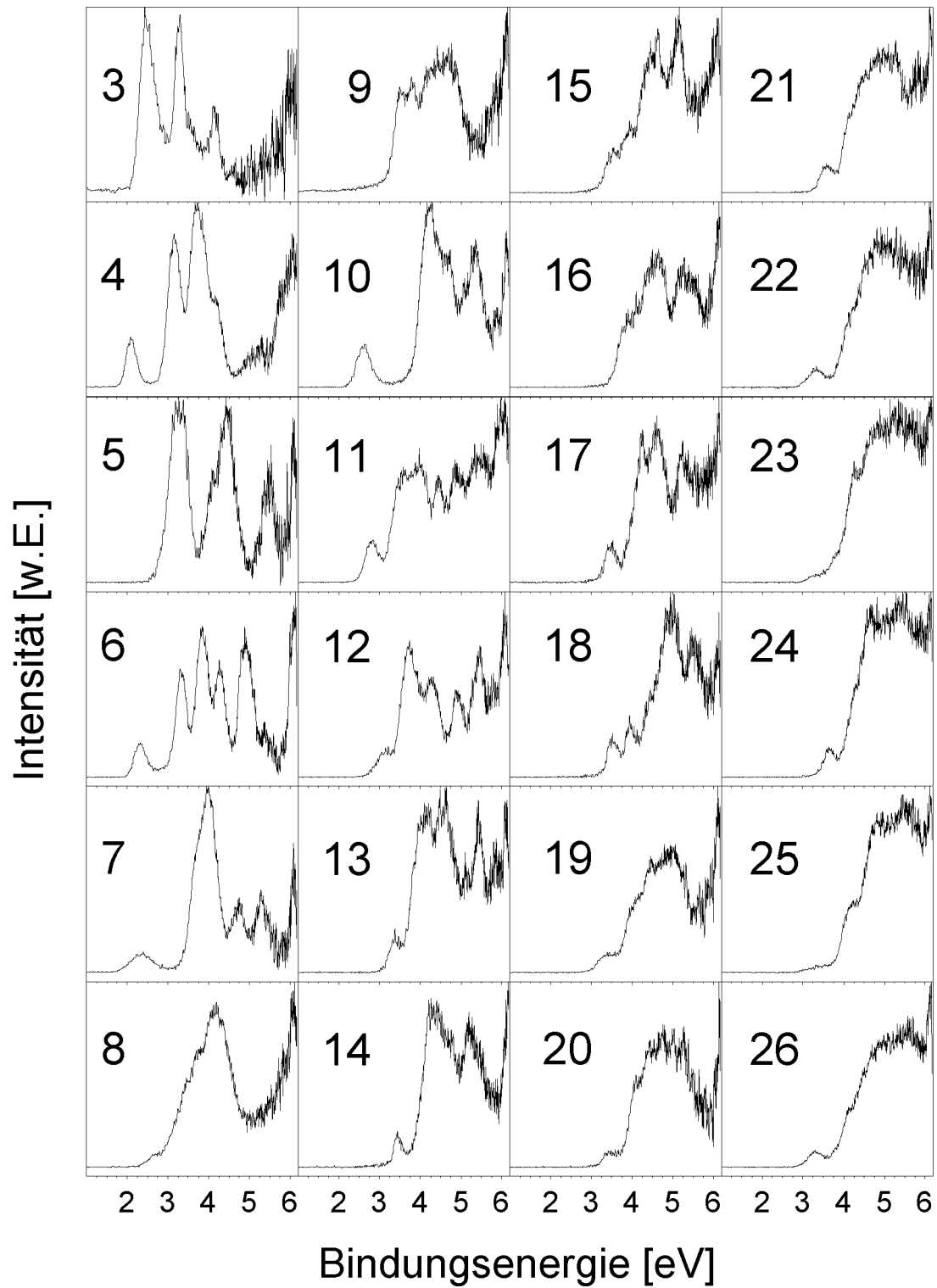


Abbildung 5.1a: Photoelektronenspektren von Siliziumclustern, aufgenommen mit 6.4 eV Photonenenergie:  $\text{Si}_n^-$  ( $n=3 - 26$ ). Zur Interpretation s. Text.

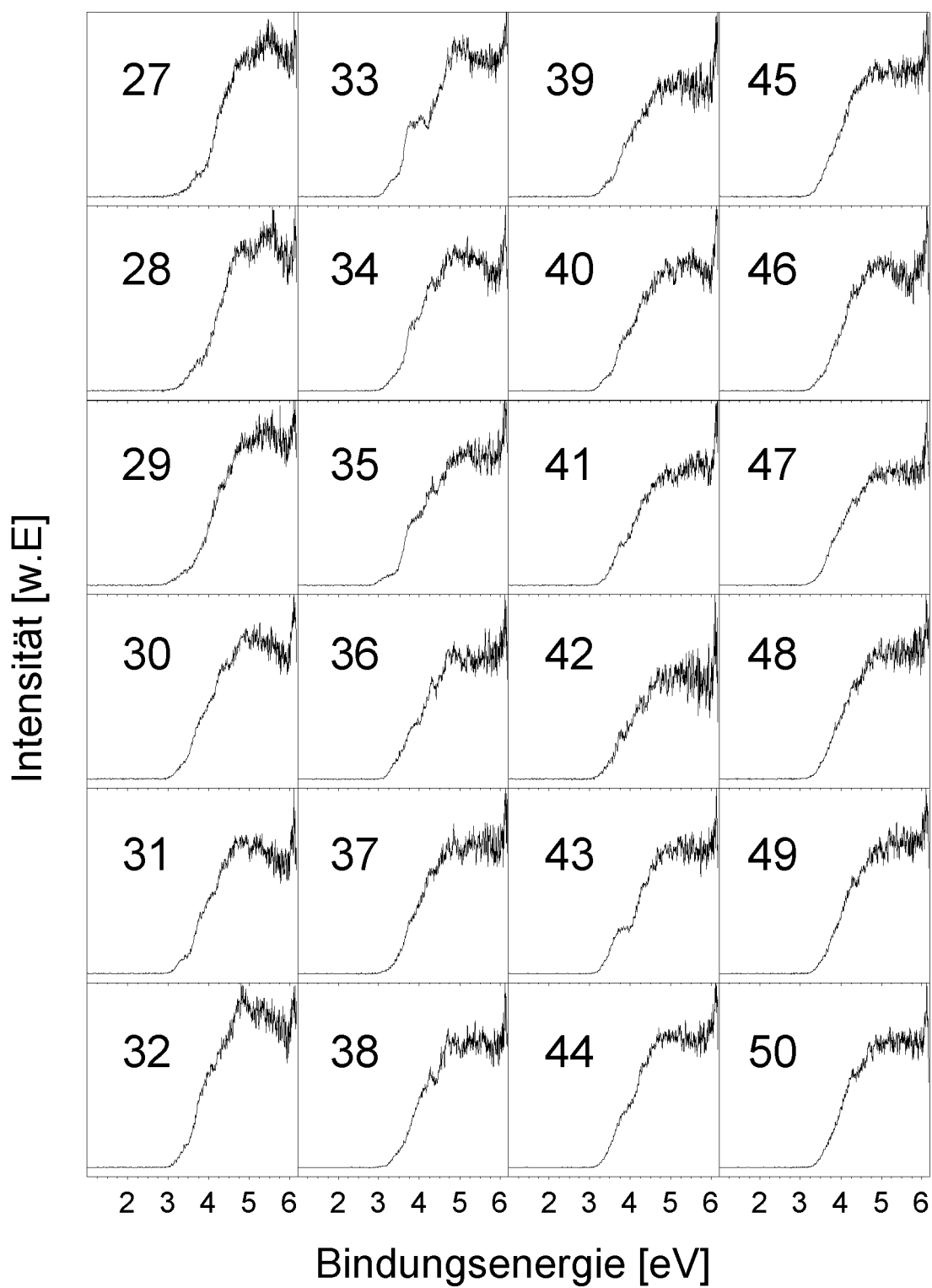


Abbildung 5.1b: Photoelektronenspektren von Siliziumclustern, aufgenommen mit 6.4 eV Photonenenergie:  $Si_n^-$   $n=(27 - 50)$ . Zur Interpretation s. Text.

### Strukturen der prolaten Isomerfamilie: $\text{Si}_8^-$ bis $\text{Si}_{20}^-$

Die exakte Grundzustandsstruktur von Siliziumclustern mit mehr als 10 Atomen ist wenig untersucht. Erst die Entwicklung neuer Optimierungsalgorithmen (s. Kapitel 3.1) [54, 68] in jüngster Zeit brachte Fortschritte. Das elektronische Verhalten dieser Cluster ist so gut wie nicht bekannt, jedoch zeigte Chelikowsky durch die Untersuchung kleiner Siliziumcluster ( $n=4-7$ ), dass dieses aufgrund der stark anisotropen Wechselwirkungspotentiale des Siliziums direkt und eindeutig von der exakten geometrischen Struktur abhängt [33, 66]. Chelikowsky hat in dieser Untersuchung ebenso belegt, dass die Simulation von Photoelektronenspektren ein hinreichend genauer Weg zur Charakterisierung und Identifikation der geometrischen Struktur von Siliziumclustern ist (siehe dazu auch den Abschnitt zu  $\text{Si}_{11}$  weiter unten).

Ziel der durchgeführten Untersuchung (vgl. [104]) ist es, die theoretisch ermittelten Strukturen für die prolate Isomerfamilie von  $\text{Si}_8^-$  bis  $\text{Si}_{20}^-$  durch die Simulation der PES-Spektren und den Vergleich mit den Messungen zu verifizieren. Strukturuntersuchungen liegen z. Zt. bis  $\text{Si}_{20}^-$  vor, da sie von der zur Verfügung stehenden Rechenleistung begrenzt werden. Prinzipiell lässt sich diese Methode auch auf größere Cluster anwenden. In einigen Fällen, wie bei  $\text{Si}_{11}^-$ ,  $\text{Si}_{12}^-$  und  $\text{Si}_{15}^-$ , konnte der Vergleich zu PES die bislang akzeptierten Strukturen nicht bestätigen, und die weitere Suche ergab Strukturen mit besserer Übereinstimmung. Alle in diesem Abschnitt diskutierten simulierten Strukturen und simulierten PES-Spektren wurden in Zusammenarbeit der Arbeitsgruppen von Ho, Siu, Chelikowsky und Jarrold ermittelt [22, 26, 33, 47, 49, 54, 68, 105, 106]. Die hier vorgestellten PES-Spektren sind die erste spektroskopische Verifikation dieser Strukturen.

Cluster $\text{Si}_n^-$	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
VDE [eV]	2,51	2,10	3,26	2,32	2,37	2,68	3,51	2,62	2,82
VDE [eV] [107]		2,19	3,38	2,40	2,33	2,66	3,53	2,66	2,93
VDE [eV] [108]		2,15		2,32	2,34			2,57	
Cluster $\text{Si}_n^-$	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
VDE [eV]	3,17	3,41	3,47	3,54	3,86	3,50	3,55	3,41	3,48

Tabelle 5.2: Gemessene Vertikale Detachment Energie (VDE) für  $\text{Si}_n^-$   $n = 3 - 20$ . Die Meßgenauigkeit beträgt übereinstimmend aufgrund der Unsicherheit der Spektrometereichung 0,1 eV. Die in der Literatur existierenden Werte für  $n = 3 - 11$  sind zum Vergleich angegeben.



Die für die PES-Simulation verwendeten Strukturen wurden mit Hilfe des in Kapitel 3.1 beschriebenen genetischen Algorithmus [33] bestimmt. Ihre Bindungsenergien sind im Rahmen der verwendeten Modelle lokale Minima der Hyperpotentialfläche der Bindungsenergie für diesen Cluster. Zur Vereinfachung wird die kleinste dabei gefundene Bindungsenergie als globales Minimum bezeichnet, auch wenn die zugehörige Struktur noch nicht durch experimentelle Daten bestätigt ist. Die Bindungsenergie der Cluster wurde dazu sowohl unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Lokale-Dichte-Approximation (LDA) und mit dem Perdew-Wang-Becke-88-Funktional (PWB88), sowie mit Hilfe eines umgebungsabhängigen ‚tight-binding‘-Potentials für Silizium [105] ermittelt. Die Bedeutung einer realitätsnahen Bestimmung der Bindungsenergie zeigt Ref. [109], worin die Strukturen von  $\text{Si}_4$  bis  $\text{Si}_{15}$  ebenfalls mit einem genetischen Algorithmus untersucht wurden: für drei verschiedene verwendete Potentiale ergaben sich drei unterschiedliche Strukturgruppen, die in der Regel nicht mit den bereits eindeutig identifizierten kleinen Spezies übereinstimmen. Strukturen, die einem lokalen Energieminimum entsprechen, werden im folgenden als Gleichgewichtsstrukturen bezeichnet. Zur Vereinfachung der Sprechweise wird weiterhin die Struktur mit der niedrigsten Bindungsenergie als Struktur des globalen Minimums oder Grundzustandsstruktur bezeichnet, auch wenn der Suchalgorithmus prinzipiell nicht alle Punkte der Energiehyperpotentialfläche abprüfen kann. Erst wenn diese Struktur tatsächlich die experimentellen spektroskopischen Daten korrekt reproduziert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um das globale Minimum für den Cluster handelt.

Rückschlüsse auf die Geometrie der Cluster sind durch den Vergleich mit simulierten PES-Spektren möglich, auch wenn keine Vibrationsauflösung der beobachteten Übergänge erreicht wird, die eine direkte Identifikation der Normalmoden der Struktur zuläßt. Dazu wird auf der Basis einer potentiellen Struktur eine Langevin-Molekular-dynamik-Simulation durchgeführt und das PES-Spektrum als Mittelwert über alle dabei gefundenen elektronischen Zustände bestimmt [66]. Einziger freier Parameter dieser Simulation ist die „Temperatur“  $T$ , die ein Maß für die maximale Auslenkung der Atome aus der Anfangslage darstellt und so in die Breite der simulierten Übergänge eingeht. Diese Temperatur ist jedoch kein physikalischer Wert. Außer der inneren Energie eines Clusters beeinflussen auch experimentelle Parameter wie die Spektrometerauflösung und die Strukturänderung beim Detachment (über das Franck-Condon-Profil) die beobachtete Breite eines Übergangs. Die Übereinstimmung von simuliertem und gemessenem Spektrum ist, im Fall von Silizium, wegen der Empfindlichkeit der PES auf die Struktur ein starker Hinweis für die richtige Geometrie.

Für die ermittelten Gleichgewichtsstrukturen wurde als erstes Vergleichskriterium die vertikale Detachment Energie (VDE) berechnet, die sich als Differenz der Bindungsenergien der Anionenstruktur und der Struktur des neutralen Clusters in

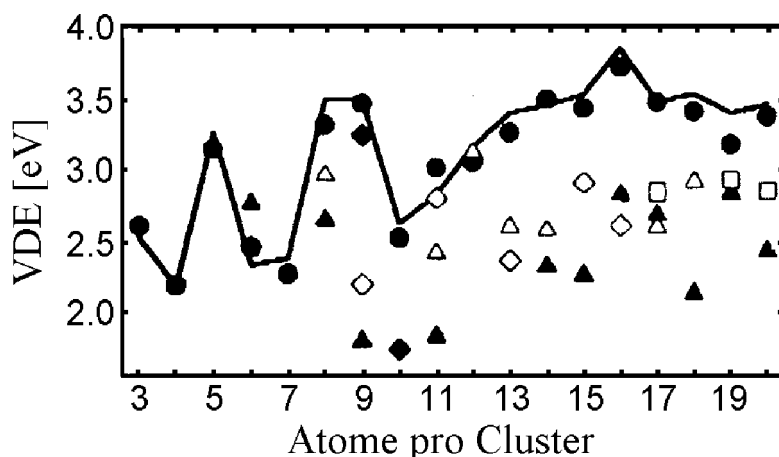


Abbildung 5.2: Vergleich der aus den PES Spektren extrahierten vertikalen Detachment Energie (VDE) (Linie) mit den für verschiedene Strukturen berechneten Werten (Symbole, vgl. Ref. [104]).

der Geometrie des Anions ergibt. Die gemessenen VDE sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Der Vergleich der berechneten und der aus den Spektren extrahierten Werte ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Für die VDE der Isomere mit niedrigster Bindungsenergie findet sich eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten, wogegen die meisten der anderen untersuchten Strukturen zu geringe VD-Energien liefern. Für alle Strukturen, deren VDE eine sinnvolle Übereinstimmung mit den Meßwerten liefert, wurde das gesamte PES-Spektrum simuliert. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 5.3 mit den gemessenen Spektren überlagert dargestellt. Für die meisten Cluster zwischen  $Si_8^-$  und  $Si_{20}^-$  zeigt die Simulation eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, nur in den Fällen  $Si_{11}^-$ ,  $Si_{12}^-$  und  $Si_{20}^-$  werden einige Strukturen der Spektren nicht zufriedenstellend reproduziert.

### $Si_8$

Die in der Literatur diskutierten Strukturen für  $Si_8$  unterscheiden sich je nach Ladungszustand (Abbildung 5.4): für das Kation kommen sowohl die gekappte pentagonale Bipyramide ( $C_s$ ) [47] als auch der zweifachgekappede Oktaeder ( $C_{2h}$ ) [49] in Betracht, deren Bindungsenergien innerhalb der Rechengenauigkeit von 3 meV je Atom [49] nicht unterschieden werden können. Der Grundzustand des neutralen Clusters ist der zweifachgekappede Oktaeder ( $C_{2h}$ ) [29] und das Anion nimmt die Struktur des vierfachgekappeden Tetraeders ( $C_{3v}$ ) [31] an, wobei innerhalb der Rechengenauigkeit eine Störung zur  $C_{2v}$ -Geometrie hin die Bindungsenergie weiter absenkt [49]. Diese Strukturen können anhand ihrer Ionenmobilität nicht unterschieden werden [49], jedoch zeigt die Übereinstimmung des PES-Spektrums mit der Simulation für die  $C_{3v}/C_{2v}$ -Geometrie des Anions (Abbildung 5.3), dass diese tatsächlich angenommen wird.

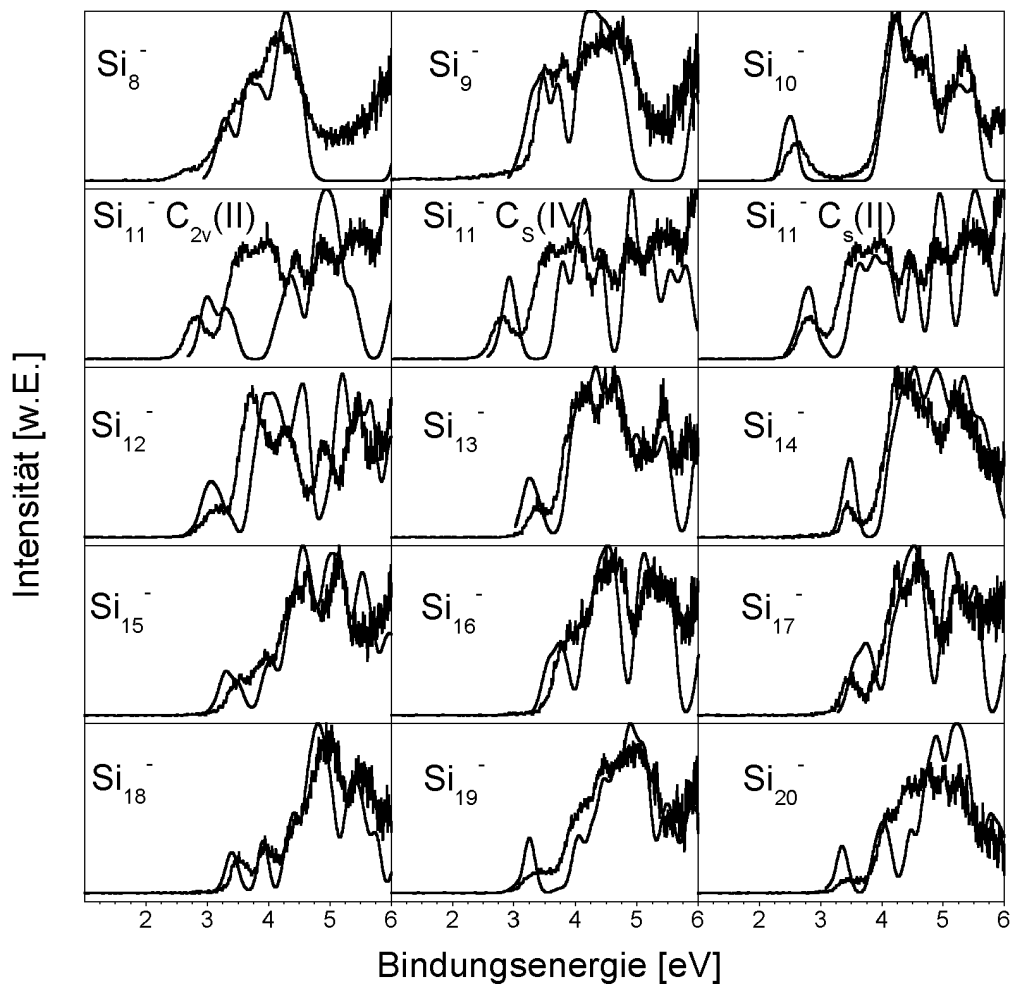


Abbildung 5.3: Photoelektronenspektren der Siliziumcluster  $\text{Si}_n^-$  ( $n=8$  bis  $20$ ), überlagert mit den simulierten Spektren für die Strukturen mit niedrigster Bindungsenergie. Bei der Simulation wurde eine einheitliche Clustertemperatur von  $1000\text{ K}$  angenommen, die der Linienbreite formal Rechnung trägt. Für  $\text{Si}_{11}^-$  sind Spektren für drei energetisch eng beieinander liegende Strukturen abgebildet.

### $\text{Si}_9$

Der Unterschied der Geometrie des  $\text{Si}_9$ -Anions zur neutralen Struktur bzw. dem Kation ist ähnlich groß. Der neutrale Cluster bzw. das Kation besitzt die als ‚Bernal’s structure‘ bezeichnete Struktur mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie (Abbildung 5.3) [47, 54]. Die Struktur des Anions wurde als gestörtes dreifachgekapptes trigonales Prisma (engl.: tricapped trigonal prism, TTP) mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie identifiziert [31]. Die Simulation des PES Spektrums für das  $\text{C}_s$ -TTP stimmt mit der Messung überein, und diese Struktur wird ebenfalls durch Ionenmobilitätsmessungen

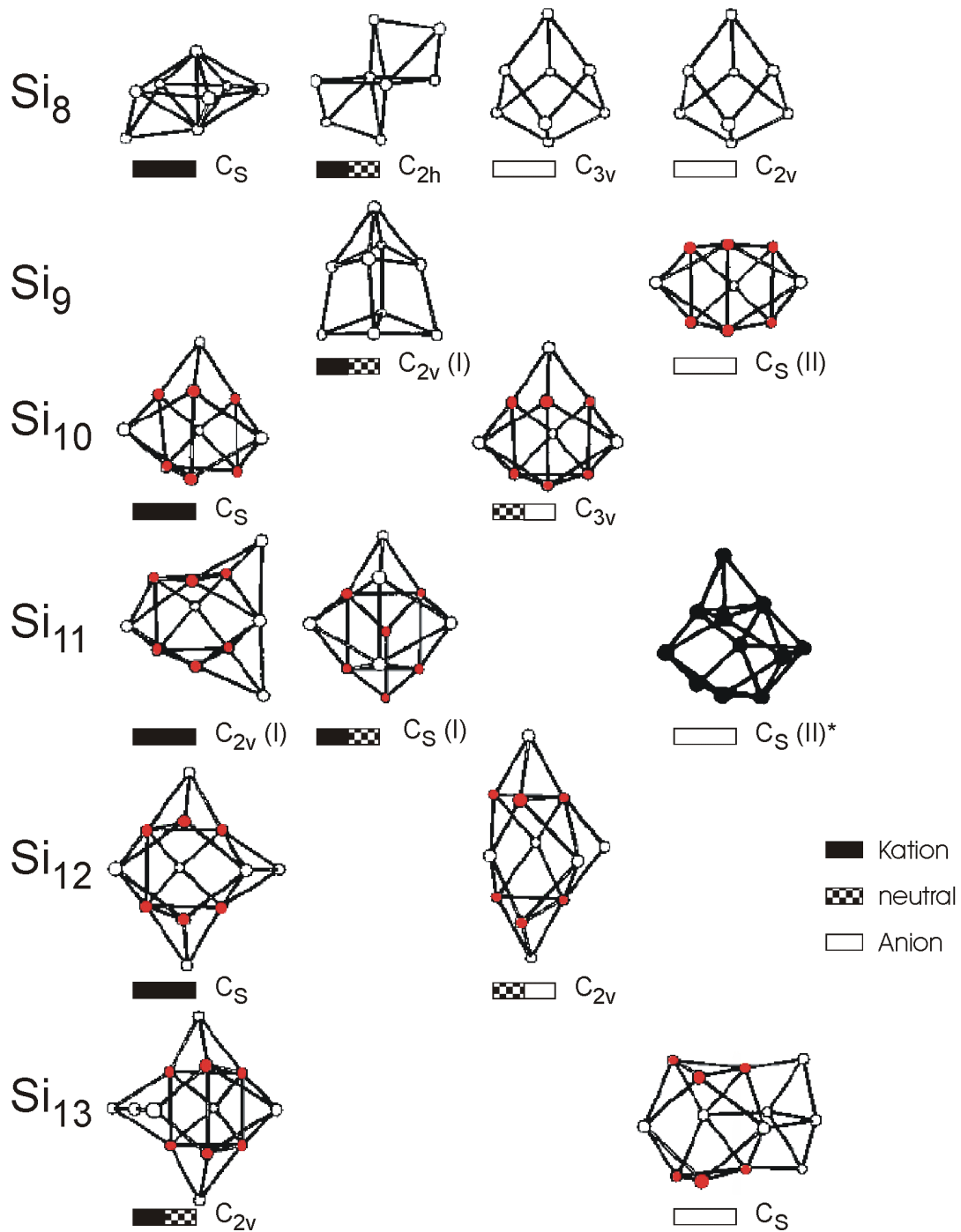


Abbildung 5.4a: Die Grundzustandsstrukturen der Cluster  $\text{Si}_8 - \text{Si}_{13}$  [49]. Zum Vergleich sind neutrale Cluster und Kationen ebenfalls abgebildet. In den Fällen, in denen mehrere Isomere existieren, die anhand der Daten nicht ausgeschlossen werden können, sind diese abgebildet. Die mit \* markierten Strukturen stammen aus [104].

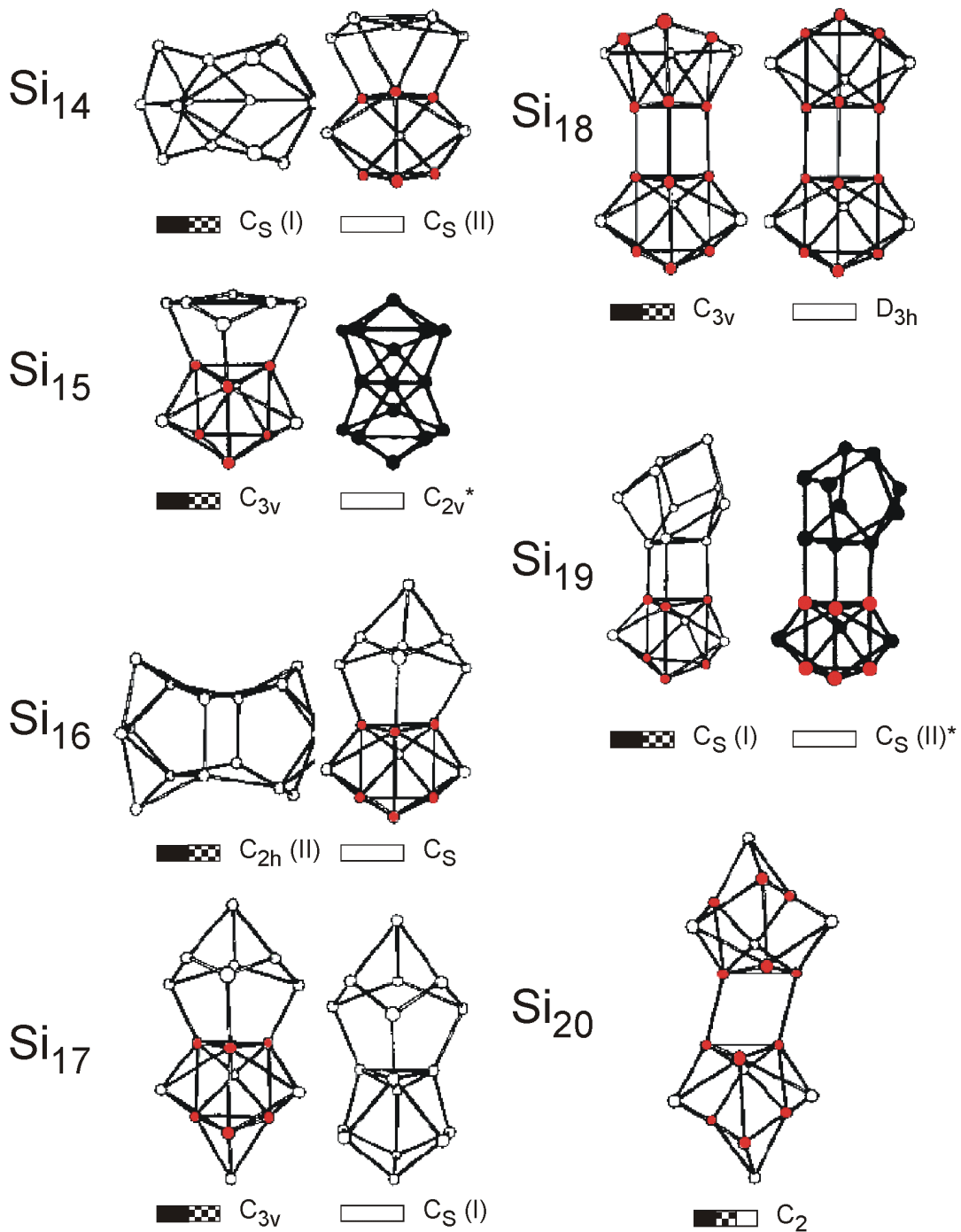


Abbildung 5.3b: Die Grundzustandsstrukturen der Cluster  $\text{Si}_{14}$ - $\text{Si}_{20}$  [49]. Zum Vergleich sind neutrale Cluster und Kationen ebenfalls abgebildet. In den Fällen, in denen mehrere Isomere existieren, die anhand der Daten nicht ausgeschlossen werden können, sind diese abgebildet. Die mit \* markierten Strukturen stammen aus [104].

bestätigt [49]. Die Struktur des  $\text{Si}_9^-$ -Anions stellt, wie im folgenden gezeigt, den grundlegenden Baustein der Siliziumcluster dar, auf dem die größeren prolaten Strukturen aufbauen.

Die Spektren von  $\text{Si}_8^-$  und  $\text{Si}_9^-$  zeigen kein HOMO-LUMO-Gap, die Cluster sind keine elektronisch abgeschlossenen Systeme. Die Emission besteht aus jeweils mindestens drei nicht aufgelösten Zuständen. Als weitere Besonderheit zeigen die Spektren dieser beiden Cluster auf der niederenergetischen Seite des Spektrums eine Emission mit, verglichen zu den Hauptlinien, geringer Intensität und großer Breite. Diese Emission macht es schwierig, aus diesen beiden Spektren die Schwellenenergie zu extrahieren. Aus den vorliegenden Daten wurde die Schwellenenergie zu 2,3 eV für  $\text{Si}_8^-$  und 2,2 eV für  $\text{Si}_9^-$  bestimmt. In anderen Veröffentlichungen wurden 2,36 eV bzw. 3,14 eV genannt [107], später, von den gleichen Autoren, 2,09 eV bzw. 2,31 eV [108]. Eine mögliche Erklärung für diese auffällige Diskrepanz liegt im großen Unterschied der Geometrie für Anionen und neutrale Cluster begründet [104]: deshalb ist zu erwarten, dass die Energiebarriere für die Isomerisierung zwischen der anionischen und der neutralen Struktur in diesen Fällen besonders hoch ist. Da bei den in diesen Untersuchungen verwendeten Clusterquellen, PACIS bzw. Laserverdampfungsquelle, die Anionen hauptsächlich durch Anlagerung von Elektronen an neutrale Cluster entstehen, ist es möglich, dass nicht alle Anionen die notwendige innere Energie besitzen, um den anionischen Grundzustand zu finden. Liegt die Schwellenenergie dieses nicht relaxierten Anions in der Geometrie des neutralen Clusters deutlich niedriger als die Schwellenenergie des Anions im Grundzustand (vgl. VDE für diese Strukturen in Abbildung 5.2), verursacht dies im PES-Spektrum ein Signal bei niedriger Bindungsenergie, das stark von den aktuellen Betriebsbedingungen der Clusterquelle abhängt.

### $\text{Si}_{10}$

Die Grundzustandsstruktur des  $\text{Si}_{10}$ -Anions, wie auch des neutralen Clusters, ist das vierfachgekappede trigonale Prisma  $\text{C}_{3v}$  (Abbildung 5.3) [29-31], wobei das Kation zur niedrigeren  $\text{C}_s$ -Symmetrie hin verzerrt ist [49]. Da beim Photodetachmentprozess keine Veränderung der Geometrie auftritt, sind die Strukturen des PES Spektrums schmal. Neben  $\text{Si}_4$  und  $\text{Si}_6$  ist der  $\text{Si}_{10}$ -Cluster mit einem HOMO-LUMO-Gap von 1,55 eV der dritte der elektronisch besonders stabilen kleinen Siliziumcluster [27]. Sowohl Ionenmobilität [49] als auch Photoelektronenspektroskopie [36, 66] bestätigen die  $\text{C}_{3v}$ -Struktur.

### $\text{Si}_{11}$

Für das  $\text{Si}_{11}$ -Anion wurden mehrere quasi-entartete Gleichgewichtsstrukturen identifiziert, die in ihrer Bindungsenergie eng beieinander liegen (Abbildung 5.5). Davon besitzt die  $\text{C}_{2v}(\text{II})$ -Struktur [49] die geringste Bindungsenergie. Die

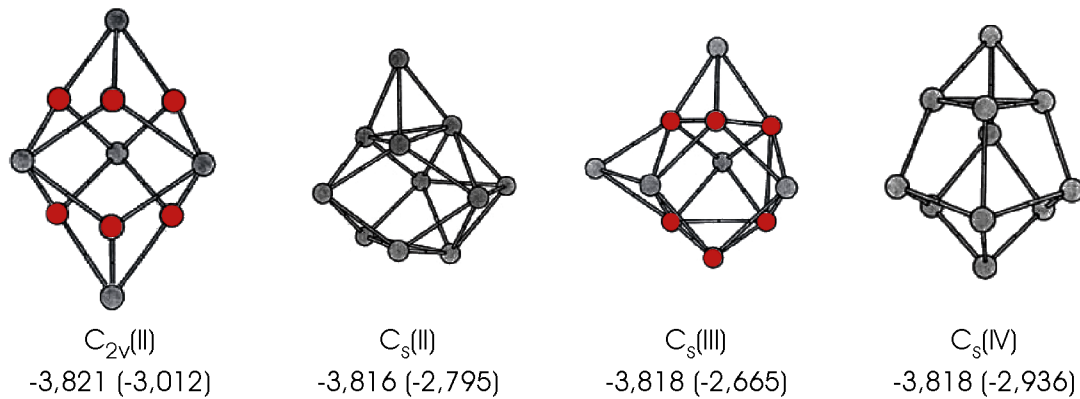


Abbildung 5.5: Gleichgewichtsstrukturen von Si<sub>11</sub>-Anionen. Die berechneten Bindungsenergien nach LDA (in Klammern PWB88) sind in eV angegeben. Das PES Spektrum wird ausschließlich vom C<sub>s</sub>(II)-Isomer reproduziert.

Strukturen des Kations (C<sub>s</sub>(I) bzw. C<sub>2v</sub>(I)) [106] und die des neutralen Clusters [106] können wegen nicht übereinstimmender VD-Energien ausgeschlossen werden. Außer der C<sub>2v</sub>(II)-Struktur stimmt ebenfalls die C<sub>s</sub>(II)-(IV)-Geometrie in VDE und Mobilität mit den Experimenten überein. Das PES-Spektrum wird perfekt von der C<sub>s</sub>(II)-Struktur reproduziert (Abbildung 5.3), die jedoch um 5 meV (LDA) bzw. 217 meV (PWB88) höhere Bindungsenergie besitzt als die C<sub>2v</sub>(II)-Struktur. Die anderen beiden Strukturen, C<sub>s</sub>(III) und C<sub>s</sub>(IV), wie auch die C<sub>2v</sub>(II)-Struktur, liefern dagegen nicht-übereinstimmende Spektren. Aus diesen Gründen kann die Struktur des Si<sub>11</sub>-Anions nicht abschließend identifiziert werden, jedoch spricht die PES eindeutig für die C<sub>s</sub>(II)-Struktur, während die Ergebnisse der Ionenmobilität mehrdeutig sind. Der deutliche Unterschied zwischen den simulierten Spektren für die eng verwandten Si<sub>11</sub>-Strukturen zeigt die Signifikanz der spektroskopischen Untersuchung. Elektronisch zeigt sich die im Vergleich zu Si<sub>10</sub> geringere Symmetrie in deutlich mehr aufgelösten diskreten Zuständen im PES-Spektrum. Das HOMO-LUMO-Gap dieses Clusters beträgt 0,6 eV.

### Si<sub>12</sub>

Für Si<sub>12</sub> ist die Situation ähnlich: sowohl die Grundzustandsstruktur des Kations mit C<sub>s</sub>-Symmetrie [47] wie auch die des neutralen Clusters mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie [49] liefern die korrekte VD-Energie. Die Mobilitäten dieser Strukturen sind nahezu identisch, aber das simulierte PES Spektrum der C<sub>2v</sub>-Geometrie liefert teilweise, insbesondere um 4,8 eV eine nur unbefriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 5.3). Eine Zuordnung ist nicht möglich und es ist daher zu erwarten, dass eine Struktur mit noch geringerer Bindungsenergie existiert. Die neutrale C<sub>2v</sub>-Struktur ist das Isomer mit der derzeit niedrigsten bekannten Bindungsenergie. Si<sub>12</sub><sup>-</sup> besitzt ein HOMO-LUMO-Gap von unter 0,5 eV.

*Si<sub>13</sub>*

Die C<sub>s</sub> Grundzustandsstruktur des Si<sub>13</sub><sup>-</sup> und Si<sub>13</sub> [49] wird spektroskopisch eindeutig identifiziert, das HOMO-LUMO-Gap beträgt 0,5 eV. Alle anderen diskutierten Strukturen stimmen nicht mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Struktur des Kations besitzt ebenfalls C<sub>s</sub>-Symmetrie [49].

*Si<sub>14</sub>*

Das Spektrum von Si<sub>14</sub><sup>-</sup> zeigt breitere Emissionen als die Spektren von Si<sub>10</sub><sup>-</sup> - Si<sub>13</sub><sup>-</sup>, was auf eine Umordnung der Struktur beim Photodetachment hinweist. Als globales Minimum der Bindungsenergie für das Anion wurde eine Struktur mit C<sub>s</sub>(II)-Geometrie gefunden [106], deren simuliertes PES-Spektrum das Experiment reproduziert. Kation und neutraler Cluster besitzen dagegen eine andere C<sub>s</sub>(I)-Geometrie [47], die für das Anion aufgrund einer abweichenden VD-Energie ausgeschlossen werden kann. Das HOMO-LUMO-Gap des Anions beträgt 0,5 eV.

*Si<sub>15</sub>*

Das als globales Minimum für das Si<sub>15</sub>-Kation und den neutralen Cluster identifizierte Isomer mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie [106] kann als Struktur des Anions anhand der PES ausgeschlossen werden. Gleiches gilt für die zuvor für das Anion diskutierten C<sub>s</sub>(I)-(III)-Strukturen [49], von denen die C<sub>s</sub>(III)-Struktur die niedrigste Bindungsenergie besitzt. Die PES-Spektren identifizieren ein neu entdecktes Isomer mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie und gleicher Bindungsenergie wie das C<sub>s</sub>(III)-Isomer [104] als Struktur des Anions. Für Si<sub>15</sub><sup>-</sup> ist anhand der PES-Daten kein HOMO-LUMO-Gap zu erkennen.

*Si<sub>16</sub> – Si<sub>18</sub>*

Die Situation für die Cluster Si<sub>16</sub>-Si<sub>18</sub> ist vergleichbar: Kation und neutraler Cluster besitzen wie bei Si<sub>14</sub> und Si<sub>15</sub> eine identische Struktur mit C<sub>2h</sub>(II)-, C<sub>3v</sub>- bzw. C<sub>3v</sub>-Symmetrie. Diese kann für das jeweilige Anion durch die PES-Spektren ausgeschlossen werden. Für die Anionen wurden Grundzustandsstrukturen mit C<sub>s</sub>-Symmetrie für Si<sub>16</sub><sup>-</sup> und Si<sub>17</sub><sup>-</sup> und D<sub>3h</sub>-Symmetrie für Si<sub>18</sub><sup>-</sup> gefunden [49], welche die PES-Spektren reproduzieren (Abbildung 5.3). Si<sub>18</sub> stellt dabei einen Cluster mit besonders hoher Symmetrie dar, der aus zwei gestapelten Si<sub>9</sub>-TTP-Einheiten zusammengesetzt ist. Die besondere Struktur dieses Clusters schlägt sich auch im Massenspektrum der Siliziumanionen nieder, wo Si<sub>18</sub><sup>-</sup> relativ zu seinen Nachbarn mit höherer Intensität auftritt (siehe Abbildung 4.2). Die Fragmentationsenergie von Si<sub>18</sub><sup>-</sup> ist mit 2,86 eV die höchste für alle Anionen von Si<sub>11</sub><sup>-</sup> bis Si<sub>20</sub><sup>-</sup> [110] (Abbildung 5.6). Elektronisch ist dieser Cluster nicht ausgezeichnet, er besitzt ein HOMO-LUMO-Gap von 0,4 eV (0,5 eV für Si<sub>17</sub><sup>-</sup>, Si<sub>16</sub><sup>-</sup> besitzt kein HOMO-LUMO-Gap).



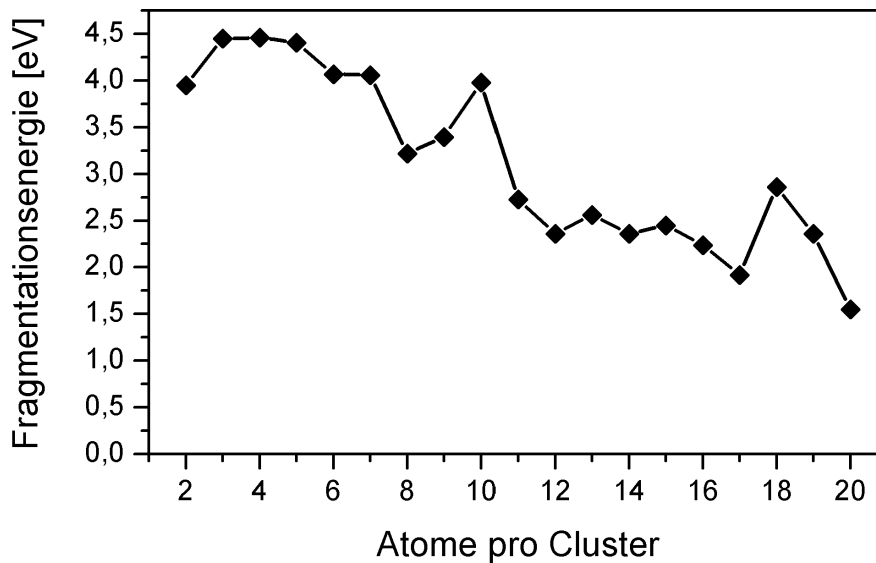


Abbildung 5.6: Berechnete Fragmentationsenergien der Siliziumcluster  $\text{Si}_2^-$  -  $\text{Si}_{20}^-$  mit den diskutierten Strukturen [110]. Deutlich zu erkennen ist der Rückgang der Stabilität zwischen  $\text{Si}_{10}^-$  und  $\text{Si}_{11}^-$ . Die beiden Cluster  $\text{Si}_{10}^-$  und  $\text{Si}_{18}^-$  zeichnen sich durch besonders hohe Stabilität aus.

### $\text{Si}_{19}$ und $\text{Si}_{20}$

Für  $\text{Si}_{19}$  und  $\text{Si}_{20}$  wird in der Literatur bislang nur eine Struktur mit  $C_s$ - bzw.  $C_2$ -Symmetrie für alle drei Ladungszustände diskutiert [49]. Im Fall von  $\text{Si}_{19}^-$  wird das PES-Spektrum zufriedenstellend von einem neu entdeckten Isomer [104] mit  $C_s(\text{II})$ -Symmetrie reproduziert, wogegen bei  $\text{Si}_{20}^-$  die Übereinstimmung nicht zufriedenstellend ist (Abbildung 5.3). Eine eindeutige Zuordnung kann für  $\text{Si}_{20}^-$  noch nicht gemacht werden, und es ist davon auszugehen, dass noch weitere je nach Ladung unterschiedliche Isomere gefunden werden.

Seit die Struktur von Siliziumclustern in diesem Größenbereich systematisch untersucht wird [26, 47, 49, 54, 106], verdichteten sich die Hinweise darauf, dass diese prolate Isomerfamilie auf dem Grundbaustein der  $\text{Si}_9$ -TTP-Struktur aufbaut. Die vorliegenden Daten sind dafür der erste spektroskopische Beweis. Die Strukturen der Cluster sind in Abbildung 5.4 dargestellt, worin die Atome, die zum Prisma des TTP gehören, zur Verdeutlichung rot markiert sind. In fast allen dargestellten Strukturen in allen drei Ladungszuständen ist die Grundeinheit des Prismas deutlich zu erkennen. Insbesondere die ‚reinen‘ Fälle  $\text{Si}_9^-$  und  $\text{Si}_{18}^-$  bestehen aus den ungestörten TTP-Strukturen. In anderen Fällen wie z.B.  $\text{Si}_{13}^-$  ist die TTP-Zelle stark verzerrt. Beginnend mit  $\text{Si}_{14}$  tritt immer zwischen Anion und neutralem Cluster eine Veränderung der Struktur auf, während neutraler Cluster und Kation identische Struktur besitzen. Die Änderung der Struktur bei Verlust der

negativen Ladung geht einher mit der größeren Stabilität der prolaten Isomerfamilie im Anionenkanal zu größeren Clustern hin, wo diese noch bis  $\text{Si}_{29}^-$  auftritt, während der Strukturübergang im Kationenkanal bei  $\text{Si}_{27}^-$  abgeschlossen ist [22] (siehe Abbildung 3.1). Demnach stabilisiert im Clusteranion das zusätzliche Elektron die prolate Struktur mit ihrer im Vergleich zu einer sphärischen Struktur größeren Oberfläche.

Die TTP-basierte Struktur der kleinen und mittleren Siliziumcluster liefert eine direkte Erklärung für die Stabilität dieser Cluster, wie sie im Massenspektrum (vgl. Abbildung 4.2) beobachtet wird. Da das  $\text{Si}_9^-$ -Anion eine stabile Basis der Cluster darstellt und die größeren Strukturen durch Anlagerung weiterer Atome an dieses Grundgerüst entstehen, ist umgekehrt die Dissoziation in diesen Grundbaustein leicht.  $\text{Si}_{10}^-$  tritt wegen seiner elektronischen Stabilität mit dem großen HOMO-LUMO-Gap noch häufig auf, wogegen die Intensität der größeren Teilchen im Massenspektrum rasch fällt (Abbildung 4.2). Dies wird durch die berechneten Dissoziationsenergien [110] (Abbildung 5.6) belegt, sie fallen zwischen  $\text{Si}_{10}^-$  und  $\text{Si}_{11}^-$  um 1 eV auf etwa 2,5 eV für die Teilchen zwischen  $\text{Si}_{11}^-$  und  $\text{Si}_{20}^-$ .

Die prolate Isomerfamilie der kleinen Siliziumcluster besitzt in der Mehrzahl ein HOMO-LUMO-Gap (Abbildung 5.7). Für kleinere Cluster als  $\text{Si}_{27}^-$  zeigen nur die Spektren von  $\text{Si}_n^-$   $n=3, 5, 8, 9, 15, 16, 23$  und  $25$  kein HOMO-LUMO-Gap, d.h. 8 von 25 Clustern. Die HOMO-LUMO-Gaps variieren unregelmäßig im Bereich zwischen 0,2 und 1 eV, nur die elektronisch besonders stabilen Cluster  $\text{Si}_7^-$  und  $\text{Si}_{10}^-$  besitzen HOMO-LUMO-Gaps um 1,5 eV. In der Terminologie der Festkörperphysik entspricht dies der Bandlücke, daher sind die meisten dieser Cluster in diesem Sinne Halbleiter.

### **Große Siliziumcluster: Die quasisphärische Isomerfamilie**

Beginnend mit  $\text{Si}_{27}^-$  kann anhand der PES-Spektren für keinen der größeren Cluster eine eigenständige Struktur bei kleinen Bindungsenergien festgestellt werden, die ein HOMO-LUMO-Gap anzeigt. Einige dieser Cluster zeigen jedoch Strukturen in der niederenergetischen Flanke des PES-Signals, so dass für diese Größen ein kleines HOMO-LUMO-Gap von weniger als 0,2 eV nicht ausgeschlossen werden kann. Die aus den PES-Spektren extrahierten Schwellenenergien und HOMO-LUMO-Gaps sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Auffälligste Struktur in der Größenabhängigkeit der Schwellenenergie ist der Anstieg um 1 eV zwischen 10 und 15 Atomen pro Cluster. Für größere Cluster liegt die Schwellenenergie im wesentlichen konstant um 3 eV.

Die Interpretation der PES-Daten für die mittelgroßen und großen Siliziumcluster hängt in erster Linie von der Beurteilung der Isomerverteilung der verwendeten Quelle ab. Die in Kapitel 3.1 (Abbildung 3.1) diskutierten Ionenmobilitäts-

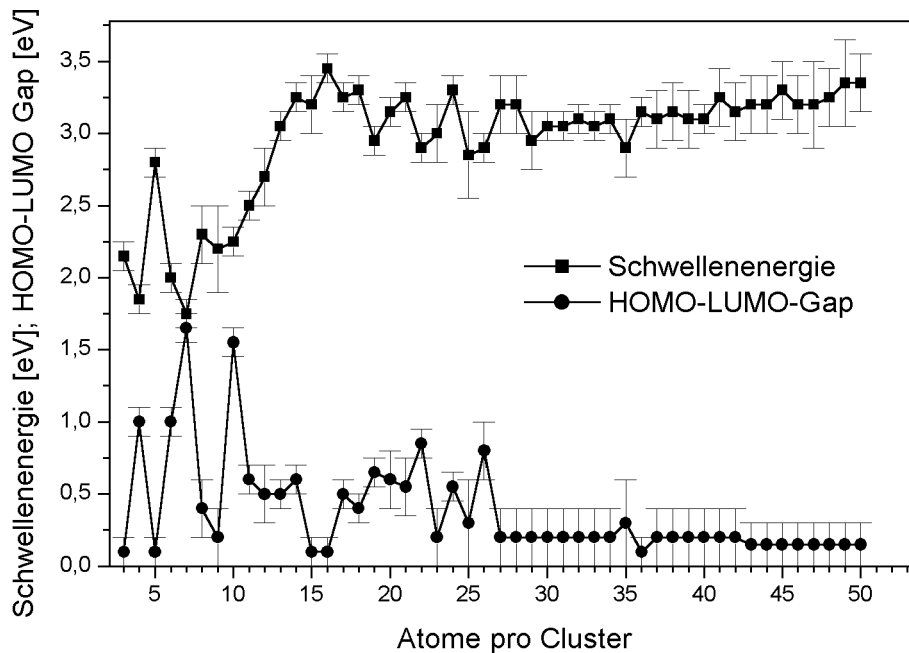


Abbildung 5.7: HOMO-LUMO-Gap und Schwellenenergie der Siliziumanionen mit 3 bis 50 Atomen als Funktion der Clustergröße, extrahiert aus den PES Daten (Abbildung 5.1).

messungen von Jarrold zeigen, dass für Siliziumanionen spätestens ab  $\text{Si}_{24}^-$  mehrere Isomere nebeneinander auftreten. Eine experimentelle Kopplung von Ionenmobilität und PES zur isomeraufgelösten Spektroskopie ist jedoch schwierig und wurde daher nicht erwogen. So muß zur Einschätzung der Isomerverteilung der Cluster im PES-Experiment eine abstrakte Beurteilung der Clusterquelle herangezogen werden. Viele Untersuchungen haben die Bedeutung des Annealing für die Zusammensetzung der Isomere unterstrichen [24, 25]. Jarrold verwendet in seinem Experiment eine Laserverdampfungsquelle und benötigt aufgrund der Konstruktion einen zusätzlichen Laser, um den Annealingprozeß auszulösen [5, 22]. Die hier verwendete PACIS-Quelle besitzt ein Extenderrohr von 30 cm Länge (s. Kapitel 4.1), in dem die Cluster langsam, im Laufe von typisch 700  $\mu\text{s}$  bei etwa 10 mbar Heliumdruck abkühlen können. Der Zeitraum der Clusterbildung und Kühlung ist einige Größenordnungen länger als in Jarrolds Experiment. Aufgrund dieser Unterschiede zwischen den Clusterquellen kann davon ausgegangen werden, dass bei der Aufnahme der PES-Spektren höchstens vergleichbar viele oder weniger Isomere vorlagen und die relative Häufigkeit der Nebenisomere vergleichbar oder geringer war als im Ionenmobilitätsexperiment.

Nach dem Strukturübergang zu sphärischer Geometrie treten für jede Clustergröße neben dem Hauptisomer ein oder mehrere weitere Isomere (Nebenisomere) mit

mehr oder weniger hohem Anteil am Gesamtsignal auf (vgl. Abbildung 3.1). In manchen Fällen, wie für  $\text{Si}_{37}^-$  und  $\text{Si}_{39}^-$ , ist die relative Häufigkeit dieser Isomere so gering, dass das PES-Signal fast ausschließlich vom Hauptisomer stammen muß. Das Spektrum der beiden Cluster ist typisch für ein System mit vielen dicht beieinander liegenden und nur teilweise besetzten Zuständen, das kein HOMO-LUMO-Gap besitzt (engl. open shell structure). In der Terminologie der Festkörperphysik besitzt ein solches System ein teilweise gefülltes Valenzband und kann als metallisch bezeichnet werden.

Für  $\text{Si}_{27}^-$  und größere Cluster zeigen die PES-Spektren nur geringe Unterschiede, so dass die Spektren von  $\text{Si}_{37}^-$  und  $\text{Si}_{39}^-$  nicht besonders ausgezeichnet sind. Eine Reihe weiterer Cluster zeigt neben dem Hauptisomer nur wenige Nebenisomere mit einem Anteil von deutlich unter 30%. Da bei diesen Clustern das PES-Signal ebenfalls zum überwiegenden Teil vom Hauptisomer stammt, kann daraus gefolgert werden, dass zumindest das Hauptisomer auch metallisches Verhalten zeigt.

Die Cluster, die eine breitere Verteilung an Isomeren besitzen, umfassen den Bereich des Strukturübergangs zwischen prolater und quasisphärischer Geometrie von 27 bis 29 Atomen pro Cluster sowie die Clustergrößen 33, 35, 38, 40, 43 und 44. Von diesen zeigen nur die PES-Spektren der Cluster  $\text{Si}_{33}^-$  und  $\text{Si}_{43}^-$  und mit Einschränkungen  $\text{Si}_{35}^-$  und  $\text{Si}_{44}^-$  eindeutige Strukturen auf der niederenergetischen Flanke der Emission. Diese Strukturen können damit unterschiedlichen Isomeren von  $\text{Si}_{33}^-$  und  $\text{Si}_{43}^-$  mit verschiedenen Schwellenenergien zugeschrieben werden. In den meisten Fällen sind die Spektren der Cluster mit vielen Isomeren von denen mit einem geringen Anteil an Nebenisomeren nicht zu unterscheiden. Dafür sind verschiedene Ursachen denkbar:

- Die Isomere besitzen ähnliche Schwellenenergien und eine ähnliche elektronische „open shell“-Struktur. Die Überlagerung der Spektren ändert die Form des Spektrums nicht.
- Es sind viele Isomere mit jeweils geringer Häufigkeit an der Zusammensetzung des Spektrum beteiligt. Die Überlagerung dieser Spektren gibt wieder die beobachtete breite Emission.

Deshalb kann die elektronische Struktur dieser Cluster nicht mit Sicherheit beurteilt werden, jedoch sprechen die vorhandenen Daten dafür, dass in der Regel auch diese Spezies eine „open shell“-Struktur besitzen.

Zusammengefasst zeigt die quasisphärische zweite Isomerfamilie der Siliziumcluster die typische breite Emission von Clustern mit nicht abgeschlossener elektronischer Struktur. Damit sind die Teilchen im elektronischen Sinn metallisch und verhalten sich nicht wie mesoskopische [20, 111] oder makroskopische Siliziumpartikel mit halbleitenden Eigenschaften.

Das metallische Verhalten dieser Isomerfamilie weist auf die Existenz vieler offener Bindungen in den Clustern hin. Damit lassen sich diese Cluster am besten als

Bruchstücke amorphen Siliziums beschreiben. Dies schließt jedoch die Existenz spezieller, besonders stabiler Isomere wie sie in der Literatur z.B. für  $\text{Si}_{33}^-$  oder  $\text{Si}_{45}^-$  vorhergesagt sind [50, 52, 61] nicht aus (siehe Kapitel 3.1). Die beiden PES Spektren für  $\text{Si}_{33}^-$  und  $\text{Si}_{43}^-$  sowie die Ionenmobilitätsmessungen [22], die in einigen Fällen neben den Hauptisomeren weitere Isomere mit hoher Intensität zeigen (im Gegensatz zu vielen diffus verteilten Nebenisomeren), weisen auf solche Strukturen hin.

Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass die PES bei der Untersuchung der Siliziumcluster einen aussagekräftigen Beitrag zur Aufklärung sowohl der elektronischen als auch der geometrischen Struktur leisten kann. Für die Cluster bis  $\text{Si}_{20}^-$  konnten so die Grundzustandsstrukturen detailliert ermittelt werden. Der Strukturübergang zwischen prolater und quasisphärischer Isomerfamilie ist von einer erheblichen Änderung der Struktur der PES-Spektren begleitet. Die größeren Cluster zeigen überraschend ähnliche Spektren, die auf einen überwiegend metallischen Charakter dieser Spezies hinweisen.

## 5.2 Zeitaufgelöste Untersuchung elektronischer Übergänge im $\text{C}_3$ -Anion

Das  $\text{C}_3$  Anion zählt wegen der ungeraden Anzahl an Atomen zu den stabilen kettenförmigen Kohlenstoffclustern und kann mit der PACIS-Quelle ohne Schwierigkeiten in für die PES ausreichender Menge massensepariert erzeugt werden. Zur Untersuchung der elektronischen Ultrakurzzeitdynamik dieses Clusters wurden mehrere Serien von *Pump-Probe*-Photoelektronenspektren bei Wellenlängen um 405 nm (3,06 eV) und bei einer typischen Pulslänge von 300 fs aufgezeichnet. Die maximale Verzögerung betrug 35 ps. Dargestellt werden die Ergebnisse anhand der Spektren für 3,06 eV. Bei dieser Energie werden die gefundenen Zweiphotonenprozesse am deutlichsten beobachtet.

In Abbildung 5.8 dargestellt sind die PES-Spektren für eine Verzögerung von 0 ps (Spektrum I) und 13 ps (Spektrum II) zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls. Da in diesen Spektren Emissionen auftreten können, an denen unterschiedlich viele Photonen beteiligt sind, ist nicht die Bindungsenergie sondern die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen. Eine Verzögerung von 0 ps zwischen beiden Pulsen entspricht einem einzelnen Puls mit doppelter Intensität. Spektrum I zeigt drei Linien bei kinetischen Energien von 1,1 eV, 2,0 eV und 4,3 eV (bezeichnet als Linie A, B und C). Linie A läßt sich durch einen einfachen Photodetachmentprozess aus dem obersten besetzten Orbital ( $1\pi_g$ ) des Anions in seinem elektronischen Grundzustand ( $^2\Pi_g$ ) erklären. Die Differenz von Photonenenergie und kinetischer Energie des Elektrons 3,1 eV – 1,1 eV entspricht mit 2,0 eV im Rahmen der Meßgenauigkeit gerade der Elektronenaffinität des  $\text{C}_3^-$  [88, 89] (vgl. Abbildung 3.11). Endzustand dieses Prozesses ist der Grundzustand des neutralen  $\text{C}_3$ ,  $^1\Sigma_g^+$ .

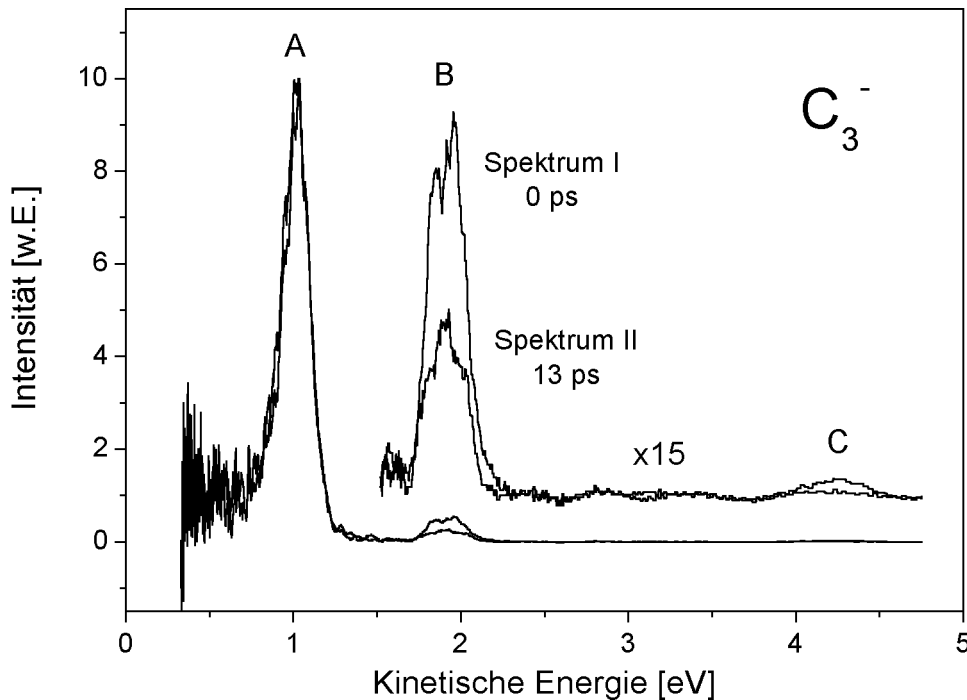


Abbildung 5.8: *Pump-Probe* PES-Spektren von  $C_3^-$  aufgenommen bei einer Wellenlänge von 810 nm (3,06 eV) mit 0 fs Verzögerung (Spektrum I) und 13 ps Verzögerung (Spektrum II).

Dieser Übergang wurde ebenfalls in früheren Untersuchungen des  $C_3^-$  mit Lasern mit einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich gefunden (Abbildung 3.12) [88]. Linie B liegt bei einer Energie von 2,0 eV und kann somit nicht auf einem Ein-Photon-Prozess beruhen, da dies einen Zustand des Anions bei  $3,1 \text{ eV} - 2,0 \text{ eV} = 1,1 \text{ eV}$  Bindungsenergie erfordern würde. Dies steht im Widerspruch zur bekannten Elektronenaffinität. Gleiches gilt für Linie C, bei der die kinetische Energie der Elektronen mit 4,3 eV größer ist als die Energie eines Photons.

Diese Interpretation der Linien B und C als Zweiphotonenprozesse wird durch die Abhängigkeit der Intensität von der Verzögerung des *Probe*- zum *Pump*-Puls gestützt. Spektrum II in Abbildung 5.8 ist bei einer Verzögerung von 13 ps aufgezeichnet, wobei in der Darstellung beide Spektren auf Linie A normiert sind. Die relative Intensität von Linie B ist in Spektrum II im Vergleich zu Spektrum I halbiert. Linie C wird in Spektrum II wegen der geringen Intensität nicht beobachtet. Die Intensität von Linie B verhält sich so, wie es bei einem Zweiphotonenprozess zu erwarten ist. Sind die beiden Pulse vollständig getrennt (Spektrum II), so ist ein Maß für die Intensität der Linie gegeben durch  $(I_{\text{Pump}})^2 + (I_{\text{Probe}})^2 = 2I_0^2$  (bei gleichen Intensitäten  $I_0 = I_{\text{Pump}} = I_{\text{Probe}}$ ). Fallen *Pump*- und *Probe*-Puls zusammen, ist die Intensität mit  $(I_{\text{Pump}} + I_{\text{Probe}})^2 = 4I_0^2$  doppelt so groß. Dies belegt einen Zweiphotonenprozess. Dieser kann mit einem Laser mit extremer Photonendichte beobachtet werden, wie es beim verwendeten

Femtosekundenlaser der Fall ist (vgl. Tabelle 4.1). Das erklärt auch das Fehlen der Linien B und C in den bisher bekannten Photoelektronenspektren (Abbildung 3.12).

Der direkte Zweiphotonenprozess in den gleichen Endzustand wie bei Übergang A kann als Ursache für Linie B ausgeschlossen werden, da der Abstand der Linien A und B geringer als die Photonenenergie von 3,06 eV ist.

Die Linien B und C des Photoelektronenspektrums können erklärt werden, wenn die Existenz der in Kapitel 3.3 beschriebenen angeregten Zustände des  $C_3$ -Anions, welche als Feshbach-Resonanzen in Erscheinung treten, berücksichtigt wird. Das erste Photon regt das Anion in einen metastabilen Zustand  $C_3^{-*}$  an, das zweite Photon bewirkt das Photodetachment eines Elektrons aus dem obersten Zustand ( $1\pi_g$ ). Der neutrale Cluster bleibt in einem angeregten Zustand  $C_3^*$ , dem Elternzustand (engl.: parent state) der Resonanz zurück. Eine solche Resonanz legt auch die Energieabhängigkeit der Linien B und C nahe. Mit steigender Photonenenergie verliert Linie B relativ zu Linie A an Intensität, bis sie bei 3,20 eV nicht mehr beobachtet wird. (Zu kleineren Energien hin war aufgrund der Bandbreite des Femtosekundenlasers der Meßbereich eingeschränkt.)

Die Anregungsenergie dieses Zustands kann direkt aus dem Photoelektronenspektrum bestimmt werden: ausgehend vom gleichen Zustand des Anions ( $C_3^-$ ) sind an Prozeß A ein und an Prozess B zwei Photonen beteiligt. Die entsprechenden Linien liegen bei kinetischen Energien von 1,1 eV bzw. 2,0 eV. Damit besitzen die Endzustände A und B relativ zum Ausgangszustand, dem Grundzustand des Anions, eine Energie von  $3,06 \text{ eV} - 1,1 \text{ eV} = 1,96 \text{ eV}$  bzw.  $2 \times 3,06 \text{ eV} - 2,0 \text{ eV} = 4,12 \text{ eV}$ . Die Differenz von 2,16 eV ist die relative Anregungsenergie des Endzustands B zu Endzustand A, dem Grundzustand des neutralen  $C_3$ . Diese Energie entspricht im Rahmen der experimentellen Genauigkeit der Energie von 2,15 eV [88] des ersten angeregten Zustands  $^3\Pi_u$  des neutralen  $C_3$  (vgl. Photoelektronenspektrum von  $C_3^-$ , Abbildung 3.12). Damit ist der Elternzustand ( $C_3^{-*}$ ) der Resonanz mit der Konfiguration  $\dots 3\sigma_u^1 1\pi_g^1$  identifiziert.

Bezeichnung		Konfiguration				Termsymbol	Energie [eV]
		$4\sigma_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$	$1\pi_g$		
<u>Anion:</u>							
$C_3^-$	Grundzustand	2	4	2	1	$^2\Pi_g$	0,00
$C_3^{-*}$	Feshbachzustand	2	4	1	2	$^2\Delta_u$	3,08
<u>neutraler Cluster:</u>							
$C_3$	Grundzustand	2	4	2		$^1\Sigma_g^+$	0,00
$C_3^*$	Elternzustand (parent state)	2	4	1	1	$^3\Pi_u$	2,152

Tabelle 5.3: Die beteiligten elektronischen Zustände von  $C_3$  und  $C_3^-$ : Bezeichnung, Konfiguration, Termsymbole und Energien.

Der  ${}^2\Delta_u$  Zustand des Anions mit der Konfiguration  $\dots 3\sigma_u^1 1\pi_g^2$  besitzt nach [86] relativ zum Grundzustand eine Energie von 3,08 eV. Aufgrund der durch die hohe Photonendichte des Laserpulses auftretenden Sättigungsverbreiterung ([112], S.65) kann dieser Zustand mit der benutzten Photonenenergie von 3,06 eV angeregt werden. Da in diesem Energiebereich keine anderen Resonanzen gefunden wurden [86] ist damit auch der Zwischenzustand dieses Prozesses (Feshbach Zustand,  $C_3^{-*}$ ) identifiziert.

Linie C erklärt sich ebenfalls durch die Existenz dieses Zwischenzustands. Der Endzustand ist wie auch bei Linie A der Grundzustand des neutralen Clusters, der über den resonanten Zwischenzustand erreicht wird und daher um die Photonenenergie von 3,06 eV verschoben ist. An diesem Photodetachmentprozess sind zwei Elektronen beteiligt, denn um den  $C_3$ -Grundzustand zu erreichen, muss das zweite Elektron vom  $1\pi_g$  Zustand in den  $3\sigma_u$ -Zustand übergehen. Ein nicht resonanter Zweiphotonenprozess ist unwahrscheinlich, da die Intensität der Linie C in der gleichen Größenordnung wie die des resonanten Übergangs B liegt.

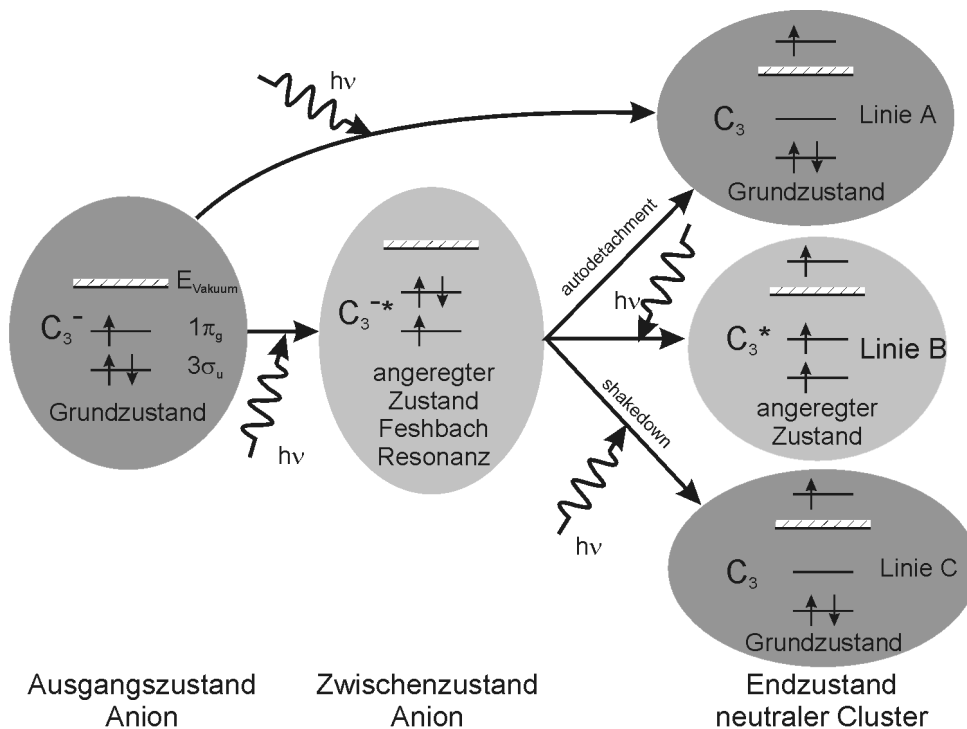


Abbildung 5.9: Die Prozesse beim  $C_3^-$ -Photodetachment, die zu den in Abbildung 5.8 dargestellten PES-Spektren führen. Die Endzustände B und C werden über Zweiphotonenprozesse erreicht, wodurch die Intensitäten der zugehörigen Linien quadratisch von der Laserintensität abhängen. Die für das Anion einzeln bezeichneten Niveaus sind bei den andern Zuständen identisch und aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.



Abbildung 5.9 stellt die während des Photodetachment auftretenden Prozesse dar. In Tabelle 5.3 sind die beteiligten Zustände zusammengestellt: 1) Aus dem Ausgangszustand, dem Grundzustand des Anions ( $C_3^-$ ), führt ein direkter Photodetachmentprozeß in den Grundzustand des neutralen Clusters ( $C_3$ ). Dieser Vorgang ist die Ursache der Emissionslinie A. 2) Die Absorption eines Photons überführt den  $C_3^-$ -Ausgangszustand in den metastabilen angeregten Zustand des Anions  $C_3^{-*}$ , den Feshbachzustand. Dieser zerfällt durch Autodetachment eines Elektrons aus dem  $1\pi_g$ -Orbital bei gleichzeitiger Abregung des zweiten Elektrons in das  $3\sigma_u$ -Orbital ebenfalls in den  $C_3$ -Grundzustand, weshalb dieser Prozeß nicht vom direkten Detachment unterschieden werden kann. 3) Das angeregte Anion ( $C_3^{-*}$ ) ist darüber hinaus der Zwischenzustand für zwei weitere Prozesse. Die zeitabhängige Beobachtung dieser Prozesse gibt Aufschluß über die Natur der beteiligten Zustände. Ein direkter Detachmentprozeß führt in einen angeregten Zustand des neutralen Clusters, den Elternzustand der Feshbach-Resonanz  $C_3^*$  (Linie B). 4) Ein weiterer Zweielektronenprozeß, bei dem ein Elektron aus dem  $1\pi_g$ -Zustand in den  $3\sigma_u$ -Zustand abgeregt wird (engl.: shakedown), führt in den Grundzustand des neutralen Clusters ( $C_3$ ). Da dabei die Energie von insgesamt 2 Photonen absorbiert wurde, liefert dieser Prozeß die Linie C, die gegenüber Linie A um  $h\nu = 3,06$  eV verschoben ist.

Da die Intensität der Linien B (und C) direkt proportional zur Besetzung des Feshbach-Zustands  $C_3^{-*}$  ist, kann daraus die Lebensdauer dieses Zustands direkt bestimmt werden. Abbildung 5.10 zeigt die Intensität von Linie B normiert auf

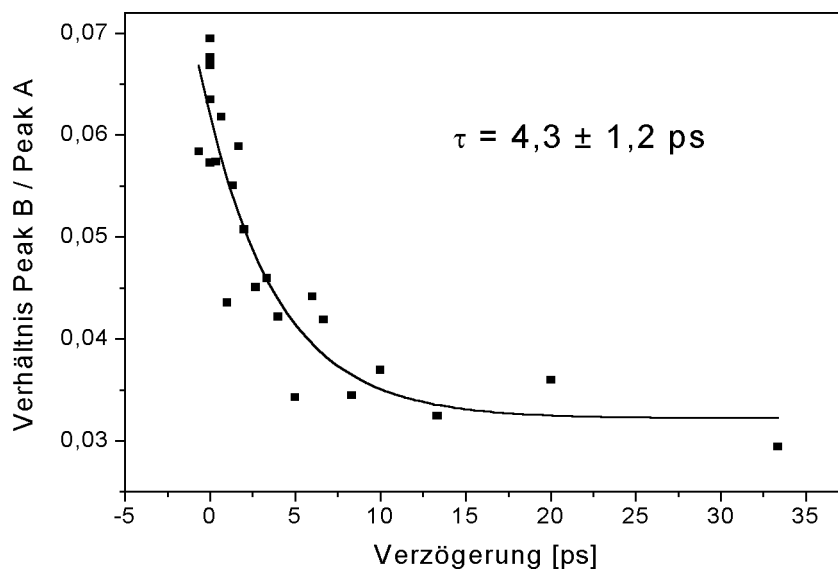


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der relativen Intensität der Linie B von der *Pump-Probe* Verzögerung.

Linie A und aufgetragen über der Verzögerung von *Pump*- und *Probe*-Puls. Die Besetzung des Zwischenzustandes folgt einem exponentiellen Zerfallsgesetz, für das die Regressionsrechnung eine Zeitkonstante von  $4,3 \pm 1,2$  ps liefert. Diese Lebensdauer liegt in der in [86] aufgrund der Natur des zugrundeliegenden Zweielektronenprozesses vorhergesagten Größenordnung.

Die vorgestellte Untersuchung zeigt die Möglichkeiten, welche die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Clustern eröffnet. Außer der Untersuchung von Fragmentationsreaktionen [76, 77] bietet diese experimentelle Technik auch einen direkten Zugang zu kurzlebigen elektronischen Anregungen in kleinen massenselektierten Teilchen. Die Natur der beteiligten Übergänge kann umfassend ermittelt, die Zeitkonstanten bzw. die Lebensdauer direkt vermessen und die beteiligten Zustände identifiziert werden.

## 6 Zukünftige Fragestellungen

### Siliziumcluster

Die Gesamtmenge der in den letzten Jahren über Siliziumcluster gewonnenen Daten, einschließlich dieser Arbeit, stellen einen bedeutenden Wissenszuwachs dar. Bis  $\text{Si}_{20}$  sind die Grundzustandsstrukturen weitgehend eindeutig ermittelt. Der naheliegende Anknüpfungspunkt für weitere Arbeiten ist die Fortführung der Strukturanalyse für größere Cluster und die Untersuchung der Spezies  $\text{Si}_{11}^-$ ,  $\text{Si}_{12}^-$  und  $\text{Si}_{20}^-$ , deren Grundzustandsstrukturen noch nicht zufriedenstellend ermittelt sind. Mit der Methode der genetischen Optimierung und der heute und in naher Zukunft zur Verfügung stehenden Rechnerleistung wird es möglich sein die Strukturen bis etwa  $\text{Si}_{28}$  zu untersuchen. Diese Grenze ergibt sich aus dem mit der Clustergröße mehr als exponentiell wachsenden Rechenaufwand [67]. Damit ist es möglich, den Übergangsbereich zwischen der prolaten und der quasisphärischen Isomerfamilie zu studieren.

Spezielle Isomere, die eine abgeschlossene elektronische Struktur besitzen, sind von besonderem Interesse. Die PES weist auf solche Strukturen für  $\text{Si}_{33}$  und  $\text{Si}_{43}$  hin. Die Identifikation und Charakterisierung solcher Spezies ist ein weiteres Ziel.

Die Struktur von Siliziumclustern ist im hier untersuchten Größenbereich bis  $\text{Si}_{50}$  von der Struktur des Festkörpers weit entfernt. Dagegen gibt es Untersuchungen, nach denen im Falle wasserstoffterminierter Oberflächen auch für diese Teilchengrößen die Diamantstruktur auftreten kann [19, 20]. Die Veränderung der elektronischen Struktur, die mit der Strukturänderung einher geht, kann mit der PES direkt beobachtet werden. Solche Studien können wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten kleinster Siliziumpartikel in chemischen Umgebungen wie auf der Oberfläche zukünftiger integrierter Schaltungen geben. Ein Beispiel für die Empfindlichkeit der Siliziumcluster bezüglich der Wasserstoffchemisorption zeigt Abbildung 6.1. Das HOMO-LUMO-Gap des  $\text{Si}_6$  verschwindet bei Adsorption eines

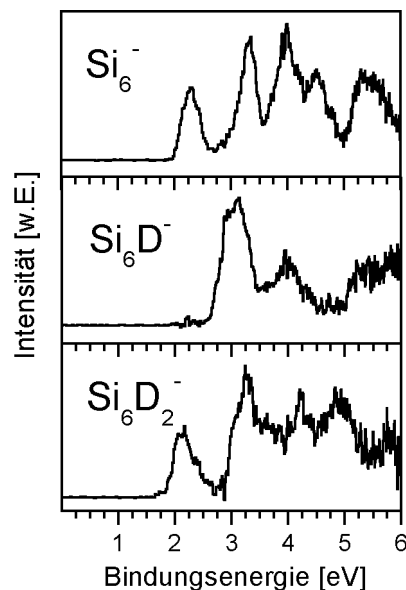


Abbildung 6.1: Photoelektronenspektren von  $\text{Si}_6^-$ ,  $\text{Si}_6\text{H}^-$  und  $\text{Si}_6\text{H}_2^-$  aufgenommen mit 6,4 eV Photonenenergie. Das Verschwinden und Wiederauftreten des HOMO-LUMO-Gaps mit wachsender Zahl von Wasserstoffatomen ist deutlich zu erkennen. (Diese Daten wurden von Roland Fromherz, AG Ganteför, Universität Konstanz zur Verfügung gestellt.)

Wasserstoffatoms. Mit einem zweiten Wasserstoffatom zeigt der Cluster wiederum ein HOMO-LUMO-Gap. Diese Cluster werden in unserer Arbeitsgruppe zur Zeit ausführlich mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht.

Jede denkbare Anwendung der Siliziumcluster erfordert ihre Präparation auf einer Oberfläche, die einen erheblichen Einfluß auf deren Eigenschaften haben kann. Die Clusterdeposition ist daher ein neues, sich schnell entwickelndes Teilgebiet der Clusterphysik. Gerade bei Halbleiterclustern sind viele Anwendungen kleinster Strukturen auf Oberflächen denkbar. Cluster, die neuartige Materialien bilden sollen müssen auf einer Oberfläche als eigenständige Einheiten stabil sein. Daher ist die Cluster-Cluster- und die Cluster-Oberfläche-Wechselwirkung der erste Untersuchungsgegenstand an einem solchen Systems. Abbildung 6.2 zeigt die STM Abbildung einer HOPG-Oberfläche mit darauf deponierten  $\text{Si}_4$  Clustern. Dieser Cluster ist möglicherweise, wegen seines großen HOMO-LUMO-Gap auf Oberflächen besonders stabil und kann dazu genutzt werden, Siliziumoberflächen mit neuartigen Eigenschaften zu entwickeln. Die Deposition von Siliziumclustern ist Inhalt eines parallel in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Experiments.

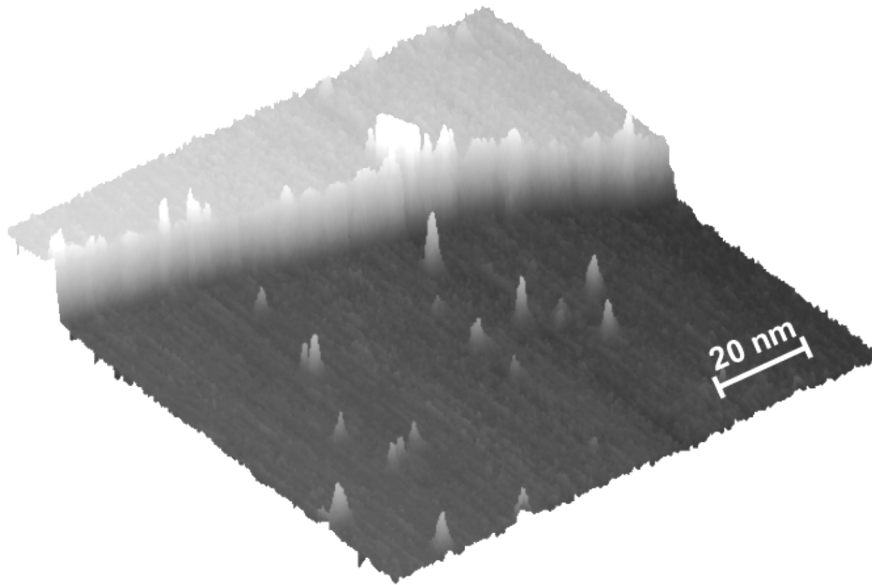


Abbildung 6.2: STM Aufnahme einer HOPG-Oberfläche, auf der Si<sub>4</sub> deponiert wurde. Die hellen Strukturen entlang der Stufenkante weisen auf sich dort sammelnde Si<sub>4</sub> Einheiten hin (Diese Daten wurden von Martin Grass, AG Ganteför, Universität Konstanz zur Verfügung gestellt. Die Untersuchung wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Prof. Leiderer durchgeführt.)

### Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Mit dem C<sub>3</sub><sup>-</sup> existiert neben den Iodclustern und dem Au<sub>3</sub><sup>-</sup> ein weiteres System, auf das die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Teilchen erfolgreich angewendet wurde. Dieser Erfolg zeigt, dass die TRPE nicht auf einige Ausnahmesysteme beschränkt ist, sondern für den weiteren Bereich der Cluster interessante Erkenntnisse verspricht. Alleine für die Vielzahl der verschiedenen Kohlenstoffcluster lassen sich eine Reihe interessanter Fragestellungen formulieren, von denen im Folgenden einige Beispiele aufgeführt sind:

- Das Fullerenwachstum geschieht durch Aufnahme von C<sub>2</sub> Einheiten. Mit der TRPE sollte es möglich sein, den Umordnungsprozeß beim Wachstum direkt zu beobachten. Dazu bietet sich z.B. eine Photofragmentationsreaktion  $C_{62} \rightarrow C_{60} + C_2$  an.
- Die Fragmentation der kleinsten stabilen Fullerene C<sub>32</sub> bzw. C<sub>30</sub> liefert Produkte wie Ketten und Ringe. Der Ablauf dieser Reaktionen, wie auch umgekehrt die Fullerenbildung, ist im Detail nicht bekannt und bietet sich an, mittels TRPE untersucht zu werden.
- Große Kohlenstoffcluster existieren in verschiedenen Isomeren. In graphitartigen C<sub>60</sub> kann durch photonische Anregung ein Annealingprozeß

ausgelöst werden. Die zeitaufgelöste Beobachtung dieses Prozesses kann neue Informationen zur Fullerenbildung liefern.

- Fullerene können durch Photopolymerisation zu größeren Strukturen verschmelzen. Dieser Prozeß ist ebenfalls für eine zeitaufgelöste Beobachtung interessant.

Auch für andere Cluster gibt es eine Reihe interessanter Abläufe, die untersucht werden können:

Chemisorptionsreaktionen wie die von CO an  $Ni_n$  oder  $Cu_n$  Clustern können in Abhängigkeit von der Größe untersucht werden.

An Titanclustern tritt mit zunehmender Clustergröße ein Übergang von atomarer zu molekularer Chemisorption auf [113]. Die TRPE Untersuchung dieses Effekts verspricht Informationen über die zugrundeliegenden elektronischen Vorgänge.

In Halbleiter- und Metallclustern gibt es eine Reihe von elektronischen Phänomenen wie Plasmonen oder Elektron-Loch-Paare, über deren Dynamik wenig bekannt ist. Auch diese Effekte stellen ein lohnendes Ziel für die TRPE dar. Ein erstes Beispiel dazu ist die Untersuchung der Dynamik heißer Elektronen in  $Pt_3^-$  [114].

Die Menge der hier angedeuteten Fragestellungen läßt vermuten, dass sich die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Clustern erst in ihren Anfängen befindet.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	a) Massenspektrum von Natriumclustern b) Photoelektronenspektren von Quecksilberclustern. ....	6
Abbildung 2.1:	Einteilchenbild der PES.....	13
Abbildung 2.2:	Vielteilchenbild der PES.....	15
Abbildung 2.3:	Beispiele für ultraschnelle Prozesse .....	17
Abbildung 3.1:	Driftzeitverteilungen für $\text{Si}_n$ -Anionen und -Kationen.....	21
Abbildung 3.2:	Photoelektronenspektren von $\text{Si}_3^-$ - $\text{Si}_{12}^-$ .....	23
Abbildung 3.3:	Strukturen der Cluster $\text{Si}_3$ bis $\text{Si}_7$ .....	24
Abbildung 3.4:	Konzept des genetischen Algorithmus .....	26
Abbildung 3.5:	a) Ionisationspotentiale von Siliziumclustern b) Photoionisationsmassenspektrum von Silizium .....	27
Abbildung 3.6:	Fragmentationsenergien von Siliziumclustern .....	28
Abbildung 3.7:	Mögliche Strukturen von $\text{Si}_{45}$ .....	29
Abbildung 3.8:	a) FTS Fluoreszenzsignal von NaI b) Potentialenergiekurven der beteiligten Zustände .....	31
Abbildung 3.9:	Photoelektronenspektren von $\text{Au}_1^-$ , $\text{Au}_2^-$ und $\text{Au}_3^-$ Potentialschema der beteiligten Zustände.....	33
Abbildung 3.10:	a) <i>Pump-Probe</i> -Photoelektronenspektren von $\text{I}_2^-$ b) Potentialenergiekurven der beteiligten Zustände.....	34
Abbildung 3.11:	Elektronenaffinität von Kohlenstoffclustern.....	35
Abbildung 3.12 :	Photoelektronenspektren von $\text{C}_3^-$ .....	36
Abbildung 4.1:	Aufbau der PACIS Quelle .....	40
Abbildung 4.2:	Massenspektren von Siliziumclustern .....	41

Abbildung 4.3:	Darstellung des Photoelektronenspektroskopie-Experiments .....	43
Abbildung 4.4:	Die Komponenten des Femtosekunden-Lasersystems .....	44
Abbildung 4.5:	Strahlengang der Verzögerungsstrecke .....	45
Abbildung 4.6:	Autokorrelationssignal.....	46
Abbildung 5.1:	Photoelektronenspektren von Siliziumclustern $\text{Si}_n^-$ ( $n=3-50$ ).....	50
Abbildung 5.2:	Vertikalen Detachment Energie (VDE) von Siliziumclustern.....	54
Abbildung 5.3:	Photoelektronenspektren und simulierte Spektren von Silizium.	55
Abbildung 5.4:	Die Grundzustandsstrukturen der Cluster $\text{Si}_8$ - $\text{Si}_{20}$ .....	56
Abbildung 5.5:	Gleichgewichtsstrukturen von $\text{Si}_{11}$ -Anionen.....	59
Abbildung 5.6:	Fragmentationsenergien der Siliziumcluster $\text{Si}_2^-$ - $\text{Si}_{20}^-$ .....	61
Abbildung 5.7:	HOMO-LUMO-Gap und Schwellenenergie von $\text{Si}_n^-$ .....	63
Abbildung 5.8:	<i>Pump-Probe</i> PES-Spektren von $\text{C}_3^-$ .....	66
Abbildung 5.9:	Die Prozesse beim $\text{C}_3^-$ -Photodetachment .....	68
Abbildung 5.10:	Abhängigkeit der Linie B von der <i>Pump-Probe</i> Verzögerung. ...	69
Abbildung 6.1:	Photoelektronenspektren von $\text{Si}_6^-$ , $\text{Si}_6\text{H}^-$ und $\text{Si}_6\text{H}_2^-$ .....	72
Abbildung 6.2:	STM Aufnahme einer HOPG-Oberfläche mit $\text{Si}_4$ Clustern.....	73

## Tabellen

Tabelle 3.1:	Angeregte Zustände des $\text{C}_3^-$ .....	37
Tabelle 4.1:	Leistungsdaten des Ti:Saphir Lasersystems und des Excimerlasers ...	44
Tabelle 5.1:	Strukturen und Symmetrien kleiner Siliziumcluster.....	49
Tabelle 5.2:	Vertikale Detachment Energie (VDE) für $\text{Si}_n^-$ ( $n=3-20$ ).....	52
Tabelle 5.3:	Die Elektronische Zustände von $\text{C}_3$ und $\text{C}_3^-$ .....	67



## Literaturverzeichnis

- [1] S. Burkart, *Wasserstoff-Chemisorption an Metallclustern*, Dissertation, Universität Konstanz (2000).
- [2] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1994).
- [3] W.A. deHeer, W.D. Knight, M.Y. Chou, and M.L. Cohen, *Solid State Phys.* **40**, 93 (1987).
- [4] R. Busani, M. Folkers, and O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3836 (1998).
- [5] P. Dugourd, R.R. Hudgins, D.E. Clemmer, and M.F. Jarrold, *Rev. Sci. Ins.* **68**, 1122 (1997).
- [6] K. Unger, *Verbindungshalbleiter*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig, Leipzig (1996).
- [7] SIA, *The National Technology Roadmap For Semiconductors*, (1997).
- [8] A.H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, World Scientific Publishing, Singapore (1994).
- [9] J. Bokor, R. Storz, R.R. Freeman, and P.H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 881 (1986).
- [10] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 535 (1996).
- [11] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17**, 132 (1905).
- [12] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1996).
- [13] D. Briggs, *Practical Surface Analysis: Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*, Heyden, London (1996).

- [14] H. Handschuh, G. Ganteför, and W. Eberhardt, *Rev. Sci. Ins.* **66**, 3838 (1995).
- [15] E. Recknagel, *Clusterphysik*, (1995).
- [16] G. Ganteför, in *Ferienkurs des Forschungszentrum Jülich: Physik der Nanostrukturen* (1998), p. C2.1.
- [17] L. Bergmann and C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Festkörper*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1992).
- [18] H. Hänsel and W. Neumann, *Physik: Moleküle und Festkörper*, Spektrum akademischer Verlags, Heidelberg, Berlin, Oxford (1996).
- [19] G. Onida and W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 183 (1995).
- [20] S. Ogüt, J.R. Chelikowsky, and S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1770 (1997).
- [21] M.F. Jarrold and V.A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1994 (1991).
- [22] R.R. Hudgins, M. Imai, M.F. Jarrold, and P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **111**, 7865 (1999).
- [23] M.F. Jarrold, Y. Ijiri, and U. Ray, *J. Chem. Phys.* **94**, 3607 (1991).
- [24] M.F. Jarrold and E.C. Honea, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 459 (1992).
- [25] L.R. Anderson, S. Maruyama, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 348 (1991).
- [26] A.A. Shvartsburg, M.F. Jarrold, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4616 (1998).
- [27] K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **84**, 5672 (1986).
- [28] J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2669 (1988).
- [29] K. Raghavachari and C.M. Rohlfiing, *J. Chem. Phys.* **89**, 2219 (1988).
- [30] C.M. Rohlfiing and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 559 (1990).
- [31] K. Raghavachari and C.M. Rohlfiing, *J. Chem. Phys.* **94**, 3670 (1991).
- [32] C.M. Rohlfiing and K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **96**, 2114 (1992).
- [33] N. Binggeli and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **50**, 11764 (1994).
- [34] C. Xu, T.R. Taylor, G.R. Burton, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **108**, 1395 (1998).
- [35] M.R. Lemes, C.R. Zacharias, and J. A. Dal Pino, *Phys. Rev. B* **56**, 9279 (1997).
- [36] O. Cheshnovsky, S.H. Yang, C.L. Pettitte, M.J. Craycraft, Y.Liu, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 119 (1987).

- [37] T.N. Kitsopoulos, C.J. Chick, A. Weaver, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **93**, 6108 (1990).
- [38] C.C. Arnold and D. Neumark, *J. Chem. Phys.* **99**, 3353 (1993).
- [39] C.C. Arnold and D. Neumark, *J. Chem. Phys.* **100**, 1797 (1994).
- [40] T. Kitsopoulos, C. Chick, Y. Zhao, and D. Neumark, *J. Chem. Phys.* **95**, 1441 (1991).
- [41] A. Sieck, D. Porezag, T. Fraunheim, M.R. Pederson, and K. Jackson, *Phys. Rev. A* **56**, 4890 (1997).
- [42] M. Maus, G. Ganteför, and W. Eberhardt, *App. Phys. A* **70**, 535 (2000).
- [43] E.C. Honea, A. Ogura, C.A. Murray, K. Raghavachari, W.O. Sprenger, M.F. Jarrold, and W.L. Brown, *Nature* **366**, 42 (1993).
- [44] E.C. Honea, A. Ogura, D.R. Peale, C. Félix, C.A. Murray, K. Raghavachari, W.O. Sprenger, M.F. Jarrold, and W.L. Brown, *J. Chem. Phys.* **110**, 12161 (1999).
- [45] X. Jing, N. Troullier, J.R. Chelikosky, K. Wu, and Y. Saad, *Solid State Communications* **96**, 231 (1995).
- [46] K. Fuke, K. Tsukamoto, and F. Misaizu, *Z. Phys. D* **26**, 204 (1993).
- [47] B. Liu, Z.-Y. Lu, B. Pan, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, A.A. Shvartsburg, and M.F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **109**, 9401 (1998).
- [48] L.A. Bloomfield, R.R. Freeman, and W.L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2246 (1995).
- [49] A.A. Shvartsburg, B. Liu, M.F. Jarrold, and K.-M. Ho, *J. Chem. Phys.* **112**, 4517 (2000).
- [50] J. Pan and M.V. Ramakrishna, *Phys. Rev. B* **50**, 15431 (1994).
- [51] K. Jug and M. Krag, *Chem. Physics* **173**, 439 (1993).
- [52] M. Menon and K.R. Subbaswamy, *Phys. Rev. B* **51**, 17952 (1995).
- [53] S. Li, R.L. Johnston, and J.N. Murrell, *J. Chem. Soc.: Faraday Transactions* **88**, 1229 (1992).
- [54] K.-M. Ho, A.A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J.G. Wacker, J.L. Fye, and M.F. Jarrold, *Nature* **392**, 582 (1998).
- [55] D.J. Trevor, D.M. Cox, K.C. Reichmann, R.O. Brickman, and A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* **91**, 2598 (1987).
- [56] J.R. Heath, Y. Liu, S.C. O'Brien, Q.-L. Zhang, R.F. Curl, F.K. Tittel, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **83**, 5520 (1985).

- [57] M.F. Jarrold and E.C. Honea, *J. Phys. Chem.* **95**, 9181 (1991).
- [58] Q.-L. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 1670 (1987).
- [59] J.M. Alford, R.T. Laaksonen, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **94**, 2618 (1991).
- [60] J. Elkind, J. Alford, F. Weiss, R. Laaksonen, and R. Smalley, *J. Chem. Phys.* **87**, 2397.
- [61] U. Röthlisberger and W. Andreoni, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 665 (1994).
- [62] U. Ray and M.F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **93**, 5709 (1990).
- [63] H. Kietzmann, *Dotierte und undotierte Kohlenstoffcluter*, Dissertation, Universität zu Köln (1997).
- [64] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1993).
- [65] F. Bechstedt and R. Enderlein, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Akademie-Verlag, Berlin (1988).
- [66] N. Binggeli and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 493 (1995).
- [67] A.A. Shvartsburg, *Simulated Annealing und Rechenleistung*, Persönliche Mitteilung (2000).
- [68] D.M. Deaven and K.M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
- [69] K. Raghavachari, *Phase Transitions* **B24-26**, 61 (1990).
- [70] J. Manz and L. Wöste, *Femtosecond Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg (1995).
- [71] T.S. Rose, M.J. Rosker, and A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **91**, 7415 (1989).
- [72] W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, and J. Bokor, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2834 (1992).
- [73] X. Song, C.W.W. Jr, J. Lucia, S. Pauls, and J.P. Reilly, *Chem. Phys. Lett.* **174**, 377 (1990).
- [74] D.R. Cyr and C.C. Hayden, *J. Chem. Phys.* **104**, 771 (1996).
- [75] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, and L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4177 (1995).
- [76] G. Ganteför, S. Kraus, and W. Eberhardt, *J. Elec. Spec.* **88-91**, 35 (1998).
- [77] B.J. Greenblatt, M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 523 (1996).
- [78] B.J. Greenblatt, M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Science* **276**, 1675 (1997).

- [79] M.T. Zanni, T.R. Taylor, B.J. Greenblatt, B. Soep, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **107**, 7613 (1997).
- [80] M.T. Zanni, B.J. Greenblatt, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **109**, 9648 (1998).
- [81] M.T. Zanni, V.S. Batista, B.J. Greenblatt, W.H. Miller, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **110**, 3748 (1999).
- [82] M.T. Zanni, B.J. Greenblatt, A.V. Davis, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **111**, 2991 (1999).
- [83] B.J. Greenblatt, M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **111**, 10566 (1999).
- [84] B.J. Greenblatt, M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **112**, 601 (2000).
- [85] M.T. Zanni, A.V. Davis, C. Frischkorn, M. Elhanine, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **112**, 8847 (2000).
- [86] M. Tulej, J. Fulara, A. Sobolewski, M. Jungen, and J.P. Maier, *The Journal of Chemical Physics* **112**, 3747 (2000).
- [87] S. Yang, K.J. Taylor, M.J. Craycraft, J. Conceicao, C.L. Pettiette, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 431 (1988).
- [88] D.W. Arnold, S.E. Bradforth, T.N. Kitsopoulos, and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **95**, 8753 (1991).
- [89] K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 249 (1990).
- [90] J. Schiedt and R. Weinkauff, *J. Chem. Phys.* **110**, 304 (1999).
- [91] G. Ganteför, H.R. Sieckmann, H.O. Lutz, and K.H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 293 (1990).
- [92] H.R. Sieckmann, C. Lüder, J. Faehrmann, H. Lutz, and K.H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D* **20**, 417 (1991).
- [93] T.G. Dietz, M.A. Ducan, D.E. Powers, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511 (1981).
- [94] Y. Liu, Q.-L. Zhang, F.K. Tittel, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **85**, 7434 (1996).
- [95] V.I. Karataev, B.A. Mamyurin, and D.V. Shmikk, *Soviet Physics* **16**, 1177 (1972).
- [96] B.A. Mamyurin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, and V.A. Zagulin, *Soviet Physics - JETP* **37**, 45 (1973).
- [97] W.C. Wiley and I.H. McLaren, *Rev. Sci. Ins.* **26**, 1150 (1955).

- [98] Lambda-Physik, *Excimer Laser Manual LPX120 Series*.
- [99] Spectra-Physics-Lasers, *Pulsed Ti:Sapphire Amplifier with Pulse Stretcher and Compressor: User Manual* (1993).
- [100] Spectra-Physics-Lasers, *Millennia Nd:YAG Laser User Manual* (1992).
- [101] Spectra-Physics-Lasers, *Pulsed Nd:YAG Lasers Instruction Manual GCR-12 -14 -16 -18* (1992).
- [102] G. Ganteför, W. Eberhardt, H. Weidele, D. Kreisle, and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4524 (1996).
- [103] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G.S. Icking-Konert, H. Handschuh, G. Ganteför, and W. Eberhardt, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 425 (1995).
- [104] J. Müller, B. Liu, A.A. Shvartsburg, S. Ogut, J.R. Chelikowsky, K.W.M. Siu, K.-M. Ho, and G. Ganteför, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1666 (2000).
- [105] C.Z. Wang, B.C. Pan, and K.M. Ho, *J. Phys.: Cond. Matt.* **11**, 2043 (1999).
- [106] A.A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M.F. Jarrold, and K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2167 (1999).
- [107] H. Kawamata, Y. Negishi, R. Kishi, S. Iwata, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **105**, 5369 (1996).
- [108] R. Kishi, H. Kawamata, Y. Negishi, S. Iwata, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **107**, 10029 (1997).
- [109] M. Iwamatsu, *J. Chem. Phys.* **112**, 10976 (2000).
- [110] A.A. Shvartsburg, *Fragmentation Energies of Si Anions*, Persönliche Mitteilung (1999).
- [111] T.v. Buuren, T. Tiedje, J.R. Dahn, and B.M. Way, *App. Phys. Lett.* **63**, 2911 (1993).
- [112] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg (2000).
- [113] S. Burkart, N. Blessing, and G. Ganteför, *Phys. Rev. B* **60**, 15639 (1999).
- [114] N. Pontius, P.S. Bechthold, M. Neeb, and W. Eberhardt, *Physical Review Letters*, vol.84, no.6, 7 Feb. 2000, pp.1132-5 **84**, 1132 (2000).

# Publikationen

Die mit • gekennzeichneten Publikationen sind bereits veröffentlichte Teilergebnisse aus dieser Arbeit, andere Veröffentlichungen sind mit ♦ gekennzeichnet.

## Artikel

- ♦ *Experimental verification of the high stability of  $Al_{13}H$ : a building block of a new type of cluster material?*  
S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför, G. Seifert  
Chem. Phys. Lett. **301** (1999), 546.
- *Direct Observation of the Dynamics of Electron Excitations in Molecules and Small Clusters*  
S. Minemoto, J. Müller, G. Ganteför, H.J. Münzer, J. Boneberg, and P. Leiderer  
Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 3554.
- *Spectroscopic Evidence for the Tricapped Trigonal Prism Structure of Semiconductor Clusters*  
J. Müller, B. Liu, A.A. Shvartsburg, S. Ogut, J.R. Chelikowsky, K.W.M. Siu, K.-M. Ho, and G. Ganteför  
Phys. Rev. Lett. **85** (2000), 1666.
- ♦ *A new experimental set up for cluster deposition using a pulsed arc cluster ion source*  
B. Klipp, M. Grass, J. Müller, U. Lutz, G. Ganteför, T. Schlenker, J. Boneberg, and P. Leiderer  
eingereicht bei Rev. Sci. Instrum. (2000)
- *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of  $Si_4^-$  to  $Si_{1000}^-$*   
M. Astruc Hoffmann, G. Wrigge, B. v. Issendorff, J. Müller, G. Ganteför, and H. Haberland  
eingereicht bei Euro Phys. J. D (2000)

## Vorträge

- ◆ *Quantisierung des Valenzbands in  $Au_nH_1^-$ -Clustern: einzelne Wasserstoffatome, die sich als Goldatom tarnen.*  
Jürgen Müller, Stefan Burkart und Gerd Ganteför  
 DPG Frühjahrstagung Molekülphysik 1999, Heidelberg 15. März - 19. März 1999
- *Vom HOMO-LUMO-Gap zur Bandlücke: Die elektronische Struktur von Siliziumclustern*  
Jürgen Müller und Gerd Ganteför  
 DPG Frühjahrstagung Molekülphysik 2000, Bonn 3. April - 7. April 1999
- *Structure of  $Si_n$  Cluster Anions: Comparison of Theory and Experiment*  
J. Müller and G. Ganteför, B. Liu and K. Ho, A.A. Shvartsburg and K.W.M. Siu, S. Ogut and J.R. Chelikowsky  
 55<sup>th</sup> International Symposium on Molecular Spectroscopy, The Ohio State University, Columbus, Ohio, USA, 12. Juni – 16. Juni 2000

## Poster

- ◆ *New experimental setup for the deposition of mass separated cluster ions*  
 B. Klipp, J. Müller, M. Grass, and G. Ganteför  
 ISSPIC 9 – 9<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne, Schweiz, 1. September – 5. September 1998
- ◆ *Sputtering of insulators using high energy cluster ions*  
 D. Stolcic, E. Oettinger, J. Müller, and G. Ganteför  
 ISSPIC 9 – 9<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne, Schweiz, 1. September – 5. September 1998
- ◆ *The change of the electronic structure of aluminum clusters upon hydrogen chemisorption*  
 S. Burkart, N. Blessing, J. Müller, B. Klipp, G. Ganteför, and G. Seifert  
 ISSPIC 9 – 9<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Lausanne, Schweiz, 1. September – 5. September 1998
- *Femtosekunden- Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Clusteranionen*  
 S. Minemoto, J. Müller, S. Burkart, R. Fromherz und G. Ganteför  
 Clustertreffen, Sassnitz auf Rügen, 27. September 1999 - 1. Oktober 1999
- ◆ *Änderung der elektronischen Struktur von Al-Clustern bei Wasserstoff-chemisorption*  
 S. Burkart, N. Blessing, J. Müller, B. Klipp, G. Ganteför und G. Seifert  
 Clustertreffen, Sassnitz auf Rügen, 27. September 1999 - 1. Oktober 1999



- *Structure of  $Si_n$  ( $n=9-50$ ) Cluster Anions: Candidate Species in the Medium Size Range*  
Gerd Ganteför, Jürgen Müller, Bei Liu, Kai-Ming Ho, Alexandre A. Shvartsburg, K.W. Michael Siu, Serdar Ogut, and James R. Chelikowsky  
ISSPIC 10 – 10<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Atlanta, USA, 11. Oktober – 15. Oktober 2000
- *Time Resolved Dynamics of Electronic Excitations in  $C_3^-$*   
Gerd Ganteför, Shinichirou Minemoto, Jürgen Müller, Roland Fromherz, Hans-Joachim Münzer, Johannes Boneberg, and Paul Leiderer  
ISSPIC 10 – 10<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Atlanta, USA, 11. Oktober – 15. Oktober 2000



## Danksagung

Mein Doktorvater **Prof. Gerd Ganteför** hat mir in den vergangenen dreieinhalb Jahren interessante und abwechslungsreiche Aufgaben beschert. Vielen Dank für die Gelegenheit mit vielen verschiedenen Aspekten des Forschungslebens in Berührung zu kommen.

**Prof. Paul Leiderer** danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die Bereitschaft das Koreferat zu übernehmen.

**Dr. Alexandre Shvartsburg** und viele andere haben mit ihrer jahrelangen Arbeit dazu beigetragen, meine Daten der Siliziumcluster in einen sinnvollen Zusammenhang zu stellen. Hier ist wieder einmal das Ganze mehr als die Summe seiner Teile.

**Dr. Shinichiro Minemoto** hat das neu aufgebaute Experiment zur zeitaufgelösten Spektroskopie zum vorliegenden Erfolg geführt. Vielen Dank für die interessante Zusammenarbeit. Nichts davon wäre möglich gewesen ohne den geliehenen Femtosekundenlaser. Vielen Dank an **Hajo Münzer**, **Dr. Johannes Boneberg** und **Prof. Paul Leiderer** für die „Nachbarschaftshilfe“.

Mein besonderer Dank gilt **den Mitarbeitern der AG Ganteför**, welche mich in vergangenen dreieinhalb Jahren tatkräftig unterstützt haben:

Ein weiteres unserer Experimente, die Clusterdeposition, hat sich für mich zu einer Art Hobby entwickelt. Vielen Dank an alle, die dieses mit mir vorangetrieben haben: **Stefan**, **Christina**, **Roland**, **Sandrine** und **Davor**, der aus dem Projekt ein erfolgreiches Experiment gemacht hat.

**Martin** und **Roland** haben mir einige ihrer Ergebnisse zur Verfügung gestellt, die zeigen, welche Fragestellungen als nächstes anzugehen sind.

**Eva**, **Roland**, **Bärbel**, **Peter** und **Gabriele** danke ich für die Fehlerjagt in diesem Manuskript. Ihr habt mich vor der Blindheit vor den eigenen Worten gerettet.

Ohne die Hiwis **Detlef, Peter, Oliver, Wolfgang, Thomas** und **Dimiter** wären viele meiner Ideen im Stadium eines Schaltplans oder einer Teilezeichnung steckengeblieben.

Die wissenschaftlichen **Werkstätten** der Universität haben alles in ihrer Macht stehende getan, um selbst meine diffusesten Ideen in funktionierende Geräte umzusetzen. Vielen Dank für den guten Service.

Meine Kollegen aus den Nachbararbeitsgruppen haben mich für die Dinge jenseits der Clusterphysik interessiert und meine Energie darauf gelenkt. Danke an **Claudi, Kalli, Hajo, Volker, Laurent, Andi** und **Uli** für die schöne Zeit.

Und noch jemand verdient meinen Dank: Ohne **Gabriele** wäre diese Arbeit viel schneller oder wohl nie fertig geworden.