

- Teilprojekt A1: **Zeitkontrolle ultraschneller chemischer Abläufe in Molekülen und Aggregaten**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Ludger Wöste**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 55566 FAX: 0049 30 838 55567
E-Mail: woeste@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>
- Teilprojektleiter: **Dr. Štefan Vajda**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 56122 FAX: 0049 30 838 55567
E-Mail: vajda@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>
- Teilprojektleiter: **Dr. Thorsten Marco Bernhardt (bis 12/1999 Dr. Thomas Leisner)**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 56122 FAX: 0049 30 838 55567
E-Mail: tbernar@pyhsik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>
- Fachgebiet: **Ultrakurzzeitspektroskopie, photochemische Reaktionen, Cluster**
- Keywords: **Femtosecond pump&probe spectroscopy, charge reversal spectroscopy (NeNePo), 'soft-landing' of clusters on surfaces, two photon photoemission spectroscopy, coherent control, photoinduced dynamics of metal clusters.**

Summary of results obtained during the first period, July 1998-2000

Project A1 was devoted to the analysis and control of simple photoinduced reactions in molecules and clusters on an ultrafast time scale. The investigations concentrated on small metal clusters and metal-ligand-complexes which offer the unique possibility to vary the system degrees of freedom continuously by tuning the cluster size. We employed femtosecond pump&probe techniques to characterize the ultrafast dynamical properties of different reaction systems. These investigations formed the foundation for the controlled manipulation of the nuclear motion along a desired path on the global potential energy surface via designed laser pulses. For this purpose the phase and amplitude of the laser pulses were optimized by means of a liquid crystal modulator and an evolutionary feedback algorithm. The obtained optimized pulse shapes allowed, on the other hand, to withdraw important information about the chosen reactive path and the molecules involved.

The general idea of ultrafast analysis and control was realized by using three closely related experimental approaches: (a) Gas phase dynamics of particles in excited electronic states; here the optimal control of state-selective and fragmentation reactions could be demonstrated for several clusters covering a range of vibrational degrees of freedom. (b) Gas phase dynamics of particles in the electronic ground state; intramolecular vibrational energy redistribution was examined as a function of the clusters size and fragmentation reaction control by ultrafast delayed light pulses could be achieved. (c) The dynamical response of supported size-selected metal clusters on ultrafast laser excitation was studied by two photon photoemission spectroscopy; a clear and unprecedented size dependence of the electronic and time resolved data could be revealed which, in conjunction with the investigated cluster reactivity, opens a whole new area of reaction control strategies.

Übersicht über die Ergebnisse aus der ersten Förderperiode, Juli 1998-2000

Ziel des Teilprojektes A1 war es, einfache lichtinduzierte Reaktionen in Molekülen und Clustern auf einer ultraschnellen Zeitskala zu analysieren und zu steuern. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei auf kleine Metallcluster und Metall-Liganden-Komplexe, welche die einzigartige Möglichkeit eröffnen, durch Veränderung der Clustergröße die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems kontinuierlich zu variieren. Als

Methode zur Charakterisierung verschiedener Reaktionssysteme kamen Femtosekunden-pump&probe-Techniken zum Einsatz. Diese Untersuchungen bildeten das Fundament für die kontrollierte Manipulation der Kernbewegung entlang eines gewünschten Reaktionsweges auf der globalen Energiehyperfläche mittels designer Laserpulse. Zu diesem Zweck wurden die Phase und die Amplitude der Laserpulse mit Hilfe eines Flüssigkristall-Modulators und evolutionärer Rückkopplungsalgorithmen optimiert. Die erhaltenen optimierten Pulsformen wiederum erlaubten den Rückschluß auf wichtige Informationen über den gewählten Reaktionsweg und die involvierten Moleküle.

Die generelle Idee der ultraschnellen Analyse und Kontrolle wurde durch drei eng miteinander verwandte experimentelle Ansätze verwirklicht: (a) Gasphasendynamik von Teilchen in elektronisch angeregten Zuständen; hier konnte im Fall verschiedener Cluster-Systeme mit unterschiedlicher Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden die optimale Kontrolle von zustandsselektiven Reaktionen und von Fragmentationsreaktionen demonstriert werden. (b) Gasphasendynamik von Teilchen im elektronischen Grundzustand; die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung wurde untersucht als Funktion der Clustergröße und die Steuerung einer Fragmentationsreaktion konnte mittels geeignet verzögerter ultraschneller Lichtpulse erreicht werden. (c) Das dynamische Verhalten massenselektiert auf Oberflächen deponierter Metallcluster nach einer ultraschnellen optischen Anregung wurde mit Hilfe der Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie studiert; es konnte eine klare, bisher noch nie beschriebene Abhängigkeit der elektronischen und zeitaufgelösten Meßdaten von der Clustergröße beobachtet werden, die, in Verbindung mit der ebenfalls untersuchten Clusterreaktivität, einen völlig neuen Ansatz zur Steuerung chemischer Reaktionen an Grenzflächen eröffnen.

Bericht über die letzte Förderperiode (Juli 1998 – 2000)

Einleitung

Im Rahmen des Teilprojektes A1 werden ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen in kleinen Molekülen mit Mitteln der fs-pump&probe-Spektroskopie charakterisiert und durch den Einsatz entsprechend geformter Laserpulse beeinflusst. Für die Untersuchung besonders geeignet sind Metallcluster. Sie sind schwach gebunden, sehr reaktiv /VLW99/ und ihre elektronischen Übergänge für die Anregung und Ionisation liegen in Wellenlängenbereichen, die mit gängigen fs-Lasersystemen leicht realisierbar sind. Zu Beginn der Untersuchungen standen zunächst sehr kleine Teilchen, bei denen die verschiedenen Reaktionsabläufe noch klar unterscheidbar sind, im Vordergrund des Interesses; und so untersuchten wir in der ersten Förderperiode Systeme wie z.B. Na₃, Na₂K, K₂Na, Ag₃, Ag₄, etc.. Durch deren progressive Vergrößerung, durch Anlagerung von Liganden bzw. durch Deposition auf Oberflächen sollte dann langsam die Anzahl der Freiheitsgrade erhöht werden, um sich so allmählich dem Verständnis komplexerer Systeme anzunähern. Die Untersuchungen führten wir in drei unterschiedlichen, sich ergänzenden methodischen Ansätzen, durch:

- 1) an freien Teilchen im elektronisch angeregten Zustand,
- 2) an freien Teilchen im elektronischen Grundzustand,
- 3) an sanft auf Oberflächen deponierten Teilchen.

Die hierfür durchgeführten apparativen Ausbauten sind im Kapitel 4) dieses Berichtes beschrieben.

1) Untersuchungen an freien Teilchen im elektronisch angeregten Zustand

In dem betreffenden Experimentaufbau werden die zu untersuchenden freien Partikel im Überschallmolekularstrahl in einem Zwei- bzw. Mehrphotonenprozeß mittels fs-Laserpulsen zunächst elektronisch angeregt (pump) und dann ionisiert (probe). So können sie massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Durch den Anregungspuls wird das Teilchen zunächst in einen instabilen, transienten Zwischenzustand versetzt, wodurch unterschiedliche,

sich zum Teil überlagernde Bewegungsabläufe wie Fragmentation, Vibration und intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR) in Gang gesetzt werden. Deren Verhalten, insbesondere die Abfolge verschiedener Fragmentationskanäle, hängt stark von der Wellenlänge und Pulsform des Anregungslasers ab. Sich verzweigende reaktive Abläufe können so bei geeigneter Wahl der Pulsparameter (Amplitude, Phase) gezielt beeinflusst werden. Ihr weiterer Ablauf ist dann durch den zeitlich verzögerten Probepuls, der das System durch Ionisation in einen stabilen, massenselektiv beobachtbaren Endzustand versetzt, abfragbar.

1.1 Steuerung der Moleküldynamik von elektronisch angeregtem Na_3

Besonders vielversprechend im Hinblick auf eine kontrollierte Beeinflussung seiner Schwingungsdynamik ist das von uns intensiv voruntersuchte System Na_3 . Schon 1993 konnten wir zeigen, dass bei Anregung seines elektronischen B-Zustandes mit Pikosekundenpulsen Pseudorotationsstrukturen erscheinen, während hingegen beim Einsatz von Femtosekundenpulsen die Signatur der symmetrischen Streckschwingung erkennbar ist /RVR96/. Abb. 1a zeigt das entsprechende pump&probe-Spektrum bei Anregung des Systems mit 100 fs-Pulsen bei einer Wellenlänge von 620 nm; darin erscheint mit einer charakteristischen Schwingungsdauer von $T_{\text{osz}} = 320$ fs die Streckschwingung des elektronisch angeregten B-Zustandes von Na_3 . Wird in dem Experimentaufbau jedoch der Anregungspuls durch manuelle Regelung eines Gitterpaar-Stretchers so verändert, daß sich ein negativ-linear phasenmodulierter Puls (downchirp) von 400 fs Länge ergibt, so erscheint - wie in Abb. 1b dargestellt - die Vibrationssequenz der Streckschwingung des elektronischen Grundzustandes mit einer Dauer von $T_{\text{osz}} = 230$ fs /VaW01/. Dieses Verhalten kann so erklärt werden, daß der kurzweilige Anteil des gechirpten Anregungspulses zunächst den B-Zustand anregt, und dann das System mit der folgenden langwelligeren Komponente des Chirps durch stimuliertes Raman-Pumpen in einen vibratorisch angeregten Zustand des elektronischen Grundzustandes versetzt. Die dort ausgelöste Wellenpaketdynamik ist so dann durch zweiphotonische Ionisation des Systems mit dem zeitversetzten Probepuls abfragbar.

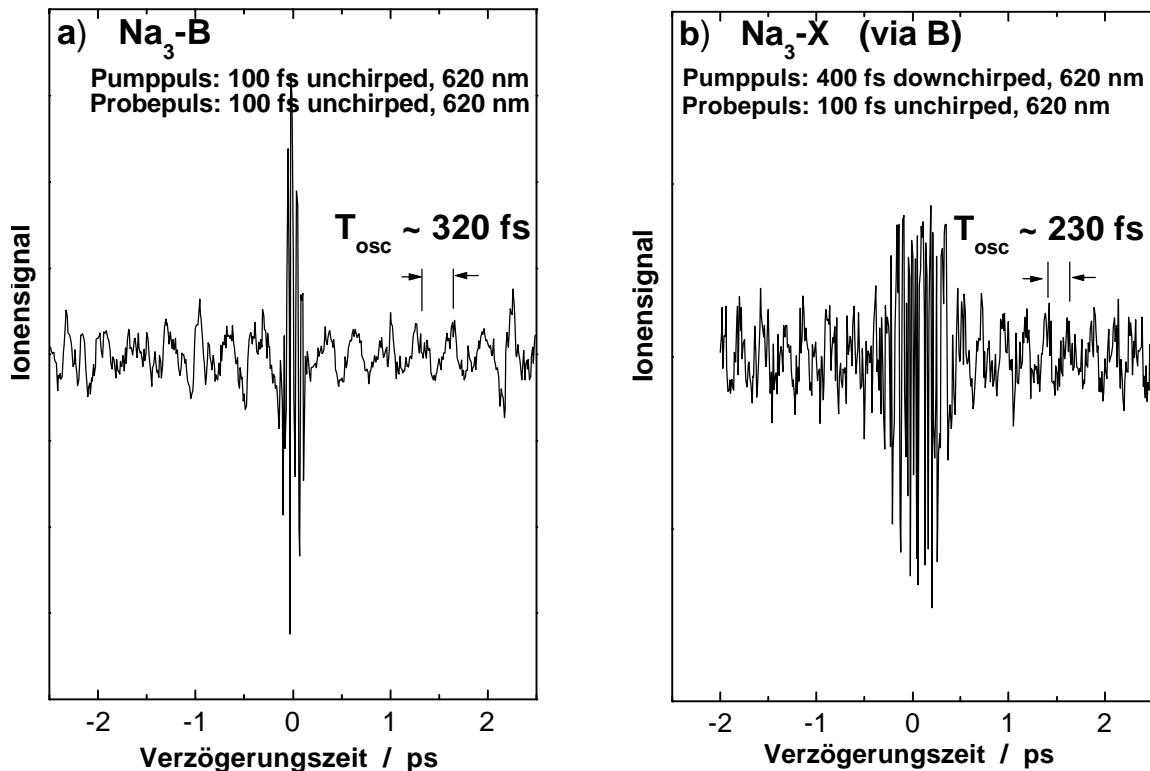


Abb. 1a: Pump&probe-Spektrum an Na_3 mit ungechirpten Laserpulsen. Dabei zeigt sich eine Vibrationssequenz des elektronisch angeregten B-Zustandes

Abb. 1b: Pump&probe-Spektrum an Na_3 mit gechirpten Laserpulsen. Dabei zeigt sich eine – via des B-Zustandes angeregte – Vibrationssequenz im elektronischen Grundzustand.

1.2 Steuerung der Fragmentationsdynamik am Na_2K

Im Gegensatz zu homonuklearen Trimer haben heteronukleare Trimere den Vorteil, daß bei Fragmentation des Systems aufgrund verschiedener Kerngrößen die Zerfallskanäle unterschieden werden können:



Damit ist es möglich, den Reaktionspfad in einen der beiden Kanäle zu steuern. Dabei nutzen wir aus, daß verschiedene Alkali-Trimere trotz der Fragmentation eine kohärente Schwingungsdynamik aufweisen, d. h. in einer verglichen zum Laserpuls sehr langen Zeitdauer ein definierter Schwingungszustand vorliegt /VRH98/. Damit kann die beobachtbare Wellenpaketdynamik für die Steuerung der Reaktion beeinflußt werden.

Entsprechende systematische fs-pump&probe-Messungen wurden im Wellenlängenbereich von 730 nm bis 850 nm am System Na₂K durchgeführt /VRH98, RLB00/. Wie in Abb. 2 zu sehen finden wir auf dem exponentiellen Zerfall des zeitabhängigen Ionensignals eine regelmäßige Oszillationsstruktur mit einer Periode von $\Delta t=500$ fs, die der Biegeschwingung des angeregten Na₂K Moleküls zugeordnet werden kann. Im Vergleich dazu zeigt das transiente Spektrum des NaK einen Anstieg, dessen Zeitkonstante der Zerfallskonstante des Na₂K entspricht. Der dominante Fragmentationskanal des Na₂K konnte daher als NaK + K identifiziert werden. Auch dem transienten Spektrum des NaK ist eine Oszillation überlagert, die mit $\Delta t=440$ fs der Wellenpaketoszillation des NaK im elektronisch angeregten A-Zustand entspricht.

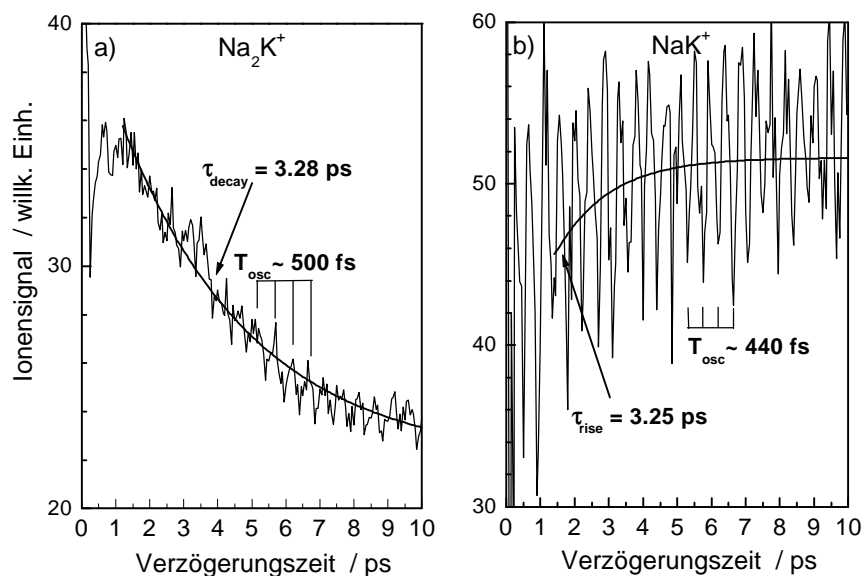


Abb. 2: Pump&probe Spektren von Na₂K (a) und NaK (b). Die Fragmentationszeit des Na₂K entspricht der Anstiegszeit des NaK. Die überlagerten Oszillationen zeigen eine Periode von $\Delta t=500$ fs beim Na₂K und $\Delta t=440$ fs beim NaK.

Zur Optimierung des Mutterionensignals bzw. eines Fragmentkanals wurde die in Kapitel 4.3 beschriebene Feedback Optimierung durchgeführt. Hierfür wurden beim System Na₂K Pulse einer zeitlichen Länge von 80 fs und einer spektralen Breite von 8.5 nm FWHM bei einer Zentralwellenlänge von 770 nm verwendet /VBK01, BML01/. Nachdem der Algorithmus konvergiert ist und das maximale Ionensignal gefunden wurde, findet die Charakterisierung der erhaltenen optimalen Pulsform statt. In Abb. 3 sind beispielhaft Anstieg und Konvergenz des Ionensignals für Na₂K (a) und NaK (b) während des Optimierungsexperiments gezeigt. Zu Beginn des Optimierungsverfahrens werden zufällige Phasen- und Amplitudenmuster erzeugt. Die resultierenden Pulse sind sehr lang und das Ionensignal daher sehr schwach.

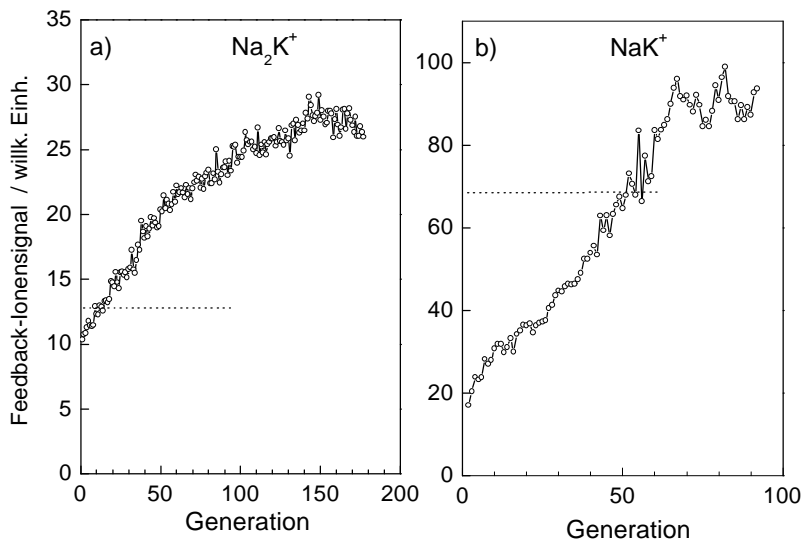


Abb. 3: Anstieg und Konvergenz des Ionensignals für Na_2K^+ (a) und NaK^+ (b) während des Optimierungsexperiments. Die gepunkteten Linien signalisieren die Ionenausbeuten, die mit einem nichtgechirpten Referenzpuls erzeugt werden.

Mit fortlaufender Optimierung nimmt das Ionensignal zu und konvergiert – wie in Abb. 3 dargestellt - nach 145 (a) bzw. 65 (b) Generationen. Während die Trajektorien und die Anzahl der Generationen bis zur Konvergenz experimentabhängig variieren, ist das erreichte maximale Ionensignal bei verschiedenen Durchgängen gleich. Die optimierte Ionenausbeute wird mit dem Ionensignal eines transformlimitierten Pulses gleicher Leistung verglichen. In Abb. 4 wird das Massenspektrum eines transformlimitierten Pulses (a) einem Massenspektrum gegenübergestellt, das mit dem optimierten Puls für maximale Na_2K -Ionenausbeute (b) aufgenommen wurde. Es ist deutlich ein Zuwachs des Na_2K^+ Ionensignals von über 250% zu erkennen. Im Falle des NaK konnte ein Zuwachs von über 50% gegenüber einem kurzen nicht modulierten Puls erzielt werden.

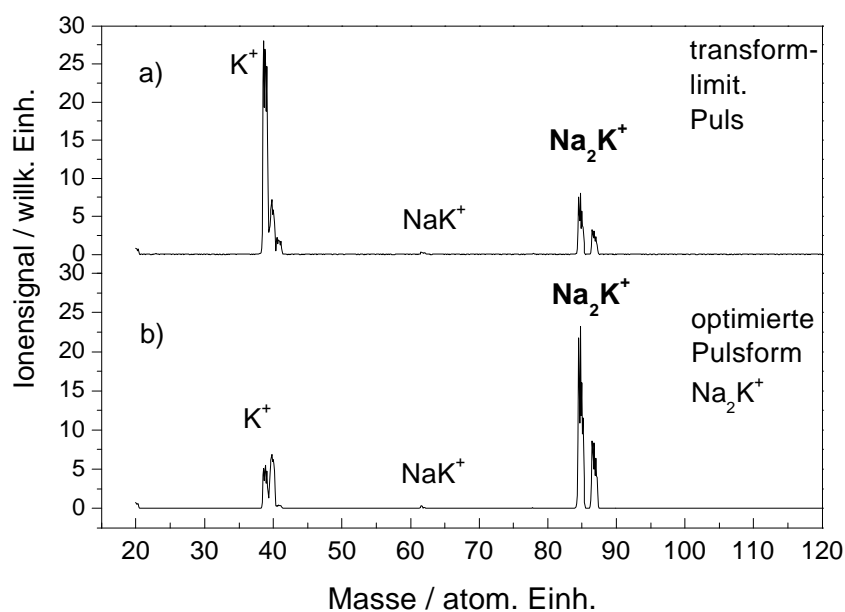


Abb. 4: Massenspektren aufgenommen mit (a) einem ungechirpten Femtosekundenpuls, und (b) mit dem optimierten Puls für maximale Ionenausbeute des Na_2K^+ .

Von zentraler Bedeutung ist die Frage, welche Information in der optimierten Pulsform enthalten ist. Sowohl bei der Na_2K^+ -Optimierung als auch beim NaK^+ ergeben sich jeweils Pulszüge bestehend aus mehreren Pulsen. Der zeitliche Abstand entspricht jedes Mal einem mehrfachen Halbzahligen der Schwingungsperiode des entsprechenden Moleküls im angeregten Zustand. Darüber hinaus deutet die Intensitätsverteilung der Pulse darauf hin, daß meist ein schwacher Puls von einem intensiveren gefolgt wird.

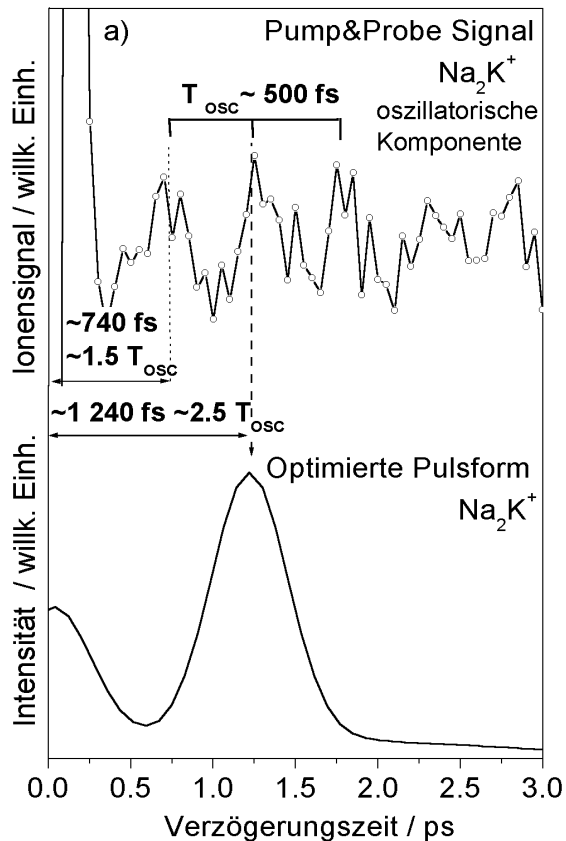


Abb. 5a: Vergleich der Oszillationskomponente des zeitabhängigen pump&probe Na_2K^+ -Signals mit der optimalen Pulsform, die nach der Optimierung des Na_2K^+ -Ionensignals erhalten wurde.

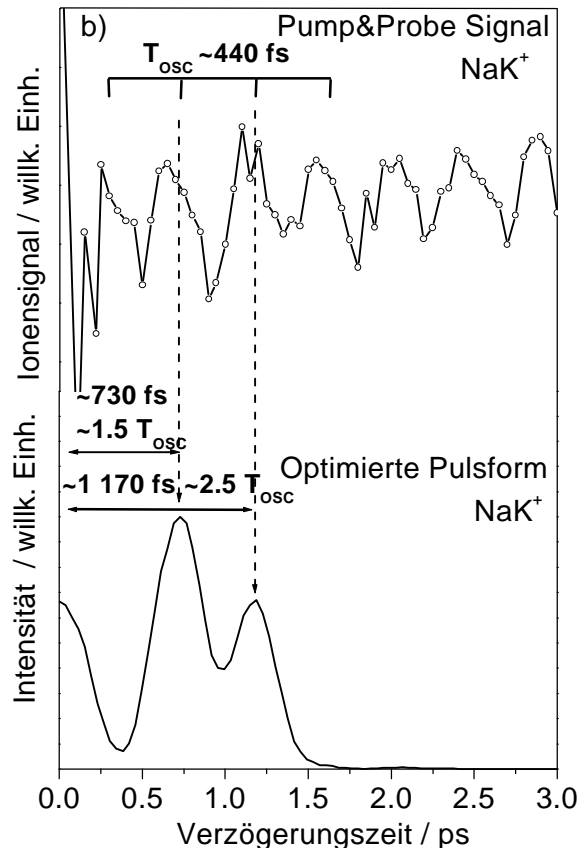


Abb. 5b: Vergleich des zeitabhängigen pump&probe- NaK^+ -Signals mit der optimalen Pulsform, die nach der Optimierung des NaK^+ -Ionensignals erhalten wurde.

Im unteren Teilbild der Abb. 5b ist die Pulsform dargestellt, die bei der Optimierung der NaK^+ -Ionenausbeute erhalten wurde. Es ist ein Pulszug bestehend aus 3 Pulsen, wobei der zentrale Puls deutlich intensiver ist als der erste und der letzte Puls. Der Abstand zwischen den ersten beiden Pulsen entspricht 1,5 Oszillationsperioden des Wellenpakets im angeregten Zustand des NaK , während zwischen dem zweiten und dem dritten Puls die Zeit einer

einfachen Oszillationsperiode vergeht. Zusammen mit der Intensitätsverteilung der Pulse ergibt sich auch hier wieder das Bild einer optimierten pump&probe Abfolge. Während der erste Puls das Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt des angeregten Zustand präpariert, ionisiert der zweite stärkere Puls das Molekül effektiv am äußeren Umkehrpunkt. Der dritte Puls ionisiert nach einer weiteren Oszillationsperiode die verbliebenen noch nicht ionisierten Moleküle. In welcher Form das Wellenpaket vom ersten Puls präpariert wird, hängt von der Phasenstruktur des Pulses ab. Aus der zeitlichen Phase $\phi(t)$ des Pulses kann auf den Chirp, d.h. eine zeitabhängige instantane Wellenlänge des Lichtfeldes, geschlossen werden. Wir erhalten für den ersten Puls einen kubischen down-Chirp und für die beiden anderen einen quadratischen down-Chirp. Wegen der Anharmonizität des Potentials kommt es zu einer Dispersion des Wellenpakets und damit zu einer reduzierten Ionisationseffizienz aus dem angeregten Zustand. Der erste Puls ist wegen des deutlichen down-Chirps zeitlich gestreckt. Pumppulse mit down-Chirp können eine Fokussierung des Wellenpakets an verschiedenen Orten der involvierten Potentialenergieoberfläche erzeugen.

Es wurden zahlreiche Optimierungsexperimente am System $\text{Na}_2\text{K}/\text{NaK}$ durchgeführt. Nicht alle endeten mit intuitiv verständlichen Pulsformen. Die FROG Spur solch einer nicht-intuitiven Pulsform ist in Abb. 6 dargestellt. Die zeitliche Verschiebung zwischen den einzelnen Pulselementen von ca. 300 fs korreliert nicht mit solchen Eigenfrequenzen des Moleküls, die in den pump&probe Experimenten beobachtet wird. Hier spielt wahrscheinlich die Phase der Pulselemente bzw. die Ankopplung weiterer Moden eine wichtige Rolle.

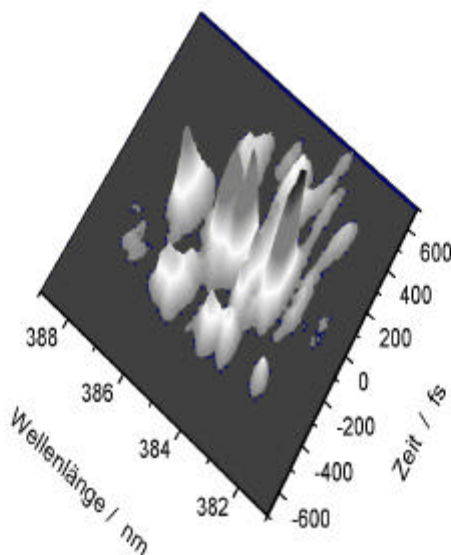


Abb. 6: SHG FROG Spur einer nicht-intuitiven Pulsform eines Optimierungsexperimentes am Na_2K . Die zeitliche Separation der Pulselemente (~ 300 fs) zeigt keine Korrelation zu der in pump&probe Spektren beobachtbaren Wellenpaketdynamik des Systems.

1.3 Steuerung der Fragmentationsdynamik am $MnCp(CO)_3$

Die Fragmentierung ligandenbedeckter Übergangsmetallcluster wie Mangan-Cyclopentadienyl-Tricarbonyl (s. Abb. 7) stellt ein Beispiel für eine Reaktion mit deutlich erhöhter Anzahl von Freiheitsgraden dar. Bei Anregung des Systems mit 100 fs-Laserpulsen auf einer zentralen Wellenlänge von 400 nm wurde bereits bei geringer Laserintensität eine Sättigung der Multiphotonenionisationssignale beobachtet. *Ab initio*-Rechnungen der Arbeitsgruppe Manz (Teilprojekt C1) zufolge liegen die ersten beiden elektronisch angeregten Zustände von $MnCp(CO)_3$ in diesem Spektralbereich. Dabei stimmt die gemessene Lebensdauer des Muttermoleküls von 66 fs – siehe Abb. 7 – sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 63 fs /DFG01, VRK01/ überein. Die darüber hinaus dargestellten transienten Signalverläufe der kleineren Fragmente reflektieren die Dynamik weiteren Ligandenverlustes. Deren zeitlicher Ablauf hängt jedoch empfindlich von der Wahl der experimentellen Parameter ab. So zeigte sich bei Anregung des Systems mit intensiven Laserpulsen ein sehr starker Einfluss der Laserwellenlänge, der Pulsenergie und der linearen Phasenmodulation (Chirp) auf die relative Fragmentausbeute /Ros00, VRW01/, wobei mit zunehmender Pulsenergie (Abb. 8) und Pulsdauer (Abb. 9) die Ausbeute der Endprodukte (Mn, MnCp) stark zunimmt.

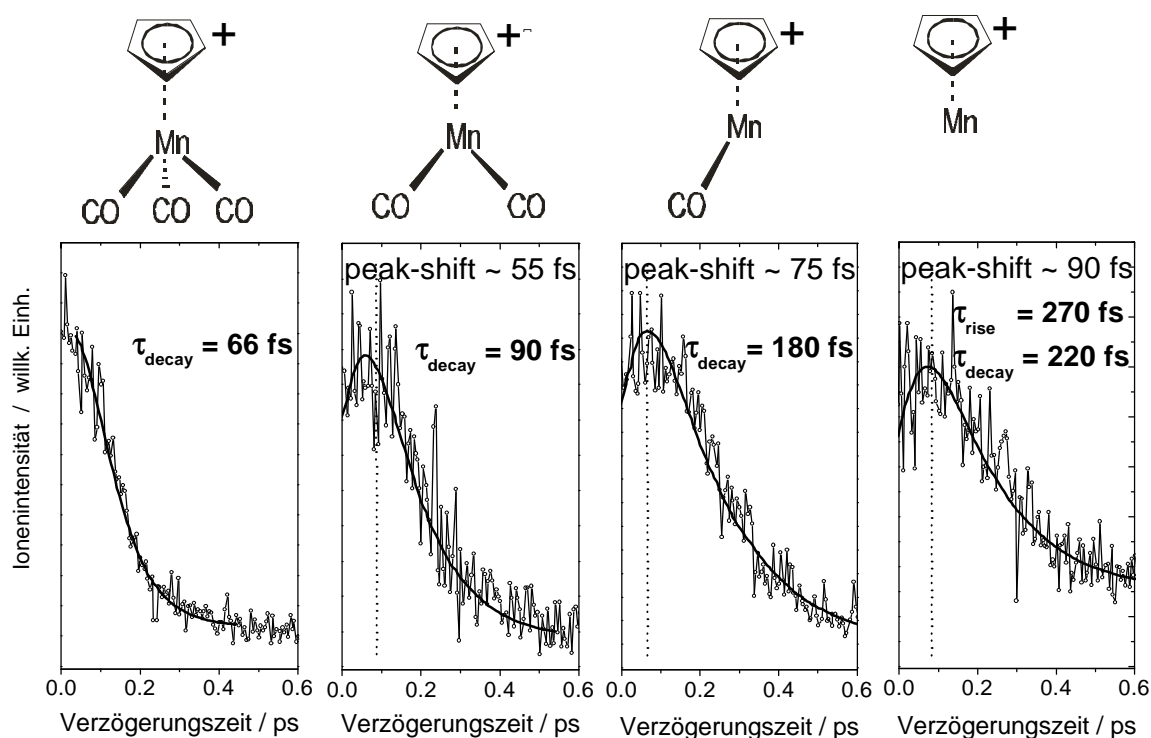


Abb. 7: Transienten der Photofragmentation von $MnCp(CO)_3$ ($I_{\text{pump}} = 402.5 \text{ nm}$, $I_{\text{probe}} = 805 \text{ nm}$).

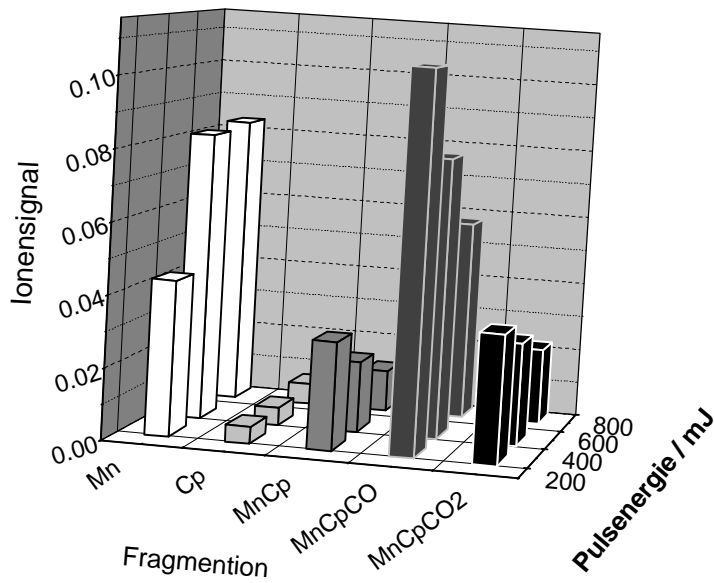


Abb. 8: Dreidimensionale Darstellung der Pulsenergie-abhängigen Fragmentationenausbeute in $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ bei Anwendung von 100 fs Laserpulsen einer zentralen Wellenlänge von 800 nm. Mit zunehmender Pulsenergie nimmt die Ausbeute der Endprodukte deutlich zu.

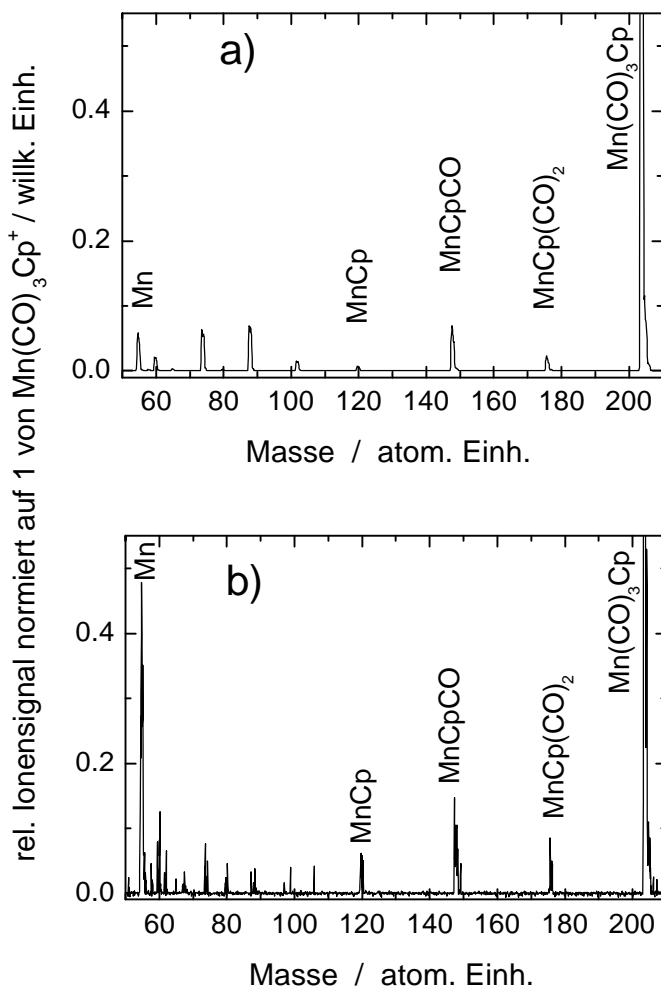


Abb. 9: Einfluß der Pulslänge auf die Fragmentationenausbeute in $\text{MnCp}(\text{CO})_3$ bei Anwendung von Laserpulsen einer zentralen Wellenlänge von 800 nm. Die Pulslänge wurde durch manuelle Einstellung des Stretcher-Compressor Gitters geändert. In der Abbildung sind zwei typische Massenspektren dargestellt: eines wurde bei Anwendung eines ca. 120 fs langen, nicht geschirpten Laserpulses erzeugt (a); und eines bei Anwendung eines ca. 1.9 ps langen, down-chirped Laserpulses (b). Die Pulsenergie betrug in beiden Fällen 1.3 mJ.

Für ein detailliertes Verständnis der implizierten Multiphotonen-Ionisations- und Dissoziationsprozesse sind Untersuchungen an vorselektierten neutralen und geladenen Precursoren geplant. Das System stellt wegen seines sensiblen Fragmentationsverhaltens einen interessanten Kandidaten für ein – qualitatives – Kontrollexperiment dar. Die aktive Steuerung wurde mit 100 fs-Laserpulsen (800 nm) im Hinblick auf eine maximale Ausbeute beispielweis des Mutterions $\text{MnCp}(\text{CO})_3^+$ bzw. des Fragmentions $\text{MnCp}(\text{CO})^+$ durchgeführt. Abb. 10 zeigt die dabei erhaltenen optimierten Pulsformen. Sie führten zu einer 70%igen Erhöhung des $\text{MnCp}(\text{CO})/\text{MnCp}(\text{CO})_3$ -Signalverhältnisses.

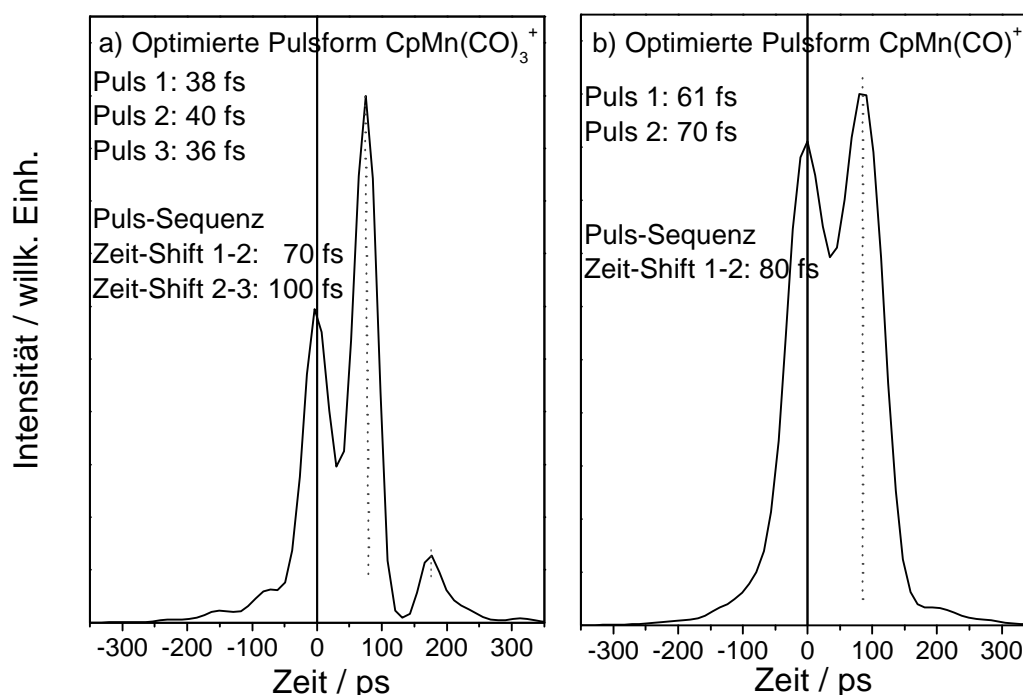


Abb 10: Optimierte Pulsformen zur maximalen Erzeugung von a) $\text{MnCp}(\text{CO})_3^+$ bzw. b) $\text{MnCp}(\text{CO})^+$ aus $\text{MnCp}(\text{CO})_3$

1.4 Analyse der Fragmentationsdynamik am $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$

Als weiteres Beispiel eines ligandenbedeckten Übergangsmetallclusters wurde in Kollaboration mit Prof. K. Seppelt auch Eisen-Dicarbonyl-Dinitrosyl, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, untersucht. Die beobachtete Fragmentationsdynamik wurde erneut durch die Messung von pump&probe-Spektren bestimmt (Abb. 11). Die ermittelten Werte (50-500 fs) deuten ebenfalls auf eine ultraschnelle Ligandenabspaltung hin, wobei jedoch das Zwischenprodukt $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})$ eine relativ lange Lebensdauer von etwa 200 fs hat und daher ein potentielles Modellsystem für eine selektive Ligandenabspaltung darstellt.

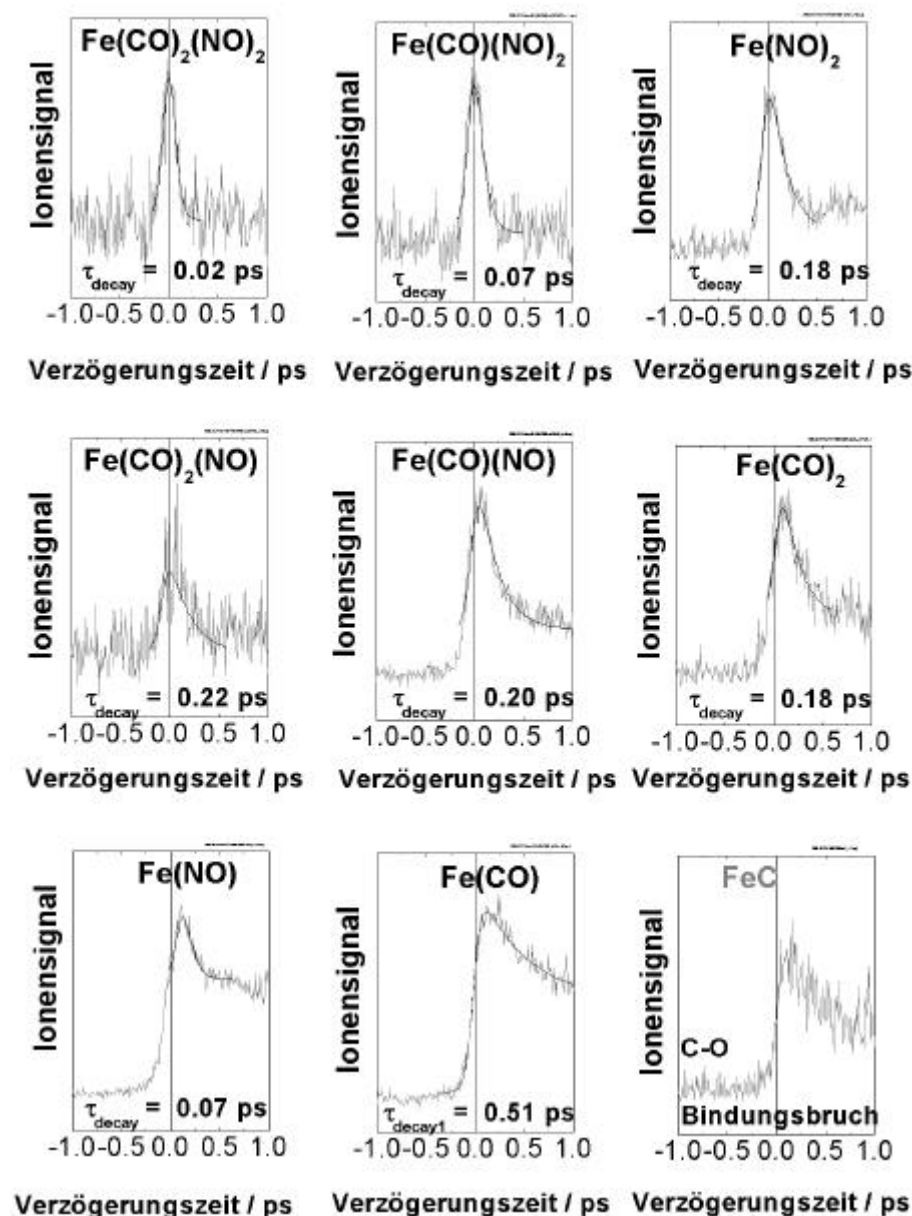


Abb. 11:
Transienten der Photofragmentation von $\text{Fe(CO)}_2(\text{NO})_2$ ($I_{\text{pump}} = 402.5 \text{ nm}$, $I_{\text{probe}} = 805 \text{ nm}$). Zusätzlich zu der Ligandenabspaltung wurde auch C-O Bindungsbruch beobachtet (rechts unten)

1.5 Erzeugung von nichtstöchiometrischen Natriumfluoridclustern

Zur Vorbereitung von pump&probe-Experimenten an nichtstöchiometrischen Natriumfluoridclustern ist es uns gelungen, diese Cluster durch chemische Reaktion zu erzeugen und massenspektrometrisch nachzuweisen (Abb. 12) Diese Cluster stellen ausgezeichnete Modellsysteme zur Untersuchung der Wellenpaketdynamik in der Nähe konischer Durchschneidungen dar. Soll beispielsweise die Reaktionsausbeute an

Grundzustandsprodukten optimiert werden, so muß das Wellenpaket vom Anregungspuls über den angeregten Zustand durch die konische Durchschneidung gedrängt werden [1]. Über die erhaltenen Pulsformen wird es möglich sein, experimentell einen Zugang zum Verlauf der mehrdimensionalen Potentialenergiehyperfläche im Bereich konischer Durchschneidungen zu erhalten.

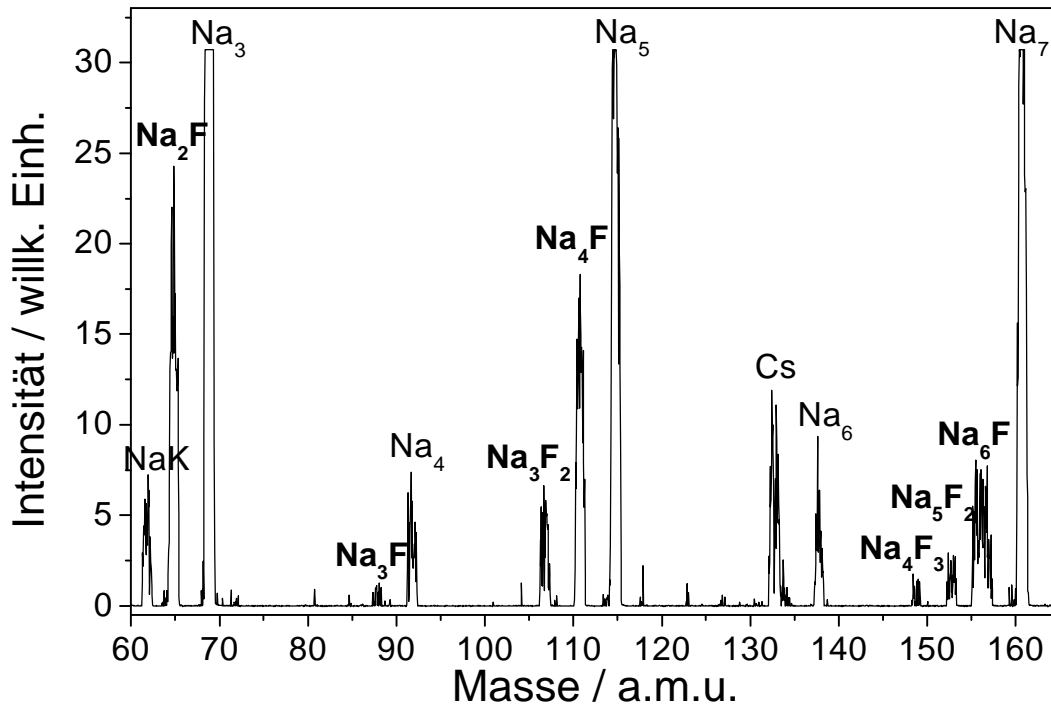
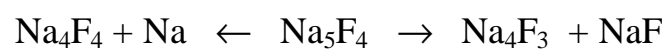


Abb. 12: Massenspektrum nichtstöchiometrischer Natriumfluoriden

In Verbindung mit den theoretischen Berechnungen des TP C2 können somit neuartige Einblicke in eines der fundamentalen Konzepte der modernen Photochemie gewonnen werden. Außerdem, bieten sich diese Cluster als ein potentielles Modellsystem für die selektive Fragmentation an. Z.B. im Fall der Na_5F_4 -Cluster planen wir in enger Zusammenarbeit mit dem TP C2 eine gezielte Kontrolle der Fragmentation im elektronisch angeregtem Zustand:



2) Untersuchungen an freien Teilchen im elektronischen Grundzustand

Cluster stellen ein ideales Untersuchungsobjekt dar, wenn die Eigenschaften der Materie als Funktion der definierten Anzahl der Freiheitsgrade des Systems studiert werden sollen. Da bei der Clustersynthese jedoch im allgemeinen eine breite Verteilung an Clustergrößen erhalten wird, muß, um die Systemfreiheitsgrade exakt zu definieren, eine genaue Selektion der Cluster mit der gewünschten Größe bzw. Masse erfolgen. Dies ist relativ einfach im Fall geladener Cluster zu realisieren, stellt jedoch eine äußerst schwierige Aufgabe dar, wenn neutrale massenselektierte Cluster untersucht werden sollen. Neutrale Systeme im elektronischen Grundzustand sind jedoch nicht zuletzt aus theoretischer Sicht besonders interessant. Von unserer Arbeitsgruppe werden daher zwei experimentelle Ansätze zur Untersuchung und Steuerung der Dynamik neutraler massenselektierter Cluster verfolgt: Zum einen die im folgenden erläuterte NeNePo-Spektroskopie, zum anderen die sanfte Deponierung der Cluster auf einer Substratoberfläche (Abschnitt 3). Beide Experimente werden in einer Mehrfachquadrupol-Apparatur durchgeführt, welche schematisch in Abb. 13 dargestellt ist. Hierbei werden zunächst geladene Metallcluster hergestellt, welche mittels eines Quadrupol-Massenfilters gröbenselektiert werden können. Die Neutralisation der Cluster erfolgt dann in den verschiedenen Experimenten entweder durch einen ultrakurzen ersten Laserpuls in der Gasphase oder durch den Kontakt mit der Oberfläche bei der Deponierung.

2.1 Temperaturabhängige NeNePo-Spektroskopie an Silberclustern

Mit Hilfe der neu aufgebauten temperaturvariablen Oktopol-Ionenfalle als Teil der Mehrfachquadrupol-Apparatur (siehe Abb. 13) war es in der letzten Förderperiode erstmalig möglich, die Dynamik intramolekularer Energieumverteilungsprozesse als Funktion der inneren Energie des Systems zu untersuchen. Diese Studien bilden eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Beeinflussung der Reaktionsdynamik. Unter Anwendung der von unserer Arbeitsgruppe entwickelten NeNePo(Negativ-Neutral-Positiv)-Spektroskopie ist es möglich, ausgehend vom massenselektierten, negativ geladenen Clusterion, durch Neutralisierung mit einem ersten ultrakurzen Laserpuls (Pumpimpuls), ein Wellenpaket auf der Potentialfläche des neutralen Grundzustandes des Systems zu präparieren. Die Beobachtung

der Wellenpaketdynamik in Echtzeit wird durch Ionisierung mit dem Abtastpuls in den positiven Ladungszustand und die anschließende massenspektrometrische Detektion möglich. Durch Variation der Anionentemperatur kann der Grad an Kohärenz in der Dynamik des Grundzustands-Wellenpaketes gezielt verändert werden. Dieser Parameter soll zukünftig zur Unterscheidung zwischen kohärenter und nicht kohärenter Kontrolle der Molekülbewegung dienen.

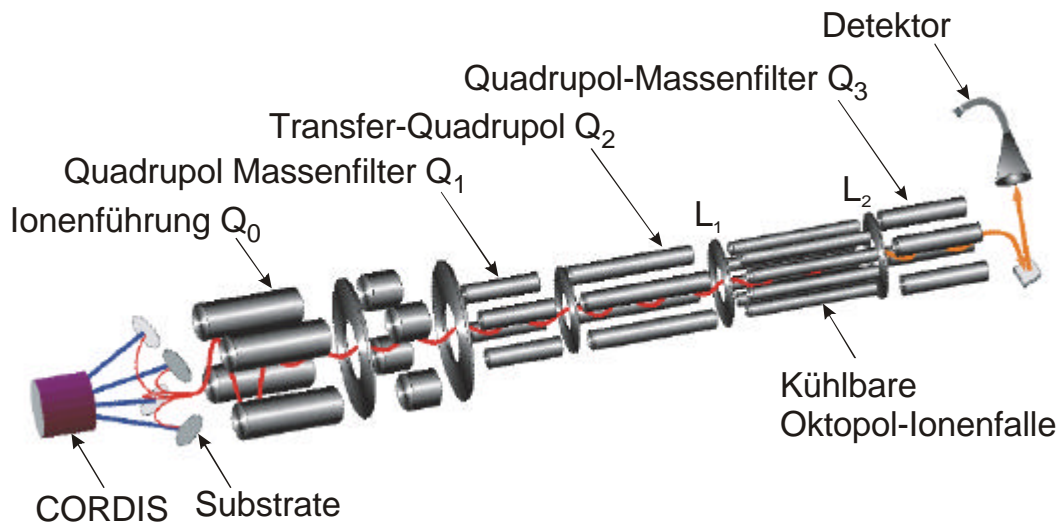


Abb. 13: Experimentelle Anordnung der Mehrfachquadrupol-Apparatur mit temperaturvariabler Oktopol-Ionenfalle. Die Clusterionen werden aus den Substraten mittels vier von einer CORDIS (Cold Reflex Discharge Ion Source) erzeugter Xe-Ionenstrahlen herausgeschlagen, massenselektiert (Q_1) und durch Führungsquadrupole (Q_0 und Q_2) in die Ionenfalle geleitet. Die Produktionsanalyse findet mit dem Massenfilter Q_3 statt. Die Laserstrahlen werden detektorseitig entlang der Längsachse des Systems eingestrahlt.

Mit der NeNePo-Methode wurden intensiv Silbercluster mit bis zu fünf Atomen untersucht. Im Fall des Silbertrimers konnte eine Isomerisierung des neutralen Moleküls aus der linearen Konfiguration des Anions hin zur stumpfwinkligen Gleichgewichtskonfiguration untersucht werden [LVW99, VWB98]. Hierbei konnten wir zeigen, daß die Temperatur des Anions einen starken Einfluß auf die beobachtete Dynamik des erzeugten Neutralteilchens hat (siehe Abb. 14) [HKS00].

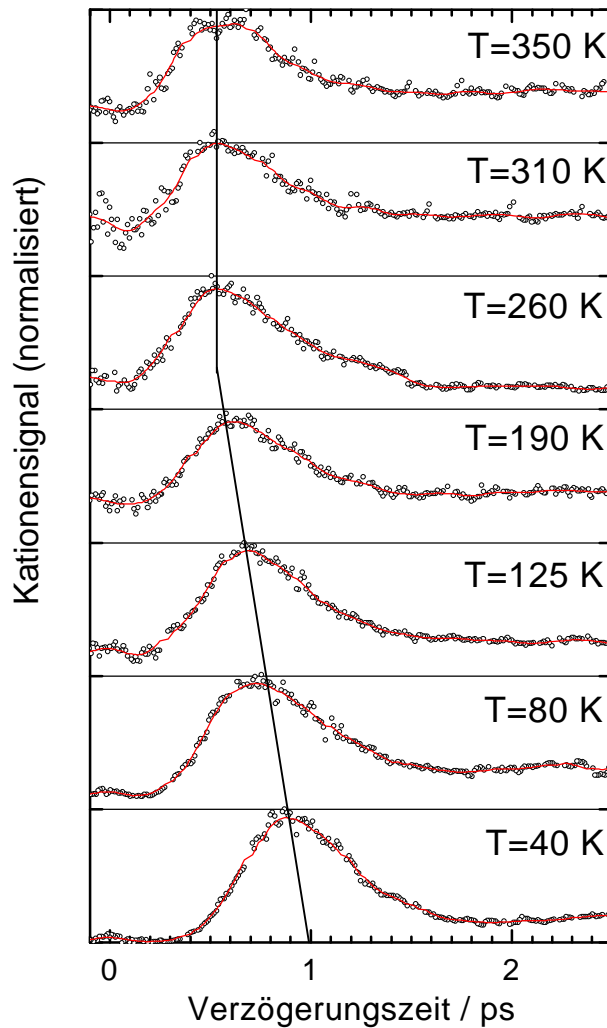


Abb. 14: NeNePo-Transienten von Ag_3 bei verschiedenen Temperaturen und einer Laserwellenlänge im Bereich von 408 nm für Pump- und Probepuls.

Ein Maximum in der Kationenausbeute tritt jeweils dann auf, wenn sich das neutrale Molekül in einer Konfiguration befindet, aus der die Ionisation resonant über einen elektronisch angeregten Zustand des Silbertrimers erfolgen kann. Wie in Abb. 14 ersichtlich, verschiebt sich dieses Maximum mit fallender Anionentemperatur zu späteren Zeiten und seine Breite verringert sich etwas. Dies kann durch den zunehmenden Anteil der Ionen erklärt werden, die vor dem Photodetachment im Vibrationsgrundzustand des Anions vorliegen, und die langsamer isomerisieren als die vibrationsangeregten Moleküle. Durch Variation der Ionisationswellenlänge ist es möglich, die Moleküldynamik über einen größeren Bereich der Potentialenergiefläche zu verfolgen. Abb. 15 zeigt eine Zusammenfassung der so erhaltenen Resultate für hohe und niedrige Temperaturen. Wir erkennen auch hier die schnellere Molekülbewegung bei hohen Anfangstemperaturen. Es ist auffällig, daß die Lage des Intensitätsmaximums in beiden Fällen schon bald nicht mehr von der Verzögerungszeit abhängt. Das bedeutet, daß die kohärente Moleküldynamik sehr schnell zum Erliegen kommt.

Da man davon ausgehen kann, daß sich die Trimer-Anionen bei einer Temperatur von 20 K im Vibrationsgrundzustand befinden, kann dies nicht auf die mangelnde Kohärenz des Ausgangszustandes zurückzuführen sein, sondern reflektiert die komplexe Potentialenergiefläche des Silbertrimers, die zu einer extrem schnellen Vibrationsenergieumverteilung und damit zu einem scheinbaren Verlust der Kohärenz führt. Dieser Prozeß der intramolekularen Energieumverteilung findet während der Kollision der beiden Endatome des anfangs linearen Trimers statt, die bei Raumtemperatur ca. 700 fs, bei einer Anfangstemperatur von 20 K ca. 1.2 ps nach dem Photodetachment erfolgt. Diese Interpretation wird auch durch die exzellente Übereinstimmung der Tieftemperatur-NeNePo-Transienten mit den im TP C2 durchgeführten, vollständig quantenchemischen Simulationen gestützt. Das Verständnis dieser extrem schnellen intramolekularen Energieumverteilungsprozesse ist von essentieller Bedeutung für die angestrebte Beeinflussung der Dynamik durch kohärente Kontrolle.

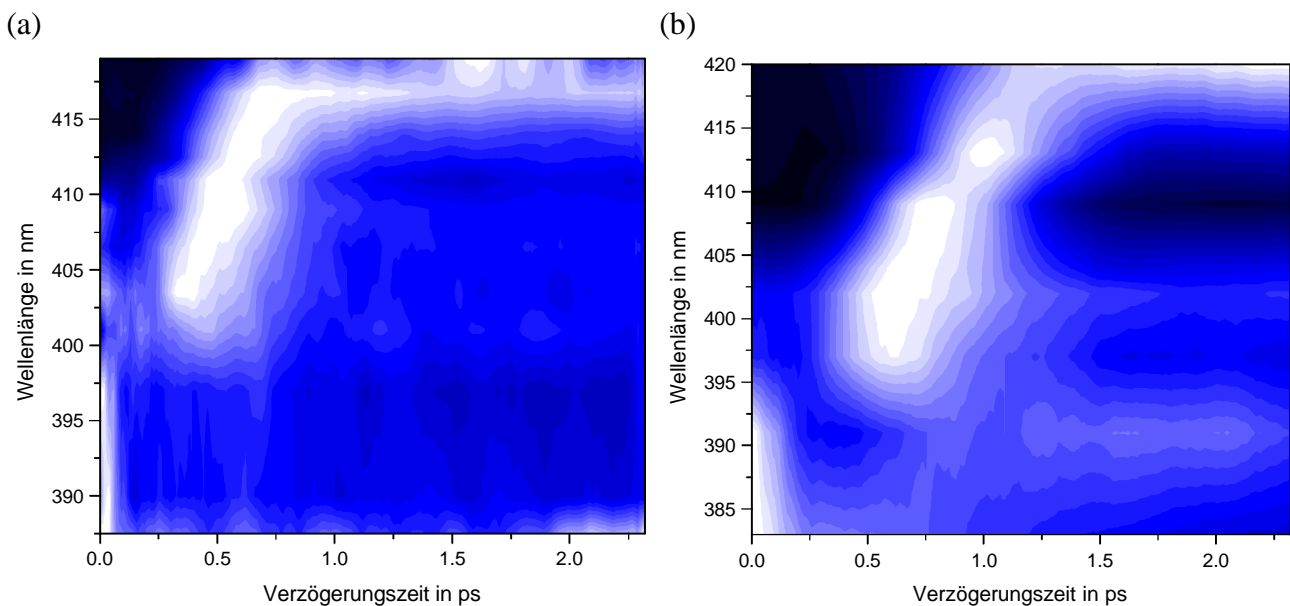


Abb.15: Graustufendarstellung der NeNePo Kationenintensität für Ag_3 als Funktion der Verzögerungszeit, der Wellenlänge des Probepulses, und der Anionentemperatur.

(a) bei Raumtemperatur, (b) bei 20K, Längere Wellenlängen entsprechen einem stärker gewinkelten Trimer

Die Steuerung der Reaktionsdynamik nach Schwingungsanregung gelang bei der Fragmentierung des Silbertrimers unter Verwendung besonders intensiver Laserpulse. Hier wurde die Verzögerungszeit als Kontrollparameter für die Selektion der bei der Umladung entstehenden Produkte eingesetzt. Abb. 16a zeigt die unterschiedliche Dynamik der

Produktionen nach Anregung von Ag_3^+ mit hohen Pumplaserintensitäten und in Abb. 16b ist die relative Ausbeute des Reaktionsproduktes Ag_2^+ als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt /Hes99/.

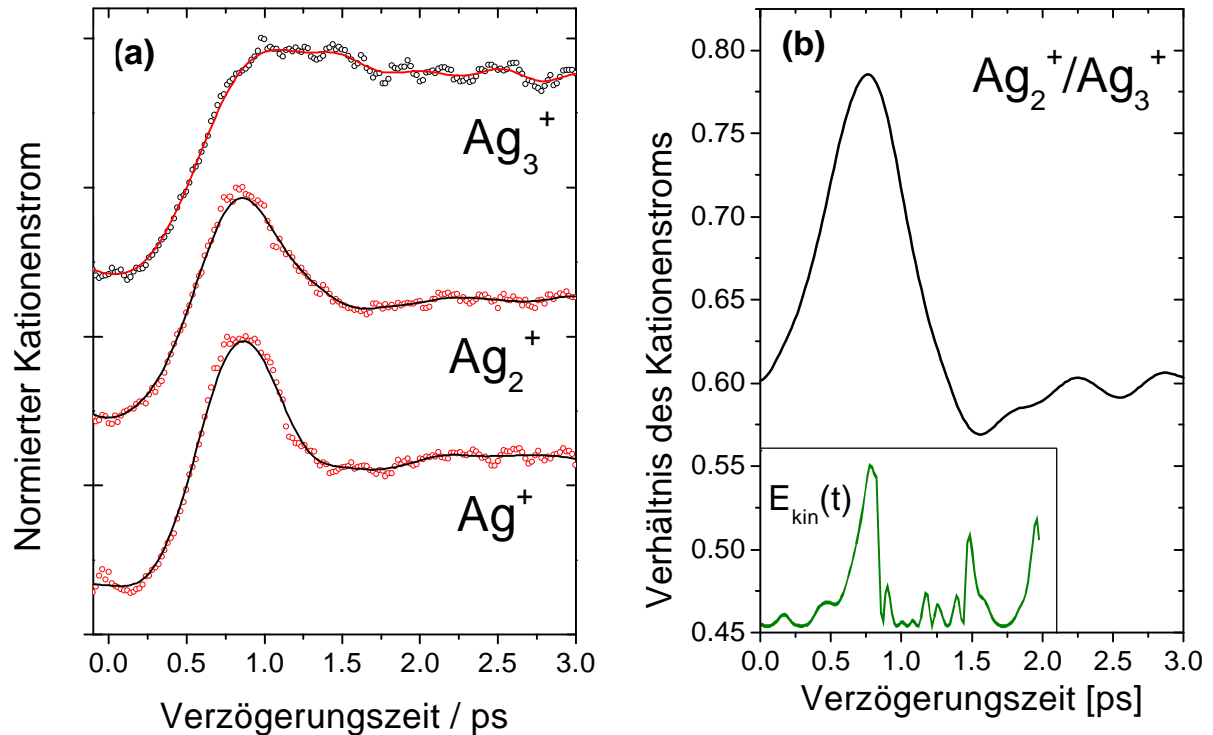


Abb. 16: (a) Die normierten transienten Signale der Produkte des NeNePo-Experimentes an Ag_3^+ bei einer Wellenlänge von 416 nm und (b) die Ausbeute an Ag_2^+ normiert auf die Intensität des nicht fragmentierten Kations Ag_3^+ als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Abtastpuls, verglichen mit der momentanen kinetischen Energie in der Biegeschwingung (Insert, TP C2)

Wir finden ein Maximum in der Fragmentationenausbeute, wenn die Ionisation 750 fs nach dem Photodetachment durchgeführt wird. Dies ist gerade der Zeitpunkt an dem die kinetische Energie in der Biegeschwingung des neutralen Moleküls maximal ist (vergleiche Insert in Abb. 16b). Wir nehmen daher an, daß diese Vibrationsenergie bei der Ionisation in das Kation transferiert wird, und dort zu einer erhöhten Fragmentationswahrscheinlichkeit führt. Dies zeigt, daß eine Laserkontrolle selbst im Fall einer ultraschnellen intramolekularen Energieumverteilung wie sie für das Silbertrimer charakteristisch ist (siehe oben) gelingen kann, wenn die Steuerung schnell genug eingreift.

Durch NeNePo Experimente bei niedrigen Temperaturen konnte erstmals auch für Silbertetramere eine kohärente Molekulardynamik nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Silbertrimer wurde hier, trotz der Zunahme der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade, eine

langanhaltende Oszillation des Wellenpaketes in nur einer Schwingungsmode beobachtet (siehe Abb. 17) /HAL01/. Es sind dabei Schwebungsmuster erkennbar, wie sie für eine Interferenz zweier energetisch benachbarter Zustände charakteristisch sind. Dies konnte im Vergleich mit im TP C2 durchgeführten Berechnungen durch die rhombische Struktur des neutralen Tetramers erklärt werden. Die speziellen Bindungsverhältnisse im Silbertetramer bedingen somit eine klar unterdrückte ultraschnelle intramolekulare Energieumverteilung trotz der Vergrößerung des Systems gegenüber dem Trimer und bieten daher einen hervorragenden Ansatzpunkt für weitere Optimierungsexperimente /Hes99/.

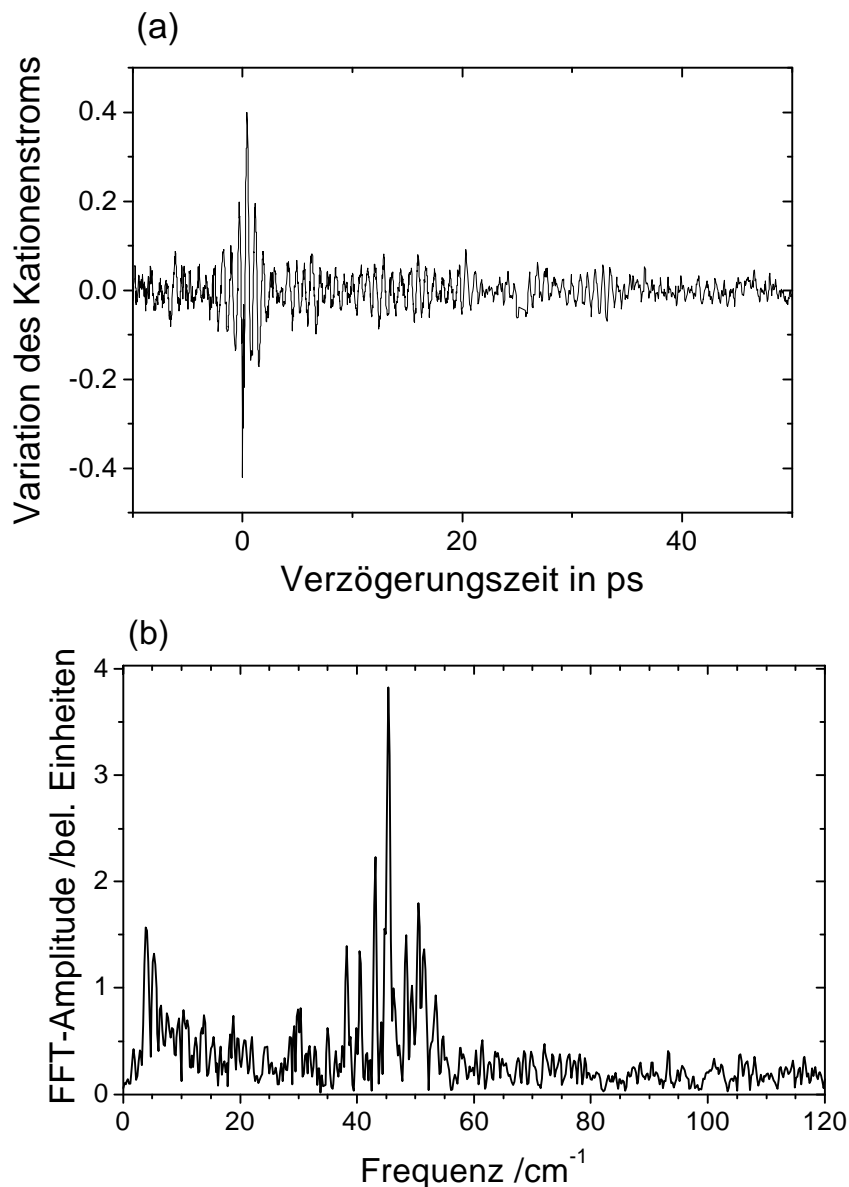


Abb. 17: (a) Transientes Signal des Silbertetramer-Kationenstromes.
(b) Fouriertransformierte des Signales.

2.2 Reaktionskinetik kleiner Edelmetallcluster in der Oktopol-Ionenfalle

Zur Vorbereitung der geplanten Erweiterung der NeNePo-Methode auf reaktive Metallcluster-Adsorbat-Systeme wurden von uns Experimente zur Reaktivität und Reaktionskinetik von Metallclustern mit einfachen Molekülen durchgeführt. Kleine Metallcluster weisen eine einzigartige größenabhängige Aktivität in wichtigen chemischen Reaktionen auf [2]. Unter Ausnutzung der temperaturvariablen Oktopol-Ionenfalle gelang es uns im Fall kleiner Silber- und Goldcluster erstmalig die Kinetik einer Reaktion massenselektierter Metallcluster (hier mit O_2 bzw. CO) als Funktion der Temperatur zu beschreiben [SHH01, HSH01]. Die Ergebnisse geben Aufschluß über den Reaktionsmechanismus und stellen somit eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Beeinflussung der Metallclusterreaktionen dar.

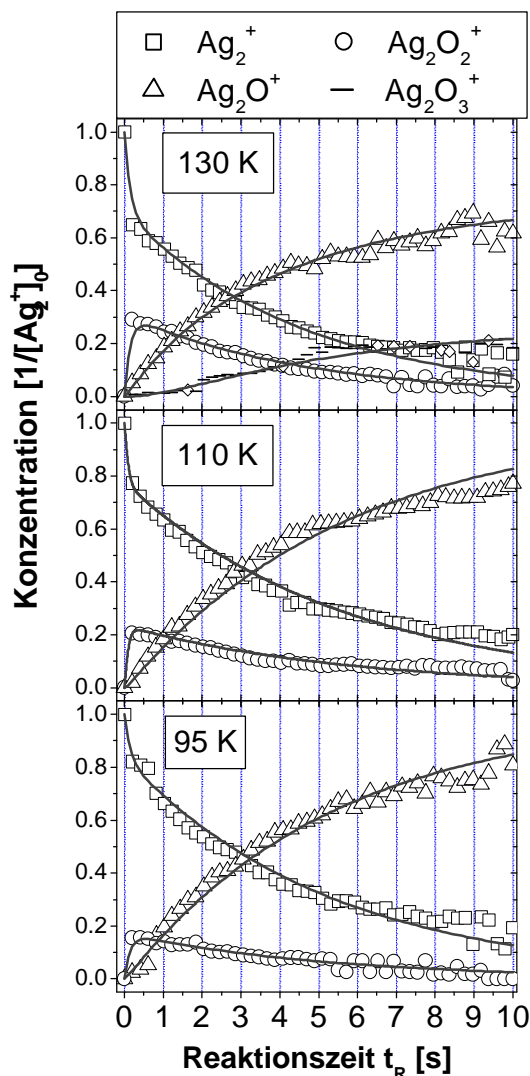


Abb. 18: Produktkonzentrationen der Reaktion $Ag_2^+ + O_2$ als Funktion der Reaktionszeit t_R bei verschiedenen Temperaturen. Die offenen Symbole entsprechen den experimentellen Daten. Die durchgezogenen Linien stellen Fit-Kurven gemäß dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus dar [SHH01/].

Abb. 18 zeigt die temperaturabhängige Reaktionskinetik, die für die Reaktion von Silberdimeren mit Sauerstoff gemessen wurde. Neben anderen Hinweisen kann aus der Tatsache, daß Ag_2O_2^+ klar als Zwischenprodukt auftritt, in diesem Fall auf eine molekulare Adsorption des Sauerstoffes an den Cluster geschlossen werden /SHH01/. Mit zunehmender Reaktionszeit dissoziiert der Sauerstoff schließlich unter Bildung des Produktes Ag_2O^+ . Auch bei Reaktionen an Silbernanopartikeln und Silberoberflächen werden molekulare und atomare Oxidformen als Reaktionszwischenstufen diskutiert [3]. Aus dem Vergleich der Gasphasenuntersuchungen an isolierten Clustern mit den Reaktionen der Cluster auf der Oberfläche können daher wichtige Informationen zur Identifizierung von Reaktionskanälen gewonnen werden. Die Methode erlaubt ebenfalls die Bestimmung absoluter Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der untersuchten Reaktionen.

In unseren Untersuchungen der Reaktivität kleiner Goldclusterionen konnten wir frühere Ergebnisse zum ladungsabhängigen Reaktionsverhalten dieser Cluster bestätigen [4]. Zudem gelang erstmalig der Nachweis einer Koadsorption zweier Gase (O_2 und CO) auf zwei und dreiatomigen Goldclusteranionen /HSH01/ bei Temperaturen unterhalb von 250 K (siehe Abb 19). Diese Koadsorption ist der erste Schritt in der katalytischen Oxidation von CO und wurde bisher noch nie auf Clustern dieser Größe nachgewiesen.

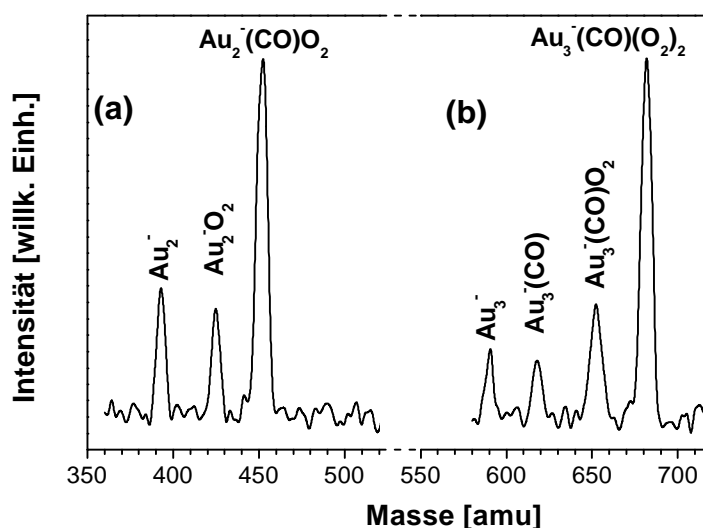


Abb. 19: Massenspektren der Produkte der Reaktionen von (a) Ag_2^+ , bzw. (b) Ag_3^+ mit O_2 und CO bei 100 K /HSH01/.

Auf der Grundlage dieser Experimente planen wir zum einen die Abhängigkeit der Metallclusterreaktivität von der geometrischen Clusterstruktur auszunutzen, um mit einem gezielt modulierten Photodetachmentpuls selektiv neutrale Bindungsomere des Clusters zu

erzeugen, die unterschiedliche Aktivität gegenüber einem Reaktivgas zeigen und deren Ausbeute somit über den Pumpuls optimiert werden kann. Zum anderen soll die Abhängigkeit der Reaktivität vom Ladungszustand der Cluster ausgenutzt werden, um durch den Photodetachmentschritt in neutralen Cluster-Adsorbat-Systemen Reaktionen auszulösen, deren zeitlicher Verlauf über den finalen Ionisierungsschritt verfolgt werden kann.

3 Untersuchungen an sanft auf Oberflächen deponierten Silberclustern

Die zur NeNePo-Spektroskopie verwendete Mehrfachquadrupol-Apparatur ist ebenfalls für Experimente an monodispers auf Oberflächen deponierten Clustern konzipiert. Hierzu kann die Oktopol-Falle am Kryostaten durch einen Substrathalter ersetzt werden. Zur Untersuchung der mit Clustern bedeckten Oberfläche wird ein Flugzeit-Photoelektronenspektrometer eingesetzt (siehe Abb. 20).

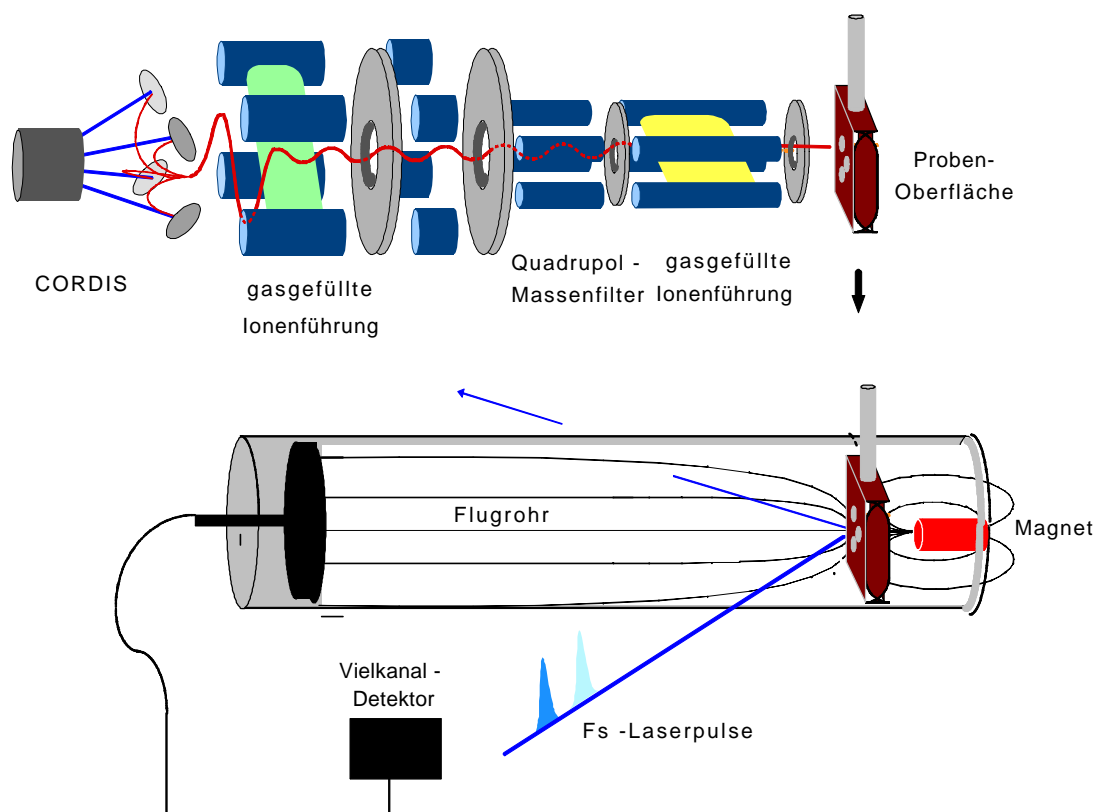


Abb. 20: Experimenteller Aufbau zur Clusterdeponierung (oben) und Probenanalyse (unten) mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie. Das Photoemissions-Spektrometer funktioniert nach dem Prinzip der ‚magnetischen Flasche‘. Hinter der Probe befindet sich ein Permanentmagnet, der die Photoelektronen in Richtung des Detektors lenkt. Auf der Driftstrecke zum Detektor werden die Elektronen durch ein schwaches homogenes Magnetfeld geführt.

Das Ziel der ersten Förderperiode bestand hier darin, die elektronische Struktur und die Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände von mit Silberclustern bedeckten Graphitoberflächen zu studieren. Reine, atomar ebene Graphitoberflächen lassen sich relativ einfach auch ohne den Einsatz aufwendiger oberflächenphysikalischer Methoden präparieren. Bei den Untersuchungen stand der Einfluß der Clustergröße auf die Energetik und Dynamik elektronischer Anregungen des Adsorbat-Substrat-Systems im Vordergrund. Die Methode der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie wurde eingesetzt, um die Dynamik der Ladungsträger und ihre Abhängigkeit von der Morphologie der Metallcluster zu charakterisieren. Bei den mit geringer kinetischer Energie auf das gekühlte Substrat deponierten Silberclustern wurde eine mit der Clustergröße alternierende Verschiebung der Photoemissionsspektren entlang der Energieachse beobachtet (siehe Abb. 21) /BCR99a, BCR99b, BCS01/.

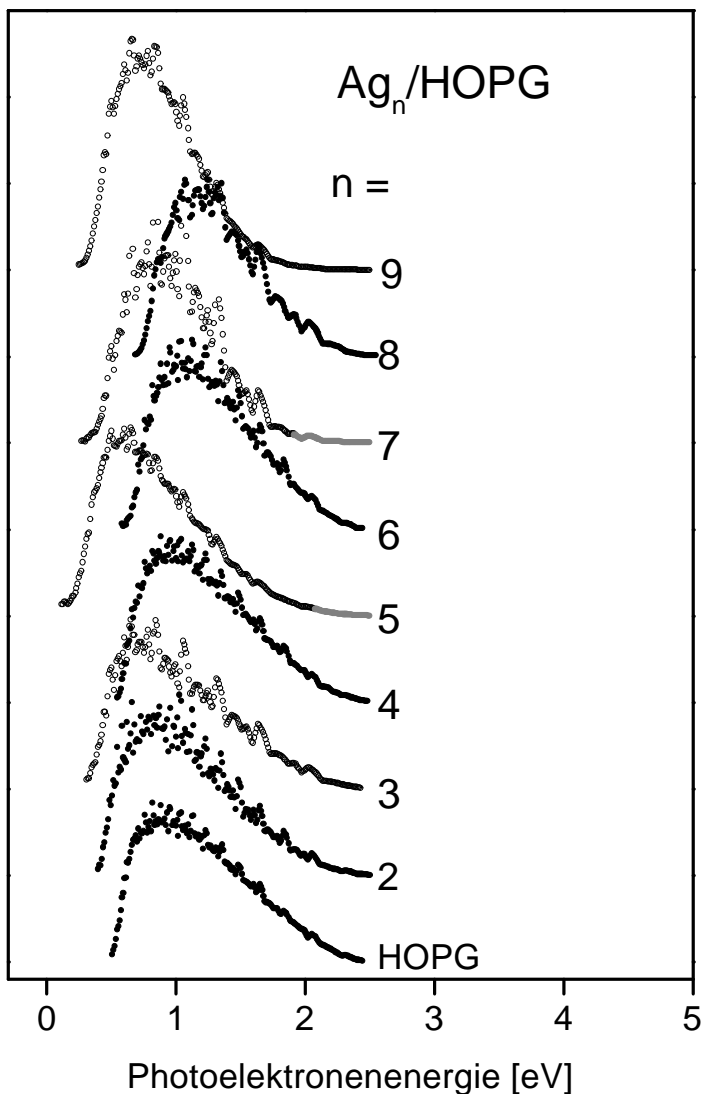


Abb. 21: Typische Zwei-Photonen-Photoemissionsspektren für HOPG (hochorientierter pyrolytischer Graphit) und Ag_n /HOPG ($n = 2 - 9$) bei 70 K Substrattemperatur und ‚soft-landing‘-Bedingungen (2 eV Deponierungsenergie). Die Photoelektronenintensität ist so normiert, daß die Spektren gut unterscheidbar sind. Die Spektren ungerader Clustergrößen sind als Kreise, die Spektren gerader Clustergrößen und des HOPG sind als schwarze Punkte dargestellt. Die Verschiebung der Spektren der Clustergrößen Ag_5 , Ag_7 und Ag_9 ist deutlich erkennbar.

Diese Experimente zeigen, daß die Metallcluster ihre aus der Gasphase bekannten, stark größenabhängigen Eigenschaften auch nach der kontrollierten Deponierung aufweisen. In Analogie zu den bekannten alternierenden Elektronenaffinitäten der freien kleinen Edelmetallcluster wurde von uns das Modell eines unterschiedlichen Ladungstransfers zwischen Adsorbat und Substrat für geradzahlige und ungeradzahlige Clustergrößen zur Erklärung der gemessenen Spektren entwickelt. Für ungeradzahlige Clustergrößen wird ein Ladungstransfer vom Adsorbat zum Substrat beobachtet. Bei geradzahligen Clustergrößen hingegen ist der Ladungstransfer vernachlässigbar. Dieses Modell legt nahe, daß die Absorption der ersten Photons im Substrat erfolgt. Die photogenerierten Substratelektronen könnten unbesetzte Adsorbat-Niveaus besetzen, aus denen die Elektronen mit dem zweiten Photon über das Vakuum-Niveau angehoben werden. Ein derartiger Anregungspfad erklärt die in den durchgeführten zeitaufgelösten 2PPE-Experimenten gemessenen Abweichungen für adsorbatbedeckte Proben von der kurzen Relaxationszeit des reinen Graphit.

Darüberhinaus wurde eine unterschiedliche Ladungsträgerdynamik für geradzahlige und ungeradzahlige Clustergrößen beobachtet, die sich stark von der kurzen Relaxationszeit des reinen Graphits unterscheidet /BCR99a/. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Lebensdauer der angeregten Zustände mit wachsender Teilchengröße tendenziell zunimmt (vgl. Abb. 22). Möglicherweise ist dieses auf die Zunahme der Zustandsdichte des deponierten Clusters bezogen auf die des HOPG-Substrates zurückzuführen.

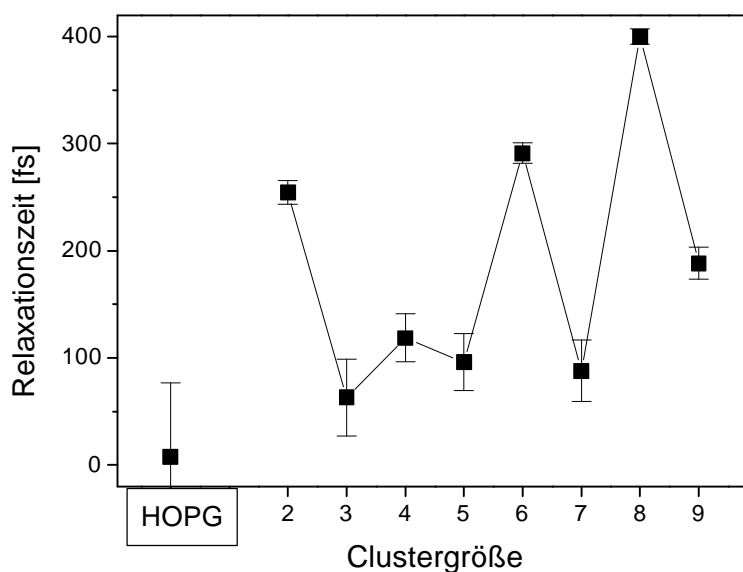


Abb. 22: Relaxationszeiten für HOPG und Ag_n /HOPG ($n=2-9$) (,soft-landing'-Bedingungen, 2 eV Deponierungsenergie). Die durchgezogene Linie soll die mit der Clustergröße alternierenden und tendenziell zunehmenden Zeiten verdeutlichen.

Exemplarisch an Ag_9 Clustern wurde der Einfluß der Depositionsenergie auf die Stabilität der Cluster untersucht. Abb. 23 zeigt das Photoemissions-Spektrum von Ag_9 als Funktion der Depositionsenergie pro Cluster. Es zeigt sich daraus, daß bereits ab 10 eV Depositionsenergie eine Änderung der elektronischen Eigenschaften des Systems zu beobachten ist. Diese Untersuchung unterstreicht somit die Wichtigkeit des konsequenten ‚soft-landings‘, wenn die größenabhängigen Eigenschaften der Cluster studiert und genutzt werden sollen.

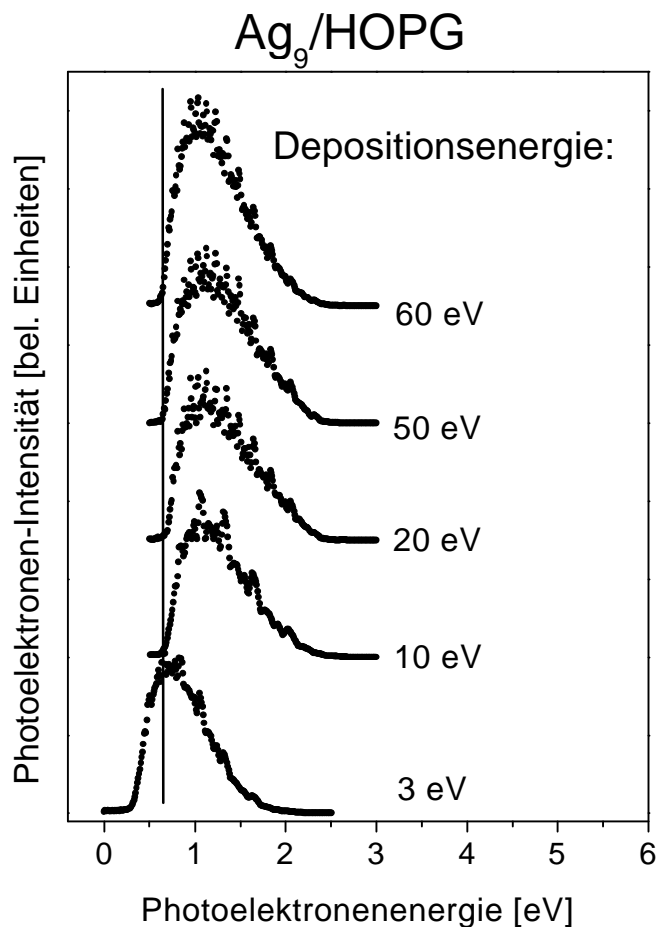


Abb. 23: Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektren von Ag_9 auf HOPG bei verschiedenen Depositionsenergien. Im Vergleich zu den unten im Bild dargestellten Spektrum bei 3 eV Depositionsenergie sind die Spektren die nach höherenergetischer Deponierung aufgenommen wurden alle zu größeren Photoelektronenenergien hin verschoben

Um den Übergang von den uns in diesem Teilprojekt interessierenden isolierten atomaren Clustern zu Silber-Nanopartikeln, deren reaktionsdynamische Eigenschaften im neuen TP A6 untersucht werden sollen, näher zu charakterisieren, wurde die Temperatur des Substrats mit einer Heizrate von 1K/min erhöht. Aus der während dieses Vorganges gemessenen Photoelektronenintensität (Abb. 24) läßt sich ableiten, daß die Diffusion der Silbercluster oberhalb von 100 K einsetzt und bei etwa 150 K zur Bildung von Silber-

Nanopartikeln führt. Der in Abb. 24 exemplarisch für Ag₉/HOPG erkennbare deutliche Anstieg der Photoelektronenintensität ist durch die Anregung von Plasmonen in den entstehenden Nanopartikeln zu erklären. Dies setzt eine direkte Anregung des Adsorbats mit beiden Photonen voraus. Somit ändert sich hier der Anregungspfad in Abhängigkeit von der Morphologie und der Größendimension des metallischen Clusteradsorbats. Während der Bildung der Nanopartikel wird im Experiment darüber hinaus eine Oszillation der Austrittsarbeit der Probe beobachtet. Eine typische Messung ist in Abb. 24b dargestellt. Dies wird von uns als Indiz für das Auftreten eines „Quantum Size Effects“ gewertet. Erste zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektren konnten während der Bildung der Nanopartikel aufgenommen werden.

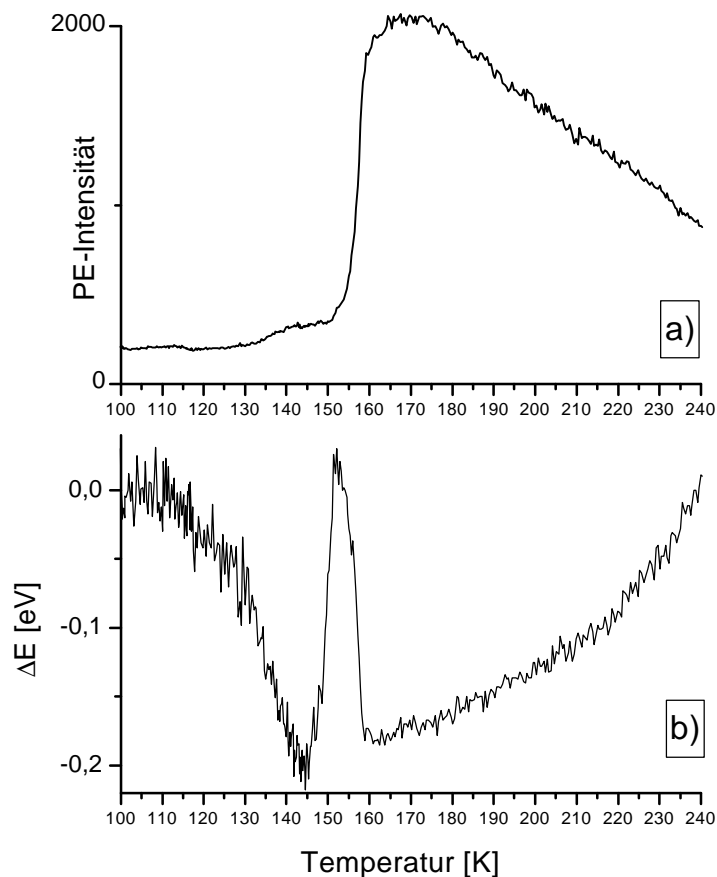


Abb. 24: In (a) ist die gemessene Photoelektronen-Intensität für Ag₉/HOPG, integriert über alle Photoelektronen-Energien in Abhängigkeit von der gemessenen Substrat-Temperatur dargestellt. (b) zeigt die Veränderung der Austrittsarbeit der Probe. Die Skalierung wurde so gewählt, daß der Wert bei 100 K Null ist.

4) Apparative Ausbauten

Als Lichtquellen für die Experimente stehen uns zwei Ultrakurzzeit-Lasersysteme zur Verfügung, von denen eines die Molekularstrahl-Experimente bedient, und das zweite System für Arbeiten an der Mehrfachquadrupol-Apparatur eingesetzt wird. Bei dem ersten System handelt es sich um ein hochrepetierendes Femtosekunden-Lasersystem (80 MHz) von Spectra-Physics (TSUNAMI), welches zur Erweiterung seines Wellenlängenbereichs mit einem optischen parametrischen Oszillator (OPAL) ausgestattet ist. Das Gesamtsystem sollte im Spektralbereich von 600 nm bis 1,4 μm niederenergetische Pulse im Nanajoulebereich mit einer Zeitauflösung von 100 fs liefern. Leider jedoch erfüllt das System die Erwartungen nicht, weil der OPAL kaum die Schwelle erreicht und deshalb sehr instabil ist. Weiterhin ist die Ausgangsleistung des Systems so gering, dass weitere Verluste durch Amplituden- und Phasenmodulation des Pulses die erforderliche Signalstärke zu sehr reduzieren. Somit ist der Laser nur sehr beschränkt einsatzbereit und kann praktisch nur auf der Grundwellenlänge des Titan-Saphir-Lasers bzw. seinen Harmonischen betrieben werden. An der Situation änderten auch umfangreiche Infrastrukturmaßnahmen wie der zusätzliche Einbau einer Klimaanlage und der Wechsel des Pumplasers vom anfälligen Argon-Ionen-Laser zum Dioden-gepumpten Festkörperlaser (Millenium X) nichts. Um diesem Notstand zu begegnen planen wir, in der kommenden Förderperiode das System um einen regenerativen Verstärker zu erweitern. Mit dieser Erweiterung ist es möglich, mit dem Laser anstelle des anfälligen OPALs zwei selbstgebaute nichtlineare parametrische Verstärker-Systeme (NOPA) zu pumpen. Somit stünden uns nach dem Umbau im Spektralbereich vom Blauen bis zum nahen Infrarot mittelergetische Lichtpulse von 40 fs Dauer zur Verfügung.

Aufgrund der verheerenden Ausfälle am ersten Lasersystem mußten in der vergangenen Förderperiode die meisten Experimente am zweiten System durchgeführt werden. Naturgemäß führte dieses zu erheblichen Engpässen. Allerdings funktionierte dieses System nach einer umfangreicheren Umbauphase sehr zuverlässig. Auch hier war der anfällige Ar^+ -Pumplaser durch einen Dioden-gepumpten Festkörperlaser ersetzt worden (Millenia V). Weiterhin wurde das System zur Pulsverkürzung mit einem sub-50 fs Kapteyn-Murnane Ti:Sa-Oszillator versehen und im Hinblick auf die VUV-Erzeugung mit einem Multipass-Verstärker (ODIN) ausgerüstet. Das Gesamtsystem erzeugt sub-50 fs-Pulse bei einer zentralen Wellenlänge von 805 nm und einer Pulsenergie von 1.5 mJ. Etwa 70% der

Ausgangsleistung reicht aus, um zwei optische parametrische Verstärker (TOPAS) zu pumpen. Der Einsatz des ODIN und der 2 TOPAS macht zeitaufgelöste Messungen bei max. 3 verschiedenen Wellenlängen im UV/VIS/NIR-Bereich möglich.

4.1 Ausbau des Pulsmeßsystems

Zur Online-Charakterisierung der eingesetzten Lichtpulse wurde ein Femtos SHG FROG-System errichtet, und es wurde ein Photodiodenautokorrelator aufgebaut. Weiterhin wurde ein SHG/SFG-Intensitäts-Kreuzkorrelator konstruiert, der die Charakterisierung der modulierten Laserpulse ermöglicht. Der Intensitäts-Kreuzkorrelator kann auch im spektral aufgelösten Regime betrieben werden, in dem das Kreuzkorrelationssignal in Abhängigkeit der Wellenlänge von SHG- oder SFG-Signal aufgenommen wird. Aus dem erhaltenen Spektrogramm kann auf die Phaseneigenschaften des Pulses zurückgeschlossen werden. Die Kreuzkorrelations-Aufnahme komplexer Pulsformen dauert wegen des Scanningbetriebs allerdings recht lange (30-50 Minuten). In Abb. 26 sind zwei verschiedene phasen- und amplitudenmodulierte Pulsformen der zweiten harmonischen Frequenz des OPAL-Systems dargestellt.

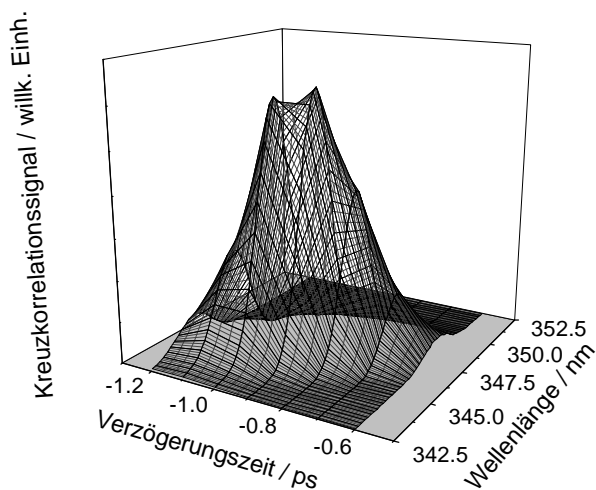


Abb. 26a: Linear-gechirpter Puls des OPAL-Systems (110fs, 620 nm) gemessen mit zeit- und wellenlängenaufgelöster Kreuzkorrelation.

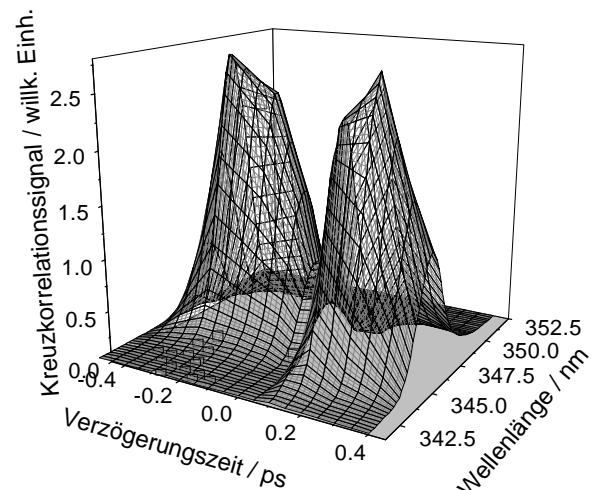


Abb. 26b: Pulssequenz des OPAL-Systems (110fs, 620 nm) gemessen mit zeit- und wellenlängenaufgelöster Kreuzkorrelation.

4.2 Feedback-Optimierung

Um eine aktive Steuerung der Reaktionsdynamik zu erreichen, bauten wir - entsprechend Abb. 27 - die von H. Rabitz et al. [5] vorgeschlagene Methode der adaptiven Feedback-Steuerung von fs-Pulsformen auf. Ziel der Methode ist es, experimentell die optimale Pulsform, die am effizientesten zu der jeweiligen gewünschten photoinduzierten Reaktion führt aufzufinden, d.h. eine maximale Ionenausbeute des gewünschten Fragments zu bewirken. Dabei wird das Ionensignal als Feedback einem Optimierungsalgorithmus zugeführt, der iterativ die optimale Pulsform findet.

Das Herzstück der Methode ist ein programmierbarer Pulsformer, der mit Hilfe spektraler Modulation von Amplitude und Phase des Laserpulses eine weitgehend willkürliche Erzeugung von Pulsformen zulässt [6, 7]. Als Optimierungsalgorithmus wurden evolutionäre Strategien verwendet (Abb.27). Der Pulsformer besteht aus einer Flüssigkristallmaske, die in der Fourierebene eines Null-Dispersions-Kompressors steht.

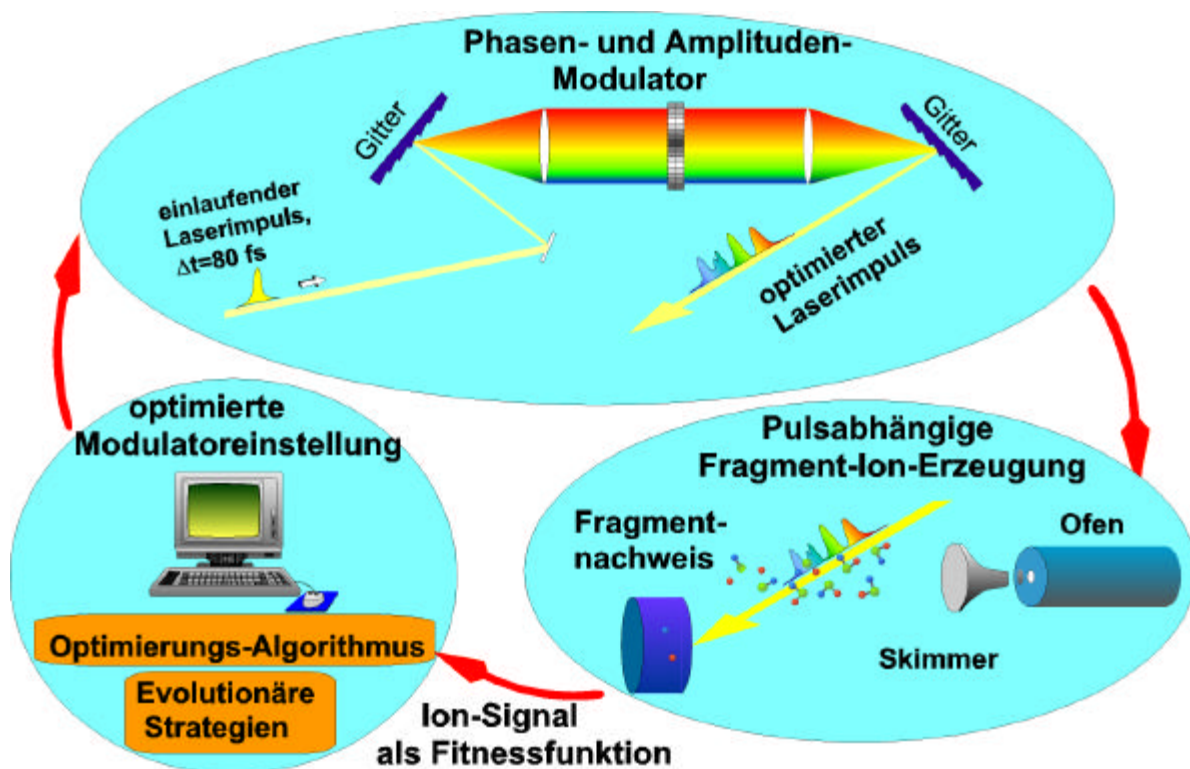


Abb. 27 Schematische Darstellung der adaptiven Feedback-Optimierung. Die Pulsform wird optimiert, indem das Ionensignal als Feedback vom Optimierungsalgorithmus iterativ maximiert wird.

Der Null-Dispersions-Kompressor wird mit zwei Gittern (1200 l/mm) und im refraktiven Fall mit zwei Linsen ($f = 200$ mm) bzw. im reflektiven Fall mit zwei Hohlspiegeln betrieben. Der einlaufende Puls wird am ersten Gitter spektral zerlegt. Das Spektrum wird durch die erste Linse parallelisiert, gleichzeitig werden die Spektralkomponenten in die Fourierebene fokussiert. Mit der zweiten Linse und dem zweiten Gitter wird der modulierte Puls kollimiert und die Modulation in die Zeitdomäne transformiert. Die Flüssigkristallmaske besteht aus zwei hintereinandergeschalteten Flüssigkristallarrays von 128 Pixeln und zwei Polarisatoren. Die Pixel des Flüssigkristallarrays sind einzeln ansteuerbar. Werden Spannungen angelegt, kann über die Änderung des Brechungsindex und die Drehung der Polarisationssebene unabhängig für jeden Pixel eine Phasenverschiebung und eine Abschwächung der jeweiligen Spektralkomponente erreicht werden. Somit können unabhängig voneinander Phase und Amplitude des eingehenden Laserpulses moduliert werden.

Der Optimierungsalgorithmus findet eine globale Lösung für $2 \times 128 = 256$ unabhängige Pixel (12 bit Auflösung). Ein Vektor aus 256 Zahlen wird - in 128 Phasen- und 128 Amplitudenwerte geteilt - auf den Modulator geschrieben. Damit wird eine Pulsform erzeugt, die ein bestimmtes Ionensignal erzielt. Das Ionensignal geht rückgekoppelt in den Algorithmus zurück, der neue Vektoren und damit Pulsformen erzeugt, bis das maximale Ionensignal gefunden ist. Die bei uns verwendeten evolutionären Strategien eignen sich besonders für technische Optimierungsprobleme einer großen Anzahl von Suchparametern. Dabei ist es besonders wichtig, daß der Algorithmus stabil gegen experimentelles Rauschen konvergiert. Das Konzept der evolutionären Strategien ist der biologischen Evolution entlehnt und verwendet Operatoren wie „Cross-over“, „Mutation“ und „survival-of-the-fittest“. Zu Beginn der Optimierung werden 10 mögliche Lösungsvektoren (Individuum) zufällig erzeugt. Durch Rekombination zweier Individuen im „cross-over“ Operator entsteht eine Population bestehend aus 30 Individuen. Der Wert jedes einzelnen Individuums wird im Mutationsoperator geringfügig verändert. Erst nach diesen Operatoren werden die Vektoren auf den Pulsformer geschrieben. Die resultierende Photoionenausbeute wird als Bewertung des Individuums aufgenommen. Im Selektionsschritt findet die Aussonderung der Individuen mit niedriger Bewertung statt. Die besten 10 überleben und dienen als Eltern für eine neue Generation von Individuen. Da wir vermehrt mit kürzeren Pulsen größerer spektraler Breite arbeiten werden planen wir in der kommenden Förderperiode einen Modulator mit 640 Pixeln Auflösung einzusetzen.

Referenzen*Eigene Veröffentlichungen*

- /BCR99a/ “Cluster-surface interaction studied by time-resolved two-photon photoemission”,
U. Busolt, E. Cottancin, H. Röhr, L. Socaciu, T. Leisner, and L. Wöste,
Appl. Phys. B 68 (1999) 453.
- /BCR99b/ “Two photon photoemission of deposited silver clusters”,
U. Busolt, E. Cottancin, H. Röhr, L. Socaciu, T. Leisner, and L. Wöste,
Eur. Phys. J. D 9 (1999) 523.
- /BCS01/ “Diffusion and aggregation of Ag_n -clusters ($n=2-9$) on HOPG probed by two-photon-photoemission”,
U. Busolt, E. Cottancin, L. Socaciu, H. Röhr, T. Leisner, and L. Wöste,
Eur. Phys. J. D (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /BML01/ „Control of Wavepacket Dynamics in Mixed Alkali Metal Clusters by Optimally Shaped fs Pulses“
A. Bartelt, S. Minemoto, C. Lupulescu, Š. Vajda, and L. Wöste,
Eur. Phys. J. D (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /BVR96/ „Ultrafast Molecular Dynamics Controlled by Pulse Duration: The Na_3 Molecule“
B. Reischl, R. de Vivie-Riedle, S. Rutz, and E. Schreiber,
J. Chem. Phys. 104 (1996) 8857.
- /DFG01/ „Analysis and Control of $CpMn(CO)_3$ Fragmentation Processes“
C. Daniel, J. Full, L. González, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu,
J. Manz, Sh. Minemoto, M. Oppel, P. Rosendo-Francisco, Š. Vajda, and L. Wöste,
Chem. Phys. (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /HAL01/ “Vibrational wave packet dynamics in the silver tetramer probed by NeNePo femtosecond pump-probe spectroscopy”,
H. Hess, K. Asmis, T. Leisner, and L. Wöste,
Eur. Phys. J. D (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /Hes99/ H. Hess, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- /HKS00/ “The influence of the anion vibrational temperature on the fs dynamics in a NeNePo experiment”,
H. Hess, S. Kwiet, L. Socaciu, S. Wolf, T. Leisner, and L. Wöste,
Appl. Phys. B 71 (2000) 337.

- /HSH01/ *“Temperature dependant reactivity of small gold clusters with oxygen and carbon monoxide”*,
J. Hagen, L.-D. Socaciu, U. Heiz, T. M. Bernhardt, and L. Wöste,
in Vorbereitung.
- /LVW99/ *„The Relaxation from Linear to Triangular Ag₃ Probed by Femtosecond Resonant Two-Photon Ionization.“*
T. Leisner, Š. Vajda, S. Wolf, L. Wöste, and R.S. Berry,
J. Chem. Phys. 111 (1999) 1017.
- /RLB00/ *„Ultrafast Fragmentation and Vibrational Dynamics of Triatomic Hetero- and Homonuclear Alkali Metal Clusters“*
P. Rosendo-Francisco, C. Lupulescu, B. Baptist, and Š. Vajda,
J. Chin. Chem. Soc. 47 (2000) 705.
- /Ros00/ P. Rosendo-Francisco, Dissertation, Freie Universität Berlin (2000).
- /SHH01/ *“Reaction mechanism for the oxidation of free silver dimers”*,
L.-D. Socaciu, J. Hagen, U. Heiz, T. M. Bernhardt, T. Leisner, and L. Wöste,
Chem. Phys. Lett. (2001), im Druck.
- /VBK01/ *„Feedback Optimization of Shaped Femtosecond Laser Pulses for Controlling the Wavepacket Dynamics and Reactivity of Mixed Alkaline Clusters“*
Š. Vajda, A. Bartelt, E.C. Kaposta, T. Leisner, C. Lupulescu, S. Minemoto,
P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste,
Chem. Phys. (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /VLW99/ *„Reactions of Size-Selected Metal Cluster Ions.“*
Š. Vajda, T. Leisner, S. Wolf, and L. Wöste,
Philosophical Magazin B 79 (1999) 1353.
- /VRH98/ *„Observation of Predissociated Excited States in Mixed Alkali Trimer Clusters Na₂K and K₂Na: Time-Resolved Spectroscopy of Bound-Free Transitions“*
Š. Vajda, S. Rutz, J. Heufelder, P. Rosendo, H. Ruppe, P. Wetzels, and L. Wöste,
J. Phys. Chem. A 102 (1998) 4066.
- /VRK01/ *„Analysis and Control of Ultrafast Photodissociation Processes in Organometallic Molecules“*
Š. Vajda, P. Rosendo-Francisco, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, and L. Wöste,
Eur. Phys. J. D (2001), eingereicht zur Veröffentlichung.
- /VaW01/ *„Controlling the Vibration and Dissociation Dynamics in Small Molecules and Clusters“*
Š. Vajda and L. Wöste,
in *Femtochemistry*, Editor: F.C. de Shryver,
John Wiley & Sons 2001, eingereicht zur Veröffentlichung.

/VRW01/ "Influencing the Fragmentation Dynamics in Metal-Carbonyls"
Š. Vajda, P. Rosendo-Francisco, and L. Wöste,
in Vorbereitung.

/VWB98/ „*Time-Resolved Observation of Geometrical Reorientations of Metal Clusters*“
Š. Vajda, S. Wolf, U. Busolt, H. Hess, T. Leisner, and L. Wöste
in: *Ultrafast Phenomena XI* Eds.: T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma, W.
Zinth, Chem. Phys. 63, pp. 482-484 (1998).

Literatur

- [1] M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonacic-Koutecky, J. Chem. Phys. in press (2001) .
- [2] M.B. Knickelbein, Annu. Rev. Phys. Chem. 50 (1999) 79.
- [3] F. Besenbacher and J.K. Nørskov, Progr. Surf. Sci. 44 (1993) 5.
- [4] D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, and A. Kaldor, Z.Phys. D 19 (1991) 353.
- [5] R.S. Judson and H. Rabitz, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1500.
- [6] A.M. Weiner, D.E. Leaird, J.S. Patel, and J.R. Wullert, II, IEEE J. Quant. Electron. 28 (1992) 908.
- [7] M. Wefers and K. Nelson, J. Opt. Soc. Am. B 12 (1995) 1343.