

Teilprojekt A4: **Steuerung ultraschneller photoinduzierter chemischer Elementarprozesse in freien Metall-Molekülkomplexen und Molekülclustern**

Teilprojektleiter: **Prof. Wolfgang Radloff**
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)**
Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin

Kommunikation: Tel: +49 30 6392 1240 Fax: +49 30 6392 1259
E-Mail: radloff@mbi-berlin.de

Teilprojektleiter: **Dr. Claus-Peter Schulz**
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)**
Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin

Kommunikation: Tel: +49 30 6392 1252 Fax: +49 30 6392 1259
E-Mail: cps@mbi-berlin.de

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Photochemische Reaktionen, Cluster-Dynamik, Lösungsprozesse**

Keywords: **Photochemical Reactions, Cluster Dynamics, Solvation Processes**

Summary of results in the period 1998 - 2001

The goal of this project is the analysis of the ultrafast photoinitiated elementary processes in molecular clusters and metal-molecule complexes. The results obtained are decisive guidelines for the possible control of these processes as has been demonstrated by first successful results concerning the control of cluster fragmentation.

Our studies have been concentrated on two sub-projects:

- (1) Proton transfer in hydrogen bound molecular clusters
- (2) Photoinduced processes in metal atoms solvated in polar molecules

Since one of our co-leaders, Dr. E. Schreiber, has left the institute in an early stage of the project, progress especially in sub-project 2 was slightly retarded.

In the sub-project (1) preferentially ammonia clusters as prototype of hydrogen bound clusters have been studied. On the basis of the detailed analysis of the cluster dynamics, particularly of the ultrafast H-atom transfer after the primary excitation of the electronic \tilde{A} state, first results are obtained concerning the control of the ammonia dimer fragmentation by exciting the H-transfer state with an additional femtosecond infrared laser pulse. Applying the photoelec-

tron spectroscopy and treating corresponding theoretical results the ultrafast processes which characterize the dimer fragmentation control are fully elucidated.

The second problem studied was the the analysis of the intracluster reaction in $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ as prototype of a harpooning reaction. This type of reaction – studied for many years in alkali atom-halogenide systems with ns laser pulses (see e.g. [1]) – was elucidated in an analogous system for the first time on the fs time scale. The ultrafast reaction leading to the stable BaF product is preceded by an internal conversion from the primarily excited state of the complex to a lower-lying state (time constant 270fs). This result combined with the ab initio calculated potential surfaces guides the methods of a possible control of the reaction.

Furthermore, first results are given regarding the fs time-resolved analysis of the photoinitiated processes in OCIO molecules and $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters. Understanding the ultrafast photochemical processes for the transition from the bare molecule to the molecule in aqueous solution is one aim of this study.

As model systems for solvation processes $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ clusters have been investigated in sub-project 2. Pump-probe experiments have shown, that in both cases the lifetime of the first electronically excited state decreases strongly with increasing number of solvent molecules. This is attributed to an internal energy transfer from the electronic excitation to vibrations of the solvent molecules (IVR process), which is controlled by the number of degrees of freedom and the energy gap. Although the energy gap for Ag (3.7 eV) is larger than in the case of Na (2.1 eV) the observed internal conversion rates are comparable. The reason may be found in the much stronger rearrangement of the $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ clusters from a surface to an interior geometry after excitation.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1998 - 2001

Im Teilprojekt stand die Analyse ultraschneller photostimulierter Elementarprozesse in Metall-Molekülkomplexen und Molekülclustern im Mittelpunkt. Dabei wurden richtungsweisende Ergebnisse zur möglichen Steuerung der Prozesse sowie erste erfolgreiche Resultate zur gezielten Beeinflussung dieser Prozesse erhalten. Die Arbeiten konzentrierten sich auf zwei Unterprojekte:

- (1) Protonentransfer in wasserstoffbrückengebundenen Molekülclustern
- (2) Photoinduzierte Prozesse in Metallatomem mit Solvathülle

Durch den frühzeitigen Weggang eines Projektleiters, Dr. E. Schreiber, kam es zu einer Einschränkung der Arbeiten zum Unterprojekt (2).

Im Unterprojekt 1 wurden vorrangig Ammoniak-Cluster als Prototyp für wasserstoffbrückengebundene Cluster studiert. Nach der detaillierten Analyse der Clusterdynamik, bei der insbesondere der ultraschnelle H-Atom Transfer nach der primären Anregung des elektronischen \tilde{A} -Zustands im Mittelpunkt stand, wurden erste Ergebnisse zur Kontrolle der Dimer-Fragmentation bei Anregung des H-Transfer Zustands durch einen zusätzlichen Femtosekunden-IR-Impuls erhalten. Durch Einsatz der Photoelektronen-Spektroskopie und auf der Basis entsprechender theoretischer Berechnungen konnten die dabei auf der fs-Zeitskala ablaufenden Prozesse aufgeklärt werden.

Einen weiteren Schwerpunkt bildete die Analyse der Intracluster-Reaktion in $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ als Prototyp einer Harpooning-Reaktion. Nachdem dieser Reaktionstyp viele Jahre mit ns-Laserimpulsen an Alkaliatom-Halogenid Systemen studiert wurde (siehe z. B. [1]), gelang hier erstmalig die Aufklärung einer solchen Reaktion in einem entsprechenden System auf der fs-Zeitskala. Der primär angeregte Zustand des Komplexes wird zunächst durch interne Konversion (Zeitkonstante 270fs) in einen tiefer liegenden Zustand überführt, aus dem heraus die ultraschnelle Reaktion (50fs) zu dem stabilen Endprodukt BaF erfolgt. Dieses Ergebnis zusammen mit den ab-initio berechneten Potentialflächen weist den Weg für eine mögliche Steuerung der Reaktion.

Darüber hinaus werden erste Ergebnisse zur fs-zeitaufgelösten Analyse der photoinitierten Prozesse in OCIO Molekülen und $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern vorgestellt, die von besonderer Bedeutung für das Verständnis der ultraschnellen photochemischen Prozesse beim Übergang vom reinen Molekül bis hin zu dem in wässriger Lösung vorliegenden OCIO Molekül sind.

Als Modellsysteme für den Lösungsprozess von Metallen wurden $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ Cluster im Unterprojekt 2 untersucht. Die Pump-Probe-Experimente zeigten, dass in beiden Fällen die Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustands mit einer zunehmenden Anzahl von Lösungsmittelmolekülen stark abnimmt. Dies ist auf einen internen Energietransfer von elektronischer Anregung in Vibrationen der Lösungsmittelmoleküle (IVR-Prozess) zurückzuführen. Dieser Prozess wird sowohl durch die Anzahl der Freiheitsgrade als auch durch die Energielücke kontrolliert. Obwohl die Energielücke bei Silberatomen mit 3,7 eV deutlich größer als bei Natrium (2,1 eV) ist, sind die beobachteten Konversionsraten vergleichbar. Die Ursache kann in einer stärkeren Strukturänderung in den $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ Clustern vermutet werden, bei der das Silberatom nach der Anregung von der Oberfläche in das Innere des Clusters wandert.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.07.1998 - 30.6.2001)

UP1: Protontransfer in wasserstoffbrückengebundenen Molekülclustern

1) Kontrolle der Fragmentation des Ammoniak-Dimers im H-Atom Transfer-Zustand

Wenn Ammoniak-Cluster $(\text{NH}_3)_n$ im Pump-Probe Experiment elektronisch angeregt und ionisiert werden, weisen sie hohe Schwingungsanregungen auf, da - wegen der damit verbundenen Geometrieänderungen - die vertikalen Anregungsenergien deutlich über den Zuständen niedrigster potentieller Energie liegen. Diese Überanregung bedingt eine stark ausgeprägte Fragmentation, so daß im Massenspektrum immer die $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+$ Fragment-Ionen dominieren (siehe auch [2, 3]). Wie unsere experimentellen und theoretischen Arbeiten [FRR96, FRR97] im Detail zeigen, landen die primär in den elektronischen $\tilde{\text{A}}$ -Zustand angeregten Cluster nach einigen 100fs überwiegend im H-Atom-Transfer Zustand $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\cdots\text{NH}_4$, der dem elektronisch angeregten Zustand niedrigster potentieller Energie entspricht und von dem aus die vertikale Anregung in das energetische Minimum des Ionenzustandes $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4^+$ führt. Die Resultate der fs-zeitaufgelösten Elektronen-spektroskopie für das Dimer beweisen einen Franck-Condon Übergang mit $\Delta v \approx 0$ zwischen diesen beiden Zuständen und bestätigen gleichzeitig die berechneten Potentialkurven [FRS99].

Das Ziel unserer Arbeiten bestand nun darin, das typische Fragmentationsverhalten der Ammoniak-Cluster unter Ausnutzung des H-Transfer Zustandes durch einen zusätzlich eingestrahlenen Kontroll-Impuls gezielt zu verändern. Die Lebensdauer der Ammoniak-Cluster im H-Transfer Zustand beträgt - nahezu unabhängig von der Clustergröße - einige ps [FRR96], so daß mit dem Einstrahlen eines Kontroll-Impulses geeigneter Wellenlänge etwa 1ps nach dem Pump-Impuls die Möglichkeit besteht, die Cluster von hier aus in den nächst höheren Elektronenzustand mit dann deutlich reduzierter Schwingungsenergie anzuregen. Für das Ammoniak-Dimer sind die entsprechenden energetischen Relationen in Abb. 1 für den Fall dargestellt, daß die primäre Anregung in den elektronischen $\tilde{\text{A}}$ -Zustand durch den Pump-Impuls bei 200nm (6,2eV) erfolgt und 1ps danach der Kontroll-Impuls bei 1200nm (1,03eV) den Übergang vom H-Transfer Zustand $\text{NH}_4(3s)\cdots\text{NH}_2$ in den nächst höheren Zustand $\text{NH}_4(3p)\cdots\text{NH}_2$ bewirkt, der dann durch den Probe-Impuls der Wellenlänge 400nm (3,1eV) ionisiert wird [FRS01a]. Unsere ab-initio Berechnungen ergaben für den angeregten H-Transfer-Zustand $\text{NH}_4^*\cdots\text{NH}_2$ eine Energie von etwa 6,14eV bei einer dem nichtangeregten Zustand vergleichbaren Geometrie. Auf der rechten Seite von Abb. 1 ist der gewünschte Fall dargestellt, daß das Kontroll-Photon resonant (r) absorbiert wird. Dadurch verringert sich die Schwingungsenergie, die im NH_4NH_2 -Zustand 1,46eV beträgt, auf 1,09eV sowohl im NH_4^*NH_2 -Zustand als auch im NH_4^+NH_2 -

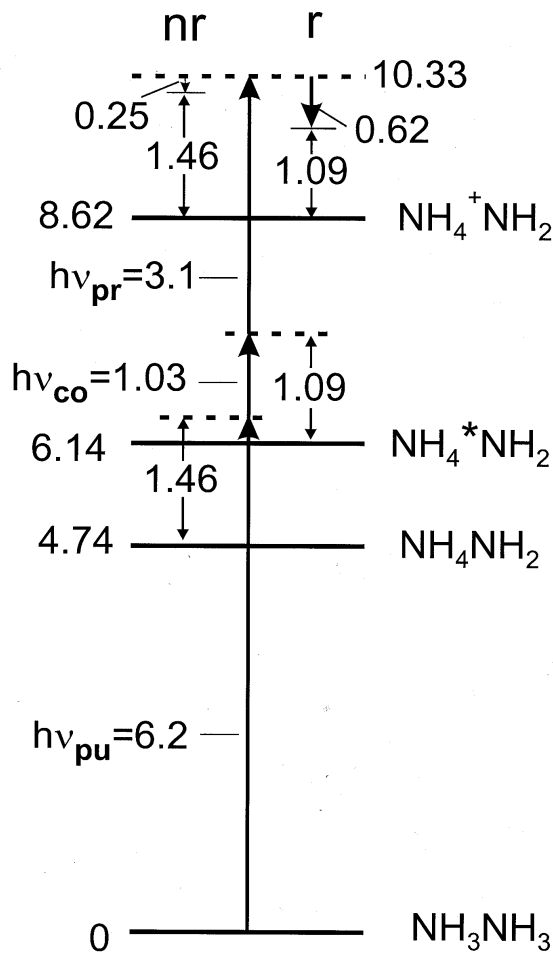


Abb. 1

Energieschema des Ammoniak-Dimers im H-Atom-Transfer Zustand; links für nicht-resonante (nr) Absorption von Kontroll- ($h\nu_{co}$)- und Probe ($h\nu_{pr}$)-Photon, rechts für resonante (r) Absorption des Kontroll-Photons. Alle Angaben in eV.

Zustand. Bei nichtresonanter (nr) Absorption von Kontroll- und Probe-Photon (Abb. 1 links) bleibt dagegen die Schwingungsenergie von 1,46eV erhalten und die Überschussenergie von 1,71eV im Ion wird nur zu einem geringen Teil (0,25eV) vom freigesetzten Elektron aufgenommen. Der prinzipielle Verlauf der verschiedenen Reaktionswege ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

In Abb. 3 sind die zeitabhängigen Ionensignale für das Dimer $(\text{NH}_3)_2^+$ und sein Fragment NH_4^+ sowie – zum Vergleich – das Fragment NH_3NH_4^+ vom Trimer aufgetragen. In den Inserts sind die kompletten Ionen-Signale dargestellt, die aus der Überlagerung des bekannten Zweifarben-Pump-Probe Signals (mit dem Maximum nahe $\tau=0$) und des zusätzlichen, durch Einstrahlen des Kontroll-Impulses bei $\tau=1,1\text{ps}$ erhaltenen Drei-Farben-Signals bestehen. Das zusätzliche Signal mit dem Maximum nahe $\tau=1,1\text{ps}$ wird nur durch die Cluster gebildet, die 1,1ps nach dem Pump-Impuls in dem H-Transfer Zustand gelandet sind. Seine relative Größe demonstriert den großen Absorptionsquerschnitt der Cluster in diesem Zustand, der durch das große elektronische Dipolmoment von NH_4 in $\text{NH}_2\dots\text{NH}_4$ bedingt ist. Subtrahiert man die

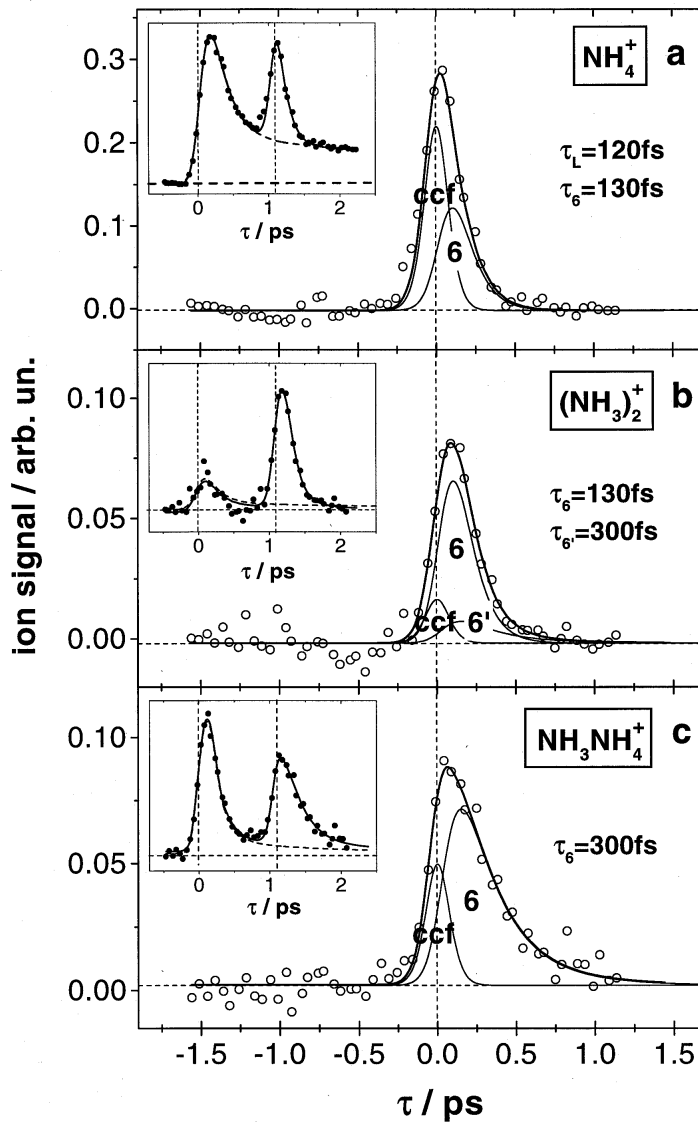


Abb. 3

Zeitabhängige Ionen-Signale für den Fall, daß 1,1ps nach dem Pump-Impuls (200nm) der Kontroll-Impuls (1200nm) eingestrahlt und mit dem Probe-Impuls (400nm) ionisiert wird. Dabei ist das Zweifarben-Pump-Probe Signal von dem gemessenen Gesamt-Signal (im Insert dargestellt) subtrahiert worden.

Elektronenergien sind nur wenig kleiner als die nach unseren theoretischen Überlegungen (vgl. Abb. 1) erwarteten Werte. Die höheren Elektronenenergien für den resonanten im Vergleich zu dem nichtresonanten Anteil bedeuten entsprechend verringerte Schwingungsenergien des Dimer-Ions und erklären so die drastisch verringerte Fragmentation zu NH_4^+ für den resonanten Anteil des Dimer-Signals. Vergleicht man die Anzahl der für die verschiedenen Anteile gemessenen Koinzidenzen (Zahlen über den Maxima der entsprechenden Gaußkurven in Abb. 4a, b), so findet man eine Reduzierung der Dimer-Fragmentation um einen Faktor 8. Auf diese Weise ist am Beispiel des Ammoniak-Dimers die gezielte Reduzierung der Cluster-Fragmentation durch einen zusätzlichen Femtosekunden-Kontroll Impuls geeigneter Wellenlänge überzeugend demonstriert [FRS01a].

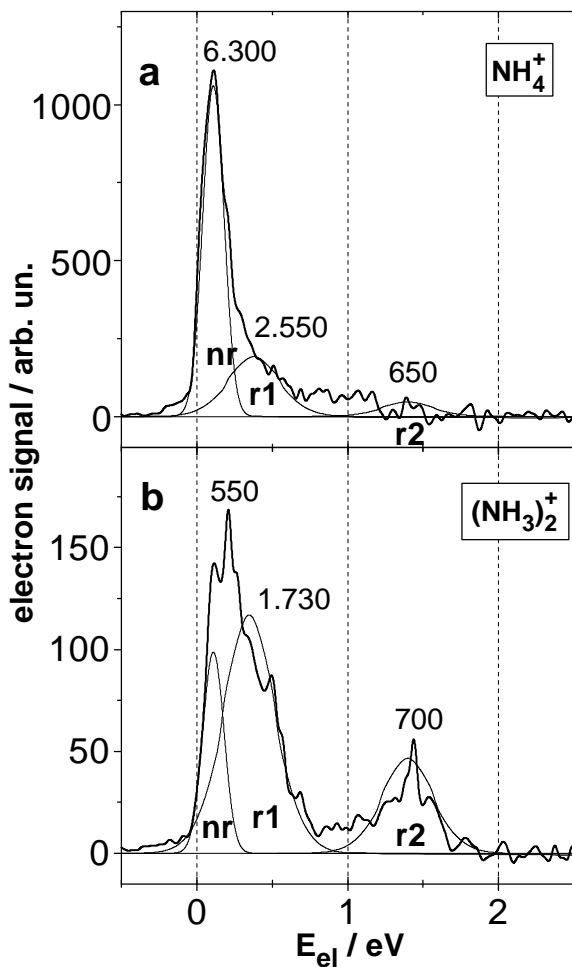


Abb. 4

Elektronenspektren von $(\text{NH}_3)_2^+$ und Fragment NH_4^+ registriert bei $\lambda_{\text{pu}}=200\text{nm}$, $\lambda_{\text{pr}}=400\text{nm}$, $\lambda_{\text{co}}=1200\text{nm}$.

Die gemessenen Spektren (starke Linien) wurden durch gaußförmige Kurven (dünne Linien) angenähert, die die nichtresonanten (nr) bzw. resonanten (r1 und r2) Anteile der Signale wiedergeben. Die Zahlenwerte über den Maxima der Gauß-kurven bedeuten die Zahl der zu jedem Anteil gehörenden Koinzidenzen.

2) Analyse der Intracuster-Reaktion in Ba...FCH₃

Zielstellung war die Analyse der Harpooning-Reaktion von Ba und CH₃F zu BaF (und CH₃) auf der Femtosekunden-Zeitskala. Den Methoden der Femtochemie entsprechend [4] wurden die beiden Reaktanten im Molekularstrahl zu dem Van der Waals Komplex Ba...FCH₃ verbunden und die Reaktion durch einen resonanten Femtosekunden-Impuls der Wellenlänge 618nm initiiert [SFR99]. Gemäß [5] wird dabei der elektronische \tilde{A} -Zustand des Komplexes angeregt. Wie unsere ab-initio Berechnungen der betreffenden Potentialflächen zeigten, weist der Komplex in guter Näherung C_{3v}-Symmetrie mit einem Ba-F-C Winkel von nahezu 180° auf. Die Reaktionsbarriere im angeregten Elektronenzustand (ebenso wie im Grundzustand) erfordert die Anregung der C-F Streck-Schwingung, um die für die Harpooning-Reaktion notwendige positive Elektronenaffinität des F-Atoms zu erreichen [SRF01].

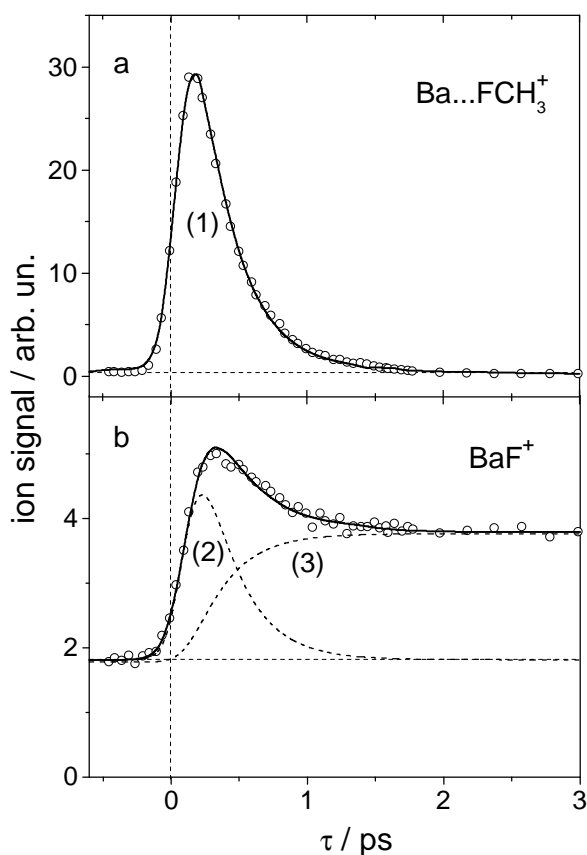


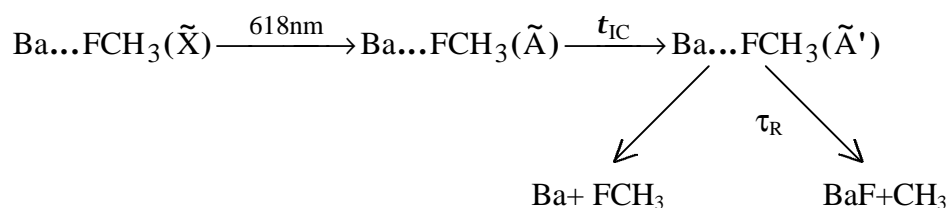
Abb. 5

Ionensignale als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen Pumpimpuls bei 618nm und Probeimpuls bei 400nm. Die ausgezogenen Kurven sind theoretische Fitkurven, die sich aus verschiedenen Anteilen (1) - (3) gemäß dem Reaktionsmodell zusammensetzen.

Im Pump-Probe Experiment konnten durch den zeitlich verzögerten Probe-Impuls der Wellenlänge 400nm sowohl das Eltern-Ion als auch das Produkt-Ion nachgewiesen werden. Die Zeitabhängigkeit der gemessenen Ionensignale widerspiegelt so die Dynamik der Intracuster-Reaktion (siehe Abb. 5). Die ausgezogenen Kurven in Abb. 5 sind das Ergebnis einer Fit-Prozedur, die auf der Beschreibung des resonanten, kohärenten Anregungsprozesses durch optische Bloch-Gleichungen basiert [FSR99].

Wie Abb. 5a zeigt, zerfällt der angeregte Komplex $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3^+$ mit einer Zeitkonstanten von $(270 \pm 30)\text{fs}$. Mit nahezu der gleichen Zeitkonstanten wird das Produkt BaF^+ gemäß dem Anteil (3) in Abb. 5b gebildet, und zwar stabil bis zur Zeitgrenze der Verzögerungseinheit von etwa 200ps. Der Anteil (2) des BaF^+ -Signals in Abb. 5b resultiert aus der Fragmentation des Elternions. Wegen des guten Signal-Rausch-Verhältnisses der Meßwerte läßt sich die zeitliche Analyse der einzelnen Signalanteile sehr präzise ausführen. Sie führt zu dem Ergebnis, daß die BaF^+ Signale nicht aus dem direkt angeregten $\tilde{\text{A}}$ -Zustand des $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ Clusters, sondern aus einem durch interne Konversion besetzten Zwischenzustand ($\tilde{\text{A}}'$) resultieren.

Daß für den Ausgangskomplex ein oder mehrere tiefer liegende Elektronenzustände existieren, zu denen die interne Konversion aus dem \tilde{A} -Zustand führen kann, wurde durch ab-initio Berechnung der Potentialflächen nachgewiesen, die zu dem Ba-Atom-Spektrum korrelieren. Abb. 6 zeigt den Verlauf von 3 Potentialkurven, die zum 1D -Zustand von Ba korrelieren. Bis auf den \tilde{A}' -Zustand, der für die Gleichgewichtsgeometrie einen repulsiven Potentialkurvenverlauf aufweist, sind die anderen dargestellten Elektronenzustände, incl. der Grundzustand des Kations, schwach gebunden. Die Energiedifferenz zwischen \tilde{A} - und \tilde{A}' -Zustand beträgt bei der Gleichgewichtsgeometrie 2650cm^{-1} (0.33eV). Das vorläufige Ergebnis der Analyse der zeitabhängigen Ionensignale ist in folgendem Schema zusammengefaßt [SRF01]:



Die aus dem Fit-Prozeß erhaltene Zeitkonstante $\tau_{\text{R}}=(50 \pm 30)\text{fs}$ ist relativ klein im Vergleich zur Zeitkonstanten $\tau_{\text{IC}}=(270 \pm 30)\text{fs}$, so daß die effektive Zeitkonstante für die Bildung des stabilen Produkts BaF nur wenig größer als die für den Elternkomplex erhaltene Zeitkonstante τ_{IC} ist.

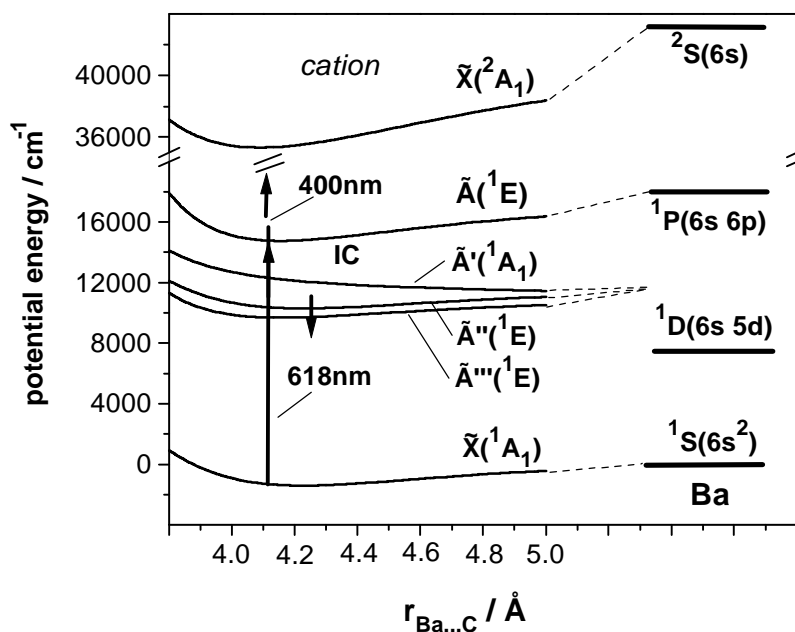


Abb. 6 Potentialkurven von Ba...FCH₃ für Ba—C Koordinate (C_{3v} Symmetrie)

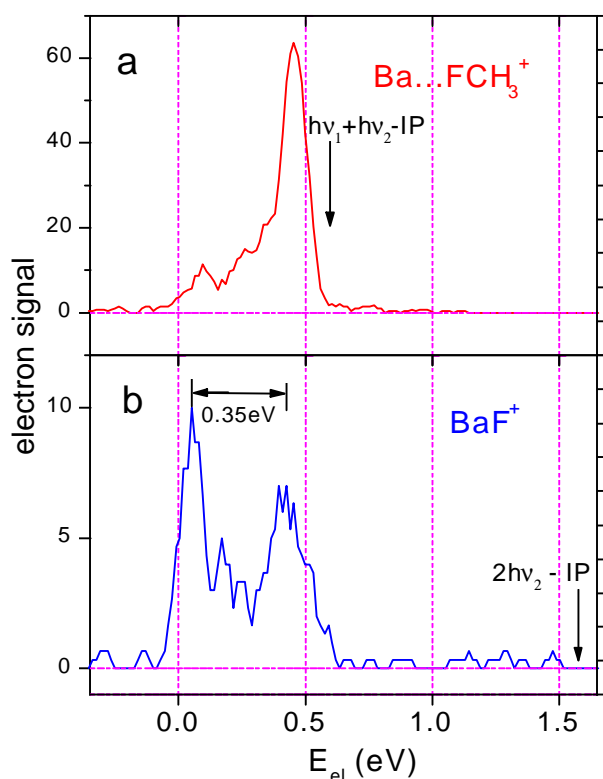


Abb. 7

Elektronenspektren für $Ba...FCH_3^+$ (a) und BaF^+ (b) bei der Verzögerungszeit $\tau=150$ fs, d.h. nahe den Maxima der Ionensignale (siehe Abb. 5)

Daß der Ausgangskomplex nach seiner Anregung in den \tilde{A} -Zustand anschließend durch interne Konversion in einen tieferen Elektronenzustand überführt wird, war zunächst nur eine Annahme, um die für die Überwindung der Reaktionsbarriere erforderliche Schwingungsenergie zu gewinnen, da die primäre Anregung als schwingungsloser Übergang ermittelt wurde. Eine unmittelbare Bestätigung für diese Hypothese lieferte uns die zeitaufgelöste Elektronenspektroskopie, bei der der Koinzidenznachweis von Photoionen und Photoelektronen eine eindeutige Zuordnung auch bei mehreren im Molekularstrahl ionisierten Spezies (hier z. B. Elternkomplex und Fragmente) erlaubt [SRS99]. Ein Beispiel ist in Abb. 7 dargestellt, die die Elektronenspektren von $Ba...FCH_3^+$ und BaF^+ für die Verzögerungszeit $\tau=150$ fs zeigt [SFR01]. Bei dieser Verzögerungszeit wird das Elternion aus dem primär angeregten \tilde{A} -Zustand erzeugt, während für BaF^+ der Anteil (2) dominiert, der durch dissoziative Ionisation des Elternkomplexes im sekundär besetzten \tilde{A}' -Zustand gebildet wird (siehe Abb. 5). Das Elektronenspektrum von $Ba...FCH_3^+$ (Abb. 7a) ist durch einen relativ schmalen Peak nahe der maximal möglichen Elektronenenergie $E_{el}^{max} = h\nu_1+h\nu_2-IP=0,58$ eV charakterisiert, so daß im Ionenzustand $\tilde{X}(^2A_1)$ praktisch keine Schwingungsenergie vorliegt. Das bedeutet, daß die

beiden Übergänge im Pump-Probe Prozeß $\tilde{X}(^1A_1) \rightarrow \tilde{A}(^1E)$ und $\tilde{A}(^1E) \rightarrow \tilde{X}(^2A_1)$ ohne merkliche Schwingungsanregung erfolgen und die Geometrien der zugehörigen Elektronenzustände – entsprechend dem Franck-Condon Prinzip – nahezu übereinstimmen (vgl. Abb. 6). Das Elektronenspektrum von BaF^+ (Abb. 7b) widerspiegelt – wie oben festgestellt – die dissoziative Ionisation von $Ba...FCH_3$ im \tilde{A} -Zustand. Der dominante Peak liegt hier bei einer um 0,35eV geringeren Elektronenenergie im Vergleich zu dem aus dem \tilde{A} -Zustand resultierenden Signal. Das heißt, die Schwingungsenergie im Ion hat um etwa 0,35eV zugenommen, was bei der Berücksichtigung des Franck-Condon Prinzips einer gleich großen Erhöhung im angeregten neutralen Zustand des Elternmoleküls entspricht und damit genau mit der erwarteten Schwingungsenergie im \tilde{A}' -Zustand nach der internen Konversion übereinstimmt (vgl. Abb. 6).

Auf der Grundlage der aus obiger Analyse gewonnenen Erkenntnisse soll versucht werden, den Ablauf dieser Intracuster-Reaktion durch einen zusätzlichen Kontroll-Impuls geeigneter Wellenlänge zu steuern.

3) Femtosekunden-Dynamik in OCIO und OCIO(H₂O)_n

Bisher publizierte Studien zur Dynamik von OCIO Molekülen, die in den elektronischen 2A_2 Zustand angeregt wurden, zeigten, daß zunächst eine relativ langsame interne Konversion zu den benachbarten 2A_1 und 2B_2 Zuständen erfolgt, die dann sehr schnell zu ClO+O bzw. Cl+O₂ fragmentieren (siehe z. B. [6, 7]). Der direkte Übergang zum 2B_2 -Zustand ist verboten (dunkler Zustand), während der 2A_1 -Zustand - wenn auch nur schwach - besetzt werden kann [8, 9]. Bei der Anregungswellenlänge 386nm (3,21eV) beträgt die Zeitkonstante für die interne Konversion z. B. 4,6ps, während der anschließende Zerfall in 250fs erfolgt [8]. Eine Anregung bei 329nm (3,77eV) öffnet zusätzlich noch den sehr schnellen Kanal (50fs) der direkten Dissoziation [10], der bei längeren Wellenlängen (wie z. B. bei 386nm) nicht auftritt.

Wir haben unsere Pump-Probe Experimente an OCIO Molekülen und OCIO(H₂O)_n Clustern bei der Wellenlänge 398nm (3,1eV) mit extrem kurzen Laserimpulsen (50fs) durchgeführt, weil neben den oben angegebenen Prozeßschritten noch weitere sehr kurzlebige Signalanteile beobachtet wurden [SRR01]. Neben den zeitabhängigen Signalen der Mutter- und Fragment-Ionen wurde auch die kinetische Energie der freigesetzten Elektronen mit fs-Zeitauflösung durch den Koinzidenz-Nachweis von Photoionen und Photoelektronen [SRS99] registriert, um zusätzliche Informationen über die Variation der inneren Energie während der ultraschnell ablaufenden Prozesse zu gewinnen. In Abb. 8 sind die zeitabhängigen Ionen-Signale für das Ausgangsmolekül OCIO⁺ und das wesentliche Fragmentations-Produkt ClO⁺ dargestellt. Die ausgezogenen starken Linien sind durch die Überlagerung der verschiedenen Anteile ρ_n gegeben, die die

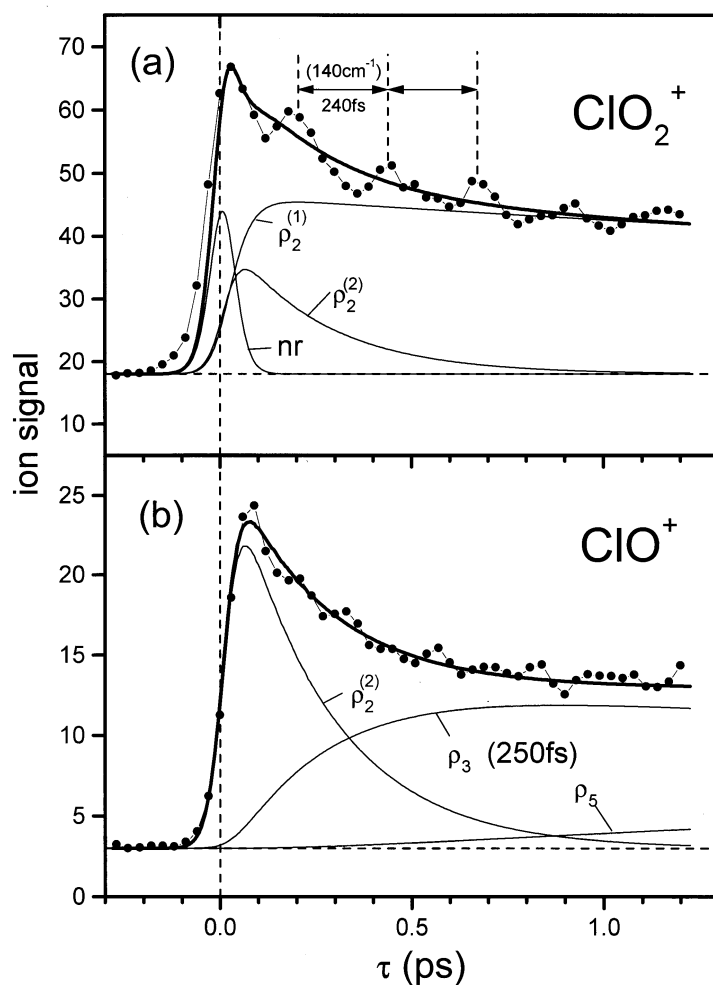
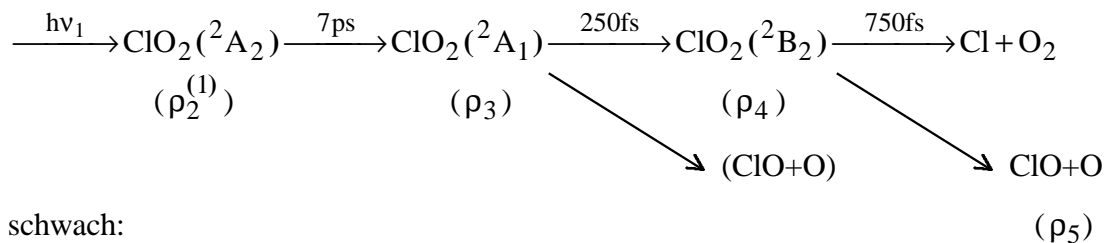


Abb. 8

Elternion ClO_2^+ (a) und Fragmention ClO^+ (b) als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen Pump (398nm)- und Probe (265nm)-Impuls. Die theoretische Fitkurve (starke Linie) setzt sich aus verschiedenen Anteilen ρ_n gemäß Modell (Abb. 10) zusammen. Die Modulation des ClO_2^+ -Signals resultiert aus der kohärenten Anregung von zwei benachbarten (140cm^{-1}) Schwingungsmoden.

Beiträge verschiedener Anregungs-Zustände repräsentieren und die entsprechend unserem theoretischen Modell an die Meßpunkte angefitet wurden [FRR96]. In analoger Weise wurden die Signalverläufe für die beiden Fragment-Ionen ClO^+ und Cl^+ für längere Verzögerungszeiten angepaßt (Abb. 9). Der signifikante Unterschied in der Zeitabhängigkeit beider Fragment-Signale widerspiegelt die Dynamik unterschiedlicher Reaktionskanäle. Zur Identifikation der aus der Fitprozedur abgeleiteten Anteile ρ_n wurden die zugehörigen Elektronenspektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten registriert. Obwohl die Auswertung dieser Spektren zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist (und diese daher hier auch nicht gezeigt werden), ergibt eine vorläufige Analyse doch erste wichtige Aussagen zum Reaktionsverlauf nach resonanter Anregung von OClO Molekülen mit Photonen der Energie $h\nu_1=3,12\text{eV}$. Nach unserem derzeitigen Kenntnisstand ist folgendes Reaktionsschema anzunehmen:

stark:



schwach:

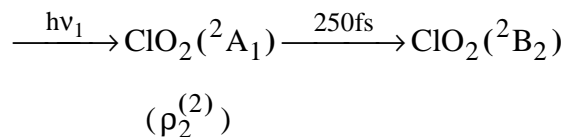


Abb. 10 Modell für Reaktionen in OClO nach Anregung mit $h\nu_1$ Photon

Die Absorption des Pump-Photons $h\nu_1$ führt überwiegend zur Anregung des 2A_2 -Zustands und nur zu einer relativ schwachen direkten Anregung des 2A_1 Zustands (siehe auch [9]). Der Übergang vom 2A_2 - zum 2A_1 -Zustand ist durch Spin-Bahn-Kopplung charakterisiert, während der anschließende $^2A_1 \rightarrow ^2B_2$ Übergang durch vibronische Kopplung gekennzeichnet ist [11]. Der 2B_2 -Zustand ist instabil und dissoziiert zu ClO+O bzw. Cl+O₂ [11]. Die angegebenen Zeit-

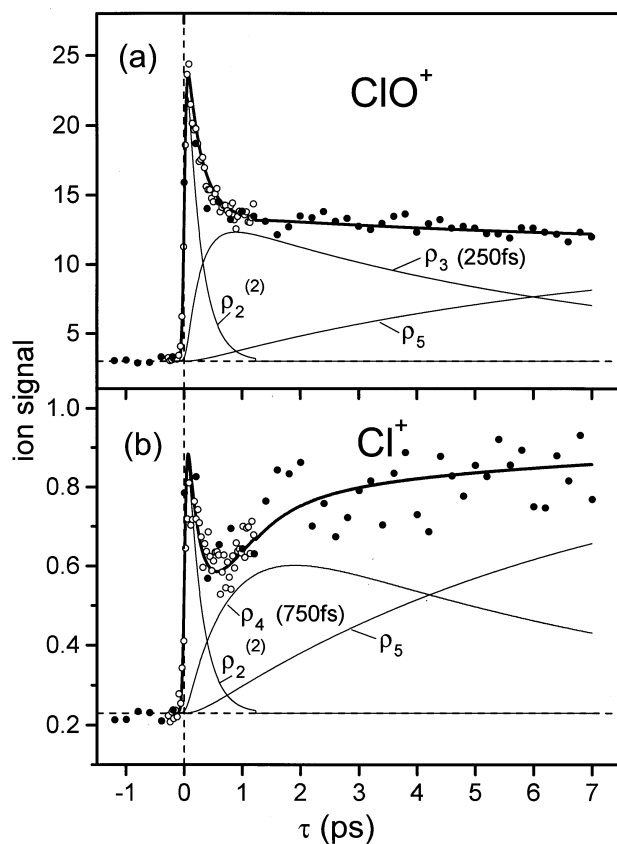


Abb. 9

Zeitabhängigkeit der Fragment-Ionen ClO⁺ (a) und Cl⁺ (b) nach Anregung von ClO₂ bei 398nm, registriert und gefittet wie bei Abb. 8

konstanten für die aufeinander folgenden Übergänge sind Ergebnis der Fitprozedur unserer Meßkurven (Abb. 8 und 9). Die verschiedenen in Abb. 8 und 9 mit ρ_n gekennzeichneten Beiträge zu den Ionensignalen entsprechen den mit gleichen Symbolen charakterisierten Zuständen in Abb. 10; sie hängen für jeden Zustand von seiner Besetzung sowie von den Wahrscheinlichkeiten für die Ionisation und mögliche anschließende Fragmentation ab. So widerspiegelt das Auftreten der Beiträge ρ_3 und ρ_4 nur für die Fragment-Ionen ClO^+ und Cl^+ und nicht für die Elternionen OCIO^+ die komplette Dissoziation der Elternionen nach der Ionisation des $^2\text{A}_1$ - bzw. $^2\text{B}_2$ -Zustands. Aus energetischen und Franck-Condon-Gründen fragmentiert das Elternion aus dem $^2\text{A}_1$ Zustand vorwiegend zu $\text{ClO}^+ + \text{O}$, während die dissoziative Ionisation aus dem $^2\text{B}_2$ -Zustand überwiegend zu Cl^+ Fragmenten führt. Ob der Bildungsterm (ρ_5) für die neutralen Fragmente allein aus dem $^2\text{B}_2$ -Zustand resultiert (wie in theoretischen Arbeiten [11] postuliert) oder ob auch Beiträge aus dem $^2\text{A}_1$ -Zustand hinzukommen, läßt sich an Hand der zeitaufgelösten Analyse wegen der nicht meßbaren Unterschiede der entsprechenden Zeitkonstanten (vgl. Abb. 10) nicht entscheiden. Die lange Lebensdauer von 7ps für den Hauptbeitrag ($\rho_2^{(1)}$) zum ClO_2^+ Signal ist Voraussetzung für die Beobachtung der kohärenten Modulation dieses Signals (siehe Abb. 8a), die durch die simultane Anregung von 2 benachbarten Kombinationbanden ($\Delta\tilde{\nu} = 140\text{cm}^{-1}$) bedingt ist.

Die Annahme einer direkten Anregung des $^2\text{A}_1$ -Zustands (schwacher Kanal in Abb. 10) folgt aus der Interpretation der Elektronenspektren und wird durch die aus der Fitprozedur folgende Lebensdauer von 250fs gestützt, die identisch zu der für den indirekt (über den $^2\text{A}_2$) besetzten Zustand ist. Entsprechende Signalanteile $\rho_2^{(2)}$ finden sich sowohl für das Elternion ClO_2^+ als auch für dessen Fragmente ClO^+ und Cl^+ (siehe Abb. 8 und 9).

Der in Abb. 8a mit (nr) bezeichnete Anteil, der symmetrisch zu $\tau=0$ liegt, ist durch die nichtresonante Anregung und Ionisation des OCIO Moleküls durch 2 Pump- und 1 Probe-Photon verursacht. In diesem Fall ist die Überschußenergie im Ion so gering, daß keine nachträgliche Fragmentation im Ion möglich ist und daher kein Beitrag zu den Fragment-ionen beobachtet wird.

Nach abschließender Auswertung der Elektronenspektren wird klar sein, ob zu der hier angegebenen vorläufigen Interpretation noch Änderungen oder Ergänzungen erforderlich sind. Insbesondere sollen die beiden Reaktionswege, die zu $\text{ClO} + \text{O}$ bzw. $\text{Cl} + \text{O}_2$ führen, im Detail verstanden werden, um deren mögliche Beeinflussung durch einen zusätzlichen Kontrollimpuls vorbereiten zu können.

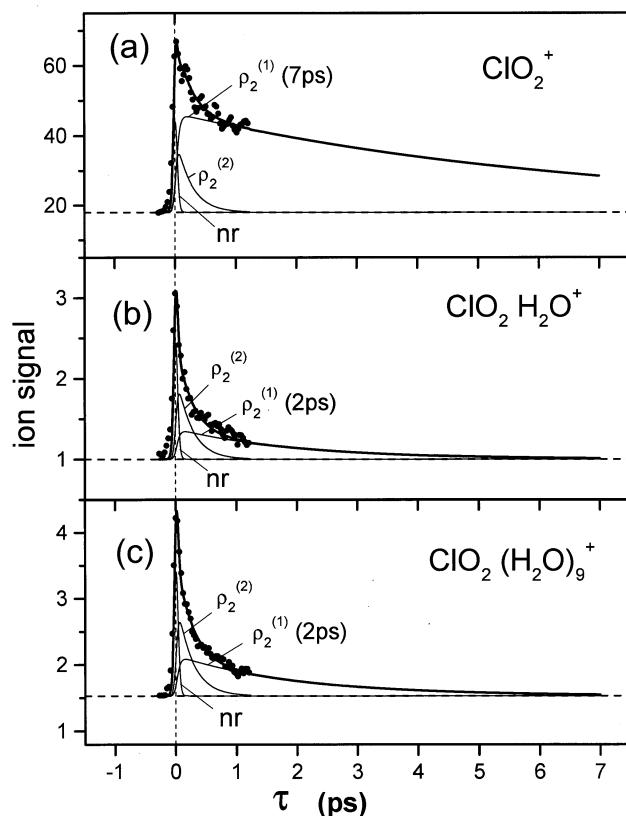


Abb. 11

Zeitabhängige Ionensignale für ClO_2 (a), $\text{ClO}_2(\text{H}_2\text{O})_1$ (b) und $\text{ClO}_2(\text{H}_2\text{O})_9$ (c) registriert und gefittet wie bei Abb. 8.

In Abb. 11 wird die Zeitabhängigkeit der Ionensignale für das freie OCIO -Molekül mit denen für die Cluster $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1,9$, verglichen [SRR01]. Die Analyse des Zeitverlaufs zeigt, daß bei der Anlagerung von Wassermolekülen an das OCIO Molekül die gleichen Signalanteile auftreten wie beim reinen Molekül. Wesentlichster Unterschied ist das geringe relative Gewicht des $\rho_2^{(1)}$ -Anteils für den Fall der Cluster sowie die von 7ps auf 2ps reduzierte Lebensdauer des zugehörigen $^2\text{A}_2$ -Zustands. Die Unterschiede zwischen den beiden Clustern $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_1$ und $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_9$ sind dagegen marginal (siehe Abb. 11). Die geringere Lebensdauer des primär angeregten Cluster-Zustands ist wahrscheinlich durch die im Vergleich zum reinen Molekül höhere Niveaudichte bedingt, die zu einer effektiveren Kopplung mit den benachbarten Elektronenzuständen führt. Vergleichbare Werte zur Lebensdauer von 2ps wurden auch für OCIO Moleküle in wäßriger Lösung bei identischer Anregungswellenlänge erhalten [12]. Mögliche Reaktionsprodukte, wie $\text{ClO}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ Ionen, sind im Massenspektrum nicht beobachtet worden. Wahrscheinlich dissoziieren diese Clusterfragmente wegen ihrer hohen Überschußenergie komplett zu ClO^+ oder $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ Ionen, die auch beide im Massenspektrum vorliegen. Die Arbeiten zur Analyse der Prozeßdynamik in den $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern als Funktion der Zahl der angelagerten Wassermoleküle werden fortgesetzt.

UP2: Photoinduzierte Prozesse in Metallatomen mit einer Solvathülle

Photoinduzierte Prozesse von Metallatomen mit einer Hülle aus polaren Molekülen wurden in diesem Unterprojekt untersucht. Diese Metallatom-Molekül-Komplexe bilden ein mikroskopisches Modellsystem des Lösungsprozesses von Metallen in polaren Lösungsmitteln. In der flüssigen Phase spielt der Charakter des Metallatoms für die Lösungsprozesse eine wichtige Rolle. So erfolgt bei Alkaliatomen die Trennung des Valenzelektrons vom Ionenrumpf des Alkaliatoms und die Bildung eines im Dipolfeld der Lösungsmittel-Moleküle gebundenen Elektrons, dem "solvatisierten" Elektron, spontan. Im Gegensatz dazu bleibt bei der Lösung von Silberatomen das Valenzelektron zunächst am Ionenrumpf lokalisiert. Erst im elektronisch angeregten Zustand erfolgt die Delokalisierung und die Bildung des solvatisierten Elektrons [13]. In Metall-Molekül-Clustern ist die Ladungstrennung bisher nicht beobachtet worden. Das Studium der angeregten Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Größe der Metall-Molekül-Cluster kann hierbei einen Einblick in die fortschreitende Delokalisierung des Valenzelektrons und die Wechselwirkung mit den polaren Lösungsmitteln geben. Wir haben uns im Berichtszeitraum auf zwei Aspekte konzentriert:

- An Natrium-Wasser-Clustern wurde die energetische Lage des ersten elektronisch angeregten Zustands bestimmt und deren Dynamik untersucht, um so einen Einblick in die fortschreitende Delokalisierung des Valenzelektrons zu erhalten.
- Aufbauend auf den vorgenannten Untersuchungen wurden erste Pump-Probe-Experimente an Silber-Ammoniak-Clustern durchgeführt.

Untersuchungen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern

Durch die starke Reaktivität von Natrium mit Wasser erwies sich die bisher hauptsächlich für Untersuchungen an Natrium-Ammoniak-Clustern genutzte Quelle als sehr störanfällig [14]. Es wurde daher eine neue Cluster-Quelle, wie sie in Abb. 12 skizziert ist, aufgebaut. In Gegensatz zu unseren bisherigen gepulsten Quellen wird zunächst ein kontinuierlicher Strahl von Wasserclustern mit Hilfe eines bis 200°C heizbaren Ofens erzeugt. Die Wassercluster durchfliegen dann eine Natriumzelle, die sich in einer getrennten Vakuumkammer befindet, und werden dort mit Natriumatomen dotiert. Durch diese Trennung können Mischcluster in der unterschiedlichsten Zusammensetzung erzeugt werden: Durch die Wahl der Ofentemperatur und des Seedgasdrucks wird die Größenverteilung der primären Wassercluster bestimmt. Unabhängig davon kann durch die Temperatur der Natriumzelle die Anzahl der aufgelesenen Natriumatome bestimmt werden.

Ein Beispiel für die Möglichkeiten der neuen Quelle ist in Abb. 13 dargestellt. Bei allen 4 Massenspektren wurde der Ofen auf einer konstanten Temperatur von 110°C gehalten. Dies ent-

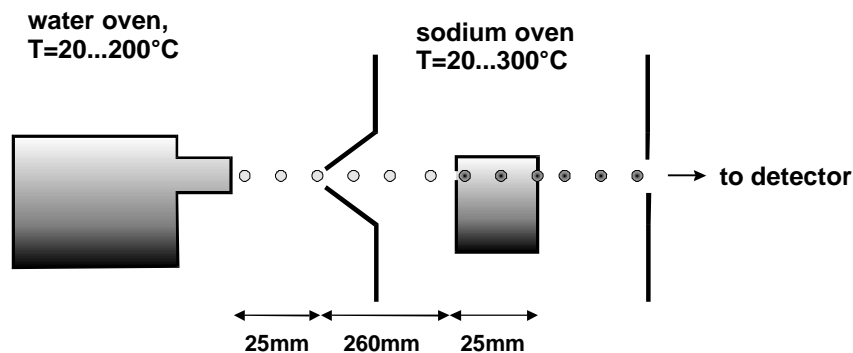


Abb. 12:
Schema der Pick-Up
Clusterquelle zur Erzeu-
gung von $\text{Na}_m(\text{H}_2\text{O})_n$
Clustern

spricht einer mittleren Clustergröße von 150 Wassermolekülen. Die Ionisation erfolgte mit 266 nm Laserpulsen eines Nd:YAG Lasers. In 4 Massenspektren wurde die Temperatur der Natriumzelle sukzessive von 170°C (Abb. 13a) bis auf 235°C (Abb.13d) erhöht. Nachdem bei den niedrigen Temperaturen zunächst nur mit einem Natriumatom dotierte Cluster beobachtet werden, nimmt die Anzahl der Natriumatome pro Wassercluster mit steigenden Temperatur zu. Bei der höchsten Temperatur (Abb. 13d) werden schließlich nur noch Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_{2x}$ nachgewiesen. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Messungen von Buck und Mitarbeitern [15] und in [BoS01] ausführlich beschrieben. Das Beispiel soll zeigen, dass diese Clusterquelle neue Möglichkeiten der Dotierung von Wasserclustern eröffnet, von der wir bei zukünftigen Projekten Gebrauch machen werden.

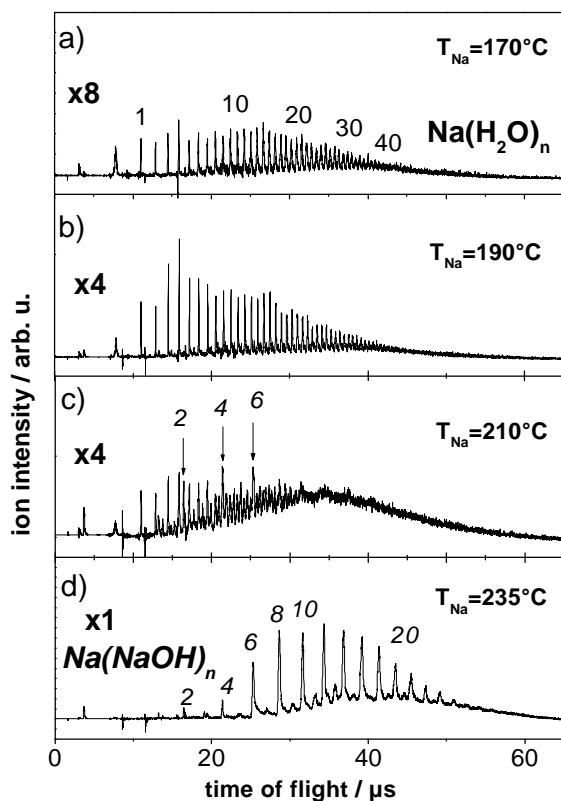


Abb. 13:
Massenspektren bei unterschiedli-
chen Temperaturen der Na-Zelle.
Bei niedrigen Temperaturen werden
nur einfach dotierte Na-Wasser-
Cluster beobachtet (a,b). Bei höhe-
ren Temperaturen dominieren die
Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_{2x}$.

Zur Vorbereitung der Pump-Probe-Experimente an den Natrium-Wasser-Clustern waren zunächst spektroskopische Untersuchungen des ersten angeregten Zustands, der asymptotisch zum 3p-Zustand des reinen Natriumatoms korreliert, notwendig. Als Meßmethode haben wir die schon zur Untersuchung von Natrium-Ammoniak-Clustern erfolgreiche Depletionspektroskopie [BHS99] eingesetzt, da auch für die $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster eine schnelle Fragmentation des angeregten Zustands erwartet wurde. Trotz der verbesserten Clusterquelle erforderte die Datenaufnahme sehr viel Geduld, da sich herausstellte, dass die Absorptionsbanden der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster sich über einen sehr viel größeren Spektralbereich erstreckten als erwartet. So ist z.B. der Bereich für den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ Cluster ca. 7000 cm^{-1} breit, wobei das Maximum der Absorption bei ca. 10000 cm^{-1} liegt. In Abb. 14 ist der Verlauf des Maximums der Absorption als Funktion des inversen Clusterradius dargestellt. Für kleine Cluster fällt die Energie der Absorption zunächst stark im Vergleich zum reinen Natriumatom. Während für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster die Absorption für $n > 3$ nahezu konstant bei ca. 6000 cm^{-1} liegt, steigt die Absorptionsenergie bei den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern für $n > 4$ wieder an. Ein ausführliche Darstellung der Ergebnisse und eine erste Interpretation durch quantenchemische Rechnungen sind in [BHS01] gegeben. Durch diese Untersuchungen stehen nun erstmals zuverlässige spektroskopische Daten für Natrium-Wasser-Cluster als interessantes Modellsystem zur Verfügung.

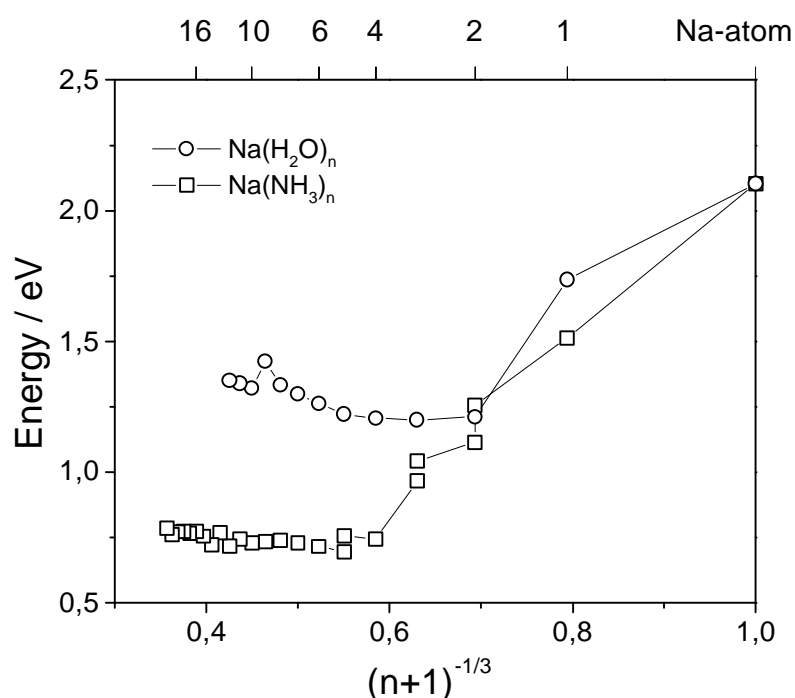


Abb. 14 Maximum der Absorptionsbanden von Natrium-Wasser-Clustern in Vergleich zu Natrium-Ammoniak-Clustern. Während bei $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ die Lage der Absorptionsbande für $n > 4$ konstant bei 6000 cm^{-1} liegt, verschiebt sich die Absorption bei $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ab $n > 4$ wieder zu höheren Energien.

Die Untersuchung der Dynamik des ersten angeregten Zustands durch Pump-Probe-Experimente wurde durch die breiten Absorptionsbanden der Natrium-Wasser-Cluster stark vereinfacht, da praktisch alle Clustergrößen bei der Grundwelle des Ti-Saphir Lasers absorbieren. Die Ionisation erfolgte mit der 2. Harmonischen. In einer ersten Experimentreihe wurde die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands mit Hilfe von Femtosekundenpulsen von 150fs Dauer bestimmt. Das Resultat ist in Abb. 15 gezeigt. Zum Vergleich sind in der Abbildung auch die Daten von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ eingetragen. Es zeigt sich, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ bis $n = 7$ deutlich kürzer ist, als bei den Natrium-Ammoniak-Komplexen. Diese Verkürzung der Lebensdauer kann auf eine stärkere Kopplung der elektronischen Anregung an die Schwingungen der umgebenden Wassermoleküle im Vergleich zur Ammoniak-Umgebung verursacht sein. An einer genaueren Analyse der Daten wird zur Zeit in Kooperation mit Prof. K. Hashimoto, Tokyo, gearbeitet, der theoretische Rechnungen zur Ladungsverteilung von Grund- und angeregtem Zustand in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern durchführt. Das recht einfache Pump-Probe-Schema mit der Grundwelle und der ersten Harmonischen des Ti:Saphir Lasers eröffnete die Möglichkeit, das Experiment mit den am MBI verfügbaren 25fs kurzen Laserpulsen zu wiederholen. Hierbei ging es primär um die Frage, ob die in den ersten Experimenten beobachtete Größenunabhängigkeit der Lebensdauer bei größeren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern von ca. 150 fs auf die Pulsdauer zurückzuführen ist. Trotz der recht geringen Ionenausbeute, die durch die kurze Wechselwirkungszeit des Laserpulses mit den

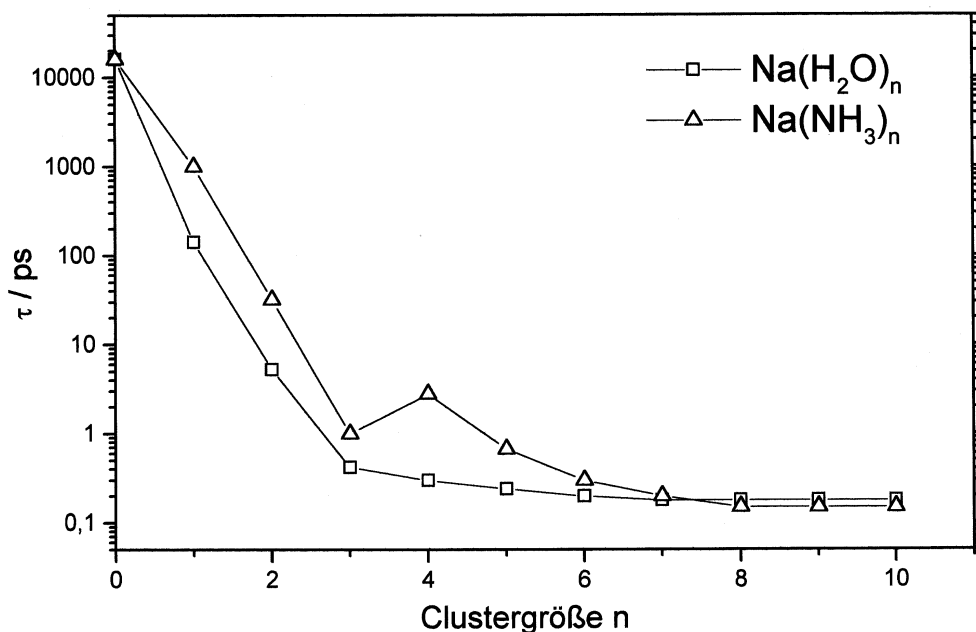


Abb.15 Gemessene Lebensdauern des ersten elektronisch angeregten Zustands von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern.

Clustern verursacht wurde, gelangen die Messungen. Eine erste Auswertung zeigt, dass die Lebensdauern der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern mit $n > 10$ nahezu konstant bei 100 fs liegen. Es scheinen also nur eine begrenzte Anzahl von Wassermolekülen an der Energieumverteilung beteiligt zu sein. An einer genaueren Interpretation wird derzeit gearbeitet.

Dynamik in Silber-Ammoniak-Clustern

Bei der Untersuchung der Silber-Ammoniak-Cluster war eine langwierige Bestimmung der spektroskopischen Eigenschaften nicht nötig, da die Ionisationspotentiale bis $n=20$ bekannt sind [16] und auch die energetische Lage des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands des AgNH_3 -Komplexes experimentell bestimmt worden war [17]. Aus unseren Erfahrungen konnten wir die Verschiebung der Absorption für größere $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster abschätzen. Zur Erzeugung der $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster wurde eine bereits früher benutzte Laserverdampfungsquelle eingesetzt. Abb. 16 zeigt die ersten Resultate der Pump-Probe-Messungen. Die Anregung er-

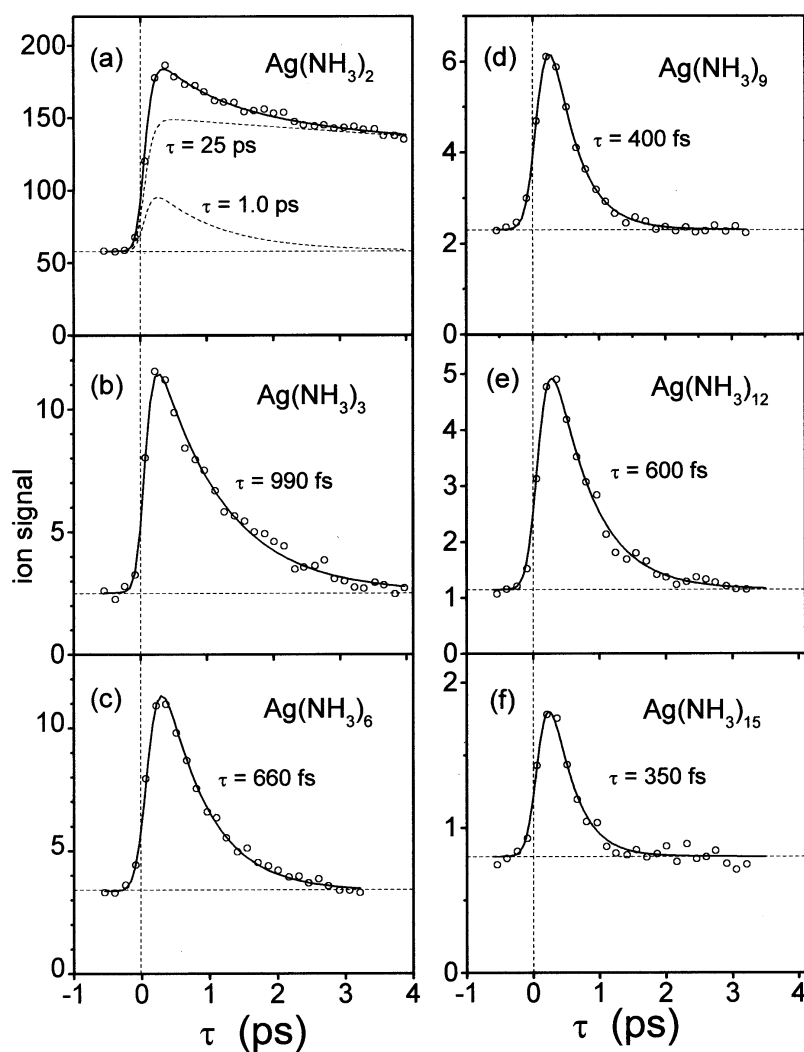


Abb. 16

Zeitabhängige Ionensignale von $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern aufgenommen mit einer Pumpwellenlänge von 495 nm und Probewellenlänge von 390 nm.

folgte hierbei mit 495 nm und die Ionisation mit 390 nm. Der kleinste Heterocluster AgNH_3 lieferte kein Signal, da dessen niedrigster Anregungszustand bei 467 nm liegt [17]. Das $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ Signal weist neben dem langlebigen Hauptanteil (mit $\tau=25\text{ps}$) einen kleinen kurzlebigen Beitrag ($\tau=1\text{ps}$) auf, der wahrscheinlich aus der dissoziativen Ionisation des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3$ Clusters herrührt. Abgesehen von kleinen Schwankungen (vgl. Abb. 16c-f) nimmt die Lebensdauer des ersten angeregten Elektronenzustands deutlich mit zunehmender Clustergröße ab. Vergleicht man die Größenabhängigkeit der Lebensdauer für $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ mit der von für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ (Abb. 17), so erkennt man einen ganz ähnlichen Verlauf mit nur wenig größeren Lebensdauern für $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ oberhalb von $n=6$. Das mag zunächst verwundern, da die S-P Energielücke für Ag (3,7 eV) wesentlich größer als die für Na (2,1 eV) ist, was eine deutliche Reduktion der nichtadiabatischen Kopplung bedeutet, die für die Lebensdauer der Clusterzustände verantwortlich sein sollte. Wie durch theoretische Abschätzung für $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ gezeigt wurde [18], wird aber dieser Effekt wahrscheinlich kompensiert durch die Geometrieänderung beim Übergang vom Grundzustand in den Anregungszustand, da die daraus folgende Erhöhung der Schwingungsenergie im Anregungszustand die nichtadiabatische Kopplung verstärkt. Im Gegensatz zu den $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern, die auch im Grundzustand durch einen Volumenzustand (Na im Innern des Clusters) gekennzeichnet sind, sollten die $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ zumindestens für $n \leq 6$ in Oberflächenzuständen vorliegen, die sich erst nach elektronischer Anregung in Volumenzustände umorientieren.

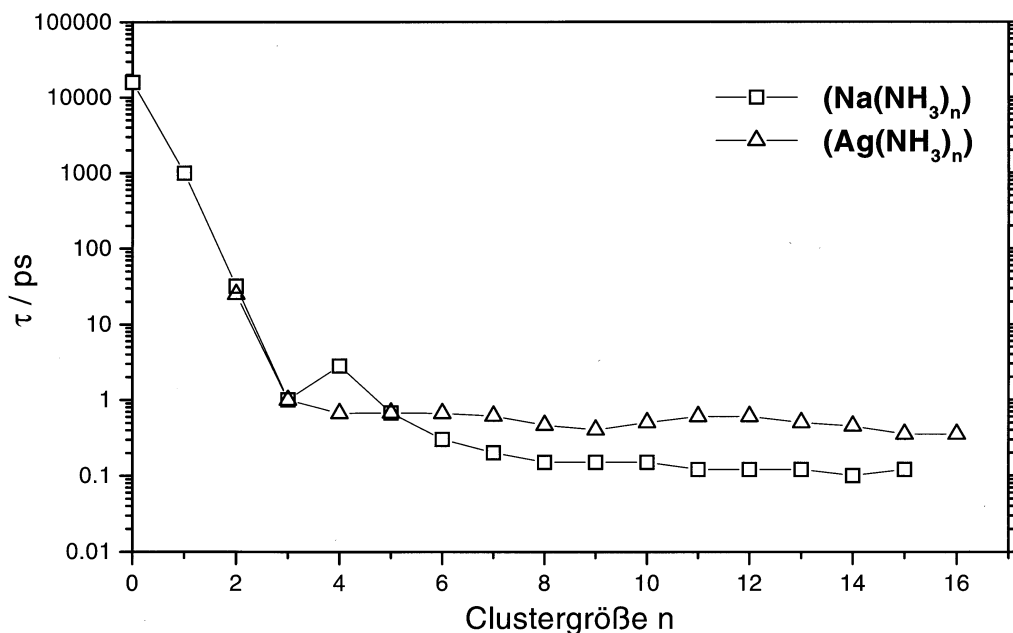


Abb. 17 Gemessene Lebensdauern des ersten elektronisch angeregten Zustands von $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$ im Vergleich zu $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$.

Literatur

- [1] X.Y. Chang, R. Ehlich, A.J. Hudson, J.C. Polanyi und J.X. Wang, *J. Chem. Phys.* **106**, 3988 (1997)
- [2] E.M. Snyder, J. Purnell, S. Wei, S.A. Buzza und A.W. Castleman, *Chem. Phys.* **207**, 355 (1996)
- [3] K. Fuke und R. Takasu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 309 (1995)
- [4] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5660 (2000)
- [5] S. Skowronek, R. Pereira und A. Gonzalez-Ureña, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7468 (1997)
- [6] R. Flesch, E. Rühl, K. Hottmann und H. Baumgärtel, *J. Phys. Chem.* **97**, 837 (1993)
- [7] R.F. Delmdahl, S. Ullrich und K.-H. Gericke, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7680 (1998)
- [8] T. Baumert, J.L. Herek und A.H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **99**, 4430 (1993)
- [9] P.J. Reid, A.P. Esposito, C.E. Foster und R.A. Beckman, *J. Chem. Phys.* **107**, 8262 (1997)
- [10] P. Ludowise, M. Blackwell, Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **273**, 211 (1997)
- [11] K.A. Peterson, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **96**, 8948 (1992)
- [12] H. Fidder, F. Tschirschwitz, O. Dühr und E.T.J. Nibbering, *Ultrafast Phenomena VII*, T. Elsaesser, S. Mukamel, M.M. Murnane, N.F. Scherer eds., Springer 2001, p. 633
- [13] I. Texier, S. Remita, P. Archirel und M. Mostafavi; *J. Phys. Chem.* **100**, 12472 (1996)
- [14] C. Nitsch, C.P. Schulz, A. Gerber, W. Zimmermann-Edling und I.V. Hertel, *Z. Phys. D* **22**, 651 (1992)
- [15] U. Buck und C. Steinbach, *J. Chem. Phys. A* **102**, 7333 (1998)
- [16] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, K. Weyers, V. Stert, *Z. Phys. D* **33**, 119 (1995)
- [17] J. Miyawaki, K. Sugawara, H. Takeo, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard-Bara, C. Jouvét, D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 354 (1999)
- [18] V. Dubois, P. Archirel, P. Maître, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 1 (2000)

Material zum Teilprojekt

Publikationen

1996-1997

- [FRR96] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack, I.V. Hertel; *Ultrafast fragmentation and ionisation dynamics of ammonia clusters*, Z. Phys. D **36**, 349-64 (1996)
- [FRR97] Th. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack, I.V. Hertel; *Ultrafast dynamics in ammonia clusters: analysis of protonated and unprotonated cluster ion signals*, Z. Phys. D **41**, 267-73 (1997)

1998-1999

- [SRF98] V. Stert, W. Radloff, P. Farmanara, H.-H. Ritze und I.V. Hertel
Analysis of the femtosecond time-resolved photoelectron spectra of the ammonia dimer excited to the \tilde{A} state,
in *Ultrafast Phenomena XI*, T. Elsässer, F. G. Fujimoto, D. A. Wiersma und W. Zinth eds. (Springer Verlag) p. 478 (1998)
- [SRH98] C. P. Schulz, W. Radloff und I. V. Hertel
Fast and ultrafast fragmentation and reaction dynamics in molecular clusters
II *Nuovo Cimento* **110**, 1227 (1998)
- [SSH98] C. P. Schulz, A. Scholz und I. V. Hertel
Ultrafast reaction in solvated metal atom clusters: A dynamic study in the visible and near IR spectral range
in *Ultrafast Phenomena XI*, T. Elsässer, F. G. Fujimoto, D. A. Wiersma und W. Zinth eds. (Springer Verlag) p. 623 (1998)
- [BHS99] P. Brockhaus, I. V. Hertel und C. P. Schulz
Electronically excited states in size selected solvated alkali metal atoms III: Depletion spectroscopy of $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -clusters
J. Chem. Phys. **110**, 393-402 (1999)
- [FRS99] P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H.-H. Ritze und I.V. Hertel; *Real time observation of hydrogen transfer: Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy in the excited ammonia dimer*; J. Chem. Phys. **111**, 633-42 (1999)
- [FSR99] P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, S. Skowronek und A. Gonzalez-Ureña;
Ultrafast dynamics and energetics of the intracuster harpooning reaction in $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$; Chem. Phys. Lett. **304**, 127-133 (1999)
- [FSR99a] P. Farmanara, V. Stert und W. Radloff; *Ultrafast predissociation and coherent phenomena in CS_2 excited by femtosecond laser pulses at 194...207nm*, J. Chem. Phys. **111**, 5338-43 (1999)

- [FSW99] P. Farmanara, O. Steinkellner, M. Wick, M. Wittmann, G. Korn, V. Stert und W. Radloff; *Ultrafast internal conversion and photodissociation of molecules excited by femtosecond 155nm laser pulses*, J. Chem. Phys. **111**, 6264-70 (1999)
- [SFR99] V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, F. Noack, S. Skowronek, J. Jimenez und A. Gonzalez-Ureña; *Real-time study of the femtosecond harpooning reaction in Ba...FCH₃*; Rhys.Rev. A **59**, 1727-30 (1999)
- [SRS99] V. Stert, W. Radloff, C.P. Schulz und I.V. Hertel; *Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons*, Eur. Phys. D **5**, 97-106 (1999)

2000

- [FSR00] P. Farmanara, V. Stert und W. Radloff; *Ultrafast photodissociation dynamics of acetone excited by femtosecond 155nm laser pulses*, Chem. Phys. Lett. **320**, 697-702 (2000)
- [FSR00a] P. Farmanara, V. Stert, H.-H. Ritze und W. Radloff; *Analysis of the ultrafast photodissociation of electronically excited CF₂I₂ molecules by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **113**, 1705-13 (2000)
- [Rad00] W. Radloff, *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of molecules and clusters by photoion-photoelectron coincidence detection*, in Adv. Ser. in Phys. Chem. Vol. **10A** Photoionization and photodetachment, C.Y. Ng ed. (World Scientific Publ. Co., 2000) 127-81
- [SFR00] V. Stert, P. Farmanara und W. Radloff; *Electron configuration changes in excited pyrazine molecules analysed by femtosecond time resolved photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Phys. **112**, 4460-4 (2000)

2001

- [BoS01] C. Bobbert und C.P. Schulz,
Solvation and Chemical Reaction of Sodium in Water Clusters, EPJ D, eingereicht
- [BHS01] C. Bobbert, K. Hashimoto, C.P. Schulz;
Solvation in Finite Systems: Electronically Excited States of Sodium-Water-Clusters; J. Chem. Phys., eingereicht
- [FRS01a] P. Farmanara, V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff und I.V. Hertel; *Control of the fragmentation of excited ammonia clusters by femtosecond infrared laser pulses*, J. Chem. Phys., eingereicht
- [FRS01b] P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert, W. Radloff und I.V. Hertel; *Ultrafast photodissociation dynamics and energetics of the electronically excited H atom transfer state of the ammonia dimer and trimer*, eingereicht

- [SFR01] V. Stert, P. Farmanara, H.-H. Ritze und W. Radloff; *Femtosecond time-resolved electron spectroscopy of the intracuster reaction in Ba...FCH₃*; Chem. Phys. Lett., eingereicht
- [SRF01] V. Stert, H.-H. Ritze, P. Farmanara, W. Radloff; *Mechanism of the laser initiated ultrafast intracuster rection in Ba...FCH₃ and Ba...FCD₃*; J. Chem. Phys., eingereicht
- [SRR01] V. Stert, H.-H. Ritze, P. Farmanara, F. Tschirschwitz, E.T.J. Nibbering und W. Radloff, *Ultrafast dynamics in ClO₂ and ClO₂(H₂O)_n excited at 398nm*, Ultrafast Phenomena VII, T. Elsaesser, S. Mukamel, M.M. Murnane, N.F. Scherer eds., Springer 2001, p.630

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 1998-2001

Prof. Dr. Wolfgang Radloff, Dr. Claus Peter Schulz, Prof. Dr. Ingolf V. Hertel, Dr. Georg Korn, Dr. Volker Stert, Dr. Hans-Herrmann Ritze, Dr. Valentin Petrov
Doktoranden: Christiana Bobbert, Farviz Farmanara, Lukas Hesse (seit 1.6.2000), Helmut Lippert (seit 1.11.2000)

Konferenzbesuche und Vortragsaktivitäten (zum Teil aus DFG Mitteln gefördert) im Förderzeitraum 1998-2000:

Eingeladene Vorträge auf Konferenzen: 4

Einladungen zu auswärtigen Seminaren und Kolloquien: 13

Poster und Kurzvorträge: 41