

Teilprojekt A8                    **Optische und dynamische Eigenschaften von Metallclustern**

Teilprojektleiter:            **Prof. Dr. Ludger Wöste**

Dienstanschrift:            **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation:            Tel: 0049 30 838 5566            FAX: 0049 838 5567  
E-Mail: woeste@physik.fu-berlin.de  
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>

Teilprojektleiter:            **Dr. Thomas Leisner**

Dienstanschrift:            **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation:            Tel: 0049 30 838 6120            FAX: 0049 838 5567  
E-Mail: leisner@physik.fu-berlin.de  
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>

Teilprojektleiter:            **Dr. Stefan Vajda (bis 1996 Dr. Elmar Schreiber)**

Dienstanschrift:            **Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation:            Tel: 0049 30 838 5566            FAX: 0049 838 5567  
E-Mail: vajda@physik.fu-berlin.de  
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~ag-woeste/>

Fachgebiet und  
Arbeitsrichtung            **Cluster-Spektroskopie, Ultrakurzzeit-Anregungen,  
Intramolekulare vibronische Kopplung (IVR), Spektroskopie an  
massenselektierten neutralen Cluster-Systemen (NeNePo),  
Eigenschaften massenselektiv deponierter Aggregate  
("soft-landing"), Zweiphotonen-Photoelektronen-Spektroskopie  
(TPES), Zeitverhalten chemischer Elementarprozesse**

Keywords:                    **Spectroscopy of Clusters, Ultrafast Excitations, Intra-  
molecular Vibronic Coupling (IVR), Spectroscopy of mass selected  
neutral clusters (NeNePo), Properties of mass selectively deposited  
aggregats ("soft landing"), Two Photon Photoemission (TPES),  
Temporal behavior of elementary chemical Processes, Ultrafast  
photofragmentation and vibrational dynamics in small alkali metal  
clusters, Catalytical properties of transition metal clusters**

### **Summary of results.**

Project A8 was devoted to the detailed study and better understanding of dynamical processes in metallic clusters taking place after ultrafast optical excitation or elastic collisions. All these processes are determined by cluster structure and its electronic configuration. Very detailed information about these processes can be gained by the use of ultrafast time-resolved spectroscopical technique on neutral particles and mass- and charge selected clusters. The time resolved spectroscopical methods provide a powerful tool for the real-time observation of elementary relaxation processes like unimolecular decay, fragmentation, adsorption, desorption, structural changes, etc. Pump&probe spectroscopy in the ultrafast time regime was used for the preparation of coherent excited states and for the study of their time-dependent behaviour. Three types of experiments were performed: experiments on free neutral clusters in supersonic molecular beams (subproject I), on trapped cluster ions (subproject II) and on particles softly deposited on surfaces (subproject III). The experimental setups had been built up in the first two financing periods of Sfb337 and only small improvements were needed in the last period of the research project, e.g. improved laserpuls diagnostics, more efficient pumping of the interaction vacuum chamber of the molecular beam apparatus, a cooled ion trap for the NeNePo experiments on very cold particles, an UHV chamber together with a new photoelectron spectrometer for deposition experiments.

The time-resolved studies done within the Sfb337 research project led us to a new exciting research field: to apply ultrashort laser pulses not only for the characterization of dynamical processes in molecules, but even use these pulses to actively control the molecular dynamics. The increasing scientific interest in this fast developing research field led us together with other theoretical and experimental research groups to the establishment of a new research project (Sfb 450): „Analysis and control of ultrafast photoinduced reactions“. In this new research project we will strongly benefit from the experience and already existing laboratory equipment gained in the research project Sfb337.

### **Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 1998**

Ziel des Teilprojektes A8 war es, ein detailliertes Verständnis der dynamischen Vorgänge zu gewinnen, die in Metallclustern nach optischer Anregung, Ionisation oder in elastischem Stoß stattfinden. Grundlegend für den Ablauf dieser Prozesse sind Struktur und elektronische Konfiguration der beobachteten Teilchen. Diese wurden mit Mitteln der optischen Spektroskopie an Clustern definierter Größe und Ladung gewonnen. Zur genaueren Charakterisierung elementarer dynamischer Vorgänge, wie beispielsweise unimolekularem Zerfall, Fragmenta-

tion, Absorption, Desorption bzw. struktureller Umorientierung bedarf es jedoch zeitaufgelöster Beobachtungskonzepte. Hierfür wurden Pump&Probe-Experimente im Ultrakurzzeitregime durchgeführt. Diese erlauben es, im Cluster kohärente Anregungszustände zu erzeugen, transiente Zwischenprodukte zeitaufgelöst zu beobachten sowie Energie- und Ladungstransferprozesse des Clusters mit seiner Umgebung zu verfolgen. Der methodische Ansatz sieht Experimente in drei unterschiedlichen Milieus vor: An freien, neutralen Clusterstrahlen (Unterprojekt I), an geladenen Clustern im Innern einer Ionenfalle (Unterprojekt II) und an sanft deponierten Partikeln auf einer Oberfläche (Unterprojekt III). Die dafür erforderlichen, recht komplexen Apparaturen wurden in den vorherigen Förderperioden des Sfb 337 durchgeführt, und es konnten alle geplanten Experimente erfolgreich in Gang gesetzt werden. So brauchten in der letzten Förderperiode nur noch einige apparative Verbesserungen realisiert werden. Dazu gehören u.a. eine bessere Formung und Diagnostik der erzeugten Laserpulse, ein verbessertes differentielles Pumpsystem an der Überschall-Molekularstrahlquelle, eine kühlbare Ionenfalle zur Durchführung der NeNePo-Grundzustandspektroskopie an sehr kalten Partikeln sowie eine verbesserte Ultrahochvakuumkammer zur Charakterisierung der mit massenselektierten Metallclustern sanft belegten Oberflächen, zu der auch ein Photoelektronen-Spektrometer verbesserter Auflösung zählt. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit diesen experimentellen Verbesserungen alle experimentellen Ziele, die wir uns gesetzt hatten, erreicht wurden.

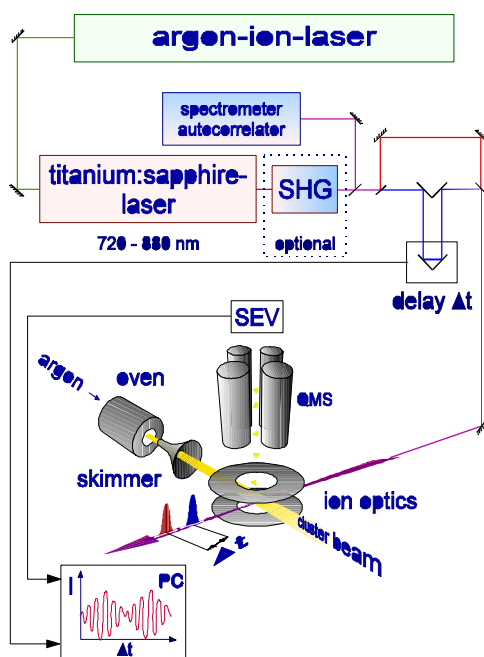
Die zeitaufgelöste Beobachtung hat uns in neue Themenfelder geführt in denen wir heute versuchen, dynamische Vorgänge durch Einwirkung ultrakurzer Laserpulse nicht nur zu charakterisieren, sondern sie auch gezielt zu beeinflussen. In anderen Teilprojekten fanden ähnliche Entwicklungen statt, und so entstand eine neue thematische Gruppierung, der sich erfreulicherweise noch weitere Forschergruppen anschlossen. Dieses führte zur erfolgreichen Neugründung des Sonderforschungsbereiches 450, in dessen Rahmen wir das Thema: "Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen " bearbeiten.

Aus dem Sfb 337, in dessen Rahmen wir elementare Fragestellungen hinsichtlich des Energie- und Ladungstransfers in molekularen Aggregaten bearbeiten und beantworten konnten, ergab sich somit eine tragfähige thematische Plattform für ein anderes, neues Arbeitsgebiet, das wir zukünftig ähnlich erfolgreich wie den Sfb 337 zu bearbeiten hoffen.

**Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1996- 31.12.1998)**

**Unterprojekt I: Spektroskopie an Teilchen in Überschall-Molekularstrahl**

Im Rahmen des Unterprojektes I wurden Alkalimetall-Mischcluster als Modellsystem untersucht. Die Cluster entstehen im Expansionsraum direkt hinter der Düse eines VerdampfungsOfens. Bei Stößen mit den Atomen eines zugegebenen inerten Trägergases (z.B. Argon) geben die Cluster ihre überschüssige Energie an die Trägergasatome ab. Diese adiabatische Expansion des Clusterstrahls hat eine starke Abkühlung der Aggregate zur Folge. Der Alkalidampf wird in einem durch Strahlungswärme beheizten Ofen aus TZM (Titan-Zirkon-Molybdän Legierung), Edelstahl oder andere chemisch resistente Legierung durch Verdampfung erzeugt. Das verdampfende Alkalimetall expandiert durch eine 70-90  $\mu\text{m}$  Düsenöffnung. Die Beheizung des Ofens erfolgt durch U-förmige daran angeordnete Wolframfilamente. Typische Ofentemperaturen zur Erzeugung des  $\text{Na}_m\text{K}_n$  Molekularstrahl liegen bei 850 bis 950 K. Durch die Rückseite des Ofens wird ein Trägergas mit Druckbereich von 2 bis 20 bar in den Ofen geleitet. Der erzeugte Molekularstrahl gelangt durch einen Skimmer in die Nachweiskammer und dort die Laser treffen senkrecht auf den Molekularstrahl ein (siehe Abb.1). Dort wurden dann die erzeugten Kationen mit einem



*Abb. 1: Experimenteller Aufbau für die Ultrakurzzeit-Spektroskopie an kalten Alkalimetall-Clustern in Überschall-Molekularstrahlen. Der Titan-Saphier-Laser liefert 70 fs-Pulse bei einer Repetitionsrate von ca. 80.6 MHz. Für zweifarbige Pump&Probe-Experimente werden ultrakurze Pulse durch Frequenzverdopplung erzeugt. Die kalten Alkalimetallcluster ( $T_{\text{vib}} < 30 \text{ K}$ ,  $T_{\text{rot}} < 10 \text{ K}$ ) werden in einer Überschall-Molekularstrahlapparatur erzeugt. Die durch Laserpulssequenzen erzeugten Ionen werden mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers nachgewiesen.*

Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Mittels transientser Drei-Photonen-Ionisation war es möglich, die ultraschnelle Photofragmentation prädissoziierter Zustände von  $\text{Na}_2\text{K}$ ,  $\text{K}_2\text{Na}$  und

$K_3$  in Echtzeit zu beobachten. Abb. 2 zeigt die entsprechenden Pump&Probe-Spektren des  $Na_2K$ .

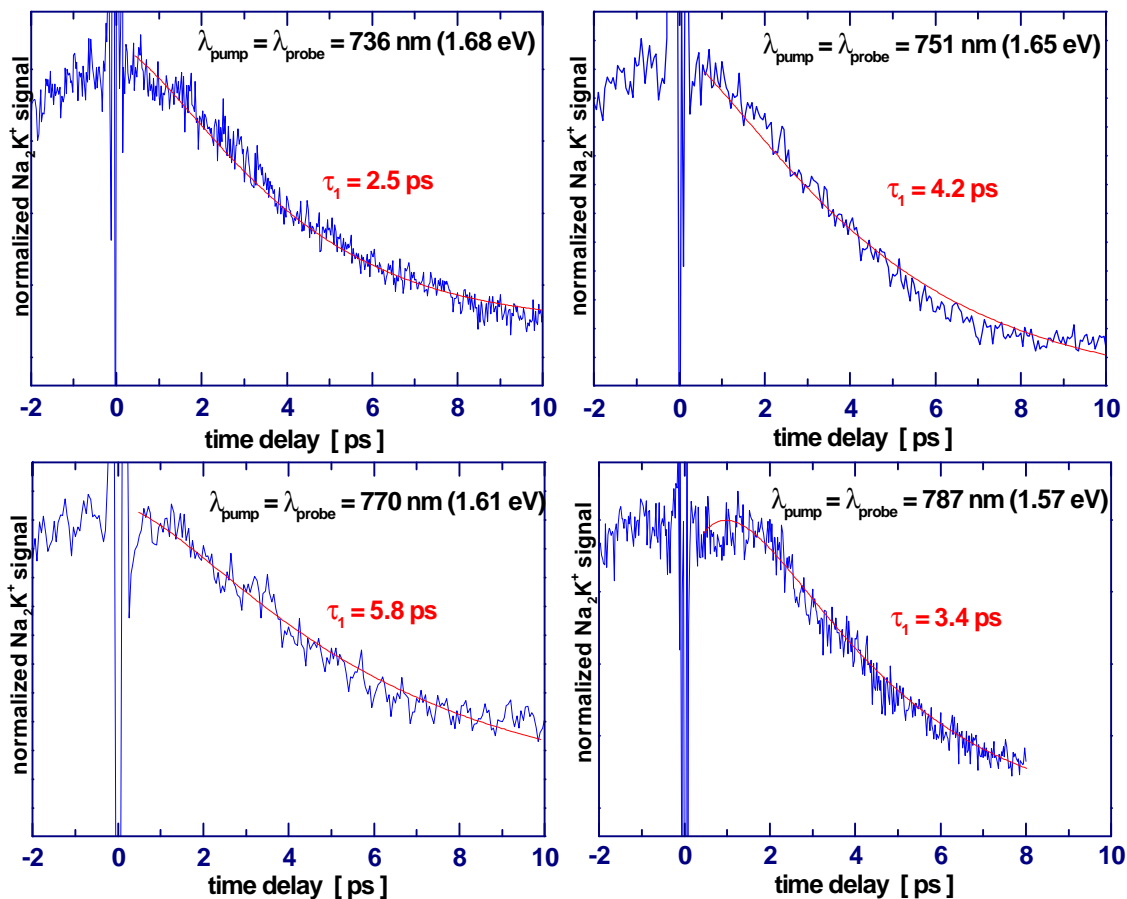


Abb. 2: Zeitliche Entwicklung der 3-Photonen einfarbigen Pump&Probe Signale des  $Na_2K$  Trimers bei verschiedenen Wellenlängen. Die wellenlängenabhängigen Lebensdauern der angeregter Zustände lagen zwischen 2.8 und 5.8 Pikosekunden.

Bei der Messungen wurde das NaK-Dimer als dominantes Fragmentationsprodukt nachgewiesen. Weiterhin konnte in der angeregten  $Na_2K$ -Clustern auch die Wellenpaketpropagation mit Hilfe der transienten pump&probe-Spektroskopie beobachtet werden.

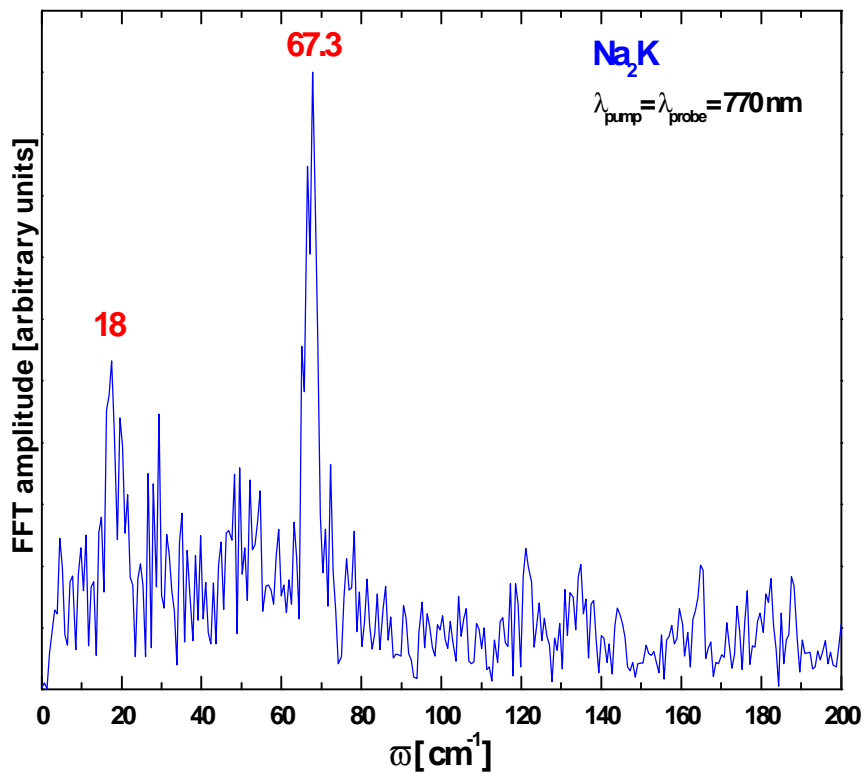
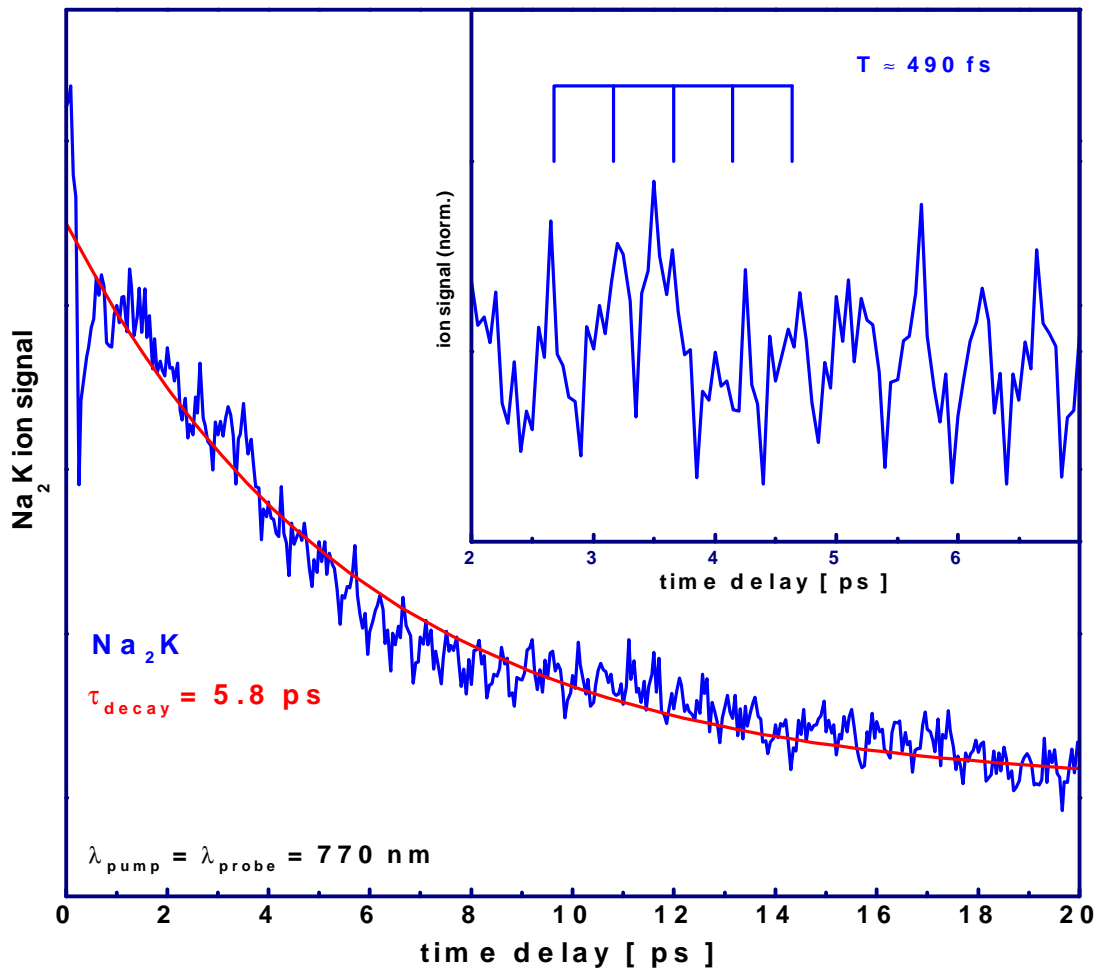


Abb.3: Transientes  
3PI Pump&Probe-  
Signal für Na<sub>2</sub>K  
mit zugehöriger  
Fourieranalyse.

Abb. 3 zeigt das transiente Spektrum des  $\text{Na}_2\text{K}$ -Trimers für  $\lambda_{\text{pump}} = \lambda_{\text{probe}} = 770 \text{ nm}$ . Hier ist eine deutliche Oszillation mit einer Periode von 490 fs zu erkennen. Die aufgelösten Hauptfrequenzen betragen  $18 \text{ cm}^{-1}$  und  $67.3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der Frequenzen ist derzeit Gegenstand weiterer theoretischer Betrachtungen.

Die zeitliche Entwicklung der einfarbigen Pump&Probe-Signale des  $\text{K}_2\text{Na}$ -Trimers wurde in dem Wellenlängenbereich von 735-823 nm (1.47-1.67 eV) untersucht. Die wellenlängenabhängigen Lebensdauern prädissoziierter Zustände des  $\text{K}_2\text{Na}$ -Trimers 1 betragen 2.8-4.5 ps (Abb.4). In diesem Wellenlängenbereich konnten keine deutlichen Oszillationen aufgelöst werden.

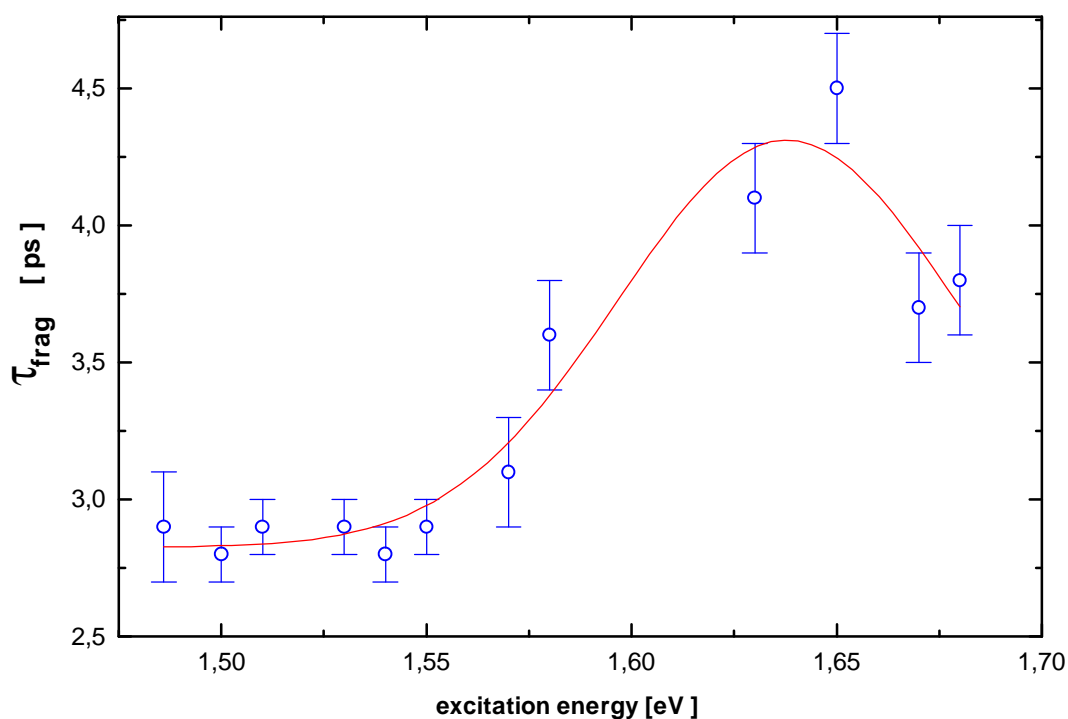


Abb. 4 Zeigt die Lebensdauer angeregter Zustände des  $\text{K}_2\text{Na}$  als Funktion der Anregungsenergie.

Um heterogene Cluster durch chemische Reaktion zu erzeugen, läßt man im Ofen reaktive Gase mit Metallen reagieren. Dazu ist es notwendig, den Gasfluß zu kontrollieren. Es wurde

eine elektronisch gesteuerte Gasmisch-Anlage gebaut. Damit ist es möglich, dem Trägergas (meist Argon) definierte Mengen des Reaktionsgases beizumischen und somit die angestrebte Reaktionen hinsichtlich der Größe und Stöchiometrie ihrer Produkte zu optimieren. Auf diese Weise wird z.B. der Übergang zu komplexeren Systemen mit wählbar vielen Badfreiheitsgraden realisiert. Um Reaktionen u.a. mit toxischen Gasen zu untersuchen, wurde die Nachweiskammer umkonzipiert. Jetzt ist sie in zwei Kammern unterteilbar und wird differentiell gepumpt. Die hintere Kammer, in der eventuelle Reaktionen zum Nachweis geformter Produkte stattfinden können, wird durch eine zusätzliche Turbopumpe mit einem Saugvermögen von 500 l/s abgepumpt.

Zur Durchführung von Experimenten mit variabler Pulsform und Phasenlage wurde ein Pulsform-System mit Flüssigkeitmodulatoren aufgebaut und getestet. Abb. 5 zeigt ein Beispiel einer so erzeugten Pulsform gemessen mittels zeit- und wellenlängenaufgelöster Kreuzkorrelation.

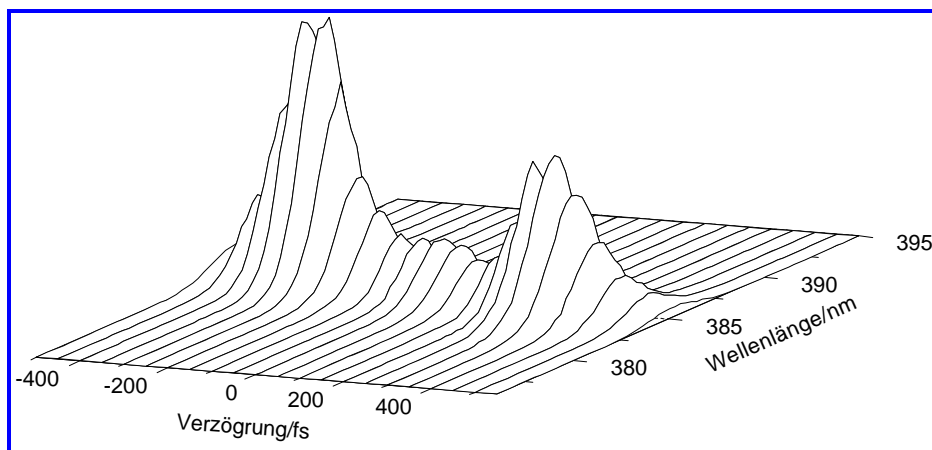


Abb. 5. Ein typischer Pulsform erzeugt mit dem Modulator

## **Unterprojekt II: Experimente an Cluster Ionenstrahlen im Tripel Quadrupol Massenspektrometer**

In der Triple-Massenspektrometer-Apparatur (Abb. 6) wurden zur Untersuchung der Reaktivität von Übergangsmetallcluster massenselektierte Nickelcluster-Kationen erzeugt und die Reaktionsprodukte der Reaktion zwischen  $\text{Ni}_n^+$  Cluster ( $n = 4-31$ ) und Kohlenmonoxid (CO) untersucht.



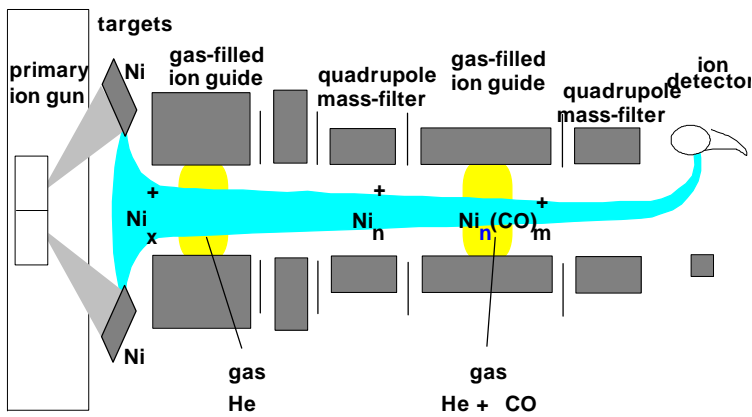


Abb. 6: Experimenteller Aufbau für das Nickel-Carbonyl Experiment

Abb. 7 zeigt typische Massenspektren der Reaktionsprodukte von CO und Nickelclustern verschiedener Größe:

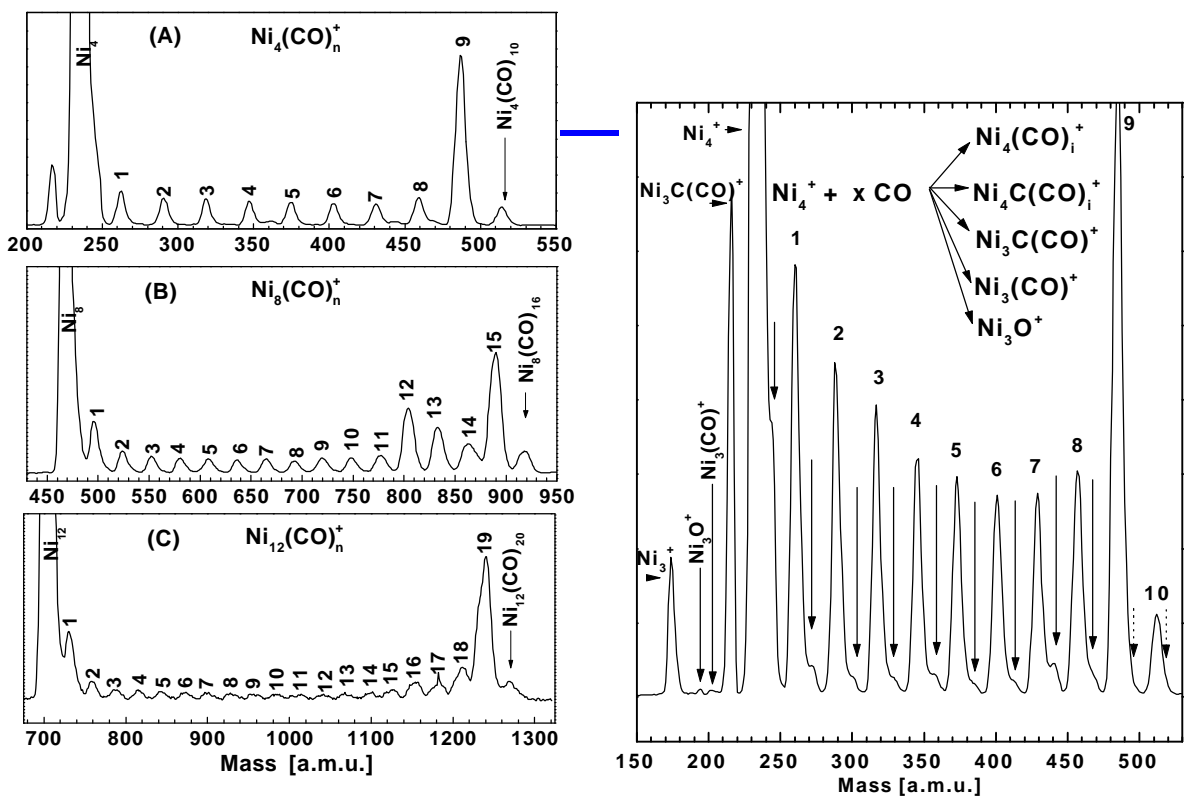


Abb. 7 Reaktionsprodukte der Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Nickelclustern  $Ni_4^+$  (A),  $Ni_8^+$  (B), und  $Ni_{12}^+$  (C).

Dabei findet bei Raumtemperatur die Bildung von Nickel-Carbonyl-Clustern ( $\text{Ni}_n(\text{CO})_m^+$ ), Nickel-Carbid-Carbonyl ( $\text{Ni}_n\text{C}(\text{CO})_m^+$ ) und Nickel-Oxide ( $\text{Ni}_n\text{O}^+$ ) statt. Weiterhin konnte eine leichte Fragmentation der Mutterionen beobachtet werden. Diese findet deutlicher bei kleinen Clustern statt ( $n < 8$ ). Die kinetische Energie der Nickelcluster hat einen starken Einfluß auf den Reaktionsausgang (Abb.8). Bei niedrigen kinetische Energien der Nickelcluster ( $E_{\text{kin}} < 1$  eV) findet vorwiegend Bildung von Nickel-Carbonyl Clustern und deren Sättigung mit CO statt. Bei höheren kinetischee Energien hingegen findet die Reaktion zwischen den Nickelclustern und Kohlenmonoxid zur dominanten Fragmentation der Mutter-aggregaten.

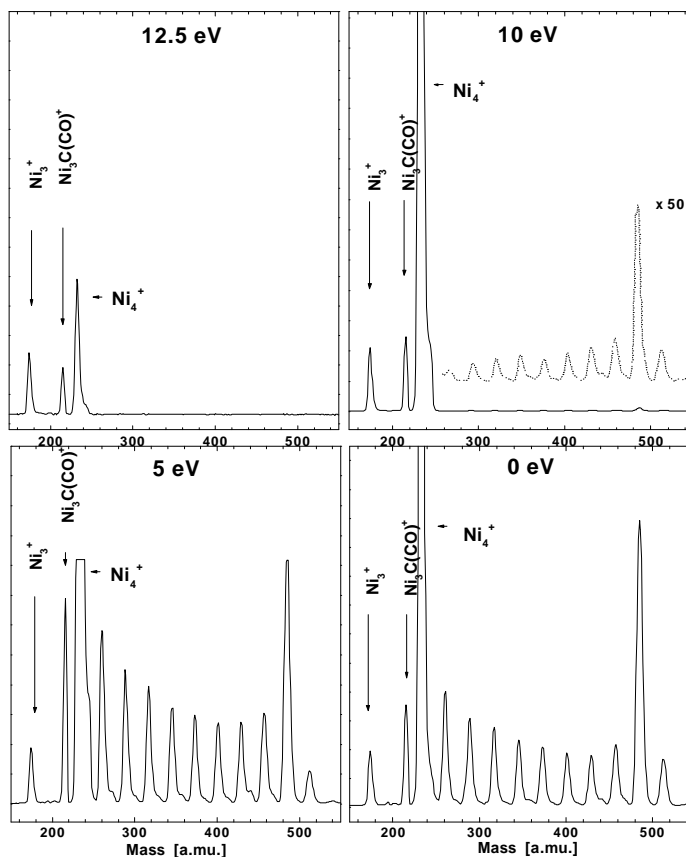


Abb. 8 Einfluß der kinetische Energie der Nickelcluster auf den Reaktionsausgang

Aus der Anzahl der maximal angelagerten CO-liganden konnte Strukturvorhersagen für die  $\text{Ni}_n(\text{CO})_m^+$  Cluster getroffen werden. Im Fall kleiner Nickelcluster (Tetra-, Penta- und Hexamere) konnten sehr effektive C-O Bindungsbrechungen (Carbid-Bildung) beobachtet werden.

Diese Beobachtung unterstreicht den signifikanten Einfluß der Clustergröße auf die physikalischen, chemischen und katalytischen Eigenschaften kleiner Metall-Cluster.

### Ultrakurzzeitdynamik neutraler massenselektierter Aggregate:

**Detaillierte Aufklärung der Wellenpaketdynamik in Ag<sub>3</sub> nach Photodetachment durch Vielfarben-NeNePo**

Nachdem im vorangegangenen Antragszeitraum die prinzipielle Machbarkeit der Negativ- zu Neutral- zu Positiv Spektroskopie (NeNePo) gezeigt werden konnte, wurde die Methode jetzt zur Untersuchung der Kerndynamik in neutralen Clustern nach Photodetachment eingesetzt. Es zeigte sich, daß zur vollen Ausschöpfung des Potentials dieser Methode noch experimentelle Weiterentwicklungen des Lasersystems und der Ionenfalle nötig waren. Der Aufbau eines optisch parametrischen Generators/Verstärkers (TOPAS, Quantronix) in Verbindung mit verschiedenen nichtlinearen Verfahren zur Frequenzvervielfachung und Mischung erlaubt die Erzeugung durchstimmbarer ultrakurzer Laserpulse im gesamten Spektralbereich von 1600nm bis 266nm. Er ermöglichte es, resonante NeNePo Spektroskopie unter Ausnutzung mehrerer angeregter Zustände des Silber Trimers durchzuführen.

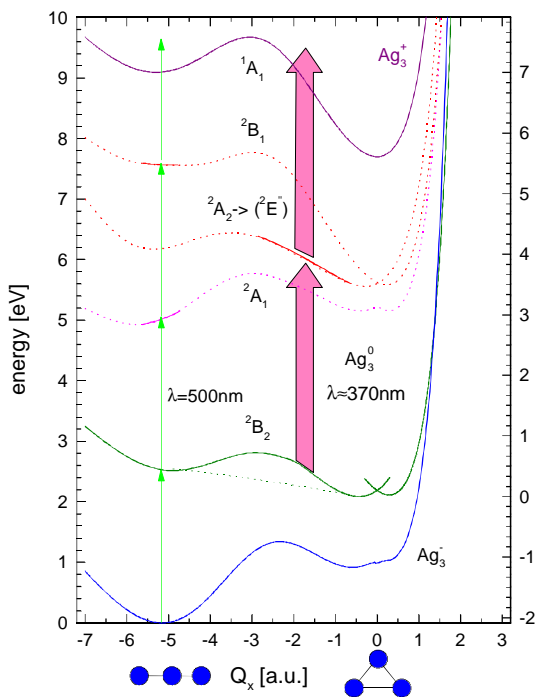


Abb. 9 gibt eine Übersicht über die verwendeten Ionisationspfade. Wir haben zusätzlich zu der bereits im vergangenen Bericht besprochenen nichtresonanten Ionisation bei 400 nm, eine doppelt resonante Ionisation bei 500nm, sowie eine einfach resonante Ionisation über den  $^2A_2$  Zustand durchgeführt.

Abb. 9 Potentialenergieschema für  $Ag_3^-$ ,  $Ag_3^0$ , und  $Ag_3^+$  über der Koordinate der Biegeschwingung. Eingetragen sind die Pfade für die resonante Ionisation bei 500nm (grüne Line) und um 370 nm, (dicker Pfeil)

Abb. 10 zeigt eine Zusammenfassung der hier erzielten Ergebnisse.

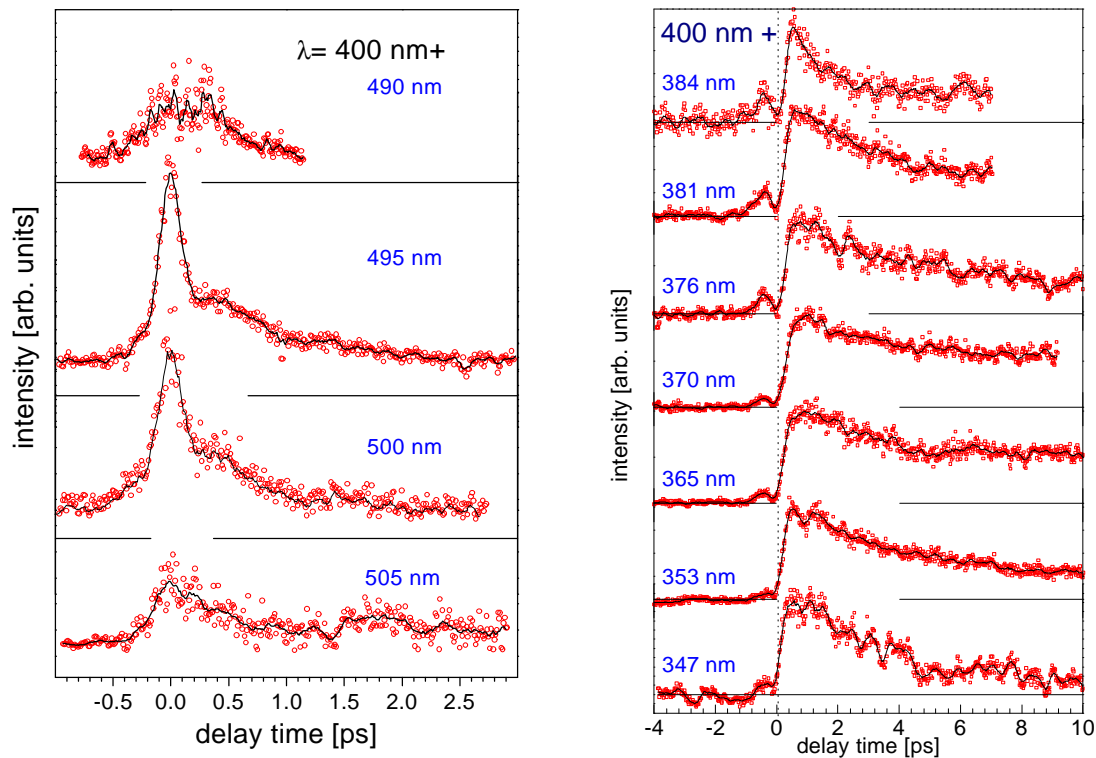


Abb. 10 2-Farben NeNePo Signale von  $A_3$  für verschiedene Wellenlängen des Probepuls

Die Interpretation der obigen Meßergebnisse erfolgte in enger Zusammenarbeit mit dem TP C3 (Bonacic-Koutecky) und führte zu folgender Vorstellung des innermolekularen Relaxationsprozesses:

Nach dem Photodetachment entsteht das neutrale Silber Trimer in der linearen Geometrie des Anions. Die Relaxation in Richtung der gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie erfolgt unter hauptsächlichlicher Änderung der Koordinaten der Biegeschwingung ( $q_x$ ) und unter Beteiligung der symmetrischen Streckschwingung. Die Einklappbewegung endet mit einer Kollision der beiden Randatome die zu einer nahezu instantanen Umverteilung der Vibrationsenergie auf die übrigen Freiheitsgrade führt. Eine detailliertere Beschreibung dieses Prozesses findet sich im Bericht des Teilprojektes C3. Interessanterweise hängt die Natur dieser innermolekularen Energieumverteilung stark von der Temperatur des anfänglichen Anionenensembles ab. Die theoretische Analyse zeigt, daß für kalte Anionen der oben beschriebene Kollisionsprozeß kohärent bleibt, d. h. daß im Phasenraum nahe beieinander liegende Trajektorien auch nach der Kollision benachbart bleiben. Im Gegensatz dazu wird die Kollision bei einer höheren

Anfangstemperatur inkohärent. Um diese Voraussagen zu überprüfen, und um den Einfluß der Anfangstemperatur auf die Photodynamik eines molekularen Ensembles genauer zu studieren haben wir im vergangenen Antragszeitraum eine neue Oktopol Ionenfalle entwickelt, mit der die Temperatur der gespeicherten Ionen im Bereich zwischen 20K und 400K frei einstellbar ist (Abb. 11). Die Benutzung von 8 Stäben gegenüber 4 Stäben bei der zuvor genutzten Quadrupol-Ionenfalle verringert hierbei die Störung der Thermalisierung durch die RF-Spannung der Falle. Da für die Kühlung ein Kryostat mit einem geschlossenen He-Kreislauf eingesetzt wurde (Kühlleistung 1 W bei 10 K), konnte eine Betriebstemperatur der Falle von 20 K erreicht werden.

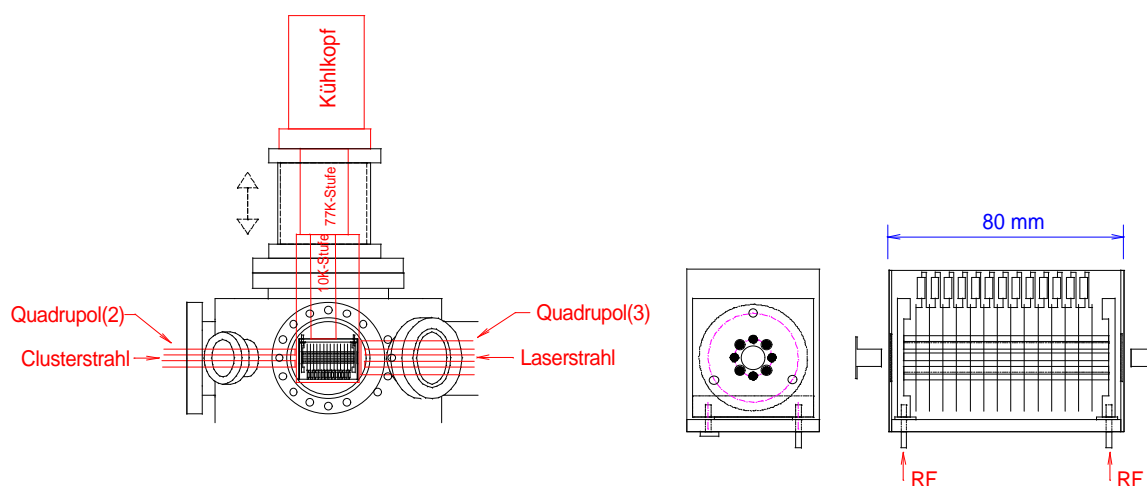
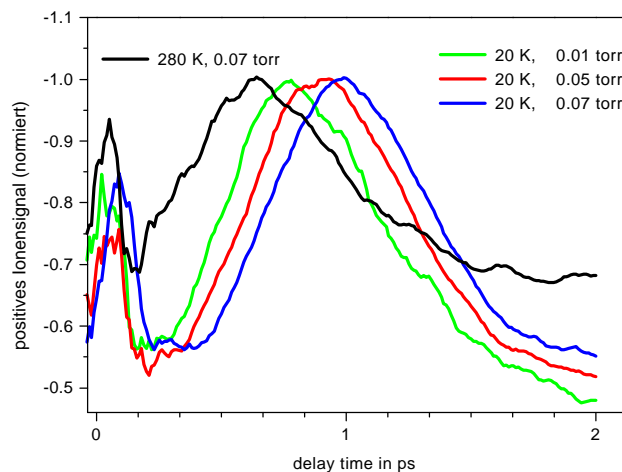


Abb. 11 Die Tieftemperatur-Ionenfalle: Links die Enbaulage zwischen dem bisher als Falle genutzten Quadrupol(2) und dem massenanalysierenden Quadrupol(3), rechts die Skizze des Aufbaus mit den 8 Oktopolstäben, dem Gehäuse, Ein- und Austrittslinse, sowie den die Stäbe umfassenden Ringlinsen zur Erzeugung eines axialen Feldes (RF-Hochfrequenz Spannung).

Mit Hilfe eines die Oktopolstäbe umfassenden Systems von elektrostatischen Linsen wurden außerdem Versuche zur Beweglichkeitsmessung von Ionen unternommen. Diese hatten zum Ziel, photoinduzierte Isomerisierungen nachzuweisen. Das Fazit dieser Versuche war jedoch, daß die Verbindung von Ionen-Gaschromatographie mit unserem Aufbau zur fs-Spektroskopie nicht möglich ist.

Die NeNePo-Experimente an gekühlten Clustern dagegen wurden mit der neuen Ionenfalle erfolgreich durchgeführt. Als Modellsystem diente uns hier wieder der  $\text{Ag}_3$ -Cluster, dessen Relaxationsdynamik bei verschiedenen Temperaturen bereits berechnet wurde. Die

vorhergesagte Verschiebung des Signalmaximums mit sinkender Temperatur (siehe Abb.12) konnte in unserem Experiment reproduziert werden. Oszillationen des Wellenpakets können beim  $\text{Ag}_3$ -System auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet werden, da das Paket sich entlang einer Äquipotentiallinie des Differenzpotentials zwischen der Kationen- und Neutralteilchen-Potentialfläche bewegt.

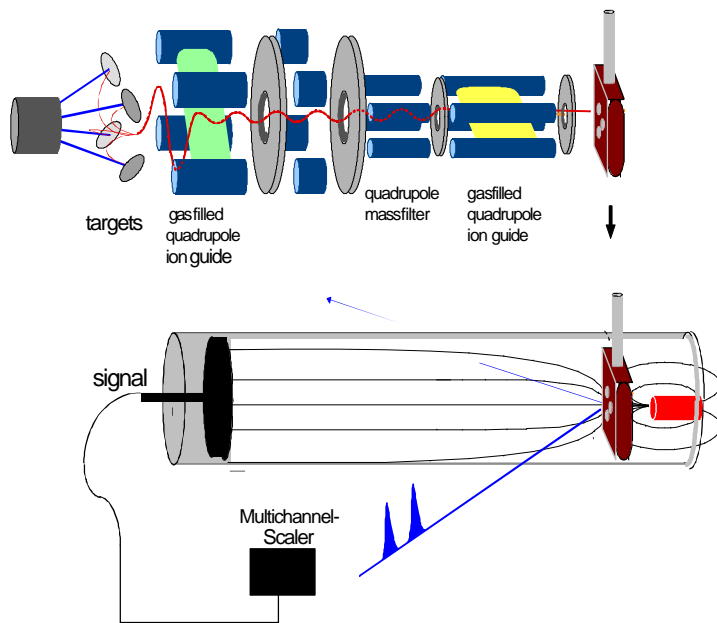


*Abb. 12 NeNePo-Spektren mit der kühlbaren Oktopol-Ionenfalle: Mit höherem Puffergasdruck, d.h. mehr Stößen der Cluster mit dem He-Gas nimmt die Abkühlung der Cluster zu und die Maxima der Spektren verschieben sich zu größeren Verzögerungszeiten.*

### **Unterprojekt III: Experimente an sanft deponierten massenselektierten Cluster**

#### **Zeitaufgelöste Zwei-Photonen Photoemission von massenselektiert deponierten Metallclustern**

In der letzten Förderperiode wurde die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) an Substrat/Adsorbat Systemen realisiert. 2PPE Experimente sind zur Untersuchung dieser Systeme hervorragend geeignet. Das erste Photon regt ein Elektron des Substrats in einen unbesetzten Zustand des Adsorbats an. Das zweite Photon regt das Elektron von diesem intermediären Zustand in einen Kontinuumszustand oberhalb des Vakuumniveaus an. Die zeitaufgelöste Pump-Probe-Technik, bei der die Zeitverzögerung zwischen zwei aufeinanderfolgenden ultrakurzen Laserpulsen variiert wird, ermöglicht eine Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Elektronen an der Grenzschicht zwischen Substrat und Adsorbat.

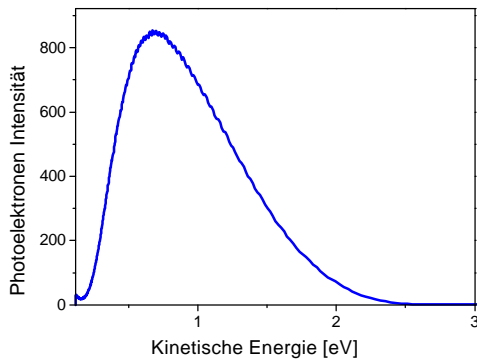


*Abb. 13 Schematischer experimenteller Aufbau zur Clusterdeposition und zur 2-Photonen Photoelektronen-Spektroskopie*

Für diese Experimente war ein Neuaufbau der Depositionskammer und des Elektronenspektrometers erforderlich (vgl. Abb. 13). Gegenüber früheren Vorversuchen fanden die durchgeführten Experimente jetzt unter UHV-Bedingungen statt. Eine neugebaute Vorrichtung zum Beschuß des Substrats mit hochenergetischen Elektronen dient der Präparation der Substratoberfläche vor der Deposition. Der Probenhalter für das HOPG-Substrat (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ist mit flüssigem Stickstoff kühlbar, um die Diffusion der bei Zimmertemperatur mobilen Silbercluster auf dem Substrat zu unterbinden. Der Probenhalter ist darüberhinaus kontrolliert heizbar, so daß Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen werden konnten. Eine weitere differentielle Pumpstufe und eine Ummantelung des in die Depositionskammer ragenden Quadrupols wurden eingebaut, um die für das „soft-landing“ der Cluster erforderlichen Gaslasten abzufangen. Mit diesen Umbauten war es erstmals möglich, Silbercluster massenselektiert mit geringen kinetischen Energien (2-3 eV pro Cluster) auf gekühlte HOPG-Substrate zu deponieren. Als Photoelektronenspektrometer wurde von uns ein Flugzeitspektrometer nach dem Magnetflaschenprinzip aufgebaut. Das Instrument wurde hier erstmals für Oberflächen-Photoemissionsexperimente eingesetzt. Es hat sich sehr bewährt, da es gegenüber konventionellen Flugzeitspektrometern eine hohe Signalausbeute liefert.

### Zeitaufgelöste 2PPE an massenselektierten Silberclustern auf HOPG bei LN<sub>2</sub> Temperatur

Bei diesen Messungen wurden 8 % einer Monolage massenselektierter Ag<sub>n</sub><sup>+</sup> Cluster (n = 1-9) auf das kalte HOPG Substrat deponiert. Die Depositionsenergie lag bei allen Messungen bei 2-3 eV pro Cluster.



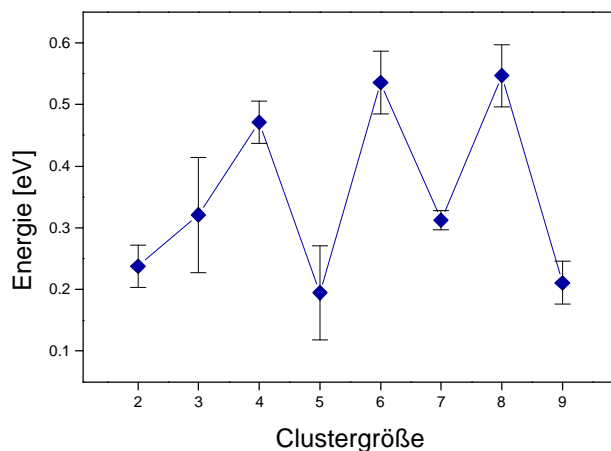
*Abb. 14 Typische Zweiphotonen-Photoelektronenspektrum für Ag<sub>5</sub> auf HOPG*

Abb. 14 zeigt ein typisches 2PPE Spektrum. Bei LN<sub>2</sub>-Temperatur ist die Form des Spektrums für die untersuchten Clustergrößen ähnlich.

Es zeigte sich, daß bei tiefen Substrattemperaturen, die mittlere kinetische Energie der Photoelektronen reproduzierbar von

der Größe der deponierten Cluster abhängt.

Dies wird in Abb. 15 deutlich, wo der Schwerpunkt des Photoelektronenspektrums als Funktion der Clustergröße gezeigt ist.



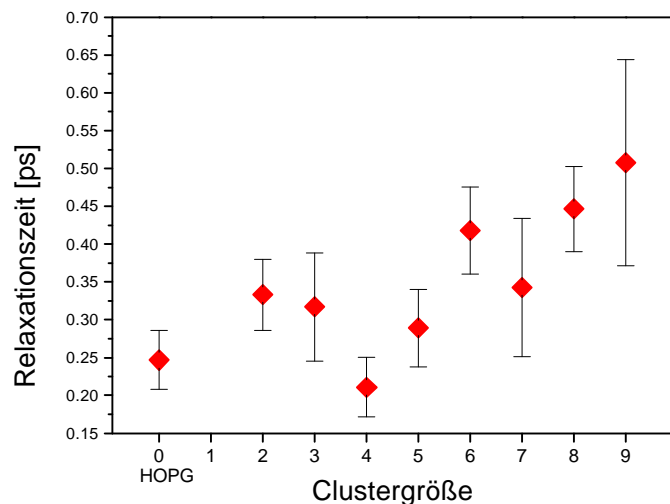
*Abb. 15 Mittlere kinetische Energie der Photoelektronen bei 2PPES in Abhängigkeit von der Größe der deponierten Cluster.*

Man erkennt bei größeren Clustern einen ausgeprägten gerade/ungerade Effekt, der einerseits zeigt, daß die massenselektierten Cluster auch nach der Deposition und Neutralisierung ihre Identität auf der Oberfläche behalten, andererseits auch schon erste

Hinweise auf den Mechanismus der Zweiphotonen Photoemission dieser Systeme gibt. Da die Energie der Elektronen, die aus geradzahigen Clustern emittiert wurden, größer ist, was einer niedrigeren Elektronenenergie entspricht, liegt es nahe anzunehmen, daß die Photoemission über einen transienten anionischen Zustand erfolgt, der durch das erste Photon erzeugt wird. Die Energie von Photoelektronen aus diesen Anionen ist dann ein Maß für die Elektronenaffinität der Cluster. Durch Verzögerung von Pump- und Probe Puls sind wir auch in der Lage, die Lebensdauer der anionischen Zwischenzustände zu bestimmen.



Wie in Abb. 16 zu sehen, steigt sie von etwa 250 fs für kleine Cluster bis auf etwa 500fs für  $\text{Ag}_9$  an.



*Abb. 16 Lebensdauer der nach Photoanregung gebildeten transienten anionischen Silbercluster auf HOPG als Funktion der Clustergröße*

Für die Clustergrößen  $n = 1-9$  erfolgte die Deposition bei  $\text{LN}_2$  Temperatur. Das anschließende Aufwärmen des Substrats mit einer Heizrate von  $1\text{K}/\text{min}$  ermöglichte die Aufnahme von Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Messungen wurden für alle betrachteten Clustergrößen unter „soft landing“ Bedingungen durchgeführt. Eine typische Messung am  $\text{Ag}_9$  ist in Abb. 17 gezeigt.

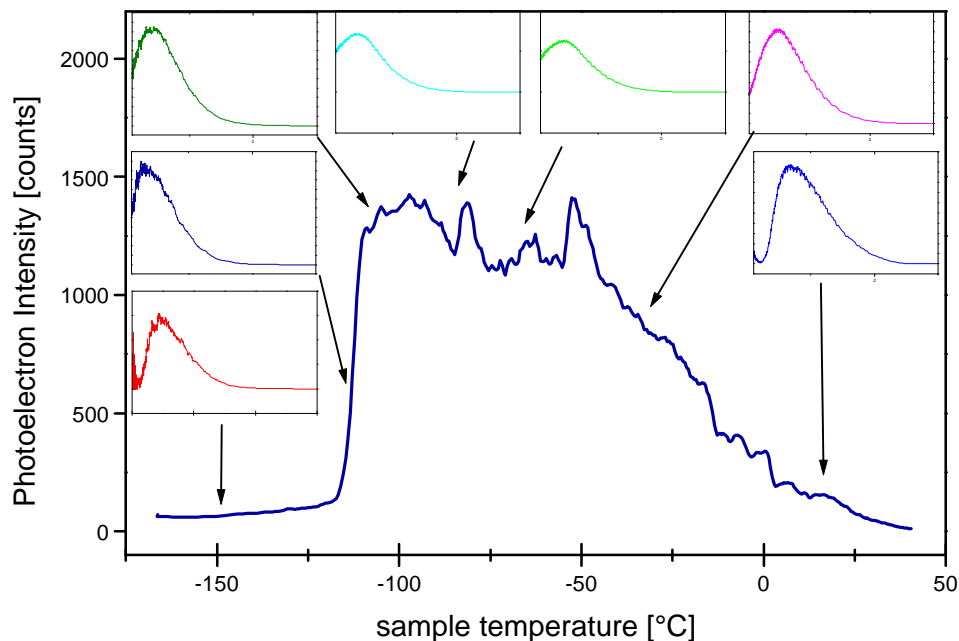


Abb. 17 Integrierte Photoelektronenintensität (dicke Linie) und Photoelektronenspektren (Insets) von mit  $\text{Ag}_9$  belegten HOPG Oberflächen als Funktion der Aufwärmtemperatur.

Ein gemeinsames Charakteristikum aller Messungen ist ein starker Anstieg des Photoelektronensignals um einen Faktor von etwa 100 oberhalb einer Temperatur von etwa  $-120^\circ\text{C}$ . Bei Temperaturen oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  geht die Photoelektronenintensität dann wieder zurück. Mit dem Signalanstieg ist auch eine Verschiebung der Photoelektronenspektren zu höheren Elektronenenergien verbunden, wie dieses aus den Insets in Abb. 17 deutlich wird. Wir führen diesen Effekt auf eine strukturelle Veränderung der mit Clustern belegten Oberfläche zurück, können aber derzeit noch kein mikroskopisches Bild dieses Vorganges anbieten.

## Material zum Teilprojekt

### Publikationen

- WSR 95 S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste, R.S. Berry:  
*Spectroscopy on Size-Selected Neutral Silver Clusters: Femtosecond Evolution of Neutral Silver Trimers*  
 Physical Review Letters 74 (1995) 4177-4180

- Sch 95 E. Schreiber:  
*Femtosecond Real-Time Spectroscopy of Small Molecules and Clusters, Electronics,*  
McLean (USA) (1995) 490-500
- SKR 95 E. Schreiber, K. Kobe, A. Ruff, S. Rutz, G. Sommerer, and L. Wöste:  
*Ultrafast fragmentation probability of the Na<sub>3</sub> C State*  
Chemical Physics Letters 242 (1995) 106-112
- VRS 95 R. De Vivie-Riedle, B. Reischl, S. Rutz, and E. Schreiber:  
*Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K<sub>2</sub> at Moderate Laser Intensities*  
Journal of Physical Chemistry 99 (1995) 16829-16834
- WWo 95 J.P. Wolf, L. Wöste:  
*La Pollution Urbaine Surveillée par Laser*  
La Recherche 275 Vol. 26 (1995) 448-450
- BBD 95 J. Blanc, M. Broyer, Ph. Dugourd, P. Labastie, M. Sence, J.P. Wolf, and L. Wöste:  
*Photoionization spectroscopy of small mercury clusters in the energy range from vacuum ultraviolet to soft x ray*  
J. Chem. Phys. 102 (1995) 680
- MaW 95 J. Manz und L. Wöste, Hrsg. :  
*Femtosecond Chemistry,*  
Vol. 1 VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- MaW 95 J. Manz und L. Wöste, Hrsg. :  
*Femtosecond Chemistry,*  
Vol. 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- RLW 95 Ch. Rosche, T. Leisner, S. Wolf, F. Granzer, und L. Wöste:  
*The modeling of gold sensitization and Latensification by soft deposition of mass-selected noble metal clusters*  
IS&T's 48th Annual Conference, publ. by the Society of Imaging Science and Technology, 7003 Kilworth Lane, Springfield, Virginia, 22151 USA (1995)
- VKM 96 R. de Vivie-Riedle, K. Kobe, J. Manz, W. Meyer, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber and L. Wöste:  
*Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K<sub>2</sub>: From Pump-Probe to Control,*  
J. Phys. Chem. 100 (1996) 7789-7796

- WSR 96 S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste, R.S. Berry:  
*Size-Selected Neutral Clusters*  
in: M. Chergue (ed.): *Femtochemistry - Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems* (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, 1996) p. 225-230
- VGB 96 R. de Vivie-Riedle, J. Gaus, v. Bonacic-Koutecky, J. Manz, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Pulse Width Controlled Molecular Dynamics: Symmetric Stretch Versus Pseudorotations in Na<sub>3</sub>(B)*  
Femtochemistry, Lausanne Sept. 4-8, 1995, Editor Majed Chergui, (World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong) 1996, p. 319-325
- RSW 96 S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Femtosecond Vibrational Dynamics of Potassium Dimer*  
Surface Review Lett., Vol. 3, No. 1 (1996) 475-477
- RKK 96 S. Rutz, K. Kobe, H. Kühling, A. Ruff, E. Schreiber, G. Sommerer, L. Wöste:  
*Fragmentation Probabilities of Excited Alkali Clusters*  
Surface Review Lett., Vol. 3, No. 1 (1996) 583-589
- LRW 96 T. Leisner, Ch. Rosche, S. Wolf, F. Granzer, L. Wöste:  
*The Catalytic Role of Small Coinage-Metal Clusters in Photography*  
Surface Review Lett., Vol. 3, No. 1 (1996) 1105-1108
- RRS 96 H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Femtosecond wave packet propagation dynamics in the dissociative K<sub>3</sub> molecule,*  
Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 356-364
- RGS 96 S. Rutz, St. Greschik, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Femtosecond wave packet propagation in spin-orbit coupled electronic states of the Na<sub>2</sub> molecule,*  
Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 365-373
- LRS 96 T. Leisner, S. Rutz, G. Sommerer, S. Vajda, S. Wolf, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Spectroscopy of Mass-Selected Neutral Clusters: Femtosecond Dynamics of the Ground State of Ag<sub>n</sub>"*  
in: A. Tramer (ed.): *Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems*, Vol. 364 of AIP Conference Proceedings (AIP Press, Woodbury, New York, 1996) p. 603-609

- RRS 96 H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber L. Wöste:  
*Vibrational Wave Packet Propagation Dynamics in the Dissociative K<sub>3</sub> Molecule*  
in: P.E. Lindelof (ed.): Small Particles and Inorganic Clusters (University of Copenhagen Press (ISBN 87-7834-158-2) Copenhagen 1996, p. 1.13
- RSW 96 S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Femtosecond Pump&Probe Spectroscopy on the K<sub>2</sub> Molecule. Perturbations in Different Isotopomers"*  
in: O. Svelto, S. De Silvestri and G. Denardo (eds.): Ultrafast Processes in Spectroscopy (Plenum Publishing Corp., New York, 1996) p. 127-131
- RSW 96 S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Wave Packet Propagation in Excited <sup>39,39</sup>K<sub>2</sub> and <sup>39,39</sup>K<sub>2</sub>*  
in: A. Tramer (ed.): Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, Vol. 364 of AIP Conference Proceedings (AIP Press, Woodbury, New York, 1996) p. 652-657
- SBL 96 E. Schreiber, R.S. Berry, T. Leisner, S. Rutz, S. Wolf and L. Wöste:  
*Femtosecond Dynamics of the Ground State of Ag<sub>3</sub>: A New Approach to study the Ultrafast Dynamics of Mass-Selected Neutral Clusters*  
in: O. Svelto, S. De Solvestri and G. Denardo (eds.): Ultrafast Processes in Spectroscopy (Plenum Publishing Corporation, New York, 1996) p. 133-137
- SRW 96 E. Schreiber, S. Rutz, S. Wolf, T. Leisner, L. Wöste:  
*Ultrafast Relaxation Phenomena and Chemical Behaviour of Metal Clusters,*  
in: T. Kondow, K. Kaya and A. Terasaki (eds.): Structures and Dynamics of Clusters, Vol. 16 of Frontiers Science Series (Universal Academy Press, Inc. Tokyo, 1996), p. 199-208
- SRW 96 E. Schreiber, S. Rutz, L. Wöste:  
*Intensity Controlled Molecular Dynamics of the Potassium Dimer*  
in: A Tramer (ed.): Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, Vol. 364 of AIP Conference Proc. (AIP Press, Woodbury, New York, 1996) p. 645-651
- SRR 96 E. Schreiber, S. Rutz, H. Ruppe, L. Wöste:  
*Femtosecond Real-time Spectroscopy of small Molecules and Clusters*  
in: Optical Society of America (ed.): Ultrafast Phenomena, Vol. 8 of Technical Digest Series (Optical Society of America, Washington DC, 1996) p. 108

- SRR 96 E. Schreiber, S. Rutz, H. Ruppe, L. Wöste:  
*Femtosecond Real-time Spectroscopy of small Molecules and Clusters*  
in: Optical Society of America (ed.): Technical Digest of the European Quantum Electronics Conference (EQEC), Hamburg QWD32 (Optical Society of America, Washington DC, 1996) p. 121
- Wös 96 L. Wöste:  
*Laser Spectroscopy of Metal Clusters*  
Z. Phys. Chem. 196 (1996) 1-41
- KSH 96 B. Krämer, M. Schwell, O. Hübner, H. Vortisch, T. Leisner, E. Rühl,  
H. Baumgärtel, L. Wöste:  
*Homogeneous Ice Nucleation observed in single levitated micro droplets*  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 1911-1914
- Wös 96 L. Wöste:  
*Technologietransfer - Plädoyer eines Hochschullehrers*  
Laser und Optoelektronik 28 (2) S. 3 (1996)
- RVR 96 B. Reischl, R. de Vivie-Riedle, S. Rutz, E. Schreiber:  
Ultrafast Molecular Dynamics Controlled by Pulse Duration: The Na<sub>3</sub> Molecule,  
J. Chem. Phys. 104 (1996) 8857-8864
- RRR 96 H. Ruppe, Y.U. Rutz, S. Rutz, E. Schreiber:  
*Vibrational Wave Packet Propagation Dynamics in the Dissociative K<sub>3</sub> Molecule*  
in: P.F. Barbara, J. Fujimoto, W.H. Knox and W. Zinth (eds.): Ultrafast Phenomena X, Vol. 62 of Springer Serien in Chemical Physics (Springer Verlag, Berlin, 1996) p. 192-193
- RVS 96 S. Rutz, R. de Vivie-Riedle. E. Schreiber:  
*Femtosecond Wave Packet Propagation in Spin-Orbit Coupled Electronic States of <sup>39,39</sup>K<sub>2</sub> and <sup>39,41</sup>K<sub>2</sub>*  
Phys. Rev. A 54 (1996) 306-313
- LRS 96 T. Leisner, S. Rutz, G. Sommerer, S. Vajda, S. Wolf, E. Schreiber,  
L. Wöste:  
*Spectroscopy of Mass-selected Neutral Clusters: Femtosecond Dynamics of the Ground State of Ag<sub>n</sub>*  
in: A. Tramer (ed.): Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems, Vol. 364 of AIP Conference proceedings (AIP Press, Woodbury, New York, 1996) p. 603-609

- RRS 96 A. Ruff, S. Rutz, E. Schreiber and L. Wöste:  
*Ultrafast Photodissociation of  $K_n=3...9$  Clusters*  
Z. Phys. D 37 (1996) 175-180
- SRV 96 E. Schreiber, S. Rutz and R. de Vivie-Riedle:  
*Intensity Effects on Ionization Pathways in  $K_2$ : Control of the Wave Packet Dynamics*  
in: W. Waidekuch, H. Hägel, H. Opower, H. Tiziani, R. Wallenstein and W. Zinth (eds.): *Laser in Forschung und Technik/Laser in Research and Engineering* (Springer Verlag, Berlin, 1996) p. 203-213
- ScR 96 E. Schreiber and S. Rutz:  
*Wave Packet Propagation Phenomena in  $Na_2$  and  $K_3$  Molecules*  
in: M. Chergui (ed.): *Femtochemistry - Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems* (World Scientific, Singapore, 1996) p. 217-224
- Sch 96 E. Schreiber:  
*Wavewacket Propagation Phenomena in Small Moleclues Induced by Ultrashort Laser Pulses*  
in: V.J. Corcoran and T. Goldman (eds.): *Proceedings of the International Conference on Lasers`96* (Society for Optical and Quantum Electronics, McLean, 1996) p. 53-64
- BBG 97 R.S. Berry, V. Bonancic-Koutecky, J. Gaus, Th. Leisner, J. Manz, B. Reischl-Lenz, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber, S. Vajda, R. de Vivie-Riedle, S. Wolf, and L. Wöste:  
*Size-Dependent ultrafast relaxation phenomena in metal clusters*  
Adv. in Chem.Phys., Vol. 101, 101-139 (1997)
- VWL 97 S. Vajda, S. Wolf, Th. Leisner, U. Busolt and L. Wöste, David J. Wales:  
*Reactions of size-selscted positively charged nickel clusters with carbon monoxide in molecular beams*  
J.Chem.Phys. 107(9) 3492-3497 (1997)
- RRS 97 S. Rutz, H. Ruppe, E. Schreiber, L. Wöste:  
*Femtosecond wave packet dynamics in alkali trimers*  
Z.Phys.D 40, 25-29 (1997)
- KKD 97 J. Kasparian, B. Krämer, J.P. Dewitz, S. Vajda, P. Rairoix, B. Vezin, V. Boutou, Th. Leisner, W. Hübner, J.P. Wolf, L. Wöste and K.H. Bennemann:  
*Angular Dependences of third harmonic generation from microdroplets*  
Phys.Rev.Lett. Vol. 78, No. 15, 2952-2955 (1997)

- WWW 97 L. Wöste, C. Wedekind, H. Wille, P. Rairoux, B. Stein, S. Nikolov, Ch. Werner, S. Niedermeier, F. Ronnenberger, H. Schillinger and R. Sauerbrey:  
*Femtosecond Atmospheric Lamp*  
AT-Fachverlag Laser und Optoelektronik, E 2688 (1997)
- SKH 97 A.A. Scheidemann, V.V. Kresin, H. Hess:  
*Capture of lithium by  $^4\text{He}$  Clusters: Surface adsorption, Penning ionization, and formation of  $\text{HeLi}^+$*   
J.Chem.Phys. 107 (8), 2839-2844 (1997)
- VRH 98 S. Vajda, S. Rutz, J. Heufelder, P. Rosendo, H. Ruppe, P. Wetzel, L. Wöste:  
*Observation of Predissociated Excited States in Mixed Alkali Trimer Clusters,  $\text{Na}_2\text{K}$  and  $\text{K}_2\text{Na}$ : Time-Resolved Spectroscopy of Bound-Free Transitions*  
J. Phys. Chem. A 23, 4066-4068 (1998)
- BBN 98 M.A. Bouchene, V. Blanchet, C. Nicole, N. Melikechi, B. Girard, S. Rutz, E. Schreiber and L. Wöste:  
*Temporal coherent control induced by wave packet interferences in one and two photon atomic transitions*  
Eur. Phys. J. D 2, 131-141 (1998)
- VWB 98 S. Vajda, S. Wolf, U. Busolt, H. Hess, T. Leisner and L. Wöste  
Time-Resolved Observation of Geometrical Reorientations of Metal Clusters  
in: *Ultrafast Phenomena XI* Eds.: T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma, W. Zinth, Chem, Phys. 63, p. 482-484 (1998)
- BCR 99 U. Busolt, E. Cottancin, H. Rohr, L. Socaciu, T. Leisner, L. Wöste  
*Cluster-surface interaction studied by time-resolved two-photon photoemission.*  
Applied Phys. B ; B68, 453-457, (1999)

### **Wissenschaftliche Mitarbeiter**

Prof. Ludger Wöste, Dr. Thomas Leisner, Dr. Stefan Vajda, Dr. Elmar Schreiber, Dipl.-Phys. Holger Kühling, Dipl.-Phys. Benedikt Krämer, Dipl.-Phys. Jenny Braune, Dipl. Physik Ulrike Busolt, Dipl.-Phys. Stefan Greschnik, Dipl.-Phys. Franziska Paulig, Dipl.-Phys. Ansgar Ruff, Dipl.-Phys. David von Seggern, Dipl.-Phys. Jens Heufeklder, Dr. Soeren Rutz, Dr. Senbastian Wolf