

Teilprojekt A9: **Wechselwirkung von Clustern mit angeregten Molekülen und mit ultrakurzen Lichtimpulsen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. W. Radloff**

Dienstanschrift: **Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie  
Rudower Chaussee 6, 12489 Berlin**

Kommunikation: Tel: 4930/63921240 Fax: 4930/63921259  
E-Mail: radloff@mbi-berlin.de

Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Molekülphysik, Laserspektroskopie  
Clusterdynamik**

Keywords: **Ultrafast dynamics, molecules and molecular clusters, UV and VUV photoexcitation**

### **Summary of results in the period 1995 - 1998**

The analysis of ultrafast photophysical and photochemical processes in molecules and molecular clusters, excited by femtosecond laser pulses in the UV and VUV spectral range, has been the main topic in the last four years. For different prototype molecular systems novel results have been obtained which have enabled us to elucidate the dynamics of elementary processes such as fragmentation, relaxation and chemical reaction on the fs time-scale.

#### 1) Internal conversion and fragmentation

- Exciting the benzene monomer and dimer at 200nm to the electronic  $S_2$  state and applying the time-resolved photoelectron spectroscopy we have elucidated the energetic and structural changes during the internal conversion to the lower electronic states ( $S_1$  and  $S_0$ ) which proceeds within 50fs.
- For the heteroclusters  $C_6H_6(NH_3)_n$  - a prototype system of a chromophore with  $n$  solvate molecules - we have found the branching ratio for internal conversion  $S_2 \rightarrow S_1 / S_2 \rightarrow S_0$  to grow with the cluster size  $n$ .
- Exciting vinyl chloride ( $C_2H_3Cl$ ) with 125fs pulses at 200nm to the  $\pi, \pi^*$  state the fragmentation by Cl elimination (with the time constant  $\tau_F \sim 40$ fs) is preceded by an internal conversion ( $\tau_{IC} \sim 30$ fs).

- The lifetime of  $C_2H_4$  excited to the lowest electronic state ( $\tilde{A}$ ) has been determined directly for the first time:  $\tau_{IC} = (30 \pm 15)$ fs. Thus, corresponding estimations of theoretical groups have been confirmed.
- The change of the electronic configuration of the pyrazine molecule ( $C_6H_4N_2$ ) during the internal conversion from the excited  $\pi, \pi^*$  state to the  $n, \pi^*$  state has been observed directly by photoelectron spectroscopy. The time constant for this process was found to be  $\tau_{IC} = (30 \pm 20)$ fs.

## 2) Fragmentation and H atom transfer in ammonia clusters

The lifetime of  $(NH_3)_n$  clusters excited to the  $\tilde{A}$  state at 200nm is characterized by fragmentation and H transfer processes. It grows from about 40fs for  $NH_3$  up to a few 100fs for  $n \geq 2$ . For excitation in the electronic  $\tilde{B}$  state (at 155nm) much longer lifetimes have been observed (e.g. 7.5ps for  $NH_3$ ). This result has been explained in our theoretical studies as due to nonadiabatic coupling of the excited  $\tilde{B}$  state to the  $\tilde{A}$  state.

The H atom transfer in the dimer  $(NH_3)_2$  proceeding within about 150fs has been analyzed by fs time resolved photoelectron spectroscopy. The results obtained agree very well with our ab initio calculations of the potential energy of the H transfer state. Thus, the H transfer reaction in the excited neutral state - a typical reaction for hydrogen bound clusters - has been analyzed for the first time both experimentally and theoretically.

## 3) Intracluster reactions

We were able to observe for the first time an intracluster harpooning reaction - as discussed a long time ago by Polanyi and Herschbach - directly on the fs time scale.

By resonant excitation of the  $Ba \dots FCH_3$  complex at 618nm the intracluster reaction  $(Ba \dots FCH_3)^* \rightarrow BaF + CH_3$  was initiated. A reaction time of 270fs has been determined in the pump-probe experiments.

## 4) Cluster spectroscopy

Applying tunable ns laser sources we have studied the energetics of such cluster systems for which this information is not available otherwise. The energetics represents the necessary basis for the interpretation of the corresponding dynamical studies. Novel results are obtained, e.g. for

- $Ag(NH_3)_n$

The ionization potentials are in the range 5.8...4.3eV for  $n=1...20$ . In contrast to  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  the valence electron of Ag is not solvated in the electronic ground state.

–  $\text{C}_6\text{H}_6 \bullet \text{NH}_3$

The ionization potential, the binding energy and the vibronic spectra of the heterodimer have been determined and compared with own ab initio calculations.

### Übersicht der Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 1998

Schwerpunkt der Arbeiten im Berichtszeitraum war die Analyse ultraschneller photo-physikalischer und photochemischer Prozesse in Molekülen und molekularen Clustern nach Anregung mit Femtosekunden-Laserimpulsen im UV- und VUV-Spektralbereich. Dabei wurde eine ganze Reihe neuer Ergebnisse an unterschiedlichen Prototype-Systemen erhalten, die wesentliche Beiträge zur Aufklärung solcher Elementarreaktionen wie Fragmentation, Relaxation und Reaktion in freien Molekülen und Clustern darstellen.

#### 1) Interne Konversion und Fragmentation

- Mittels zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie konnten für das Benzolmonomer und Dimer, die mit fs Impulsen bei 200nm in den  $S_2$ -Zustand angeregt wurden, die Energie- und Strukturänderungen während der internen Konversion ermittelt werden. Die interne Konversion zu tieferen Elektronenzuständen ( $S_1$ ,  $S_0$ ) erfolgt innerhalb von etwa 50fs.
- Für die Heterocluster  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n$ , angeregt in den  $S_2$ -Zustand, wächst das branching ratio für die Raten der internen Konversion in den  $S_1$ -bzw.  $S_0$ -Zustand mit der Clustergröße  $n$ .
- Wenn Vinylchlorid ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ) mit 125 fs Impulsen bei 200nm in den  $(\pi, \pi^*)$ -Zustand angeregt wird, erfolgt zunächst eine interne Konversion ( $\tau_{\text{IC}} \approx 30\text{fs}$ ) in tiefer liegende Elektronenzustände, die dann durch Cl-Elimination fragmentieren ( $\tau_{\text{F}} \approx 40\text{fs}$ ).
- Für  $\text{C}_2\text{H}_4$  wurde erstmals die Lebensdauer in untersten angeregten ( $\tilde{A}$ ) Elektronenzustand direkt zu  $\tau_{\text{IC}} = (30 \pm 15)\text{fs}$  bestimmt. Damit wurden frühere Abschätzungen in theoretischen Arbeiten verschiedener anderer Gruppen bestätigt.
- Mittels Photoelektronenspektroskopie konnten für das Pyrazin-Molekül ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$ ) die Änderungen der elektronischen Konfiguration bei der internen Konversion vom angeregten  $(\pi, \pi^*)$ - auf den  $(n, \pi^*)$ -Zustand direkt beobachtet werden, die mit der Zeitkonstanten  $\tau_{\text{IC}} = (30 \pm 20)\text{fs}$  erfolgen.

### Fragmentation und H-Atom-Transfer in Ammoniak-Clustern

- Bei Anregung von  $(\text{NH}_3)_n$  in den  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand bei 200nm nimmt die Lebensdauer bedingt durch Fragmentation und H-Transfer von 40 fs für  $\text{NH}_3$  bis zu einigen 100fs für  $n \geq 2$  zu. Bei Anregung in den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand (bei 155nm) sind die Lebensdauern wesentlich länger (z.B. 7,5ps für  $\text{NH}_3$ ), was durch eigene theoretische Untersuchungen als Folge der nichtadiabatischen Kopplung vom angeregten  $\tilde{\text{B}}$ - zum  $\tilde{\text{A}}$ -Zustand erklärt wird.
- Die Analyse des H-Transfers im Dimer  $(\text{NH}_3)_2$ , der innerhalb von etwa 150 fs nach der Anregung des  $\tilde{\text{A}}$ -Zustands (bei 200nm) abläuft, erfolgte mit fs-zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie. Zusammen mit ab initio berechneten Potentialverläufen ergab sich die übereinstimmende Charakterisierung des bisher nicht zugänglichen H-Transfer-Zustands. Auf diese Weise wurde die für wasserstoffbrückengebundene Cluster typische H-Transfer-Reaktion im neutralen Anregungszustand (im Gegensatz zum Protontransfer im ionisierten Zustand) in Echtzeit analysiert.

### 2) Intracluster-Reaktionen

Durch elektronische Anregung des  $\text{Ba} \cdots \text{FCH}_3$  Komplexes mit fs-Impulsen bei 618nm wurde eine Intraclusterreaktion  $(\text{Ba} \cdots \text{FCH}_3)^* \rightarrow \text{BaF} + \text{CH}_3$  initiiert, deren Reaktionszeit zu etwa 250 fs bestimmt wurde. Damit wurde erstmals eine Intracluster-Harpooning-Reaktion, deren Grundlagen seit Jahren von Polanyi und Herschbach diskutiert werden, direkt auf der fs-Zeitskala beobachtet.

4) In Verbindung mit den Untersuchungen zur Dynamik in Heteroclustern war das Studium der Energetik ausgewählter Clustersysteme mit durchstimmbaren ns-Laserquellen erforderlich. Neue Ergebnisse wurden dabei erhalten für:

–  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$

Die Ionisationspotentiale liegen für  $n=1-20$  im Bereich von 5,8-4,3 eV. Im elektronischen Grundzustand liegt im Gegensatz zu  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  keine Solvation des Valenzelektrons vor.

–  $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{NH}_3$

Für das Heterodimer wurden das Ionisationspotential, die Bindungsenergie und spektrale Strukturen in Verbindung mit ab-initio Rechnungen bestimmt.

## **Einzelbericht aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**

### 1. Einführung

Das wesentliche Ziel der in der letzten Förderperiode vorgesehenen Arbeiten bestand gemäß Projektantrag darin, „Informationen über die Dynamik von Prozessen aus angeregten Zuständen von neutralen Clustern zu gewinnen“. Dabei interessierten sowohl photophysikalische Vorgänge (wie z. B. interne Konversion, Relaxation) als auch photochemische Elementarprozesse (wie z. B. Dissoziation, H-Atom Transfer, chemische Reaktion). Durch den Einsatz von Femtosekunden-Laserimpulsen im UV- und VUV-Spektralbereich sollten vorrangig ultraschnelle Prozesse nach Anregung von Molekülen und Molekülclustern in hochliegende Elektronenzustände untersucht werden.

Die Basis der geplanten Arbeiten bildeten Ergebnisse spektroskopischer Untersuchungen in den Vorjahren, die mit ns-Impulsen durchstimmbarer Laser im UV-Bereich durchgeführt wurden und die wesentliche Aussagen zur Energetik und zur Struktur von ausgewählten Clustersystemen lieferten. Zu diesen Clustersystemen gehörten z. B.  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$  und  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{NH}_3)_n$  Heterocluster, wobei im letzteren Fall die Analyse des Heterodimer-Spektrums von besonderem Interesse war. Im Rahmen der spektroskopischen Untersuchungen fanden sich wichtige Hinweise auf sehr schnelle Deaktivierungsprozesse der angeregten Zustände, die Anlaß zu detaillierten Untersuchungen mit extrem kurzen Laserimpulsen gaben.

Der Schwerpunkt der im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten lag auf der Analyse ultraschneller Prozesse in molekularen Systemen nach Anregung mit fs-Laserimpulsen, die von spektroskopischen Untersuchungen mit ns-Laserimpulsen begleitet wurde. Im weiteren wird daher zunächst über die Ergebnisse zur Femtosekunden-Dynamik in hochangeregten Molekülen und molekularen Clustern berichtet, während einige neue Resultate zur Spektroskopie der Cluster am Ende des Berichts angeführt werden.

### 2. Experimentelle Methoden

Für die Analyse ultraschneller photophysikalischer und photochemischer Prozesse in Molekülen und Clustern wurde die Pump-Probe-Technik mit fs-Laserimpulsen angewendet. Für die meisten Untersuchungen wurde ein Titan-Saphir-System mit 100 fs Impulsdauer benutzt. Neben der Grundwelle ( $\lambda=780 - 820 \text{ nm}$ ) standen die 2., die 3. und die

4. Harmonische mit den entsprechenden Impulsenergien 20  $\mu\text{J}$ , 4 $\mu\text{J}$  und 1  $\mu\text{J}$  zur Verfügung, die wahlweise als Pump- oder Probestrahl verwendet werden können. Für die Untersuchung hochangeregter Zustände wurde darüber hinaus ein VUV-fs-Lasersystem mit einer Wellenlänge um 155 nm eingesetzt [FSR97].

Zur Spektroskopie ausgewählter Clustersysteme mittels 2 Farben- 2 Photonen-Resonanzionisation wurden 2 durchstimmbare Farbstofflaser mit ns-Impulsdauer benutzt (vgl. 3.4).

Die untersuchten Cluster wurden durch adiabatische Expansion im gepulsten Molekularstrahl mit einer Folgefrequenz bis zu 1 kHz erzeugt. In der durch einen Skimmer getrennten Meßkammer wurden die nach dem Pump-Probe-Prozeß ionisierten Cluster ( bzw. Fragmente, Reaktionsprodukte) mittels eines Flugzeit(TOF)-Massenspektrometers massenselektiv detektiert. Mit einem Elektronenspektrometer (magnetische Flasche) konnte gleichzeitig die kinetische Energie der Photoelektronen in Koinzidenz mit den Ionen gemessen werden [SRF97].

Im folgenden werden einige wesentliche Ergebnisse aufgeführt, die an unterschiedlichen Molekül- und Clustersystemen mit den genannten Methoden erhalten wurden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Interne Konversion und Fragmentation

Durch Anregung des  $S_2$ -Zustandes im Benzol (Monomer und Dimer) mit fs-Impulsen der Wellenlänge 200 nm wurde die interne Konversion (IC) in hohe Schwingungsniveaus des  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustandes untersucht [RFR96]. Der dominierende Prozeß führt mit einer Zeitkonstanten von 50 fs in den  $S_0$ -Zustand. Nur 1% der angeregten Monomere und 2,3% der Dimere konvertieren in den  $S_1$ -Zustand, die dann mit einer Zeitkonstanten von 6,7 ps (Monomere) bzw. 100-300 ps (Dimere) in den Grundzustand relaxieren. Bei unseren Untersuchungen haben wir die Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmeßtechnik eingesetzt und konnten so die zeitliche Änderung der Elektronenenergie und der inneren Energie auf der fs-Skala verfolgen [RSF97]. Abb. 1 zeigt die Elektronenspektren des Monomers und des Dimers bei verschiedenen Verzögerungen des Probeimpulses (267 nm). Die maximal mögliche Elektronenenergie ( $E_{el}^{max}=10,85$  eV-IP) wird nur bei  $\tau=0$  beobachtet, wo näherungsweise noch keine interne Konversion stattgefunden hat. Nach der internen Konversion aus dem

$S_2$ -Zustand ist der größte Teil der Überschußenergie in den Schwingungen gebunden, so daß nur noch langsame Elektronen beobachtet werden.

Im Falle der Heterocluster  $C_6H_6(NH_3)_n$  wurde die interne Konversion in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der Solvatmoleküle untersucht [RFS96, RFS97]. Dabei ergab sich, daß die Wahrscheinlichkeit der Konversion in den  $S_1$ -Zustand mit wachsendem  $n$  zunimmt (bei  $n=4$  auf 15 %). Auch die Lebensdauer im  $S_1$ -Zustand wächst mit der Clustergröße  $n$ . Dagegen ist die Lebensdauer des angeregten  $S_2$ -Zustandes im Rahmen der Meßgenauigkeit von  $n$  unabhängig und liegt bei etwa 100 fs. Für ein detailliertes Verständnis der verschiedenen Konversionskanäle sind komplexe theoretische Studien erforderlich.

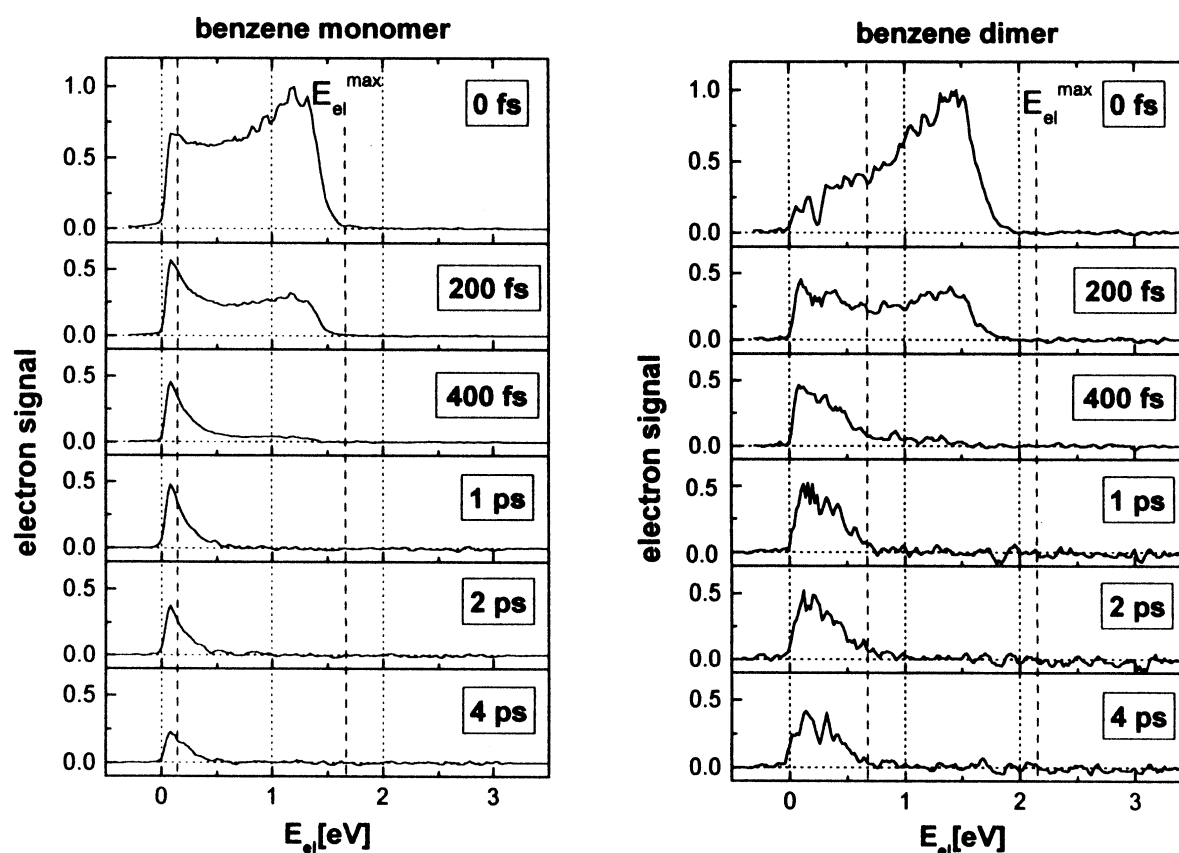


Abb. 1 Photoelektron-Spektren von  $C_6H_6^+$  und  $(C_6H_6)_2^+$  für verschiedene Verzögerungszeiten

Am Vinylchlorid ( $C_2H_3Cl$ ) wurde ein Prozeß untersucht, bei dem zunächst eine interne Konversion und danach eine Fragmentation, hier durch Abspaltung des Cl-Atoms, erfolgt [6].

Der mit der Wellenlänge 200 nm optisch angeregte ( $\pi, \pi^*$ )-Zustand zerfällt durch IC sehr schnell ( $30 \pm 10$  fs) und führt in den  $S_1$ - bzw.  $S_0$ -Zustand, in dem das Cl-Atom in  $40 \pm 10$  fs abgespalten wird. Diese Relaxationszeiten wurden durch den Fit einer theoretischen Modellkurve (ausgezogene Linien in Abb. 2) an die Meßpunkte des zeitlichen Signalverlaufs gewonnen. Im Modell wird die resonante Wechselwirkung mit der Pumpstrahlung durch die optischen Bloch-Gleichungen mit exponentiellen Zerfall des Anregungszustandes beschrieben, wobei die optische Impulsform als  $\text{sech}^2(t)$  mit einer Halbwertsbreite von 125 fs angenommen wird. Die oben genannten Relaxationszeiten erkennt man in Abb. 2 an den zeitlich verschobenen Maxima des  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}^+$ - und des  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ -Signals relativ zu  $\tau=0$ .

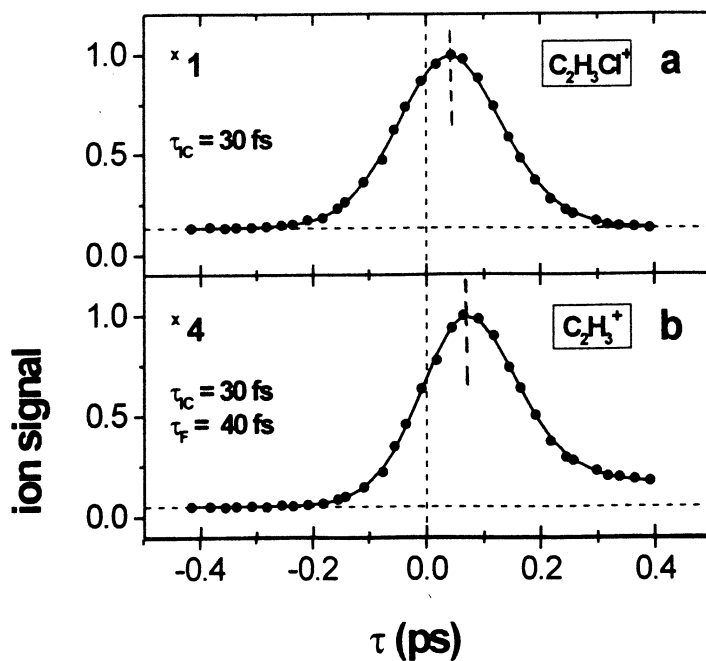


Abb. 2 Vinylchlorid und sein Dissoziationsprodukt als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$

Wellenlänge  $\lambda=267$  nm angeregte  $S_2$ -Zustand ( $\pi, \pi^*$ -Konfiguration) mit einer Zeitkonstanten von  $\tau_{IC}^{(2)}=15 \pm 10$  fs durch interne Konversion in den  $S_1$ -Zustand ( $n, \pi^*$ -Konfiguration) relaxiert, der eine wesentlich längere Lebensdauer von  $25 \pm 3$  ps besitzt.

Mit der gleichen Pumpwellenlänge wurde das Äthylen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) in den elektronischen A-Zustand angeregt [FSR]. Auch hier wurde eine sehr kurze Lebensdauer von  $30 \pm 15$  fs gemessen, die auf eine interne Konversion in den Grundzustand zurückzuführen ist. Damit wurden frühere Abschätzungen in theoretischen Arbeiten anderer Gruppen bestätigt.

Die Pump-Probe-Experimente am Pyrazin-Molekül [1] haben ergeben, daß der mit der



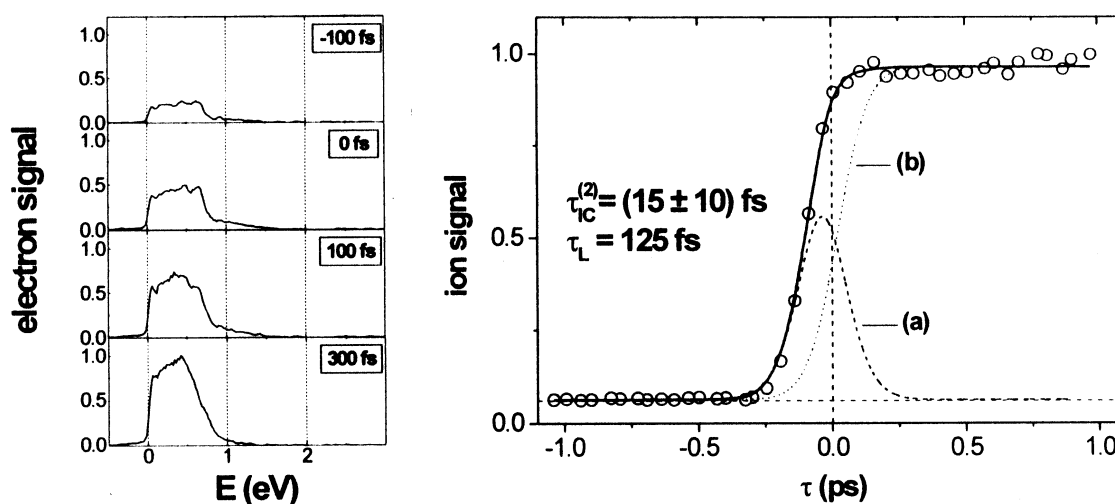


Abb. 3 Zeitabhängige Photoelektron- und Ionen-Signale von Pyrazin

Die Lebensdauer  $\tau_{IC}^{(2)}$  des angeregten  $S_2$ -Zustandes ergab sich aus dem theoretischen Fit (ausgezogene Linie in Fig. 3, rechts) der experimentellen Werte. Die Zeitabhängigkeit des Photoelektronenspektrums reflektiert die Änderung der elektronischen Konfiguration während der internen Konversion auf der fs-Skala (siehe Abb. 3, links). Das Elektronenspektrum, welches bei  $\tau=0$  durch Ionisation aus dem  $S_2$ -Zustand erzeugt wird, unterscheidet sich deutlich von dem, welches zeitverzögert aus dem  $S_1$ -Zustand beobachtet wird. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit theoretischen Studien am Pyrazin gut überein [2].

### 3.2 Fragmentation und H-Transfer in Ammoniak-Clustern

Bei umfangreichen Untersuchungen an Ammoniak-Clustern  $(NH_3)_n$  durch Anregung des  $\tilde{A}$ -Zustandes bei 200 nm und des  $\tilde{B}$ - und  $\tilde{C}'$ -Zustandes bei 155 nm wurden detaillierte Meßergebnisse zum H-Transfer und zur Fragmentation gewonnen [FSR97,FRR96,FRR97], die durch eigene ab-initio Rechnungen bestätigt wurden. Bei dem von uns entwickelten kinetischen Modell der Anregung, Fragmentation, Reaktion und Ionisation relaxiert der angeregte  $\tilde{A}$ -Zustand von  $(NH_3)_n$  in sehr kurzen Zeiten von 40 fs (für  $n=1$ ) bis zu einigen 100 fs (mit  $n$  ansteigend) in mindestens drei langlebigere Zustände, so daß aus dem primär angeregten Zustand nur bei gleichzeitiger Einstrahlung des Probephotons (267 nm) ionisiert werden kann. Die langlebigen Zustände werden durch Fragmentation und durch H-Transfer gebildet. So entsteht z. B. durch Abspalten von  $NH_2$  der Produkt-Zustand  $(NH_3)_{n-2}NH_4$  mit einer Lebensdauer im  $\mu s$ -Bereich.

Der sekundär besetzte H-Transfer Zustand  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_2\text{NH}_4$ , der eine Lebensdauer von einigen ps besitzt, wird durch Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen stabilisiert. Analoge Untersuchungen wurden mit deuteriertem Ammoniak durchgeführt, mit dem Ergebnis, daß sich die Lebensdauern deutlich erhöhen.

Durch Einsatz der Photoelektron-Photoion-Koinzidenzmeßtechnik konnten die genannten Ergebnisse bestätigt und neue Erkenntnisse insbesondere zum Ammoniakdimer gewonnen werden [3]. Durch ab-initio Rechnungen wurde der Potentialverlauf des H-Transferzustandes im Dimer bestimmt (siehe Energieniveauschema in Abb. 4). Die insgesamt zugeführte Photonenenergie von 10,85 eV führt danach bei einer inneren Energie von 1,46 eV auf eine Elektronenenergie von 0,77 eV, wie sie im Elektronenspektrum nach Ablauf des H-Transfers tatsächlich gemessen wird (siehe Pfeil im Elektronenspektrum).

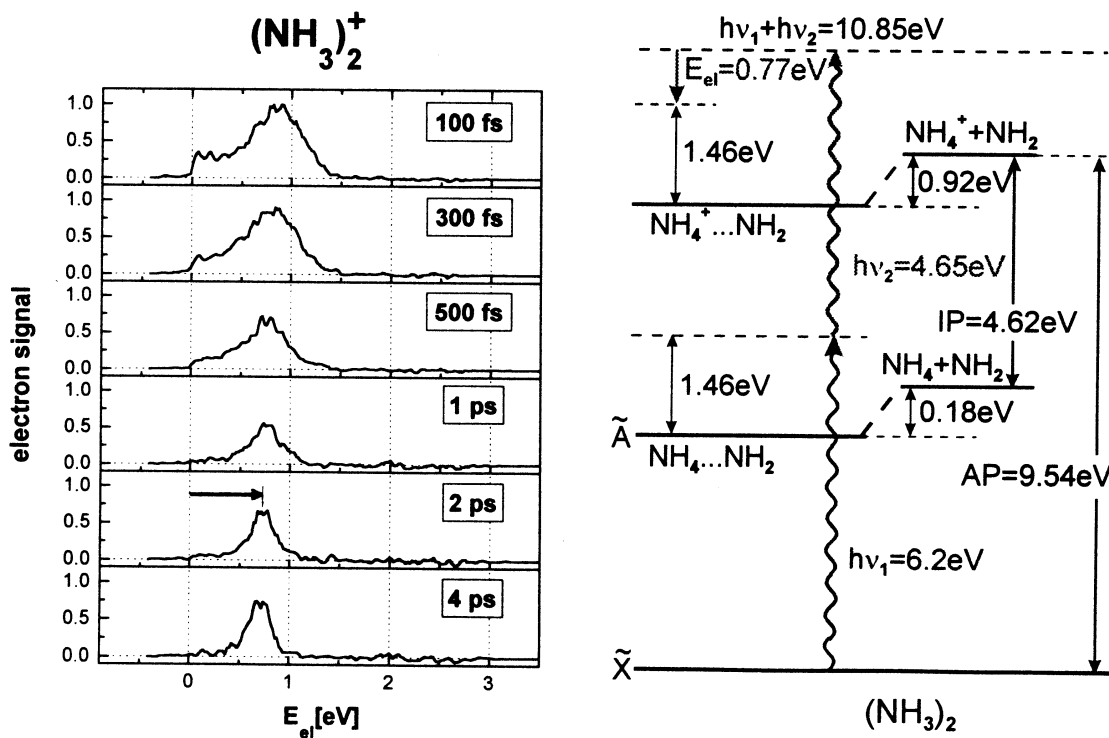


Abb. 4 Photoelektron-Spektren von  $(\text{NH}_3)_2^+$  für verschiedene Verzögerungszeiten

Bei weiteren Untersuchungen haben wir mit einem VUV sub-ps Lasersystem [FSR97] den  $\tilde{\text{B}}$ -Zustand des Ammoniaks mit der Wellenlänge 155 nm angeregt und mit Probeimpulsen bei  $\lambda=258$  nm oder  $\lambda=774$  nm zeitverzögert ionisiert. Dabei erhielten wir wesentlich längere Lebensdauern (z. B. für  $\text{NH}_3$  7,5 ps statt 40 fs), was durch eigene theoretische

Untersuchungen als Folge der nichtadiabatischen Kopplung vom angeregten  $\tilde{B}$ - zum (ultraschnell fragmentierenden)  $\tilde{A}$ -Zustand erklärt wird. In Abb. 5 sind typische Abklingkurven für das Ammoniakmonomer und einige protonierte Cluster wiedergegeben. Auch hier zeigen die deuterierten Ammoniak-Cluster deutlich längere Lebensdauern  $\tau_B$ .

### 3.3 Intracluster-Reaktionen

Durch resonante Anregung des Ba...FCH<sub>3</sub> Komplexes mit Laserimpulsen der Wellenlänge 618 nm wird eine Intracluster-Harpooning-Reaktion initiiert, die zur Bildung von BaF und CH<sub>3</sub> führt [FSR99]. Wir haben erstmals eine solche Reaktion direkt auf der fs-Zeitskala beobachtet, indem wir den Zerfall der Ausgangskomplexe und die Bildung des BaF-Produktes mit

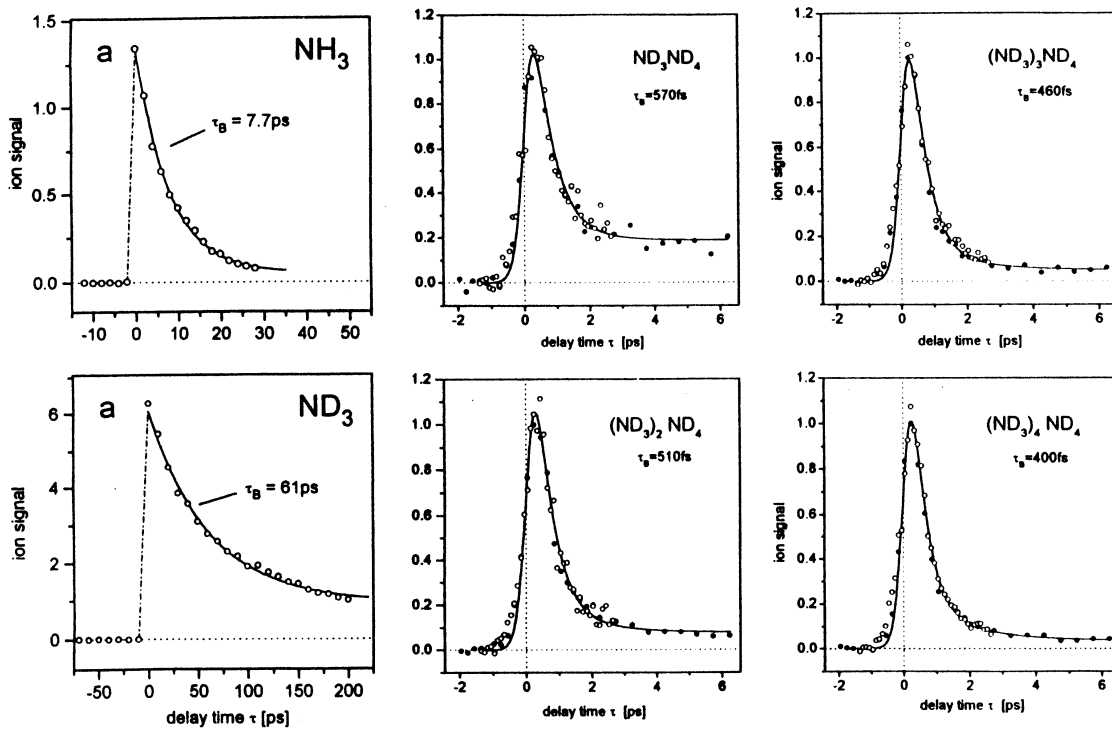


Abb. 5 Zeitabhängige Ionensignale von Ammoniak-Komplexen bei 155nm Anregung

zeitverzögerten Probeimpulsen der Wellenlänge 267 nm (oder 400 nm) durch Ionisation abgefragt haben. Der zeitliche Ablauf der Reaktion ist in Abb. 6 zu erkennen. Abb. 6a zeigt den Abfall des Heteroclusters mit einer Zeitkonstanten von 250 fs. In Abb. 6b ist der Anstieg des Reaktionsproduktes als Überlagerung von zwei Beiträgen zu erkennen. Der Hauptanteil

repräsentiert die Bildung von BaF mit einer Zeitkonstanten von 250 fs, der zweite Anteil kann durch eine Reaktion im Komplex-Ion nach Absorption von je einem Photon aus Pump- und Probestrahl erklärt werden. Die Eigenschaften des Übergangszustandes, über den die Harpooning-Reaktion verläuft, sind derzeit noch nicht aufgeklärt. Abb. 6c zeigt am Ba-Ion das Kreuzkorrelationssignal der Laserimpulse als Folge der nichtresonanten Absorption von je einem Photon. Erwähnenswert ist die Übereinstimmung unserer Ergebnisse mit Messungen des ns-Depletion-Spektrums, aus dem durch inverse Fourier-Transformation der Linienform ebenfalls eine Lebensdauer des Komplexes von etwa 200 fs vorhergesagt wurde [4].

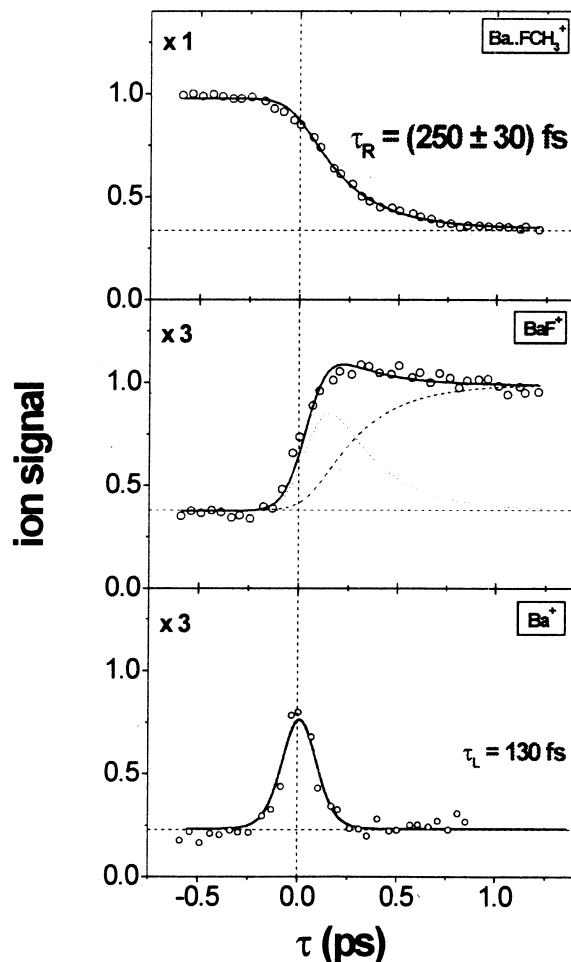


Abb. 6 Ausgangskomplex- und Produkt-Ion als Funktion von  $\tau$

### 3.4 Untersuchungen mit ns-Lasern

Neben den Untersuchungen zur Dynamik im fs-Bereich waren bei einigen Clustersystemen auch Untersuchungen in der Frequenzdomäne erforderlich, insbesondere dann, wenn aus der Literatur keine ausreichenden spektroskopischen Daten bekannt waren. Hierfür haben wir - wie im Teil 2 erwähnt - zwei durchstimmbare Farbstofflaser eingesetzt, um in 2-Farben-Experimenten neben den spektralen Strukturen auch Angaben zu Ionisationspotentialen, Fragmentationsschwellen und Bindungsenergien zu gewinnen. Neue Ergebnisse wurden dabei u. a. für das Heterodimer  $C_6H_6...NH_3$  erhalten [WFR97]. Die Ionisationsschwelle konnte zu 9,07 eV und die Bindungsenergie im Grundzustand zu  $620\text{cm}^{-1}$  bestimmt werden. Letzterer Wert wurde durch unsere ab-initio Rechnungen bestätigt. Für das Clustersystem  $Ag(NH_3)_n$  konnten die Ionisationspotentiale für die Clustergrößen bis  $n=20$  bestimmt werden [FRR95], die von 5,8 eV für  $n=1$  bis auf 4,3 eV  $n=10$  abfallen und dann bis  $n=20$  näherungsweise konstant bleiben. Für das Heterodimer konnte durch ab initio Rechnungen die experimentellen Werte für das Ionisationspotential und die Bindungsenergie mit guter Übereinstimmung bestätigt werden. Eine Solvatisierung des Elektrons im elektronischen Grundzustand, wie sie für  $Na(NH_3)_n$  bekannt ist, konnte für die  $Ag(NH_3)_n$  Cluster ausgeschlossen werden.

### 4. Kooperation und Ausblick

Bei der Bearbeitung der zuvor genannten Aufgaben gab es naturgemäß eine sehr enge Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt A11, das ebenfalls im Max-Born-Institut bearbeitet wurde. Das betraf insbesondere Fragen der experimentellen Technik und der physikalischen Interpretation. Mit Dr. M. Warken (TP C3) gab es eine Zusammenarbeit bezüglich methodischer Fragen der Diagonalisierung des Hamilton-Operators von Atom-Molekül-Komplexen mit großamplitudigen Schwingungen. Der Informationsaustausch mit der Gruppe von Prof. Baumgärtel (TP A4) bezog sich vorrangig auf den Vergleich von Intracluster-Reaktionen im Ionisationszustand und in angeregten neutralen Zuständen.

Die Ergebnisse zur Analyse ultraschneller Prozesse in hochangeregten Molekül- und Clusterzuständen, die im Rahmen der hier berichteten Arbeiten zum TP A9 erhalten wurden, haben wertvolle Erkenntnisse zum Verständnis dieser Prozesse in ausgewählten prototypischen Molekülkomplexen erbracht. Damit wurden wesentliche Voraussetzungen für die geplanten Arbeiten im Rahmen des neuen Sonderforschungsbereichs 450 „Analyse und

Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“ geschaffen. Für die Analyse der Reaktionsdynamik in den interessierenden Molekülsystemen bilden die vorliegenden methodischen und inhaltlichen Ergebnisse eine gute Basis, von der aus die Untersuchungen zur gezielten Beeinflussung der Reaktionsabläufe geführt werden sollen.

#### Literatur

- [1] V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, eingereicht (J. Chem. Phys.)
- [2] G. Stock, W. Domcke, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12466
- [3] P. Farmanara, W. Radloff, V. Stert, H.-H. Ritze and I.V. Hertel, J. Chem. Phys. eingereicht
- [4] S. Skowronek, R. Pereira, , A. Gonzalez-Ureña  
J. Phys. Chem. A 101 (1997) 7468

#### Publikationen

##### 1995

- FRR 95 T. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, K. Weyers and V. Stert  
*Laser ionization spectroscopy of  $Ag(NH_3)_n$  clusters*  
Z. Phys. D **33**, 119 (1995)
- RFR 95 W. Radloff, T. Freudenberg, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers and F. Noack;  
*Femtosecond dynamics of benzene( $NH_3$ )<sub>n</sub> complexes in highly excited states*  
Chem. Phys. Lett. **245**, 400-6 (1995)

##### 1996

- RRF 96 W. Radloff, H.-H. Ritze, T. Freudenberg and K. Weyers  
*Structure and binding energies of small  $Ag_n(NH_3)_m$  complexes*  
Surface Rev. and Lett. **3**, 177 (1996)
- FRR 96 T. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultrafast Fragmentation and Ionisation Dynamics of Ammonia Clusters*  
Z. Phys. D **36**, 349-64 (1996)
- RiR 96 H.-H. Ritze and W. Radloff  
*Ab initio study of  $AgNH_3$  and its cation*  
Chem. Phys. Lett. **0**, 415 (1996)

- FRR 96 T. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultrafast Fragmentation and Ionisation Dynamics in Ammonia Clusters in Femtochemistry, Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems 2*, ed. M. Chergui (World Scientific, Lausanne, Schweiz, 1996) Vol. 2, 255-8 (1996)
- RFS 96 W. Radloff, T. Freudenberg, V. Stert, H.-H. Ritze, K. Weyers and F. Noack  
*Ultrafast intracluster fragmentation in highly excited benzene-ammonia complexes*  
Chem. Phys. Lett. **258**, 507-12 (1996)
- RFR 96 W. Radloff, T. Freudenberg, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack and I. V. Hertel  
*Lifetime of benzene dimer in the S<sub>2</sub> electronic state*  
Chem. Phys. Lett. **261**, 301-6 (1996)

**1997**

- WFR 97 K. Weyers, T. Freudenberg, H.-H. Ritze, W. Radloff and V. Stert  
*Energetics of benzene-ammonia dimers*  
Z. Phys. D **39**, 217-23 (1997)
- RFS 97 W. Radloff, T. Freudenberg, V. Stert, H.-H. Ritze, F. Noack and I. V. Hertel  
*Cluster size dependence of the internal conversion in highly excited benzene (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> clusters*  
Chem. Phys. Lett. **264**, 210-4 (1997)
- FRN 97 T. Freudenberg, W. Radloff, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultrafast dynamics in excited ammonia dimers and trimers*  
Z. Phys. D **40**, 48-50 (1997)
- FSR 97 T. Freudenberg, V. Stert, W. Radloff, J. Ringling, J. Gdde and I. V. Hertel  
*Ultrafast dynamics of ammonia clusters excited by femtosecond VUV laser pulses*  
Chem. Phys. Lett. **269**, 523-9 (1997)
- FRR 97 T. Freudenberg, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, F. Noack and I. V. Hertel;  
*Ultrafast dynamics in ammonia clusters: Analysis of protonated and unprotonated cluster ion signals*  
Z. Phys. D **41**, 267-73 (1997)
- SRF 97 V. Stert, W. Radloff, T. Freudenberg, F. Noack, I. V. Hertel, C. Jouvt, C. Dedonder-Lardeux and D. Solgadi  
*Femtosecond time-resolved photoelectron spectra of ammonia molecules and clusters*  
Europhys. Lett. **40**, 515-20 (1997)
- RSF 97 W. Radloff, V. Stert, T. Freudenberg, I. V. Hertel, C. Jouvt, C. Dedonder-Lardeux and D. Solgadi  
*Internal conversion in the highly excited benzene and benzene monomer and dimer: Analysis of femtosecond time-resolved photoelectron spectra*  
Chem. Phys. Lett. **281**, 20-6 (1997)

**1998**

- SRH 98 C. P. Schulz, W. Radloff and I. V. Hertel  
*Fast and ultrafast fragmentation and reaction dynamics in molecular clusters*  
Il Nuovo Cimento **110 A**, 1227-35 (1998)
- FSR 98 P. Farmanara, V. Stert and W. Radloff  
*Ultrafast internal conversion and fragmentation in electronically excited  $C_2H_4$   
and  $C_2H_3Cl$  molecules*  
Chem. Phys. Lett. **288**, 518-22 (1998)
- RRH 98 H.-H. Ritze, W. Radloff and I. V. Hertel  
*Decay of the ammonia state due to nonadiabatic coupling*  
Chem. Phys. Lett. **289**, 46-52 (1998)
- RFS 98 W. Radloff, P. Farmanara, V. Stert, E. Schreiber and J. R. Huber  
*Ultrafast photodissociation dynamics of electronically excited  $CF_2I_2$  molecules*  
Chem. Phys. Lett. **291**, 173-78 (1998)
- SRF 98 V. Stert, W. Radloff, P. Farmanara, H.-H. Ritze and I. V. Hertel  
*Analysis of the femtosecond time-resolved photoelectron spectra of the  
ammonia dimer excited to the A state* in Ultrafast phenomena XI, T. Elsässer,  
F. G. Fujimoto, D. A. Wiersma and W. Zinth eds., Springer Verlag, 479-81  
(1998)
- SFR 99 V. Stert, P. Farmanara, W. Radloff, F. Noack, S. Skowronek, J. Jiminez, A.  
Gonzalez-Ureña, *Real-time study of the femtosecond harpooning reaction in  
Ba...FCH<sub>3</sub>*, Phys. Rev. A 59, R 1727-30 (1999)
- SRS 99 V. Stert, W. Radloff, C.P. Schulz and I.V. Hertel  
*Ultrafast photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence  
detection of ammonia cluster ions and electrons*  
Eur. Phys. J.D.5, 97-106 (1999)

**Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98**

Prof. Dr. W. Radloff, Dr. V. Stert, Dr. H.-H. Ritze, Dr. Th. Freudenberg (01/95 - 12/96),  
Weyers (Doktorand 1/95 - 10/96), P. Farmanara (Doktorand 05/97 - 12/98)