

# **Femtosekunden Photodetachment- Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Halogen-Edelgas-Clustern**

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
„Doctor rerum naturalium“  
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von  
**Matthäus Kopczynski**  
aus Breslau / Polen

Göttingen 2010

D7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Koreferent: Prof. Dr. D. Schwarzer

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.2010

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>1</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>Kapitel 2 Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Cluster.....	11
2.1.1 Relative Anzahl der Atome an der Oberfläche .....	12
2.1.2 Clusterstruktur.....	13
2.1.3 Cluster-Erzeugung .....	15
2.2 Elementare Eigenschaften von Anionen.....	20
2.2.1 Anionische Atome .....	20
2.2.2 Anionische Moleküle .....	22
2.2.3 Halogen-Edelgas-Cluster.....	23
2.3 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie.....	25
2.3.1 Übersicht.....	25
2.3.2 PD-PES an Anionen.....	26
2.3.3 Energetische Information .....	31
2.4 Femtosekunden TRPD-PES.....	32

## Inhaltsverzeichnis

---

2.4.1	Übersicht.....	32
2.4.2	Photodissoziation von $I_2^-$ .....	35
<b>Kapitel 3</b>	<b>Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung</b>	<b>39</b>
3.1	Titan-Saphir-Lasersystem.....	40
3.1.1	Das Hurricane™ System .....	40
3.1.2	Neue Laser-Timing-Synchronisation.....	42
3.1.3	Erzeugung von UV-Pulsen .....	45
3.1.4	Experimenteller Strahlengang .....	47
3.2	TRPD-PES-Vakuumapparatur.....	49
3.2.1	Übersicht über das Vakuum-System .....	49
3.2.2	Vakuum-Pumpsystem.....	50
3.2.3	Steuersystem mit Sicherheitsabschaltung.....	55
3.2.1	Quell- und Extraktionskammer (I+II) .....	56
3.2.1.1	Elektronenkanone .....	58
3.2.1.2	Gepulste Piezzo-Düse.....	61
3.2.1.3	Extraktion und Beschleunigung .....	64
3.2.2	Differentielle Kammern (III+IV).....	65
3.2.2.1	Führung und Manipulation des Ionenstrahls.....	66
3.2.2.2	Elektrostatische Aufladung .....	67
3.2.3	Detektionskammern (V+VI).....	69
3.2.3.1	Laserfenster und Baffle.....	71
3.2.3.2	Magnetische Flasche .....	72
3.2.3.3	Massentor und Abbremsoptik .....	75
3.3	Signalerfassung und -charakterisierung .....	77
3.3.1	Zeitgebung.....	78



3.3.2	Flugzeit-Massenspektrometer .....	80
3.3.2.1	Datenerfassung .....	81
3.3.3	Photoelektronenspektrometer .....	81
3.3.3.1	Datenerfassung .....	82
3.3.3.2	Einzelsignale .....	84
3.3.3.3	Energieauflösung .....	86
3.3.3.4	Zeitauflösung .....	88
3.3.3.5	Kalibrierung .....	89
3.3.3.6	Validierung .....	93
<b>Kapitel 4</b>	<b>PD-PES an anionischen Halogen-Edelgas-Clustern</b>	<b>95</b>
4.1	Simulation der untersuchten Systeme .....	96
4.2	Ergebnisse .....	100
4.2.1	Iod-Edelgascluster .....	101
4.2.1.1	Clustererzeugung .....	102
4.2.1.2	PD-PES Spektren .....	103
4.2.2	Brom-Edelgascluster .....	106
4.2.2.1	Clustererzeugung .....	106
4.2.2.2	PD-PES Spektren .....	109
4.2.3	Chlor-Edelgascluster .....	114
4.2.3.1	Clustererzeugung .....	114
4.2.3.2	PD-PES Spektren .....	116
4.2.4	Fluor-Edelgascluster .....	120
4.2.4.1	Clustererzeugung .....	120
4.2.4.2	PD-PES Spektren .....	122
4.3	Diskussion .....	128

## Inhaltsverzeichnis

---

4.3.1	Mehrkörperwechselwirkungsbeiträge .....	128
4.3.2	Globale Minimumstrukturen.....	130
4.3.3	Vergleich der untersuchten Systeme .....	134
<b>Kapitel 5</b>	<b>Photodissoziationsdynamik von <math>[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-</math> mittels TRPD-PES</b>	<b>137</b>
5.1	PD-PES an $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ (n = 0-18).....	138
5.1.1	Clustererzeugung.....	138
5.1.2	PD-PES Spektren .....	139
5.1.3	Ergebnisse.....	143
5.1.4	Diskussion .....	145
5.2	TRPD-PES an $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ (n = 1-18).....	147
5.2.1	Ergebnisse.....	148
5.2.2	Diskussion .....	163
5.2.2.1	$[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ n(Kr) = 0-5.....	164
5.2.2.2	$[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ n(Kr) = 6-9.....	168
5.2.2.3	$[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ n(Kr) = 10-18.....	172
<b>Anhang</b>		<b>179</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>185</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>		<b>200</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>		<b>207</b>

---

# Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
ADE	Adiabatische Detachment-Energie
cw	Continuous wave
EA	Elektronenaffinität
eBE	Electron binding energy
eKE	Electron kinetic energy
FWHM	Full width at half maximum
ITP	Inner turning point
MCP	Micro-channel plate
Nd:YAG	Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
Nd:YLF	Neodym dotiertes Yttrium-Lithiumfluorid
NIM	Nuclear-Instrumentation-Module
PD-PES	Photodetachment-Photoelectron-Spectroscopy
PDTP	Partially discriminated threshold photodetachment
PES	Photoelektronenspektroskopie
PS	Pockels-Zelle
OTP	Outer turning point
RGA	Regenerative amplifier
REMPI	Resonance-Enhanced-Multi-Photon-Ionization
SE	Solvatationsenergie
SDG	Synchronisation and delay generator
SHG	Second harmonic generation
THG	Third harmonic generation
TOF	Time-of-flight
TOF-MS	Time-of-flight mass spectrometer
Ti:Sa	Titan Saphir
TRPD-PES	Time-Resolved-Photodetachment-Photoelectron-Spectroscopy
UHV	Ultrahochvakuum
VDE	Vertikale Detachment-Energie
ZEKE	Zero-Electron-Kinetic-Energy

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

# Zusammenfassung

---

In dieser Arbeit werden die Untersuchungen zu Struktur, Bindung und Nicht-Additivität van-der-Waals gebundener Halogen-Edelgas-Cluster mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) und komplementären theoretischen Berechnungen präsentiert. Zusätzlich wurde die Photodissoziation des Jod-Molekülanions mittels zeitaufgelöster Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES) auf einer Femtosekundenzeitskala, in Abhängigkeit vom Grad der Solvataion mit Kryptonatomen, untersucht. Die Kombination beider Methoden ermöglichte es einen tieferen Einblick in die Energetik sowie Dynamik des Solvationsprozesses zu erlangen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine diesem Zweck dienende TRPD-PES-Apparatur vervollständigt, weiterentwickelt und validiert. Unter anderem wurden:

- eine neue Triggerschaltung zur Pulsstabilisierung des Femtosekunden-systems realisiert, um nur gewünschte Cluster zu untersuchen.
- die Halbwertsbreite der PD-PES Signale um den Faktor 10, durch gezielte Abbremsung der Ionen verringert, ohne dabei größere Verluste an Signalintensität hinnehmen zu müssen.
- die Zahl der Hintergrundelektronen (Signalrauschen) halbiert, unter Optimierung aller mit der Laserstrahlung in Kontakt tretenden Oberflächen.
- eine deutlich verbesserte Signalerfassung erreicht, indem die Überschwinger der PD-PES Mikrokanalplatte mittels einer angepassten Schaltung bereits im Ultrahochvakuum minimiert wurden, sowie unter Realisierung eines angepassten Vorverstärkers und eines schnellen *Timing*-Diskriminators.

## Zusammenfassung

---

Wie anfangs erwähnt wurden zwei unterschiedliche Arten von Untersuchungen während der Entwicklung der Anlage durchgeführt. Zum einen wurden Edelgascluster der Fluor, Chlor, Brom und Iodhalogenide mit Argon, Krypton und Xenon als Edelgase unter Verwendung von konventioneller PD-PES untersucht. Dabei wurden die Spektren aller Cluster der Reihe nach bis zum Abschluss der ersten Solvatationsschale ( $n=9..18$ ) und zum Teil deutlich darüber hinaus bis zu einer Bindungsenergie von 4.78 eV gemessen. In der Regel handelte es sich dabei um Übergänge in das Grundniveau und zwei weitere angeregte Zustände des Anionen-Cluster-Komplexes. Es wurden die VDEs (*vertical detachment energies*) dieser Systeme und damit im Rahmen der experimentellen Energieauflösung auch die Elektronenaffinitäten bestimmt. Die Reihen für  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  und  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  sind damit die ersten Messungen ihrer Art. Parallel dazu durchgeführte, auf experimentellen Paarpotentialen beruhende, theoretische Berechnungen zeigten eindeutig, dass eine veritable Beschreibung der Solvatation ausschließlich unter Berücksichtigung von nicht-paarweisen additiven Wechselwirkungen möglich ist. Die Kombination aus PD-PES Messungen und Simulationen lieferten akkurate Clusterstrukturen sowie Solvatationsenergien für alle Halogenidcluster in Abhängigkeit von der Anzahl sowie der Art der einzelnen Edelgase. Diese Daten sind zudem von inhärenter Bedeutung für die Untersuchungen der Photodissoziationsdynamiken verschiedenster Edelgas-Halogenmolekülcluster. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist, dass es sich bei den Fluorid-Edelgasclustern scheinbar nicht mehr um reine van-der-Waals gebundene Systeme handelt. So weichen die Photoelektronenspektren dieser Reihe, insbesondere für  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ , stark von allen bis jetzt gemessenen Spektren ab und deuten auf einen bindenden Charakter nicht nur des Grundzustandes, sondern, entgegen der bisher geläufigen Meinung, auch der energetisch nächst höher liegenden elektronischen Zustände hin.

Zum Ende der Dissertation wurde es durch weitere gezielte Umbauten möglich, die PD-PES in Form der zeitaufgelösten Photoemission durchzuführen. Die TRPD-PES verfolgt das physikalische Ziel, ultraschnelle dynamische Prozesse in Molekülen und Molekülclustern zu untersuchen. Unter Verwendung dieser Pump-Probe-Spektroskopiemethode gelang es, die Dissoziation des Jodmolekülanions auf einer Femtosekundenzeitskala in Abhängigkeit vom Grad der Solvatation zu untersuchen. Dazu wurden die zeitaufgelösten PD-PES Spek-

tren aller Cluster in der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Reihe bis zum Abschluss der ersten Lösungsmittelschale, bei  $n(\text{Kr}) = 18$ , mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 250 fs bis zu einer zeitlichen Verzögerung von  $\Delta t = 340$  ps gemessen. Eine systematische Untersuchung dieser Art liefert eine besondere Fülle von Informationen über dieses System, da im Gegensatz zu klassischen Messungen in einem Lösungsmittel oder einer Matrix, bei denen immer das ganze Ensemble gemessen wird, die Cluster Solvensteilchen für Solvensteilchen aufgebaut und isoliert gemessen wurden. Um die Abläufe der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Dissoziationsreihe analysieren zu können, wurden im Vorfeld die PD-PES Spektren der Reihen von  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-20$ ) und  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-18$ ) aufgenommen und daraus Solvationsenergien sowie Clustergeometrien bestimmt. Die TRPD-PES Untersuchungen des  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Systems erfolgten jeweils unter optischer Anregung (780 nm, 1.59 eV) vom  $X^2\Sigma_u^+$  in das repulsive  $A^1\Pi_{g,1/2}$ -Potential des  $\text{I}_2^-$  und PD-PES Abfrage (260 nm, 4.77 eV) in neutrale Zustände des  $\text{I}_2$  bzw. I. Unabhängig von der Clustergröße fand die primäre Dissoziation immer sehr schnell am Rande der Zeitauflösung statt und war nach  $\Delta t \approx 300$  fs abgeschlossen. Zu dieser Zeit ist die jeweilige, initiale Edelgaskonfiguration um das  $\text{I}^-$  bestimmt und der Ladungstransfercharakter dieses Zustandes als die sofortige Lokalisierung des Elektrons auf dem weniger solvatisierten Iodatome bestätigt worden. Eine weitere Entfernung der I und  $\text{I}^-$  Fragmente voneinander führt in den nächsten  $\Delta t \approx 1.5$  ps zu einer Verringerung an Fragmentinteraktion, der Neuorientierung des Solvens auf dem  $A^1\Pi_{g,1/2}$ -Potential und dem stoßbedingten Verlust von Kryptonatomen für größere Cluster. Anschließend wurden die dissoziativen Produkte der kleineren Cluster bereits gebildet ( $n(\text{Kr}) = 0-5$ ). Mittlere Cluster ( $n(\text{Kr}) = 6-9$ ) unterliegen einem solvensvermittelten diabatischen Übergang in die tiefer liegenden  $A^2\Pi_{g,3/2}$  sowie  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustände, während große Cluster ( $n(\text{Kr}) = 10-18$ ) zusätzlich eine Rekombination in eben diese zeigen. Dem diabatischen Übergang folgte eine Neuorientierung des Solvens, aufgrund des nun wieder normalen Ladungstransfercharakters, die innerhalb von  $\Delta t \approx 12$  ps beendet war. Die für große Cluster resultierende Rekombination korrelierte in ihrer Ausbeute stark und in ihrer Lebensdauer kaum mit der anfänglichen Clustergröße, so war der Prozess nach  $\Delta t \approx 35$  ps für alle untersuchten Cluster abgeschlossen. Zu noch längeren Zeiten  $\Delta t \approx 10-340$  ps trat Schwingungsrelaxation der  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  bzw.  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Fragmente unter Verdampfen von Kryptonatomen auf. Die Zeitkonstanten für den Ver-

## Zusammenfassung

---

dampfungsvorgang lagen bei  $\tau \approx 50$  ps. Für die  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Rekombinationsprodukte waren Schwingungsrelaxationen erst für sehr große Cluster gut auszumachen und schienen für  $X^2\Sigma_u^+$  innerhalb der Messdauer beendet zu sein, mit schwingungsheißem  $\text{I}_2^-$  als einziges Produkt. Die Schwingungsrelaxationen der metastabilen  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Produkte im  $A^2\Pi_{g,3/2}$  zeigten dagegen keinen Abschluss innerhalb der maximalen Messdauer von  $\Delta t \approx 340$  ps. Der Vergleich zu komplementären Untersuchungen an  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  zeigt deutlich, dass ein genereller Masseneffekt auf den Käfigeffekt ausgeschlossen werden kann und die Dissoziationswahrscheinlichkeit vor allem mit dem freien Raum um das  $\text{I}_2^-$  zu korrelieren scheint.



# Kapitel 1

## Einleitung

---

Der alltägliche Prozess der Solvatation ist von zentraler Bedeutung innerhalb unserer Umwelt. Dieser Prozess umfasst dabei so unterschiedliche Bereiche wie die biologische Aktivität bis hin zu atmosphärischen Prozessen und ist das Objekt zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Anionen spielen dabei eine essentielle Rolle, denn sie sind grundlegend für zahlreiche chemische und biologische Umsetzungen (z.B. nukleophile Substitution, Oxidation, Reduktion, Protonenübertragung). Innerhalb der Chemie beeinflusst die Anwesenheit eines Lösungsmittels beliebige chemische Reaktionen durch Interaktion der lokalen Umgebung mit jeder an der Reaktion beteiligten Spezies. So stabilisiert bzw. aktiviert das Solvens dabei das Edukt, energetische Übergangszustände sowie die Produkte einer Reaktion und fungiert außerdem als sterische Barriere gegenüber den Bewegungen der reaktiven Spezies. In anderen Worten gesagt beeinflusst es die der Reaktion zugrundeliegenden Potentialhyperflächen auf einer sehr kurzen Zeitskala und so können in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und dessen Eigenschaften unterschiedliche Trajektorien resultieren. Ein genaues Verständnis des Solvatationsprozesses ist also z.B. hinsichtlich einer verbesserten chemischen Produktkontrolle unbedingt notwendig.

In kondensierter Phase sind die Effekte der Solvatation mittels Messung der makroskopischen Änderung der Solvateigenschaften und durch Untersuchung der vom Lösungsmittel abhängigen Produkte prinzipiell leicht zu bestimmen.

Auf der mikroskopischen Ebene hingegen ist das Verständnis des Solvationsprozesses erschwert durch die nur sehr unzureichend definierte Umgebung des gelösten Systems. Untersuchungen dieser Art erfassen zwangsläufig sehr viele Lösungsmittelteilchen in kaum ermittelbaren Konfigurationen um das Solvat und bieten so nur einen zeitlich und räumlich gemittelten Grenzwert. Das Ziel dieser Dissertation war es, die mikroskopische Solvation auf molekularer Ebene zu untersuchen. Um das zu erreichen, mussten die detaillierten Interaktionen zwischen jedem lösenden und gelösten Teilchen untersucht und verstanden werden.

Um die Effekte der Solvation zu ergründen, untersuchten J. Franck und E. Rabinowich<sup>[2]</sup> bereits im Jahre 1934 das Verhalten des Chromophors  $I_2$  nach erfolgter Photodissoziation. In dieser Pionierarbeit wurde neutrales Jod in Lösung photodissoziiert und festgestellt, dass ein Teil des  $I_2$  aufgrund von Stößen mit den Lösungsmittelmolekülen geminal rekombiniert (Käfigeffekt). Dieser fundamentale Prozess ist in zahlreichen späteren Studien für die neutrale Spezies und für das Anion  $I_2^-$  bestätigt worden<sup>[3-7]</sup>. Seit dem Aufkommen von Femtosekundensystemen (Achmed Zewail, Nobelpreis 1999<sup>[8]</sup>) in den achtziger Jahren wurde es weiterhin möglich, solche ultraschnellen Prozesse auch zeitaufgelöst zu untersuchen. So bestimmten 1987 D. E. Smith und C. B. Harris<sup>[9]</sup> die Zeitkonstanten für den photoinduzierten Zerfall von  $I_2$  zu  $\leq 1$  ps und für die anschließende Rekombination zu  $\leq 2$  ps in  $CCl_4$ . Die Informationen über Interaktionen auf molekularer Ebene gingen jedoch bei diesen Messungen in kondensierten Phasen aufgrund deren rein statistischer Beschreibung weitestgehend verloren. Lineberger et al. führten zu dieser Zeit Ein-Photonen-Fragmentationsmessungen an Clustersystemen wie  $[(Ar)_n I_2]^-$  und  $[(CO_2)_n I_2]^-$  in der Gasphase durch<sup>[10-16]</sup>. Diese Pionierarbeiten zeigten eindeutig, dass die Rekombination, Spin-Bahn-Relaxation und Ladungstrennung direkt von der Zahl der Lösungsmittelteilchen abhängt. Die ersten Untersuchungen der zeitaufgelösten Dynamik sowie der Struktur und Bindung solcher anionischer Systeme mittels Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase wurden in den neunziger Jahren durchgeführt und erwiesen sich als experimentelle Fundgrube<sup>[17-30]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die in kondensierter Phase inhärente Mittelung über molekulare Details zu umgehen, indem zeitaufgelöste und statische Photodetachment (TRPD-PES) Messungen an massenselektierten, anionischen Clustern im Ultrahochvakuum durchgeführt wurden. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der bei einer sehr hohen Repetitionsrate von 920 Hz gearbeitet werden kann. Die verwendeten Halogenid-Edelgascluster boten eine kontrollierbare und sehr gut definierte Lösungsumgebung, mit der das Verhalten in kondensierter Phase nachgestellt wurde<sup>[31]</sup>. Diese ionischen Cluster ermöglichten die Untersuchung der schrittweisen Solvation<sup>[32]</sup> unter Verwendung von in der Massenspektrometrie üblichen Methoden zur Massenselektion einzelner Spezies. Dabei wurden zum einen Daten zur Struktur und Bindung sowie zur energetischen Lage der einzelnen Quantenzustände in Abhängigkeit von der Clustergröße gewonnen und auch thermodynamische Größen wie Elektronenaffinitäten bestimmt. Die große Zahl der untersuchten Spezies ermöglicht einen guten Vergleich der verwendeten Halogene (F, Cl, Br, I) und Edelgase (Ar, Kr, Xe) untereinander. Die Messungen der ultrakurzzeit-aufgelösten Photoemission lieferten zum anderen den detaillierten, zeitlichen Energiefluss innerhalb der betrachteten Systeme, also die direkte Interaktion von Solvens und Solvat nach Energiezugabe. So wurden die Dissoziation und die Rekombination des Halogenidmoleküls im  $[(\text{Kr})_n\text{I}_2]^-$ -System ( $n = 0-18$ ) sowie die Energieabgabe an die Lösungsmittelhülle und deren anschließende Reorientierung zeitaufgelöst und clusterselektiert untersucht.



# Kapitel 2

## Grundlagen

---

### 2.1 Cluster

---

In der Chemie versteht man unter dem Begriff Cluster eine Akkumulation von Atomen bzw. Molekülen, deren Anzahl  $N$  etwa zwischen 3 und einigen 1000 liegt. Eine mögliche Einteilung gleichatomiger Cluster ist<sup>[33]</sup>:

1. Kleine Cluster,  $N = 3$  bis  $N \approx 12$ . Für  $N \leq 12$  sind noch alle Atome an der Oberfläche. Konzepte und Methoden der Molekülphysik sind bei tiefen Temperaturen anwendbar.
2. Mittlere Cluster,  $N \approx 12$  bis etwa  $N = 100$ . Es existieren viele Isomere, also Cluster mit gleicher Anzahl von Atomen, aber unterschiedlichen Strukturen und Energien. Molekulare Konzepte verlieren ihre Brauchbarkeit. Viele Eigenschaften ändern sich noch stark mit  $N$ .
3. Große Cluster,  $N = 100$  bis einige 1000. Man beobachtet einen graduellen Übergang zu den Eigenschaften des Festkörpers.
4. Kleine Teilchen oder Mikrokristalle,  $N > 1000$ . Einige, aber noch nicht alle Festkörpereigenschaften sind erreicht.

In dieser Arbeit wurde (vorwiegend) mit kleinen bis mittleren Clustern gearbeitet, wo die zu erwartenden Abweichungen am prägnantesten sind. Diese enthielten üblicherweise ein zentrales Anion, das von einer homoatomaren Edelgasschale umgeben wurde, ohne jedoch kovalente oder ionische Bindungen

auszubilden. Die obige Einteilung ist auch für diese van-der-Waals gebundenen Cluster gültig.

### 2.1.1 Relative Anzahl der Atome an der Oberfläche

Die bedeutende Abhängigkeit der Cluster-Eigenschaften von der Clustergröße ist eindrucksvoll mit folgender vereinfachter Überlegung zur relativen Anzahl der Atome an der Oberfläche eines Clusters zu verdeutlichen<sup>[33]</sup>: Die Anzahl der Edelgasatome eines kugelförmigen Clusters mit ungerichteter Bindung lässt sich, unter Vernachlässigung von Packungseffekten, wie folgt ausdrücken:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = N \frac{4}{3}\pi r^3 \Rightarrow N = \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (2.1)$$

Dabei ist  $r$  der Atom-,  $R$  der Clusterradius und  $V$  das Clustervolumen. Äquivalent dazu ergibt sich für die Anzahl  $N_A$  der Atome an der Clusteroberfläche:

$$A = 4\pi R^2 = \frac{1}{4}N_A 4\pi r^2 \Rightarrow N_A = 4\left(\frac{R}{r}\right)^2 \quad (2.2)$$

Hier ist  $A$  die Clusteroberfläche und der Faktor  $\frac{1}{4}$  berücksichtigt die Tatsache, dass sich an der Clusteroberfläche nur etwa  $\frac{1}{4}$  der Oberfläche eines Atoms befindet. Für die relative Anzahl der Atome an der Oberfläche  $N_A/N$  gilt damit:

$$\frac{N_A}{N} = \frac{4r}{R} = 4N^{-\frac{1}{3}} \quad (2.3)$$

In Tabelle 2.1 sind einige Werte für die obige Gleichung zusammengestellt, unter Verwendung von  $r = 0.2$  nm, was ungefähr dem van-der-Waals Radius für ein Kryptonatom entspricht.

Das Verhältnis der Anzahl der Atome an der Oberfläche zu der Menge im Volumen ist verblüffend groß. So liegt  $N_A/N$  selbst für einen großen Cluster mit  $N = 125$  bei 80 %. In der Realität jedoch bilden Edelgascluster Ikosaeder-Strukturen aus (siehe Abb. 2.1) und erst für große Systeme mit etwa  $N > 1000$  ist die kubisch, flächenzentrierte Struktur des makroskopischen Festkörpers energetisch günstiger<sup>[34]</sup>. So ergibt sich für einen realen Edelgascluster mit  $N = 147$  ein Verhältnis ( $N_A/N$ ) von ungefähr 63% und zeigt, dass die obige Abschätzung ihre Richtigkeit hat.

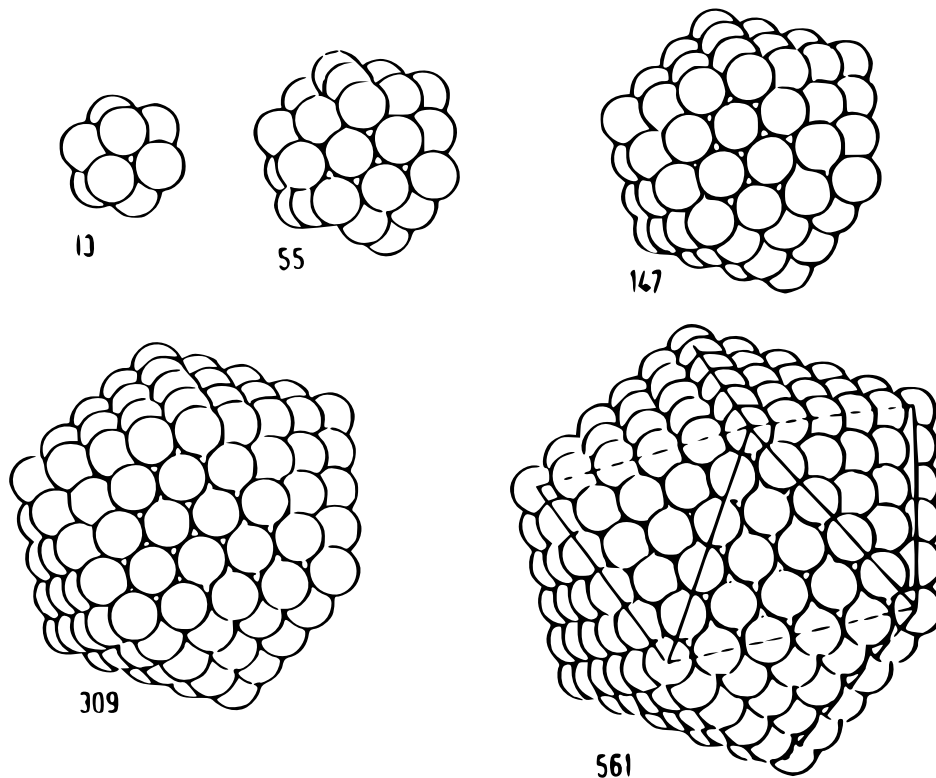
**Tab. 1:** Lösungen der Gl. (2.3) mit  $r = 0.2$  nm für unterschiedliche Atomanzahlen.

$R / \text{nm}$	$N / \text{Atome}$	$N_A / N$
1	125	0.8
2	1000	0.4
10	$10^5$	0.08
$10^6$	$1.25 \cdot 10^{20}$	$8 \cdot 10^{-7}$

Der resultierende Effekt, daher die Zunahme der relativen Oberfläche mit der Abnahme der Clustergröße, lässt sich gut am Beispiel der Katalyse veranschaulichen. So gilt generell für einen guten Katalysator, dass er zur Maximierung der Interaktionsfläche möglichst fein verteilt sein muss. Nimmt man jetzt einen kugelförmigen Katalysator mit einem Durchmesser von 2 mm, ist es theoretisch möglich, daraus  $10^{15}$  Katalysatoren mit einem Durchmesser von 20 nm anzufertigen. Die aktive Fläche würde bei einem solchen Vorgehen bei konstantem Volumen und konstanter Stoffmenge von etwa 3 mm<sup>2</sup> auf ca. 0.3 km<sup>2</sup> ansteigen.

## 2.1.2 Clusterstruktur

In dieser Arbeit wurden verschiedene Halogenid-Anionen in Edelgasclustern untersucht, und die resultierenden Strukturen entsprachen oft denen reiner Edelgascluster. Aus diesem Grund sollen hier die typischen Strukturen für reine geschlossenschalige Edelgascluster dargestellt und kurz diskutiert werden. Die Halogenid-Edelgascluster werden nach dem gleichen Prinzip gebildet, da das überschüssige Elektron sich ausschließlich auf dem Halogenid befindet, welches dann vom verwendeten Edelgas umgeben wird. Die durch das Ion induzierten Wechselwirkungen spielen schon für den Aufbau der zweiten Schale nur noch eine untergeordnete Rolle.



**Abb. 2.1:** Struktur von Edelgasclustern bzw. auch entfernt Halogenidedelgasclustern unter der Annahme vergleichbarer Teilchengröße. Mit  $N = 13$  ergibt sich eine Ikosaeder-Struktur, ein zentrales Atom, das von zwei fünfzähligen Kappen mit jeweils sechs Atomen umschlossen ist. Für  $N = 55, 147, 309$  und  $561$  kommt es ebenfalls zum Schalenabschluss unter Erweiterung der ursprünglichen Ikosaeder-Struktur<sup>[34]</sup>.

Edelgascluster sowie oftmals Halogenidedelgascluster (bei gleicher Teilchengröße) liegen in einer Ikosaeder-Struktur, wie in Abb. 2.1 dargestellt, vor. Für  $N_K = 55, 147, 309$  und  $561$ , bekannt als magische Zahlen, kommt es zum Schalenabschluss unter Ausbildung der erwähnten Geometrie. Ähnlich wie bei Kern- und Elektronenkonfigurationen besitzen solche Strukturen eine besonders hohe Stabilität.

$$N_K = \frac{1}{3}(10K^3 - 15K^2 + 11K - 3) \quad (2.4)$$

Für größere Systeme ab ungefähr  $N > 1000$  wird die kubisch flächenzentrierte Struktur des makroskopischen Festkörpers energetisch günstiger und die Be-



deutung der magischen Zahlen nimmt ab.

### 2.1.3 Cluster-Erzeugung

Eine gängige Methode zur Präparation von Clustern ist die Düsenstrahlexpansion<sup>[35-38]</sup>, die hier kurz zusammengefasst werden soll. Üblicherweise wird ein Gemisch aus der zu untersuchenden Spezies mit einem großen Überschuss an einem Trägergas, meistens einem Edelgas, unter hohem Druck durch eine kleine Öffnung ins Vakuum expandiert. Fällt die lokale Temperatur dabei unter den Kondensationspunkt, kann es mittels Assoziationsreaktionen zur Bildung von Clustern kommen.

In einem simplen Modell veranschaulicht besitzen die Gasteilchen vor der Expansion eine weitgehend ungerichtete Geschwindigkeitsverteilung, unter Vernachlässigung der Strömungsrichtung, die als Temperatur bzw. thermische Energie makroskopisch bestimmt werden kann. Je näher die Teilchen der eigentlichen Düse kommen, desto größer wird die Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Flusses. Die Expansion erfolgt annähernd adiabatisch, da der Gasfluss durch die Düse schnell ist und kaum Energie an die Düsenwand übertragen wird. Somit ergibt sich nach dem Energieerhaltungssatz:

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{m}{2} v_0^2 = U_1 + p_1 V_1 + \frac{m}{2} v_1^2 \quad (2.5)$$

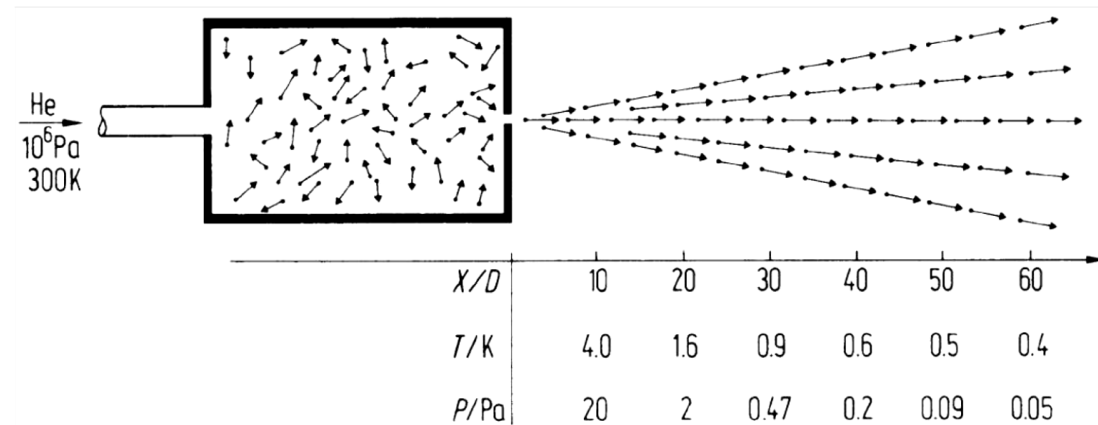
Die Indizes 0 und 1 beziehen sich auf die Größen vor und nach der Expansion,  $U$  ist die innere,  $pV$  die Kompressions- und  $\frac{1}{2}mv^2$  die kinetische Energie. Geht man nun davon aus, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit vor der Expansion wesentlich geringer und der Druck deutlich höher ist, ergibt sich:

$$U_0 + p_0 V_0 = U_1 + \frac{m}{2} v_1^2 \quad (2.6)$$

Diese einfache Näherung zeigt, dass die Zunahme der kinetischen Energie nach der Expansion zur Verringerung der inneren Energie führt. Ist der Durchmesser der Düse weiterhin deutlich größer als die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Reservoir, kommt es zu zahlreichen Stößen in und unmittelbar nach der Düse<sup>[39]</sup>. Dies führt zu einer Angleichung der relativen Geschwindigkeiten. In anderen Worten gesagt wird die gesamte über z.T. viele Freiheitsgrade verteilte Energie der Teilchen durch die Ausrichtung in kinetische Energie des Teilchen-

## Kapitel 2 Grundlagen

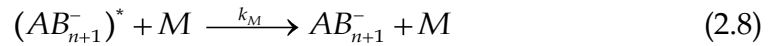
strahls umgewandelt (siehe Abb. 2.2). Die Geschwindigkeitsverteilung bezüglich eines Teilchens ist nach der Expansion wesentlich schmäler als vorher, die lokale Temperatur nimmt stark ab, und es kommt zur Kondensation.



**Abb. 2.2:** Die ungerichtete Translation der Teilchen in der Box wird nach der Expansion in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Der lokale Druck  $p$  sowie die lokale Temperatur  $T$  nehmen mit dem Abstand  $X$  (Vielfaches des Durchmessers der Düse) zur Düse ab<sup>[33]</sup>.

Um nun Anionencluster herzustellen, werden Elektronen kurz nach der Düsenöffnung in den Kondensationsbereich geschossen und dabei zahlreiche Kationen erzeugt. Ionisierte Moleküle bilden aufgrund von stärkeren Wechselwirkungen die effizienteren Kondensationskeime und können bereits unter Bedingungen wachsen, bei denen dies für neutrale Spezies nicht möglich ist<sup>[33]</sup>. Der Schlüssel zur Präparation einer großen Zahl an Anionenclustern<sup>[40]</sup> liegt in der Bildung eines neutralen Plasmas. Die anfängliche Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen ( $\sim 1$  keV) mit dem expandierenden Gas resultiert in der Bildung von positiven Ionen (oft mehrfach ionisiertes Trägergas) sowie langsamen Sekundärelektronen unterschiedlichster kinetischer Energie. Teilchen, die über eine positive Elektronenaffinität verfügen, können jetzt über Elektronenassoziationsreaktionen Anionen ausbilden. Die Kombination von unterschiedlichen Ladungsträgern führt zu einem kompakten, neutralen Plasma mit einer relativ hohen Ionendichte ( $10^9$  cm<sup>-3</sup>)<sup>[40]</sup> und nur geringen Verlusten an geladenen Teilchen. Das Plasma erhält also die anfängliche Ionenzahl, die sonst aufgrund einer Coulomb-Abstoßung sehr schnell abnehmen würde. Zusätzlich ist das Plasma weitestgehend von externen Feldern abgeschirmt und verbleibt kollisi-

onsgekoppelt bezüglich des Molekularstrahls, so dass sehr lange Driftstrecken (30 cm) realisierbar sind. Diese ausgedehnten Driftstrecken bei hoher Teilchendichte und die damit verbundenden zeitlich langen und intensiven Interaktionen sind von großer Bedeutung für das Wachstum anionischer Cluster. Durch die Verringerung der Ionendiffusionsrate innerhalb des neutralen Plasmas kommt es zu einer hohen Zahl an niederenergetischen Stößen zwischen den ionischen und neutralen Spezies. Besonders effektive Anlagerungsreaktionen<sup>[41]</sup>, die zu dem gewünschten Cluster-Wachstum führen, lassen sich in dem Bereich höchster Dichte mittels Dreikörperstößen realisieren. Mehrkörperstöße sind dabei nötig, um die Bindungsenergie (Überschussenergie) abzuführen:



Kommt es innerhalb der Lebensdauer nicht zur Desaktivierung zerfällt die Spezies wieder. Dreikörperstöße sind besonders für die Assoziation kleinerer Teilchen erforderlich, da die Lebensdauern kleiner  $(AB_{n+1}^-)^*$ -Cluster sehr kurz sind. Mit wachsender Clustergröße steigen die Lebensdauern von  $(AB_{n+1}^-)^*$ . Dann gewinnt der Mechanismus nach (2.7)-(2.8) an Bedeutung. Bei Assoziationsreaktionen dieser Art ist also die Wachstumsrate der Cluster u.a. proportional zur Wahrscheinlichkeit des desaktivierenden Stoßes und damit zur Teilchendichte. Die Teilchendichte ist im neutralen Plasma, wie bereits angeführt, über einen langen Zeitraum konstant hoch und ermöglicht so effizientes Wachstum. Zweikörperstöße ermöglichen weiteres, wenn auch nicht vergleichbar effizientes Wachstum, Abkühlung sowie eine Stabilisierung von metastabilen Clustern. Dies ist auch nötig, denn durch den Beschuss mit schnellen Elektronen wird indirekt thermische Energie zugeführt, und es gilt, diese Energie in weiteren Stößen wieder abzuführen.

Der bedeutende Unterschied zur neutralen Expansion liegt in der anziehenden Wechselwirkung zwischen ionischen und neutralen Spezies und lässt sich unter Zuhilfenahme der ionisch induzierten Dipol-Theorie nach Langevin<sup>[42-45]</sup> erklären. Dieser Ansatz berechnet den Kollisionsquerschnitt eines Ions mit einem Neutralteilchen für eine vorgegebene relative Geschwindigkeit. Beide Teilchen werden als punktförmig angesehen ohne innere Energie. Die Wechselwirkung

## Kapitel 2 Grundlagen

---

beruht nur auf den ladungsinduzierten Potentialen. Damit ergibt sich für das klassische Potential:

$$V(r) = -\frac{\alpha q^2}{2r^4} \quad (2.9)$$

Dabei ist  $r$  der Abstand der Stoßpartner,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des neutralen Teilchens und  $q$  die Ladung des Ions. Die relative Energie  $E_r$  ergibt sich bei  $r < \infty$  aus der Summe der relativen kinetischen sowie potentiellen Energie:

$$E_r = \frac{1}{2} \mu v^2 = E_{kin}(r) + V(r) \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\mu$  die reduzierte Masse. Die kinetische Energie setzt sich aus zwei Beiträgen, der Translationsenergie entlang der Kollisionsachse  $E_{trans}(r)$  sowie der Energie der Rotation  $E_{rot}(r)$  der Teilchen relativ zueinander, zusammen. Für  $E_{rot}(r)$  gilt:

$$E_{rot}(r) = \frac{L^2}{2\mu r^2} = \frac{\mu v^2 b^2}{2r^2} \quad (2.11)$$

Dabei entspricht  $L$  dem klassischen Drehimpuls der Teilchen. Die Rotationsenergie steht in Beziehung zu einer nach außen wirkenden Zentrifugalkraft, und das effektive Potential des Systems kann als Summe der zentralen mit dieser zentrifugalen Energie geschrieben werden:

$$V_{eff}(r) = -\left(\frac{\alpha q^2}{2r^4}\right) + \left(\frac{L^2}{2\mu r^2}\right) \quad (2.12)$$

Für die gesamte relative Energie ergibt sich somit:

$$E_r = E_{trans}(r) + V_{eff}(r) \quad (2.13)$$

Die Variation von  $V_{eff}(r)$  mit  $r$  bei konstanter  $E_r$  ist abhängig von dem Kollisionsparameter  $b$ . Ist der Kollisionsparameter  $b = 0$ , ist der Zentrifugalanteil auch 0 und  $V_{eff}(r)$  ist negativ für alle Abstände. Im Falle von  $b > 0$  liegt eine sogenannte Zentrifugalbarriere für die Anlagerung vor. Ist der Kollisionsparameter  $b > b_k$ , verhindert die Zentrifugalbarriere jegliche Kollisionen. Im Spezialfall des kritischen Kollisionsparameter ( $b = b_k$ ) entspricht die Höhe der Zentrifugalbarriere genau der gesamten relativen Energie und die Teilchen kreisen bei  $r_k$  umeinander. Für alle  $b < b_k$  kommt es zu einer Einfangkollision, sofern die Teilchen mit

entsprechender Energie und Kollisionsparametern vorliegen, um  $r = 0$  zu passieren (für tatsächliche Teilchen natürlich infinitesimal oberhalb von  $r = 0$ ). Mit diesen Überlegungen ergeben sich für den kritischen Kollisionsparameter folgende Restriktionen:

$$\frac{\partial V_{\text{eff}}}{\partial r} = 0 = \left( -\frac{L^2}{\mu r^3} \right) + \left( \frac{2\alpha q^2}{r^5} \right) \quad (2.14)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = \left( \frac{L^2}{2\mu r^2} \right) - \left( \frac{\alpha q^2}{2r^4} \right) = E_r = \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (2.15)$$

Diese führen zu:

$$r_k = \frac{q}{b_k v} \sqrt{2 \frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.16)$$

$$b_k = \left( \frac{4\alpha q^2}{\mu v^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.17)$$

Somit resultiert für den Einfangquerschnitt  $\sigma_k(v)$  sowie für die reaktive Kollisionsrate bzw. Langevin Geschwindigkeitskonstante  $k_k$ :

$$\sigma_k(v) = \pi b_k^2 = \frac{\pi q}{v} \sqrt{2 \frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.18)$$

$$k_k = v \sigma_k(v) = \pi q \sqrt{2 \frac{\alpha}{\mu}} \quad (2.19)$$

Gleichung 2.19 zeigt eindeutig, dass bei einem  $r^{-4}$ -Potential, die reaktive Kollisionsrate nicht von der relativen Geschwindigkeit und damit nicht von der Temperatur abhängt. Daher nimmt die Einfangrate deutlich langsamer ab, als dies bei der neutralen Expansion der Fall wäre und führt zu dem bereits erwähnten effizienten Clusterwachstum, obwohl direkt nach der Expansion thermische Energie in Form von schnellen Elektronen hinzugefügt wurde. Diese Theorie liefert für nicht polare Systeme, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gute Ergebnisse für die maximalen Geschwindigkeitskonstanten. Für eine sorgfältige Beschreibung der zur Clusterbildung nötigen Assoziationsreaktionen sei auf folgende Arbeiten verwiesen<sup>[46-47]</sup> (Lösung der Mastergleichung unter Einbeziehung sämtlicher elementarer Energietransferprozesse).

## 2.2 Elementare Eigenschaften von Anionen

---

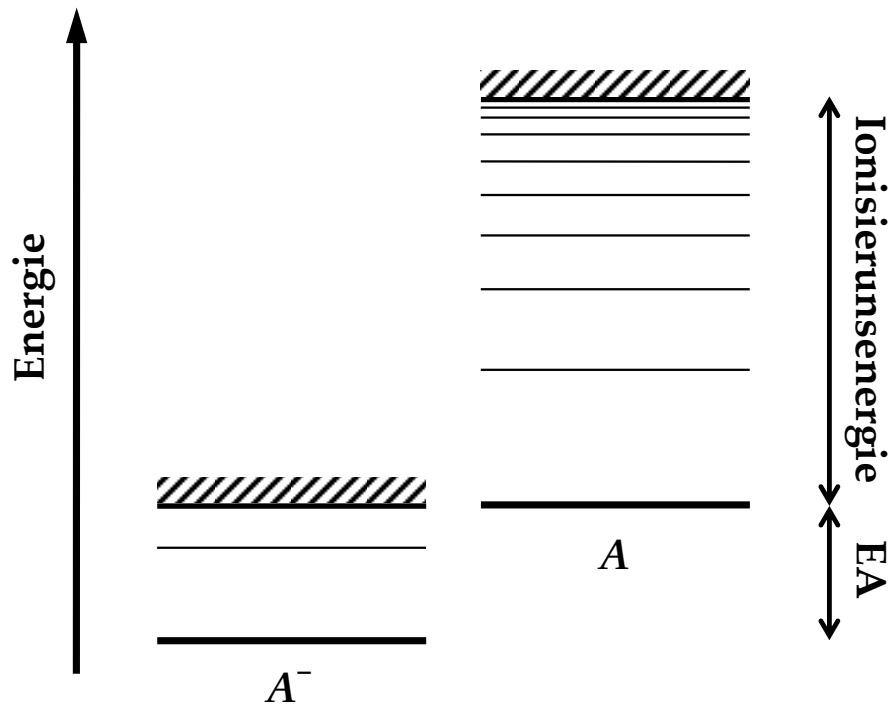
### 2.2.1 Anionische Atome

Zwischen einem geladenen Teilchen wie dem Elektron und einem neutralen nicht polarisierbaren Atom wirken keine Kräfte. Allerdings sind alle Teilchen mehr oder weniger polarisierbar, so dass bei kleinen Abständen ein Elektron ein Dipol im Atom induziert. Dieses induzierte elektrische Dipolmoment hingegen wechselwirkt attraktiv mit dem Elektron, und es kommt zu einem bindendem elektrischen Dipol-Potential. Die Energie, die bei Annäherung des Elektrons an das Atom frei wird und schließlich zur Ausbildung eines negativen Ions führt, bezeichnet man als Elektronenaffinität (EA). Die Elektronenaffinität ist definiert als die Differenz der Energie ( $E_{\text{tot}}$ ) des atomaren Grundzustandes  $A$  und der des Grundzustandes des entsprechenden Anions  $A^-$ :

$$EA(A) = E_{\text{tot}}(A) - E_{\text{tot}}(A^-) \quad (2.20)$$

Die Grundzustände von  $A$  und  $A^-$  sind definiert als die niedrigsten Quantenzustände dieses Systems. Somit ist ein Anion stabil, wenn die dazugehörige Elektronenaffinität positiv ist. Im Allgemeinen handelt es sich bei Anionen bezüglich der Elektronenabgabe um wesentlich labilere Systeme als Kationen und neutrale Atome, da das Elektron nicht mittels Coulombpotential gebunden ist und folglich nahe am Atom verbleiben muss, um gebunden zu bleiben. Das für die Bindung verantwortliche induzierte Dipol-Potential ist proportional zu  $r^{-4}$  (Abstand zwischen Kern und Elektron). Dagegen besitzt das Coulombpotential, welches verantwortlich ist für die Bindung der Elektronen im Atom, eine  $r^{-1}$ -Abhängigkeit. Dieser Unterschied der bindenden Potentiale hat unter anderem zur Folge, dass die Elektronenaffinität eines Atoms im Allgemeinen eine Zehnerpotenz niedriger ist als die korrespondierende Ionisationsenergie. Als Beispiel sei die EA des Wasserstoffatoms genannt, die 0.75 eV entspricht, während die Ionisationsenergie 13.6 eV beträgt. Das induzierte Dipolpotential ist von kurzer Reichweite. Daher ergeben sich nur sehr wenige elektronische Zustände neben dem Grundzustand, üblicherweise nur ein einziger mit der dazugehörigen Feinstruktur. Im Gegensatz dazu kann das Coulombpotential, welches eine sehr große Anzahl von Zuständen beherbergen, die im Fall großer Abstände

kurz vor der Ionisationsgrenze in eine Reihe von Rydbergzuständen konvergieren. Die Situation ist in Abb. 2.3 dargestellt:



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung des elektronischen Energieniveaus eines hypothetischen Anions  $A^-$  und des entsprechenden Atoms  $A$ .

Die frühen Berechnungen der Elektroaffinitäten basierten häufig auf Extrapolationen von bekannten atomaren und isoelektronischen, kationischen Ionisationspotentialen der Anionen. Diese Berechnungen zeigten z.B., dass es für Edelgase keine positiven EAs geben kann<sup>[48]</sup>. Im Allgemeinen wurden aber die Bindungsenergien innerhalb stabiler Anionen unterschätzt. Auch quantenmechanische Rechnungen, die auf dem Modell von unabhängigen Elektronen beruhen, liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Der Anteil der Elektronenbindungsenergie in einem Anion, der von korrelierten Elektronenbewegungen stammt, ist wesentlich höher als für neutrale und kationische Systeme<sup>[49]</sup>. Daher ist es zwingend notwendig, diesen Term mit in die Berechnung einzubeziehen, um eine gute Vorhersage für die EA treffen zu können. Heutzutage ist bekannt, dass mit einigen Ausnahmen (Be, Mg, Mn, N, Zn, Cd, Hg, Edelgase) die meisten Elemente über eine mehr oder weniger positive Elektronenaffinität verfügen und damit im Stande sind, stabile Anionen zu bilden. Auch wenn detaillierte

Rechnungen sehr kompliziert sind und oft nur Näherungen darstellen, ist es trotzdem möglich, gewisse Abschätzungen zu treffen, rein aus der Betrachtung der Periodentafel und dem Auffüllen der elektronischen Schalen. So verfügen Edelgase über geschlossene Schalen und damit nicht über positive EAs, Ähnliches gilt auch für die zweite und zwölfte Gruppe, die jeweils über abgeschlossene Unterschalen verfügen. Die Gruppe der Halogene hingegen benötigen nur ein Elektron zur Vervollständigung der Edelgaskonfiguration und besitzen damit konsequenterweise die höchsten EAs. Dieser Trend lässt sich fortsetzen für die erste und die elfte Gruppe, die jeweils noch ein Elektron zum Abschluss ihrer Subschalen benötigen. Für halbvolle Unterschalen gilt Ähnliches. Der Effekt ist aber nicht mehr so ausgeprägt. Mit diesen einfachen Überlegungen lassen sich Trends innerhalb der Periodentafel gut verstehen, aber nicht die absoluten Werte erschließen.

### 2.2.2 Anionische Moleküle

Der Übergang von Atomen zu Molekülen verkompliziert die im letzten Abschnitt behandelte Betrachtung entscheidend. Die Situation ist in Abb. 2.5 für ein hypothetisches zweiatomiges Molekül dargestellt. Die Elektronenaffinität ist, wie beim Atom, definiert als die absolute Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Molekülanions und dem des neutralen Moleküls. Diese Energiedifferenz wird auch als *Adiabatic Detachment Energy* (ADE) bezeichnet. Allerdings ist der dazugehörige Übergang nicht unbedingt der intensivste und ergibt sich damit nicht einfach aus dem Maximum des aufgenommenen Spektrums (siehe Abb. 2.5).

Ein weiterer Unterschied zu atomaren Systemen folgt aus dem Umstand, dass molekulare Anionen stabil sein können, während es die entsprechenden neutralen Moleküle es nicht sind. Als Beispiel sind u.a. diatomare Edelgashalogenide zu nennen, die als sogenannte Exciplexe (von *excited complex*) Verwendung in UV-Lasern finden<sup>[50]</sup> und im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Diese Spezies verfügen über einen elektronischen Grundzustand von mehr oder weniger nicht bindendem Charakter und sind daher kaum als neutrale Moleküle zugänglich. Somit ergibt sich durch die Präparation der entsprechenden Anionen die Möglichkeit, direkt die Elektronenaffinitäten solcher antibindender Moleküle zu bestimmen.

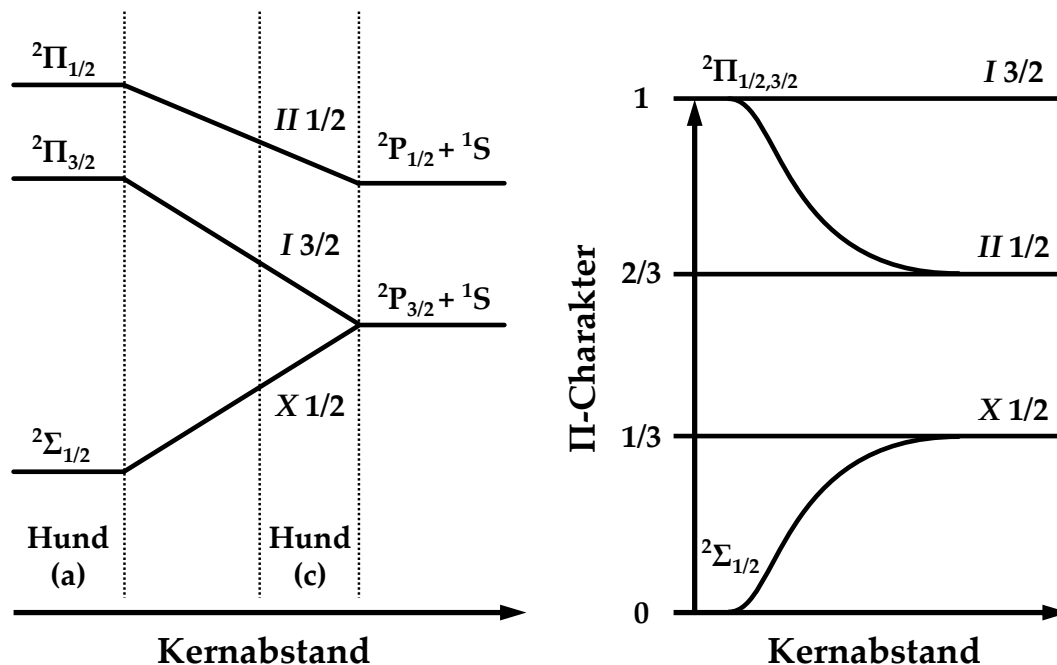


Weiterhin können größere Moleküle mehr als ein Elektron aufnehmen und deshalb stabile Di- bzw. Polyanionen ausbilden<sup>[51]</sup>. Kleinere Dianionen, wie z.B.  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  und  $[\text{SO}_2]^{2-}$ , die durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert vorkommen, können durch gezielte Solvatation als Cluster präpariert und damit direkt untersucht werden.

### 2.2.3 Halogen-Edelgas-Cluster

Der experimentelle Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der Untersuchung von van-der-Waals gebundenen Halogen-Edelgas-Clustern mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES). Im Prinzip werden dabei die Wechselwirkungen eines offenschaligen Atoms ( $^2P_{1/2,3/2}$ ) mit denen eines bzw. mehrerer Edelgase ( $^1S_0$ ), also geschlossenschaliger Atome betrachtet. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung resultieren aus dieser Interaktion zwei elektronische Zustände. Ist das p-Orbital entlang der internuklearen Achse ausgerichtet, resultiert ein  $^2\Sigma$ -Zustand ( $\Lambda = 0$ ); steht es senkrecht dazu, erhält man zwei  $^2\Pi$ -Zustände ( $\Lambda = 1$ ). Wird nun eine schwache Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zur elektrostatischen Wechselwirkung berücksichtigt, spalten die beiden  $^2\Pi$ -Zustände nach dem Hundschens Kopplungsfall (a) in  $^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Pi_{3/2}$  auf und liegen energetisch höher als der  $^2\Sigma_{1/2}$ -Grundzustand. Dies ist in Abb. 2.4 ganz links für geringe Halogen-Edelgas-Kernabstände, also für den Fall großer elektrostatischer Kräfte, dargestellt. Mit zunehmendem Kernabstand bzw. mit steigender Spin-Bahn-Wechselwirkung kommt es zu einer Verringerung der Aufspaltung von  $^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Sigma_{1/2}$  bis die Zustände mischen und  $\Lambda$ , konform mit dem Hundschens Kopplungsfall (c), keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Dieser Trend nimmt in der Reihe der Halogene vom Fluor (50 meV) zum Iod (943 meV) aufgrund der steigenden Spin-Bahn-Koppelung bei vergrößerten Abständen zu. Die Mischung der Zustände  $^2\Pi_{1/2}$  und  $^2\Sigma_{1/2}$  resultiert in einem energetisch niedrigeren  $X\ 1/2$  ( $j = 3/2, \Omega = 1/2$ ) und einem höher liegenden  $II\ 1/2$  ( $j = 1/2, \Omega = 1/2$ ) Zustand, separiert um einen Energiebetrag, der annähernd der Spin-Bahn-Kopplung des jeweiligen Halogens entspricht<sup>[52]</sup>. Der  $^2\Pi_{3/2}$  Zustand behält reinen  $\Pi$ -Charakter, wird laut Hundschem Kopplungsfall (c) mit  $I\ 3/2$  ( $j = 3/2, \Omega = 3/2$ ) bezeichnet und liegt energetisch höher als der Grundzustand. Diese Energiedifferenz beruht dabei auf der anisotropen Wechselwirkung der

Solvatationsschale mit dem Halogen und spiegelt die unterschiedlichen elektrostatischen Interaktionen mit dem Solvens wieder<sup>[53]</sup>.



**Abb. 2.4:** Links: Korrelationsdiagramm der Hundischen Kopplungsfälle für die Interaktion eines Halogens mit einem Edelgasatom<sup>[52]</sup>. Rechts: Relativer Anteil des  $\Pi$ -Charakters als Funktion des Kernabstandes für die Interaktion eines Halogens mit einem Edelgasatom<sup>[54]</sup>.

In Abb. 2.4 ist rechterhand der  $\Pi$ -Charakter der betrachteten Zustände in Abhängigkeit von dem interatomaren Kernabstand dargestellt<sup>[54]</sup>. In diesem Bild wird deutlich, dass für den Fall einer großen Spin-Bahn-Kopplung und einer geringen elektrostatischen Interaktion der  $X\ 1/2$ -Grundzustand  $1/3$   $\Pi$ -Charakter und der  $II_{1/2}$ -Zustand  $2/3$   $\Pi$ -Charakter besitzt. Dieser Fall beschreibt die  $[RgX]$ -Systeme mit  $Rg = Ar, Kr, Xe$  und  $X = Cl, Br, I$  auch zutreffend, und Abweichungen ergeben sich für  $Rg = (Ar), Kr, Xe$  mit  $X = F$ , wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird. Alle drei Zustände wurden in dieser Arbeit mittels PD-PES populiert; aufgelöst werden können jedoch nur  $X\ 1/2 + I\ 3/2$  und  $II\ 1/2$ , da die Anisotropie- bedingte energetische Aufspaltung von  $I\ 3/2$  zu  $X\ 1/2$  ( $\Delta E < 15\ meV$ ) unterhalb der experimentellen Auflösung liegt.

## 2.3 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie

### 2.3.1 Übersicht

Die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie<sup>[30, 33, 55-56]</sup> (PD-PES) ist eine sehr gut geeignete Methode zur Untersuchung der Geometrien, Quantenzustände und thermodynamischen Eigenschaften<sup>[57]</sup> anionischer und neutraler Atome und Moleküle (siehe Abb. 2.5). Unter Verwendung unterschiedlicher Ionenquellen, Laser und Techniken zur Bestimmung der kinetischen Energie von Elektronen sind zahlreiche Systeme untersucht worden<sup>[56]</sup>. Diese Untersuchungen umfassen einfache Atome<sup>[58]</sup>, organische Moleküle<sup>[59]</sup>, Metallkomplexe<sup>[60]</sup> und eine große Anzahl von Clustern<sup>[25, 51, 60-62]</sup>. Wie weiter unten noch ausgeführt werden soll, sind mittels PD-PES die Elektronenaffinität (EA), weitere thermodynamische Eigenschaften sowie die Bindungslänge, unterschiedlichste elektronische Zustände und die Schwingungsfrequenz des Neutralteilchens sowie des Anions messbar. Allerdings sind häufig theoretische Simulationen nötig, um die vorhandenen Cluster-Geometrien und -Eigenschaften zu erklären<sup>[25]</sup>. Weiterhin bietet sich die Möglichkeit mittels Photodetachment instabile Radikale und Übergangszustände darzustellen, die sonst kaum zugänglich sind<sup>[63]</sup>.

In einem PD-PES Experiment werden üblicherweise massenselektierte Anionenpulse erzeugt und mit einem gepulsten Laserstrahl fester Wellenlänge gekreuzt. Für den Fall, dass die Photonenenergie größer als die Elektronenbindungsenergie (eBE) ist, kommt es zum Photodetachment unter Freisetzung des Elektrons:



Die Energieverteilung der freigesetzten Elektronen wird mittels Messung der Flugzeitverteilung bestimmt. Aufgrund der Energieerhaltung gilt, dass die Photonenenergie sich aus der Summe der inneren Energie der neutralen Spezies und der kinetischen Energien beider Teilchen ergibt. Da das Elektron aber um einige Zehnerpotenzen leichter als das neutrale Teilchen ist, wird annähernd die gesamte kinetische Energie auf Selbiges übertragen. Somit lässt sich durch Mes-

sung der Verteilung der kinetischen Energie der Elektronen (eKE) die Separation der Quantenzustände untersuchen. Diese resultierende Energie wird als Elektronenbindungsenergie (eBE)  $E_{eBE}$  bezeichnet und ergibt sich nach<sup>[55]</sup>:

$$E_{eBE} = E_{hv} - E_{eKE} \quad (2.22)$$

Dabei entspricht  $E_{hv}$  der eingestrahnten Photonenenergie und  $E_{eKE}$  der eKE. Die Elektronenbindungsenergie (eBE) ist die Größe, die üblicherweise publiziert wird und auch in dieser Arbeit vorrangig Verwendung findet, da sie die inneren Zustände eines Teilchens unabhängig von der benutzten Photonenenergie beschreibt und damit eine molekül bzw. clusterspezifische Größe darstellt.

### 2.3.2 PD-PES an Anionen

Die PD-PES an Atomanionen untersucht rein elektronische Übergänge, wobei die spektrale Auflösung direkt aus der instrumentellen Auflösung resultiert. Die Absorption eines Photons durch ein atomares Anion ist nur möglich, wenn bestimmte quantenmechanische Bedingungen erfüllt sind. Diese Bedingungen beruhen auf den bekannten Auswahlregeln für die Anregung und Ionisation von Atomen<sup>[64]</sup>:

$$\Delta S = 0 \quad (2.23)$$

$$\Delta M_j = 0, \pm 1 \quad (2.24)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0 \text{ verboten} \quad (2.25)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0 \text{ verboten} \quad (2.26)$$

Die Gleichungen 2.23 und 2.25 gelten nur strikt für den Fall leichter Atome und damit annähernd reiner LS-Kopplung. Zu beachten ist dabei, dass nach dem Photodetachment das System „Atom plus freies Elektron“ mehr Möglichkeiten hat, die aufgeführten Auswahlregeln zu erfüllen, manche Quantenzustände dann nicht mehr „gut“ und somit mehr Zustände erreichbar sind.

Die PD-PES an Molekülanionen ist komplizierter, da nun auch Übergänge in verschiedene Vibrations- und Rotationsniveaus auftreten können. Rotationsbanden sind allerdings mittels konventioneller Anion-PD-PES kaum auflösbar und auch nicht von entscheidender Bedeutung für das Verständnis, so dass ihre Betrachtung im Weiteren weggelassen wird. Damit wird aus Gleichung (2.21):

$$AB^- E_e(X') + E_v(v') + h\nu = AB E_e(X'') + E_v(v'') + e^- \quad (2.27)$$

Auch bei Molekülanionen beruhen die Auswahlregeln auf denen für neutrale Moleküle. Ein großer Unterschied ergibt sich jedoch aus der Tatsache, dass das emittierte Elektron einen Spin von  $S = 1/2$  besitzt. Damit muss sich die Spinquanzenzahl des Moleküls um denselben Betrag ändern, um der Auswahlregel  $\Delta S = 0$  gerecht zu werden. Somit kann das Photodetachment in einen Singulett- und in einen Triplettzustand erfolgen, was für die Untersuchung von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität einen enormen Vorteil darstellt. Weiterhin gilt generell, dass die Photodetachment-Übergangsintensität proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments  $\mu_{EA}$  ist<sup>[64]</sup>:

$$I \propto |\mu_{EA}|^2 \quad (2.28)$$

Für das Übergangsdipolmoment  $\mu_{EA}$  gilt

$$\mu_{EA} = \langle \Psi_{e'v'} | \hat{\mu} | \Psi_{e''v''} \rangle \quad (2.29)$$

dabei ist  $\hat{\mu}$  der Dipolmomentoperator,  $\Psi_{e'v'}$  die Wellenfunktion für den anionischen Ausgangszustand und  $\Psi_{e''v''}$  die Wellenfunktion für den neutralen Grundzustand sowie für das resultierende Photoelektron. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Elektronen- von der Kernbewegung trennbar. Damit kann die Gesamtwellenfunktion als Produkt der Kernwellenfunktion mit der Elektronenwellenfunktion beschrieben werden:

$$\Psi_{ev} = \Psi_e \Psi_v \quad (2.30)$$

Der elektrische Dipolmomentoperator  $\hat{\mu}$  ist die Summe aus einem Kern- und einem Elektronenanteil:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_N \quad (2.31)$$

Für das Übergangsdipolmoment  $\mu_{EA}$  ergibt sich damit:

$$\mu_{EA} = \langle \Psi_{e'} | \hat{\mu}_e | \Psi_{e''} \rangle \langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle + \langle \Psi_{v'} | \hat{\mu}_N | \Psi_{v''} \rangle \langle \Psi_{e'} | \Psi_{e''} \rangle \quad (2.32)$$

Da die Wellenfunktionen zweier unterschiedlicher elektronischer Zustände orthogonal zueinander stehen, entfällt der zweite Summand und es folgt:

$$\mu_{EA} = \langle \Psi_{e'} | \hat{\mu}_e | \Psi_{e''} \rangle \langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle \quad (2.33)$$

Mit Gleichung 2.33 ergibt sich der Franck-Condon-Faktor:

$$I \propto \left| \langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle \right|^2 \quad (2.34)$$

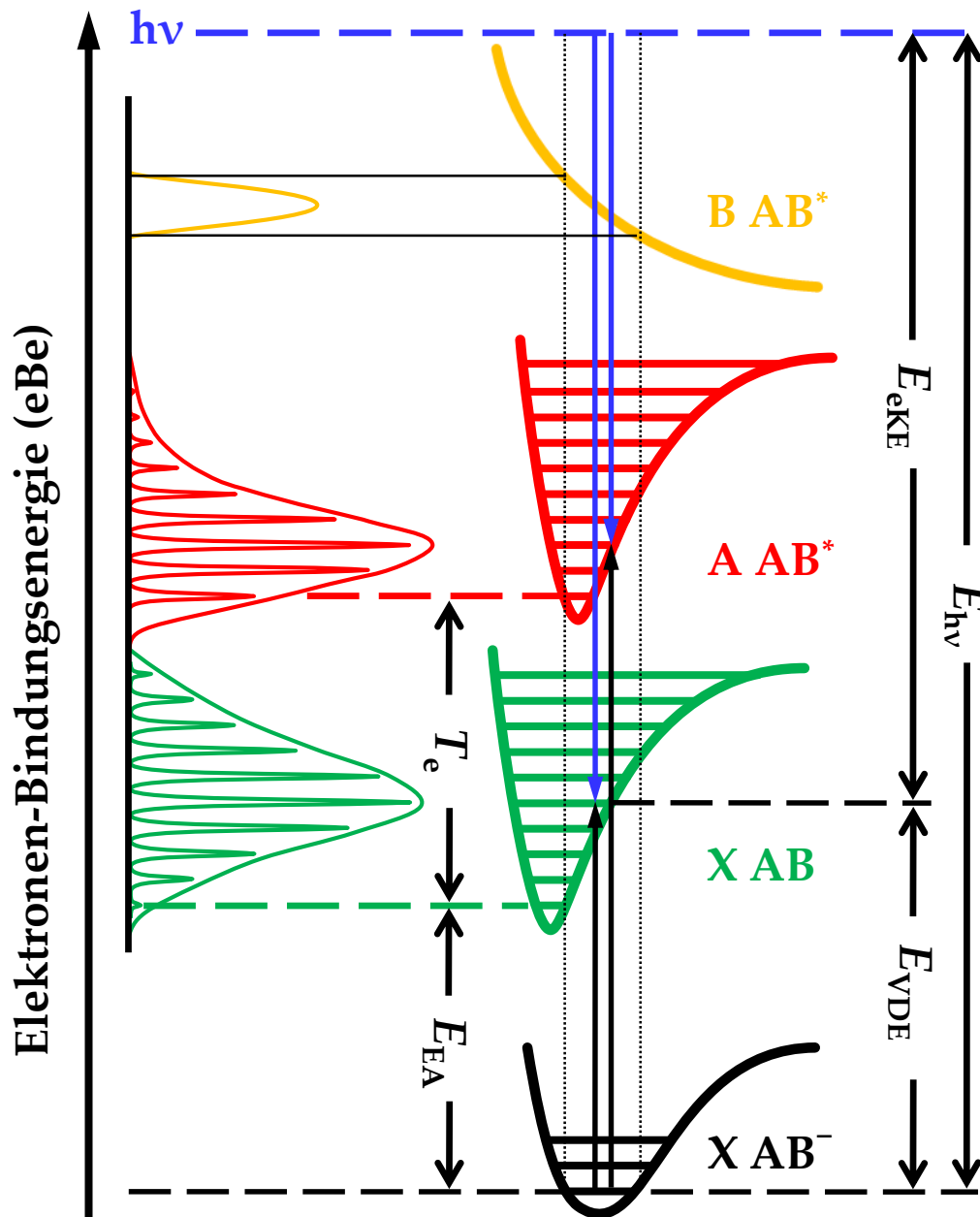
Gleichung (2.34) besagt, dass für zwei gegebene elektronische Zustände die relativen Intensitäten der Schwingungsübergänge proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen des anionischen mit denen des neutralen Molekülzustands sind.

Das Intensitätsprofil eines PD-PES Spektrums ergibt sich nach diesen Überlegungen aus den Geometrieänderungen, der elektronischen Zustände. Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits erwähnt, ergibt die Messung des Photodetachment üblicherweise nicht direkt die Elektronenaffinität bzw. *Adiabatic Detachment Energy* (ADE), sondern ein rovibronisches Spektrum, dessen Maximum der *Vertical Detachment Energy* (VDE) entspricht (siehe Abb. 2.5). Die Begründung dafür liegt vereinfacht gesagt, in den oft deutlich unterschiedlichen Kernabständen für das neutrale und das anionische Molekül und in der Tatsache, dass das Photodetachment sehr schnell im Vergleich zur Kernbewegung ist, was zu einer Projektion der Grundzustandswellenfunktion des Anions auf die energetisch höher liegenden Zustände führt. Dies wird in Abb. 2.5 durch die vertikalen, gepunkteten Striche veranschaulicht und wird besonders deutlich durch die Projektion auf den repulsiven Zustand *B*, die zu einer Abbildung der Grundzustandswellenfunktion im Spektrum führt. In anderen Worten erfolgt das intensivste Photodetachment als vertikaler Übergang bei unterschiedlichen Bindungslängen in ein höheres Niveau des molekularen Grundzustandes gemäß dem besten Frank-Condon-Überlapp. Gleiches gilt natürlich auch für Übergänge in weitere elektronisch angeregte Zustände des neutralen Moleküls.

Abb. 2.5 zeigt das Photodetachment aus dem Schwingungsgrundzustand eines hypothetischen Molekülanions  $AB^-$ . Gezeigt sind weiterhin die Potentialenergiekurven mit Schwingungszuständen für den Grundzustand von  $AB^-$  und des neutralen Moleküls  $AB$ , sowie dessen ersten beiden elektronisch angeregten Zuständen  $AB^*$ , von denen der energetisch höher liegende repulsiv ist. Die X-Achse repräsentiert den Kernabstand entlang einer aktiven Mode, die Y-Achse die Elektronenbindungsenergie (eBE). Deutlich zu erkennen ist, dass die Gleichgewichtsabstände der einzelnen Zustände voneinander abweichen und damit die

intensivsten Übergänge nicht zwischen den Schwingungsgrundzuständen der einzelnen Potentialkurven erfolgen können. Die in der Abbildung dargestellten Spektren entsprechen üblichen PD-PES<sup>[65]</sup> Ergebnissen. Diese enthalten zahlreiche Informationen zum betrachteten System, wie z.B. Schwingungs- und Anharmonizitätskonstanten, Termenergien, Bindungslängen und Besetzungsverteilung im anionischen Grundzustand.

Der Schwerpunkt der in dieser Arbeit fertig gestellten Apparatur lag in der zeitlichen Untersuchung von Prozessen und ermöglichte es, nicht die Schwingungsprogression der untersuchten Molekül-Cluster aufzulösen, sondern nur einzelne elektronische Zustände. Das liegt zum einen an dem PD-PES Detektor, beruhend auf einer magnetischen Flasche, die die Photoelektronen aus allen Raumrichtungen „einsammelt“ und zum MCP führt, worauf in Abschnitt 3.3.3.3 genauer eingegangen wird. Vor allem aber an den Femtosekunden-Laserpulsen, die aufgrund ihrer zeitlichen Kürze über eine große spektrale Breite ( $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) verfügen (siehe Abb. 3.25) und die spektrale Auflösung direkt limitieren. Trotzdem ist es möglich, aus der asymmetrisch verbreiteten Form der resultierenden Spektren Rückschlüsse auf die Potentialgeometrien der einzelnen Zustände zu ziehen, wie in Abb. 2.5 durch die Einhüllenden deutlich gemacht werden soll. Abschließend bleibt zu bemerken, dass für die meisten Halogenid Edelgascluster die erhaltenen VDEs direkt den korrespondierenden EAs entsprechen. Dies ist zum einen durch die nur schwache Wechselwirkung begründet, die Topftiefen für die resultierenden neutralen Spezies von nur einigen meV zur Folge haben und zum anderen durch sehr ähnliche Geometrien der beteiligten Zustände (siehe Abschnitt 3.3.3.5).



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der molekularen Potentiale für das hypothetische Molekül AB. Das Photodetachment (schwarze Pfeile) erfolgt vom Grundzustand X des Anions  $AB^-$  in den Grundzustand X des neutralen Moleküls AB und in die ersten beiden elektronischen Zustände A und B. Die dabei frei werdenden Photoelektronen verfügen über eine kinetische Energie (blaue Pfeile), die sich aus der Differenz von Photonenenergie ( $E_{hv}$ ) und Elektronenbindungsenergie ( $E_{eBE}$ ) ergibt und führen bei guter energetischer Auflösung zu den linkerhand dargestellten Spektren.



### 2.3.3 Energetische Information

Zur Wahrung der Konsistenz zu vorherigen PD-PES Untersuchungen wird in dieser Arbeit die Terminologie von Arnold et al.<sup>[66-67]</sup> verwendet, nach der die Bindungsenergien der anionischen Cluster sowie die EAs direkt aus den ermittelten VDEs abgeschätzt werden können. Die aus den gemessenen Spektren gewonnenen energetischen Informationen stehen in folgender Beziehung zu den Bindungsenergien:

$$E_{\text{EA}} X(\text{RG})_n = E_{\text{EA}}(X) + \sum_{m=0}^{n-1} D_0 [X^-(\text{RG})_m \cdots \text{RG}] - \sum_{m=0}^{n-1} D_0 X(\text{RG})_m \cdots \text{RG} \quad (2.35)$$

Dabei entspricht  $\text{RG}$  einem Edelgas,  $X$  einem Halogen,  $D_0[X^-(\text{RG})_m \cdots \text{RG}]$  der Bindungsenergie zwischen Edelgas und Halogenid und  $D_0[X(\text{RG})_m \cdots \text{RG}]$  der analogen Bindungsenergie zwischen Edelgas und Halogen. Aus der Gleichung folgt für die EA benachbarter Cluster:

$$E_{\text{EA}} X(\text{RG})_n - E_{\text{EA}} X(\text{RG})_{n-1} = D_0 [X^-(\text{RG})_{n-1} \cdots \text{RG}] - D_0 X(\text{RG})_{n-1} \cdots \text{RG} \quad (2.36)$$

$D_0[X^-(\text{RG})_{n-1} \cdots \text{RG}]$  und  $D_0[X(\text{RG})_{n-1} \cdots \text{RG}]$  entsprechen den schrittweisen Bindungsenergien und sind äquivalent zu den schrittweisen Solvationsenergien für Anion  $SE_{\text{step}}^-$  sowie Neutralcluster  $SE_{\text{step}}^i$ . Die Gleichung kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\Delta SE_{\text{step}}(n) = SE_{\text{step}}^-(n) - SE_{\text{step}}^i(n) = E_{\text{EA}} X(\text{RG})_n - E_{\text{EA}} X(\text{RG})_{n-1} \quad (2.37)$$

Für die absolute Solvationsenergiedifferenz  $\Delta SE_{\text{tot}}^i$  gilt dementsprechend:

$$\Delta SE_{\text{tot}}(n) = \sum_{x=1}^n \Delta SE_{\text{step}}(x) = E_{\text{EA}} X(\text{RG})_n - E_{\text{EA}} X(\text{RG})_0 \quad (2.38)$$

Da die Übergänge der untersuchten Systeme weitestgehend ohne nachfolgende Geometrieänderungen erfolgen<sup>[61]</sup>, entsprechen die gemessenen VDEs oft direkt den EAs innerhalb der experimentellen Energieauflösung und es folgt<sup>[26, 53, 61]</sup>:

$$\Delta SE_{\text{tot}}^i(n) = \text{VDE}[X^-(\text{RG})_n] - \text{VDE}[X^-] \quad (2.39)$$

$$\Delta SE_{\text{step}}^i(n) = \text{VDE}[X^-(\text{RG})_n] - \text{VDE}[X^-(\text{RG})_{n-1}] \quad (2.40)$$

Sind zusätzlich die Elektronenaffinitäten für die jeweils erste interagierende

Spezies eines Clustersystems bekannt (z.B.  $[\text{Kr}_1\text{I}]^-$ ), können folglich alle weiteren EAs direkt unter Verwendung der gemessenen Solvatationsenergieunterschiede bestimmt werden.

Da die Interaktion zwischen Anion und Solvens deutlich ausgeprägter ist als die entsprechende reine van der Waals Wechselwirkung zwischen Atom und Solvens ist, lassen sich aus den Solvatationsenergieunterschieden weiterhin auch Bindungsenergien für die anionischen Cluster abschätzen. Diese Näherung ist jedoch nur auf sehr polare Systeme anwendbar, wie z.B.  $[(\text{Ar})\text{O}]^-$ . Für diesen Cluster ist  $D_0[\text{O}\cdots\text{Ar}] = 9 \text{ meV}^{[68]}$ ,  $\Delta SE_{\text{step}}^i = 97 \text{ meV}^{[66]}$  und die resultierende Bindungsenergie für das Anion  $D_0[\text{O}^-\cdots\text{Ar}] = 106 \text{ meV}$ , damit etwa 10% größer als die Solvatationsenergieunterschiede.

## 2.4 Femtosekunden TRPD-PES

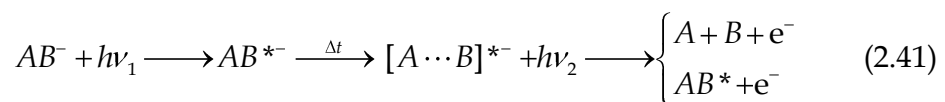
---

### 2.4.1 Übersicht

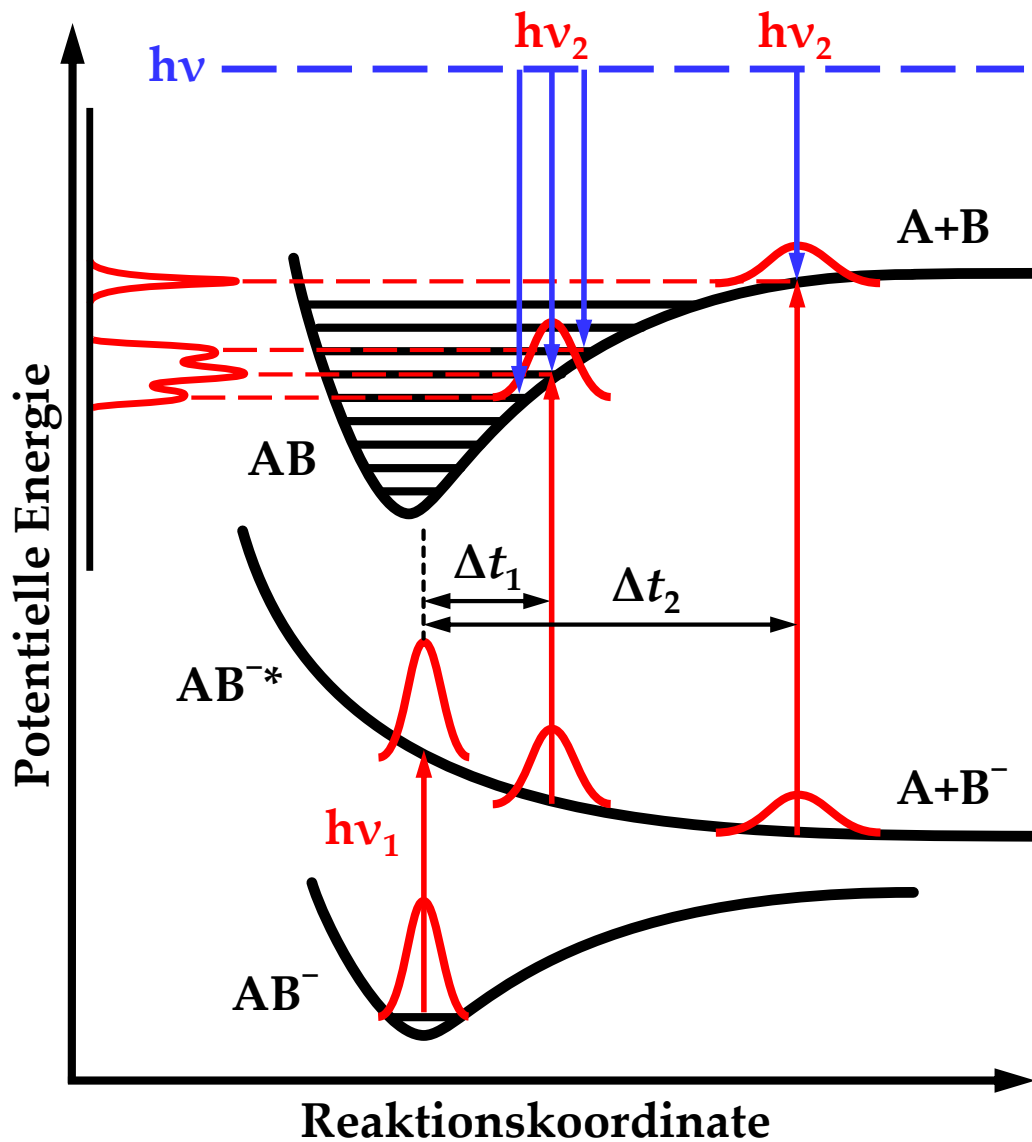
In den vorhergehenden Abschnitten dieses Kapitels ist dargestellt worden, welche Fülle an Informationen bereits aus stationären PD-PES Messungen über atomare und molekulare Systeme zu erhalten sind. Durch Kombination der PD-PES mit der Ultrakurzzeit-Spektroskopie lässt sich nun zusätzlich die detaillierte Dynamik innerhalb des betrachteten Systems untersuchen. Diese Methode fand in den vergangenen zwanzig Jahren an Systemen unterschiedlichster Komplexität, beginnend bei der Dissoziation von zweiatomigen Molekülen bis hin zur Untersuchung der Dynamik von biologischen Systemen, erfolgreich Verwendung<sup>[69]</sup>. Obwohl es viele unterschiedliche Varianten der zeitaufgelösten Femtosekunden-Spektroskopie gibt, ist das zu Grunde liegende Prinzip (Pump und Probe) immer vergleichbar: Ein ultrakurzer kohärenter Pump-Laserpuls (oder eine Reihe von Pulsen) regt das Molekül in einen nicht stationären Übergangszustand an bzw. erzeugt ein nicht stationäres Wellenpaket. Dessen weitere Entwicklung, die durch die Kopplung intra- und intermolekularer Zustände bestimmt ist, wird mit einem ebenfalls ultrakurzen und kohärenten Probe-Laserpuls, der gegenüber dem ersten zeitlich verzögert ist, abgefragt. Die Informationen, die ein solches Experiment liefern kann, sind stark abhängig von der Art und der energetischen Lage der betrachteten Zustände. In flüssiger Phase

z.B. bedient man sich häufig der transienten Absorption und verschiedener nichtlinearer Wellenmisch-Verfahren, um die Relaxationsdynamiken des gelösten Systems bzw. des Solvens zu untersuchen. In der Gasphase dagegen sind die Teilchendichten im Allgemeinen viel zu gering, um Absorptionsmessungen durchzuführen. Alternativ werden häufig die Laser-Induzierte-Fluoreszenz (LIF) und die Resonante-Multiphotonen-Ionisation (REMPI) verwendet<sup>[69]</sup>, um die Propagation des präparierten Wellenpakets zu beobachten. Das allgemeine Problem dieser Techniken ist die üblicherweise nötige Resonanz des Probepulses zu einem elektronischen Übergang im zu untersuchenden System. Die Konsequenz liegt dann üblicherweise in dem Unvermögen zur Beobachtung der gesamten Relaxationsdynamik, da manche Zustände aufgrund quantenmechanischer Auswahlregeln oder einfach aus energetischen Gründen „dunkel“ bleiben.

Die zeitaufgelöste Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES)<sup>[69-72]</sup> bedient sich hingegen des Photodetachments bei einer festen Laserfrequenz. Die dabei zu unterschiedlichen Zeitpunkten emittierten Photoelektronen von unterschiedlicher kinetischer Energie dienen der Detektion der zugrundeliegenden Dynamik. Es werden also keine resonanten Übergänge benötigt und wie auf den vorherigen Seiten besprochen sind Singulett- und Triplettzustände direkt erreichbar. Das bedeutet, dass z.B. bei einer Dissoziationsreaktion die Propagation des nicht stationären Wellenpakets entlang der gesamten Reaktionskoordinaten nach folgendem Schema beobachtet werden kann:



Dabei ist  $AB^-$  ein hypothetisches anionisches Molekül, das mittels Pumpimpuls  $hv_1$  in einen repulsiven Zustand  $AB^{*-}$  angeregt und dessen schneller Zerfall durch ein Photodetachment mittels Probepuls  $hv_2$  untersucht wird. Dieser Prozess der Photodissoziation von  $AB^-$  ist detailliert in Abb. 2.6 dargestellt. Dabei wird von einer kalten Erzeugung von  $AB^-$  im Schwingungsgrundzustand ausgegangen. Die Anregung erfolgt mittels  $hv_1$  in  $AB^{*-}$ , von wo aus die weitere Propagation des Wellenpakets entlang der Reaktionskoordinate hin zu steigenden Kernabständen erfolgt.



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES) für das hypothetische Molekül AB. Die roten Pfeile stellen die Anregungsenergien und die blauen die kinetische Energie der Photoelektronen dar.

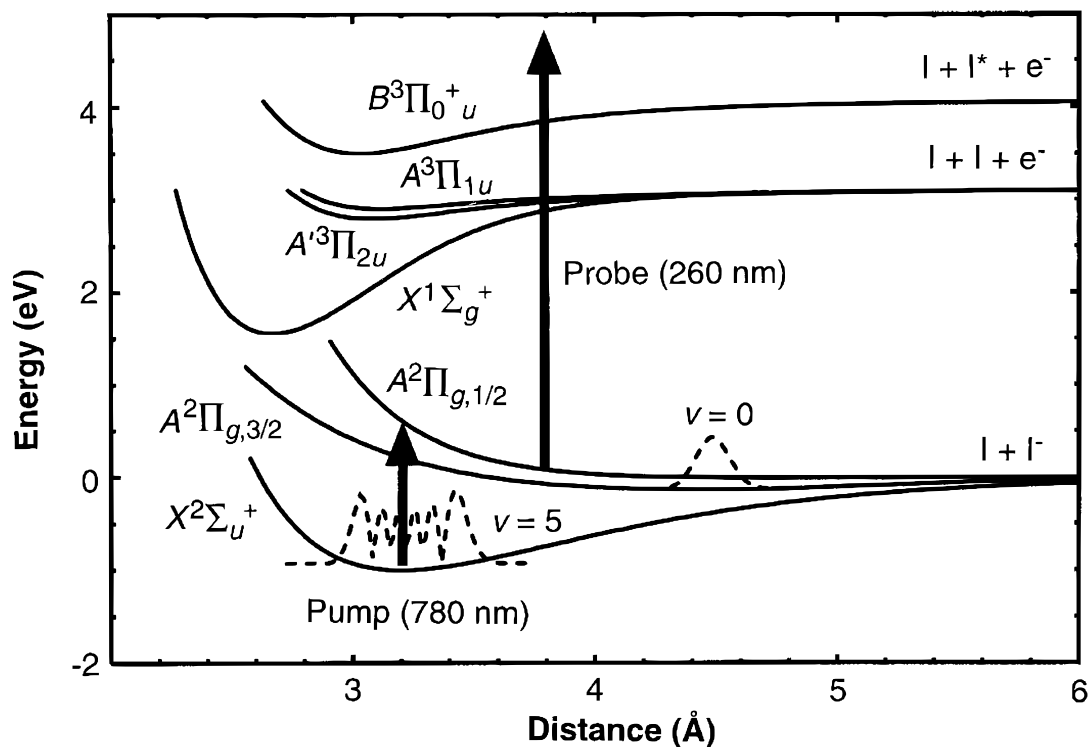
Beobachtbar wird diese Propagation durch die variable zeitliche Verzögerung,  $\Delta t$ , der ultrakurzen Pump- und Probepulse zueinander. Gemessen werden die Photodetachmentspektren in Abhängigkeit von genau dieser zeitlichen Verzögerung. Für sehr kurze  $\Delta t$ , wie z.B.  $\Delta t_1$  in Abb. 2.6, ergibt sich ein breites kompliziertes Photodetachmentspektrum, linkerhand in Abb. 2.6 dargestellt. Dabei überführt der Photodetachmentpuls das Anion in seinen bindenden neutralen

Grundzustand  $AB^*$ , und es kommt zu einer Anregung mehrerer Schwingungszustände aufgrund des zeitlichen Auseinanderlaufens des Wellenpakets und der großen spektralen Breite der verwendeten Pulse. Für eine große zeitliche Verzögerung,  $\Delta t_2$  in Abb. 2.6, wechselwirken nun die Asymptoten der beiden Potentiale miteinander. Es kommt dabei zu einem nur durch die instrumentelle Auflösung begrenzten scharfen Peak, der linkerhand in Abb. 2.6 dargestellt ist und dem Photodetachmentspektrum vom atomaren Anion  $B^-$  entspricht. Für den Fall von schwingungsheißem  $AB^-$  gilt das Schema gleichermaßen, allerdings bei deutlich verbreiterten und undeutlicheren Photodetachmentspektren, da nach Anregung mittels Femtosekundenpuls aus mehreren Schwingungszuständen ein weniger gut lokalisiertes Wellenpaket auf das repulsive Niveau projiziert und nach einer variablen Zeitdifferenz  $\Delta t$  vom Photodetachmentpuls geprobt wird.

## 2.4.2 Photodissoziation von $I_2^-$

In der vorliegenden Arbeit wurde die Photodissoziation von  $I_2^-$  mittels zeitaufgelöster Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES) auf einer Femtosekundenzeitskala untersucht. Zusätzlich wurden die Solvens/Solvat Effekte auf die Photodissoziation und Rekombination von  $I_2^-$  in massenselektierten Kryptonclustern ( $n(\text{Kr}) = 1-18$ ) in Abhängigkeit von der Clustergröße untersucht. An dieser Stelle soll auf die Grundlagen der Halogenphotodissoziation am Beispiel von  $I_2^-$  eingegangen werden. Die detaillierte Darstellung sowie Diskussion der zeitaufgelösten Clusterspektren erfolgt in Kapitel 5 und der vorliegende Abschnitt ist als Einführung gedacht.

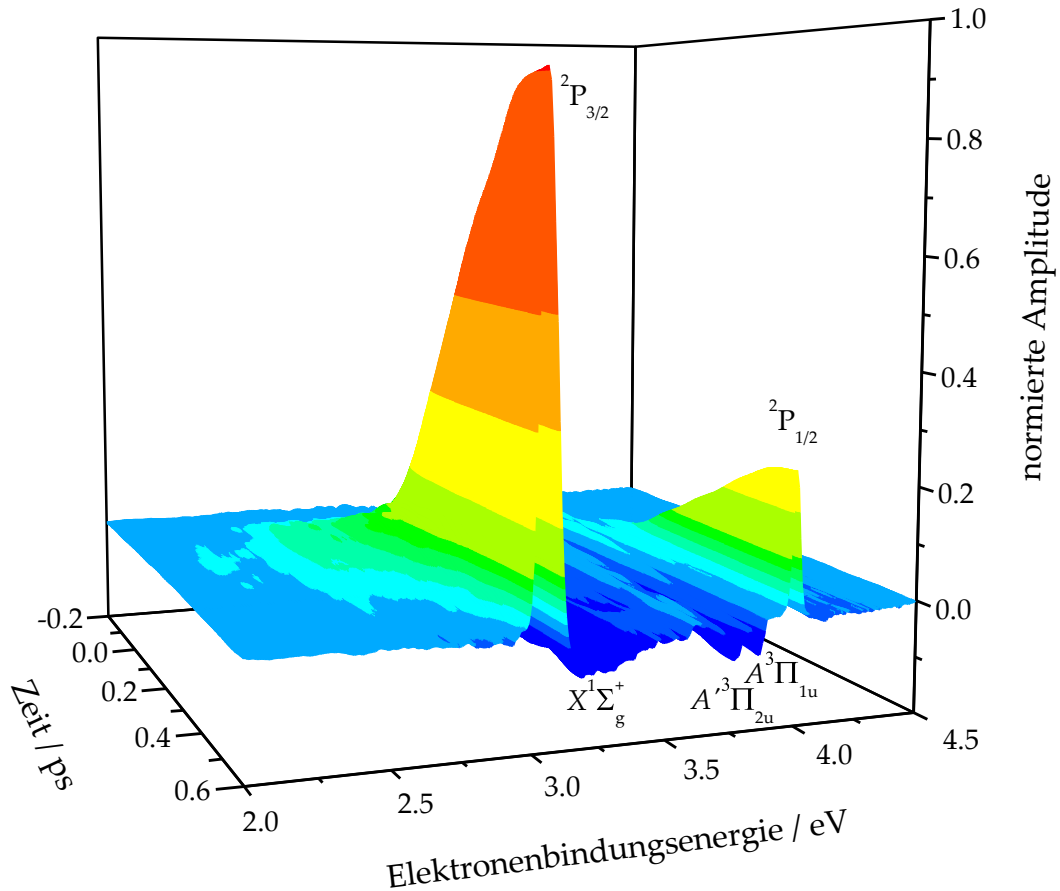
Die Untersuchung der Dissoziationsdynamik des  $I_2^-$  eignet sich hervorragend zum Testen der aufgebauten Anlage. Die Gründe sind zahlreich: Eine sehr hohe realisierbare Ionenanzahl und damit verbunden große Photoelektronensignale, sowie eine Dissoziationszeit von einigen 100 fs, aufgrund der hohen Masse der Iodatome, die gut mit der vorhandenen Zeitauflösung ( $\sim 210$  fs) untersucht werden kann. Außerdem erfolgt die Anregung in einen repulsiven, anionischen Zustand direkt mit der Wellenlänge der intensiven Laserfundamentale (780 nm). Zusätzlich ist dieses System bereits in zahlreichen Studien<sup>[15-22, 65, 73-77]</sup> sorgfältig theoretisch sowie experimentell untersucht worden und bietet damit eine optimale Referenz.



**Abb. 2.7:** Potentialkurven der relevanten elektronischen Zustände für die Photodissoziation des  $I_2^-$ , entnommen aus Greenblatt et al.<sup>[17]</sup>. Die Potentiale  $X^2\Sigma_u^+$ ,  $A^2\Pi_{g,3/2}$  sowie  $A^2\Pi_{g,1/2}$  gehören zu dem Anion<sup>[78]</sup> und die Zustände  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ ,  $B^3\Pi_0^+$  zu dem neutralen Molekül<sup>[79]</sup>. Die Pump-Probewellenlängen beziehen sich auf das durchgeführte TRPD-PES Experiment.

In der obigen Abbildung sind die Potentiale der für die Photodissoziation relevanten Zustände dargestellt. Die Anregung aus dem anionischen Grundzustand  $X^2\Sigma_u^+$  erfolgt in ein repulsives Potential  $A^2\Pi_{g,1/2}$  unter Erhaltung der optischen Auswahlregeln. Der nun folgende Probepuls (260 nm) verfügt über hinreichend Energie, um ein Photodetachment in die Zustände  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ ,  $B^3\Pi_0^+$  zu ermöglichen. Allerdings ist der Grundzustand des  $I_2$   $X^1\Sigma_g^+$  nicht über einen Ein-Elektronen-Prozess vom  $A^2\Pi_{g,3/2}$  aus zu erreichen. Die Valenzelektronenkonfiguration des  $A^2\Pi_{g,1/2}$  entspricht:  $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^3 \sigma_g^2$  und die des  $X^1\Sigma_g^+$ :  $\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4$ . Übergänge zwischen diesen beiden Systemen sind damit aufgrund des nötigen Zwei-Elektronen-Prozesses unwahrscheinlich und sollten von nur geringer Amplitude sein. Das Photodetachment erfolgt folglich in die Zustände  $A^3\Pi_{2u}$  sowie  $A^3\Pi_{1u}$  die mit größer werdendem Kernabstand zu dem  $^2P_{3/2}$  Grundzustand der Iodatome konvergieren und in den Zustand  $B^3\Pi_0^+$  dessen Asymptote

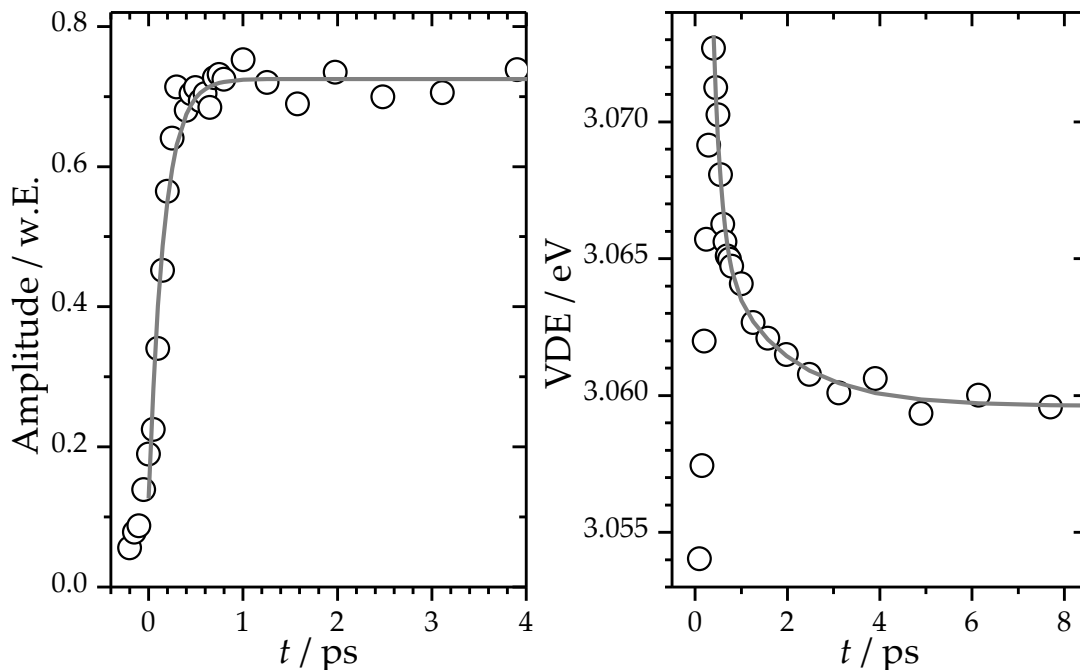
dem ersten angeregten Zustand  ${}^2P_{1/2}$  eines der beiden Iodatome entspricht.



**Abb. 2.8:** Experimentelle Femtosekunden-Photodetachmentspektren des stark abgebremsten molekularen Iod-Anions. Dargestellt sind die Differenzspektren der Messungen mit bzw. ohne Pumpuls. Gut zu erkennen ist die Entstehung des  $\bar{\text{I}}$  an den Zuständen  ${}^2P_{3/2}$  sowie  ${}^2P_{1/2}$  und das Ausbleichen der  $\text{I}_2$ -Zustände  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A'^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ .

In der obigen Abbildung ist die gemessene Photodissoziation des Iod-Molekülanions gezeigt. Die monoton ansteigenden Signale bei 3.05 eV und 4.00 eV resultieren aus der Bildung des vollständig dissoziierten  $\bar{\text{I}}$ . Diese Strukturen sind bereits, wenn auch nur von geringer Größe, vor  $\Delta t = 0$  zu beobachten. Dies liegt an der thermischen Dissoziation des  $\text{I}_2^-$  während der Flugzeit (25  $\mu\text{s}$ ), da es schwingungsheiß gebildet wird (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Abb. 2.9 (links) zeigt die Amplitude des sich bildenden  $\bar{\text{I}}$  im elektronischen Grundzustand als Funktion der Zeit. Die dafür bestimmte Zeitkonstante entspricht  $\sim 165$  fs und stimmt gut mit vorhergehenden Messungen überein<sup>[21-22]</sup>. Bei sehr kurzen Zeiten

( $\Delta t \approx 0$ ) treten zwei, spektral breite Strukturen direkt unterhalb von 3.05 eV bzw. 4.00 eV auf. Diese entsprechen den transienten Übergängen von  $A^2\Pi_{g,1/2}$  nach  $A^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$  bzw.  $B^3\Pi_{0^+u}$  und führen zu kleineren VDEs, da der energetische Abstand, wie in Abb. 2.7. gezeigt ist, um  $\Delta t = 0$  deutlich geringer ausfällt. Die Amplitude der  $\bar{\Gamma}$ -Signale unterliegt nach etwa 1.0 ps keinen weiteren Änderungen und folglich ist die eigentliche Photodissoziation bereits abgeschlossen (siehe Abb. 2.9 links). Zum Zeitpunkt  $\Delta t \approx 400$  fs liegt die gemessene VDE des gebildeten  $\bar{\Gamma}$  etwa 13 meV oberhalb der EA für Iod und erreicht diesen Wert erst nach mehreren Pikosekunden (siehe Abb. 2.9 rechts). Die Begründung liegt in der mit der Entfernung abnehmenden Interaktion beider Fragmente; die für diesen Prozess bestimmte Zeitkonstante entspricht etwa 400 fs. Weiterhin ist ein Ausbleichen des Spektrums bei 3.24 eV, 3.78 eV und 3.87 eV zu beobachten. Diese Energien entsprechen den VDEs der  $I_2^-$ -Zustände  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_{2u}$  sowie  $A^3\Pi_{1u}$  und resultieren aus dem  $I_2^-$ -Verbrauch in der Photodetachmentzone der durch den Pumpimpuls hervorgerufen wird. Die Ausführungen an dieser Stelle machen deutlich, wie viel Information mit der TRPD-PES-Anlage gewonnen werden kann. Damit wird diese Einführung beendet und auf Kapitel 5 verwiesen.



**Abb. 2.9:** Ansteigende Amplitude und abklingende VDE als Funktion der Zeit für die Bildung von  $\bar{\Gamma}$  im elektronischen Grundzustand.



# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

---

Die Zielsetzung dieser Dissertation war es, ein TRPD-PES<sup>[19-20, 80]</sup> Experiment fertig zu stellen, um statische und zeitaufgelöste Photoemissionsspektren von Anionen aufzunehmen. Die dafür (im Labormaßstab) konzipierte Apparatur soll in diesem Kapitel näher erläutert werden.

Grundlegend besteht die Anlage aus zwei unabhängigen Komponenten: Zum einen das Femtosekundenlasersystem zur Erzeugung der ultrakurzen Pump- und Probepulse und zum anderen die Hochvakuumanlage. Diese wiederum wird nach folgenden Funktionen unterteilt:

1. den Präparationsteil zur Erzeugung der gewünschten Anionencluster.
2. das Massenspektrometer mit Ionen Führung und Manipulation zur gezielten Selektion einer Spezies.
3. der Detektorteil zur Bestimmung der Clustermasse und zum Durchführen des Photodetachment sowie zur Detektion der Photoelektronen.

Zunächst folgt zuerst eine Beschreibung des Lasersystems inklusive Strahlengang, im Anschluss die der TRPD-PES-Vakuumapparatur und zuletzt wird näher auf die Signalerzeugung sowie -erfassung eingegangen.

## 3.1 Titan-Saphir-Lasersystem

---

Die Zeitskalen der Dissoziationsdynamik, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, reichen von einigen hundert Femtosekunden bis zu einigen dutzend Pikosekunden. Zur Erzeugung der in dieser Arbeit benötigten ultrakurzen Pulse wurde ein kommerzieller Titan-Saphir-Laser der Firma SPECTRA PHYSICS mit der Bezeichnung Hurricane<sup>TM</sup> verwendet, dessen optischer Aufbau schematisch in Abb. 3.1 dargestellt ist. Das System arbeitet mit einer Repetitionsrate von 920 Hz und emittiert Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 780 nm. Die Pulsdauer entspricht ca. 120 fs, die spektrale Breite liegt bei 11 nm und die Pulsenergie beträgt  $\sim 1.1$  mJ, wobei nur etwas weniger als die halbe Laserleistung für das Experiment zur Verfügung stand.

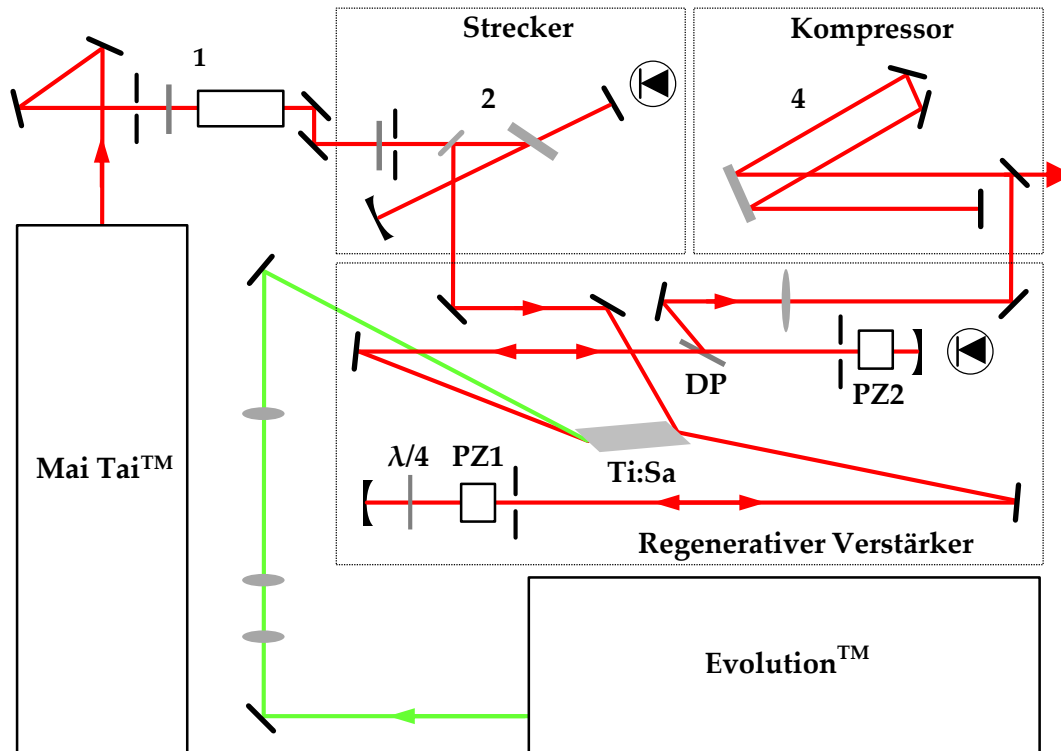
### 3.1.1 Das Hurricane<sup>TM</sup> System

Der Hurricane<sup>TM</sup> basiert auf der etablierten Methode<sup>[81]</sup> der *Chirped Pulse Amplification* und besteht aus vier für ein Femtosekundensystem typischen Elementen, die im Folgenden aufgezählt und kurz besprochen werden sollen (siehe dazu Abb. 3.1). Dieses kommerzielle System ist bereits mitsamt der Theorie zur Erzeugung ultrakurzer Pulse und Justage-Anweisungen detailliert in den zugehörigen Handbüchern<sup>[82-84]</sup> und zum Teil in zahlreichen vorherigen Arbeiten<sup>[85-87]</sup> beschrieben worden. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle nur auf die relevanten Komponenten und Aspekte eingegangen werden:

1. Das MaiTai<sup>TM</sup>-Modul besteht aus zwei separaten Kammern, die eine enthält den eigentlichen Titan-Saphir Oszillator, in der Anderen befindet sich der zugehörige Pumplaser (Nd:YAG, Wellenlänge 532 nm, Leistung 5 W, cw). Im Resonator des Oszillators kommt es mittels aktiver Modenkopplung zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen im Nanojoulebereich (Leistung  $\sim 700$  mW, Pulsbreite  $< 100$  fs). Die Repetitionsrate entspricht 80 MHz, wird mittels schneller Photodiode gemessen und ergibt sich direkt aus der Umlaufzeit der Pulse. Ein extern angebrachter Faraday Isolator verhindert jegliche Rückreflektionen, die zu Störungen führen könnten (1, Abb. 3.1).

2. Im Strecker werden die Femtosekundenpulse auf ca. 100 ps zeitlich gedehnt. Aus der Beziehung der spektralen Breite und der Pulsdauer ergibt sich für ultrakurze Pulse eine sehr große spektrale Bandbreite. Durch die Verzögerung der einzelnen Frequenzen untereinander, können diese Pulse zeitlich sowie räumlich gestreckt und ihre Maximalintensität verringert werden. Dafür wird der Puls auf eine Gitteranordnung geführt (2, Abb. 3.1), die eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) induziert. Ziel ist es, die Spitzenintensität der Pulse auf weniger als  $10 \text{ GW} / \text{cm}^2$  zu beschränken, um eine Beschädigung des Verstärkerkristalls (Ti:Sa, Abb. 3.1) durch Prozesse höherer Ordnung, wie die Selbstfokussierung, zu vermeiden. Mit Hilfe einer Photodiode wird die Bandbreite des zeitlich und räumlich gestreckten Spektrums überwacht.
3. Im regenerativen Verstärker (RGA) kommt es zur Selektion und Verstärkung eines gestreckten Pulses nach folgendem Prinzip: Der unkomprimierte p-polarisierte Puls des MaiTai™ wird durch Reflektion an der Oberfläche eines Titan-Saphir-Kristalls (Ti:Sa, Abb. 3.1) in den Resonator des RGA eingekoppelt und durchläuft eine Anordnung aus einer noch inaktiven Pockelszelle (PZ1, Abb. 3.1) und einer  $\lambda/4$  Verzögerungsplatte. Nach erfolgter Reflektion an dem Resonatorendspiegel und einem weiteren Passieren der  $\lambda/4$  Platte, wird der jetzt s-polarisierte Puls von dem Ti:Sa und allen weiteren RGA-Optiken transmittiert. Ein erster Rundlauf durch den RGA-Resonator bewirkt wieder eine Drehung der Polarisation und der nicht bzw. kaum verstärkte Puls wird am Ti:Sa aus dem RGA-Resonator reflektiert. Zum Einfangen und Verstärken des s-polarisierten Pulses wird der Q-Switch im Pumplaser (Evolution™, Nd:YLF Wellenlänge 527 nm, Leistung  $\sim 8 \text{ W}$ , Pulsdauer  $\sim 50 \text{ ns}$ , Repetitionsrate 920 Hz) geöffnet und ein Pumpimpuls auf den Ti:Sa-Kristall abgegeben. Zeitgleich wird PZ1 durch schnelles Anlegen einer Spannung von 3500 V als  $\lambda/4$  Platte geschaltet und negiert damit die eigentliche  $\lambda/4$ -Optik, womit der s-polarisierte Puls im RGA-Resonator gefangen ist. Dieser Puls passiert daraufhin mehrmals den Ti:Sa-Kristall und nimmt die in ihm gespeicherte Energie auf. Nach etwa 16 Umläufen ist die maximale Verstärkung erreicht ( $10^6$ ), wobei die Pulsenergie auf ca. 1.6 mJ ansteigt. Der Laserpuls umlauf wird als in der Intensität ansteigende Pulsfolge mit einer schnellen Photodiode überwacht und erlaubt das Auskoppeln zur richti-

gen Zeit mit Hilfe einer weiteren Pockelszelle (PZ2, Abb. 3.1). Diese wird kurzzeitig als  $\lambda/4$  Verzögerungsplatte geschaltet und der Puls am Dünnschichtpolarisator (DP, Abb. 3.1) ausgekoppelt.



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Hurricane™-Systems.

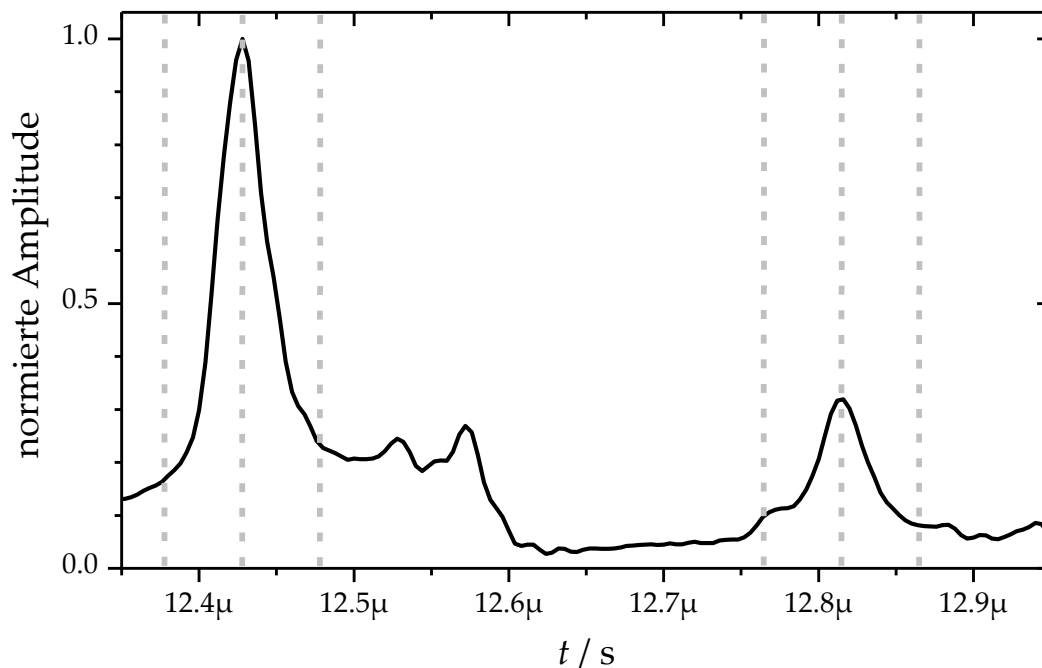
4. Der Kompressor verkürzt die jetzt verstärkten Pulse, unter Zuhilfenahme einer weiteren Gitteranordnung (4, Abb. 3.1). Einer der eingebauten Retroreflektoren ist auf einer elektronischen Präzisionsbühne montiert, die mit einer Fernbedienung von außen gesteuert werden kann. Damit lässt sich die Länge des Kompressors für optimale Pulsdauern anpassen, ohne den Laser dafür öffnen zu müssen. Dies ist von besonders großem Vorteil, da diese Größe jeden Tag neu einjustiert werden muss. Die resultierende Pulsenergie beträgt  $\sim 1.1$  mJ, mit einer Pulsbreite von 120 fs und einer spektralen Breite von 11 nm, bei einer zentralen Wellenlänge von 780 nm.

### 3.1.2 Neue Laser-Timing-Synchronisation

Für die Verwendung eines regenerativen Verstärkers ist es notwendig, die Po-

ckelszellen zeitlich sehr präzise mit der richtigen Hochspannung zu versorgen. Ein zeitliche Übertretung von nur einer oder zwei Nanosekunden bezüglich der umlaufenden bzw. der ein- und auszukoppelnden Pulse führt zu einer deutlich schlechteren Verstärkung sowie zur Ausgabe von multiplen Femtosekundenpulsen. Der mitgelieferte *Synchronisation and Delay Generator* (SDG) soll einen fehlerfreien Betrieb ermöglichen. Dieser verzögert und synchronisiert die Schaltvorgänge der Pockelszellen zu dem vom MaiTai™ Oszillator (80 MHz) ausgegebenen RF-Signal (40 MHz). Dieses entspricht der doppelten Oszillator-Umlaufzeit und ist sehr genau. Der SDG selbst wird synchron zum Q-Switch des Evolution™ geschaltet (920 Hz) und muss die übrigen Systeme an diese Frequenz anpassen. Diese vom Pump laser vergebene Frequenz entspricht dann der Repetitionsrate des gesamten verstärkten Systems.

Auf eine einzelne Instanz bezogen, funktioniert dieses System auch zufriedenstellend, so kann der Pulszug innerhalb des regenerativen Verstärkers präzise gesteuert und Vor- sowie Nachpulse auf einer Nanosekundenskala effektiv unterdrückt werden. Bezogen auf den nächsten Puls kommt es jedoch zu einer zeitlich fehlerhaften Auskoppelung von genau 25 ns vor oder nach dem Zeitpunkt, der eigentlich durch die Repetitionsrate vorgegeben ist. Diese 25 ns entsprechen dem 40 MHz RF-Signal des Oszillators und verdeutlichen das fehlerbehaftete Arbeiten der SDG. Bei gewöhnlichen Pump-Probe Experimenten spielt dieser Umstand keine Rolle. In der vorliegenden Arbeit jedoch wurde auf einen Laserpuls geschaltet, damit der nächste zeitgleich mit einem innerhalb der Repetitionsrate generierten Clusterpaket zusammentreffen kann. Das Problem dabei ist, die geringe zeitliche Ausdehnung der Laserpulse, vor allem aber die der Clusterpulse. Dies ist in Abb. 3.2 verdeutlicht; die gestrichelten Linien markieren dabei die zeitlichen Interaktionspunkte mit dem Femtosekundenpuls nach Justage auf das maximale Photoelektronensignal. Die zeitliche Differenz zwischen den etwa gleichverteilten Vor- und Nachlaserpulsen beträgt  $\Delta t = 50$  ns und führt daher im besten Fall zu einer Halbierung der Photoelektronensignalamplitude. Im ungünstigsten Fall kommt es zum Photodetachment einer zeitlich benachbarten, also masseverwandten Spezies und somit zu einem nur sehr schwer zu interpretierenden Spektrum (siehe Abb. 3.2). Abschließend ist zu beachten, dass auch die Laserpulse, die nicht auf Cluster treffen, Rauschen in Form von Elektronen produzieren und damit die Qualität der Ergebnisse weiter verringern.



**Abb. 3.2:** Flugzeit-Massensignal der isotopengetrennten Chloridanionen die gepunkteten Linien symbolisieren die zeitlichen Interaktionspunkte mit dem Femtosekundenpuls für  $\Delta t = 50$  ns.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte das Problem der fehlerhaften Synchronisation mittels einer selbstgebauten Schaltung umgangen werden. Die UniDigiBoxV2 und der damit realisierte Teiler dienen der Synchronisation der beiden Lasersysteme. Der Oszillator liefert ein 40 MHz RF-Signal (ca. 1 V<sub>ss</sub>), welches geteilt und an den SDG (RF Sync in) sowie an die UniDigiBoxV2 geschickt wird, welche das Signal aufbereitet und einem 3.3 V programmierbarem Logikbaustein (PLD) als Takt zuführt. Dieser teilt mit Hilfe eines Synchronzählers durch 43478 und erzeugt für die Dauer von 255 Takten einen Ausgangspuls (TTL, Treiber für 50  $\Omega$ ), der damit ca. 6,39  $\mu$ s Länge und eine Wiederholfrequenz von 920 Hz erreicht. Dieses Signal steht an zwei BNC-Buchsen auf der Vorderseite der Einheit zur Verfügung und schaltet direkt den Q-Switch im Evolution<sup>TM</sup> und einen Verzögerungsgenerator (Stanford Research Systems Inc., DG 535). Mit diesem Verzögerungsgenerator wird schließlich der SDG (TRIGGER IN) synchron, um  $\Delta t = 1.685$   $\mu$ s verzögert, geschaltet. In Abb. 3.3 ist eine schematische Übersicht der Unidigibox V2 dargestellt:

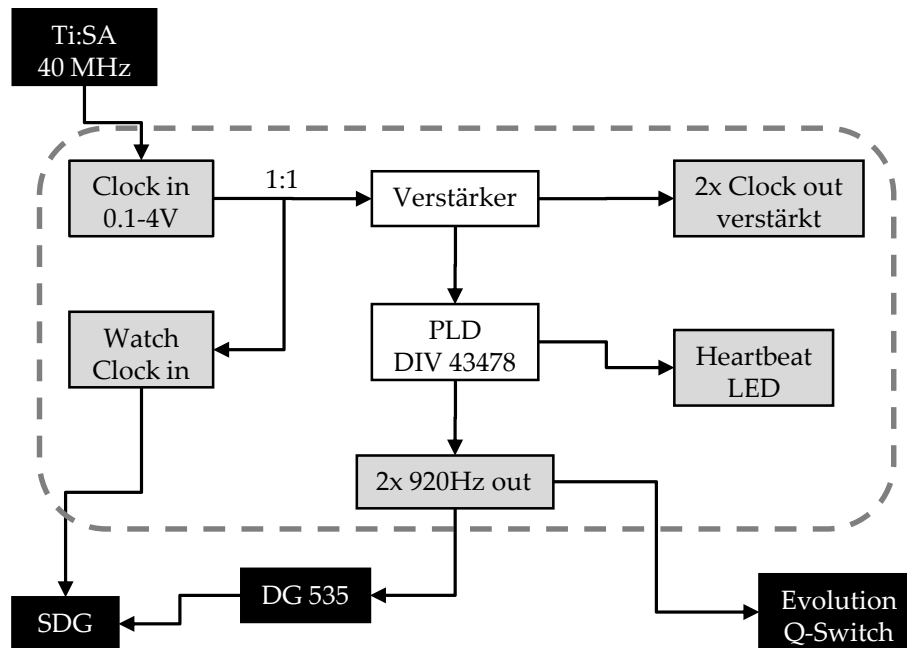


Abb. 3.3: Blockschaltbild

Die beiden Ausgänge auf der Rückseite (Clock out verstärkt) lassen eine Beobachtung des 40MHz Signals nach der Verstärkerstufe zu. Hier sollte aber während des Normalbetriebes keine Leitung angeschlossen werden, da dadurch das der PLD zur Verfügung gestellte Signal beeinflusst wird und es zu Fehlfunktionen kommen kann.

### 3.1.3 Erzeugung von UV-Pulsen

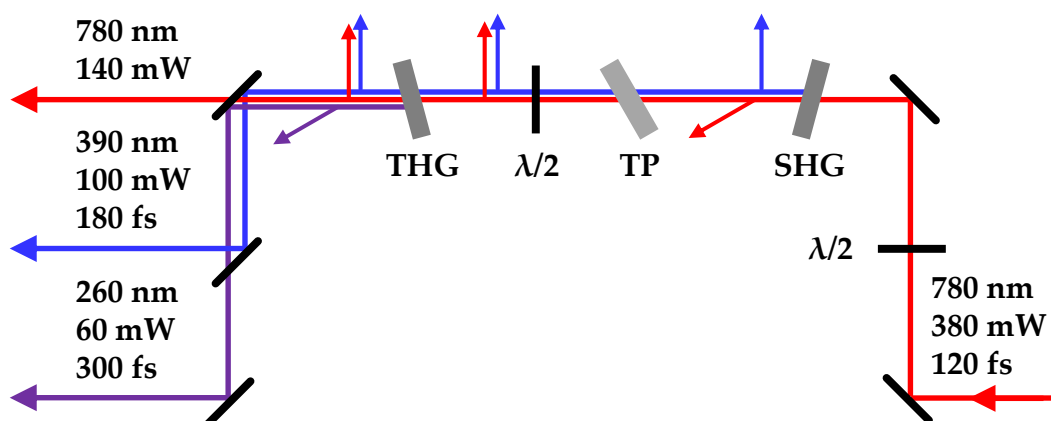
Das Lasersystem emittiert Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 780 nm bzw. 1.59 eV. Die Elektronenaffinitäten, der in dieser Arbeit untersuchten Spezies, liegen jedoch in einem Bereich von 2 eV bis über 4.6 eV. Um also ein Photodetachment an diesen Anionen durchzuführen, ist es nötig, über einen Laser mit genügend hoher Photonenenergie zu verfügen. Zu diesem Zweck wurde die Fundamentale des verwendeten Femtosekundensystems in einem *trippler* mit Time Plate™ Technologie der Firma U-Oplaz frequenzverdreifacht. Die Erzeugung der resultierenden Probepulse mit einer Energie von 4.77 eV ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Der Vorteil dieses kommerziellen Systems liegt in der Verwendung der paten-

### Kapitel 3 Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

tierten Time Plate™. Für eine effiziente Frequenzverdreifachung von Femtosekundenpulsen ist es notwendig diese räumlich sowie zeitlich zu überlagern, zusätzlich muss die Polarisationsrichtung beider Pulse möglichst identisch sein. Nach der Verdoppelung der Fundamentalen liegen die geforderten Überlappungskriterien für  $\omega$  und  $2\omega$  bereits vor. Die relative Polarisation jedoch beträgt  $90^\circ$  und muss mittels einer Verzögerungsplatte korrigiert werden. Die Verwendung einer solchen Optik hat wiederum zur Folge, dass der zeitliche Überlapp der Pulse aufgrund deren unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Verzögerungsmedium verloren geht. Zur Korrektur der Zeitdifferenz müssen üblicherweise beide Strahlen voneinander getrennt und daraufhin zeitlich und räumlich neu zum Überlapp gebracht werden. Ein solcher Aufbau beinhaltet unter anderem acht Spiegel, einen Dichroit (Strahlenteiler) und zwei Präzisionsverschiebepöhlen und ist deutlich aufwändiger und empfindlicher als das verwendete System.

In dieser Arbeit wurde die zeitliche Anpassung von  $\omega$  und  $2\omega$  mittels Time Plate™, einem doppelbrechenden Calcit-Kristall, direkt nach der Frequenzverdoppelung durchgeführt. Dabei wird die unterschiedliche Propagationsgeschwindigkeit des Lichts parallel und senkrecht zur optischen Achse ausgenutzt. Eine Verkippung der Time Plate™ um  $1^\circ$  hat eine Verzögerung von etwa 10 fs zur Folge. Die räumliche Anpassung ist bei einer solchen Anordnung bereits gegeben, so dass nach Passieren der  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte zur Korrektur der Polarisation die Pulse direkt auf den THG-Kristall gegeben werden.



**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau der Frequenzverdreifachung. SHG ist das Akronym für *second harmonic generation*, THG für *third harmonic generation* und TP für Time Plate™.



Diese Art der Frequenzverdreifachung hat sich während der experimentellen Arbeit sehr bewährt und zeigte sich äußerst stabil gegen Störungen jeglicher Art. Es ging sogar soweit, dass das Lasersystem jeden Morgen auf den *output* des *tripplers* justiert wurde. Veränderungen der Strahlposition und des Strahldurchmessers sowie Änderungen der Einkoppel- bzw. Auskoppelgüte des Verstärkers und der Bandbreite konnten so schnell und einfach erkannt und direkt eliminiert werden. Auf diese Weise wurde gewährleistet, dass zusammenhängende Messungen mit denselben Laserparametern durchgeführt wurden.

### 3.1.4 Experimenteller Strahlengang

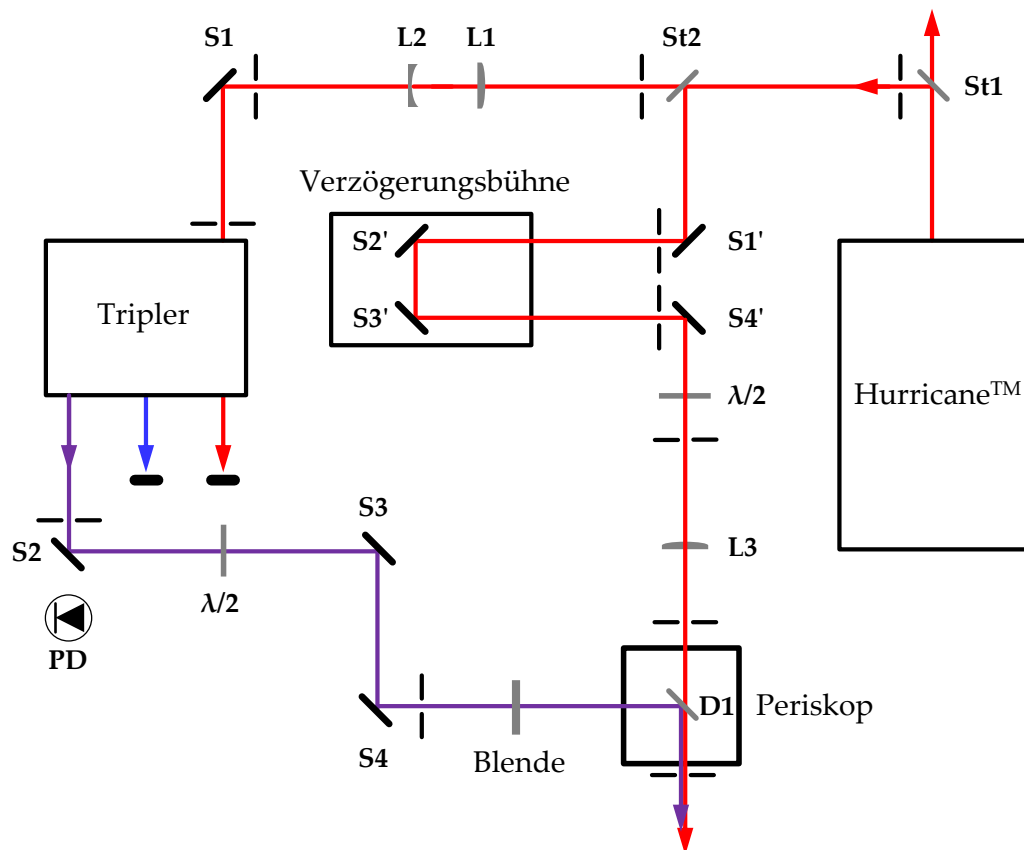
In der Folge soll kurz der aufgebaute und verwendete Strahlengang des Experiments beschrieben werden. Der Laserstrahl des Hurricane™ wird am Strahlteiler (**St1**) getrennt, und eine Pulsenergie von ca. 530  $\mu\text{J}$  dem Experiment zugeführt (Laseroptik, 47% Reflexion bei 780 nm). Ein weiterer Strahlteiler (**St2**) trennt den Strahl ein zweites Mal (Laseroptik, 28% Reflexion und 72% Transmission bei 780 nm).

Der reflektierte Anteil ( $\sim 150 \mu\text{J}$ ) dient im Experiment als Pumpimpuls und wird über die Spiegel (**S1'-S4'**) mit Hilfe einer computergesteuerten Verzögerungsbühne (Physik Instrumente, C-844 Precision Motor Controller) zeitlich relativ zum Probepuls verzögert. Nach der Verzögerung passiert der Strahl ein  $\lambda/2$ -Plättchen und wird an einer Plankonvexlinse (**L3**) mit einer langen Brennweite (Linos,  $f = 2000 \text{ mm}$ , Suprasil) sanft fokussiert. Die Linse ist leicht beweglich angebracht, so dass die Fokusposition im Experiment schnell veränderbar ist.

Der am Strahlteiler (**St2**) transmittierte Anteil ( $\sim 380 \mu\text{J}$ ) wird über ein Galilei-Teleskop (**L1-L2**) in seinem Durchmesser halbiert und leicht fokussiert. Über den ersten Umlenkspiegel (**S1**) wird der Laserpuls daraufhin in den Tripler (U-Oplaz) gegeben, dessen genaue Beschreibung im vorhergehenden Unterkapitel erfolgte. Dem Tripler wurden die zweite ( $\sim 110 \mu\text{J}$ ) und dritte Harmonische ( $\sim 65 \mu\text{J}$ ) entnommen und die Fundamentale verworfen; beide Wellenlängen können als Probepuls verwendet werden. Hinter dem Umlenkspiegel (**S2**) befindet sich eine schnelle Photodiode, deren Signal als Triggerquelle für die TRPD-PES Anlage dient. Die darauffolgende computergesteuerte Blende (Pronator, *magnetic shutter* E/64) ermöglicht das sequenzielle Aufnehmen von Pump-

## Kapitel 3 Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

Probe-Spektren. Schließlich werden der Pump- sowie Probestrahl mit einem Periskop auf Arbeitshöhe ( $\sim 1.9$  m) gebracht und unter Zuhilfenahme eines dichroitischen Spiegels (**D1**, Linos, HT = 800 nm, HR = 400, 266 nm) kollimiert in das TRPD-PES-Experiment gegeben ( $E_\omega = 130 \mu\text{J}$ ,  $E_{3\omega} = 60 \mu\text{J}$ ).



**Abb. 3.5:** Schematischer Aufbau des verwendeten Strahlengangs.

Die große Zahl an selbst entworfenen, maschinell gefertigten Justagehilfen<sup>[88]</sup> sorgten für eine schnelle und exakte tägliche X,Y-Positionierung der Strahlen, für gleichbleibende Strahlängen und einen äußerst konstanten *output* des *tripplers*. Die Justage der Hurricane™-Lasergüte erfolgte nach dem Umlenkspiegel (**S2**) mit Hilfe eines Leistungsmessers (Melles Girot, 13PEM001) und hinter (**S2**) mit einer schnellen Photodiode. Die Optimierung beinhaltete die Maximierung der Leistung im UV unter Vermeidung jeglicher Vor- und Nachpulse, durch Nachstellen der zeitlichen Schaltpunkte der Pockelszellen und der Bandbreite. Die Arbeitshöhe von ca. 1 m und die Arbeitsweite von ca. 1.3 m über dem La-

sertisch zeigten sich jedoch als äußerst problematisch, denn der Strahlenüberlapp ist sehr empfindlich gegenüber Erschütterungen im Labor und kann so nicht empfohlen werden. Die Konsequenz ist eine für das Photodetachmentsignal suboptimale erzwungene Aufweitung des Probestrahldurchmessers und Messungen, die vorwiegend in einem menschenleeren Labor - also nachts - durchgeführt werden müssen.

## 3.2 TRPD-PES-Vakuumanlage

---

Das in dieser Dissertation fertiggestellte Femtosekunden-Photodetachment-Spektrometer (TRPD-PES - *Time Resolved Photoelectron Spectroscopy*) ist zum statischen sowie zeitaufgelösten Messen der Photoemission von Anionen konzipiert. Das Spektrometer besitzt einige mit anderen Anlagen<sup>[17, 19-20, 76, 80, 89-92]</sup> verwandte Eigenschaften, wurde allerdings hinsichtlich der Kompatibilität zur hohen Repetitionsrate und Pulsenergie des Lasers deutlich optimiert. Im Prinzip wurden für dieses Experiment zwei unabhängige Systeme kombiniert. Zum einen eine Hochvakuumanlage, in der die Anionencluster produziert und die Photodetachmentspektren aufgenommen werden und zum anderen das bereits in Abschnitt 3.1 beschriebene Femtosekundensystem. In diesem Kapitel soll das Vakuum-System zuerst kurz zusammengefasst und anschließend in allen Einzelheiten beschrieben werden.

### 3.2.1 Übersicht über das Vakuum-System

Das Vakuum-System besteht aus mehreren differentiell gepumpten Regionen und ist schematisch in Abb. 3.6 dargestellt. Abb. 3.7 zeigt die TRPD-PES Maschine ohne Pumpen in einem Maßstab von 1:18. Die Anlage besteht prinzipiell aus sechs Kammern: der Quellenkammer (I), Extraktionskammer (II), ersten (III) sowie zweiten (IV) differentiellen Kammern und den Detektionskammern (V+VI). Die Detektionskammern bestehen aus der Photodetachment-Kammer (V) inklusive Elektronenflugrohr und der Massendetektionskammer (VI). Im Quellbereich werden die Anionen präpariert und gekühlt durch Kreuzung eines Elektronenstrahls mit einer Überschall-Gas-Expansion. Diese Expansion erfolgt mittels einer synchron zum Lasertakt gepulsten Piezodüse. Zwischen Kammer

eins und zwei befindet sich ein Skimmer zur Trennung von Restgasteilchen und zur weiteren Abkühlung der Cluster. In der folgenden Extraktionskammer werden die Anionen unter Zuhilfenahme eines Wiley-McLaren<sup>[93]</sup> Flugzeit-Massenspektrometers aus dem Molekularstrahl entnommen und in Richtung der weiteren Kammern beschleunigt. Kammer drei und vier dienen der Lenkung und der Fokussierung der geladenen Teilchen. In der Detektionskammer werden die Anionen zuerst massenselektiert und daraufhin abgebremst, um die Qualität sowie Auflösung der PD-PES Spektren zu erhöhen. Daraufhin treffen die geladenen Teilchen auf den Laserpuls, und es kommt zur Photoemission von Elektronen, zur Bildung neutraler Spezies und zum Teil auch anionischer Photofragmenten. Die Laserpulse treten senkrecht zur Flugrichtung der Cluster mittels angebrachter UHV-Fenster in die Detektionsregion ein und aus. Die Photoelektronen werden in einem „Magnetische Flasche“-Flugzeit-Analysator gesammelt, entsprechend ihrer kinetischen Energie separiert und am Ende eines Flugrohrs mittels MCP gemessen<sup>[91, 94]</sup>. Ionische und neutrale Spezies werden mit einem MCP in Flugrichtung der Cluster im letzten Teil der Kammer detektiert. In Abb. 3.6 sind beispielhafte Spektren für die Massen sowie Photodetachmentsignale skizziert. Zusätzlich ist ein Reflektron zur Untersuchung von Photofragmenten vorhanden, welches allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz kam und deshalb keine weitere Erwähnung findet.

### 3.2.2 Vakuum-Pumpsystem

Der Entwurf der TRPD-PES Anlage ist eher ungewöhnlich groß in seinen Ausmaßen im Vergleich zu üblichen Molekularstrahlapparaturen. Gepulste Ionenstrahlen eignen sich nachweislich sehr gut für die Photoelektronenspektroskopie Experimente<sup>[25]</sup>. Um allerdings die hohe Repetitionsrate des Lasersystems auszunutzen (920 Hz), müssen die Anionen mit identischer Frequenz erzeugt werden. Dies führt zu Komplikationen im Vergleich zu üblichen niederrepetierenden Systemen. Jeder generierte Anionenpuls beinhaltet die Aufnahme einer bestimmten Menge an Gas durch das Vakuumsystem. Dabei darf der maximale Betriebsdruck nicht  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  mbar übersteigen, sonst wird der Pumpvorgang abgewürgt und unter Umständen schießt Öl der Diffusionspumpe in die Vakuumkammer. Zusätzlich sind solche hohen Arbeitsdrücke schlecht für die Qualität des Elektronenstrahls und verkürzen die Lebensdauer der Emissionska-

thode enorm. Ein möglichst niedriger Druck ist also wünschenswert. Weiterhin muss die Pumprate sehr hoch sein, denn jede Expansion soll wieder in möglichst gutem Vakuum stattfinden. Obwohl die Menge des einströmenden Gases pro Puls eine Funktion des Düsenöffnungsdurchmessers ist, kann dieser nicht zu klein gewählt werden, um eine angemessene Mindestmenge an Anionensignal zu produzieren. Diese Vorbedingungen wurden erfüllt mittels eines sehr leistungsstarken Pumpsystems, einer größeren Anzahl differentiell gepumpter, ausgedehnter Kammern mit hinreichend Puffervolumen und einem als Optimum gefundenen Düsenöffnungsdurchmessers von  $\sim 120 \mu\text{m}$ . Im Folgenden soll auf die Pumpsysteme der einzelnen Kammern der Reihe nach eingegangen werden. Diese sind in Abb. 3.6 und Abb. 3.7 dargestellt:

1. An die Quellenkammer angeflanscht ist eine Öl-Diffusionspumpe (Leybold Heraeus, DIP8000, 8000 l/s), die über eine Wälzkolbenpumpe (Edwards, EH250, 250 m<sup>3</sup>/h) mit einer Drehschieberpumpe (Edwards, E2M80, 80 m<sup>3</sup>/h) gepumpt wird. Zwischen der Kammer und der Diffusionspumpe ist ein elektropneumatisches Schieberventil angebracht (VAT, DN400). So können Arbeiten im Inneren verrichtet werden, ohne dafür die Pumpanlage abzuschalten und zu belüften. Daraufhin kann die Kammer dann direkt über eine weitere Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, TRIVAC D25B, 25 m<sup>3</sup>/h) auf Vorvakuum gebracht und der Schieber geöffnet werden. Der übliche Arbeitsdruck liegt in einem Bereich von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar bis  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar.
2. Die Extraktionskammer wird mittels einer Öl-Diffusionspumpe (Edwards, EO400, 4000 l/s) über eine Wälzkolbenpumpe (Leybold Heraeus, RUVAC250, 250 m<sup>3</sup>/h) mit einer Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, TRIVAC D40B, 60 m<sup>3</sup>/h) gepumpt. Sie ist von der Quellenkammer mittels elektropneumatischen Schieberventils (VAT) trennbar. Der übliche Arbeitsdruck liegt in einem Bereich von etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar bis  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar.
3. Die erste differentielle Region beinhaltet eine Öl-Diffusionspumpe (Edwards, Diffstak 250/2000M, 2000 l/s), welche über eine Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, D40B, 40 m<sup>3</sup>/h) mit einer Feinvakuum-Adsorptionsfalle (Leybold, FA8-16) gepumpt wird. Diese Kammer ist nicht von der Extraktionskammer getrennt, besitzt jedoch ein manuelles Schieberventil zum Trennen von der Diffusionspumpe. Der übliche Arbeitsdruck liegt bei  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  mbar.

4. Die zweite differentielle Region wird mittels einer ausheizbaren Turbomolekularpumpe (Balzers, TMU, 520 l/s), unter Zuhilfenahme einer Drehschieberpumpe (Leybold Heraeus, D40B, 40 m<sup>3</sup>/h) mit einer Feinvakuum Adsorptionsfalle (Leybold, FA8-16), evakuiert. Sie ist von der ersten differentiel- len Kammer mittels elektropneumatischen Schieberventils (VAT) trennbar. Der übliche Arbeitsdruck liegt bei  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  mbar.
5. Die Detektionskammer beinhaltet eine magnetgelagerte Turbomolekular- pumpe (Seiko Seiki, STP 400, 400 l/s), die über dieselbe Vorpumpe wie die zweite differentielle Region evakuiert wird.

Zwischen jedem Vor- und UHV-Pumpsystem befinden sich eine Pirani- Messröhre zur Überwachung des Vordrucks sowie ein elektromagnetisches Ventil zum automatischen oder manuellen Trennen der Systeme (siehe Abb. 3.7). Der Druck in den einzelnen Kammern wird jeweils mittels geeigneten Kalt- bzw. Heißkathoden Messröhren (Penning/Ionivac, Leybold/Edward) ermittelt und überwacht.

Die Quellen-, die Extraktions- und die erste differentielle Kammer gehören zum Hochvakuumteil der Anlage, in dem der Druck nicht unter  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  mbar fallen kann, aufgrund der verwendeten Pumpen und der dichtenden O-Ringen aus Viton. Der Vordruck wird jeweils hinter den Vorpumpen mittels Pirani- Messröhren bestimmt. Um eine Ölrückströmung in das Vakuum zu verhindern, sind Schalendampfsperren (Baffle) zwischen Rezipienten und Pumpen geschal- tet. Diese Dampfsperren bestehen aus gekühlten Prallplatten (Kühlaggregat Wiese,  $P = 1300$  W,  $T = -15$  °C), die das direkte Durchfliegen von Ölmolekülen verhindern. Austretende Öldämpfe könnten ansonsten die Qualität des Vaku- ums beeinträchtigen und wären sehr schädlich für einzelne Komponenten, wie z.B. die Elektronenemissionskathode. Das verwendete Spezialöl (Pentaphe- nylether, Santovac 5) zeichnet sich durch einen sehr niedrigen Dampfdruck ( $1 \cdot 10^{-10}$  mbar), gute Kriecheigenschaften und eine hohe Oxidationsbeständigkeit aus.

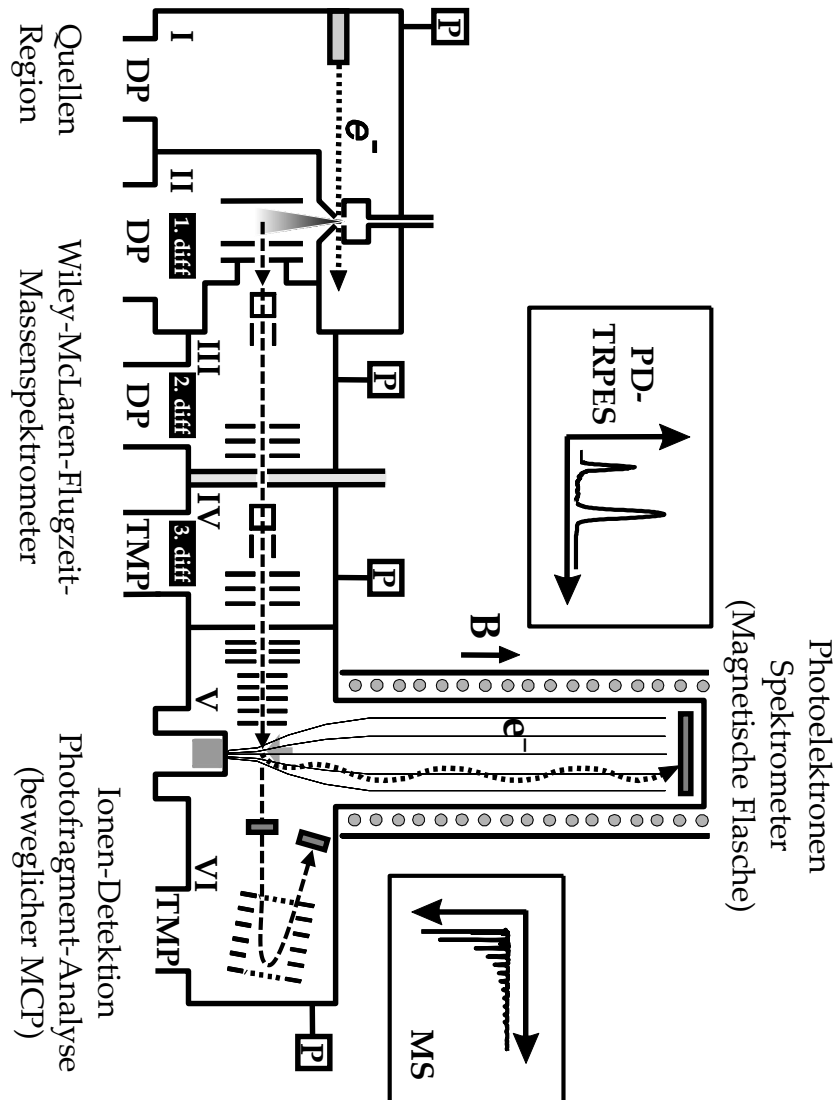
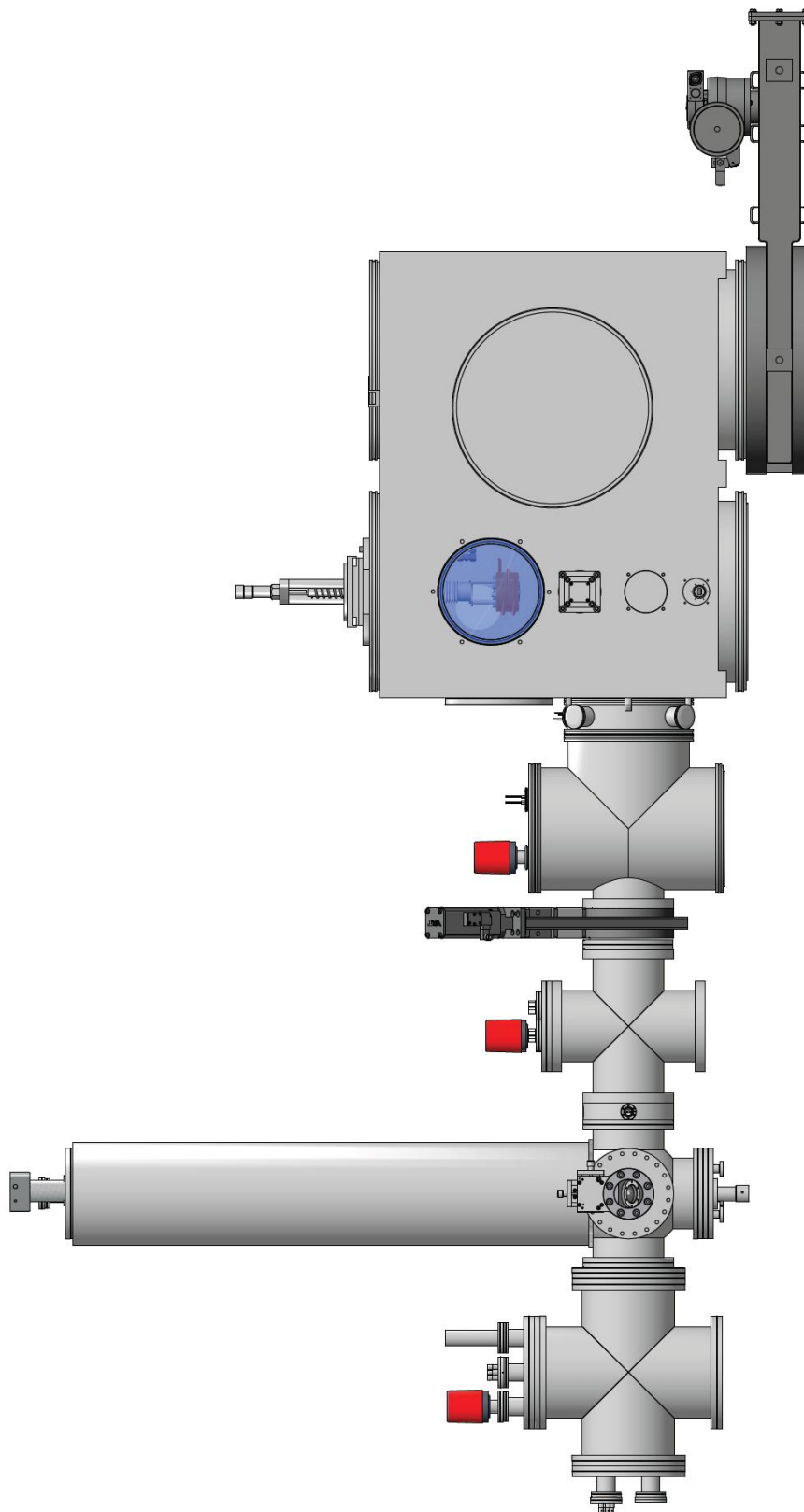


Abb. 3.6: Schematische Übersichtsdarstellung der Vakuum Anlage. (DP = Öldiffusionspumpe, TMP = Turbomolekularpumpe, P = UHV-Druckmessgerät)



**Abb. 3.7:** TRPD-PES Anlage ohne Pumpen im Maßstab 1:18.



Die zweite differentiell gepumpte sowie die Detektionskammer gehören zum Ultrahochvakuumteil der Anlage, in dem der Druck üblicherweise unterhalb von  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar liegt. Alle Dichtungen in diesem Bereich bestehen aus geglühtem Kupfer und ausgasende Elemente wurden konsequent vermieden; so sind z.B. die verbauten Massewiderstände in Glas gegossen. Jegliche Arbeiten in diesen Kammern müssen unter sehr sauberen Bedingungen durchgeführt werden, denn bereits kleine Verschmutzungen führen zu einer stark verminderten Vakuumqualität. Der gesamte Ultrahochvakuumteil, exklusive Elektronenflugrohr, wurde nach durchgeführten Umbauten, je nach Umfang, für mehrere Tage ausgeheizt ( $\geq 200$  °C). Das Elektronenflugrohr ist nicht ausheizbar, da dieses von einem Plastikrohr ummantelt ist. In jenem verläuft die Spulenwicklung zur Erzeugung des magnetischen Feldes im Inneren des Flugrohrs. Dieser Plastikmantel ist nicht besonders hitzebeständig und konnte somit nicht auf die gleiche Temperatur wie der Rest der UHV-Kammer gebracht werden. Dieses Problem ist aber bei nicht zu hoher Verschmutzung in den Griff zu bekommen, indem die magnetische Flasche nie abgeschaltet wird, denn die durch den stromdurchflossenen Leiter (4.2 A bei 18.5 V) erzeugte Abwärme, erzeugte eine konstante Rohrtemperatur von etwa 50 °C. Ist die Anlage jedoch stark verschmutzt, empfiehlt es sich, den Plastikmantel abzunehmen und die gesamte Apparatur gleichmäßig auszuheizen. Den über zwei Jahre aufgenommenen Photodetachment-Kalibration-Messungen ist es eindeutig anzusehen, zu welchem Zeitpunkt das Flugrohr kontaminiert war und dass es zum Teil Monate dauerte, bis wieder optimales Vakuum erreicht wurde. In Abschnitt 3.3.3.5 wird detailliert auf die Kalibrationsroutine eingegangen.

### 3.2.3 Steuersystem mit Sicherheitsabschaltung

Die TRPD-PES-Anlage ist mit einem Steuersystem zur Kontrolle der Anlage versehen und beinhaltet eine automatische Schutz- bzw. *Interlock*-Schaltung zum Abschalten der Maschine unter unsicheren Betriebsbedingungen. Dieses System erlaubt dem Benutzer die Absperrventile zu betreiben, um die einzelnen Vakuumkammern zu isolieren, Strom an alle verwendeten elektrischen Geräte zu liefern und die jeweiligen Wasserkühlkreisläufe zu steuern. Zudem ist es nicht möglich, die Anlage nach Belieben hoch- und runterzufahren, sondern nur nach einer vorher bestimmten Routine. So lassen sich z.B. die Öl-Diffusionspumpen

erst nach Erreichen des Vorvakuums einschalten und die elektropneumatischen Ventile nur zeitversetzt dazu öffnen, um das Öl die nötige Betriebstemperatur erreichen zu lassen.

Im Falle eines Versagens des Stromnetzes oder Equipments bzw. im Falle eines Gaseinbruchs schließen die Absperrventile automatisch und die Pumpen sowie jegliche elektrische Gerätschaften werden abgeschaltet. Das Sicherheitssystem ist grob in zwei Einheiten unterteilbar: die hohe und die niedrige Vakuumseite. Jede Seite besitzt ihre eigenen Kriterien für einen sicheren Betrieb und arbeitet unabhängig von der anderen. Im Falle einer lokalisierbaren Störung auf der niedrigen bzw. hohen Vakuumseite wird nur die betroffene Hälfte heruntergefahren. Zusätzlich schließen sich die elektropneumatischen, von der Stromversorgung unabhängigen Schieber zwischen den Kammern und isolieren diese voneinander. Das Schutzsystem überwacht dabei die einzelnen Pumpen, Vor- sowie Kammerdrücke mittels der bereits beschriebenen Messröhren, die Temperatur und den Fluss der Kühlkreisläufe. Kommt es zu einer Notfallabschaltung ertönt ein Alarmsignal, und die betreffenden Personen werden mit Hilfe einer batteriegestützten Fernsprechanlage über eine Endlosschleife kontaktiert. Die Mitteilung enthält Informationen zu dem aufgetretenen Fehler und lässt sich nur manuell am Telefonapparat bzw. Vorort zurücksetzen. Ohne menschliche Intervention bleibt das System auch nach Behebung des Problems abgeschaltet, so dass es z.B. nach einem Stromausfall nicht zu Schäden durch wieder anfahrnde Geräte kommen kann. Das Überwachungssystem ist als Ganzes oder in Teilen überbrückbar, um einen reibungslosen Messverlauf zu garantieren.

### 3.2.1 Quell- und Extraktionskammer (I+II)

Die Quell- und Extraktionskammer (I+II) ist in Abb. 3.6, Abb. 3.7 und detailliert in Abb. 3.8 dargestellt. Diese unterteilte Vakuumkammer besteht aus einer sehr voluminösen aus Edelstahl gefertigten Box ( $\sim 0.6 \text{ m}^3$ ), die über mehrere großflächige Zugänge verfügt und damit die Arbeiten im Inneren erleichtert.

Der Bereich der Quellkammer enthält die gepulste Düse, die an einem X,Y,Z-Manipulator befestigt und somit auf den direkt darunterliegenden Skimmer ausrichtbar ist. Die Elektronenkanone ist im weiter hinten liegenden Kammerteil an einem stabilen Schwenkarm oberhalb des Pumpsystems befestigt, um die

Gasbelastung möglichst gering zu halten. Die in  $X, Z, \Phi$  variierbare Positionierung ist so gewählt, dass die Quelle auf den im Messbetrieb geringen Abstand ( $\sim 5$  mm) zwischen Düse und Skimmer zielt. Weiterhin beinhaltet die Quellkammer zahlreiche elektrische Durchführungen, eine Penning (Kaltkathode), eine Ionivac (Heißkathode), die Gasleitung sowie ein Belüftungsventil (Argon). Zwei der Flansche bestehen aus Plexiglas und gewährleisten jederzeit einen Einblick ins Innere. Dies ist vor allem nötig zur Überprüfung und Justage des Elektronenstrahls mit Hilfe eines montierten Yttrium(III)-oxid-Kristalls, der hinter dem Skimmer aufgestellt wird. Die hochenergetischen Elektronen führen zu einer Lumineszenz des Kristalls und ermöglichen somit eine präzise Justage des gebündelten Elektronenstrahls. Direkt unterhalb des Skimmers befindet sich die Öffnung zur Extraktionskammer, die mittels eines elektropneumatischen Schiebers verschlossen und die Kammer somit isoliert werden kann.

Die Extraktionskammer wird vom gerichteten Teil des Molekularstrahls geradewegs in Richtung des Pumpsystems durchlaufen und die Gasbelastung daher möglichst gering gehalten. Der Betriebsdruck variiert stark mit dem Abstand zwischen Düse und Skimmer sowie mit dessen Durchmesser, erreicht aber maximal den Quellkammerdruck. Im vorderen, dem Betrachter zugewandten, in Abb. 3.8 nicht sichtbaren Bereich befindet sich eine Penning-Messröhre sowie ein Belüftungsventil (Argon). Die Beschleunigung der gewünschten Ionen in Richtung der weiteren Kammern wird mittels der enthaltenen Wiley-McLaren-Beschleunigungseinheit realisiert. Im unteren Teil, in einer Linie zwischen Düse und Skimmer, ist eine *Fast-Ion-Gauge* (*Beam Dynamics*, Ansprechzeit  $< 5$   $\mu\text{s}$ , Empfindlichkeit  $1 \cdot 10^5$   $\text{mbar}^{-1} \text{mA}^{-1}$ , nicht gezeigt) montiert. Mit Hilfe dieser FIG lässt sich der Molekularstrahl auf einem Oszilloskop als Spannungs-/Zeit-Signal darstellen. Die Rückwand ist herausnehmbar, enthält die elektrischen Durchführungen für die Beschleunigungsplatten sowie ein mittels Viton gedichtetes Plexiglasfenster. Die Kammer ist in ständigem Kontakt zur ersten differentiellen Kammer (III) über eine Öffnung, deren Durchmesser (2-10 mm) variiert werden kann. Die maximalen Ionensignale ergaben sich mit dem größten Lochdurchmesser (10 mm), und so wurde dieser vorwiegend verwendet.

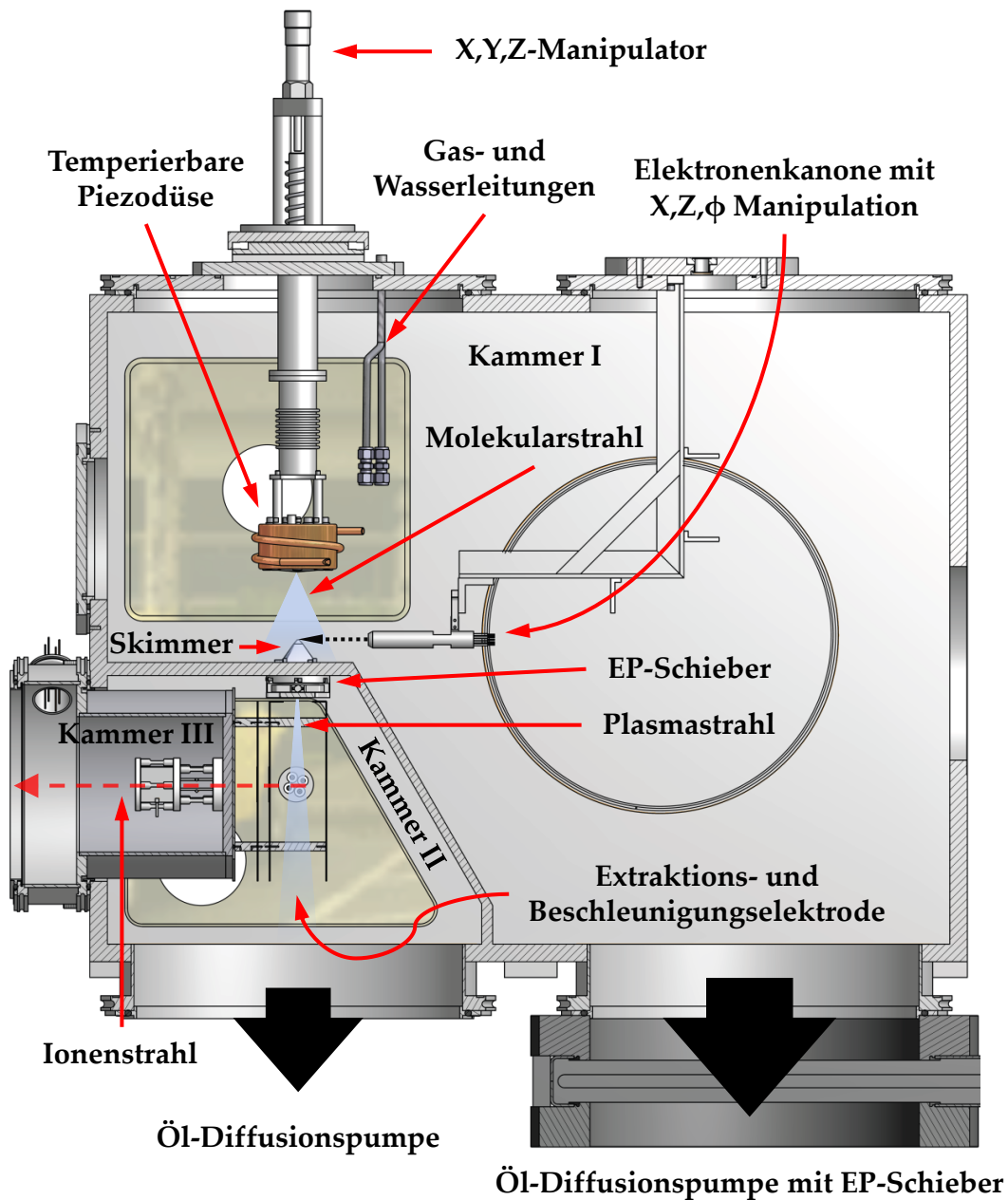


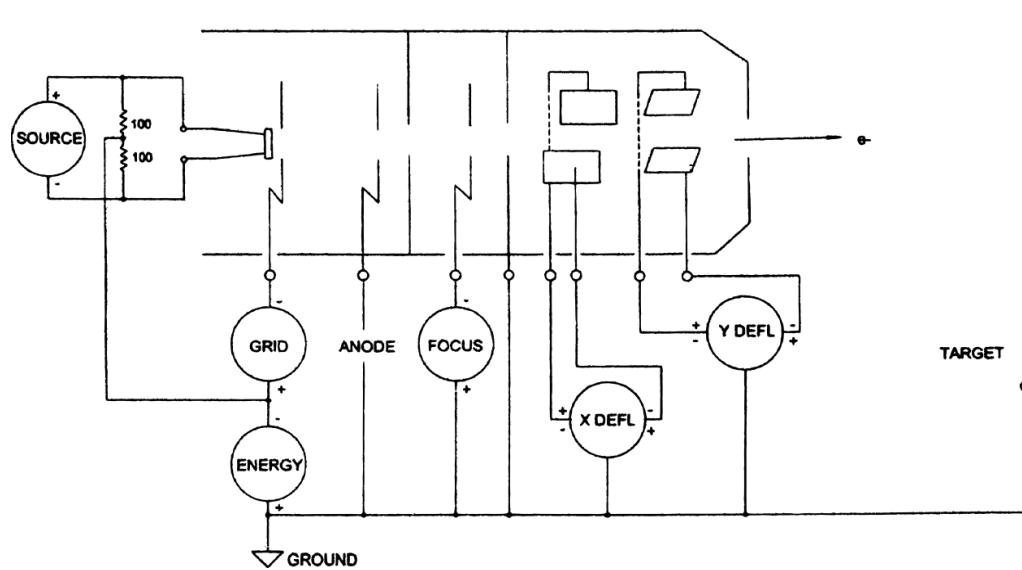
Abb. 3.8: Darstellung der Quell- und Extraktionskammer; die Schnittebene verläuft parallel zum Molekular- sowie Anionenstrahl.

### 3.2.1.1 Elektronenkanone

Die in dieser Arbeit verwendete kommerzielle Elektronenkanone (Kimball Physics, EFG-7/EGPS-2017) dient der Anionenerzeugung und ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Energie des kontinuierlichen Elektronenstrahls lässt sich im Bereich

### Kapitel 3 Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

von 100 eV bis 5000 eV bei einem maximalen Emissionsstrom von etwa 2.0 mA variieren. Mit Hilfe dieses Strahls wurden die Gasteilchen im Molekularstrahl mehrfach ionisiert. Die dabei frei werdenden, langsamen Sekundärelektronen werden von geeigneten Spezies aufgenommen. Verfügen diese Teilchen über eine positive Elektronenaffinität, können die nun resultierenden Anionen im weiteren Verlauf des Molekularstrahls wieder abgekühlt und damit stabilisiert werden.



**Abb. 3.9:** Schematische Darstellung der Elektronenkanone EFG-7, dem entsprechenden Handbuch entnommen.

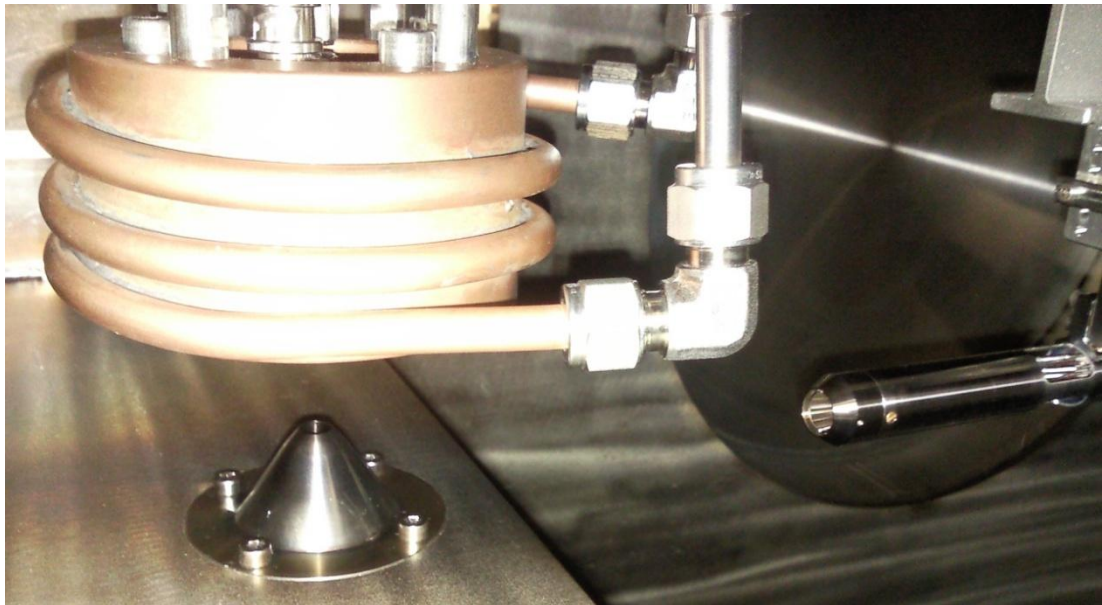
Die Elektronenkanone ist senkrecht zur Strömungsachse zwischen dem Skinner und der Düse montiert und ist bezüglich der Position in der Kammer variierbar. Der Aufbau der Quelle ist in Abb. 3.9 dargestellt. Die Elektronen werden mit einer kreisförmigen, Yttrium(III)-oxid-beschichteten Iridium Glühkathode (Kimball Physics, ES-252) thermisch freigesetzt, fliegen durch das Gitter (Grid) und werden in Richtung der Anode beschleunigt. Die Stärke des Extraktionsfeldes wird somit durch den Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode bestimmt. Mit Hilfe der einstellbaren Gitterspannung (Grid) kann die Emissionsfläche in ihren Ausmaßen verändert werden. Es sollte immer zumindest eine geringe Spannung anliegen ( $\sim 5\text{V}$ ), um die Emission von den Kathodenkanten zu vermeiden. Die Anode, eine Fokuselektrode und zwei geerdete Blenden bilden zusammen eine elektrostatische Linse zur Elektronenstrahlfokussierung. Um

einen möglichst geringen Fokusbereich zu erreichen, sollte die angelegte Fokussierspannung ungefähr 0.68 der kinetischen Elektronenenergie in eV entsprechen. Unter Verwendung von zwei Ablenkplattenpaaren kann der Elektronenstrahl von der optischen Achse versetzt und in seiner Flugrichtung korrigiert werden. Es empfiehlt sich die Kanone so zu positionieren, dass möglichst wenig manuelle Korrektur nötig ist, um ein Maximum an Strahlqualität zu erreichen und die tägliche Justage zu minimieren. Zu bedenken ist dabei, dass eine Änderung der Elektronenenergie den Strahl bezüglich seiner Ausbreitungsrichtung sowie Form stark beeinflusst und diese Parameter daher nachgestellt werden müssen.

Üblicherweise wurden, je nach zu untersuchendem System, Elektronenergien von 400 eV – 800 eV bei einem Emissionsstrom von 1.2 mA – 1.4 mA verwendet. Der Arbeitsabstand betrug anfänglich ~35 cm, weit außerhalb des spezifizierten Maximalabstandes, und wurde im weiteren Verlauf der Arbeit mittels einer neuen Befestigung auf ~10 cm verringert. Die Betriebsdauer wurde davon nicht spürbar beeinflusst, jedoch die Amplitude und besonders die Stabilität des Anionensignals deutlich verbessert. Der Elektronenstrahl verlief während der Messungen immer knapp unter der Austrittsöffnung der Düse. Allerdings sind die exakten Einstellungen stark abhängig von dem zu untersuchenden Anion. Selbst innerhalb einer Clusterreihe war es nötig, alle Parameter einzeln zu optimieren. Die tägliche Justage konnte meistens direkt auf das Anionensignal durchgeführt werden. Dafür wurde die Bedienung der Quelle über ein selbstgeschriebenes Programm realisiert. Zur manchmal nötigen optischen Abbildung des Strahls ist die Fluoreszenz eines Yttrium(III)-oxid Kreisplättchen (Plano,  $d = 3$  cm) verwendet worden. Eine in dem Steuerprogramm implementierte Routine fährt die Elektronenkanone langsam bis zu einem Emissionsstrom von 100  $\mu$ A hoch. Danach wurde die Quelle üblicherweise auf Arbeitsbedingungen (1.2 mA) gebracht, aber noch ca. 30 min im guten Vakuum gelassen, bis die optimale Kathodentemperatur erreicht und eventuelle Verunreinigungen verdampft waren. Mit diesen Parametern ließ sich eine geschätzte Kathodenlebensdauer von bis zu sechs Betriebsmonaten erreichen. Die Kathodenlebensdauer zeigte sich allerdings z.T. stark abhängig von der zu untersuchenden Spezies; so betrug sie während der Fluorid Messungen nur einige Wochen.

### 3.2.1.2 Gepulste Piezzo-Düse

Die gepulste Piezzo-Düse wird verwendet, um die gewünschte Spezies inklusive des Edelgases in die Kammer bei Überschallgeschwindigkeiten zu expandieren. Sie basiert auf dem Entwurf von Trickl und Proch<sup>[95]</sup> und soll an dieser Stelle nur kurz besprochen werden. Der Düsenkörper besteht aus einem zylindrischen Stück Edelstahl, an der Rückseite ausgestattet mit einer Gas- sowie einer elektrischen Durchführung. Die eigentliche Düsenöffnung befindet sich auf einem kleinen Plättchen, welches von außen an die Vorderseite montiert ist. Unter Verwendung von mehreren Plättchen mit unterschiedlichen Öffnungen kann so der Düsendurchmesser schnell und einfach an die experimentellen Bedürfnisse angepasst werden. Als optimaler Düsendurchmesser sind 120  $\mu\text{m}$  gefunden worden. Größere Durchmesser (200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ ) überschwemmen die Kammer, kleinere erreichten nicht den gewünschten Durchsatz (17  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ ).

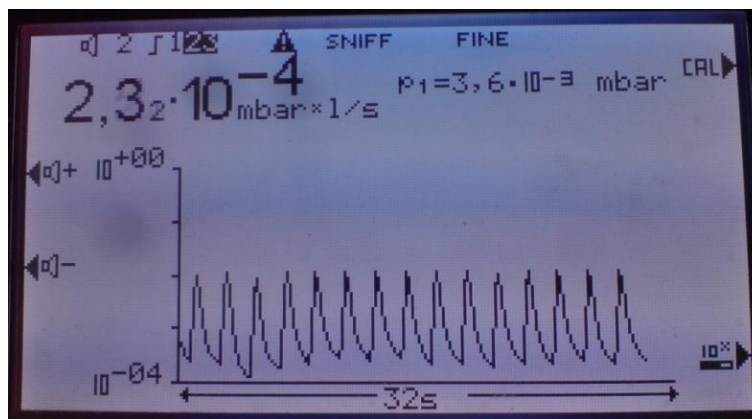


**Abb. 3.10:** Photographie der hochgefahrenen Düse, des Skimmers und der Elektronenkanone innerhalb der Quellkammer.

Im Inneren der Düse ist eine piezoelektrische Scheibe montiert, die über ein Loch in ihrer Mitte verfügt. In dieses Loch ist ein Edelstahlstempel verbaut. Dieser Stempel besitzt einen O-Ring aus Viton ( $r = 0.5 \text{ mm}$ ) an seinem Ende. Jener

### Kapitel 3 Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

O-Ring wird über den Stempel auf die Innenseite des Düsenplättchens genau um die Expansionsöffnung gepresst und dichtet damit das Düsenvolumen ab. Das Totvolumen ist durch diese Bauweise sehr klein und entspricht kaum mehr als der Düsenöffnung. Wird jetzt ein kurzer Spannungsimpuls auf den Piezokristall gegeben, wölbt sich dieser, hebt den Stempel an (bis  $\sim 100 \mu\text{m}$ ) und das Gas kann ins Vakuum strömen. Die Wölbung erfolgt dabei sehr schnell, und es lassen sich Pulsbreiten von  $60 \mu\text{s}$  realisieren, bei einer Repetitionsrate von über  $1000 \text{ Hz}$ . Die Auslenkung bestimmt sich aus der angelegten Pulsspannung, die maximal  $\sim 700 \text{ V}$  betragen sollte, und dem Stempelanpressdruck; es wurden aber selten Spannungen oberhalb von  $200 \text{ V}$  benötigt. Der Stempelanpressdruck ist ein besonders kritischer Parameter, der zudem nur bei ausgebauter Düse verändert werden kann. Die korrekte Anpassung wurde unter Verwendung eines potenten He-Leckgeräts durchgeführt. Dabei muss die Heliumsonde kurz vor der Austrittsöffnung positioniert, ein Helium-Vordruck von  $10 \text{ bar}$  und eine niedrige Repetitionsrate von  $0.5 \text{ Hz}$  voreingestellt werden, um eine Sättigung zu vermeiden. Mit diesen Parametern kann der Anpressdruck so gewählt werden, dass die Düse ab ca.  $120 \text{ V}$  öffnet und die Intensität der Gaspulse unter Erhöhung der Spannung bis etwa  $300 \text{ V}$  ansteigt. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 3.11 dargestellt.



**Abb. 3.11:** Düsenexpansion bei  $180 \text{ V}$ , dargestellt mit einem Lecksucher.

Mit dieser Vorgehensweise konnten die optimalen, düsenbedingten Expansionseigenschaften nach jedem Umbau zuverlässig wiederhergestellt werden. Zur Optimierung der Öffnungs- bzw. Schließzeiten ist das Stempelmaterial auf



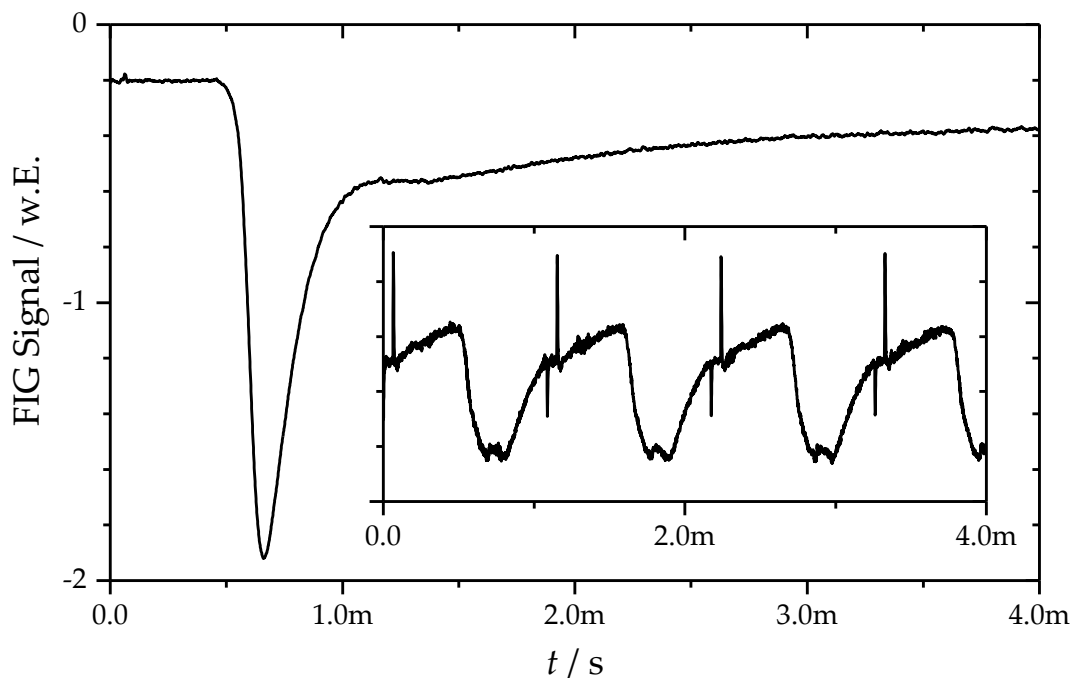
PVDF (Polyvinylidenfluorid) verändert worden. Mit dem PVDF-Stempel resultierten die besten Ergebnisse bezüglich der Anionensignale. Allerdings zeigte sich das Material als nicht resistent genug gegen mechanische Verformungen und wurde gegen das immer noch leichtere Aluminium getauscht. Der Piezokristall zeigte sich resistent gegen aggressive Chemikalien und konnte z.B. monatelang mit halbprozentigen Brommischungen betrieben werden.

Die gesamte Düse ist an einem X,Y,Z-Manipulator angebracht, so dass die Position relativ zum Skimmer jederzeit von der Atmosphärenseite her eingestellt werden kann. Der Düsenkörper selbst sitzt in einem passgenauen Kupfermantel, der von einem Kühlgemisch durchflossen ist; zusätzlich lassen sich damit die Systemtemperaturen variieren ( $-20-60\text{ °C}$ ). Die Temperierung wurde jedoch nur selten verändert, da aufgrund der großen Ausdehnungskoeffizienten des Piezokristalls jedes Mal der Anpressdruck des Stempels optimiert werden musste. Zum Reinigen des Volumens wurde die Düse nach jeder Messung für eine halbe Stunde und einmal pro Woche über Nacht bei  $60\text{ °C}$  mit einer Drehschieberpumpe inklusive Kryofalle ausgepumpt.

Das Innere eines Molekularstrahls ist im Vergleich zu dessen Rändern kühler, da hier mehr Stöße stattfinden. Erreicht der dynamische Druck das Niveau des Kammerdrucks, bricht die Expansion ab und die Randgebiete des Strahls können einen weiteren geordneten Verlauf der Teilchen stören. Die lokale Temperatur steigt unter Umständen an. Aus diesem Grund kommen üblicherweise Skimmer zum Einsatz, um nur die kältesten Anteile des Molekularstrahls herauszuschälen. Der direkt unterhalb der Düse liegende Skimmer konnte in seinem Öffnungsdurchmesser variiert werden (2-10 mm). Die besten Ergebnisse wurden mit einer 8 mm Öffnung bei einem Abstand von etwa 3-12 mm erzielt. Auch diese Größen zeigten sich stark abhängig vom jeweils verwendeten System.

Im Rahmen dieser Arbeit sind verschiedenste Parameter für eine optimale Expansion systematisch angepasst worden, unter Verwendung einer FIG (*Fast-Ion-Gauge*, siehe Abschnitt 3.2.1). Darunter die bereits erwähnten Düsendurchmesser, außerdem Düsengeometrien, Anpressdrücke, Düsentemperaturen, Gasvordrücke, Stempelmateriale, Skimmerdurchmesser sowie Abstände zwischen Düse und Skimmer (siehe Abb. 3.12). Abb. 3.12 zeigt zwei übliche FIG-

Messungen einer optimalen Expansion mit einer Halbwertsbreite von  $229 \mu\text{s}$  bei 20 Hz mit einer Düsenpulsbreite von  $65 \mu\text{s}$  (Überschwinger in Abb. 3.12) bei einem Abstand von  $\sim 30 \text{ cm}$  (Düse zu FIG). Der Vordruck entsprach 10 bar, der Düsendurchmesser  $100 \mu\text{m}$ , der Abstand Düse zu Skimmer 5 mm, der Skimmerdurchmesser 8 mm, die Temperatur des Kühlmittels  $12 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Düsen­spannung 210 V. In dem eingeschobenen Graphen ist dieselbe Expansion bei 920 Hz und 140 V Düsen­spannung gezeigt. Eine Messung bei voller Betriebs­spannung und Frequenz ist aufgrund der dann resultierenden FIG-Signalsättigung nicht messbar, und so wurden die Daten üblicherweise bei 20 Hz aufgenommen.



**Abb. 3.12:** FIG-Daten einer optimierten Argon Expansion bei 20 Hz bzw. 920 Hz. Die Halbwertsbreite beträgt  $229 \mu\text{s}$  und die mittlere Geschwindigkeit  $\sim 500 \text{ m/s}$  (20 Hz).

### 3.2.1.3 Extraktion und Beschleunigung

Drei Elektroden aus Edelstahl, untereinander mittels dünner Teflonstäbe auf Abstand gehalten und elektrisch isoliert, dienen der Anionen-Extraktion aus dem Molekularstrahl sowie deren Beschleunigung und befinden sich in der zweiten Kammer. Anfänglich wurden Keramikstäbe verwendet, die sich jedoch

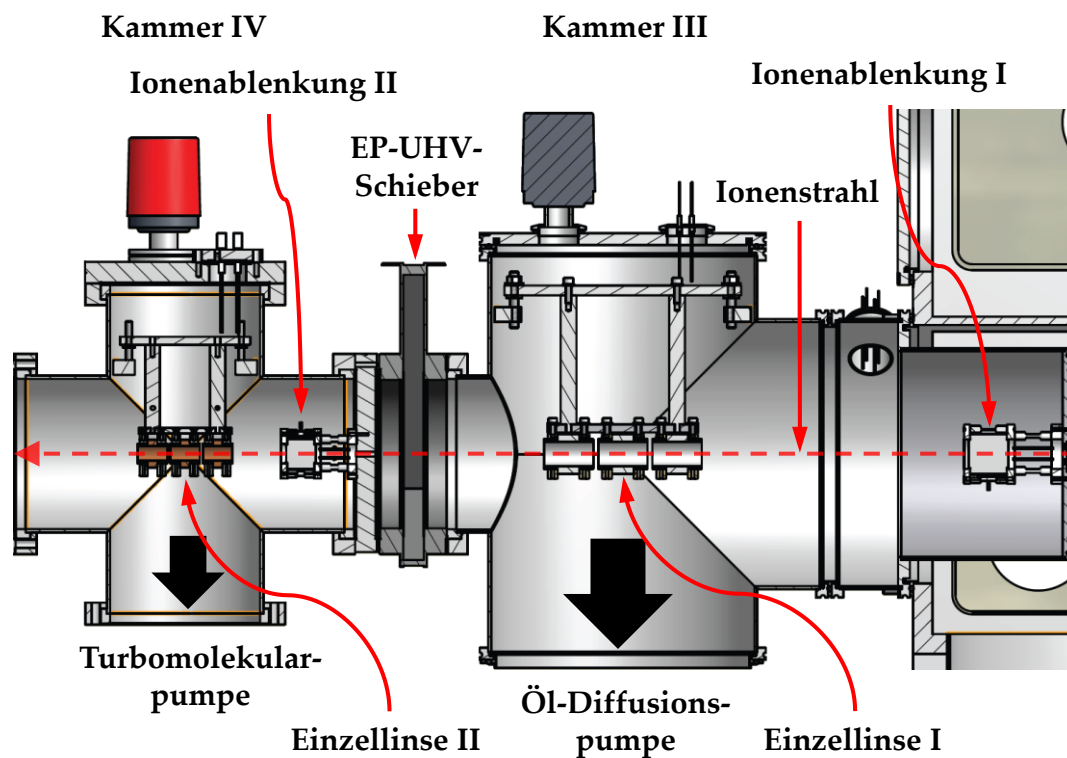
bei hohen Ionenzahlen elektrostatisch aufluden und ein kontrolliertes Arbeiten unmöglich machten. In ihrer Mitte bestehen Platte II und III jeweils aus einem feinen, aufgespannten Nickelgitter ( $d = 25 \text{ mm}$ ), das über eine hohe Ionentransmission (80%) verfügt und trotzdem homogene Felder ermöglicht. Die elektrischen Hochspannungspulse werden unter Verwendung von zwei schnellen Behlke-Schaltern (HTS 40-06, 4 kV / 60 A, Anstiegszeit 2.0 ns) realisiert. Diese Schalter verfügen über eine sehr schnelle Anstiegszeit, halten die Hochspannung für ca. 20  $\mu\text{s}$  und entladen die Beschleunigungsplatten langsam ( $\sim 2 \mu\text{s}$ ), um eine eventuelle Störung der Anionencluster bzw. der Photoelektronen zu vermeiden. Die erste bzw. Extraktionsplatte und die zweite bzw. Beschleunigungsplatte werden üblicherweise zeitgleich hochgepulst während die dritte Platte immer auf Masse liegt. Mit Hilfe von variierbaren Spannungen lassen sich die gewünschte kinetische Energie der Anionen und zusätzlich die Abstände zu den Bereichen mit höchster Teilchendichte bzw. homogener Energieverteilung einstellen. Der erste Bereich dient somit der Extraktion der Anionen aus dem Molekularstrahl und der zweite deutlich kleinere Bereich der Beschleunigung (siehe Abschnitt 3.3.2).

Zur Erzeugung von großen Clustern wurde zum Teil die Extraktionsplatte bis zu 4  $\mu\text{s}$  vor der Beschleunigungsplatte hochgepulst. Dies resultierte in höheren kinetischen Energien, nun abhängig von der Masse, und geringeren Energie- sowie Masseauflösungen, führte jedoch zum Teil zu deutlich größeren Ionen- und Photodetachmentsignalen. Üblicherweise konnten die letzten Cluster in einer Reihe nur auf diese Art präpariert und gemessen werden. Zur Erzeugung eines  $\sim 2.55 \text{ keV}$  Ionenstrahls waren Spannungen von  $\sim 4000 \text{ V}$  an der Extraktionsplatte sowie  $\sim 3180 \text{ V}$  an der Beschleunigungsplatte nötig.

### 3.2.2 Differentielle Kammern (III+IV)

Eine Darstellung der ersten und zweiten differentiell gepumpten Kammern (III+IV) ist in der folgenden Abbildung gegeben. Der erste differentielle Bereich besteht aus einem edelstählernen 4-Wege-Kreuz, das an der Quell- und Extraktionskammer angeflanscht ist und aus dessen Ende eine zylindrische Box in die Extraktionskammer ragt. In dieser Box sind jeweils ein Paar horizontale sowie vertikale Ablenkplatten zur aktiven Ionenführung montiert. Am oberen Kammerende befinden sich elektrische Durchführungen, eine Heißkathode zur

Druckmessung sowie die Befestigung für die erste Einzellinse, die vom Ionenstrahl durchlaufen wird. Im unteren Teil der Kammer ist ein manueller Schieber zum Trennen von der Öldiffusionspumpe montiert. Kammer III und IV werden von einem elektropneumatischen Vollmetall-UHV-Schieber getrennt, denn ab der zweiten differentiellen Kammer beginnt der UHV Bereich, in dem der Arbeitsdruck bei  $p \leq 10^{-8}$  liegt und frei von Öl mittels Turbomolekularpumpen evakuiert wird. Kammer IV besteht ebenso aus einem edelstählernen 4-Wege-Kreuz und enthält weiterhin eine Ionenablenkvorrichtung, die zweite Einzellinse, eine Penningröhre und die nötigen elektrischen Durchführungen im oberen Teil der Kammer.



**Abb. 3.13:** Darstellung der ersten sowie zweiten differentiellen Kammer, die Schnittebene wird durch den Verlauf des Molekular- sowie Anionenstrahls aufgespannt.

### 3.2.2.1 Führung und Manipulation des Ionenstrahls

Die Führung der Ionen wird mit Hilfe von jeweils zwei Paar an vertikalen und horizontalen Plattenelektroden realisiert. Jede einzelne Platte kann mittels geeigneten Gleichstromquellen über eine Spannung im Bereich von  $-50$  V bis  $50$  V

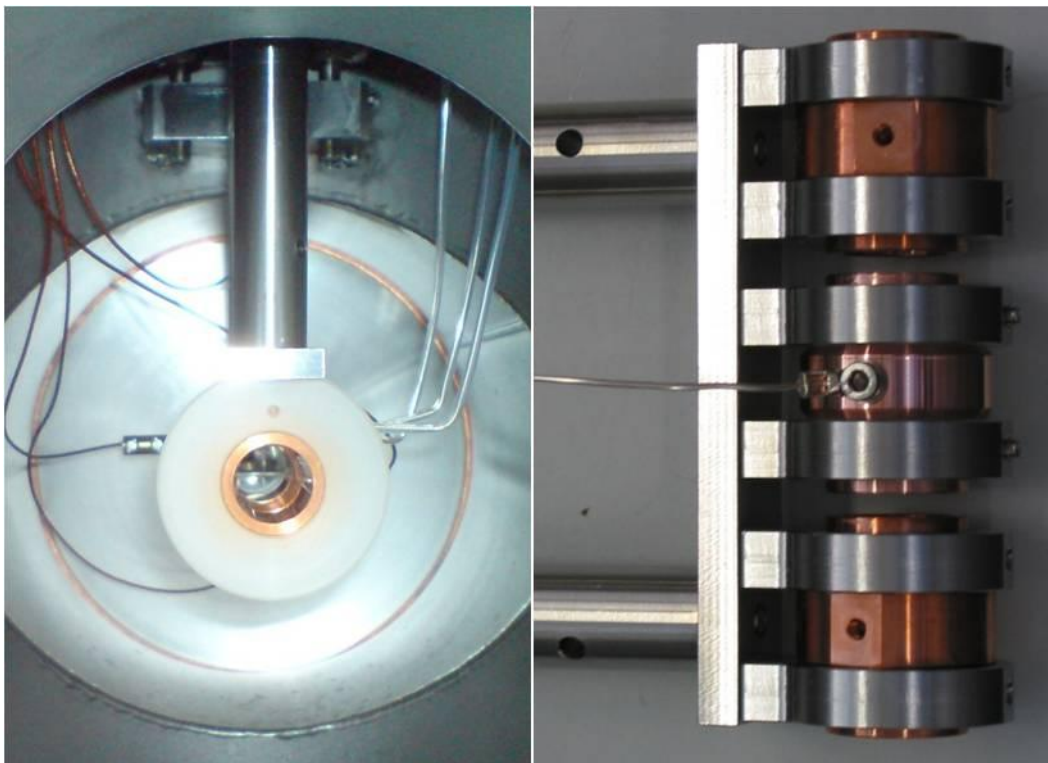
bzw. -30 bis 120 V versorgt werden. Die Platten dienen der optimalen Ionenführung durch die Einzellinsen und einer ebensolchen Einkopplung in den Detektorbereich. Die erste Ablenkeinheit ist die wichtigere, denn die durch den Molekularstrahl induzierte Drift der Ionen muss korrigiert werden. Die zweite Ablenkeinheit wurde meistens direkt auf das Photodetachmentsignal inklusive Abbremsung justiert zur Verringerung des Hintergrundrauschens. Alle acht Spannungen galt es jeden Tag neu einzujustieren. Die Variationen betrug jedoch selten mehr als 10 V. Nötige Spannungsänderungen während des Messbetriebs, waren üblicherweise die Vorboten einer elektrostatischen Aufladung innerhalb der Anlage und führten zu oft abweichenden nicht reproduzierbaren Elektronenflugzeiten der jeweils zu untersuchenden Systeme.

Die Einzellinsen dienen der Komprimierung des mit der Zeit räumlich auseinanderlaufenden Ionenstrahls und der bestmöglichen Fokussierung in den Detektorbereich. Die besten Ergebnisse wurden unter Anlegen einer negativen Spannung an die mittlere Röhre und Erdung der beiden äußeren Röhren erreicht. Die Intensitäten des Masse- sowie des Photodetachmentsignals sind abhängig von den Linsenspannungen; jedoch werden die Maxima mit deutlich unterschiedlichen Spannungen realisiert. Die Begründung hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem relativ großen Abstand zwischen der Photodetachment- und der Massendetektionszone (~23 cm) und den damit unterschiedlichen Fokussier-Bedingungen. Die benötigten Spannungen der beiden Einzellinsen lagen bei -1.6 kV und skalierten grob mit der kinetischen Energie (2.55 keV) der Anionen.

### 3.2.2.2 Elektrostatische Aufladung

Ein großes Hindernis für erfolgreiche aussagekräftige Messungen im Rahmen dieser Arbeit war das nicht vollständig verstandene, häufig auftretende graduelle Verschwinden der Cluster-Ionensignale. Durch Veränderung der Ablenkplatten- und Einzellinsenspannungen konnten die Signale meistens wieder hergestellt werden, doch einmal begonnen setzte sich diese Drift auch bei veränderten Bedingungen kontinuierlich fort. Diese Anpassung der Parameter konnte dann so oft durchgeführt werden, bis die maximalen aufbaubedingten Spannungen erreicht wurden. Dieser Effekt trat vermehrt bei maximalen Expansionsbedingungen (Stoffmengen) und der Erzeugung von besonders hohen Ionendichten

auf. Aus diesen Beobachtungen ist auf eine elektrostatische Aufladung eines oder mehrerer Isolatoren innerhalb der Kammern II-IV geschlossen worden, vor allem da dieser Effekt am darauffolgenden Tag immer verschwunden war. Eine solche Aufladung, die kontinuierlich im Wechsel ist, beeinflusste die geladenen Spezies und machte weitere Messungen oft unmöglich. Im Rahmen dieser Arbeit ist einiges zur Behebung dieses Problems versucht worden. Im Folgenden sollen die jeweils erfolgreichen Maßnahmen kurz angesprochen werden:



**Abb. 3.14:** Links: Photographie der zweiten Einzellinse von einer Position kurz oberhalb des Massentors aus. Rechts: Photographie der verbesserten Linse mit einer Vollmetall Oberfläche ohne störende Isolatoren (siehe Text).

1. Das mit Abstand gewichtigste Problem verursachte die primäre Konstruktion der Einzellinsen. Abb. 3.14 zeigt die zweite Einzellinse von einer Position kurz oberhalb des Massentors, das sich im Eingangsbereich zum Detektorteil befindet. Das Massentor lässt nur die gewünschte Spezies, also nur einen geringen Bruchteil der Anionen passieren. Der größte Teil wird mittels eines hohen elektrischen Feldes zurück in die zweite differentielle Kammer beschleunigt. Dort boten sich dann die sehr groß dimensionierten Keramikhal-

ter der Linse sowie die isolierten elektrischen Leiter zur elektrostatischen Aufladung an (siehe Abb. 3.14, links). Die Lösung dieses Problems erfolgte mit dem Entwurf und dem Einbau einer außen vollständig geerdeten liegenden Einzellinse inklusive geerdeter Verkabelung (Abb. 3.14, rechts).

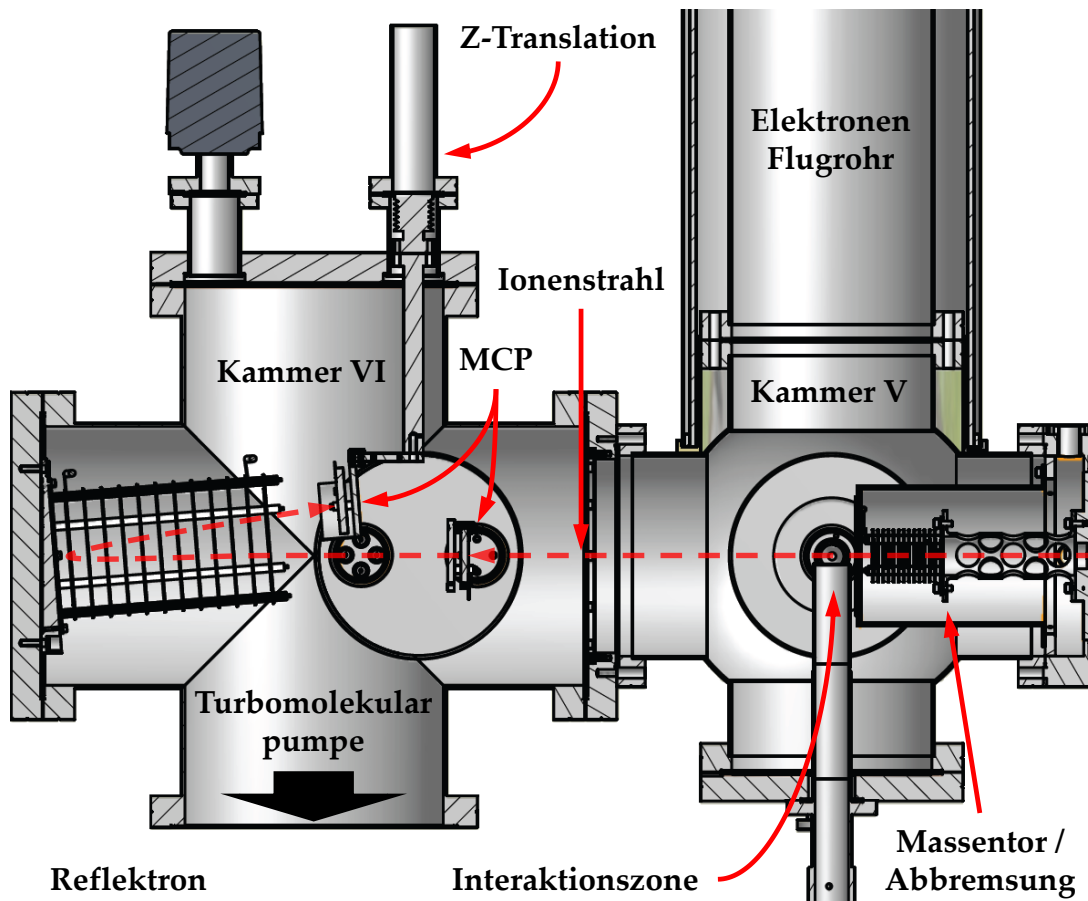
2. Eine Erhöhung der kinetischen Anionen-Energie von  $\sim 1.2$  keV auf  $\sim 2.55$  keV verringerte das Problem zusätzlich, da zum einen die Flugzeiten der Ionen verkürzt wurden und zum anderen der minimale Ionenstrahldurchmesser invers proportional zur kinetischen Energie ist.
3. In der Extraktionskammer befanden sich mehrere poröse Keramikzylinder (Länge 6.5 cm, Durchmesser 2 cm), die als isolierende Halterung zwischen den drei Extraktions- und Beschleunigungselektroden dienten. Diese zahlreichen porösen Keramikteile waren teilweise innerhalb der Flugrichtung der Ionen angeordnet und wurden damit zwangsläufig aufgeladen. Diese Schwachstelle konnte mit vier dünnen Teflonzylindern außerhalb der Ionenreichweite ausgebessert werden.

### 3.2.3 Detektionskammern (V+VI)

Die Photodetachment-Kammer inklusive Elektronenflugrohr (V) und die Massendetektionskammer (VI) bilden das Herzstück der TRPD-PES-Anlage und sind in Abb. 3.15. dargestellt. Dieser Bereich enthält während des Experiments die massenselektierten und abgebremsten Cluster, geladene sowie neutrale Photofragmente, Femtosekunden-Laserpulse und die abgelösten Photoelektronen. Der Detektionsbereich besteht aus einem edelstählernen 4-Wege-Kreuz und einem langen Rohr zur Messung der Elektronenflugzeit.

Die Photodetachment-Kammer (V) besteht aus einem edelstählernen 6-Wege-Kreuz, ist maßstabsgerecht in Abb. 3.15 und detailliert mit stark verkürztem Elektronenflugrohr in Abb. 3.18 dargestellt. Das Elektronenflugrohr ist außerhalb des Vakuums in einen Acrylmantel gefasst, in dem sich eine Spulenwicklung aus Kupfer befindet und der mit einer magnetischen Abschirmung aus  $\mu$ -Metall versehen ist. Im Inneren des Vakuums befindet sich am Ende dieses Flugrohrs ( $l = 1.2$  m) ein auf Gehäusemasse liegendes Nickelgitter von hoher Ionen- bzw. Elektronentransmission und direkt dahinter ein sehr großflächiger MCP (Burle, Chevron,  $d = 12$  cm, Verstärkung  $\sim 10^8$ , Anstiegszeit  $\sim 1$  ns) zur Detektion

der Photoelektronen. An der Anode des MCP ist direkt ein UHV-Kondensator angebracht (0.5 nF, 5 kV) inklusive 50  $\Omega$  UHV-Signalleitung, die in einer 50  $\Omega$  UHV-Durchführung mündet.



**Abb. 3.15:** Darstellung des Detektionsbereichs. Die Schnittebene ist durch den Verlauf des Molekular- und Anionenstrahls aufgespannt.

Diese nachträgliche Installation führte, durch Vermeidung von elektrischen Stoßstellen entlang des Signalwegs, zu deutlich optimierten MCP-Einzelsignalen (siehe Abschnitt 3.3.3.2). In der Kammerfront und Rückseite sind jeweils ein Laserfenster und ein Baffle angebracht. Im vorderen Teil der Kammer ist die Einheit zur Massenselektion sowie zur Abbremsung der Anionen in einen Faraday'schen-Topf mit Nickelgitter am Ausgang montiert. Der untere Teil enthält ein Vollmetall-Belüftungsventil sowie einen hohlen, elektropolierten Edelstahlpfosten (Innendurchmesser 25 mm, Wandstärke 1 mm). Dieser endet kurz unterhalb der Photodetachment-Zone (5 mm) und enthält die für die magnetische

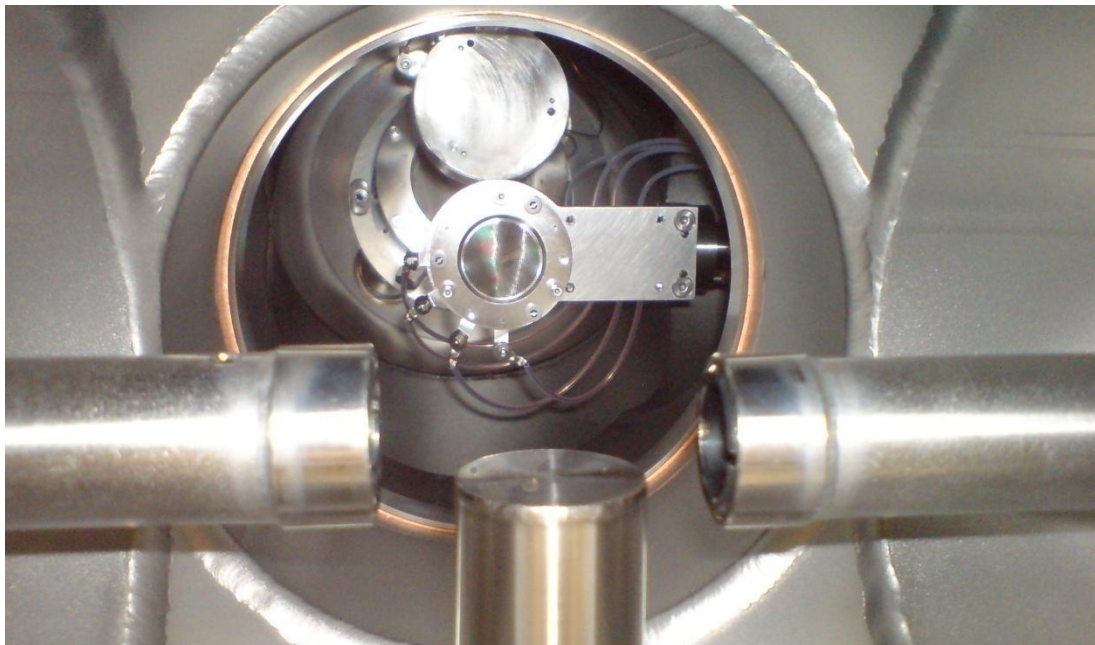


Flasche notwendigen Permanentmagnete, die somit im laufenden Betrieb von außen getauscht bzw. versetzt werden können. Die edelstählerne 4-Wege-Kreuz Massendetektionskammer (VI) enthält einen auf einer UHV-Transferstange montierten MCP (Burle, Chevron,  $d = 2.5$  cm, Verstärkung  $\sim 10^8$ , Anstiegszeit  $\geq 1$  ns). Dieser ist im Verlauf des Ionenstrahls etwa 23 cm von der Photodetachment-Zone entfernt positioniert und dient der Anionencluster-Detektion (siehe Abb. 3.16). Diese Detektionsvorrichtung kann mittels der UHV-Transferstange aus dem Verlauf des Ionenstrahls entfernt werden, so dass jener in das im hinteren Bereich der Kammer eingebaute Reflektron eingekoppelt werden kann. Weiterhin wird der gesamte Detektionsbereich über die in dieser Kammer montierte Turbomolekularpumpe evakuiert und der Druck mittels einer Penningröhre bestimmt.

### 3.2.3.1 Laserfenster und Baffle

Die Laserfenster sind an der Front bzw. an der Rückseite der Photodetachment-Kammer platziert und lassen sich in X,Y-Richtung sowie im Kippwinkel verstellen. Zwei außen an der Kammer exakt zur Kammermitte positionierte optische Blenden (Owis) erlauben die präzise Justierung der Laserstrahlen. Das Eintrittsfenster besteht aus Magnesiumfluorid (Korth, VUV,  $r = 14.9$  mm,  $d = 2$  mm, Laserpolitur, Oberfläche senkrecht zur optischen Achse) und ist senkrecht zum einfallenden Laserstrahl orientiert. Das Fenster ist möglichst dünn ausgewählt worden, um eine zeitliche Verbreiterung der Femtosekundenpulse aufgrund von Dispersion zu begrenzen. Das Material verfügt über einen großen Transmissionsbereich, der weit ins UV reicht ( $0.11 \mu\text{m} - 7.5 \mu\text{m}$ ), besitzt verhältnismäßig wenig Fehlstellen im Kristall und eignet sich damit gut für die Femtosekunden UV-Pulse ( $60 \mu\text{J}$ ,  $260$  nm) mit ihren sehr hohen Spitzenleistungen. Das anfängliche Fenster bestand aus Suprasil (Quarz), welches unter Laserbeschuss intensiv rot fluoresziert, und nach kurzer Zeit zugeschoffen war. Das Austrittsfenster (Quarz) ist im Brester-Winkel bezüglich horizontaler Laserpolarisation montiert und verhindert somit störende Reflektionen des UV-Probepulses. Im Lasereintritts- sowie Austrittsbereich ist jeweils ein Rohr (*baffle*) aus elektropoliertem Edelstahl montiert. Die Laserstrahlen verlaufen innerhalb dieser Rohre, die nur kurz im Photodetachment-Bereich unterbrochen sind (Abb. 3.16), zur Vermeidung von Streulicht. Ohne diese *baffles* ist die Streulichtbelastung zu groß für

eine Messung. Im Rohrinernen befanden sich anfänglich schwarzverchromte Blenden und Rohre, die jedoch entfernt werden mussten, da Chromoxid zu den wenigen magnetischen Salzen gehört und die Arbeit der magnetischen Flasche empfindlich störte. Die Edelstahlrohre sind an denselben Manipulationseinheiten wie die Laserfenster montiert und ihre Position damit von außen änderbar. Eine optimale Positionierung der *baffles* verringert das Hintergrundsignal, sollte aber nicht während einer Messreihe erfolgen, da die Elektronenflugzeiten beeinflusst werden.

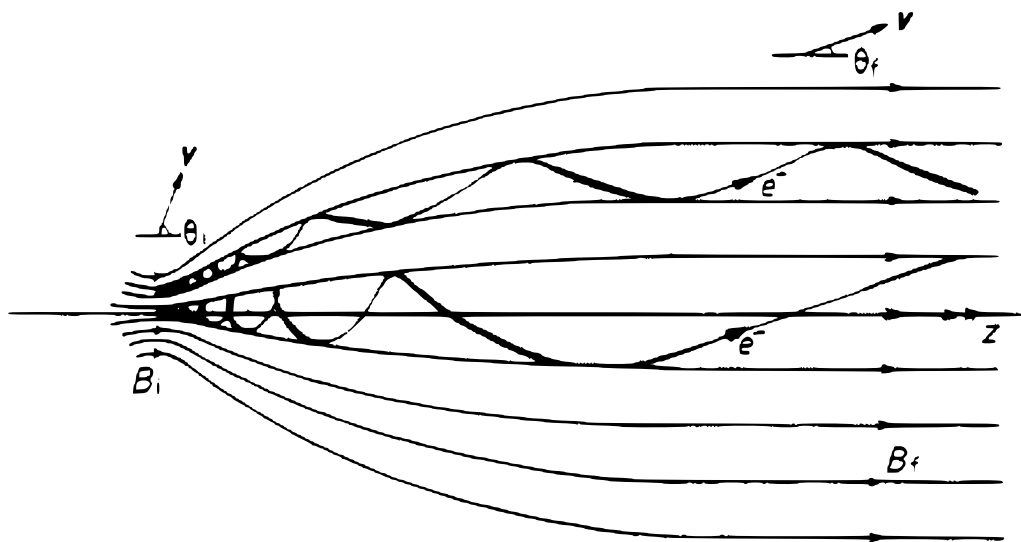


**Abb. 3.16:** Photographie der Photodetachment-Zone in Flugrichtung der Anionen. Im vorderen Teil sind die Laserbaffle sowie der magnetische Pfosten zu erkennen und im hinteren Teil der einziehbare Massendetektions-MCP sowie das Reflektorn.

### 3.2.3.2 Magnetische Flasche

In dieser Arbeit wurde die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen mittels Messung der Driftzeit innerhalb des Elektronenflugrohrs bestimmt. Die Photoelektronen verlassen die Photodetachment-Zone in einem großen Raumwinkel in Abhängigkeit von der Laserpolarisation sowie der Symmetrie der auslaufenden Elektronenwelle. In einem konventionellen Spektrometer kommt es nur zur Detektion der innerhalb des Akzeptanzwinkels emittierten Elektronen bezüglich des am Ende des Flugrohrs montierten MCPs, also nur eines geringen

Bruchteils. Der Entwurf der magnetischen Flasche<sup>[91, 94, 96]</sup> ermöglicht das Einsammeln eines großen Teils dieser freien Elektronen unter Erhaltung der bestmöglichen Energieauflösung. Diese hohe Effizienz wird erreicht durch die Kombination von Permanentmagneten (Reflektionsfeld), die etwa 8.5 mm unterhalb des Photodetachment-Gebiets platziert sind und einer in das Elektronenflugrohr implementierten Magnetspule (Führungsfeld), die etwa 8 cm oberhalb der Ionenstrahlachse beginnt und sich über den Elektronendetektions-MCP hinaus erstreckt ( $\sim 1.2$  m). Zur magnetischen Abschirmung ist dieses Flugrohr mit einem durchgehenden Mantel aus  $\mu$ -Metall versehen.



**Abb. 3.17:** Darstellung der Photoelektronentrajektorien am Übergang vom starken zum Führungsmagnetfeld. Liegt die Photodetachment-Zone nicht in dem Bereich höchster Feldstärke, sondern kurz oberhalb, kommt es zur Abbildung der Elektronen über einen Raumwinkelanteil von fast  $4\pi$  ( $\sim 98\%$ )<sup>[91, 94]</sup>.

Das Prinzip beruht auf der Lorentzkraft, die geladene senkrecht zum Magnetfeld sich bewegende Teilchen auf eine Kreisbahn orthogonal zu den Feldlinien zwingt. Der Radius dieser Kreisbewegung nimmt invers zur Magnetfeldstärke ab und wird als Larmor-Radius bezeichnet. Besitzen die Teilchen eine zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Magnetfeldes, so resultiert aus der Drift- und Kreis- eine schraubenförmige Bewegung (Präzession) um die Magnetfeldlinien. Die emittierten Elektronen folgen den Feldlinien und es können nahezu 50% über den dem Flugrohr zugewandten Raumwinkel von  $2\pi$  detektiert werden.

### Kapitel 3 Experimenteller Aufbau, Durchführung und Validierung

---

Die Magnetfeldstärke entlang der Driftbewegungsachse in Richtung der Permanentmagneten nimmt zu und damit kommt es zu einer Verringerung des Larmor-Radius unter Erhöhung der Bahngeschwindigkeit. Zusätzlich nimmt die Parallelität der Magnetfeldlinien bei steigender Dichte ab. Diese laufen aufeinander zu, damit wirkt die Lorentzkraft nicht mehr ausschließlich senkrecht, sondern erhält eine Komponente, die entgegen der Driftrichtung verläuft, in Abhängigkeit vom Abstand zu den Permanentmagneten. Infolgedessen wird die Driftbewegung der Elektronen in Richtung des Starkfeldbereichs abgebremst, zum Stillstand gebracht und zuletzt wieder auf die ursprüngliche kinetische Energie entlang der magnetischen Feldlinien beschleunigt. Dieser Prozess wird als magnetische Reflektion<sup>[97]</sup> bezeichnet und ermöglicht die Abbildung der Photoelektronen über einen Raumwinkelanteil von fast  $4\pi$  ( $\sim 98\%$ )<sup>[91, 94]</sup>.

Verschiedene Permanentmagnete und Kombinationen daraus sind in dieser Arbeit getestet worden. Das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde mit vier übereinander gestapelten Samarium-Kobalt-Rundmagneten (IBS,  $r = 7.5$  mm,  $d = 5$  mm,  $B = 1.0$  T) bei einer kinetischen Energie der Anionen von 2.55 keV erreicht. Diese Kombination führte zu einer magnetischen Flussdichte von  $B \approx 400$  mT an der Pfostenoberfläche ( $\Delta x \approx 1$  mm) und  $B \approx 110$  mT in der Photodetachment-Zone ( $\Delta x \approx 8.5$  mm, Werte abgeschätzt nach Gerthesen<sup>[98]</sup>). Der Abstand kann von außen während des Betriebes variiert werden durch Herausziehen eines Aluminiumstabes, auf dem die Magnete befestigt sind. Für geringere kinetische Anionenenergien muss die Zahl der Magnete verkleinert werden, da sonst der Teilchenstrahl zu weit abgelenkt wird. Magnete von größerem Radius ( $r = 12.5$ ) führen zu verstärkten Hintergrundsignalen und Ringmagnete zur Verzerrung des Spektrums, wobei anzumerken ist, dass diese Effekte nicht kritisch für einen erfolgreichen Betrieb sind. Die das magnetische Führungsfeld im Elektronenflugrohr erzeugende Spule wird von einem Strom von bis zu  $\sim 4.2$  A bei einer Spannung von  $\sim 18.2$  V durchflossen und produziert eine abgeschätzte magnetische Flussdichte von  $\sim 2$  mT<sup>[19]</sup>. Das Verhältnis der Magnetfelder von etwa 1 : 1000 wurde (nach Kruit et al.<sup>[94]</sup>) gewählt, um sowohl die Einfangeffizienz wie auch die Auflösung über einen weiten Bereich kinetischer Energien zu optimieren.

### 3.2.3.3 Massentor und Abbremsoptik

Das Massentor wird verwendet, um nur eine gewünschten Spezies in den Detektorbereich gelangen zu lassen (siehe Abb. 3.18). Dies ist zum einen notwendig, um die Anzahl an Hintergrundelektronen, die bei Stößen der Anionen mit beliebigen Oberflächen freigesetzt detektiert werden, möglichst gering zu halten. Zum anderen um eine Kollision bzw. koinzidente Messung einer abgebremsen und der ihr nachfolgenden Spezies zu verhindern. Das Massentor besteht aus drei kreisförmigen Edelstahlplatten ( $r = 40$  mm,  $d = 1.0$  mm,  $\Delta x = 3.0$  mm), jeweils mit einer runden Aussparung in der Mitte ( $r = 20$  mm) und einem darin befestigten Nickelgitter von hoher Ionentransmission versehen. Während des Messbetriebs wird die mittlere Platte auf einer hohen negativen Spannung ( $-4.5$  kV) gehalten, die alle Anionen zurück in die davor liegenden Kammern beschleunigt. Kommt die gewünschte Spezies in die Nähe der ersten auf Masse liegenden Platte, wird die Elektrode schnell geerdet und nachdem der Cluster die dritte ebenfalls permanent auf Masse liegende Platte passiert hat, schnell wieder auf die erforderliche Hochspannung gebracht. Der Erfolg einer solchen Konstruktion ist abhängig von der Fähigkeit schnelle Hochspannungspulse zu liefern. Die verwendete schnelle MOSFET-Push-Pull-Schaltung (Behlke, HTS 41-06-GSM, 2x4 kV, 60 A) enthält zwei Hochspannungsschalter, die Ladungs- bzw. Entladungszeiten bei  $\leq 10$  ns erreichen, über TTL-Signale gesteuert werden und Pulsbreiten in einem Bereich von  $\geq 100$  ns -  $\infty$  ermöglichen. Solche kurzen Pulsbreiten wurden vor allem für leichte Spezies, wie Fluoride und Chloride benötigt. Große Cluster erforderten Pulsbreiten im Mikrosekundenbereich. Zudem wurde der Zeitpunkt der Wiederaufladung, falls möglich, um einige Mikrosekunden verzögert, um Störungen im dahinterliegenden Bereich der Ionenabbremung zu vermeiden. Die Abbremsoptik wird, wie der Name schon sagt, zur Abbremsung der Anionen verwendet, denn die hohen Geschwindigkeiten ( $v \leq 10^5$  m/s) führen zu sehr breiten Photoelektronen-Verteilungen aufgrund der verwendeten magnetischen Flasche. Das System der Abbremsoptik besteht aus elf kreisförmigen Edelstahlplatten ( $r = 40$  mm,  $d = 1.0$  mm,  $\Delta x = 3.0$  mm), jeweils mit einer runden Aussparung in der Mitte ( $r = 20$  mm) versehen. Die erste Platte, identisch mit der dritten des Massentors, und die letzte Platte liegen permanent auf Masse und sind mit einem Nickelgitter von hoher Ionentransmission bestückt.

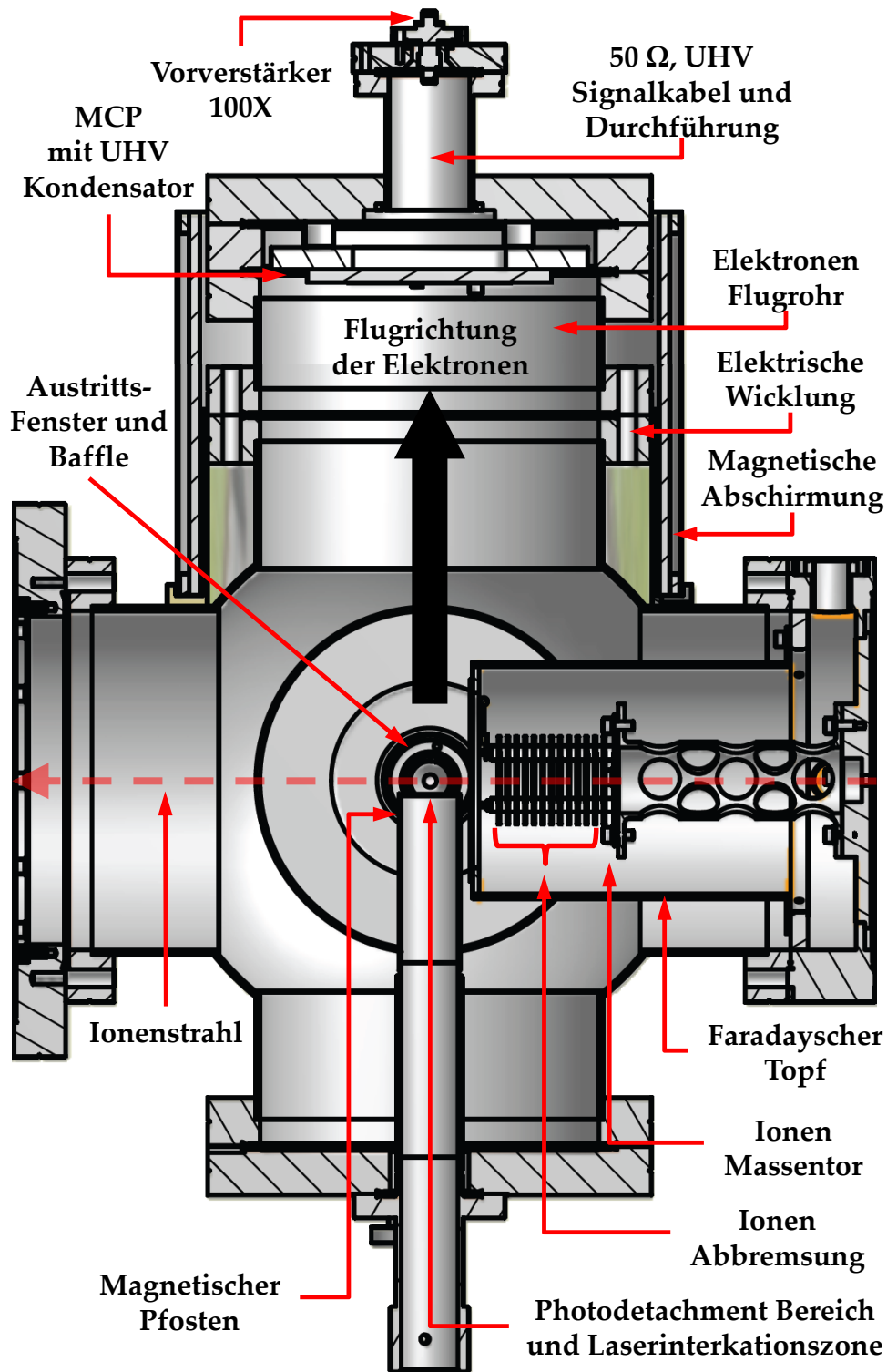


Abb. 3.18: Darstellung der PD-Kammer mit stark verkürztem Elektronenflugrohr. Die Schnittebene ist durch den Verlauf des Molekular- und Anionenstrahls aufgespannt.

Die einzelnen Elektroden sind über bifilare UHV-Drahtwiderstände ( $1\text{ k}\Omega$ ) elektrisch miteinander verbunden und bilden somit eine Spannungsreihe. Bei einer üblichen positiven Spannung von  $4500\text{ V}$  fallen also  $450\text{ V}$  pro Widerstand und damit pro Elektrode ab. Der verwendete Hochspannungsschalter ist baugleich zu dem des Massentors. Die erreichbaren Pulsdauern liegen allerdings wegen der etwas höheren Impedanz bei  $\sim 130\text{ ns} - \infty$ . Allerdings kamen nur für das leichte Fluoridanion solche kurzen Pulsbreiten in Frage und sind daher vollkommen ausreichend. Zum Erreichen der bestmöglichen Ergebnisse muss der Schaltpunkt der Abbremsungsoptik synchron zu dem Verlassen des Massentors durch das Anion sein. Dieser Parameter ist kritisch und sollte auf  $\leq 10\text{ ns}$  optimiert werden.

Die Einheit aus Massentor und Abbremsoptik ist in Abb. 3.18 dargestellt. Anfänglich war das System ungefähr  $12\text{ cm}$  entfernt von der Photodetachment-Zone angebracht, was zur Folge hatte, dass nur geringe Abbremsungen der Cluster realisiert werden konnten. Eine Verkürzung der Driftstrecke auf  $\sim 28\text{ mm}$  nach Verlassen der letzten Elektrode ermöglicht eine bis zu 20-fache Verringerung der Geschwindigkeit und damit eine 400-fache Verringerung der kinetischen Energie (siehe Abschnitt 3.3.3.3). Zusätzlich musste ein Faraday'scher-Topf inklusive eines Nickelgitters von hoher Ionentransmission um das System angebracht werden, denn die Hochspannung-Pulse beeinflussten einerseits das Photodetachmentsignal bzw. die freien Elektronen und führten andererseits zu Sättigungen der MCPs zu den Schaltpunktzeiten.

### 3.3 Signalerfassung und -charakterisierung

---

Die Durchführung des gesamten TRPD-PES Experiments erfolgt gepulst. Anionen werden präpariert, extrahiert, fokussiert, massenselektiert und abgebremst zur räumlichen sowie zeitlichen Überlappung mit den Femtosekunden-Laserpulsen gebracht und schließlich die Anionen sowie Photoelektronen zeit aufgelöst detektiert. Diese Aufzählung der einzelnen zeitlich aufeinander abzustimmenden Prozesse macht deutlich, wie wichtig die uneingeschränkte Kontrolle aller Parameter in diesem Experiment ist. Dieser Abschnitt geht detailliert auf die Signalerzeugung bzw. -erfassung der Ionen und Photoelektronen in Ab-

hängigkeit von ausgewählten experimentellen Parametern ein.

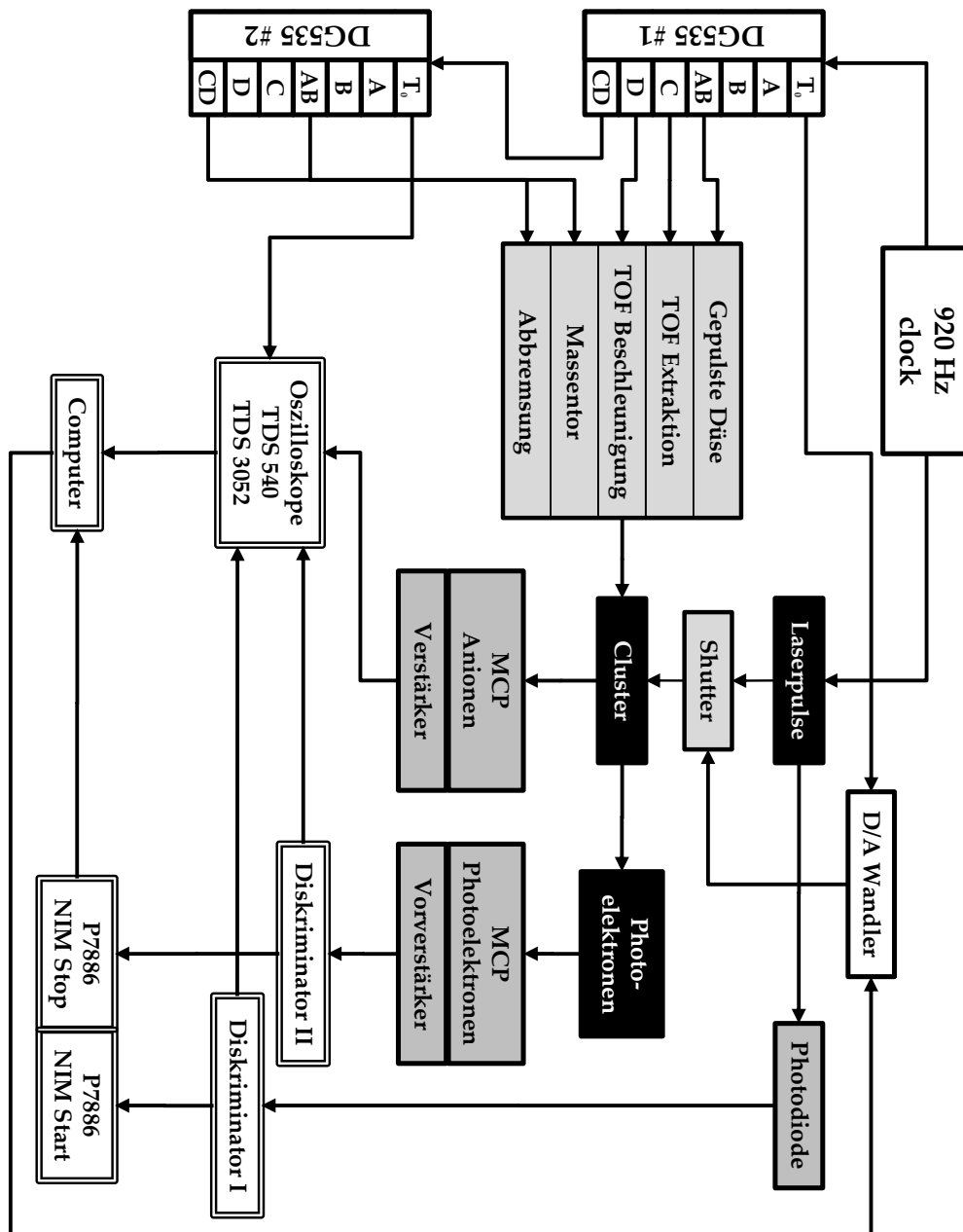


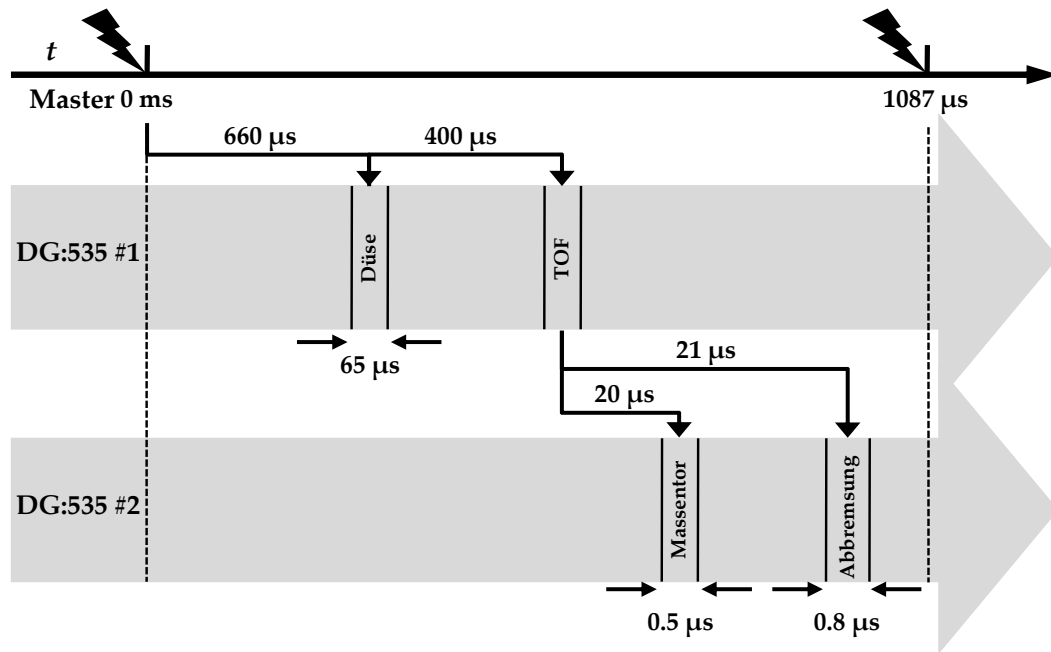
Abb. 3.19: Übersicht zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme.

### 3.3.1 Zeitgebung

Die doppelte Umlauffrequenz des Femtosekundenpulses im Ti:Sa-Oszillator (MaiTai™) beträgt exakt 40 MHz. Dieses sehr stabile Signal wird auf 920 Hz ge-



teilt und dient als Synchronisationsfrequenz für den Q-Switch im Evolution™, den Pockelszellen im regenerativen Verstärker (siehe Abschnitt 3.1.2) und für alle Abläufe der TRPD-PES-Anlage (siehe Abb. 3.20).



**Abb. 3.20:** Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der Erzeugung von I<sup>-</sup>, die Zahlenwerte sind gerundet.

In Abb. 3.19 sind die Steuerung und Datenaufnahme schematisch dargestellt. Unter Verwendung von zwei seriell betriebenen Verzögerungsgeneratoren (SRS Inc., DG535) werden die Prozesse innerhalb des Experiments zeitlich gesteuert und mit den Femtosekundenlaserpulsen (920 Hz) synchronisiert. Der erste DG535 liefert die TTL-Steuerpulse für die Düse sowie die Extraktions- und Beschleunigungseinheit. Der Schaltzeitpunkt (A) der Düse dient dabei als Master-Verzögerung zwischen dem Laserpuls und dem gewünschten Cluster. Die Öffnungszeit (AB) der Düse betrug üblicherweise 50-70 μs. Die Verzögerung für die TOF-Platten (C,D = 250-750 μs) ergibt sich aus der Expansionsgeschwindigkeit und steigt mit der Clustermasse an. Die Extraktions- und die Beschleunigungselektrode werden üblicherweise synchron geschaltet und nur für sehr große Cluster ist die zeitliche Differenz vergrößert ( $\Delta t = 0-5 \mu\text{s}$ ) worden. Große Cluster erscheinen bei diesen Differenzen zeitlich schmäler auf dem Detektions-MCP und die Photoelektronenspektren gewinnen deutlich an Intensität. Allerdings

geht dieser Effekt mit einer Erhöhung der kinetischen Energie einher und macht damit eine Optimierung der Ionenoptiken (Linsen und Ablenkplatten) zwingend notwendig.

### 3.3.2 Flugzeit-Massenspektrometer

Die Präparation der Anionen ist in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben worden. Um die gewünschte Massentrennung zu erhalten, wird ein Flugzeitmassenspektrometer nach Wiley und McLaren<sup>[93]</sup> mit einer zweistufigen Beschleunigungsregion verwendet (siehe Abb. 3.8). Der Plattenabstand in der Extraktions-/Beschleunigungsregion beeinflusst dabei die örtliche sowie energetische Fokussierbarkeit der Anionen. Die Realisierung erfolgte mit einem deutlich vergrößerten Abstand der Elektroden im Extraktionsbereich, um ein Maximum an Anionen in die Driftstrecke des Massenspektrometers beschleunigen zu können. Zur Vermeidung von Feldinhomogenitäten sind die Plattenöffnungen mit einem feinen Nickelgitter von hoher Ionentransmission versehen. Die beschleunigenden elektrischen Felder werden durch Anlegen von schnell gepulsten Potentialen realisiert. Diese Spannungen sind so gewählt, dass der Ort geringster Unschärfe des Anionenpakets  $D$  in der Abbremsoptik zu liegen kommt. Die Berechnung des Abstandes  $D$  erfolgte unter Verwendung folgender Beziehung:

$$D = 2s_0 k_0^{\frac{2}{3}} \left( 1 - \frac{1}{k_0 + k_0^{0.5}} \frac{d}{s_0} \right) \quad \text{mit} \quad k_0 = \frac{s_0 E_s + d E_d}{s_0 E_s} \quad (3.1)$$

Dabei sind  $s_0$  und  $d$  die Abstände, die die Anionen in der Extraktions-/Beschleunigungsregion zurücklegen müssen und  $E_s$  bzw.  $E_d$  die entsprechenden elektrischen Felder. Der Molekularstrahl verläuft mittig durch die Extraktionszone, deren Ausdehnung damit mit  $2s_0$  angenähert werden kann. Der Vorteil dieses Aufbaus liegt in der Masseunabhängigkeit von  $D$ . Alle Anionen werden annäherungsweise auf die gleiche kinetische Energie beschleunigt und erreichen den Ort geringster Unschärfe nach Masse getrennt. Die Massenauflösung  $M/\Delta M$  des Spektrometers ist abhängig von der Verteilung der kinetischen Energie der einzelnen Anionenspezies und damit von der räumlichen Anionenverteilung  $\Delta s$  innerhalb des Extraktionsbereichs<sup>[93]</sup>:

$$M / \Delta M = 16k_0 \left( \frac{s_0}{\Delta s} \right)^2 \quad (3.2)$$

Ohne die Verwendung eines Skimmers kann  $\Delta s = 2s_0$  der vollen Extraktionsbreite entsprechen und mit der obigen Gleichung würde eine Massenauflösung von  $M/\Delta M \approx 35$  resultieren. Die beobachtete  $M/\Delta M$  liegt in einem Bereich von 100-300, da das Massenspektrum eine leichte Abhängigkeit von der Clustermasse zeigt. Üblicherweise wurden die Parameter für den Bereich von hoher Teilchenmasse optimiert, denn diese sind im Vergleich zu den leichteren Teilchen zeitlich breiter, von der Intensität geringer und führen so zu kleineren Photoelektronensignalen.

### 3.3.2.1 Datenerfassung

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte über einen MCP, dessen Signal unter Verwendung eines Verstärkers (Ortec TFA 474, 1-400X) mit zwei digitalen Oszilloskopen dargestellt wird (siehe Abb. 3.19). Das erste Oszilloskop (Tektronix TDS3052, 500 MHz, 5 Gs/s) verfügt über eine hohe Abtastrate und dient der Aufnahme der Spektren. Massenspektren von hoher Qualität wurden in 40  $\mu$ s Intervallen (4 ns Schritte) aufgenommen und typischerweise 512 fach gemittelt, bevor sie auf einen Computer übertragen wurden. Weiterhin wurde ein Speicheroszilloskop (Tektronix TDS540, 500 MHz, 1 Gs/s) zur Bedienung des Experiments verwendet. Beide wurden zeitgleich mit der Beschleunigungseinheit geschaltet (siehe Abb. 3.19).

### 3.3.3 Photoelektronenspektrometer

Die Photoelektronen verlassen die Photodetachment-Zone anfänglich in einem großen Raumwinkel und werden unter Verwendung der magnetischen Flasche auf stabile Trajektorien in Richtung des Detektors am Ende des Elektronenflugrohrs gezwungen (siehe Abschnitt 3.2.3.2). Die dabei konstant bleibende kinetische Elektronenenergie kann mittels Messung der Elektronenflugzeit folgendermaßen bestimmt werden:

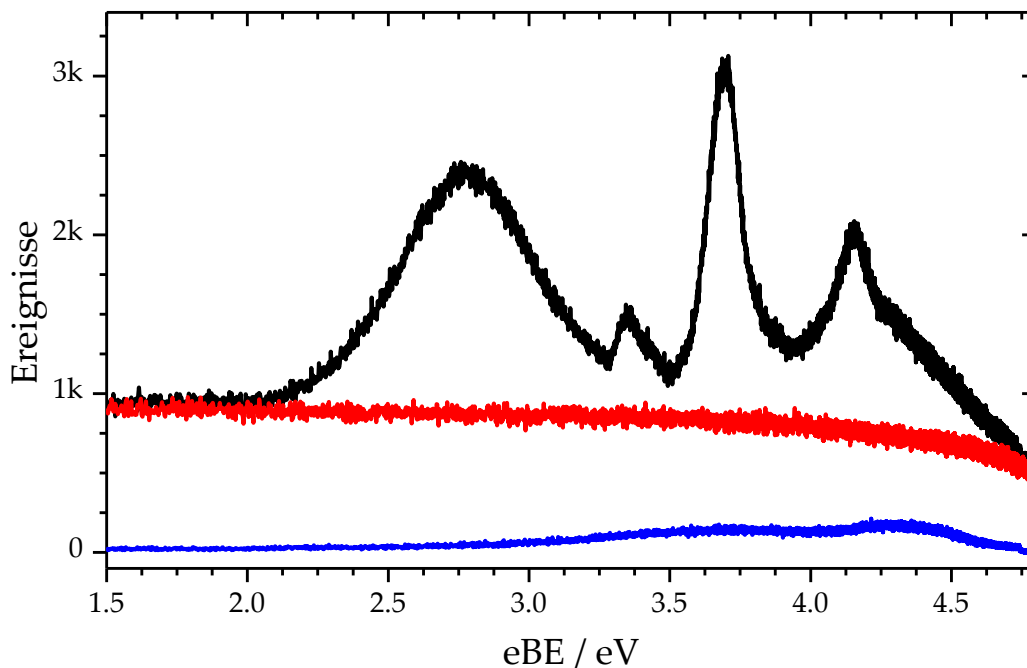
$$eKe = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{m_e x^2}{2(t_{\text{stop}} - t_{\text{PES}})^2} \quad (3.3)$$

Dabei ist  $m_e$  die Elektronenmasse,  $v_e$  die absolute Geschwindigkeit,  $t_{\text{stop}}$  die Ankunftszeit,  $t_{\text{PES}}$  der Photodetachmentzeitpunkt und  $x$  die Flugstrecke. Die Flugzeit wird aus der direkt gemessenen Differenz  $t_{\text{stop}} - t_{\text{PES}}$  gewonnen. Die Flug-

strecke sowie die Flugzeit sind variierende Parameter, die täglich neu bestimmt werden müssen.

### 3.3.3.1 Datenerfassung

Die Aufnahme der Photoelektronenspektren erfolgte analog zur Ionendetektion durch Sekundärelektronenvervielfachung unter Verwendung eines Dual-MCP-Detektors (Burle, Chevron,  $d = 12$  cm, Verstärkung  $\sim 10^8$ , Anstiegszeit  $\geq 1$  ns). Die Datenaufnahme ist schematisch in Abb. 3.19 dargestellt. Die MCP-Pulse werden mit Hilfe eines selbstgebauten und für diesen MCP angepassten Vorverstärkers vergrößert und mit einem Zeit- und Amplitudendiskriminator (Tenelec TC454) in kurze NIM-Pulse umgewandelt. Diese NIM-Einzelereignisse werden mit einem 2 GHz Multikanalzähler (FAST Comtec, MCS P7886) als Stoppulse akkumuliert und an den Computer übertragen.



**Abb. 3.21:** Photodetachmentspektrum eines sehr großen Signals (300k) von  $\text{CF}_2\text{BrCl}^-$  (schwarz) sowie dem Ionenhintergrund (rot) und dem Laserhintergrund (blau).

Die effektive Auflösung der Photoelektronenspektren beträgt damit 500 ps. Der Photodetachmentzeitpunkt wird mittels einer schnellen Photodiode (Anstiegszeit  $\leq 150$  ps, Amplitude  $\geq -100$  mV) bestimmt, die den Pumplaserpuls detektiert (siehe Abschnitt 3.1.4). Dieses Signal wird in einem weiteren Zeit- und Amplitu-

dendiskriminator in kurze NIM-Pulse konvertiert und als Startpuls an den Multikanalzähler gegeben. Da der Pumpimpuls als Reflektion vom magnetischen Pfosten auf dem Photoelektronen-MCP detektiert wird, war es möglich, mittels Anpassung der Kabellängen sowie der Wegstrecke des Laserpulses den Startpuls mit dem Interaktionszeitpunkt zu synchronisieren. Die verwendeten Diskriminatoren besitzen mehrere NIM-Ausgänge und so werden die Start- sowie Stoppimpulse zusammen mit dem Massensignal auf einem Speicheroszilloskop (Tektronix, TDS540 und TDS3052) dargestellt und erlauben somit die zeitliche Überwachung des Experimentes.

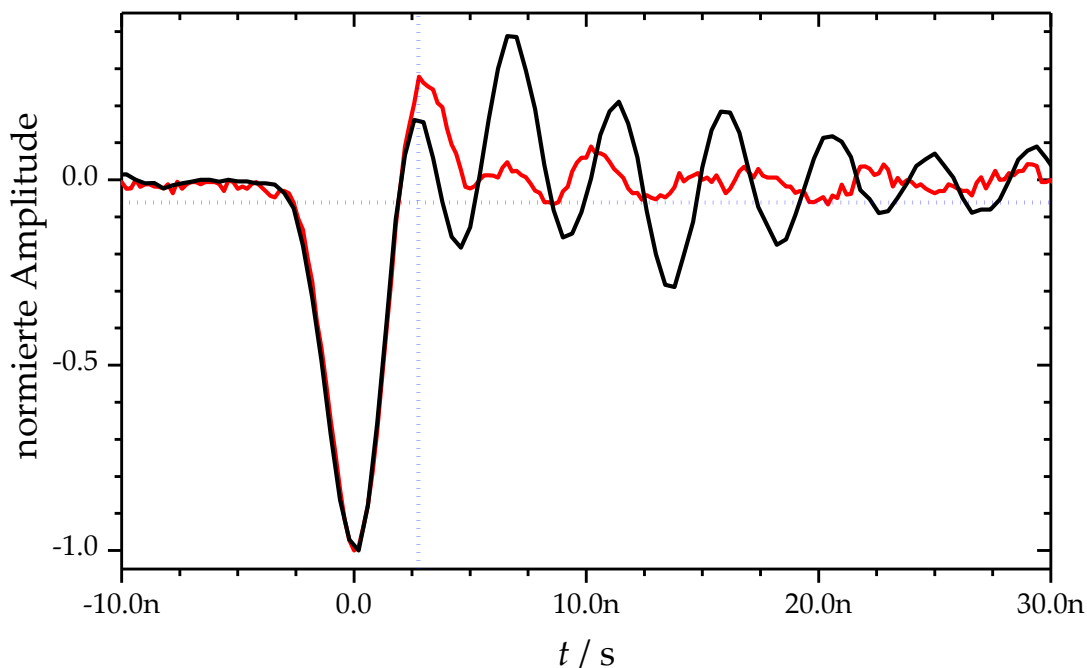
Für ein statisches Photoelektronenspektrum wurden in der Regel 50000 bis 500000 Einzelspektren in einem Zeitfenster von üblicherweise 5  $\mu$ s aufsummiert. Dabei wurde zuerst das eigentliche Spektrum aufgenommen, daraufhin eins ohne Laserstrahl und schließlich eins ohne Anionenstrahl. Die Resultate sind in Abb. 3.21 dargestellt. Die detektierten Hintergrundereignisse resultieren einerseits aus den UV-Femtosekundenlaserpulsen (4.77 eV, 60  $\mu$ J) und andererseits aus den schnellen Anionen (bis zu 2.5 keV), da beide imstande sind, Elektronen aus Oberflächen zu lösen, sowie die Restgase im UHV zu ionisieren. Werden die Messungen direkt nacheinander aufgenommen, ohne eine Änderung der experimentellen Parameter, lässt sich das eigentliche Spektrum aus der einfachen Differenz bilden. Mittels einer Elektropolitur des magnetischen Pfostens und beider *baffles* sowie der Verwendung von dazu geeignetem Edelstahl (1.4301) konnte die Zahl an Hintergrundereignissen um den Faktor 10 verringert werden, z.B. für das Lasersignal von 2 auf 0.2 pro Schuss.

Die zeitaufgelösten Spektren wurden durch alternierende Messungen mit und ohne Pumpimpuls unter Verwendung einer über den Computer gesteuerten Blende realisiert. Eine Messung des Hintergrundes ist dabei nicht nötig, denn der Pumpimpuls (1.59 eV, 120  $\mu$ J) führt zu keinen detektierbaren Ereignissen. In den transienten Pump-/Probedifferenzspektren sind somit kaum Hintergrundeinflüsse enthalten. Üblicherweise wurden  $\sim$ 50000 Spektren pro Zeitpunkt registriert, um auftretende Schwankungen in der Laserenergie, vor allem aber der Anionenzahl, auszugleichen. Die Messungen wurden dabei üblicherweise auf 3 Stunden begrenzt, denn das Anionensignal unterliegt immer einem leichten Drift zu kleineren Signalen und eine Nachjustage des Systems ist während einer Messung nicht möglich, ohne diese zu verfälschen. Da das Photoelektronensig-

nal in etwa linear vom Anionensignal abhängt, konnte dieser Drift durch die Normierung sämtlicher Photoelektronenspektren auf die jeweiligen Probespektren korrigiert werden. Ein selbstgeschriebenes Programm (Agilent VEE Pro, TRPD-PES V2.2) dient der Kontrolle, Steuerung und Automatisierung sämtlicher experimentellen Parameter sowie der Datenakquisition.

### 3.3.3.2 Einzelsignale

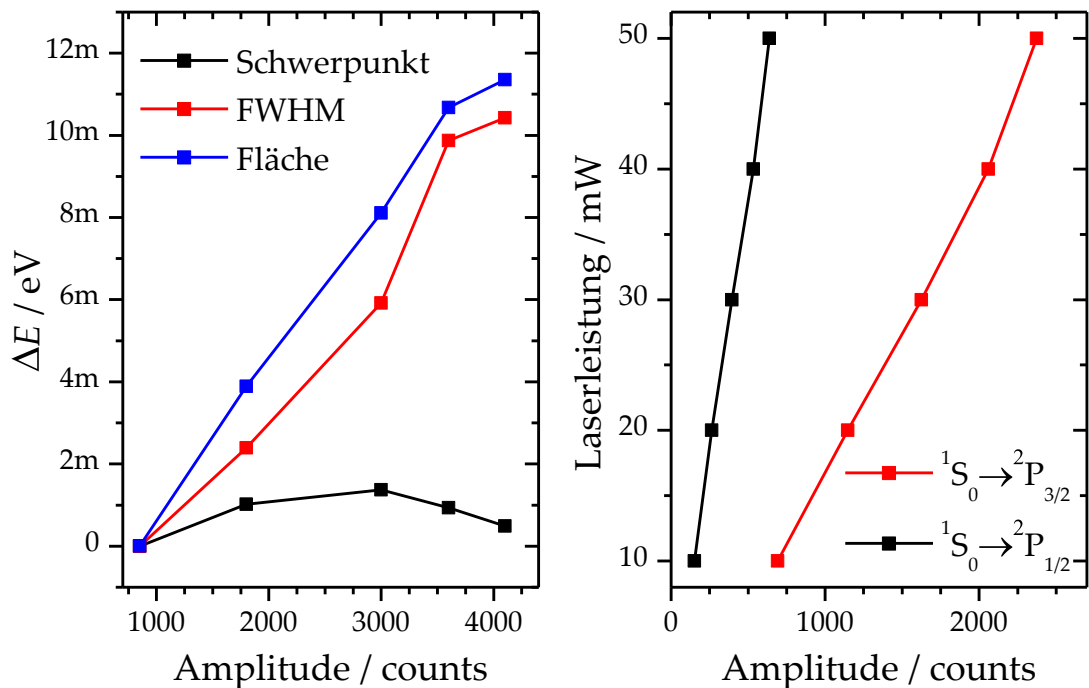
In Abb. 3.22 sind zwei verstärkte Einzelsignale des Detektors dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt das anfängliche Signal unter Verwendung der proprietären Schaltung des MCPs, die rote nach Anpassung der Schaltung. Das anfängliche MCP-Signal besaß ein hohes Maß an Überschwingern, die aufgrund der extrem hohen Zählrate des Multikanalzählers zu Mehrfachzählungen eines Ereignisses führte.



**Abb. 3.22:** Einzelsignal am Elektronendetektor mit 100X Vorverstärker (Eigenbau). Die schwarze Kurve zeigt das Signal unter Verwendung der proprietären, die rote mit einer eigenen Schaltung. Die blauen gepunkteten Linien symbolisieren die verwendeten Zeit- und Amplitudendiskriminatoren.

Diese Mehrfachzählungen führten u.a. zu stark asymmetrisch verbreiterten Photoelektronensignalen und zu Sättigungseffekten. Da außerdem die Signale eines

zweistufigen MCPs besonders starken Amplitudenschwankungen unterworfen sind, führt eine erhöhte Amplitudendiskriminierung nicht zu besseren Ergebnissen. Erst die zusätzliche Implementierung einer zeitlichen Diskriminierung (*leading edge*, Sperrzeit  $\geq 25$  ns) lieferte reproduzierbare Ergebnisse, allerdings auf Kosten der Signalintensität und damit auch auf Kosten der Messzeit. Die Lösung dieses Problems lieferte die Montage eines UHV-kompatiblen keramischen Kondensators (0.5 nF) direkt an die MCP-Anode ins UHV, die Realisierung einer konstanten Signalleiterimpedanz von  $50 \Omega$ , eine Anpassung der für den Betrieb des MCP nötigen Schaltung und der Einsatz eines speziell angepassten schnellen Vorverstärkers (Eigenbau). Die resultierende Halbwertsbreite des 100X verstärkten Einzelsignals beträgt  $\geq 2$  ns bei einer Amplitude von etwa -1 V. Die Bestimmung der zeitlichen Breite wurde limitiert durch die zeitliche Auflösung des verwendeten Oszilloskops (500 MHz).



**Abb. 3.23:** Links: Auftragung der Änderung von verschiedenen Signalparametern mit der Amplitude des Photodetachmentsignals ( $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ ) für  $\bar{I}^-$ . Rechts: Auftragung der Laserleistung gegen die Amplituden des Photodetachmentsignale des  $\bar{I}^-$ .

Da der Multikanalzähler eine Digitalisierungsstufe von eins verwendet<sup>[80]</sup>, sollte sichergestellt sein, dass die Wahrscheinlichkeit von zwei simultanen bzw. annähernd simultanen Ereignissen hinreichend gering ist, um Sättigungseffekte zu

vermeiden. Zu diesem Zweck wurde der schnelle Diskriminator auch nach dem Umbau beibehalten (Sperrzeit = 4 ns, Sperrspannung = -30 mV), um damit die durchschnittliche Zählrate pro Spektrum zu begrenzen. Mit den so gewählten Parametern konnten Sättigungseffekte weiterhin auftreten, allerdings nur für sehr hohe Teilchendichten, die nur mit wenigen Anionen realisierbar (z.B.  $\text{I}^-$ ) und durch eine einfache Verringerung der Ionenanzahl vermeidbar waren.

In Abb. 3.23 sind verschiedene Signalparameter (links) bzw. die Pumplaserleistung (rechts) gegen die Amplituden für sehr große Signale aufgetragen, um den oben genannten Punkt zu verdeutlichen. Linkerhand ist die relative Änderung des Schwerpunkts, der Halbwertsbreite und der Fläche der normierten Photodetachmentsignale für  $\text{I}^-$  ( $^1\text{S}_0 \rightarrow ^2\text{P}_{3/2}$ ) als Funktion der Signalamplitude für  $10^5$  Messungen dargestellt. Da die FWHM und die Signalfäche der normierten Signale mit der Amplitude ansteigen, ist von einer Sättigung des Multikanalzählers auszugehen. Zu beachten ist dabei, dass die Schwerpunkte der Signale trotz der Sättigung annähernd konstant ( $\Delta E \leq 1$  meV) bleiben. Rechterhand ist weiterhin die Pumplaserleistung als Funktion der Signalamplitude beider PD-Übergänge des  $\text{I}^-$  für  $10^5$  Messungen aufgetragen, und es resultieren annähernd lineare Abhängigkeiten. Die in dieser Arbeit erhaltenen Signalamplituden überstiegen selten 1000 pro  $10^5$  Photodetachmentspektren, so dass Sättigungserscheinungen keine Rolle bei der Signalaufnahme spielten.

### 3.3.3.3 Energieauflösung

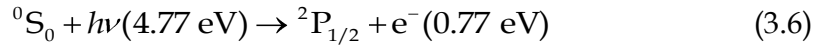
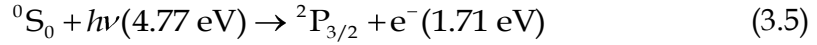
Die Auflösung des Photoelektronenspektrometers wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Den signifikantesten Einfluss besitzt die Geschwindigkeit der Anionen, die zu einer Doppler-Verbreiterung des Photoedetachmentsignals führt. Nach Cheshnovsky et al.<sup>[91]</sup> verhält sich die absolute Verbreiterung wie folgt:

$$dE_e = 4 \sqrt{\frac{m_e}{m_{\text{Ion}}} E_e E_{\text{Ion}}} \quad (3.4)$$

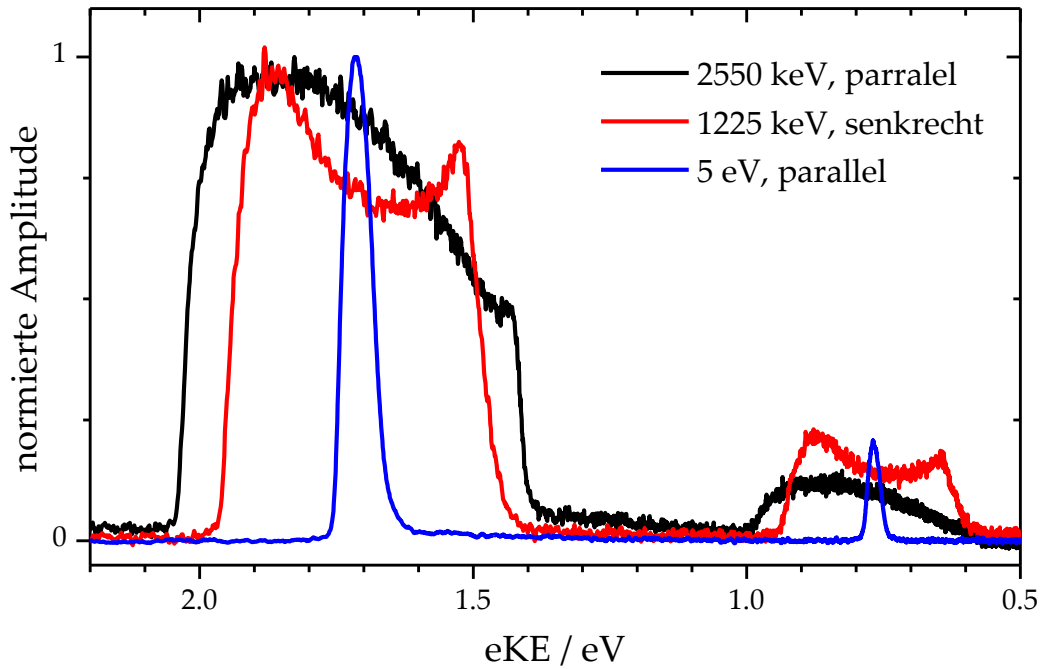
Dabei sind  $E_e$  und  $E_{\text{Ion}}$  die kinetischen Energien und  $m_e$  und  $m_{\text{Ion}}$  die Massen des Elektrons bzw. des Anions. In Abb. 3.24 ist das Photodetachmentspektrum des Iodids für unterschiedliche kinetische Anionenenergien und Laserpolarisationen dargestellt. Die Asymmetrie der Peaks resultiert aus der abnehmenden MCP-Empfindlichkeit mit fallender eKE. So sollten die Peaks bei 0.77 eV die halbe



Fläche der Peaks bei 1.71 eV besitzen, da folgende Übergänge beobachtet werden:



Für die Banden bei  $E_{\text{eKE}} \approx 2550 \text{ eV}$  kinetischer Anionenenergie resultieren Halbwertsbreiten von  $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 600 \text{ meV}$  bei  $E_{\text{eKE}} = 1.7 \text{ eV}$  und  $\Delta E_{\text{FWHM}} \approx 300 \text{ meV}$  bei  $E_{\text{eKE}} = 0.77 \text{ eV}$  in guter Übereinstimmung mit der obigen Gleichung. Weiterhin ist zu bemerken, dass die Halbwertsbreite mit der Wurzel der kinetischen Elektronenenergie (eKE) abnimmt.



**Abb. 3.24:** Photodetachmentspektrum des Iodids mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Die Messung bei  $E_{\text{eKE}} \approx 1250 \text{ eV}$  erfolgte mit senkrechter Polarisation des Lasers zum Ionenstrahl, die übrigen mit paralleler. (Übergänge:  ${}^1S_0 \rightarrow {}^2P_{3/2} + e^-$ ;  ${}^1S_0 \rightarrow {}^2P_{3/2} + e^-$ )

Eine einfache Reduktion der Anionengeschwindigkeit über die Beschleunigungseinheit ist keine Lösung zur Erhöhung der Auflösung, denn die hohen kinetischen Energien werden benötigt für eine gute Fokussierbarkeit des Strahls, für eine hohe Teilchendichte und für reduzierte Wechselwirkungen mit elektrischen Störfeldern. Daher werden die Anionen erst kurz vor der Photodetach-

mentzone in der Abbremsoptik (siehe Abschnitt 3.2.3.3) verlangsamt, wie in Abb. 3.24 für  $E_{eKE} \approx 5$  eV dargestellt. Die Halbwertsbreiten entsprechen  $\Delta E_{FWHM} \approx 57$  meV bei  $E_{eKE} \approx 1.7$  eV und  $\Delta E_{FWHM} \approx 25$  meV bei  $E_{eKE} \approx 0.77$  eV. Diese maximale Auflösung wird jedoch schon bei deutlich höheren Anionengeschwindigkeiten erreicht ( $\sim 8000$  m/s) und eine weitere Reduzierung führt zu keiner Verbesserungen. Der Grund dafür liegt in der kurzen Laserpulsdauer und der daraus resultierenden spektralen Breite von  $\Delta E_{FWHM} \approx 20$  meV (siehe Abb. 3.25), die die gleiche Größenordnung wie die maximale Auflösung besitzt und diese direkt limitiert.

Anhand der in Abb. 3.24 dargestellten Übergänge des Iodids lässt sich die Polarisationsabhängigkeit des Photodetachments für hohe Anionengeschwindigkeiten zeigen. Für eine Polarisation des Lasers senkrecht zum Ionenstrahl werden die Elektronen in Richtung des Ionenstrahls emittiert, wie an den beiden Maxima des bei  $E_{eKE} \approx 1225$  eV gemessenen Spektrums zu sehen ist. Dieser Effekt nimmt stark mit geringer werdenden kinetischen Anionenenergien ab so, dass bei Messungen mit  $E_{eKE} \approx 5$  eV kaum ein Unterschied zwischen den einzelnen Polarisationen erkennbar ist. Im Rahmen dieser Arbeit sind alle Spektren mit parallel zum Ionenstrahl ausgerichteter Probelaserpolarisation aufgenommen worden.

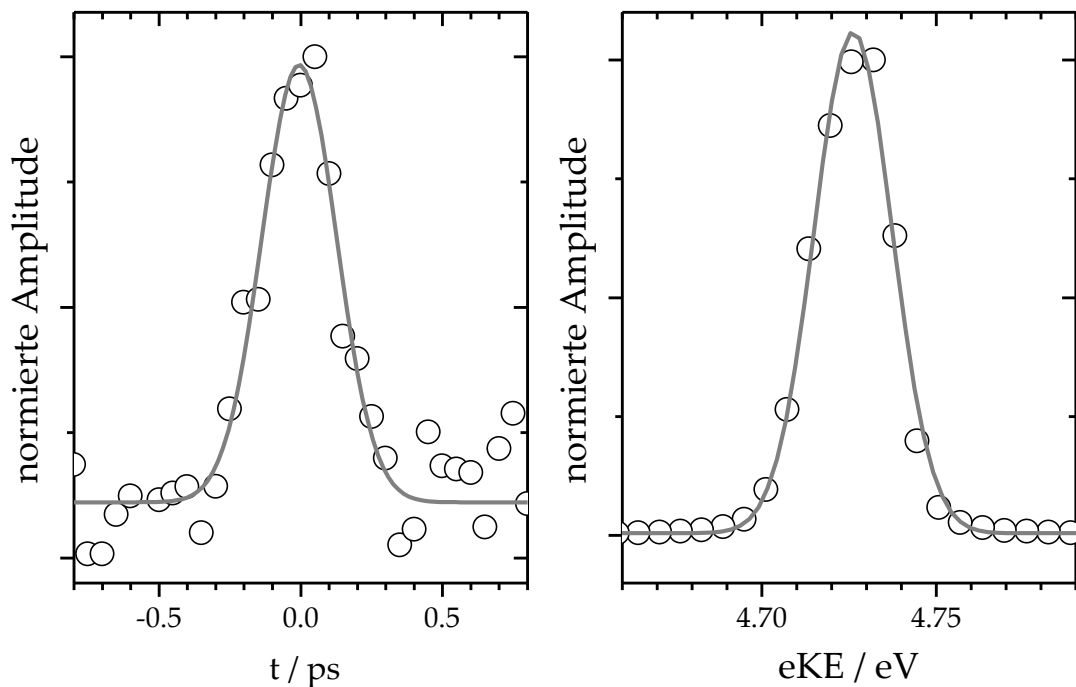
### 3.3.3.4 Zeitauflösung

Die experimentelle Zeitauflösung lässt sich analog zu anderen Pump-/Probeexperimenten mittels Autokorrelation abschätzen. Eine Bestimmung außerhalb der UHV-Kammer ist jedoch problematisch, da die zeitliche Verzögerung zwischen dem Pump- und Probepuls an jedem dispersiven Element einer Änderung unterliegt und damit der zeitliche Nullpunkt im Experiment nicht genau bestimmbar ist. Zusätzlich kommt es zu einer zeitlichen Verbreiterung der ultrakurzen Pulse an jedem dieser Elemente, selbst bei der Reflektion von beschichteten Spiegeln. Aus diesen Gründen ist es notwendig die Zeitauflösung und den Nullpunkt in der UHV-Kammer zu bestimmen. Dazu wurden zeitaufgelöste Messungen des Zweiphotonen-Photodetachment (above threshold detachment, ATD<sup>[99]</sup>) am Iodid unter Verwendung der Fundamentalen (780 nm, 1.59 eV) und der dritten Harmonischen (260 nm, 4.77 eV), vorgenommen. Sind die Pulse zeitlich separiert, kommt es nur zum Photodetachment durch die drit-

te Harmonische. Sobald die Pulse zeitlich überlappen, werden Elektronen mit um 1.59 eV höherer eKE emittiert. Dieses Signal ist proportional zur Faltung der zeitlichen Einhüllenden von Pump- und Probepuls:

$$I_e(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{1.59 \text{ eV}}(t) \cdot I_{1.59 \text{ eV}}(t - \Delta t) dt \quad (3.7)$$

Die Abhängigkeit des resultierenden Kreuzkorrelationssignals von dem zeitlichen Pulsüberlapp ist in Abb. 3.25 dargestellt. Die angepasste Gaußfunktion liefert eine Halbwertsbreite von  $\sim 300$  fs und eine experimentelle Zeitauflösung von  $\sim 210$  fs. Der Vorteil dieser Methode ist die Bestimmung der Parameter am Ort des Experiments und wurde üblicherweise vor den Messungen zur Bestimmung des zeitlichen Nullpunkts durchgeführt.



**Abb. 3.25:** Links: Kreuzkorrelation der Laserpulse (FWHM = 300 fs). Rechts: Spektrum des Probepulses (FWHM = 25 meV).

### 3.3.3.5 Kalibrierung

Die Messung mit der TRPD-PES Anlage liefert Elektronenflugzeiten. Diese gilt es im Nachhinein in Energien umzuwandeln. Da jedoch die genaue Flugstrecke nicht ermittelbar ist und Störungen wie z.B. Stöße mit dem Restgas nicht quanti-

fiziert werden können, ist es nötig, die kinetische Energie der Elektronen bereits zu kennen und in Relation zur gemessenen Flugzeit zu setzen.

Eine Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers erfolgt idealerweise über die Linien atomarer Übergänge, die zum einen sehr schmalbandig sind und zum anderen über wohlbekannte Elektronenaffinitäten<sup>[58, 100-101]</sup> sowie Anregungsenergien (Spin-Bahn-Kopplungskonstanten<sup>[102]</sup>) verfügen. Unter Verwendung von vollständig halogenierten Methanderivaten, sogenannten Freonen, (CF<sub>3</sub>I, CF<sub>2</sub>BrCl, CCl<sub>4</sub>) können im Experiment sehr intensive Halogenid-Ionenstrahlen erzeugt werden, die mit dem verfügbaren UV-Laserpuls  $E_{\text{hv}} = 4.769 \text{ eV}$  Photoelektronen mit wohldefinierten kinetischen Energien  $E_{\text{eKE}}$  liefern.

**Tab. 2:** Elektronenaffinitäten<sup>[58, 100-101]</sup> und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten<sup>[102]</sup> für die in dieser Arbeit relevanten Halogene.

	Elektronenaffinität / meV ${}^2\text{P}_{3/2} \leftarrow {}^1\text{S}_0$	Spin-Bahn-Kopplung / meV ${}^2\text{P}_{1/2} \leftarrow {}^2\text{P}_{3/2}$
<b>Fluor</b>	<b>3401.1895(25)</b>	<b>50.1071</b>
<b>Chlor</b>	<b>3612.724(27)</b>	<b>109.40</b>
<b>Brom</b>	<b>3363.5880(20)</b>	<b>456.912</b>
<b>Iod</b>	<b>3059.038(10)</b>	<b>942.671</b>

Zur Kalibration des Experiments ist vor allem das Iodid verwendet worden, da es über eine große Spin-Bahnkopplung verfügt und sich damit ein großer Teil des aufnehmbaren Spektrums abdecken lässt. Als relevante Fehlerquellen kommen in Frage:

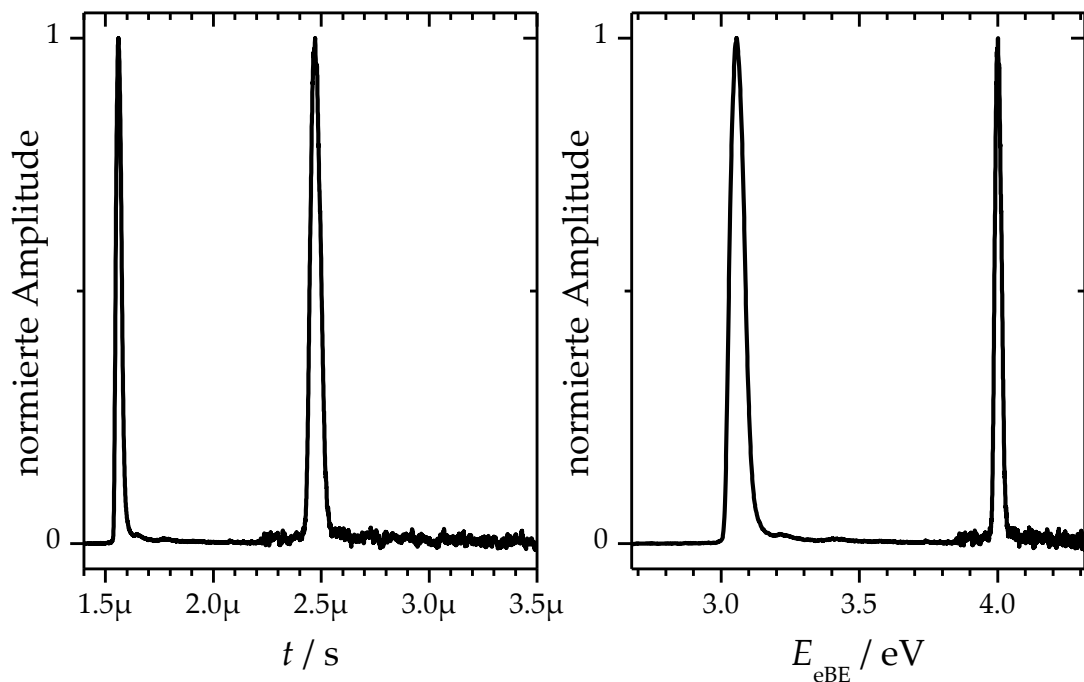
1. die Driftstrecke, da die Verwendung der magnetischen Flasche zu veränderten Trajektorien der Elektronen führt und weil der Laser nicht jeden Tag exakt auf eine identische Position justiert werden kann ( $x_0$ ).
2. die kinetische Energie, durch elektrische Felder innerhalb des Spektrometers, Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Photodetachmentzeitpunktes sowie Stöße mit dem Restgas ( $E_0$ ).

Die Kalibrierung verläuft nach folgender Gleichung. Es wird üblicherweise die Elektronenbindungsenergien  $E_{\text{eBE}}$  bestimmt:

$$E_{\text{eBE}} = E_{\text{hv}} - E_{\text{eKE}} + E_0 \quad (3.8)$$

$$E_{\text{eBE}} = E_{\text{hv}} - \frac{1}{2} m_e \frac{(x + x_0)^2}{t^2} + E_0 \quad (3.9)$$

Dabei sind  $m_e$  die Elektronenmasse,  $x$  die Flugstrecke und  $t$  die Flugzeit. Die Parameter  $E_0$  und  $x_0$  werden durch Anpassen der Gleichung an experimentell ermittelte Ankunftszeiten bestimmt. In Abb. 3.26 sind Photodetachmentspektren von Iodid vor und nach der Kalibration im gleichen Datenfenster dargestellt:

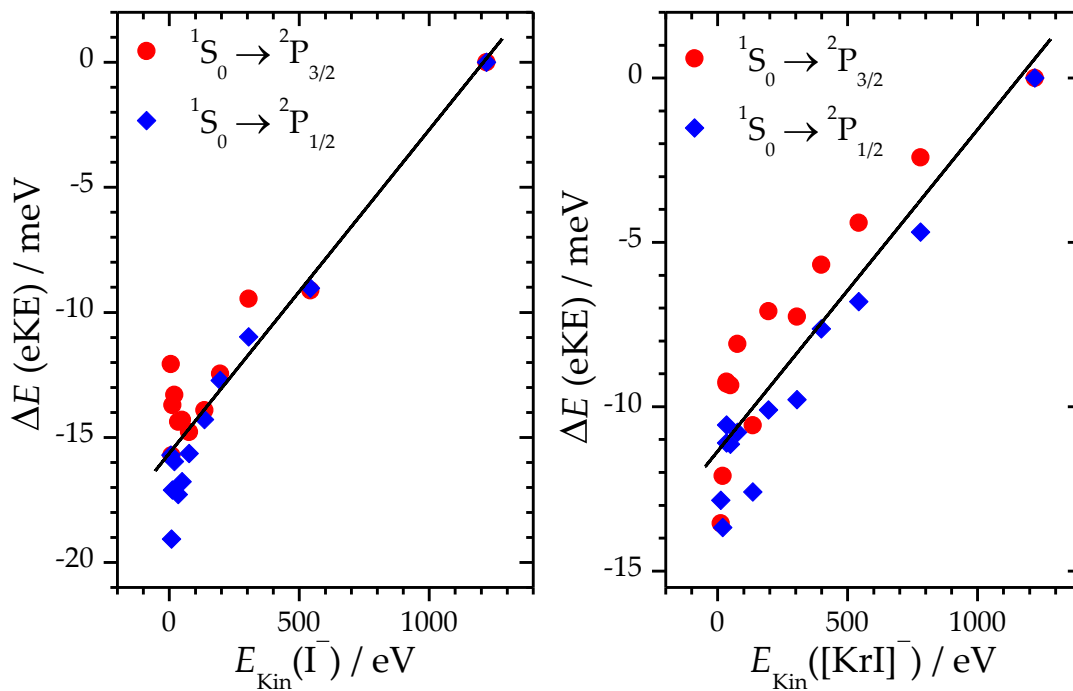


**Abb. 3.26:** Untergrundkorrigierte Photodetachmentspektren von Iodidanionen; die Normierung erfolgte auf beide Peaks.

Die Aufnahme der Kalibrationsspektren erfolgte zweimal pro Tag, jeweils nach der Justage und Optimierung aller relevanter, experimenteller Parameter und nach vollendeter Messung. Unterschieden sich die resultierenden Elektronenbindungsenergien um mehr als 5 meV, wurden die Messreihen verworfen und zu einem späteren Zeitpunkt erneut aufgenommen (typisch < 3 meV). Ließ man nach einem Umbau oder einer Vakuum-Störung im UHV-Teil genug Zeit verstreichen und heizte sorgsam aus, belief sich der übliche Unterschied auf < 3 meV. Die Bestimmung der VDEs verläuft automatisiert über eine selbst angelegte Routine, indem die Daten eingelesen, der Hintergrund subtrahiert, das

Signal geglättet (10-50X), auf beide Peaks normiert und die Schwerpunkte oberhalb einer Basislinie von 10% bestimmt werden.

Einen Effekt, den es zu beachten gilt, ist die beobachtete Abhängigkeit der eKE von der kinetischen Energie der Anionen. Zur Quantifizierung dieses Effekts wurden die PD-PES Spektren von  $\text{I}^-$  und dessen erstem Kryptoncluster bei unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten aufgenommen. Die resultierenden Abweichungen der VDEs bzw. eKEs sind in Abb. 3.27 für beide Spezies als Funktion der kinetischen Energie der Anionen aufgetragen:



**Abb. 3.27:** Auftragung der relativen Änderung der kinetischen Elektronenenergie als Funktion der kinetischen Anionenenergie für  $\text{I}^-$  und  $[\text{KrI}]^-$ .

$\Delta E$  zeigt demnach eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Anionengeschwindigkeit und nimmt mit steigender Clustermasse ab. Für den Quotienten der Steigungen resultiert:

$$\frac{x(\text{I}^-)}{x(\text{KrI}^-)} = 1.30 = \sqrt{\frac{m(\text{KrI}^-)}{m(\text{I}^-)}} = \frac{v(\text{I}^-)}{v(\text{KrI}^-)} \quad (3.10)$$

Um eine korrekte Kalibration zu ermöglichen, müssen die Geschwindigkeiten der Kalibrationsmessungen an die im Experiment verwendeten Geschwindig-

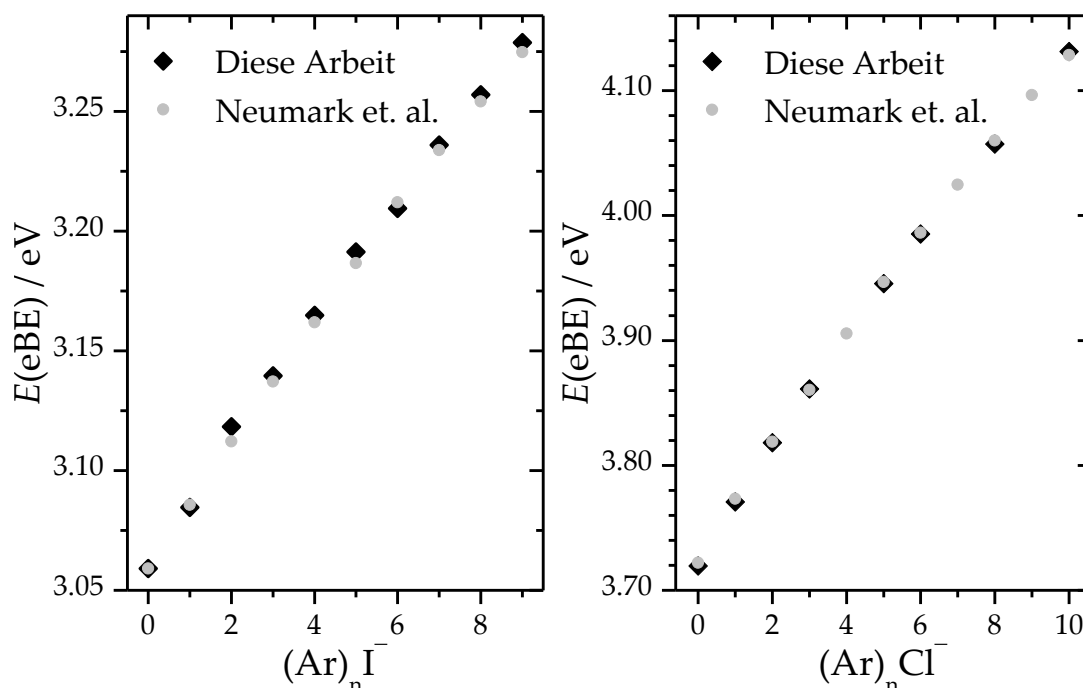
keiten angepasst werden. Diese Art der Untersuchung liefert zusätzliche Informationen darüber, ob das Photodetachment an einem optimalen Punkt innerhalb der magnetischen Flasche ausgeführt wird. Anfänglich war dies nicht der Fall, und die resultierenden Abhängigkeiten waren größer und keineswegs linear. Dieses Problem wurde behoben, indem der optimale Punkt im Magnetfeld ausfindig gemacht und unter Verwendung von zwei an der Anlage montierten Blenden festgelegt worden ist. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden üblicherweise bei einer Geschwindigkeit von  $\sim 8000$  m/s bezüglich der abgebremsten Anionen realisiert.

### 3.3.3.6 Validierung

Zur Validierung der experimentellen Daten wurden die Clusterreihen von  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ ,  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  und  $[\text{Ar}_n\text{Cl}]^-$  aufgenommen und mit bereits in der Gruppe von D. Neumark<sup>[25, 28]</sup> publizierten verglichen. Bei den publizierten Daten handelt es sich um mittels ZEKE (*zero electron kinetic energy*) bestimmte bzw. mittels PDTP (*partially discriminating threshold photodetachment*) angenäherte EAs. In dieser Arbeit sind jedoch, streng genommen, VDEs bestimmt worden. Die resultierenden EAs bzw. VDEs sind für zwei der drei verwendeten Systeme in Abb. 3.28 dargestellt.

Für das System  $[\text{Xe}_n\text{I}]^-$  konnte von Pivonka et al.<sup>[61]</sup> mittels konventioneller PD-PES gezeigt werden, dass die adiabatischen und vertikalen Detachment-Energien innerhalb der verwendeten experimentellen Auflösung ( $\Delta E_{\text{EA}} = 0.25\text{--}3.5$  meV,  $\Delta E_{\text{VDE}} = 8\text{--}10$  meV) nahezu übereinstimmen. Die Erklärung dafür liegt in einer nur geringen Geometrieänderung als Folge des Photodetachements<sup>[61]</sup> für diese nur schwach interagierenden Systeme, wie die ZEKE-Untersuchungen an zahlreichen diatomaren Spezies zeigen konnten<sup>[24, 26-27, 29, 103]</sup>. Die größte Abweichung der bestimmten VDEs resultiert aus dem Unvermögen, die Zustände  $X\ 1/2$  und  $I\ 3/2$  gesondert aufzulösen; ein Problem, das nicht für den  $\text{II}\ 1/2$  (I,Br,Cl) gilt (siehe Abb. 4.1). Die energetischen Aufspaltungen der Zustände  $X\ 1/2$  und  $I\ 3/2$  nimmt in der Reihe von  $[\text{XeI}]^-$  ( $\Delta E = 7.4$  meV) über  $[\text{KrI}]^-$  ( $\Delta E = 6.6$  meV) nach  $[\text{ArI}]^-$  ( $\Delta E = 4.6$  meV) ab, zeigt sich relativ unabhängig vom verwendeten Halogenid  $[\text{ArCl}]^-$  ( $\Delta E = 4.5$  meV),  $[\text{KrBr}]^-$  ( $\Delta E = 6.7$  meV) und ist mit der verwendeten Energieauflösung nicht darstellbar. Dieser Befund sollte, unter der Annahme von vergleichbaren Übergangswahrscheinlichkeiten, zu

einer im Vergleich zur EA um einige meV bzw. den halben Aufspaltungsbetrag versetzten VDE hin zu höheren Energien führen (siehe Abb. 3.28). Unter Verwendung von bekannten EAs für die jeweils zweiatomigen Spezies ist eine Korrektur dieser Abweichung möglich (siehe Abschnitt 1.1.1), worauf allerdings in der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde aufgrund der untergeordneten Rolle dieses Effekts im Vergleich zu der maximal erreichbaren energetischen Auflösung von etwa  $\Delta E \approx 20$  meV bedingt durch die ultrakurzen Pulse.



**Abb. 3.28:** Vergleich der eigenen, nicht korrigierten VDEs in den neutralen Grundzustand der Cluster mit publizierten, mittels ZEKE bestimmten Elektronenaffinitäten<sup>[25, 29]</sup>.

Die resultierenden nicht korrigierten VDEs sind für zwei der drei zur Validierung verwendeten Systeme in Abb. 3.28 dargestellt. Die mittlere Standardabweichung zu den publizierten Daten für 25 untersuchte Cluster beträgt  $\leq 3$  meV, und die maximale Abweichung beträgt 8 meV. Dieser Vergleich der experimentellen Daten zeigt, dass die oben gemachten Annahmen auch für die verwendeten Systeme ihre Gültigkeiten besitzen und somit EAs direkt mit VDEs verglichen werden können. Unter Berücksichtigung der publizierten Daten, inklusive Fehler, wird der eigene auf  $\Delta E \leq 10$  meV abgeschätzt.



# Kapitel 4 PD-PES an anionischen Halogen-Edelgas-Clustern

---

In der vorliegenden Arbeit sind Photodetachmentmessungen an den folgenden anionischen Halogen-Edelgas-Clustern jeweils bis zum Abschluss der ersten Solvatationsschale ( $n(\text{RG})_{\text{max}} = 7-20$ ), durchgeführt worden:  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ ,  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ ,  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ ,  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ . Das Ziel dieser Arbeit war es, die relativen Unterschiede der Solvatationsenergien massenabhängig zu untersuchen und mit aus in dieser Arbeit durchgeführten theoretischen Simulationen zu vergleichen. Die erhaltenen PD-PES Spektren liefern jeweils VDEs in den elektronischen Grund-, als auch in den ersten angeregten Zustand der neutralen Cluster. Da die Geometrien der betrachteten Systeme nach dem PD-PES-Übergang kaum eine Änderung erfahren<sup>[26, 53, 61]</sup>, stimmen die gemessenen VDEs mit den entsprechenden EAs bzw. ADEs im Rahmen der experimentellen Abweichungen überein (siehe Abschnitt 3.3.3.6). Die Berechnungen der EAs und ADEs erfolgten auf der Grundlage des von Yourshaw et al.<sup>[28]</sup> entwickelten Ansatzes, beruhend auf experimentellen Paarpotentialen und unter Berücksichtigung von nicht-paarweisen additiven Wechselwirkungen.

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode zur theoretischen Beschreibung der Ergebnisse gegeben. Anschließend werden die Ergebnisse der Clustermessungen sowie der Kalkulationen, nach fallender Halogenidmasse geordnet, präsentiert und im letzten Teil verglichen sowie diskutiert.

## 4.1 Simulation der untersuchten Systeme

---

Die Einführung in die elektronischen Eigenschaften der Edelgashalogencluster erfolgte bereits im Grundlagenteil (Abschnitt 2.2.3) und wird an dieser Stelle nur kurz zusammengefasst. So beruhen die energetischen Abstände der neutralen Edelgashalogenclusterpotentiale auf, vereinfacht gesagt, einer Kombination von zwei Aufspaltungsprozessen. In Abb. 4.1 sind schematisch die resultierenden Potentiale für ein beliebiges  $[(RG)_nX]^-$  System dargestellt sowie die zur Beschreibung nach Yourshaw et al.<sup>[28]</sup> notwendigen Variablen eingeführt. Die Spin-Bahn-Koppelung  $\Delta E_{SO}$  entspricht dabei näherungsweise der energetischen Differenz  $\Delta E_{X-II}$  zwischen den Zuständen  $X 1/2$  und  $II 1/2$  und bildet damit den ersten Prozess. Der zweite Prozess beruht auf der anisotropen Wechselwirkung der Solvationsschale mit dem Halogenid und führt zur energetischen Differenz  $\Delta E_{X-I}$  zwischen den  $X 1/2$  und  $I 3/2$  Potentialen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen der betrachteten Systeme basieren auf einem von Yourshaw et al.<sup>[28]</sup> entwickelten Ansatz. Dieser besteht im Prinzip aus experimentellen Paarpotentialen, gekoppelt mit nicht-paarweisen additiven Wechselwirkungen. Der erwähnte Ansatz bewies in mehreren Arbeiten für zahlreiche Cluster seine Gültigkeit<sup>[23, 25, 53, 61]</sup> und ist in diesen bereits mehrfach detailliert dargestellt sowie diskutiert worden. Auf eine erneute Wiederholung der sehr umfangreichen Präsentation jener Methode wird an dieser Stelle verzichtet und auf die vorhergehenden Arbeiten verwiesen. Gegenüber dem ursprünglichen Verfahren wurden allerdings einige Modifikationen vorgenommen. Zunächst sind bei der Berechnung der Clusterenergien die Wechselwirkungsenergien am günstigsten paarweise zu erfassen, d.h. zwischen Halogenid bzw. Halogen und den Edelgasatomen sowie zwischen den Edelgasatomen untereinander. Experimentelle Paarpotentiale sind für viele der hier besprochenen Cluster sowohl in der anionischen als auch in der neutralen Situation bekannt. Einige Fälle stellen sich jedoch als problematisch dar. Dies gilt besonders für die stärker interagierenden Systeme  $[(RG)_nF]^-$ , wie in den entsprechenden Abschnitten diskutiert werden wird.

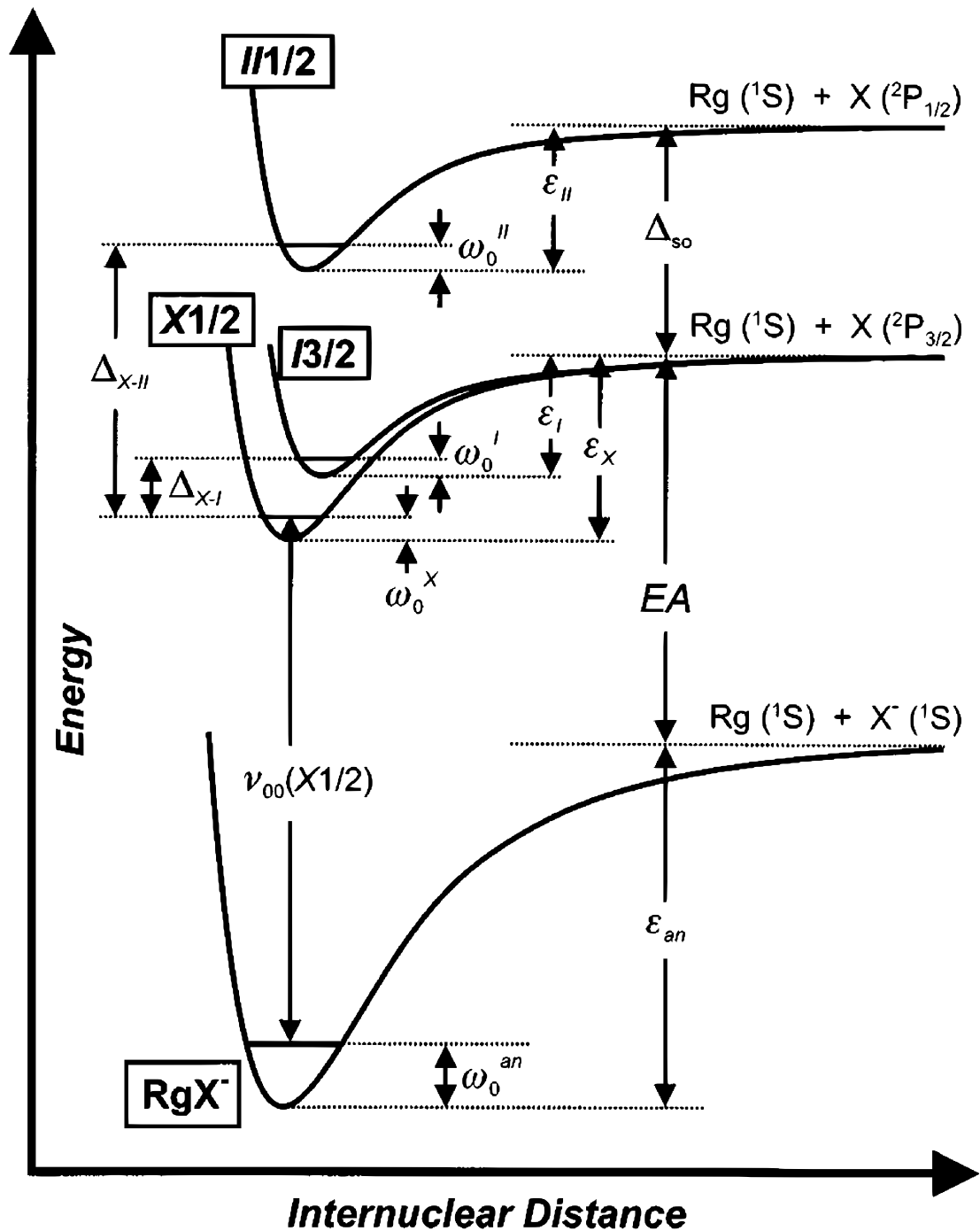
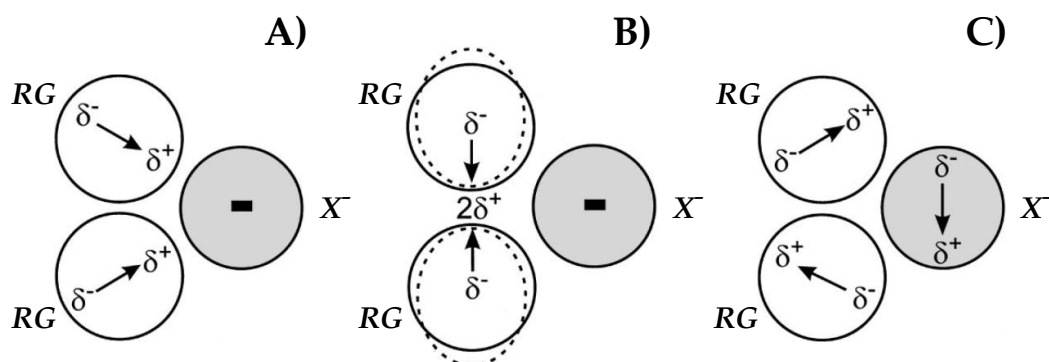


Abb. 4.1: Darstellung der Potentiale für ein beliebiges Halogen-Edelgas-System  $[RgX^-]/[RgX]$  als Erweiterung zu Abb. 2.4, sowie die zur Beschreibung dieser Systeme notwendigen Variablen nach<sup>[29]</sup>. Abgebildet sind die energetischen Beziehungen des anionischen sowie der neutralen Clusterzustände, die in dieser Arbeit untersucht wurden.

Für die Neutralcluster muss die Anisotropie der Wechselwirkung des Halogenatoms mit den Edelgasatomen berücksichtigt werden, die sich, vereinfacht ausgedrückt, aus dem p-Charakter des Radikalelektrons ergibt. In einer diatomaren Situation und unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung führt dies zu einem  $^2\Sigma$  und einem  $^2\Pi$  Zustand; eine befriedigendere Darstellung muss jedoch sowohl die Spin-Bahn-Aufspaltung als auch die polyatomare Situation berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.2.3). Yourshaw et al.<sup>[28, 53]</sup> folgten hierbei dem Modell von Lawrence und Apkarian<sup>[104]</sup>, die temperaturabhängige Emissionsspektren von Iod in kristallinem Xe bzw. Kr unter Berücksichtigung der nicht additiven, anisotropen Paarinteraktionen untersuchten. Für die hier vorgestellten Ergebnisse wurde eine einfachere Lösung gefunden. Die Eigenwerte des von Lawrence und Apkarian formulierten Problems in der  $|Jm_j\rangle$ -Basis unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zu erhalten, die an anderer Stelle im Detail dargelegt werden wird<sup>[105]</sup>.

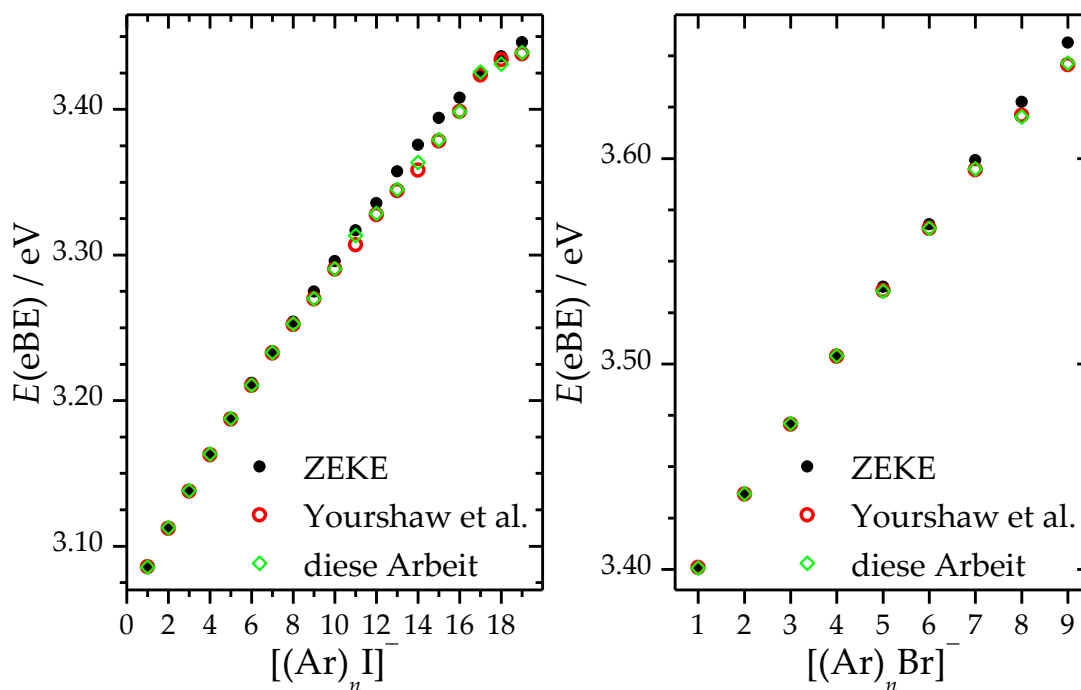


**Abb. 4.2:** Schematische Darstellung ausgewählter Mehrkörperwechselwirkungen für einen beliebigen  $[(RG)_2X]^-$ -Cluster nach Lenzer et al.<sup>[25]</sup>. A) Nichtadditive induktive Effekte führen zur Abstoßung zweier induzierter Dipole; tritt nur für das Anion auf. B) Austausch-Quadrupol-Effekt führt zur Anziehung zwischen der Halogenidladung und dem Austausch-Quadrupol der Edelgasatome; tritt nur für das Anion auf. C) Axilrod-Teller Tri-Dipol-Dispersion, repulsiv in dem hier gezeigten triangulären Fall und attraktiv in einer linearen Konstellation; tritt immer auf. Der ausschlaggebende Effekt ist die Destabilisierung des anionischen Clusters durch nicht-additive Induktion.

Der Einfluss nicht-additiver bzw. nicht-paarweiser Wechselwirkungen ist für eine exakte Berechnung nicht vernachlässigbar. Yourshaw et al. ließen in ihrem Ansatz die nicht-additive Induktion (Abb. 4.2 A), die ladungsinduzierten Austausch-Quadrupol-Effekte (Abb. 4.2 B, nur Anion), die nicht ladungsinduzierten

Dispersionsmultipol-Effekte (nur Anion) und die Axilrod-Teller-Wechselwirkung dreier Dipole (Abb. 4.2 C, in beiden Fällen) einfließen, die schematisch am Beispiel eines beliebigen dreiatomaren Clusters  $[(RG)_2X]^-$  in Abb. 4.2 dargestellt sind. Multipolwechselwirkungen von höherer Ordnung, wie z.B. die Dipol-Dipol-Quadrupol-Interaktion, sowie weitere Dreikörperwechselwirkungen wurden in den Simulationen aufgrund von nur sehr geringen Einflüssen auf die resultierenden ADEs nicht berücksichtigt<sup>[25]</sup>.

Die nicht-additiven induktiven Wechselwirkungen, die dem ausschlaggebenden Effekt für die Destabilisierung des anionischen Clusters entsprechen, stellten sich dabei als aufwendigster Teil der Berechnungen heraus. Dies wurde bereits von Yourshaw et al. festgestellt und entsprechend bis zu den letzten Schritten der Geometrieoptimierung auf ein einfacheres Modell zurückgegriffen. Diese Schwierigkeiten konnten durch Verwendung linear-algebraischer Methoden ausgeräumt werden, so dass in der vorliegenden Arbeit nicht auf ein einfacheres Modell ausgewichen werden musste. Eine detaillierte Beschreibung dieses Vorgehens soll an anderer Stelle erfolgen<sup>[105]</sup>.



**Abb. 4.3:** Von Yourshaw et al.<sup>[28]</sup> gemessene (ZEKE / PDTP) sowie berechnete und in dieser Arbeit berechnete Elektronenaffinitäten als Funktion der Clustergröße für zwei zur Validierung verwendeter Systeme.

Zur Geometrieoptimierung der verschiedenen Cluster wurde auf die von Yourshaw et al. verwendete *simulated annealing*-Methode verzichtet und stattdessen von der Geometrie des um ein Atom kleineren Neutralclusters ausgehend eine lokale Minimumgeometrie für das Anion gesucht. Dazu wurde an systematisch ausgewählten Positionen das neue Edelgasatom platziert und jeweils eine Gradienten-Optimierung (Verfahren des steilsten Abstiegs) durchgeführt. Hierbei wurde in allen Fällen, für die von Yourshaw et al. Daten vorgelegt wurden, Übereinstimmungen bis auf eventuelle Rundungsfehler erzielt. Die einzigen signifikanten Ausnahmen bilden die Abweichungen von  $\Delta E = 6.4$  meV für  $[\text{Ar}_{11}\text{I}]^-$  und  $\Delta E = 5.3$  meV für  $[\text{Ar}_{14}\text{I}]^-$ , die allerdings, wie in Abb. 2.4 dargestellt ist, besser die entsprechenden experimentellen Elektronenaffinitäten wiedergeben. Bei der Ermittlung der Nullpunktschwingungsenergie wurde die harmonische Näherung verwendet, d.h. die Hesse-Matrix des jeweiligen Clusters aufgestellt und diagonalisiert, um die Normalmoden und -frequenzen zu erhalten. Yourshaw et al. lösten hierfür, um diagonale Anharmonizitäten der einzelnen Normalmoden zu erfassen, für jede Normalmode die eindimensionale Schrödingergleichung mit Hilfe einer *discrete variable representation* (DVR)-Methode. Da bei den zur Verfügung stehenden Vergleichswerten keine systematische Abweichung gegenüber den rein harmonischen Werten gefunden wurde, ist von diesem Schritt abgesehen worden.

## 4.2 Ergebnisse

---

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der betrachteten Systeme, geordnet nach Halogenen, dargestellt. Vorab wird jeweils die Präparation der gewünschten Clusterreihen besprochen und die resultierenden Massenspektren gezeigt. Anschließend werden die Ergebnisse der PD-PES-Spektren sowie die der unternommenen Simulationen in Auftragungen der absoluten Solvatationsenergieunterschiede als Funktion von  $n(\text{RG})$  dargestellt. Für eine detaillierte Beschreibung der Durchführung sei auf Abschnitt 3.3 verwiesen. An dieser Stelle kommt es nur zu einer kurzen Zusammenfassung. Die Laserwellenlänge betrug jeweils 260 nm (4.769 eV), die Polarisation des Laserstrahls war senkrecht zur Ionenflugrichtung gewählt und die Pulsenergie entsprach  $E_{\text{Puls}} = 40\text{-}60$  meV ( $\sim 200$  fs, 920 Hz). Die anfängliche Clusterenergie betrug  $E_{\text{kin}} = 1200\text{-}2500$  eV und

die Geschwindigkeit jedes untersuchten Clusters wurde kurz vor dem Photodetachment auf  $v_{\text{abb}} \approx 8000$  m/s zur Steigerung der energetischen Auflösung verringert. Es wurden üblicherweise  $5\text{-}50 \cdot 10^4$  Spektren aufgenommen, jeweils mit Laser- sowie Clusterstrahl und nur mit dem Laser- bzw. Clusterstrahl. Alle gemessenen PD-PES-Spektren sind auf die Signale der  $\text{I}^-$ -Banden kalibriert worden. Diese wurden jeweils am Anfang und Ende eines Messtages mit den gleichen Parametern aufgenommen. Ergab sich dabei ein Fehler von  $\Delta E < 3$  meV, kam es zu einer Wiederholung der Messungen. Da die Untersuchung einer Clusterspezies üblicherweise einige Wochen dauerte, konnte mit der obigen Methode die Konsistenz einer Datenreihe sichergestellt werden.

Zu beachten ist die z.T. deutlich unterschiedliche Qualität der in den nächsten Abschnitten gezeigten Spektren. Dies ist zum einen systemisch bedingt. So fällt z.B. der Photodetachmentquerschnitt in der Reihe  $\text{I}^- \rightarrow \text{F}^-$  stark ab<sup>[106]</sup>, was geringere PD-PES Signale zur Folge hat. Weiterhin fällt die Signalintensität während das Hintergrundrauschen zunimmt, als Folge der Anzahl an Isotopen eines Systems ( $\sim 1$  für  $[\text{Ar}_1\text{I}]^-$ ,  $\sim 14$  für  $[\text{Xe}_1\text{Cl}]^-$ ), aufgrund der verringerten Ionendichte im Interaktionsvolumen und vielfach verbreiterten Clusterpulslänge. Der andere Grund liegt in der Natur der gestellten Aufgabe, die TRPD-PES-Anlage fertigzustellen. Die ersten Untersuchungen erfolgten direkt nach erfolgreicher Inbetriebnahme der Anlage und parallel zu zahlreichen Neu- bzw. Umbaumaßnahmen (siehe Kapitel 3), die auf eine Verbesserung der Messbedingungen abzielten. So konnte z.B.  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$  erst gegen Ende der Arbeit gemessen werden, und es resultierten PD-PES Signale von ähnlicher Amplitude und halber FWHM wie für das erstgemessene, vergleichbar leicht zu messende  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ -System.

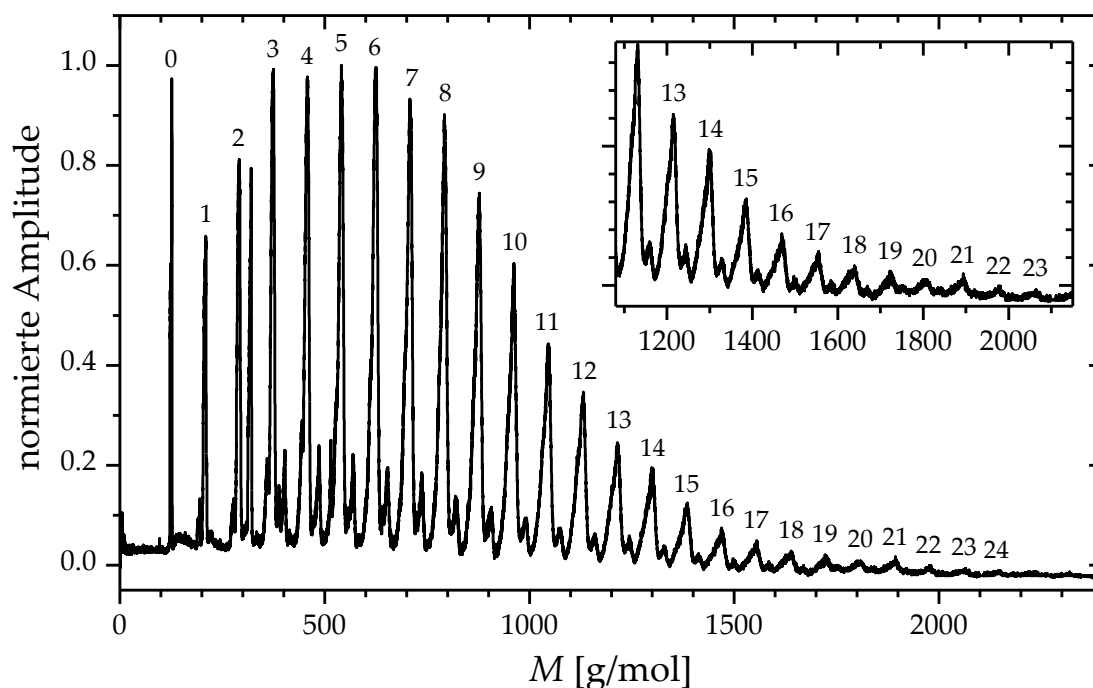
### 4.2.1 Iod-Edelgascluster

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0\text{-}19$ ) präsentiert, die von besonderer Bedeutung für die Messungen der zeitaufgelösten Photodissoziation des  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  sind (siehe Kapitel 5). Die PD-PES Untersuchungen an  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0\text{-}19$ ) bzw.  $[\text{Xe}_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Xe}) = 0\text{-}14$ ) sind bereits u.a. von Yourshaw<sup>[28, 103]</sup> et al. bzw. Lenzer et al.<sup>[23-24, 61]</sup> durchgeführt worden.  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$  ist zur Validierung des aufgebauten Systems verwendet worden (siehe Abschnitt 3.3.3.6) und wird deshalb an dieser Stelle verkürzt dargestellt. Die für die Simulationen benutzten Paarpotentiale und Mehrkörper-Wechselwirkungsparameter

der neutralen sowie anionischen Cluster stammen z.T. von Yourshaw et al.<sup>[28]</sup> für  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$  und Zhao et al.<sup>[103]</sup> für  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  sowie den dort genannten Referenzen. Die Edelgaspaaipotentialien für Ar und Kr wurden den Arbeiten von Aziz et al.<sup>[107-108]</sup> entnommen. Die atomaren Polarisierbarkeiten stammen aus dem CRC *Handbook*<sup>[109]</sup> (Dipol) sowie von Sastri et al.<sup>[110]</sup> (Quadrupol) und die effektiven Elektronenanzahlen sowie Dispersionskoeffizienten von Koutselos et al.<sup>[111]</sup>.

#### 4.2.1.1 Clustererzeugung

Die  $[(\text{Ar})_n\text{I}]^-$  bzw.  $[(\text{Kr})_n\text{I}]^-$ -Cluster wurden unter Expansion einer vorab hergestellten Mischung aus 8.3 mbar bzw. 10.3 mbar  $\text{CF}_3\text{I}$  (Sigma Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), 3.5 bar Helium (5.0) und 15 bar Argon bzw. Krypton (5.0) bei einem Differenzdruck von  $\Delta p = 8$  bar ins Vakuum und dortiger Kreuzung mit einem Elektronenstrahl (800 eV, 1.2 mA) präpariert. Das resultierende, für große Clustermassen optimierte,  $[(\text{Kr})_n\text{I}]^-$ -Massenspektrum ist in Abb. 4.4 dargestellt.



**Abb. 4.4:** Gemessenes  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

Zu erkennen ist die relativ saubere zeitliche Trennung der einzelnen Cluster. Die hauptsächlichen Störungen beruhen auf Cluster des Vorläufermoleküls  $[\text{Kr}_n(\text{CF}_3\text{I})]^-$ . Die Amplituden dieser Störungen erwiesen sich als sehr sensibel

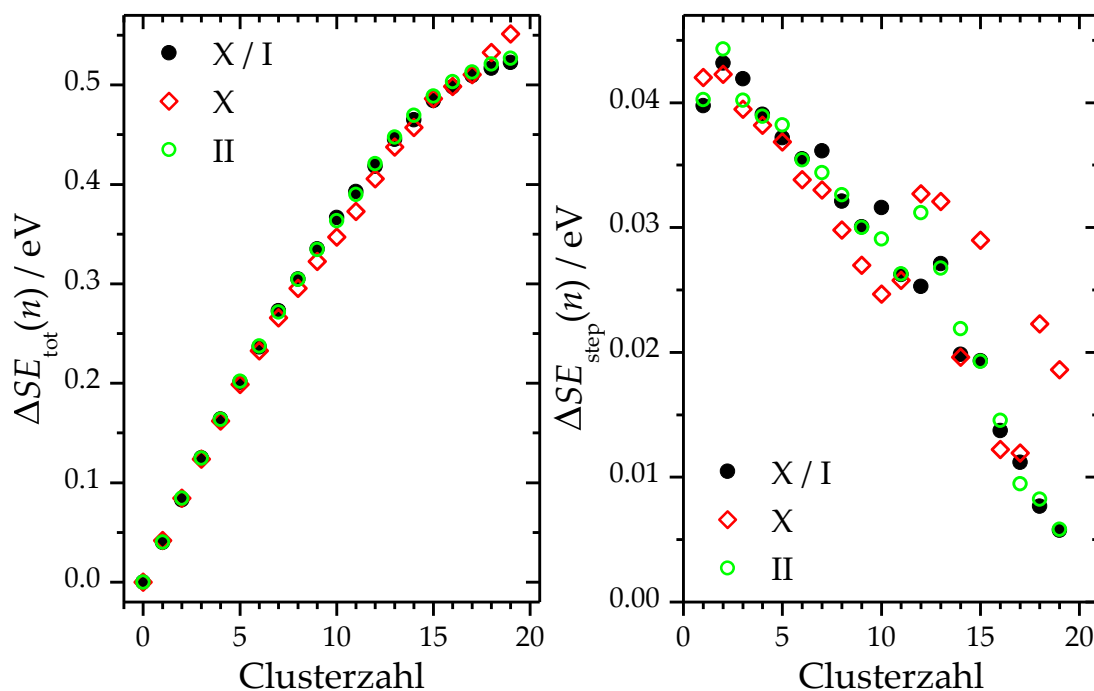


gegenüber der Konzentration des Vorläufermoleküls, welche genau angepasst werden musste und für Systeme von stärkerer elektrostatischer Interaktion erhöht werden konnte. Magische Zahlen sind nicht eindeutig auszumachen. Einzig für  $n(\text{Kr}) = 14$  resultiert eine etwas größere Intensität im Vergleich zu den umgebenden Clusterpeaks. Das Spektrum zeigt den für große Cluster optimierten Fall. Besondere Abhängigkeiten zeigte diese Art der Optimierung gegenüber den elektrostatischen Ablenk- sowie Fokussiereinheiten aber vor allem gegenüber dem Beschleunigungs- relativ zum Düsenöffnungszeitpunkt, also der Flugzeit im Molekularstrahl. So resultierten große Signale kleiner Cluster bei kurzen Flugzeiten ( $\sim 350 \mu\text{s}$ ) und großer Cluster bei langen Flugzeiten ( $\sim 650 \mu\text{s}$ ).

#### 4.2.1.2 PD-PES Spektren

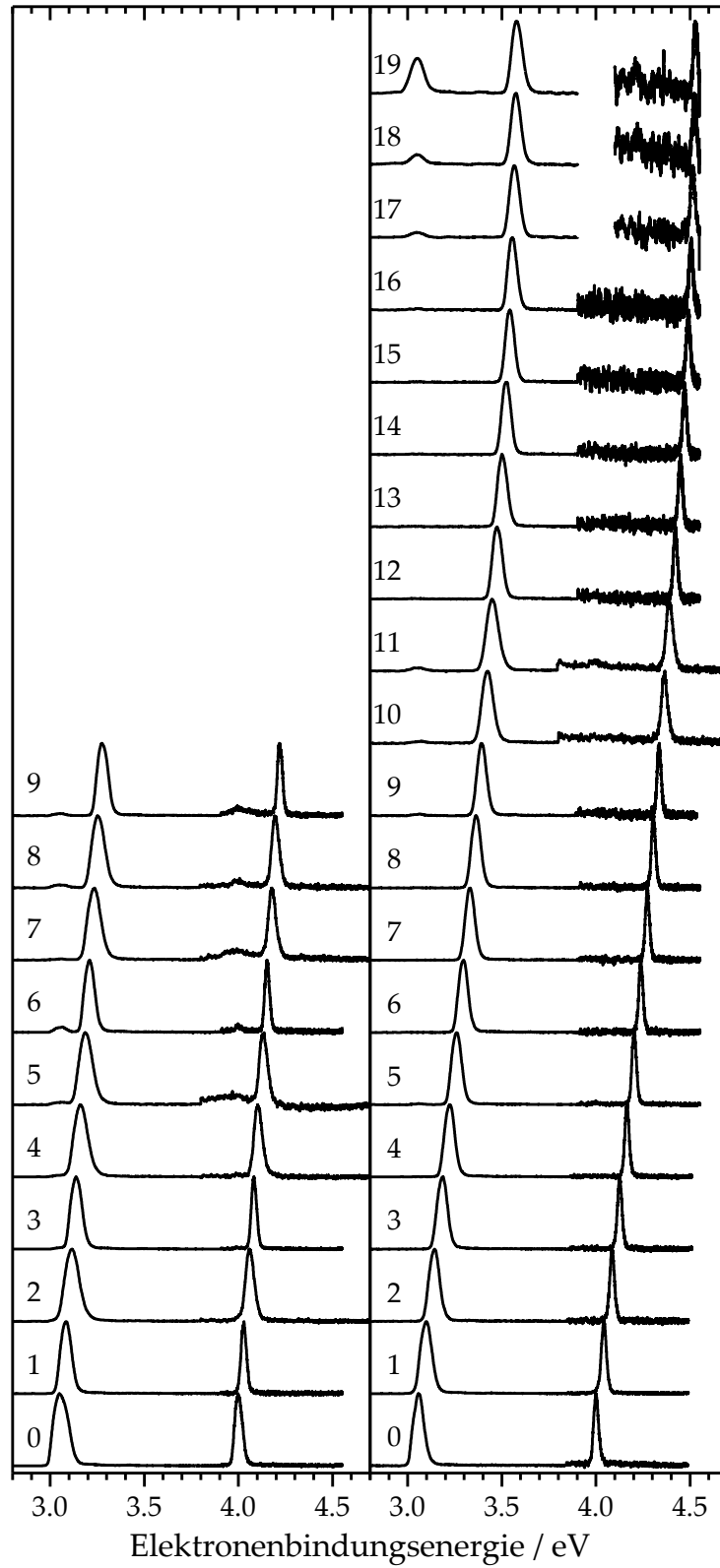
In Abb. 4.6 sind die bei einer Laserwellenlänge von 260 nm (4.769 eV) gemessenen PD-PES Spektren für  $[(\text{Ar})_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-9$ ) und  $[(\text{Kr})_n\text{I}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-19$ ) in einem energetischen Bereich von  $E_{\text{eBE}} = 2.8-4.7$  eV dargestellt. Die beiden Banden resultieren aus dem Photodetachment vom anionischen in die  $X\ 1/2 / I\ 3/2$  und  $II\ 1/2$  neutralen Zustände der korrespondierenden Cluster (siehe Abb. 4.1). Die stärkere Solvation des Anions im Vergleich zum neutralen Molekül führt zu einer steigenden Differenz zwischen den Zustandspotentialen und damit zu einer Verschiebung der Spektren zu höheren Elektronenbindungsenergien. Unter der Annahme, dass die Übergangsdipolmomente für alle drei Übergänge vergleichbar sind, sollte das Verhältnis der Signalintegrale etwa 2:1 betragen. Dies wird allerdings nicht beobachtet, aufgrund der abnehmenden MCP Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen. Stattdessen kommt es zu einer drastischen, instrumentell bedingten Abnahme der Signalamplitude ab  $E_{\text{eKE}} \geq 0.5$  eV, und somit werden beide Banden normiert dargestellt. Das verstärkte Rauschen bei hohen Bindungsenergien beruht zum einen auf der Austrittsarbeit  $\Delta E \approx 4.5$  eV des verwendeten Edelmetalls, was zu vielen Hintergrundelektronen führt und aus der Tatsache, dass die zeitliche Signalbreite mit dem Quadrat der energetischen skaliert. So resultiert üblicherweise für einen Peak bei  $E_{\text{eBE}} \approx 3.0$  eV ( $\text{I}^-$ ) eine FWHM von  $\sim 30$  ns und bei  $E_{\text{eBE}} \approx 4.5$  eV ( $[\text{Kr}_{19}\text{I}]^-$ ) eine FWHM von  $\sim 500$  ns. Die weiteren Banden, die in den Spektren für große Cluster auftreten, stammen von  $\text{I}^-$  (3.059 eV, 4.002 eV) und resultieren wahrscheinlich aus einem vollständigen Zerfall der jeweiligen Cluster während

der langen Flugzeit (10-160  $\mu\text{s}$ ), induziert durch schnelle Schaltvorgänge.



**Abb. 4.5:** Absolute (links) sowie schrittweise (rechts) Solvationsenergieunterschiede für das System  $[\text{Kr}_n]^-$   $n = 0-19$  mit  $\Delta E = 10$  meV. X / I und II entsprechen den experimentell und X den theoretisch gewonnenen Daten für die jeweiligen Zustände.

Zur Verdeutlichung der auftretenden Trends sind die absoluten sowie die schrittweisen Solvationsenergien in Abb. 4.5 als Funktion der Clustergröße für X / I, II und die simulierten Werte für X aufgetragen. Eine vollständige Auflistung der experimentellen VDEs ist in Tab. 5 und Tab. 6 im Anhang gegeben.  $\Delta SE_{\text{tot}}$  zeigt für X / I und II einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer Differenz (II - X / I) von  $\sim 0$  meV, die ab  $n(\text{Kr}) \geq 11$  auf  $\sim 4$  meV zunimmt, so dass von einer nur geringen zustandsspezifischen Abhängigkeit der Solvation ausgegangen werden kann. Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft in etwa kontinuierlich, ändert allerdings bei  $n(\text{Kr}) = 14$  ihre Steigung. Dies deutet auf einen ersten Schalenabschluss hin ( $n(\text{Ar}) = 17^{[28]}$ ,  $n(\text{Xe}) = 12^{[23]}$ ), der durch das Massenspektrum sowie durch die Simulationen bestätigt wird. Aus den Geometrieberechnungen resultiert ein weiterer Schalenabschluss bei  $n(\text{Kr}) = 15$ , unter leichter Aufweitung des mittleren Bindungsabstände ( $\bar{a}_{\text{IKr}} \approx 4.25$  Å), und erst ab  $n(\text{Kr}) = 16$  wird die nächste Solvationschale populiert ( $\bar{a}_{\text{IKr}} \approx 5.7$  Å). Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt sehr gut wieder.



**Abb. 4.6:** PD-PES Spektren von  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$  (links) und  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  (rechts) bei  $E_{\text{hv}} = 4.769$  eV. Eine Normierung erfolgte für beide Banden.

## 4.2.2 Brom-Edelgascluster

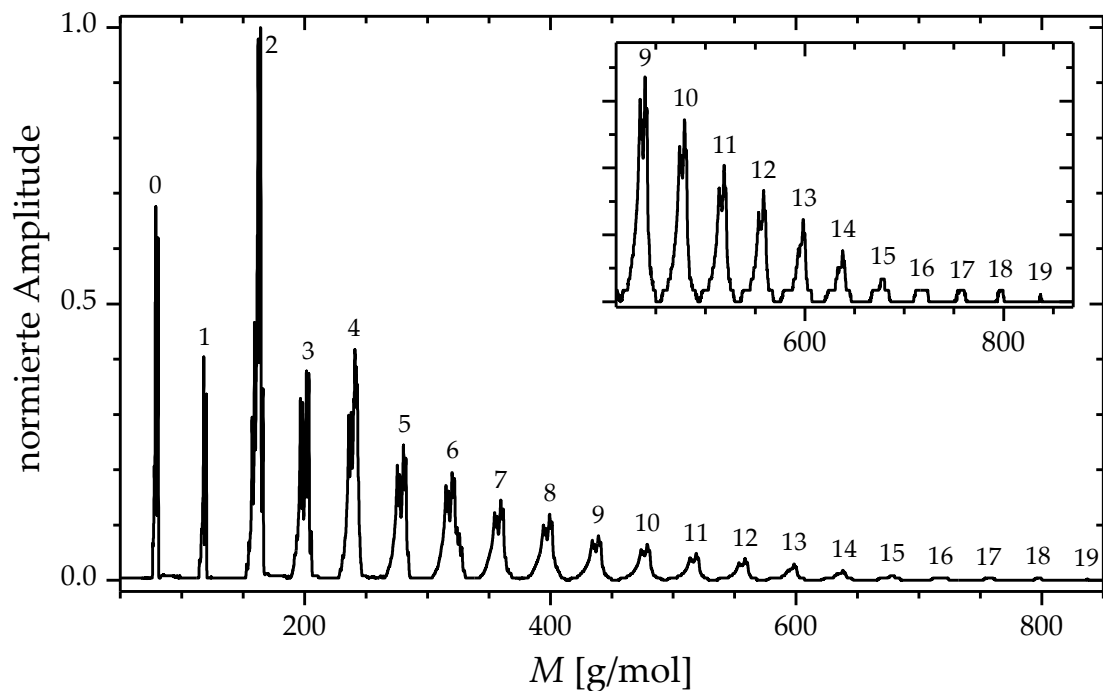
In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-19$ ),  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-16$ ) und  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Xe}) = 0-27$ ) präsentiert. Die PD-PES Untersuchungen an  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-9$ ) sind bereits von Yourshaw et al.<sup>[28, 103]</sup> für die ersten neun Cluster durchgeführt worden und wurden zur Validierung des aufgebauten Systems verwendet (siehe Abschnitt 3.3.3.6). Die Xenonreihe ist erst gegen Ende der Arbeit aufgenommen worden und zeigt eindrucksvoll, dass qualitativ hochwertige PD-PES Spektren von Clustern möglich sind, obwohl sie im Massenspektrum keine nennenswerte Intensität aufweisen. Die für die Simulationen verwendeten atomaren Polarisierbarkeiten sowie die Paarpotentiale der neutralen sowie anionischen Cluster stammen von Yourshaw et al.<sup>[28-29]</sup> für  $[\text{Ar}_1\text{Br}]$ ,  $[\text{Kr}_1\text{Br}]$  und  $[\text{Xe}_1\text{Br}]$  sowie den dort genannten Referenzen. Die aus ZEKE Messungen ermittelte Topftiefe (126.92 meV) für  $[\text{Xe}_1\text{Br}]$  führte zu einer starken, linearen Abweichung von den hier gezeigten Daten, so dass die empirische Topftiefe von Cappelletti et al.<sup>[112]</sup> (142 meV), unter Beibehaltung der sonstigen Potentialform, Verwendung fand. Die Edelgaspaarpotentiale für Xenon wurden der Arbeit von Dahm et al.<sup>[113]</sup> entnommen. Alle weiteren atomaren Polarisierbarkeiten stammen von Kumar et al.<sup>[114]</sup> (Dipol) bzw. Hättig et al.<sup>[115]</sup> (Quadrupol), und die Dispersionskoeffizienten sowie die effektiven Elektronenanzahlen von Koutselos et al.<sup>[111]</sup>.

### 4.2.2.1 Clustererzeugung

Die  $[(\text{Ar})_n\text{Br}]^-$ ,  $[(\text{Kr})_n\text{Br}]^-$  bzw.  $[(\text{Xe})_n\text{Br}]^-$ -Cluster wurden unter Expansion einer vorab hergestellten Mischung aus  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  (ABCR,  $\geq 99\%$ ) und dem gewünschten Edelgas bei einem Differenzdruck von  $\Delta p = 6-10$  bar ins Vakuum und dortiger Kreuzung mit einem Elektronenstrahl (800 eV, 1.2 mA) gewonnen. Dieses Freon zeigte sich gegenüber den üblichen Vorläufern ( $\text{CH}_x\text{Br}_x$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{Br}_2$ ) als überlegene Wahl aufgrund des geringen Dampfdrucks ( $p = 2.294$  bar bei  $20^\circ\text{C}$ <sup>[116]</sup>), der Reaktionsträgheit und nicht zuletzt aufgrund der hohen Produktausbeute. Die Mischungen bestanden aus 10.0 mbar  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  mit 50 bar Ar für  $[(\text{Ar})_n\text{Br}]^-$ , 17.0 mbar  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  mit 11.5 bar Kr und 50 bar Ar für  $[(\text{Kr})_n\text{Br}]^-$  sowie 10.0 mbar  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  mit 11.5 bar Xe und 50 bar Ar für  $[(\text{Xe})_n\text{Br}]^-$ .

Das daraus resultierende, für große Clustermassen optimierte,  $[(\text{Ar})_n\text{Br}]^-$ -

Massenspektrum ist in Abb. 4.7 dargestellt. Zu erkennen ist die relativ saubere zeitlich, Trennung der einzelnen Cluster. Die hauptsächlichen Störungen beruhen auf Argonvielfachen des Vorläufermoleküls. Die Amplituden dieser Störungen erwiesen sich als sehr sensibel gegenüber der Konzentration des Vorläufermoleküls, welche genau angepasst werden musste und für Systeme von stärkerer elektrostatischer Interaktion erhöht werden konnte. Magische Zahlen sind für  $[(\text{Ar})_n\text{Br}]^-$  kaum auszumachen; lediglich die Verringerung der Signalamplitude ab  $n(\text{Ar}) \geq 14$  ist signifikant.



**Abb. 4.7:** Gemessenes  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

Abb. 4.8 zeigt das für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Kr})_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum. Die magische Zahlen sind, wenn auch nur schwach ausgeprägt,  $n(\text{Kr}) = 3,6,9,12,15$ . Nach  $n(\text{Kr}) \geq 12$  erfährt die weitere Signalamplitude eine deutliche Verringerung

Abb. 4.9 zeigt das für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Xe})_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum. Die magischen Zahlen sind  $n(\text{Xe}) = 10,12$ . In dem System kommt es zu einer beträchtlichen Verringerung der Amplitude nach  $n(\text{Xe}) \geq 12$ .

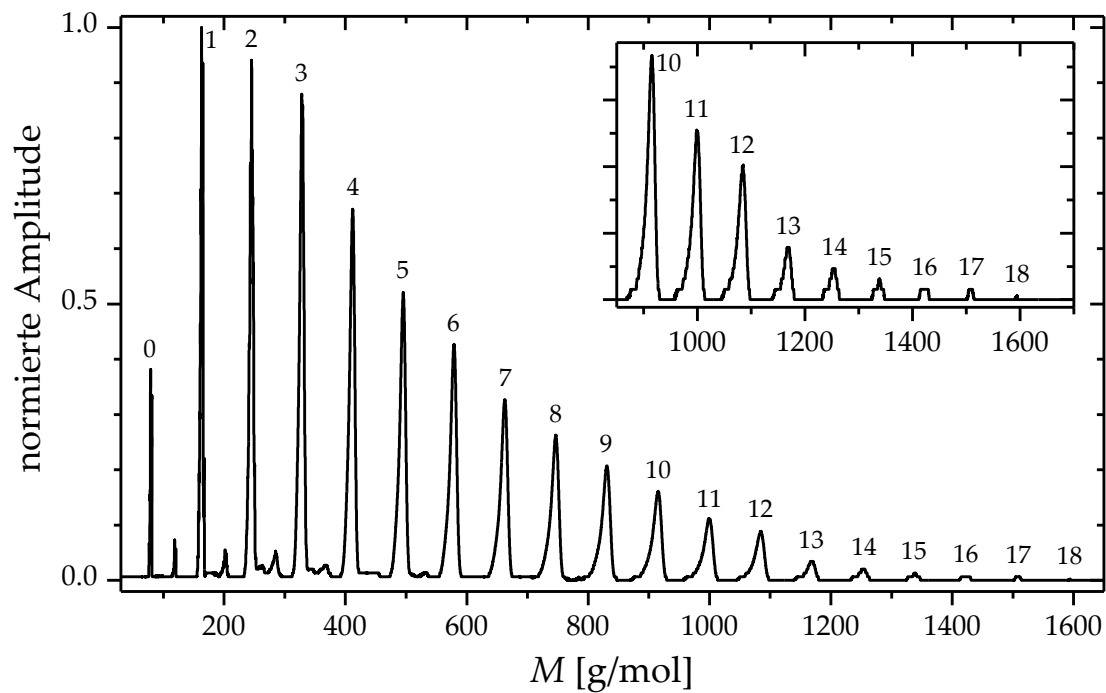


Abb. 4.8: Gemessenes  $[\text{Kr}_n \text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

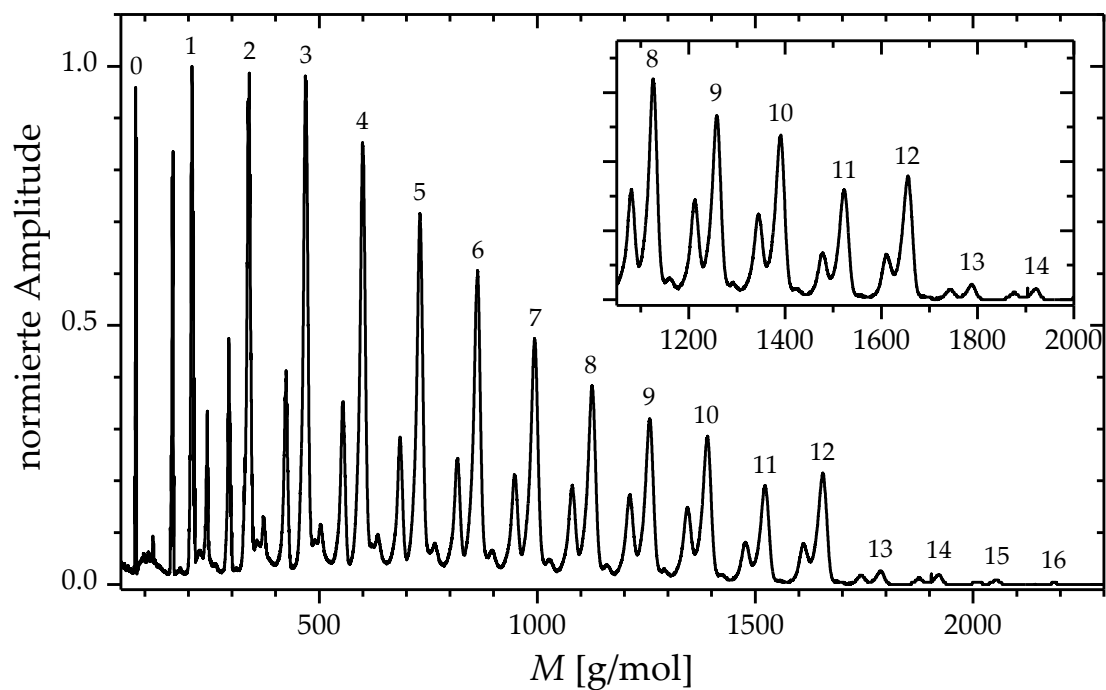


Abb. 4.9: Gemessenes  $[\text{Xe}_n \text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

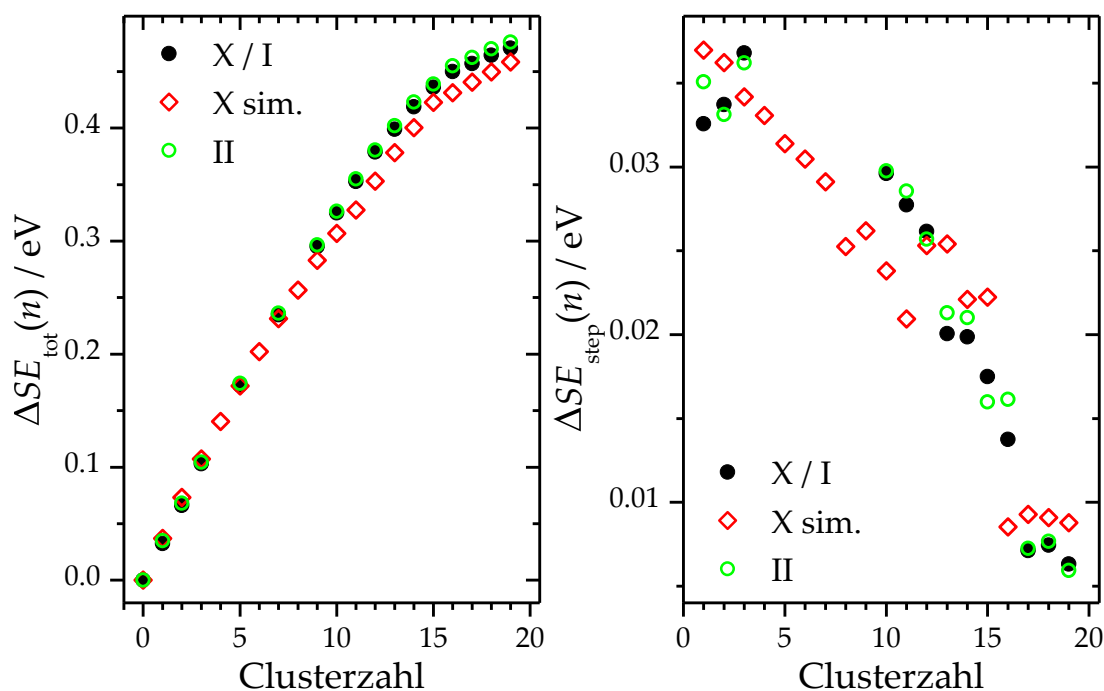
### 4.2.2.2 PD-PES Spektren

In Abb. 4.13 sind die bei einer Laserwellenlänge von 260 nm (4.769 eV) gemessenen PD-PES-Spektren für  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-19$ ),  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-16$ ) und  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  ( $n(\text{Xe}) = 0-27$ ) in einem energetischen Bereich von  $E_{\text{cBE}} = 3.1-4.8$  eV dargestellt. Die beiden Banden resultieren aus dem Photodetachment vom anionischen in die  $X\ 1/2 / I\ 3/2$  und  $II\ 1/2$  neutralen Zustände der entsprechenden Cluster (siehe Abb. 4.1) analog zu  $[\text{RG}_n\text{I}]^-$ , mit dem Unterschied der höheren EA (3.364 eV) und niedrigeren Spin-Bahn-Kopplung (457 meV) für Brom (siehe Tab. 2). Die Normierung erfolgte auf beide Banden aus Gründen der Anschaulichkeit. Die ausgeprägtere Solvatation des  $\text{Br}^-$  im Vergleich zum  $\text{I}^-$  führt zu einer schneller steigenden Differenz zwischen den Zustandspotentialen und damit zu einer verstärkten Verschiebung der Spektren zu höheren Elektronenbindungsenergien. Für große Cluster werden jeweils weitere Strukturen in den PD-PES-Spektren sichtbar, die auf einer teilweisen Überlagerung mit  $[\text{RG}_n(\text{CF}_2\text{ClBr})]^-$  beruhen. Eine ausreichende Separation beider Spezies war jedoch für alle untersuchten Cluster gegeben, u.a. auch weil sich die PD-PES-Spektren deutlich unterscheiden (siehe Abb. 3.21).

Zur Verdeutlichung der auftretenden Trends sind die absoluten sowie die schrittweisen Solvatationsenergien in den folgenden Abbildungen als Funktion der Clustergröße für  $X / I, II$  und die simulierten Werte für  $X$  aufgetragen. Eine vollständige Auflistung der experimentellen VDEs ist in Tab. 5 und Tab. 6 im Anhang gegeben. Für  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  für  $X / I$  und  $II$  einen ähnlichen Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ) von  $\sim 2$  meV, die ab  $n(\text{Ar}) \geq 12$  auf  $\sim 5$  meV ansteigt, so dass von einer nur geringen zustandsspezifischen Abhängigkeit der Solvatation ausgegangen werden kann (siehe Abb. 4.10). Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft etwa kontinuierlich, ändert bei  $n(\text{Ar}) = 14$  ihre Steigung und kommt ab  $n(\text{Ar}) = 17$  vollständig zum Erliegen. Dies deutet auf einen Schalenabschluss bei  $n(\text{Ar}) = 14$  hin, der durch die Simulationen und das Massenspektrum bestätigt wird.

Die Geometrieberechnungen zeigen für  $[\text{Ar}_{14}\text{Br}]^-$  eine geschlossene, symmetrische Struktur mit einem mittleren Bindungsabstand von  $\bar{a}_{\text{BrAr}} \approx 3.95$  Å. Die nächsten beiden Argonatome eröffnen die zweite Solvatationsschale, unter leichter Verzerrung der zugrundeliegenden Atomanordnung, mit nur leicht verlän-

gerten Bindungsabständen von  $a_{\text{BrAr}} \approx 4.25 \text{ \AA}$  und  $a_{\text{BrAr}} \approx 4.35 \text{ \AA}$ . Ab  $[\text{Ar}_{17}\text{Br}]^-$  werden alle weiteren Argonatome mit deutlich größeren Abständen  $a_{\text{BrAr}} \approx 5.4 \text{ \AA}$  hinzugefügt. Dieser Befund passt exzellent zu den experimentellen Beobachtungen. Weiterhin geben die berechneten Werte für die EA den Verlauf der Messwerte insgesamt sehr gut wieder, und die ab  $n(\text{Ar}) = 9$  signifikante Abweichung führt zu geringeren Energiewerten.



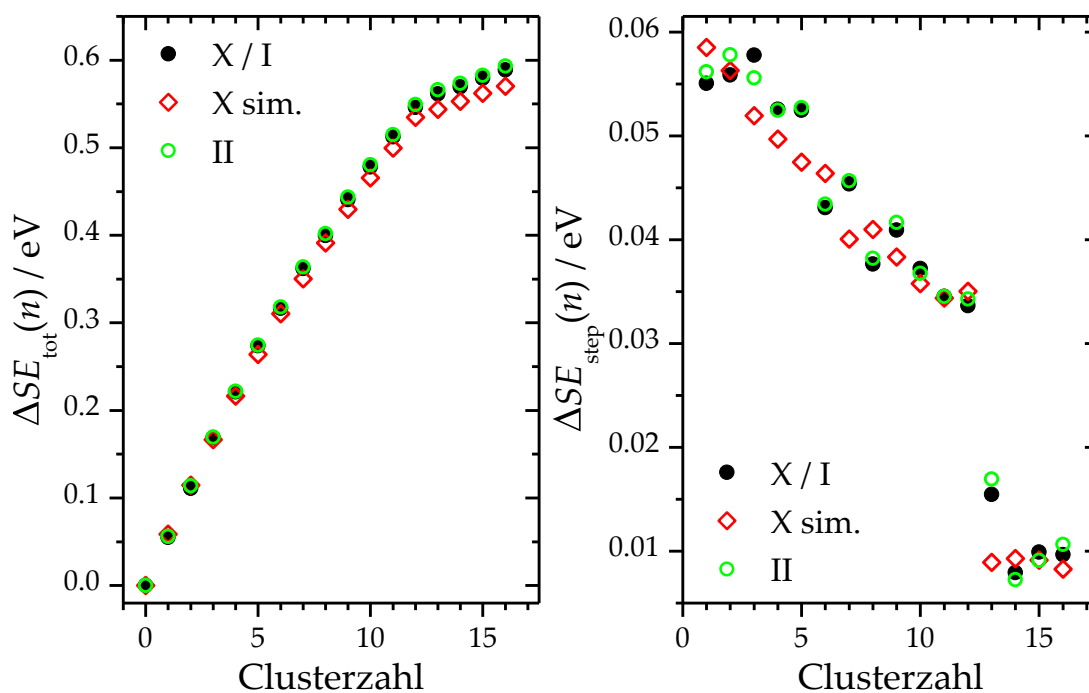
**Abb. 4.10:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$   $n = 0-19$ .

Für  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  für  $X/I$  und  $II$  einen ähnlichen Verlauf mit einer Differenz ( $II - X/I$ ), die ab  $n(\text{Kr}) \geq 5$  kontinuierlich von  $\sim 0-4 \text{ meV}$  ansteigt, so dass von einer nur geringen zustandsspezifischen Abhängigkeit der Solvation ausgegangen werden kann (siehe Abb. 4.11). Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft etwa kontinuierlich bis  $n(\text{Kr}) = 12$ , ändert daraufhin sehr deutlich ihre Steigung und kommt für  $n(\text{Kr}) = 14$  zum Erliegen (siehe Abb. 4.11). Dies deutet auf einen ersten Schalenschluss bei  $n(\text{Kr}) = 12$  hin, der durch das Massenspektrum sowie durch die Simulationen bestätigt wird.

Die Geometrieberechnungen zeigen für  $[\text{Kr}_{12}\text{Br}]^-$  eine sehr symmetrische Ikosaederstruktur mit einem mittleren Bindungsabstand von  $\bar{a}_{\text{BrKr}} \approx 3.90 \text{ \AA}$ . Das nächste Kr eröffnet die zweite Solvationschale im  $[\text{Kr}_{13}\text{Br}]^-$  mit einem deutlich



längeren Bindungsabstand von  $a_{\text{BrKr}} \approx 6.2 \text{ \AA}$ . Für  $[\text{Kr}_{14}\text{Br}]^-$  kommt es statt der weiteren Addition zu einem erneuten, leicht asymmetrischen Schalenschluss mit  $\bar{a}_{\text{BrKr}} \approx 3.9\text{-}4.3 \text{ \AA}$ . Diese Geometrie bildet die strukturelle Grundlage für das weitere Clusterwachstum. So resultiert für  $[\text{Kr}_{16}\text{Br}]^-$   $\bar{a}_{\text{BrKr}} \approx 3.9\text{-}4.3 \text{ \AA}$  für  $n(\text{Kr}) = 1\text{-}14$  und  $a_{\text{BrKr}} \approx 5.5 \text{ \AA}$  für die beiden Kryptonatome auf der zweiten Schale. Die ermittelten Geometrien passen damit ausgezeichnet zu den gemachten Beobachtungen und nur die Bindungslänge für  $n(\text{Kr}) = 13$  sollte, laut den experimentellen Daten, etwas geringer ausfallen. Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt sehr gut wieder und erst für die zweite Solvatationsschale kommt es zu einer signifikanten Abweichung.

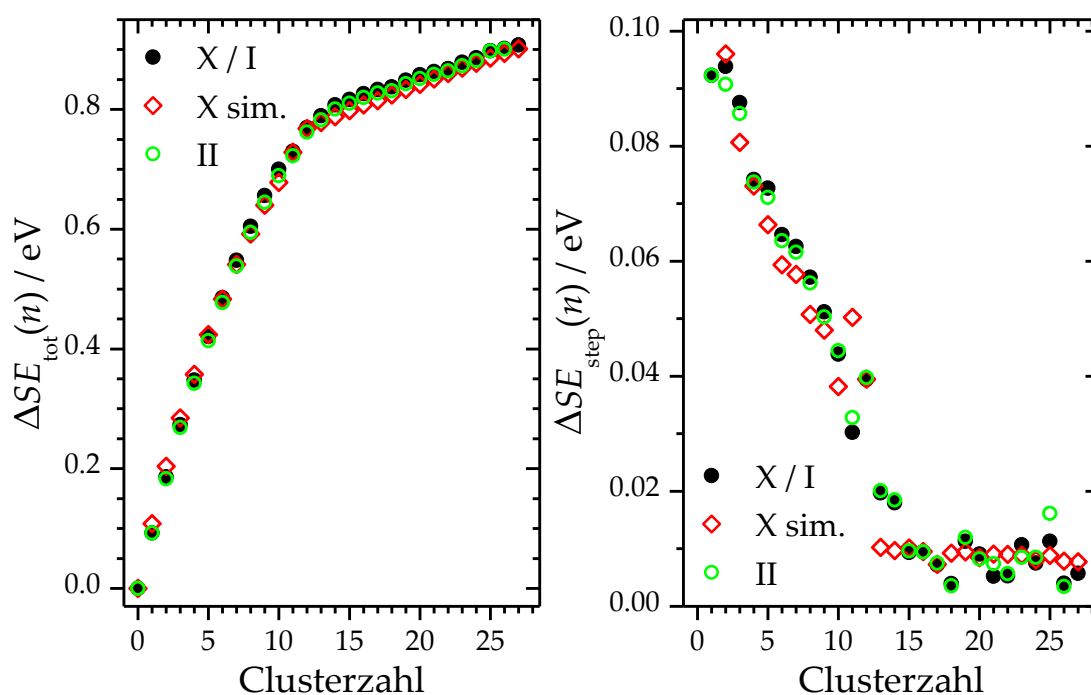


**Abb. 4.11:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$   $n = 0\text{-}16$ .

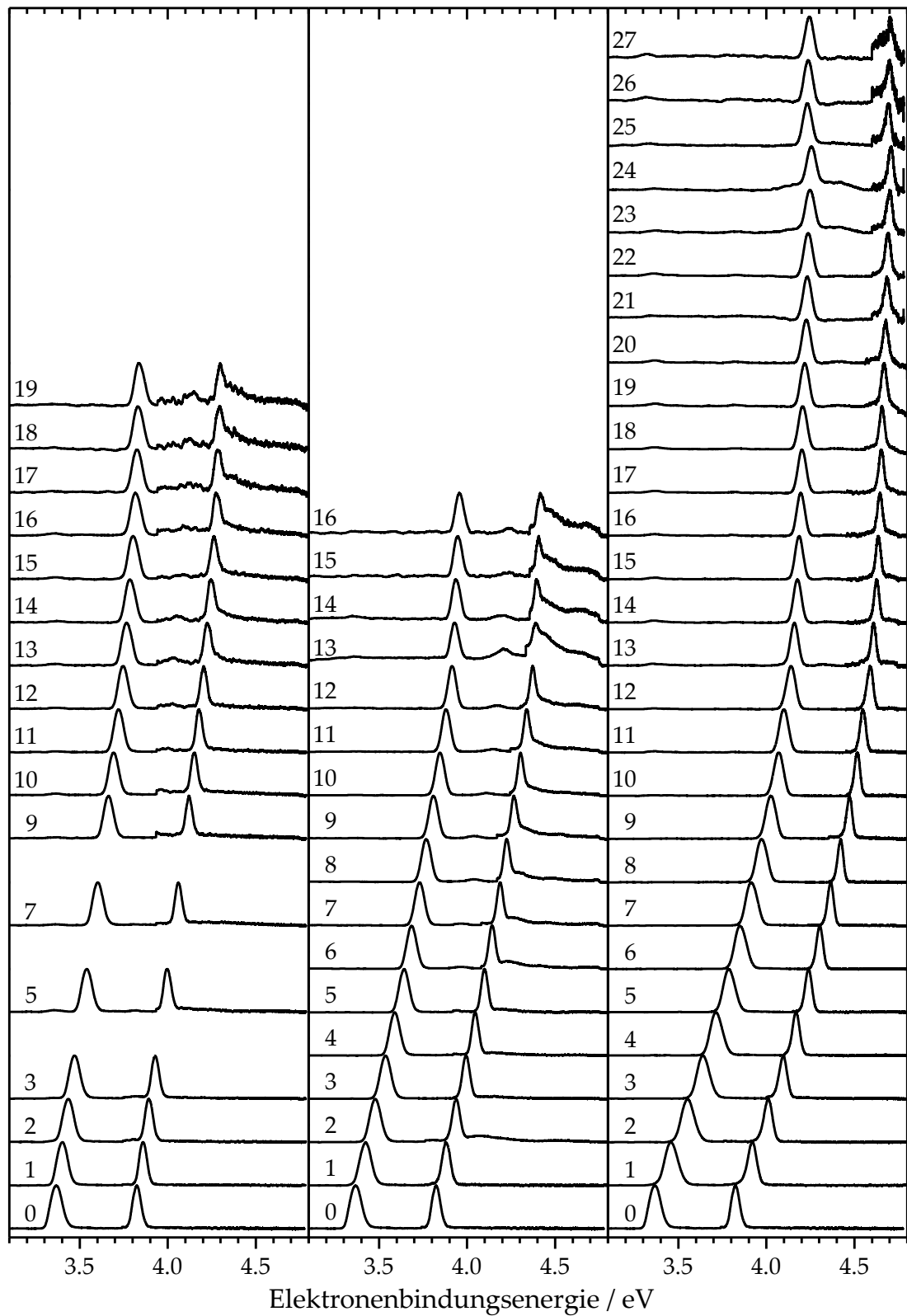
Für  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  für  $X / I$  und  $II$  einen ähnlichen Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ), die linear für  $n(\text{Xe}) = 1\text{-}9$  auf  $-11 \text{ meV}$  abfällt und danach bis auf  $-4 \text{ meV}$  ansteigt, so dass von einer geringen zustandsspezifischen Abhängigkeit der Solvatation ausgegangen werden kann (siehe Abb. 4.12). Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft etwa kontinuierlich bis  $n(\text{Xe}) = 10$ . Daraufhin kommt es zu einer nicht kontinuierlichen und variierenden Stagnation bis  $n(\text{Xe}) = 14$ , mit einem Maximum bei  $n(\text{Kr}) = 12$ , gefolgt von einer scheinbar konstanten Abnahme

(siehe Abb. 4.12). Dies deutet, unterstützt durch das Massenspektrum und analog zu  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ , einen ersten Schalenschluss bei  $n(\text{Xe}) = 10$  an, gefolgt von einer aufgeweiteten Ikosaederstruktur bei  $n(\text{Kr}) = 12$ .

Die berechneten Geometrien bestätigen dieses Bild weitestgehend. So bildet  $[\text{Xe}_{10}\text{Br}]^-$  eine geschlossenschalige, symmetrische Struktur mit  $\bar{a}_{\text{BrXe}} \approx 3.95 \text{ \AA}$ , die sich als doppelt überkapptes tetragonales Prisma bezeichnen lässt. Für  $[\text{Xe}_{11}\text{Br}]^-$  resultiert ein erneut geöffnetes System mit vergleichbarem  $\bar{a}_{\text{BrXe}}$ .  $[\text{Xe}_{12}\text{Br}]^-$  liegt als hochsymmetrischer Ikosaeder vor mit  $\bar{a}_{\text{BrXe}} \approx 4.1 \text{ \AA}$ . Die Zugabe von weiteren Xe hat eine Population der zweiten Solvatationsschale zur Folge, mit einem jeweiligen Bindungsabstand von  $a_{\text{BrXe}} \approx 6.7 \text{ \AA}$ . Die ermittelten Geometrien passen damit gut zu den gemachten Beobachtungen und nur die Bindungslängen für  $n(\text{Kr}) = 13,14$  sollten, gemäß den experimentellen Daten etwas geringer ausfallen, wie in Abschnitt 4.3.2 diskutiert werden wird. Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt sehr gut wieder.



**Abb. 4.12:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$   $n = 0-27$ .



**Abb. 4.13:** PD-PES Spektren von  $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$  (links),  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$  (mittlere) und  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  (rechts) bei  $E_{\text{hv}} = 4.769$  eV. Eine Normierung erfolgte für beide Banden.

## 4.2.3 Chlor-Edelgascluster

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-15$ ) und  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Xe}) = 0-10$ ) präsentiert. Die PD-PES-Untersuchungen an  $[\text{Ar}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Ar}) = 0-15$ ) sind bereits von Lenzer et al.<sup>[25]</sup> durchgeführt worden und wurden zur Validierung des aufgebauten Systems verwendet (siehe Abschnitt 3.3.3.6). Die für die Simulationen verwendeten atomaren Polarisierbarkeiten sowie die Paarpotentiale der neutralen sowie anionischen Cluster stammen von Yourshaw et al.<sup>[29]</sup> für  $[\text{Kr}_1\text{Cl}]^-$  und Lenzer et al.<sup>[26]</sup> für  $[\text{Xe}_1\text{Cl}]^-$  sowie den dort genannten Referenzen. Die Dispersionskoeffizienten sowie die effektiven Elektronenanzahlen wurden von Koutselos et al.<sup>[111]</sup> entnommen.

### 4.2.3.1 Clustererzeugung

Die  $[(\text{Ar})_n\text{Cl}]^-$ ,  $[(\text{Kr})_n\text{Cl}]^-$  bzw.  $[(\text{Xe})_n\text{Cl}]^-$ -Cluster wurden unter Expansion einer vorab hergestellten Mischung aus  $\text{CCl}_4$  (Merck,  $\geq 99.9\%$ ) und dem gewünschten Edelgas bei einem Differenzdruck von  $\Delta p = 6-10$  bar ins Vakuum und dortiger Kreuzung mit einem Elektronenstrahl (400 eV, 1.2 mA) gewonnen. Die Mischungen bestanden aus 10.0 mbar  $\text{CCl}_4$  mit 50 bar Ar für  $[(\text{Ar})_n\text{Cl}]^-$ , 12.0 mbar  $\text{CCl}_4$  mit 11.5 bar Kr und 50 bar Ar für  $[(\text{Kr})_n\text{Cl}]^-$ , sowie 21.0 mbar  $\text{CCl}_4$  mit 11.5 bar Xe und 50 bar Ar für  $[(\text{Xe})_n\text{Cl}]^-$ .

Das resultierende, für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Kr})_n\text{Cl}]^-$  Massenspektrum ist in Abb. 4.14 dargestellt. Zu erkennen ist die sehr gute zeitliche Trennung der einzelnen Cluster von den Kryptonvielfachen des Vorläufermoleküls und eine teilweise Überlagerung mit  $[(\text{Kr})_n(\text{CCl}_4)\text{Cl}]^-$ . Die Amplituden dieser Störungen erwiesen sich als sehr sensibel gegenüber der Konzentration des Vorläufermoleküls, welche genau angepasst werden musste und für Systeme von stärkerer elektrostatischer Interaktion erhöht werden konnte. Magische Zahlen sind für  $[(\text{Kr})_n\text{Cl}]^-$  nicht auszumachen.

Abb. 4.15 zeigt das für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Xe})_n\text{Cl}]^-$  Massenspektrum. Die zahlreichen magischen Zahlen sind  $n(\text{Xe}) = 9,12,14,18,22$  und die Signalamplitude fällt jeweils dahinter deutlich ab. Im Unterschied zu  $[(\text{Kr})_n\text{Cl}]^-$  kommt es zur Bildung einer großen Anzahl an gewünschten Clustern ohne störende Vorläuferspezies.

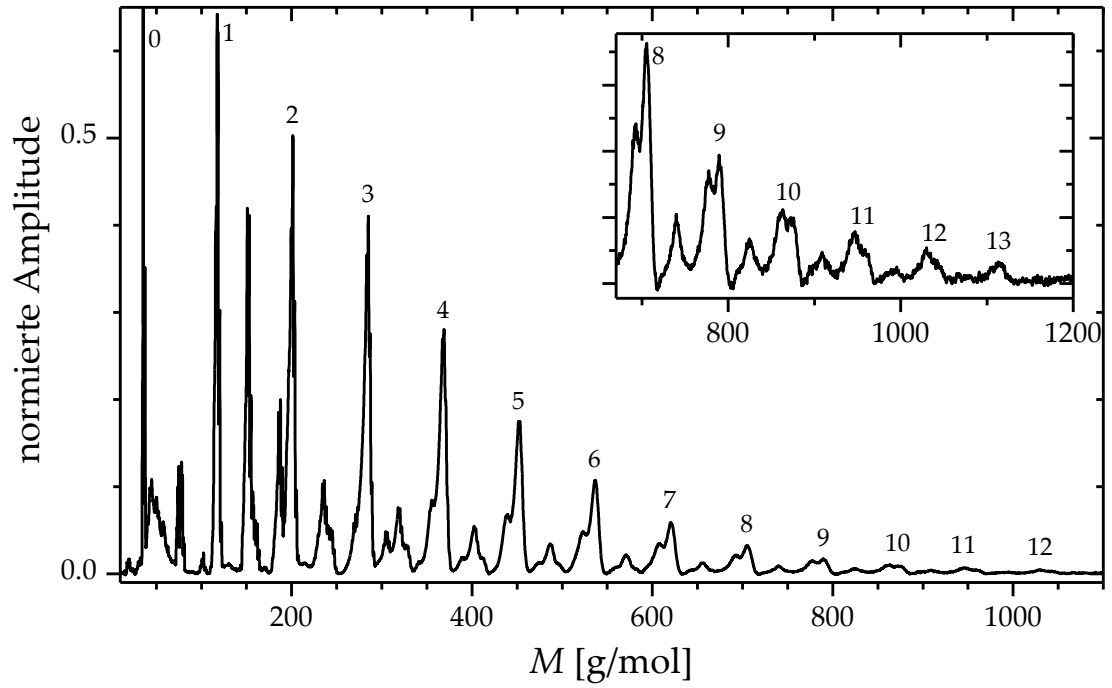


Abb. 4.14: Gemessenes  $[\text{Kr}_n \text{Cl}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

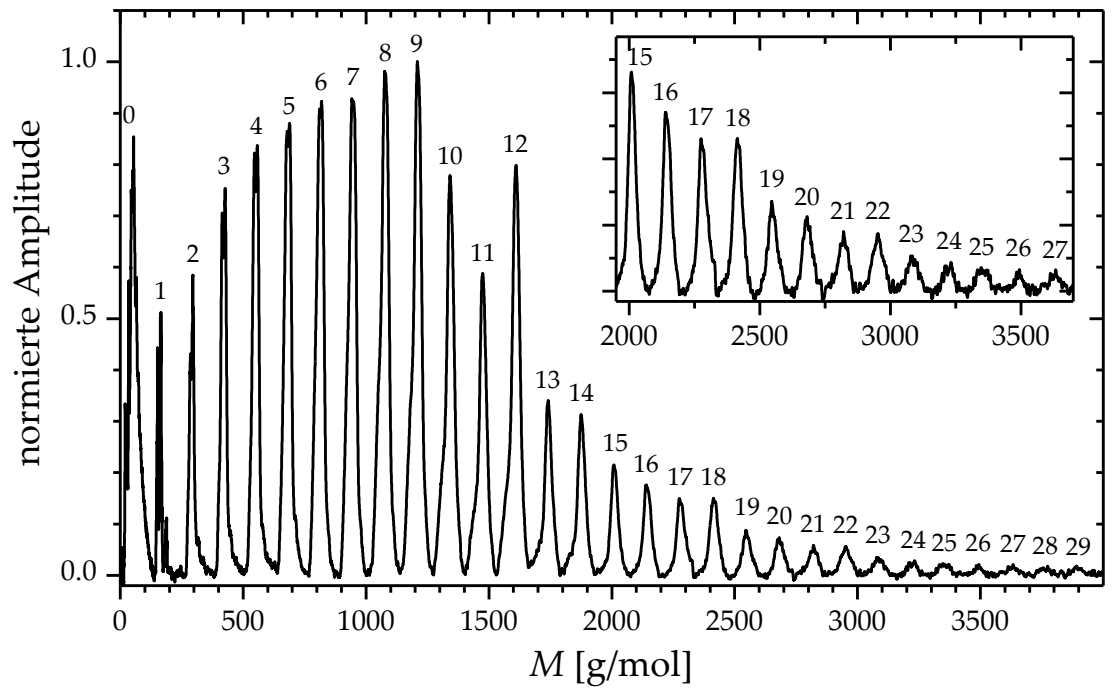


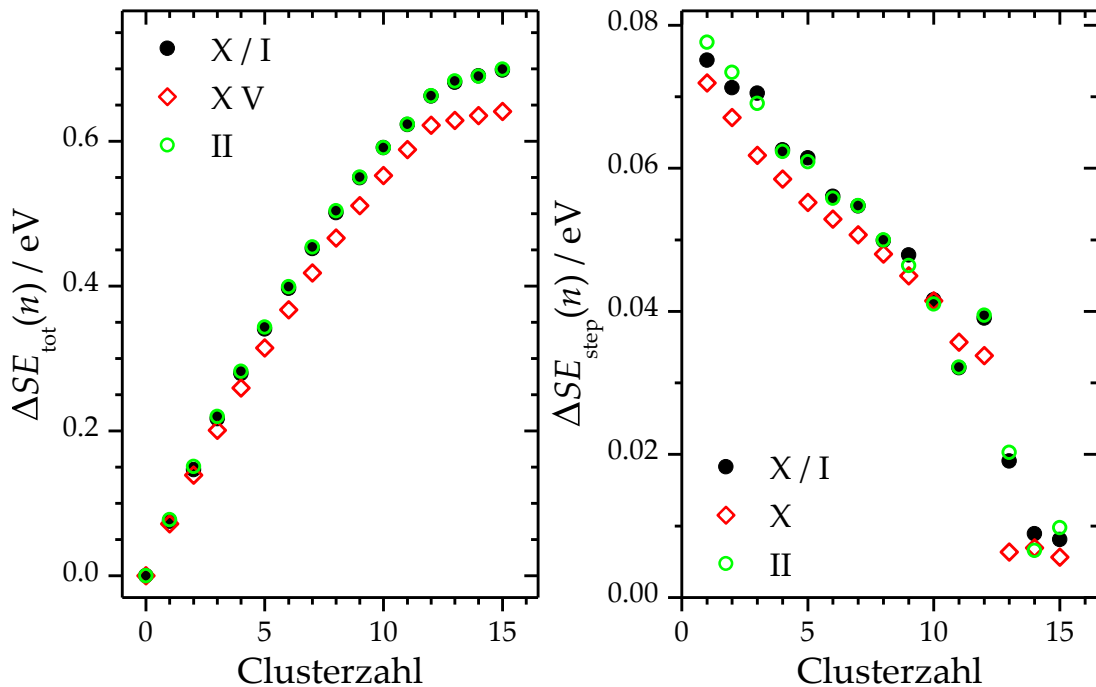
Abb. 4.15: Gemessenes  $[\text{Xe}_n \text{Cl}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

### 4.2.3.2 PD-PES Spektren

In Abb. 4.18 sind die bei einer Laserwellenlänge von 260 nm (4.769 eV) gemessenen PD-PES Spektren für  $[\text{Ar}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-8$ ),  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-15$ ) und  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-10$ ) in einem energetischen Bereich von  $E_{\text{eBE}} = 3.4-4.6$  eV dargestellt. Die beiden Banden resultieren aus dem Photodetachment vom anionischen in die  $X\ 1/2 / I\ 3/2$  und  $II\ 1/2$  neutralen Zustände der entsprechenden Cluster (siehe Abb. 4.1), analog zu  $[\text{RG}_n\text{I}]^-$  mit dem Unterschied der höheren EA (3.613 eV) und niedrigeren Spin-Bahn-Kopplung (109 meV) für Chlor (siehe Tab. 2). Es erfolgte keine Normierung der Banden, da der energetische Abstand hinreichend gering ist. Die ausgeprägtere Solvataion des  $\text{Cl}^-$ , im Vergleich zum  $\text{Br}^-$  bzw.  $\text{I}^-$ , führt zu einer schneller steigenden Differenz zwischen den Zustandspotentialen und damit zu einer verstärkten Verschiebung der Spektren zu höheren Elektronenbindungsenergien. Die weiteren Banden, die in den Spektren für große Cluster auftreten, stammen von  $\text{Cl}^-$  und resultieren wahrscheinlich aus einem vollständigen Zerfall der jeweiligen Cluster während der langen Flugzeit (10-160  $\mu\text{s}$ ) nach erfolgter Beschleunigung, induziert durch schnelle Schaltvorgänge hoher Feldstärken. Die Untersuchung dieser Cluster erwies sich als besonders schwierig (siehe Einführung 4.2) und wurde erst gegen Ende der Arbeit möglich. Die zu der Zeit erreichte energetische Auflösung von 50-25 meV im relevanten Bereich ermöglichte die saubere Abbildung beider Banden, die im Vergleich zu Br und I deutlich geringer separiert sind. Eine vollständige Auflistung der experimentellen VDEs ist in Tab. 5 und Tab. 6 im Anhang gegeben. Für  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  für  $X / I$  und  $II$  einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ), die keine deutlichen Trends zeigt und im Bereich von 2.5 meV liegt, so dass von einer zustandsunspezifischen Abhängigkeit der Solvataion ausgegangen werden kann (siehe Abb. 4.16). Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft etwa kontinuierlich bis  $n(\text{Kr}) = 10$  und daraufhin mit veränderter Steigung bis  $n(\text{Kr}) = 14$ , unterbrochen von einem Maximum bei  $n(\text{Kr}) = 12$ , gefolgt von einer scheinbaren konstanten Abnahme (siehe Abb. 4.16). Dies deutet, analog zu  $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$  und  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ , einen ersten Schalenschluss bei  $n(\text{Kr}) = 10$  an, gefolgt von einer aufgeweiteten Ikosaederstruktur bei  $n(\text{Kr}) = 12$ . Allerdings wird diese Annahme weder durch das Massenspektrum, noch durch die durchgeführten Simulationen unterstützt.

Laut der Geometrieberechnungen kommt es erst für  $[\text{Kr}_{12}\text{Cl}]^-$  zu einem Schalen-

schluss in Form eines hochsymmetrischen Ikosaeders mit einer mittleren Bindungslänge von  $\bar{a}_{\text{ClKr}} \approx 3.9 \text{ \AA}$ . Die Zugabe von weiteren Kr hat eine Population der zweiten Solvatationsschale zur Folge mit einem jeweiligen Bindungsabstand von  $a_{\text{ClKr}} \approx 6.0 \text{ \AA}$  für  $n(\text{Kr}) = 13$  und  $a_{\text{ClKr}} \approx 6.1 \text{ \AA}$  für alle weiteren Schalen. Die ermittelten Geometrien passen damit sehr gut zu den gemachten Beobachtungen; einzig der Bindungsabstand für  $n(\text{Kr}) = 13$  sollte, den experimentellen Daten nach etwas geringer ausfallen. Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt sehr gut wieder, und erst für die zweite Solvatationsschale kommt es zu einer signifikanten Abweichung.

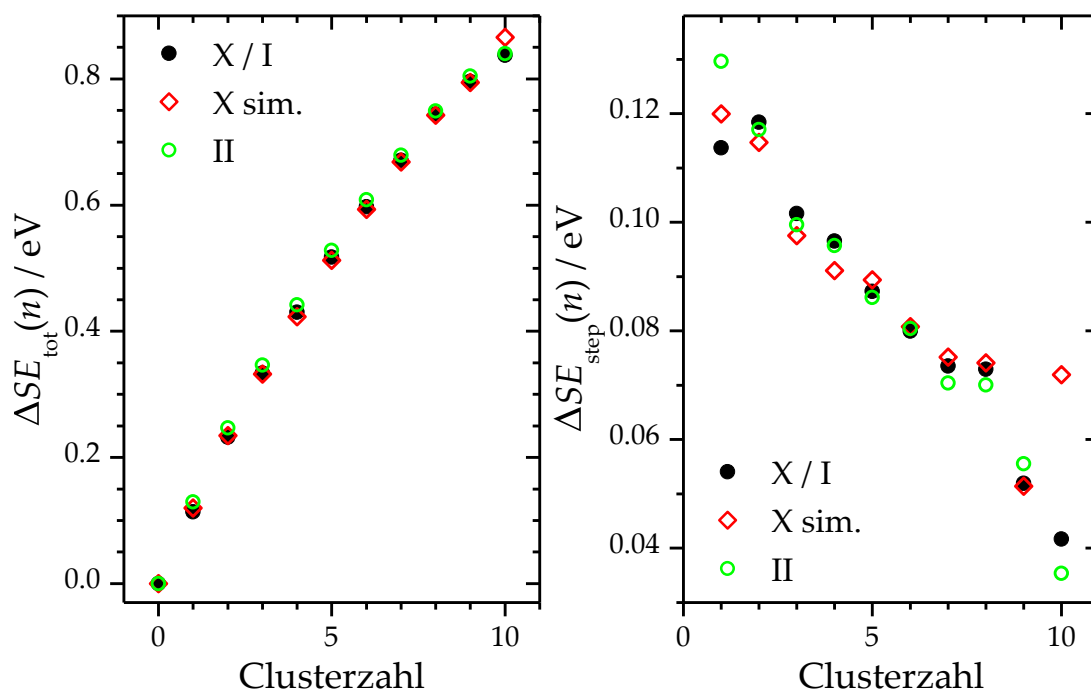


**Abb. 4.16:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Kr}_n \text{Cl}]^-$   $n = 0-15$ .

Für  $[\text{Xe}_n \text{Cl}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  für  $X / I$  und  $II$  einen ähnlichen Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ), die zwischen  $n(\text{Xe}) = 1-10$  kontinuierlich von  $\sim 15-2 \text{ meV}$  absinkt, so dass von einer zustandsspezifischen Abhängigkeit der Solvatation ausgegangen werden kann (siehe Abb. 4.17). Die Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  verläuft etwa kontinuierlich bis  $n(\text{Xe}) = 10$  unterbrochen durch ein Maximum bei  $n(\text{Xe}) = 8$ . Weitere Messungen an diesem System erwiesen sich aufgrund der in der Einführung (siehe Abschnitt 4.2) genannten Gründe als nicht möglich.

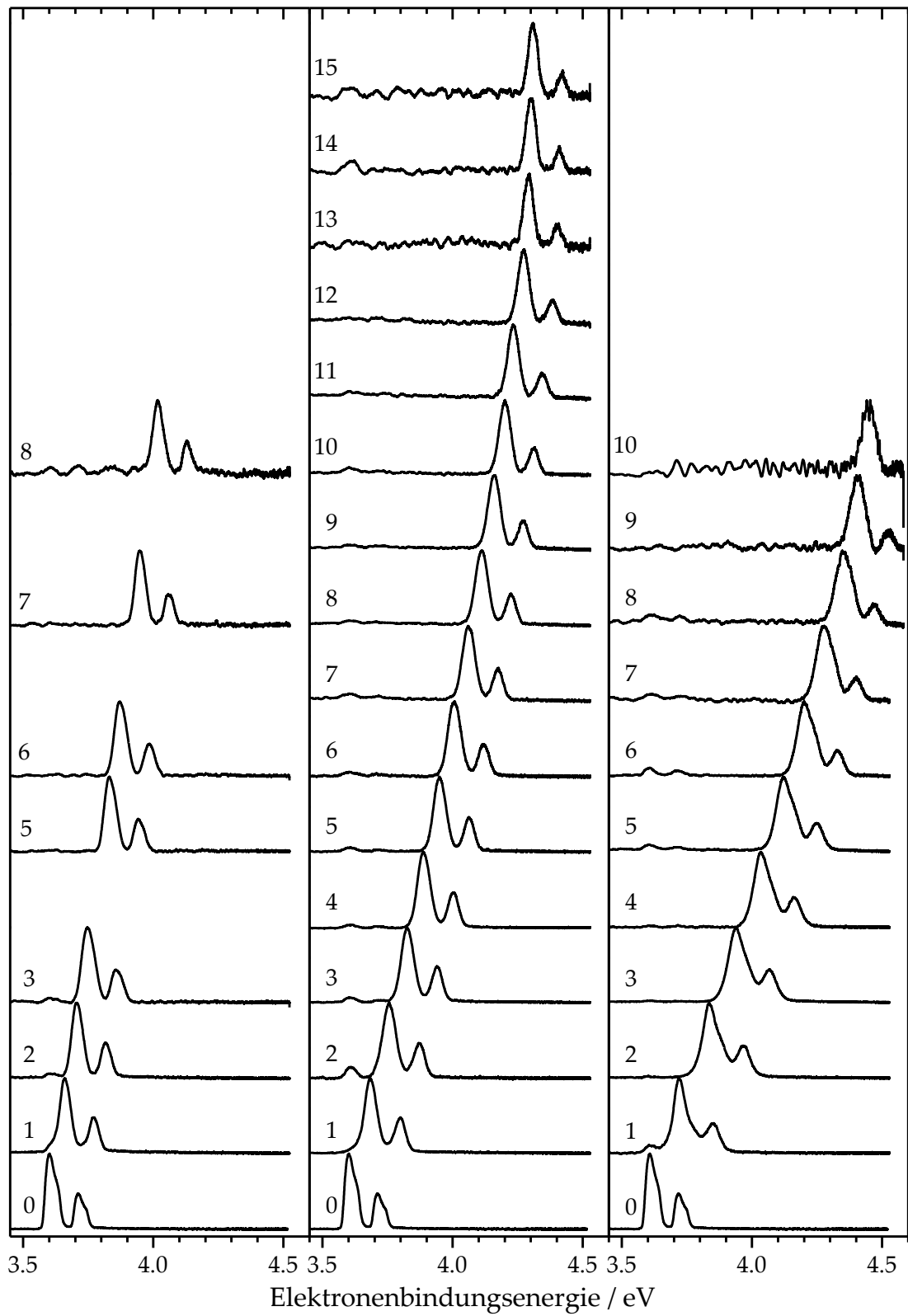
Die berechneten Geometrien postulieren für  $[\text{Xe}_{10} \text{Cl}]^-$  eine geschlossenschalige,

symmetrische Struktur mit  $\bar{a}_{\text{ClXe}} \approx 4.1 \text{ \AA}$ , die einem doppelt überkappten tetragonalen Prisma bezeichnen entspricht. Analog zu den vorherigen Systemen resultiert für  $[\text{Xe}_{12}\text{Cl}]^-$ , unterstützt durch das Massenspektrum ein hochsymmetrisches Ikosaeder mit  $\bar{a}_{\text{ClXe}} \approx 4.2 \text{ \AA}$  und zwei gegenüberliegenden Xenonatomen, für die der Abstand etwas geringer ausfällt. Die Zugabe von weiteren Xe hat eine Population der zweiten Solvatationsschale zur Folge, mit einem Bindungsabstand von jeweils  $a_{\text{ClXe}} \approx 6.7 \text{ \AA}$  für alle weiteren. Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt sehr gut wieder und erst für den letzten Messpunkt kommt es zu einer signifikanten Abweichung.



**Abb. 4.17:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$   $n = 0-10$ .





**Abb. 4.18:** PD-PES Spektren von  $[\text{Ar}_n\text{Cl}]^-$  (links),  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$  (mittlere) und  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$  (rechts) bei  $E_{\text{hv}} = 4.769$  eV.

## 4.2.4 Fluor-Edelgascluster

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-14$ ),  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-11$ ) und  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$  ( $n(\text{Xe}) = 0-8$ ) präsentiert. Diese PD-PES-Untersuchungen sind nach aktuellem Kenntnisstand die ersten ihrer Art und weichen im Vergleich zu den übrigen, in dieser Arbeit untersuchten z.T. beträchtlich ab. Die für die Simulationen verwendeten Paarpotentiale der neutralen Spezies stammen von Kirkpatrick et al.<sup>[117]</sup> und die der anionischen von Becker et al.<sup>[118-120]</sup>. Die atomaren Polarisierbarkeiten stammen von Coker<sup>[121]</sup> für das Fluorid sowie aus dem CRC *Handbook*<sup>[109, 122]</sup> für das Fluor und die Dispersionskoeffizienten sowie die effektiven Elektronenzahlen von Koutselos et al.<sup>[111]</sup>.

### 4.2.4.1 Clustererzeugung

Die  $[(\text{Ar})_n\text{F}]^-$ ,  $[(\text{Kr})_n\text{F}]^-$  bzw.  $[(\text{Xe})_n\text{F}]^-$ -Cluster wurden unter Expansion einer vorab hergestellten Mischung aus  $\text{NF}_3$  (Linde, 99.99 %) und dem gewünschtem Edelgas, bei einem Differenzdruck von  $\Delta p = 10-12$  bar ins Vakuum und dortiger Kreuzung mit einem Elektronenstrahl (800 eV, 1.2 mA) gewonnen. Die Mischungen bestanden aus 20 mbar  $\text{NF}_3$  mit 50 bar Ar für  $[(\text{Ar})_n\text{F}]^-$ , 25 mbar  $\text{NF}_3$  mit 17.5 bar Kr und 50 bar He für  $[(\text{Kr})_n\text{F}]^-$  sowie 25 mbar  $\text{NF}_3$  mit 10 bar Xe und 50 bar Ar für  $[(\text{Xe})_n\text{F}]^-$ . Das resultierende, für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Ar})_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum ist in Abb. 4.19 dargestellt. Zu erkennen ist die sehr gute zeitlich Trennung der gewünschten Cluster von  $\text{NF}_3^-$  und den Argonvielfachen des  $[\text{Ar}_n\text{NF}_4]^-$ . Die Amplituden dieser Störungen erwiesen sich als sensibel gegenüber der Konzentration des Vorläufermoleküls, welche genau angepasst werden musste und für Systeme von stärkerer elektrostatischer Interaktion erhöht werden konnte. Die einzige auszumachende magische Zahl ist  $n(\text{Xe}) = 12$ , worauf die Amplitude sprunghaft abnimmt.

Abb. 4.20 zeigt das für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Kr})_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum. Die magischen Zahlen sind  $n(\text{Kr}) = 6,8$ , jeweils gefolgt von einer sprunghaften Abnahme der Amplitude.

Abb. 4.21 zeigt das für große Clustermassen optimierte  $[(\text{Xe})_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum. Es sind kaum störende Cluster zu erkennen. Magische Zahlen sind  $n(\text{Xe}) = 3,6,9$ .

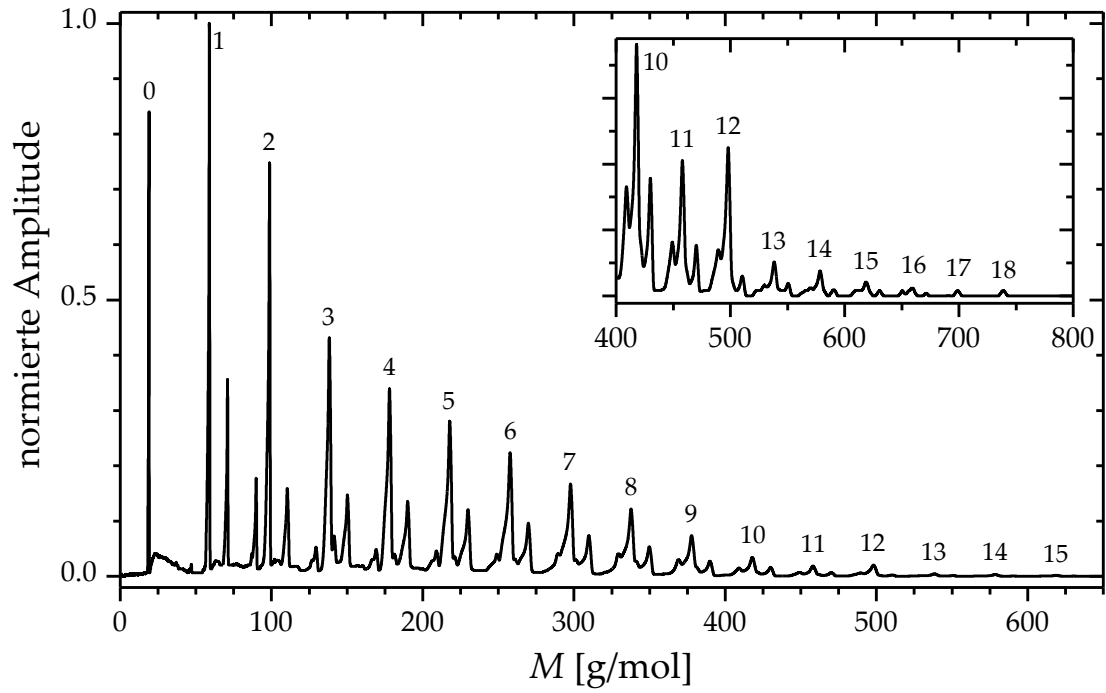


Abb. 4.19: Gemessenes  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

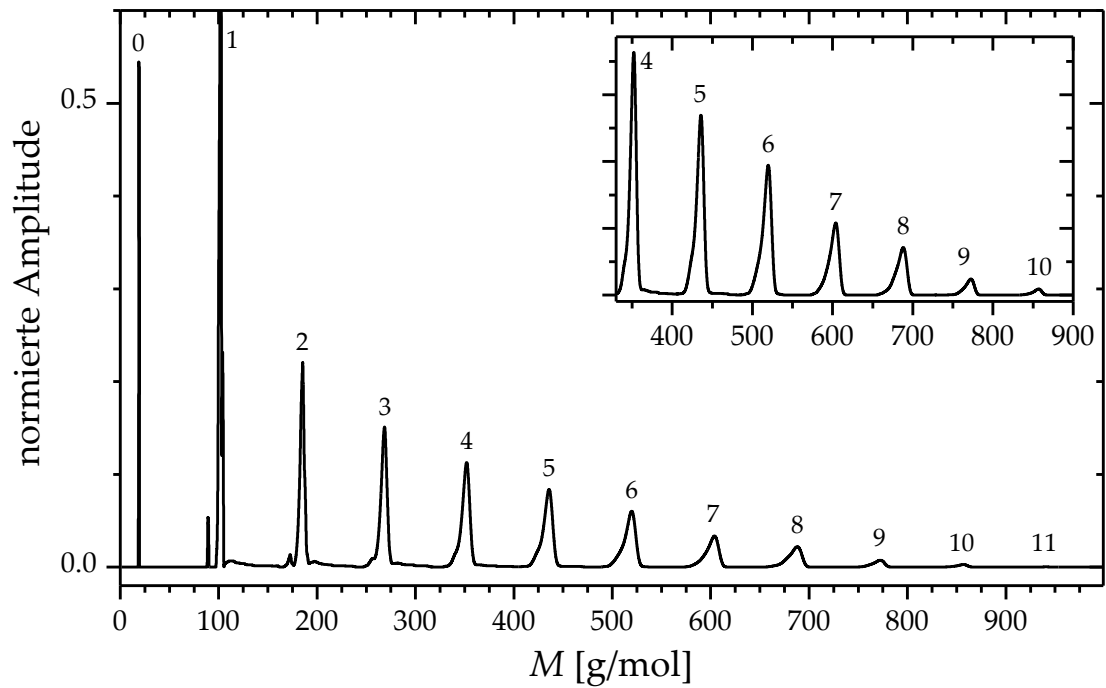


Abb. 4.20: Gemessenes  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

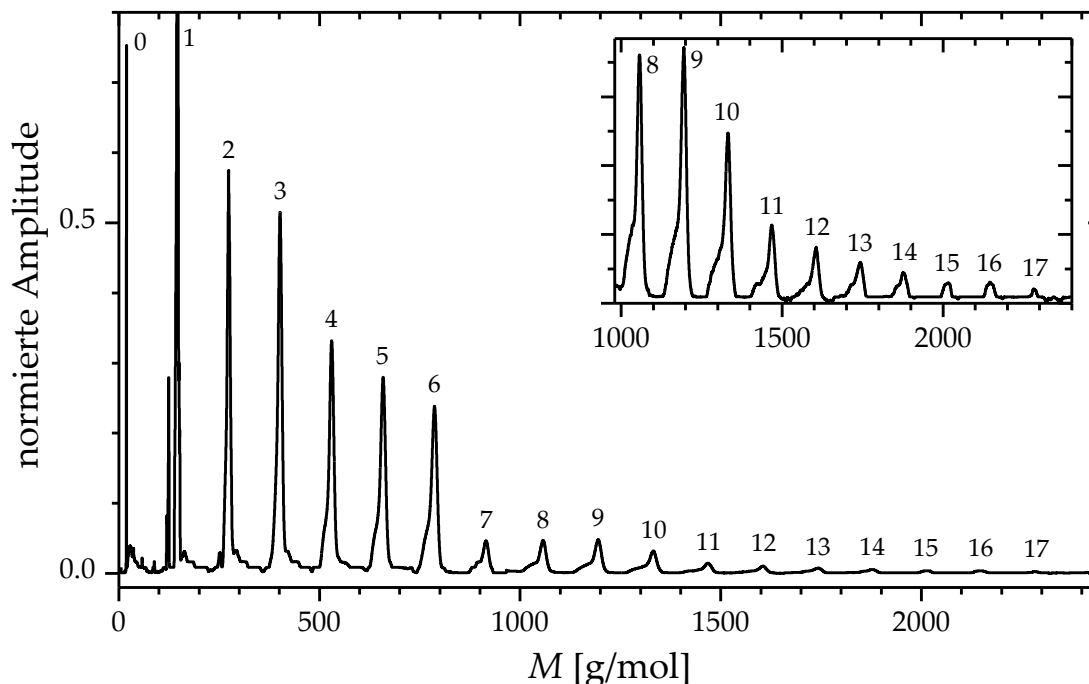


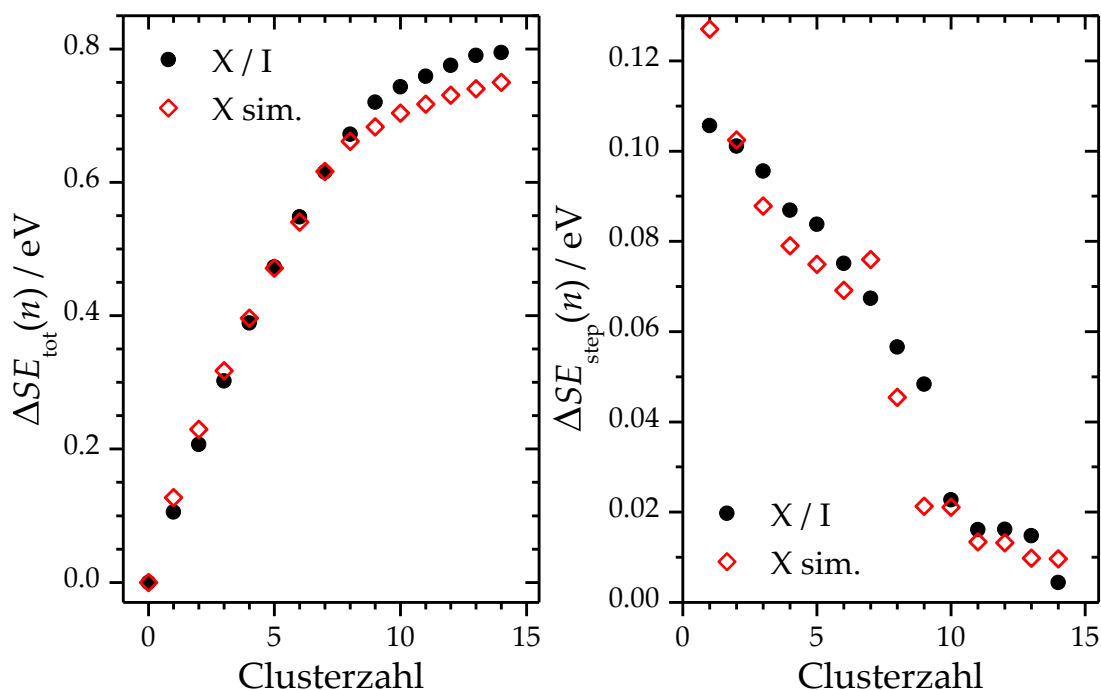
Abb. 4.21: Gemessenes  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

#### 4.2.4.2 PD-PES Spektren

In Abb. 4.25 sind die bei einer Laserwellenlänge von 260 nm (4.769 eV) gemessenen PD-PES Spektren für  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-14$ ),  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-11$ ) und  $[\text{XeF}]^-$  ( $n(\text{Br}) = 0-8$ ) in einem energetischen Bereich von  $E_{\text{eBE}} = 3.1-4.8$  eV dargestellt. Die Spin-Bahn-Kopplung für Fluor entspricht  $\Delta E_{\text{SO}} = 50.1$  meV (siehe Tab. 2) und liegt damit unterhalb der zu der Zeit bestmöglichen energetischen Auflösung von 90-40 meV im relevanten Bereich. Somit entsprechen die in Abb. 4.25 gezeigten Banden jeweils einer spektral überlappenden Struktur dreier Zustände. Da jedoch für II 1/2 ein nur etwa halb so großes Signal resultiert und unter der Annahme, dass analog zu I, Br sowie Cl keine zustandsabhängige Solvataion vorliegt, konnten die VDEs für X 1/2 / I 3/2 trotzdem mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Zu diesem Zweck erfolgte für jede Bande eine Anpassung, unter Verwendung von zwei Gaußkurven. Eine vollständige Auflistung der experimentellen VDEs ist in Tab. 5 und Tab. 6 im Anhang gegeben.

Weiterhin besitzt Fluor (3.401 eV) zwar eine geringere EA als Chlor (3.613 eV), interagiert aber deutlich stärker mit den betrachteten Edelgasen. Die ausgepräg-

tere Solvation des  $F^-$  führt zu einer schneller steigenden Differenz zwischen den Zustandspotentialen und damit zu einer verstärkten Verschiebung der Spektren zu höheren Elektronenbindungsenergien. Die weiteren Banden, die in den Spektren für besonders große Cluster auftreten, stammen von  $F^-$  und resultieren wahrscheinlich aus einem vollständigen Zerfall der jeweiligen Cluster während der langen Flugzeit (10-160  $\mu s$ ) nach erfolgter Beschleunigung, induziert durch schnelle Schaltvorgänge hoher Feldstärken.

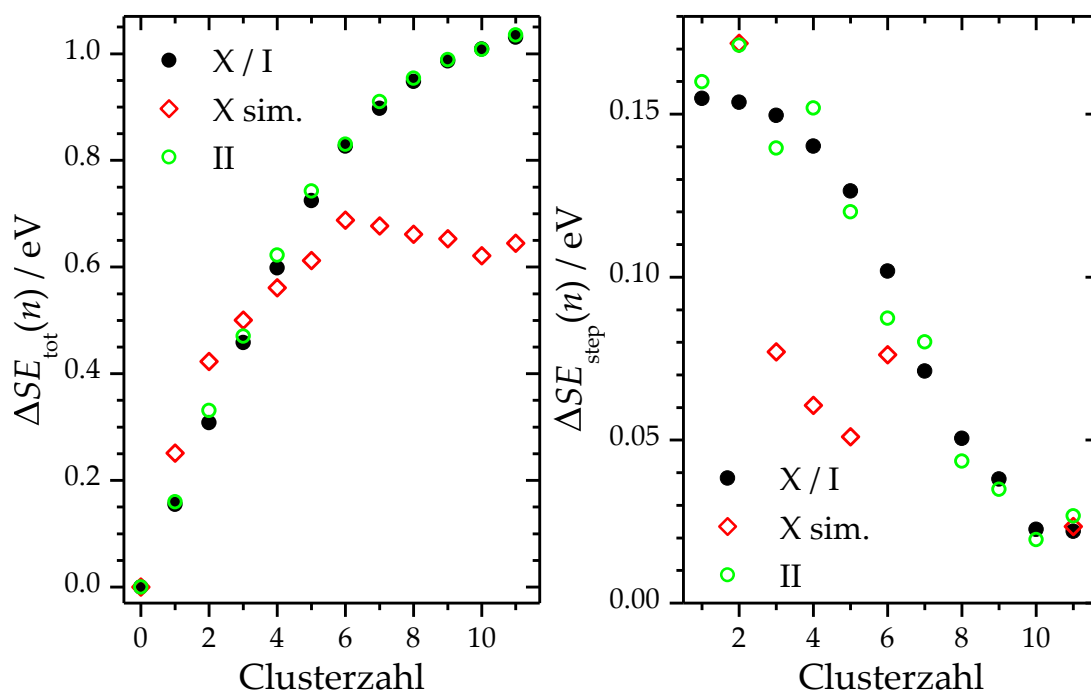


**Abb. 4.22:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[Ar_n F]^-$   $n = 0-14$  und ohne II.

Für  $[Ar_n F]^-$  zeigt  $\Delta SE_{step}$  eine kontinuierliche Verringerung bis  $n(Ar) = 9$ , worauf ein sprunghafter Abfall erfolgt. Ab  $n(Ar) = 10-14$  ist wieder eine kontinuierliche Verringerung von allerdings flacherer Steigung zu beobachten. Dies deutet auf einen Schalenschluss bei  $n(Ar) = 9$  hin, gefolgt von dem Aufbau einer zweiten Solvatationsschale.  $\Delta SE_{tot}$  für II konnte aufgrund mangelnder energetischer Auflösung nicht hinreichend genau bestimmt werden und wurde deshalb an dieser Stelle weggelassen.

Laut den Geometrieberechnungen kommt es jedoch bereits für  $[Ar_3 F]^-$  zu einem Schalenschluss in Form eines tetragonalen Antiprismas mit einem mittleren Bindungsabstand von  $\bar{a}_{FAr} \approx 2.95 \text{ \AA}$ . Für  $n(Ar) = 9$  und 10 resultiert jeweils eine

leicht aufgeweitete und damit auch verzerrte Struktur mit  $a_{\text{FAr}} \approx 4.1 \text{ \AA}$ . Für  $n(\text{Ar}) = 11$  und  $12$  steigt der Bindungsabstand auf  $a_{\text{FAr}} \approx 5.1 \text{ \AA}$  und für  $n(\text{Ar}) \geq 13$  auf  $a_{\text{FAr}} \approx 5.55 \text{ \AA}$ . Die ermittelten Geometrien passen damit gut zu den gemachten Beobachtungen und lediglich der Schalenschluss wird anscheinend um ein Atom zu früh vorhergesagt. Anzumerken bleibt, dass die vom Massenspektrum suggerierte Ikosaederstruktur weder von den PD-PES-Daten noch den theoretischen Werten bestätigt wird. Die berechneten Werte für die EA geben die Messwerte insgesamt gut wieder und zu einer signifikanten Abweichung kommt es erst für die zweite Solvatationsschale sowie für die ersten beiden Cluster.

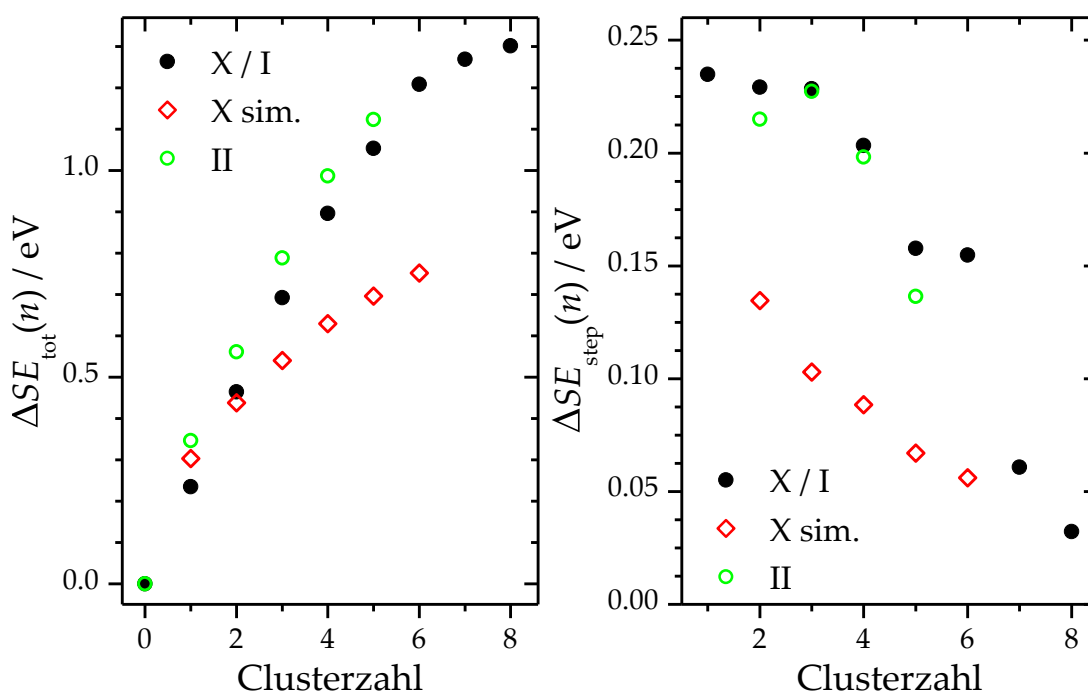


**Abb. 4.23:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$   $n = 0-11$ .

Für  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  zeigt  $\Delta SE_{\text{tot}}$  eine deutliche zustandsspezifische Abhängigkeit der Solvatation, was dazu führt, dass beide Zustände hinreichend genau aufgelöst werden konnten. So resultiert für  $X / I$  und  $II$  ein ähnlicher energetischer Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ), die von  $\sim 16 \text{ meV}$  für  $n(\text{Kr}) = 1$  auf  $\sim 24 \text{ meV}$  für  $n(\text{Kr}) = 4$  ansteigt, darauf kontinuierlich bis auf  $\sim 3 \text{ meV}$  für  $n(\text{Kr}) = 9$  sinkt und anschließend keiner weiteren Veränderung unterliegt (siehe Abb. 4.23).  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  zeigt bezüglich  $\Delta SE_{\text{step}}$  ein im Vergleich zu allen bisherigen Systemen

verändertes Verhalten. So nimmt  $\Delta SE_{\text{step}}$  nicht kontinuierlich, sondern graduell bis  $n(\text{Kr}) = 6$  ab, worauf eine kontinuierliche Stagnation bis  $n(\text{Kr}) = 10$  und danach keine weitere Verringerung folgt (siehe Abb. 4.23). Dies deutet, unterstützt durch das Massenspektrum, auf einen ersten Schalenschluss bei  $n(\text{Kr}) = 6$  hin.

Laut der Geometrieberechnungen kommt es für  $[\text{Kr}_6\text{F}]^-$  zu einem Schalenschluss in Form eines symmetrischen Oktaeders mit einer kurzen, mittleren Bindungslänge von  $\bar{a}_{\text{FXe}} \approx 2.90 \text{ \AA}$ . Die Zugabe von weiteren Kryptonatomen hat eine Population der zweiten Solvationschale zur Folge mit einem jeweiligen Bindungsabstand von  $a_{\text{FKr}} \approx 4.95 \text{ \AA}$ . Die ermittelten Geometrien passen damit gut zu den gemachten Beobachtungen. Hingegen resultieren für die berechneten Werte der EA größere Schwankungen bezüglich der Solvationsenergien, und der Verlauf der Messdaten bis zum Schalenschluss wird nur mäßig wiedergegeben. Nach dem Schalenschluss weichen die Werte eklatant ab, so resultiert eine Abnahme der absoluten Solvationsenergie mit steigender Clustergröße.



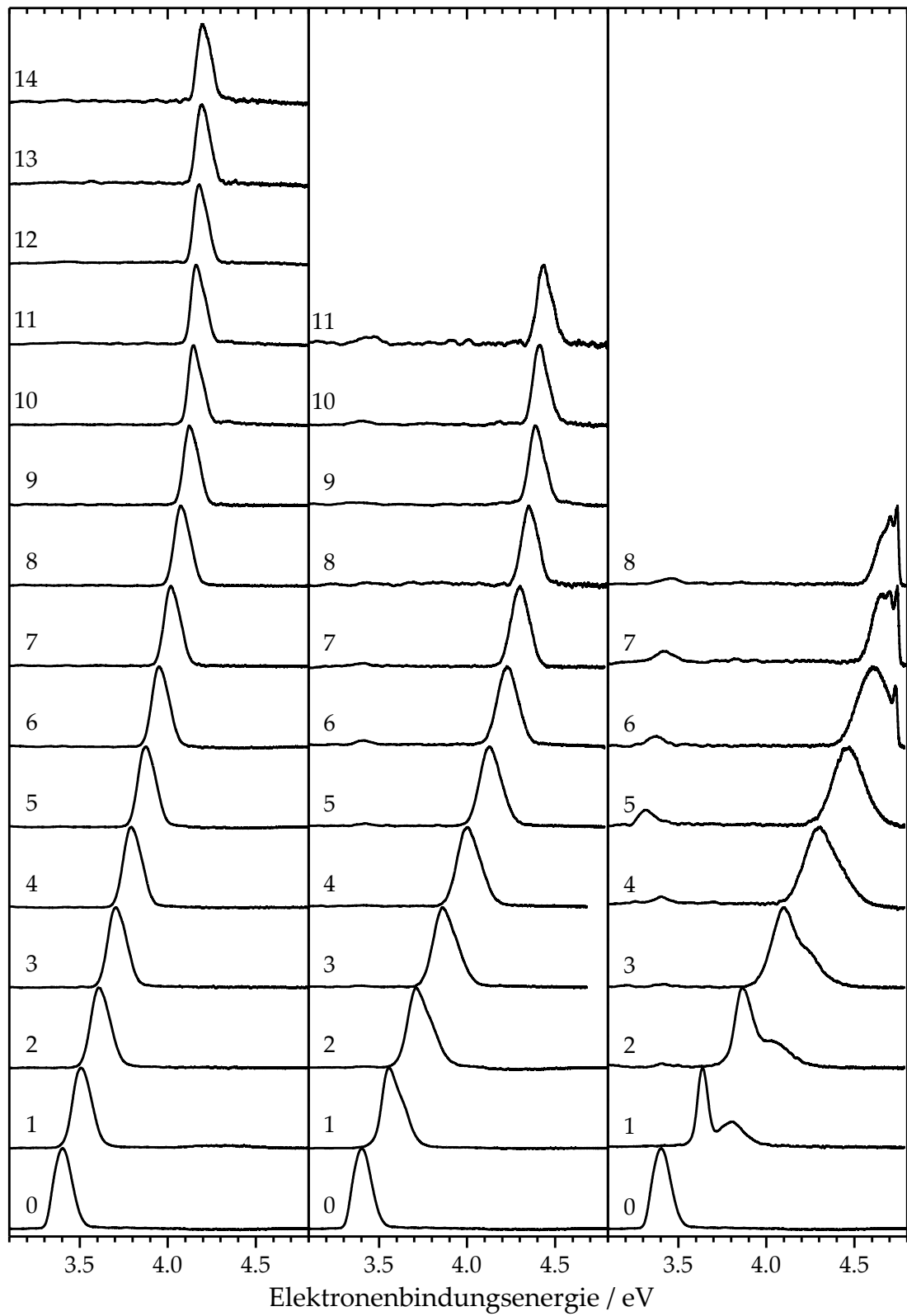
**Abb. 4.24:** Wie in Abb. 4.5, aber für  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$   $n = 0-8$  und ohne II.

$[\text{Xe}_n\text{F}]^-$  zeigt ein noch ausgeprägter anomales Verhalten im Vergleich zu  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  bzw. allen übrigen Halogeniedelgasclustern. Die zustandsspezifische Abhängigkeit der Solvataion scheint derart ausgeprägt zu sein, dass die resultierenden

Banden in Abb. 4.24 zumindest für kleine Cluster fast vollständig voneinander separiert vorliegen. Für  $\Delta SE_{\text{step}}$  resultiert für  $X / I$  und  $II$  ein zu Kr ähnlicher energetischer Verlauf mit einer Differenz ( $II - X / I$ ), die für  $n(\text{Xe}) = 1$  mit  $\sim 111$  meV ein Maximum erreicht, daraufhin linear bis auf  $\sim 69$  meV für  $n(\text{Xe}) = 6$  stagniert und anschließend nicht mehr bestimmt werden konnten aufgrund der limitierenden Laserwellenlänge. Zusätzlich resultieren deutlich größere Halbwertsbreiten für den  $II$ - im Vergleich zu dem  $X / I$ -Zustand von  $\sim 68$  meV zu  $\sim 180$  meV für  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$ , was für eine ausgeprägte Geometrieänderung aufgrund der Solvatation spricht. Die Stagnation von  $\Delta SE_{\text{step}}$  erfolgt analog zu  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  nicht kontinuierlich und besitzt zwei deutliche Maxima bei  $n(\text{Xe}) = 3$  und  $6$ . Diese Maxima korrelieren gut mit den magischen Zahlen des Massenspektrums. Aufgrund der bisher größten Solvatationsdifferenzen ließen sich keine weiteren Cluster bei der verwendeten Laserwellenlänge messen, so dass nicht klar ist, ob dieser Trend fortgesetzt wird.

Laut der Geometrieberechnungen kommt es für  $[\text{Xe}_6\text{F}]^-$  zu einem Schalenschluss in Form eines symmetrischen Oktaeders mit einer mittleren Bindungslänge von  $\bar{a}_{\text{FXe}} \approx 3.3$  Å. Die Zugabe eines weiteren Xenonatoms führt zu einer Öffnung der Solvatationsschale, die für  $[\text{Xe}_8\text{F}]^-$  erneut zum Abschluss kommt. Die resultierende Struktur erinnert an zwei ineinander geschobene und leicht gestauchte Tetraeder mit mittleren Abständen bei  $\bar{a}_{\text{FXe}} \approx 3.35$  Å für  $n(\text{Xe}) = 1-4$  und  $\bar{a}_{\text{FXe}} \approx 3.6$  Å für  $n(\text{Xe}) = 5-8$ . Für  $[\text{Xe}_9\text{F}]^-$  folgt die Population der zweiten Solvatationsschale mit  $a_{\text{FXe}} \approx 4.7$  Å. Die ermittelten Geometrien passen damit in hinreichendem Maße zu den gemachten experimentellen Beobachtungen. Die berechneten EAs geben den Verlauf der gemessenen Daten nicht wieder, weichen deutlich von diesen ab und zeigen ein zum  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  vergleichbares Verhalten.





**Abb. 4.25:** PD-PES Spektren von  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$  (links),  $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$  (mittlere) und  $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$  (rechts) bei  $E_{\text{hv}} = 4.769$  eV.

## 4.3 Diskussion

---

Die Diskussion der betrachteten Systeme erfolgt in drei Abschnitten. Im ersten Teil folgt eine für alle untersuchten Systeme repräsentative Analyse der einzelnen Mehrkörperwechselwirkungsbeiträge in Abhängigkeit von der Solvation am Beispiel von  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ . Im Anschluss werden die ermittelten Clustergeometrien diskutiert und in Verbindung mit den experimentellen sowie theoretischen Befunden gebracht. Abschließend kommt es zu einem Vergleich aller untersuchten Systeme im Hinblick auf die experimentell sowie theoretisch ermittelten Solvatationsenergien sowie eventuelle Abweichungen.

### 4.3.1 Mehrkörperwechselwirkungsbeiträge

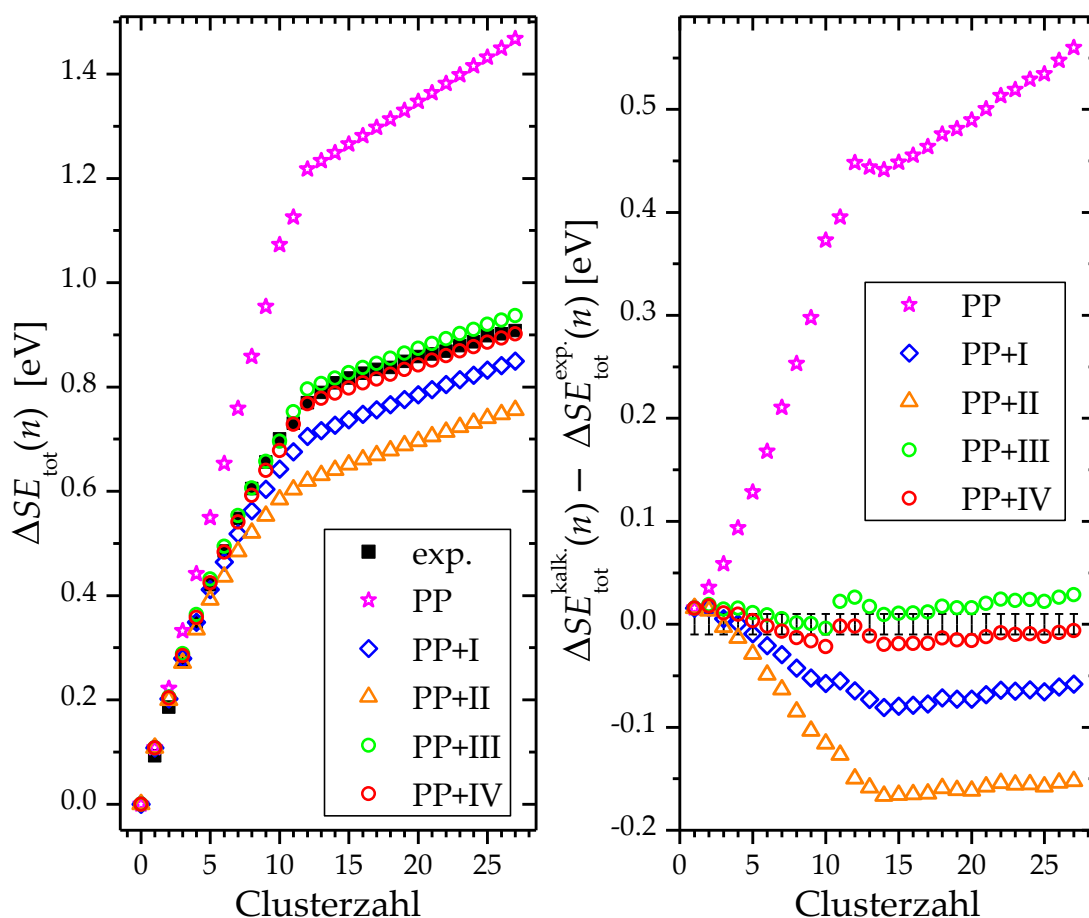
In Abb. 4.26 ist ein größenabhängiger Vergleich der experimentellen und berechneten Solvatationsenergien für den X-Zustand des  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  dargestellt. Linkerhand sind die absoluten Energiedifferenzen  $\Delta SE_{\text{tot}}$  und rechterhand die Differenzen zu den experimentellen Daten als Funktion der Clustergröße aufgetragen. Die einzelnen Kurven geben dabei den Verlauf der Solvatationsenergie, also den Unterschied der relativen Stabilisierung von Anion zu neutraler Spezies, unter Verwendung verschiedener Parameter wieder.

Im ersten Schritt wurden die Simulationen für den Übergang vom anionischen in den X-Zustand nur mit Hilfe der Paarpotentiale, ohne Berücksichtigung von nicht-paarweisen additiven Wechselwirkungen, vollzogen. Die resultierende Kurve (PP) besteht aus drei fast linearen Teilstücken von abnehmender Steigung mit Steigungsänderungen bei  $n(\text{Xe}) = 10, 12$ . Die resultierenden Werte weichen mit steigender  $n(\text{Xe})$  sehr deutlich ab ( $\sim 15\text{-}560$  meV), allerdings werden die Schalenschlüsse bereits korrekt wiedergegeben.

Im nächsten Schritt wurde die nicht-additive Induktion (I) auf das Anion-Paarpotential angewandt. Diese Wechselwirkung besitzt einen ausgeprägt destabilisierenden Einfluss auf die Stabilität des Anions, die hauptsächlich auf einer ladungsinduzierten Dipol-Dipol-Abstoßung benachbarter Xenonotope basiert. Dabei ist die nicht-additive Induktion prinzipiell von attraktiver Natur. Allerdings sind paarweise induktive Effekte bereits im Paarpotential enthalten

und müssen deshalb subtrahiert werden. Der resultierende energetische Verlauf (PP+I) ist damit bereits gut mit dem experimentellem zu vergleichen. Es kommt jedoch zu einer Überkorrektur mit einer maximalen Abweichung von  $\sim 80$  meV bei  $n(\text{Xe}) = 14$ .

Die Addition der Dispersionsmultipol-Effekte (II) führt zu einer weiteren Destabilisierung des Anions und damit zu einer deutlichen Überkorrektur mit einer absoluten Abweichung von  $\sim 167$  meV bei  $n(\text{Xe}) = 14$ .



**Abb. 4.26:** Größenabhängiger Vergleich der experimentellen und berechneten Solvationsenergien für den X-Zustand des  $[\text{Xe}_n \text{Br}]^-$ . **PP** gibt dabei den Verlauf unter ausschließlicher Berücksichtigung der Paarpotentiale (XeBr, XeXe) wieder. **PP+I-PP+IV** schließen jeweils eine steigende Anzahl nicht-additiver bzw. nicht-paarweiser Wechselwirkungen mit ein. Dabei entspricht **I** der nicht-additiven Induktion, **II** dem Dispersionsmultipol-Effekt, **III** dem Austausch-Quadrupol-Effekt und **IV** der Axilrod-Teller-Wechselwirkung. Der abgeschätzte experimentelle Fehler liegt bei  $\Delta E = 10$  meV und ist in Form von Fehlerbalken in der rechten Graphik dargestellt.

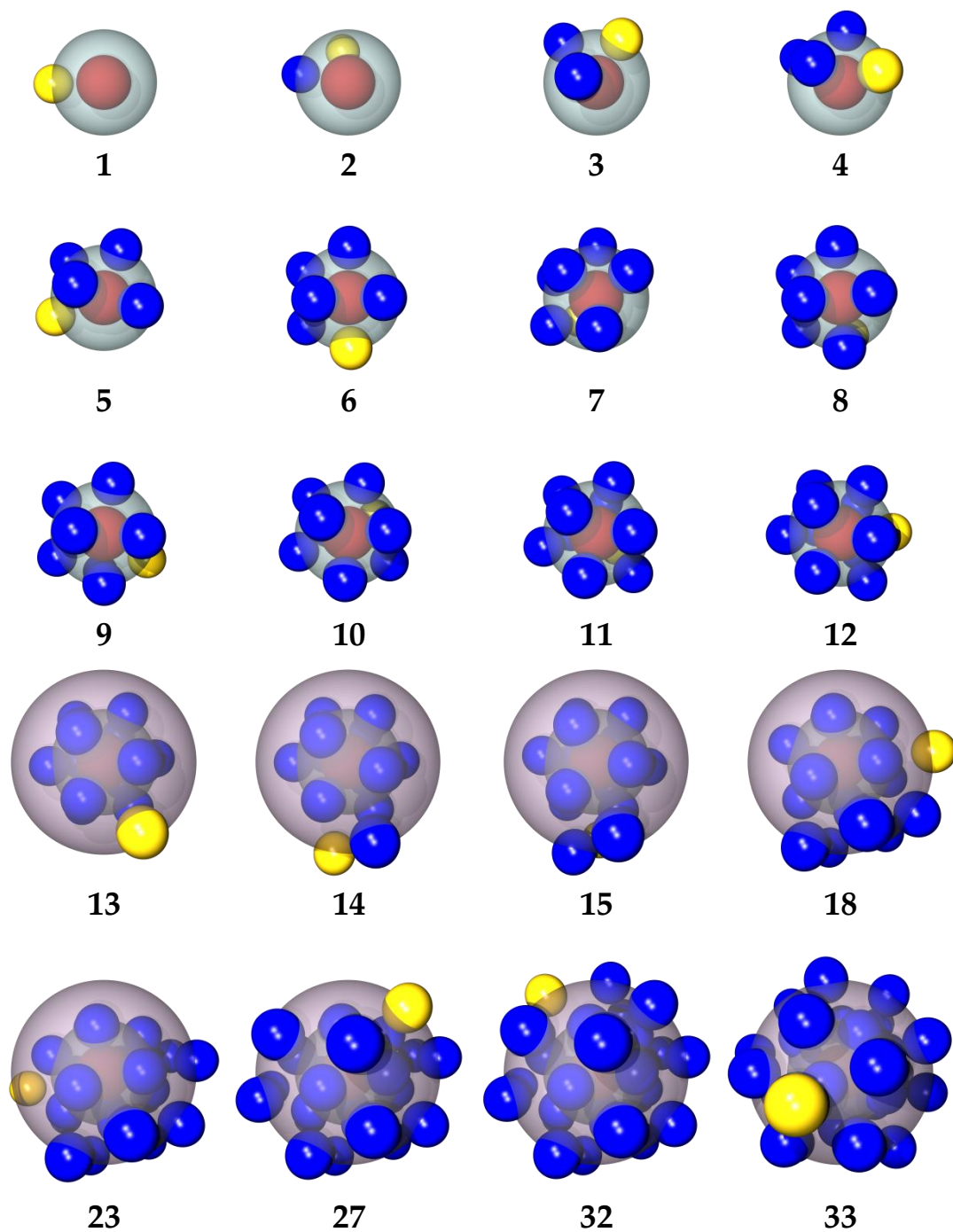
Der ladungsinduzierte Austausch-Quadrupol-Effekt (III) ist die einzige in Betracht genommene Wechselwirkung, die zu einer Stabilisierung des Anions führt. Die resultierende energetische Differenz der Solvatationsenergien wird damit stark verringert, und es kommt zu einer geringen Unterkorrektur, die ab  $n(\text{Xe}) = 11$  bei 20 meV liegt. Der energetische Verlauf (PP+III) wird bis zum Schalenschluss sehr gut beschrieben, weicht aber daraufhin zu höheren Solvatationsenergien ab.

Im letzten Schritt wurde die Axilrod-Teller Tri-Dipol-Dispersions-Wechselwirkung hinzuaddiert, die als einzige auch einen Einfluss auf das neutrale Paarpotential ausübt. Der Axilrod-Teller Term ist für das Anion repulsiver als für das neutrale Teilchen, da  $\text{Br}^-$  im Vergleich zu  $\text{Br}$  über eine höhere Polarisierbarkeit verfügt. Die resultierende Destabilisierung des Anions führt zu einer Kurve (PP+IV) von nur geringer Abweichung zu den experimentellen Daten, auf die genauer im letzten Abschnitt dieses Kapitels eingegangen wird.

Für alle anderen untersuchten Systeme resultiert ein sehr ähnliches Bild wie das an dieser Stelle für  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  dargestellte. Generell lässt sich sagen, dass eine Simulation der Daten, ohne Berücksichtigung von nicht-additiven Mehrkörperwechselwirkungen, zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führen kann. Die nicht-additive Induktion spielt dabei jeweils die bei weitem wichtigste Rolle, wie auch für die restlichen Clustersysteme beobachtet werden konnte<sup>[25]</sup>. Der Einfluss der nicht-paarweisen additiven Effekte steigt zudem in der Reihe von Ar nach Xe und mit verstärkten elektrostatischen Kräften in der Reihe von I nach F deutlich an.

### 4.3.2 Globale Minimumstrukturen

In Abb. 4.27 sind ausgewählte globale Minimumstrukturen für  $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$  dargestellt, die unter Verwendung aller nicht-paarweise-additiven Wechselwirkungen berechnet wurden und an dieser Stelle repräsentativ für alle untersuchten Cluster diskutiert werden. Das Größenverhältnis der gezeigten Kuglen entspricht dabei aus Gründen der Anschaulichkeit nicht den genauen van-der-Waals-Radien.



**Abb. 4.27:** Ausgewählte berechnete globale Minimumstrukturen für  $[\text{Xe}_n \text{Br}]^-$ . Die rote Kugel entspricht  $\text{Br}^-$ , die transparenten den Koordinationssphären, die blauen den bereits vorhandenen und die gelbe dem jeweils aktuell platzierten Xenonatom.

Für die Cluster  $n(\text{Xe}) = 0-12$  ist deutlich zu erkennen, dass die Xenonatome jeweils so um das Bromid angeordnet sind, dass es zu einer maximalen Anzahl an  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  Bindungen kommt. Die Begründung für diesen Befund liegt in der etwa fünfmal so starken  $\text{Xe}-\text{Br}^-$  Bindung im Vergleich zur  $\text{Xe}-\text{Xe}$  Bindung.

Die so resultierende erste Koordinationssphäre wird mit möglichst vielen Kontaktstellen zwischen den Xenonatomen aufgebaut und besitzt annähernd die Struktur eines (unvollständigen) Ikosaeders. Zu einer Abweichung kommt es für  $[\text{Xe}_{10}\text{Br}]^-$ , welches eine bereits geschlossene Geometrie aufweist. Die resultierende Struktur ähnelt einem doppelt überkappten tetragonalen Prisma und besitzt einen mittleren Bindungsabstand von  $\bar{a}_{\text{BrXe}} \approx 3.95 \text{ \AA}$ , der nur geringe Variationen zeigt. Die Struktur für  $[\text{Xe}_{11}\text{Br}]$  ist von asymmetrischer Geometrie und eher als wieder offenschalig zu beschreiben mit  $\bar{a}_{\text{BrXe}} \approx 4.05 \text{ \AA}$ . Dagegen resultiert für  $[\text{Xe}_{12}\text{Br}]$  ein regelmäßiger platonischer Körper in Form eines Ikosaeders, unter Aufweitung des mittleren Bindungsabstandes auf  $\bar{a}_{\text{BrXe}} \approx 4.1 \text{ \AA}$ . Die beiden Schalenschlüsse bei  $n(\text{Xe}) = 10,12$  und die daraus resultierenden symmetrischen Strukturen führen zu einer Erhöhung der Anionenstabilität, wie an den magischen Zahlen im Massenspektrum deutlich wird. Diese Befunde passen gut zu dem gefundenen ersten Schalenschluss für das größere Iodid bei  $n(\text{Xe}) = 12$  und der äquivalenten Ikosaederstruktur<sup>[23]</sup>. Um diese Befunde auch anhand der gemessenen Solvatationsenergiedifferenzen nachvollziehen zu können, ist es von entscheidender Bedeutung, deren Abstandsabhängigkeit genauer zu erläutern.

Eine Erhöhung des mittleren Bindungsabstandes sowie die Verringerung der Symmetrie führen zu einer geringeren Interaktion der Xenonatome mit der Ladung sowie untereinander; besonders der auf Multipoleffekten beruhende Anteil nimmt rapide ab. Damit kommt es zu einer verringerten Stabilisierung des Anions relativ unter Aufweitung der Koordinationssphäre. Da nun die Stabilisierung des Neutralteilchens jedoch weniger stark von  $\bar{a}_{\text{BrXe}}$  abhängt, nehmen die gemessenen absoluten Solvatationsenergiedifferenzen mit steigender Teilchenentfernung ab. Der in Abb. 4.12 gezeigte Verlauf für  $\Delta SE_{\text{step}}$  spiegelt dieses Verhalten deutlich wieder. So ist die kontinuierliche Verringerung für  $\Delta SE_{\text{step}}$  im Bereich von  $n(\text{Xe}) = 1-10$  und  $n(\text{Xe}) > 14$  eine Folge des symmetrischen Strukturbaus, unter annähernder Beibehaltung der relativen Abstände. Im Übergangsbereich  $n(\text{Xe}) = 11-14$  folgt jedoch ein verändertes Verhalten. So resultiert für  $[\text{Xe}_{10}\text{Br}]^-$  eine relative Solvatationsenergiedifferenz von  $\Delta SE_{\text{step}} = 44 \text{ meV}$ .

Diese fällt für  $[\text{Xe}_{11}\text{Br}]^-$  auf  $\Delta SE_{\text{step}} = 30 \text{ meV}$ , um für  $[\text{Xe}_{12}\text{Br}]^-$  auf  $\Delta S_{\text{step}} = 39 \text{ meV}$  anzusteigen. Der geringe Wert für  $[\text{Xe}_{11}\text{Br}]^-$  beruht auf einer vergleichsweise geringeren Stabilisierung des Anions, was sich mit der Asymmetrie, den gestiegenen sowie deutlich variierenden Bindungsabständen und der daraus resultierenden geringeren Interaktion der Solvatationspartner erklären lässt. Der erhöhte Wert für  $[\text{Xe}_{12}\text{Br}]^-$  ergibt sich demnach aus der nun wieder gestiegenen Symmetrie, den regelmäßigeren und im Mittel kürzeren Bindungsabständen. Beide Befunde entsprechen sehr gut den Ergebnissen der Simulationen. Somit sind im Umkehrschluss die resultierenden Strukturen direkt für den nicht regelmäßigen Verlauf der Solvatationsenergie in diesem Übergangsbereich verantwortlich. Die signifikanten Abweichungen der berechneten zu den experimentellen Daten, für  $n(\text{Xe}) = 13,14$  sind mit etwas geringeren Bindungsabständen dieser beiden im Vergleich zu allen nachfolgenden Clustern zu interpretieren bzw. mit einer zweifach überkappten Ikosaederstruktur und damit von den Simulationen in diesem Fall nicht ganz korrekt wiedergegeben werden. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Simulationen zu globalen Minimumstrukturen bei einer Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  führen. Von Lenzer et al.<sup>[25]</sup> konnte mittels MD-Simulationen gezeigt werden, dass für Cluster dieser Art in dem Bereich des Schalenschlusses bei viel realistischeren  $T \approx 60 \text{ K}$  Fluktuationen zwischen geschlossenen und offenschaligen Strukturen vorliegen, die die gemachten Beobachtungen gut erklären.

Die Zugabe von weiteren Xenonatomen hat, wie bereits erwähnt, eine Population der zweiten Solvatationsschale zur Folge mit einem jeweiligen Bindungsabstand von  $a_{\text{BrXe}} \approx 6.7 \text{ \AA}$ . Dabei unterliegt das bisher formulierte Prinzip des weiteren Aufbaus keinen Änderungen. Die elektrostatische Abschirmung der zweiten durch die erste Koordinationssphäre hat zur Folge, dass die Änderung der Solvatationsenergiedifferenz stark abnimmt und ein annähernd linearer Verlauf erfolgt,  $\sim 10 \text{ meV}$  für  $[\text{Xe}_{15}\text{Br}]^-$  zu  $\sim 7 \text{ meV}$  für  $[\text{Xe}_{27}\text{Br}]^-$ . Allerdings ist die Interaktion der Xenonatome in der zweiten Koordinationssphäre immer noch ausgeprägt genug, um einen voreiligen dritten Schalenanfang zu unterbinden, zumindest bis zum letzten messbaren Cluster  $[\text{Xe}_{27}\text{Br}]^-$ . Die Simulationen sagen einen zweiten Schalenschluss für  $[\text{Xe}_{32}\text{Br}]^-$  voraus, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass ein Ikosaeder 20 Flächen besitzt. Die nächste Solvatationsschale beginnt mit  $[\text{Xe}_{33}\text{Br}]^-$  (siehe Abb. 4.27) und führt zu  $\Delta SE_{\text{step}} \approx 0 \text{ meV}$ , also keiner

nennenswerteren weiteren Änderung, was aufgrund der Abschirmung von nun zwei Xenonatomlagen sowie dem Abstand von  $a_{\text{BrXe}} \approx 8.7 \text{ \AA}$  gut zu verstehen ist.

Für alle anderen untersuchten Systeme folgten sehr ähnliche Feststellungen. So resultieren die unterschiedlichen globalen Minimumstrukturen der Edelgase um die Halogenide aufgrund der variierenden Größenverhältnisse, Polarisierbarkeiten und elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Ladung sowie untereinander. Weiterhin wurden besonders häufig symmetrische Schalenschlüsse, darunter das Ikosaeder für fünf der betrachteten Systeme ( $[\text{Ar}_n\text{Cl}]$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Cl}]$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Cl}]$ ,  $[\text{Kr}_n\text{Br}]$ ,  $[\text{Xe}_n\text{Br}]$ ) beobachtet, weshalb das hier besprochene System als repräsentativ für die meisten untersuchten angesehen werden kann.

### 4.3.3 Vergleich der untersuchten Systeme

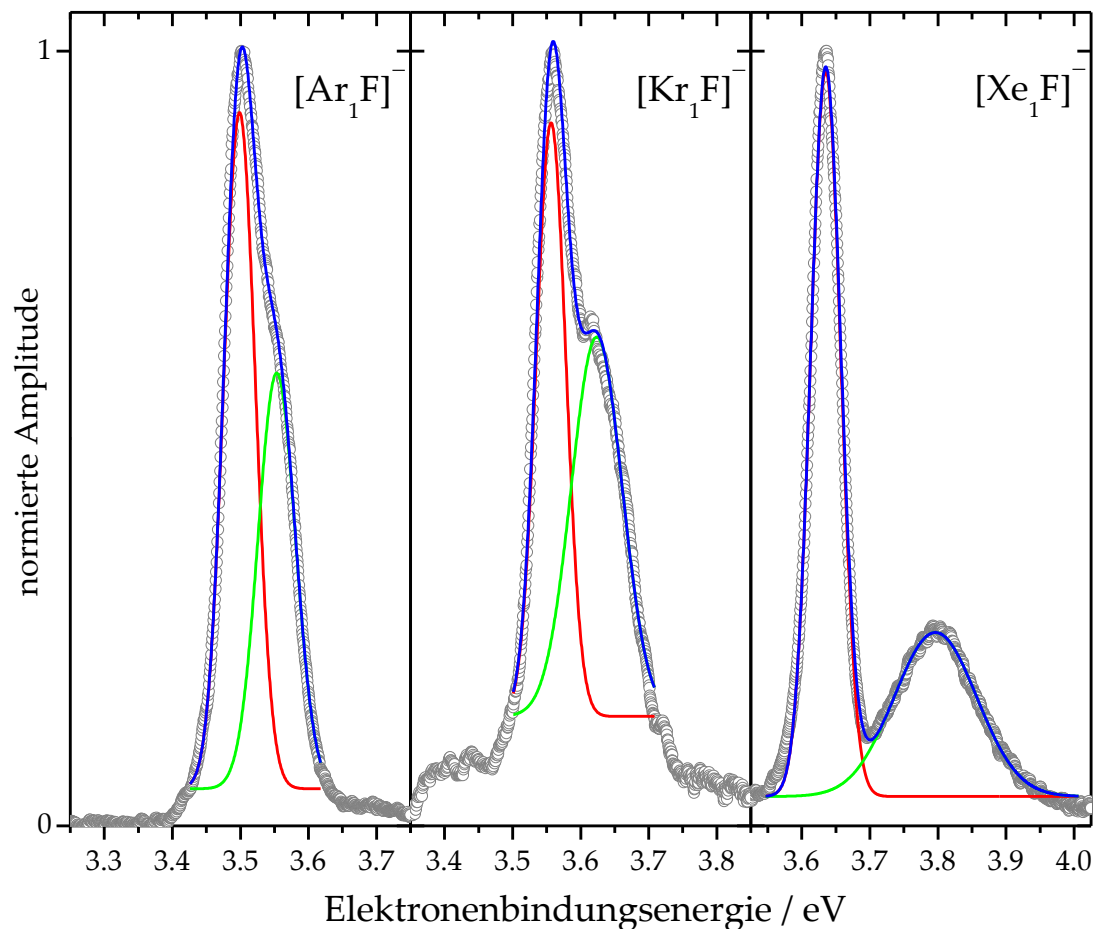
Die experimentellen Solvatationsenergien für alle untersuchten Systeme bis auf  $[\text{Kr}_n\text{F}]$  und  $[\text{Xe}_n\text{F}]$  stimmen innerhalb des abgeschätzten Fehlers von  $\Delta E \leq 10 \text{ meV}$  (siehe Abschnitt 3.3.3.5) sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Somit bieten die durchgeführten Simulationen eine veritable Interpretation der schrittweisen Solvation. Die resultierenden Abweichungen führen fast ausschließlich zu etwas geringeren Werten für die bestimmten Solvatationsenergieunterschiede und sind damit systematisch; ein Trend der in der Reihe der Edelgase von Argon nach Xenon zunimmt. Die Begründung für diese Abweichungen ist bereits im Abschnitt 3.3.3.6 vorweggenommen worden, der sich mit der Validierung der entwickelten Anlage beschäftigte. Demnach resultiert die größte Abweichung der bestimmten VDEs aus dem Unvermögen die Zustände  $X 1/2$  und  $I 3/2$  gesondert aufzulösen, aufgrund der Bandbreite der verwendeten ultrakurzen Laserpulse. Die energetischen Aufspaltungen der Zustände  $X 1/2$  und  $I 3/2$  nimmt in der Reihe von  $[\text{XeI}]$  ( $\Delta E = 7.4 \text{ meV}$ ) über  $[\text{KrI}]$  ( $\Delta E = 6.6 \text{ meV}$ ) nach  $[\text{ArI}]$  ( $\Delta E = 4.6 \text{ meV}$ ) ab und zeigt sich relativ unabhängig vom verwendeten Halogenid  $[\text{ArCl}]$  ( $\Delta E = 4.5 \text{ meV}$ ),  $[\text{KrBr}]$  ( $\Delta E = 6.7 \text{ meV}$ )<sup>[24-29, 53, 103]</sup>. Die Zunahme dieser Aufspaltung mit fortschreitender Solvation zeigte in keinem der untersuchten Fälle einen eindeutig regelmäßigen Zusammenhang und konnte selbst mit hochaufgelöster ZEKE Spektroskopie jeweils nur für sehr kleine Cluster beobachtet werden. Die maximal beschriebenen Werte lagen zwischen  $\Delta E_{\text{I-X}} \approx 8 \text{ meV}$  für  $[\text{ArI}]$  sowie  $\Delta E_{\text{I-X}} \approx 15 \text{ meV}$  für  $[\text{XeI}]$  und stimmen damit hervorragend mit den in dieser Arbeit vorliegenden Abweichungen der VDEs



zu den EAs überein.

Die beträchtlichen Abweichungen der theoretisch ermittelten EAs zu den experimentellen VDEs für  $[\text{Kr}_n\text{F}]$  und besonders für  $[\text{Xe}_n\text{F}]$  können als Folge der erhöhten Stabilität dieser Systeme angesehen werden<sup>[123-124]</sup>. So bilden beide Spezies bereits stabile Neutralpaare aus mit Topftiefen bzw. Gleichgewichtsabständen bei  $\sim 35$  meV bzw.  $\sim 2.84$  Å für  $[\text{Kr}_1\text{F}]$ <sup>[125]</sup> und  $\sim 145$  meV bzw.  $\sim 2.29$  Å für  $[\text{Xe}_1\text{F}]$ <sup>[118]</sup>. Diese unterscheiden sich deutlich von den in der Literatur verzeichneten Gleichgewichtsabständen der entsprechenden Anionen von  $\sim 3.02$  Å für  $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$ <sup>[126]</sup> bzw.  $\sim 3.01$  Å für  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$ <sup>[123]</sup>, womit deutlich wird, dass die berechneten EAs dieser Systeme kaum noch vergleichbar mit den gemessenen VDEs sind. Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Potentiale der Edelgasfluoride stammen für die Anionen von Kirkpatrick et al.<sup>[117]</sup> und für die Neutralteilchen von Becker et al.<sup>[118, 120]</sup>. Mit Hilfe dieser Potentiale konnten die Ergebnisse für  $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$  ( $D_0 < 10$  meV<sup>[127-128]</sup>) mehr als zufriedenstellend wiedergegeben und damit als korrekt angesehen werden.

Die energetisch höheren Zustände I 3/2 und II 1/2 sind in der Literatur nur wenig charakterisiert, gelten im Allgemeinen als schwach bindend<sup>[118, 120]</sup> und werden (z.B. bei NIST) als repulsiv geführt<sup>[129-130]</sup>. Dem widersprechen die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen deutlich. In Abb. 4.28 sind die am Ende dieser Arbeit erneut aufgenommenen PD-PES-Spektren mit bestmöglicher energetischer Auflösung dargestellt. Die energetischen Abstände der einzelnen VDEs betragen dabei  $\Delta E \approx 55$  meV für  $[\text{Ar}_1\text{F}]^-$ ,  $\Delta E \approx 67$  meV für  $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$  und  $\Delta E \approx 161$  meV für  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$ . Da die Differenzen für  $[\text{Ar}_1\text{F}]^-$  und  $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$  im Bereich der Spin-Bahn-Kopplung für Fluor liegen (50.1 meV), wird angenommen, dass es sich auch beim  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$  um den II 1/2 Zustand handelt, der deutlich verschoben vorliegt. Die Halbwertsbreite des ersten Peaks im Spektrum für  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$  liegt bei  $\sim 44$  meV. Dieser wird, wie für alle untersuchten Systeme, weiterhin den Zuständen X 1/2 und I 3/2 zugerechnet, was durch ein Flächenverhältnis von ca. 1:1.6 Unterstützung findet. Die FWHM der zweiten Bande liegt dagegen bei  $\sim 122$  meV und das obwohl die energetische Auflösung mit der Elektronenbindungsenergie ansteigt.



**Abb. 4.28:** PD-PES-Spektren von  $[\text{Ar}_1\text{F}]^-$ ,  $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$  und  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$  mit Anpassungen.

Diese Beobachtungen lassen die Vermutung zu, dass die Topftiefe des II 1/2-Zustandes für  $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$  und, wenn auch weniger deutlich, für  $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$  tiefer ist als bislang allgemein angenommen wurde. Um dies detailliert quantisieren zu können, sind weitere, höher aufgelöste PD-PES Untersuchungen dieses Systems geplant und die damit verbundene Erstellung von gültigeren Zustandspotentialen.

## Kapitel 5

# Photodissoziationsdynamik von $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ mittels TRPD-PES

---

In der vorliegenden Arbeit wurde die Photodissoziation von anionischem molekularem Iod in massenselektierten Kryptonclustern mittels zeitaufgelöster Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES) auf der Femtosekundenzeitskala gemessen. Das Ziel war es, die Solvens-Solvat-Effekte auf die Photodissoziation und Rekombination in Abhängigkeit vom Solvatationsgrad ( $n(\text{Kr}) = 0-18$ ) zu untersuchen. Dieser ausgewählte Bereich beinhaltet sowohl nicht rekombinierende als auch teilweise und vollständig rekombinierende Spezies. Die Zahl der Kryptonatome um das naszierende  $\text{I}^-$  entspricht bei 400 fs etwa der initialen Konfiguration nach der Photodissoziation. Dieser Wert fällt in den ersten 1.2 ps wieder, aufgrund der wachsenden Entfernung der Clusterfragmente. Bei längeren Zeiten kommt es für  $n(\text{Kr}) \geq 6$  zu einem Anstieg der mit dem Anion interagierenden Kryptonatome aufgrund von elektronischen Übergängen vom dissoziativen  $A'^2\Pi_{g,1/2}$  in die  $X^2\Sigma_u^+$  und  $A^2\Pi_{g,3/2}$ -Zustände des Anions und einer nachfolgenden Umlagerung des Solvens. Für größere Systeme  $n(\text{Kr}) \geq 10$  tritt zusätzlich die Rekombination zum  $\text{I}_2^-$  in die  $X^2\Sigma_u^+$  und  $A^2\Pi_{g,3/2}$ -Zustände sowie die daraus folgenden Schwingungsrelaxation und die Evaporation von Kryptonatomen auf. Der Käfigeffekt dominiert ab dem Abschluss der ersten Solvatationsschale bei  $n(\text{Kr}) = 18$ , und es werden keine Molekülclusterfragmente mehr beobachtet. In diesem Kapitel werden zunächst die ermittelten Photodetachmentspektren der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Cluster in Abhängigkeit von der Masse

präsentiert. Zum Verständnis der zeitaufgelösten Daten sind weiterhin die Messungen der  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Cluster nötig. Diese wurden bereits in Abschnitt 4.2.1 dargestellt und diskutiert. Im Anschluss folgt die Darstellung der zeitaufgelösten Daten nach Clustergröße unterteilt und die abschließende Diskussion dieses Systems.

## 5.1 PD-PES an $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ ( $n = 0-18$ )

---

Zum Verständnis der Photodissoziationsdynamik von  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  ist es zwingend nötig, die Photodetachment-Photoelektronenspektren der zu untersuchenden Spezies aufzunehmen, um Informationen über Änderung der beteiligten Zustände zu erhalten. Diese Messungen sind für  $n(\text{Kr}) = 0-18$  durchgeführt worden und werden in diesem Abschnitt präsentiert. Da bei der Dissoziation nicht nur  $\text{I}^-$  frei wird, sondern auch größere Fragmente, ist es weiterhin notwendig die PD-PES Spektren der Reihe  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  aufzunehmen, um eine korrekte Zuordnung zu ermöglichen. Diese Daten sind bereits in Kapitel 4 dargestellt und diskutiert worden.

### 5.1.1 Clustererzeugung

Die  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Cluster wurden unter Expansion einer vorab hergestellten Mischung aus 20 mbar  $\text{CF}_2\text{I}_2$  (Apollo Scientific, 95 %), 20 bar Krypton (5.0) und 60 bar Argon (5.0) bei einem Druck von 7 bar ins Vakuum und dortiger Kreuzung mit einem Elektronenstrahl präpariert. Dieses Molekül ist als optimaler Vorläufer im Rahmen dieser Arbeit gefunden worden und zeichnet sich besonders durch den niedrigen Dampfdruck sowie eine Reaktionsträgheit im Vergleich zum sonst üblichen elementaren  $\text{I}_2$  aus. Die homologen Moleküle  $\text{CF}_2\text{Br}_2$  bzw.  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  führten allerdings kaum bzw. nicht zu den gewünschten Halogenmolekülanionen ( $\text{Br}_2^-$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ), sondern fast ausschließlich zu den jeweils korrespondierenden atomaren Anionen. Das für  $\text{CF}_2\text{I}_2$  resultierende, für große Clustermassen optimierte Massenspektrum ist in Abb. 5.1 dargestellt. Zu erkennen ist die relativ saubere Trennung der gemessenen Cluster. Die hauptsächlichsten Störungen beruhen auf Kryptonclustern des Vorläufermoleküls  $[\text{Kr}_n(\text{CF}_2\text{I}_2)]^-$  sowie des Triiodids  $\text{I}_3^-$ . Die in Abb. 5.1 gezeigte Clusterreihe verliert an Intensität mit steigender molarer

Masse. Es ist von besonderer Bedeutung festzustellen, dass die Intensität der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Ionensignale für  $n > 6$  sowie  $n > 12$  sprunghaft abnimmt und  $n_{\text{max}} = 18$  nicht übersteigt. Solche magischen Zahlen deuten üblicherweise auf besonders stabile Strukturen hin und haben in diesem Fall ihren Ursprung in der geometrischen Anordnung der Kryptonatome (6+6+6) um das  $\text{I}_2^-$ , worauf der folgende Abschnitt näher eingeht.

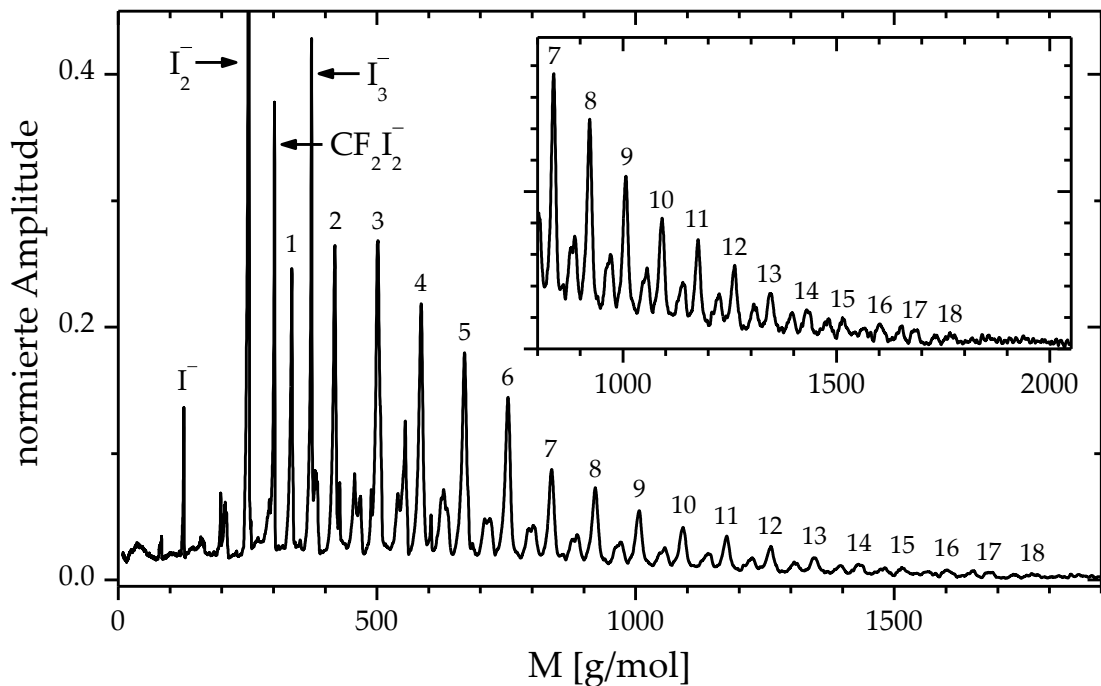
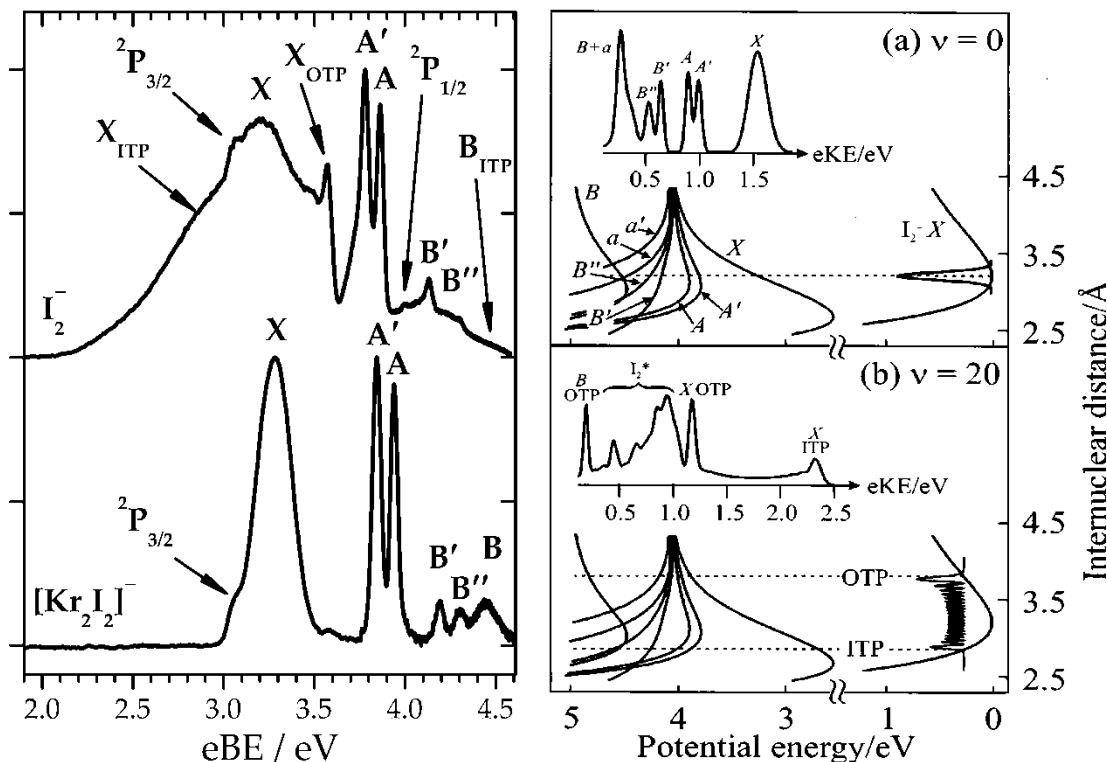


Abb. 5.1: Gemessenes  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.

### 5.1.2 PD-PES Spektren

In diesem Abschnitt werden die PD-PES Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 0-18$ ) dargestellt (siehe Abb. 5.3) und erklärt. Die Präparation, Steuerung, Detektion und Kalibrierung erfolgte jeweils nach der in Kapitel 3.3 detailliert beschriebenen Art und Weise. In Abb. 2.7 sind alle für diese Arbeit relevanten Zustandspotentiale des Iods ( $\text{I}_2^-$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{I}$ ) dargestellt<sup>[17]</sup>. Das negativ geladene  $\text{I}_2^-$  liegt im anionischen Grundzustand  $X^2\Sigma_u^+$  vor. Mit der verwendeten Laserenergie von 4.769 eV (260 nm) wurden dabei folgende (bindende) Zustände unter Emission eines Elektrons populiert: Der Grundzustand des neutralen Iodmoleküls  $X^1\Sigma_g^+$ , der vom repulsiven  $A^2\Pi_g^+$  Zustand über den die Photodissoziation verläuft

nicht erreichbar ist (siehe Abschnitt 2.4.2) und die ersten fünf elektronisch angeregten Zustände  $A^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ ,  $B^3\Pi_{0-u}$ ,  $B'^3\Pi_{0u}$  sowie  $B^3\Pi_{0+u}$ . Dabei ist lediglich  $B^3\Pi_{0+u}$  von relativ hoher Stabilität und wird im Unterschied zu den anderen Potentialen aus atomaren Zuständen von unterschiedlichen Gesamtdrehimpulsen gebildet.

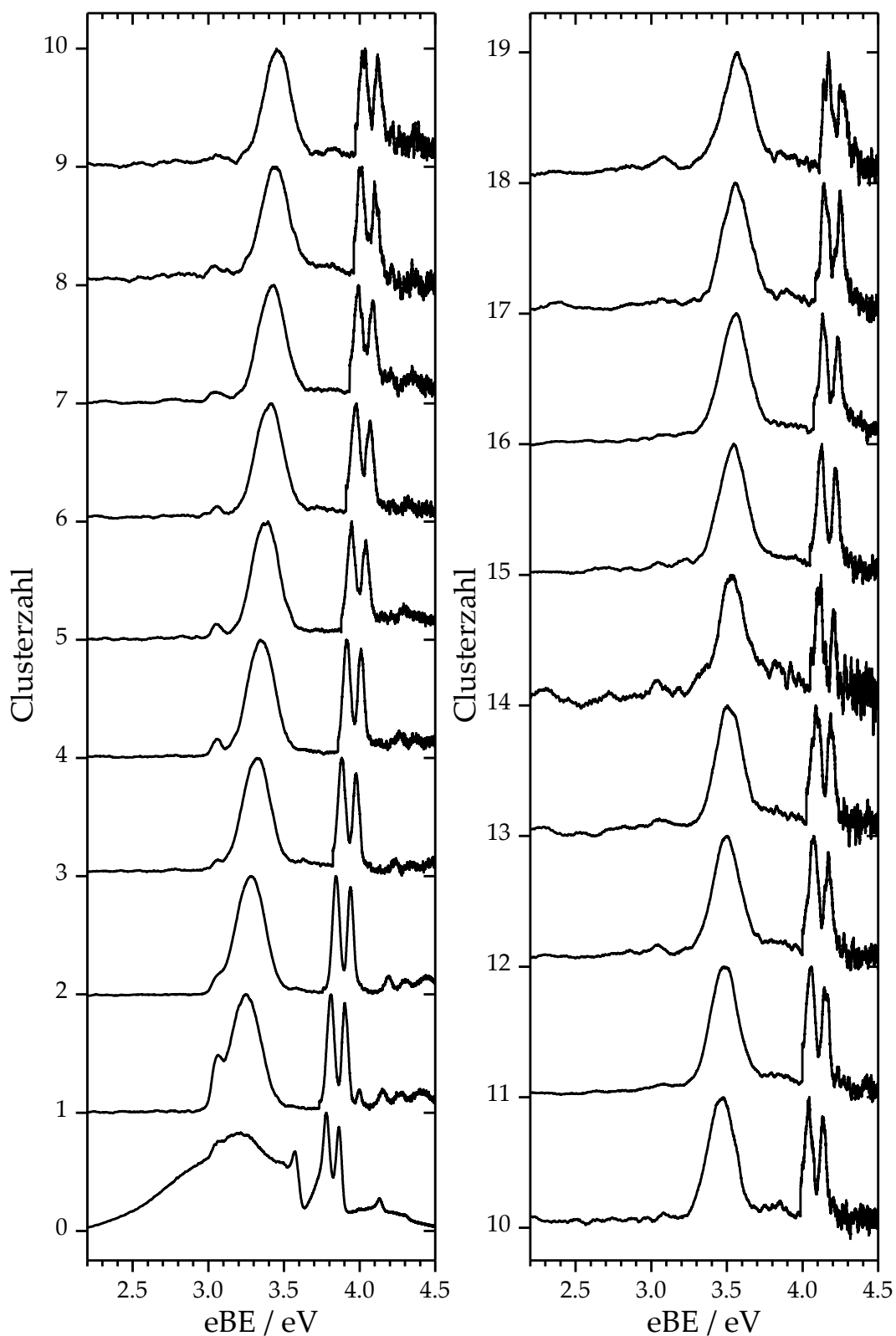


**Abb. 5.2:** Links: Darstellung der PD-PES-Spektren von  $\text{I}_2^-$  (oben) und  $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$  (unten). Das untere Spektrum ist auf die Zustände X sowie A' normiert. Rechts: Simulation der  $\text{I}_2^-$  PD-PES-Spektren unter Verwendung eines Femtosekundenpulses (260 nm) für  $\text{I}_2^-$  im Grundzustand (oben) bzw. für schwingungsheißes  $\text{I}_2^-$  (unten)<sup>[76]</sup>.

In Abb. 5.2 (links) sind die gemessenen PD-PES-Spektren für  $\text{I}_2^-$  (oben) und  $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$  (unten) dargestellt. Im Spektrum des Clusters sind die eben beschriebenen Zustände deutlich separiert zu erkennen. Das Spektrum des  $\text{I}_2^-$  weist dagegen einige Strukturen auf, die sich nicht direkt aus den oberen Potentialen ableiten lassen. Die Erklärung liefert der rechte Teil der nachfolgenden Darstellung, in dem die simulierten PD-PES-Spektren für  $\text{I}_2^-$  im Schwingungsgrundzustand (oben) und Schwingungsheiß (unten) gezeigt sind<sup>[76]</sup>. Das obere Spektrum (Abb. 5.2, rechts) entspricht den vorangegangenen Erläuterungen und dem Spektrum des  $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$  unter Berücksichtigung der solvationsbedingten energetischen

Verschiebung. Das untere, simulierte Spektrum zeigt die Anregung aus einem schwingungsangeregten ( $\nu = 20$ )  $X^2\Sigma_u^+$ -Grundzustand. In diesem Fall kommt es zu neuen Strukturen im simulierten Spektrum. Die intensivste Anregung erfolgt nicht mehr beim Gleichgewichtskernabstand, sondern von den Seiten des Potentials, da sich nach dem Korrespondenzprinzip dort die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne befindet. Diese Positionen werden *outer* und *inner turning point* (OTP, ITP) genannt und sind im gemessenen Spektrum als Aufspaltung des  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustandes deutlich zu erkennen. Die Aufspaltung der weiteren Zustände hält sich in Grenzen, da sie nur über geringe Topftiefen verfügen. Die Ausnahme bildet der stabilere  $B^3\Pi_{0^+}$ -Zustand, dessen ITP-Struktur am äußersten Rand des durch die Laserenergie begrenzten Spektrums zu erkennen ist. Die  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$ -Peaks des atomaren Iodids zeugen von thermischer Dissoziation des  $\text{I}_2^-$  nach der Beschleunigung entlang der Flugstrecke. Diese Tatsachen zeigen deutlich, dass die Bildung des  $\text{I}_2^-$  aus dem  $\text{CF}_2\text{I}_2$  zu einer hohen Schwingungsanregung des ersteren führt.

Der  $^2P_{3/2}$  Peak tritt auch im Spektrum des  $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$  auf. Ansonsten ergeben sich allerdings keine Anhaltspunkte für eine hohe Schwingungsanregung, obwohl das auch hier  $\text{I}_2^-$  schwingungsheiß gebildet wird. Die Erklärung beruht auf einem Kühlmechanismus unter Verdampfung einzelner Kryptonatome. Die Schwingungsenergie des  $\text{I}_2^-$  beträgt  $110\text{ cm}^{-1}$ <sup>[76]</sup>; die abgeschätzte Bindungsenergie liegt bei  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{KrI}_2]^-$ . Damit sind 5-6 Schwingungsquanten nötig, um die schwache van-der-Waals-Bindung zu brechen. Vorsa et al. beobachteten jedoch, dass die Bindungsenergie z.T. deutlich unterhalb des gesamten Energieverlustes des Clusters für die Evaporation eines Solvensatoms liegt (mehrere Schwingungsquanten); dieser Umstand steigert zusätzlich die Effizienz des Kühlungsprozess und ist bedingt durch Schwingungsmoden der Solvenshülle. Komplementär zu diesen Überlegungen können die gemessenen Cluster nur über eine geringe Schwingungstemperatur verfügen, die mit steigender Größe aufgrund der fallenden Bindungsenergie weiter abnimmt. Abschließend bleibt zu bemerken, dass die simulierten Übergangsintensitäten nicht mit den gemessenen vergleichbar sind, da die Empfindlichkeit des verwendenden MCPs stark von der kinetischen Energie der Elektronen abhängt. Dieser Umstand hat jedoch keinen Einfluss auf die bestimmten VDEs, die gut mit den gezeigten eKEs korrelieren.



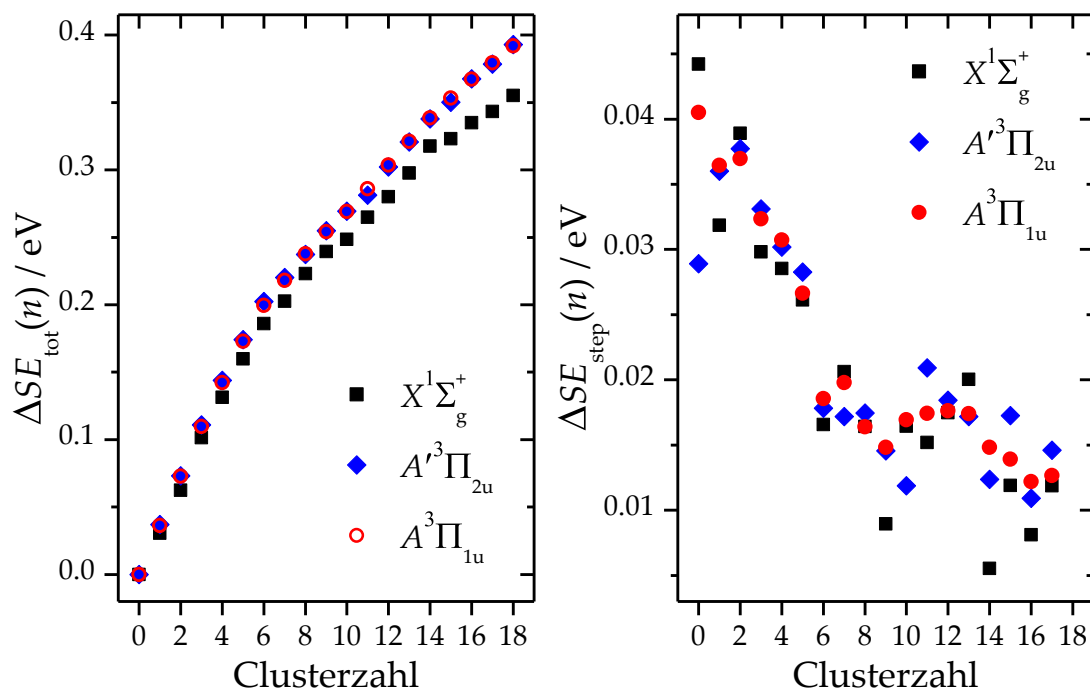
**Abb. 5.3:** Photodetachment-Photoelektronenspektren des Systems  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  für  $n = 0$ -18; die Normierung erfolgte jeweils auf die Zustände  $X^1\Sigma_g^+$  und  $A^3\Pi_{2u}$ .



### 5.1.3 Ergebnisse

Die gemessenen PD-PES Spektren sind in Abb. 5.3 dargestellt. Aus Gründen der Anschaulichkeit wurde dabei auf die ersten beiden Peaks normiert und die Spektren kurz vor dem zweiten zusammengefügt. Diese Normierung ist für alle Cluster oberhalb von  $n \geq 1$  durchgeführt worden, da die Signalintensität im Bereich der Laserenergie stark abnimmt.

Die stärkere Solvation des Anions im Vergleich zum neutralen Molekül führt zu einer steigenden Differenz zwischen den Zustandspotentialen und damit zu einer Verschiebung der Spektren zu höheren Elektronenbindungsenergien. Der elektronische Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  sowie die ersten beiden angeregten Zustände  $A'^3\Pi_{2u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$  sind entlang der gesamten Clusterreihe gut auszumachen. Die höher liegenden Zustände  $B'^3\Pi_{0^-u}$ ,  $B''^1\Pi_{0u}$  sowie  $B^3\Pi_{0^+u}$  sind dagegen nur für kleinere Cluster messbar und schwierig zu bestimmen, da sie in einem Gebiet von großem Hintergrundrauschen auftreten.



**Abb. 5.4:** Absolute (links) sowie schrittweise (rechts) Solvationsenergieunterschiede für das System  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$   $n = 0-18$ .

**Tab. 3:** Gemessene VDEs und schrittweise Solvatationsenergieunterschiede  $\Delta$  in meV.

$n$	$X^1\Sigma_g^+$		$A'^3\Pi_{2u}$		$A^3\Pi_{1u}$		$B'^3\Pi_{0-u}$		$B''^1\Pi_{0u}$		$B^3\Pi_{0u}^+$	
	VDE	$\Delta$	VDE	$\Delta$	VDE	$\Delta$	VDE	$\Delta$	VDE	$\Delta$	VDE	$\Delta$
0	3.230	0	3.782	0	3.867	0	-	-	-	-	-	-
1	3248	31	3809	37	3903	36	4153	21	4269	15	4407	37
2	3280	32	3845	36	3940	36	4192	38	4304	35	4444	37
3	3319	39	3882	38	3977	37	4233	41	4341	36	4481	36
4	3349	30	3915	33	4009	32	4262	29	4370	29		
5	3377	29	3946	30	4040	31	4293	31				
6	3403	26	3974	28	4066	27						
7	3420	17	3992	18	4085	19						
8	3441	21	4009	17	4105	20						
9	3457	16	4026	17	4121	16						
10	3466	9	4041	15	4136	15						
11	3482	16	4053	12	4153	17						
12	3498	15	4074	21	4170	17						
13	3515	17	4092	18	4188	18						
14	3535	20	4109	17	4205	17						
15	3541	6	4122	12	4220	15						
16	3552	12	4139	17	4234	14						
17	3561	8	4150	11	4246	12						
18	3572	12	4164	15	4259	13						

Zur Verdeutlichung der auftretenden Trends sind die absoluten sowie die schrittweisen Solvatationsenergien in Abb. 5.4 als Funktion der Clustergröße für  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A'^3\Pi_{2u}$  und  $A^3\Pi_{1u}$  aufgetragen. Die Bindung des Kryptonatoms an das Anion ist für  $[\text{KrI}_2]$  etwa 35 meV stärker als an das neutrale  $\text{I}_2$  (25 meV  $[\text{ArI}_2]^{[65]}$ ). Die absolute Solvatationsenergieunterschied für den größten untersuchten Cluster ( $n(\text{Kr}) = 18$ ) beträgt 355 meV für den  $X^1\Sigma_g^+$ , 393 meV für den  $A'^3\Pi_{2u}$  und 392 meV für den  $A^3\Pi_{1u}$  Zustand. Diese Unterschiede deuten auf eine zustands-

spezifische Abhängigkeit der Solvatation hin. Die Änderung von  $\Delta SE_{\text{step}}$  ist für die ersten sechs Cluster gering aber kontinuierlich und liegt im Durchschnitt bei etwa 33 meV pro Atom. Für  $n > 6$  fällt  $\Delta SE_{\text{step}}$  spontan unter 20 meV; dies ist als Änderung der Steigung von  $\Delta SE_{\text{tot}}$  in Abb. 5.4 (links) zu sehen. Zusätzlich kommt es auch zu einer Reduktion von  $\Delta\Delta SE_{\text{step}}$ . Die resultierende Abnahme ist jedoch nicht mehr kontinuierlich. Im Bereich von  $n = 7-12$  entspricht  $\Delta\Delta SE_{\text{step}} \approx 0$  meV und  $\Delta SE_{\text{step}} = 17$  meV pro Kryptonatom im Durchschnitt. Für  $n = 13-18$  fällt  $\Delta\Delta SE_{\text{step}}$  wieder, wie aus Abb. 5.4 (rechts) deutlich wird, und für  $\Delta SE_{\text{step}}$  resultieren im Durchschnitt 17 meV pro hinzugefügtem Kryptonatom.

Die ermittelten VDEs sind zusammen mit der schrittweisen Solvatationsenergie in Tab. 3 aufgelistet. Unter Verwendung von bereits für diese Zustände publizierten ADEs lassen sich mit folgender Gleichung unter der Verwendung der Solvatationsenergieunterschiede die EAs sowie ADEs der Cluster von guter Genauigkeit berechnen (siehe Abschnitt 1.1.1):

$$E_{\text{EA}} \text{ I}_2(\text{Kr})_n = \Delta SE_{\text{tot}}(n) + E_{\text{EA}} \text{ I}_2 = \sum_{x=1}^n \Delta SE_{\text{step}}(x) + E_{\text{EA}} \text{ I}_2 \quad (5.1)$$

### 5.1.4 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die spektralen Verschiebungen der PD-PES-Banden von  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  unter fortschreitender Solvatation diskutiert. Da weder die Solvatationsenergie des Anions noch die des Neutralteilchens direkt detektiert wird, sondern die Differenz aus beiden, kommt es zur simultanen Erfassung der für beide Zustände spezifischen Effekte. Die resultierenden Spektren beinhalten dabei vor allem Informationen über die Interaktion der Ladung mit jedem zusätzlichen Kryptonatom und weniger über die kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die für beide Spezies identisch sein sollten<sup>[65]</sup>. Ein Vergleich der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  mit den  $\text{I}_2^-$ -Spektren zeigt, dass alle Banden blauverschoben sind und damit die Solvatationsenergie des Anions betragsmäßig die des Neutralteilchens überwiegt. Dieser Befund überrascht nicht, da der größte Anteil der anionischen Wechselwirkung auf der langreichweitigen ( $r^{-4}$ ) ladungsinduzierten Interaktion beruht, während die Wechselwirkung im neutralen System, vor allem durch die kurzreichweitige ( $r^{-6}$ ) induzierte Dipol-Dipol Interaktion, zustande kommt. Die Änderung der schrittweisen Solvatationsenergie (Abb. 5.4) von  $n = 6-7$  beruht

auf einer veränderten Bindungsgeometrie für das siebte Kryptonatom, analog zu dem von Faeder et al.<sup>[131]</sup> simulierten  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -System. Die ersten sechs Solvatatome bilden dabei einen Ring um das  $\text{I}_2^-$  und sind jeweils an beide I-Atome gebunden. Die Ladung ist dabei im  $\text{I}_2^-$  delokalisiert, so dass vereinfacht von einer halben Ladung pro Iodatom ausgegangen werden kann. Die Konsequenz ist eine starke Interaktion aller beteiligten Teilchen. Das siebte Kryptonatom interagiert jedoch nur mit einem der I-Atome im  $\text{I}_2^-$ -Molekül, welches nicht über die volle Ladung verfügt und es somit zu einer deutlich geringeren Wechselwirkung kommt. Zusätzliche Kryptonatome werden aufgrund einer dann vorliegenden asymmetrischen Ladungsverteilung<sup>[132]</sup> bevorzugt erst auf einer Seite des Systems akkumuliert und schließlich die andere Seite befüllt, bis zum Abschluss der ersten Solvenshülle, analog des von Asmis et al.<sup>[65]</sup> untersuchten  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -Systems mit [7+6+7]-Struktur. Die Zugabe von weiteren Kryptonatomen ab diesem Punkt sollte zu einer deutlichen Verringerung von  $\Delta SE_{\text{step}}$  führen. Da dies jedoch nicht beobachtet wird, fasst die erste Solvenshülle mindestens 18 Kryptonatome ( $n = 20$  für Argon<sup>[65, 132]</sup>). Die im Massenspektrum (siehe Abb. 5.1) beobachteten magischen Zahlen bei  $n = 6, 12$ , die beobachtete Änderung der Steigung von  $\Delta SE_{\text{tot}}$  nach  $n = 6$  bzw. von  $\Delta SE_{\text{step}}$  nach  $n = 12$ , sowie das Ausbleiben weiterer Cluster oberhalb von  $n = 18$  unterstützt diese These eines Schalenchlusses bei dieser Anzahl und deutet eine [6+6+6] Struktur an.

Die Abhängigkeit der Solvatationsenergie von der Natur des jeweiligen elektronischen Zustandes ist gering und liegt für  $n = 1$  unterhalb der experimentellen Auflösung. Da dieser Effekt jedoch additiv ist, ist die Bestimmung mittels Subtraktion der absoluten Solvatationsenergien für den vermeintlichen Schalenchluss bei  $n = 18$  quantisierbar. Die resultierenden Werte betragen 36 meV bzw. 37 meV ( $\sim 10\%$ ) für die Differenz des Grundzustands und der ersten beiden elektronisch angeregten Zustände, die ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen. Diese Differenzen entsprechen verblüffend genau den gemessenen Blauverschiebungen des  $\text{I}_2$  in einer Kryptonmatrix<sup>[133]</sup> im Vergleich zur Gasphase für die Übergänge  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^3\Pi_{2u}$  ( $36 \pm 5$  meV) sowie  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow A^3\Pi_{1u}$  ( $37 \pm 5$  meV) und suggerieren das Erreichen einer vollständigen Solvatationsschale bei  $n(\text{Kr}) = 18$ .

## 5.2 TRPD-PES an $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ ( $n = 1-18$ )

In diesem Abschnitt werden die Daten zur zeitaufgelösten Photodissoziation des  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  vom Anion in der Gasphase schrittweise bis zum Abschluss der ersten Solvatationsschale präsentiert und besprochen. Dieses Clustersystem stellt ein nahezu ideales, schwach wechselwirkendes System dar, mit einer abgeschätzten Potentialtopftiefe von  $\sim 75$  meV für  $[\text{KrI}_2]^-$ , welche um ein Vielfaches geringer ist als die des  $\text{I}_2^-$ -Grundzustandes von 1014 meV<sup>[22]</sup>. Die Abschätzung basiert dabei auf den bekannten Werten<sup>[134]</sup> für  $[\text{KrI}]^-$  (67.2 meV),  $[\text{ArI}]^-$  (45.8 meV) und  $[\text{ArI}_2]^-$  (53 meV). Trotz dieser geringen Interaktion führt der kollektive Effekt von einigen wenigen Lösungsmittelteilchen zu einer ausgeprägten Änderung der zugrundeliegenden Dynamik. Die Photodissoziations- und Rekombinationsdynamik von  $\text{I}_2^-$  ist bereits in einigen anderen Cluster-Systemen von Lineberger et al. (Ar,  $\text{CO}_2$  und COS) mittels Photofragmentierungsstudien<sup>[11-16, 40, 73]</sup> experimentell sowie von zahlreichen anderen Gruppen theoretisch<sup>[74-75, 131-132, 135-143]</sup> untersucht worden. Komplementär dazu sind Messungen von  $\text{I}_2^-$  in Lösung<sup>[6-7, 144-146]</sup> zu erwähnen, die einen Einblick in das Verhalten unter Standardbedingungen erlauben. Basierend auf diesen umfangreichen Daten führten Neumark et al. TRPD-PES<sup>[17-19, 147-148]</sup> Messungen an  $\text{I}_2^-$  in Ar ( $n = 6, 9, 12, 16$ ) und in  $\text{CO}_2$  ( $n = 4, 6, 12, 9, 14, 16$ ) durch, die gute Vergleichsmöglichkeiten bieten, da die Bindungsenergien für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  zwischen diesen beiden Systemen liegen. Die Clusterreihe  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  stellt dabei ein experimentell anspruchsvolleres System dar, denn Krypton kommt in mehreren stabilen Isotopen vor ( $^{84}\text{Kr}$ , 57.0 %). Die daraus resultierenden PD-PES-Signalamplituden sind also im direkten Vergleich zu Systemen mit Argon ( $^{39}\text{Ar}$  99.6 %) bzw. Kohlendioxid (99.5 %) deutlich geringer. Zusätzlich fallen mehr Hintergrundelektronen an, da die erzeugten Clusterpulse zeitlich breiter und damit nicht mehr sauber zu kontrollieren sind. Trotzdem können, aufgrund des gegen Ende der Arbeit fertiggestellten Anlagenkonzepts, qualitative Spektren in kurzer Zeit gemessen werden. Die Dauer einer üblichen zeitaufgelösten Messung von jeweils  $2 \cdot 50000$  Spektren bei 50 Zeitpunkten (-20-340 ps) beträgt nur etwa  $\sim 2.5$  h. Auf diese Art wurden alle Cluster in der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Reihe bis zum Abschluss der ersten Solvatationsschale untersucht, woraus sich für die Analyse der Vorgänge ein entscheidender Vorteil ergibt. Auf Simulatio-

nen des Systems ist an dieser Stelle verzichtet worden, denn die Vorgänge ähneln, wie erwartet, dem Verhalten der  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -Cluster.

## 5.2.1 Ergebnisse

TRPD-PES-Signale sind für das System  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  mit  $n(\text{Kr}) = 0-18$  aufgenommen worden. Gezeigt sind jeweils Differenzspektren aus Pump- und Probesignalen. Die Energie des Pumpulses betrug jeweils  $\sim 60 \mu\text{J}$ . Die des Probepulses  $\sim 120 \mu\text{J}$  und die Strahlen waren im magischen Winkel ( $54.74^\circ$ ) zueinander orientiert. Eine hier nicht gezeigte Untersuchung der  $\text{I}_2^-$ -Photodissoziation, in Abhängigkeit von der relativen Laserstrahlpolarisation, zeigte im Rahmen der Zeitauflösung und Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Dynamik. Jeder Cluster wurde bei üblicherweise 50 Zeitpunkten in einem Bereich von  $\Delta t = -20-340 \text{ ps}$  untersucht und jeweils  $2 \cdot 50000$  Spektren aufgenommen. Zur Wahrung der Konsistenz zu vorherigen TRPD-PES-Untersuchungen wird in dieser Arbeit die folgende Terminologie von Greenblatt et al.<sup>[19]</sup> verwendet zur Beschreibung der einzelnen, in den Spektren auftretenden Banden:

**Tab. 4:** Terminologie zur Bezeichnung der in den TRPD-PES-Spektren auftretenden Banden. Für den Fall von zwei beobachteten Spin-Bahn separierten Banden werden die Indizes nach steigender eBE verwendet.

Zeichen	Übergang	
A <sub>1</sub> , A <sub>2</sub>	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad A'^2\Pi_{g,1/2}$	Transient
B <sub>1</sub> , B <sub>2</sub>	$\text{I} \leftarrow \text{I}^- \quad {}^2P_{3/2}; {}^2P_{1/2}$	Dissoziierend, anomaler Zustand
D <sub>1</sub> , D <sub>2</sub>	$\text{I} \leftarrow \text{I}^- \quad {}^2P_{3/2}; {}^2P_{1/2}$	Dissoziiert
	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad A^2\Pi_{g,3/2}$	Transient
E	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad X^2\Sigma_u^+$	$v = 0$
	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad X^2\Sigma_u^+$	Inner turning point (ITP)
F	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad X^2\Sigma_u^+$	Outer turning point (OTP)
	$\text{I}_2^* \leftarrow \text{I}_2^- \quad X^2\Sigma_u^+$	Anregung höher Zustände
G	$\text{I} \leftarrow \text{I}^- \quad {}^2P_{3/2}$	Ununterscheidbar
	$\text{I}_2 \leftarrow \text{I}_2^- \quad X^2\Sigma_u^+$	

Die gemessenen TRPD-PES Spektren sind jeweils für drei aufeinanderfolgende Cluster in sechs nachstehenden Abbildungen dargestellt. Aus Gründen der An-

schaulichkeit wird in diesen Graphiken auf die Darstellung aller gemessenen Spektren verzichtet und jeweils eine kleine Auswahl zu relevanten Zeitdifferenzen gezeigt. Die Photodissoziationsdynamik kleiner Cluster ( $n(\text{Kr}) < 6$ ) entspricht dem Prinzip nach der des  $\text{I}_2^-$ . Zu kurzen Zeiten ( $t \approx 0$ -1.25 ps) gilt dies für alle betrachteten Cluster; daher wird für eine detaillierte Beschreibung der Prozesse auf den einführenden Abschnitt 2.4.2 verwiesen. Im Folgenden werden die auftretenden Strukturen und deren energetische Verschiebung mit der Zeit für alle Cluster schrittweise beschrieben und dargestellt.

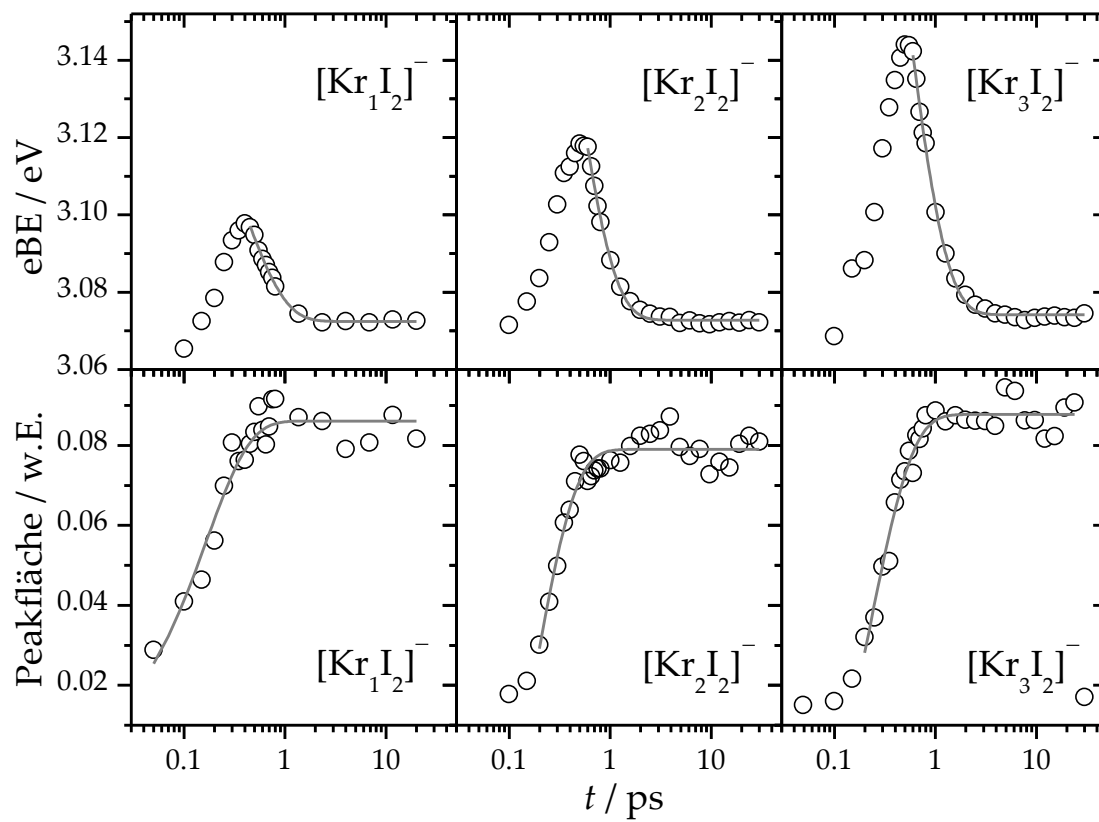
$[\text{KrI}_2]^-$ : zeigt zu sehr kurzen Zeiten ( $\Delta t = -50..250$  fs) zwei breite Strukturen  $A_1$  sowie  $A_2$ , die in die scharfen Peaks  $B_1$  und  $B_2$  übergehen. Die A-Banden resultieren aus einer Überlappung des Wellenpakets mit neutralen Zuständen des  $[\text{Kr}_1\text{I}_2]$  in dem initialen Franck-Condon-Bereich. Die B-Banden entsprechen Übergängen in die Asymptoten dieser neutralen Zustände, die im Vergleich zu den anionischen über kurzreichweitige Potentiale verfügen (siehe Abb. 2.7). Zum Zeitpunkt  $\Delta t = 400$  fs erreicht  $B_1$  ein Maximum in der VDE bei  $\Delta E(B_1 - D_1(\bar{\text{I}})) = 39$  meV also oberhalb der EA von Iod ( $D_1(\bar{\text{I}})$ ). Dieser vergrößerte Wert im Vergleich zu  $\text{I}_2^-$  ( $\Delta E(B_1 - D_1(\bar{\text{I}})) = 14$  meV, bei 400 fs) ist mit der Anwesenheit eines Kryptonatoms zu begründen und lässt auf die anfängliche Konfiguration des Systems schließen, denn die Bindung für  $[\text{KrI}]^-$  ist stärker als die des neutralen Clusters. Die B-Banden erreichen nach etwa 0.8 ps ihre vollständige Amplitude mit einer Zeitkonstante von  $\tau \approx 200$  fs. Die folgende Verringerung der VDE von  $B_1$  mit der Zeit ( $\Delta E(D_1 - D_1(\bar{\text{I}})) = 13$  meV, bei 30 ps) entspringt der zunehmenden Fragmententfernung entlang des dissoziativen Potentials mit  $\tau \approx 400$  fs. Die resultierenden Zeitkonstanten für diesen zeitlichen Abschnitt sind mit denen von reinem  $\text{I}_2^-$  im Rahmen der Messgenauigkeit sowie für alle untersuchten Cluster identisch. Nach etwa  $\Delta t > 2$  ps sind die B-Banden um  $\sim 943$  meV separiert. Diese Energiedifferenz entspricht der Spin-Bahn-Kopplung des Iods, daher ist das  $\text{I}_2^-$  nahezu vollständig dissoziiert, und die Peaks werden im anschließenden Verlauf mit  $D_1$  bzw.  $D_2$  gekennzeichnet. Weiterhin ist ein Ausbleichen des Spektrums um 3.25 eV, 3.81 eV und 3.90 eV ab  $\Delta t \approx 0$  fs zu beobachten, dass über den gesamten zeitlichen Verlauf von annähernd gleicher Amplitude ist. Diese Energien gleichen den VDEs der folgenden  $[\text{KrI}_2]^-$ -Zustände:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^1\Pi_{2u}$  sowie  $A^3\Pi_{1u}$  und entsprechen somit dem  $[\text{KrI}_2]^-$ -Verbrauch in der Photodetachmentzone.

$[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$ : analoge Dynamik;  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 59 \text{ meV}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 13 \text{ meV}$

$[\text{Kr}_3\text{I}_2]^-$ : analoge Dynamik;  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 85 \text{ meV}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 15 \text{ meV}$

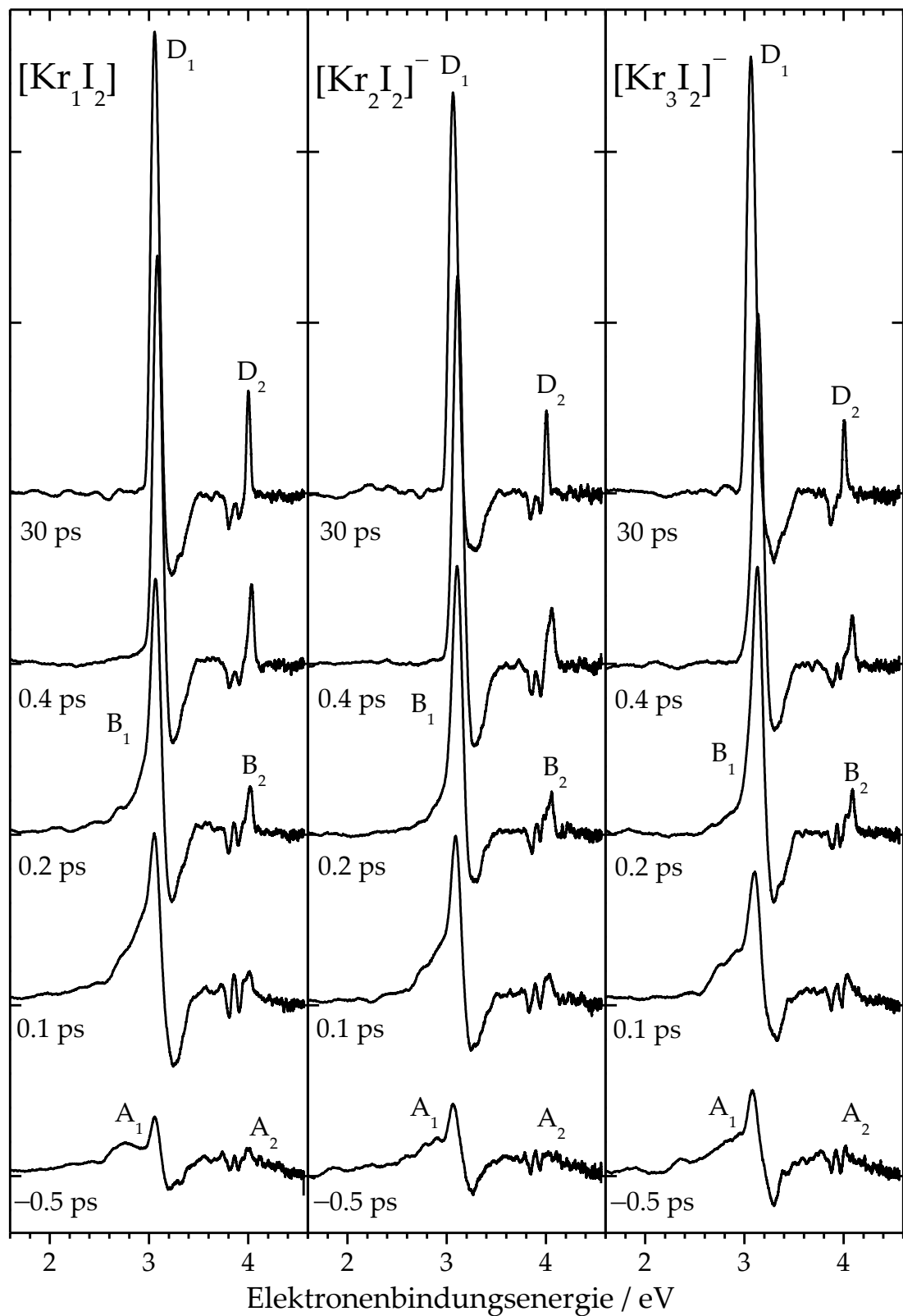
$[\text{Kr}_4\text{I}_2]^-$ : vergleichbare Dynamik, schwächeres PD-PES-Signal mit zusätzlicher Verringerung der VDE um 8 meV zwischen  $\Delta t = 2\text{-}200 \text{ ps}$ , dieser Umstand deutet eine Evaporation von Kryptonatomen an;  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 117 \text{ meV}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 26 \text{ meV}$

$[\text{Kr}_5\text{I}_2]^-$ : analoge Dynamik;  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 133 \text{ meV}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 46 \text{ meV}$



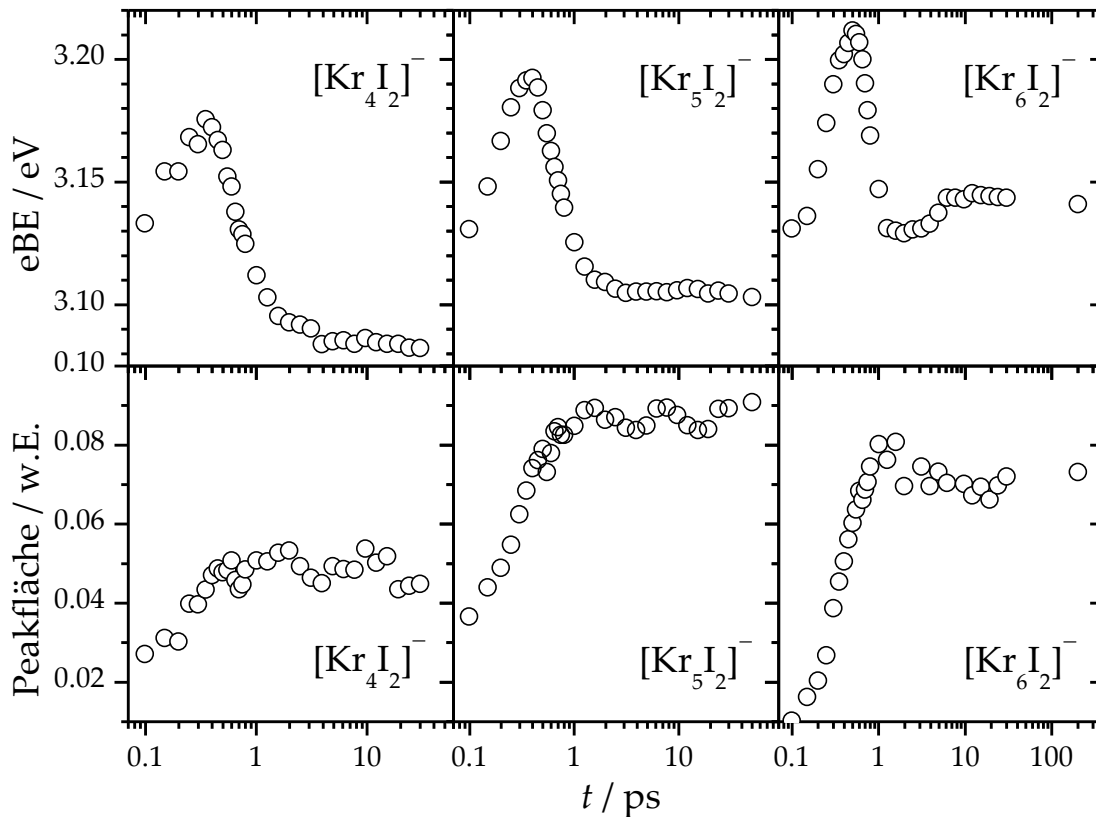
**Abb. 5.5:** Zeitabhängige VDEs (oben) und integrierte Intensitäten (unten) für die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Banden dreier Cluster, inklusive monoexponentieller Anpassungen.



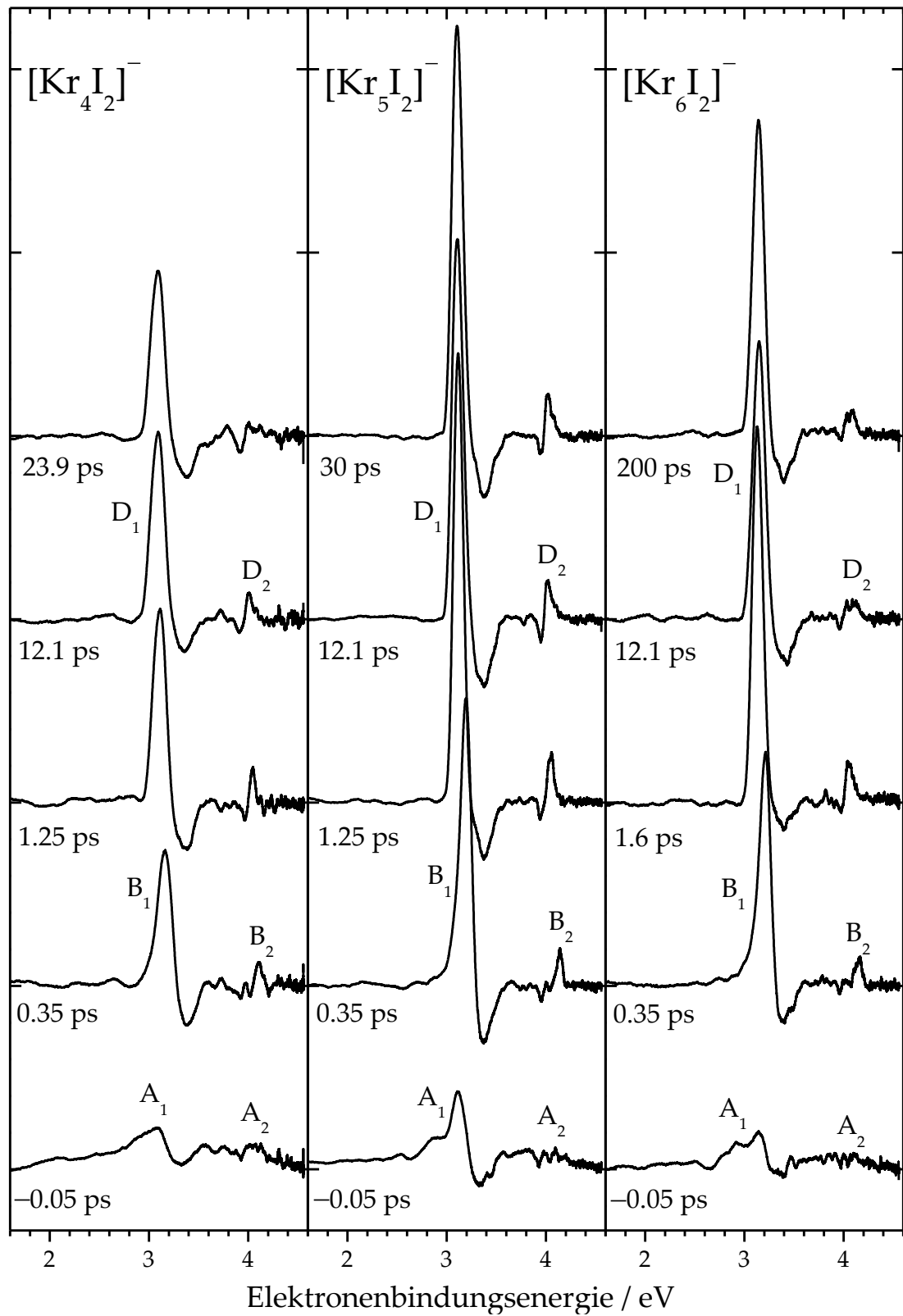


**Abb. 5.6:** TRPD-PES-Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_1\text{I}_2]$ ,  $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_3\text{I}_2]^-$  bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

$[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$ : analoge Dissoziationsdynamik zu kurzen Zeiten mit der transienten Absorption des  $[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$  in die bindenden Zustände des  $\text{Kr}_6\text{I}_2$  ( $A_1, A_2$ ) gefolgt von  $\bar{I}^-$ -Strukturen ( $B_1, B_2$ ), die nach etwa 400 fs ein Maximum in der VDE ( $\Delta E(B_1-D_1(\bar{I}^-)) = 159 \text{ meV}$ ) und nach  $\Delta t = 1 \text{ ps}$  in der integrierten Intensität erreichen. Die VDE von  $B_1$  sinkt anschließend um 89 meV ( $\Delta t = 1.3 \text{ ps}$ ) und geht in  $D_1$  über. Neu ist der darauf folgende Anstieg von  $D_1$  um 16 meV und das Erreichen eines energetischen Maximums ( $\Delta E(B_1-D_1(\bar{I}^-)) = 86 \text{ meV}$ ) bei  $\Delta t = 12 \text{ ps}$ , mit einer Zeitkonstante von  $\tau \approx 2 \text{ ps}$ . Dieses Verhalten deutet auf eine wieder zunehmende Interaktion der Fragmente hin und lässt sich mittels diabatischer Übergänge in die Zustände  $A^2\Pi_{g,3/2}$  und  $X^2\Sigma_u^+$  erklären, gefolgt von einer Neuorientierung des Lösungsmittels. Nach dem Erreichen des Maximums fällt die VDE von  $D_1$  um 4 meV auf  $\Delta E(D_1-D_1(\bar{I}^-)) = 82 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 200 \text{ ps}$ ; dieser Umstand deutet eine anschließende Evaporation von Kryptonatomen an. Die bisher nur geringe Reduktion der  $B_1/D_1$ -Peakfläche nach Erreichen eines Maximums bei  $\Delta t \approx 800 \text{ fs}$  ist für diesen Cluster mit einer Abnahme von  $\sim 15\%$  nach  $\Delta t \approx 3\text{-}4 \text{ ps}$  quantisierbar.



**Abb. 5.7:** Zeitabhängige VDEs (oben) und Peakflächen (unten) von  $B_1/D_1$  dreier Cluster.

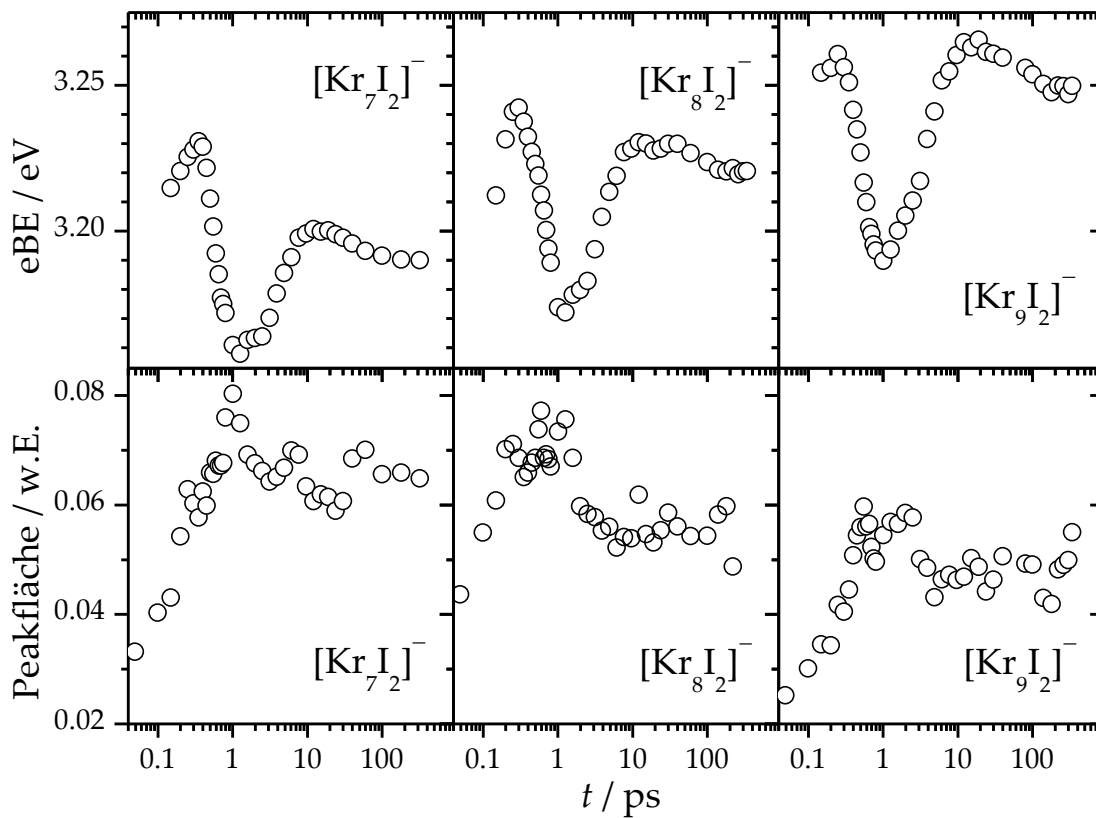


**Abb. 5.8:** TRPD-PES-Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_4\text{I}_2]^-$ ,  $[\text{Kr}_5\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$  bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

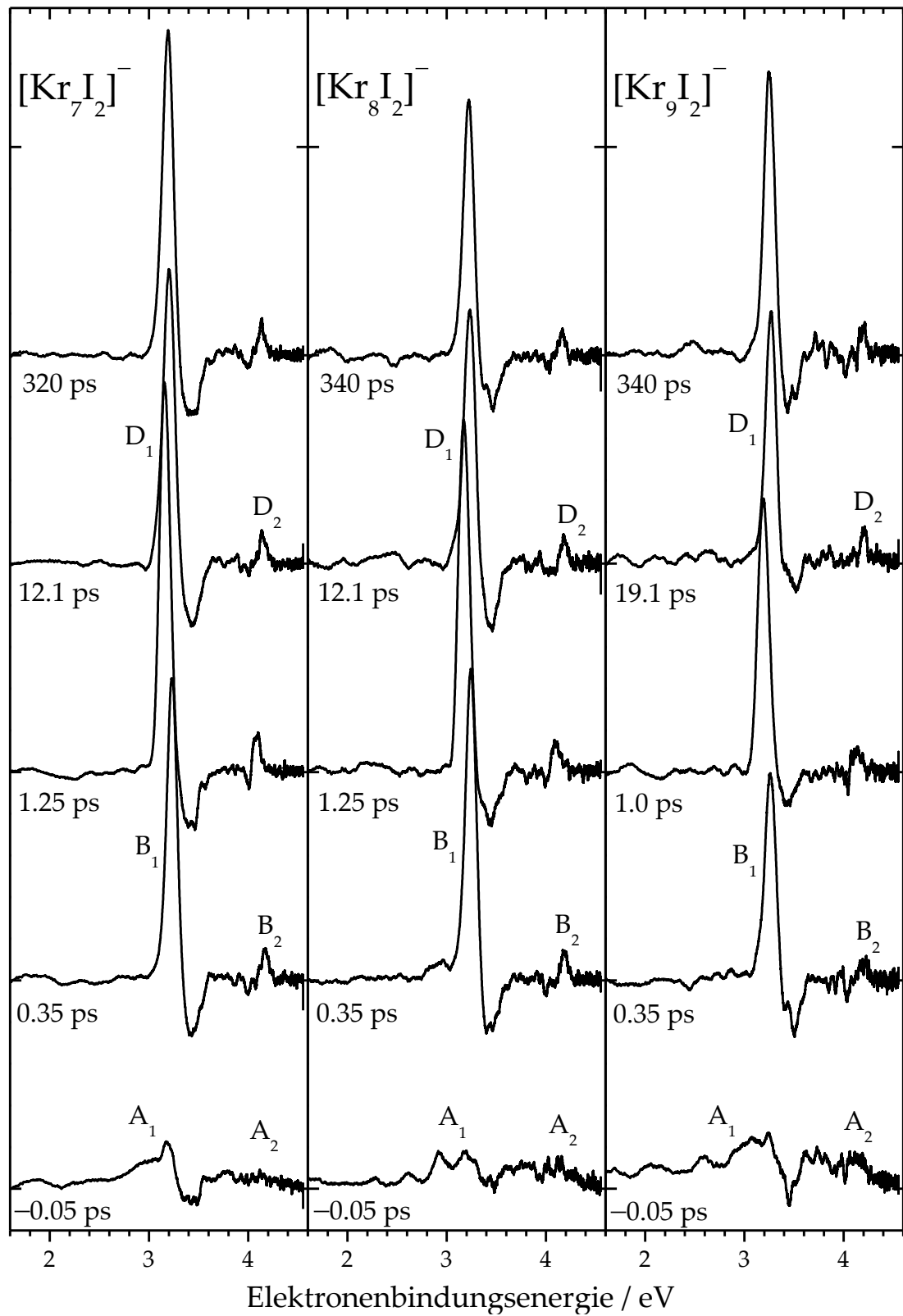
$[\text{Kr}_7\text{I}_2]^-$ : zeigt eine vergleichbare Dynamik zu  $[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$ , mit:  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 171 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 99 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.25 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 142 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 12.1 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 125 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 320 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die Umwandlung beträgt  $\tau \approx 2.6 \text{ ps}$  und für die deutliche Evaporation  $\tau \approx 36 \text{ ps}$ . Die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 80% nach  $\Delta t \approx 3\text{-}4 \text{ ps}$ .

$[\text{Kr}_8\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 183 \text{ meV}$  bei  $350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 113 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.25 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 171 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 12.1 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 161 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die postulierte Umwandlung beträgt  $\tau \approx 2.2 \text{ ps}$  und für die Evaporation  $\tau \approx 50 \text{ ps}$ . Die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 75% nach  $\Delta t \approx 3\text{-}4 \text{ ps}$ .

$[\text{Kr}_9\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 202 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 131 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 207 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 12.1 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 189 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die postulierte Umwandlung beträgt  $\tau \approx 3.3 \text{ ps}$  und für die Evaporation  $\tau \approx 67 \text{ ps}$ . Die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 80% nach  $\Delta t \approx 3\text{-}4 \text{ ps}$ .

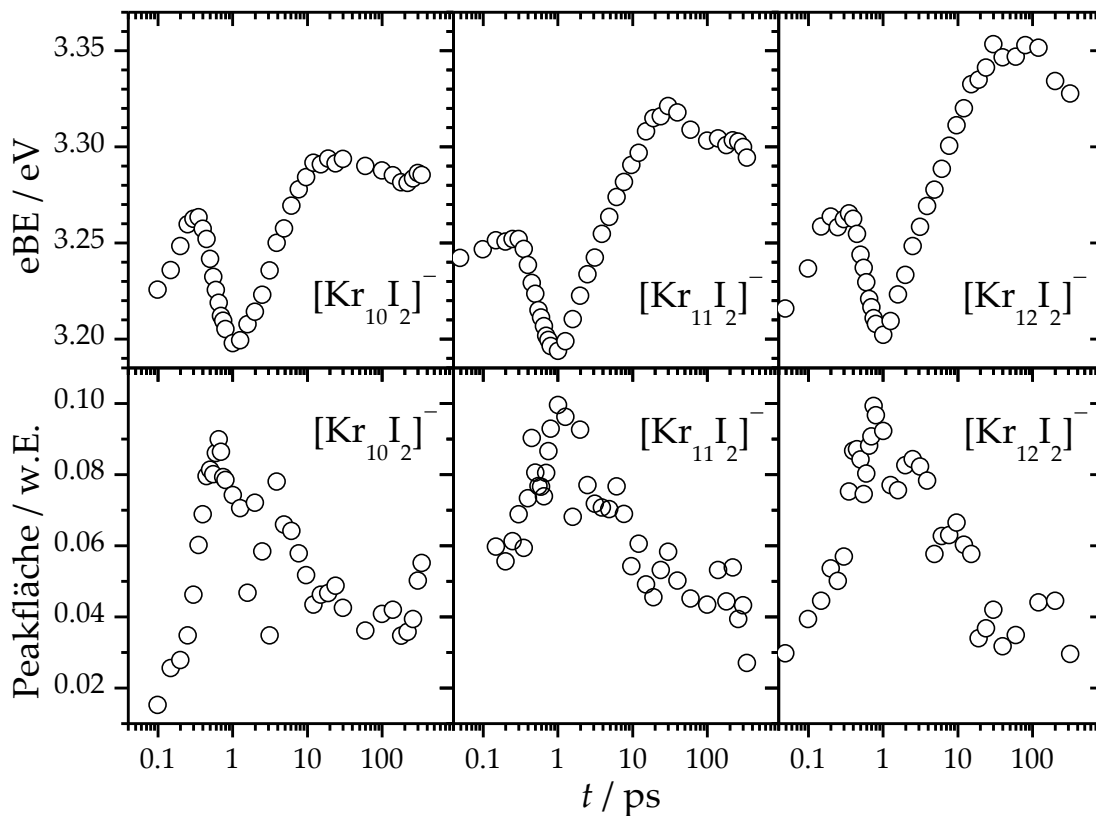


**Abb. 5.9:** Zeitabhängige VDEs (oben) und Peakflächen (unten) von  $\text{B}_1/\text{D}_1$  dreier Cluster.

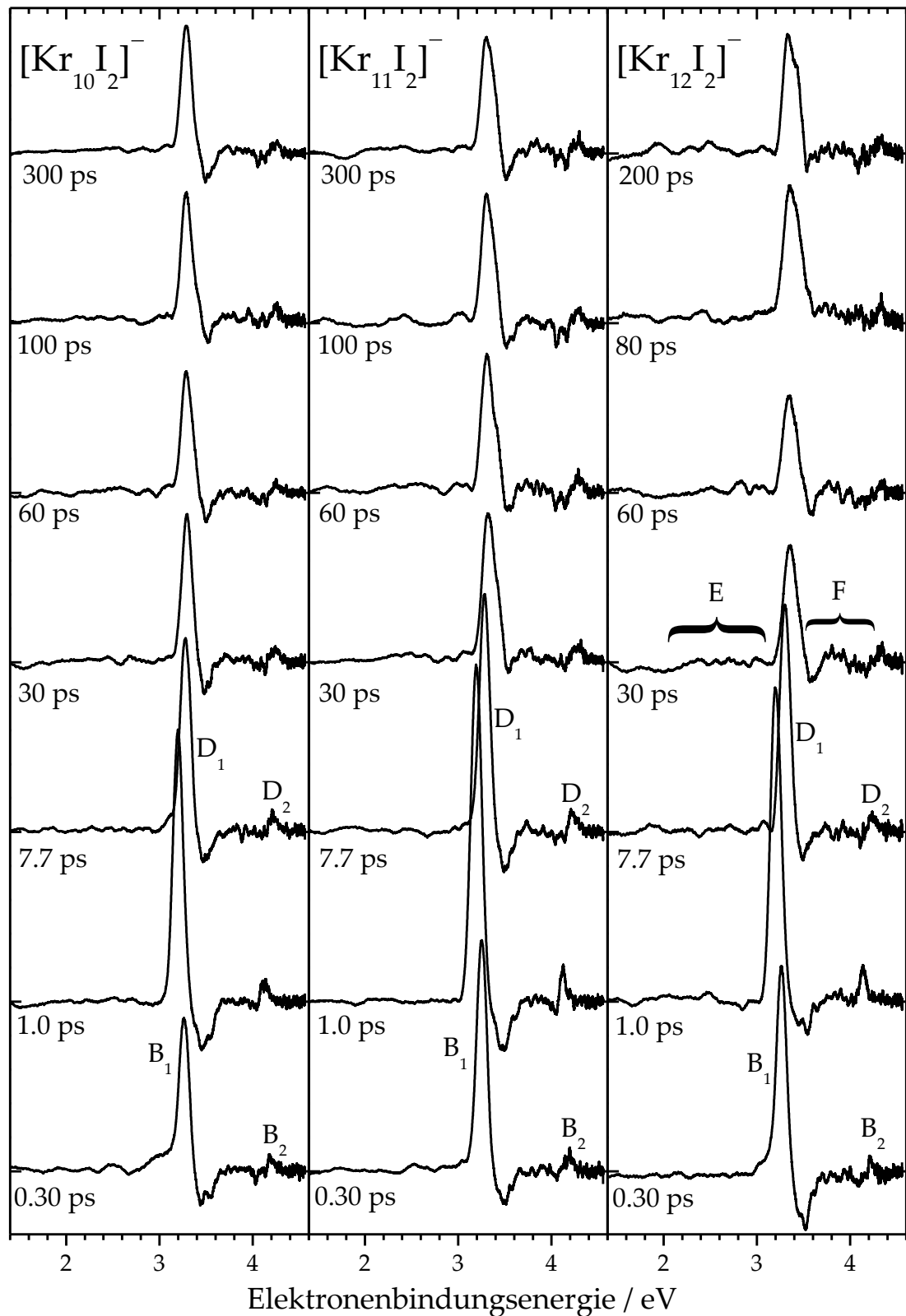


**Abb. 5.10:** TRPD-PES-Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_7\text{I}_2]^-$ ,  $[\text{Kr}_8\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_9\text{I}_2]^-$  bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

$[\text{Kr}_{10}\text{I}_2]^-$ : zeigt eine eindeutig veränderte Dissoziationsdynamik im Vergleich zu den bisher betrachteten Systemen, mit:  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 204 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 250 \text{ fs}$  und  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 139 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ , damit kaum gestiegene Werte im Vergleich zum vorhergehenden Cluster. Nach  $\Delta t \approx 1.0 \text{ ps}$  steigt die VDE von  $\text{B}_1$  wieder an, wird nun mit  $\text{D}_1$  gekennzeichnet und das Maximum  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 235 \text{ meV}$  wird bei  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$  mit  $\tau \approx 3.6 \text{ ps}$  erreicht. Im Zuge dieses Übergangs unterliegt  $\text{D}_1$  erstmalig einer ausgeprägten spektralen Verbreiterung oberhalb von  $\Delta t \approx 10 \text{ ps}$ . Zudem fällt die integrierte Intensität von  $\text{B}_1/\text{D}_1$  auf den bisher niedrigsten Wert von 40%, nach einer im bisherigen Vergleich deutlich gestiegenen Zeitdifferenz von  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$ . Für die nachfolgende Evaporation von Kryptonatomen resultiert  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 224 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 340 \text{ ps}$  mit  $\tau \approx 52 \text{ ps}$ . Die Änderungen deuten auf eine ab diesem Cluster einsetzende Rekombination in den  $A^2\Pi_{g,3/2}$  und bzw. oder  $X^2\Sigma_u^+$ -Zuständen hin.



**Abb. 5.11:** Zeitabhängige VDEs (oben) und Peakflächen (unten) von  $\text{B}_1/\text{D}_1$  dreier Cluster.



**Abb. 5.12:** TRPD-PES-Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_{10}\text{I}_2]^-$ ,  $[\text{Kr}_{11}\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$  bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

**$[\text{Kr}_{11}\text{I}_2]^-$** :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 193 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 300 \text{ fs}$  und  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 135 \text{ meV}$  bei  $1.0 \text{ ps}$ , damit erstmalig geringere Werte im Vergleich zum vorhergehenden Cluster. Die spektrale Verbreiterung von  $\text{D}_1$  tritt deutlicher ab  $\Delta t = 10 \text{ ps}$  zum Vorschein und scheint nach  $\Delta t = 30 \text{ ps}$  ( $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 262 \text{ meV}$  mit  $\tau \approx 5.0 \text{ ps}$ ) abgeschlossen zu sein. Anschließend folgt die Evaporation von Kr mit  $\tau \approx 41 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 241 \text{ meV}$  nach  $340 \text{ ps}$ . Die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 45% nach  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$ .

**$[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$** :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 206 \text{ meV}$  bei  $350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 143 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 294 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 30 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 266 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die postulierte Umwandlung beträgt  $\tau \approx 6.0 \text{ ps}$  und für die Evaporation  $\tau \approx 50 \text{ ps}$ . Die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 40% nach  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$ . Zusätzlich ist für diesen Cluster erstmalig die spektral breite und strukturell komplizierte F-Bande im Bereich von 3.3-4.0 eV eindeutig zu erkennen, die aus schwingungsheißem  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  im  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustand resultiert (OTP siehe Abb. 5.2). F tritt in einem Bereich von  $\Delta t \approx 3\text{-}10 \text{ ps}$  auf und ist bis zum letzten Spektrum bei  $340 \text{ ps}$  besonders gut als Negation des Ausbleichsignals zu erkennen. Durch die Anwesenheit von F muss auch die schmalere bzw. die schmaleren E-Banden (ITP siehe Abb. 5.2) in einem Bereich von  $E_{\text{VDE}} = 1.8\text{-}2.9 \text{ eV}$  vorliegen, die allerdings nur schwer zuzuordnen sind. Beide Strukturen gewinnen mit der Zeit an Intensität.

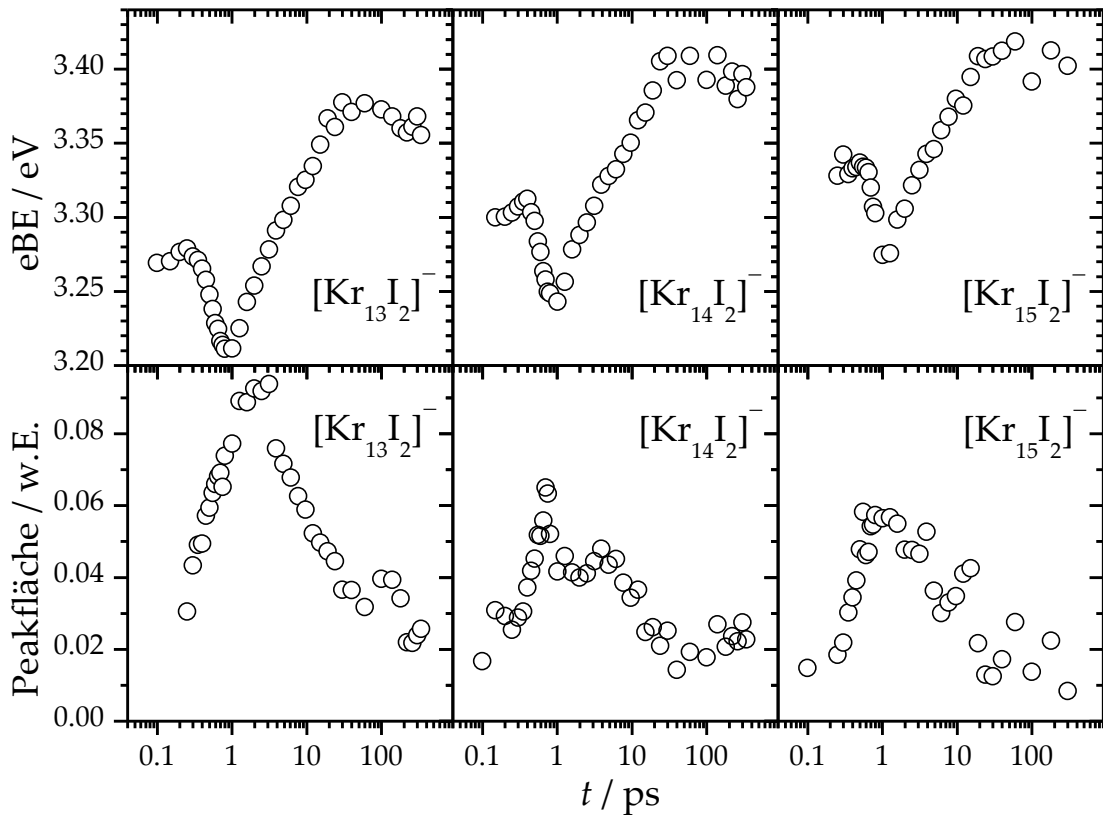
**$[\text{Kr}_{13}\text{I}_2]^-$** :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 220 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 250 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 152 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 319 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 30 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 300 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die Umwandlung beträgt  $\tau \approx 6.2 \text{ ps}$ , die Evaporation ist nicht abgeschlossen, die Zeitkonstante liegt bei  $\tau \approx 80 \text{ ps}$  und die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 25% nach  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$ . E und F sind von größerer Amplitude in diesem System und bis  $\Delta t \approx 100 \text{ ps}$  voll entwickelt.

**$[\text{Kr}_{14}\text{I}_2]^-$** :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 253 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 400 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 184 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 350 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 30 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 329 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Die Zeitkonstante für die Umwandlung beträgt  $\tau \approx 7.2 \text{ ps}$ ; die Evaporation ist nicht annähernd abgeschlossen, damit die Zeitkonstante nicht bestimmbar und die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 40% nach  $\Delta t \approx 30 \text{ ps}$ . E und F sind deutlich zu erkennen und bis  $\Delta t \approx 100 \text{ ps}$  voll entwickelt. Aufgrund von Überlagerungen mit E und F wird die Bestimmung von  $\text{D}_1$  erschwert.

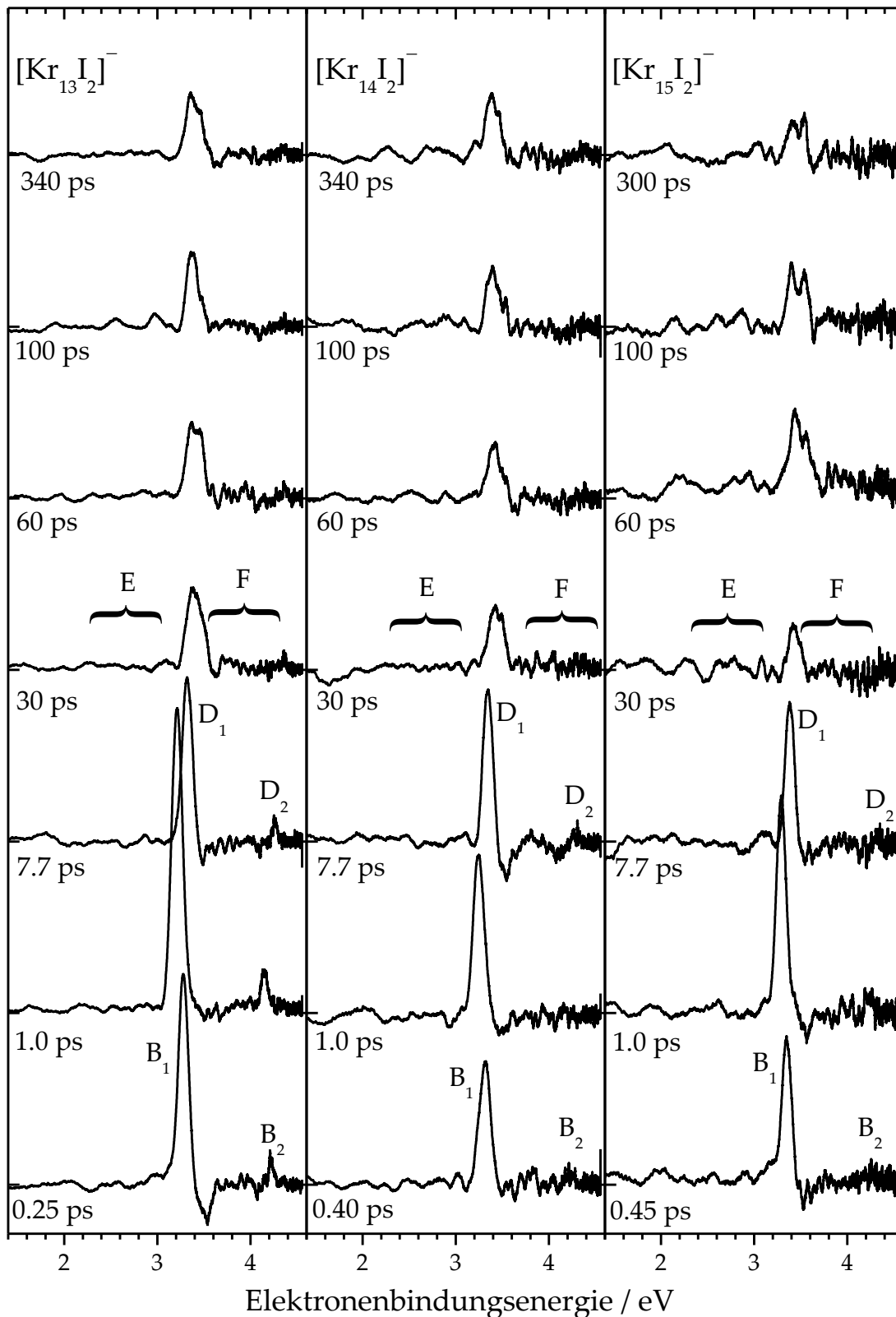


$[\text{Kr}_{15}\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 278$  meV bei  $\Delta t = 450$  fs,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 216$  meV bei  $\Delta t = 1.0$  ps,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 350$  meV bei  $\Delta t = 30$  ps und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 344$  meV nach  $\Delta t = 340$  ps. Die Zeitkonstante für die postulierte Umwandlung beträgt  $\tau \approx 5.5$  ps; die Evaporation ist nicht abgeschlossen, damit die Zeitkonstante nicht bestimmbar und die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 30% nach  $\Delta t \approx 40$  ps. E und F sind deutlich zu erkennen und bis  $\sim 100$  ps voll entwickelt.  $\text{D}_1$  ist noch unterscheidbar und bei 340 ps von vergleichbarer Amplitude mit F. E scheint im Bereich von  $\Delta t \approx 30\text{-}340$  ps in Richtung von  $\text{D}_1$  zu wandern, was mit einer Abkühlung von  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  mittels Schwingungsenergie transfer an die Solvensschale und anschließender Evaporation von Kryptonatomen erklärbar ist.

$[\text{Kr}_{16}\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 313$  meV bei  $\Delta t = 250$  fs,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 248$  meV bei  $\Delta t = 1.0$  ps,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 382$  meV bei  $\Delta t = 30$  ps und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 363$  meV nach  $\Delta t = 340$  ps. Für die Umwandlung resultiert  $\tau \approx 8.0$  ps, die Evaporation ist nicht abgeschlossen und die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 30% nach  $\Delta t \approx 40$  ps.



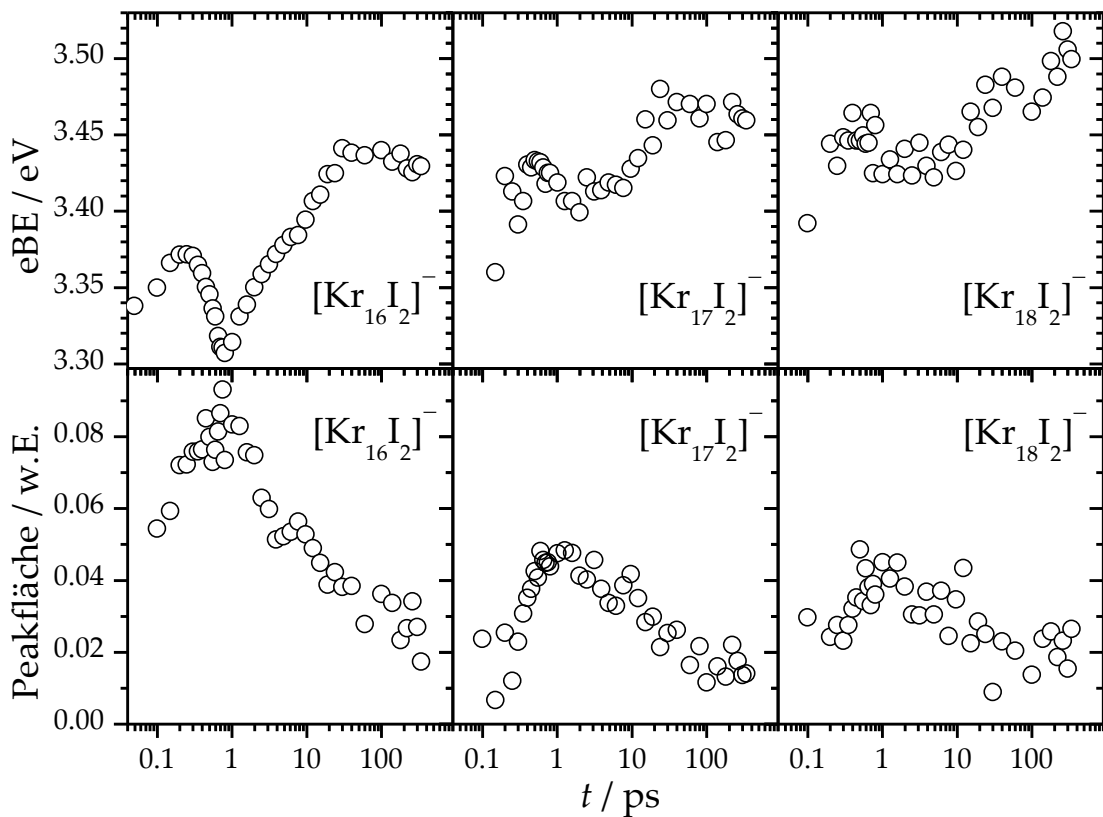
**Abb. 5.13:** Zeitabhängige VDEs (oben) und Peakflächen (unten) von  $\text{B}_1/\text{D}_1$  dreier Cluster.



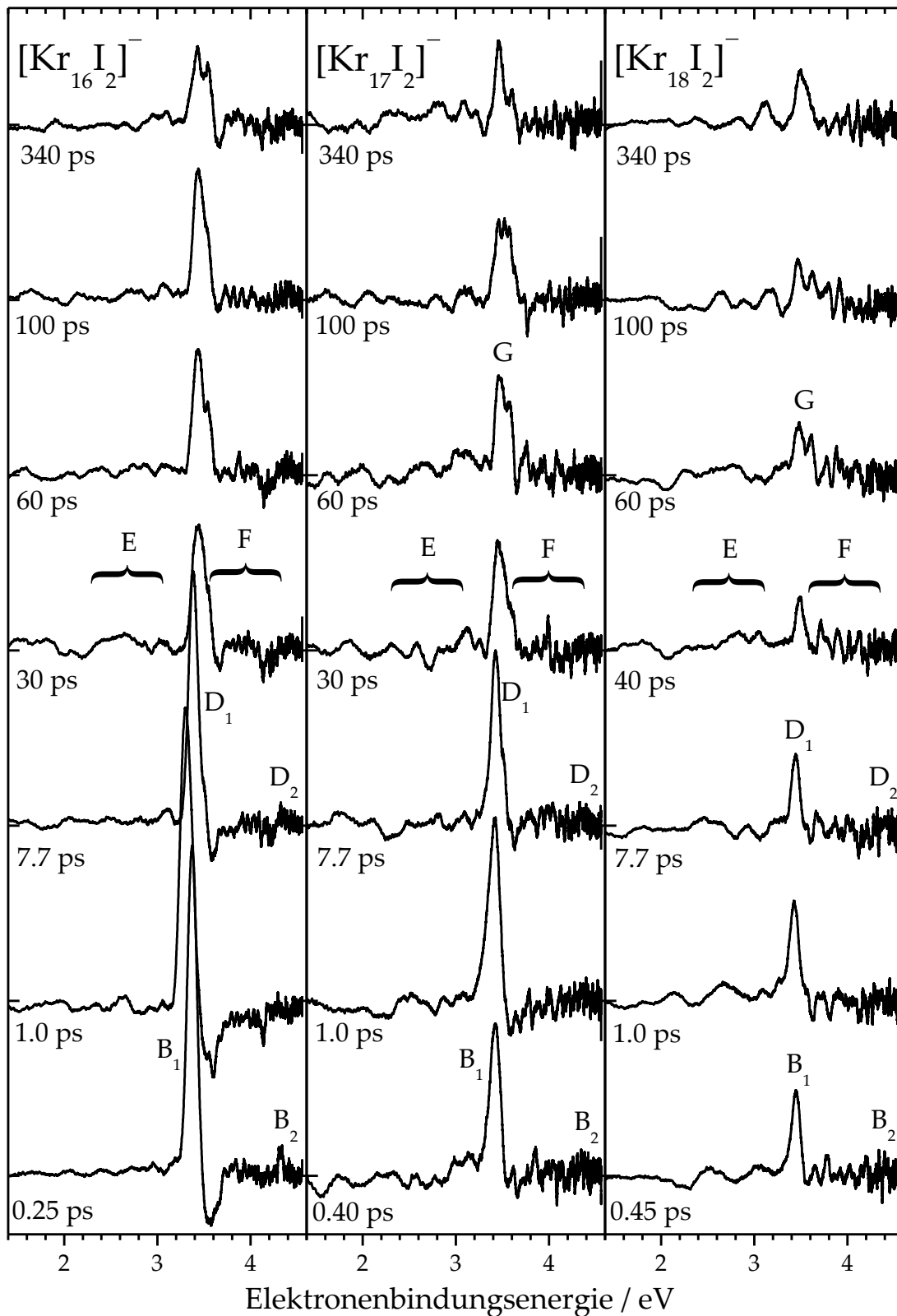
**Abb. 5.14:** TRPD-PES-Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_{13}\text{I}_2]^-$ ,  $[\text{Kr}_{14}\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_{15}\text{I}_2]^-$  bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

$[\text{Kr}_{17}\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 372 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 338 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.0 \text{ ps}$ ,  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 406 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 30 \text{ ps}$  und  $\Delta E(\text{D}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) \approx 402 \text{ meV}$  nach  $\Delta t = 340 \text{ ps}$ . Für die Umwandlung resultiert  $\tau \approx 17.0 \text{ ps}$ , die Evaporation ist nicht annähernd abgeschlossen und die  $\text{B}_1/\text{D}_1$ -Peakfläche fällt auf 30% nach  $\Delta t \approx 40 \text{ ps}$ . Das zuvor Besprochene gilt prinzipiell auch für dieses System, allerdings mit der Einschränkung, dass  $\text{D}_1$  ab etwa 60 ps kaum von den weiteren Zuständen unterschieden werden kann und daher in G umbenannt wird.

$[\text{Kr}_{18}\text{I}_2]^-$ :  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 402 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 350 \text{ fs}$ ,  $\Delta E(\text{B}_1\text{-D}_1(\bar{\text{I}})) = 367 \text{ meV}$  bei  $\Delta t = 1.58 \text{ ps}$ , kurz darauf wird  $\text{D}_1$  zu G und daher sind die Energiedifferenzen nicht mehr aussagekräftig. Die  $\text{B}_1/\text{D}_1/\text{G}_1$ -Peakfläche fällt auf 45%, bei 340 ps nach  $\Delta t \approx 40 \text{ ps}$ . Die  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragmentamplitude ( $\text{D}_1$ ) ist kaum noch vorhanden, so dass in diesem Fall von fast vollständiger Rekombination ausgegangen werden darf. Die Strukturen für E und F sind sehr prägnant und deuten extensive Schwingungsrelaxationen in den resultierenden  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Cluster im elektronischen Grundzustand an.



**Abb. 5.15:** Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von  $\text{B}_1/\text{D}_1$  dreier Cluster.



**Abb. 5.16:** TRPD-PES Spektren der Cluster  $[\text{Kr}_{16}\text{I}_2]^-$ ,  $[\text{Kr}_{17}\text{I}_2]^-$  sowie  $[\text{Kr}_{18}\text{I}_2]^-$  bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.

## 5.2.2 Diskussion

Die Diskussion des betrachteten Systems erfolgt in drei Abschnitten. Im ersten Teil werden die Cluster  $n(\text{Kr}) = 1-5$  besprochen, deren Photodissoziationsdynamik weitestgehend der des  $\text{I}_2^-$  entspricht. Zusätzlich kommt das Verhalten aller Cluster zu sehr kurzen Zeiten bei  $\sim 400$  fs zur Sprache und die anfängliche Lösungsmittelkonfiguration um das  $\text{I}^-$  wird bestimmt. Im Anschluss folgt eine Diskussion der Cluster  $n(\text{Kr}) = 6-9$ , für die ein Übergang in die beiden tiefer liegenden anionischen Zustände  $A^2\Pi_{g,3/2}$  bzw.  $X^2\Sigma_u^+$  unter Neuorientierung der Solvenshülle resultiert. Abschließend kommen die Cluster  $n(\text{Kr}) = 10-18$  zur Sprache, die jeweils Rekombinationen in die oben aufgeführten Zustände aufweisen, gefolgt von Schwingungsrelaxationen im  $X^2\Sigma_u^+$ -Grundzustand des  $\text{I}_2^-$ .

Einleitend ist es nötig, eine kurze Zusammenfassung vorheriger Arbeiten zum Verständnis der TRPD-PES-Ergebnisse zu bringen. Als erste und wichtige Referenz für alle nachfolgenden Arbeiten dienen die von Vorsa et al.<sup>[15-16]</sup> durchgeführten Photofragmentierungsuntersuchungen an massenselektierten  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  sowie  $[(\text{CO}_2)_n\text{I}_2]^-$ -Clustern. Es wurde vergleichbar zu dieser Arbeit der Übergang  $A'^2\Pi_{g,1/2} \leftarrow X^2\Sigma_u^+$  mittels einem Laserpuls bei 790 nm angeregt. Die Ergebnisse beinhalten vollständige Massenverteilungen für die dissoziativen sowie die rekombinierenden Reaktionskanäle als Funktion der Clustergröße. Sie beobachteten ausschließlich  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ -Fragmente für  $n(\text{Ar}) \leq 10$  ( $[(\text{CO}_2)_n\text{I}]^-$   $n(\text{CO}_2) < 4$ ), die langsam mit steigendem  $n(\text{Ar})$  durch  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  ersetzt wurden und ab  $n(\text{Ar}) \geq 18$  nicht mehr auftraten. Die Anzahl an Ar in beiden Fragmentarten liegt unterhalb derer im zugrundegelegten Cluster, wobei  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$  über eine im Vergleich deutlich höhere verfügte. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Erwartung, dass überschüssige Energie im Cluster unter Evaporation von Solvensatomen erfolgt. Weiterhin kam es zur Detektion von zwei Klassen von  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ - und  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ -Fragmenten, die über deutlich unterschiedliche  $n(\text{Ar})$  verfügen. Diese beiden Kanäle für unterschiedlich hohe Clustermassen beruhen auf der Dissoziation bzw. auf der Rekombination auf den  $A^2\Pi_{g,3/2}$  und  $X^2\Sigma_u^+$  Zuständen, wie von Greenblatt et al.<sup>[17-18, 147-148]</sup> mittels TRPD-PES-Messungen ( $n(\text{Ar}) = 6,9,12,16,20$ ;  $n(\text{CO}_2) = 4,6,9,12,14,16$ ) festgestellt werden konnte. Weiterhin führten Vorsa et al *ground state recovery* Untersuchungen an  $\text{I}_2^-$  in Ar und  $\text{CO}_2$  durch und beobachteten, in Übereinstimmung mit Greenblatt et al., generell eine Beschleuni-

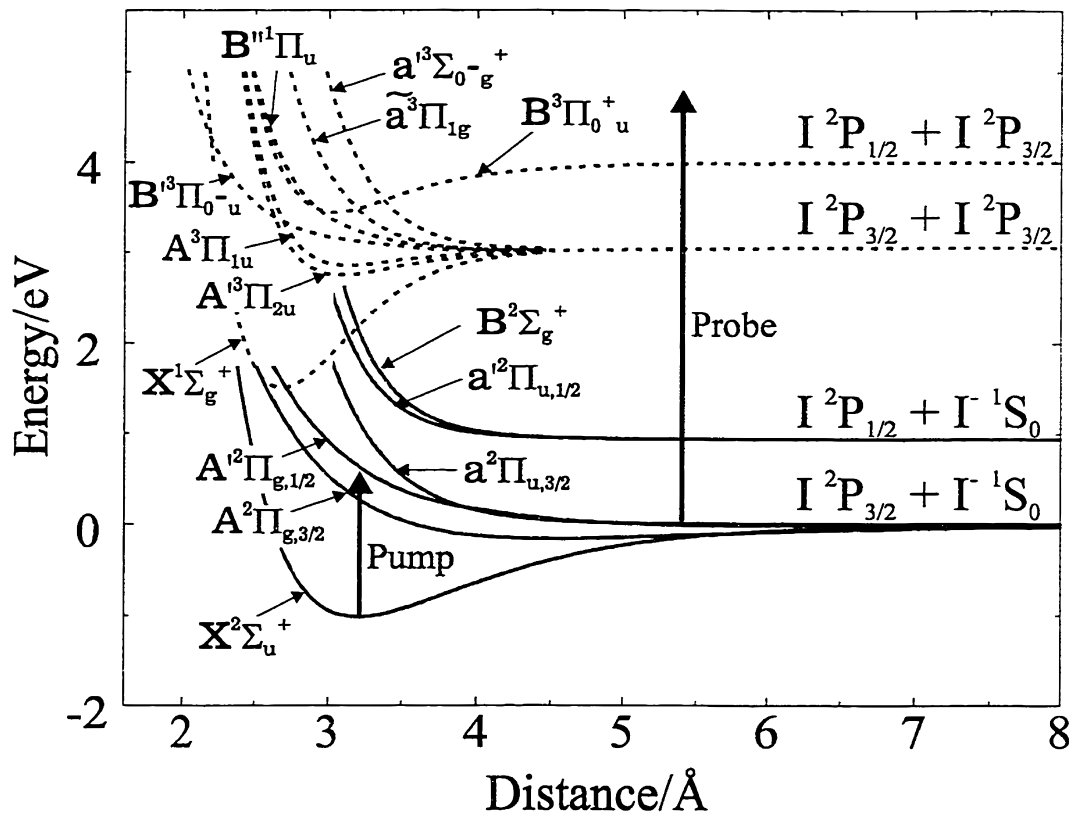
gung der Dynamik mit steigendem  $n(\text{Ar}, \text{CO}_2)$  sowie steigender Solvensinteraktion. Die dabei bestimmten Zeitkonstanten für die jeweils geschlossenschaligen Cluster betragen  $\tau([\text{(CO}_2\text{)}_{16}\text{I}_2]^-) = 1.3 \text{ ps}$  und  $\tau([\text{Ar}_{20}\text{I}_2]^-) = 130 \text{ ps}$ .

Die theoretische Aufarbeitung dieser Ergebnisse erfolgte weitestgehend durch Faeder et al.<sup>[131, 141]</sup> sowie Batista et al.<sup>[138, 149]</sup>. Sie berechneten die Geometrien minimaler Energie von  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^- / [(\text{CO}_2)_n\text{I}_2]^-$ , führten MD Simulationen zur Photodissoziation dieser Systeme durch und simulierten die TRPD-PES-Spektren von Greenblatt et al.. Die resultierende Geometrie für  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  entspricht einem Ring aus Argonatomen um die Kernverbindungsachse bis  $n(\text{Ar}) = 6$ . Daraufhin folgt die Solvatation eines I auf dem das Elektron zunehmend lokalisiert wird bis  $n(\text{Ar}) = 14$ . Die weiteren 7 Argonatome binden an das übrige I und der Schalenschluss erfolgt somit bei  $n(\text{Ar}) = 20$  (7+6+7-Struktur); damit einher geht erneute Delokalisierung der Überschussladung. In Abschnitt 5.1 ist die wahrscheinliche Geometrie für Krypton anhand des Flugzeitmassenspektrums sowie PD-PES-Messungen eruiert worden. Diese besteht aus einer [6+6+6]-Struktur mit einem vergleichbaren Ring um die Kernverbindungsachse ( $n(\text{Kr}) = 6$ ) und jeweils 6 Kryptonatomen pro Kappe. Der Schalenschluss wird daher bei  $n(\text{Kr}) = 18$  erreicht. Für  $\text{CO}_2$  resultiert ein anderes Bild, mit nur 3-4 Molekülen um die Kernverbindungsachse, aber  $n(\text{CO}_2) = 16$  für den Schalenschluss<sup>[135-136, 139, 143, 150]</sup>. Die in dieser Arbeit untersuchte  $\text{I}_2^-$  Dissoziationsdynamik in Krypton ähnelt eher der in Argon, was aufgrund ähnlicher Natur beider Atome verständlich ist. Die etwa doppelt so hohe atomare Masse ( $M(\text{Ar}) = 39.948 \text{ amu}$ ,  $M(\text{Kr}) = 83.198 \text{ amu}$ ) bei vergleichbarem Van-der-Waals-Radius ( $r(\text{Ar}) = 188 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Kr}) = 202 \text{ pm}$ ) und die ~50% höhere Bindungsenergie (siehe 1.1) führt zu eindeutigen Unterschieden in der Dynamik, die in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

### 5.2.2.1 $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ $n(\text{Kr}) = 0-5$

Die TRPD-PES-Spektren von  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  mit  $n(\text{Kr}) = 0-5$  zeigen, dass die Photodissoziationsdynamik dieser Cluster in zwei Bereiche unterteilbar sind. Zu frühen Zeiten ( $\Delta t \leq 300 \text{ fs}$ ) zerfallen die Spezies zu I und  $\text{I}^-$ . Die starke Ähnlichkeit dieser Spektren und der resultierenden zeitlichen Zerfallskonstanten (~200 fs) deutet an, dass der primäre Bindungsbruch nahezu unbeeinflusst von der Clustergröße und -art abläuft. Diese Beobachtung ist weiterhin für alle in dieser Arbeit

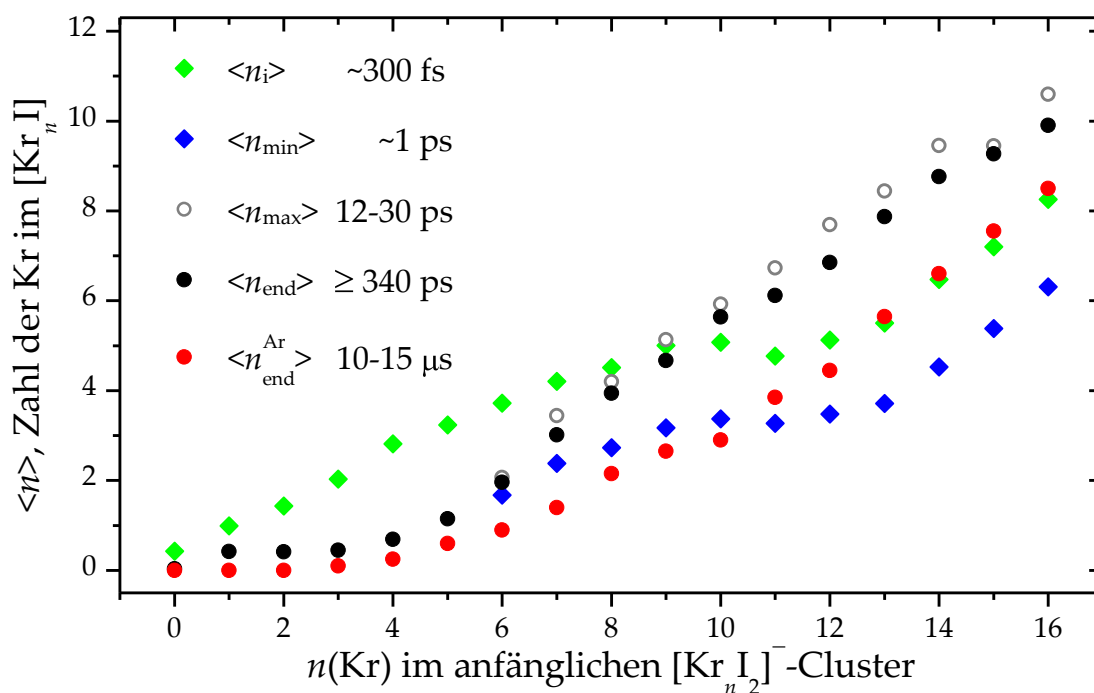
untersuchten Cluster gültig. So werden in jedem Fall die beiden Banden  $B_1/B_2$  (siehe 5.2.1) mit jeweils maximaler VDE bei  $\Delta t \approx 300$  fs nach dem Pumpimpuls beobachtet. Zu dieser Zeit liegt der räumliche Abstand von I zu  $\text{I}^-$ , nach Faeder et al.<sup>[141]</sup>, bei etwa  $6.4 \text{ \AA}$  und es ist nicht davon auszugehen, dass die Anzahl an Kryptonatomen um das  $\text{I}^-$  oder deren Konfiguration um  $\text{I}_2^-$  grundlegenden Änderungen unterworfen ist. Die Entfernung entspricht jedoch immerhin dem doppelten Gleichgewichtsabstand des  $\text{I}_2^-$ , wie in Abb. 5.17 deutlich wird, genügt also um starke Interaktionen zwischen den Fragmenten auszuschließen.



**Abb. 5.17:** Berechnete Potentialkurven der wichtigsten elektronischen Zustände des  $\text{I}_2$  (gestrichelte Linien) und dessen Anions  $\text{I}_2^-$  (durchgezogene Linien), entnommen aus Greenblatt et al.<sup>[19]</sup>. Die Pump- und Probepulse beziehen sich auf das TRPD-PES-Experiment und sind zu beliebigen Zeiten gewählt.

Die mittlere Anzahl an Kryptonatomen  $\langle n_i \rangle$ , die das  $\text{I}^-$  zu Anfang ( $\sim 300$  fs) umgeben, kann somit unter Zuhilfenahme der durchgeführten PD-PES-Messungen von  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$  (siehe Abschnitt 4.2.1) bestimmt werden, die zeigen, dass jedes Kryptonatom die VDE um  $\sim 40$  meV anhebt ( $n(\text{Kr}) = 1-5$ ). Die auf diese Art bestimmte

Solvatationsenergieverschiebung pro Kryptonatom wurde unter Verwendung einer Polynomfunktion höherer Ordnung angepasst, um damit auch gebrochene Werte für  $\langle n_i \rangle$  ermitteln zu können. Die resultierenden Werte für die jeweils mittlere Anzahl an Kryptonatomen zu den dort genannten Zeiten ist in Abb. 5.18 dargestellt. Der Verlauf von  $\langle n_i \rangle$  im Bereich von  $n(\text{Kr}) = 0-5$  ist annähernd linear, wie aufgrund der angenommenen Struktur zu erwarten ist.



**Abb. 5.18:** Mittlere Anzahl an Kryptonatomen pro  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragment als Funktion der ursprünglichen  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Clustergröße.  $\langle n_i \rangle$  entspricht der interagierenden Kryptonanzahl bei kurzen Zeiten ( $\sim 300$  fs),  $\langle n_{\min} \rangle$  bei  $\sim 1$  ps bzw. bevor der Übergang in die tiefer liegenden Zustände stattfindet,  $\langle n_{\max} \rangle$  bei 12-30 ps bzw. nach der Reorientierung des Lösungsmittels und  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  zur Zeit der längsten Messdauer bei  $\geq 340$  ps.  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  sind die resultierenden  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ -Fragmente der Photofragmentierungsmessungen von Vorsa et al.<sup>[16]</sup> an  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ . Die Werte für  $\langle n_i \rangle$  weisen im Bereich  $n(\text{Kr}) = 6-12$  eine deutliche Verringerung der Steigung auf, die aus der  $(6+6+6)$ -Geometrie des Clusters folgt. Die Werte für  $\langle n_{\max} \rangle$  und  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  sind ab  $n(\text{Kr}) \approx 10$  aufgrund der einsetzenden Rekombination fehlerbehaftet.

Im zweiten zeitlichen Bereich von  $\sim 0.3-2$  ps unterliegt die VDE jeweils einer Reduktion, und die integrierten Signale erreichen den Endwert bei  $\sim 900$  fs. Nach dieser Zeitspanne sind keine weiteren Änderungen festzustellen, und die obigen Annahmen zur Bestimmung von  $\langle n_i \rangle$  werden unterstrichen durch die Tatsache,



dass für alle untersuchten Cluster ( $n(\text{Kr}) = 0-18$ ) nach  $\sim 1.2$  ps,  $B_1$  und  $B_2$  etwa um  $\sim 943$  meV separiert sind und damit der Spin-Bahn-Kopplung von Iod entsprechen. Daraus folgt, dass die Entwicklung der Spektren zu diesen Zeiten die schwächer werdenden Interaktionen der resultierenden Fragmente widerspiegelt und aufgrund von ähnlichen Zeitkonstanten ( $\tau \approx 400$  fs) kaum vom Solvens abhängt. Aus den Asymptoten der VDE/Zeit-Auftragungen wurden somit die mittleren Produktgrößen  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  bestimmt. Im Vergleich zu den Ergebnissen der  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -Photofragmentierungsmessungen<sup>[16]</sup> (siehe Abb. 5.18) resultiert ein sehr ähnlicher Verlauf mit zwei deutlichen Unterschieden. Zum Einen kommt es bereits zur Bildung von  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragmenten mit  $\langle n_{\text{end}} \rangle \approx 0.1$  ab  $[\text{Kr}_1\text{I}_2]^-$ , im Unterschied zu  $[\text{Ar}_3\text{I}_2]^-$  mit  $\langle n_{\text{end}} \rangle \approx 0.1$ . Zum anderen sind die Werte generell höher mit  $\langle n_{\text{end}} \rangle \approx 1.1$  für  $[\text{Kr}_5\text{I}_2]^-$  bzw.  $\langle n_{\text{end}} \rangle \approx 0.6$  für  $[\text{Ar}_5\text{I}_2]^-$ . Die Erklärung für diesen Befund liefert die höhere Bindungsenergie und Masse, denn die Strukturen für die Cluster bis  $n(\text{Ar},\text{Kr}) = 6$  sollten nahezu identisch sein.

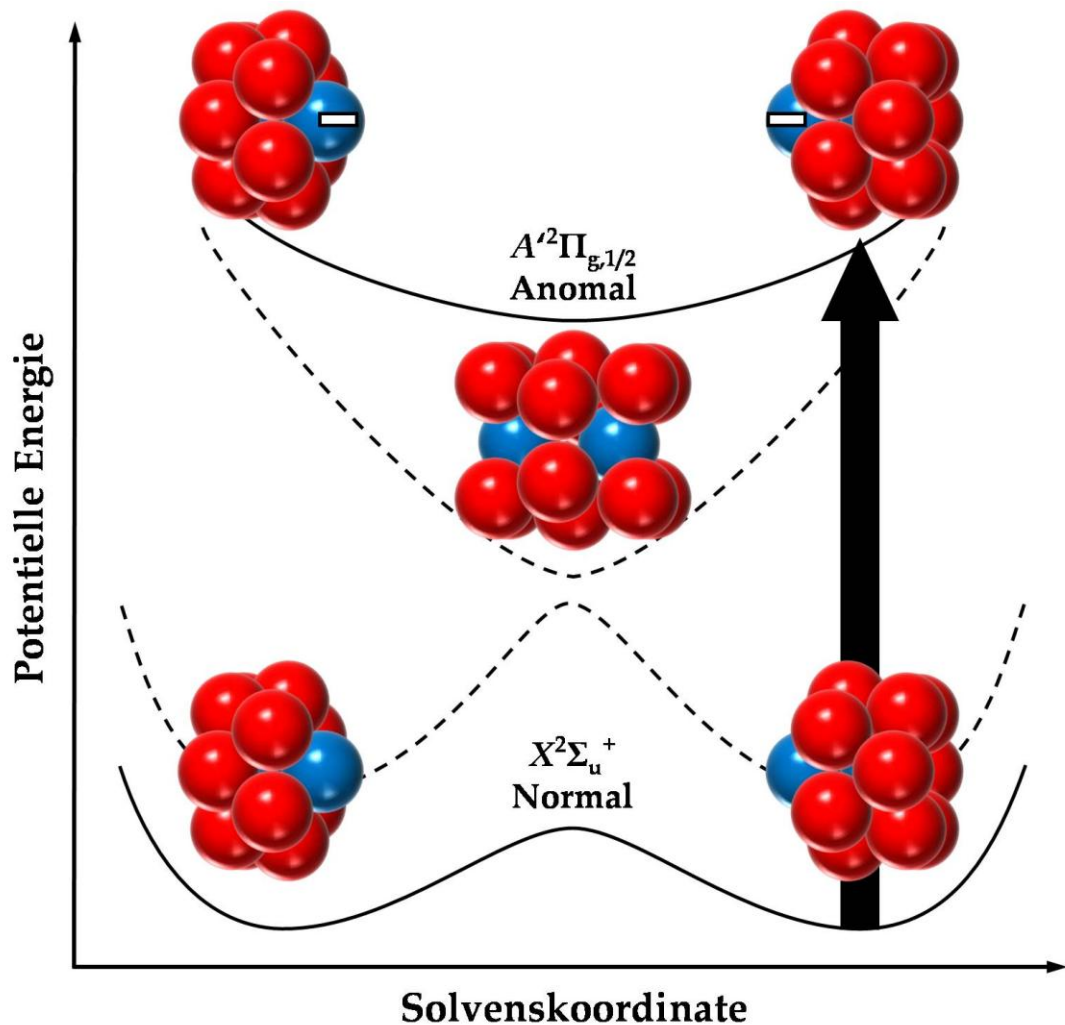
Eine mögliche Beschreibung der Dynamik<sup>[17]</sup> während des zweiten Zeitabschnittes ( $\sim 0.3-2$  ps) für  $n(\text{Kr}) = 1-5$  basiert auf den MD-Simulationen von Perera et al.<sup>[151]</sup> für  $[\text{Ar}_n\text{Br}_2]^-$ -Cluster. Nach deren Berechnungen wird neutrales I ausgeworfen, sobald das  $\text{I}_2^-$ -Chromophor dissoziiert ist und der verbleibende, hochschwingungsangeregte  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Cluster dissipiert seine innere Energie unter Evaporation von Solvensatomen. Dieser Abkühlungsprozess soll innerhalb von 1-2 ps beendet sein und zu kleineren  $n(\text{Kr})$  in den Fragmenten führen, was vergleichbar mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen ist. Die aktuelleren MD-Simulationen von Fader et al.<sup>[131, 141]</sup> für  $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ -Cluster suggerieren jedoch einen etwas anderen Mechanismus. Diese Berechnungen sagten die bereits besprochene ringförmige, symmetrische Anordnung der Edelgasatome um die Kernverbindungsachse des  $\text{I}_2^-$  voraus. Die Dissoziation des Chromophors verläuft demnach rapide und fast ungehindert von den Argonatomen ab, denn diese sind zu träge, um das sich schnell entfernende  $\text{I}^-$  zu umgeben. Stattdessen verlässt das  $\text{I}^-$ -Fragment den zerfallenden Cluster mit einer nur geringen durchschnittlichen Zahl an Edelgasatomen, die mit der initialen Clustergröße korreliert und erklärt damit den von Vorsa et al.<sup>[16]</sup> beobachteten Produktkanal für Fragmente von geringer Masse. Dieses Bild steht insofern im qualitativen Einklang mit den aus dieser Arbeit resultierenden Spektren als die Verringerung der VDE im zweiten Zeitbereich ( $\sim 0.3-2$  ps), der mit dem Abstand sinkenden

Interaktion der Fragmente entspricht. Die weitere Reduktion der VDE um 8 meV im Bereich von 2-200 ps für  $[\text{Kr}_4\text{I}_2]^-$  wird einer Abgabe der inneren Energie unter der Evaporation von Kryptonatomen zugesprochen. Diese innere Energie resultiert wahrscheinlich aus einer Kombination aus hoher Rückstoßenergie ( $\sim 0.6$  eV)<sup>[17]</sup> und ausgedehnter Auslenkung der I/I<sup>-</sup>-Fragmente während der Separation auf dem repulsiven Potential. Auch dieser Befund passt besser in das zweite Bild, denn laut Perera et al.<sup>[151]</sup> soll die Evaporation innerhalb der ersten Pikosekunden abgeschlossen sein.

Die größeren Werte bzw. der frühere Anstieg für  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  im Vergleich zu den Photofragmentierungsmessungen an  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  können als Folge der ausgeprägteren Trägheit und stärkeren Bindung der Krypton- gegenüber den Argonatomen, die aus der doppelten Masse bei nur 50% höherer Bindungsenergie folgt, gesehen werden. So verringert die im Vergleich höhere Trägheit zusätzlich die Adaptionfähigkeit des Solvens auf die Dissoziation und die stärkere Interaktion führt zu größeren  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Produkten. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz sind die Zeitskalen der Experimente, die um etwa sechs Zehnerpotenzen auseinanderliegen, so dass davon auszugehen ist, dass die mit der TRPD-PES untersuchten Cluster ihre verbleibende innere Energie noch nicht vollständig unter Evaporation der Kryptonatome dissipiert haben.

### 5.2.2.2 $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ $n(\text{Kr}) = 6-9$

Die TRPD-PES Spektren dieser Cluster zeigen eine vergleichbare Kurzzeitdynamik zu den vorhergehenden, mit den Banden B<sub>1</sub>/B<sub>2</sub>, die nach circa 350 fs ein Maximum in der VDE durchlaufen, woraus die initiale Konfiguration  $\langle n_i \rangle$  berechnet werden kann. Gleiches gilt für die darauffolgende Reduktion der VDE für beide Banden, die nach etwa 1-2 ps abgeschlossen ist und die die stetig geringer werdende Interaktion der sich entfernenden Clusterfragmente wieder spiegelt. Allerdings kommt es für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  ( $n(\text{Kr}) = 6-9$ ) im weiteren Verlauf zwischen  $\Delta t \approx 1-19$  ps zu einer Steigerung der VDE, die  $\Delta \langle n_{\text{max-min}} \rangle = 0.4$  für  $n(\text{Kr}) = 6$ ,  $\Delta \langle n_{\text{max-min}} \rangle = 1.1$  für  $n(\text{Kr}) = 7$ ,  $\Delta \langle n_{\text{max-min}} \rangle = 1.5$  für  $n(\text{Kr}) = 8$  sowie  $\Delta \langle n_{\text{max-min}} \rangle = 2.0$  für  $n(\text{Kr}) = 9$  entspricht und damit eine lineare Abhängigkeit von der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Clustergröße zeigt. Die resultierenden Zeitkonstanten steigen mit  $n(\text{Kr})$  von  $\tau \approx 2$  auf  $\tau \approx 3.3$  ps (siehe Ergebnisse 5.2.1). Das Einsetzen der VDE-Erhöhung nimmt jedoch mit  $n(\text{Kr})$  von  $\Delta t \approx 3$  ps auf  $\Delta t \approx 1$  ps ab.



**Abb. 5.19:** Illustration des Ladungstausches am  $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$  [19, 139, 152]. Die durchgezogenen Linien stellen die Potentiale in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes und die gestrichelten Linien die Potentiale in der Nähe der Dissoziationsasymptote für  $\text{I}_2^-$  dar. Die schematischen Clusterabbildungen zeigen die resultierenden Geometrien sowie den Ort der Ladung für die unterschiedlichen Zustände. Dabei ist die Ladung in der mittleren, symmetrischen Darstellung nicht lokalisiert und für die unteren unter dem Solvens verborgen. Die Solvenskoordinate ist definiert als die Änderung der potentiellen Energie im Falle eines Ladungsübergangs vom  $\text{I}^-$  zum angrenzenden I. Der vertikale Pfeil deutet den optischen Übergang vom elektronischen Grundzustand  $X^2\Sigma_u^+$  in den ersten Dissoziativen  $A'^2\Pi_{g,1/2}$  an.

Eine schlüssige Erklärung für diese Beobachtung beruht auf den Untersuchungen von Maslen et al. [132] zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Lokalisation der Ladung in unterschiedlichen elektronischen  $\text{I}_2^-$ -Zuständen. Für die beiden

niedrigsten elektronischen  $\text{I}_2^-$ -Zustände  $X^2\Sigma_u^+$  und  $A^2\Pi_{g,3/2}$  (siehe Abb. 5.17) ist die Ladungsdichte jeweils am Ort maximaler Lösungsmitteldichte erhöht; ein Prozess, der als normaler Ladungstransfer bezeichnet wird. Daraus folgt eine für symmetrische Cluster über beide Iodatome gleichmäßig verteilte Ladungsdichte und für asymmetrische die überwiegende Lokalisierung der Ladung auf dem stärker solvatisierten Iodatome. Im zur Photodissoziation verwendeten  $A'^2\Pi_{g,1/2}$ -Zustand ist die Polarisierbarkeit des Moleküls negativ entlang der  $\text{I}_2^-$ -Kernverbindungsachse<sup>[131]</sup>. Dies hat zur Folge, dass die Ladungsdichte am Ort der minimalen Solvataion erhöht ist; ein Prozess, der als anomaler Ladungstransfer bezeichnet wird. Abb. 5.19 stellt den oben beschriebenen Effekt sowie die resultierenden Potentiale für den stark asymmetrischen  $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$ -Cluster schematisch dar<sup>[19, 139, 152]</sup>. Die durchgezogenen Linien markieren dabei die Potentiale zu Anfang der Dissoziation nahe am  $\text{I}_2^-$ -Gleichgewichtsabstand, und die gestrichelten Linien geben die Potentiale gegen Ende der Dissoziation in der Region der Asymptoten wieder. Die Anregung des Chromophors von  $X^2\Sigma_u^+$  in  $A'^2\Pi_{g,1/2}$  führt dazu, dass die im Grundzustand  $X^2\Sigma_u^+$  favorisierte Solvenskonfiguration im Frank-Condon-Zustand des repulsiven  $A'^2\Pi_{g,1/2}$  energetisch sehr ungünstig wird, denn die Ladung ist jetzt im weniger solvatisierten Iodatome lokalisiert. Dieser Umstand resultiert in einer Bewegung des Lösungsmittels in Richtung der höchsten Ladungsdichte. Die Kryptonatome können diese jedoch aufgrund des anormalen Ladungstransfercharakters nicht auf einem der Iodatome lokalisieren, und als Konsequenz folgt eine symmetrische Verteilung um das  $\text{I}_2^-$  als stabilste Geometrie.

Unter Verwendung dieses Befundes lässt sich der folgende Mechanismus für die Dissoziation aller bisher betrachteten Cluster ( $n(\text{Kr}) = 1-9$ ) aufstellen: Nach der Anregung dissoziiert das Chromophor rapide und fast ungehindert von den Edelgasatomen, während die Ladung zeitnah auf dem geringer solvatisierten Iodatome lokalisiert wird. Das  $\text{I}_2^-$  durchläuft auf dem  $A'^2\Pi_{g,1/2}$ -Potential innerhalb von  $\Delta t = 1$  ps einen Abstand von 8-10 Å<sup>[138]</sup>; ein Wert, der größenordnungsmäßig dem Clusterdurchmesser entspricht und bei dem ein Elektronentransfer sehr unwahrscheinlich wird<sup>[132]</sup>. Die im Vergleich zu kleineren Clustern stärkere attraktive Wechselwirkung ( $n(\text{Kr}) \geq 6$ ) der um das neutrale Iodatome orientierten Kryptonatome, hindert das  $\text{I}_2^-$  daran, den Cluster vollständig zu verlassen bzw. verlangsamt diesen Prozess. Währenddessen kommt es für asym-

metrische Cluster ( $n(\text{Kr}) = 7-9$ ) zu einer Bewegung der Kryptonatome hin zu einer symmetrischen Konfiguration. Ist diese erreicht, erfolgt ein diabatischer Übergang in die Zustände  $X^2\Sigma_u^+$  sowie  $A^2\Pi_{g,3/2}$ , die Wahrscheinlichkeit dafür steigt mit zunehmender Fragmententfernung (siehe Abb. 5.19). Nach vollzogenem Potentialwechsel findet eine Neuorientierung der Kryptonatome unter erneuter Lokalisierung der Ladung, aufgrund des normalen Ladungstransfercharakters für  $X^2\Sigma_u^+$  bzw.  $A^2\Pi_{g,3/2}$ , auf einem der Iodatome statt. Die attraktive Wechselwirkung in dem resultierenden  $[\dots\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Cluster zwischen dem eher neutralen Iodatome und dem eher anionischen  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragment, ist im Vergleich deutlich geringer wegen einer Abschirmung der Ladung durch die Kryptonatome. So kommt es für  $n(\text{Kr}) = 6-9$  zur vollständigen Dissoziation auf dem  $X^2\Sigma_u^+$ - bzw.  $A^2\Pi_{g,3/2}$ -Potential unter einer nur wenig gehinderten Abgabe eines neutralen I bzw. Fragmentes von geringer Kryptonanzahl.

Die nach diesem Modell ausgeprägte Zunahme der  $\text{I}^-$ -Solvatation als Folge des Übergangs steht im Einklang mit der in den Spektren steigenden VDE nach 1-3 ps für die  $B_1/D_1$  bzw.  $B_2/D_2$  Banden. Auch die Zunahme dieses Effektes mit steigendem  $n(\text{Kr})$  sowie die resultierenden Zeitkonstanten entsprechen dieser Interpretation. In Abb. 5.18 sind die Werte für  $\langle n \rangle$  zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Die Diskrepanz der  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  Werte ( $\text{Kr}/\text{Ar}$ ) im Bereich  $n(\text{Kr}) = 6-9$  lässt sich mit der einfachen Tatsache erklären, dass der diabatische Übergang in die tieferliegenden Zustände für das  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -System von Greenblatt et al.<sup>[147]</sup> erst ab  $n(\text{Ar}) \geq 9$  mittels TRPD-PES beobachtet und von Faeder et al.<sup>[131]</sup> vorhergesagt wurde. Laut der in jener Arbeit durchgeführten MD-Simulationen, die gut zu der obigen Interpretation passen, resultiert der von Vorsa et al.<sup>[16]</sup> ab  $n(\text{Kr}) \geq 11$  beobachtete Produktkanal für Fragmente von hoher Masse aus genau diesem elektronischen Übergang, womit die deutlich höheren  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  zu erklären sind. Aus der Differenz von  $\langle n_{\text{end}} \rangle$  und  $\langle n_{\text{max}} \rangle$  lässt sich zudem die Zahl der nachträglich evaporierten Kryptonatome ablesen, die größer ausfällt als für die zuvor diskutierten Cluster, was aber aufgrund der ausgeprägten Solvendsdynamik nicht verwunderlich ist. Der bei geringerer Edelgaszahl einsetzende Übergang in  $X^2\Sigma_u^+/A^2\Pi_{g,3/2}$  für  $[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$  im Vergleich zu  $[\text{Ar}_9\text{I}_2]^-$  resultiert sehr wahrscheinlich aus der stärkeren intramolekularen Interaktion der  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ . Diese Vermutung ist auf die einfache Überlegung gestützt, dass 6 Kryptonatome unter Berücksichtigung der um ~50% höheren Bindungsenergie zu  $\text{I}^-$ , eine attraktive

Wechselwirkung von ähnlicher Kraft ausüben wie 9 Argonatome. Dafür spricht auch die große Ähnlichkeit der Photodissoziationsdynamik beider Systeme, mit einem Einsetzen der Solvensneuorientierung nach  $\Delta t \approx 3$  ps und einem Erreichen von  $\langle n_{\text{max}} \rangle$  nach  $\Delta t \approx 12$  ps<sup>[19]</sup>. Für das deutlich stärker interagierende  $[(\text{CO}_2)_n\text{I}_2]^-$ -System beobachteten Greenblatt et al.<sup>[148]</sup> den Übergang bereits bei dem kleinsten von ihnen untersuchten Cluster mit  $n(\text{CO}_2) = 4$ , für den die Dynamik bereits nach  $\sim 800$  fs zu erliegen schien und damit gut zur gemachten Annahme passt.

### 5.2.2.3 $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ $n(\text{Kr}) = 10-18$

Für diese neun Cluster resultiert eine vergleichbare Kurzzeitdynamik zu den vorhergehenden. So durchläuft  $B_1$  bzw.  $B_2$  nach  $\Delta t \approx 350$  fs ein Maximum in der VDE, die die initiale Clusterkonfiguration ( $\langle n_i \rangle$ ) widerspiegelt, gefolgt von einer Reduktion, die nach  $\Delta t \approx 1$  ps abgeschlossen ist und auf einer sinkenden Fragmentinteraktion beruht ( $\langle n_{\text{min}} \rangle$ ). Daraufhin steigt die VDE von  $B_1/B_2$ , bzw.  $D_1/D_2$  im weiteren Verlauf nun direkt an und erreicht ein Maximum ( $\langle n_{\text{max}} \rangle$ ) nach  $\Delta t \approx 30$  ps, dem ein diabatischer Übergang in die beiden tiefer liegenden elektronischen Zustände zugrunde liegt, gefolgt von einer Neuorientierung der Kryptonatome um das  $\bar{I}$ , die mit zunehmenden Zeitkonstanten ( $\tau \approx 3-10$  ps) verläuft. Die abschließende Verringerung der VDE von  $D_1/D_2$  beruht auf einer Evaporation überschüssiger Kryptonatome.

Die Unterschiede in den TRPD-PES-Spektren für große  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Cluster mit  $n(\text{Kr}) \geq 10$  resultierten aus einer Rekombination der  $\text{I}_2^-$  auf dem ersten elektronisch angeregten Zustand  $A^2\Pi_{g,3/2}$  sowie auf dem Grundzustand  $X^2\Sigma_u^+$  und nachfolgender Schwingungsrelaxation des molekularen Anions unter Evaporation von Solvensatomen. Dieser Befund ist besonders deutlich an den zeitlichen Verläufen der integrierten Intensitäten von  $B_1/D_1$  (Ergebnisse 5.2.1) auszumachen. So erreichen die Flächen der  $B_1/D_1$ -Bande für alle untersuchten Cluster bei  $\Delta t \approx 800$  fs ein Maximum, worauf eine von  $n(\text{Kr})$  abhängige Reduktion um einige Prozent erfolgt, die nach  $\Delta t \approx 1-4$  ps abgeschlossen ist. Die  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ -TRPD-PES-Spektren zeigen einen vergleichbaren Effekt und die Reduktion wird für  $\text{I}_2^-$  mit einer Verringerung des Übergangsdipolmoments mit zunehmendem Abstand der Dissoziationspartner beschrieben<sup>[76]</sup>. Die deutliche Abhängigkeit von  $n(\text{Kr})$  deutet jedoch eher auf ein stärkeres PD-PES-Signal der transienten Spezies

$[\text{I}\cdots\text{Kr}_n\cdots\text{I}]^-$  auf dem repulsiven  $A^2\Pi_{g,1/2}$  Potential im Vergleich zum  $\bar{\text{I}}$  auf dem  $^2P_{3/2}$  Zustand hin. Ab Cluster  $[\text{Kr}_{10}\text{I}_2]^-$  kommt es zu einer sehr viel stärkeren Verringerung der  $B_1/D_1$  Peakflächen um 60%-70%, die erst nach  $\Delta t \approx 30\text{-}40$  ps abgeschlossen ist, zudem unterliegt  $D_1$  einer deutlichen spektralen Verbreiterung ab  $\Delta t \approx 10$  ps. Diese Beobachtungen lassen auf einen neu einsetzenden Effekt schließen, namentlich einer Rekombination des  $\text{I}_2^-$ .

Die Rekombination in den  $A^2\Pi_{g,3/2}$ -Zustand ist an der längeren und ausgeprägteren Verschiebung der VDE für  $D_1$  in einem Bereich von  $\Delta t \approx 1\text{-}30$  ps zu beobachten<sup>[17]</sup>,  $\tau$  zeigt abermals keine ausgeprägte Abhängigkeit von  $n(\text{Kr})$ . Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Messungen sowie MD-Simulationen für  $[\text{Ar}_{12,16,20}\text{I}_2]^-$ <sup>[17, 141, 147]</sup> überein. Experimentelle Daten zu diesem Potential liegen nicht vor; allerdings existieren ab initio Kalkulationen<sup>[137]</sup>, die eine Potentialtiefe von  $D_e = 0.11$  eV bei einem Gleichgewichtsabstand von  $R_e = 4.18$  Å vorhersagen. In Abb. 5.17 wird deutlich, dass bei einem so großen Kernabstand das Photodetachment in die frühe Asymptotenregion der neutralen Potentiale erfolgt, womit die beobachtete Verbreiterung der  $D_1$ -Banden nach  $\Delta t \approx 10$  ps zu erklären ist. Zudem folgt, dass die resultierenden Signale etwa um den Betrag der Spin-Bahn-Kopplung von Iod (943 meV) separiert und im Vergleich zu  $\bar{\text{I}}$  um  $D_e$  abgesenkt sind. Die resultierenden Banden der  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  im  $A^2\Pi_{g,3/2}$  sind aufgrund dieser Überlegungen mit denen der  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragmente überlagert, und somit ist eine quantitative Analyse ohne detaillierte Simulationen nicht möglich. Da die Übergangintensitäten für das Photodetachment, laut experimentellen Untersuchungen<sup>[147]</sup>, für beide im vorherigen Satz genannten Spezies den gleichen Wert besitzen, beruht die zeitliche Abnahme der  $D_1$  Peakflächen auf einer Rekombination in den  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustand. Da diese innerhalb der Messdauer  $\Delta t \approx 340$  ps nicht weiter abnehmen, kann ein metastabiler Charakter des  $A^2\Pi_{g,3/2}$  für dieses System analog zum  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ , aber nicht zum  $[(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  angenommen werden. Um den Schwingungsgrundzustand von  $A^2\Pi_{g,3/2}$  zu erreichen, ist aufgrund der Summe von  $D_e$  und  $E_{\text{Kin}}$  des Clusters ( $\sim 700$  meV) eine Evaporation von  $n(\text{Kr}) \approx 9.2$  nötig; eine Anzahl, die gut zu dem Einsetzen der Rekombination bei  $[\text{Kr}_{10}\text{I}_2]^-$  passt. Die resultierenden Rekombinationsprodukte  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  im  $A^2\Pi_{g,3/2}$  sind demnach von einer Zahl  $n(\text{Kr})$  solvatisiert, die mit der ursprünglichen Clustergröße korreliert und daher dem in den Photofragmentierungsstudien beobachteten  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  Produktkanal von hoher Masse entspricht. Die Schwingungs-

relaxation unter Abdampfung von Kryptonatomen ist innerhalb der Messdauer  $\Delta t \approx 340$  ps nicht abgeschlossen, zumindest für große Cluster  $n(\text{Kr}) \geq 14$ , für die kaum noch  $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragmente erwartet werden.

Die Rekombination in den  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustand ist direkt an der zeitlichen Verringerung der  $D_1$ -Peakfläche ersichtlich, die nach  $\Delta t \approx 35$  ps für alle untersuchten Cluster abgeschlossen und damit relativ unabhängig von  $n(\text{Kr})$  ist. Diese Annahme wird gestützt durch die mit steigender  $n(\text{Kr})$  zunehmende Präsenz von E- bzw. F-Strukturen in den TRPD-PES-Spektren, die nach einer Zeitdauer von  $\Delta t \approx 5$ -10 ps erscheinen und eine zeitliche Evolution entlang der gesamten Messdauer zeigen.

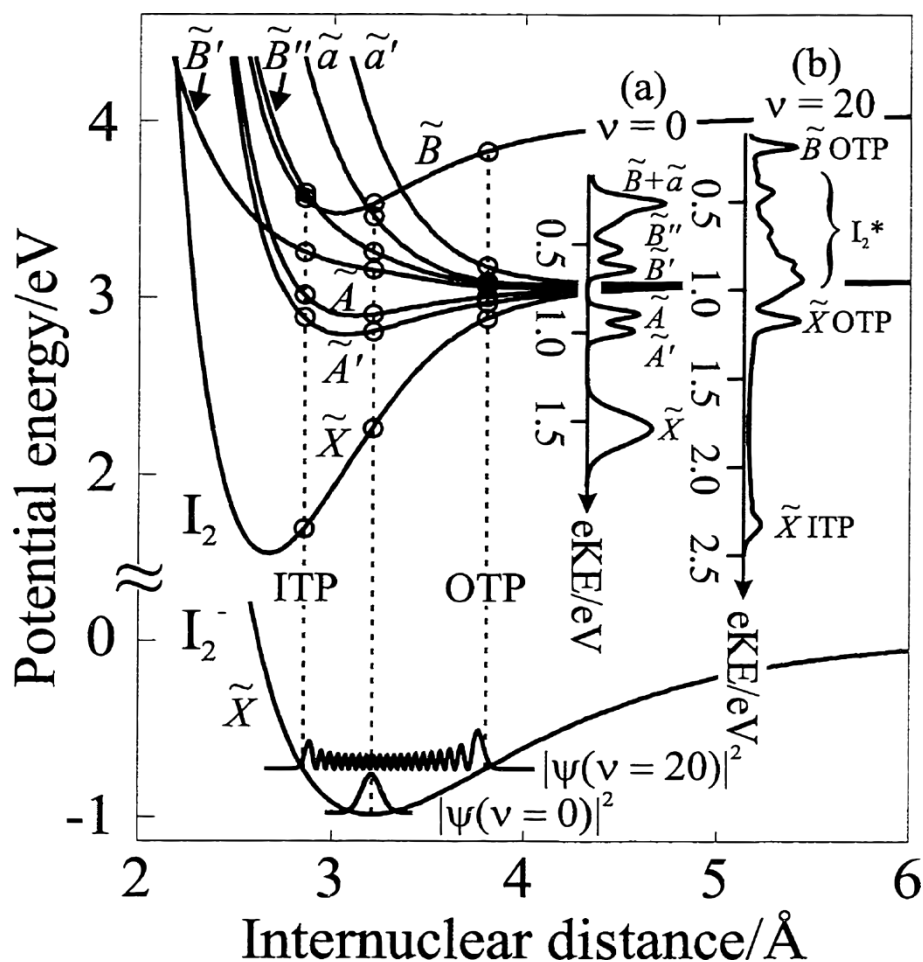


Abb. 5.20: Schematische Darstellung zweier  $X^2\Sigma_u^+-\text{I}_2^-$  Wellenfunktionen und die unterschiedlichen Signale, die für diese Übergänge resultieren, entnommen aus<sup>[19]</sup>.

Dabei entspricht die ausgedehnte E-Bandenstruktur PD-PES-Übergängen aus



der ITP-Region und die spektral deutlich begrenztere F-Bandenstruktur PD-PES-Übergängen aus der OTP-Region (vergleiche Abschnitt 5.1.2) des  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustands, wie in Abb. 5.20 für zwei unterschiedliche Schwingungsniveaus dargestellt ist. Die komplizierte zeitliche Entwicklung der Strukturen ist eine Folge der  $X^2\Sigma_u^+$ -Potentialgeometrie sowie -topftiefe (1.014 eV<sup>[22]</sup>) und führt zu zwei gegensätzlichen Effekten in den TRPD-PES Spektren. Einerseits reagieren die Positionen der  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^2\Sigma_u^+$  ITP/OTP-Banden sensibel auf die Schwingungsquantenzahl  $v$  (siehe Abb. 5.20) und die resultierenden VDEs steigen mit fallender  $v$ . Andererseits wird der  $X^2\Sigma_u^+$ -Zustand des  $\text{I}_2^-$  stärker durch das Solvens stabilisiert als der  $X^1\Sigma_g^+$ -Zustand des neutralen  $\text{I}_2$  wodurch es zu einer Verringerung der VDEs mit fallender Schwingungsquantenzahl bzw. durch den evaporationsbedingten Verlust an Kryptonatomen kommt (siehe Abschnitt 5.1). Die zusätzlichen Übergänge in fünf weitere elektronische Zustände des  $\text{I}_2$  sowie deren vergleichbare Aufteilung in ITP/OTP-Banden (Abschnitt 5.1.2) machen eine quantitative Analyse der Schwingungsrelaxation ohne detaillierte Simulationen kaum möglich. Für geschlossenschaliges  $[\text{Kr}_{18}\text{I}_2]^-$  ist der Übergang  $X^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^2\Sigma_u^+$  bei  $E_{\text{VDE}} \approx 3.1$  eV, nach  $\Delta t \approx 340$  ps besonders deutlich zu erkennen. Da dieser VDE-Wert geringer ist als der für  $\text{I}_2^-$  gemessene ( $E_{\text{VDE}} = 3.235$  eV) und der Peak nach  $\Delta t \approx 200$  ps nur einer geringen spektralen Änderung unterliegt, ist von einer vollständigen Abgabe aller Kryptonatome auszugehen, ohne dabei den Schwingungsgrundzustand zu erreichen. Diese Beobachtung wird gestützt durch folgende Überlegung zur Energieerhaltung. Die durch die optische Anregung (780 nm) eingebrachte Energie von 1.59 eV kann für ein rekombinierendes System nur mittels Abgabe von Kryptonatomen dissipiert werden. Setzt man voraus, dass die Bindungsenergie für  $[\text{Kr}_1\text{I}_2]^-$  ( $\sim 75$  meV) dem Energieverlust pro Kryptonatom gleicht, verbleiben nach vollständiger Evaporation der Solvenshülle eine innere Energie von  $E_0 \approx 240$  meV im damit schwingungsheißen  $\text{I}_2^-$ . Dieser Befund muss auch für alle kleineren Cluster gelten, die eine Rekombination zeigen und zu  $\text{I}_2^-$  von noch höheren  $E_0$  führen. Auf Grund dieser Überlegungen ist zu verstehen, warum die zeitlichen Veränderungen in den TRPD-PES-Spektren für kleinere Cluster z.T. bereits nach  $\Delta t \approx 50$  ps zum Erliegen kommen, denn die Geschwindigkeit der Schwingungsrelaxation ist von der Höhe der Besetzung abhängig<sup>[153-155]</sup>. Die gemachten Beobachtungen stimmen gut mit der gemessenen Rekombinationszeit<sup>[16]</sup>  $\tau = 130$  ps für  $[\text{Ar}_{20}\text{I}_2]$  überein, sowie

mit den mittels TRPD-PES untersuchten, rekombinierenden  $[\text{Ar}_{12,16,20}\text{I}_2]^-$ -Clustern, die ebenfalls zu z.T. hoch schwingungsangeregtem  $\text{I}_2^-$  nach ähnlichen Zeitdifferenzen ( $\Delta t \approx 30$  ps) führen<sup>[147]</sup> und den  $\text{I}_2^-$ -Produktkanal der Fragmentationsmessungen<sup>[15]</sup> erklären.

Die MD-Simulationen von Faeder et al.<sup>[131, 141]</sup> für  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  sagten den Übergang in die  $A^2\Pi_{g,3/2} / X^2\Sigma_u^+$ -Zustände ab  $n(\text{Ar}) \geq 9$  voraus, wie von Greenblatt et al. mittels PD-TPRES für  $[\text{Ar}_9\text{I}_2]^-$  bestätigt werden konnte. Für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  erfolgt dieser Übergang ab  $n(\text{Ar}) \geq 6$ , wie in dieser Arbeit zweifelsfrei beobachtet wurde, und der einer um  $\sim 50\%$  höheren Bindungsenergie zugesprochen wird im Vergleich zu  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$ . Ein weiteres Ergebnis dieser MD-Simulationen für  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  war das Einsetzen der Rekombination bei  $n(\text{Ar}) \geq 9-10$ , welches von Vorsa et al. unter Beobachtung erster  $\text{I}_2^-$ -Photofragmente ab  $n(\text{Ar}) \geq 10$  bestätigt wurde. Für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  erfolgt die Rekombination ebenfalls ab  $n(\text{Kr}) \geq 10$ ; ein Befund, der angesichts des deutlich früheren Übergangs überrascht.

Eine mögliche Erklärung ist, dass der in diesem Rahmen beobachtete Käfigeffekt nicht so sehr von den energetischen Wechselwirkungen der Dissoziationspartner untereinander bzw. mit dem Solvens abhängt, sondern eher von sterischen Faktoren beeinflusst wird. Dafür sprechen einerseits die ähnlichen van-der-Waals Radien der Edelgasatome, die zu vergleichbaren Clustergeometrien führen. Andererseits zeigen die Zeitkonstanten für die Übergänge in  $A^2\Pi_{g,3/2} / X^2\Sigma_u^+$  weder für  $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$  noch für  $[\text{Ar}_n\text{I}_2]^-$  eine ausgeprägte Abhängigkeit von  $n(\text{Kr},\text{Ar})$ , obwohl bereits ab  $n(\text{Ar}) = 15$  fast ausschließlich Rekombinationsprodukte beobachtet wurden<sup>[15, 147]</sup>. Damit kann ein genereller Masseneffekt auf den Käfigeffekt ausgeschlossen werden, und die Dissoziationswahrscheinlichkeit scheint vor allem mit dem freien Raum um das  $\text{I}_2^-$  zu korrelieren. Diese Befunde stehen in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von Schwarzer et al.<sup>[156]</sup> zur druckabhängigen Photodissoziation von  $\text{I}_2$  in u.a. überkritischem Kr und Xe.

Dem damit bereits für  $n(\text{Kr}) = 0-9$  beschriebenen Mechanismus bleibt hinzuzufügen, dass eine Rekombination wahrscheinlicher wird, sobald die kinetische Energie und zumindest ein Teil der Schwingungsenergie hinreichend abgeführt werden können. Dafür kommen insbesondere Edelgasatome in Frage, die aufgrund ihrer Position die frei werdende kinetische Energie mittels Stoßübertragung aufnehmen können. Somit beschreibt die anfängliche Verringerung der

VDE ( $\Delta t \approx 0.4\text{-}1$  ps) nicht nur die abnehmende Interaktion der Fragmente, sondern zusätzlich den direkten Verlust von Kryptonatomen. Eine detaillierte und quantitative Beschreibung der nachfolgenden Schwingungsrelaxation mittels Evaporation wird erst durch zukünftige Simulationen der hier vollzogenen Messungen möglich sein.



# Anhang

## Dokumentation zur UniDigiBoxV2

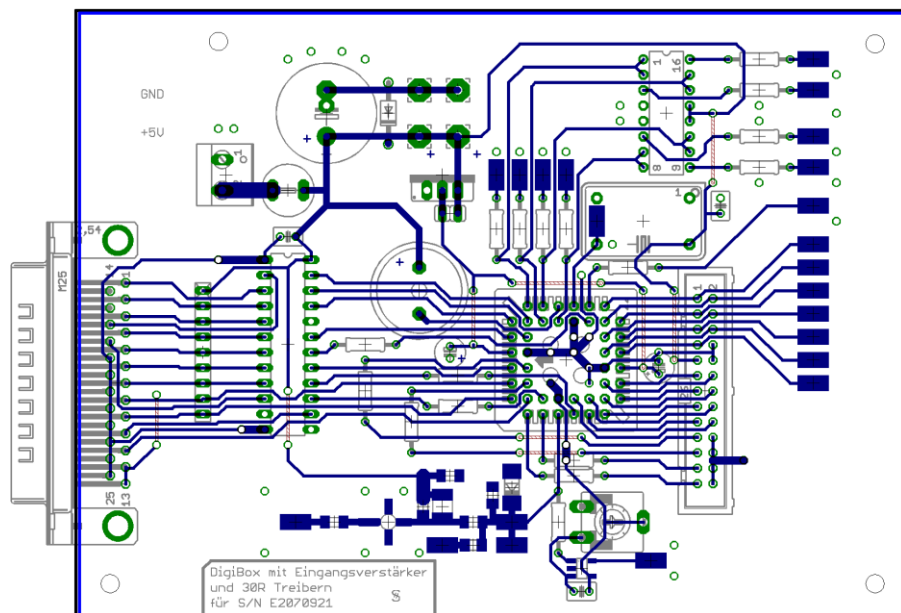


Abb. 5.21: Layout der UniDigiBoxV2

Hinweis: Ein Draht an Pin33 verursacht trotz fehlender interner Beschaltung Jitter an der abfallenden flanke 920Hz

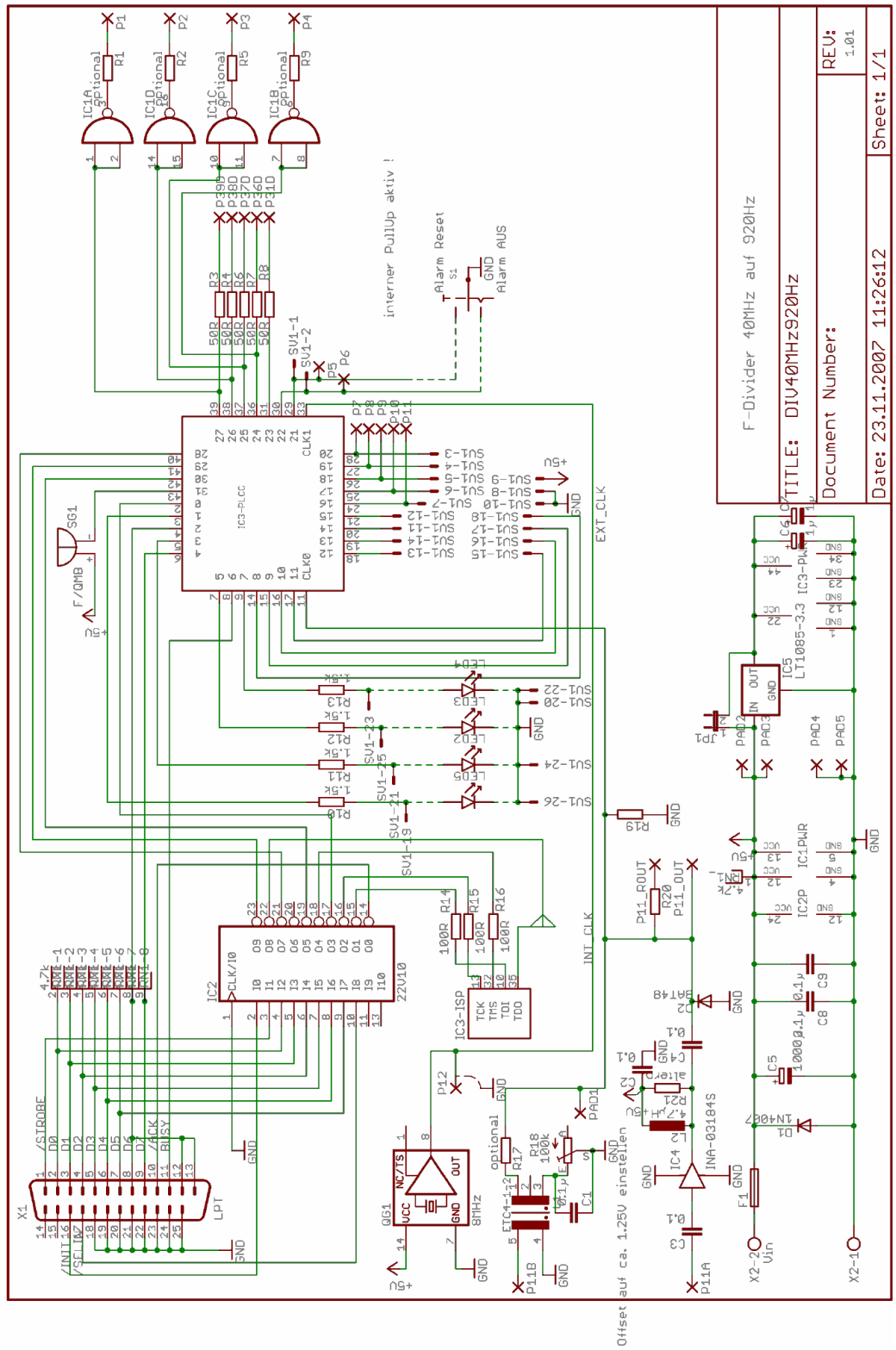


Abb. 5.22: Schaltplan der UniDigiBoxV2

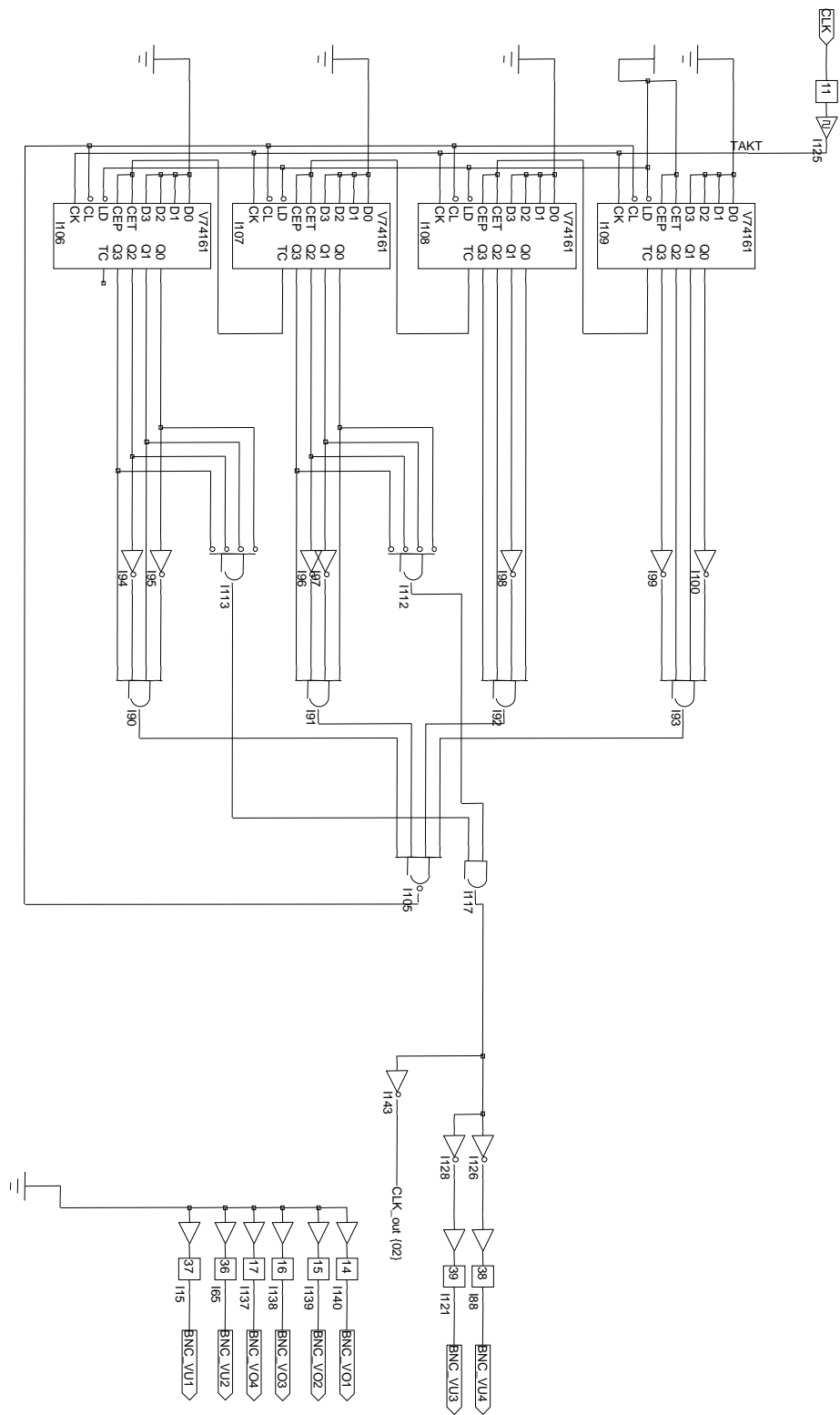


Abb. 5.23: Innenbeschaltung des programmierbaren Logikbausteins (PLD)

**Tab. 5:** VDEs (*vertical detachment energies*) aller untersuchten Systeme in eV mit einem abgeschätztem Fehler von  $\Delta E = 10$  meV.

$n$	$[\text{Kr}_n\text{I}]^-$		$[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$		$[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$		$[\text{Ar}_n\text{F}]^-$	$[\text{Kr}_n\text{F}]^-$	$[\text{Xe}_n\text{F}]^-$
	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	X/I	X/I
0	3.059	4.002	3.369	3.825	3.369	3.825	3.369	3.825	3.610	3.720	3.610	3.720	3.402	3.402	3.402
1	3.099	4.042	3.402	3.860	3.424	3.881	3.461	3.917	3.685	3.797	3.724	3.849	3.508	3.557	3.638
2	3.142	4.086	3.435	3.893	3.480	3.939	3.555	4.008	3.756	3.871	3.842	3.966	3.609	3.711	3.866
3	3.184	4.127	3.472	3.929	3.538	3.995	3.643	4.094	3.827	3.940	3.944	4.066	3.705	3.861	4.099
4	3.223	4.165	--	--	3.590	4.047	3.717	4.167	3.889	4.002	4.040	4.162	3.792	4.001	4.300
5	3.260	4.204	3.542	3.999	3.643	4.100	3.790	4.239	3.951	4.063	4.127	4.248	3.875	4.127	4.461
6	3.296	4.239	--	--	3.686	4.143	3.854	4.302	4.007	4.119	4.207	4.328	3.951	4.229	4.611
7	3.332	4.273	3.604	4.061	3.731	4.189	3.917	4.364	4.061	4.173	4.281	4.398	4.018	4.300	4.672
8	3.364	4.306	--	--	3.769	4.227	3.974	4.420	4.111	4.223	4.354	4.469	4.075	4.351	4.704
9	3.394	4.336	3.664	4.122	3.810	4.269	4.025	4.470	4.159	4.270	4.406	4.524	4.123	4.389	
10	3.426	4.365	3.694	4.151	3.847	4.305	4.069	4.515	4.201	4.311	4.447	4.559	4.146	4.411	
11	3.452	4.391	3.722	4.180	3.882	4.340	4.099	4.547	4.233	4.343			4.162	4.433	
12	3.477	4.423	3.748	4.206	3.915	4.374	4.139	4.587	4.272	4.383			4.178		
13	3.504	4.449	3.768	4.227	3.931	4.391	4.159	4.607	4.291	4.403			4.193		



**Tab. 6:** VDEs (*vertical detachment energies*) aller untersuchten Systeme in eV mit einem abgeschätztem Fehler von  $\Delta E = 10$  meV.

$n$	$[\text{Kr}_n\text{I}]^-$		$[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$		$[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$		$[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$		$[\text{Ar}_n\text{F}]^-$	$[\text{Kr}_n\text{F}]^-$	$[\text{Xe}_n\text{F}]^-$
	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	II	X/I	X/I	X/I
14	3.524	4.471	3.788	4.248	3.939	4.398	4.177	4.626	4.300	4.409			4.197		
15	3.543	4.491	3.805	4.264	3.948	4.408	4.186	4.636	4.308	4.419					
16	3.557	4.505	3.819	4.280	3.958	4.418	4.195	4.645							
17	3.568	4.515	3.826	4.287			4.203	4.652							
18	3.576	4.523	3.834	4.295			4.207	4.656							
19	3.582	4.529	3.840	4.301			4.218	4.668							
20							4.227	4.676							
21							4.232	4.684							
22							4.237	4.689							
23							4.248	4.698							
24							4.256	4.706							
25							4.267	4.723							
26							4.271	4.726							
27							4.277								



## Literaturverzeichnis

---

1. Ravishankara, A.R., *Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere*. Science, 1997. **276**(5315): p. 1058-1065.
2. Franck, J. and E. Rabinowitsch, *Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions*. Transactions of the Faraday Society, 1934. **30**: p. 0120-0130.
3. Meadows, L.F. and R.M. Noyes, *The Dependence on Wave Length of Quantum Yields for Iodine Dissociation*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(8): p. 1872-1876.
4. Troe, J., *Atom and Radical Recombination Reactions*. Annual Review of Physical Chemistry, 1978. **29**: p. 223-250.
5. Otto, B., J. Schroeder, and J. Troe, *Photolytic Cage Effect and Atom Recombination of Iodine in Compressed Gases and Liquids - Experiments and Simple-Models*. Journal of Chemical Physics, 1984. **81**(1): p. 202-213.
6. Johnson, A.E., N.E. Levinger, and P.F. Barbara, *Photodissociation and Recombination Dynamics of I<sub>2</sub> in Water and Alcohols*. Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(20): p. 7841-7844.
7. Kliner, D.A.V., J.C. Alfano, and P.F. Barbara, *Photodissociation and Vibrational-Relaxation of I<sub>2</sub>(-) in Ethanol*. Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(7): p. 5375-5389.
8. Zewail, A.H., *Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond*. Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(24): p. 5660-5694.
9. Smith, D.E. and C.B. Harris, *Studies of Chemical-Reactivity in the Condensed Phase .3. Direct Measurement of Predissociation and Geminate Recombination*

- Times for Iodine in Solution*. Journal of Chemical Physics, 1987. **87**(5): p. 2709-2715.
10. Ray, D., et al., *Time-Resolved Measurements of the Photodissociation and Recombination Dynamics of I<sup>-</sup> in Mass Selected Cluster Ions*. Journal of Chemical Physics, 1989. **91**(10): p. 6533-6534.
  11. Papanikolas, J.M., et al., *Photodissociation and Geminate Recombination Dynamics of I<sup>-</sup> in Mass-Selected I<sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> Cluster Ions*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(21): p. 8028-8040.
  12. Papanikolas, J.M., et al., *I<sup>-</sup>(-) Photofragmentation Recombination Dynamics in Size-Selected I<sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> Cluster Ions - Observation of Coherent I...I-Vibrational Motion*. Journal of Chemical Physics, 1992. **97**(9): p. 7002-7005.
  13. Vorsa, V., et al., *Time-Resolved Caging Dynamics of I<sup>-</sup>-Embedded in Co<sub>2</sub> Clusters*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1992. **203**: p. 200-PHYS.
  14. Papanikolas, J.M., et al., *I<sup>-</sup> Photodissociation and Recombination Dynamics in Size-Selected I<sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> Cluster Ions*. Journal of Chemical Physics, 1993. **99**(11): p. 8733-8750.
  15. Vorsa, V., et al., *Photofragmentation of I<sup>-</sup>(-)center dot Ar-n clusters: Observation of metastable isomeric ionic fragments*. Journal of Chemical Physics, 1996. **105**(6): p. 2298-2308.
  16. Vorsa, V., et al., *Recombination dynamics of photodissociated I<sup>-</sup>(-) in size selected Ar and CO<sub>2</sub> clusters*. Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(4): p. 1402-1410.
  17. Greenblatt, B.J., M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Photodissociation of I<sup>-</sup>(-)(Ar)(n) clusters studied with anion femtosecond photoelectron spectroscopy*. Science, 1997. **276**(5319): p. 1675-1678.
  18. Greenblatt, B.J., et al., *Femtosecond photoelectron spectroscopy of I<sup>-</sup>(Ar)<sub>n</sub> and I<sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1997. **214**: p. 25-Phys.
  19. Greenblatt, B.J., *Femtosecond photoelectron spectroscopy : a new tool for the study of anion dynamics*. 1999, University of California, Bekeley, Spring 1999. p. 2 v. (xviii, 489 leaves).

20. Zanni, M.T., *Photodissociation and charge transfer dynamics of negative ions studied with femtosecond photoelectron spectroscopy*. 1999, University of California, Berkeley, Fall 1999. p. x, 258 leaves.
21. Zanni, M.T., et al., *Femtosecond photoelectron spectroscopy of the I-2(-) anion: Characterization of the (A)over-tilde ' (2)Pi(g,1/2) excited state*. *Journal of Chemical Physics*, 1999. **110**(8): p. 3748-3755.
22. Zanni, M.T., et al., *Characterization of the I-2(-) anion ground state using conventional and femtosecond photoelectron spectroscopy*. *Journal of Chemical Physics*, 1997. **107**(19): p. 7613-7619.
23. Lenzer, T., et al., *Zero electron kinetic energy and threshold photodetachment spectroscopy of XenI- clusters (n=2-14): Binding, many-body effects, and structures*. *Journal of Chemical Physics*, 1999. **110**(14): p. 6714-6731.
24. Lenzer, T., et al., *Zero electron kinetic energy and photoelectron spectroscopy of the XeI- anion*. *Journal of Chemical Physics*, 1998. **109**(24): p. 10754-10766.
25. Lenzer, T., et al., *Characterization of ArnCl(-) clusters (n=2-15) using zero electron kinetic energy and partially discriminated threshold photodetachment spectroscopy*. *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**(8): p. 3578-3589.
26. Lenzer, T., et al., *Zero electron kinetic energy spectroscopy of the XeCl- anion*. *Journal of Chemical Physics*, 2002. **116**(10): p. 4170-4175.
27. Lenzer, T., et al., *Zero electron kinetic energy spectroscopy of the ArCl- anion*. *Journal of Chemical Physics*, 1999. **110**(19): p. 9578-9586.
28. Yourshaw, I., Y.X. Zhao, and D.M. Neumark, *Many-body effects in weakly bound anion and neutral clusters: Zero electron kinetic energy spectroscopy and threshold photodetachment spectroscopy of ArnBr-(n=2-9) and ArnI-(n=2-19)*. *Journal of Chemical Physics*, 1996. **105**(2): p. 351-373.
29. Yourshaw, I., et al., *Zero electron kinetic energy spectroscopy of the KrBr-, XeBr-, and KrCl- anions*. *Journal of Chemical Physics*, 1998. **109**(13): p. 5247-5256.
30. Markovich, G., et al., *Photoelectron-Spectroscopy of Negative-Ions Solvated in Clusters*. *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 1991. **20**(1-4): p. 69-72.
31. Castleman, A.W. and R.G. Keesee, *Clusters - Bridging the Gas and*

- Condensed Phases*. Accounts of Chemical Research, 1986. **19**(12): p. 413-419.
32. Castleman, A.W. and R.G. Keesee, *Ionic Clusters*. Chemical Reviews, 1986. **86**(3): p. 589-618.
33. Bergmann, L., et al., *Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*. Bergmann/Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik. 2005, Berlin, New York: Walter de Gruyter. I-1105.
34. Jortner, J., *Dimensionality Scaling of Clusters Size Effects*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 1994. **184**: p. 283-289.
35. Kistiakowsky, G.B. and W.P. Slichter, *A High Intensity Source for the Molecular Beam .2. Experimental*. Review of Scientific Instruments, 1951. **22**(5): p. 333-337.
36. Deckers, J. and J.B. Fenn, *High Intensity Molecular Beam Apparatus*. Review of Scientific Instruments, 1963. **34**(1): p. 96-&.
37. Anderson, J.B. and J.B. Fenn, *Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Sources*. Physics of Fluids, 1965. **8**(5): p. 780-&.
38. Luca, A., *Neuartige Speicherexperimente zur Untersuchung der Bildung atomarer und molekularer Strukturen*, Technische Universität: Chemnitz.
39. Smalley, R.E., L. Wharton, and D.H. Levy, *Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets*. Accounts of Chemical Research, 1977. **10**(4): p. 139-145.
40. Alexander, M.L., et al., *Recombination of Br<sub>2</sub>-Photodissociated within Mass Selected Ionic Clusters*. Journal of Chemical Physics, 1988. **88**(10): p. 6200-6210.
41. Gerlich, D. and S. Horning, *Experimental Investigations of Radiative Association Processes as Related to Interstellar Chemistry*. Chemical Reviews, 1992. **92**(7): p. 1509-1539.
42. Langevin, P., *The recombination and mobilities of ions in gases*. Annales De Chimie Et De Physique, 1903. **28**: p. 433-530.
43. Su, T. and M.T. Bowers, *Theory of Ion-Polar Molecule Collisions - Comparison with Experimental Charge-Transfer Reactions of Rare-Gas Ions to Geometric*

- 
- Isomers of Difluorobenzene and Dichloroethylene.* Journal of Chemical Physics, 1973. **58**(7): p. 3027-3037.
44. Su, T., E.C.F. Su, and M.T. Bowers, *Theory of Ion-Molecule Collisions - Effect of Induced Dipole-Induced Dipole Potential on Ion-Molecule Capture Rate Constants.* International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1978. **28**(3): p. 285-288.
45. Harrison, A.G., *Chemical ionization mass spectrometry.* 2. ed. 1992, Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press. 208 S.
46. Troe, J., *Theory of Thermal Unimolecular Reactions at Low-Pressures .1. Solutions of Master Equation.* Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(11): p. 4745-4757.
47. Troe, J., *Theory of Thermal Unimolecular Reactions at Low-Pressures .2. Strong Collision Rate Constants - Applications.* Journal of Chemical Physics, 1977. **66**(11): p. 4758-4775.
48. Andersson, P., *Laser photodetachment of negative ions : fundamental research and applications.* 2009, Department of Physics, University of Gothenburg: Göteborg. p. 78 s.
49. Reinhold, J., *Quantentheorie der Moleküle : eine Einführung.* 3., durchges. Aufl. ed. Teubner Studienbücher Chemie. 2006, Wiesbaden: Teubner. 354 S.
50. Krauss, M., W.J. Stevens, and P.S. Julienne, *Spin Orbit and Dispersion Energy Effects in Xef.* Journal of Computational Chemistry, 1982. **3**(3): p. 372-380.
51. Gnaser, H., A. Dreuw, and L.S. Cederbaum, *Discovery of a new class of stable gas-phase dianions: Mixed oxygen-carbon cluster  $OC_n^{2-}$  ( $n=5-19$ ).* Journal of Chemical Physics, 2002. **117**(15): p. 7002-7009.
52. Haberland, H., *On the Spin-Orbit-Splitting of the Rare Gas-Monohalide Molecular Ground-State.* Zeitschrift Fur Physik a-Hadrons and Nuclei, 1982. **307**(1): p. 35-39.
53. Yourshaw, I., *Study of pair and many-body interactions in rare-gas halide atom clusters using negative ion Zero Electron Kinetic Energy (ZEKE) and threshold photodetachment spectroscopy.* 1998, University of California, Berkeley, Fall 1998. p. xi, 377 leaves.

54. Hoffmann, V. and H. Morgner, *Interpretation of the Angular-Distribution of Electrons Emitted in Penning Ionization of Argon by Metastable Helium*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 1979. **12**(17): p. 2857-2874.
55. Eland, J.H.D., *Molecular Photoelectron-Spectroscopy*. Journal of Physics E-Scientific Instruments, 1978. **11**(10): p. 969-977.
56. *Advances in gas phase ion chemistry*. 1992, JAI Press: Greenwich, Conn. p. v.
57. Ervin, K.M., et al., *Naphthyl radical: Negative ion photoelectron spectroscopy, Franck-Condon simulation, and thermochemistry*. Journal of Physical Chemistry A, 2001. **105**(48): p. 10822-10831.
58. Andersen, T., H.K. Haugen, and H. Hotop, *Binding energies in atomic negative ions: III*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1999. **28**(6): p. 1511-1533.
59. Blanksby, S.J. and G.B. Ellison, *Bond dissociation energies of organic molecules*. Accounts of Chemical Research, 2003. **36**(4): p. 255-263.
60. Rathbone, G.J., et al., *Photoelectron imaging spectroscopy of Cu-(H<sub>2</sub>O)<sub>1,2</sub>anion complexes*. Chemical Physics Letters, 2005. **401**(4-6): p. 570-574.
61. Pivonka, N.L., et al., *Photoelectron spectroscopy of XenI<sup>-</sup> clusters (n ≤ 13)*. Chemical Physics Letters, 2001. **334**(1-3): p. 24-30.
62. Kreibig, U. and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters : with 236 Figures*. Springer series in materials science. 1995, Berlin [u.a.]: Springer. XX, 532 S.
63. Zare, R.N., *Photofragment Angular-Distributions from Oriented Symmetric-Top Precursor Molecules*. Chemical Physics Letters, 1989. **156**(1): p. 1-6.
64. Atkins, P.W., J. De Paula, and M. Bär, *Physikalische Chemie*. 4., vollständig überarb. Aufl. ed. 2006, Weinheim: Wiley-VCH. XXXII, 1188 S.
65. Asmis, K.R., et al., *Anion photoelectron spectroscopy of I-2(-) and I-2(-)center dot Ar-n (n = 1-14, 16, 20) clusters*. Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(11): p. 4389-4395.
66. Arnold, S.T., J.H. Hendricks, and K.H. Bowen, *Photoelectron-Spectroscopy of the Solvated Anion Clusters O-(Ar)(N=1-26,34) - Energetics and Structure*.



- Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(1): p. 39-47.
67. Snodgrass, J.T., et al., *Negative-Ion Photoelectron-Spectroscopy of  $Nh_2-(Nh_3)(1)$  and  $Nh_2-(Nh_3)(2)$  - Gas-Phase Basicities of Partially Solvated Anions*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(24): p. 9675-9680.
  68. Huber, K.-P. and G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*. Molecular spectra and molecular structure. 1979, New York, NY [u.a.]: van Nostrand. XIII, 716 S.
  69. Stolow, A., *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy of polyatomic molecules*. Annual Review of Physical Chemistry, 2003. **54**: p. 89-119.
  70. Neumark, D.M., *Time-resolved photoelectron spectroscopy of molecules and clusters*. Annual Review of Physical Chemistry, 2001. **52**: p. 255-277.
  71. Reid, K.L., *Photoelectron angular distributions*. Annual Review of Physical Chemistry, 2003. **54**: p. 397-424.
  72. Stolow, A., *Time-resolved photoelectron spectroscopy: Non-adiabatic dynamics in polyatomic molecules*. International Reviews in Physical Chemistry, 2003. **22**(2): p. 377-405.
  73. Sanov, A., et al., *Spin-orbit relaxation and recombination dynamics in  $I_2(-)(CO_2)(n)$  and  $I_2(-)(OCS)(n)$  cluster ions: A new type of photofragment caging reaction*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(2): p. 664-675.
  74. Fischer, I., et al., *Femtosecond time-resolved zero kinetic energy photoelectron and photoionization spectroscopy studies of  $I_2$  wavepacket dynamics*. Chemical Physics, 1996. **207**(2-3): p. 331-354.
  75. Batista, V.S., et al., *Femtosecond photoelectron spectroscopy of the  $I_2(-)$  anion: A semiclassical molecular dynamics simulation method*. Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(8): p. 3736-3747.
  76. Greenblatt, B.J., M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Photodissociation dynamics of the  $I_2(-)$  anion using femtosecond photoelectron spectroscopy*. Chemical Physics Letters, 1996. **258**(5-6): p. 523-529.
  77. Parsons, B.F., et al., *Photoelectron imaging of  $I_2(-)$  at 5.826 eV*. Journal of Chemical Physics, 2006. **125**(24): p. -.
  78. Chen, E.C.M. and W.E. Wentworth, *Negative-Ion States of the Halogens*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(19): p. 4099-4105.

79. Appadoo, D.R.T., et al., *Comprehensive analysis of the A-X spectrum of I-2: An application of near-dissociation theory*. Journal of Chemical Physics, 1996. **104**(3): p. 903-913.
80. Ehrler, O.T., *Ultraschnelle zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Anionen*. 2006, Karlsruhe: Univ.-Verl. Karlsruhe. III, 176 S.
81. Rullière, C., *Femtosecond Laser Pulses : Principles and Experiments*, in *Advanced Texts in Physics*. 2005, Springer Science+Business Media, Inc: New York, NY.
82. Spectra-Physics-Lasers, *Hurricane, One-box, diode-pumped, kilohertz Ti:Sapphire regenerative amplifier system, User Manual*. Vol. 1.00. 2000, Mountain View, CA, USA.
83. Spectra-Physics-Lasers, *Mai Tai, Diode-pumped, mode-locked Ti:sapphire Laser, User's Manual*. 2002, Mountain View, CA, USA.
84. Spectra-Physics-Lasers, *Evolution, Multikilohertz, intra-cavity doubled, diode-pumped Nd:YLF Laser, User Manual, Version 2.2*. 2001, Mountain View, CA, USA.
85. Link, O., *Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie mit extrem ultravioletter Strahlung an Flüssigkeitsgrenzflächen = Femtosecond photoelectron spectroscopy with extreme ultraviolet radiation on liquid interfaces*, in *Institut für Physikalische Chemie*. 2006, Georg-August-Universität: Göttingen.
86. Benten, R.v., *Der Einfluß von chemischer Konstitution, Symmetrie und molekularer Umgebung auf die intramolekulare Schwingungsrelaxation aromatischer Moleküle*, in *Institut für Physikalische Chemie*. 2006, Georg-August-Universität: Göttingen.
87. Stalke, S., *Ultraschnelle transiente Pump-Probe-Absorptionsspektroskopie an carbonylsubstituierten Carotinoiden*, in *Institut für Physikalische Chemie*. 2006, Georg-August-Universität: Göttingen.
88. Kopczynski, M., *Ultrakurzzeit-Untersuchungen zur Dynamik von Carotinoiden in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten*, in *Institut für Physikalische Chemie*. 2006, Georg-August-Universität: Göttingen.

89. Metz, R.B., et al., *Probing the Transition-State with Negative-Ion Photodetachment - the Cl + Hcl and Br + Hbr Reactions*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(4): p. 1377-1388.
90. Posey, L.A., M.J. Deluca, and M.A. Johnson, *Demonstration of a Pulsed Photoelectron Spectrometer on Mass-Selected Negative-Ions - O-, O-2-, and O-4-*. Chemical Physics Letters, 1986. **131**(3): p. 170-174.
91. Cheshnovsky, O., et al., *Magnetic Time-of-Flight Photoelectron Spectrometer for Mass-Selected Negative Cluster Ions*. Review of Scientific Instruments, 1987. **58**(11): p. 2131-2137.
92. Cha, C.Y., G. Gantefor, and W. Eberhardt, *New Experimental Setup for Photoelectron-Spectroscopy on Cluster Anions*. Review of Scientific Instruments, 1992. **63**(12): p. 5661-5666.
93. Wiley, W.C. and I.H. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Review of Scientific Instruments, 1955. **26**(12): p. 1150-1157.
94. Kruit, P., M.J. Vanderwielen, and F.H. Read, *2-Pi Electron Spectrometer for Multi-Photon Ionization Studies*. Aip Conference Proceedings, 1982(90): p. 390-394.
95. Proch, D. and T. Trickl, *A High-Intensity Multi-Purpose Piezoelectric Pulsed Molecular-Beam Source*. Review of Scientific Instruments, 1989. **60**(4): p. 713-716.
96. Wang, L.S., H.S. Cheng, and J.W. Fan, *Photoelectron-Spectroscopy of Size-Selected Transition-Metal Clusters - Fe-N(-)*. Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(24): p. 9480-9493.
97. Alford, J.M., et al., *Metal Cluster Ion-Cyclotron Resonance - Combining Supersonic Metal Cluster Beam Technology with Ft-Icr*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1986. **72**(1-2): p. 33-51.
98. Gerthsen, C. and D. Meschede, *Physik : mit ... 94 Tabellen ... und Visualisierungen der Relativitätstheorie auf CD-ROM ; [die ganze Physik zum 21. Jahrhundert]*, in *Springer-Lehrbuch*. 2006, Springer: Berlin [u.a.].
99. Davidson, M.D., et al., *Excess-Photon Detachment of Negative Chlorine Ions with 100 Fs Laser-Pulses*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 1992. **25**(14): p. 3093-3099.

100. Hotop, H. and W.C. Lineberger, *Binding-Energies in Atomic Negative-Ions*. 2. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985. **14**(3): p. 731-750.
101. Blondel, C., C. Delsart, and F. Goldfarb, *Electron spectrometry at the mu eV level and the electron affinities of Si and F*. Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics, 2001. **34**(9): p. L281-L288.
102. Sansonetti, J.E. and W.C. Martin, *Handbook of basic atomic spectroscopic data*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005. **34**(4): p. 1559-2259.
103. Zhao, Y.X., et al., *Study of the Ar<sup>-</sup>, Ar<sup>-</sup>, and Kr<sup>-</sup> Anions and the Corresponding Neutral Van-Der-Waals Complexes by Anion Zero Electron Kinetic-Energy Spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(8): p. 6538-6551.
104. Lawrence, W.G. and V.A. Apkarian, *Many-Body Potentials of an Open-Shell Atom - Spectroscopy of Spin-Orbit Transitions of Iodine in Crystalline Xe and Kr*. Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(3): p. 1820-1831.
105. Vennekate, H. and M. Kopczynski, *Improved methods for treating non-additive effects in halide/halogen noble gas clusters*. to be published.
106. Radojevic, V., H.P. Kelly, and W.R. Johnson, *Photodetachment of Negative Halogen Ions*. Physical Review A, 1987. **35**(5): p. 2117-2121.
107. Aziz, R.A. and M.J. Slaman, *The Argon and Krypton Interatomic Potentials Revisited*. Molecular Physics, 1986. **58**(4): p. 679-697.
108. Aziz, R.A. and M.J. Slaman, *The Repulsive Wall of the Ar-Ar Interatomic Potential Reexamined*. Journal of Chemical Physics, 1990. **92**(2): p. 1030-1035.
109. Lide, D.R. and Chemical Rubber Company, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 90. ed. 2009, Boca Raton, FLa. [u.a.]: CRC Press. Getr. Zählung.
110. Sastri, M.V.K., P.L. Narasimhulu, and K.D. Sen, *Empirical Static Quadrupole Polarizability for Some Closed Shell Free Atoms and Ions*. Journal of Chemical Physics, 1984. **80**(1): p. 584-585.
111. Koutselos, A.D. and E.A. Mason, *Correlation and Prediction of Dispersion*

- Coefficients for Isoelectronic Systems*. Journal of Chemical Physics, 1986. **85**(4): p. 2154-2160.
112. Cappelletti, D., G. Liuti, and F. Pirani, *Generalization to Ion Neutral Systems of the Polarizability Correlations for Interaction Potential Parameters*. Chemical Physics Letters, 1991. **183**(3-4): p. 297-303.
113. Dham, A.K., et al., *Xc and Hfd-B Potential-Energy Curves for Xe-Xe and Related Physical-Properties*. Chemical Physics, 1990. **142**(2): p. 173-189.
114. Kumar, A. and W.J. Meath, *Pseudo-Spectral Dipole Oscillator-Strengths and Dipole-Dipole and Triple-Dipole Dispersion Energy Coefficients for Hf, Hcl, Hbr, He, Ne, Ar, Kr and Xe*. Molecular Physics, 1985. **54**(4): p. 823-833.
115. Hattig, C. and B.A. Hess, *TDMP2 calculation of dynamic multipole polarizabilities and dispersion coefficients of the noble gases Ar, Kr, Xe, and Rn*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(15): p. 6243-6248.
116. *SpringerMaterials : the Landolt Börnstein database ; the world's largest resource for physical and chemical data*. 2009, Springer: Heidelberg.
117. Kirkpatrick, C.C. and L.A. Viehland, *Interaction Potentials for the Halide Ion Rare-Gas Systems*. Chemical Physics, 1985. **98**(2): p. 221-231.
118. Becker, C.H., P. Casavecchia, and Y.T. Lee, *Crossed Molecular-Beam Studies on the Interaction Potentials for F(P-2)+Ne,Ar,Kr(S-1)*. Journal of Chemical Physics, 1979. **70**(6): p. 2986-2990.
119. Becker, C.H., et al., *Coupled-Channel Study of Halogen (2p) + Rare-Gas (1s) Scattering*. Journal of Chemical Physics, 1979. **70**(12): p. 5477-5488.
120. Becker, C.H., P. Casavecchia, and Y.T. Lee, *Crossed Molecular-Beam Studies on Interaction Potential for F(P-2) + Xe (S-1)*. Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(6): p. 2377-2381.
121. Coker, H., *Empirical Free-Ion Polarizabilities of Alkali-Metal, Alkaline-Earth Metal, and Halide Ions*. Journal of Physical Chemistry, 1976. **80**(19): p. 2078-2084.
122. *Atomic data and nuclear data tables : a journal devoted to compilations of experimental and theoretical results*. 1973, Academic Press: New York, NY [u.a.].
123. Schroder, D., et al., *Experimental and computational study of neutral xenon*

- halides (XeX) in the gas phase for X=F, Cl, Br, and I.* Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(20): p. 8446-8455.
124. Krauss, M. and B. Liu, *Energy Curve of Xef, Xsigma-2(+).* Chemical Physics Letters, 1976. **44**(2): p. 257-260.
125. Lo, G. and D.W. Setser, *Improved Krf(B) and Krf(X) State Potentials.* Journal of Chemical Physics, 1994. **100**(8): p. 5432-5440.
126. Dixon, D.A., et al., *Heats of formation of krypton fluorides and stability predictions for KrF4 and KrF6 from high level electronic structure calculations.* Inorganic Chemistry, 2007. **46**(23): p. 10016-10021.
127. Aquilanti, V., et al., *Molecular-Beam Studies of Weak-Interactions for Open-Shell Systems - the Ground and Lowest Excited-States of Arf, Krf, and Xef.* Journal of Chemical Physics, 1988. **89**(10): p. 6165-6175.
128. Giese, T.J. and D.M. York, *Charge-dependent model for many-body polarization, exchange, and dispersion interactions in hybrid quantum mechanical/molecular mechanical calculations.* Journal of Chemical Physics, 2007. **127**(19): p. -.
129. Ault, B.S. and L. Andrews, *Absorption and Emission-Spectra of Matrix-Isolated Xef, Krf, Xecl, and Xebr.* Journal of Chemical Physics, 1976. **65**(10): p. 4192-4201.
130. Dunning, T.H. and P.J. Hay, *Covalent and Ionic States of Rare-Gas Monofluorides.* Journal of Chemical Physics, 1978. **69**(1): p. 134-149.
131. Faeder, J., et al., *Charge flow and solvent dynamics in the photodissociation of cluster ions: A nonadiabatic molecular dynamics study of I-2(-)center dot Ar-n.* Chemical Physics Letters, 1997. **270**(1-2): p. 196-205.
132. Maslen, P.E., et al., *Solvation of Electronically Excited I-2(-).* Journal of Chemical Physics, 1994. **101**(7): p. 5731-5755.
133. Macler, M. and M.C. Heaven, *Spectroscopy and Relaxation Dynamics of Metastable Electronically Excited-States of Iodine in Rare-Gas Matrices.* Chemical Physics, 1991. **151**(2): p. 219-232.
134. Zhao, Y.X., et al., *Study of the Rg-X (Ar-Br, Ar-I, and Kr-I) and I-Center-Dot-Co2 Van-Der-Waals Complexes by Threshold Photodetachment (Zeke) Spectroscopy.* Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1994.

- 207: p. 236-PHYS.
135. Amar, F.G. and L. Perera, *Energetics and Structure in I<sub>2</sub>-(CO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> Clusters*. Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters, 1991. **20**(1-4): p. 173-175.
136. Papanikolas, J.M., P.E. Maslen, and R. Parson, *Recombination and Relaxation of Molecular-Ions in Size-Selected Clusters - Monte-Carlo and Molecular-Dynamics Simulations of I<sub>2</sub>(-)-(CO<sub>2</sub>)(N)*. Journal of Chemical Physics, 1995. **102**(6): p. 2452-2470.
137. Maslen, P.E., J. Faeder, and R. Parson, *Ab initio calculations of the ground and excited states of I<sub>2</sub>(-) and ICl-*. Chemical Physics Letters, 1996. **263**(1-2): p. 63-72.
138. Batista, V.S. and D.F. Coker, *Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the photofragmentation and geminate recombination dynamics in size-selected I<sub>2</sub>(-)center dot Ar-n cluster ions*. Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(17): p. 7102-7116.
139. Delaney, N., et al., *Photodissociation, recombination, and electron transfer in cluster ions: A nonadiabatic molecular dynamics study of I<sub>2</sub>(-)(CO<sub>2</sub>)(n)*. Journal of Physical Chemistry A, 1997. **101**(44): p. 8147-8151.
140. Ladanyi, B.M. and R. Parson, *Structure and dynamics of molecular ions in clusters: I<sub>2</sub>(-) in flexible CO<sub>2</sub>*. Journal of Chemical Physics, 1997. **107**(22): p. 9326-9338.
141. Faeder, J. and R. Parson, *Ultrafast reaction dynamics in cluster ions: Simulation of the transient photoelectron spectrum of I<sub>2</sub>-Ar<sub>n</sub> photodissociation*. Journal of Chemical Physics, 1998. **108**(10): p. 3909-3914.
142. Maslen, P.E., J. Faeder, and R. Parson, *An effective Hamiltonian for an electronically excited solute in a polarizable molecular solvent*. Molecular Physics, 1998. **94**(4): p. 693-706.
143. Margulis, C.J. and D.F. Coker, *Nonadiabatic molecular dynamics simulations of the photofragmentation and geminate recombination dynamics in size-selected I<sub>2</sub>(-)center dot(CO<sub>2</sub>)(n) cluster ions*. Journal of Chemical Physics, 1999. **110**(12): p. 5677-5690.
144. Alfano, J.C., et al., *Photodissociation and Vibrational-Relaxation of I(2-) in Water, Ethanol, and Ethanol-D(1)*. Chemical Physics, 1993. **175**(1): p. 147-

- 155.
145. Walhout, P.K., et al., *Ultrafast Experiments on the Photodissociation, Recombination, and Vibrational-Relaxation of I<sub>2</sub><sup>-</sup> - Role of Solvent-Induced Solute Charge Flow*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(19): p. 7568-7580.
146. Benjamin, I., et al., *Nonequilibrium Free-Energy Functions, Recombination Dynamics, and Vibrational-Relaxation of I<sub>2</sub><sup>-</sup> in Acetonitrile - Molecular-Dynamics of Charge Flow in the Electronically Adiabatic Limit*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(19): p. 7557-7567.
147. Greenblatt, B.J., M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Femtosecond photoelectron spectroscopy of I<sub>2</sub><sup>-</sup>(Ar)(n) clusters (n=6,9,12,16,20)*. Journal of Chemical Physics, 1999. **111**(23): p. 10566-10577.
148. Greenblatt, B.J., M.T. Zanni, and D.M. Neumark, *Femtosecond photoelectron spectroscopy of I<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)(n) clusters (n=4, 6, 9, 12, 14, 16)*. Journal of Chemical Physics, 2000. **112**(2): p. 601-612.
149. Batista, V.S. and D.F. Coker, *Nonadiabatic molecular dynamics simulation of ultrafast pump-probe experiments on I<sub>2</sub> in solid rare gases*. Journal of Chemical Physics, 1997. **106**(17): p. 6923-6941.
150. Gomez, H., T.R. Taylor, and D.M. Neumark, *Anion photoelectron spectroscopy of I<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)(n)(n=1-8) clusters*. Journal of Chemical Physics, 2002. **116**(14): p. 6111-6117.
151. Perera, L. and F.G. Amar, *Charge Localization in Negative-Ion Dynamics - Effect on Caging of Br<sub>2</sub><sup>-</sup> in Ar<sub>n</sub> and (Co<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Clusters*. Journal of Chemical Physics, 1989. **90**(12): p. 7354-7368.
152. Parson, R., J. Faeder, and N. Delaney, *Charge flow and solvent dynamics in the photodissociation of solvated molecular ions*. Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**(43): p. 9653-9665.
153. Davis, A.V., et al., *Vibrational energy loss and solvent evaporation in I<sub>2</sub><sup>-</sup>(AR)(N) and I<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)(N) and clusters excited by femtosecond stimulated emission pumping*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2001. **221**: p. U268-U268.
154. Davis, A.V., et al., *Vibrational relaxation in clusters: Energy transfer in I<sub>2</sub><sup>-</sup>(CO<sub>2</sub>)(4) excited by femtosecond stimulated emission pumping*. Journal of



Chemical Physics, 2002. **117**(9): p. 4282-4292.

155. Davis, A.V., et al., *Vibrational relaxation in I-2(-)(Ar)(n) (n=1,2,6,9) and I-2(-)(CO2)(n) (n=1,4,5) clusters excited by femtosecond stimulated emission pumping*. Journal of Chemical Physics, 2003. **119**(4): p. 2020-2031.
156. Schwarzer, D., J. Schroeder, and C. Schroeder, *Quantum yields for the photodissociation of iodine in compressed liquids and supercritical fluids*. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 2001. **215**: p. 183-195.

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 2.1:	Struktur von Edelgasclustern bzw. auch entfernt Halogenidedelgasclustern unter der Annahme vergleichbarer Teilchengröße. ....	14
Abb. 2.2:	Die ungerichtete Translation der Teilchen in der Box wird nach der Expansion in gerichtete kinetische Energie umgewandelt. Der lokale Druck $p$ , sowie die lokale Temperatur $T$ nehmen mit dem Abstand $X$ (Vielfache des Durchmessers der Düse) zur Düse ab <sup>[33]</sup> .....	16
Abb. 2.3:	Schematische Darstellung des elektronischen Energieniveaus eines hypothetischen Anions $A^-$ und des korrespondieren Atoms $A$ . ....	21
Abb. 2.4:	Links: Korrelationsdiagramm der Hundschen Kopplungsfälle für die Interaktion eines Halogens mit einem Edelgasatom <sup>[52]</sup> . Rechts: Relativer Anteil des $\Pi$ -Charakters als Funktion des Kernabstandes für die Interaktion eines Halogens mit einem Edelgasatom <sup>[54]</sup> . ....	24
Abb. 2.5:	Schematische Darstellung der molekularen Potentiale für das hypothetische Molekül $AB$ . ....	30
Abb. 2.6:	Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (TRPD-PES) für das hypothetische Molekül $AB$ . ....	34
Abb. 2.7:	Potentialkurven der relevanten elektronischen Zustände für die Photodissoziation des $I_2^-$ entnommen aus Greenblatt et al. <sup>[17]</sup> . ....	36
Abb. 2.8:	Experimentelle Femtosekunden-Photodetachmentspektren des stark abgebremsten molekularen Iod-Anions. ....	37
Abb. 2.9:	Ansteigende Amplitude und abklingende VDE als Funktion der	

	Zeit für die Bildung von $\bar{I}$ im elektronischen Grundzustand. ....	38
Abb. 3.1:	Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des Hurricane <sup>TM</sup> -Systems.....	42
Abb. 3.2:	Flugzeit Massensignal der Isotopengetrennten Chloridanionen, die gepunkteten Linien symbolisieren die zeitlichen Interaktionspunkte mit dem Femtosekundenpuls für $\Delta t = 50$ ns.....	44
Abb. 3.3:	Blockschaltbild.....	45
Abb. 3.4:	Schematischer Aufbau der Frequenzverdreifachung. SHG ist das Akronym für <i>second harmonic generation</i> , THG für <i>third harmonic generation</i> und TP für Time Plate <sup>TM</sup> .....	46
Abb. 3.5:	Schematischer Aufbau des verwendeten Strahlengangs.....	48
Abb. 3.6:	Schematische Übersichtsdarstellung der Vakuum Anlage. (DP = Öldiffusionspumpe, TMP = Turbomolekularpumpe, P = UHV-Druckmessgerät).....	53
Abb. 3.7:	TRPD-PES Anlage ohne Pumpen im Maßstab 1:18.....	54
Abb. 3.8:	Darstellung der Quell- und Extraktionskammer, die Schnittebene verläuft parallel zum Molekular- sowie Anionenstrahl. ....	58
Abb. 3.9:	Schematische Darstellung der Elektronenkanone EFG-7, dem korrespondierendem Handbuch entnommen.....	59
Abb. 3.10:	Photographie der hochgefahrenen Düse, des Skimmers und der Elektronenkanone innerhalb der Quellkammer. ....	61
Abb. 3.11:	Düsenexpansion bei 180 V, dargestellt mit einem Lecksucher.....	62
Abb. 3.12:	FIG-Daten einer optimierten Argon Expansion bei 20 Hz bzw. 920 Hz. Die Halbwertsbreite beträgt 229 $\mu$ s und die mittlere Geschwindigkeit $\sim$ 500 m/s (20 Hz).....	64
Abb. 3.13:	Darstellung der ersten sowie zweiten differentiellen Kammer, die Schnittebene wird durch den Verlauf des Molekular- sowie Anionenstrahls aufgespannt. ....	66
Abb. 3.14:	Links: Photographie der zweiten Einzellinse von einer Position kurz oberhalb des Massentors aus. Rechts: Photographie der verbesserten Linse mit einer Vollmetall Oberfläche ohne störende	

## Abbildungsverzeichnis

---

Isolatoren.....	68
Abb. 3.15: Darstellung des Detektionsbereichs. Die Schnittebene ist durch den Verlauf des Molekular- und Anionenstrahls aufgespannt.....	70
Abb. 3.16: Photographie der Photodetachment-Zone in Flugrichtung der Anionen. Im vorderen Teil sind die Laserbaffle sowie der magnetische Pfosten zu erkennen und im hintern Teil der einziehbare Massendetektions-MCP sowie das Reflektron.....	72
Abb. 3.17: Darstellung der Photoelektrontrajektorien am Übergang vom starken zum Führungsmagnetfeld.....	73
Abb. 3.18: Darstellung der PD-Kammer mit stark verkürztem Elektronenflugrohr.....	76
Abb. 3.19: Übersicht zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme.....	78
Abb. 3.20: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs der Erzeugung von I <sup>-</sup> , die Zahlenwerte sind gerundet.....	79
Abb. 3.21: Photodetachmentspektrum eines sehr großen Signals (300k) von CF <sub>2</sub> BrCl <sup>-</sup> (schwarz), sowie dem Ionenhintergrund (rot) und dem Laserhintergrund (blau).....	82
Abb. 3.22: Einzelsignal am Elektronendetektor mit 100X Vorverstärker (Eigenbau).....	84
Abb. 3.23: Links: Auftragung der Änderung von verschiedenen Signalparametern mit der Amplitude des Photodetachmentsignals ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> → <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> ) für I <sup>-</sup> . Rechts: Auftragung der Laserleistung gegen die Amplituden des Photodetachmentsignale des I <sup>-</sup> .....	85
Abb. 3.24: Photodetachmentspektrum des Iodids mit unterschiedlichen kinetischen Energien.....	87
Abb. 3.25: Links: Kreuzkorrelation der Laserpulse (FWHM = 300 fs). Rechts: Spektrum des Probepulses (FWHM = 25 meV).....	89
Abb. 3.26: Untergrundkorrigierte Photodetachmentspektren von Iodidanionen, die Normierung erfolgte auf beide Peaks.....	91
Abb. 3.27: Auftragung der relativen Änderung der kinetischen Elektronenenergie als Funktion der kinetischen Anionenenergie für I <sup>-</sup> und [KrI] <sup>-</sup> .....	92

Abb. 3.28:	Vergleich der eigenen, nicht korrigierten VDEs in den neutralen Grundzustand der Cluster mit publizierten, mittels ZEKE bestimmten Elektronenaffinitäten <sup>[25, 29]</sup> .....	94
Abb. 4.1:	Darstellung der Potentiale für ein beliebiges Halogen-Edelgas-System $[\text{RgX}]^- / [\text{RgX}]$ als Erweiterung zu Abb. 2.4, sowie die zur Beschreibung dieser Systeme notwendigen Variablen nach <sup>[29]</sup> .....	97
Abb. 4.2:	Schematische Darstellung ausgewählter Mehrkörperwechselwirkungen für einen beliebigen $[(\text{RG})_2\text{X}]^-$ -Cluster nach Lenzer et al. <sup>[25]</sup> .....	98
Abb. 4.3:	Von Yourshaw et al. <sup>[28]</sup> gemessene (ZEKE / PDTP) sowie berechnete und in dieser Arbeit berechnete Elektronenaffinitäten als Funktion der Clustergröße für zwei zur Validierung verwendeter Systeme.....	99
Abb. 4.4:	Gemessenes $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.....	102
Abb. 4.5:	Absolute (links) sowie schrittweise (rechts) Solvatationsenergieunterschiede für das System $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ $n = 0-19$ mit $\Delta E = 10$ meV.....	104
Abb. 4.6:	PD-PES Spektren von $[\text{Ar}_n\text{I}]^-$ (links) und $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ (rechts) bei $E_{\text{hv}} = 4.769$ eV. Eine Normierung erfolgte für beide Banden.....	105
Abb. 4.7:	Gemessenes $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.....	107
Abb. 4.8:	Gemessenes $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.....	108
Abb. 4.9:	Gemessenes $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.....	108
Abb. 4.10:	Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$ $n = 0-19$ .....	110
Abb. 4.11:	Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ $n = 0-16$ .....	111
Abb. 4.12:	Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ $n = 0-27$ .....	112
Abb. 4.13:	PD-PES Spektren von $[\text{Ar}_n\text{Br}]^-$ (links), $[\text{Kr}_n\text{Br}]^-$ (mittlere) und $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ (rechts) bei $E_{\text{hv}} = 4.769$ eV. Eine Normierung erfolgte für beide Banden.....	113

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 4.14: Gemessenes $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster. ....	115
Abb. 4.15: Gemessenes $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster. ....	115
Abb. 4.16: Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$ $n = 0-15$ .....	117
Abb. 4.17: Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$ $n = 0-10$ . ....	118
Abb. 4.18: PD-PES Spektren von $[\text{Ar}_n\text{Cl}]^-$ (links), $[\text{Kr}_n\text{Cl}]^-$ (mittlere) und $[\text{Xe}_n\text{Cl}]^-$ (rechts) bei $E_{\text{hv}} = 4.769$ eV. ....	119
Abb. 4.19: Gemessenes $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster. ....	121
Abb. 4.20: Gemessenes $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster. ....	121
Abb. 4.21: Gemessenes $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster. ....	122
Abb. 4.22: Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ $n = 0-14$ und ohne II.....	123
Abb. 4.23: Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ $n = 0-11$ . ....	124
Abb. 4.24: Wie in Abb. 4.5, aber für $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ $n = 0-8$ und ohne II.....	125
Abb. 4.25: PD-PES Spektren von $[\text{Ar}_n\text{F}]^-$ (links), $[\text{Kr}_n\text{F}]^-$ (mittlere) und $[\text{Xe}_n\text{F}]^-$ (rechts) bei $E_{\text{hv}} = 4.769$ eV. ....	127
Abb. 4.26: Größenabhängiger Vergleich der experimentellen und berechneten Solvatationsenergien für den X-Zustand des $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ .....	129
Abb. 4.27: Ausgewählte berechnete globale Minimumstrukturen für $[\text{Xe}_n\text{Br}]^-$ . Die rote Kugel entspricht $\text{Br}^-$ , die transparenten den Koordinationssphären, die blauen den bereits vorhanden und die gelbe dem jeweils aktuell platzierten Xenonatom. ....	131
Abb. 4.28: PD-PES-Spektren von $[\text{Ar}_1\text{F}]^-$ , $[\text{Kr}_1\text{F}]^-$ und $[\text{Xe}_1\text{F}]^-$ mit Anpassungen.....	136
Abb. 5.1: Gemessenes $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ -Massenspektrum, optimiert für große Cluster.....	139
Abb. 5.2: Links: Darstellung der PD-PES-Spektren von $\text{I}_2^-$ (oben) und $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$ (unten). Das untere Spektrum ist auf die Zustände X sowie A' normiert. Rechts: Simulation der $\text{I}_2^-$ PD-PES-Spektren unter Verwendung eines Femtosekundenpulses (260 nm) für $\text{I}_2^-$ im Grundzustand (oben) bzw. für Schwingungsheißes $\text{I}_2^-$ (unten) <sup>[76]</sup> . ....	140

Abb. 5.3:	Photodetachment-Photoelektronenspektren des Systems $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ für $n = 0-18$ , die Normierung erfolgte jeweils auf die Zustände $X^1\Sigma_g^+$ und $A^3\Pi_{2u}$ .	142
Abb. 5.4:	Absolute (links) sowie schrittweise (rechts) Solvatationsenergieunterschiede für das System $[\text{Kr}_n\text{I}_2]^-$ $n = 0-18$ .	143
Abb. 5.5:	Zeitabhängige VDEs und integrierte Intensitäten für die $B_1/D_1$ -Banden dreier Cluster, inklusive monoexponentieller Anpassungen.	150
Abb. 5.6:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_1\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_2\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_3\text{I}_2]^-$ bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	151
Abb. 5.7:	Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von $B_1/D_1$ dreier Cluster.	152
Abb. 5.8:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_4\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_5\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_6\text{I}_2]^-$ bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	153
Abb. 5.9:	Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von $B_1/D_1$ dreier Cluster.	154
Abb. 5.10:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_7\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_8\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_9\text{I}_2]^-$ bei fünf relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	155
Abb. 5.11:	Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von $B_1/D_1$ dreier Cluster.	156
Abb. 5.12:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_{10}\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_{11}\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$ bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	157
Abb. 5.13:	Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von $B_1/D_1$ dreier Cluster.	159
Abb. 5.14:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_{13}\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_{14}\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_{15}\text{I}_2]^-$ bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	160
Abb. 5.15:	Zeitabhängige VDEs und Peakflächen von $B_1/D_1$ dreier Cluster.	161
Abb. 5.16:	TRPD-PES Spektren der Cluster $[\text{Kr}_{16}\text{I}_2]^-$ , $[\text{Kr}_{17}\text{I}_2]^-$ sowie $[\text{Kr}_{18}\text{I}_2]^-$ bei sieben relevanten Verzögerungszeiten und mit relativen Intensitäten.	162
Abb. 5.17:	Berechnete Potentialkurven der wichtigsten elektronischen Zustände des $\text{I}_2$ (gestrichelte Linien) und dessen Anions $\text{I}_2^-$ (durchgezogene Linien), entnommen aus Greenblatt et al. <sup>[19]</sup> .	165

## Abbildungsverzeichnis

---

Abb. 5.18: Mittlere Anzahl an Kryptonatomen pro $[\text{Kr}_n\text{I}]^-$ -Fragments als Funktion der ursprünglichen $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$ -Clustergröße. ....	166
Abb. 5.19: Illustration des Ladungstausches am $[\text{Kr}_{12}\text{I}_2]^-$ <sup>[19, 139, 152]</sup> .....	169
Abb. 5.20: Schematische Darstellung zweier $X^2\Sigma_u^+ - \text{I}_2^-$ Wellenfunktionen und die unterschiedlichen Signale, die für diese Übergänge resultieren, entnommen aus <sup>[19]</sup> .....	174
Abb. 5.21: Layout der UniDigiBoxV2 .....	179
Abb. 5.22: Schaltplan der UniDigiBoxV2 .....	180
Abb. 5.23: Innenbeschaltung des programmierbaren Logikbausteins (PLD).....	181



# Tabellenverzeichnis

---

Tab. 1:	Lösungen der Gl. (2.3) mit $r = 0.2$ nm, für unterschiedliche Atomanzahlen.....	13
Tab. 2:	Elektronenaffinitäten <sup>[58, 100-101]</sup> und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten <sup>[102]</sup> für die in dieser Arbeit relevanten Halogene.....	90
Tab. 3:	Gemessene VDEs und schrittweise Solvatationsenergieunterschiede $\Delta$ in meV. ....	144
Tab. 4:	Terminologie zur Bezeichnung der in den TRPD-PES-Spektren auftretenden Banden. Für den Fall von zwei beobachteten Spin-Bahn separierten Banden werden die Indizes nach steigender eBE verwendet.....	148
Tab. 5:	VDEs ( <i>vertical detachment energies</i> ) aller untersuchter Systeme in eV mit einem abgeschätztem Fehler von $\Delta E = 10$ meV. ....	182
Tab. 6:	VDEs ( <i>vertical detachment energies</i> ) aller untersuchter Systeme in eV mit einem abgeschätztem Fehler von $\Delta E = 10$ meV. ....	183

## Danksagung

---

An erster Stelle gebührt mein Dank meinem Doktorvater, Prof. Dr. Jürgen Troe, für die Ermöglichung und Förderung der Arbeit sowie für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in der Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie.

Für die interessante Themenstellung danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Lenzer. Er hatte während der gesamten Zeit stets ein offenes Ohr für aufgetretene Probleme oder Anregungen jeder Art.

Prof. Dr. Dirk Schwarzer möchte ich sehr herzlich für die stete Diskussionsbereitschaft und für die Übernahme des Koreferats danken. Viele Fehlversuche konnten vermieden werden, weil ich von seiner großen Erfahrung profitieren durfte.

Ein spezieller Dank gilt Reinhard Bürsing für die nahezu alleinige Konstruktion der gesamten Vakuumapparatur. In den vielen gemeinsamen Stunden überraschte er mich immer wieder damit, und manchmal sich selbst, dass all das Gewünschte tatsächlich auch machbar war. Wenn ich könnte, würde ich ihm die zwei weiteren Arme sofort spendieren.

Mein Dank gilt auch Dr. Aliaksandr Kandratsenka für die zahlreichen Diskussionen, seine stets kritische Art und schier endlose Geduld. Hendrik Vennekate danke ich für seinen umfassenden Beitrag zu den Simulationsrechnungen und für die Korrektur meiner Arbeit.

Den Professoren Dr. Walter Hack und Dr. Jörg Schroeder möchte ich für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft am Mittagstisch danken.

Stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstätten danke ich den Werkstattlei-

tern Bernd Wallmann und Manfred Schmidt für die schnelle und unkomplizierte Umsetzung kleinerer und größerer Aufträge. Vor allem Arno Möller und Florian Lange danke ich für die so häufig gewährte, unbürokratische Hilfe.

Weiterhin gilt mein Dank den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Abteilung für die wunderbare Arbeitsatmosphäre, besonders aber Peter Lohse, der sich als wahrer Freund erwiesen hat.

Den Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie sowie der Universität Göttingen danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Ich danke meinen Eltern und meiner Familie für ihre Unterstützung, der ich mir immer sicher sein konnte.

Abschließend möchte ich meinen größten Dank an Franziska aussprechen. Sie war immer für mich da und machte mir das größtmögliche Geschenk überhaupt: unsere wunderschöne Tochter Elena. Erstaunlich ist, dass Franziska mich immer noch und trotzdem mag, obwohl ich Herrn Prof. Troes ersten Rat immer streng an ihr befolgt habe: „Wenn Sie es nicht ihrer Großmutter erklären können, dann haben sie es einfach nicht verstanden“.

# Lebenslauf

---

Geburtsdatum	Geburtsort	Nationalität	Familienstand
09.03.1981	Breslau, Polen	Deutsch	Liiert, ein Kind

## Ausbildung:

- 08.1998  
06.1999 - Jahresaufenthalt in Eureka, Kalifornien mit High School-Abschluss
- 06.2001 - Abitur am Erzbischöflichen St.-Anna-Gymnasium in Wuppertal
- 06.2006  
01.2007 - Diplom in Chemie am Institut für Physikalische Chemie, Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Troe; Thema: „Ultrakurzzeit-Untersuchungen zur Dynamik von Carotinoiden in organischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten“ Prädikat: „suma cum laude“
- 03.2007  
09.2010 - Promotion am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Troe; Thema: „Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Halogen-Edelgas-Clustern“ Prädikat: „suma cum laude“
- 10.2007  
10.2009 - Fernstudium Lasertechnik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit zertifiziertem Ingenieursabschluss und der Qualifikation zum Laserschutzbeauftragten

## Erfahrungen:

- 10.2001  
07.2002 - Zivildienst im Op. des St.-Josef-Krankenhaus Wuppertal
- 03.2003 - Industriepraktikum bei der Bayer AG, Bayer Health Care – Pharma Operations – Chemische Entwicklung im Werk Wuppertal-Elberfeld
- 07.2004  
03.2005 - Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Troe

- 09.2005  
12.2005 - Forschungspraktikum an der KTH in Stockholm, Schweden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Somfai, Thema: „Säurevermittelte Diastereoselektive Synthese von Dienen aus Aldehyden“
- 01.2006  
09.2010 - Betreuung zahlreicher Vorlesungen und Praktika an der Universität
- 05.2007 - Forschungsaufenthalt an der University of South Bohemia, Tschechische Republik, bei Doc. RNDr. Tomáš Polívka, Ph.D
- 03.2007  
08.2010 - Studentischer Sprecher der chemischen Fakultät im Gauss-Promotionskolleg der Universität Göttingen

**Stipendien und Preise:**

- 12.2004 - „Otto-Wallach-Preis 2004“ für herausragende Leistungen im Rahmen der Vordiplomprüfung
- 07.2005 - Teilnahme als Jungwissenschaftler an der 55. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau
- 08.2005 - Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
- 01.2006 - Aufnahme als Stipendiat in das Karrierenetzwerk e-fellows.net
- 09.2007  
09.2009 - Promotionsstipendium des Verbandes der Chemischen Industrie e.V.,
- 09.2009  
08.2010 - Promotionsstipendium der Georg-August-Universität Göttingen

**Publikationen:**

Kopczynski, M., T. Lenzer, K. Oum, J. Seehusen, M.T. Seidel, and V.G. Ushakov, *Ultrafast transient lens spectroscopy of various C-40 carotenoids: lycopene, beta-carotene, (3R,3'-R)-zeaxanthin, (3R,3'-R,6'-R)-lutein, echinenone, canthaxanthin, and astaxanthin*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2005. **7**(14): p. 2793-2803.

Kopczynski, M., F. Ehlers, T. Lenzer, and K. Oum, *Evidence for an intramolecular charge transfer state in 12'-apo-beta-caroten-12'-al and 8'-apo-beta-caroten-8'-al: Influence of solvent polarity and temperature*. Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(25): p. 5370-5381.

Stalke, S., D.A. Wild, T. Lenzer, M. Kopczynski, P.W. Lohse, and K. Oum, *Solvent-dependent ultrafast internal conversion dynamics of n'-apo-beta-carotenoic-n'-acids (n=8, 10, 12)*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008. **10**(16): p. 2180-2188.

Oum, K., P.W. Lohse, F. Ehlers, M. Scholz, M. Kopczynski, and T. Lenzer, *12'-Apo-beta-caroten-12'-al: An Ultrafast "Spy" Molecule for Probing Local Interactions in Ionic Liquids*. Angewandte Chemie-International Edition, 2010. **49**(12): p. 2230-2232.