

Nikolaus Pontius: Ultraschnelle Relaxation optisch angeregter Elektronen in kleinen Übergangsmetallclustern. 2001

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektronische Relaxationsdynamik in den kleinen, freien Übergangsmetallclusteranionen Ni_3^- , Pd_3^- , Pd_4^- , Pd_7^- und Pt_3^- untersucht. Mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie mit Femtosekunden-Laserimpulsen konnte erstmals die Relaxation optisch angeregter Elektronen in solch kleinen Übergangsmetallclustern in Echtzeit beobachtet werden. Eine quantitative Auswertung der zeitaufgelösten Spektren brachte Elektronen-Relaxationszeiten durch inelastische Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einem Bereich von 10 bis 100 Femtosekunden für die genannten Cluster hervor. Trotz zunehmender Diskretisierung der elektronischen Zustandsdichte werden die für diese Teilchengröße überraschend kurzen Relaxationszeiten vor allem durch die vergleichsweise große Zustandsdichte in der Umgebung des höchsten besetzten Clusterorbitals ermöglicht. Diese wird durch die geringe Bandbreite der in den Übergangsmetallen nicht vollständig besetzten d-Niveaus verursacht. Außerdem wird der Schwingungsverbreiterung der elektronischen Niveaus ein nicht unerheblicher Anteil am Relaxationsprozeß zugeschrieben. Des weiteren begünstigt die durch den Spill-out der s/p-Wellenfunktionen verstärkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung die inelastische Elektron-Elektron-Streuung.

In the present dissertation the relaxation dynamics of optically excited electrons in free Ni_3^- , Pd_3^- , Pd_4^- , Pd_7^- , and Pt_3^- has been investigated. By means of femtosecond pump-probe photoelectron spectroscopy the electronic relaxations in these small transition metal clusters could be observed for the first time in real-time. A quantitative analysis of the data reveals inelastic electron-electron relaxation times in the order of magnitude of 10 to 100 femtoseconds. These unexpected short electron-electron-scattering times are caused by the relatively large density of states in the vicinity of the highest occupied cluster orbital. This large density of states results from the narrow bandwidth of the partially filled d-levels in the transition metal clusters. Other aspects for the enhancement of inelastic electron-electron scattering are the spread of the electronic levels by vibrational broadening and the spill-out of the s/p-electron wave functions intensifying the Coulomb-interaction between the electrons.