

Kapitel 4

Die Natrium-Wasser-Reaktion

4.1 Einführung

Die stark exotherme Natrium-Wasser-Reaktion ist allgemein bekannt. In einem Standardlehrbuch der anorganischen Chemie wird sie wie folgt beschrieben [HW95]: „Auf Wasser geworfen schwimmt Natrium umher und geht unter Schmelzen und Wasserstoffentwicklung in Natriumhydroxid über: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + 285.5 \text{ kJ/mol}$. Hindert man es dabei an der Bewegung, indem man es z. B. auf ein auf dem Wasser schwimmendes Filterpapier legt, so entzündet sich der freiwerdende Wasserstoff, da die Wärmeentwicklung dann lokalisiert ist“. Die Natrium-Wasser-Reaktion wurde seit dem frühen 19. Jahrhundert beobachtet. Eine erste Messung zur Bildungswärme der exothermen Reaktion erschien 1883 [Tho83].

Der Ablauf dieser elementaren Reaktion ist jedoch bis heute noch nicht im Detail verstanden. Erste Schritte für ein tiefergehendes Verständnis der Prozesse auf molekularer Ebene waren Untersuchungen zu solvatisierten Elektronen in polaren Lösungsmitteln. Hierzu gibt [BM89] einen breiten Überblick. Die Reaktivität eines solchen Systems hängt stark von der Lebensdauer der gelösten Elektronen ab. In Ammoniak beträgt sie mehrere Monate. Die ammonisierten Elektronen, die z. B. durch Lösen von Alkali-Metallen in Ammoniak gebildet werden, färben die Lösung tiefblau. Wasser hingegen reagiert mit Alkalimetallen wie oben beschrieben sehr schnell und stark exotherm unter Wasserstoffentwicklung. Die Lebensdauer der hydratisierten Elektronen

ist kürzer als 1 ms [HB62]. Um weiteren Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen, werden hydratisierte Elektronen in wässrigen, stark alkalischen Lösungen untersucht [TS86, GHS70]. In diesen Experimenten werden solvatisierte Elektronen durch Photolyse erzeugt. In stark alkalischen Lösungen ($\text{pH} < 11$) ist die Gleichgewichtsreaktion $e^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}^-$ geblockt und ein weiterer Reaktionskanal wird beobachtet. Die hydratisierten Elektronen bilden mit den ebenfalls in der Lösung vorhandenen Metallionen neutrale Metallatome M als Übergangszustand. Danach erst entstehen die bekannten Reaktionsprodukte. Für die Reaktion $2M + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2M^+ + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ in der Flüssigkeit wird die Reaktionskonstante zu $k = 1,5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Ein komplementärer Ansatz ist die Untersuchung der Reaktion in einer finiten Clusterumgebung. Erste Experimente an Natrium-Wasser-Clustern führten vor einigen Jahren Schulz et al. durch [SHT86, SHT88]. Im damaligen experimentellen Aufbau werden Wasserdampf und Argon durch eine gepulste Düse koexpandiert und der Natriumstrahl senkrecht dazu in die Expansionszone injiziert. Mit dieser Methode werden hauptsächlich intakte $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster, jedoch nur wenige Komplexe, die Reaktionsprodukte enthielten, nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Kreuzstrahlexperimenten, bei denen ebenfalls keine Reaktionsprodukte nach der Streuung einzelner Wassermoleküle an Natriumatomen beobachtet werden [DLM90]. Barnett und Landmann berechnen für die Reaktion $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{NaOH})_2 + \text{H}_2$ eine Reaktionsenthalpie von 1,22 eV und eine Reaktionsbarriere von 1,56 eV, die aus dem in Abb. 4.1 dargestellten Unterschied in der Geometrie des Grundzustands und des Übergangszustands des $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes resultiert [BL96a]. Tendenziell wird die Reaktionsbarriere mit zunehmender Anzahl von Natrium- und Wasserkonstituenten abnehmen, und die Reaktion wird wie in der Flüssigkeit spontan ablaufen. Kürzlich stellen Buck und Steinbach neue Experimente mit einer Natrium-Wasser Pick-up-Quelle vor, die sich von dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau unterscheidet [BS98]. Sie beobachten die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}(\text{NaOH})_4(\text{H}_2\text{O})_n$ nach Photoionisation mit 360 nm. Der Vorläufer des kleinsten Reaktionsproduktes $\text{Na}(\text{NaOH})_2$ wird mit $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ angegeben. Hiervon ausgehend schlagen sie einen auf Mehrfachstößen basierenden Reaktionsmechanismus vor, in dem sich in der Natrium-Wasser-Wechselwirkungszone zunächst ein $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplex bildet, der ein Natriumdimer einfängt, das dann die Reaktion initiiert. Von diesem Resultat ausgehend entwickelt und simuliert Mundy et al. einen Reaktionsablauf, in dem zunächst das Valenzelek-

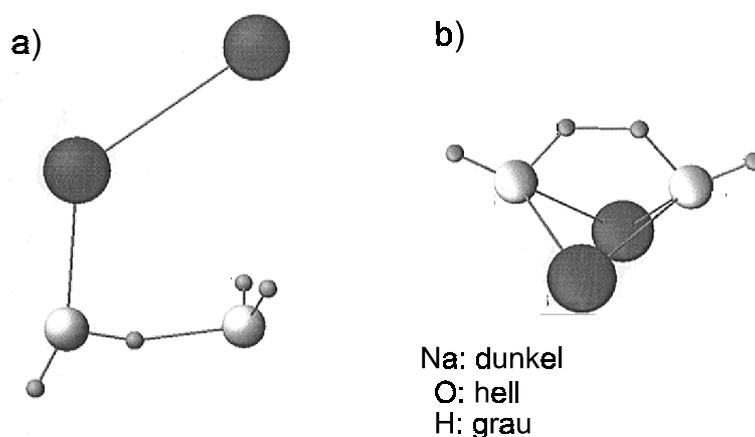
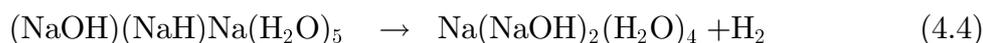


Abbildung 4.1: Darstellung von $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ nach Barnett und Landman in der Konfiguration minimaler Energie (a) und im Übergangszustand der Reaktion $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow (\text{NaOH})_2 + \text{H}_2$ (b). Für die Reaktion wurde eine Enthalpie von 1,22 eV und eine Reaktionsbarriere von 1,56eV angegeben [BL96a].

tron im $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Cluster von den Solvatmolekülen vom Natriumatom abgelöst wird [MHP00]. Durch Wechselwirkung mit diesem Elektron dissoziiert das später eingefangene Dimer in Na^+ - und Na^- -Ionen. Das Na^- -Ion spaltet ein Wassermolekül, so daß sich im Cluster Natriumhydrid (NaH) und Natriumhydroxid (NaOH) bilden. Das Natriumhydrid spaltet ein weiteres Wassermolekül. Ein zweites Natriumhydroxid und molekularer Wasserstoff können gebildet werden. Im folgenden ist der Ablauf noch einmal in Reaktionsformeln dargestellt:



Die Rechnungen von Mundy et al. beziehen sich nur auf den Cluster $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6$, die mögliche Reaktion kleinerer Natriumkomplexe in einer Wasserumgebung wird nicht untersucht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente stellen insofern eine Erweiterung der experimentellen Ergebnisse von Buck et al. dar, als zum einen eine höhere

Photoionisationsenergie, die auch die Ionisation der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n < 4$ ermöglicht, benutzt wird und zum anderen auch $\text{Na}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $m > 5$ untersucht werden.

4.2 Experimentelle Resultate

4.2.1 Massenspektren nach Ionisation mit einer Wellenlänge von 266 und 355 nm

Die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Natrium-Wasser-Clusterquelle werden in diesem Abschnitt beschrieben. Die bei verschiedenen Ofentemperaturen geformten Komplexe werden bei Wellenlänge von 266 nm (4,66 eV, 6 mJ/cm²) und 355 nm (3,49 eV, 8 mJ/cm²) photoionisiert. Ein breites Spektrum an Natrium-Wasser-Clustern und Reaktionsprodukten wird beobachtet.

Mit einem Deflektorplattenpaar unmittelbar hinter den Beschleunigungsfeldern des TOF-MSs können bestimmte Massenbereiche hervorgehoben werden. Das bedeutet für die hier gezeigten Massenspektren, daß nicht die tatsächlichen Intensitätsverhältnisse wiedergegeben werden, zudem große Clustermassen bei senkrechtem Ionenabzug diskriminiert werden. Um einen Anhaltspunkt über die Clusterverteilung zu bekommen, wurde aus den Expansionsparametern die mittlere Clustergröße \bar{N} mit den empirischen Regeln nach Hagena bestimmt (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Während einer Meßreihe bleibt die am Deflektorplattenpaar angelegte Spannung konstant.

Abbildung 4.2 zeigt ein Massenspektrum, das bei einer Temperatur des Natriumofens von $T_{\text{Na}} = 215^\circ \text{C}$, einer Temperatur des Wasserofens von $T_{\text{H}_2\text{O}_O} = 149^\circ \text{C}$, einer Temperatur der Düse von $T_{\text{H}_2\text{O}_D} = 159^\circ \text{C}$ und Expansion durch eine konische Düse mit dem halben Öffnungswinkel $\alpha = 15.6^\circ$ aufgenommen wurde. Das entspricht nach Hagena einer mittleren Clustergröße von $\bar{N} \approx 600$. Im folgenden werden die im Spektrum enthaltenen Massen analysiert. Photonen der Energie 3,49 eV ionisieren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster der Größe $n > 3$, während für $n = 3$ die Ionisationsschwelle erreicht wird. Für Cluster mit $n \leq 2$ tritt keine Einphotonenionisation auf. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen der Ionisationspotentiale die-

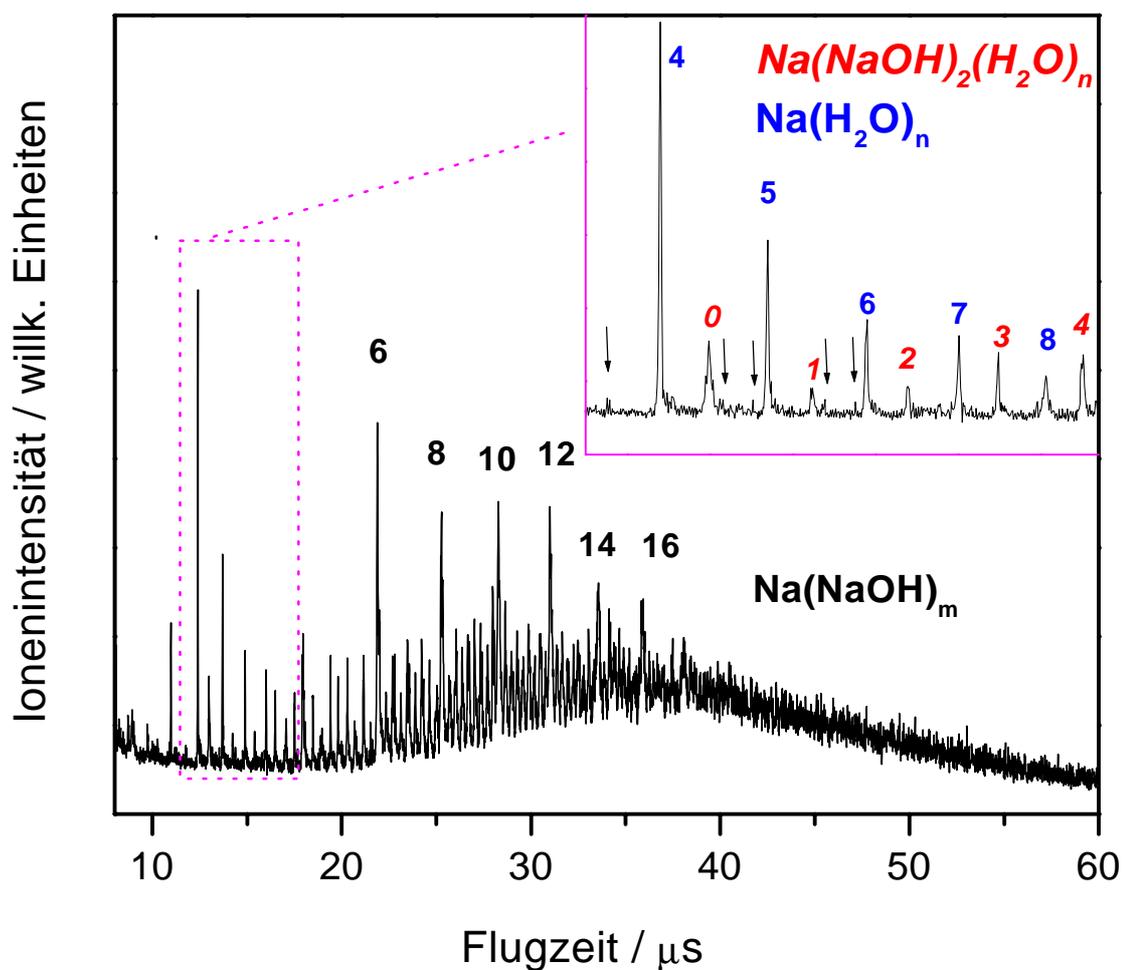


Abbildung 4.2: Bei einer mittleren Clustergröße $\bar{N} = 600$ und einer Photonenenergie von 3,49 eV aufgenommenes Massenspektrum. Man beobachtet ein komplexes Spektrum, das aus Natrium-Wasser-Clustern und Reaktionsprodukten besteht. Die Peaks großer Intensität werden den Reaktionsprodukten $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ mit $m = 6, 8 - 16$ zugeordnet. Der Bildausschnitt oben zeigt intakte $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster und die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})(\text{H}_2\text{O})_n$ (kursive Zahlen). Die mit Pfeilen gekennzeichneten Massenpeaks geringer Intensität werden im Text näher erläutert.

ser Komplexe [SHT88, HHN91]. Der eingefügte Bildausschnitt in Abbildung 4.2 zeigt $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 4 - 8$ und die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 0 - 4$. Letztere sind mit kursiv gedruckten Zahlen gekennzeichnet. Das Signal der Natrium-Wasser-Komplexe nimmt mit zunehmender Clustergröße ab, während das Signal der Reaktionsprodukte ansteigt und bald das Spektrum dominiert. Durch die schwarzen Pfeile sind weitere Massen mit sehr geringer Intensität gekennzeichnet. Ihnen werden von links nach rechts die Komplexe $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ zugeordnet. Na_3 und Na_4 werden in größeren Wassersolvathüllen nicht beobachtet. Die Reihe $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ist mit einer Wellenlänge von 355 nm nicht nachweisbar. Weitere Ionensignale im Spektrum sind im großen Bild dargestellt und entsprechen den Reihen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Na}(\text{NaOH})_4(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Na}(\text{NaOH})_6(\text{H}_2\text{O})_n$ und so fort. Auffallend ist die hohe Intensität der Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ mit $m = 6, 8 - 16$. Komplexe mit einer ungeraden Anzahl von NaOH-Einheiten werden nicht beobachtet.

Kleine Natrium-Wasser-Komplexe, die mehr als ein Natriumatom enthalten, sind Gegenstand einer weiteren Messung. Sie werden bei einer Temperatur des Wasserofens von $T_{\text{H}_2\text{O}_O} = 80^\circ \text{C}$ und der Düse von $T_{\text{H}_2\text{O}_D} = 100^\circ \text{C}$ und einer Koexpansion des Wasserdampfs mit 3 bar Helium durch eine Lochdüse mit einem Durchmesser von $70 \mu\text{m}$ in das Vakuum erzeugt. Die Temperatur des Natriumofens T_{Na} beträgt 220°C . Die Ionisation erfolgt mit Photonen der Energie 4,66 eV (266 nm). Um Massenpeaks aus dem Molekularstrahl von denen des Restgases in der Kammer (Öl) zu trennen, werden bei dieser Wellenlänge zu jedem Meßpunkt die Massenspektren mit und ohne Molekularstrahl aufgenommen und voneinander subtrahiert. Abbildung 4.3 zeigt ein repräsentatives Spektrum. Mit der höheren Photonenenergie werden nun auch $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n \leq 10$ beobachtet. Die im Bildausschnitt sichtbaren Ionensignale mit 64, 82, 100, 118 u werden der Clusterserie $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1 - 4$ zugeordnet. Die Massenpeaks bei 87, 105, 123 u entsprechen $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1 - 3$, und die Signale bei 110 u, 118 u werden $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1$ und 2 zugeordnet. Die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ sind bei 103 und 121 u sichtbar.

Die Bildung dieser zahlreichen Komplexe wird anhand einer Meßreihe mit gleichbleibender Wasserclusterverteilung und verschiedenen Dampfdrücken in der Natriumzelle genauer untersucht. Die Wassercluster werden mit $T_{\text{H}_2\text{O}_O} = 110^\circ \text{C}$, $T_{\text{H}_2\text{O}_D} = 133^\circ \text{C}$ und unter Verwendung einer konischen Düsen mit dem halben Öffnungswin-

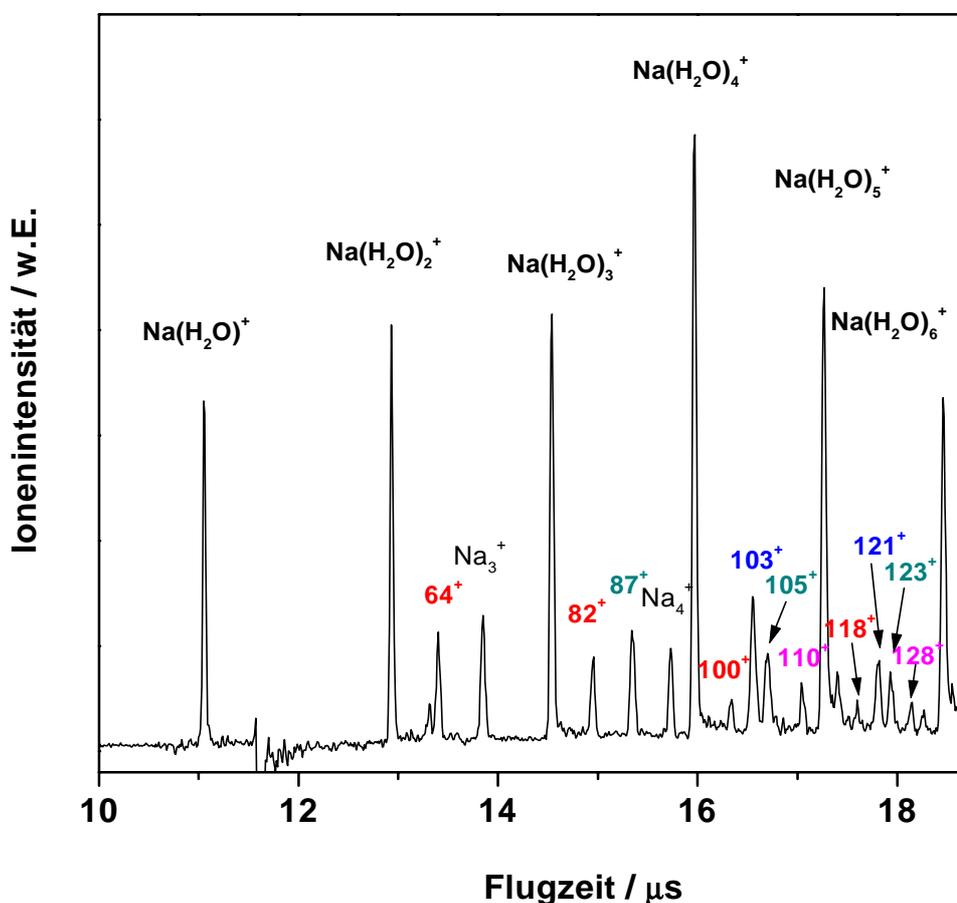


Abbildung 4.3: Bei einer Photonenenergie von 4,66 eV (266 nm) und einer Ofentemperatur von $T_{\text{Na}} = 220^\circ \text{C}$ aufgenommenes Massenspektrum. Die größte Intensität weisen die Massenpeaks der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster auf. Die Massenpeaks bei 64, 82, 100 und 118 u entsprechen den $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 1 - 4$.

kel $\alpha = 15,6^\circ$ erzeugt. Dies entspricht nach Hagena einer mittlere Clustergröße von $\bar{N} \approx 140$. Abbildung 4.4 zeigt Spektren aufgenommen bei einer Temperatur des Natriumofens von $T_{\text{Na}} = 170^\circ \text{C}$ bis $T_{\text{Na}} = 200^\circ \text{C}$, was den Dampfdrücken des Natriums in der Zelle von $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ bis $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ entspricht [Nes63]. Bei einer Temperatur von $T_{\text{Na}} = 170^\circ \text{C}$ werden bereits Natrium-Wasser-Komplexe $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ beobachtet, die bis ca. $n = 40$ massenspektrometrisch aufgelöst werden können. Mit zunehmender Temperatur des Natriumofens wächst das Ionensignal der einfach dotierten Wassercluster an und besitzt bei $T_{\text{Na}} = 190^\circ \text{C}$ sein Maximum. Es werden weitere Komplexe beobachtet, die den Serien $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1 - 10$ sowie $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ zu-

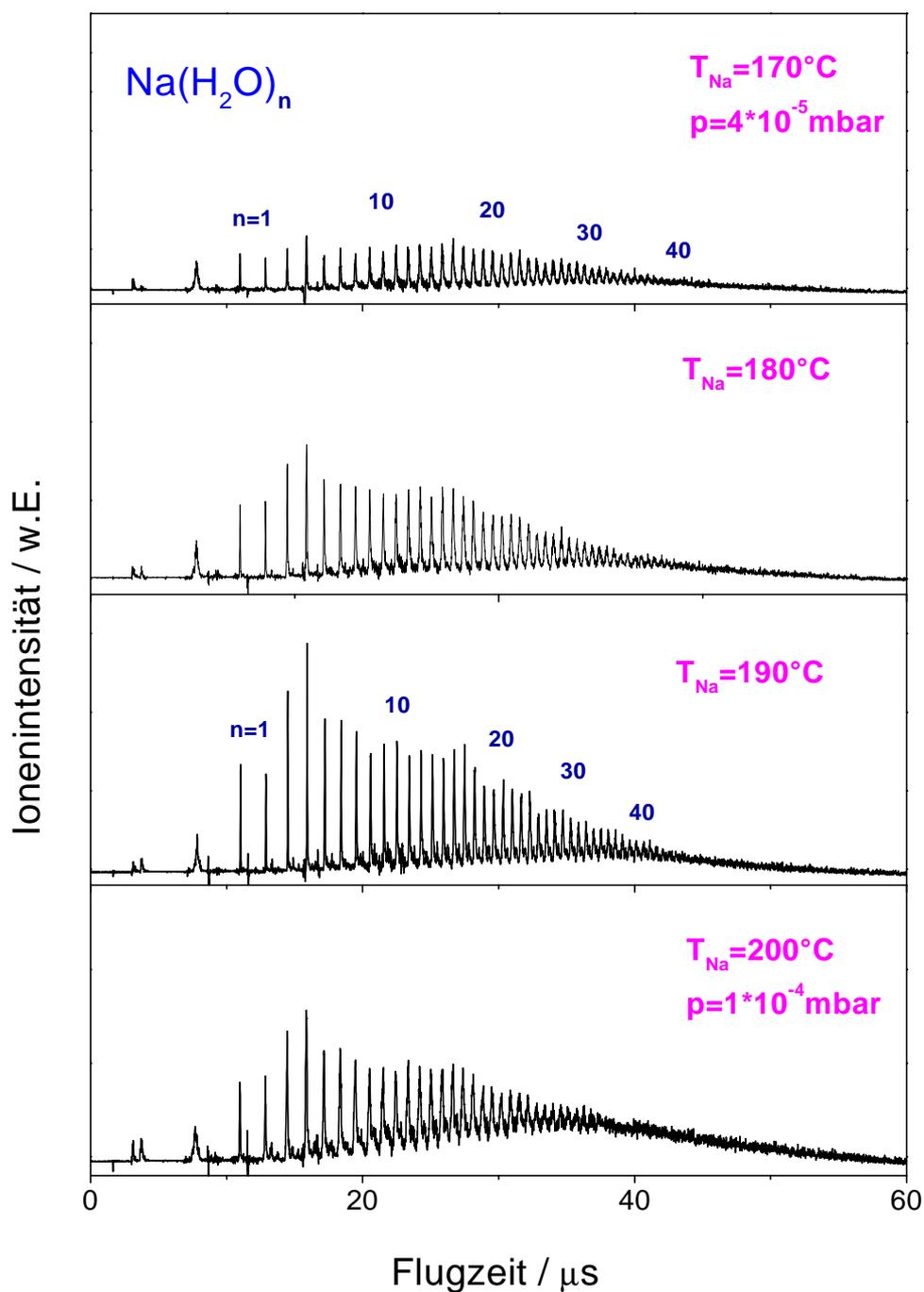


Abbildung 4.4: Mit einer Wellenlänge von 266 nm (4,66 eV) aufgenommene Massenspektren. Die mittlere Wasserclustergröße bleibt während der Meßreihe mit $\bar{N} \approx 140$ konstant. Die Temperatur des Natriumofens wird schrittweise erhöht. $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster werden erstmalig bei einer Temperatur von $T_{\text{Na}} = 170^\circ\text{C}$ beobachtet. Ihre Intensität erreicht bei $T_{\text{Na}} = 190^\circ\text{C}$ ein Maximum und nimmt für größere Temperaturen aufgrund des Einfangs von mehr als einem Natriumatom ab. Bei höheren Temperaturen werden Reaktionsprodukte im Spektrum zwischen den Clusterpeaks beobachtet.

geordnet werden. Letztere beginnt mit $n = 0$ und ist bis zur Auflösungsgrenze des Massenspektrometers sichtbar. Wird die Temperatur des Natriumofens weiter erhöht ($T_{\text{Na}} = 200^\circ \text{ C}$), nehmen die Ionensignale der kleineren Cluster zugunsten des Signals größerer Massen ab.

Mit weiterer Erhöhung des Natriumdampfdrucks bei $T_{\text{Na}} = 210^\circ \text{ C}$ nimmt die Intensität der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe ab, während das Signal der Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ansteigt. Dies ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Auffallend ist die hohe Intensität der Komplexe, die aus einem Natriumatom und einer geraden Anzahl von NaOH-Einheiten $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ mit $m = 2, 4 - 10$ bestehen. Dieses Verhalten wurde schon bei Ionisation einer Wellenlänge von 355 nm beobachtet. Ab $T_{\text{Na}} = 220^\circ \text{ C}$ ändert sich das Aussehen des Spektrums drastisch. Die Signale der $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ -Komplexe dominieren das Spektrum. Ihre Ionenintensitäten nehmen um den Faktor 2 zu. Kleine Cluster werden mit sehr geringer Intensität beobachtet. Mit zunehmender Temperatur des Natriumofens verstärkt sich diese Tendenz. Für $T_{\text{Na}} = 235^\circ \text{ C}$ sind die Signale der Massen kleiner als die des $\text{Na}(\text{NaOH})_4$ -Clusters nur noch rudimentär vorhanden. Die Intensität der Komplexe $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ mit geradzahligem m , steigt nochmals um das Doppelte an und das Maximum der Verteilung verschiebt sich von $\text{Na}(\text{NaOH})_8$ zu $\text{Na}(\text{NaOH})_{12}$. Die Peaks zwischen den geraden Reaktionsprodukten entsprechen *nicht* denen der Komplexe $\text{Na}(\text{NaOH})_m$, mit ungeradzahligem m , sondern liegen um 3 – 7 u darüber. Es könnte sich dabei um Komplexe der Struktur $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ mit geradzahligem m handeln. Für $T_{\text{Na}} = 250^\circ \text{ C}$ befindet sich das Maximum der Clusterverteilung bei der Masse von $\text{Na}(\text{NaOH})_{22}$. Die Abnahme des Ionensignals der kleinen Cluster wird durch die ansteigende Zahl von Stößen mit zunehmendem Natriumdampfdruck verursacht. Durch die zahlreichen Kollisionen werden sie aus dem Strahl heraus gestreut. Zudem werden die Cluster im Molekularstrahl durch die Kollisionen mit den Natriumatomen abgebremst. Das wirkt sich positiv auf die Nachweiswahrscheinlichkeit großer Cluster aus, da Ionen mit geringerer Geschwindigkeit aufgrund des senkrechten Ionenabzugs eine größere Nachweiswahrscheinlichkeit besitzen. Die Deflektorspannung bleibt während der Meßreihe konstant.

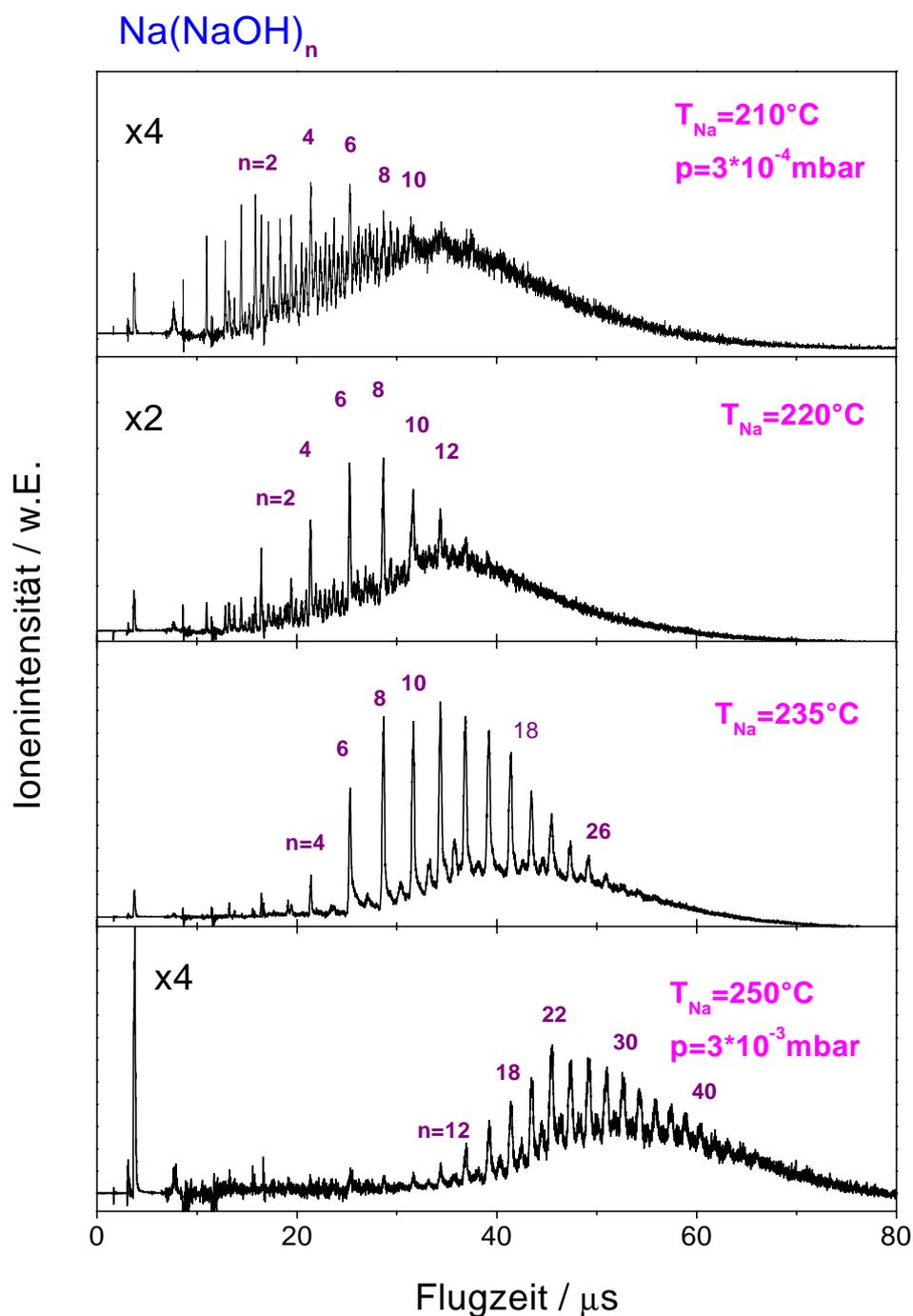


Abbildung 4.5: Bei einer Wellenlänge von 266 nm (4,66 eV) aufgenommene Massenspektren. Die mittlere Wasserclustergröße bleibt während der Meßreihe mit $\bar{N} \approx 140$ konstant. Die Temperatur des Natriumofens wird schrittweise erhöht. In den Spektren entsprechen die Peaks mit größter Intensität $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ -Komplexen mit geradzahligem m . Mit zunehmender Ofentemperatur erhöht sich die Anzahl der aufgenommenen Natriumatome. Komplexe, die eine ungerade Anzahl von NaOH-Einheiten enthalten, werden nicht beobachtet.

4.2.2 Der Pick-up-Prozeß

Aus der zuletzt vorgestellten Meßreihe wird eine mittlere Anzahl der aufgenommenen Natriumatome in Abhängigkeit von der Temperatur des Natriumofens bestimmt, indem diese dem m des $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ -Komplex mit größter Intensität zugeordnet wird. Das Resultat wird zusammen mit einer theoretischen Abschätzung in Abbildung 4.6 dargestellt.

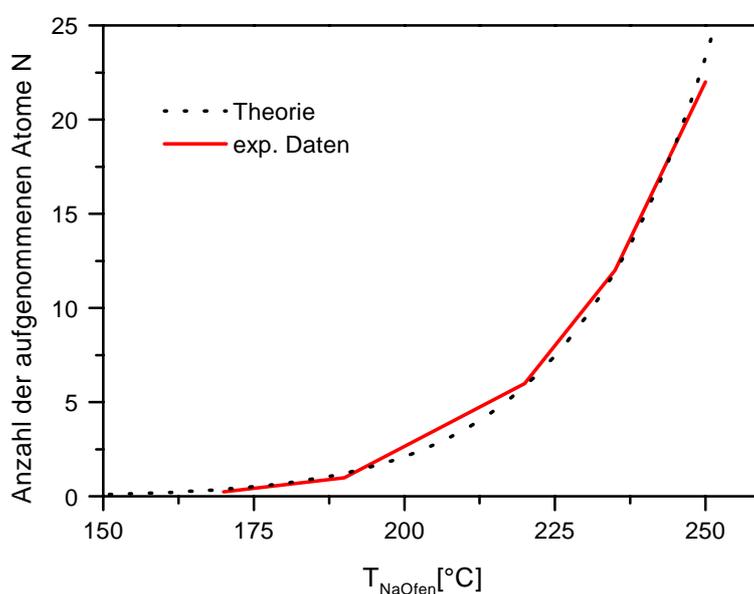


Abbildung 4.6: Mit Hilfe des Harte-Kugel-Modells wird die Anzahl der Stöße eines Wasserclusters mit den Natriumatomen in der Pick-up-Zelle berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Die berechneten Werte wurden mit dem Faktor 1,5 multipliziert, um sie an die experimentellen Werte anzupassen.

Die Anzahl N der Stöße von Wasserclustern mit Natriumatomen läßt sich durch $N = n_0 \cdot \sigma \cdot l$ ausdrücken (vergleiche auch 2.9). In der in Abbildung 4.6 aufgetragenen theoretische Kurve ist der Stoßquerschnitt σ mit dem stark vereinfachten Harte-Kugel-Modell berechnet worden, unter der Verwendung Wigner-Seitz Radien für Natrium ($r_{\text{Na}} = 3,35 \cdot 10^{-10}$ m) und Wassercluster der Größe $n = 140$ ($r_{\text{H}_2\text{O_Cl}} = 3,2 \cdot 10^{-10} \cdot n^{1/3}$ m). Der Dampfdruck des Natriums ist mit der Relation $\log(p_{mm}) = 7,4225 - 5370/T$ aus der Ofentemperatur bestimmt worden [Nes63]. Die so erhaltenen Werte für N wurden mit dem Faktor 1,5 multipliziert, um sie an die

experimentellen Daten anzupassen. Nach der Korrektur stimmen theoretische und experimentelle Werte hervorragend überein. Der Korrekturfaktor ist nicht überraschend, da Stöße nicht nur *im* Natriumofen stattfinden. Der Natriumdampf tritt durch die 3 mm großen Eintrittslöcher des Ofens aus, so daß auch vor und hinter dem Ofen Natriumatome eingefangen werden können.

Es werden mit großer Wahrscheinlichkeit nur einzelne Natriumatome sukzessive vom Wassercluster eingefangen, da der Anteil der Dimere im Natriumdampf sehr klein ist und z. B. bei einer Temperatur von $T_{\text{Na}} = 235^\circ \text{C}$ nur ca. 0,5 % beträgt [Nes63]. Beim Einfang des Natriumatoms muß, im Schwerpunktsystem betrachtet, die kinetische Energie der Teilchen und die freiwerdende Bindungsenergie vom Natrium-Wasser-Komplex aufgenommen werden. Aufgrund dieser Überschußenergie dampfen ca. 1 bis 2 Wassermoleküle pro Natriumatom im Cluster ab [BBR98].

4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Clusterquelle läßt sich ein breites Spektrum an Natrium-Wasser-Komplexen mit $\text{Na}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($m = 1 - 50$, $n = 1 - 200$) erzeugen. Die Natrium-Wasser-Komplexe $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ werden von $n = 1$ bis zur Auflösungsgrenze des Spektrometers $n = 40$ beobachtet. Die Clusterserie der $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ bricht unter verschiedenen Expansionsbedingungen immer mit der gleichen Anzahl n von Solvatmolekülen ab. Ein ähnliches Verhalten wurde in den Serien der $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ beobachtet. Natrium-Wasser-Komplexe sind Vorläufer der Reaktionsprodukte, das Abreißen der Serien deutet auf das Einsetzen der Natrium-Wasser-Reaktion in Clustern größer als $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ hin. Die Serie $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ wird nicht bei Photoionisation mit 3,46 eV (355 nm) beobachtet, was auf eine geringere Solvatation der Valenzelektronen eines Natriumdimers schließen läßt. Starke even-odd Effekte sind bereits vom Ionisationspotential in Metallclustern bekannt [MS88].

Die Komplexe $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ mit einer geraden Anzahl m von NaOH-Einheiten werden bis zur Auflösungsgrenze des Spektrometers nachgewiesen. Daraus läßt sich eine Reaktion von jeweils zwei Natriumatomen mit zwei Wassermolekülen ableiten. Das Fehlen des Ionensignals der $(\text{NaOH})_m$ -Komplexe liegt vermutlich in einem hohen Ionisationspotential ($IP > 4,66 \text{ eV}$) dieser Komplexe begründet. Das berech-

nete Ionisationspotential der verwandten Natrium-Chlor-Komplexe nimmt von 9,2 eV in Na_4Cl_4 auf 4,7 eV in Na_4Cl_3 , das eine ungerade Anzahl von Chloratomen besitzt, ab [BL96a]. Dieses Resultat kann auf die Ionisationspotentiale der Natrium-Wasser-Cluster übertragen werden.

Der von Buck et al. vorgeschlagene Reaktionsablauf, nach dem zuerst ein Natriumatom und dann ein Natriumdimer von einem Wassercluster aufgenommen werden, kann mit den hier dargestellten Ergebnissen nicht bestätigt werden. In der hier vorgestellten andersgearteten Pick-up-Quelle werden die einzelnen Natriumatome mit hoher Wahrscheinlichkeit sukzessive eingefangen. Die Anteil von Dimeren im Natriumdampf beträgt bei einer Temperatur von $T_{\text{Na}} = 235^\circ \text{C}$ nur ca. 0,5 % [Nes63]. Ob sich nach dem Einfang zweier Atome ein Natriumdimer im Cluster bildet, kann nur durch eine detaillierte spektroskopische Analyse geklärt werden. Das Abreißen der Serie $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ bei $n = 10$ deutet auf eine Reaktion zu $(\text{NaOH})_2$ auch ohne ein drittes Natriumatom im Cluster hin, wie es von Buck und Steinbach vorgeschlagen wurde.

Die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ dominieren für einen sehr hohen Natriumdampfdruck im Massenspektrum. Diese Komplexe werden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beobachtet. Das Fehlen der Komplexe mit einer ungeraden Anzahl von NaOH-Einheiten deutet auf die Ausbildung salzähnlicher ionischer Mikrostrukturen der $(\text{NaOH})_m$ -Einheiten im Cluster hin, in denen sie stärker aneinander als an die umgebende Wasserhülle gebunden sind. Würde man gleiche Bindungsenergien für NaOH-Einheiten und H_2O Moleküle voraussetzen, so würden auch NaOH-Einheiten gemäß ihrer Häufigkeit den Cluster beim Ablauf der Reaktion verlassen. Barnett und Landman berechnen für den ähnlichen $\text{Na}_4\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}$ -Komplex eine Bindungsenergie von 0,74 eV zwischen dem Wassermolekül und dem Komplex während über 6 eV benötigt werden, um ein Chloratom aus seinem kristallinen Verbund im Komplex zu entfernen. Aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme ist ein vergleichbares Verhalten in $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen zu erwarten.

