

Kapitel 5

Solvatation, Stand der Forschung

Die Solvatation, also das Lösen von Substanzen in einer Flüssigkeit spielt in der Chemie und Biologie eine entscheidende Rolle. Obwohl es sich um einen einfachen chemischen Prozeß handelt, ist er bisher nur in Grundzügen verstanden. Von besonderer Bedeutung für diese Arbeit ist das Lösen von Alkali-Metallen in einer polaren Umgebung. In der Flüssigkeit bilden sich zwei Ladungszentren aus: ein Ionenrumpf mit Edelgascharakter und ein solvatisiertes Elektron, das die spektroskopischen und dynamischen Eigenschaften der Lösung bestimmt. In einer endlichen Umgebung, also in einem Cluster, hingegen hat sich das Valenzelektron noch nicht aus dem Wechselwirkungsbereich des Ionenrumpfes gelöst. Im Cluster kann der Lösungsvorgang in Abhängigkeit der Solvatmoleküle und ihrer Anzahl Schritt für Schritt untersucht werden. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über den Stand der Forschung der Solvatation. Der Überblick gliedert sich nach den untersuchten Systemen.

5.1 Gelöste Elektronen in der Flüssigkeit

Obwohl Weyl schon 1864 über die tiefblaue Färbung von stark verdünnten Natrium-Ammoniaklösungen berichtete [Wey64], dauerte es noch einige Jahrzehnte, bis diese Eigenschaft der Lichtabsorption des solvatisierten Elektrons zugeschrieben wurde [Kra31]. Hydratisierte Elektronen wurden erst wesentlich später von Hart und Boag 1962 beobachtet [HB62]. Sie erzeugten die hydratisierten Elektronen mit der sogenannten

Impulsradiolyse. Dabei wird destilliertes Wasser mit schnellen Elektronen bestrahlt, die in der Lösung Photoelektronen erzeugen. Die Photoelektronen werden nach der Thermalisierung, d. h. nach der Abbremsung auf thermische Geschwindigkeiten, hydratisiert [Sch68]. Die so erzeugten Elektronen hoher kinetischer Energie werden durch die Molekülumgebung thermalisiert und bilden hydratisierte Elektronen. Das Orbital des Grundzustands des hydratierten Elektrons ist dem atomaren s -Orbital und das Orbital des angeregten Zustands dem atomaren p -Orbital sehr ähnlich. Deshalb wird im weiteren Verlauf vom s - und p -Zustand des Elektrons in der Flüssigkeit gesprochen. Das Elektron ist in einer Kavität mit einem Radius von 2,1 bis 2,3 Å in der Flüssigkeit lokalisiert [Kev81]. Die ellipsenförmige Kavität [SR94] wird von sechs Wassermolekülen [Kev81, RC88] geformt und es wird eine Struktur vermutet, in der das Elektron stärker an die nicht wasserstoffbrückegebundenen H-Atome (dangling protons) des Wassermoleküls gebunden ist [KPL96]. Die Absorptionsspektren ammonisierter und hydratisierter Elektronen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Das Absorptionsmaximum

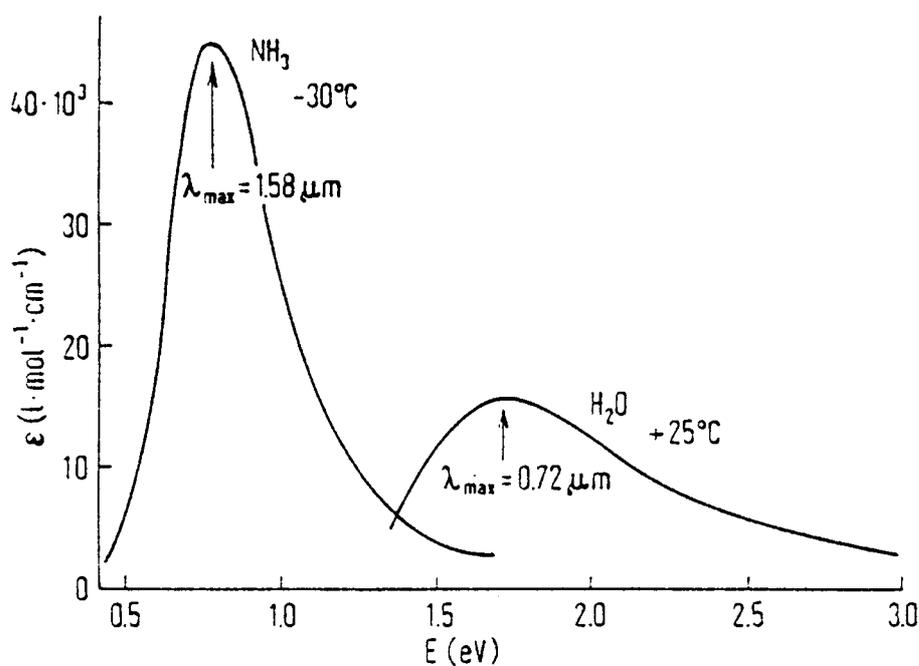


Abbildung 5.1: Absorptionsspektrum der ammonisierten und hydratisierten Elektronen, entnommen aus [Sch68].

der Elektronen in einer Ammoniaklösung liegt bei einer Wellenlänge von 1580 nm, während Elektronen in einer Wasserumgebung in einem höherenergetischen Spektralbereich um 720 nm absorbieren.

Die Entwicklung von Femtosekundenlasern ermöglichte auch die Untersuchung der Dynamik des gelösten Elektrons in der Flüssigkeit nach elektronischer Anregung. Die hydratisierten Elektronen werden durch Multiphotonen-Ionisation der Wassermoleküle selbst erzeugt, oder aber, nach vorherigem Lösen von Salzen in Wasser, durch Photodetachment mit einem UV-Laserpuls [MGM87, LLE90, SLL96]. Experimente zur Dynamik des p-Zustands werden in den Gruppen von P. F. Barbara und A. Laubereau mit der Pump-Probe-Technik durchgeführt [SWY98, AWK93, ALL96]. Ein Laserpuls (Pump) regt das Elektron an, und der Zustand des Systems wird zeitverzögert mit Laserpulsen (Probe) verschiedener Wellenlängen abgefragt, um eine spektrale und zeitliche Auflösung zu erreichen. Im Experiment wird die Transmission des Probestrahls aufgenommen. Eine Analyse der Daten offenbart zwei dynamische Prozesse mit verschiedenen Zeitkonstanten nach der Anregung des Elektrons, die anhand molekular-dynamische Rechnungen [SBP96, BLB97, BL96b] folgendermaßen gedeutet werden [SWY98]:

Ausgehend vom Grundzustand wird der p-Zustand durch ein Photon der Energie $h\nu$ in den Zustand p_{FC} angeregt, der gemäß der Franck-Condon-Faktoren erreicht werden kann. Innerhalb von 25 bis 300 fs orientieren sich die umliegenden Wassermoleküle neu und passen sich dem veränderten elektronischen Zustand an, indem sie sich in ihre neue Gleichgewichtslage (p_{GG}) begeben. Durch interne Konversion wird die Energie des angeregten Elektrons in Vibrationsenergie der umliegenden Wassermoleküle überführt. Es bleibt ein „heißes“ Elektron in einer hochschwingungsangeregten Molekülumgebung im elektronischen Grundzustand (s_{hot}) zurück. Dieser nicht adiabatische Übergang findet auf einer Zeitskala von ca. 1 ps statt. Die überschüssige Energie des „heißen“ Elektrons wird sehr schnell (~ 100 fs) durch die Solvatumgebung abgeführt und das Elektron und seine Umgebung kehren in den Gleichgewichtszustand zurück (s_{GG}).

5.2 Negativ geladene polare Molekül-Cluster

In einem komplementären Forschungsansatz, wird der Lösungsprozeß des Elektrons auf molekularer Ebene in anionischen Wasserclustern in einem Molekularstrahl untersucht.

Haberland et al. erzeugten erstmals $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ Cluster mit $n \geq 11$ und $(\text{NH}_3)_n^-$ Cluster mit $n \geq 36$ [HSW84, HLS84]. In späteren Experimenten wurden die Photoelektronenspektren von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $n = 2 - 69$ und $(\text{NH}_3)_n^-$, $n = 41 - 1100$ aufgenommen [LAE84]. Die Ablöseenergie der Elektronen VDE (Vertical Detachment Energy) zeigen für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $(\text{NH}_3)_n^-$ Cluster mit $n \geq 11$ eine lineare Abhängigkeit zum inversen Clusterradius R_C^{-1} ($R_C = R_{WS}n^{1/3}$ mit R_C dem Clusterradius, R_{WS} dem Wigner-Seitz-Radius des Wassermoleküls und n der Anzahl der Liganden). Die Extrapolation der Ergebnisse ($n \rightarrow \infty$) ergibt eine recht gute Übereinstimmung mit dem Schwellenwert der Photoemission in der Lösung.

Auf theoretischer Seite untersuchten Jortner und Landman Energetik und Struktur der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $(\text{NH}_3)_n^-$ -Cluster [BLC88]. Hierbei zeigte sich, daß sich das Elektron bei $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern der Größe $8 \leq n \leq 16$ auf der Oberfläche befindet, während es sich bei größeren Clustern im Inneren des Komplexes aufhält. Im Gegensatz dazu treten gebundene Oberflächenzustände in $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern nicht auf.

Die experimentell bestimmten VDEs der Wassercluster werden gut mit der dielektrischen Theorie der Solvation in makroskopischen Lösungen (Kontinuumsmodell) beschrieben. Dieses Modell basiert auf einer sphärischen Geometrie des Clusters mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung des Elektrons und einem homogenen kugelförmigen Dielektrikum [Jor62]. Bei einem vertikalen optischen Übergang folgt nur der elektrische Anteil der Polarisierbarkeit der Solvatmoleküle der neuen Ladungsverteilung instantan. Die Orientierungspolarisation der Moleküle entspricht weiterhin der Ladungsverteilung im Grundzustand. Dieses Prinzip wird von Barnett und Landman mit einer Funktion, die von der optischen ϵ_{op} und der statischen ϵ_{stat} Dielektrizitätskonstanten und dem inversen Clusterradius abhängt, ausgedrückt [BLC88]:

$$E_{vert}(n) = E_{vert}(\infty) - \frac{e^2}{2R_{WS}}(1 + \epsilon_{op}^{-1} - 2\epsilon_{stat}^{-1})n^{-\frac{1}{3}} \quad (5.1)$$

mit $\epsilon_{stat} \sim 22$, $\epsilon_{opt} \sim 1.76$, $R_{WS} \sim 4a_0$ für Ammoniak und mit $\epsilon_{stat} \sim 78.5$, $\epsilon_{opt} \sim 1.78$, $R_{WS} \sim 3a_0$ für Wasser. Die experimentell bestimmten VDEs in anionischen Wasserkom-

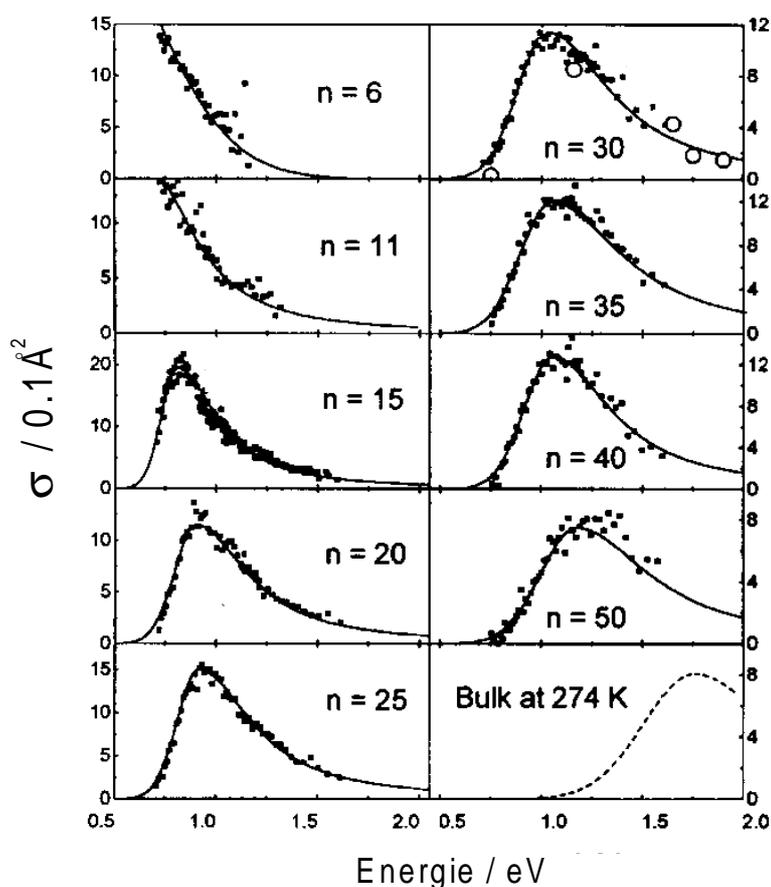


Abbildung 5.2: Absorptionsspektren anionischer Wassercluster, entnommen aus [AJ97]. Die Absorption verschiebt sich mit der Clustergröße in den blauen Spektralbereich

plexen stimmen gut mit den Werten aus Gleichung 5.1 überein. Die experimentell bestimmte Steigung der VDEs der Ammoniakcluster mit dem inversen Clusterradius verläuft hingegen wesentlich flacher als die berechnete. Makov und Nitzan begründeten diese Diskrepanz mit einem festen Aggregatzustand negativ geladener Ammoniakcluster, in dem ϵ_{stat} wesentlich kleiner als in der flüssigen Phase ist [MN94].

Johnson et al. untersuchten das Absorptionsverhalten von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern der Größe $n = 6 - 50$ im infraroten Spektralbereich [AJ97]. Die Absorptionsmaxima befinden sich deutlich unterhalb der VDEs und werden deshalb einem gebundenen angeregten Zustand des Elektrons zugeordnet. Dieses Experiment wird im folgenden genauer beschrieben. In der Ionenquelle wird Wasserdampf bei 20°C mit Argon durch eine gepulste Düse in das Vakuum expandiert. Die Cluster im Überschallstrahl werden

durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl (1 keV) ionisiert, und die so freigesetzten langsamen Sekundärelektronen lagern sich an die im Strahl verbliebenen neutralen Wassercluster an. Die negativ geladenen Komplexe stabilisieren sich durch Stöße oder das Abdampfen von Monomereinheiten und werden einem Tandem TOF Photofragment Spektrometer mit einem im infraroten Spektralbereich durchstimmbaren Laser untersucht. Die Resultate sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Das Absorptionsmaximum der Cluster mit $n \geq 15$ befindet sich in dem untersuchten Bereich von 0,5 eV bis 2 eV, während es für $n = 6$ und $n = 11$ weiter im infraroten Spektralbereich liegt. Mit ansteigender Clustergröße verschiebt sich die Lage des Maximums zu höheren Energien und nähert sich dem Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons in der Flüssigkeit an. Die zum Maximum unsymmetrische Absorptionsbande verbreitert sich mit ansteigender Clustergröße, der Absorptionsquerschnitt nimmt ab. Trägt man die Absorptionsenergie über den inversen Clusterradius auf, so findet sich wie schon bei den VDEs ein linearer Zusammenhang. Die Extrapolation der Ergebnisse ($n \rightarrow \infty$) ergibt in recht guter Übereinstimmung die Absorptionsenergie des hydratisierten Elektrons in der Lösung.

5.3 Metallatom-Wassermolekül-Cluster

Metallatom-Wassermolekül-Komplexe waren in den letzten 10 Jahren Gegenstand reger Forschungstätigkeit. Die wichtigsten Resultate auf diesem Forschungsgebiet werden im folgenden beschrieben. Die Ausführungen folgen in weiten Teilen Referenz [KI99]. Eines der überraschendsten experimentellen Resultate war die Entdeckung, daß das Ionisationspotential (IP) der $M(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster unabhängig vom Metallatom ($M = \text{Li}$, Na und Cs) für $n \geq 4$ gleichbleibt und nahezu dem Schwellwert für die Photoemission (PET) der makroskopischen Lösung von 3.3 eV entspricht [HHN91, MTS92, TMH97]. Die Ionisationsenergie der Metall-Wasser-Cluster ist in Abbildung 5.3 in Abhängigkeit von dem inversen Clusterradius aufgetragen. Es gibt zahlreiche Interpretationsansätze für das Verhalten der $M(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster der Größe $n \geq 4$.

Hertel und Mitarbeiter [HHN91] stellten die Hypothese auf, daß die Konvergenz der Ionisationsenergie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n \geq 4$ auf die Ausbildung von zwei Ladungszentren zurückzuführen ist. Diese Hypothese konnte bisher noch nicht durch

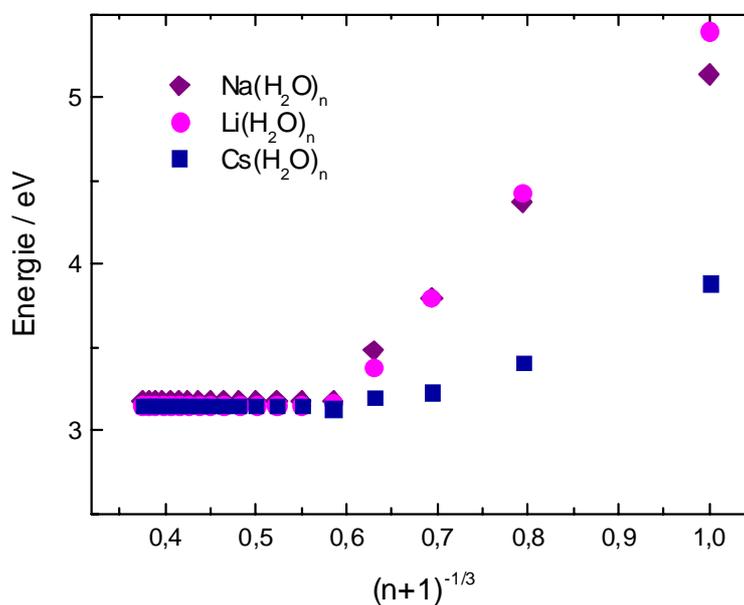


Abbildung 5.3: Auftragung der Ionisationspotentiale von $M(\text{H}_2\text{O})_n$, $M = \text{Li}, \text{Na}$ und Cs : Für $n \geq 4$ entsprechen die IPs metallunabhängig dem Schwellwert für Photoemission in der Lösung.

eine theoretische Kalkulationen unterstützt werden.

Barnett and Landman [BL93] berechneten die Ionisationsenergien der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Cluster mit $n = 1 - 8$ basierend auf einem sphärischen Strukturmodell mit der Methode der Dichte-Funktional-Theorie. Sie fanden, daß das IP mit zunehmender Clustergröße für $n \leq 4$ stark abnimmt und für $n > 4$ die Abnahme deutlich geringer wird. Sie erklärten die Abnahme der IPs mit der Ausbildung einer Schale aus Wassermolekülen um das Natriumatom. Es erfolgt eine partielle Trennung des Valenzelektrons vom Natriumatom, und das Elektron nimmt einen delokalisierten rydbergähnlichen Zustand an der Oberfläche des Clusters ein.

Hashimoto und Morokuma [HM94] berechneten Struktur, Bindungsenergien und Ionisationspotentiale der Natrium-Wasser-Komplexe mit dem Hartree-Fock-Verfahren. Sie fanden für $n \geq 4$ Strukturisomere mit nur geringer Differenz der Energien in der Minimumskonfiguration. Bei der „Surface“ Geometrie sitzt das Natriumatom auf der Oberfläche des Clusters, während es sich bei der „Interior“ Geometrie im Zentrum des Clusters befindet. Für letztere liegt der erste Schalenabschluß bei $n = 4$ und weitere Moleküle sind an zwei Wassermoleküle der ersten Schale gebunden. Nur aufgrund der

gemessenen Ionisationspotentiale der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster konnte jedoch keine eindeutige Zuordnung zu einem Strukturtyp erfolgen, die Werte der „Surface“ Geometrie liegen oberhalb der experimentellen Werte und die der „Interior“ Geometrie darunter. Nach diesen Rechnungen befindet sich das stark delokalisierte Orbital des Valenzelektrons in Clustern mit „Surface“ Geometrie nahe dem Natriumatom auf der den Wassermolekülen abgewandten Seite des Atoms. Diese Verteilung des Orbitals des Valenzelektrons wird auch für kleine Cluster mit „Interior“ Geometrie ($n \leq 2$) gefunden. In größeren Clustern mit „Interior“ Geometrie erstreckt sich der Aufenthaltsbereich des Valenzelektrons über große Teile des Clusters.

Stampfli und Bennemann betonten die Bedeutung der Polarisierung der Wassermoleküle sowohl durch das Natriumion *als auch* durch das Valenzelektron. Die Ausrichtung der Wassermoleküle ist entscheidend für die Abschwächung des elektrischen Feldes, das die Wechselwirkung zwischen Natriumatom und Elektron bestimmt. Sie berechnen die Ionisationspotentiale der Cluster für verschiedene Solvatationsstufen. Die Rechnungen ergaben sowohl für den Elektron-Oberflächenzustand als auch für die Zwei-Zentren-Struktur eine starke Abnahme des Ionisationspotentials mit zunehmender Clustergröße, die experimentellen Resultate für $n > 4$ können auch hier nicht reproduziert werden [SB94].

Parinello et al. berechneten die Struktur der Natrium-Wasser-Komplexe der Größe $n = 1 - 5$ mit einer speziellen Methode der Dichte-Funktional-Theorie. Die Strukturen wurden für „Interior“ und „Surface“ Geometrien berechnet. Für die innenliegenden Struktur liegt der erste Schalenabschluß bei $n = 4$ und weitere Moleküle sind an zwei Wassermoleküle der ersten Schale gebunden. Die experimentellen Ionisationspotentiale sind in geringfügig besserer Übereinstimmung mit der innenliegenden Struktur als mit der Oberflächenstruktur. Die berechneten Werte sind generell höher als die experimentellen und für Cluster der Größe $n \geq 4$ konstant [RBP98].

Die berechneten Ionisationspotentiale und Bindungsenergien der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe sind in Anhang A zusammengefaßt. Keine der theoretischen Rechnungen führte innerhalb der Fehlergrenzen zu einer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Zur Bestimmung der Geometrie sind deshalb weitere spektroskopische Messungen in Verbindung mit quantenchemischen Kalkulationen notwendig.

Aus den theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurde der Lösungsvorgang des Metallatoms in Abhängigkeit von der Größe des Solvat-Solventclusters in

verschiedene Stufen eingeteilt.

1) Ein-Zentrum Zustand: das Valenzelektron und das Natriumatom wechselwirken noch direkt miteinander und die Solvathülle ist noch nicht voll ausgebildet. Diese Beschreibung trifft auf sehr kleine Cluster zu.

2) Elektron-Oberflächenzustand: Das Natriumion ist von einer Wassersolvathülle umgeben und das Valenzelektron nimmt einen rydbergähnlichen delokalisierten Zustand an der Oberfläche des Komplexes ein. Eine solche Struktur ist nach Abschluß der ersten Solvatschale ($n = 4$) erreicht.

3) Zwei-Zentren Zustand: Das Valenzelektron hat sich vom Natriumionenrumpf gelöst und beide Ladungszentren sind hydratisiert. Es findet noch eine schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Zentren statt. Das Elektron ist der Vorläufer des hydratisierten Elektrons in der Flüssigkeit.

Weitere Untersuchungen an Metallatom-Wassermolekül-Komplexen wurden von Fuke et al. durchgeführt. Sie untersuchten $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie. Die negativen geladenen Komplexe wurden durch Laserverdampfung des Metalls kombiniert mit einer Überschallexpansion des molekularen Gases erzeugt [MTS95].

Die Photoelektronenspektren von $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n \leq 10$ werden mit einer Photonenenergie von 3,5 eV aufgenommen [TMH98]. Theoretische Berechnungen sagen für diese Komplexe sowohl im Anion als auch im neutralen Cluster ähnliche Geometrien voraus, bei denen Li-OH₂ Bindungen dominieren [HKF97]. Die Photoelektronenspektren der Cluster weisen zwei charakteristische Banden auf, die den Übergängen vom elektronischen Grundzustand des anionischen Lithiumatoms in den Grundzustand des neutralen Atoms [$\text{Li}^-(^1\text{S}) \rightarrow \text{Li}(2^2\text{S})$] und in den ersten elektronisch angeregten Zustand des neutralen Atoms ($\text{Li}^-(^1\text{S}) \rightarrow \text{Li}(2^2\text{P})$) entsprechen. Die erste Bande ($\tilde{X}_{\text{Anion}} \rightarrow \tilde{X}_{\text{Neutral}}$) ist um ein Vielfaches intensiver als die zweite ($\tilde{X}_{\text{Anion}} \rightarrow \tilde{A}_{\text{Neutral}}$).

In Abbildung 5.4 sind die Übergangsenergien in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Für den $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex liegen die Bande bei 0,56 bzw. 1,97 eV.

Vergleicht man diese Werte mit denen des reinen Lithiumatoms, so liegen sie um 0,06 bzw. 0,5 eV niedriger. Quantenchemische Kalkulationen untersuchten die Übergangsenergien der Strukturisomere mit Li-OH₂ und Li-H₂O Bindung. Die experimentell bestimmte Übergangsenergie konnte einem Komplex mit Li-OH₂ Bindung zugeordnet

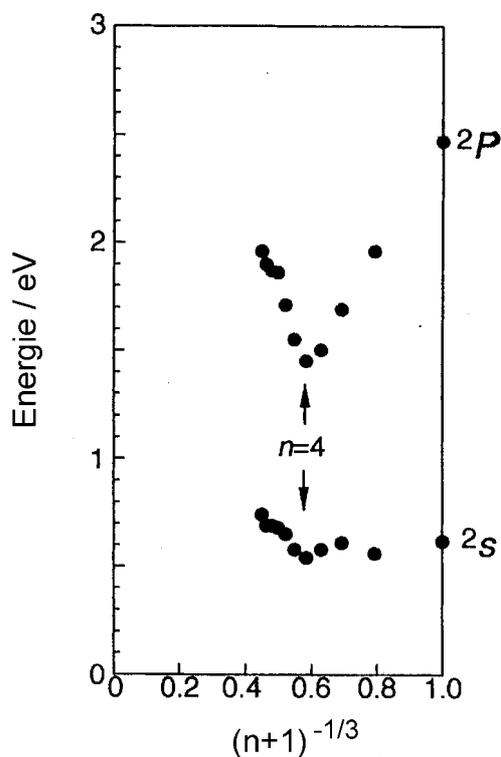


Abbildung 5.4: Übergangsenergie anionischer $\text{Li}^-(\text{Wasser})_n$ -Cluster in dem neutralen Grundzustand und dem ersten elektronisch angeregten Zustand [TMH98].

werden. Die Abweichung der Übergangsenergie (0.5 eV) des Clusters im Vergleich zum reinen Atom des $\tilde{X}_{Anion} \rightarrow \tilde{A}_{Neutral}$ Übergangs deutet auf eine Zunahme der Bindungsenergie zwischen Lithiumatom und Solventmolekül im ersten elektronisch angeregten Zustand hin. Sie liegt vermutlich in einer größeren ionischen Wechselwirkung begründet. Für $n \leq 4$ bleibt die Energie des ersten Übergangs nahezu konstant, während die des zweiten mit wachsendem n von 1.97 eV für $n = 1$ auf 1.4 eV für $n = 4$ abfällt. Dieses Verhalten ist konsistent mit den stark abfallenden Ionisationspotentialen der Komplexe $n \leq 4$. Für diese Cluster befindet sich das s-Orbital des Valenzelektrons auf der den Wassermolekülen abgewandten Seite des Lithiumatoms.

Für $n \geq 5$ steigen mit zunehmender Clustergröße die Energie sowohl des Übergangs $\tilde{X}_{Anion} \rightarrow \tilde{X}_{Neutral}$ als auch diejenige für $\tilde{X}_{Anion} \rightarrow \tilde{A}_{Neutral}$ an. Dieser Wechsel deutet auf eine aufgefüllte erste Solvatationsschale im anionischen und neutralen Cluster bei $n = 4$ hin. Die Differenz der gemessenen Übergangsenergien steigt mit zunehmender Clustergröße von 0.95 eV ($n = 5$) auf 1.2 eV ($n = 10$) an. Theoretische Resultate

über die Struktur der anionischen Cluster $n > 5$ sind noch nicht verfügbar, so daß aus der Differenz der gemessenen Übergangsenergien nur unter dem Vorbehalt einer gleichbleibenden Geometrie anionischer und neutraler Cluster eine Informationen über den $\tilde{X}_{Neutral} \rightarrow \tilde{A}_{Neutral}$ Übergang abgeleitet werden kann. Setzt man eine ähnliche Geometrie voraus, so sinken die Anregungsenergien des $\tilde{X}_{Neutral} \rightarrow \tilde{A}_{Neutral}$ Übergangs im neutralen Cluster vom Natriumatom ausgehend für $n \leq 4$ stark ab und steigen für $n > 4$ mit der Clustergröße an. Dieses Verhalten wurde durch vorläufige Resultate von Depletionmessungen an neutralen Lithium-Wasser-Clustern von Takasu et al. bestätigt [Tak98]. Das Ansteigen der Übergangsenergie mit der Clustergröße für $n > 4$ könnte in der Bildung eines Ionenpaares begründet liegen. Die spektroskopischen Eigenschaften eines solchen Clusters werden hauptsächlich vom hydratisierten Elektron bestimmt, und ein ähnliches Verhalten der Übergangsenergie wurde in $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern beobachtet.

Es wurden ebenfalls die Photoelektronenspektren (PES) von $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 1 - 7$ aufgenommen [TMH97]. Wiederum wurden zwei Banden unterschiedlicher Intensität im Elektronenspektrum beobachtet, die analog zu dem zuvor beschriebenen Experiment den Übergängen $\tilde{X}_{Anion} \rightarrow \tilde{X}_{Neutral}$ und $\tilde{X}_{Anion} \rightarrow \tilde{A}_{Neutral}$ im Cluster zugeordnet wurden. Ausgehend vom Natriumatom verschieben sich diese Banden im Gegensatz zum $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster gleichermaßen mit zunehmender Clustergröße zu höheren vertikalen Ablöseenergien. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern beobachtet, hier sind jedoch die gemessenen Ablöseenergien erheblich höher [MTS95, MPG94]. Die Energien des ersten Übergangs steigen mit der Clustergröße von 0,76 eV ($n = 1$) auf 1,13 eV ($n = 3$) an.

Hashimoto und Mitarbeiter berechneten für die $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n \leq 3$ Geometrie, Bindungs- und Ablöseenergie [HKF97]. Die Rechnungen zeigen, daß der starke Anstieg der Übergangsenergie durch große Geometrieunterschiede des anionischen und neutralen Clusters bedingt ist. In anionischen Komplexen überwiegen $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ Bindungen, während in neutralen $\text{Na}-\text{OH}_2$ Bindungen energetisch günstiger sind. Es kann aufgrund der starken Geometrieänderung des Minimumszustands keine Aussagen über den $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ Übergang im neutralen Cluster getroffen werden. Die Energiedifferenz zwischen dem \tilde{X} und dem \tilde{A} Zustand ist mit 2,3 eV nahezu konstant für Cluster der Größe $n \leq 7$.

Bislang wurden dynamische Untersuchungen in neutralen Metallatom-Wassermolekül-Clustern außerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt. Zeitaufgelöste Experimente in einer Wassermolekülumgebung wurden bisher von C. Jouvét et al. zur Photodissoziation von NaI in einer Wassermolekülumgebung und von D.M. Neumark und Mitarbeitern zur Solvationsdynamik in $I^-(D_2O)_n$ - und $I^-(H_2O)_n$ -Clustern mit $n = 4 - 6$ publiziert [LZF99, GMD00, GML98].

5.4 Natrium-Ammoniak-Cluster

Das Ionisationspotential der Metall-Ammoniak-Cluster fällt nahezu linear mit dem inversen Clusterradius $(n+1)^{-1/3}$ ab, und weist somit im Gegensatz zu Natrium-Wasser-Komplexen eine charakteristische Größenabhängigkeit auch für $n \geq 4$ auf. Nach Abschluß der ersten Solvatschale, der nach der Hartree-Fock-Methode für die $Na(NH_3)_n$ -Cluster mit $n = 4$ berechnet wurde [HM95], unterscheiden sich die Ionisationspotentiale der $M(NH_3)_n$ -Cluster mit $M = Li, Na, Cs$ der Größe $n > 4$ nur noch geringfügig in Abhängigkeit von dem solvatisierten Metallatom [HHN91, THF96, MTS92]. Ein Ionisationspotential unabhängig von dem solvatisierten Metallatom ist ebenfalls in $M(H_2O)_n$ -Clustern mit $n > 4$ beobachtet worden.

Die folgende Darstellung konzentriert sich auf die Untersuchung zum Ionisationspotential und zu den spektroskopischen Eigenschaften und zur Dynamik des ersten angeregten Zustands an Natrium-Ammoniak-Clustern, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. In Abbildung 5.5 sind die Ionisationspotentiale der $Na(NH_3)_n$ -Cluster mit $n < 20$ [HHN91] und die neusten Ionisationspotentiale von Buck et al. für Cluster der Größe $n = 10 - 36$ [Buc] aufgetragen. Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe eines von Hertel und Mitarbeitern entwickelten Modells gewonnen [BHS98]. Hierzu wurde die Schrödingergleichung für ein Elektron in einem sphärischen Potential gelöst. Im Modellpotential werden vier Fälle, in Abhängigkeit von dem Abstand des Elektrons zum Natriumatom, unterschieden. Das Potential ist in Abbildung 5.5 oben links dargestellt. In dem Bereich $0 \leq r \leq R_1$ wurde das Potential aus dem des Natriumions und einer frei bestimmbaren Konstanten zusammengesetzt. In der Region der ersten Solvationschale $R_1 < r < R_2$ wird das Potential des Natriums durch polare Ammoniakmoleküle abgeschirmt. Die Abschirmung wurde mit $V_{Na} + q_{eff} \cdot n_{eff}$ beschrieben,

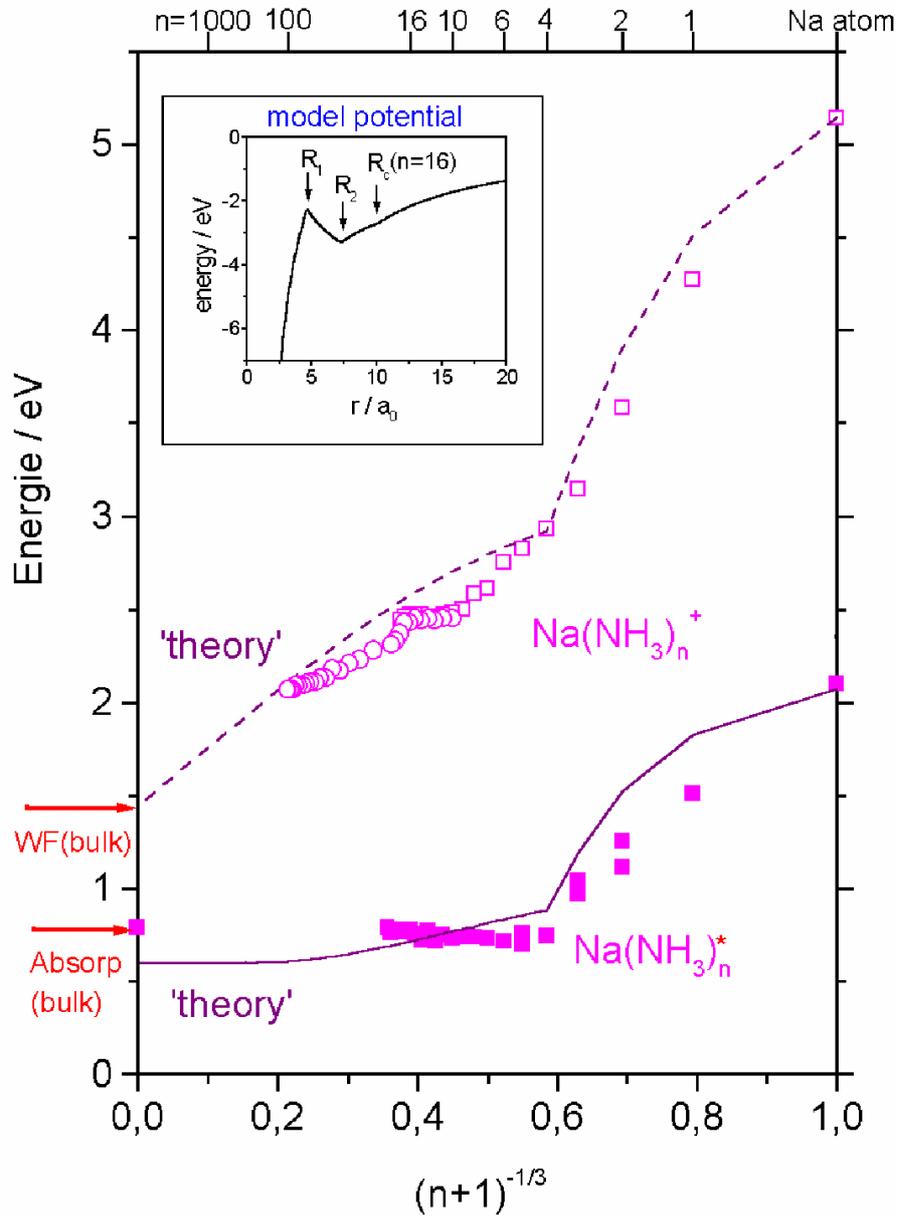


Abbildung 5.5: Darstellung der Ionisationspotentiale und Anregungsenergien in $\text{Na(NH}_3)_n$ -Clustern. Die theoretischen Kurven wurden mit Hilfe des oben links abgebildeten Modellpotentials berechnet. Die Austrittsarbeit und die Absorption des Elektrons in der Flüssigkeit sind durch Pfeile gekennzeichnet.

wobei $n_{eff} = n$ für $n \leq 4$ und $n_{eff} = 4$ für $n > 4$ ist. Die effektive Abschirmladung q_{eff} wurde so gewählt, daß das Ionisationspotential nach dem ersten Schalenabschluß bei $n = 4$ optimal reproduziert wurde. In den weiteren Solvatationsschalen $R_2 < r < R_C$ wurde das abgeschwächte Coulombpotential mit $V = -1/\epsilon_{opt}r + C_3$ beschrieben. Außerhalb des Clusters gilt $V = -1/r$. Trotz der Einfachheit des Modells wird der Trend der Ionisationspotentiale der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe hervorragend wiedergegeben.

Der erste elektronisch angeregte Zustand in $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern der Größe $n < 22$ wurde mit Hilfe der Depletionspektroskopie von Brockhaus et al. untersucht [BHS98]. Die Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \leq 4$ fällt vom Natriumatom ausgehend steil ab. Die Anregungsenergie besitzt für $n = 4$ bereits den Wert des ammonisierten Elektrons in der Flüssigkeit 0,7 eV [Sch68] und verbleibt für größere Cluster nahezu konstant. Auch dieses experimentelle Resultat kann durch das oben genannte Modell unter Berücksichtigung des elektronischen p-Zustands zufriedenstellend beschrieben werden. Das Absorptionsspektrum der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe der Größe $n \geq 3$ zeigt eine starke Absorption nahe 0,82 eV, die durch Vergleich mit dem Absorptionsspektrum der deuterierten Cluster einer Obertonschwingung des Ammoniakmoleküls zugeordnet wurde. Die Autoren vermuten hier eine starke Kopplung zwischen elektronischer Anregung des Natriumatoms und vibronischer Anregung der Solvatmoleküle.

Im neutralen Cluster werden Strukturisomere mit Na-NH₃-Bindungen von Hashimoto und Mitarbeitern berechnet. Die Resultate der Rechnungen lassen auf einen Abschluß der ersten Solvatschale bei einem Cluster der Größe $n = 4$ schließen. Die Strukturisomere niedrigster Energie besitzen für $n \geq 4$ eine „Interior“ Geometrie. Nach diesen Rechnungen hält sich das Valenzelektron in kleineren Clustern ($n \leq 3$) vorwiegend auf der den Ammoniakmolekülen entgegengesetzten Seite des Natriumatoms auf, während sich das s-Orbital in größeren Cluster ($n \geq 4$) vorwiegend im Bereich des Natriumatoms und der Stickstoffatome im Inneren des Clusters erstreckt [HM95].

Untersuchungen zur Dynamik des ersten elektronisch angeregten Zustands in Natrium-Ammoniak-Clustern mit Hilfe der Pump-Probe-Technik wurden von A. Scholz im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt [Sch98a]. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten \tilde{A} -Zustands zeigt eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße. Der elektronisch angeregte Zustand in $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern ist ca. 1 ns stabil und damit

deutlich kurzlebiger als der p-Zustand des reinen Natriumatoms (16 ns). Die Lebensdauer des Zustands nimmt mit zunehmender Clustergröße stark ab und beträgt nur noch 150 fs in Clustern der Größe $n = 8$. Die weitere Entwicklung der Lebensdauer zeigt nur noch eine geringe Abnahme ($\tau_{n=20} = 120$ fs). Dieses Ergebnis wird qualitativ gut durch interne Konversion beschrieben, bei der die Anregungsenergie des Elektrons in Vibrationsenergie der umliegenden Solvatmoleküle überführt wird. Da nur die Moleküle in direkter Umgebung für die interne Konversion relevant sind, wird ab einer bestimmten Clustergröße n ein konstanter Wert für die Lebensdauer erwartet.

Die Dynamik der angeregten Cluster ist zudem von der Anregungsenergie abhängig. Wird der $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ -Cluster in einem Energiebereich (1450 nm, 0,85 eV) angeregt, in dem wie bereits beschrieben eine starke Kopplung des elektronischen Zustands mit einer Obertonvibration des Ammoniakmoleküls vermutet wird [BHS98], beobachtet man einen doppelt exponentiellen Signalverlauf. Die Zeitkonstanten werden mit 18 ps und 1 ps bestimmt. Wird der Cluster in einem rein elektronischen Absorptionsbereich angeregt, bleibt ein einfach exponentieller Signalverlauf von 1,1 ps. A. Scholz ordnet die längere Zeitkonstante einem Prozeß zu, der durch die NH_3 -Vibration verursacht wird. Für $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ Cluster mit $n \geq 4$ wird eine verkürzte Lebensdauer bei energetisch höherer Anregung gemessen.

Deuterierung der Cluster führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer. Der Effekt erreicht einen Extremwert bei der Clustergröße $n = 2$ mit einer um das ca. 75fache verlängerten Lebensdauer in $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_2$. Der Isotopeneffekt nimmt in Clustern der Größe $n \geq 4$ stark ab und liegt bei größeren Clustern zwischen 1 und 2. Der Isotopeneffekt wurde mit dem „Energy Gap Law“ beschrieben, welches die Abhängigkeit der Übergangsrates von der Entwicklung des Franck-Condon-Faktors beschreibt.

