

Kapitel 6

Spektroskopische Eigenschaften des A -Zustands

Im Rahmen dieser Arbeit wird der erste elektronisch angeregte Zustand der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster der Größe $n = 1 - 12$ untersucht. Dieser entspricht dem $3s \rightarrow 3p$ Übergang im reinen Natriumatom. Die Energie des Übergangs verändert sich mit der sukzessiven Anlagerung von polaren Solvatmolekülen und ist charakteristisch für die Größe und die Geometrie des Clusters. Die experimentellen Resultate werden zunächst vorgestellt und anschließend mit quantenchemischen Kalkulationen und spektroskopischen Untersuchungen an ähnlichen Systemen verglichen.

6.1 Experimentelle Resultate

Der elektronisch angeregte \tilde{A} -Zustand in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern wurde mit der Methode der Depletionspektroskopie untersucht, da dieser Zustand für größere Cluster eine sehr kurze Lebensdauer ($\tau < 1$ ps) besitzt und diese nach der Anregung fragmentieren. Im folgenden wird angenommen, daß das Depletion- und das Absorptionsspektrum der Cluster einander entsprechen, da die Entvölkerung des angeregten Zustands der Komplexe schneller (im ps-Bereich) als mögliche strahlende Konkurrenzprozesse wie z. B. Fluoreszenz (im ns-Bereich) erfolgt. Die Darstellung der experimentellen Resultate gliedert sich wie folgt: Zunächst werden die Absorptionsspektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster

der Größe $n = 1 - 12$ gezeigt. Für kleine Komplexe mit $n = 2 - 6$ wird der absolute Absorptionsquerschnitt angegeben, dessen Bestimmung und die der Oszillatorstärke des Übergangs wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Der Einfluß der Fragmentation der Cluster auf die gemessenen Spektren wird abgeschätzt. Das Unterkapitel endet mit einer Diskussion der experimentellen Resultate.

6.1.1 Die Absorptionsspektren

Das Prinzip der Meßmethode und der experimentelle Aufbau werden in Abschnitt 2.2.1 und 3.3.1 erläutert. Während der Messungen beträgt die Temperatur des Wasserofens $T_{\text{H}_2\text{O}_O} = 115^\circ \text{ C}$ und die Temperatur der Düse $T_{\text{H}_2\text{O}_D} = 125^\circ \text{ C}$. Der Natriumofen wird auf eine Temperatur von $T_{\text{Na}} = 200^\circ \text{ C}$ geheizt. Diese Einstellungen bieten optimale Bedingungen zur Untersuchung kleiner $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster.

Abbildung 6.1 zeigt die Absorptionsspektren für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1 - 6$ in einem spektralen Bereich von 6000 cm^{-1} bis nahe der Natrium-D-Linie bei 16950 cm^{-1} . Ausgenommen ist die spektrale Lücke des durchstimmbaren Lasers von 13700 cm^{-1} bis 14500 cm^{-1} . Die durchgezogene horizontale Linie gibt die Null im Spektrum an. Die senkrecht durchgezogene Linie markiert in allen Spektren das Absorptionsmaximum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ bei 9500 cm^{-1} . Aus der Dezimierung des Ionensignals kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes der Absorptionsquerschnitt σ bestimmt werden (Gleichung 2.11). Für Cluster der Größe $n = 2 - 6$ ist der absolute Absorptionsquerschnitt aufgetragen.

Das Depletionsignal ist für Cluster der Größe $n = 1$ proportional zum Absorptionsquerschnitt $\sigma \propto -\ln(I_{\text{an}}/I_{\text{aus}})$ aufgetragen. I_{an} und I_{aus} bezeichnen das Ionensignal aufgenommen mit und ohne Anregungslaser. Eine breite und relativ schwache Absorption wird bei einer Anregungsenergie kleiner als 13200 cm^{-1} beobachtet. Der Verlauf des Absorptionsspektrums wird in diesem Bereich mit zwei Gaußfunktionen angepaßt. Die Maxima der Gaußfunktionen sind so gewählt, daß sie den Obertonanregungen im Wassermolekül bei $8800 \text{ cm}^{-1}(2\nu + \delta)$ und $12200 \text{ cm}^{-1}(3\nu + \delta)$ entsprechen, ν bezeichnet hierbei die Streckschwingung und δ die Biegeschwingung [BSS00]. Oberhalb von 13200 cm^{-1} steigt die Absorption steil an. Aufgrund der spektralen Lücke des durchstimmbaren Lasers konnte die Absorption in dem Bereich von 13700 cm^{-1}

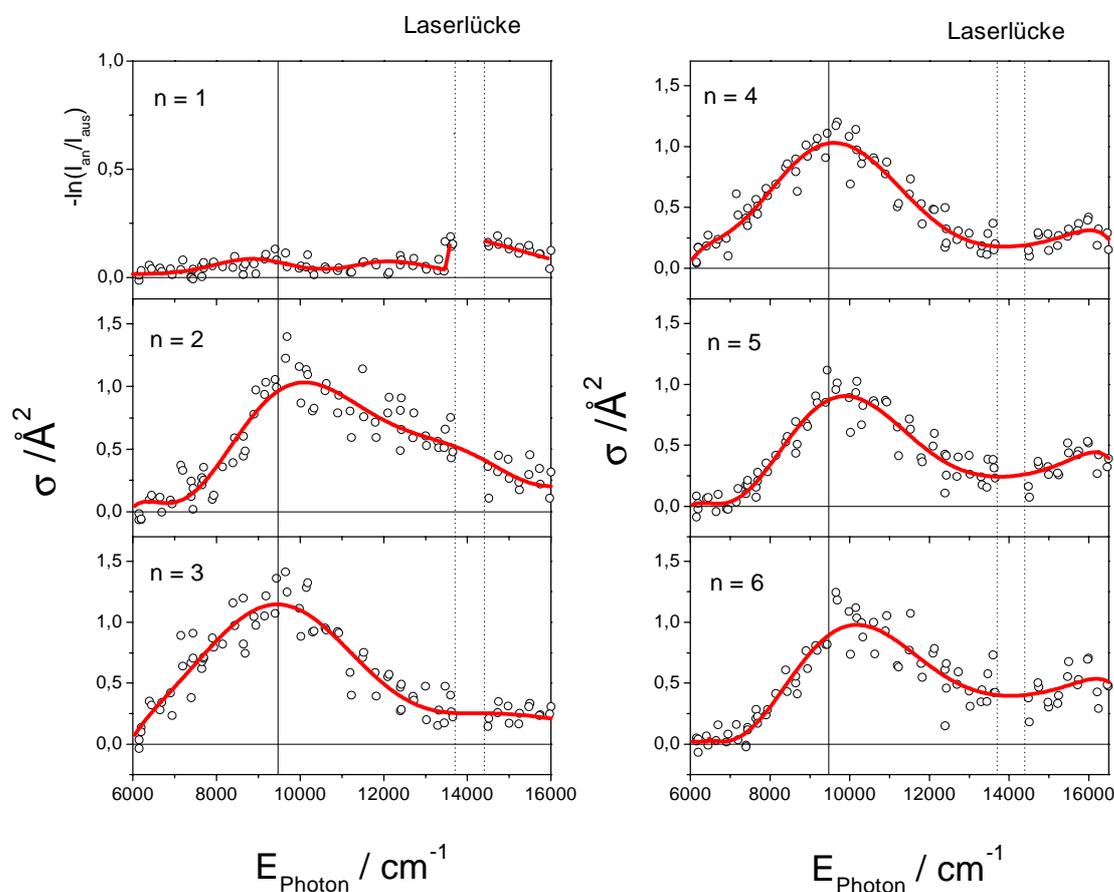


Abbildung 6.1: Absorptionsspektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1 - 6$. Die vertikale schwarze Linie gibt das Absorptionsmaximum von $n = 3$ an. Die energetische Lage des Absorptionsmaximums verschiebt sich für kleine Cluster mit $n \leq 3$ mit zunehmender Größe zu niedrigeren Energien. Ab $n = 5$ ist ein Anstieg der Übergangsenergie zu verzeichnen.

bis 14500 cm^{-1} nicht untersucht werden. Die abfallende Flanke im Energiebereich oberhalb 14500 cm^{-1} unterstützt die Annahme, daß sich das Absorptionsmaximum des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Clusters in der Laserlücke befindet. In weiteren Auftragsungen wird es mit 14000 cm^{-1} extrapoliert.

Für Komplexe der Größe $n = 2 - 6$ ist der Absorptionsquerschnitt σ in \AA^2 angegeben. Um dem Verlauf des Spektrums besser folgen zu können, wurden die Meßwerte durch Polynomfunktionen angepaßt. Der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ -Cluster zeigt eine sehr breite Absorptionsbande, die sich fast über den gesamten gemessenen Bereich erstreckt. Das

Absorptionsmaximum ist mit 10100 cm^{-1} im Vergleich zum $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex in den infraroten Bereich verschoben. Deutlich ist das Einsetzen der Absorption bei 7300 cm^{-1} zu erkennen. In dem Komplex mit $n = 3$ setzt die Absorption erst bei 6180 cm^{-1} ein und wird maximal bei 9470 cm^{-1} . Das Maximum der Absorption des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters liegt mit 9580 cm^{-1} nur wenig darüber und zum ersten Mal deutet sich ein zweites Maximum bei ca. 16000 cm^{-1} an. Die maximale Absorption der Komplexe mit der Größe $n = 5$ und 6 ist mit 9860 cm^{-1} und 10170 cm^{-1} im Vergleich zu dem des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Clusters zu einer höheren Energie verschoben.

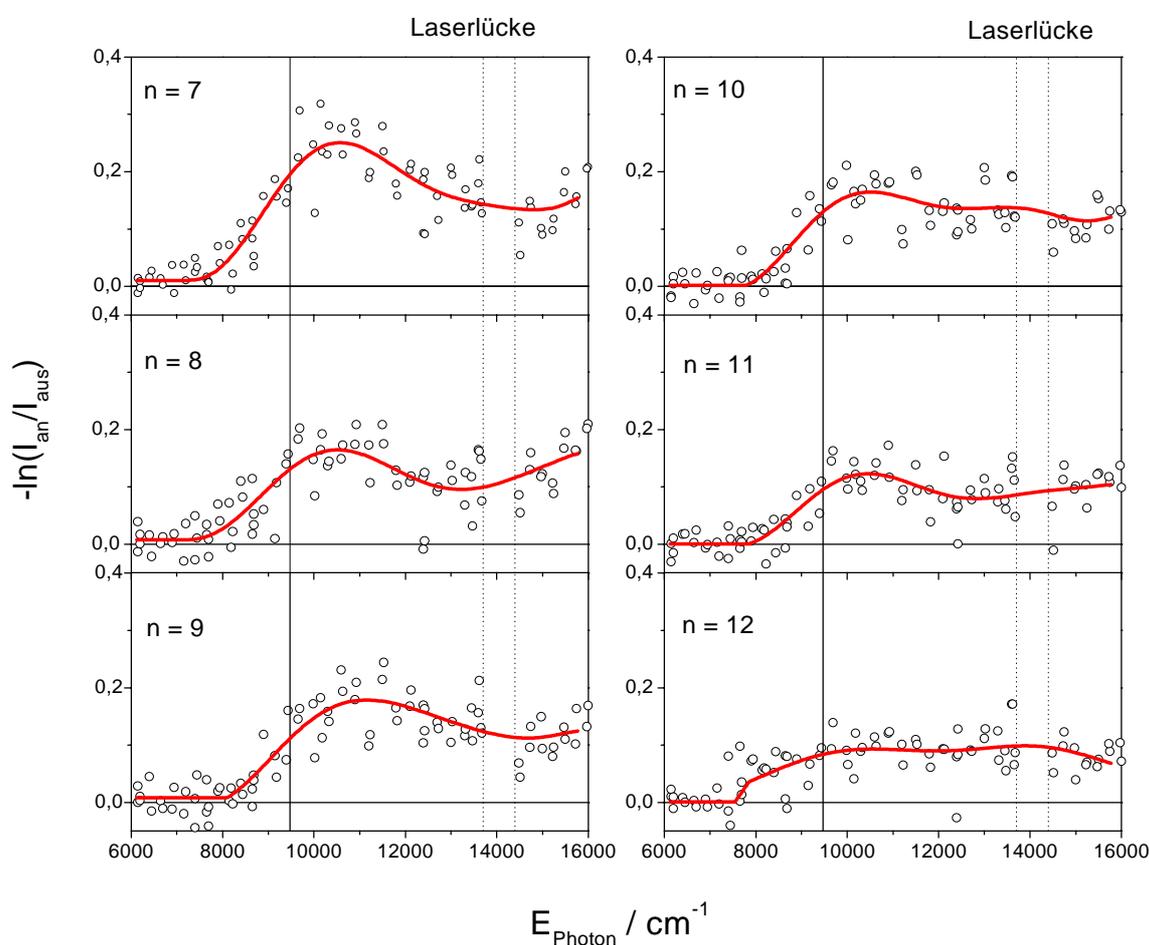


Abbildung 6.2: Absorptionsspektren des ersten elektronisch angeregten Zustands in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen mit $n = 7 - 12$. Die vertikale schwarze Linie gibt das Absorptionsmaximum des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters an. Es wird eine Verschiebung der Übergangsenergie mit zunehmender Clustergröße zu größeren Werten beobachtet.

Das Absorptionsspektrum größerer Komplexe mit $n = 7 - 12$ ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Dezimierung des Ionensignals ist proportional zu dem Absorptionsquerschnitt $\sigma \propto -\ln(I_{\text{an}}/I_{\text{aus}})$ aufgetragen. Aufgrund der geringeren Ionenintensität ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis hier schlechter als in den in zuvor gezeigten Spektren. Das Maximum der Absorptionsbande verschiebt sich mit ansteigender Clustergröße zu einer höheren Photonenenergie bis auf einen Wert von 10570 cm^{-1} für $n = 12$; insgesamt wird die Absorption deutlich breiter und strukturloser. Das zweite Maximum bei ca. 16000 cm^{-1} gewinnt relativ zum Maximum im infraroten Spektralbereich an Intensität.

Die Energie, bei der das Absorptionsspektrum einsetzt, wird als Fußpunkt bezeichnet. Der Fußpunkt der Spektren und die Lage der maximalen Absorption sind in Tabelle 6.1 für die untersuchten Cluster mit $n = 1 - 12$ zusammengefaßt.

n	$E_{\text{Max.}} / \text{cm}^{-1}$	$E_{\text{Fuß.}} / \text{cm}^{-1}$
1	14000	13450
2	10090	7300
3	9470	6180
4	9580	6140
5	9860	7330
6	10200	7390
7	10540	7820
8	10470	7830
9	11130	8280
10	10540	8090
11	10370	8030
12	10570	7570

Tabelle 6.1: Fußpunkt und Maximum der Absorptionsbande der $Na(H_2O)_n$ Cluster ($n = 1 - 12$).

6.1.2 Absorptionsquerschnitt und Oszillatorstärke

Der Absorptionsquerschnitt der Cluster kann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (vergl. Gleichung 2.11) aus den im Experiment bestimmbaren Größen, dem Ionensignal ohne Depletionlaser I_{aus} , dem Ionensignal mit Depletionlaser I_{an} und der Laserfluenz Φ

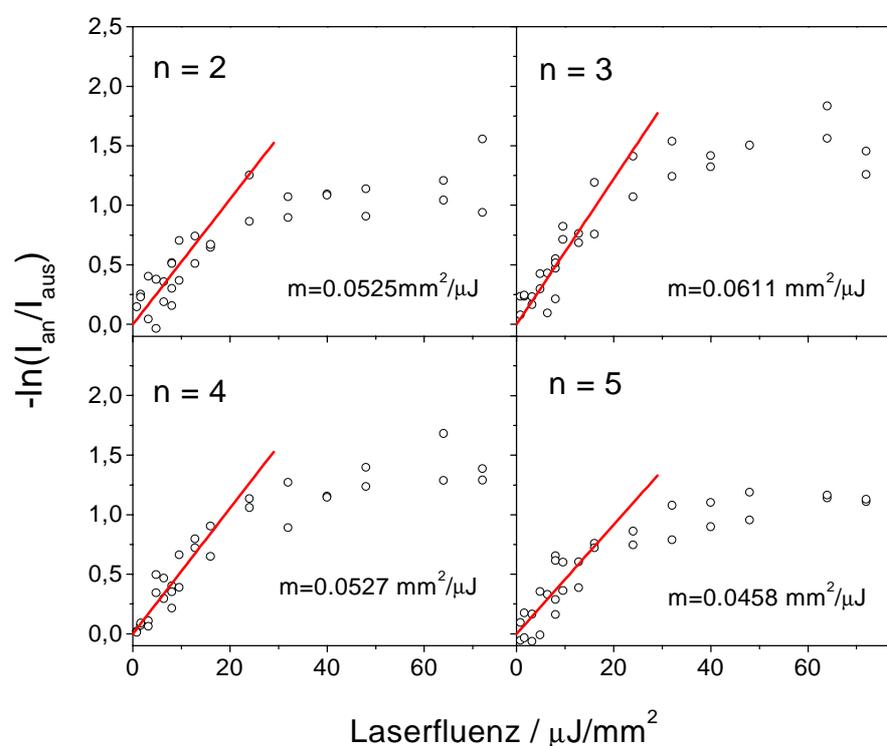


Abbildung 6.3: Messung der Absorption von Natrium-Wasser-Clustern in Abhängigkeit von der Laserfluenz bei 10000 cm^{-1} . Aus den den Meßwerten angepaßten Gerade wird mit dem Lambert-Beerschen Gesetz der absolute Absorptionsquerschnitt bestimmt.

bestimmt zu werden. Wird das Depletionsignal $-\ln(I_{\text{an}}/I_{\text{aus}})$ als Funktion von Φ aufgetragen, so ergibt die Steigung den Absorptionsquerschnitt.

Abbildung 6.3 zeigt das Depletionsignal in Abhängigkeit von der Laserfluenz, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 10000 cm^{-1} für Cluster der Größe $n = 2 - 5$. Die Steigung wird im jeweiligen Bild in $\text{mm}^2/\mu\text{J}$ angegeben. Dieser Wert muß nun noch in \AA^2 umgerechnet werden. Ein μJ Energie bei 10000 cm^{-1} entspricht $5.034 \cdot 10^{12}$ Photonen. Die Meßgenauigkeit wird aufgrund der Schwierigkeiten bei der absoluten Messung kleiner Pulsenergien und der Divergenz und Inhomogenitäten im Profil des Laserstrahls mit 50 % angegeben. Tabelle 6.2 gibt die Absorptionsquerschnitte der Cluster $n = 2 - 6$ in \AA^2 an.

Der Absorptionsquerschnitt wird für größere Cluster ($n > 6$) aufgrund der geringen Ionenintensitäten im Spektrum und der daraus resultierenden großen Meßunsicherheit

n	2	3	4	5	6
$\sigma / \text{\AA}^2$	1,05(0,52)	1,20(0,6)	1,05(0,52)	0,90(0,45)	0,97(0,5)

Tabelle 6.2: Absoluter Absorptionsquerschnitt des ersten elektronisch angeregten Zustands in $Na(H_2O)_n$ -Clustern mit $n = 2 - 6$. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Anregungswellenlänge von 10000cm^{-1} .

nicht bestimmt. Die Oszillatorstärke eines Übergangs kann durch die Integration der Absorptionsspektren gewonnen werden (vergleiche Abschnitt 2.2.1). Die in Tabelle 6.3 dargestellten Werte werden durch Integration der Spektren von 6000 bis 16000cm^{-1} berechnet. Die obere Integrationsgrenze ist willkürlich bestimmt worden. In den Spektren der Cluster mit $n \geq 4$ deutet sich ein zweites Absorptionsmaximum bei ca. 16000cm^{-1} an, das nicht eindeutig dem \tilde{A} -Zustand zugeordnet werden kann, und im weiteren Verlauf dieses Kapitels diskutiert wird. Die in Tabelle 6.3 angegebenen Oszillatorstärken $f_{\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}}$ sind deshalb nur als Richtwerte zu betrachten.

n	0	2	3	4	5	6
$f_{\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}}$	0.982 ^a	0.62	0.66	0.56	0.48	0.59

Tabelle 6.3: Die Oszillatorstärke des ersten elektronisch angeregten Zustands der $Na(H_2O)_n$ Cluster mit $n = 2 - 6$ wird durch Integration des Absorptionsspektrums in einem Intervall von 6000 bis 16000cm^{-1} bestimmt. Der mit a gekennzeichnet Wert ist entnommen aus [IS79].

6.1.3 Einfluß der Fragmentation auf die Spektren

Der Einfluß der Fragmentation auf das Absorptionsspektrum wird in diesem Abschnitt diskutiert. Wird das Fragment eines größeren Clusters dem Ionensignal einer kleineren Masse zugeordnet, so verursacht sie einen Fehler im Absorptionsspektrum. Die Fragmentation kann sowohl im neutralen als auch im ionischen Cluster auftreten und wird im folgenden diskutiert.

6.1.3.1 Fragmentation des neutralen Clusters

Wenn ein neutraler Cluster im Molekularstrahl fragmentiert, verursacht das Fragment einen Zuwachs des Ionensignals auf einer kleineren Masse. Die Fragmente besitzen eine statistisch in alle Raumrichtungen verteilte Geschwindigkeitskomponente, aufgrund derer sie den kollimierten Molekularstrahl nach der Zeit Δt verlassen. Abbildung 6.4 zeigt das Depletionsignal in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Ionisationslaser aufgenommen bei einer Energie von 12150 cm^{-1} . Für $n = 1$ ist ein schwaches Depletionsignal sichtbar, das nach ca. $40 \mu\text{s}$ seinen endgültigen Wert erreicht. Das Depletionsignal größerer Cluster steigt bis zu einer Verzögerungszeit von etwa $150 \mu\text{s}$ an und bleibt für größere Verzögerungszeiten konstant. Der langsamere Anstieg des Depletionsignals bei größeren Massen liegt in einer geringen Geschwindigkeit der großen Fragmente begründet. Im Experiment wird der Ionisationslaserpuls um $200 \mu\text{s}$ verzögert zum Anregungslaserpuls eingestrahlt, um den Einfluß der Fragmente auf das Absorptionsspektrum gering zu halten. Er wird für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n < 6$ als vernachlässigbar klein angenommen.

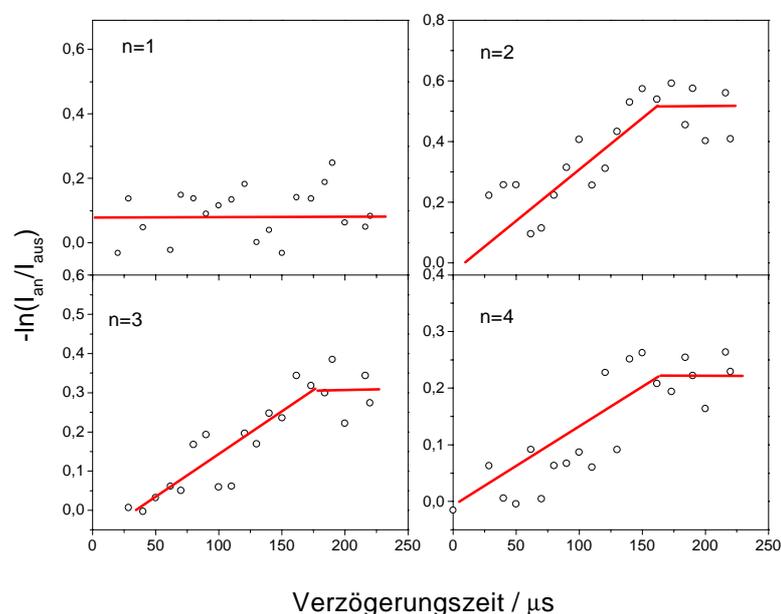


Abbildung 6.4: Abhängigkeit des Depletionsignals von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Ionisationslaserpuls. Im Experiment wurden $200 \mu\text{s}$ Verzögerungszeit gewählt, da nach diesem Zeitpunkt keine weitere Signaldezimierung auftritt.

6.1.3.2 Fragmentation des ionischen Clusters

Die Fragmentation eines ionischen Clusters stellt eine weitere mögliche Fehlerquelle im Absorptionsspektrum dar. Bei einer Energie des Ionisationsphotons von 4,66 eV beträgt die Überschußenergie im Cluster bis zu 1,4 eV. Würde die gesamte Energie im Komplex deponiert, könnten ab $n \geq 3$ ein Wassermolekül und ab $n \geq 5$ zwei Wassermoleküle abdampfen¹. Hierbei ist nicht die kinetische Energie des bei der Ionisation freiwerdenden Elektrons berücksichtigt. Die Aufnahme von Photoelektronenspektren bei der Ionisation von Natrium-Ammoniak-Clustern mit 4.66 eV zeigt, daß die Photoelektronen nahezu die gesamte Überschußenergie aus dem Cluster eliminieren [Nit93]. Metastabile Zerfälle, wie sie in Natrium-Ammoniak-Komplexen bei verschiedene Photonenenergien von Schulz et al. mit Hilfe eines Reflektron-Time-of-flight-Massenspektrometers beobachtet wurden [SHB97], verfälschen die Ionenspektren hier nicht, da im Rahmen dieser Arbeit ein lineares Time-of-flight-Massenspektrometer benutzt wurde. In diesem werden nur Zerfälle auf der Masse des Fragmentions in der Abzugsregion beobachtet. Die Massenpeaks der Cluster weisen keine fragmenttypischen Verbreiterungen (Schultern) auf. Einige Punkte im Spektrum werden mit Photonen geringerer Energie (3.46 eV) nachgemessen und die Depletionsignale stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Aus diesen Gründen wird auch hier ein vernachlässigbar kleiner Einfluß der Fragmentation angenommen.

6.1.4 Diskussion der Absorptionsspektren

In Abbildung 6.5 sind die Energie des Fußpunkts und die Energie der maximalen Absorption in Abhängigkeit vom inversen Clusterradius aufgetragen.

Der Wert der maximalen Absorption ist mit Fehlerbalken versehen. Die Meßgenauigkeit des Ionensignals beträgt ca. 10 % und nimmt für Cluster mit $n \geq 7$ aufgrund des geringeren Ionensignals zu. Die Übergangsenergie maximaler Absorption der kleinen Cluster fällt von 2,1 eV im Natriumatom auf 1,17 eV für $n = 3$ ab. Ab $n = 5$ nimmt die Energie dieser Übergänge mit ansteigender Clustergröße bis auf einen Wert von 1,31 eV für $n = 12$ zu. Die Übergangsenergie hydratisierter Elektronen in der Flüss-

¹In Anhang A sind die Ionisationspotentiale und die Dissoziationsenergien der ionischen Clustern angegeben.

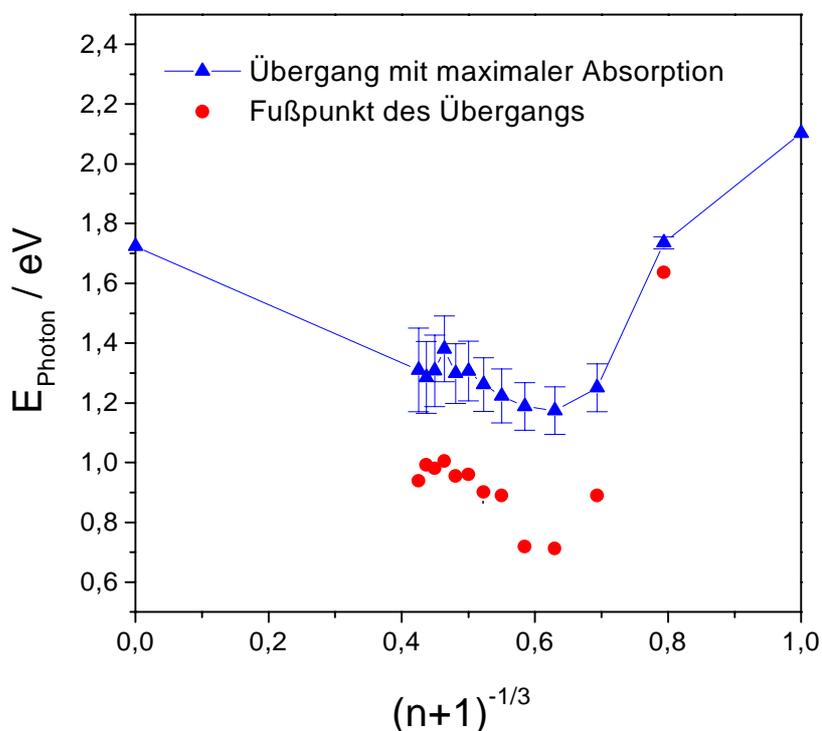


Abbildung 6.5: Auftragung der adiabatischen und vertikalen $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ Übergangsenergie in Abhängigkeit von dem inversen Clusterradius. Die Balken an den Meßpunkten des vertikalen Übergangs geben das Fehlerintervall an. Der adiabatische Übergang konnte von $n = 2$ bis 10 bestimmt werden. Die Anregungsenergie sinkt für kleine Cluster vom reinen Natriumatom ausgehend rapide ab, und steigt ab $n = 4$ deutlich sichtbar wieder an. Der Wert für die Flüssigkeit wurde der Literatur entnommen (s. Text).

sigkeit beträgt 1,72 eV [Sch68] und ist ebenfalls in Abbildung 6.5 bei $(n + 1)^{-1/3} = 0$ aufgetragen. Der Anstieg der Übergangsenergie mit der Clustergröße ab $n = 5$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit diesem Wert, da eine Annäherung an die spektroskopischen Eigenschaften des Elektrons in der Flüssigkeit mit ansteigender Clustergröße erwartet wird. Der Fußpunkt der Absorptionsspektren verhält sich in Abhängigkeit von der Clustergröße ähnlich wie die Übergangsenergie des Absorptionsmaximums. Seine Energie nimmt stark mit der Größe von 1,63 eV ($n = 1$) auf 0,71 eV für $n = 3$ ab. Für größere Komplexe steigt die Energie des Fußpunkts mit zunehmender Clustergröße an und erreicht einen Wert von 0,93 eV für $n = 12$.

Die Energie am Fußpunkt ist bei allen untersuchten Komplexen um einige 100 meV

geringer als die Übergangsenergie im Absorptionsmaximum. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied ist eine starke Änderung der Geometrie des angeregten \tilde{A} -Zustands im Vergleich zum Grundzustand. Nach dem Franck-Condon-Prinzip ergeben sich unterschiedliche Intensitätsverteilungen der Übergänge je nach Geometrieänderung bei der Anregung. Bleibt die Geometrie des Clusters bei der Anregung erhalten, so ist der Übergang von E'' mit $\nu'' = 0$ nach E' mit $\nu' = 0$ am intensivsten. Ändert sich die Geometrie und sind damit die Potentialkurven von E'' und E' zueinander verschoben, kann der Zustand E' mit $\nu' = 0$ nicht mehr mit einem vertikalen Übergang erreicht werden. Ein Übergang in ein höheres Schwingungsniveau besitzt die größte Intensität. Eine weitere Ursache für den erheblichen Unterschied der Energie des Fußpunkts und der Energie des Übergangs maximaler Intensität könnte die Präsenz mehrerer Strukturisomere im Molekularstrahl sein. Die Energie des Fußpunkts entspricht in diesem Fall dem Einsatz des Absorptionsspektrum des Strukturisomers mit der niedrigsten Absorptionsenergie, während die Übergangsenergie maximaler Intensität sich aus der Überlagerung der Absorptionsspektren aller Strukturisomere zusammensetzt.

Auffallend groß ist die Differenz zwischen Fußpunkt und der Übergangsenergie maximaler Intensität für die Cluster mit $n = 2, 3$ und 4 (vergleiche Abbildung 6.5); es liegt damit nahe für diese Komplexe Strukturisomere im Molekularstrahl zu vermuten. Die Temperatur kleiner Cluster ist aufgrund des „evaporative cooling“ etwas höher als in großen Clustern [Klo85, Klo87], auch diese Aussage spricht für Strukturisomere vor allem bei kleinen Clustergrößen.

Bemerkenswert ist die breite und relativ schwache Absorption des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes in einem Spektralbereich von 6000 cm^{-1} bis 13200 cm^{-1} . Der Verlauf des Spektrums in diesem Bereich kann durch zwei Gaußfunktionen wiedergegeben werden, deren Maxima der Energie von den Obertonanregungen im Wassermolekül bei $8800 \text{ cm}^{-1}(2\nu + \delta)$ und $12200 \text{ cm}^{-1}(3\nu + \delta)$ entsprechen [BSS00]. ν bezeichnet hierbei die Streckschwingung und δ die Biegeschwingung im Wassermolekül. Da der Absorptionsquerschnitt für eine reine Obertonanregung im Wassermolekül typischerweise um einige Größenordnungen geringer ist, als der hier beobachtete, könnte die erhöhte Absorption durch eine Kopplung des elektronisch angeregten Zustands an die Oberton-schwingung des Wassermoleküls verursacht werden. Eine erhöhte Absorption nahe der Energie eines Obertons des Solvatmoleküls wurde bereits bei spektroskopischen Untersuchungen zum \tilde{A} -Zustand an Natrium-Ammoniak-Clustern beobachtet, und als eine

starke Kopplung des elektronisch angeregten Zustands des Natriumatoms mit einem Vibrationszustand der umliegenden Solvatmolekülen interpretiert [BHS98]. Die Kopplung mit dem Oberton des Ammoniakmoleküls ($3v$) tritt ab einer Clustergröße von $n \geq 3$ auf, und sie konnte durch einen Vergleich der Absorptionsbande der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - mit $\text{Na}(\text{D}_3\text{N})_n$ -Cluster zugeordnet werden. Ein Austausch der hydratisierten Moleküle durch deuterierte Moleküle verändert die elektronische Struktur des Clusters nicht, während die Vibrations- und Rotationsbewegungen aufgrund der größeren Masse stark beeinflusst werden.

Abbildung 6.6 zeigt die Energie der Obertonanregungen $3v$ und $4v$ des Wassermoleküls und die Absorptionsbande des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Clusters, der beispielhaft für die Größe $n \geq 4$ ausgewählt wurde. Es wird eine starke Absorption der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe

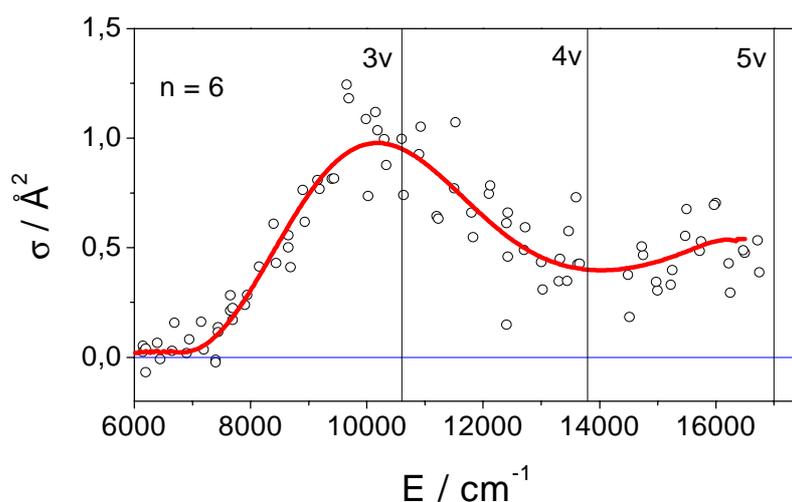


Abbildung 6.6: Vergleich der $3v$ und $4v$ Obertonanregung des Wassermoleküls mit dem Absorptionsspektrum des Clusters der Größe $n=6$. Im Bereich der $3v$ Schwingung wird eine starke Absorption des Clusters verzeichnet, eine starke nichtadiabatische Kopplung, wie sie in $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern mit $n > 3$ beobachtet wird, ist auch hier denkbar, kann aber ohne Kenntnis der Absorptionsbanden der deuterierten Cluster nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Werte der Obertonanregung $3v$ und $4v$ sind entnommen aus [BSS00].

nahe der Obertonanregung $3v$ beobachtet, die auf eine nichtadiabatische Kopplung hindeuten kann. Eine eindeutige Zuordnung kann jedoch nur durch einen Vergleich des Absorptionsbande der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - mit der der $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster getroffen werden. Letztere liegen noch nicht vor. Eine erhöhte Absorption im Bereich des 4. Obertons

der Streckschwingung wird nicht beobachtet.

Für Cluster mit $n \geq 4$ deutet sich ein zweites Absorptionsmaximum bei 16000 cm^{-1} an. Hier könnte es sich schon um den Übergang in den nächst höheren elektronisch angeregten Zustand handeln. Der $3s \rightarrow 4s$ Übergang im Natriumatom ist optisch verboten, diese Regel wird jedoch für den $\tilde{X} \rightarrow \tilde{C}$ -Übergang im Cluster mit seiner zunehmenden Größe abgeschwächt [Sch98c]. Die $3s \rightarrow 3p$ Übergangsenergie im Natriumatom beträgt $2,1 \text{ eV}$ und die des $3s \rightarrow 4s$ ist $3,2 \text{ eV}$ [Hin72]. Die spektroskopische Untersuchung des \tilde{A} -Zustands zeigte eine starke Abnahme der Anregungsenergie mit der Größe für Komplexe mit $n \leq 3$. Vorausgesetzt das Energieniveau des \tilde{C} -Zustands nimmt ebenso mit der Clustergröße ab, so ist seine Beobachtung für Komplexe mit $n \geq 3$ in dem hier untersuchten Spektralbereich möglich.

Um die experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen vergleichen zu können, werden im folgenden die Begriffe adiabatischer Übergang und vertikaler Übergang eingeführt. Als adiabatischer Übergang wird in der Molekülphysik ein Übergang von einem elektronischen Zustand E'' mit der Vibrationsanregung $\nu'' = 0$ zu einem elektronisch höheren angeregten Zustand E' mit $\nu' = 0$ bezeichnet. Dem entspricht der Fußpunkt des Absorptionsspektrums, vorausgesetzt die Cluster befinden sich vor der Anregung im Vibrationszustand $v = 0$. Die Temperatur der untersuchten Komplexe wird im Vergleich mit ähnlichen Clusterquellen zu 150 bis 200 K abgeschätzt [Buc, BLB00, Vac99]. Ein typischer Werte für intermolekulare $\text{Na-H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$ -Vibrationen im Cluster ist 150 cm^{-1} [MN97, Sch87]. Die Cluster befinden sich also mit hoher Wahrscheinlichkeit in einem Vibrationszustand $n = 1$ oder 2 . Aufgrund der Übergänge von E' mit $\nu' = 1$ bzw. 2 nach E'' mit $\nu'' = 0$ („hot bands“) entspricht der Fußpunkt hier nicht genau dem adiabatischen Übergang, wird jedoch als gute Näherung desselben im folgenden benutzt.

Der vertikale Übergang wird im folgenden dem Übergang größter Absorption im Spektrum zugeordnet. Dabei ist zu beachten, daß bei mehreren Strukturisomeren im Molekularstrahl sich das experimentell bestimmte Absorptionsspektrum aus der Superposition der Absorptionsbande aller vorkommenden Strukturisomere zusammensetzt.

6.2 Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen

K. Hashimoto berechnete kürzlich die Geometrie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 1 - 8$ mit der Hartree-Fock Methode. Darauf basierend wird die vertikale Übergangsenergie $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ für eine Anregung mit einem Photon bestimmt [Has]. Die neuen Rechnungen zur Geometrie der Komplexe sind gegenüber den früheren Rechnungen mit umfangreicheren Basissätzen durchgeführt worden [HM94]. Ein Vergleich der Rechnungen mit den experimentellen Daten wird im folgenden gegeben.

Die experimentelle und theoretische Übergangsenergie ist in Abbildung 6.7 aufgetragen. Sie wurde für verschiedene Geometrien berechnet. Um die Genauigkeit der

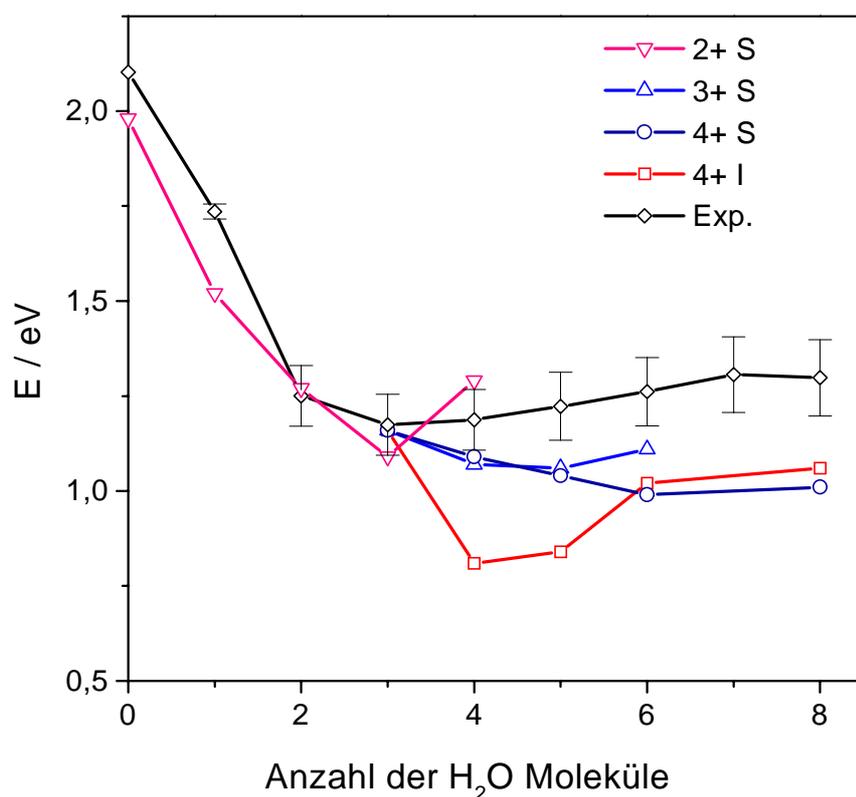


Abbildung 6.7: Vergleich der experimentelle bestimmten Übergangsenergie mit Rechnungen von Hashimoto und Mitarbeitern. Die Rechnungen wurden für verschiedene Geometrien durchgeführt. Es wird zwischen „Interior“ (I) und „Surface“ Komplexen (S) unterschieden; diese Bezeichnung bezieht sich auf die Position des Natriumatoms im Cluster. Die Zahlen 2+, 3+ und 4+ geben die Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvatschale an.

verwendeten Methode abschätzen zu können, ist auch der berechnete $s \rightarrow p$ Übergang im reinen Natriumatom in Abbildung 6.7 aufgetragen. Die berechnete Energie des $s \rightarrow p$ Übergangs liegt mehr als 100 meV unter dem experimentellen Wert, was auf eine Unterbewertung der Übergangsenergie mit der Hartree-Fock-Methode schließen läßt. Diese Einschätzung wird in Experimenten an anionischen $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}^-(\text{NH}_3)_n$ -Komplexen bestätigt, deren Übergangsenergie in den \tilde{A} -Zustand des neutralen Clusters von Hashimoto und seinen Mitarbeitern mit dieser Methode um einige 100 meV unterschätzt wurde [HKD00, HKM00]. Die berechnete Übergangsenergie des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes ist um 200 meV geringer als die experimentell bestimmte. Theorie und Experiment sind für Komplexe der Größe $n = 2$ und 3 für die Strukturisomere mit niedrigster Bindungsenergie in sehr guter Übereinstimmung.

Die Rechnungen ergeben für Komplexe der Größe $n \geq 4$ Strukturisomere mit „Interior“ (I) und „Surface“ (S) Geometrie. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die Position des Natriumatoms im Zentrum des Clusters (I) oder auf der Oberfläche (S). Die Geometrie der Komplexe mit „Surface“ Geometrie wird zusätzlich nach der Anzahl ihrer Wassermoleküle in der ersten Solvatschale unterschieden, z. B. gibt der Index 2+ an, daß sich zwei Wassermoleküle in der ersten Schale befinden. Für $n \geq 4$ steigen die experimentell bestimmte Übergangsenergie an. Die für Oberflächenkomplexe mit vier Wassermolekülen in der ersten Solvatschale (4+ S) berechnete Energie nimmt kontinuierlich mit der Clustergröße ab und kann die experimentellen Resultate für $n \geq 6$ nicht zufriedenstellend wiedergeben. Die Übergangsenergie berechnet für Oberflächenkomplexe mit drei Wassermolekülen in der ersten Solvatschale (3+ S) stimmt mit dem experimentellen Wert bis $n = 6$ sehr gut überein. Sie erreicht in Komplexen der Größe $n = 4$ ihr Minimum und steigt für $n = 6$ leicht an. Die berechneten Werte liegen um weniger als 0.15 eV unterhalb der gemessenen Werte. Für Komplexe der Größe $n = 8$ mit einer 3+ Geometrie wurde eine kleine Bindungsenergie berechnet, so daß die Existenz dieses Strukturisomers im Molekularstrahl unwahrscheinlich ist. Für Cluster der Größe $n \geq 4$ mit „Interior“-Geometrie, bei der sich das Na^+ -Ion im Zentrum des Clusters befindet, wurde die niedrigste Bindungsenergie² berechnet. Die Übergangsenergie eines Komplexes dieser Geometrie besitzt bei $n = 4$ und 5 ihren minimalen Wert. Die berechneten Werte weichen um 400 meV von den experimentellen

²Es ist zu beachten, daß die Bindungsenergie in dieser Arbeit mit negativen Zahlenwerten angegeben wird.

Werten ab und liegen damit außerhalb des Fehlerintervalls. Ab $n = 5$ steigt die Übergangsenergie dieser Strukturisomere mit der Clustergröße an und die Differenz zu dem experimentellen Wert wird geringer. Das Ansteigen der Übergangsenergie für $n = 6$ und 8 ist in qualitativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Aus den vorhergehenden Betrachtungen wird für Cluster der Größe $n \geq 6$ vorwiegend auf eine „Interior“ Geometrie geschlossen.

Die Strukturisomere und ihre Bindungsenergie werden im folgenden genauer betrachtet. Für den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Cluster wurde nur eine stabile Geometrie mit $\text{Na}-\text{OH}_2$ Bindung berechnet. Für einen Komplex der Größe $n = 2$ ergibt die Rechnung zwei Strukturisomere mit einer Differenz ihrer Bindungsenergie von nur 21 meV, die in Abbildung 6.8 dargestellt sind. In dem einen Strukturisomer sind beide Wassermoleküle an das Natrium gebunden und bilden dabei einen Winkel von 73° , die Wassermoleküle stabilisieren sich durch eine Wasserstoffbrückenbindung. Die berechnete Übergangsenergie in diesem Komplex (2a) stimmt mit 1,27 eV sehr gut mit dem experimentellen Resultat überein. Im zweiten Komplex ist nur ein Wassermolekül an das Natriumatom gebunden und die Übergangsenergie beträgt 1,44 eV. Aufgrund der spektralen Breite des Absorptionsspektrum und des geringen Energieunterschieds der Isomere ist die Präsenz beider Strukturisomere im Molekularstrahl sehr wahrscheinlich.

In Abbildung 6.8 sind außerdem die Strukturisomere und das Absorptionsspektrum für Cluster der Größe $n = 3$ dargestellt. Im $3 + 0$ Komplex (3a), in dem alle Wassermoleküle an das Natriumatom gebunden sind, beträgt die Übergangsenergie 1.16 eV. Der $2 + 1$ Komplex (3b), in dem zwei Wassermoleküle die erste Solvatschale bilden und ein weiteres Molekül durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen an die Moleküle der ersten Schale gebunden ist, besitzt eine Übergangsenergie von 1.09 eV. Die Werte liegen sehr dicht beieinander und können im gemessenen Spektrum nicht unterschieden werden.

Die vertikale Übergangsenergie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Komplexe wurde für vier Strukturisomere berechnet (siehe Abbildung 6.9). Im $4 + 0$ Komplex mit „Interior“ Geometrie ist das Natriumatom von vier Wassermolekülen umgeben, die einen Winkel von 77° bzw. 106° miteinander bilden. Die erste Solvatschale ist in dieser Konfiguration abgeschlossen. Im Absorptionsspektrum ist dieser Beitrag schwach vertreten. Die experimentell bestimmte Energie des Absorptionsmaximums kann durch eine Überlagerung der Spektren der $2 + 2$ und $3 + 1$ Komplexe erklärt werden. Die Übergangsenergie des

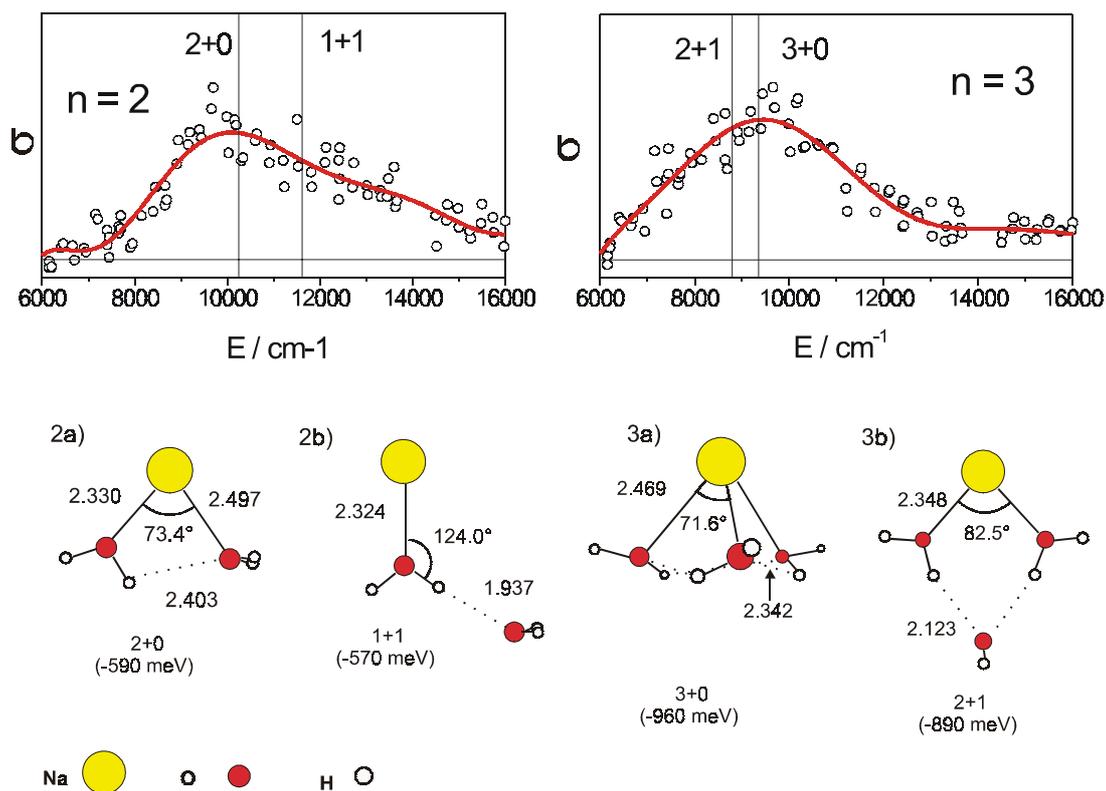


Abbildung 6.8: Darstellung des gemessenen Absorptionsspektrums und der berechneten Strukturisomere des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Komplexes. Die berechnete Übergangsenergie der Isomere ist in den Absorptionsspektren als Linie eingezeichnet. Die absolute Bindungsenergie der Cluster ist in Klammern angegeben. Die Strukturisomere wurden von Hashimoto et al. berechnet. Das Absorptionsspektrum des $n = 2$ Komplexes läuft in der rechten Flanke im Vergleich zu den Spektren der anderen Clustergrößen sehr flach aus, dies deutet auf die Präsenz beider Strukturisomere im Molekularstrahl hin. Für Cluster der Größe $n = 3$ unterscheidet sich die Übergangsenergie der Strukturisomere kaum, so daß keine Aussage bezüglich ihres Vorkommens getroffen werden kann.

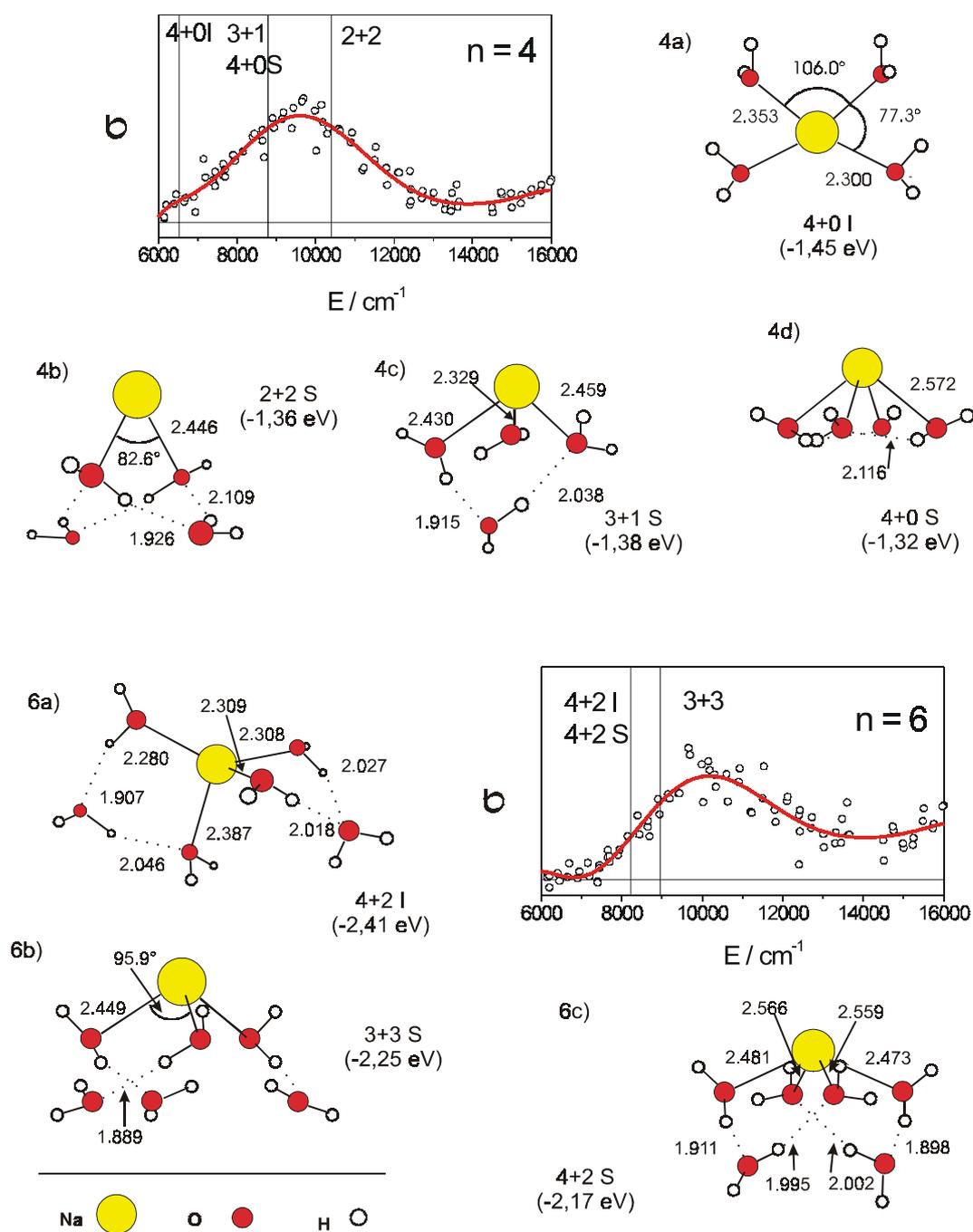


Abbildung 6.9: Darstellung des gemessenen Absorptionsspektrums und der berechneten Strukturisomere der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4^-$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ -Cluster. Die berechnete Übergangsenergie der Isomere ist in dem Absorptionsspektrum als Linie eingezeichnet. Die absolute Bindungsenergie der Cluster ist in Klammern angegeben. Aus den breiten unstrukturierten Absorptionsspektren kann keine Aussage über die Anzahl der Isomere im Strahl getroffen werden.

vierten Strukturisomers $4 + 0$ S kann im Spektrum nicht von der des $3 + 1$ Komplex unterschieden werden. Der $3 + 1$ Komplex sollte jedoch aufgrund seiner niedrigeren Bindungsenergie stärker im Molekularstrahl vertreten sein als der $4 + 0$ S-Komplex.

Die Geometrie der drei berechneten Strukturisomere und das Absorptionsspektrum für Cluster der Größe $n = 6$ sind ebenfalls in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Übergänge der berechneten Strukturisomere können das experimentell bestimmte Absorptionsspektrum nicht beschreiben. Diese Unstimmigkeit zwischen Experiment und Theorie kann in der bereits diskutierten Unterbewertung der verwendeten Rechenmethode der Anregungsenergien begründet liegen.

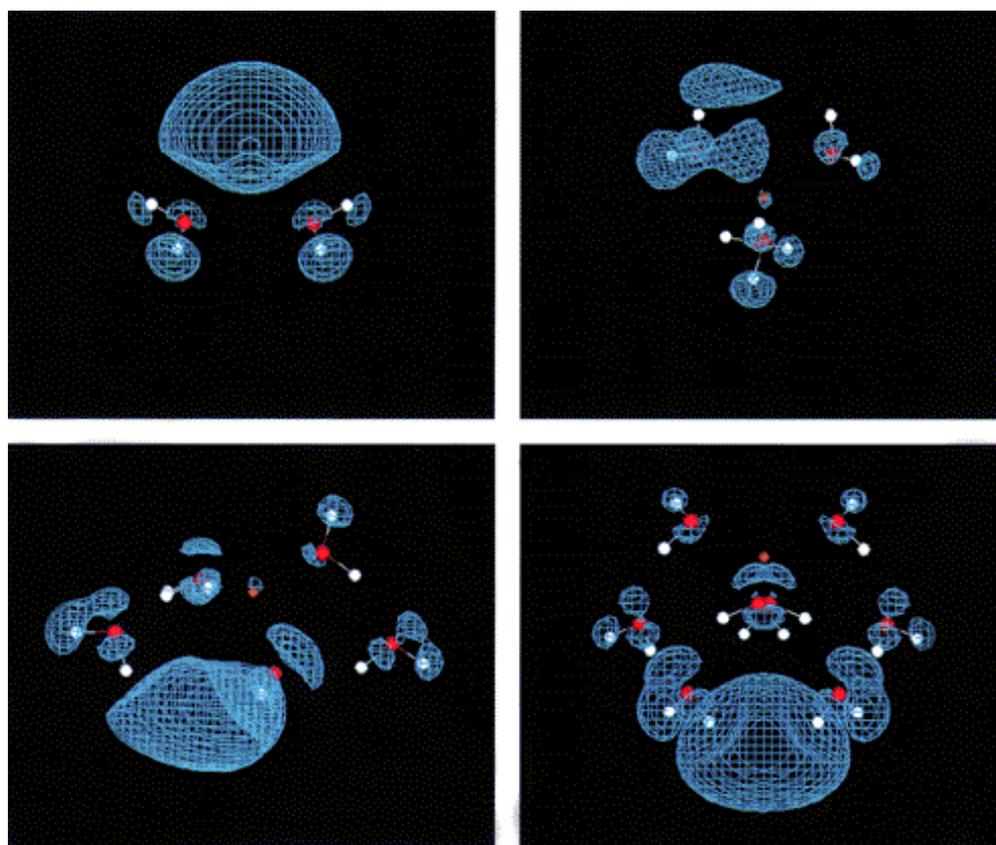


Abbildung 6.10: Konturabbildung der Elektronendichte des Valenzelektrons in $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen mit $n = 2, 4, 6$ und 8 . Das Lithiumatom ist durch die Farbe orange, Sauerstoff- und Wasserstoffatome sind durch die Farben rot und weiss dargestellt. Die Elektronendichte auf der blau dargestellten Fläche entspricht $0.001 \text{ e}/\text{Bohr}$ und wurde von Hashimoto et al. berechnet [HK98].

Eine wichtige Fragestellung bei der Untersuchung von Solvatation im Cluster ist der Aufenthaltsort des Metallvalenzelektrons. Die von Hashimoto und Mitarbeitern berechnete Elektronendichte des Metallvalenzelektrons in $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme kann das Ergebnis auf die hier untersuchten Fälle übertragen werden. In Komplexen der Größe $n \leq 3$ befindet sich das stark delokalisierte Orbital nahe dem Natriumatom auf der den Wassermolekülen abgewandten Seite des Atoms. Dies gilt auch für Cluster $n \geq 4$ mit „Surface“ Geometrie. In Komplexen der Größe $n \geq 4$ mit „Interior“ Geometrie lokalisiert sich das Elektron nah an der Oberfläche des Clusters zwischen zwei Wassermolekülen der äußeren Solvatationsschale.

6.3 Vergleich mit ähnlichen Systemen

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Resultate zum \tilde{A} -Zustand der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster werden mit denen der negativ geladenen Wassercluster, der Lithium-Wassercluster und der Natrium-Ammoniak-Cluster verglichen, um einen Einblick in den Einfluß des solvatisierten Metallatoms und der Solvatmoleküle auf den Solvatationsprozeß zu gewinnen. Die Eigenschaften der oben genannten Systeme sind in Kapitel ?? beschrieben.

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster besitzen ab $n = 4$, also nach Abschluß der ersten Solvatschale, ähnliche Eigenschaften wie negativ geladene Wassercluster. Die Energie der Absorption mit maximaler Intensität steigt mit zunehmendem Clusterradius an.

Die Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe der Größe $n = 1 - 12$ und der anionischen Wassercluster mit $15 \leq n \leq 50$ ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Sie ist für Natrium-Wasser-Komplexe größer als für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ Cluster, was im attraktiven Potential des Natriumionenrumpfes begründet liegt. Der Anstieg der Übergangsenergie in Abhängigkeit von dem inversen Clusterradius ($\propto n^{-1/3}$) der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ($n \geq 5$) verläuft nahezu linear und ist wesentlich geringer als der Anstieg der Übergangsenergie der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster. Bei diesem Vergleich ist allerdings zu beachten, daß unterschiedliche Größenbereiche der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Komplexe untersucht wurden.

Die Energie des Übergangs $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ kleiner Lithium-Wasser-Komplexe mit $n \leq 3$ ist

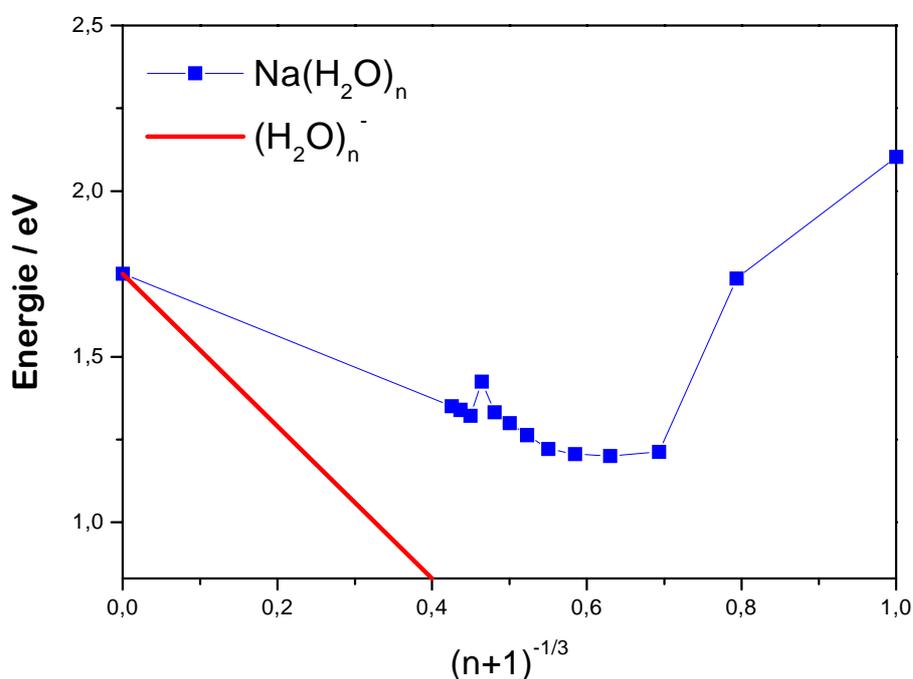


Abbildung 6.11: Vergleich der vertikalen $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ Übergangsenergie in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen (diese Arbeit) und negativ geladenen Wasserclustern [AJ97]. Für die Mischcluster der Größe $n \geq 5$ steigt die Übergangsenergie mit der Größe an.

nach vorläufigen Resultaten von K. Takasu etwas geringer als der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster. Die Absorptionsbande der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n \geq 4$ hingegen setzt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen bei gleicher Energie ein [Tak98]. Die vertikale Übergangsenergie wurde bisher noch nicht bestimmt. Ein Verhalten unabhängig vom Metallatom in Clustern der Größe $n \geq 4$ wurde bereits bei dem Ionisationspotential dieser Cluster beobachtet (vergl. Abbildung 5.3). Das Potential des Metallionenzentrums wird offensichtlich durch die erste Solvatschale so stark abgeschirmt, daß es die spektroskopischen Eigenschaften des Valenzelektrons nur noch wenig beeinflusst.

Abbildung 6.12 gibt einen Gesamtüberblick über das Ionisationspotential und die Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe. Die Werte der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster sind der Literatur entnommen [NSG92, HHN91, BHS98]. Das Ionisationspotential der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe nimmt ausgehend vom reinen Natriumatom stark mit der Clustergröße ab. In Natrium-Wasser-Clustern sinkt die Ionisationenergie ebenfalls stark mit zunehmender Größe ab, erreicht aber schon ab $n = 4$ den Schwellwert

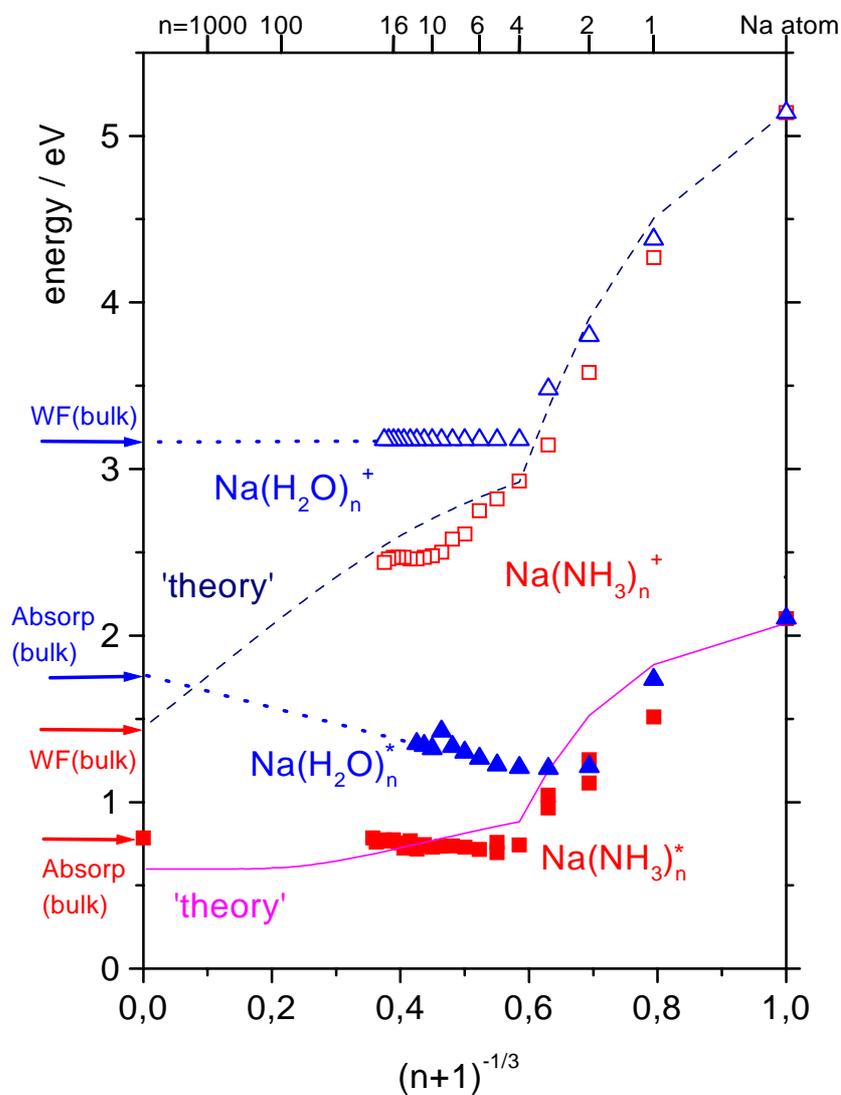


Abbildung 6.12: Vergleich des Ionisationspotentials und der Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster. Die Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ wurde im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Die durchgezogenen Linien wurden mit Hilfe eines in Kapitel 5 beschriebenen Modellpotentials bestimmt. Die Pfeile kennzeichnen die Austrittsarbeit und die Absorptionenergie gelöster Elektronen in der Flüssigkeit. Obwohl es sich bei beiden Systemen um die Solvatation von Natrium in einem polaren Lösungsmittel handelt, zeigen die Komplexe unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften.

der Photoemission in der Lösung und bleibt für größere Komplexe konstant. Die Anregungsenergie des ersten elektronisch angeregten Zustands fällt in beiden Systemen ausgehend vom reinen Natriumatom stark ab. Die Anregungsenergie der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \geq 4$ entspricht der des ammonisierten Elektrons und bleibt konstant. In $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 3 - 5$ ist die Übergangsenergie am geringsten und sie steigt für Komplexe mit $n \geq 5$ mit der Größe an. Dieser Anstieg ist in guter Übereinstimmung mit der Anregungsenergie hydratisierter Elektronen in der Flüssigkeit. Unterschiedliche spektroskopischen Eigenschaften der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster treten ab einer Größe von $n = 4$ auf. Dies erscheint zunächst erstaunlich, da für beide Komplexe die „Interior“ Geometrie als die Konfiguration minimaler Energie mit der Hartree-Fock-Methode berechnet wurde [Has, HM95]. Sowohl das NH_3 - als auch das H_2O -Molekül ist polar, und beide Moleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen im Cluster aus. Das Dipolmoment des Wassermoleküls ($\mu = 1.84 \text{ D}$) ist etwas größer als das des Ammoniakmoleküls ($\mu = 1.47 \text{ D}$). Aber trotz der ähnlichen Eigenschaften von NH_3 - und H_2O -Molekülen zeigt Hashimoto et al. in seinen Rechnungen, daß der Solvatationsprozeß des Valenzelektrons in den Komplexen mit $4 \leq n \leq 8$ unterschiedlich verläuft. Während in Metall(Wasser) $_n$ -Komplexen ($n > 4$) mit „Interior“ Geometrie das Valenzelektron hauptsächlich zwischen zwei Molekülen der zweiten Solvatationsschale lokalisiert ist, ist das Orbital des Valenzelektrons in dem Metall(Ammoniak) $_n$ -Cluster wesentlich ausgehnter, das Elektron besitzt hier die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des Natriumatoms und der Stickstoffatome [Has, HM95].

In Abbildung 6.13 sind die Absorptionsspektren der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe der Größe $n = 1 - 4$ aufgetragen. Das Spektrum des Natrium(Ammoniak)-Clusters zeigt aufgelöste Absorptionslinien, wohingegen die Absorption des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexes vergleichsweise breit ist, und auch mit einer kleineren Schrittweite der Anregungswellenlänge experimentell nicht aufgelöst werden konnte. Insgesamt sind die Absorptionsspektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe spektral breiter und unstrukturierter als die der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster, obwohl die Clustertemperatur in beiden Fällen vergleichbar ist. Der Absorptionsquerschnitt im Maximum ist wesentlich geringer als der der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe, was die experimentellen Schwierigkeiten bei der Untersuchung des \tilde{A} -Zustands mit dem für Metall-Ammoniak-Cluster verwendeten experimentellen Aufbau erklärt. Erst die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute, verbesserte Clusterquelle ermöglicht die vorgestellten Untersuchungen. Die spektroskopischen Ei-

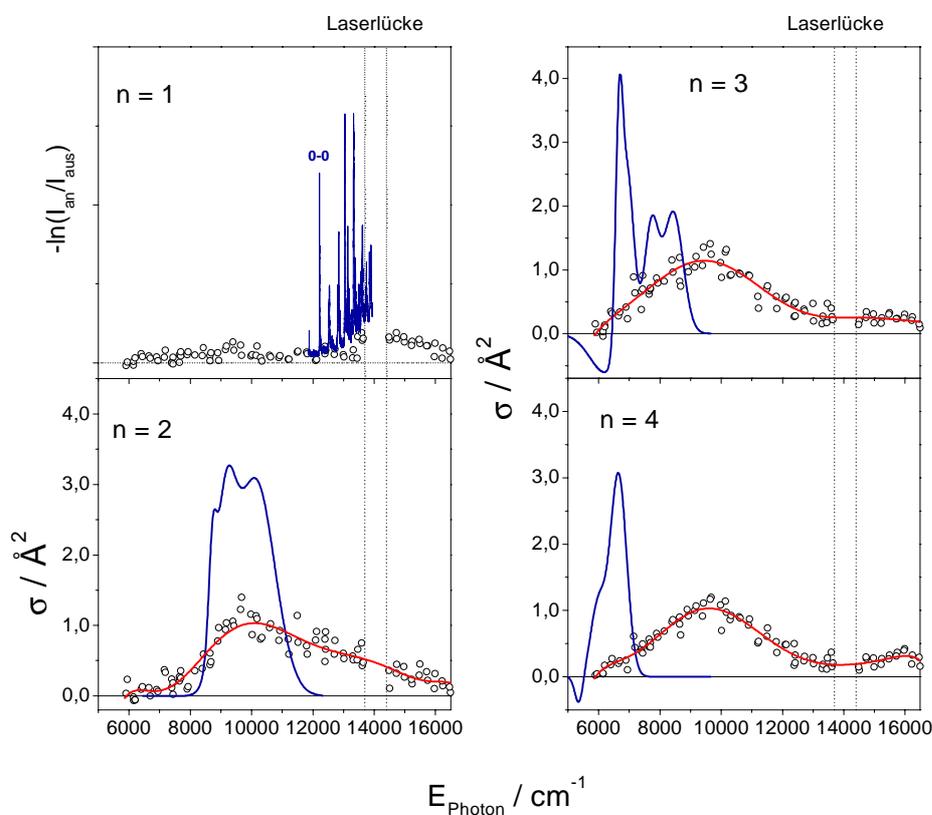


Abbildung 6.13: Vergleich der Absorptionsspektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe, dargestellt durch die Meßpunkte und eine angepaßte Funktion, und der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster (nur die durchgezogene Linie) [BHS98]: Die Absorptionsspektren der Natrium-Wasser-Komplexe sind spektral breiter und der Absorptionsquerschnitt im Maximum ist ca. um einen Faktor von drei geringer als in Natrium-Ammoniak-Clustern.

genschaften verhalten sich ähnlich zu denen der Elektronen in der Flüssigkeit. Die spektrale Breite der Absorption hydratisierter Elektronen ist ebenfalls wesentlich größer als die der ammonisierten Elektronen (vergleiche Abbildung 5.1). Die Form des Spektrums und der Absorptionsquerschnitt wird also schon in sehr kleinen Komplexen ($n = 1, 2$) vorwiegend von den Eigenschaften des Solvatmoleküls geprägt. Die Spektren der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster der Größe $n \geq 3$ weisen eine starke Absorption im Bereich einer Obertonvibration des Ammoniakmoleküls bei ca. 6600 cm^{-1} (0.82 eV) auf, die als eine starke nichtadiabatische Kopplung interpretiert wurde [BHS98]. Die $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern absorbieren ebenfalls sehr stark nahe der Obertonanregung 3ν , die auf eine Kopplung des elektronischen Zustands mit einem Vibrationszustand der Wassermole-

küle hindeuten kann (vergleiche Abschnitt 6.1.4).

