

Kapitel 7

Dynamik des \tilde{A} -Zustands

Die spektroskopischen Eigenschaften des elektronischen \tilde{A} -Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 1 - 12$ wurden in Kapitel 6 dargestellt. In den dort vorgestellten Untersuchungen zeigte sich, daß die Komplexe nach elektronischer Anregung fragmentieren. Es konnte aber keine Aussage über den zur Fragmentation führenden Mechanismus getroffen werden. Eine Untersuchung der Dynamik des \tilde{A} -Zustands gibt Einblick in die Umverteilung der Energie in Solvat-Solvent-Komplexen nach elektronischer Anregung. Von besonderem Interesse ist dabei der Vergleich zwischen den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Clustern. Eine Deuterierung verändert die elektronische Struktur des Clusters nicht, wohingegen die Vibrations- und Rotationsbewegung aufgrund der größeren Masse beeinflußt werden. In Abbildung 7.1 sind das Energieniveau und das Absorptionsmaximum des \tilde{A} -Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1 - 10$ in einem Energiediagramm dargestellt. Die Längen der eingezeichneten Pfeile entsprechen der Energie von Pump- und Probepuls.

7.1 Messungen mit einer Laserpulsdauer von 200 fs

Die Dynamik des \tilde{A} -Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe wird mit der Methode der Pump-Probe-Spektroskopie untersucht. Das verwendete Quantronix Lasersystem ist von 760 nm bis 840 nm durchstimmbare und die Dauer der Laserpulse beträgt ca. 200 fs. Die Grundwelle des Systems wird zur Anregung (Pump) und die 2. Har-

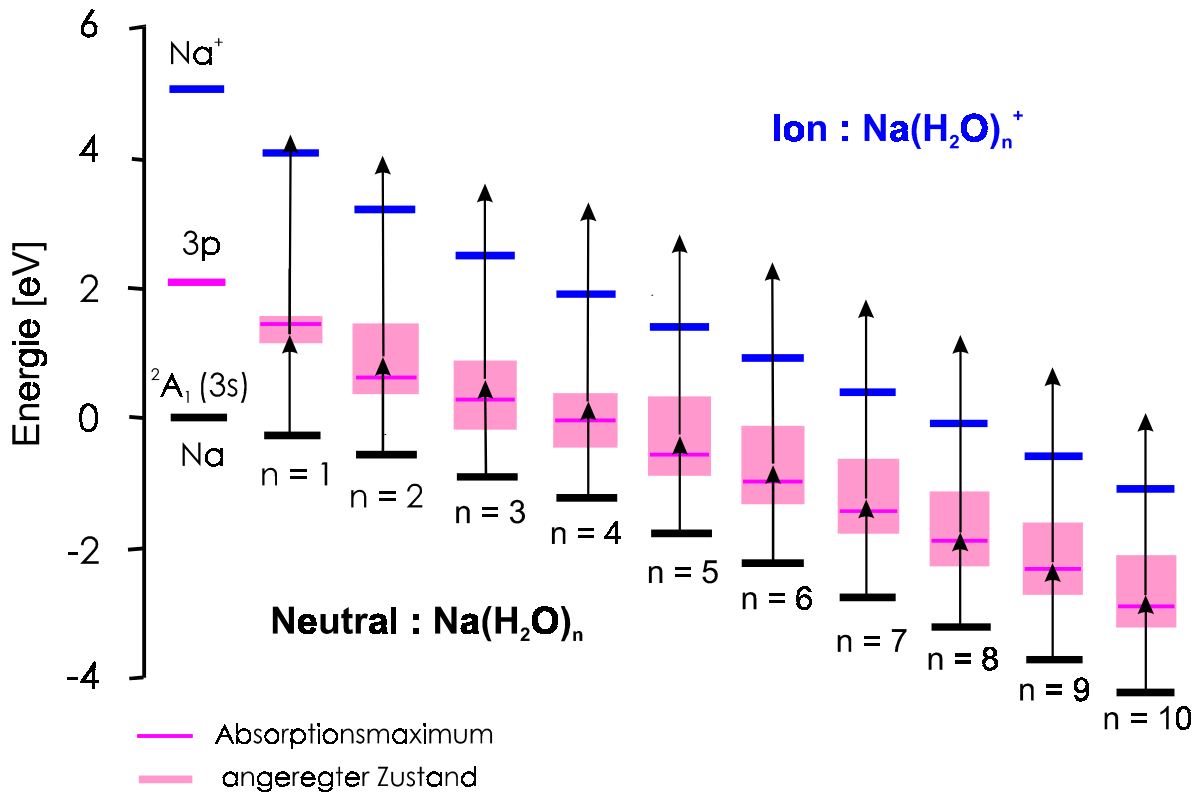


Abbildung 7.1: Energiediagramm des \tilde{A} -Zustands in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 0 - 10$. Der Grundzustand der neutralen Cluster ist unter Berücksichtigung der Bindungsenergie aufgetragen. Die Absorptionsbande des \tilde{A} -Zustands wurde im Rahmen dieser Arbeit bestimmt, das Ionisationspotential und die Bindungsenergie sind [NSG92] entnommen. Die Pfeile entsprechen der Energie von Pump- und Probepuls.

monische der Grundwelle zur Ionisation (Probe) der Cluster benutzt. Die typische Pulsenergie während der Messung beträgt $E_{\text{pump}} = 70 \mu\text{J}$ und $E_{\text{probe}} = 35 \mu\text{J}$. Die Lebensdauer der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 1 - 10$ wird mit den Anregungswellenlängen 810 nm (1,53 eV) und 785 nm (1,59 eV) bestimmt.

7.1.1 Zeitkonstante der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe

Der zeitliche Verlauf der Ionensignale der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1$ und 2 ist in Abbildung 7.2 dargestellt. An die Meßwerte wird eine einfach abfallende Exponentialfunktion angepaßt, deren Zeitkonstante die Lebensdauer angibt. Bei einer Anre-

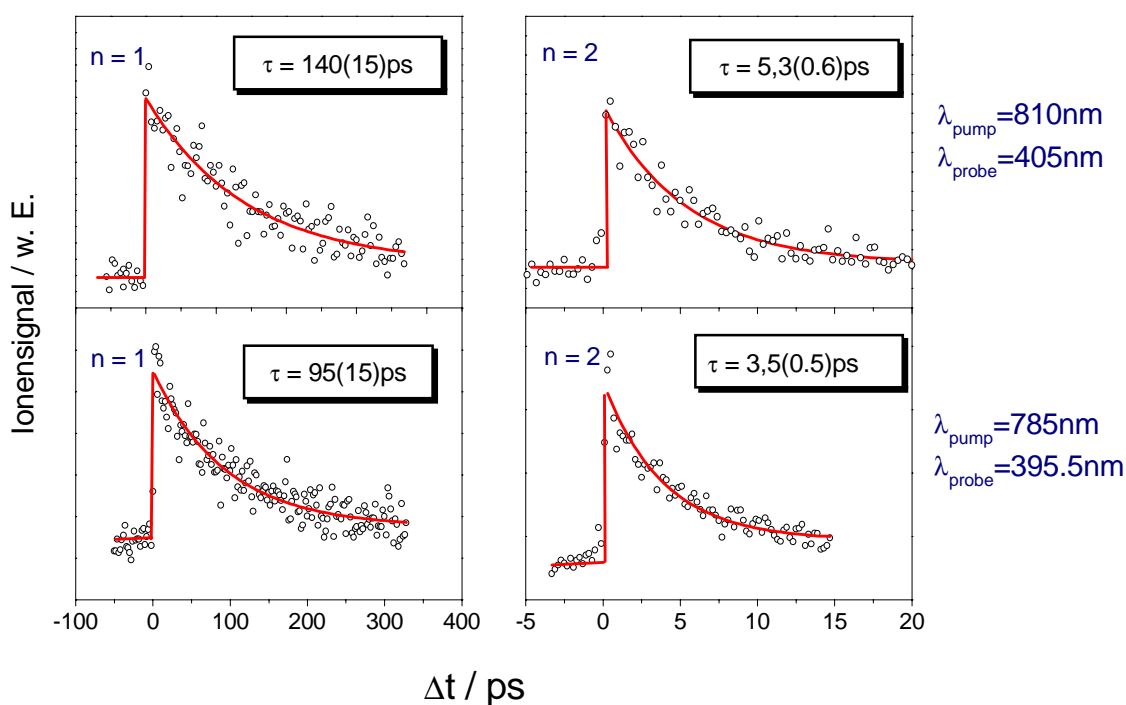


Abbildung 7.2: Ionensignal nach Anregung des \tilde{A} -Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1$ und 2 mit einer Laserpulsdauer von 200 fs: Eine Exponentialfunktion ist an die experimentellen Werte angepaßt, aus deren Zeitkonstante die Lebensdauer bestimmt wird. Die Werte in Klammern geben die Meßgenauigkeit an. Die Lebensdauer nimmt bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 810 \text{ nm}$ stark von 140 ps ($n = 1$) auf 5,3 ps ($n = 2$) ab. Bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 785 \text{ nm}$ ist die gemessene Zeitkonstante tendenziell kürzer als bei Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 810 \text{ nm}$.

gungswellenlänge von 810 nm wird die Zeitkonstante des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes zu 140 ps ermittelt. Diese ist um zwei Größenordnungen geringer als die Lebensdauer des p-Zustands im reinen Natriumatom mit 16 ns. Für Cluster der Größe $n = 2$ verkürzt sich die Zeitkonstante drastisch um einen Faktor von ca. 30. Wird die Anregungsenergie erhöht und Laserpulse mit der Wellenlänge $\lambda_{\text{pump}} = 785 \text{ nm}$ eingestrahlt, beträgt die Lebensdauer des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexes 95 ps, und für $n = 2$ nimmt sie auf 3,5 ps ab. Die Lebensdauer bei Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 785 \text{ nm}$ ist tendenziell geringer als bei Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 810 \text{ nm}$.

Die Messung der Zeitkonstante der größeren Cluster erfordert kleinere Zeitschritte. Zur Auswertung des Pump-Probe-Meßsignals mit einer Zeitkonstanten kleiner als 1 ps

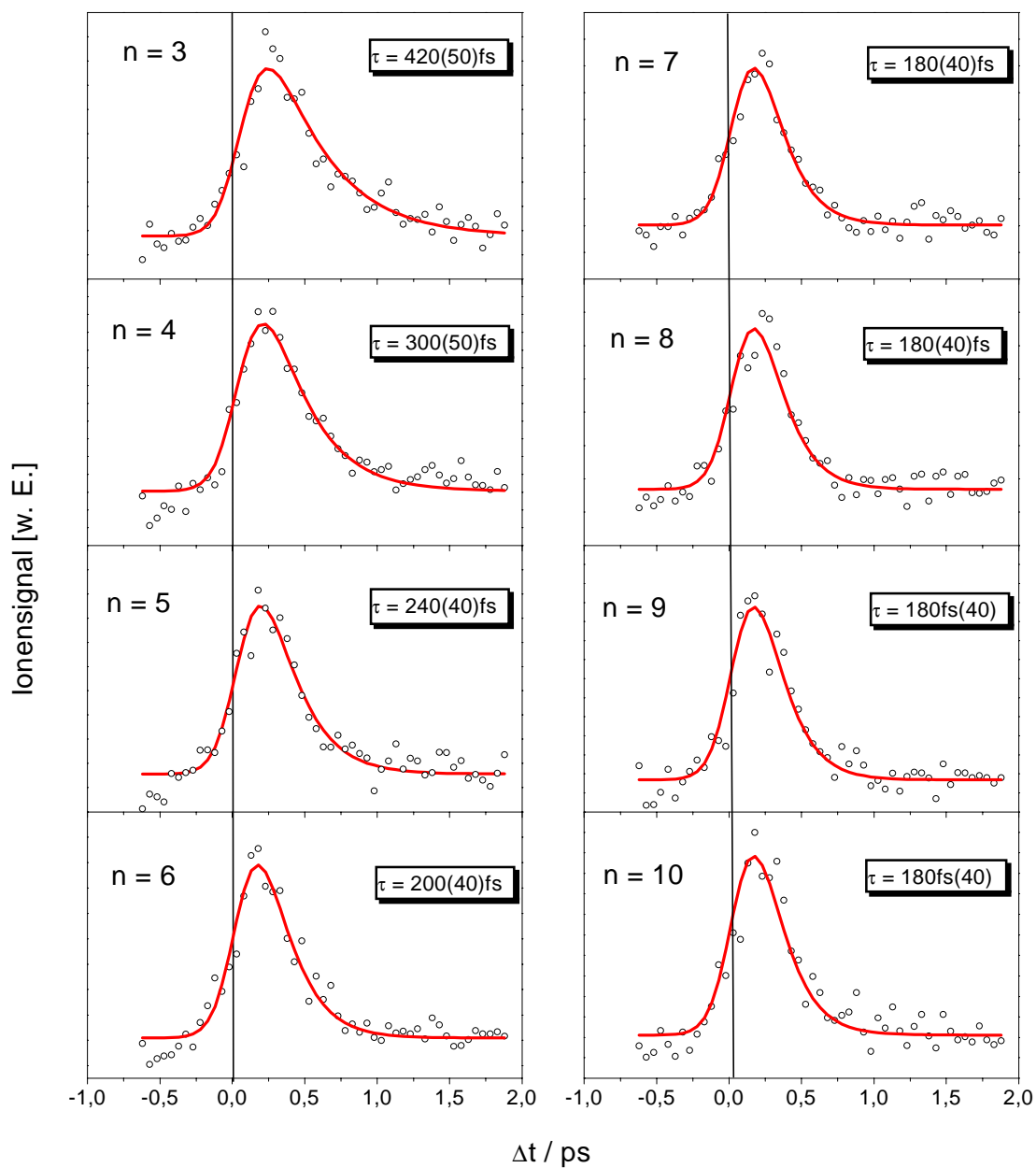


Abbildung 7.3: Pump-Probe-Spektren aufgenommen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen mit $n = 4 - 10$ bei Anregung mit einer Wellenlänge von 810 nm und einer Pulsdauer von 200 fs. Die Lebensdauer nimmt mit zunehmender Clustergröße ab und ist schon ab $n = 7$ mit 180 fs konstant. Zeitkonstanten kleiner als 1 ps werden unter Verwendung der optischen Blochgleichungen bestimmt.

wird das in Kapitel 2 beschriebene Verfahren unter Berücksichtigung der optischen Blochgleichungen benutzt. Die Lebensdauer des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ -Clusters beträgt 420 fs und nimmt damit im Vergleich zu einem Komplex der Größe $n = 2$ um einen Faktor von ca. 10 ab. Für Komplexe der Größe $n = 4$ bzw. $n = 5$ nimmt der Wert der Zeitkonstanten weiter auf 300 fs bzw. 240 fs ab. Ab einer Größe von $n = 6$ ist die Lebensdauer kleiner als 200 fs, und sie bleibt für $n \geq 7$ mit 180 fs konstant.

Pump-Probe-Spektren aufgenommen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 3$ und 4 bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Spektren im linken Teil der Abbildung stellen den zeitlichen Verlauf des Ionensignals von -3 bis 15 ps dar. Deutlich ist ein sehr schneller Zerfall des Ionensignals nahe $\tau = 0$ und ein langsamerer Zerfall für $\tau > 1$ ps erkennbar. Die Messung wird mit einer kleineren Schrittweite wiederholt, um auch den schnellen Zerfall zu erfassen. An das Ionensignal der Cluster mit $n = 3$ kann eine Funktion mit den Zeitkonstanten $\tau_1 = 300$ fs und $\tau_2 = 6.5$ ps angepaßt werden. Für $n = 4$ werden die Zeitkonstanten zu $\tau_1 = 250$ fs und $\tau_2 = 16$ ps bestimmt.

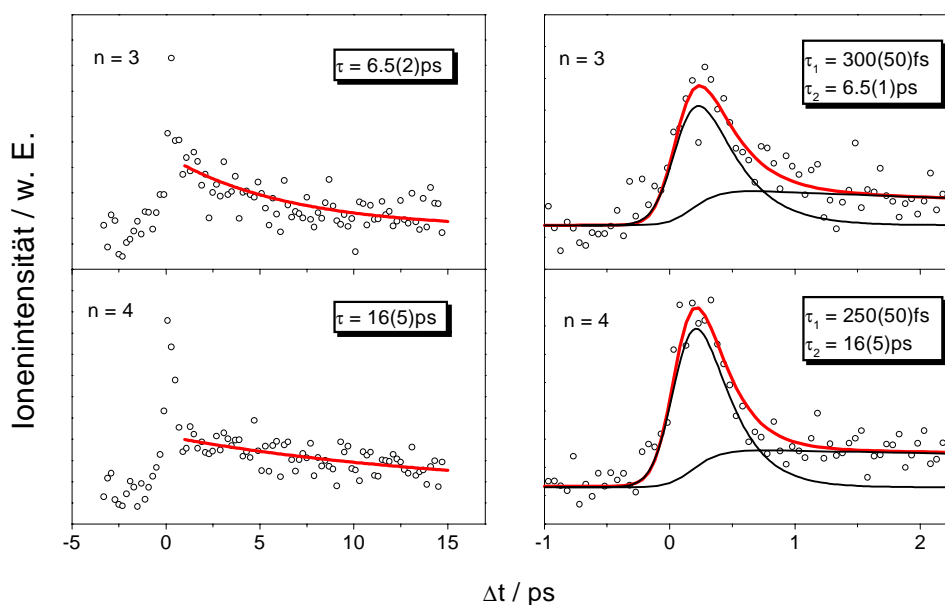


Abbildung 7.4: Pump-Probe-Spektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 3$ und 4: Die Anregungswellenlänge beträgt 785 nm. Deutlich ist aus dem Verlauf des Ionensignals ein Zerfall des angeregten Zustands mit zwei Zeitkonstanten erkennbar.

Bei der gleichen Anregungswellenlänge wird in Komplexen mit $n > 4$ nur *ein* schnell abfallendes Ionensignal beobachtet. Abbildung 7.5 zeigt das Ionensignal der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 5 - 10$. Auch hier nimmt die Lebensdauer mit zunehmender Größe ab und beträgt für Cluster mit $n \geq 9$ konstant 150 fs. Eine konstante Lebensdauer der großen Komplexe ist bereits bei Anregung mit einer Wellenlänge von 810 nm beobachtet worden.

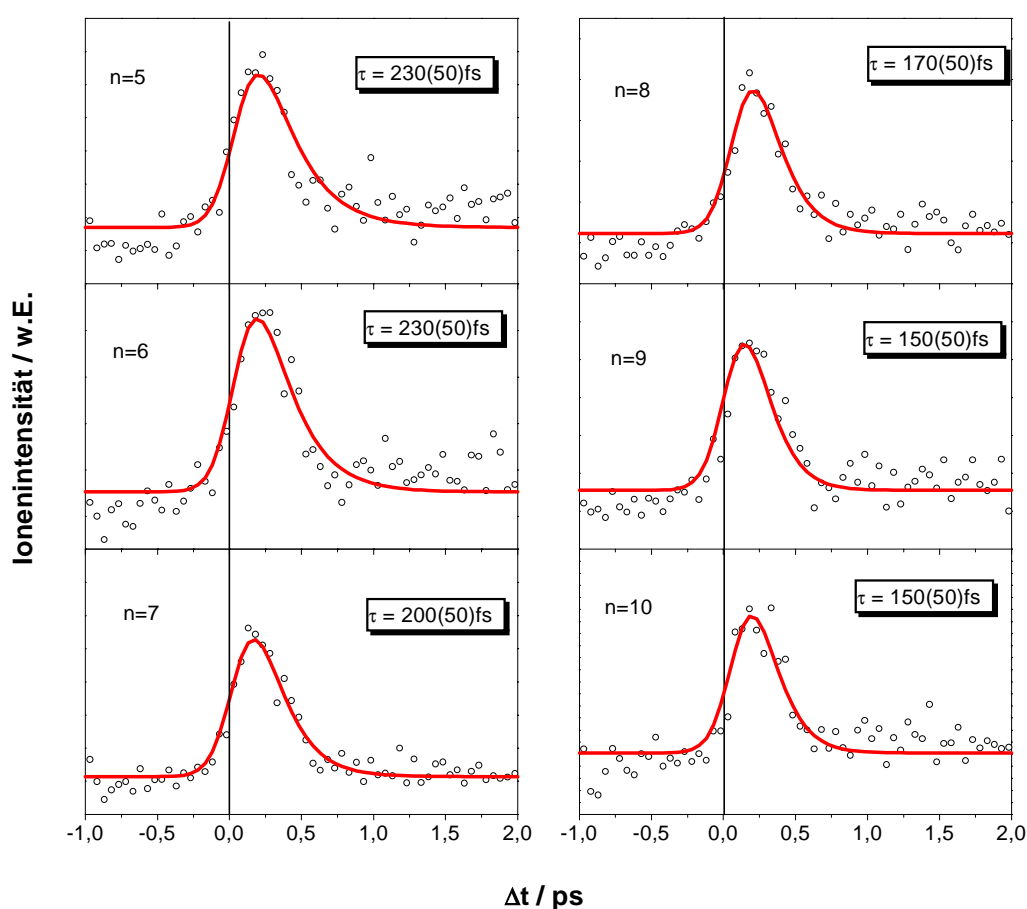


Abbildung 7.5: Verlauf des Ionensignals der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 5 - 10$ und $\lambda_{pump} = 785$ nm: Die Lebensdauer nimmt mit zunehmender Clustergröße ab und ist ab $n = 9$ mit 150 fs konstant. Ein doppelt exponentieller Zerfall, wie er in Komplexen der Größe $n = 3$ und 4 bei Anregung mit dieser Wellenlänge gefunden wurde, kann hier nicht beobachtet werden.

7.1.2 Zeitkonstante der $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Komplexe

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Pump-Probe-Messungen mit einer Wellenlänge $\lambda_{\text{pump}} = 810 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{pump}} = 785 \text{ nm}$ werden auch an deuterierten Clustern durchgeführt. Abbildung 7.6 zeigt die Zeitkonstante der deuterierten Cluster mit $n = 1$ und 2 bei beiden Anregungswellenlängen. Für Cluster der Größe $n = 1$ ist die Lebensdauer größer als 2 ns. Diese Zeitkonstante ist erheblich größer als die der undeuterierten Cluster. Es kann nur ein kurzer Ausschnitt des Zeitverlaufs beobachtet werden, da das Zeitintervall der Messung auf 600 ps hinsichtlich der benutzten Verzögerungseinheit limitiert ist. Ein weiteres experimentelles Problem bei der Bestimmung von Zeitkonstanten im Nanosekundenbereich mit dieser Methode ist eine sehr genaue Justage der Verzögerungseinheit. Die Verfahrstrecke der Einheit beträgt ca. 30 cm. Ist die Einheit nicht exakt justiert, kann dies bei langen Verfahrwegen zu einer veränderten Position eines Laserstrahls führen. Dadurch verändert sich der räumliche Überlapp von Pump-

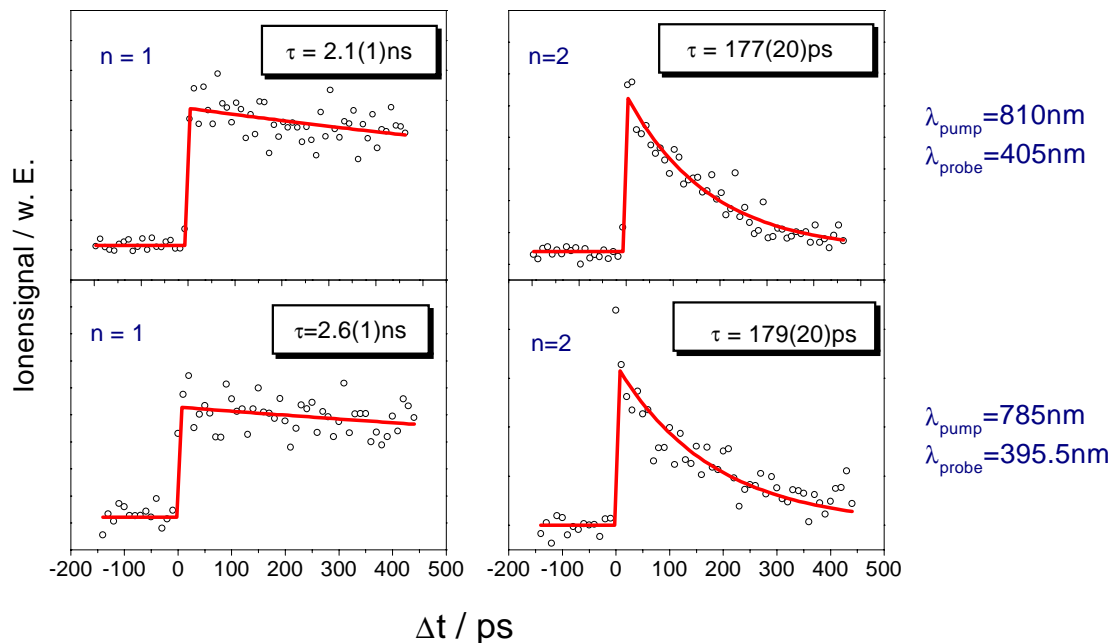


Abbildung 7.6: Pump-Probe-Spektren der $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 1$ und 2: Die Lebensdauer der deuterierten Cluster mit $n = 1$ ist bei Anregung mit beiden Wellenlängen erheblich größer als die der undeuterierten und besitzt einen Wert größer als 2 ns. Im Vergleich dazu nimmt die Lebensdauer in einem Cluster der Größe $n = 2$ um einen Faktor 10 auf 180 ps ab.

und Probe-Strahl und beeinflusst das Ionensignal. Es ist deshalb sinnvoll, die Zeitkonstante des $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})$ -Clusters mit $\tau > 1$ ns abzuschätzen. Im Vergleich dazu nimmt die Lebensdauer in einem Cluster der Größe $n = 2$ um eine Größenordnung ab und beträgt bei Anregung mit $\lambda_{\text{Pump}} = 810$ nm und 785 nm ca. 180 ps.

Die Pump-Probe-Messungen an deuterierten Clustern mit $n = 3 - 10$ sind in Abbildung 7.7 für $\lambda_{\text{Pump}} = 810$ nm dargestellt. Die ermittelte Lebensdauer nimmt

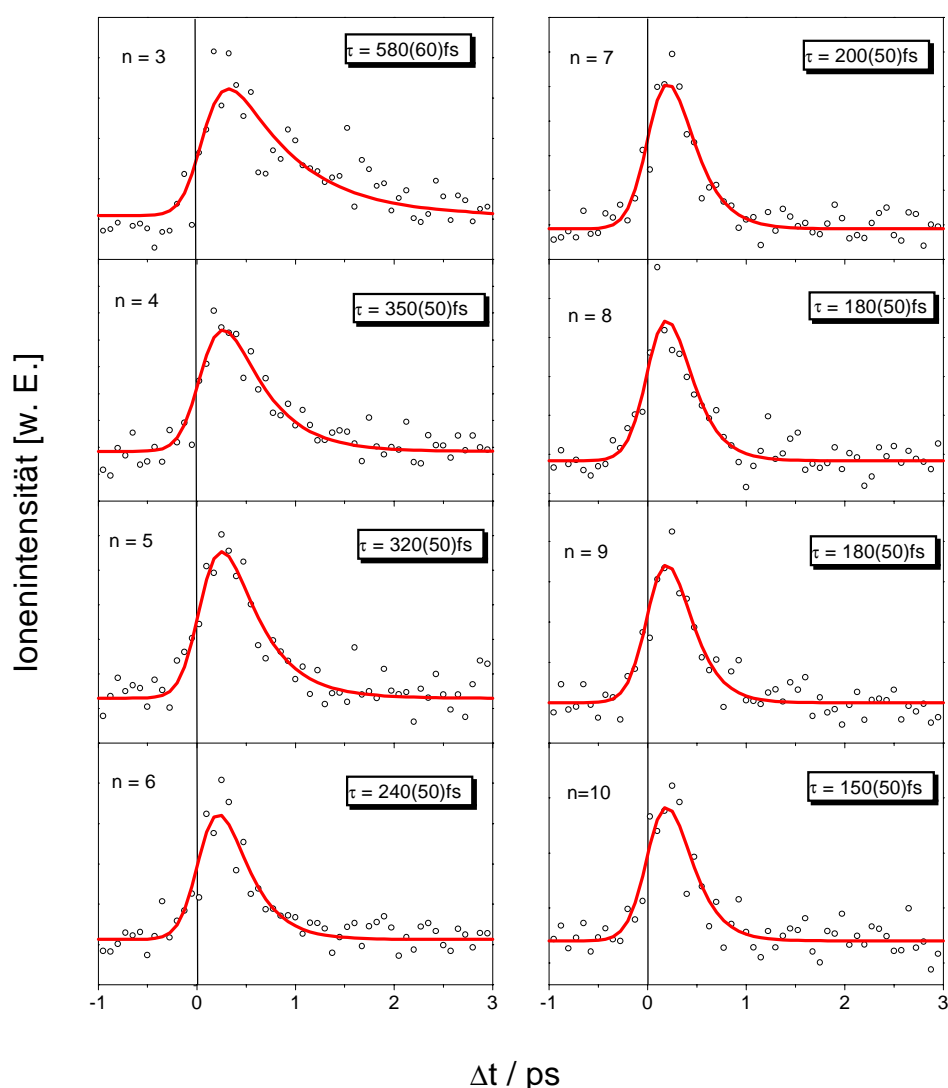


Abbildung 7.7: Pump-Probe-Spektren der $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster der Größe $n = 3$ bis 10 bei einer Anregungswellenlänge von 810 nm. Die Lebensdauer nimmt mit zunehmender Clustergröße von 580 fs ($n = 3$) auf 180 fs ($n \geq 8$) ab.

auch hier mit der Clustergröße ab. Sie unterscheidet sich für Cluster der Größe $n = 2$ mit 179 ps und $n = 3$ mit 580 fs um mehr als zwei Größenordnungen. Die Lebensdauer größerer Cluster sinkt weniger stark von 350 fs für $n = 4$ auf 180 fs für $n \geq 8$. Auf eine weitere Abnahme der Zeitkonstante der Komplexe mit $n > 10$ auf einen Wert von 150 fs kann aus diesem Experiment nicht sicher geschlossen werden, da die Meßgenauigkeit ± 50 fs beträgt.

Die Pump-Probe-Spektren aufgenommen an $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 3$ und 4 bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Wie in undeutierten Clustern mit $n = 3$ und 4 wird auch hier ein Zerfall des Ionensignals mit zwei Zeitkonstanten bei einer Anregung mit $\lambda_{\text{Pump}} = 785$ nm beobachtet. Es handelt sich möglicherweise um eine sehr langsam abfallende Zeitkonstante, die in dem untersuchten Zeitintervall nicht näher bestimmt werden kann. Im Vergleich mit einem

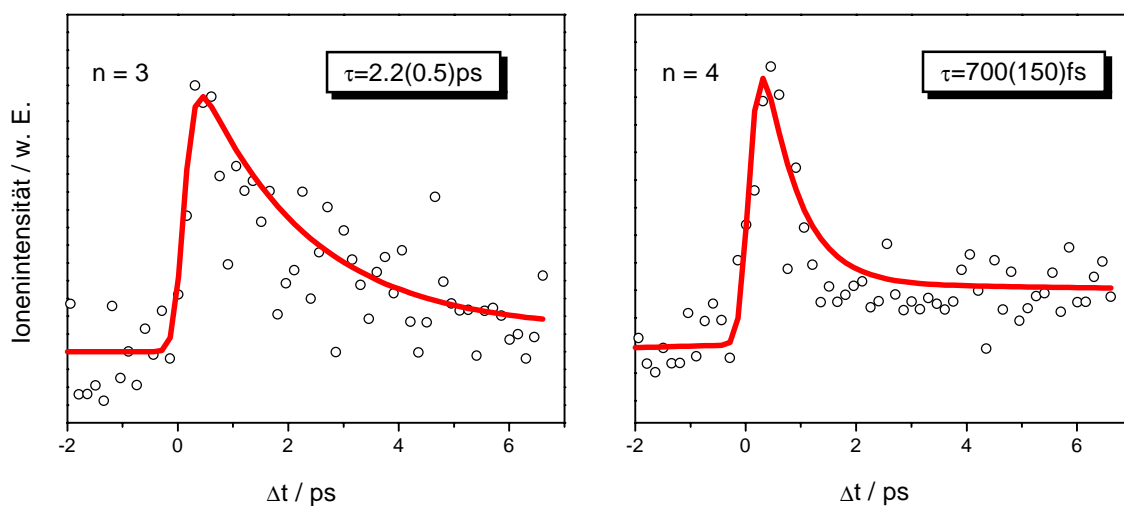


Abbildung 7.8: Pump-Probe-Messungen an $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 3$ und 4 bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm. Ein Zerfall des Ionensignals mit zwei Zeitkonstanten, wie er bei undeutierten Clustern mit $n = 3$ und 4 bei Anregung mit dieser Wellenlänge gefunden wird, kann auch hier beobachtet werden. Das Ionensignal der Cluster geht nach Abklingen der Zeitkonstanten nicht auf Null zurück. Möglicherweise handelt es sich hier um einen zweiten sehr langsamen abfallenden Prozeß, dessen Zeitkonstante in dem hier vorliegenden Meßintervall nicht näher bestimmt werden kann.

Cluster der Größe $n = 2$ nimmt der schnelle erste Zerfall für $n = 3$ um nahezu zwei Größenordnungen auf 2.2 ps ab. Die Zeitkonstante für Komplexe mit $n = 4$ wird zu 700 fs bestimmt.

Die Lebensdauer der größeren deuterierten Komplexe mit $n = 5$ bis 10 ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Die Zeitkonstante des $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_5$ -Clusters beträgt 450 fs. Für Komplexe der Größe $n \geq 6$ alterniert die Lebensdauer zwischen 250 fs und 200 fs und verändert sich damit im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr.

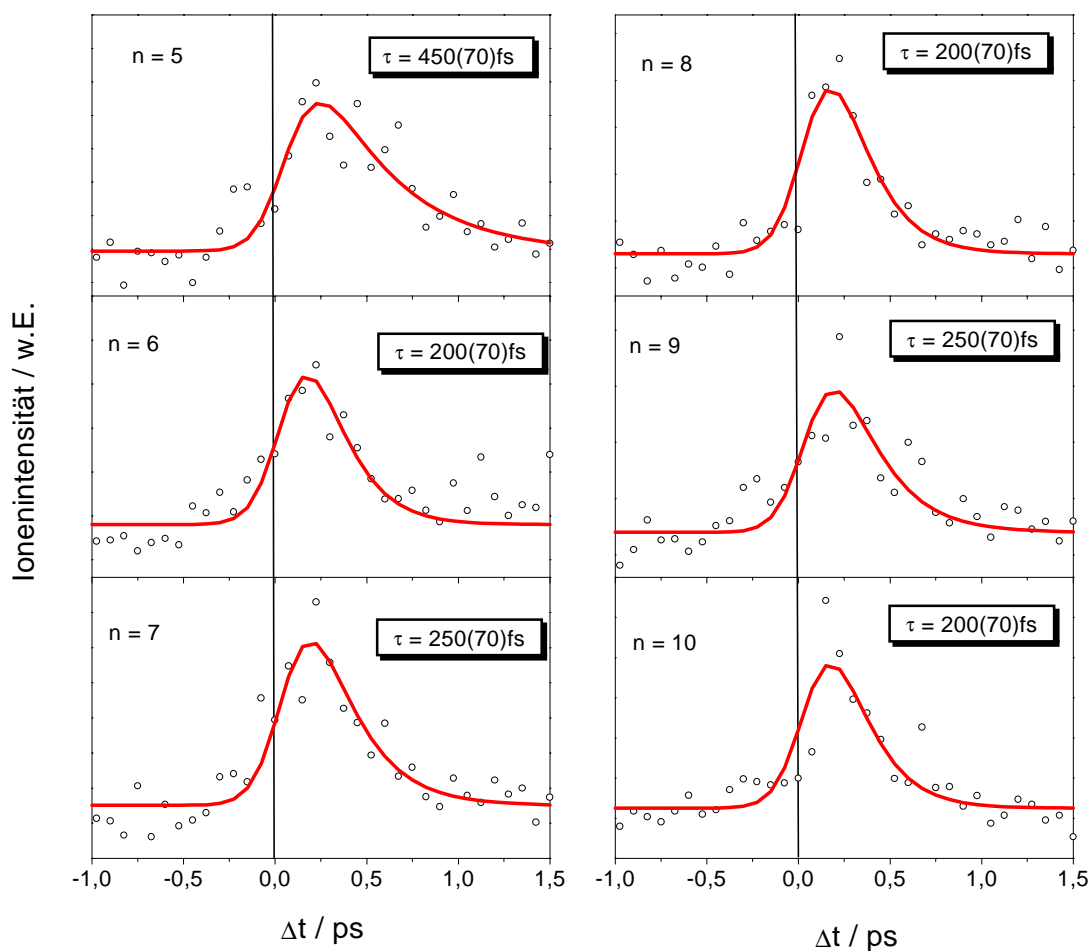


Abbildung 7.9: Pump-Probe-Spektren aufgenommen an $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Komplexen der Größe $n = 5$ bis 10 mit $\lambda_{\text{pump}} = 785$ nm. Ab der Clustergröße $n = 6$ ist die ermittelte Lebensdauer mit Werten zwischen 200 fs bis 250 fs im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

In allen aufgenommenen Meßreihen beträgt die Lebensdauer der Cluster der Größe $n \geq 7$ nahezu 200 fs oder weniger. Die Dauer der benutzten Laserpulse beträgt ebenfalls ca. 200 fs und stellt damit die Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrometers dar. Die Verwendung des in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Auswerteverfahrens ermöglicht theoretisch eine größere Zeitauflösung. Voraussetzung dafür ist jedoch die genaue Kenntnis des Zeitnullpunkts. In der hier vorliegenden Auswertung wurde der Zeitnullpunkt durch die Anpassung eines berechneten Signalverlaufs an ein langlebiges Ionensignal mit *bekannter* Lebensdauer bestimmt und während der Auswertung einer Meßreihe konstant gehalten. In der Regel wird das Signal des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clusters zur Bestimmung des Nullpunkt benutzt, seine Zeitkonstante wird zuvor durch die Anpassung eines exponentiellen Zerfalls ermittelt. Die genaue Kenntnis des Zeitnullpunkts ist also mit einer großen Unsicherheit behaftet, so daß nicht mit Sicherheit eine Aussage getroffen werden kann, ob die Konstanz der Ionensignale für $n \geq 7$ echt ist, oder auf die Auflösungsgrenze des verwendeten Spektrometers zurückzuführen ist. Diese Frage kann nur in einem Experiment mit größerer zeitlicher Auflösung beantwortet werden.

7.2 Messungen mit einer Laserpulsdauer von sub-30 fs

Die Messungen zur Dynamik des \tilde{A} -Zustands in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Komplexen werden mit sub-30 fs Pulsen wiederholt, um eine mögliche weitere Abnahme der Lebensdauer in Clustern der Größe $n \geq 7$ zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit werden erstmals Untersuchungen an Metallatom-Molekülkomplexe mit sub-30 fs Laserpulsen durchgeführt. Die zentrale Anregungswellenlänge beträgt hier 790 nm und die spektrale Breite der Laserpulse 40 nm. Das Laserlicht wird durch ein spezielles Einkoppelfenster einer Stärke von weniger als 0,3 mm in die Apparatur geleitet, um eine zeitliche Verbreiterung des Pulses durch Dispersion zu vermeiden. Die Pulsenergie während der Messung beträgt $E_{pump} = 30 \mu\text{J}$ und $E_{probe} = 25 \mu\text{J}$. Aufgrund der verbesserten Datenaufnahme durch den Einsatz eines TDC (Time to Digital Converter) kann auch die Lebensdauer der Cluster mit $n = 11$ und 12 bestimmt werden.

Abbildung 7.10 zeigt die Pump-Probe-Spektren der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe mit $n = 7$ bis 12. Ein exponentieller Zerfall des Ionensignals ist gut zu erkennen. Die Lebens-

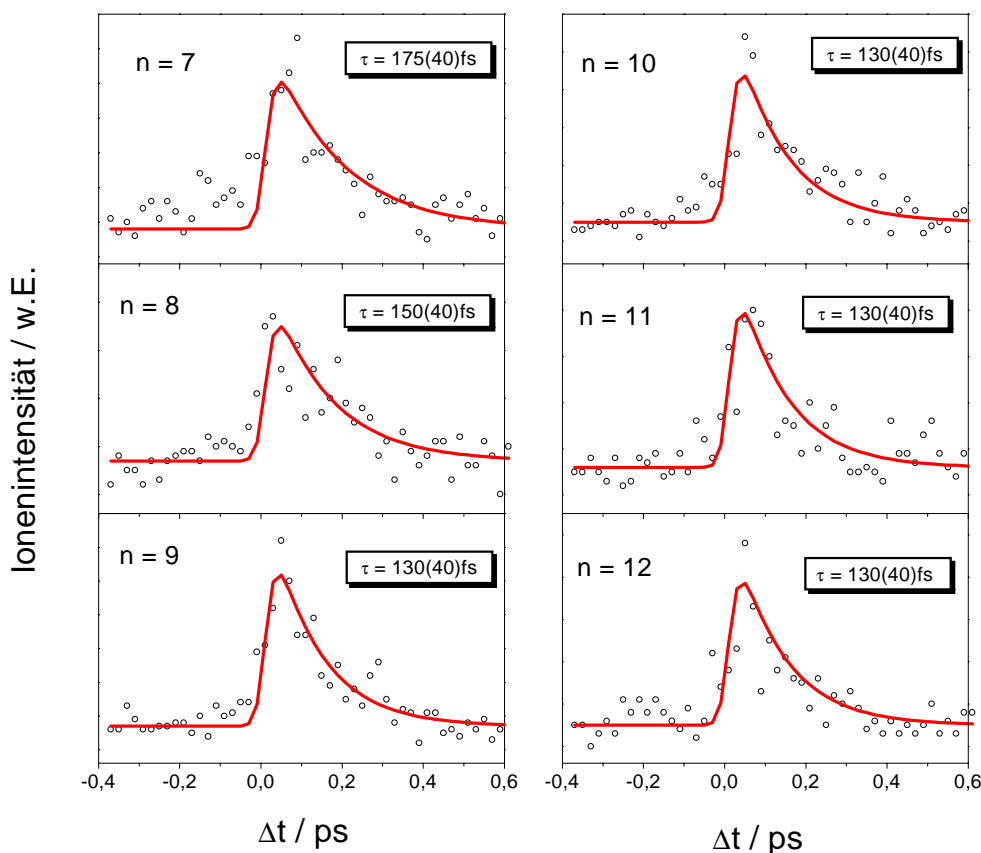


Abbildung 7.10: Pump-Probe-Spektren aufgenommen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen mit $n = 7$ bis 12. Die Laserpulsdauer beträgt 23 fs und die zentrale Anregungswellenlänge ist 790 nm. Deutlich ist ein exponentieller Zerfall des Ionensignals zu beobachten. Die bestimmte Lebensdauer ist auch hier für Cluster der Größe $n \geq 9$ konstant.

dauer der Cluster nimmt leicht von 180 fs für $n = 7$ auf 130 fs für $n = 9$ ab und bleibt für größere Cluster konstant.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Pump-Probe-Messungen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ergeben eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße, der Anregungswellenlänge und dem verwendeten Wasserstoff-Isotop. Die möglichen dynamischen Prozesse nach elektronischer Anregung werden im folgenden diskutiert.

Strahlende Übergänge finden typischerweise auf einer Nanosekunden-Zeitskala statt und können deshalb in den hier durchgeführten Messungen vernachlässigt werden. Eine Relaxation der Cluster infolge eines strahlenden Übergangs wäre zudem nicht mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen zum \tilde{A} -Zustand der Cluster konsistent, die eine Fragmentation der Cluster nach elektronischer Anregung ergeben (vergleiche Kapitel 6). Zu einer schnellen Fragmentation ($\tau < 100$ ps) kann z.B. die Anregung eines *repulsiven Zustands* oder eine adiabatische Kopplung des angeregten Zustands mit einem ungebundenen Zustand führen. Ein solcher Mechanismus kann allerdings den beobachteten großen Isotopeneffekt und die starke Größenabhängigkeit der Lebensdauer nicht erklären. Deshalb wird im folgenden die nichtadiabatische Kopplung näher betrachtet werden.

7.3.1 Interne Konversion und Fragmentation

Ein weiterer Relaxationsprozeß, der zur Fragmentation führen kann, stellt die *interne Konversion* zu einem tieferliegenden elektronischen Zustand dar. Sie beruht auf einer nichtadiabatischen Kopplung zwischen Vibrationsniveaus der beiden elektronischen Zustände. Dabei wird die Differenz der elektronischen Anregungsenergie in Vibrations-

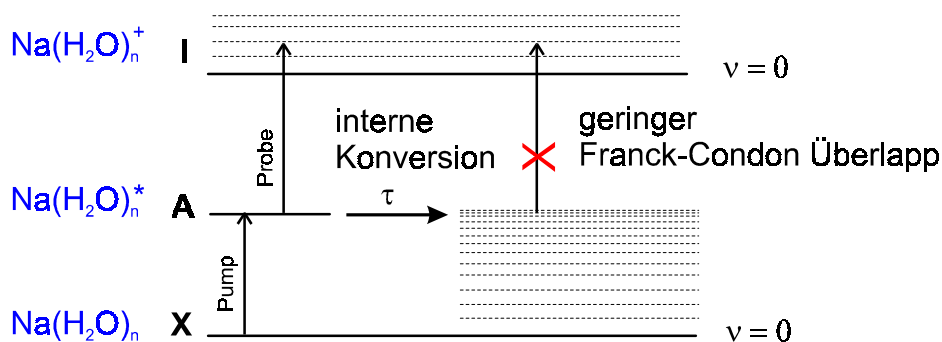


Abbildung 7.11: Schematische Darstellung der internen Konversion in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen: Der Komplex wird durch den Pumpimpuls elektronisch angeregt. Bei einer internen Konversion wird die Anregungsenergie des Elektrons in Vibrationsenergie umgewandelt. Der Cluster befindet sich anschließend hoch vibrationsangeregt im elektronischen Grundzustand. Die Energie des Probepulses reicht aus, um einen niedrig liegenden Schwingungszustand im Ion zu erreichen, aber der Franck-Condon-Faktor für solch einen Übergang ist gering. Deshalb nimmt das zeitabhängige Ionensignal nach der internen Konversion drastisch ab.

energie der Molekülumgebung umgewandelt. Abbildung 7.11 zeigt eine schematische Darstellung der internen Konversion. Der Pumpimpuls regt den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster elektronisch an. Die Anregungsenergie des Elektrons wird bei einer internen Konversion in Vibrationsenergie umgewandelt. Der Cluster liegt anschließend hoch vibrationsangeregt im elektronischen Grundzustand vor. Von dort aus kann der Cluster nicht oder nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit ionisiert werden, da die Franck-Condon-Faktoren für Übergänge mit großer Änderung der Vibrationsquantenzahl gering ist. Das Ionensignal nimmt ab.

7.3.2 Größenabhängigkeit

Die Experimente zur Dynamik des \tilde{A} -Zustands in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen ergeben eine starke Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße. Das Resultat der zeitaufgelösten Messungen an Komplexen der Größe $n = 1 - 10$ bei den Anregungswellenlängen 810 nm und 785 nm sind in Abbildung 7.12 dargestellt. Die Lebensdauer

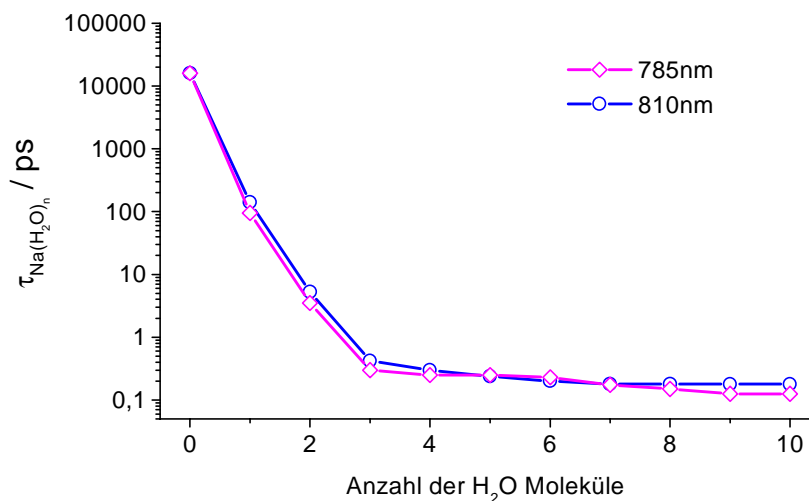


Abbildung 7.12: Zusammenfassung der Resultate der Pump-Probe-Messungen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen, durchgeführt mit zwei verschiedenen Anregungswellenlängen. Die Lebensdauer ist logarithmisch aufgetragen. Sie nimmt mit der Clustergröße bis $n = 3$ um mehrere Größenordnungen ab und verringert sich für größere Cluster weniger stark. Die Lebensdauer der mit 785 nm angeregten Komplexe ist etwas kürzer als bei Anregung mit 810 nm.

der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe nimmt mit zunehmender Clustergröße ab. Die Zeitkonstante sinkt bereits drastisch von 16 ns im reinen Natriumatom auf einen Wert kleiner als 150 ps im $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Cluster ab. Im Natriumatom wird der angeregte Zustand durch einen strahlenden Übergang entvölkert, während die drastisch verkürzte Lebensdauer im Cluster nur durch einen zusätzlichen wesentlich schnelleren Prozeß hervorgerufen werden kann. Die Abnahme der Lebensdauer ist in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n \leq 3$ am größten, die Zeitkonstante fällt um nahezu zwei Größenordnungen von 140 ps für $n = 1$ auf 400 fs für $n = 3$ ab. Die Abnahme der Lebensdauer in Komplexen mit $n > 3$ ist vergleichsweise gering, und für Cluster mit $n \geq 7$ wird ein nahezu konstanter Wert unter 200 fs ermittelt. Die Zeitkonstanten bei Anregung mit der Wellenlänge 785 nm sind tendenziell kleiner als bei Anregung mit 810 nm.

Die experimentell beobachtete starke Abnahme der Lebensdauer in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit zunehmender Größe kann durch Annahme einer internen Konversion beschrieben werden. Die formalen, für das Verständnis des internen Konversionsprozesses notwendigen Zusammenhänge werden im folgenden zusammengefaßt und auf die Situation in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplexen bezogen.

Für die Schrödingergleichung des Gesamtsystems gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = (\widehat{H}_0 + \widehat{W})\psi, \quad (7.1)$$

wobei H_0 der Hamiltonoperator des ungestörten Systems ist, und der Übergangoperator \widehat{W} die Kopplung der Zustände beschreibt. Die Rate der internen Konversion $k = 1/\tau$ ist nach Fermis „goldener Regel“ (siehe z. B. [Yar80])

$$k = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \varrho(E) \left| \left\langle \widetilde{A} \left| \widehat{W} \right| \widetilde{X} \right\rangle \right|^2, \quad (7.2)$$

wobei $\varrho(E)$ die Zustandsdichte des elektronischen Grundzustands in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E angibt. Der Einfachheit halber werden äquidistante Schwingungsquanten angenommen. Für die Zeitkonstante der internen Konversion gilt mit $\left| \left\langle \widetilde{A} \left| \widehat{W} \right| \widetilde{X} \right\rangle \right|^2 \equiv m$ und Gleichung 7.2

$$\tau = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{1}{\varrho(E)m}. \quad (7.3)$$

Die Kopplungsmatrixelemente und die Zustandsdichte können ohne quantenchemische Rechnungen zwar nicht explizit angegeben werden, aber ihre Abhängigkeit von der

Energielücke der Übergangszustände und der Clustergröße wird im folgenden qualitativ diskutiert.

Der Operator der nichtadiabatischen Kopplung kann als

$$\widehat{W} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} \cdot J_{A \leftrightarrow X}^{(i)} \cdot \frac{\widehat{\partial}}{\partial R_i} \quad (7.4)$$

geschrieben werden (vergleiche z.B. [DS97] und Referenzen dort). $J_{A \leftrightarrow X}^{(i)}$ bezeichnet darin den elektronischen Anteil des Kopplungsmatrixelements, das als Integral geschrieben lautet:

$$J_{A \leftrightarrow X}^{(i)} = \int \varphi_{\tilde{A}}^*(R_i, r_{el}) \frac{\partial}{\partial R_i} \varphi_{\tilde{X}}(R_i, r_{el}) dr_{el}. \quad (7.5)$$

Hierin bezeichnen R_i die Kernkoordinaten der Masse m_i , r_{el} die elektronischen Koordinaten, $\varphi_{\tilde{A}, \tilde{X}}$ die elektronischen Wellenfunktionen des elektronischen Zustands \tilde{A} bzw. \tilde{X} . Die Funktionen hängen parametrisch von R_i ab. Ändert sich der Wert des Integrals nur schwach mit R_i , so kann der Einfluß auf die Kopplungsrate vernachlässigt werden.

Das nichtadiabatische Kopplungsmatrixelement zwischen den nahezu isoenergetischen vibronischen Zuständen \tilde{A}, v' und \tilde{X}, v'' kann wie folgt beschrieben werden:

$$W_{\tilde{A}, v' \leftrightarrow \tilde{X}, v''} = \int \dots \int \Psi_{\tilde{A}, v'}^{vib*}(R_1, \dots, R_i, \dots, R_s) \cdot - \sum_i \frac{\hbar^2}{m_i} J_{A \leftrightarrow X}^{(i)} \frac{\partial}{\partial R_i} \Psi_{\tilde{X}, v''}^{vib}(R_1, \dots, R_i, \dots, R_s) dR_1 \dots dR_i \dots, dR_s, \quad (7.6)$$

mit den Vibrationswellenfunktionen $\Psi_{\tilde{A}, v'}^{vib}$ und $\Psi_{\tilde{X}, v''}^{vib}$ im elektronischen \tilde{A} bzw. \tilde{X} Zustand mit den Sätzen von Schwingungsquantenzahlen v' bzw. v'' . Wird das Vibrationsystem in Gleichung 7.6 näherungsweise durch s ungekoppelte harmonische Oszillatoren beschrieben, gilt für das Integral einer an der internen Konversion beteiligten Mode p in Normalkoordinaten:

$$\int \Psi_{\tilde{A}, v'}^{vib*}(\xi_p) \frac{\partial}{\partial \xi_p} \Psi_{\tilde{X}, v''}^{vib}(\xi_p) d\xi_p. \quad (7.7)$$

Wird angenommen, daß sich die Vibrationswellenfunktion nicht oder kaum durch den Übergang $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ verändert ($\Psi_{\tilde{A}, v}^{vib} \approx \Psi_{\tilde{X}, v}^{vib}$), so ist das Integral 7.7 nur dann von Null

verschieden, wenn die Bedingung $v'' = v' \pm 1$ erfüllt ist. Für die verbleibenden $s - 1$ Vibrationskoordinaten mit $R_i \neq R_p$ erhält man die Überlappintegrale

$$\int \Psi_{\tilde{A},v'}^{vib*}(\xi) \Psi_{\tilde{X},v''}^{vib}(\xi) d\xi, \quad (7.8)$$

die nur für $v'' = v'$ nicht verschwinden, wenn keine Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie und der Schwingungsfrequenzen zwischen beiden elektronischen Zuständen auftritt. Die ausgezeichnete Mode p wird im folgenden als Promoting-Mode bezeichnet.

Die Betrachtungen zum nichtadiabatischen Übergangsmatrixelement sollen im folgenden auf Natrium-Wasser-Cluster übertragen werden. Simulationen nach der Hartree-Fock-Methode zeigen eine Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie der intermolekularen Moden zwischen dem elektronischen \tilde{X} - und \tilde{A} -Zustand in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern [Has]. Eine Veränderung der Vibrationswellenfunktion der Übergangszustände erlaubt nach Integral 7.8 eine schwache Kopplung der Vibrationsmoden auch für $v'' \neq v'$.

Gemäß der Energieerhaltung muß bei der internen Konversion die elektronische Anregungsenergie, die für alle Clustergrößen mehr als 1 eV beträgt, in Vibrationsenergie umgewandelt werden. Da die Energie einer intermolekularen Mode ca. 0,02 eV beträgt, muß man davon ausgehen, daß an der internen Konversion in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern hochenergetische intramolekulare Moden beteiligt sind. Die Energie der Streckschwingung im Wassermolekül beträgt 0,45 eV. Ihr Beitrag zur internen Konversion als Promoting-Mode kann nach Integral 7.7 allerdings ein Schwingungsquant nicht übersteigen. Somit verbleiben noch über 0,5 eV Energie zur Konversion. Die Frequenzen der intramolekularen Moden nach elektronischer Anregung wurden bislang nicht berechnet. Es wird dort jedoch keine merkliche Änderung gegenüber dem Grundzustand erwartet [Rit], so daß sie bei der internen Konversion nur als Promoting-Mode dienen können und eine Konvertierung der Energie durch niederenergetische intermolekulare Moden erforderlich ist. Dies ließe aufgrund einer schwachen Kopplung eine Lebensdauer unter 10 ps unwahrscheinlich erscheinen [Rit].

Berücksichtigt man jedoch die Anharmonizität des Potentials, so können im Hinblick auf die Promoting-Mode auch Übergänge mit $|v'' - v'| > 1$ zur Kopplung beitragen. Dies wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit mit zunehmender Differenz der Schwingungsquantenzahlen stark abfällt. Daraus resultiert im allgemeinen die Tendenz einer Abnahme der Konversionsrate mit zunehmender Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen. Bei diesen Überlegungen darf der

Beitrag der niederenergetischen intermolekularen Moden zur Rate der internen Konversion nicht vernachlässigt werden. Diese liefern aus Gründen der Energieerhaltung einen Beitrag, wenn die Resonanzbedingung der Konversion durch die Promoting-Mode nicht exakt erfüllt wird, was in der Regel der Fall ist. Die Stärke der entsprechenden Kopplung hängt stark von einer Geometrieänderung zwischen den Übergangszuständen ab.

Die Überlegungen zur Größe des nichtadiabatischen Kopplungselements in Abhängigkeit von der Energiedifferenz der Übergangszustände soll nun auf $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster übertragen werden. Die Energie des Übergangs $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ nimmt in kleinen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit ansteigender Größe von 1,73 eV für $n = 1$ auf 1,18 eV für $n = 3$ ab. In einem Komplex der Größe $n = 1$ muß bei der internen Konversion demzufolge ein höherer Energiebetrag umgewandelt werden als in einem Cluster mit $n = 3$, was sich tendenziell in der im Experiment beobachteten starken Abnahme der Lebensdauer kleiner Natrium($\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster $n \leq 3$ widerspiegelt. Die Energiedifferenz der Übergangszustände ändert sich in größeren Clustern mit 1,18 eV für $n = 3$ und 1,31 eV für $n = 12$ in wesentlich geringerem Maße, so daß nur eine kleine Änderung der zugehörigen Lebensdauern zu erwarten sind.

Um die Abhängigkeit der entsprechenden nichtadiabatischen Kopplungselemente von der Clustergröße qualitativ abschätzen zu können, muß in die Betrachtung einbezogen werden, daß die Übergangsrates der internen Konversion auch von der *Zustandsdichte* der Vibrationsniveaus abhängt. Sie kann in semiklassischen Grenzen ($E \gg \hbar\omega_i$) durch

$$\varrho(E) = \frac{(E + E_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \hbar\omega_i} \quad (7.9)$$

ausgedrückt werden [Yar80]. E und E_z bezeichnen die Anregungs- und Nullpunktsenergie, ω_i die Frequenz der Mode i und $s = 3N - 6$ die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade, d. h. der Normalmoden in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern, wobei N der Anzahl der Atome im Cluster ($3n + 1$) angibt. Eine quantitative Auswertung des Ausdrucks 7.9 für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ist ohne die Werte für die Schwingungsfrequenzen ω_i und die Nullpunktsenergie nicht möglich. Der Ausdruck 7.9 wächst jedoch schnell mit zunehmender Anzahl der Freiheitsgrade bei ansteigender Clustergröße an. Diese Entwicklung stimmt qualitativ gut mit der Abnahme der Lebensdauer in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern über-

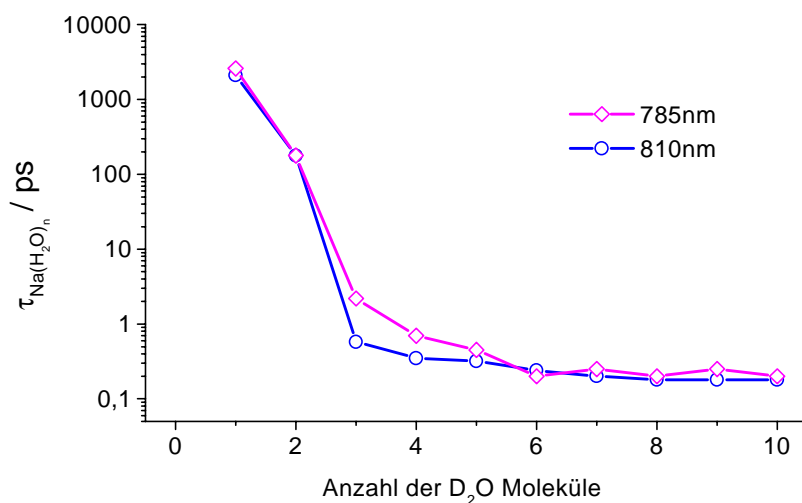


Abbildung 7.13: Logarithmische Auftragung der Lebensdauer in $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Komplexen in Abhängigkeit von der Clustergröße. Bis zu einer Clustergröße von $n = 3$ nimmt die ermittelte Zeitkonstante um mehrere Größenordnungen ab. Für größere Cluster erfolgt die Abnahme der Lebensdauer mit der Clustergröße wesentlich langsamer. Sie ist bei Anregung mit 785 nm tendenziell größer als bei Anregung mit 810 nm.

ein. In Komplexen mit $n \geq 7$ ist die experimentell ermittelte Zeitkonstante nahezu konstant. Dieses Verhalten ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nur eine endliche Anzahl von Solvatmolekülen in direkter Umgebung des angeregten Elektrons beim Energietransfer einen Beitrag leisten. In diesem Fall ist die Zustandsdichte ab einer bestimmten Clustergröße n_i nahezu konstant und die Lebensdauer ändert sich nur noch in einem geringen Maß.

7.3.3 Isotopeneffekt

Die $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster werden ebenfalls mit einer Wellenlänge von 785 nm und 810 nm untersucht. Die ermittelte Zeitkonstante in Abhängigkeit von der Clustergröße ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Die Lebensdauer der kleinen Cluster nimmt von über 2 ns für $n = 1$ bis auf einen Wert von 2,2 ps für $n = 3$ um drei Größenordnungen ab. Für größere Cluster sinkt die Zeitkonstante weiter mit zunehmender Clustergröße und ist ab $n = 7$ mit 200 fs nahezu konstant. Tendenzial sind die Zeitkonstanten bei Anregung mit 785 nm größer als bei Anregung mit 810 nm. Besonders deutlich unterscheiden sie

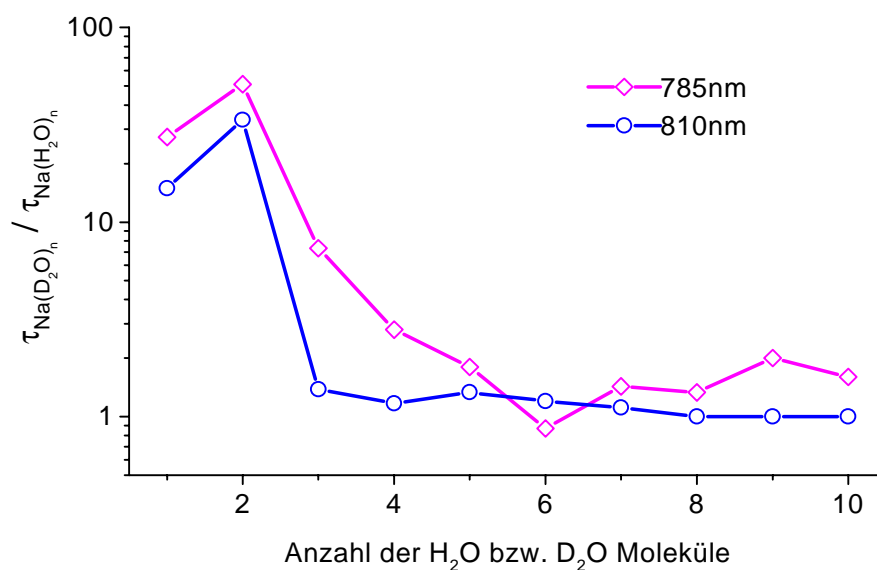


Abbildung 7.14: Darstellung des Isotopeneffektes: In deuterierten Cluster wird eine größere Zeitkonstante als in undeuterierten beobachtet. Das Verhältnis der zugehörigen Lebensdauern ist in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Am größten ist der Isotopeneffekt bei einer Clustergröße von $n=2$ mit einer um den Faktor 54 verlängerten Lebensdauer im deuterierten Cluster.

sich bei den Clustergrößen $n = 3$ und 4 . Ein ähnliches Verhalten der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Clustergröße wurde bereits in den undeuterierten Komplexen beobachtet. Im Unterschied dazu ergeben die Messungen an deuterierten Clustern eine signifikant größere Lebensdauer als in den entsprechenden undeuterierten Clustern.

In Abbildung 7.14 sind die Verhältnisse der Lebensdauern in deuterierten und undeuterierten Clustern dargestellt. Für eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{pump} = 810$ nm tritt der Isotopeneffekt in einem Cluster der Größe $n = 2$ mit $V = \tau_{D_2O} / \tau_{H_2O} = 34$ am stärksten auf. Für größere Cluster ist das Verhältnis der Lebensdauern mit Werten zwischen 1,4 und 1 nahezu konstant, d. h. es wird lediglich ein schwacher Isotopeneffekt beobachtet. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{pump} = 785$ nm tritt der Isotopeneffekt in ähnlicher Weise auf. Er ist in einem Cluster mit $n = 2$ am stärksten ausgeprägt, dessen Deuterierung zu einer Verlängerung der Zeitkonstanten um einen Faktor von 54 führt. Das Verhältnis der Lebensdauer nimmt mit der Clustergröße auf einen Wert von 7,3 für $n = 3$ auf 2,8 für $n = 4$ ab. Für größere Cluster verlängert sie sich bei Deuterierung um den Faktor 1 bis 1,8.

Der Einfluß der Deuterierung auf die Rate der internen Konversion, soll zunächst anhand der Zustandsdichte betrachtet werden. Die Zustandsdichte ρ bestimmt sich nach Gleichung 7.9 aus der Anregungsenergie, der Nullpunktsenergie und den Frequenzen der Schwingungsmoden. Die Anregungsenergie wird nicht oder nur wenig von einer Deuterierung der Cluster beeinflusst, wohingegen die Vibrationsfrequenzen signifikant abnehmen. Die Energie der O-D₂-Schwingung ist mit 0,33 eV deutlich kleiner als diejenige der O-H₂-Streck-Schwingung mit 0,45 eV [Her56]. Nach Gleichung 7.9 folgt daraus für den deuterierten Cluster eine erhöhte Zustandsdichte bei gleicher Anregungsenergie. Damit würde, ein gleichbleibendes Kopplungselement vorausgesetzt, die Rate der internen Konversion nach Gleichung 7.2 infolge der Deuterierung der Cluster steigen und damit die Lebensdauer abnehmen. Diese Abhängigkeit widerspricht dem im Experiment beobachteten Verhalten. Daraus wird geschlossen, daß die Änderung des Übergangsmatrixelements $\langle \tilde{A} | \widehat{W} | \tilde{X} \rangle$ bei der Deuterierung ein größeres Gewicht hat.

Der elektronische Anteil des Kopplungselements $J_{A \leftrightarrow X}^{(i)}$ verändert sich durch Deuterierung der Cluster nicht. Aufgrund der geringeren Energie der Vibrationsmoden müssen bei gleichen Anregungsenergien eine größere Anzahl von Schwingungsquanten erzeugt werden. Das führt, gemäß den obigen Überlegungen, im allgemeinen zu einer Zunahme der Lebensdauer mit der Deuterierung.

Der stärkste Isotopeneffekt $I = \tau_{D_2O} / \tau_{H_2O}$ wurde in Na(H₂O)_n-Clustern der Größe $n = 1$ und 2 mit Werten größer als 10 beobachtet, während die Verhältnisse für größere Cluster $n \geq 3$ bei einer Anregungswellenlänge von 810 nm stark abnehmen. Da in Clustern mit $n = 1$ und 2 aufgrund der größeren Anregungsenergie $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ größere Energiebeträge als bei Clustern der Größe $n \geq 3$ konvertiert werden, kann in diesen Clustern tendenziell auch ein größerer Isotopeneffekt erwarten werden. Der Isotopeneffekt bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm ist stärker ausgeprägt als bei Anregung mit 810 nm. Um dieses Verhalten näher erklären zu können, sind quantenchemische Rechnungen zu den an der internen Konversion beteiligten Moden und ihren Kopplungsmatrixelementen notwendig. Eine mögliche Ursache für das beobachtete Verhalten ist, daß die Anregungsenergie von 785 nm ($1,59$ eV) fast der Energie einer Obertonanregung des H₂O Moleküls mit $1,71$ eV entspricht. Bei einer Resonanz der Niveaus wird eine Kopplung an die Obertonschwingung in Na(H₂O)_n-Clustern erwartet, da keine weiteren intermolekularen Schwingungsmoden zur Energiekonversion

benötigt werden. In deuterierten Clustern ist die Obertonschwingung zu geringeren Frequenzen verschoben, die Kopplung wird geringer.

7.3.4 Weitere dynamische Prozesse

Bei der Untersuchung der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm wurde für Cluster mit $n = 3$ und 4 eine doppelt exponentielle Abnahme des Ionensignals beobachtet. Die Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = 300$ fs und $\tau_2 = 6,5$ ps für $n = 3$ und $\tau_1 = 250$ fs und $\tau_2 = 16$ ps für $n = 4$. Der schnelle Anteil mit τ_1 wird der internen Konversion $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ zugeordnet und entspricht in etwa der bei $\lambda_{\text{pump}} = 810$ nm gemessenen Zeitkonstanten. Die Zeitkonstante des langsameren Zerfalls (τ_2) besitzt für $n = 3$ einen Wert im ps-Zeitbereich und nimmt für $n = 4$ zu. Da die zweite Zeitkonstante bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{pump}} = 810$ nm nicht beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, daß der zweite Prozeß an seiner energetischen Schwelle beobachtet wird.

Eine Anregung in den energetisch höheren elektronischen Zustand \tilde{C} wird bereits bei den Resultaten zur Spektroskopie des \tilde{A} -Zustands im Zusammenhang mit einem zweiten Absorptionsmaximum bei 1,98 eV diskutiert (vergleiche Kapitel 6). Für den \tilde{A} -Zustand wurde eine spektral breite Absorptionsbande beobachtet, so daß auch für einen höher elektronisch angeregten Zustand ein breiter Absorptionsbereich erwartet werden kann. Die Übergangsenergie $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ ist für Cluster der Größe $n = 3$ und 4 am geringsten. Wird dieses Verhalten auf den \tilde{C} -Zustand im Cluster übertragen, so ist eine Anregung des elektronischen Zustands an seiner Schwelle für Cluster mit $n = 3$ und 4 denkbar. Eine zweite Lebensdauer τ_2 entspräche dann der Zeitkonstanten der internen Konversion von dem \tilde{C} -Zustand in den elektronischen Grundzustand.

Da die Energielücke hier wesentlich größer als die des Übergangs $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ ist, wird ein drastisch kleinerer Wert des Kopplungsmatrixelements erwartet (siehe oben). In den deuterierten Clustern der Größe $n = 3$ und 4 wird ein langlebiges zweites Ionensignal beobachtet, dessen Zeitkonstante nicht näher bestimmt werden konnte. Eine Deuterierung der Cluster führt, wie oben diskutiert zu einer erhöhten Lebensdauer, so daß die zweite Zeitkonstante auch hier eine interne Konversion von einem \tilde{C} -Zustand in den elektronischen Grundzustand des Clusters widerspiegeln kann.

Bei einer Anregung in den \tilde{C} -Zustand des Clusters erhebt sich die Frage, warum eine nichtadiabatische Kopplung mit dem elektronischen Grundzustand und nicht mit dem energetisch günstigeren \tilde{A} -Zustand erfolgt. Dies kann in einer geringeren Unterschied der Potentialverläufe zwischen dem \tilde{C} - und dem \tilde{A} -Zustand als zwischen dem \tilde{C} - und dem \tilde{X} -Zustand begründet sein, die das Überlappintegral 7.8 in dem ersterem Fall reduzieren. Weitere Messungen mit höheren Anregungsenergien sind notwendig, um diese Deutung der beobachteten zweiten Zeitkonstanten zu erhärten. Für eine höhere Anregungsenergie sollte sie auch für größere Cluster mit $n > 4$ beobachtet werden, da dann auch in diesen Clustern der \tilde{C} -Zustand angeregt wird.

Bei einer sehr kurzen Zeitkonstanten kann vor der internen Konversion eine adiabatische Solvatation, d.h. die Umorientierung der Solvatmoleküle aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien im angeregtem Zustand und im Grundzustand, erfolgen. Sehr kurze Zeitkonstanten ($\tau \ll 1$ ps) werden in Natrium(Wasser)_n-Clustern der Größe $n \geq 4$ beobachtet. In Experimenten an hydratisierten Elektronen in der Flüssigkeit wird nach elektronischer Anregung zunächst eine adiabatische Solvatation und anschließend eine interne Konversion beobachtet.

P.F. Barbara et al. bestimmten mit einer Anregungswellenlänge von 800 nm die Zeitkonstante der adiabatischen Solvatation zu $\tau_{A.S.} \approx 150$ fs in undeutertem und zu $\tau_{A.S.} \approx 190$ fs in deuteriertem Wasser. Die Zeitkonstante für die interne Konversion wird mit $\tau_{IC} \approx 1$ ps angegeben [SWY98]. Experimente von A. Lauberau et al. bei einer Anregungswellenlänge von 620 nm an hydratisierten Elektronen ergaben Zeitkonstanten von $\tau_{A.S.} < 170$ fs und $\tau_{IC} \leq 500$ fs [ALL96]. Die von P.F. Barbera und seinen Mitarbeitern gemessene Zeitkonstante der adiabatischen Solvatation stimmt überraschend gut mit der in dieser Arbeit gemessenen Zeitkonstanten in deuterierten und hydratisierten Na(Wasser)_n-Clustern der Größe $n \geq 7$ überein. Damit stellt sich die Frage, ob die adiabatische Solvatation in dem hier durchgeführten Experiment beobachtet werden kann.

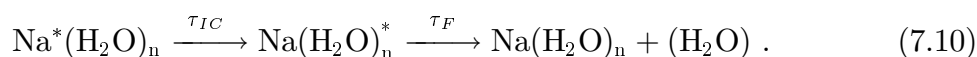
In der von K. Hashimoto berechneten Gleichgewichtsgeometrie des angeregten \tilde{A} -Zustands in Na(H₂O)_n-Clustern verändern sich die Bindungswinkel und die Bindungslängen aufgrund des neuen energetischen Zustands des Elektrons im Cluster [Has]. Das Elektron bleibt aber nahezu am gleichen Ort im Cluster „lokalisiert“ (vergleiche Kapitel 5). Eine Isomerisierung wie sie z.B. in I⁻(H₂O)_n-Clustern mit $n = 4$ und 5 nach elektro-

nischer Anregung eines „Charge-Transfer-To-Solvent“-Zustands beobachtet wurde, ist hier also nicht zu erwarten [LZF99]. Eine vergleichsweise geringe Geometrieänderung während der adiabatischen Solvatation kann das drastisch abfallendes Ionensignal nicht erklären, da sich das Franck-Condon Überlappintegral der Übergangszustände ebenfalls nur wenig verändert. Die Energie des Probephotons beträgt im Experiment bis zu 3,1 eV. Dies entspricht nahezu dem Ionisationspotential der neutralen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n \geq 4$ (3,2 eV), so daß die Ionisation auch bei einer merklichen Geometrieänderung energetisch möglich sein sollte.

Es erscheint plausibel, daß sich die gemessene Lebensdauer aus der Zeitkonstanten der internen Konversion und zu einem geringeren Anteil aus der Zeitkonstanten der adiabatischen Solvatation zusammensetzt. Damit ist die Zeitkonstante der internen Konversion in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern der Größe $n \geq 3$ kleiner als die der hydratisierten Elektronen in der Flüssigkeit. Dieses Verhalten kann in der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Natriumionenrumpf oder clustertypischen Eigenschaften, wie einer größeren Starrheit des Systems, begründet liegen. Interessant wäre hier die Untersuchung des dynamischen Verhaltens größerer Cluster, die bislang noch aussteht.

7.3.5 Fragmentation

In dem hier vorgestellten Experiment kann nur der erste Schritt der Energieumverteilung, d. h. die interne Konversion beobachtet werden. Es entsteht ein hoch vibrationsangeregter Cluster im elektronischen Grundzustand. Durch eine Umverteilung der Energie in den gekoppelten Vibrationsmoden kann sich so viel Energie in einer Schwingungsmode ansammeln, daß die Bindung aufgebrochen wird. Der Cluster zerfällt mit einer weiteren Zeitkonstante τ_F in Fragmente. Der Reaktionsweg der Cluster nach elektronischer Anregung könnte damit folgendermaßen aussehen:



7.3.6 Vergleich mit Natrium-Ammoniak-Komplexen

Experimente zur Dynamik des \tilde{A} -Zustands an Natrium-Ammoniak-Komplexen wurden von A. Scholz durchgeführt [Sch98a]. In Abbildung 7.15 ist die Größenabhängigkeit

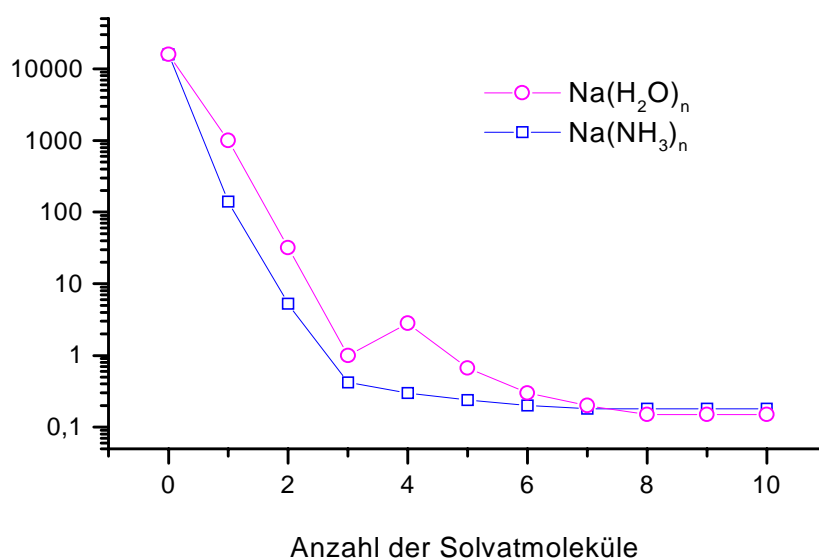


Abbildung 7.15: Vergleich der Lebensdauer des \tilde{A} -Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster in Abhängigkeit von ihrer Größe.

der Lebensdauer des \tilde{A} -Zustands in $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern dargestellt. In beiden Systemen nimmt die Lebensdauer drastisch mit zunehmender Clustergröße ab. Die Zeitkonstante der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe mit $n \leq 6$ ist tendenziell größer als die der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster. Ab einer Größe von $n \geq 7$ stimmt die Lebensdauer des \tilde{A} -Zustands in beiden Systemen innerhalb der Meßgenauigkeit überein und bleibt nahezu konstant. Da nur die Moleküle in direkter Umgebung des Valenzelektrons für den Übergang relevant sind, ist ab einer bestimmten Clustergröße n_i von einem konstanten Wert für die Lebensdauer auszugehen. Ein ähnlicher Verlauf der Zeitkonstanten in Abhängigkeit von der Clustergröße ist aufgrund der bereits in Kapitel 6 diskutierten ähnlichen Struktureigenschaften der Systeme zu erwarten. Die Energielücke der Übergangszustände der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ -Komplexe ist vergleichbar (vergleiche dazu Abbildung 6.12). Die Stärke der Kopplung wird empfindlich von der Energie der hochenergetischen intramolekularen Moden beeinflusst; die Streckschwingung des

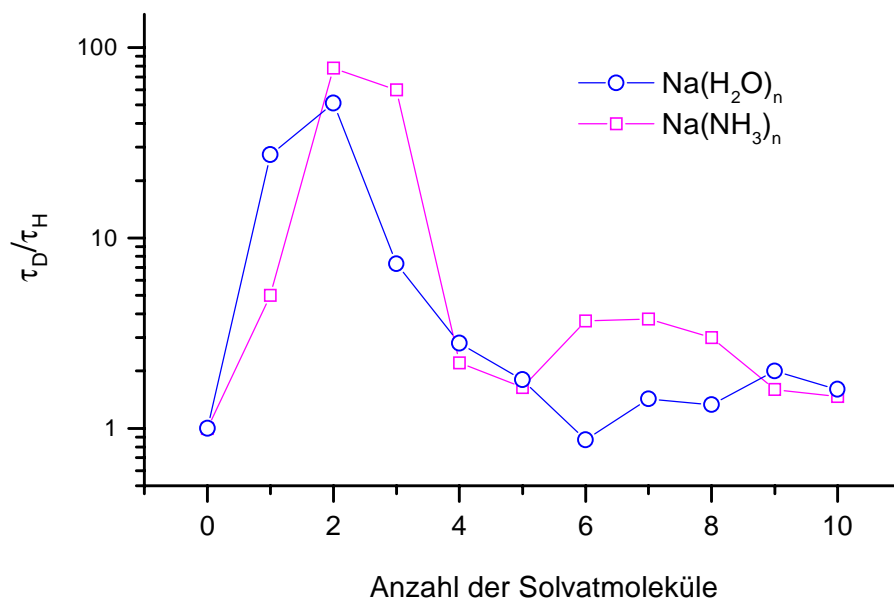


Abbildung 7.16: Das Verhältnis aus der Lebensdauer des deuterierten und undeuterierten Clusters ist aufgetragen. Deuterierung führt sowohl in Natrium-Ammoniak- als auch in Natrium-Wasser-Clustern zu einer stark verlängerten Zeitkonstanten.

Ammoniakmoleküls ist mit 0,41 eV ärmer an Energie als die des Wassermoleküls mit 0,45 eV [Her56], dies kann tendenziell zu einer kleineren Rate der internen Konversion führen. Die Lebensdauer der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern verlängert sich von $n = 3$ nach $n = 4$. Die Anordnung der Ammoniakmoleküle um das Natriumatom ist nahezu tetraedrisch. Aufgrund der erhöhten Symmetrie dieser Anordnung tritt eine Entartung der Energieniveaus auf und die Zustandsdichte im Cluster nimmt ab.

In Abbildung 7.16 ist das Verhältnis der Lebensdauer der deuterierten und undeuterierten Cluster dargestellt. Sowohl in Natrium(Wasser)- als auch in Natrium(Ammoniak)-Komplexen ist der Isotopeneffekt der kleinen Cluster $n \leq 3$ am stärksten. Wird nun die Übergangsenergie in beiden Systemen betrachtet, so nimmt sie für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n \leq 3$ und für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe mit $n \leq 4$ am stärksten ab. Die Änderung der Lebensdauer ist für die genannten Clustergrößen ebenfalls am größten. Diese Beobachtung steht in qualitativer Übereinstimmung mit der diskutierten Abhängigkeit des Kopplungselements von der Übergangsenergie $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$, nach der der Isotopeneffekt tendenziell mit zunehmender Übergangsenergie ansteigt.