

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Clusterquelle konzipiert und aufgebaut, in der nach dem Pick-up-Verfahren Natrium-Wasser-Cluster und deren Reaktionsprodukte präpariert werden. Mit der neuen Quelle läßt sich ein breites Spektrum an Natrium-Wasser-Komplexen $\text{Na}_m(\text{H}_2\text{O})_n$ ($m = 1 - 50$, $n = 1 - 200$) erzeugen. Eine Analyse der Massenspektren, aufgenommen mit einer Ionisationswellenlänge von $\lambda = 266$ nm bzw. 355 nm, ergab folgende Ergebnisse:

- Die Clusterserie der $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ bricht auch unter verschiedenen Expansionsbedingungen immer mit der gleichen Anzahl n von Solvatmolekülen ab. Ein ähnliches Verhalten wurde bei den Serien $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ beobachtet. Dieses Resultat deutet auf den spontanen Ablauf der Natrium-Wasser-Reaktion in Clustern größer als $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ hin.
- Die Komplexe $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ mit einer geraden Anzahl m von NaOH-Einheiten wurden bis zur Auflösungsgrenze des Spektrometers nachgewiesen. Dies deutet auf einen Ablauf der Reaktion in Paaren hin. Das Fehlen von $(\text{NaOH})_m$ -Ionensignalen läßt auf ein hohes Ionisationspotential ($IP > 4.66$ eV) dieser Komplexe schließen.
- Die Reaktionsprodukte $\text{Na}(\text{NaOH})_m$ mit $m = 1 - 50$ wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig beobachtet. Das Fehlen der Komplexe mit ungerader Anzahl von NaOH-Einheiten wird mit der Ausbildung salzähnlicher ionischer Mikrostrukturen der $(\text{NaOH})_m$ -Einheiten im Cluster erklärt.

Der erste elektronisch angeregte Zustand in Natrium-Wasser-Komplexen der Größe $n = 1 - 12$ wurde spektroskopisch untersucht. Es wurde eine strukturlose Absorptionsbande mit einer Breite von mehreren Tausend Wellenzahlen beobachtet.

- Das Absorptionsspektrum des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Clusters war nur teilweise zu ermitteln, da der spektrale Bereich von 13700 cm^{-1} bis 14500 cm^{-1} mit dem benutzten Lasersystem nicht zugänglich war. Die Energie des Absorptionsmaximums wurde auf 14000 cm^{-1} extrapoliert.
- Die Energie des Übergangs mit maximaler Absorption fällt in kleinen Clustern von 2,1 eV im reinen Natriumatom stark mit zunehmender Größe auf 1,17 eV für $n = 3$ ab. Für Komplexe der Größe $n \geq 5$ nimmt die Energie dieser Übergänge mit zunehmender Clustergröße auf einen Wert von 1,31 eV für $n = 12$ zu. Der Anstieg der Übergangsenergie ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Anregungsenergie des hydratisierten Elektrons bei 1,72 eV. Der Einsatz der Absorptionsspektren verhält sich in Abhängigkeit von der Clustergröße ähnlich wie die Übergangsenergie des Absorptionsmaximums. Dieser sinkt für kleine Cluster stark von 1,63 eV ($n = 1$) auf 0,71 eV ($n = 3$) ab. Für Cluster der Größe $n \geq 5$ steigt die Übergangsenergie am Fußpunkt mit der Clustergröße auf einen Wert von 0,93 eV für $n = 12$ an.
- Ein zweites Absorptionsmaximum nahe 16000 cm^{-1} kann für Cluster mit $n \geq 4$ beobachtet werden. Als mögliche Ursache wurde eine Anregung des nächst höheren elektronischen Zustands diskutiert.
- Die experimentellen Resultate wurden mit quantenchemischen Rechnungen von K. Hashimoto und Mitarbeitern verglichen. Für Cluster der Größe $n = 2$ und 3 stimmen die theoretisch und experimentell erhaltenen Werte hervorragend überein. Für größere Cluster wurden Strukturisomere mit „Interior“ und „Surface“ Geometrie berechnet. Berücksichtigt man, daß die benutzte Methode zur Berechnung tendenziell die Übergangsenergie unterschätzt, können die Strukturisomere mit niedrigster Bindungsenergie, die Cluster mit „Interior“ Geometrie, die experimentellen Resultate für Cluster der Größe $n \geq 6$ zufriedenstellend wiedergeben.

Die Untersuchungen zur Dynamik des \tilde{A} -Zustands fand in Pump-Probe-Experimenten mit Laserpulsen einer Dauer von 200 fs bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Pump}} =$

785 nm bzw. 810 nm statt. Für Cluster der Größe $n \geq 7$ wurde eine Zeitkonstante kleiner als 200 fs ermittelt. Dieser Wert entspricht der Auflösungs-grenze des Spektrometers. Um eine mögliche kürzere Dynamik in diesen Clustern zu untersuchen, wurden zusätzlich Pump-Probe-Experimente mittels Laserpulsen mit einer Dauer von sub-30 fs und einer zentralen Anregungswellenlänge von 790 nm untersucht. Die Dynamik der Metallatom-Molekül-Komplexe ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit einer Zeitauflösung von weniger als 30 fs studiert worden.

- Die ermittelte Lebensdauer des \tilde{A} -Zustands weist eine starke Abhängigkeit von der Clustergröße auf. Der \tilde{A} -Zustand des Na(H₂O)-Clusters ist mit einer Zeitkonstanten kleiner als 150 ps deutlich kurzlebiger als der 3p Zustand im Natriumatom, der im Nanosekunden-Bereich stabil ist und durch Abstrahlung eines Photons in den Grundzustand übergeht. Die Zeitkonstante nimmt mit der Clustergröße um nahezu zwei Größenordnungen auf einen Wert unter 500 fs für $n = 3$ ab. Die weitere Entwicklung der Zeitkonstante zeigt nur noch eine geringe Abnahme auf Werte bis zu 150 fs.
- Deuterierung der Cluster führt zu einer drastisch verlängerten Lebensdauer des \tilde{A} -Zustands. Für Komplexe der Größe $n = 2$ tritt der größte Isotopeneffekt mit einer um den Faktor 34 für $\lambda_{pump} = 810$ nm verlängerten Lebensdauer der deuterierten Cluster auf. Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{pump} = 785$ nm wird sogar eine Verlängerung um das 51fache beobachtet. Der Einfluß der Isotopen-Zusammensetzung nimmt in noch größeren Clustern ab. In Clustern mit $n \geq 3$ bleibt die Verlängerung der Lebensdauer bei einer Anregungswellenlänge von 810 nm mit Werten zwischen 1,3 und 1 nahezu konstant. Bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm beträgt die Zeitkonstante in Clustern der Größe $n \geq 4$ das 2- bis 0,8-fache der Lebensdauer der hydrierten Cluster.
- Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße wird qualitativ gut durch interne Konversion beschrieben. Die Zeitkonstante der internen Konversion wird im wesentlichen durch die Zustandsdichte des Clusters und die Größe des Kopplungselements bestimmt. Die Abhängigkeit des Kopplungselements von der $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ Übergangsenergie und der Zustandsdichte von der Clustergröße wurden diskutiert.

- Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{pump} = 785$ nm ist ein doppelt exponentieller Zerfall des Ionensignals der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe der Größe $n = 3$ und 4 zu beobachten. Die erste Zeitkonstante τ_1 ist kleiner als 500 fs und wird der internen Konversion $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ zugeordnet. Die zweite Zeitkonstante τ_2 hat einen Wert von 6,5 ps für $n = 3$ und 16,5 ps für $n = 4$. Als mögliche Ursache wurde die Anregung eines höheren elektronischen Zustands diskutiert. Für eine abschließende Analyse sind weitere Experimente mit einer größeren Anregungsenergie nötig.
- Für Cluster der Größe $n \geq 7$ wurde eine Zeitkonstanten kleiner als 200 fs ermittelt. Dieser Wert entspricht der Aulösungsgrenze des Spektrometers. Um eine mögliche noch schnellere Dynamik in Natrium-Wasser-Clustern zu erfassen, wurden die Experimente mit sub-30 fs Laserpulsen für Cluster der Größe $n = 7 - 12$ wiederholt. Die ermittelte Lebensdauer beträgt 130 fs ab $n \geq 9$.

Ausblick: Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Clusterquelle ermöglicht weitere Untersuchungen zu kleinen Natriumaggregaten in einer Wassermolekülumgebung und ihren Reaktionsprodukten. Von besonderem Interesse ist dabei der photoinduzierte Ablauf der Natrium-Wasser-Reaktion. Theoretische Berechnungen zeigen, daß in kleinen $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern eine Barriere den spontanen Ablauf der Reaktion verhindert [BL96a]. Für eine gezielte Initiierung der Reaktion ist ein detaillierter Einblick in die Entwicklung der elektronisch angeregten Zustände in einer Clusterumgebung notwendig. Ein erster Schritt dazu sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum \tilde{A} -Zustand in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern.

Ein weiteres Projekt in unserem Haus untersucht die Solvation von Silberatomen in einer Ammoniak-Molekülumgebung [FRR96, RR96]. Im Gegensatz zu den Natrium-Sovatkomplexen kann aus dem Vergleich mit den Untersuchungen an der Flüssigkeit angenommen werden, daß in Silber-Ammoniak-Clustern eine Barriere überwunden werden muß, um das Valenzelektron vom Ionenrumpf zu trennen. Dies ist effizient möglich über die Nutzung eines angeregten Zustands des Gesamtkomplexes als Zwischenzustand und ermöglicht eine Beobachtung der Solvatationsdynamik [SHS].