

Kapitel 1

Einleitung

Cluster (engl.: eine Ansammlung von Ähnlichem) von Atomen und Molekülen bilden physikalisch das Bindeglied zwischen gasförmiger und kondensierter Materie. Als Bindungskräfte treten alle bekannten molekularen Wechselwirkungen in Erscheinung. Die Eigenschaften kleiner Cluster sind mit atomaren und molekularen Systemen vergleichbar, während mit wachsender Größe der Übergang in die kondensierte Phase zu beobachten ist. Die Möglichkeit, diesen Übergang zu studieren, bildet den großen Reiz der Clusterphysik.

Das Verständnis der Solvataion ist die Motivation der Forschung unserer Arbeitsgruppe. Solvataion bedeutet allgemein das Einbetten von Elektronen oder Atomen, bzw. Molekülen, in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln und ist ein elementarer Prozeß in chemischen und biologischen Systemen. Seit W. Weyl [Wey64] die Blaufärbung einer Natrium-Ammoniak Lösung beobachtete, wird der Vorgang der Solvataion intensiv erforscht. Die meisten Arbeiten beziehen sich auf solvatisierte Elektronen in der Flüssigkeit, aufgrund der Stabilität der Lösung, meist in Ammoniak. Experimentell schwerer zugänglich ist der Versuch, den Solvationsprozeß von mikroskopischer Seite zu verstehen. Erst die Entwicklung freier Molekularstrahl Apparaturen ermöglichte es, die Systeme in der Gasphase, jedoch mit entsprechend geringeren Dichten, zu untersuchen. Die Arbeit unserer Gruppe bezieht sich seit einigen Jahren auf den Lösungsprozeß von Metallen in polaren Lösungsmitteln. Die hier vorgestellte Forschungsarbeit untersucht das Modellsystem Natrium, als Vertreter der Alkalimetalle mit einem Valenzelektron und Ammoniak, als polares Lösungsmittel. Dazu werden

neutrale $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster präpariert und versucht, entsprechend der thematischen Stellung der Clusterphysik, die Eigenschaften vom atomaren, hin zum solvatisierten Natrium zu beobachten. Hierzu werden die Eigenschaften der Cluster in Abhängigkeit der Anzahl angelagerter Ammoniak-Moleküle bewertet.

Durch die Entwicklung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik und der Laserphysik in den letzten Jahren ist es möglich geworden, kohärente Strahlung zu erzeugen, die in einem weiten Wellenlängenbereich abstimbar ist. Diese Entwicklung ermöglicht die Untersuchung unterschiedlicher Clustergrößen mit vergleichbaren Meßbedingungen.

Experimentelle Untersuchungen an diesen Systemen begannen mit den Arbeiten von C.P. Schulz und C. Nitsch [SHT86, Sch87, HHN91, Nit93]. Sie ermittelten die Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern. Es folgten weitere spektroskopische Studien zu den ersten elektronisch angeregten Niveaus von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ [NHH94, SN97, Bro97], bis zu einer Clustergröße von $n \leq 22$. Erste Untersuchungen zu dynamischen Prozessen im Femtosekunden-Bereich an $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Clustern wurden von J. Höhdorf [SHB95, Höh96], durchgeführt. Diese Arbeiten beschränkten sich auf Anregungs- und Fragmentationsdynamik von $\text{Na}(\text{Ammoniak})$ und $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$. Bei Clustern dieser Größe ist kein Solvatationseffekt zu erwarten, das Valenzelektron des Na-Atoms ist weiterhin im Bereich des Alkalirumpfes lokalisiert.

Ziel der hier vorgelegten Arbeit war die Untersuchung dynamischer Prozesse der $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Cluster nach optischer Anregung in den ersten elektronisch angeregten A -Zustand, abhängig von der Clustergröße. In der Dynamik sind bei größeren Clustern, ähnlich wie in der Spektroskopie, Solvatationseffekte zu erwarten, Tendenzen einer Größenabhängigkeit sollten erkennbar sein. Die Anregungsenergie für den $X \rightarrow A$ Übergang verringert sich mit zunehmender Anzahl der Liganden und liegt für Cluster mit $n \geq 3$ in einem Bereich zwischen 1000 nm und 2000 nm ($5000 - 10000 \text{ cm}^{-1}$). Zudem verringert sich die Ionisationsenergie mit zunehmender Clustergröße. Dieser spektrale Bereich ist jedoch mit der Grundwellenlänge des verwendeten Femtosekunden-Lasersystems nicht abzudecken. So bestand eine Hauptaufgabe als experimentelle Vorarbeit darin, ein Femtosekunden-Spektrometer für den sichtbaren (VIS, ca. 500 - 600nm) und nahen infraroten (NIR, 1000 - 2000 nm) Spektralbereich aufzubauen und zu spezifizieren. Damit sollte es möglich sein, die zeitliche Entwicklung

eines definiert präparierten Zustandes in Echtzeit auch für größere Cluster zu verfolgen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 wird zunächst der Wissensstand im Forschungsbereich der solvatisierten Systeme dargestellt. Neben dem Einblick in verwandte Forschungsarbeiten werden die experimentellen Vorarbeiten zu $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ - und $\text{Na}(\text{Wasser})_n$ -Clustern, auf die diese Arbeit aufbaut, vorgestellt.

Kapitel 3 erläutert die Grundlagen zur Dreiwellen-Mischung, die Voraussetzung für die Frequenzkonversion und somit den Aufbau des fs-Spektrometers ist.

Mit der Beschreibung der Pump-Probe Experimente und des Auswerteverfahrens der Signale, die vor allem für sehr kurzlebige Zustände nicht trivial ist, beschäftigt sich Kapitel 4.

Kapitel 5 zeigt die verschiedenen Komponenten des experimentellen Aufbaus. Dabei wird auf die Präparation der Mischcluster eingegangen und die verschiedenen Versionen zur Frequenzkonversion vorgestellt.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Dynamik des A -Zustands bis zu einer Clustergröße von $n = 20$ dargestellt. Es werden Effekte zur Abhängigkeit des Ionsignals von der Anregungsenergie und die extremen Effekte bei Deuterierung der Cluster gezeigt. Mit einer Zusammenfassung und einem qualitativen Modell, das eine erste Näherung zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse darstellt, endet dieses Kapitel.

Neben der Anregung in den A -Zustand kommt es bei kleinen Clustern durch resonante Zweiphotonen-Absorption zu einer Anregung in einen energetisch höher liegenden Zustand. Diese Anregung führt zur direkt beobachteten Fragmentation des Clusters, die Ergebnisse hierzu zeigt Kapitel 7.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick für weitergehende Studien an diesen Systemen.

