

Kapitel 1

Einleitung

Elementare chemische Prozesse wie die Solvataion von Substanzen in einem Lösungsmittel und die Reaktion zweier Stoffe zu einer neuen Substanz sind seit mehr als hundert Jahren dokumentiert. W. Weyl berichtete 1864 von einer tiefen Blaufärbung der Flüssigkeit nach dem Lösen von Natrium in stark verdünnten Ammoniaklösungen [Wey64]. Die Natrium-Wasser-Reaktion wird seit dem frühen 19. Jahrhundert beobachtet; eine erste Messung zur Bildungswärme der exothermen Reaktion wurde 1883 von J. Thomson berichtet [Tho83]. Auch heute noch sind die zugrunde liegenden elementaren Mechanismen nicht im Detail verstanden und Gegenstand intensiver Forschung [KI99, BM89]. Solvatisierte Elektronen haben einen großen Einfluß auf den Ablauf vieler chemischer Reaktionen. Die Solvataion von Substanzen oder Elektronen in einem polaren, wasserstoffbrückengebundenen Lösungsmittel ist deshalb von fundamentaler Bedeutung in Chemie und Biologie.

Ein komplementärer Forschungsansatz ist das Studium elementarer chemischer Prozesse in einer finiten Umgebung, also in einem Cluster. Ein Cluster ist ein Verbund von verschieden- oder gleichartigen Atomen und Molekülen, der aus bis zu mehreren Tausend Konstituenten bestehen kann. Alle aus der Chemie bekannten Bindungsarten finden sich auch in Clustern, von van der Waals Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen bis hin zu kovalenten, ionischen und metallischen Bindungen. Cluster bilden den Übergang von der Gasphase zur festen Phase: Während kleine Cluster noch Eigenschaften ähnlich denen der Atome und Moleküle aufweisen, werden mit zunehmender Anzahl von Konstituenten allmählich die bekannten Festkörpereigenschaften beobach-

tet [Hab92].

Im Gegensatz zu der heftig ablaufenden Natrium-Wasser-Reaktion bei makroskopischen Stoffmengen, ist die Reaktion in Natrium-Wasser-Komplexen mit nur einem isolierten Natriumatom aus energetischen Gründen nicht möglich. Eine Abnahme der Reaktionsbarriere und ein Einsetzen der spontanen Reaktion wird erst für größere Natriumaggregate in einer Wasserumgebung erwartet [MHP00, BS98, BL96a].

Die Entwicklung von Lasern mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich ermöglicht die Untersuchung der Dynamik in Solvat-Solvent-Komplexen. In großen Molekülen und Clustern können strahlungslose Relaxationsprozesse im Pikosekunden- und Femtosekundenbereich auftreten. Erste Experimente zur Dynamik in Solvat-Solvent-Komplexen wurden an $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern durchgeführt [LZF99, Sch98a].

Ein Modell zur Solvataion in Clustern wurde von Stampfli und Bennemann entwickelt und ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt [SB94]. Ausgehend vom reinen Metallatom werden sukzessive Solvatmoleküle an das Atom angelagert. In sehr kleinen Clustern wechselwirken der Ionenrumpf des Natriumatoms und das Valenzelektron noch direkt miteinander, eine Solvathülle hat sich noch nicht ausgebildet. Man spricht hier auch von einem Ein-Zentrum-Zustand. Mit zunehmender Clustergröße entfernt sich das Valenzelektron von dem Natriumionenrumpf und es bilden sich Solvationschalen aus. In hinreichend großen Komplexen bilden sich zwei Ladungszentren aus, die von Solvatmolekülen umgeben sind und kaum noch miteinander wechselwirken.

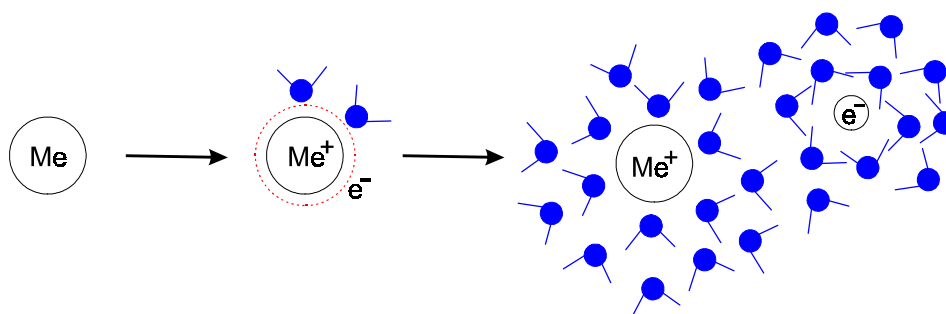


Abbildung 1.1: Solvataion eines Metallatoms nach Stampfli und Bennemann [SB94].

Erste experimentelle Arbeiten zur Solvataion in einer finiten Umgebung wurden von C. P. Schulz und Mitarbeitern zur Bestimmung der Ionisationspotentiale in Natrium-Ammoniak- und Natrium-Wasser-Clustern durchgeführt [HHN91]. Untersuchungen zum ersten elektronisch angeregten Zustand folgten [BHS98]. Das Ionisationspotential von Lithium-Wasser und Cäsium-Wasser-Komplexen sowie die Solvataion anionischer Metallatom-Molekül-Cluster wurden von K. Fuke und Mitarbeitern untersucht [MTS92, TMH97, TMH97, TMH98]. Auch auf theoretischer Seite erschienen zahlreiche Arbeiten zu diesem Gebiet [BL93, HM94, SB94, RBP98, HKF97].

In der vorliegenden Arbeit werden Natrium-Wasser-Cluster untersucht. Die Wassermoleküle werden sukzessive an das Natriumatom angelagert, um so den Solvationsprozeß Schritt für Schritt zu beobachten. Gegenstand der Untersuchung sind die spektroskopischen Eigenschaften und das zeitabhängige Verhalten des ersten elektronisch angeregten Zustands in Natrium(Wasser)_n-Clustern mit der Größe $n = 1$ bis 12. Kapitel 2 beschreibt die in dieser Arbeit benutzten Methoden der Depletionspektroskopie und der Pump-Probe-Spektroskopie. Die Grundlagen für die Erzeugung der Mischcluster werden erläutert.

In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau, bestehend aus der Clusterapparatur, der Meßelektronik und den benutzten Lasersystemen dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Pick-up-Clusterquelle zur Erzeugung einer großen Bandbreite von Natrium-Wasser-Clustern wird ausführlich beschrieben.

In Kapitel 4 sind die Massenspektren der mit Hilfe der neuen Clusterquelle präparierten Komplexe wiedergegeben. Die Spektren der Natrium-Wasser-Cluster und ihrer Reaktionsprodukte werden analysiert und bewertet. Die Ergebnisse werden mit bisherigen Resultaten zur Reaktion von Natrium mit Wasser verglichen. Es werden Vorschläge zum spontanen Einsetzen der Reaktion und zu der Struktur von $\text{Na}(\text{NaOH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen unterbreitet.

Kapitel 5 gibt einen Überblick zum Stand der Forschung an solvatisierten Elektronen in der Flüssigkeit und in Clustern.

Das Kapitel 6 enthält die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchung des ersten elektronisch angeregten Zustands in Natrium(Wasser)_n-Clustern. Die Ergebnisse werden mit quantenchemischen Rechnungen von K. Hashimoto und Mitarbeitern und experimentellen Resultaten ähnlicher Systeme verglichen.

In Kapitel 7 sind die Messungen zur zeitlichen Entwicklung des ersten elektronisch an-

geregten Zustands in Natrium(Wasser)_n-Clustern dargestellt. Die Messungen basieren auf der Anwendung der Pump-Probe-Spektroskopie und Laserpulsen mit einer Dauer von 200 fs bzw. 30 fs. Die Zeitkonstante des Ionensignals hängt von der Größe des Clusters, der Anregungsenergie und der Isotopen-Zusammensetzung der Moleküle im Cluster ab. Eine qualitative Diskussion des Energietransfers nach optischer Anregung wird gegeben.