

Ultraschnelle Dynamik in dotierten und reinen Wasserclustern

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von

Jan P. Müller

aus Hamburg

Berlin 2013

Gutachter dieser Arbeit:

1. *Prof. Dr. Ingolf V. Hertel*
2. *Prof. Dr. Ludger Wöste*

Disputationsdatum: 17. April 2013

Diese Arbeit wurde am
Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie
unter der Projektleitung von *Dr. Claus-Peter Schulz* durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit wird die Dynamik des ersten elektronisch angeregten Zustands von zwei Arten von Wasserclustern untersucht: von mit einem Natriumatom dotierten Clustern und reinen Wasserclustern. Die Lebensdauer der Besetzung des angeregten Zustands von Natrium-Wasserclustern mit bis zu 40 Wassermolekülen konnte aus zeitaufgelösten Ionenspektren bestimmt werden. Die Cluster wurden mit Impulsen eines Femtosekundenlasers bei Impulsdauern von sub-40 fs und 1,6 eV Photonenergie angeregt und mit der zweiten Harmonischen des Lasers ionisiert. Es ergaben sich Lebensdauern von 1,2 ns für das Dimer und von bis zu 100 fs für größere Cluster. Diese schnellen strahlungslosen Zerfallsprozesse können durch die interne Konversion des angeregten Zustands in einen vibrationsangeregten Grundzustand bei konischer Überschneidung der Potenzialflächen der Zustände verursacht werden. Durch den Vergleich der Lebensdauern von Clustern mit schwerem und normalem Wasser können Hinweise auf die am Konversionsprozess beteiligten Schwingungsmoden von Wasser gefunden werden. In der Arbeit wird zusätzlich zur Dynamik der Population des angeregten Zustands auch die Energetik des angeregten Zustandes untersucht. Durch aufgenommene massenselektive Elektronenspektren der Cluster konnte so ein erster Einblick in die Dynamik der Energien des angeregten Zustands während des Konversionsprozesses gewonnen werden. Durch VUV-Laserimpulse mit einer Photonenergie von 7,8 eV konnte die Dynamik des angeregten Zustands eines zweiten Systems untersucht werden, die von Wasserclustern. Die Besetzung des angeregten Zustands wurde mit zeitaufgelöster Ionenspektroskopie untersucht. Es konnten für Cluster der Größe 1 bis 10 drei Populationen mit unterschiedlichen Zerfallsraten identifiziert werden. Die zweite Population hat bei Clustern eine Zerfallszeit von 20 fs bis 30 fs, die dritte zeigt eine Zerfallszeit von 50 fs bis 150 fs. Die Ergebnisse sind für Monomer und Dimer in guter Übereinstimmung mit Rechnungen. Um einen weiteren Einblick in die Dynamik des Wasserstofftransfers und die Abspaltung der OH-Gruppe im angeregten Cluster zu bekommen, wurden deuterierte Cluster untersucht.

Short Summary

In this work the dynamics of the first electronically excited state of two kinds of water clusters is shown: clusters doped with one sodium atom and pure water clusters. The lifetime of the excited state population of sodium water clusters having up to 40 water molecules was investigated by measuring time-resolved ion spectra. The clusters were excited using sub-40 fs laser pulses having 1.6 eV photon energy and were ionized using the second harmonic of the laser. Lifetimes of 1.2 ns for the dimer and down to 100 fs for larger clusters could be derived from the spectra. The fast, radiation-free transition can be caused by an internal conversion of the excited state to a vibrationally excited ground state on a conical intersection of the two potential surfaces. By comparing the lifetime of clusters composed of heavy and normal water indications for the modes of vibrations were found, which are involved in the conversion process. In addition to the dynamics of the excited state population the energetics of the excited state during conversion was investigated. By means of VUV laser pulses having 7.8 eV photon energy the excited state dynamics for a second system, pure water clusters, were investigated. The decay of the excited state population could be investigated by time-resolved ion spectroscopy. In the ion signal of the cluster sizes $n = 1$ to 10 three populations with different decay rates were identified, the second decay time amounting to 20 fs - 30 fs, the third one to 50 fs - 150 fs. The results for monomer and dimer are in good agreement with calculations. Deuterated water clusters were investigated in order to get further insight in the dynamics of the hydrogen transfer and separation of the OH group in excited water clusters.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Eigene Publikationen	7
2 Experimenteller Aufbau und Methoden	9
2.1 Vakuumapparatur	10
2.2 Erzeugung der Wassercluster	11
2.2.1 Technischer Aufbau	12
2.2.2 Bildung von Clustern durch Expansion ins Vakuum .	13
2.3 Dotierung der Cluster mit Natriumatomen	19
2.3.1 Aufbau und Betrieb des Ofens	19
2.3.2 Pick-Up Prozess	20
2.4 Spektrometer	22
2.4.1 Aufbau des Spektrometers	24
2.4.2 Funktionsprinzipien des Spektrometers	27
2.4.3 Koinzidenzmessungen von Ionen und Elektronen . . .	30
2.5 Verwendete Lasersysteme und optische Aufbauten	36
2.5.1 Anregung mit NIR-Impulsen	36
2.5.2 Anregung mit VUV-Impulsen	39
3 Struktur von Clustern mit solvatisiertem Elektron	43
3.1 Solvatisierte Elektronen	45
3.2 Bindungsenergie des solvatisierten Elektrons	47
3.3 Das hydratisierte Elektron in der Flüssigkeit	51
3.4 Absorptionsspektrum in der Flüssigkeit	53
3.5 Natrium-Wasser-Cluster	54
3.6 Angeregter Zustand von Clustern	60
4 Dotierte Natrium-Wassercluster	67
4.1 Populationsdynamik des angeregten Zustands	68
4.1.1 Experiment	68

4.1.2	Pump-Probe-Spektren	70
4.1.3	Fragmentation	78
4.1.4	Vergleich mit negativ geladenen Wasserclustern und dem Elektron in der Flüssigkeit	81
4.1.5	Interne Konversion	84
4.1.6	Isotopenabhängigkeit der internen Konversion	85
4.2	Koinzidenzspektren	91
4.2.1	Vorbereitende Messungen	91
4.2.2	Zeitaufgelöste Koinzidenzspektren	93
4.2.3	Kalibrierung der Elektronenspektren	98
4.2.4	Umrechnung der Flugzeiten zu Energien	103
4.2.5	Zeitaufgelöste Elektronenspektren ohne Massenselektion	107
4.2.6	Größenselektierte Elektronenspektren kleiner Cluster	108
4.2.7	Die Clustergrößen acht, neun und zehn	115
4.2.8	Vergleich mit der Dynamik von Wassercluster-Anionen	117
4.2.9	Diskussion und Ausblick	120
4.2.10	Zusammenstellung der Elektronenspektren	122
5	Reine Wassercluster	129
5.1	VUV-Anregung von reinen Wasserclustern	130
5.1.1	Anpassungsfunktion für das Ionensignal	142
5.1.2	Dynamik des angeregten Wasserdimers	146
5.1.3	Dynamik von Clustern mit $n \geq 3$	149
5.1.4	Fragmentation	151
5.1.5	Diskussion und Ausblick	151
6	Zusammenfassung	155
A	Anhang	161
A.1	Experimenteller Aufbau	162
A.2	Ergänzende Abbildungen und Tabellen	166
A.2.1	Dampfdruckkurven	166
A.2.2	Natrium-Wassercluster	167
A.2.3	reine Wassercluster	169
A.3	Herleitung der Anpassungsfunktionen des Ionensignals	170
	Literaturverzeichnis	175
	Danksagung	195
	Lebenslauf und Erklärung	197

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Zeichnung vom Aufbau der Vakuumanlage . . .	11
2.2	Parameter der verwendeten Düsen	12
2.3	Expansion des Molekularstrahls	15
2.4	Zeichnung des Elektron-Ion-Koinzidenzspektrometers	23
2.5	Bauteile des Koinzidenzspektrometers in der Wechselwirkungs- region	24
2.6	Skizze eines Flugzeit-Massenspektrometers	27
2.7	Prinzip der magnetischen Flasche	28
2.8	Koinzidenz-Statistik: Wahre und falsche Koinzidenzen	33
2.9	Schematische Darstellung der Datenaufnahme	35
2.10	Optischer Aufbau für NIR - UV Pump-Probe-Messungen	37
2.11	Optischer Aufbau für VUV - NIR Pump-Probe-Messungen	38
3.1	Vertikale Detachmentenergien des ungepaarten Elektrons von Wassercluster-Anionen	46
3.2	Elektronendichte des hydratisierten Elektrons in Wassercluster-Anion für verschiedene Strukturisomere	48
3.3	Struktur und Elektronendichte des ungepaarten Elektrons für Isomere $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 8, 16, 20$	55
3.4	Grund- und angeregter Zustand des hydratisierten Elektrons für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster von $n = 2 - 8$	57
3.5	Ionisations- und vertikale Übergangsenergien von Natrium- Wasser-Clustern	58
3.6	Elektronisch angeregte Zustände von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$	61
3.7	Energieniveaus von \tilde{X} - \tilde{A} - und ionischen Zustand für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster.	64
4.1	Massenspektrum und Dynamik des Ionensignals von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$	71
4.2	Modellsystem für Anregung und Ionisation für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$	72
4.3	Zeitabhängige Dynamik des Massensignals. $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$	76
4.4	Zerfallszeit τ_1 des \tilde{A} -Zustandes von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern	77
4.5	Isotopenverhältnis von Clustern mit hydratisiertem Elektron	86

4.6	Gemessene und simulierte Lebensdauern des \tilde{A} -Zustands für Natrium-Ammoniak- und Natrium-Wassercluster	89
4.7	Elektronenspektrum mit und ohne gepulstes elektrisches Feld	92
4.8	Koinzidenzspektrum von Natrium-Wasserclustern	94
4.9	TOF-Elektronenspektren von Alkaliatomen und -molekülen	99
4.10	Elektronenspektren von Alkaliatomen und -molekülen und Anregungsschema von Na_2	101
4.11	Angepasste Kurve zur Kalibrierung des Elektronenspektrometers	104
4.12	Zeitabhängige Dynamik des Elektronensignals von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$ -Clustern	107
4.13	Absorptions- und Elektronenspektren der Clustergrößen 1 bis 3 bei einem Abstand der Laserimpulse von $\Delta t = 85$ fs.	109
4.14	Dynamik der Elektronenspektren für $n = 1 - 3$ bei variiertem Abstand der Laserimpulse	111
4.15	Höher- und niederenergetische Elektronen der Clustergrößen $n = 3, 4, 5$	113
4.16	Dynamik der Elektronenspektren für $n = 8 - 10$ bei variiertem Abstand der Laserimpulse	115
4.17	Höher- und niederenergetische Elektronen für $n = 8, 9, 10$	116
4.18	Dynamik der Photoelektronenspektren von $(\text{D}_2\text{O})_n^-$	118
4.19	Integriertes Elektronensignal für unterschiedliche Energiebereiche	119
4.20	Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 1 - 7$	123
4.21	Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 8 - 15$	124
4.22	Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 16 - 30$	125
4.23	Elektronenspektren der Alkaliatome und -dimere	126
4.24	Elektronenspektrum von NO	127
5.1	Absorptionsspektrum, Energieniveaus und Potenzialkurven des Wassermoleküls.	131
5.2	Energieschema des Wasser-Dimers und dessen Zerfallskanäle nach Anregung	132
5.3	Massenspektrum von Wasserclustern unter Einwirkung von Pump- und Probeimpuls	134
5.4	Ionensignal abhängig von der Intensität der Probeimpulse	135
5.5	Integriertes Ionensignal und angepasste Signalfunktionen von H_2O_n -Clustern abhängig vom Impulsabstand	137
5.6	Integriertes Ionensignal und angepasste Signalfunktionen von D_2O_n -Clustern abhängig vom Impulsabstand	138

5.7	Ionensignal des H ₂ O und D ₂ O-Monomers abhängig vom Impulsabstand aufgetragen	140
5.8	Zeitabhängiges Ionensignal von Wasserdimer-Fragmenten . . .	141
5.9	Diabatische Potenzialfläche des angeregten Zustandes von Wasserclustern und Modellsystem der Zerfälle	142
5.10	Verzweigungsverhältnis p_3 von Wasserclustern	145
5.11	Lebensdauern τ_2 und τ_3 von Wasserclustern	145
5.12	Vergleich der Dynamik von Experiment und Rechnung für H ₂ O und (H ₂ O) ₂	148
5.13	Zeitabhängiges Ionensignal von größeren Wasserclustern . . .	150
A.1	Abstände der Komponenten der Vakuumkammer	162
A.2	Zeichnung des Natriumofens	163
A.3	Elektrischer Aufbau des Spektrometers	164
A.4	Gemessenes Magnetfeld im elektrischen Aufbau des Spektrometers	165
A.5	Dampfdruck von Wasser und Natrium	166
A.6	Absorptionsspektren von Na(H ₂ O)-Clustern	168
A.7	Elektronenorbitale des Wassermoleküls und des Dimers . . .	169

Tabellenverzeichnis

2.1	Vibrationstemperaturen von Wasserclustern für unterschiedliche Expansionsbedingungen	18
2.2	Parameter des aufgebauten Elektronenspektrometers	30
3.1	Wechselwirkungen von Wassermolekülen mit Alkali-Kationen	62
4.1	Zusammenstellung der aus den Kurvenanpassungen ermittelten Werte für die Lebensdauer τ_1 für Natrium-Wassercluster	74
4.2	Dissoziationsergien und RRK-Rate von ionischen Natrium-Wasserclustern	80
4.3	Parameter der Koinzidenzspektren	96
4.4	Zur Kalibrierung des Elektronenspektrometers verwendete Flugzeiten und Energien	104
5.1	Bindungsenergien und RRK-Zerfallsrate von protonierten Wasserclustern	152
A.1	Angeregter Zustand und Ionisationspotenziale von Natrium-Wasserclustern	167

1 | Einleitung

Es gibt für uns Menschen wohl keine vertrautere und gewöhnlichere chemische Verbindung als Wasser. Es ist in unserer Umgebung im Überfluss vorhanden, wir selbst bestehen zu mehr als zwei Dritteln aus diesem Stoff. Das Verhalten von Wasser ist überaus interessant und in vielen physikalischen Eigenschaften ist diese Substanz alles andere als gewöhnlich: Wasser hat bei einem geringen Molekulargewicht von 18 g/mol einen hohen Schmelz- und Siedepunkt. Dieser wird durch die starke Bindung der Wassermoleküle untereinander durch Wasserstoff-Brückenbindungen verursacht. Auch die Dichte von Wasser wird bei Temperaturen unter 4°C nicht etwa größer, sondern nimmt ab, so dass dessen feste Phase, das Eis, auf der Flüssigkeit schwimmen kann.¹

Die Wassermoleküle sind untereinander durch Wasserstoff-Brückenbindungen gebunden. Hierbei geht ein Proton eines Wassermoleküls mit den ungebundenen Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms eines benachbarten Moleküls eine Bindung ein. Diese ist in etwa 0,25 eV stark [SNa00] und damit etwa zehnmal stärker als die thermische Energie der Wassermoleküle bei Raumtemperatur. Wasser hat die besondere Eigenschaft, ein langreichweitiges Netzwerk von Molekülen zu bilden. In diesem hat die Änderung der Orientierung eines Moleküls Auswirkungen auf die Ausrichtung von Molekülen, welche einige Nanometer entfernt sind [Cha13b]. Diese schon länger vermuteten Korrelationen [Cha13b] der Molekülorientierung über eine lange Reichweite konnten von Shelton et al. durch Experimente mit Rayleigh-Lichtstreuung experimentell gezeigt werden [She00]. Yoshii und Mitarbeiter konnten zeigen, dass diese Korrelationen zu der großen dielektrischen Konstante von flüssigem Wasser führen. Die dielektrische Konstante nimmt mit steigender Temperatur des Wassers ab, da die Anzahl von Wasserstoff-Brückenbindungen sinkt [YMO01].

Trotz der starken Korrelationseffekte bilden Wassermoleküle in flüssigem Wasser ein fluktuierendes Netzwerk mit rasch wechselnden Bindungen und Bewegungen der Moleküle untereinander [CBH05]. Ein Großteil der experimentellen Arbeiten und Rechnungen ergeben für flüssiges Wasser eine Koordinationszahl von vier [WNB04, Bal08]. In Eis sind die Moleküle weitgehend tetraedrisch orientiert und haben eine Koordinationszahl von etwas über vier. Das komplexe Bindungsverhalten von flüssigem Wasser ist bis heute nicht genau verstanden und Gegenstand der Diskussion. Ein genaueres

¹ Dies sind nur die zwei bekanntesten Anomalien. Weitere 65 Anomalien von Wasser und ein umfassender Überblick über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasser, als einzelnes Molekül und in der flüssigen Phase, wurden von M. Chaplin [Cha13a, Cha13] auf einer überaus lesenswerten Internetseite zusammengestellt.

Verständnis der Bindungen ist für die Berechnung der Eigenschaften gelöster Stoffe – nicht zuletzt von Proteinen und DNA – für Physik und (Bio-)Chemie wichtig und wünschenswert [Bal08].

Wasser ist in der Lage, Ionen zu lösen, indem sich die Wassermoleküle in der Umgebung des Ions umorientieren. Die Moleküle werden als Solvathülle des Ions bezeichnet. In ähnlicher Weise kann Wasser auch ein einzelnes Elektron durch eine Solvathülle binden, dadurch entsteht das bekannte solvatisierte Elektron [MKP53, HBo62]. Das ungepaarte Elektron in seiner Hydrathülle bildet die einfachste Form eines gelösten chemischen Radikals. Dieses Radikal steht im Verdacht, Teil eines Mechanismus zu sein, welcher die DNA durch ionisierende Strahlung schädigt. Deshalb ist das solvatisierte Elektron seit langem in der Strahlenbiologie von Interesse. Die Nukleinbasen werden nicht nur direkt durch ionisierende Strahlung geschädigt, es kommt auch zu indirekten Schädigungen durch Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung mit Wasser. In Versuchen mit harter Röntgenstrahlung lag die Zahl der Bindungsbrüche von in Wasser gelöster DNA dreimal höher als in reiner DNA. Als Reaktionsweg für die indirekte Schädigung der DNA kommen neben solvatisierten Elektronen auch OH⁻-Radikale in Frage, welche durch die ionisierende Strahlung erzeugt werden [MNe00]. Obwohl bislang vermutet wurde, dass das solvatisierte Elektron recht ineffektiv Bindungsbrüche erzeugt, konnte kürzlich gezeigt werden, dass in der DNA-Base Guanin durch die Erzeugung von hydratisierten Elektronen Bindungen gebrochen werden [WNL09].

Das ungepaarte solvatisierte Elektron lässt sich durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem breiten Maximum bei 730 nm [JFr79] nachweisen. Das Elektron hat in flüssigem Wasser Lebensdauern von maximal einigen Millisekunden [TLL04]. Das charakteristische Absorptionsspektrum wird durch den elektronischen Übergang des solvatisierten Elektrons in den niedrigstliegenden elektronisch angeregten Zustand verursacht. Um die Wechselwirkung des Elektrons mit seiner Umgebung zu verstehen, werden Experimente an Clustern mit solvatisierten Elektronen untersucht. Deshalb wurden die Absorptionsspektren von Wasserclustern gemessen, denen ein Elektron hinzugefügt wird [AJo97]. Ein komplementäres System mit solvatisierten Elektronen sind größere Wassercluster, denen ein Natrium hinzugefügt wird. Bei größeren Clustern trennt sich das Valenzelektron des Natriums vom Ionenrumpf, das ungepaarte Elektron und das Ion besitzen getrennte Solvathüllen [TIw98, TIw99b, GLi07]. Die Absorptionsspektren von Natrium-Wasserclustern wurden in unserer Arbeitsgruppe bis zu einer Zahl von zwölf Wassermolekülen von C. Bobbert ermittelt [Bob01, SBS03]. Zugleich wurden

erste Messungen von Lebensdauern des angeregten Zustandes durchgeführt. Diese können durch Pump-Probe-Messungen bestimmt werden, bei denen ein Femtosekunden-Laserimpuls mit 1,5 eV Photonenenergie den Cluster anregt und ein zweiter Laserimpuls den angeregten Cluster ionisiert. Diese Messungen ergaben für Cluster ab einer Größe von sieben Wassermolekülen eine ungewöhnlich kurze Lebensdauer des Zustands von etwa 100 fs.

Im Rahmen meiner Promotion wurden die Messungen mit verbesserter Zeitauflösung wiederholt. Zudem konnten die Cluster erstmals bis zu einer Größe von 40 untersucht werden. Durch Messungen an Clustern aus schwerem Wasser konnten Hinweise darauf gefunden werden, dass der angeregte Zustand durch interne Konversion in einen vibrationsangeregten Grundzustand zerfällt. Dadurch kann die Schwingungsmode identifiziert werden, welche die Reaktionsrate des Zerfalls bestimmt. Zudem konnten zum ersten Mal zeitaufgelöste Elektronenspektren einzelner Größen von Natrium-Wasserclustern aufgenommen werden. Für große Cluster sollten die Lebensdauern des angeregten Zustands wenig von der Lebensdauer des Zustandes in der Flüssigkeit abweichen. Somit können die in dieser Arbeit gezeigten Messungen mit transienten Absorptionsmessungen in flüssigem Wasser verglichen werden. In den transienten Spektren werden Veränderungen mit Zeitkonstanten von 50 fs bis 1 ps sichtbar. Deren Zuordnung zu physikalischen Prozessen ist jedoch noch umstritten [WLL08, GYE09].

In Natrium-Wasserclustern wird das Elektron nicht nur von seiner Solvathülle, sondern auch vom positiv geladenen Ion beeinflusst. Daher bilden undotierte Wassercluster, welchen ein einzelnes Elektron hinzugefügt ist, ein komplementäres System für die Untersuchung des angeregten Zustands. Die Messungen der Lebensdauern des angeregten Zustands von Wassercluster-Anionen [GYE09, BVK04, BVK05] können mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten verglichen werden. Für große Cluster, für die sich in Natrium-Wasserclustern getrennte Solvathüllen für Elektron und Ion ausgebildet haben, sollten die Lebensdauern ähnlich sein. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit die Anregung von neutralen reinen Wasserclustern untersucht. Die Anregungsenergie des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands (\tilde{A} -Zustand) liegt etwa dreimal höher als die des solvatisierten Elektrons. Isolierte Wassermoleküle beginnen bei Photonenenergien von 6,8 eV Licht zu absorbieren [MPG05]. Dabei bildet der niedrigste unbesetzte Zustand eine breite Absorptionsbande, welche auf die kurze Lebensdauer des Zustandes zurückzuführen ist. Die Lebensdauer der Wassermoleküle wurde in der Arbeitsgruppe um W. Fuß untersucht. Mit Laserimpulsen von 10 fs Dauer [TSF09] wurden zwei Zeitkonstanten im H_2O^+ -Signal von 1,8 und 4 fs

identifiziert. Die Abnahme des Ionensignals ist eine Folge der Dissoziation des Wassermoleküls im angeregten Zustand, hierbei entstehen zum größten Teil die Fragmente H^+ und OH^+ .

In flüssigem Wasser beginnt die Absorption von VUV-Licht bei 7,5 eV. Für größere Cluster wird eine ähnlich niedrige Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen erwartet [HJG98, SDo02, MFH04, Chi05, VHK05, Chi06, XZK07, AKH08, KKL08, CLR09]. Absorptionsspektren von Wasser-Dimeren und größeren Clustern wurden bisher nicht gemessen. In dieser Arbeit wird die Lebensdauer des \tilde{A} -Zustandes von kleinen Wasserclustern untersucht. Um diese mit Pump-Probe-Spektroskopie bestimmen zu können, sind Femtosekunden-Laserimpulse mit einer Photonenenergie oberhalb von 7,5 eV nötig. Diese Energie entspricht der fünften Harmonischen der Grundwelle des Titan-Saphir-Lasers. Sie liegt im vakuumultravioletten Spektralbereich (VUV). Im Dimer und bei größeren Clustern wird nach der Anregung als weiterer Reaktionskanal ein Wasserstofftransfer erwartet, bei dem das gebundene Proton zu dem Molekül wechselt, welches die Brückenbindung annimmt. Danach findet eine Abspaltung der OH-Gruppe des Dimers statt. Für diesen Prozess wird eine Zeitskala von 20 bis 50 fs [VHK05] erwartet. Durch VUV-Laserimpulse mit einer Energie von 200 nJ konnten in dieser Arbeit erstmals Cluster der Größe 2 bis 10 angeregt werden und die Lebensdauern der \tilde{A} -Bande bestimmt werden.

Abgrenzung der eigenen Arbeit

Um die Experimente durchzuführen, waren eine Vakuumapparatur mit Clusterquelle und Spektrometer, ein Femtosekundenlasersystem und der Strahl Aufbau zur Erzeugung von Pump- und Probeimpulsen notwendig. Damit wurde das Projekt, wie die meisten Experimente in der Experimentalphysik, von einer Gruppe von Personen durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich kurz darstellen, welche Teilleistungen von mir beziehungsweise von meinen Arbeitskollegen erbracht wurden. Für die Experimente an Natrium-Wasserclustern wurde eine Quelle für einen kontinuierlichen Molekularstrahl von Wasserclustern wieder in Betrieb genommen, welche im Rahmen der Dissertation von C. Bobbert aufgebaut wurde. Für die Charakterisierung der Quelle haben der Autor dieser Arbeit mit C. Schröter als Diplomand und H. T. Liu als Postdoctoral Fellow zusammengearbeitet, die Charakterisierung ist in der Diplomarbeit von C. Schröter [Sch07] beschrieben. Die Messungen der Lebensdauern der angeregten Zustände von Natrium-Wasserclustern und reinen Wasserclustern wurden zusammen mit

H. T. Liu durchgeführt. Die Femtosekunden-Lasersysteme wurden bei allen Experimenten von N. Zhavoronkov justiert und betrieben. Das Experiment an reinen Wasserclustern wurde in Zusammenarbeit mit der Laserabteilung des Bereichs A des Max-Born-Instituts durchgeführt, welche den optischen Aufbau zur Erzeugung von VUV-Femtosekunden-Laserimpulsen konzipiert und entwickelt hat. An dem Experiment beteiligt sind M. Beutler, M. Ghotbi und F. Noack, Details dazu finden sich in den Publikation [BGN10] und in der Dissertation von M. Beutler [Beu12]. Der Vakuumaufbau für die Strahlrekombination der Pump- und Probeimpulse wurde im Wesentlichen von H. T. Liu und mir geplant und aufgebaut, die Auswertung der Daten wurde von H. T. Liu, I. V. Hertel und mir durchgeführt. Die Interpretation der gemessenen Werte wurde in allen Fällen gemeinsam mit C.-P. Schulz und I. V. Hertel entwickelt. Ein wesentliche Aufgabe während meiner Arbeit war der Aufbau eines neuen Koinzidenzspektrometers, welches in Anlehnung an ein schon existierendes Spektrometer entworfen wurde, von V. Stert aufgebaut und T. Schultz betrieben. Für dieses Spektrometer wurde die Elektronik zur Registrierung des Ionen- und Elektronensignals erstellt und die Software zur Datenaufnahme unter Verwendung von Programmen von T. Schultz neu geschrieben.

Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in fünf weitere Kapitel gegliedert. Im folgenden Kapitel 2 wird der experimentelle Aufbau, jeweils verknüpft mit den theoretischen Grundlagen, dargestellt. In den Grundlagen werden Clusterbildung, Massen- und Elektronen- und Koinzidenzspektroskopie, Datenaufnahme und die Aufbauten für Pump-Probe-Experimente beschrieben. Danach werden im Kapitel 3 Struktur und Elektronenverteilung von Natrium-Wasser- und Wassercluster-Anionen besprochen. Grund- und angeregter Zustand des solvatisierten Elektrons werden besprochen, sowie die Transientenspektroskopie an im Wasser gelösten angeregten Elektronen vorgestellt. In den zwei nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 4 wird die Dynamik der Population des angeregten Zustands untersucht, Photoelektronenspektren zur dessen Dynamik werden in Abschnitt 4.2 gezeigt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse für die Populationsdynamik des angeregten Zustands in reinen Wasserclustern dargestellt. Im abschließenden Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und es wird dargestellt, welche Fragestellungen für zukünftige Forschungsprojekte interessant sind.

1.1 Eigene Publikationen

Während der Promotion wurden drei Publikationen schon vorab veröffentlicht. Sie sind hier zusammengestellt:

- [LMS09] H. Liu, J. Müller, C.-P. Schulz, C. Schröter, N. Zhavoronkov, and I. Hertel. Ultrafast Dynamics in Na-doped Water Clusters Springer Series in Chemical Physics, Vol. 92, Proceedings of the 16th International Conference, Palazzo dei Congressi Stresa, Italy, June 9–13, 2008. Springer, Berlin, (2009). Doi: 10.1007/978-3-540-95946-5_121.
- [LMZ10] H. T. Liu, J. P. Müller, N. Zhavoronkov, C.-P. Schulz, and I. V. Hertel. Ultrafast Dynamics in Na-Doped Water Clusters and the Solvated Electron. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 1508–1513, (2010). Doi: 10.1021/jp907835z.
- [LMB11] H. T. Liu, J. P. Müller, M. Beutler, M. Ghotbi, F. Noack, W. Radloff, N. Zhavoronkov, C.-P. Schulz, and I. V. Hertel. Ultrafast photo-excitation dynamics in isolated, neutral water clusters. *J. Chem. Phys.*, **134** (9), 094305–10, (2011). Doi: 10.1063/1.3556820.

2 | Experimenteller Aufbau und Methoden

In diesem Kapitel wird der Aufbau der Vakuumapparatur zur Erzeugung und Nachweis der (Natrium-)Wassercluster beschrieben, danach die verwendeten Lasersysteme und der optische Aufbau zur Erzeugung von Pump-Probe-Femtosekunden-Impulsen im Wellenlängenbereich vom NIR bis in das VUV. Das Kapitel ist in vier Abschnitte eingeteilt: Die Erzeugung der Wassercluster, die Dotierung der Cluster mit Natriumatomen und der Aufbau des Koinzidenzspektrometers. Am Ende wird kurz auf die verwendeten Femtosekunden-Lasersysteme eingegangen, welche die Impulse für die Pump-Probespektroskopie liefern. Am Anfang jedes Abschnitts wird zuerst auf den technischen Aufbau des Anlagenteils eingegangen, danach werden in einem theoretischen Teil die physikalischen Prozesse und Gleichungen hergeleitet. Während die Clusterquelle und der Dotierofen über die Messungen größtenteils gleich geblieben sind, wurden Detektor- und Messelektronik häufig verändert. In den Zeichnungen ist deshalb jeweils der letzte Stand der Anlage angegeben. Hinweise auf den Stand der Apparatur zur Zeit der Messung werden während der Beschreibung der Messungen in den Kapiteln 4 und 5 gegeben.

2.1 Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur ist in drei Teilkammern unterteilt. In der ersten, der Quellenkammer, werden die Wassercluster erzeugt. Diese bilden einen Molekularstrahl, welcher sich durch eine Dotierkammer, in welcher die Wassercluster mit Natriumatomen versetzt werden können, zur Spektrometerkammer bewegt. In dieser werden Elektronen in den Clustern durch einen Pump-Laserimpuls in angeregte elektronische Zustände gebracht. Durch den Probe-Impuls können Cluster mit Elektronen in den angeregten Zuständen ionisiert werden. Dabei bildet die Zahl der detektierten Clusterionen einer bestimmten Clustergröße ein Maß für die Population des angeregten Zustandes des zugehörigen neutralen Clusters. Sie ist abhängig von der Zeitdifferenz zwischen Pump- und Probeimpuls. Dieses gilt dann, wenn sich die Struktur des angeregten Clusters wenig von der des ionierten Clusters unterscheidet.

In der Abbildung 2.1 ist der vakuumtechnische Aufbau der Kammern schematisch dargestellt. Besonderer Wert wird darauf gelegt, die Vibration der Pumpen nicht auf die Vakuumkammern zu übertragen. Dazu sind die Vorpumpen auf Gummifüßen gelagert, zudem wird darauf geachtet, dass sowohl die Wellschläuche zwischen Vorpumpen und Hochvakuum pumpen als auch die Abluftschläuche der Pumpen nicht das Gestell der Vakuumkammern

sich aus den einzelnen Wassermolekülen Cluster. Die Größe der Cluster hängt von den Expansionsbedingungen ab, Die Quellkammer wurde im Rahmen der Doktorarbeit von C. Bobbert [Bob01] aufgebaut. Die Anlage wurde während dieser Arbeit wieder in Betrieb genommen, dieses ist in der Diplomarbeit von C. Schröter [Sch07] beschrieben. Weitere Modifikationen ermöglichen es, die Clusterquelle über einen ganzen Messtag stabil zu betreiben.

2.2.1 Technischer Aufbau

Der Wasserdampf wird in einem beheizten Ofen erzeugt. Dessen Temperatur wird mit Pt 100–Temperaturfühlern gemessen. Die Temperatur wird durch einen selbstlernenden PID-Regler (Fa. Jumo, itron32) geregelt und auf 0.1 °C konstant gehalten. Die Düse wird zusätzlich auf eine Temperatur geheizt, welche mindestens 10 °C über der Ofentemperatur liegt. Damit wird verhindert, dass Wasser in der Düse festfriert und diese blockiert. Für die Regelung der Düsentemperatur ist eine Heizung mit konstantem Strom ausreichend. Bei den Messungen wurde eine konische Düse von 50 µm Innendurchmesser verwendet (Elektronenmikroskopblende, Fa. Frey, auf ein Metallrohr mit 8 mm Durchmesser aufgeschweißt). Die Parameter der Düse sind in Abb. 2.2 dargestellt. Im Vergleich zu den 70 µm-Düsen gleichen Herstellers ermöglichte die 50 µm-Düse größere Ionensignale, d. h. größere Teilchendichten auf der Strahlachse – bei einem geringeren Druck in der Quellkammer. Dies ist vermutlich auf die stärkere Richtwirkung der Expansion aufgrund von ausgeprägten Grenzschichten zurückzuführen (siehe Kap. 2.2.2). Zusätzlich

Nenndurchmesser	$d/\mu\text{m}$	α	$d_{\text{eff}}/\mu\text{m}$
50 µm	76	32°	83
70 µm	54	31°	113

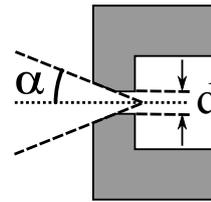


Abbildung 2.2: Parameter der verwendeten Düsen. $d/\mu\text{m}$ bezeichnet den Öffnungsdurchmesser, α den Öffnungswinkel zum Lot, d_{eff}/mm den effektiven Düsendurchmesser, welcher nach Formel 2.5 aus dem realen Durchmesser d und α berechnet wird. Die als Düse verwendeten Elektronenmikroskop-Blenden bestehen aus einer Platinlegierung (95% Pt/ 5% Ir, \varnothing 6 mm, Dicke 0,2 mm). Die Blenden wurden auf Stahlrohre (\varnothing 8 mm) aufgeschweißt, welches durch eine Gyrolok-Verbindung am Wasserofen befestigt wird.

zum Wasserdampf kann Helium als Trägergas in den Ofen eingelassen werden um die Clusterverteilung zu beeinflussen.

Die Quellkammer wird durch eine Öldiffusionspumpe gepumpt, diese ermöglicht aufgrund ihrer großen Saugleistung einen Hintergrunddruck p_b von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Allerdings wurde kein Baffle zwischen Pumpe und Kammer verwendet, um die Saugleistung nicht zu mindern. Da das aus der Düse austretende Gas jedoch die vorhandenen Öldämpfe verdrängt, war bei normalen Verhältnissen keine Kontamination des Clusterstrahls festzustellen – dies war besonders bei den Messungen mit VUV-Impulsen oder den Elektron-Ion-Koinzidenzmessungen sehr wichtig. Dotier- und Spektrometerkammer wurden jedoch im Laufe dieser Arbeit auf ölfreie Pumpen umgestellt. Dadurch wurde der Reinigungs- und Wartungsaufwand deutlich gemindert.

Zur Extraktion des Clusterstrahls aus dem Expansionskegel wird ein konisch geformter Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm verwendet, welcher in der hauseigenen Werkstatt hergestellt wurde. Zudem wurde ein Skimmer mit speziell gekrümmter konischer Form (Beam Dynamics, Inc., Öffnungsdurchmesser 0,7 mm) getestet, er führte jedoch zu keinen größeren Intensitäten des Clustersignals. Da es vorkam, dass sich während der Messungen Öltröpfchen an den Skimmer anlagerten und den Clusterstrahl störten oder blockierten, wurde eine Heizung für den Skimmer hinzugefügt.

2.2.2 Bildung von Clustern durch Expansion ins Vakuum

In diesem Abschnitt wird die Bildung eines Molekularstrahls von Clustern beschrieben. Molekularstrahlen haben die bemerkenswerte Eigenschaft, dass diese - relativ zu ihrer Eigengeschwindigkeit - nur eine schmale thermische Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Zunächst wird auf den Fall der Clusterbildung durch Aggregation von einzelnen Atomen eingegangen. Dieser Abschnitt orientiert sich im Wesentlichen am Kapitel 2 des von G. Scoles editierten Buches [Sco88]. Im Folgenden wird die Erweiterung des Modells für die Aggregation von Wasserclustern nach Buck et al. eingeführt.

Die Cluster werden gebildet, während Gas aus einem Reservoir mit der Temperatur T_0 und dem Druck p_0 , oder der daraus abgeleiteten Gasdichte n_0 , durch eine Düse mit einem Durchmesser d ins Vakuum expandiert. Dabei findet die Druckabnahme auf einer Isentrope

$$pV^{\gamma/(1-\gamma)} \quad \text{mit } \gamma = c_p/c_v = (f + 2)/f \quad (2.1)$$

statt. Der Exponent γ wird durch die Zahl der aktiven Freiheitsgrade des Gases gegeben, welche durch das Verhältnis der isobaren c_p und der isochoren Wärmekapazität c_v experimentell bestimmt werden kann.¹ Während der Expansion sinken Dichte und Temperatur des Molekularstrahls, die thermische Energie wird zu einem guten Teil in Bewegungsenergie umgewandelt. Dabei ist die Bewegung weitgehend nach vorne auf die Achse des Molekularstrahls gerichtet. Direkt vor der Düse ist die Dichte des Gases groß genug, dass Stöße stattfinden können. Dabei kondensiert das Gas zu Clustern. Im weiteren Verlauf des Molekularstrahls wird die mittlere freie Weglänge so groß, dass keine weiteren Stöße mehr stattfinden.

Die Endgeschwindigkeit des Molekularstrahls lässt sich grob unter der Annahme abschätzen, dass die gesamte thermische Energie in Bewegungsenergie umgesetzt wird. Daraus ergibt sich die Endgeschwindigkeit

$$v_\infty = \sqrt{2 \int_{T_0}^{T_\infty \ll T_0} c_{p,\text{mol}} dT} = \sqrt{\frac{2R}{W} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) T_0}, \quad (2.2)$$

wenn molare Wärmekapazität $c_{p,\text{mol}}$ eines idealen Gases mit dem Molekulargewicht W_{mol} eingesetzt wird, R ist die allgemeine Gaskonstante. Bei Gasmixturen können $c_{p,\text{mol}}$ und W_{mol} durch die entsprechend ihres Anteils gewichteten Mittelwerte $\bar{c}_{p,\text{mol}}$ und \bar{W}_{mol} ersetzt werden. Die finale Geschwindigkeit des Molekularstrahls erreicht größere Werte als die Schallgeschwindigkeit $c_0(p)$ (diese lässt sich für ein ideales Gas durch $c = \sqrt{\gamma RT/W_{\text{mol}}}$ berechnen und ist damit temperatur- bzw. druckabhängig). Es entsteht ein Überschall-Strömungsfeld, welches in Abb. 2.3 b) schematisch dargestellt ist. Das Strömungsfeld lässt sich durch die Machzahl

$$M(\mathbf{r}) := v(\mathbf{r})/c_0(p(\mathbf{r})) \quad (2.3)$$

an jedem Ort \mathbf{r} charakterisieren, aus ihr lassen sich alle thermodynamischen Größen, wie Dichte und Temperatur, ableiten [Sco88]. Im Bereich hinter der Düse ist die Machzahl $M \gg 1$, das heißt, der Molekularstrahl bewegt sich mit Überschallgeschwindigkeit. In dieser Zone finden keine Stöße statt, deshalb wird diese „Zone of Silence“ genannt. In den Randbereiche der „Zone of Silence“ entstehen Schockwellen, welche sehr gut in der gemessenen Druckverteilung in Abb. 2.3 zu erkennen sind. Die Lage der Schockwellen ist, außer von den Expansionsbedingungen, vom Hintergrunddruck in der Kammer p_b abhängig. Besonders wichtig ist die Lage der Mach-Scheibe (engl.

¹ $f = 3$ für Edelgase, $f = 5$ für diatomische Gase, $f = 6$ für Wasser

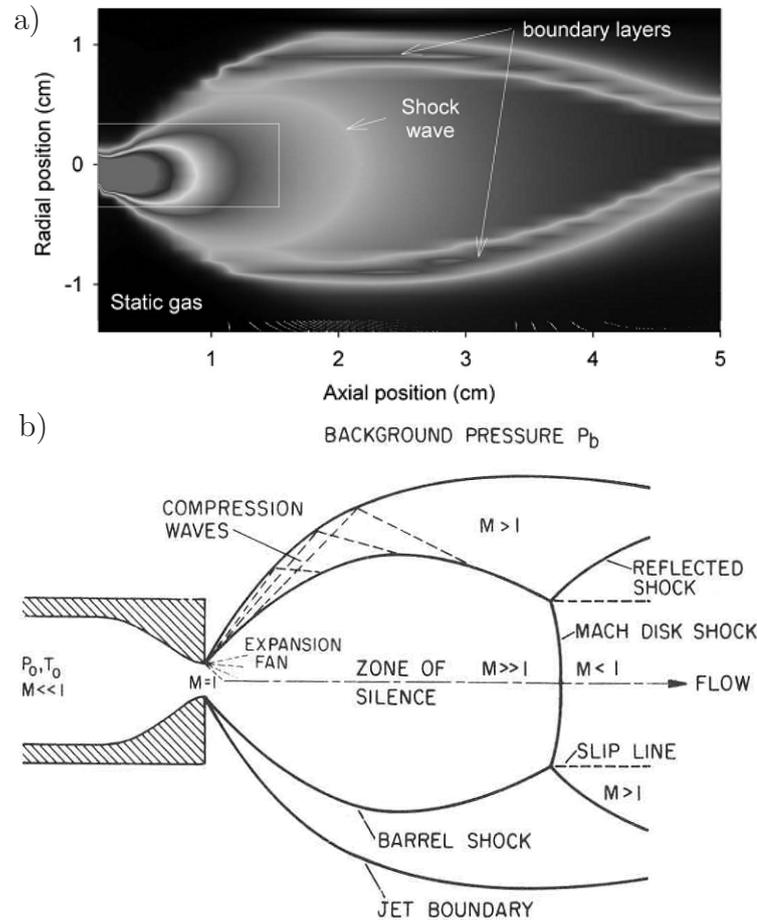


Abbildung 2.3: a) Mit einer Pitot-Probe gemessene (Stau-)Druck-Verteilung von Argon nach der Expansion mit einer schlitzförmigen Düse von $20\ \mu\text{m}$ Breite [MGG09]. Innerhalb der „Zone of Silence“ in welcher der Molekularstrahl Überschallgeschwindigkeit hat, ist die Schockwelle der Mach-Scheibe sichtbar. b) Schematische Darstellung der Expansion nach Scoles [Sco88]. Auf die Bezeichnungen wird im Text eingegangen.

mach disk), da diese auf der Achse des Molekularstrahls liegt. Ihre Position x_M berechnet sich durch die empirische Relation

$$x_M/d = 0.67 \cdot p_0/p_b, \quad (2.4)$$

wobei die Position der Mach-Scheibe erstaunlicherweise von γ unabhängig ist. Da in den Schockwellen Stöße stattfinden, welche Cluster zerstören und den Molekularstrahl ablenken können, muss der Molekularstrahl für die spektroskopischen Messungen noch vor der Mach-Scheibe in einen Bereich mit niedrigerem Hintergrunddruck überführt werden. Dieses wird durch einen

Skimmer erreicht, welcher einen Teil des Molekularstrahls auf der Strahlachse hindurch lässt und den restlichen Anteil von der Achse wegreflektiert.

Das Strömungsfeld vor einer Düse hängt nicht nur von deren Durchmesser, sondern auch von deren Form ab [HOb72]. Eine Düse mit konisch geformtem Öffnungstrichter liefert auf der Strahlachse gleiche Dichten und Clustergrößen wie eine zylindrische Düse mit einem größeren Durchmesser d_{eff} . Zugleich ist der Gasfluss wesentlich geringer. Dieser sogenannte effektive Düsendurchmesser d_{eff} kann näherungsweise durch die Formel

$$d_{\text{eff}} = G(f) d / \tan \alpha; \quad \text{mit } G(f) = 0.5(f + 1)^{-(f+1)/4} A^{f/2} \quad (2.5)$$

beschrieben werden [Hag81, ASh65]. Der Parameter von Ashkenas und Sherman A ist eine von der geometrischen Form abhängige Konstante, für konische Düsen ist $A = 3,83$. Allerdings kann das reale Strömungsfeld und damit d_{eff} durch Reibungs- und Viskositätseffekte von dem mit Gl. 2.5 berechneten abweichen. f bezeichnet die Zahl der Freiheitsgrade des expandierenden Stoffes.

Von Größe und Form der Düse, den Eigenschaften des Gases und den initialen Parametern des Gases im Reservoir T_0, p_0 bzw. n_0, d hängen Temperatur und Dichte während der Expansion ab. Damit ändert sich sowohl die Zahl der Stöße mit zwei Atomen, welche die Cluster abkühlen, als auch die Zahl der Kollisionen mit drei Atomen, welche zur Bildung von Clustern führen. Um aus den Parametern auf die Clusterverteilungen schließen zu können, hat Hagena [Hag81, Hag87] für Edel- und Metallgase Skalengesetze aufgestellt. Dabei korreliert der Skalenparameter Γ die Parametersätze, die zu einem bestimmten Strömungsfeld, und damit zu einer bestimmten Clustergröße $\langle n \rangle$, führen durch die Formel

$$\Gamma = n_0 d^q T_0^\alpha \quad (0 < q \leq 1), \quad \alpha := sq - f/2 \quad (2.6)$$

Die Konstante s wird für axialsymmetrische Flüsse durch $s = (f - 2)/4$ berechnet, q ist ein experimentell bestimmter Parameter für das Expansionsgas.

Um den Skalenparameter unabhängig von der verwendeten Substanz und den verwendeten Einheiten zu machen, wird der reduzierte Skalenparameter

$$\Gamma^* = \Gamma / (r_{\text{ch}}^{q-3} T_{\text{ch}}^\alpha) \quad (2.7)$$

eingeführt. Durch ihn kann abgeschätzt werden, ob Clusterbildung möglich ist.² Die Eigenschaften des Gases gehen in die Gleichung durch den charakteristischen Radius $r_{\text{ch}} = m_{\text{atom}}/\varrho^{1/3}$ und die charakteristische Temperatur $T_{\text{ch}} = \Delta h_{0,\text{atom}}^0/k_{\text{B}}$ ein. Hierbei ist m_{atom} die Masse eines Atoms, ϱ die Festkörperdichte und $h_{0,\text{atom}}^0$ die Sublimationsenthalpie des Gases, k_{B} steht für die Boltzmann-Konstante. Die mittlere Clustergröße ergibt sich aus der Beziehung

$$\langle n \rangle = D \left(\frac{\Gamma^*}{1000} \right)^a. \quad (2.8)$$

Die Parameter a und D müssen experimentell bestimmt werden.

Das Konzept der Skalenparameter lässt sich auch auf Wassercluster ausdehnen - auch wenn die Thermodynamik von Wasser durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen von der idealer Gase abweicht. Dazu wurden von Bobbert et al. in der Gruppe von Buck die Parameter zu $a = 1,886(64)$, $D = 11,60(1.62)$ und $q = 0,634(68)$ bestimmt [BSS02]. Für Wasser mit einer Zahl der aktiven Freiheitsgrade $f = 6$ ergibt sich $\alpha = q - 3$, $r_{\text{ch}} = 3,19 \text{ \AA}$ und $T_{\text{ch}} = 5684 \text{ K}$. Die für die Berechnung des effektive Düsendurchmesser (Gl. 2.5) benötigte Konstante hat dann den Wert $G(f = 6) = 0,933$.

Jedoch ist die Annahme, dass die thermische Energie vollständig in Bewegungsenergie $\frac{m}{2}v_{\infty}^2$ umgewandelt wird, eine sehr grobe Vereinfachung. Tatsächlich haben die Cluster noch leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten. Die Translationstemperatur T_{∞} beschreibt die Abweichung der Geschwindigkeiten der einzelnen Partikel von der mittleren Geschwindigkeit. Die Vibrations- und Rotations-Freiheitsgrade der Moleküle bzw. Cluster werden in der Expansion nicht abgekühlt. Bei Stößen kann es zudem zur Anregung von Vibrationen kommen, so dass die Moleküle aufgeheizt werden. Die gesamte Energiebilanz ergibt sich durch

$$c_p \cdot T_0 = c_p \cdot T_{\infty} + c_p \cdot T_r + c_p \cdot T_v + \frac{1}{2}mv_{\infty}^2 - E_{\text{con}}. \quad (2.9)$$

Bei einem Teil der Experimenten in dieser Arbeit wurde eine Ofentemperatur von $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet. Als Beispiel werden die Werte für die Konfiguration von Expansionsparametern kurz dargestellt. Bei dieser Temperatur ergibt sich eine Dichte im Reservoir $n_0 = 3,7 \cdot 10^{25} \text{ Moleküle/cm}^3$ bzw. ein

² Klassifikation der Clusterbildung durch den Parameter Γ^* :

$\Gamma^* < 200$	keine Clusterbildung
$200 < \Gamma^* < 1000$	Übergangsbereich zwischen Fluss ohne Kondensation und Clusterbildung
$\gamma^* > 1000$	Bildung von Clustergrößen > 100 Atome [Hag87]

Druck von $p_0 = 2.0$ bar für gesättigten Dampf, entnommen aus dem NIST Chemistry Webbook [LMG05]). Für die konische Düse mit dem Durchmesser $d = 55 \mu\text{m}$ und dem Öffnungswinkel $\alpha = 33^\circ$ (effektiver Düsendurchmesser $79 \mu\text{m}$) ergibt sich $\Gamma^* = 1778$ und eine mittlere Clustergröße $\langle n \rangle = 34$, bei einer Geschwindigkeit des Molekularstrahls $v_\infty = 1200$ m/s. Die Machscheibe hat bei einem Hintergrunddruck in der Quellkammer $p_b = 10^{-4}$ mbar theoretisch eine Entfernung von $x_M = 1000$ m – anders gesagt tritt auch ohne Skimmer keine Schockwelle auf, welche den Clusterstrahl zerstören kann.

Durch die Temperatur im Reservoir (und damit dem Dampfdruck) lässt sich die mittlere Clustergröße $\langle n \rangle$ und Intensität des Clusterstrahls zugleich einstellen. Es ist aber wünschenswert, kleine Cluster bei einem höheren Fluss von Clustern zu erzeugen. Dazu wird dem Reservoir ein Trägergas (von engl. carrier: Träger) hinzugefügt, und bei einer geringeren Reservoirtemperatur (ein niedrigerer Dampfdruck von Wasser) Cluster erzeugt. Als Trägergas wurde hier Helium verwendet. Das Trägergas trägt bei den Dreierkollisionen den Impuls weg, durch Variation der Masse des Gases lässt sich der Clusterbildungs-Prozess optimieren.

Für die innere Energie der Cluster spielen aufgrund der größeren Energiequanten der Schwingungen im Vergleich zur Rotation vor allem die Schwingungsfreiheitsgrade eine Rolle. Jedoch ist die mittlere Clustergröße nun nicht mehr einfach durch die Skalierungsparameter berechenbar. Die durch die

	System 1	System 2
Düsendurchmesser $d/\mu\text{m}$	146	313
Temperatur $T_0/^\circ\text{C}$	70	82
Druck p_0/bar	1,0	2,3
Anteil H_2O	20%	16,7%
$v_\infty/\text{m/s}$	1466	1654
T_{vib}/K	69	186

Tabelle 2.1: In der Arbeitsgruppe von Buck [BBB02] simulierte (Vibrations-) Temperaturen von Wasserclustern für unterschiedliche Expansionsbedingungen. Die berechneten OH-Vibrationsspektren stimmen gut mit den gemessenen überein. Die Clustertemperatur hängt bei gleicher Düsengeometrie kaum von T_0 ab, sondern steigt durch inelastische Stöße während der Expansion an. Die durch Vibrationsanregung aufgenommene Energie verringert die finale Geschwindigkeit der Cluster v_∞

Expansion freier werdende thermische Energie wird ungleich auf die Teilsysteme Wasser und Helium verteilt, zudem müssen die bei der Kondensation freier werdenden unterschiedlichen Sublimationsenthalpien beachtet werden [Sco88]. Es ist möglich, den Clusterbildungsprozess zu simulieren, wie es Bruderermann et al. [BBB02] für zwei Parametersätze durchgeführt haben. Sie benutzten Ratengleichungen von Wolf et al. [WKK91] für Dreierkollisionen von zwei Wassermolekülen und einem Heliumatom. In dieser Arbeit kamen die Autoren zu dem Ergebnis, dass ein höherer Druck des Trägergases zu höheren Clustertemperaturen führt, jedoch wird die Endgeschwindigkeit des Molekularstrahls geringer. Berechnete Vibrationstemperaturen bei zwei unterschiedlichen Düsengeometrien und Expansionsbedingungen sind in Tab. 2.1 dargestellt.

Der Partialdruck des Wasserdampfes lässt sich aus dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der Temperatur T_0 des Reservoirs berechnen. In Abb. A.5 a) ist der Dampfdruck im Bereich von 0 bis 200°C dargestellt. Die Daten sind im NIST Chemistry Webbook, Teil "Thermophysical Properties of Fluid Systems" verfügbar [LMG05].

2.3 Dotierung der Cluster mit Natriumatomen

Nachdem die Wassercluster den Skimmer durchquert haben, gelangen diese in eine Kammer. Dort werden sie mit Natriumatomen dotiert. Dazu wird Natrium in einem Ofen auf Temperaturen um 160°C geheizt. Während die Wassercluster den Ofen durchqueren, fangen sie Natriumatome ein und werden zu Natrium-Wasserclustern. Dieser Prozess wird als Pick-Up bezeichnet. Die Einfangwahrscheinlichkeit wird vom Dampfdruck des Natriums, dem geometrischen Querschnitt der Cluster und der Länge des Natriumofens bestimmt. In diesem Abschnitt wird zunächst der Aufbau des Ofens beschrieben, danach die Berechnung der Dotierung der Cluster und der Energieeintrag des Atomeinfangs in die Cluster.

2.3.1 Aufbau und Betrieb des Ofens

Der Natriumofen wurde von V. Stert konstruiert, eine technische Zeichnung des Ofens ist im Anhang in Abb. A.2 dargestellt. Der Ofen besteht aus zwei Teilen: Einem Zylinder mit der Heizwendel und einer herausnehmbaren Kar-

tusche mit abschraubbaren Deckel, in welche das Natrium gefüllt wird. Die Kartusche ist im oberen Teil mit zwei Öffnungen für den Molekularstrahl aus Wasserclustern versehen, welche einen Durchmesser 3 mm haben. Besonders bei noch steigenden Temperaturen während der Heizphase kann es passieren, dass sich vom relativ kühlen Deckel aus ein „stalaktitenartiger“ Propfen bildet, welcher den Clusterstrahl streut oder vollkommen blockiert. Die Bildung des Propfens kann vermieden werden, indem die Wärmeabstrahlung des Deckels vermindert wird. Dazu wird an diesem ein Stück Aluminiumfolie befestigt, welches den Ofen U-förmig umschließt.

Die Temperatur des Ofens wird durch einen Thermowiderstand des Typs Pt 100 gemessen, welcher am Deckel des Ofens befestigt ist. Nachdem anfangs die Heizwicklung des Ofens direkt mit einem Netzteil verbunden war und manuell geregelt wurde, ist analog zur Heizung des Wasserofens ein PID-Regler (ebenfalls Fa. Jumo, itron32) zwischengeschaltet worden. Dadurch kann die Ofentemperatur auf 0,2 °C konstant gehalten werden. Somit können die Änderungen des Dampfdrucks auf 1,5% beschränkt werden (bei 160 °C beträgt $p_{\text{Na}} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ mbar, siehe Gl. 2.10). Während des Großteils der Messungen waren die Anschlussdrähte des Pt100-Thermowiderstandes mit einem Stück Keramik gegen Kupferdrähte geklemmt, welche die Verbindung zu den Kabeln zu den elektrischen Durchführungen herstellten. Dabei wurde der Ofen bei einer gemessenen Temperatur von 192 °C betrieben, was auch mit den Werten in der Arbeit von C. Bobbert [Bob01] übereinstimmt. Bei der letzten Messzeit dieser Arbeit wurden durch Punktschweißung an die Anschlussdrähte des Thermowiderstands Titandrähte befestigt. Seitdem liegt die gemessene Arbeitstemperatur des Ofens bei 163 °C – bei einer vergleichbaren Zählrate von Clustern im Spektrometer. Offenbar sind, aufgrund von Anlagerungen oder chemischen Reaktionen, die Kontaktwiderstände bei heißen Oberflächen so groß, dass diese das Messergebnis der Ofentemperatur verfälschen.

2.3.2 Pick-Up Prozess

Die Dichte des Natriumdampfes, und damit die Stärke der Dotierung, kann durch die Ofentemperatur T_{Na} eingestellt werden. Die Kurve des Sättigungsdampfdrucks von Natrium wird nach Nesmeyanov [Nes63] durch

$$p(T)/\text{mbar} = 10^{A-B/T+C \cdot T+D \cdot \log T} \cdot 1,3332 \quad (2.10)$$
$$A = 10.86423, B = 5619.406, C = 3,45 \cdot 10^{-6}, D = -1,04111$$

beschrieben. In Abb. A.5 b) ist der Dampfdruck für den im Experiment verwendeten Temperaturbereich dargestellt. Bei einer typischen Ofentemperatur von 165 °C ergibt sich ein Dampfdruck von $p_{\text{Na}} = 2,6 \cdot 10^{-5}$ mbar. In der Realität sinkt die Dichte des Dampfes auf der Außenseite des Ofens nicht schlagartig auf Null ab. Dieser Effekt wird Spill-Out (to spill out engl. für überschwappen) genannt und wird durch Einführung einer effektiven Ofenlänge berücksichtigt. In der Dissertation von C. Bobbert [Bob01] wird der Spill-Out-Faktor mit 1,5 angegeben.

Die Wahrscheinlichkeit für den Einfang eines einzelnen Natriumatoms ergibt sich aus dem geometrischen Querschnitt des Wasserclusters πr_{C}^2 , der Teilchendichte $n_{\text{Na}} = p_{\text{Na}}/RT$, der effektiven Ofenlänge l und der Wahrscheinlichkeit, bei einem Stoß tatsächlich das Atom einzufangen, $\gamma < 1$ zu

$$P = \frac{p_{\text{Na}}}{RT_{\text{Na}}} \cdot l \cdot \pi r_{\text{C}}^2 \gamma, \quad (2.11)$$

R bezeichnet die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur des Dampfes.

Durch den Einfang des Natriumatoms wird in den Natrium-Wasserclustern durch dessen Solvatation Energie frei. Die mittlere kinetische Energie des Natriumatoms relativ zum Clusterstrahl ist mit etwa 0,16 eV vernachlässigbar.³ Laut Steinbach et al. [SBu06] ändert sich die Clustertemperatur durch den Einfang sehr wenig, allerdings bleibt das Natriumatom an der Oberfläche und es bildet sich nicht notwendigerweise das energetisch niedrigste Isomer. Das Einfangen von Natriumatomen durch warme Wassercluster (350 K) wurde durch Cwiklik et al. untersucht [CBK08]. Es wurden zwei Trajektorien mit Einfanggeschwindigkeiten von 1500 m/s und 4500 m/s simuliert. Das langsamere Natriumatom blieb an der Oberfläche des Clusters, dies wird engl. surface binding genannt. Dabei wurde eine Zeit von 1 ps für die Umorientierung der Wassermoleküle benötigt, nach 1,5 ps hat sich eine getrennte Kavität für das Elektron gebildet. Das Natrium-Atom mit einer höheren Geschwindigkeit kann schon nach 200 fs den Cluster völlig durchdringen, es löst sich im Inneren des Clusters, schließlich bildet sich ein *interior-bound* Isomer. Die Elektronenverteilung bleibt nahe am Natriumatom. Die Temperaturerhöhung des Clusters durch den Einfang wird in dieser Arbeit nicht berechnet.

Für die endgültige Clusterverteilung im Spektrometer muss die thermische Fragmentation der Cluster aufgrund ihrer innere Energie betrachtet werden. Die Fragmentationsprozesse, welche für die Messung von Bedeutung

³Die absorbierte Energie entspricht für größere Cluster der kinetischen Energie eines Natriumatoms mit der Geschwindigkeit $v_{\infty} = 1200$ m/s.

sind, werden in Abschnitt 4.1.3 behandelt. An dieser Stelle soll nur kurz erwähnt werden, dass die zu erwartenden Fragmentationsraten gering sind.

Zwischen der Dotierungs- und der sich anschließenden Spektrometerkammer befindet sich eine Blende mit einem Durchmesser von 6 mm, um die Menge von Natriumdampf in der Spektrometerkammer zu minimieren. In dieser Kammer werden die dotierten Cluster ionisiert, um danach die entstehenden Elektronen und Ionen zu detektieren.

2.4 Spektrometer

Die dotierten Wassercluster gelangen in die Spektrometerkammer, wo diese durch ein Pump-Probe-Experiment angeregt und ionisiert werden. Die Ionisationsrate der Cluster ist ein Maß für die Population des elektronisch angeregten Zustands. Die Ionen werden mit einem Flugzeit-Ionenspektrometer gemessen. Die bewährte Massenspektroskopie liefert jedoch nur einen begrenzten Einblick in die Entwicklung der elektronischen Zustände, da die Ionisationsrate nicht nur von der Lage der Elektronenniveaus abhängt, sondern auch von den Wahrscheinlichkeiten der Übergänge. Daher ist es wünschenswert zusätzlich für jede Clustergröße Elektronenspektren zu messen.

Zur Messung der Lebensdauern werden die entstehenden Kationen durch ein Flugzeit-Massenspektrometer detektiert. Es wurden zwei Spektrometer verwendet: Bei der Bestimmung der Lebensdauern von undeuterten Wassercluster wurde ein schon vorhandenes Wiley-McLaren Flugzeit-Massenspektrometer verwendet. Auf dieses wird an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Spektrometer aufgebaut, welches durch die gleichzeitige Detektion von Photoionen und Elektronen zusätzlich zur Masseninformation des Ions die Elektronenenergie des freigesetzten Elektrons misst. Der Aufbau dieses Koinzidenzspektrometers wird im folgenden Abschnitt beschrieben. Danach werden die Grundlagen eines Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley-McLaren und eines Magnetische-Flasche Flugzeit-Elektronenspektrometers dargestellt. Schließlich wird die Aufnahme von Photoelektron-Ion-Koinzidenzspektren (PEPICO, engl. photoelectron photo-ion coincidence) behandelt. Dabei werden die statistischen Grundlagen und die Datenaufnahme und Auswertung erläutert.

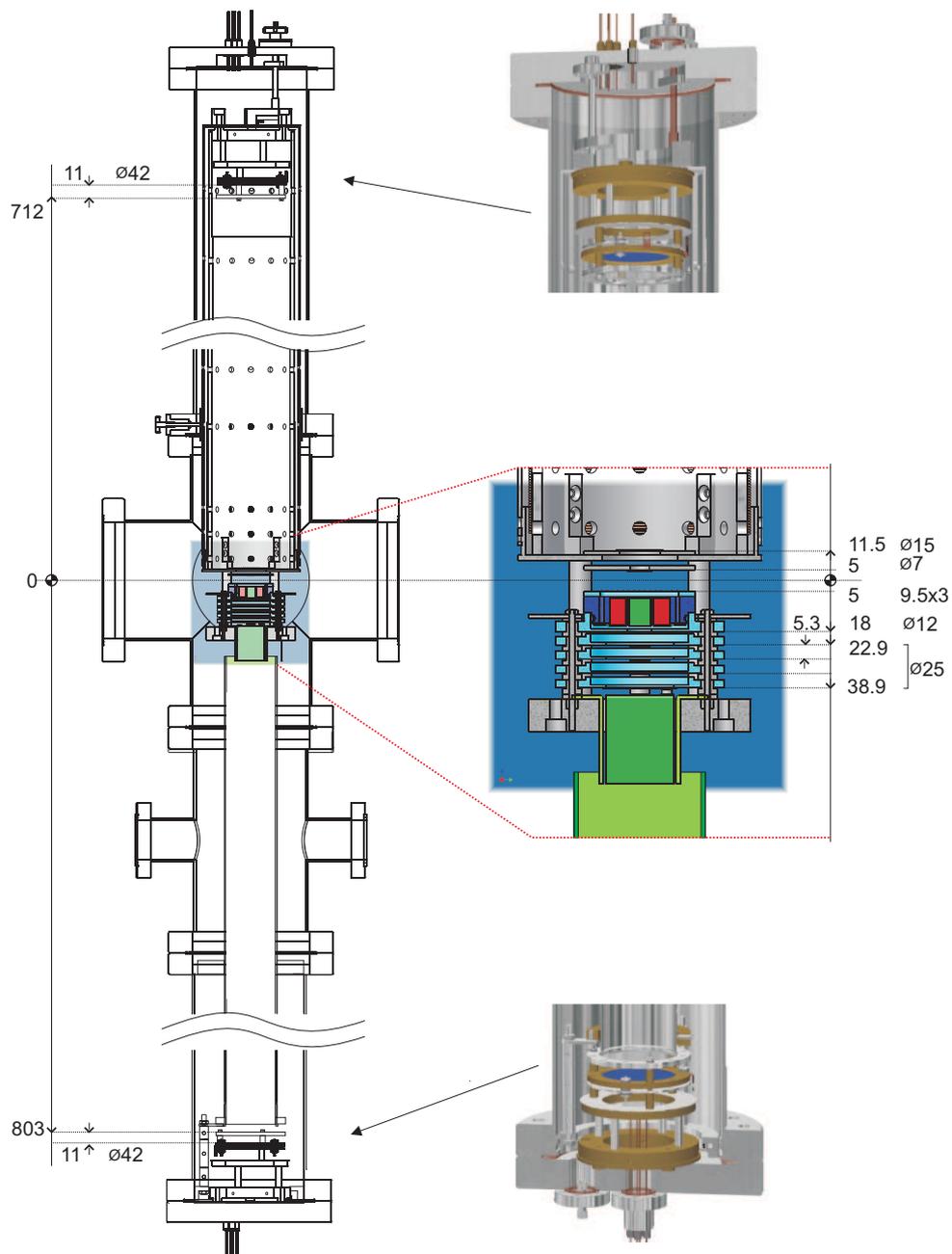


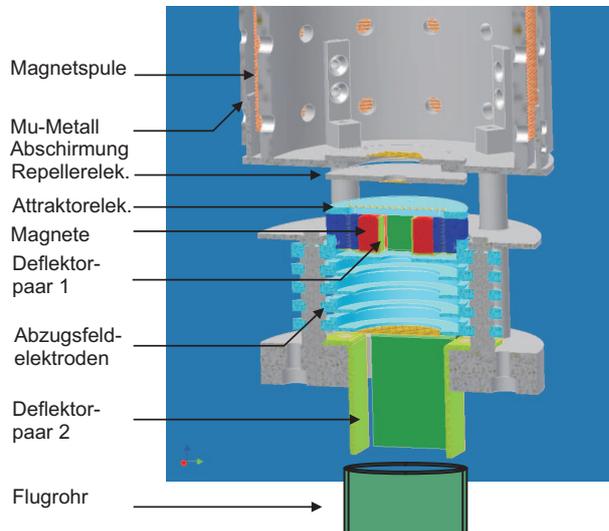
Abbildung 2.4: Zeichnung des Elektron-Ion-Koinzidenzspektrometers. Alle Maße sind in mm angegeben. Die Bauteile des Spektrometers um die Interaktionszone herum sind in Abb. 2.5 vergrößert dargestellt. Die Abstände der Komponenten vom Zentrum des Spektrometers und der Durchmesser/ die Abmessungen der Komponenten quer zur Spektrometerachse sind durch Maße gekennzeichnet. Die Elektronen werden durch einen Magnetfeldgradienten in Richtung des oberen Detektors gelenkt, die Ionen durch ein elektrisches Feld zum unteren Detektor. Die Grafik basiert auf technischen Zeichnungen von H. H. Becker und A. Loudovici (mechanische Werkstatt und Abt. A3 des Max-Born-Institutes).

2.4.1 Aufbau des Spektrometers

Das Spektrometer besteht aus einem Wiley-McLaren-Flugzeit-Massenspektrometer, welches mit einem Elektronenspektrometer nach dem Prinzip der magnetischen Flasche kombiniert ist. In unserer Arbeitsgruppe wurde vor mehr als zehn Jahren bereits ein Koinzidenzspektrometer durch V. Stert aufgebaut, welches in der Arbeit von Stert et al. [SRS99] beschrieben ist. Der aktuelle Entwurf orientiert sich an dem älteren Aufbau. Das neu aufgebaute Spektrometer unterscheidet sich im Wesentlichen durch ein Flugrohr im Ionenspektrometer, welches auf negatives Potenzial gelegt werden kann. Dadurch kann die Repellerelektrode des Massenspektrometers auf Erdpotenzial verbleiben. Zudem ermöglicht ein längeres Flugrohr des Elektronenspektrometers eine verbesserte Energieauflösung. Um Cluster mit hoher Eigengeschwindigkeit (v_∞) und größerer Masse (knapp 400 u) in einem Massenspektrometer mit Ionenabzug senkrecht zur Achse des Molekularstrahls messen zu können, sind zwei gepulst betriebene Deflektorelektroden direkt vor den Magneten angeordnet.

Das Spektrometer wird in der Zeichnungen 2.4 und 2.5 dargestellt. Ein magnetischer Feldgradient bündelt alle Elektronen in einem Raumwinkel von 2π und führt diese nach oben in Richtung Detektor. Das Funktionsprinzip

Abbildung 2.5: Bauteile des Koinzidenzspektrometers in der Wechselwirkungsregion. Die gepulst geschalteten Elektroden erzeugen die Abzugsfelder des Flugzeit-Massenspektrometers, die Magneten den Magnetfeldgradienten für das Elektronenspektrometer. Durch eine geeignete Wahl der Spannungen der Deflektorelektrodenpaare 1 und 2 kann die Transmission des Massenspektrometers in einem bestimmten Massenbereich optimiert werden. Die Quellenangabe des Bildes wird in Abb. 2.4 gegeben.



des Elektronenspektrometers ist im Abschnitt 2.4.2 erläutert. Das Magnetfeld wird durch vier Magneten erzeugt, die so auf einem Weicheisenkern montiert sind, dass in der Mitte ein Loch frei bleibt. Es wurden Magneten der Fa. IBSMagnet, NE106 aus NeFeB ohne eine vernickelte Oberfläche verwendet, mit den Abmessungen $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 6\text{ mm}$). Deren Nordpole sind gegeneinander gerichtet, so dass sich in der Mitte eine Region mit einem höheren Magnetfeld befindet. Zusätzlich ist der Repeller, welcher das Elektronenflugrohr gegenüber der Ionisationsregion abschirmt, aus μ -Metall gefertigt. Die Stärke der Magnetfelder in der Abzugsregion ist in Abb. A.4 dargestellt. Um das Führungsfeld für die Elektronen zu erzeugen, ist im Flugrohr eine Magnetspule vorhanden. Das Flugrohr besteht aus einer Spule aus Kaptondraht, welche auf einem Aluminiumrohr mit eingefrästen Rillen aufgewickelt ist. Die Steigung der Spule beträgt 2 mm pro Windung, zu den Enden der Spule hin wurde eine Steigung von 1 mm verwendet, um ein homogeneres Magnetfeld an den Enden der Spule zu erreichen. Die Spule ist von einem Rohr aus μ -Metall umgeben, um das Erdmagnetfeld abzuschirmen⁴. Üblicherweise beträgt der Spulenstrom $0,7\text{ A}$. Damit wird Führungsfeld von $4,5\text{ mT}$ erzeugt. Das Flugrohr mit den daran befestigten Abzugsfeld-Elektroden kann vertikal in einem Bereich von 10 mm und horizontal in einem Bereich von 3 mm verschoben werden. Besonders die vertikale Justage wird benötigt, um die Detektionseffizienz der Elektronen und die Energieauflösung des Spektrometers zu optimieren.

Die Ionisationsregion ist bis etwa 200 ns nach dem Eintreffen der Laserpulse feldfrei. Danach werden die Abzugsfelder des Ionenspektrometers durch schnelle Hochspannungsschalter (Fa. Behlke, HTS 15-60) eingeschaltet, welche die Ionen nach unten beschleunigen. Das Prinzip des Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley-McLaren wird in Abschnitt 2.4.2 dargestellt. Das Flugrohr hat ein negatives Potential von -1000 V und der Repeller ist dauerhaft auf Erdpotential gelegt⁵. Da die Clusterionen aufgrund der Eigengeschwindigkeit des Molekularstrahls im Abzugsfeld eine jeweils von ihrer Masse abhängige Parabelbahn durchfliegen, sind zwei Paare von Deflektorelektroden vorhanden, um deren Flugbahnen für einen bestimmten Massenbereich auf die Spektrometerachse zurückzulenken. Zusätzlich zu

⁴ Das Erdmagnetfeld beträgt hier in Berlin $49,1\text{ }\mu\text{T}$, mit den Vektorkomponenten $18,8\text{ }\mu\text{T}$ Richtung geogr. Nord, $0,7\text{ }\mu\text{T}$ Richtung Ost, $45,4\text{ }\mu\text{T}$ senkrecht in den Boden hinein (Jahresmittelwert 2008, gemessen in Niemegek, 70 km südöstlich vom Institutsgebäude, siehe [Pod09])

⁵ Das führte zum geringsten Ionensignal für das Na^+ -Ion. Die genaue Ursache für die erhöhte Ionisationsrate von Natrium kann im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

einem Paar unterhalb der Elektroden für das Abzugsfeld, wurde ein zweites Paar direkt vor den Magneten eingebaut. Durch das neue Deflektorpaar konnte eine hohe Detektionseffizienz über einen größeren Massenbereich erreicht werden, da schon zu einem frühen Zeitpunkt in die Flugbahn Ionen eingegriffen wird. Dabei können $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Ionen mit $n = 1 - 25$ detektiert werden - trotz einer geringen Distanz von nur 5 mm zwischen der Symmetrieachse des Spektrometers und den Magneten.

Als Detektoren werden jeweils ein Microchannelplate (abgekürzt MCP) (Fa. Burle/ Photonis, APD 3060 MA) verwendet. Die elektrische Beschaltung der Hochspannungsschalter und der MCP ist im Anhang in Abbildung A.3 abgebildet. Um eine gute Impulsform der hochfrequenten Impulse zu erreichen, müssen, als einfache Grundregel, Außenleiter und Innenleiter einen Stromkreis bilden, der durch die im MCP vervielfachten Elektronen geschlossen wird. Alle anderen (auch kapazitiv gekoppelten) Wege müssen gedämpft sein, insbesondere die durch Hochspannungsdurchführungen. Zudem wird für das Signal eine auf 50Ω Impedanz angepasste Vakuumdurchführung benutzt. Die Schaltgeschwindigkeit der elektrischen Felder des Ionenspektrometers hängt maßgeblich von der Kapazität der Zuleitungskabel, der Elektroden und der Wahl der Widerstände im Stromkreis ab. Der zentrale Erdungspunkt für die MCP und die Hochspannungsschalter ist die gut geerdete Vakuumanlage (Sternschaltung). Dadurch werden parasitäre Kreisströme minimiert, welche das MCP-Signal durch zusätzliche hochfrequente Signale stören. Eine besonders starke Quelle für Kreisströme sind die schnellen Hochspannungsschalter, die durch ihr Öffnen und Schließen Störungen erzeugen, welche weit größer als das zu messende MCP-Signal sind, und zudem noch im gleichen Frequenzbereich wie die MCP-Impulse liegen. Durch einige Maßnahmen, wie ein gut geschirmtes und geerdetes Gehäuse, den Abschluss der Hochspannungsschalter mit einer geeigneten Impedanz und das Schließen der Stromkreise für die Hochfrequenz mit Kondensatoren können sowohl die Amplitude als auch die Abklingzeit des ungewollten Signals stark reduziert werden. Interessanterweise treten die Störungen im gleichen Maße auf, wenn Hochspannung an den Schaltern anliegt oder die Schalter geerdet sind. Die Störungen des MCP-Signals werden folglich nicht einfach durch Induktion, sondern durch das Öffnen und Schließen der Schalter verursacht. Die Schaltung für die Hochspannungsschalter wurde über einen längeren Zeitraum optimiert, bis das MCP Signal im Elektronenspektrometer nicht mehr stark gestört wurde.

2.4.2 Funktionsprinzipien des Spektrometers

Zunächst werden die Grundzüge von Flugzeit-Massen- und Elektronenspektroskopie beschrieben, nach denen die Masse von Kationen und die Energie von Elektronen bestimmt werden. Die letzten beiden Teile des Kapitels stellen die Statistik und Messtechnik für Koinzidenzmessungen vor.

Massenspektrometer

Der Teil des Koinzidenzspektrometers, welcher die Masse der Ionen detektiert, ist als Flugzeit-Massenspektrometer aufgebaut, welches auf dem Prinzip von Wiley-McLaren [WMc55] beruht. Ionen werden durch zwei unterschiedliche elektrische Felder beschleunigt, und driften danach in einem Flugrohr feldfrei. Die Zeit, bis die Ionen auf den Detektor treffen, wird Flugzeit genannt. Diese wird von deren Masse-Ladungsverhältnis m/q bestimmt. Das zweistufige Abzugsfeld ermöglicht, dass die Flugzeit eines Ions bestimmter Masse nur wenig von der Position, an der die Ionen erzeugt werden, abhängt. Die Ionen, welche bei größeren Abständen s starten, werden länger im ersten elektrischen Feld beschleunigt als Ionen, welche bei kürzerem s starten. Eine Skizze eines Flugzeit-Massenspektrometers nach diesem Funktionsprinzip ist in Abb. 2.6 abgebildet. Im neu aufgebauten Koinzidenzspektrometer befindet sich zwischen den beiden Abzugsfeldern eine feldfreie Zone, in der die Permanentmagneten für das Elektronenspektrometer untergebracht sind. Dadurch ändert sich, wie in der Arbeit von Stert und Mitarbeitern [SRS99]

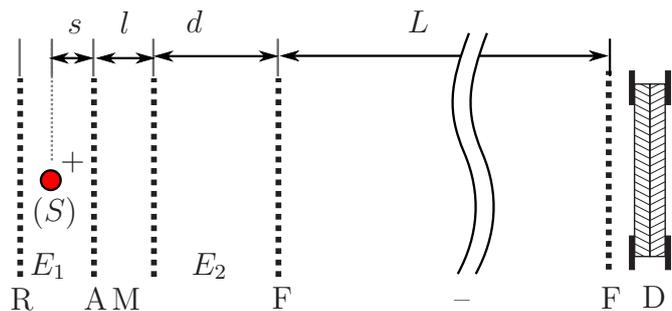


Abbildung 2.6: Skizze eines zweistufigen Flugzeit-Massenspektrometers mit einer feldfreien Region zwischen den beiden Abzugsfeldern. Der Startpunkt (S) der Ionen ist durch einen roten Kreis markiert.

erläutert wird, die Bedingung für die zeitliche Fokussierung der Ionen ab in

$$L = 2sk^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d/s}{k + \sqrt{k}} - \frac{l}{2s\sqrt{k}} \right) \quad \text{mit } k = 1 + \frac{E_1 d}{E_2 s}. \quad (2.12)$$

Hierbei ist L die Länge des Flugrohrs F – F, E_1 und E_2 sind die Feldstärken der ersten und des zweiten Abzugsfeldes. Der Entstehungspunkt der Ionen (S) liegt zwischen Repeller- R und Attraktorelektrode A. Die Längen d , l und s sind in der Abbildung gekennzeichnet. Am Ende der Driftregion ist ein Microchannelplate D zur Detektion der Ionen angebracht. Die Felder des Massenspektrometers werden gepulst betrieben und etwa 200 ns nach dem Laserimpuls eingeschaltet. Die Abhängigkeit des gemessenen Verhältnisses $(m/q)(t)$ von der Flugzeit t wird durch

$$m(t) = at^2 + bt + c \quad (2.13)$$

beschrieben. Die Konstanten a, b und c können durch eine Kurvenanpassung bestimmt werden.

Elektronenspektrometer

Elektronenspektrometer nach Kruit und Read [KRe83] benutzen das Prinzip der „magnetischen Flasche“ um die Elektronen in einem Raumwinkel von 2π zu sammeln und entlang eines Führungsfeldes in Richtung Detektor zu führen. Dazu ist ein starker Magnet vor einem magnetisch abgeschirmten Flugrohr angeordnet, in dem eine Spule ein magnetisches Führungsfeld erzeugt. Die Ionisation der Atome oder Cluster findet in dem starken Magnetfeldgradienten vor dem Magneten statt. Dies ist in Abb. 2.7 dargestellt. Die Elektronen führen im Magnetfeld aufgrund der Lorentzkraft eine Kreisbewegung um die

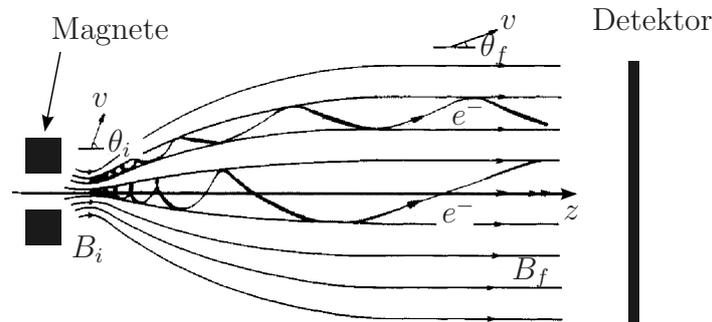


Abbildung 2.7: Prinzip der magnetischen Flasche, abgewandelt nach [KRe83].

Magnetfeldlinie, auf der sie gestartet sind, durch. Der Bahndrehimpuls

$$l = \frac{2mE \cdot \sin^2(\theta)}{eB} \quad (2.14)$$

des Elektrons ist, wie die kinetische Energie E , eine Erhaltungsgröße, d. h. bei abnehmendem Magnetfeld B sinkt der Winkel θ auf Werte nahe 0° ab. Die Bewegungskomponente des Elektrons quer zur Feldlinie wird in Vorwärtsbewegung umgewandelt. Deshalb ist die Flugzeit des Elektrons zum Detektor (bis auf geringe Abweichungen) proportional zu dessen Energie. Zudem werden alle Elektronen, welche eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der z -Achse besitzen, in Richtung des Detektors gelenkt. Hierdurch werden die Elektronen in einem großen Raumwinkel eingesammelt. Der Anteil der Elektronenbewegung quer zu den Magnetfeldlinien an der gesamten Flugzeit hängt vom Gradienten des Magnetfeldes und vom Verhältnis von initialem Feld B_i und Führungsfeld B_f ab. Dadurch wird die Energieauflösung des Spektrometers bestimmt. Der maximale Winkel der Elektronen zur Spektrometerachse beträgt

$$\sin \Theta_f = \sqrt{B_f/B_i}, \quad (2.15)$$

der maximale Durchmesser der Kreisbewegung lässt sich durch

$$d_{\text{cyc}} = \frac{2\sqrt{2mE} \sin \Theta_f}{eB} \quad (2.16)$$

ermitteln.

Da die Dichte der Magnetfeldlinien $\propto B^{-2}$ abnimmt und die Elektronen um „ihre“ Magnetfeldlinie Spiralbahnen beschreiben, ist jeder Schnitt senkrecht zur z -Achse ein Abbild der Startpositionen der Elektronen (der Wechselwirkungsbereich des Laserfokus mit dem Molekularstrahl), welches um den Faktor $M = (B_i/B(z))^{1/2}$ vergrößert ist.

Während Kruit et. al. einen starken Elektromagneten benutzten um das Magnetfeld zu generieren, führten [TXB88] Permanentmagneten als Quelle für das Magnetfeld ein. Auch wenn die bei Permanentmagneten maximal erreichbaren Feldstärken geringer sind, als bei der Verwendung von Elektromagneten, erreicht man einen kompakten Aufbau und vermeidet den Aufwand für die Kühlung der Elektromagneten. Allerdings ist der Feldgradient im Koinzidenzspektrometer geringer als bei einer Anordnung mit einem einzelnen Permanentmagneten und Polschuh. Die Energie der Elektronen wird durch die Spektrometerfunktion

$$E(t) = K/(t - t_0)^2 + E_0 \quad \text{mit} \quad \begin{cases} K = \frac{1}{2} \cdot m_e s^2 \\ m_e : \text{Elektronenmasse} \end{cases} \quad (2.17)$$

berechnet. Die drei Konstanten K , E_0 und t_0 werden durch Kalibration an Substanzen mit bekannten Elektronenspektren bestimmt.

2.4.3 Koinzidenzmessungen von Ionen und Elektronen

Die Messung der Zählrate von Ionen abhängig vom Abstand der Laserimpulse erlaubt es, die Lebensdauer der angeregten Zustände zu bestimmen. Um einen tieferen Einblick in die Dynamik der Zustände zu bekommen, ist die Aufnahme von zeitaufgelösten Photoelektronenspektren wünschenswert. Eine experimentelle Herausforderung hierbei ist, dass Clusterquellen immer eine breite Größenverteilung von Clustern liefern. Um ein Photoelektronenspektrum einer bestimmten Clustergröße aufzunehmen, muss entweder eine Clustergröße selektiert werden, bevor Spektroskopie betrieben wird, oder nachträglich die Energie eines einzelnen gemessenen Elektrons einer Clustergröße zugeordnet werden.

Eine bestimmte Clustergröße gezielt auszuwählen ist für geladene Cluster durch elektrische Felder möglich. Dabei können Cluster beschleunigt und nach Flugzeit separiert werden, wie beispielsweise in den Arbeiten in der Arbeitsgruppe um Neumark [GYE09, VBK05a], oder nach Massenselektion in einer Falle gespeichert werden, wie in der Arbeitsgruppe von Issendorff [MMC09]. Bei einem neutralen Molekularstrahl ist eine gezielte Separation einer Clustergröße wesentlich schwieriger. Experimente von Buck und Mitarbeitern [Buc88] konnten in einer Reihe von Experimenten durch

Bereich	z [mm]	$B(z)$ [mT]	Θ_f	$M(z)$	d_{cyc} [μm]	B_{KR} [mT] ^a
Laserfokus	5	160	90°	1	21	10 ³
Repeller	10	75	–	1,5	–	–
Flugrohr	$\gg 15$	4,5	10°	6	130	10

Tabelle 2.2: Parameter des in dieser Arbeit aufgebauten Elektronenspektrometers: Abstand von der Oberfläche des Magnetes z , Magnetfeld in der Mitte des Spektrometers $B(z)$, maximaler Winkel der Elektronen zur Symmetrieachse des Spektrometers Θ_f . Vergrößerung der Abbildung $M(z)$, maximaler Durchmesser der Kreisbewegung der Elektronen für eine Elektron der Energie 1,5 eV d_{cyc} . ^a Zum Vergleich ist das Magnetfeld des Spektrometers von Kruit und Read B_{KR} [KRe83] angegeben. Das Magnetfeld im neu aufgebauten Spektrometer wird in Abb. A.4 gezeigt.

Streuung mit einem zweiten, kreuzenden Molekularstrahl kleine Cluster aus dem initialen Strahl ablenken. Dabei ist der Winkel der Ablenkung abhängig von der Clustergröße. Für reine Wassercluster gelang die Massenselektion von Clustern mit bis zu zehn Wassermolekülen [BH00].

In den Messungen dieser Arbeit wurde ein anderer Ansatz gewählt, um die Energie eines Elektrons zusammen mit der Masse des bei der Ionisation entstehenden Ions zu bestimmen: durch Koinzidenzspektroskopie (PEPICO). Das Elektronenspektrum kann hier nicht mehr über viele Laserimpulse gemittelt werden, sondern das Elektronen- und Ionensignal muss grundsätzlich für jeden Laserimpuls einzeln aufgenommen werden. Dabei werden die Elektronenspektren der einzelnen Clustergrößen nachträglich aus den aufgenommenen Daten gebildet. Dieser Ansatz wurde zum ersten Mal schon 1967 von Brehm und Putkamer [BP67] realisiert. Die ersten PEPICO-Spektren mit Femtosekunden-Laserimpulsen wurden in unserer Arbeitsgruppe von Stert et al. [SRS99] gemessen. Koinzidenz- mit Femtosekundenspektroskopie zu kombinieren, um angeregten Zuständen zu untersuchen, hat sich in unserer Arbeitsgruppe schon für Messungen an Ammoniakclustern [SRS99] oder an Adenin-Clustern [Sam09] bewährt. In dem hier beschriebenen Experiment werden mit dem neu aufgebauten Spektrometer Flugzeit-Elektronen- und Ionenspektren von Natrium-Wasserclustern aufgenommen und durch Koinzidenzspektroskopie ausgewertet. In den folgenden beiden Abschnitten wird die statistische Methodik der Auswertung des Koinzidenzsignals beschrieben, danach die Elektronik und Software der Datenaufnahme behandelt.

Statistik: Wahre und falsche Koinzidenzen

Die Begriffe wahre und falsche Koinzidenzen werden eingeführt, diese müssen aufgrund der begrenzten Detektionswahrscheinlichkeiten der Spektrometer unterschieden werden. Bei den Experimenten werden durch den Laserimpuls Cluster mit einer Ionisationsrate \bar{n} pro Laserimpuls ionisiert. Die Wahrscheinlichkeit $p(n)$ bei einem Laserimpuls genau n Cluster zu ionisieren, wird dann durch die Poisson-Verteilung gegeben:

$$p(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (2.18)$$

Jedoch wird von den entstehenden Elektronen (e) bzw. Ionen (i) nur ein bestimmter Anteil detektiert, welcher durch die Transmissionsfunktionen $\xi_i(t)$, $\xi_e(t)$ der Spektrometerteile abhängt. Die Anteile sind allgemein von der Flugzeit (respektive Ionenmasse und Elektronenenergie) abhängig. Sie

verändern sich mit Flugbahn im Spektrometer und der Detektionseffizienz der Microchannelplates. An dieser Stelle werden die Transmissionsfunktionen als konstant angenommen, die Abweichungen werden vernachlässigt. Die Zählrate der gemessenen Partikel ist durch die Gleichungen

$$w_x = \xi_x \cdot \bar{n} \quad \text{mit } x = e \text{ bzw. } i \quad (2.19)$$

mit der Ionisationsrate \bar{n} verknüpft. Aufgrund der begrenzten Detektionswahrscheinlichkeiten $\xi_x < 1$ kann auch ein Koinzidenzpaar auftreten, wenn mehrere Cluster zeitgleich ionisiert werden und dabei das Elektron und das Ion von unterschiedlichen neutralen Clustern abstammen. Diese unkorrelierten Paare werden als *falsche Koinzidenzen* bezeichnet. Deshalb haben unter anderen Stert et al. [SRS99] abgeschätzt, wie groß der Anteil des realen Koinzidenzsignals, die wahren Koinzidenzen, ist. Die Wahrscheinlichkeit, d_x der n entstehenden geladenen Teilchen zu detektieren, wird durch die Binomialverteilung

$$d_x(n, k) = \binom{n}{k} \xi_x^k (1 - \xi_x)^{n-k} \quad (2.20)$$

gegeben. Die Wahrscheinlichkeit genau ein Elektron und ein Ion zu detektieren w_{11} ergibt sich als Summe über n aller Wahrscheinlichkeiten für das Ereignis „Bei Ionisation von n Clustern je ein Teilchen detektiert“, also zu

$$w_{11} = \sum_i p(i) d_i(i, 1) d_e(i, 1) \quad (2.21)$$

$$= \xi_i \xi_e \bar{n} \cdot (1 + \bar{n}(1 - \xi_e)(1 - \xi_i)) \cdot \exp(-\bar{n} + (1 - \xi_e)(1 - \xi_i)). \quad (2.22)$$

Auf ähnliche Weise lässt sich auch die Wahrscheinlichkeit für wahre Koinzidenzen $w_{11}^{(\text{true})}$ berechnen. Diese können selbst dann auftreten, wenn mehrere Cluster ionisiert werden. Bei n ionisierten Clustern tritt dies im $1/n$ -ten Teil der Fälle ein, damit ergibt sich

$$w_{11}^{(\text{true})} = \frac{1}{n} \sum_i d_i(i, 1) d_e(i, 1) \quad (2.23)$$

$$= \xi_i \xi_e \exp(-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_i)(1 - \xi_e)) \quad (2.24)$$

für die wahren Koinzidenzen. Aus der Differenz der beiden letzten Gleichungen ergibt sich der Anteil an falschen Koinzidenzen

$$w_{11}^{(\text{false})} = \xi_i \xi_e \bar{n}^2 (1 - \xi_i)(1 - \xi_e) \exp(-\bar{n} + \bar{n}(1 - \xi_i)(1 - \xi_e)) \quad (2.25)$$

Da die Werte w_{11} , w_i und w_e gemessen werden, lassen sich die Variablen \bar{n} , ξ_i und ξ_e durch die Lösung des Gleichungssystems aus Gl. 2.22 und den

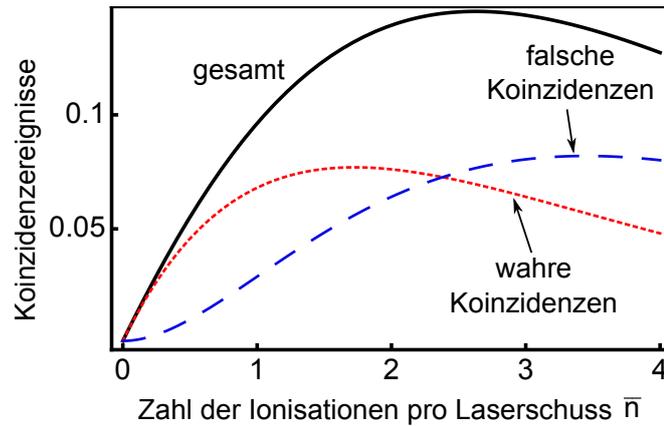


Abbildung 2.8: Rate der wahren und falschen Koinzidenzen gemäß Gl. 2.24 und 2.25, abhängig von der Zahl der Ionisationsereignisse pro Laserimpuls \bar{n} aufgetragen. Da mit steigender Zahl der Ereignisse \bar{n} der Anteil von falschen Koinzidenzereignissen (d. h. das detektierte Elektron und das Ion stammen von unterschiedlichen Molekülen bzw. Clustern) steigt, wird im Experiment mit Ionisationsraten $\bar{n} \lesssim 0,5$ gearbeitet. Die Statistik von Koinzidenzexperimenten wird beispielsweise in Stert et al. [SRS99] behandelt.

zwei Gl. 2.19 ermitteln. So liefert das Koinzidenzexperiment Informationen über die Transmissionsfunktion der Spektrometer und die Ionisationsrate – Größen, die sonst bei Experimenten nur schwer abzuschätzen sind. Die Werte der Detektionseffizienzen und der wahren und falschen Koinzidenzen werden für die Messungen an Natrium-Wasserclustern in Abschnitt 4.3 gezeigt.

In Abb. 2.8 sind, abhängig von der Ionisationsrate pro Laserimpuls, die gesamte Rate der Koinzidenzen, die Rate der falschen und der wahren Koinzidenzen dargestellt. Damit die Rate der falschen Koinzidenzen im Verhältnis zu den wahren gering bleibt, muss die Ionisationsrate \bar{n} im Experiment niedrig gewählt werden (in dieser Arbeit 0,1 bis 0,5). Dazu werden die Intensitäten der Laserimpulse entsprechend reduziert.

In den kombinierten Spektrometerteilen werden sowohl die Masse als auch die Elektronenergie durch Flugzeitmessungen bestimmt. Die Flugzeiten der Ionen i_1 und der Elektronen e_k werden mit einem Samplingintervall s bestimmt, im vorliegenden Experiment ist $s = 1$ ns. Das Programm zur Datenaquisition registriert die Zeiten, bei denen die Elektronen und Ionen am Detektor eintreffen und erstellt für jeden Laserimpuls λ_x aus den Zeiten eine Liste, sowohl für Elektronen $E_L = (\lambda_1 : (e_1, e_2, \dots), \lambda_2 : (e_1, \dots), \dots)$ als auch für Ionen $I_L = (\lambda_1 : (i_1, i_2, \dots), \lambda_2 : (i_1, \dots))$. Aus den beiden

Listen werden die Histogramme der Ankunftszeiten aller Elektronen $E(t_i) = \text{Anzahl}(e_i \in [t_i, t_i + h_i])$ und Ionen $I(t_i) = \text{Anzahl}(i_j \in [t_i, t_i + h_i])$ gebildet. Als Breiten für die Klassenintervalle der Histogramme h_e und h_i werden Vielfache des Samplingintervalls s gewählt. Die beiden Histogramme werden im Folgenden gesamtes Massen- bzw. Elektronenspektrum bezeichnet.

Die Liste der Koinzidenzpaare C wird aus den Ereignissen erstellt, bei denen bei einem Laserimpuls nur je ein Elektron und ein Ion auftritt.

$$C = (\lambda_{x_1} : (e_1, i_1), \lambda_{x_2} : (e_1, i_1), \dots) \quad (2.26)$$

Ein massenselektiertes Elektronenspektrum einer Clustergröße n wird berechnet, indem ein Histogramm aus allen Flugzeiten e_1 mit $(e_1, i_1) \in C$ erstellt wird, für die $i_1 \in [t_l, t_u)$ ist, wobei $[t_l, t_u)$ die Flugzeitspanne ist, in der das Massensignal der Clustergröße eintrifft.

Datenaufnahme

Die Aufnahme des Koinzidenzsignals ist in Abb. 2.9 schematisch dargestellt. Die MCP-Signale werden mit zwei breitbandigen Verstärkern (bis 1,8 GHz) verstärkt und von einer Acqiris-AP240 Karte mit SSR⁶-Firmware 8-bit digitalisiert aufgezeichnet. Die Digitalisierung wird durch ein von einer Photodiode ausgelöstes Triggersignal gestartet. Die entscheidenden Teile der digitalisierte Spannungskurve (jeweils ein Zeitfenster für die Elektronen und Ionen) werden nach 10 bis 20 Laserimpulsen in den Hauptspeicher des Messrechners übertragen. Das Messprogramm ermittelt durch einen programmierten Constant-Fraction-Diskriminator den Zeitpunkt des Anknunft der MCP-Impulse. Somit sind für jeden Laserimpuls einzeln die Ankunftszeiten der Ionen und Elektronen bekannt. Aus diesen Daten werden die Histogramme aller Ereignisse für Ionen $I(t_i)$ und Elektronen $E(t_i)$ ermittelt. Bei Koinzidenzmessungen werden nur die Ereignisse für alle Laserschüsse, bei denen genau ein Elektron und ein Ion detektiert werden, in eine Liste geschrieben, die Liste der Koinzidenzereignisse C . Die Gesamt-Elektronen- und Ionenspektren sowie die Liste der Koinzidenzereignisse werden als Datei abgespeichert. Mit den drei Listen können die Koinzidenzmessungen ausgewertet werden, wie im vorigen Abschnitt beschrieben. Die Umrechnung der Flugzeit-Elektronenspektren in Energiespektren und die weitere Auswertung wird in Abschnitt 4.2 anhand der Messungen erläutert. Anhand der in Abb. 4.8 gezeigten Histogramme aller Ionen, Elektronen und der Koinzidenztupel einer Messung lässt sich die in diesem Abschnitt beschriebene

⁶ SSR: sustained sequential recording

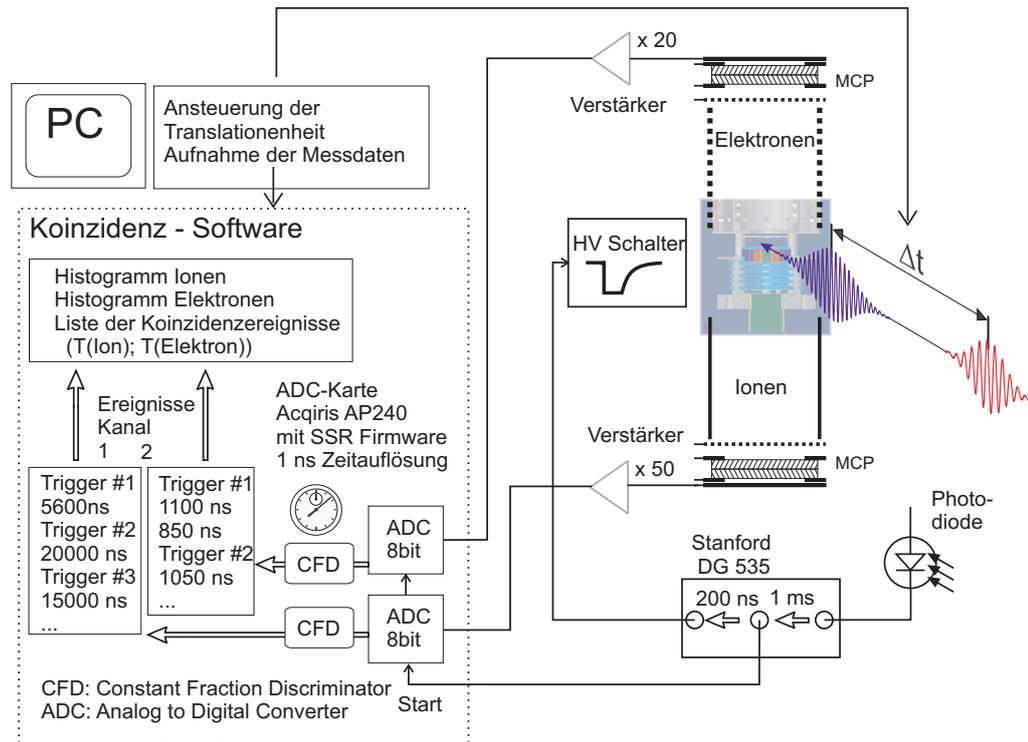


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Datenaufnahme.

Die Signale aus den Microchannelplates (MCP) werden verstärkt und an die schnelle Analog-Digital-Konverter-Messkarte (ADC) weitergegeben. Die Digitalisierung des MCP-Signals mit einer Auflösung von 1 ns wird durch ein von einer Photodiode getriggertes Signal gestartet. Im Messrechner werden die Eintreffzeiten der Ionen bzw. Elektronen durch einen softwaremäßig realisierten Constant-Fraction-Diskriminator (CFD) bestimmt. Aus den Listen der Ereignisse werden die Histogramme aller Ankunftszeiten der Ionen und Elektronen und die Liste der Koinzidenzereignisse bestimmt. Da im Rechner die Flugzeiten der Teilchen für jeden Laserschuss aufgezeichnet werden sind alternative Auswertungsverfahren wie etwa die Kovarianzmethode mit wenig Aufwand realisierbar.

Auswertung von Koinzidenzmessungen kompakt darstellen und anschaulich nachvollziehen.

2.5 Verwendete Lasersysteme und optische Aufbauten

Für die Messungen wurden im Laufe der Arbeit zwei unterschiedliche Lasersysteme benutzt. Beide Systeme erzeugen intensive Laserimpulse, indem Impulse eines Oszillators ausgewählt und durch Chirped-Pulse-Amplification (CPA) [SMo85] verstärkt werden. Beide Systeme arbeiten mit einer Wiederholrate von 1000 Hz. Das erste System (Fa. Femtolasers) verstärkt die Femtosekunden-Laserimpulse eines Oszillators durch die Multipass-Konfiguration. Es liefert Impulsenergien bis 0.8 mJ bei minimalen Dauern der Laserimpulse von 30 fs. Das System wurde für die Messungen der Lebensdauern an undeutierten Natrium-Wasserclustern verwendet. Für alle anderen Messungen wurde ein System aus einem Oszillator (von N. Zhavoronkov aufgebaut), und einem sich anschließenden CPA-System mit regenerativem Verstärker (Fa. Spectra Physics, Spitfire) durchgeführt. Das System liefert Laserimpulse von 35 fs Dauer mit Energien von 2,5 mJ. Die spektrale Breite (FWHM) der Impulse beträgt 35 nm. Die Dauer der Impulse der Grundwelle wurde durch die Autokorrelation in einem SHG-FROG (Frequency Resolved Optical Gating durch Summenfrequenz) [DTH94] beziehungsweise SPIDER (Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction) [IWa98] gemessen. Um Natrium-Wassercluster und reine Wassercluster durch Pump-Probe-Spektroskopie untersuchen zu können, wurden nahinfrarote (NIR) respektive vakuumultraviolette (VUV) Laserimpulse verwendet.

2.5.1 Anregung mit NIR-Impulsen

Für die Experimente an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern werden Pump- und Probeimpulse von 800 nm und 400 nm verwendet. Der Strahlengang in dem Experiment ist in Abb. 2.10 skizziert. Um Pump- und Probeimpuls zu erzeugen, wird der Laserstrahl mit einem Strahlteiler BS aufgespalten, der Strahlteiler hat eine Dicke von 3 mm. Mit 70 bis 80% der Impulsenergie wird in einem BBO-Kristall von 100 μm Dicke die zweite Harmonische erzeugt. Der verbliebene Laserstrahl wird gegenüber dem UV-Strahl durch eine Translationseinheit (Fa. Physik Instrumente, 535 DD, linearer Encoder, Auflösung 0,1 μm) verzögert. Beide Laserstrahlen werden getrennt mit Hohlspiegeln in die Vakuumkammer fokussiert. Dort überlappen sich beide Strahlen unter einem kleinen Winkel. An der Vakuumkammer wird ein Eintrittsfenster aus Quarzglas von 0,3 mm Dicke verwendet, um die Dauer der Laserimpulse

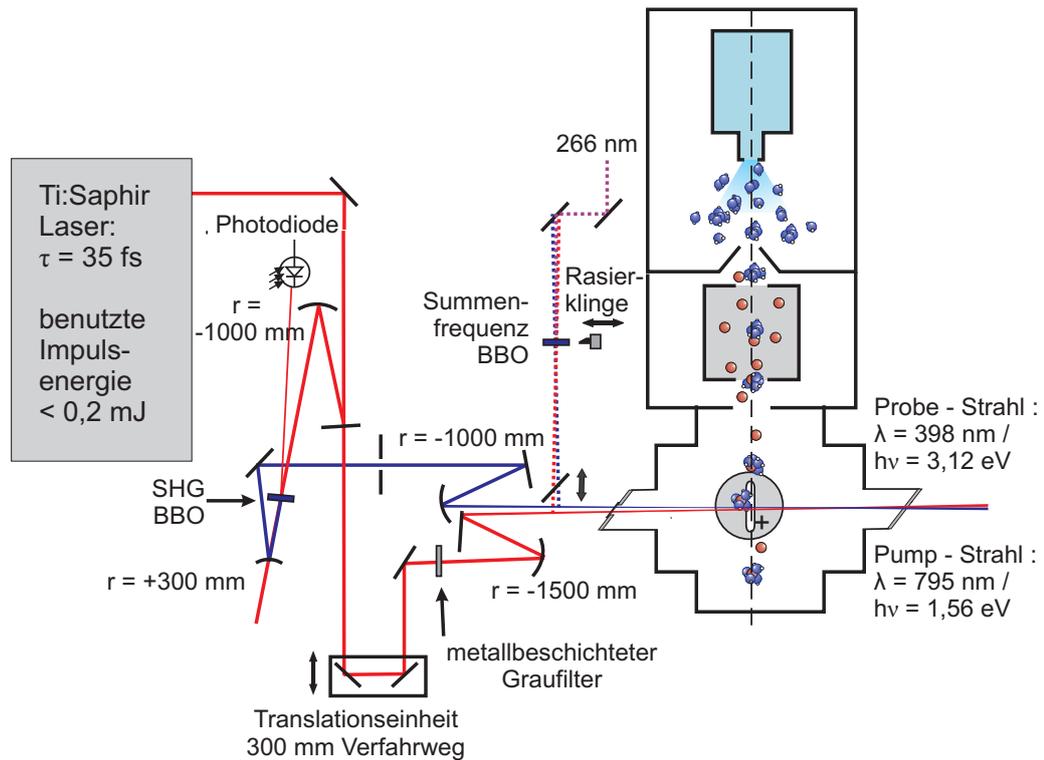


Abbildung 2.10: Typischer optischer Aufbau für Pump-Probe-Messungen mit 800 nm und 400 nm. Ein Teil der Grundwelle wird abgespalten, um die zweite Harmonische für den Probeimpuls zu erzeugen. Der verbleibende 800-nm-Laserimpuls wird über eine Translationseinheit mit 30 cm Verfahrweg gegenüber dem UV-Impuls verzögert. Die Energie des NIR-Strahls kann über einen Metall-Graufilter vermindert werden, die Energie der zweiten Harmonischen wird durch Drehen des BBO-Kristalls angepasst.

möglichst wenig durch Dispersion im Glas zu verlängern. Die zeitliche und räumliche Überlappung der Impulse kann durch einen BBO Kristall ($\Theta = 55,5^\circ$, Phasenanpassung Typ II) optimiert werden, auf den die Strahlen durch einen 45° Klappspiegel umgelenkt werden können. Der BBO-Kristall steht in der gleichen Entfernung vom Klappspiegel wie die Interaktionsregion der Laserstrahlen mit dem Molekularstrahl. Auf gleicher Höhe zum BBO-Kristall kann der Durchmesser der beiden Laserstrahlen bestimmt werden. Um einen guten Kontrast zwischen Pump- und Probesignal und dem Einfarbensignal zu erzielen, müssen die Durchmesser der Laserstrahlen einander angepasst werden. Der Strahldurchmesser kann mit Hilfe einer Rasierklinge gemessen werden. Dazu wird eine auf einer linearen Translationseinheit montierten Rasierklinge durchgeföhren und die verbleibende

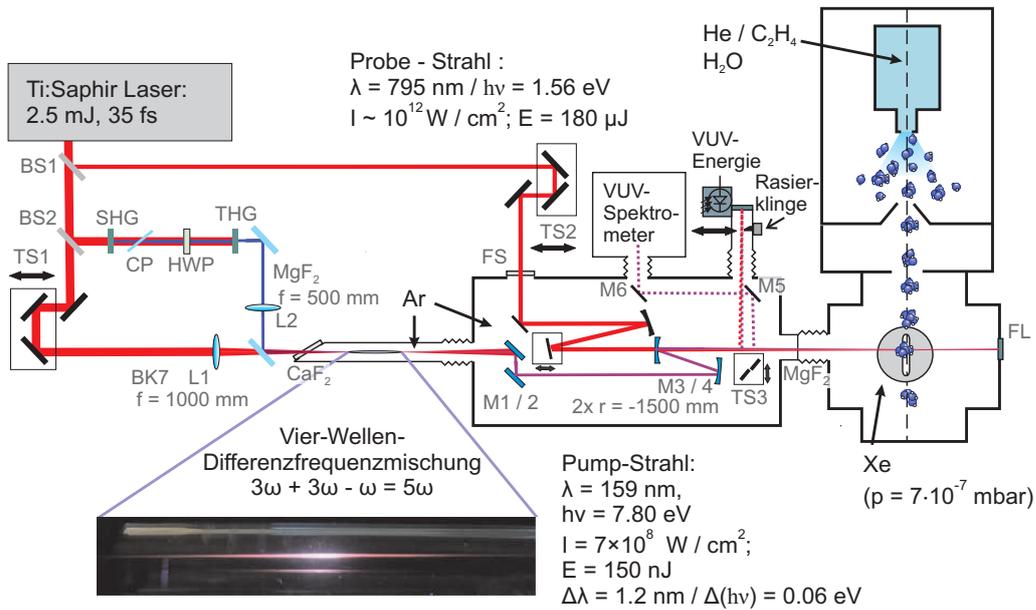


Abbildung 2.11: Optischer Aufbau für Pump-Probe-Messungen mit 159 nm und 795 nm. Die VUV-Impulse werden durch Vier-Wellen-Differenzfrequenzmischung (FWM) in Argon-Gas aus zwei Photonen dritter Harmonischer minus einem Photon der Grundwellenlänge erzeugt. In einer mit Argon gefüllten Kammer wird der VUV-Laserstrahl kollimiert und durch den Spiegel M4 in die Interaktionszone fokussiert. Durch den Spiegel aus Kalziumfluorid (kurz CaF₂, $d = 6,3 \text{ mm}$) wird der VUV-Strahl mit dem NIR-Strahl kollinear kombiniert. Die Bezeichnungen der Bauteile lauten: Strahlteiler BS, Spiegel M, Translationstisch TS, Kompensationsplatte CP, BBO-Kristalle für Frequenzverdopplung und Summenfrequenz $2\omega + \omega$ SHG bzw. THG ($d = 500 \mu\text{m}$ bzw. $300 \mu\text{m}$) $\lambda/2$ -Platte HWP zur Kompensation der Dispersion des SHG-Kristalls, Kalziumfluorid-Eintrittsfenster ($d = 0,5 \text{ mm}$) CaF₂ und Quarzfenster ($d = 0,3 \text{ mm}$) FS. Die Rekombinationskammer ist durch ein Magnesiumfluorid-Fenster (MgF₂, $d = 0,2 \text{ mm}$) von der Vakuumkammer des Massenspektrometers getrennt. Am Massenspektrometer ist als fluoreszierendes Austrittsfenster (FL) ein zweites VUV-Energiemessgerät angebracht, um die Position des VUV-Lichts zu Justagezwecken erkennen zu können. Dieses Bild wurde unter Verwendung von Zeichnungen von M. Beutler und H. T. Liu erstellt.

Energie des Laserstrahls aufgezeichnet.

2.5.2 Anregung mit VUV-Impulsen

Um den angeregten Zustand von reinen Wasserclustern zu untersuchen, wurden Pump- und Probeimpulse mit 159 nm und 795 nm Zentralwellenlänge verwendet. Die fs-VUV-Impulse werden durch Differenzfrequenzmischung erzeugt. Diese Methode wurde von der Laserabteilung durch M. Beutler, M. Ghotbi und F. Noack entwickelt [BGN10, GBN10, Beu12]. Das Experiment wurde mit ihnen gemeinsam durchgeführt, wobei die Erzeugung der VUV-Femtosekundenimpulse durch die Laserabteilung aufgebaut wurde. Die Vakuumkammer für die Rekombination von Pump- und Probestrahl und die Molekularstrahl-Apparatur wurden von H. T. Liu und dem Autor erstellt. In Abb. 2.11 ist der optische Aufbau schematisch dargestellt.

Die Absorptionsbande des angeregten Zustands liegt im Spektralbereich der VUV (Vakuum Ultraviolett) -Strahlung. In diesem Bereich absorbieren sowohl der Sauerstoff als auch der Wasserdampf in der Luft stark⁷ [WIZ53], so dass der gesamte Strahlengang in eine Kammer eingefasst werden muss. Diese muss entweder evakuiert oder mit einem Gas wie Argon, welches um 160 nm nicht absorbiert, gefüllt werden. Um VUV-Laserimpulse zu erzeugen, sind seit längerem Nanosekunden-Impulse, etwa durch Excimer-Laser, verfügbar. Es ist jedoch experimentell anspruchsvoll Femtosekundenimpulse zu erzeugen, welche sowohl ausreichend kurz als auch energiereich für Experimente an Molekularstrahlen sind. Ein erfolgreicher Weg ist, die Suszeptibilität dritter und höherer Ordnung in Edelgasen auszunutzen, um die fünfte Harmonische 5ω der Grundwelle ω des Ti:Saphir Lasers zu erzeugen. In unserem Institut konnten Wittmann und Mitarbeiter durch nah-resonante Vierwellen-Differenzfrequenz-Mischung (engl. four-wave difference-frequency mixing, abgekürzt FWDFM) in Argongas Impulse mit einer Dauer von 300 fs erzeugen [WWS00]. Damit konnten sie die Lebensdauer des angeregten Zustands von Wasser-Monomeren auf unter 20 fs abschätzen. Vor kurzem erzeugten Trushin et al. [TSF09] durch nicht-resonante Generierung der fünften Harmonischen der Grundwelle wesentlich kürzere Impulse von 12 fs Dauer, aber lediglich einigen nJ Impulsenergie. Damit konnte eine kurze Zeitkonstante von 1,8 fs in der Dissoziation des Wassermoleküls bestimmt werden. Diese niedrigen Energien sind jedoch nicht ausreichend, um Experimente am Molekularstrahl durchzuführen.

Deshalb haben Beutler et al. in unserem Institut ein nicht-resonantes FWDFM Schema mit dem Prozess $2 \cdot 3\omega - \omega$ in Argon entwickelt. Dabei

⁷ Der Absorptionskoeffizient von Sauerstoff liegt für die sogenannten Schumann-Runge-Bänder bei $\lambda = 160$ nm bei 200/cm [WIZ53], von Wasserdampf bei 120/cm [WZe53].

werden die dritte Harmonische 3ω und die Grundwelle ω in ein mit Argon gefülltes Glasrohr fokussiert. Lässt man dabei die Laserstrahlen kollinear verlaufen [BGN10], ist die Erzeugung der fünften Harmonischen zwar nicht phasenangepasst, jedoch wird die Effizienz des Prozesses durch den Gouy-Phasensprung im Fokus⁸ erhöht. Durch einen nicht-kollinearen Strahlengang der Foki lässt sich die Konversionseffizienz weiter erhöhen, so dass Impulsenergien von $2,5\ \mu\text{J}$ bei Impulsdauern von 45 fs möglich werden [GBN10]. Die hohe Effizienz wird durch Phasenanpassung der drei Wellenlängen ermöglicht, d. h. die ein- und ausgehenden Wellenvektoren addieren sich geometrisch, so dass der Impulsübertrag Null beträgt. Diese Konfigurationen liefern Parameter, welche für Experimente an Wasserclustern völlig ausreichend sind. Während der Messung wurde eine nicht-kollineare Geometrie verwendet, wobei der Winkel zwischen der Strahlen kleiner als der Winkel für eine optimale Phasenanpassung war. Während der Messperiode ermöglichte diese Konfiguration die kürzesten Impulsdauern. Es ist jedoch auch bei optimaler Phasenanpassung möglich kurze Impulse zu erzeugen.

Um die fünfte Harmonische der Grundwelle zu erzeugen, werden Laserstrahlen von der dritten Harmonischen (3ω) und der Grundwelle (ω) in ein mit Argongas gefülltes Glasrohr fokussiert. Der Argondruck im Glasrohr beträgt etwa 200 mbar. Da die Dispersion von Argon die Dauern der 45 fs-Impulse kaum beeinflusst, wird die anschließende Kammer, in der Kollimierungs- und Fokussierungsspiegel untergebracht sind, mit dem Edelgas gefüllt. Der Strahlengang des VUV-Lichts führt über die dielektrischen Spiegel M1 bis 4, welche die dritte Harmonische und die Grundwelle nicht reflektieren. Nach den vier Spiegeln ist kein messbarer Anteil der Grundwelle ω und deren dritter Harmonischen 3ω vorhanden. Der VUV-Strahl tritt durch ein Magnesiumfluorid-Fenster MgF in das Massenspektrometer ein. Um Spektrum und Energie der VUV-Impulse zu bestimmen, können zwei 45° Spiegel durch die Translationseinheit TS3 in den Strahlengang eingebracht werden und jeweils in ein Spektrometer oder auf einen Energiemesskopf gebracht werden. Die Strahldurchmesser lassen sich mit Hilfe einer gehalterten Rasierklinge bestimmen, welche durch einen Magneten am Glasrohr fixiert ist. Das Glasrohr ist durch einen Balg mit der Vakuumkammer verbunden und lässt sich durch eine Translationseinheit seitlich verschieben (siehe oben).

Der NIR-Probestrahl wird durch den Spiegel M4 mit dem VUV-Strahl nahezu kollinear kombiniert. Der NIR-Laserimpuls kann durch eine Translationseinheit TS1 (Fa. Physik Instrumente, 535 DG, Rotationsencoder,

⁸ Die Phase eines Lasers mit gaußischem Strahlprofil erfährt im durch Beugung dominierten Bereichs des Fokus eine Phasenverschiebung um π .

Auflösung $0,2\ \mu\text{m}$) gegenüber dem VUV-Impuls verzögert werden. Die räumliche Überlappung von Pump- und Probestrahl kann grob bei eingefahrenem Spiegel TS3 auf einem Stück Papier hinter dem Energiemesskopf überprüft werden. Dafür werden die Spiegel M1-2 durch Aluminiumspiegel ausgetauscht, damit der Strahlengang mit der dritten Harmonischen justiert werden kann. Der räumliche und zeitliche Überlappung der Strahlen wird durch die nicht-resonante Ionisationsrate von Xenon bestimmt. Dazu wird Xenongas sowohl während der Justage als auch kontinuierlich während der Messungen in die Spektrometerkammer eingelassen.

Wird der zeitliche Abstand von Pump- und Probeimpuls verändert, lässt sich aus der Ionisationsrate von Xenon die Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse berechnen. Für Impulse mit einem gaußförmigen zeitlichen Intensitätsprofil

$$G(t, w_i) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}w_i} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{t}{w_i}\right)^2\right), \quad (2.27)$$

mit der Halbwertsbreite (kurz FWHM, engl. full width at half maximum) w_i ergibt sich die Kreuzkorrelation

$$X(t, w_{xc}) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t, w_{pu})G(t - t', w_{pr})^n dt' \quad (2.28)$$

$$= G(t, w_{xc}). \quad (2.29)$$

Dabei bezeichnen w_{pu} und w_{pr} die Halbwertsbreiten des Pump- und Probeimpulses, w_{xc} die der Kreuzkorrelation.

$$w_{xc} = \sqrt{w_{pu}^2 + \frac{1}{n}w_{pr}^2}. \quad (2.30)$$

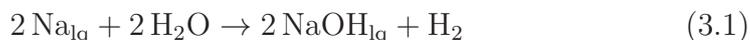
Zur Ionisation von Xenon werden $n = 3$ Photonen des NIR-Impulses benötigt.

Die Laserstrahlen müssen mit dem Molekularstrahl überlappt werden. Die Justage der Laserstrahlen ist deutlich einfacher, wenn ein Molekularstrahl von Ethylen (C_2H_4) verwendet wird, anstelle eines aus Wasserclustern. Die Ionisationsrate von Ethylen ist deutlich höher, da Ethylen bei einer Wellenlängen um $160\ \text{nm}$ zehnmal stärker als Wasser absorbiert. Der Absorptionsquerschnitt σ von Ethylen beträgt $3 \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^2$ [KTF08b, WMu55], der von Wassermolekülen $4 \cdot 10^{-18}\ \text{cm}^2$ [YEP96]. Letzterer ist im Absorptionsspektrum von Wasserdampf in Abb. 5.1 a) gezeigt.

3 | Struktur von Clustern mit solvatisiertem Elektron

Wasser ist ein dreiatomiges Molekül, welches aus einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen besteht. In der Gasphase beträgt der Bindungswinkel zwischen den Atomen 104.474° , die Protonen sind etwa 1 \AA vom Sauerstoff entfernt [HSc10, Cha13a]. Die Symmetriegruppe des Moleküls ist \hat{C}_{2v} , da das Molekül um eine Achse drehsymmetrisch gegenüber der Drehung um 180° ist, und symmetrisch bezüglich zweier Spiegelebenen ist. Am Sauerstoff sind zwei nichtbindende Elektronenpaare vorhanden, zudem sind die gebundenen Orbitale in der Nähe des Sauerstoffs lokalisiert. Das führt zu einer zehnmal höheren Elektronendichte in der Umgebung des Sauerstoffatoms [Cha13c]. Dabei ist die Elektronendichte bei den Wasserstoffatomen geringer, die Ladung am Sauerstoffatom ist hingegen bei den beiden ungebundenen Orbitalen negativ, dabei besitzt das Molekül ein großes Dipolmoment von $7,84 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ [HSc10]. Durch Dispersionskräfte kann zwischen den ungebundenen Orbitalen und den Protonen eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen Wassermolekülen entstehen. Dabei wird das Molekül, welches das Proton zu Verfügung stellt als Donor, das andere als Akzeptor der Bindung bezeichnet. Die Wasserstoff-Brückenbindung ist nicht stark gerichtet, die Moleküle sind untereinander beweglich. Der Abstand zweier Sauerstoffatome im Wasser-Dimer beträgt 3 \AA und ist damit um 5 bis 10% größer als in flüssiger Phase oder Eis [Lud01]. In Eis sind die Wassermoleküle tetraedrisch gebunden ($109,5^\circ$), in flüssiger Phase wurde ein Wert von 106° experimentell bestimmt [SBe08]. Eine vertiefende Darstellung der Eigenschaften von Wasser findet sich unter anderem auf der bereits erwähnten Internetseite von Chaplin [Cha13] oder in dem Übersichtsartikel von Ludwig [Lud01].

Durch die Polarität des Moleküls können in Wasser Kationen und Anionen gelöst werden, indem sich die Moleküle des Lösungsmittels, die Solvatmoleküle, in der Umgebung des Ions umorientieren. Bringt man ein Stück Alkalimetall mit Wasser in Kontakt, reagiert es stark exotherm mit diesem. Die Natrium-Wasser-Reaktion



kann jedoch erst stattfinden, wenn mindestens drei Natriumatome in nähere Umgebung vorhanden sind [MHP00, BSt98, BBR98]. Wird jedoch ein einzelnes Alkaliatom mit Wasser in Verbindung gebracht, so kann sich das Valenzelektron vom Alkaliatom trennen: es entsteht neben dem Alkali-Kation ein freies Elektron, das sogenannte solvatisierte Elektron. Dieses solvatisierte Elektron kann sowohl in Wasser als auch in anderen Flüssigkeiten, wie etwa in Ammoniak existieren.

3.1 Solvatisierte Elektronen

Als W. Weyl vor hundertfünfzig Jahren Natrium in Ammoniak löste [Wey64], beobachte er eine tiefblaue Färbung der vorher klaren Ammoniakflüssigkeit. Die blaue Farbe wird durch die intensive Absorptionsbande des solvatisierten Elektrons hervorgerufen, welches durch Ionisation der Natriumatome entsteht. Die breite Bande hat ein Maximum bei einer Wellenlänge von $1,58\ \mu\text{m}$ [Sch70]. Zugleich dehnt sich die Flüssigkeit aus, das Molvolumen der gelösten Natriumatome nimmt scheinbar zu. Der Grund dafür ist, dass das neutrale Natriumatom in ein Ion und ein solvatisiertes Elektron aufgespalten wird, und diese nach ihrer Trennung mehr Volumen beanspruchen. Das Elektron ist dabei vom Natriumatom getrennt und – ähnlich wie ein Anion – in einer eigenen Kavität gebunden [HLS85]. Die von den umgebenden Hydratmolekülen gebildete Kavität hat einen Durchmesser von $3\ \text{Å}$ [Sch70], welche von Solvatmolekülen gebildet wird.

Auch in flüssigem Wasser können Elektronen existieren, welche von einer Solvathülle umgeben sind. Diese werden als hydratisiert bezeichnet. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der hydratisierten Elektronen, von einigen Millisekunden oder weniger [TLL04], sind Experimente an diesen eine größere Herausforderung. Hydratisierte Elektronen wurden von Platzman et al. [MKP53] postuliert und von Hart und Boag [HBo62] erstmalig nachgewiesen. In ihrem Versuch wurden die Elektronen erzeugt, indem Wasser mit schnellen Elektronen aus einem Linearbeschleuniger beschossen wurde. Die ungepaarten Elektronen lassen sich im Wasser durch ihr charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei $720\ \text{nm}$ [HBo62] nachweisen, welches im roten Bereich des sichtbaren Lichtspektrums liegt.

Das anschaulichste Modell für die Bindung des Elektrons in Wasser ist, dass das Elektron wie ein Anion in einer Kavität von Hydratmolekülen sitzt. Hierbei sind die OH-Bindungen der Moleküle der ersten Solvationsschale in Richtung des Elektrons ausgerichtet. In der Mitte bildet sich eine kugelförmige Lücke aus, in welcher das Elektron sitzt. Die Bindung des Elektrons in der Kavität erklärt die Volumenzunahme in Ammoniakflüssigkeit, welche solvatisierte Elektronen enthält. Tuttle und Kevan [GTu79, Kev81] berechneten den Radius der Kavität in Wasser mit etwa $2,4\ \text{Å}$. Für Wasser ist die Bindung des Elektrons in einer Kavität jedoch noch in Diskussion.

Die Art der Bindung des solvatisierten Elektrons an die Solvathülle wird als *Bindungsmotiv* des Elektrons bezeichnet. Es ist bis heute nicht abschließend geklärt, welches Bindungsmotiv das Elektron hat, das heißt wie

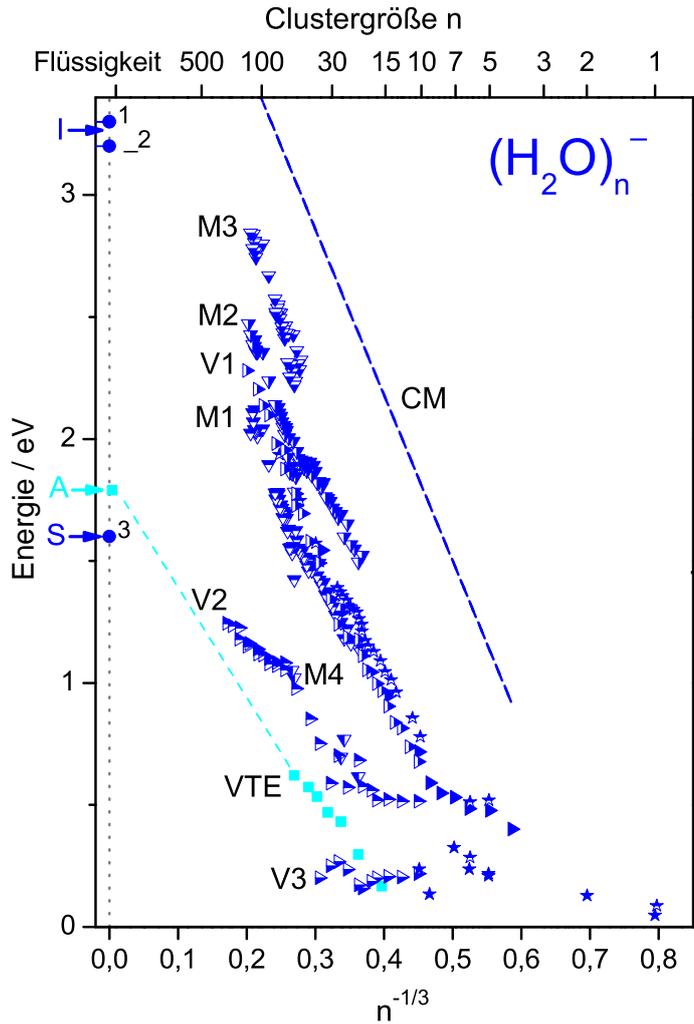


Abbildung 3.1: Vertikale Detachmentenergie des Grundzustandes $\tilde{D} \leftarrow \tilde{X}$ (VDE, blaue, dreieckige Symbole) und Übergangsenergien in den ersten elektronisch angeregten Zustand $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ (VTE, türkise, quadratische Symbole) von Clustern mit solvatisierten Elektronen. Die Abszisse ist proportional zum inversen Clusterradius $r \propto n^{-1/3}$, n bezeichnet die Zahl der Wassermoleküle. Gefüllte Symbole stehen für experimentelle Werte. Die Messungen der VDE von Coe et al. [CLE90] und Kim et al. [KBC98] sind mit Sternen gekennzeichnet. In neueren Messungen können verschiedene Isomere unterschieden werden: Verlet et al. [VBK05a] (V1-V3) und Ma et al. [MMC09] (M1-M4). Die Messwerte in der Flüssigkeit werden bei $n^{-1/3} = 0$ durch blaue Kreise dargestellt: Siefermann et al. [SLL10] (3 und 1), Lübcke et al. [LBH10] (2) und Tang et al. [TSS10a] (1). Den mit 3 bezeichneten Wert identifizieren Siefermann und Mitarbeiter als die VDE eines an der Oberfläche gebundenen Elektrons. VTE: Ayotte et al. [AJo97], (A) Wasser bei $T = 274$ K: Jou und Freeman [JFr79]. Mit der gestrichelten Linie CM sind durch Gl. 3.3 berechnete VDE nach einem Modell von Barnett et al. [BLC88] dargestellt.

die Moleküle um das ungepaarte Elektron orientiert sind und dessen Orbital geformt ist. Kürzlich schlugen Larsen und Mitarbeiter ein neues Bindungsmotiv vor: Das Orbital des ungepaarten Elektrons sei nicht auf eine Kavität begrenzt, sondern räumlich verteilt. Die Wassermoleküle sind dann in der lokalen Umgebung des Elektrons dichter gepackt [LGS10]. Jordan und Johnson entgegneten, das Ergebnis sei auf die Wahl des Wechselwirkungspotenzials zwischen dem Elektron und Wassermolekülen zurückzuführen. Geringe Veränderungen dieses Potenzials führen zu der Bindung des Elektrons in einer Kavität oder in der von Larsen et al. vorgeschlagenen Struktur [JJo10].

3.2 Bindungsenergie des solvatisierten Elektrons

Um mehr über das Bindungsmotiv des ungepaarten Elektrons zu erfahren, ist eine experimentelle Größe nötig, welche sich für die Bindungsarten unterscheidet. Ein Ansatz ist, die Bindungsenergie des Elektrons durch Experimente an Clustern in der Gasphase zu untersuchen. Dabei wird die Energie gemessen, welche benötigt wird ein Elektron vom $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster abzulösen (kurz VDE, engl. vertical detachment energy). Dazu wird ein Molekularstrahl aus Wasserclustern erzeugt. Den Clustern wird durch einen Elektronenstrahl ein Elektron hinzugefügt, Haberland et al. haben das zuerst im Experiment durchgeführt [HLS84]. Die Cluster bilden ein Modellsystem finiter Größe. Eine Extrapolation der VDE mit der Clustergröße $n \rightarrow \infty$ ergibt eine Abschätzung der Bindungsenergie in der Flüssigkeit, falls das Elektron im Cluster ähnlich gebunden ist, wie in der Flüssigkeit. Zugleich lässt sich der Einfluss der Anzahl von Solvatmolekülen auf die Bindung des Elektrons untersuchen. Damit kann abgeschätzt werden, wie weit die Bindung reicht. Anders ausgedrückt: wie viele Wassermoleküle in der Umgebung durch das Elektron beeinflusst werden. Gemessene VDE einiger Autoren sind in Abb. 3.1 als dunkelblaue Dreiecke gezeigt. Auf der oberen Achse ist die Clustergröße angegeben.

Die VDE der Elektronen werden aus Photoelektronenspektren bestimmt. Diese zeigen Unterstrukturen und variieren mit den Quellbedingungen der Wassercluster, wie z. B. in den Arbeiten von Verlet et al. und Ma et al. [VBK05a, MMC09] zu sehen ist. Zudem variieren die Spektren von Arbeitsgruppe zu Arbeitsgruppe, so dass einer Clustergröße mehrere VDE zugeordnet werden. Diese werden durch Anpassung von Banden an die Elektronenspektren ermittelt. Die unterschiedlichen VDE lassen sich durch

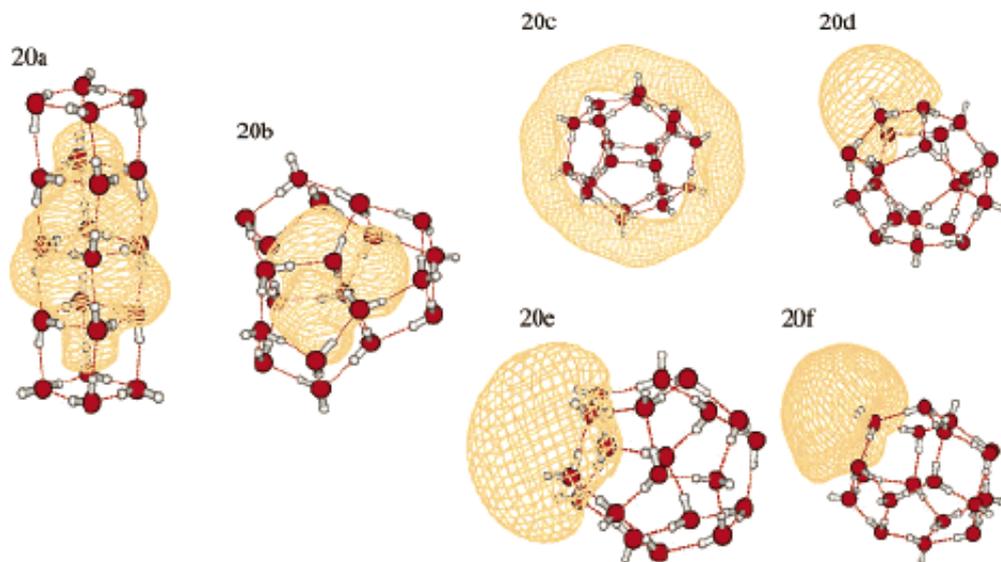


Abbildung 3.2: Elektronendichte des hydratisierten Elektrons in $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n = 20$ für verschiedene Strukturisomere. Von Sommerfeld und Jordan [SJo06] wurden Strukturen des neutralen Clusters mit niedriger Gesamtenergie berechnet. Die Struktur 20b hat die geringste Energie. Danach wird die Struktur unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen des hydratisierten Elektrons mit den Dipolen der Wassermoleküle sowie der elektrostatischen Kräfte durch ein Drude-Modell optimiert. Es bilden sich, je nach Struktur in einer Kavität an der Oberfläche oder im Clusterinneren gebundene Elektronen aus, als auch diffuse Elektronenverteilungen um die Wassermoleküle herum.

die Existenz verschiedener Isomere von Wassercluster-Anionen plausibel erklären.

Die solvatisierten Elektronen können an der Oberfläche des Clusters gebunden sein (Oberflächenzustand, engl. surface state) oder in dessen Inneren (innen gebundener Zustand, engl. interior state). Dabei ist die Bindung im Clusterinneren als Modellsystem für die Bindung in der flüssigen Phase interessant. Bei kleineren Clustern ist aufgrund der geringen Zahl der vorhandenen Solvatmoleküle ein Oberflächenzustand wahrscheinlich, für größere Cluster wird eine Solvation des Elektrons im Inneren erwartet. Das entspricht dem Bindungsmotiv des hydratisierten Elektrons in der Flüssigkeit. Theoretische Rechnungen zur Lokalisation des Elektrons ergeben je nach verwendetem Modell unterschiedliche Ergebnisse für die Bindung des

Elektrons bei optimierter Clustergeometrie. In Abb. 3.2 sind Ergebnisse aus Rechnungen von Sommerfeld und Jordan [SJo06] gezeigt. Die Autoren haben für eine Clustergröße $(\text{H}_2\text{O})_{20}^-$ die Struktur gezielt variiert. Bei ähnlichen Gesamtenergien der Strukturen ergibt sich a) die delokalisierte Bindung des Elektrons im Inneren des Clusters ohne eine deutliche Umorientierung der Wassermoleküle, b) eine Bindung lokalisiert in einer Kavität, c) bis f) lokalisiert oder delokalisiert an der Oberfläche. Ab welcher Clustergröße und bei welchen Isomeren der Übergang zwischen den beiden Bindungsmotiven des solvatisierten Elektrons stattfindet, ist bis heute nicht klar und wird diskutiert. Ein ausführlicher Überblick dazu wird im Review-Artikel von D. M. Neumark [Neu08] gegeben, im Folgenden wird der bisherige Wissenstand zur Bindung des solvatisierten Elektrons im Grundzustand kurz dargestellt.

In Abb. 3.1 ist die Abszisse des Diagramms proportional zum inversen Clusterradius R_{Cl}^{-1} aufgetragen, die Messwerte der VDE der einzelnen Isomere liegen weitgehend auf Geraden. Die VDE skalieren mit dem Clusterradius $R_{\text{Cl}} = R_{\text{WS}}/n^{-1/3}$, wobei R_{WS} den Wigner-Seitz-Radius von Wasser bezeichnet.

Das Verhalten der VDE bei Änderung der Clustergröße wird von einem dielektrischen Kontinuumsmodell von Jortner [Jor62] beschrieben, welches von Barnett et al. [BLC88] auf Wassercluster angewendet wurde. Dabei wird der Wassercluster als dielektrische homogene Kugel behandelt, in dem ein Elektron mit einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung sitzt. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers wird in einen optischen ε_{opt} (Auslenkung der Elektronenwolke aus der Ruhelage) und einen statischen Anteil $\varepsilon_{\text{stat}}$ (Umorientierung der Solvatmoleküle) unterteilt, und durch die Gleichung

$$E_{\text{VDE}}(n) = E_{\text{vert}}(\infty) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{R_{\text{WS}}} \frac{1}{2} \underbrace{\left(\overbrace{1 - \varepsilon_{\text{stat}}^{-1}}^{\text{Bindung e}^-} + \overbrace{\varepsilon_{\text{opt}}^{-1} - \varepsilon_{\text{stat}}^{-1}}^{\text{Reorganisation}} \right)}_{=0,768} n^{-\frac{1}{3}} \quad (3.2)$$

$$= E_{\text{vert}}(\infty) - A \cdot n^{-\frac{1}{3}} \text{ mit } A = 6,91 \text{ eV} \quad (3.3)$$

beschrieben, mit $\varepsilon_{\text{opt}} = 1,78$ und $\varepsilon_{\text{stat}} = 78,5$ und $R_{\text{WS}} = 3a_0 = 1,6 \text{ \AA}$ für Wasser.¹ Die Ionisationsenergie der Flüssigkeit $E_{\text{vert}}(\infty) = -4,90 \text{ eV}$ wurde von den Autoren durch Regression mit Werten aus Molekulardynamik-Simulationen für eine Interior-Geometrie ermittelt. In Abb. 3.1 ist das Modell von Gl. 3.3 durch die gestrichelte Gerade CM dargestellt.

¹ Bohr'scher Radius $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$

In einer neueren Arbeit von Coe und Mitarbeitern [CWB08] wurden in derselben Arbeitsgruppe gemessene Photoelektronenspektren durch eine $VDE \propto n^{-1/3}$ und weitere Parameter angepasst. Die Autoren erhalten für größere Cluster eine Gerade mit $E_{\text{vert}}(\infty) = (-5,65 \pm 0,16)$ eV und der Steigung $B = (-3,25 \pm 0,06)$ eV.

Als eine weitere experimentelle Größe wurden in der Arbeitsgruppe von Johnson [AJo97] die Absorptionsspektren der einzelnen Clustergrößen gemessen. Diese sind mit türkisen Quadraten in Abb. 3.1 markiert. Aus dieser experimentellen Messgröße schlossen Turi et al. [TSR05a], dass in den bis zu diesem Datum untersuchten Clustern Oberflächenzustände detektiert wurden. Der Übergang vom Oberflächen- zum Interior-Zustand findet demnach erst bei Clustern mit $n \gg 100$ statt. Verlet et al. widersprachen [VBK05b] der Interpretation von Turi, insbesondere da sie unterschiedliche Isomere bis zu einer Clustergröße n von 200 feststellen konnten [VBK05a].

Durch Spektroskopie an Clustern mit Infrarotlicht werden direkt Informationen über die Bindung des Elektrons gewonnen. Dabei wird durch die Verschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz die Stärke von Wasserstoff-Brückenbindungen untersucht. Erste Spektren wurden in der Arbeitsgruppe um Johnson aufgenommen [RHJ06]. Für Clusterisomere mit einer hohen VDE der Größen 11-24 ist ein charakteristisches Vibrationssignal sichtbar, welches dem sogenannten AA-Bindungsmotiv zugeordnet wird. Die Bezeichnung AA beschreibt die zweifache Bindung eines Wassermoleküls mit dem solvatisierten Elektron durch Wasserstoff-Brückenbindungen. Das Elektron akzeptiert dabei jeweils ein vom Wassermolekül zur Verfügung gestellte Proton. Von Asmiz und Mitarbeitern [ASZ07] wurde IR-Spektroskopie mit einem Freie-Elektronen-Laser durchgeführt. In den Messungen war die AA-Vibrationsbande am deutlichsten für Clustergrößen von 20 bis 25 ausgeprägt. Auch für größere Cluster bis etwa $n = 50$ ist die Bande als Teil einer breiteren Vibrationsstruktur noch sichtbar. Dieses Verhalten von VDE und Bindung wird durch Simulationen von Frigato und Mitarbeitern [FVS08] anschaulich gemacht. Hohe VDE sind nicht notwendigerweise mit einer Bindung innerhalb des Clusters verbunden, sondern mit einer geringen Ausdehnung des Elektronenorbitals. Um die Ausdehnung des Elektrons für unterschiedliche Orbitalformen zu beschreiben wird ein sogenannter Trägheitsradius (engl. radius of gyration) eingeführt. Dieser berechnet sich durch die Formel

$$r_g = \int |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{CM}}|^2 \varrho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

Der Punkt r_{CM} steht für den Schwerpunkt der Ladungsverteilung $\varrho(\mathbf{r})$. Ein kleiner Trägheitsradius ist dabei mit hohen VDE verbunden. So führt in

einem $(\text{H}_2\text{O})_{32}^-$ -Cluster eine Bindung des Elektrons durch das AA-Motiv zu einer hohen VDE, auch für Oberflächenzustände des hydratisierten Elektrons. Damit ist die Frage, ab welcher Clustergröße das ungepaarte Elektron im Clusterinneren gebunden ist, bis heute nicht geklärt. Es sind jedoch Messungen der Bindungsenergien direkt in der flüssigen Phase möglich, welche im Folgenden gezeigt werden.

3.3 Das hydratisierte Elektron in der Flüssigkeit

Für Wassercluster-Anionen mit einer größeren Anzahl von Wassermolekülen existieren offensichtlich mehrere Isomere mit unterschiedlichen Eigenschaften. Somit ist eine Extrapolation der VDE mit wachsender Clustergröße zur flüssigen Phase hin nicht einfach möglich. Durch Wasserstrahlen (engl. liquid water jets) sind jedoch Experimente an makroskopischen Systemen unter Vakuumbedingungen machbar. Durch zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie (engl. transient absorption spectroscopy) wird die Veränderung der optischen Dichte von flüssigem Wasser mit solvatisierten Elektronen spektral aufgelöst gemessen. Die Experimente werden meist an Filmen aus Wasser oder Wasserstrahlen mit Durchmessern um $100\ \mu\text{m}$ durchgeführt. In diesen Experimenten wird das hydratisierte Elektron nicht durch schnelle Elektronen, wie bei Hart und Boag [HBo62], sondern durch Laserimpulse erzeugt. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: Durch zwei Photonen aus UV-Laserimpulsen wird ein Wassermolekül angeregt und gibt sein Elektron an die Solvathülle ab [WLL08]. Für Photonenenergien $\leq 2 \cdot 4,5\ \text{eV}$ gelangt das Elektron nicht in das Leitungsband des Wassers² und wird im Wasser durch eine Hydrathülle solvatisiert und thermalisiert. Das hydratisierte Elektron im Grundzustand besitzt eine Lebensdauer von einigen Nano- bis Millisekunden – abhängig von der Zahl der Elektronen einfangenden Moleküle (engl. electron scavengers) im Wasser [TLL04]. Ein anderer Weg ist, die hydratisierten Elektronen durch

²Das Ionisationspotential vom freien Wassermolekül liegt bei vertikalen Übergängen bei $(12,612 \pm 0,002)\ \text{eV}$ [LMa13, LMa13e], in der Flüssigkeit bei $11,2\ \text{eV}$ (Winter et al. [WWW04]), gemessen mit Photoelektronenspektroskopie am Wasserstrahl. Durch die zwei UV-Photonen im beschriebenen Experiment wird die erste Absorptionsbande von Wasser (Abb. 5.1 b)) von $7,5$ bis $9\ \text{eV}$ angeregt. Der Rydberg-artige Zustand des angeregten Elektrons geht dabei in das freie, solvatisierte Elektron über [ESC07]. Bei Energien von etwa $9\ \text{eV}$ befinden sich die Elektronen in einem Leitungsband, welches von höher angeregten Zuständen mit Orbitalen von großer Ausdehnung gebildet wird [ERZ09].

Anregung von im Wasser gelösten Anionen zu erzeugen. Dazu werden beispielsweise Iodidionen I^- [KAW94] durch UV-Licht zu einen Ladungstransfer in das Lösungsmittel (engl. charge transfer to solvent, CTTS) angeregt. Die Absorption des Wassers mit den hydratisierten Elektronen wird durch einen verzögerten Femtosekunden-Laserimpuls gepulst und als Signal die Transmission des Laserimpuls mit einem Spektrometer spektral aufgelöst gemessen. Die anregenden Laserimpulse können entweder in der Zentralwellenlänge variabel sein, es kann Weißlicht durch Fokussierung von Laserimpulsen in Quarzglas erzeugt werden oder breitbandige sub-10 fs-Laserimpulse verwendet werden. Zusätzlich kann ein dritter Laserimpuls benutzt werden, um das mit dem ersten Impuls erzeugte Elektron elektronisch anzuregen.

Da weder Experiment noch Theorie ein klares und schlüssiges Bild darüber liefern, wie hydratisierte Elektronen in Clustern gebunden sind, sind Extrapolationen von Systemen finiter Größe auf die flüssigen Phase schwierig. In den letzten Jahren ist es jedoch möglich geworden durch Photoelektronenspektroskopie in Kombination mit Flüssigkeitsstrahlen aus Wasser die Bindungsenergie des hydratisierten Elektrons direkt zu messen. Als erste direkte Messung haben Siefermann et al. [SLL10] die Bindungsenergien in der Flüssigkeit zu 3,3 eV und an der Oberfläche zu 1,6 eV bestimmt. Suzuki und Mitarbeiter [TSS10a, TSS10b, HSA12] und Lübcke und Mitarbeiter [LBH10, BSL12] sahen jedoch nur ein stärker gebundenes langlebiges Elektron (mit 3,4 bzw. 3,3 eV). Buchner et al. [BSL12] detektierten das stärker gebundene hydratisierte Elektron, obwohl sie gezeigt haben, dass ihre Messungen mit Photoelektronenspektroskopie am Flüssigkeitsstrahl oberflächensensitiv ist. Die Werte der Bindungsenergien sind in Abb. 3.1 bei $(n)^{-1/3} = 0$ (Flüssigkeit) eingetragen. Um die Bindung des ungepaarten Elektrons zu verstehen, wurden in der Arbeitsgruppe um Jungwirth [MUF10] Molekulardynamik-*ab initio*-Rechnungen durchgeführt, welche den Einfang eines Elektrons bei Temperaturen von 20, 50 und 300 K untersuchen. Während es für das Elektron möglich ist im 300 K warmen Cluster eine Gleichgewichtsgeometrie mit kleinem Trägheitsradius und großer VDE zu finden, kann bei kälteren Clustern das Elektron in Oberflächenzuständen mit großem Trägheitsradius für einige Mikro- bis Millisekunden gefangen bleiben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wassermoleküle in den glasartigen Struktur der kalten Cluster sich nicht mehr beliebig umorientieren können. Die unterschiedlichen Isomere haben eine von der Ausdehnung des Orbitals abhängige VDE.

Während hydratisierten Elektronen in flüssigem Wasser nur eine kurze Lebensdauer beschieden ist, zeigten Experimente in der Arbeitsgruppe von

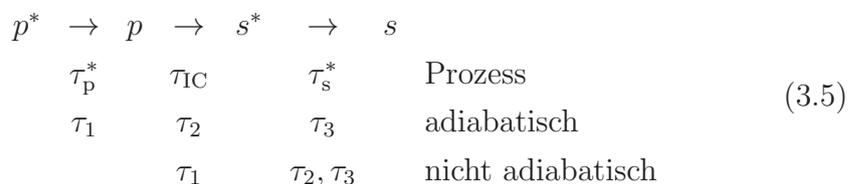
Wolf [BGS09], dass das solvatisierte Elektron als Oberflächenzustand auf Eis auch für einige Minuten existieren kann. Das Eis aus schwerem Wasser $(\text{D}_2\text{O})_{\text{ice}}$ ist dabei auf einem Kupferkristall mit einer Temperatur von 100 K aufgebracht, das hydratisierte Elektron wird durch Femtosekunden-Pump-Probe-Photoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen.

3.4 Absorptionsspektrum in der Flüssigkeit

Wenn ein freies Elektron durch einen Laserimpuls erzeugt wird, hat es anfangs keine vollständig ausgebildete, thermisch relaxierte, Solvathülle um sich – es liegt in einem Übergangszustand (engl. precursor state) vor. Dabei können Übergangszustände mit p-orbitalartigem, elektronisch angeregtem Charakter durch ihre spektrale Signatur mit einem Maximum bei 1100 nm (1,13 eV) erkannt werden. Untersuchungen von Kimura et al. [KAW94] zeigen, dass diese nicht direkt solvatisiert werden können, sondern dass diese Elektronen erst in einen vibrationsangeregten, „heißen“ elektronischen Grundzustand übergehen. Um die Relaxionszeit des angeregten Zustandes zu untersuchen, wurden von Pshenichnikov et al. [PBW04] hydratisierte Elektronen in einem Experiment mit drei Laserimpulsen erzeugt. Zwei breitbandige 5 fs Impulse regten das hydratisierte Elektron in die p-orbitalartigen Zustände an und probten es. Dabei ergab die Modellierung der zeitaufgelösten Spektren eine Lebensdauer der angeregten Zustände von nur 50 fs (bzw. 70 fs für schweres Wasser).

Transientenspektren wurden in den Gruppen von Barbara, Laubereau und Wiersma untersucht [YSS98, ALL00, PBW04, TLL04]. Im Artikel von Griffin et al. [GYE09] sind die Ergebnisse der Messungen, und deren Interpretation, knapp zusammengefasst dargestellt: Es zeigen sich in den Transientenspektren drei verschiedene Zeitskalen: $\tau_1 \approx 30 - 80$ fs, $\tau_2 \approx 200 - 300$ fs und $\tau_3 \approx 1,1$ ps. Dabei zeigt nur die Lebensdauer τ_1 einen Deuterierungseffekt, d. h. die Lebensdauern sind im Wasser 1,4 – 1,6-mal länger als in normalem Wasser. Für die Interpretation der Zeiten müssen diese getrennten physikalischen Prozessen zugeordnet werden. Das angeregte hydratisierte Elektron besitzt zuerst eine Solvathülle, in der die Wassermoleküle wie im Grundzustand orientiert sind, für dieses System wird die Bezeichnung p^* eingeführt. Die Wassermoleküle orientieren sich entsprechend der p-artigen Elektronenverteilung um, das angeregte Elektron wird also gelöst p . Nach dem Zerfall des angeregten Zustands in den Grundzustand bleibt die Solvathülle wie vorher s^* , erst danach orientiert sich die Solvathülle in die alte Form

um s . Von den Arbeitsgruppen werden zwei unterschiedliche, sich ausschließende Modelle, vorgeschlagen, um die Dynamik der Transientenspektren zu beschreiben. Das *diabatische* und das *adiabatische* Modell unterscheiden sich im Zeitpunkt, bei dem der Zerfall des angeregten Zustands stattfindet. Im adiabatischen Modell findet der Zerfall statt, bevor die Solvathülle auf die geänderte Elektronenverteilung im angeregten Zustand reagieren kann (Zustand p^*). Im diabatischen Modell orientieren sich die Wassermoleküle um, erst danach geht das angeregte Elektron durch einen strahlungslosen Übergang in den Grundzustand s^* über. Bei dem Übergang wird die Energie des angeregten Zustands in Vibrationen des Grundzustandes umgewandelt. Die Zuordnung der beschriebenen Zeitkonstanten zu den physikalischen Prozessen ist in folgendem Schema dargestellt.



Als Mechanismus für den strahlungslosen Übergang wird die interne Konversion über eine konische Schnittfläche vorgeschlagen (siehe dazu beispielsweise das Buch von Nikitin und Zülicke [NZu85]). Rechnungen zum internen Konversionsprozess werden mit einer begrenzten Anzahl von Wassermolekülen durchgeführt. Daher sind Cluster ein gutes Modellsystem, um den strahlungslosen Übergang zu untersuchen. In Abschnitt 4.1.5 werden Rechnungen zur internen Konversion vorgestellt.

3.5 Natrium-Wasser-Cluster

Wie bei negativen Wasserclustern kann auch bei Natrium-Wasserclustern durch den Vergleich von Messungen und Strukturberechnungen auf die Lokalisation des Elektronenzustandes geschlossen werden. Nachdem Barnett und Ladmann [BLa93] nach ersten Dichtefunktional-Rechnungen einen Rydberg-ähnlichen Oberflächenzustand für das hydratisierte Elektron vorgeschlagen haben, ergaben *ab initio* Molekulardynamik-Methoden, welche Hashimoto und Morikuma [HMo94a, HMo94b, HMo95] für die Clustergrößen $n = 1 - 6$ benutzt haben, ein differenziertes Bild. Dabei kann die Struktur des Clusters bei ähnlichen Bindungsenergien stark variieren. Grund dafür ist das Zusammenspiel der Wechselwirkungsenergien von $\text{Na} \cdots \text{H}_2\text{O}$

und $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$. Diese können je nach Bindungsabstand und Orientierung der Wassermoleküle ähnliche Werte annehmen, siehe dazu Tabelle 3.1. Die Wechselwirkungsenergie von Wassermolekülen mit dem Ion ist auch in der zweiten Solvathülle nicht vernachlässigbar, wenn die nicht gebundenen Elektronen des Sauerstoffs in Richtung des Ions zeigen. Das Natriumion kann bei unterschiedlichen Isomeren einerseits an der Oberfläche des Clusters sitzen - also die Wasser-Wasser Wechselwirkungen bevorzugt werden - oder hingegen im Inneren vollständig von Solvatmolekülen umgeben sein. Da aber das von Hertel et al. [HHN91] gemessene Ionisationspotential für $n = 4$ erstaunlicherweise konstant ist – es ist in Abb. 3.5 gezeigt –, scheint das Natriumion an der Oberfläche energetisch bevorzugt zu sein [HMo94b], da das Ionisationspotential für das Natrium im Inneren des Wasserclusters mit der Clustergröße absinkt.

Tsurusawa und Iwata untersuchten die Wechselwirkung des mit einem Elektron besetzten Orbitals (SOMO, engl. singly occupied molecular orbital) mit dem Netzwerk von Wassermolekülen für die Größen $n = 3 - 6$ genauer. Das ungepaarte Elektron lokalisiert sich nach ihren Rechnungen in einem zweiten, vom Natriumion entfernten Zentrum. Es ist von zwei Brückenbindungen $\text{OH} \cdots \text{e}^- \cdots \text{HO}$ gebunden [TIw98, TIw99b]. Die Struktur wird durch die Bindungsenergie des Elektrons mit den Wassermolekülen

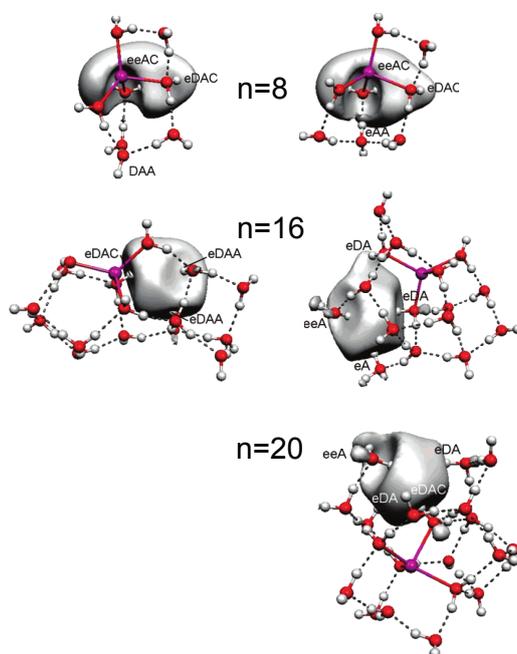


Abbildung 3.3: Clusterstruktur und Elektronendichte des ungepaarten Elektrons für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für ausgewählte Isomere der Größen $n = 8, 16, 20$ dargestellt.

Die Struktur wurde von Gao et al. [GLi07] durch *ab initio* Molekuldynamikrechnungen für mehrere Isomere bei einer Temperatur von 300 K berechnet. Die gemittelten OH-Schwingungsspektren der vier energetisch niedrigsten Isomere wurden jeweils mit von der Arbeitsgruppe um Buck gemessenen Spektren [BDG07] verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung. Erläuterungen zum Bindungsmotiv des Elektrons werden im Text gegeben.

dominiert, nicht von der Wechselwirkung des Ions mit der Solvathülle. Das zweite Ladungszentrum kann den Autoren konstante IP der Cluster erklären. Das Elektron wird vom Coulombpotential des Natriumions und der Kavität beeinflusst und deren Einflüsse gleichen sich aus. Da das Elektron in einer Kavität, entsprechend eines negativen Ions, gebunden ist, wird das Natriumion in den Clustern auch als Gegenion (engl. Counterion) bezeichnet. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Vorstellung der Struktur weisen die Natrium-Wassercluster in dieser Konfiguration auch bei kleinen Clustergrößen eine deutliche Ähnlichkeit mit negativ geladenen Wasserclustern auf.

Einen Überblick über die Struktur und Elektronenlokalisierung bei kleinen Natrium-Wasserclustern wird in Abb. 3.4 gegeben. Hashimoto und Daigoku [HDa09] berechneten durch *ab initio*-Methoden den Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand des jeweils energetisch niedrigsten Isomers. Das Natriumatom ist jeweils im Mittelpunkt der Umrahmung angeordnet. Der Grundzustand ist jeweils im linken Kasten abgebildet, der mittlere und rechte Kasten zeigt angeregte Zustände, auf diese wird im nächsten Unterkapitel eingegangen. Für den Cluster der Größe $n = 2$ liegt der Schwerpunkt der Elektronenverteilung des mit einem Elektron besetzten Orbitals im Grundzustand \tilde{X} noch beim Natriumatom, es ähnelt damit dem kugelsymmetrischen s-Orbital des Natriumatoms. Für die Clustergröße $n = 4$ trennt sich die Elektronenverteilung deutlich vom Natriumatom und wird von zwei Wassermolekülen durch Wasserstoff-Brückenbindung gebunden, es nimmt einen Oberflächenzustand ein. Mit dieser Clustergröße ist die erste Solvationsschale von Wasser abgeschlossen. Für Cluster $n \geq 5$ beginnt die Wechselwirkung von zwei Solvatmolekülen untereinander eine vergleichbare Größenordnung zu erreichen, wie die Bindung $\text{Na} \cdots \text{H}_2\text{O}$, siehe Tab. 3.1. Für die Clustergrößen sechs und acht lagern sich die Wassermoleküle an der Seite des SOMOs an, sowohl Elektron als auch Natrium befinden sich an der Oberfläche. Es bilden sich somit zwei Ladungszentren aus.

Das Ionisationspotenzial bleibt auch für größere Cluster mindestens bis $n = 24$ konstant, auch wenn sich die Ladungszentren deutlich trennen. Deshalb führten Gao und Liu [GLi07] für Cluster mit $n = 4, 6, 8, 16$ und 20 Rechnungen mit auf Dichtefunktionaltheorie basierender *ab initio* Molekulardynamik durch. Es wurden jeweils für neun Isomere berechnet. Die Isomere liegen energetisch nahe beieinander, analog zu den Rechnungen an negativ geladenen Wasserclustern. Für eine Clustergröße von $n = 6$ sowie 16 beträgt der maximale Unterschied der Bindungsenergien der acht Isomere mit der geringsten Energie 190 meV, für die Clustergröße $n = 20$ beträgt er

$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 0$

Na atom

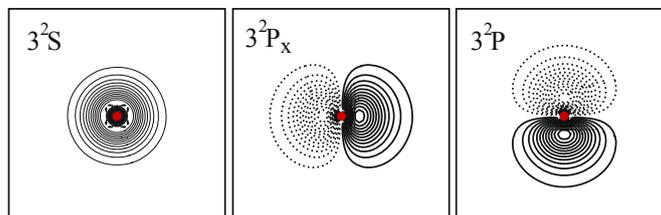
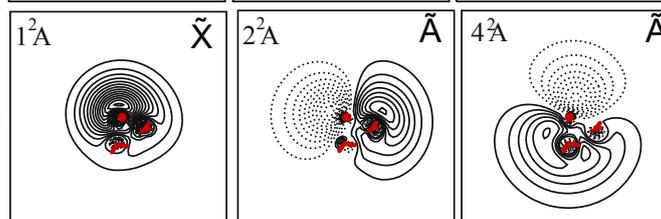
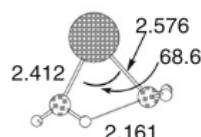
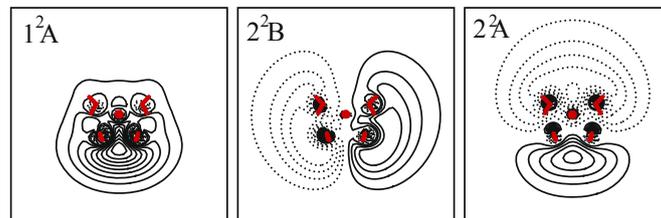
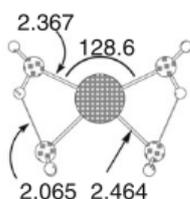
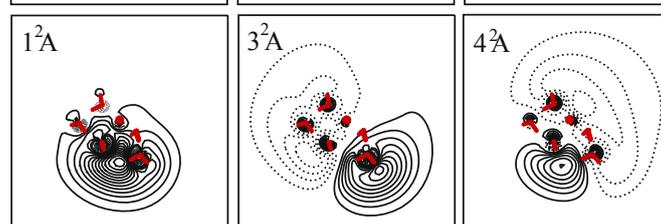
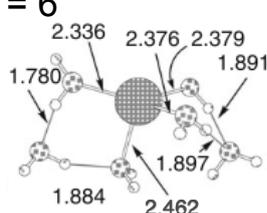
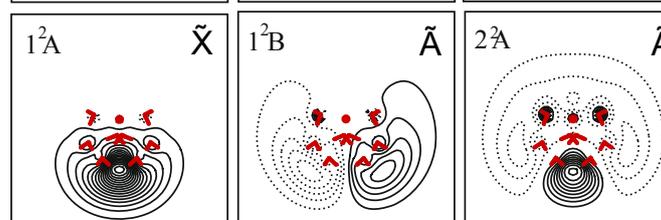
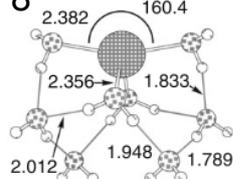
 $n = 2$  $n = 4$  $n = 6$  $n = 8$ 

Abbildung 3.4: Struktur und Elektronenverteilung des hydratisierten Elektrons für Grund- und ersten elektronisch angeregten Zustand von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit einer Größe von $n = 2 - 8$, entnommen aus der Publikation von Hashimoto und Daigoku [HDa09] durch *ab initio*-Molekularorbital-Methoden. Gezeigt ist die Dichte der Wellenfunktion mit Konturabständen von $4 \cdot 10^{-3} a_0^{-3/2}$, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$. Die Kantenlänge jedes Rahmens beträgt 20 \AA , das Natriumatom befindet sich jeweils im Zentrum des Rahmens. Die Bezeichnung $n^m S$ gibt jeweils die Nummerierung n , Multiplizität m und Symmetrie S des Orbitals an.

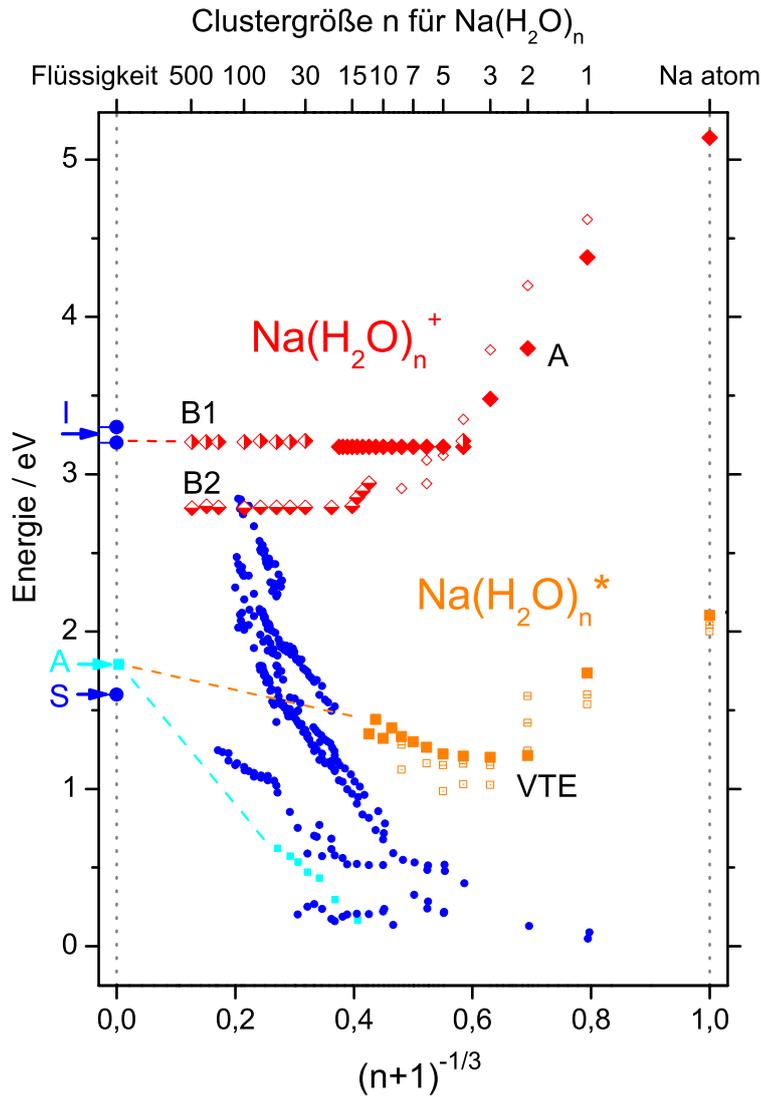


Abbildung 3.5: Übersicht der Ionisationspotenziale $\tilde{I} \leftarrow \tilde{X}$ (IP, rote Symbole) und der vertikalen Übergangesenergien $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ (VTE, orange Symbole) von Natrium-Wasserclustern. Die Abszisse ist proportional zum inversen Clusterradius $r \propto (n+1)^{-1/3}$ aufgetragen. Experimentelle Werte sind mit gefüllten Symbolen gekennzeichnet. Rote Rauten bezeichnen IP: (A) Hertel et al. [HHN91] und (B1, B2) Forck et al. [FDS10]. Orange Rechtecke bezeichnen VTE: Schulz et al. [SBS03]. Mit ungefüllten Symbolen sind durch Molekuldynamik-Simulationen gewonnene Werte gekennzeichnet: IP: Barnett und Landmann [BLa93]; VTE von Shimotsato und Mitarbeitern [SBS03] und Hashimoto und Daigoku [HDa09] berechnet. Die Werte in der Flüssigkeit und von Wassercluster-Anionen sind mit blauen und cyanfarbenen Symbolen gekennzeichnet und sind mit einer Abszisse $n^{-1/3}$ aufgetragen. Die Zuordnung und Literaturverweise sind in Abb. 3.1 zu finden. Als Hilfe für das Auge sind die Werte der flüssigen Phase mit denen von Clustern durch gestrichelte Linien verbunden.

340 meV. Gao und Liu berechneten für die Isomere sowohl adiabatisches als auch vertikales Ionisationspotential (AIP bzw. VIP). Das AIP bezeichnet die Energiedifferenz des Grundzustands des neutralen Clusters zum Grundzustand des Clusterions. Falls sich die optimale Struktur des Clusters während der Ionisation nicht ändert, sind VIP und AIP gleich. Ändert sich die Struktur jedoch, ist aufgrund des Franck-Condon-Prinzips das VIP größer als das AIP.

Die Differenz zwischen VIP und AIP wird lokale Relaxationsenergie (LRE) genannt. Die LRE unterscheidet sich nach dem Bindungsmotiv des Elektrons für die Clustergrößen 5 – 16 stark: Isomere mit einer Lokalisation des Ions und des Elektrons in zwei Zentren (Bindung des Elektrons $\text{OH} \cdots e^- \cdots \text{HO}$) weisen für $n = 8, 10$ und 15 eine große LRE von 1 eV auf, obwohl die Bindungsenergie des Clusters niedrig ist. Diese Cluster besitzen zugleich ein großes VIP. Cluster, bei denen das SOMO dem Natriumion nahe liegt, besitzen ein kleineres VIP und eine geringe LRE. Erst für die Clustergröße $n = 20$ besitzen alle ein vollständig von einer Hydrathülle umgebenes Elektron. Das simulierte VIP der Cluster sinkt – entgegen der Hypothese von Tsurusawa und Iwata – mit der Clustergröße ab, und reproduziert damit das konstante, experimentell ermittelte Ionisationspotential nicht. Die Autoren führen die konstanten Messwerte auf die experimentelle Methode zurück, mit der das Ionisationspotential (IP) von Natrium – Wasserclustern bestimmt wird: Es werden Massenspektren von Clustern aufgenommen, die durch ein durchstimmbares Lasersystem mit variabler Photonenergie ionisiert werden. Die Photonenenergie, bei der die Zählrate der Ionen größer Null ist (engl. appearance energy, AE), wird als IP bezeichnet, dies entspricht bei direkter Ionisation dem VIP. Falls das hydratisierte Elektron jedoch in Rydbergzustände angeregt wird, kann der Cluster während der Strukturänderung des Clusters ionisiert werden (Autoionisation), die AE entspricht dann in etwa dem AIP. Die Berechnung der Energien der Rydbergzustände ist jedoch bislang nicht gelungen, so dass auch diese Erklärung mehr oder weniger spekulativ bleibt. Somit kann das konstante IP der Cluster auch nach mittlerweile knapp zwanzig Jahren nicht schlüssig erklärt werden.

Analog zu negativ geladenen Wasserclustern kann auch an Natrium-Wasserclustern durch IR-Spektroskopie der OH-Schwingung der Einfluss unterschiedlich starker Wasserstoff-Brückenbindungen untersucht werden. In der Gruppe von Buck gemessene Spektren konnten mit von Gao und Liu berechneten Schwingungsfrequenzen für die vier energetisch niedrigsten Isomere verglichen werden [SBu06, BDG07]. Dabei stimmen die gemessenen mit den berechneten IR-Schwingungsfrequenzen gut überein. Auch noch bei größeren

Clustern von $n = 16$ lässt sich ein Einfluss des Ions auf die Schwingungsfrequenzen der OH-Bindungen und damit auf die Bindung und Orbitalform des solvatisierten Elektrons feststellen. Die Strukturen von fünf Clusterisomeren sind in Abb. 3.3 dargestellt. Für die Clustergröße $n = 8$ wird das Elektron von einem Wassermolekül mit zwei Brückenbindungen (AA-Bindungsmotiv) und einer einzelnen Bindung nahe am Natriumatom gebunden. Bei den größeren Isomeren bilden sich getrennte Kavitäten für Elektron und Natriumatom aus. In der Kavität wird dabei das Elektron von einer einzelnen Brückenbindung pro Molekül gebunden. Im Gegensatz zu den annähernd symmetrischen berechneten Strukturen der Wassercluster-Anionen deuten die Schwingungsbanden für $n \geq 16$ auf eine längliche Struktur hin. Interessanterweise ist die Elektronendichte in der Nähe der ungebundenen Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in Wasser vorhanden. Somit ist ein gewisser Prozentsatz des Elektronenorbitals nicht auf die Kavität beschränkt, sondern im Cluster delokalisiert.

Aufgrund des geringen Energieunterschieds der Clusterisomere können während des Einfangs des Natriumatoms verschiedene Strukturen entstehen, d. h. im Molekularstrahl sind vermutlich Isomere mit unterschiedlichem Bindungscharakter gleichzeitig vorhanden. Eine genaue Abschätzung der Isomerverteilung im Clusterstrahl ist aufwändig, da einerseits die Barrieren in der Potenzialfläche der Kernkoordinaten zwischen den Isomeren, als auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Isomers unbekannt sind. Den Einfang einer Natriumatoms durch einen Cluster $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ haben Cwiklik et al. [CBK08] für drei Trajektorien simuliert. Sie ergeben sowohl Cluster mit Natriumion an der Oberfläche als auch im Zentrum der Hydrathülle, das Elektron ist in einer eigenen Hülle von Wassermolekülen nahe des Ions lokalisiert. Eine Berechnung der Energie-Potenzialfläche für alle Strukturen oder vieler Trajektorien ist mit den gegenwärtigen numerischen Simulationen noch zu aufwändig. Allerdings würden solche Rechnungen dabei helfen, die im Molekularstrahl vorhandenen Isomere zu charakterisieren.

3.6 Angeregter Zustand von Clustern

Das charakteristische Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Wasser um 1,7 eV [Sch68] wird durch den Übergang vom Grund- in den ersten elektronisch angeregten Zustand gebildet. In dieser Arbeit wird der Grundzustand mit \tilde{X} bezeichnet, die p-Orbital-artigen elektronisch angeregten Zustände mit einer Drehimpuls-Quantenzahl $l = 1$ mit \tilde{A} . Somit steht

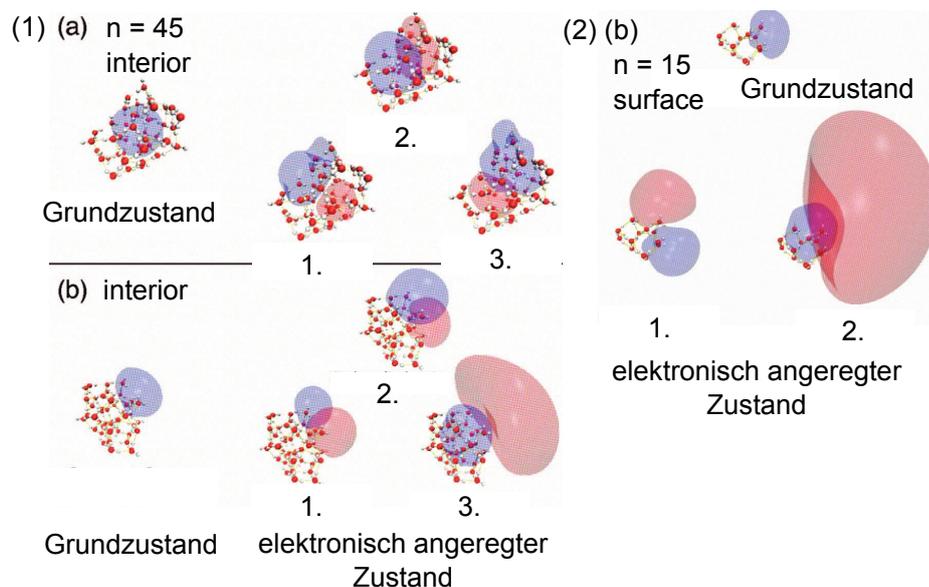
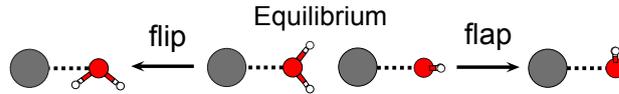


Abbildung 3.6: Grundzustand und erste elektronisch angeregte Zustände von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ Clustern aus Sommerfeld et al. [SFJ08] (1) Zustandsdichte des Elektrons (70%) für einen größeren Cluster mit $n = 45$ für ein (a) Interior und ein (b) Surface-Isomer (2) (a) Zustandsdichte für einen kleineren Cluster mit $n = 15$. Die Geometrie der Cluster ist in allen Fällen die des Grundzustandes, da aufgrund der geringen Lebensdauern der angeregten Zustände die Wassermoleküle ihre Position nur wenig verändern können, um auf die geänderte Elektronendichte zu reagieren.

$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ für den Übergang in die \tilde{A} -Zustände, welche die Absorptionsbande des hydratisierten Elektrons bilden. Die Absorptionsspektren von hydratisierten Elektronen in $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern sollten sich für große Cluster dem Wert in der Flüssigkeit annähern. Diese Spektren wurden von Ayotte und Johnson [AJo97] gemessenen, die Absorptionsmaxima sind in Abb. 3.1 mit türkisen Quadraten dargestellt. Bis $n = 15$ liegt das Maximum der Absorption über oder nahe der VDE. Somit sind Absorptionsspektren erst ab einer Clustergröße von sechs messbar. Sommerfeld et al. [SFJ08] haben die Orbitale des hydratisierten Elektrons für die ersten angeregten Zustände berechnet, in Abb. 3.6 sind die Elektronendichten für Cluster mit Oberflächenzustand und einer Kavität im Clusterinneren dargestellt. Die Form der Orbitale entspricht im Wesentlichen der von p und d-Orbitalen im Atom. Bei den Clustern mit einem Oberflächenzustand ist der größere Anteil der Elektronendichte außerhalb des Clusters lokalisiert, bei Clustern mit einem Interior-Zustand überdeckt die Elektronenverteilung den größten Teil des Clusterinneren. Die räumliche Überlappung der Wellenfunktionen des SOMO und der Elektronen der Wassermoleküle ist für die Lebensdauer des



ion-water distance [Å]	optimal orientation	H	<i>flipped</i>	H	<i>flapped</i>	H
Na						
2.32	102.64	3.9	80.00	3.1	40.00	1.5
4.0	40.00	1.5	30.00	1.2	10.00	0.4
K						
2.68	79.59	3.1	60.00	2.3	30.00	1.1
5.0	25.00	1.0	20.00	0.8	8.00	0.3
Cs						
3.20	58.08	2.2	45.00	1.7	28.00	1.1
6.0	17.00	0.7	14.00	0.5	5.00	0.2

Tabelle 3.1: Wechselwirkungen von Wassermolekülen mit Alkali-Kationen für unterschiedliche Orientierungen der Wassermoleküle relativ zum Kation, entnommen und leicht abgewandelt aus der Dissertation von F. Schulz [Sch04].

Zum Vergleich ist in der Spalte H die Bindungsenergie relativ zur Energie der Brückenbindung im Wasserdimer ($E = 26$ kJ/mol) angegeben. 1 kJ/mol entspricht 10,36 meV pro Molekül. Die Bindungsenergie eines Moleküls zum Kation ist, abhängig von der Orientierung des Wassermoleküls, auch in der zweiten Solvationschale mit den Bindungsenergien zu weiteren Wassermolekülen vergleichbar und hat somit Einfluss auf die Struktur des Clusters.

angeregten Zustands von Bedeutung, so dass sich die Lebensdauern für beide Geometrien unterscheiden sollten. Darauf wird in einem späteren Abschnitt eingegangen.

Da für große Natrium-Wassercluster das Elektron in einer eigenen Kavität, einem zweiten Ladungszentrum, gebunden sind, sollten die Absorptionsspektren dieser Cluster für $n \rightarrow \infty$ sich denen von Wassercluster-Anionen annähern. Sie wurden während der Promotion von C. Bobbert durch Depletions-Massenspektroskopie untersucht [SBS03, Bob01]. Diese Methode ermöglicht Absorptionsspektren der neutralen Cluster massenaufgelöst aufzunehmen. Dabei werden die Cluster im Molekularstrahl durch einen Nanosekunden-Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm (4,66 eV) ionisiert, und Massenspektren der Ionen durch ein Wiley-McLaren Flugzeitspektrometer aufgenommen. Zusätzlich zum ionisierenden Laser regt wahlweise ein

zweiter, mit einer Photonenenergie von 0,75 eV bis 2 eV durchstimmbarer Laser Cluster in den \tilde{A} -Zustand an. Dessen Laserstrahl ist dabei kollinear zum Molekularstrahl justiert, um eine große Wechselwirkungszone mit dem Molekularstrahl zu erreichen. Werden Cluster angeregt, führt die Anregungsenergie zu einer Fragmentation des Clusters, wobei die Fragmente durch ihre kinetische Energie zu einem großen Teil den Molekularstrahl verlassen. Die Fragmentation findet entweder über eine dissoziative Reaktionskoordinate des angeregten Zustands statt, oder thermisch, falls sich der angeregten Zustands mit einer Lebensdauer τ in einen stark vibrationsangeregten Grundzustand umwandelt. Die Zahl der Cluster im Molekularstrahl und damit auch das Massensignal der Ionen nimmt proportional zur Anregungswahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Photonenenergie ab. Durch Auftragen des logarithmierten Quotienten des Massensignals einer bestimmten Clustergröße mit Anregungslaser I_{depl} geteilt durch das Signal ohne diesen I_{off} über der Photonenenergie aufgetragen, ergibt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz der Absorptionsquerschnitt σ :

$$I_{\text{depl}}/I_{\text{off}} = \exp(-\sigma\Phi), \quad (3.6)$$

dabei ist Φ der Photonenfluss des Depletionslasers.

Die Energie der niedrigstliegenden Absorptionsbanden der Cluster ist in Abb. 3.7 durch orangene Rechtecke dargestellt. Die Maxima der Banden (die adiabatische Übergangsenergie) sind durch eine rot gestrichelte Linie markiert. Zusätzlich sind Grundzustands- und Ionisationsenergie dargestellt. Im Anhang A.2.2 sind die gemessenen Absorptionsspektren für die Clustergrößen $n = 1 - 12$, in Tab. A.1 die aus den Spektren ermittelten Parameter Maximum, Fußpunkt, Absorptionsquerschnitt und Oszillatorstärke [Bob01].

Die Absorptionsniveaus³ der Cluster liegen zwischen der bekannten Natrium-D-Linie um 2,10 eV und dem Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons um 1,7 eV. Die Anregungsenergie sinkt bis zu ihrem Minimum von 1,15 eV bei $n = 3$ ab, und steigt bis $n = 9$ auf 1,4 eV an.

Während das Maximum im Absorptionsspektrum des Monomers im Vergleich zu den übrigen Absorptionsspektren schmalbandig ist⁴, sind die Spektren (Halbwertsbreiten $\geq 0,4$ eV) größerer Cluster breiter. Dafür gibt

³ Wellenlängen und Übergänge der Natrium-D-Linie, aus Sansonetti [San08b]:

D_2 : 588,950 nm $2p^6 3p^2 P_{3/2}^o \leftarrow 2p^6 3s^2 S_{1/2}$

D_1 : 589,524 nm $2p^6 3p^2 P_{1/2}^o \leftarrow 2p^6 3s^2 S_{1/2}$

Die Lebensdauer der Zustände beträgt 16,3 ns, nach Volz und Schmoranzler [VSc96]

⁴ Da der Wellenzahlbereich, in dem die Absorption des Monomers liegt, durch den MOPO nicht zugänglich war, wurde die Lage des Absorptionsmaximums extrapoliert

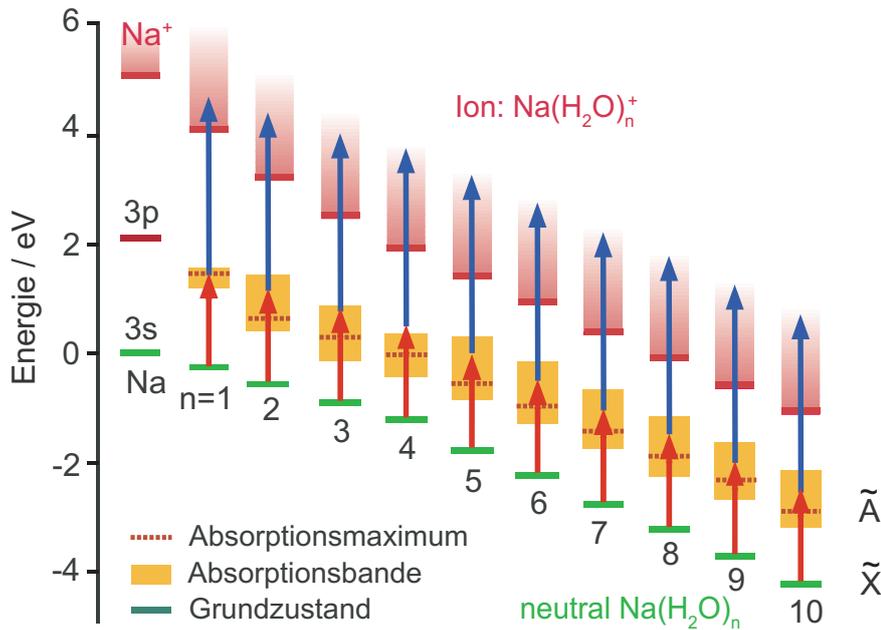


Abbildung 3.7: Energieniveaus von Grundzustand \tilde{X} -, Absorptionsbande für den ersten elektronisch angeregten Zustand \tilde{A} - und das Ionisationskontinuum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern

Die Grafik ist nach einer Vorlage aus der Dissertation von C. Bobbert erstellt [Bob01]. Der Energien des Grund und ionischen Zustands sind aus der Arbeit von Nitsch et al. [NSG92] entnommen. Die Maxima der Absorptionsbanden [SBS03] sind durch eine gestrichelte rote Linie markiert.

es mehrere Gründe: Die Lebensdauer des \tilde{A} -Zustandes führt einerseits zu einer Verbreiterung der Bande. Sie entspricht einfach abgeschätzt⁵ nur einer Breite ΔE_τ von 0,15 eV. Zudem führt die Temperatur der Cluster (insbesondere die Vibrationstemperatur) zu einer Verbreiterung des Spektrums. Diese Effekte sind jedoch schwer abzuschätzen. Drittens sind mehrere Isomere im Clusterstrahl vorhanden, bei denen die Maxima der \tilde{A} -Banden energetisch verschieden liegen können [Bob01]. Ausgehend von Strukturberechnungen für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster [HMo94b] hat K. Hashimoto [Has] die Energien der angeregten Zustände für $n = 2 - 4$ und 6 berechnet, welche von C. Bobbert mit den Spektren der angeregten Zustände verglichen wurden. Die Übergangsenergien der Isomere unterscheiden sich dabei um 0,12 bis 0,45 eV. Somit kann der langwelligere Teil des Spektrums durch die Überlappung der

⁵ Es wird die Energie-Zeit-Unschärferelation $\hbar \leq \Delta E \cdot \Delta t$ als Abschätzung der Linienbreite gewählt. Eine Lebensdauer eines Zustandes von 50 fs führt zu einer Energieverbreiterung des Spektrallinie von 130 meV, eine Lebensdauer von 0,5 ns zu einer Verbreiterung von 0,013 meV.

Absorptionsbanden verschiedener Isomere erklärt werden. Für Cluster mit $n \geq 4$ ist bei größeren Anregungsenergien wahrscheinlich eine schwächere Absorption durch elektronisch höher angeregte Bänder beobachtbar, welche einer 4s-Anregung im Natriumatom entsprechen. Während der Übergang $4s \leftarrow 3s$ im Atom optisch verboten ist, ist dieser Übergang in Molekülen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich [Sch98]. Die Oszillatorstärke für den Übergang wurde von K. Hashimoto berechnet [HDa09] (auf die Rechnungen wird im Folgenden noch eingegangen), diese liegen zwischen $f = 0,02$ für $n = 3$ und $f = 0,06$ für $n = 5$, jedoch ohne einen klaren Trend mit der Clustergröße zu zeigen.

Im Spektrum des Monomers und Dimers fallen schwächere Absorptionsmaxima im Bereich von 0,75 bis 1,6 eV auf. Da dieser Bereich durch die Summe zweier Gaußfunktionen mit Maxima bei 1 und 1,5 eV (8800 cm^{-1} und 12200 cm^{-1}) darstellbar ist, lässt sich diese Absorption den Obertonanregungen der $2\nu + \delta$ und $3\nu + \delta$ der Biegeschwingung δ und der symmetrischen Streckschwingung ν zuordnen. Der Absorptionsquerschnitt ist im Vergleich zu der Anregung in flüssigem Wasser um einige Größenordnungen zu groß. Dies deutet auf eine Kopplung dieser Zustände mit dem \tilde{A} -Zustand hin, welche zu einem stark erhöhten Absorptionsquerschnitt führt. Da bei größeren Clustern die Absorption des ersten elektronisch angeregten Zustandes in diesem Bereich liegt, ist ein Einfluss dieser Kopplung auf die Absorption der Cluster möglich, aber nicht durch die Struktur der Spektren belegbar [Bob01].

Die Oszillatorstärke für den $3p \leftarrow 3s$ -Übergang des einzelnen Natriumatoms ist mit $f = 0,982$ [TSo79] die größte in der Natur vorhandene Übergangswahrscheinlichkeit. Wenn Wassermoleküle hinzugefügt werden, für die Größen $n = 2 - 6$, ist die Oszillatorstärke mit $f = 0,6$ für den Bereich zwischen 6000 und 16000 cm^{-1} (siehe Tab. A.1 [Bob01]) weiterhin groß. Für das hydratisierte Elektron in der Flüssigkeit beträgt der Wert $f = 0,75$ [JFr79].

Von K. Hashimoto et al. wurden Übergangsenergien, Oszillatorstärken und Wellenfunktionen der vier energetisch niedrigsten liegenden elektronischen Zustände des SOMOs berechnet und mit den experimentellen Übergangsenergien verglichen [SBS03]. In einer neueren Arbeit wurden mit verbesserten Rechenmethoden ermittelte Werte denen aus Simulationen für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ gegenübergestellt [HDa09]. Die Dichte der Wellenfunktion aus den neueren Rechnungen ist in Abb. 3.4 in der mittleren (p_x -artig) und rechten Spalte (p_z -artig) dargestellt. Die Wellenfunktion des auch zum \tilde{A} -Zustand gehörenden p_y -artigen Orbitals wird nicht gezeigt. Für die Rechnungen werden die Isomere mit der niedrigsten Gesamtenergie für den Grundzustand

verwendet. Während die Wellenfunktion für die kleinen Clustergrößen zwei und vier der für den 3p-Zustand im Natriumatom ähnelt, verschiebt sich der Ladungsschwerpunkt der größeren Cluster in Richtung der nach außen stehenden Wasserstoffatome der Wassermoleküle – bleibt also nahe der Position des Grundzustands des SOMO. Das zeigt sich im Abstand zwischen Natriumatom und Schwerpunkt der Wellenfunktion für das p_z -artige Orbital. Für $n = 2$ liegt der Schwerpunkt bei $z = +1.3 \text{ \AA}$, also in der oberen Hälfte der rechteckigen Umrahmung. Für die Größe $n = 8$ liegt der Schwerpunkt hingegen bei $z = -1,4 \text{ \AA}$, das angeregte Elektron bleibt also auch im angeregten Zustand deutlich vom Natriumion getrennt. Insofern weisen die angeregten Elektronenzustände von Natrium-Wasserclustern dieser Größe Ähnlichkeiten mit an der Oberfläche gebundenen angeregten Zuständen in Wassercluster-Anionen auf. Auffallend ist eine starke Lokalisation des Elektronenorbitals an den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle, obwohl intuitiv aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs gegenteiliges zu erwarten wäre. Offenbar ist die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den Dipolen des Wassermoleküle groß. Die erhöhte Elektronendichte in Umgebung der Wassermoleküle macht die Kopplung des angeregten Zustands mit den Schwingungen der Wassermoleküle verständlich, da für eine starke Kopplung die räumliche Überlappung der Wellenfunktionen nötig ist.

4 | Dotierte Natrium-Wassercluster

4.1 Populationsdynamik des angeregten Zustands

Dieses Kapitel befasst sich mit der Messung der zeitaufgelösten Dynamik des niedrigstliegenden elektronisch angeregten Zustandes von Natrium-Wasserclustern. In unserer Arbeitsgruppe hat die Untersuchung von Natrium-Wassercluster eine lange Tradition, von den Vorgängern des Autors wurden die Energien für Anregung [Bob01, SBS03] und Ionisation [HHN91] experimentell bestimmt. Meine Vorgängerin als Doktorandin C. Bobbert hat in Ihrer Dissertation [Bob01] vor zehn Jahren neben Absorptionsspektren auch erste zeitaufgelöste Messungen des angeregten Zustands für die Clustergrößen $n = 1$ bis 10 durchgeführt. Die neuen Messungen können die Resultate reproduzieren und auf Clustergrößen bis zu $n = 40$ erweitern. Zugleich konnte die Zeitauflösung verbessert sowie die Schwankungen in den Erzeugungsbedingungen der Cluster erheblich reduziert werden. Die Ergebnisse, welche in diesem Abschnitt gezeigt werden, wurden in den Publikationen Liu et al. [LMS09] und [LMZ10] vorab veröffentlicht. Es sind insgesamt drei Zerfallszeiten sichtbar. Durch die Fortschritte der theoretischen Arbeiten für Cluster im Grund- und angeregten Zustand, welche im vorangegangenen Kapitel 3 beschrieben wurden, können weitere Einblicke in den Konversionsprozess gewonnen werden. Die im folgenden Abschnitt 4.2 vorgestellten Elektronenspektren zeigen, dass im angeregten Zustand von Clustern mit $n \geq 3$ zwei Populationen mit unterschiedlichen Bindungsenergien und Lebensdauern des Elektrons existieren.

4.1.1 Experiment

Zur Untersuchung des Systems wurden Impulse mit einer Zentralwellenlänge von knapp 800 nm (im NIR-Wellenlängenbereich) als Pumpimpuls und knapp 400 nm (im UV-Bereich) als Probeimpuls verwendet. Die Zentralwellenlänge des Pumpimpulses betrug $\lambda_0 = 790$ nm, bei 40 nm Bandbreite. Der Aufbau zur Erzeugung der Laserimpulse ist in Abschnitt 2.5.1 beschrieben. Sowohl NIR- als auch UV-Impuls haben ein nahezu gaußförmiges zeitliches Intensitätsprofil,

$$G(t, w) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}w} \exp\left(4 \ln 2 \left(\frac{t}{w_{\text{pu}}}\right)^2\right). \quad (4.1)$$

Die Dauer des NIR-Impulses $w_{\text{pu}} = w$ wird durch einen FROG-Aufbau ermittelt. Da zur Erzeugung der zweiten Harmonischen ein nur 100 μm

dicker Kristall verwendet wird, bleibt die Dauer w_{pr} dieses UV-Impulses in etwa gleich. Dieses wurde für den verwendeten 100 μm -BBO-Kristall in unserer Arbeitsgruppe von I. Shatsinin und N. Zhavoronkov durch Messung der Impulsdauer durch einen SD-FROG-Aufbau gezeigt [SZh08]. Es wurden Impulsenergien von typischerweise 15 μJ sowohl für den Pump- als auch den Probeimpuls verwendet, bei Impulsdauern von 35 fs. Der Durchmesser der Pump- und Probestrahlen am Ort des Molekularstrahls betrug 0,4 mm bzw. 0,3 mm. Daraus ergeben sich nach Formel A.4 Spitzenintensitäten im Zentrum des Strahlprofils von $2 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ für den Pumpimpuls respektive $2,5 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$ für den Probeimpuls.

In den gemessenen Messenspektren kann kein Ionensignal ein direktes Maß für die Kreuzkorrelation der Laserimpulse liefern. Diese wird rechnerisch durch die Formel

$$X(t, w_{\text{xc}}) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t, w_{\text{pu}}) G(t - t', w_{\text{pr}}) dt' = G(t, w_{\text{xc}}) \quad (4.2)$$

mit $w_{\text{xc}} = \sqrt{w_{\text{pu}}^2 + w_{\text{pr}}^2}$

ermittelt. Wenn $w_{\text{pu}} = w_{\text{pr}}$ gesetzt wird, ergibt sich eine Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation von $w_{\text{xc}} = \sqrt{2} w_{\text{pr}} = 50 \text{ fs}$.

Die Cluster werden bei Ofentemperaturen von 135 °C und einer etwa 10 °C höheren Düsentemperatur erzeugt. Bei diesen Messungen wird für die Clusterbildung kein koexpandierendes Helium-Gas verwendet – es werden Cluster bis zu einer Größe $n = 60$ erzeugt [Sch07]. Der Natriumofen wurde mit einer Temperatur von 160 °C geheizt.¹

In Abb. 4.1 a) ist ein Massenspektrum von Natrium-Wasserclustern bei gleichzeitigem Eintreffen von NIR und UV-Impuls dargestellt. Es wird ein einfach aufgebautes Massenspektrometer mit einem Öffnungsdurchmesser von 30 mm verwendet. So konnten Natrium-Wassercluster der Größen 2 bis 40 detektiert werden. Es ist eine hohe Zählrate von Natriumionen bei

¹Während der meisten Messungen wurde eine optimale Ofentemperatur von 190 °C notiert – entsprechend der Diplomarbeit von C. Schröter und der Dissertation von C. Bobbert [Sch07, Bob01]. Bei den später durchgeführten Koinzidenzmessungen (siehe Abschnitt 4.2) hat sich herausgestellt, dass die Leitungszuführungen zum Temperaturfühler (ein Pt100-Thermowiderstand) Kontaktprobleme hatten. Diese wurden vermutlich von Reaktionen der heißen Drahtzuführung mit Natrium verursacht. Im Signal der Natrium-Wassercluster, des Natrium und der Natriumdimere zeigten sich Fluktuationen, auch wenn die gemessene Ofentemperatur gleich blieb. Deshalb wurden an den Anschlüssen des Thermowiderstandes Modifikationen durchgeführt, siehe dazu Abschnitt 2.3.1. Bei späteren Messungen führten gemessene Ofentemperaturen von 160 °C zu ähnlichen Ionenzählraten, bei verminderten Fluktuationen des Ionensignals.

Flugzeiten von 5 bis 13 μs vorhanden, welche die anderen Massensignale in diesem Bereich stört. Das Signal entsteht durch die Ionisation von Natriumatomen, welche den Natriumofen zusammen mit dem Clusterstrahl in Richtung des Spektrometers verlassen. Der Divergenzwinkel des effusiven Strahls von Natriumatomen ist wesentlich größer als der Molekularstrahl der Clustern. Damit stammt das unerwünschte Signal aus einem größeren Volumen des Laserfokus als das Clustersignal. Welcher Anregungs- und Ionisationsmechanismus durch die NIR und UV-Laserimpulse, der zu den Na^+ und Na_2^+ -Signalen führt, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Einen tieferen Einblick ergeben die massenaufgelösten Elektronenspektren der Signale (siehe Abschnitt 4.2.3 und Abb. 4.23). Aufgrund der Überlagerung des Massensignals von Alkalimetallen mit $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_1^+$ ist das Signal des Natrium-Wasser-Monomers nicht auswertbar gewesen. Bei den Messungen an deuterierten Clustern und späteren Messungen von Koinzidenzspektren konnte das Natriumsignal durch eine Reihe von Maßnahmen reduziert werden, unter anderem durch den Einsatz des neu aufgebauten Koinzidenzspektrometers mit einem 3 mm breiten Spalt auf der Attraktor-Elektrode. Dieser Spalt senkt den Anteil des Ionensignals, welcher von effusiv aus dem Ofen austretenden Natrium stammt. Das Ionisationssignal von Clustern wird weniger stark gemindert. Auf den Aufbau des Spektrometers wird in Abschnitt 2.4.1 eingegangen.

4.1.2 Pump-Probe-Spektren

Es wurden Massenspektren aufgenommen, indem das Ionensignal über 10000 bis 15000 Laserimpulse akkumuliert wurde. Der Impulsabstand Δt wurde mit unterschiedlichen Schrittweiten verändert, um die Messzeit gering zu halten. Die minimale Schrittweite beträgt 5 fs im Bereich um den Nullpunkt herum. Jede einzelne Messung besteht aus jeweils zwei bis vier Einzeldurchläufen, welche abwechselnd mit einer positiven und negativen Schrittweite durchgeführt werden. Das integrierte Ionensignal bei variierten Impulsabständen Δt ist in Abb. 4.1 b) für ausgewählte Clustergrößen n dargestellt. Die Energien der Laserimpulse wurden so niedrig gewählt, dass das aus Einfarbenionisation stammende Signal gering ist. Im Vergleich zu den kleineren Clustern fällt das Signal für $n \geq 7$ schneller ab. Für die Clustergrößen 4, 7 und 10 ist auch bei Zeiten um 1 ps die Zählrate des Massenkanals erheblich höher als die Basislinie. Für diese Clustergrößen wird eine Anpassungsfunktion, bestehend aus der Summe zweier Exponentialfunktionen d_{d1} und d_{d2} benötigt. Die Zustände zur Modellierung der Anregungs- und der Ionisationsschritte sind

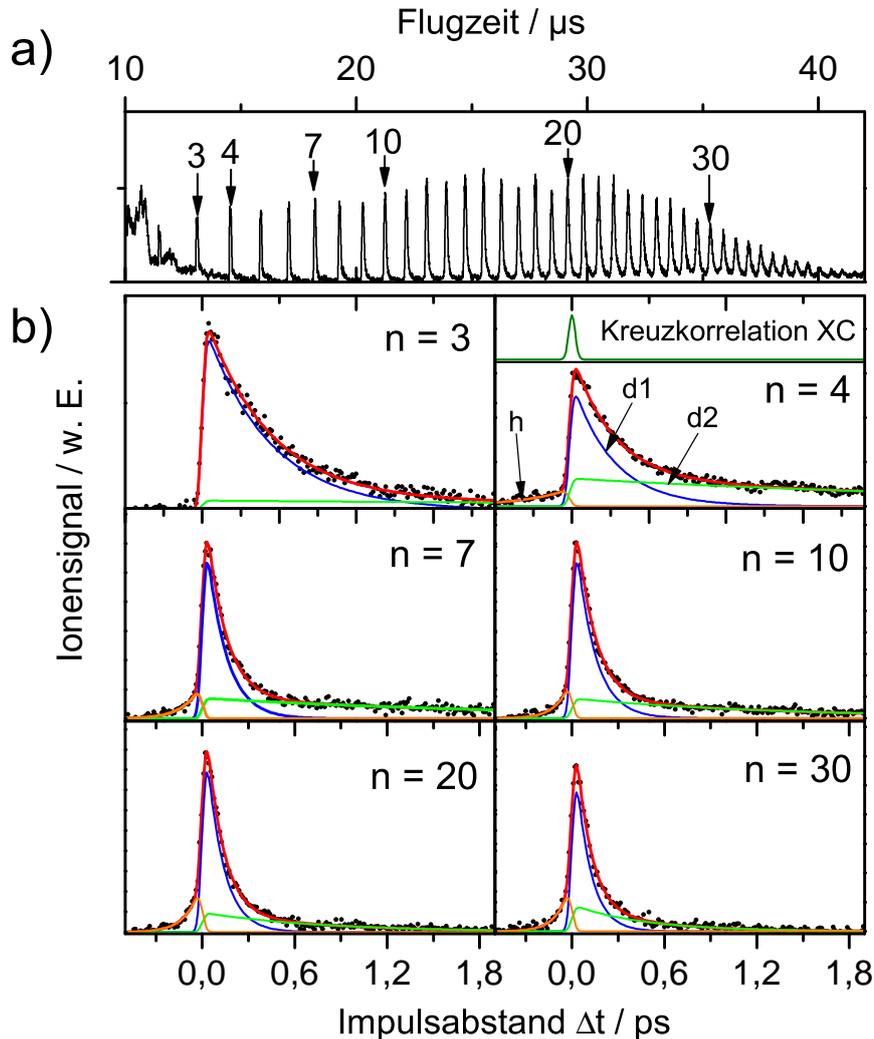
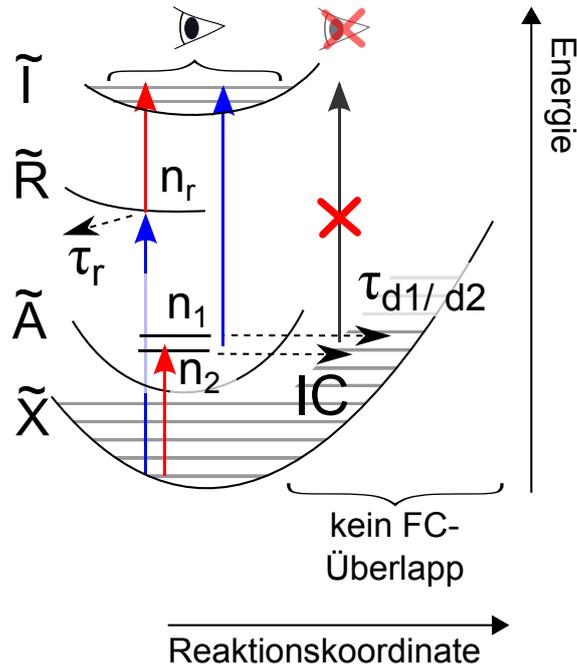


Abbildung 4.1: a) Massenspektrum von Natrium-Wasserclustern b) Mit einer gepunkteten Linie \cdots ist das integrierte Ionensignal der Clustergrößen $n = 3, 4, 7, 10, 20$ und 30 über dem Impulsabstand Δt aufgetragen. Die durchgezogene rote Linie $—$ zeigt die Anpassungsfunktion $S(t)$ gemäß Gl. 4.6. Die aus der Anpassung ermittelten drei Einzelpopulationen bei Anregung mit dem NIR-Impuls und Ionisation mit dem UV-Impuls n_{d1} $—$ und n_{d2} $—$ sind in blau und grün dargestellt, die Population durch Anregung und Ionisation mit dem UV-Impuls zuerst in höhere Zustände n_h $—$ in orange. Über der Clustergröße $n = 4$ ist zum Vergleich eine berechnete Kreuzkorrelation der Laserimpulse eingezeichnet.

in Abb. 4.2 dargestellt. Das Ionensignal für Zeiten kleiner 0 fs ist durch einen an der y-Achse gespiegelten Zerfall d_h anpassbar. Dieses ist durch Anregung eines höherliegenden Zustandes \tilde{R} durch den UV-Impuls bei Ionisation mit

Abbildung 4.2: Modellsystem für die Anregung und Ionisation von Natrium-Wasserclustern. Durch 800 nm Pumpimpulse wird der \tilde{A} -Zustand angeregt, die Cluster werden durch 400 nm Impulse ionisiert. Auf der X-Achse ist die Reaktionskoordinate der internen Konversion aufgetragen. Der Weg auf der Potenzialfläche der Kernkoordinaten und der Ablauf der internen Konversion ist bis jetzt nicht bekannt.



dem NIR-Impuls zu erklären.

Das Schema wird für die Anregung mit einem sehr kurzen Laserimpuls zur Zeit $t = 0$ durch Ratengleichungen

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -n_i(t)k_i \text{ mit } n_i(t < 0) = 0 \quad (4.3)$$

beschrieben, mit der Lösung

$$d_i(t) = A_i \cdot \exp(t/\tau_i) \cdot \Theta(t) \text{ für } i = d1, d2 \text{ und h.} \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnet τ_i die Zerfallszeit des Zustandes, $\Theta(t)$ die Heaviside-Sprungfunktion.² In die Amplitude A_i geht die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes n_i und dessen Ionisationswahrscheinlichkeit ein. Das gesamte Ionensignal bei instantaner Anregung ist $d(t) = \sum d_i(t)$. Die Faltung des Signals $d(t)$ mit der Kreuzkorrelation lässt sich analytisch lösen, wie im Anhang A.3 weiter ausgeführt wird. Damit ergibt sich das gesamte Ionensignal

² $\Theta(t < 0) = 0$, $\Theta(t \geq 0) = 1$

als

$$D(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - \xi)X(\xi) d\xi \quad (4.5)$$

$$= y_0 + \sum_{i=d1, d2, h} -\frac{1}{2}A_i \cdot \exp\left(-\frac{\beta_i}{\alpha} + \frac{1}{4\alpha^2}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\beta_i - \frac{1}{2\alpha}\right)\right) \quad (4.6)$$

mit den Abkürzungen $\alpha := \tau \cdot 2\sqrt{\ln 2}/w_{XC}$ und $\beta_i := (t - t_0)/\tau$

y_0 ist eine Konstante, welche an die Basislinie des Einfarbensignals angepasst wird.

An dieser Stelle wird kurz die Vorgehensweise bei den Kurvenanpassungen beschrieben. Die Zeit $t_{0,n}$ wird aus Anpassungen an mehrere Clustergrößen n bestimmt, bei denen alle Parameter frei gelassen werden. Dann wird der Mittelwert des Parameters $\bar{t}_0 = \frac{1}{n} \sum t_{0,n}$ bestimmt, dieser wird in den folgenden Anpassungen fest verwendet. Die Anpassungen für die Clustergrößen mit einer größeren Amplitude A_{d2} konvergieren schlechter, da Parameter miteinander korreliert sind – insbesondere τ_{d1} und τ_{d2} . In diesem Fall ist es hilfreich, τ_{d2} bei einem großen Zahlenwert konstant zu halten. Als Software wurde eine angepasste Version eines von T. Schulz geschriebenen Programms verwendet, es wurde nach einer Vorlage aus dem Buch *Numerical Recipes* [Pre99] erstellt.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen für den Parameter τ_{d1} sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt, später werden sie in Abb. 4.4 markiert durch roten Rauten zusammen mit den Lebensdauern deuterierter Cluster dargestellt. Die Ergebnisse und die experimentellen Fehler sind dabei Mittelwert und Standardabweichung (65%) von zwei einzelnen Messungen. Für das Dimer $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ liegt die Lebensdauer mit 1,2 ps deutlich unter der des Natrium $3p \leftarrow 3s$ Übergangs mit 16,3 ns [VSc96]. Für kleine Cluster $n = 3 - 6$ sinkt die Lebensdauer mit der Clustergröße weiter stark ab – diese erreicht Werte von 120 fs für das Oktomer und bleibt danach mit der Clustergröße weitgehend konstant. Markant ist die Clustergröße $n = 10$, welche eine deutlich längere Lebensdauer von 130 fs als die benachbarten Clustergrößen zeigt. Wie die in Kapitel 3.5 erwähnten Rechnungen zur Clusterstruktur ergeben, ist bei $n = 4$ die erste Solvatschale abgeschlossen [GLi07, SBS03, HDa09]. Für größere Cluster sind Geometrien mit dem Natriumatom an der Oberfläche bevorzugt [HMo94b], mit wachsender Clustergröße von $n = 16$, bilden sich mehr und mehr Zwei-Zentren-Isomere (mit getrennt solvatisiertem Natriumion und Elektron) aus [GLi07, BDG07]. Mit der Ausbildung der Solvatschale um das ungepaarte Elektron verkleinert

Na(H ₂ O) _n		Na(D ₂ O) _n		Na(H ₂ O) _n		Na(D ₂ O) _n	
n	$\tau_{1,H}/\text{fs}$	$\tau_{1,D}/\text{fs}$	I(D/H)	n	$\tau_{1,H}/\text{fs}$	$\tau_{1,D}/\text{fs}$	I(D/H)
1	–	$(3.1 \pm 0.3) \cdot 10^6$	–	21	111 ± 10	385 ± 40	3,47
2	1270 ± 150	$(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$	1574,8	22	103 ± 10	350 ± 50	3,4
3	440 ± 100	2100 ± 200	4,77	23	95 ± 11	385 ± 70	4,05
4	285 ± 40	700 ± 60	2,46	24	100 ± 15	370 ± 60	3,7
5	195 ± 30	610 ± 60	3,13	25	95 ± 15	350 ± 70	3,68
6	155 ± 25	490 ± 40	3,16	26	95 ± 15	360 ± 70	3,79
7	130 ± 20	410 ± 60	3,15	27	105 ± 20	350 ± 60	3,33
8	120 ± 20	415 ± 40	3,46	28	100 ± 20	360 ± 11	3,6
9	120 ± 20	485 ^a	–	29	100 ± 20	413 ± 72	4,13
10	130 ± 20	420 ± 40	3,23	30	100 ± 25	384 ± 13	3,84
11	116 ± 15	425 ± 35	3,66	31	95 ± 25	315 ± 56	3,32
12	109 ± 11	405 ± 45	3,72	32	100 ± 30	420 ± 105	4,2
13	113 ± 12	410 ± 40	3,63	33	105 ± 30	286 ± 32	2,72
14	108 ± 10	390 ± 35	3,61	34	100 ± 30	300 ± 17	3
15	107 ± 6	385 ± 35	3,6	35	95 ± 30	–	–
16	111 ± 8	395 ± 40	3,56	36	110 ± 35	–	–
17	101 ± 7	385 ± 40	3,81	37	115 ± 40	–	–
18	104 ± 7	410 ± 35	3,94	38	100 ± 35	–	–
19	103 ± 9	425 ± 40	4,13	39	100 ± 35	–	–
20	104 ± 10	380 ± 50	3,65	40	105 ± 35	–	–
1 ^A	$(140 \pm 15) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 1) \cdot 10^6$	–	–	–	–	–
1 ^B	$(95 \pm 15) \cdot 10^3$	$(2,6 \pm 1) \cdot 10^6$	–	–	–	–	–
2 ^A	$(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(177 \pm 20) \cdot 10^3$	–	–	–	–	–
2 ^B	$(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(179 \pm 20) \cdot 10^3$	–	–	–	–	–

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der gemessenen Werte für die Lebensdauer τ_1 des angeregten Zustands für Natrium-Wassercluster. Das Isotopenverhältnis ist definiert als $I(D/H) := \tau_{1,D}/\tau_{1,H}$. Die mit ^a gekennzeichnete Lebensdauer von Na(D₂O)₉ konnte nicht bestimmt werden, Details dazu werden im Text erläutert. Zum Vergleich sind für das Monomer sowie das Dimer Lebensdauern τ_1 in den unteren vier Zeilen der Tabelle angegeben, welche die Dynamik bei Laserimpulsen der Zentralwellenlänge von ^A: 810 nm und ^B: 785 nm bei 200 fs Dauer (FWHM) widerspiegeln. Die Werte sind der Dissertation von C. Bobbert [Bob01] entnommen.

sich dessen Ausdehnung. Die Clustergröße zehn könnte durch eine besonders kompakte Struktur des Clusters ausgezeichnet sein. Eine kurze Diskussion erfolgt im folgenden Abschnitt 4.2 bei der Messung der Koinzidenzspektren.

Um die kurzen Zerfallszeiten des angeregten Zustandes des solvatisierten Elektrons von etwa 100 fs zu erklären, wird für die Konversion in flüssigem Wasser sowie in negativ geladenen Wasserclustern interne Konversion des angeregten Zustandes in Molekülschwingungen des Wassers vorgeschlagen [YSS98, BVK04]. Um die an der Konversion beteiligten Schwingungen zu identifizieren, hat es sich bewährt, deuterierten Cluster zu untersuchen, wie beispielsweise bei Ammoniakclustern [FRR96]. Deshalb wurden die Messungen mit Clustern aus schwerem Wasser wiederholt. Bei diesen Messungen wurde das neu aufgebaute Spektrometer benutzt, welches in Kapitel 2.4.1 beschrieben ist. Zusätzlich wurde eine 6 mm große Blende zwischen Dotierungs- und Spektrometerkammer eingebaut. Dadurch kann das Ionensignal von $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_1^+$ aufgelöst werden, da die Zählrate von Natrium stark reduziert ist. Da jedoch die Elektroden des Abzugsfeld lediglich eine Öffnung von 14 mm Breite anstelle 40 mm besitzen, sind nur Cluster bis zu einer Größe von 34 detektierbar. Zudem sinkt die Transmission des Spektrometers für die Clusterionen mit $n \geq 24$ deutlich ab. Die Transmission für schwere Cluster konnte nach der Messung durch Einbau eines zweiten Deflektorpaars in der Attraktorelektrode deutlich erhöht werden. Eine gute Transmission des Spektrometers für Ionen ist für Koinzidenzmessungen wichtig.

Ausgewählte aufsummierte Ionensignale sind in Abb. 4.3 dargestellt, die Ergebnisse der Kurvenanpassung nach Gl. 4.6 sind in Tab. 4.1 als Zahlenwerte aufgeführt und mit blauen Quadraten in Abb. 4.4 dargestellt. Die Lebensdauer und der experimentelle Fehler werden als Mittelwert bzw. Standardabweichung aus zwei Kurvenanpassungen an Einzelmessungen bestimmt. Die Werte der Clustergrößen $n = 1$ und 2 werden aus einer Messung mit Δt bis 1,4 ns bestimmt. Der Trend der Zerfallszeit τ_1 ist für die deuterierten Cluster den undeuterierten sehr ähnlich. Die Lebensdauern sinken von 3,1 ns für das Monomer auf 410 fs für $n = 4$ ab. Für $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_9$ -Cluster ist die Zerfallszeit des \tilde{A} -Zustandes mit 485 fs wesentlich höher als die der benachbarten Clustergrößen acht und zehn mit etwa 420 fs. Jedoch ist das Massensignal des Clusters von Signal gleicher Masse (203 u) überlagert und ist damit nicht auswertbar. Ursache sind wahrscheinlich Ausgasungen von im Spektrometer verbauten Teflonringen, diese wurden nach den Messungen ersetzt.

Die Ergebnisse aus diesem Abschnitt sind in der Publikation [LMZ10] veröffentlicht. Für $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster wurden nur die Werte bis zu einer Clustergröße von $n = 23$ veröffentlicht. Es wurde auch τ_1 für größere Cluster

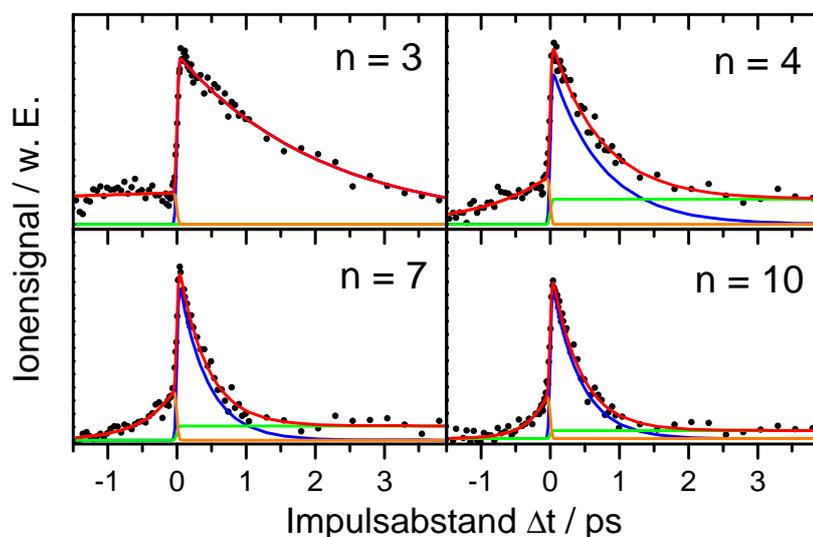


Abbildung 4.3: Dynamik des Massensignals von deuterierten Natrium-Wasserclustern. In rot ist die Summe der drei Einzelsignale der Populationen dargestellt. Die Zerfallskurven sind mit den gleichen Farben gekennzeichnet wie in Abb. 4.1.

$n = 24$ bis 34 ausgewertet. Aufgrund der geringen Zählrate der Ionensignale wurden die Werte nicht dargestellt, da der Parameter der Anpassungsfunktion τ unterschätzt wird. Der Grund dafür ist, dass die Daten der Poissonstatistik unterliegen, welche für kleine Zählraten von der Normalverteilung abweicht. Die Minimierung der χ^2 -Kostenfunktion, um die parametrisierte Funktion an die Daten anzupassen, setzt jedoch voraus, dass die Daten normalverteilt sind. Die Werte der Lebensdauern für $n \geq 25$ sinken mit steigender Clustergröße ab. Eine Ausnahme davon bildet τ_1 für die Größen $29, 30$ und 32 , welches deutlich größer ist als die umgebenden Lebensdauern. Die Werte der Clustergrößen 33 und 34 stimmen mit etwa 300 fs gut mit den ebenfalls in Abb. 4.4 gezeigten Lebensdauern des angeregten Zustands von negativen Wassercluster $(\text{H}_2\text{O})_{35}^-$ überein. Das ist ein Indiz für einen stark abnehmenden Einfluss des Natrium-Gegenions für größere Cluster.

Auf den ersten Blick ist es verwunderlich, dass sich die Lebensdauern von deuterierten Clustern mit und ohne Natriumion bei $n \approx 32$ angleichen, die Lebensdauern von Clustern mit normalem Wasser bei $n = 40$ noch nicht angeglichen sind. Eine Erklärung ist, dass durch den Isotopenaustausch nicht nur die Schwingungsmoden verändert werden, sondern auch die Clusterstruktur. Soper und Benmore haben die Koordinationszahl von Wasser durch

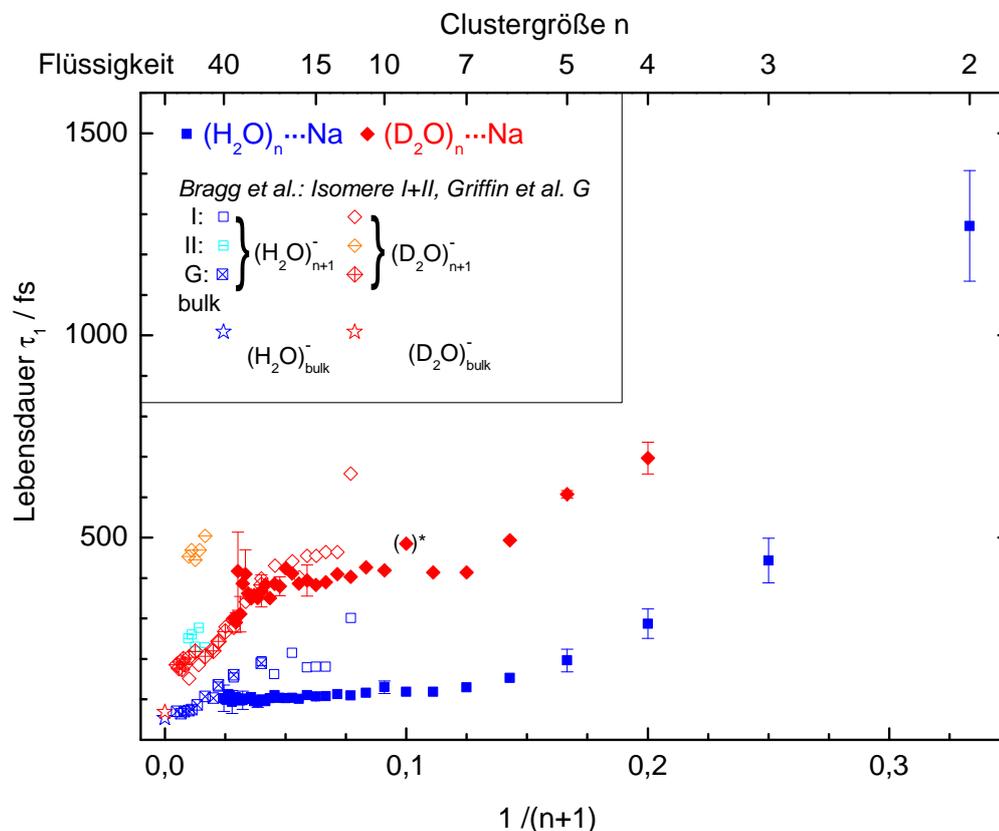


Abbildung 4.4: Durch gefüllte Symbole gekennzeichnet, wird die Zerfallszeit τ_1 des \tilde{A} -Zustandes von Natrium-Wasserclustern dargestellt. Natrium-Wassercluster mit schwerem Wasser sind in rot, mit normalen Wasser in blau dargestellt. Die Werte für τ_1 sind zudem in der Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die X-Achse ist für diese $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster über $1/(n+1)$ aufgetragen. Zum Vergleich sind die Lebensdauern des p-Orbital-ähnlichen Zustandes von negativ geladenen Wassercluster mit offenen Symbolen über $1/n$ dargestellt [BVK05, GYE09]. Die Zerfallszeiten des angeregten Zustandes werden durch massenselektive Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die von Pshenichnikov et al. [PBW04] durch Anpassung eines Modells an transiente Absorptionsspektren bestimmten Lebensdauern sind mit Sternen bei $n=0$ dargestellt. Von der Darstellung der Werte der Arbeitsgruppe um Barbara wird der Übersichtlichkeit halber abgesehen, die Werte betragen (51 ± 6) fs $(\text{H}_2\text{O})_{\text{lq}}$ bzw. (75 ± 10) fs $(\text{D}_2\text{O})_{\text{lq}}$ [YSS98] für das Transientenspektrum bei 800 nm.

Röntgenbeugung bestimmt. Für leichtes Wasser ergab sich ein Wert von 1,88, für deuteriertes Wasser 1,81. Zugleich ändert sich die Verteilung der Winkel von drei benachbarten Sauerstoffatomen. Während diese in leichtem Wasser bei $101,4^\circ$ liegt, steigt der Winkel in schwerem Wasser auf 103° , die Bindung ist damit stärker tetraedrisch [SBe08]. Leichte Änderungen der Clusterstruktur könnten somit einen deutlichen Einfluss auf die Lebensdauern der Cluster und die Lokalisation des angeregten Elektrons haben.

4.1.3 Fragmentation

Ein grundsätzliches Problem bei massenselektiven Messungen an Clustern ist, dass die im Spektrometer detektierte Masse eines Ions geringer sein kann als die ursprüngliche Masse des Clusters, da nach Anregung und Ionisation Moleküle abgespalten werden können. Dieser Vorgang wird Fragmentation genannt. Falls Fragmentation auftritt, wird eine gemessene physikalische Größe zumindest teilweise einer niedrigeren Cluster Masse zugeordnet. Ursache für die Fragmentation ist, dass in den Cluster Energie eingetragen wird und schließlich Bindungen brechen. Für das Experiment entscheidend ist der Zeitraum nach der Wechselwirkung mit den Laserimpulsen, wenn die Ionen im Abzugsfeld des Massenspektrometers beschleunigt werden. Falls die Cluster während der Beschleunigungsphase fragmentieren, ändert sich die Flugzeit im Spektrometer und damit die detektierte Masse.

Die Fragmentation kann im Grundzustand, im angeregten und im ionischen Zustand des Clusters auftreten. Im Grundzustand führt der Energieeintrag, der während der Clusterbildung entsteht zu einer Aufheizung der Cluster. Die darauf folgende Fragmentation führt zwar zu einer Änderung der Clusterverteilung, die Abspaltung von Molekülen kühlen die Cluster weitgehend ab, bevor die Wechselwirkung mit den Laserimpulsen stattfindet. Die Fragmentation im Grundzustand hat deswegen auf das Ionensignal keine Auswirkungen, da Anregung und Ionisation in einen kurzen Zeitraum stattfinden. Im angeregten Zustand können die Potenzialkurven von Molekülen dissoziativ sein. Somit kann der angeregte Zustand dieser Cluster durchaus gebunden sein. Die Anregungsenergie des Lasers liegt mit 1,56 eV um knapp 0,5 eV über dem Absorptionsmaximum für größere Cluster. Die Zeitskala der Dissoziation eines lässt sich grob abschätzen, indem die Zeit berechnet wird, in der ein Wassermolekül mit 1 eV kinetischer Energie eine Wegstrecke von einer halben Bindungslänge im Wasserdimer (1,5 Å) zurückgelegt hat, sie beträgt 50 fs. Jedoch kann die Überschussenergie, falls sie ausreicht Wasserstoff-Brückenbindungen zu brechen, nicht direkt in Dis-

soziationsenergie umgesetzt werden, sondern wird in Vibrationsenergie von Wassermolekülen zwischengespeichert.

Während der Ionisation ergibt sich die Überschussenergie aus der Differenz zwischen Photonenenergie und Ionisationspotenzial. Ein Teil der Überschussenergie wird vom Elektron abgeführt, der Rest verbleibt im Cluster. Da das solvatisierte Elektron nach dem Ionisationsvorgang die Solvathülle ungebunden zurücklässt, wird durch Umstrukturierung des Clusterions zusätzliche Energie frei. Sie wird als Relaxationsenergie bezeichnet. Gao und Liu [GLi07] berechneten für Clusterisomere mit dem $\text{OH} \cdots \text{e}^- \cdots \text{HO}$ -Bindungsmotiv (siehe Abschnitt 3.5) für die Clustergröße $n = 20$ lokale Relaxationsenergien von bis zu 0,25 eV. Ein Bindungsbruch, welcher zur Abspaltung eines Fragments führt, ist möglich, wenn die Überschussenergie E_{ex} größer als die Bindungsenergie ist. Da sich die Energie nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit am Ort der Bindung konzentriert, ist der Cluster metastabil (die gleiche Betrachtung gilt für den Grundzustand). Die Zerfallsrate k des Clusters lässt sich durch die Rice-Ramsberger-Kassel (RRK)-Formel für die mikrokanonische Zerfallsrate [Fro73] berechnen. Diese lautet

$$k(E_{\text{ex}}, \Delta E(n)) = 1/\tau = \nu((E_{\text{ex}} - \Delta E(n))/E_{\text{ex}})^{s-1}. \quad (4.7)$$

In die Formel geht für den Prozess $\text{Y}(\text{X})_n^+ \rightarrow \text{Y}(\text{X})_{n-1}^+ + \text{X}$ als Parameter die Dissoziationsenergie eines ionischen Clusters $\Delta E(n)$ ein, der ein Fragment X abspaltet. s bezeichnet die Zahl der Freiheitsgrade im Cluster, ν die Frequenz der Schwingung auf der Koordinate der Dissoziation. τ bezeichnet die Zeitkonstante der metastabilen Dissoziation.

Es ist schwierig, experimentell zu zeigen, dass Fragmentation das Ergebnis nicht beeinflusst hat. Bedeutend ist dabei die Zeitskala des metastabilen Zerfalls: Findet der Vorgang sehr schnell statt, bevor das Ion im elektrischen Feld des Flugzeit-Massenspektrometer wesentlich beschleunigt hat, ist kein Hinweis darauf in den gemessenen Massenspektren zu finden, obwohl das detektierte Ion eine geringere Masse hat als der angeregte Cluster. Das gilt insbesondere für die sehr schnellen Zerfälle im angeregten Zustand. Bei der langsameren thermischen Abspaltung eines Wassermoleküls während der Beschleunigungsphase im Abzugsfeld des Spektrometers, wird die Form des Ionensignals einer Clustermasse asymmetrisch. Dabei verbreitert sich das Ionensignal zu kürzeren Flugzeiten. Die Zeit im Abzugsfeld beträgt für die im Experiment gemessene Clusterverteilung etwa 1 bis 5 μs . Fragmentiert das Clusterion später, treffen die Fragmente in einem linearen Flugzeitspektrometer, welches in diesem Experiment verwendet wurde, zur selben Zeit ein. Somit hat der metastabile Zerfall keinen Einfluss mehr auf das Ionensignal

n	Diss. Fr. Schulz [Sch04]		durch RRK -Modell berechnet	
	E_b / meV	ΔE /meV	k / 1/s	τ / μ s
4	-929,68	-	-	-
5	-865,42	608,38	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^9$
6	-819,81	591,8	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{12}$
7	-782,5	558,63	$1 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{13}$
8	-752,45	542,05	$1 \cdot 10^{-10}$	$8 \cdot 10^{15}$
9	-729,64	547,23	$2 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{19}$
10	-715,13	584,54	$2 \cdot 10^{-22}$	$5 \cdot 10^{27}$
11	-715,13	715,13	$1 \cdot 10^{-64}$	$8 \cdot 10^{69}$
12	-688,19	391,77	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{14}$
13	-676,79	539,98	$6 \cdot 10^{-27}$	$2 \cdot 10^{32}$
14	-666,42	531,69	$6 \cdot 10^{-29}$	$2 \cdot 10^{34}$
15	-666,42	666,42	$6 \cdot 10^{-66}$	$2 \cdot 10^{71}$
16	-659,17	550,34	$1 \cdot 10^{-38}$	$1 \cdot 10^{44}$
17	-638,44	306,78	$1 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{14}$
18	-636,37	601,13	$3 \cdot 10^{-58}$	$3 \cdot 10^{63}$
19	-638,44	675,75	$8 \cdot 10^{-94}$	$1 \cdot 10^{99}$
20	-631,18	493,34	$3 \cdot 10^{-40}$	$3 \cdot 10^{45}$
21	-623,93	478,83	$3 \cdot 10^{-40}$	$3 \cdot 10^{45}$
22	-621,86	578,33	$3 \cdot 10^{-67}$	$4 \cdot 10^{72}$
23	-605,27	240,45	$7 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{15}$

Tabelle 4.2: Dissoziationsenergie ΔE und RRK-Rate von ionischen Natrium-Wassercluster für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+ \rightarrow \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Die Werte sind aus den Bindungsenergien pro Molekül E_b von Natrium-Wassercluster abgeleitet, welche in der Dissertation von Fr. Schulz [Sch04] berechnet wurden. Die Dissoziationsenergie $\Delta E = E_b(n) - E_b(n-1)$ der Clusterionen ist für die Cluster mit $n = 22 \gtrsim 0,5$ eV hoch. Aus den Ionisationspotenzialen (IP) [HHN91] und der Anregungsenergie wird die Überschussenergie $E_{\text{ex}} = 3 \cdot 1,55$ eV – IP berechnet, wobei willkürlich angenommen wird, dass die Hälfte der Energie nicht vom Elektron abgeführt wird und folglich im Cluster verbleibt. Durch die Rice-Ramsberger-Kassel (RRK)-Formel $k(E_{\text{ex}}, \Delta E) = \nu((E_{\text{ex}} - \Delta E)/E_{\text{ex}})^{s-1}$ [Fro73] wird die metastabile Dissoziationszeit $\tau = 1/k$ berechnet. Als Zahl der teilnehmenden Freiheitsgrade s wird die von neutralen Wasserclustern verwendet [DHR06], als typische Schwingungsfrequenz der Dissoziationskoordinate die intramolekulare Streckschwingung [Cha13d, LHA09] bei $183,4 \text{ cm}^{-1}$ verwendet.

einer Clustergröße. In den vorliegenden Messungen sind keine Hinweise auf eine Asymmetrie der einzelnen Massensignale zu finden, abgesehen vom Signal für größere deuterierte Wassercluster. Für die schweren Cluster ist es jedoch zu erwarten, dass deren Flugbahn im Spektrometer von einer Parabel abweicht, da diese in einem inhomogenen Feld beschleunigt werden. Ein Indiz dafür ist die deutlich geringere Transmission des Spektrometers für schwere Cluster.

Die RRK-Formel wird nun benutzt, um die Dissoziationsraten von ionischen Natrium-Wasserclustern für einen Prozess $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+ \rightarrow \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$ abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Die Werte ΔE_{ex} sind aus den Bindungsenergien pro Molekül von kationischen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Clustern $E_b(n)$ abgeleitet, welche in der Dissertation von F. Schulz [Sch04] berechnet wurden. Die Dissoziationsenergie $\Delta E(n) = E_b(n) - E_b(n-1)$ ist für die Cluster mit $n = 22 \gtrsim 0,5 \text{ eV}$ hoch. Aus den Ionisationspotenzialen (IP) [HHN91] und der Anregungsenergie wird die Überschussenergie durch $E_{\text{ex}} = 0,5 \cdot (3 \cdot 1,55 \text{ eV} - \text{IP})$ berechnet, wobei willkürlich angenommen wird, dass die Hälfte der Energie nicht vom Elektron abgeführt wird und folglich im Cluster verbleibt. Als Zahl der teilnehmenden Freiheitsgrade wird die von neutralen Wasserclustern $s = 6n - 6$ [DHR06] verwendet, als typische Schwingungsfrequenz der Dissoziationskoordinate die intramolekulare Streckschwingung [Cha13d, LHA09] bei $183,4 \text{ cm}^{-1}$. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Die berechneten Zerfallszeiten sind deutlich größer als $5 \mu\text{s}$. Falls Fragmentation für die Clustergrößen $2 - 7$ in größerem Maße auftreten sollte, wäre zudem in den Ionensignalen der jeweils kleineren Clustergröße $n - 1$ eine kurzlebige Komponente mit der Lebensdauer $\tau(n)$ sichtbar. Dies ist nicht der Fall, die gemessenen Lebensdauern fallen monoton ab. Auch wenn die Möglichkeit von Fragmentation aufgrund der relativ hohen Überschussenergien nicht auszuschließen ist, sollte sie demnach keine wesentliche Rolle auf die Zuordnung des Ionensignals zu einer Clustergröße haben.

4.1.4 Vergleich mit negativ geladenen Wasserclustern und dem Elektron in der Flüssigkeit

Für größere Cluster, bei denen das Elektron weitgehend von einer eigenen Solvatschale umgeben ist, bietet sich der Vergleich der Lebensdauern mit denen von negativ geladenen Wasserclustern an. Die Lebensdauern der ange-

regten Zustände wurden in der Gruppe von Neumark für Clustergrößen von 13 bis 100 untersucht [BVK04, BVK05, VBK05a, GYE09]. Die Lebensdauern werden, wie im vorliegenden Experiment, durch Pump-Probe-Messungen bestimmt. Um die $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster anzuregen, werden Laserimpulse mit einer Photonenergie von 0,75 eV für $13 \leq n \leq 28$, 1,0 eV für $25 \leq n \leq 50$ und 1,6 eV für Cluster mit $n > 50$ verwendet. Die Maxima der Absorptionsspektren sind in Fig. 3.1 als türkise Quadrate gezeigt. Für die Experimente werden die negativ geladenen Cluster durch elektrische Felder beschleunigt. Dabei treffen schwerere Cluster später in einem Photoelektronenspektrometer (PES) ein, die Cluster können massenselektiv untersucht werden. Im PES wird die Energie des durch den Probeimpuls abgelösten Elektrons gemessen.

In den Elektronenspektren sind für $n \geq 60$ zwei Isomere identifizierbar, welche sich durch die vertikale Detachmentenergie (VDE) des Elektrons im angeregten Zustands unterscheiden. Die Lebensdauern für beide Isomere sind in Abb. 4.4 durch nicht gefüllte Quadrate dargestellt, für Cluster mit schwerem Wasser durch Rauten. Das Isomer II hat Lebensdauern von 250 fs für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ (siehe türkise Quadrate) bzw. 450 fs für $(\text{D}_2\text{O})_n^-$ (orange Rauten). Die Photoelektronenspektren der kleineren Cluster $n \geq 25$ des Isomers I zeigen Hinweise darauf, dass im angeregten Zustand nicht nur interne Konversion stattfindet, sondern das Elektron sich ohne äußeren Einfluss vom Wassercluster löst (Autodetachment). Für die größeren Cluster verhalten sich die Lebensdauern proportional zu n^{-1} . Entsprechend ist auch die x-Achse in Abb. 4.4 aufgetragen. Die ersten Messungen an negativ geladenen Wasserclustern [BVK05] erlauben eine Extrapolation auf eine Lebensdauer in der Flüssigkeit von 50 fs bzw. 70 fs. Dieser Wert entspricht den in der Arbeitsgruppen von Wiersma und Barbara durch Transientenabsorption gemessenen Lebensdauern des solvatisierten Elektrons in der Flüssigkeit von 50-70 fs bzw. 70-120 fs [PBW04, YSS98]. Neuere Messungen an Wassercluster-Anionen in der Arbeit von Griffin et al. [GYE09] für Clustergrößen von 70 bis 200 passen hingegen nicht ganz in dieses Bild, die extrapolierten Werte liegen bei 63 fs bzw. 160 fs. Insbesondere der extrapolierte Wert für $(\text{D}_2\text{O})_n^-$ -Cluster ist nicht mit der durch Transientenabsorption ermittelten Zeitkonstanten vereinbar. Die Autoren führen an, dass die Cluster Temperaturen ≤ 200 K haben, so dass die Solvathülle des Elektrons anders strukturiert sein kann als in der flüssigen Phase bei Raumtemperatur. Dadurch können die unterschiedlichen Konversionszeiten erklärt werden.

Die bei Natrium-Wasserclustern gemessenen Lebensdauern sind im Vergleich zu denen von Wassercluster-Anionen kleiner. Somit bleibt der Einfluss des Natrium-Kations auch für größere Cluster mit getrennten Solvathüllen

um das Elektron und das Natriumion (zwei Ladungszentren) erhalten, obwohl das Natriumion und Elektron getrennte Solvathüllen besitzen, wie die Strukturberechnungen von Gao und Mitarbeitern für den Cluster $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{20}$ zeigen [BDG07]. Das kann durch die verminderte Beweglichkeit der Wassermoleküle in der Umgebung des Ions erklärt werden, welche sich auch in der zweiten Solvathülle fortsetzt. Es sei an dieser Stelle noch einmal auf Tab. 3.1 verwiesen, in welcher die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Orientierung der Wassermoleküle dargestellt ist. Die Extrapolation der Lebensdauern für Cluster mit normalen Wassermolekülen erreicht bei einer Größe $n = 60$ die Zerfallszeit der Wassercluster-Anionen. Für Cluster mit schwerem Wasser hingegen entsprechen die für dotierte Cluster ermittelten Zeiten schon bei $n \approx 31$ den Werten der negativ geladenen Cluster – und sinken mit denen deutlich ab. Wenn auch – wie schon vorher erwähnt – die angepassten Lebensdauern einem systematischen Fehler unterliegen können, ist die Übereinstimmung der Werte der drei größten Cluster mit den in der Neumark Gruppe gemessenen überaus bemerkenswert. Es spricht einiges dafür, dass im Bereich dieser Clustergröße die Kopplung des solvatisierten Elektrons an Wassermoleküle, welche vom Natriumion beeinflusst werden, nachlässt.

Bei dem Vergleich sollte nicht aus dem Auge verloren werden, dass die Konversionszeit auch von der Anregungsenergie abhängen sollte. Die in den Messungen verwendete Photonenergie ist für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster mit weniger als 50 Wassermolekülen mit 0,75 bis 1 eV niedriger als für Natriumcluster. Wie sich die Lebensdauern von Wassercluster-Anionen bei Isotopenaustausch ändern, wird später in diesem Kapitel diskutiert. Zunächst wird die Lebensdauer des angeregten hydratisierten Elektrons in flüssigem Wasser und die Extrapolation der Lebensdauern von Clustern für $n \rightarrow \infty$ betrachtet.

Um Absorptionsspektrum und Lebensdauer des angeregten Zustandes zu erklären, wurden Modelle für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster aufgestellt und Messungen durchgeführt. Ziel der Messungen an größeren Clustern ist letztlich ein Vergleich der Zeitkonstanten mit denen aus Messungen in der flüssigen Phase. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben wurde, sind in der flüssigen Phase drei Zeitkonstanten gemessen worden. Deren Zuordnung zu physikalischen Prozessen ist jedoch noch umstritten. In großen $((\text{H}_2\text{O})_n^-)$ -Clustern sollte sich die Relaxionszeit des angeregten Zustandes der Lebensdauer des angeregten Zustandes in der flüssigen Phase annähern, also entweder Werte um 50 fs oder 250 fs annehmen. Der Großteil der Messungen an Natrium-Wasserclustern und Wassercluster-Anionen extrapoliert, wie in Abb. 4.4 gezeigt, zu den kürzeren Lebensdauern von etwa 50 fs. Selbst das Isomer II, von Bragg et

al. gemessen, lässt sich zu einem Wert von etwa 150 fs extrapolieren. Somit scheinen die Messungen an Clustern mit dem nicht adiabatischen Modell, wie es in Abschnitt 3.4 vorgestellt wurde, vereinbar zu sein. Grundsätzlich könnten die durch Molekularstrahlen erzeugten kalten Cluster aufgrund starrer Bindungen ein anderes Konversionsverhalten zeigen als Wasser in flüssiger Phase mit Temperaturen über 0°C. Damit ist das adiabatische Modell auch nicht ausgeschlossen. Da aber eine Lebensdauer von 50 fs (bzw. 70 fs) in beiden Systemen nachweisbar ist, und auch die numerischen Simulationen der Konversion an kleinen Systemen durchgeführt werden, unterstützen die Messungen an Clustern das nicht adiabatische Modell deutlich.

4.1.5 Interne Konversion

Der Konversionsprozess des angeregten Zustands eines hydratisierten Elektrons in einen vibrationsangeregten Grundzustand lässt sich mit einem Modell von Fischer und Dietz [FDi07] anschaulich machen. Dieses Modell wird hier kurz beschrieben.

Wie in der Abb. 4.4 deutlich zu sehen ist, lassen sich die Lebensdauern anionischer Wassercluster über einen Bereich von $n = 25 - 70$ und $70 - 200$ durch je eine proportionale Beziehung $\tau_1 \propto 1/n$ beschreiben. Die Autoren leiten diese Abhängigkeit aus einem Modell her, das die Kopplung eines angeregten Zustands des solvatisierten Elektrons mit dem elektronischen Grundzustand beschreibt. Die Kopplung des angeregten Zustandes erfolgt mit den Dipolen der Wassermoleküle in der Solvathülle des Elektrons im Grundzustand. Dies ist der Mechanismus der internen Konversion von angeregten Natrium-Wasserclustern. Durch die Kopplung wird die elektronische Energie des angeregten Zustands in Vibrations-Schwingungsquanten von Wassermolekülen übertragen. Die Autoren betrachten einen kugelförmigen zentralsymmetrischen Cluster, um die Rechnungen analytisch durchführen zu können. Das angeregte Elektron wird vereinfachend durch eine p-förmigen Wellenfunktion eines harmonischen Oszillators beschrieben, das Elektron im Grundzustand durch eine Gaußfunktion genähert. Die Ausdehnung V_e des ersten elektronisch angeregten Zustands wird als ein anzupassender Parameter $V_e = 4\pi/3a^3$ behandelt. Die Übergangsrate der Konversion wird mittels der Goldenen Regel abgeschätzt. Für eine Anregungsenergie von $\approx 0,5$ eV ist das Übergangs-Matrixelement für die Moden der OH-Streckschwingung maximal.

Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße $\tau(n)$ kann mit

diesen Annahmen durch die relativ einfache Formel

$$\tau(n) = \tau(\infty) \cdot \left(\frac{n}{n + n_0} + \frac{2}{3} (2\pi)^{3/2} \rho a^3 \frac{1}{n + n_0} \right) \quad (4.8)$$

erfasst werden. In der Formel wird die Größe der Kavität durch n_0 parametrisiert. Es wird ein Wert für $n_0 \approx 1$ angenommen. ρ bezeichnet die mittlere Dichte des Wasserclusters. Eine Anpassung der Formel an die Daten von Bragg et al. [BVK05] ergibt für die Ausdehnung des angeregten Zustands einen Parameter $a = 6 \text{ \AA}$. Damit hat die Kavität, in der das hydratisierte Elektron gebunden ist, etwa die Größe einer Wassermoleküls. Die Autoren schlagen vor, dass die OH-Streckschwingungen die Konversion fördern. Die Energie bleibt aber wahrscheinlich nicht final in diesen Schwingungsquanten gespeichert, sondern wird an andere Schwingungsmodne weitergegeben. Für Natrium-Wassercluster ähnlicher Größen sind analoge Rechnungen grundsätzlich möglich [HFi06], jedoch noch nicht durchgeführt. Es wäre interessant zu wissen, ob die Rechnungen wie die Messungen auch ein Angleichen der Lebensdauern des angeregten Zustands der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster an die der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster feststellen können.

4.1.6 Isotopenabhängigkeit der internen Konversion

Ein Vergleich der Lebensdauern für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster ergibt für die Clustergrößen $n = 8$ bis 32 einen Isotopenfaktor $\tau_{1,D}(n)/\tau_{1,H}$ von etwa 3,6 (siehe Tab. 4.1). Der Isotopenfaktor ermöglicht es, die Lebensdauer des strahlungslosen Übergangs durch das Energy-Gap-Law von Jortner [EJo70] abzuschätzen,

$$\tau \propto \exp\left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega}\right). \quad (4.9)$$

ΔE bezeichnet dabei die Anregungsenergie (in diesem Experiment 1,55 eV), $\hbar\omega$ die Schwingungsenergie des Vibrationszustandes, in den die Anregungsenergie umgewandelt wird. Das Verhältnis der Lebensdauern

$$\tau_D/\tau_H = \exp\left(\frac{\Delta E}{\hbar\omega_D} - \frac{\Delta E}{\hbar\omega_H}\right) \quad (4.10)$$

lässt sich mit dem Verhältnis von Schwingungsfrequenzen von leichtem ω_H bzw. schwerem Wasser ω_D vergleichen. Für die symmetrische Streck-schwingung von Wasser ergibt sich ein Verhältnis von $\tau_D/\tau_H \approx 3,5$, für die antisymmetrischen Streck-schwingung $\approx 3,2$ [Lem04, Cha13].³ Damit

³ Die experimentell ermittelten Werte betragen für $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ $3657 \text{ cm}^{-1}/2669 \text{ cm}^{-1}$ für die symmetrische und $3756 \text{ cm}^{-1}/2787 \text{ cm}^{-1}$ für die asymmetrische Streck-schwingung. Die Biegeschwingung ($1595 \text{ cm}^{-1}/1178 \text{ cm}^{-1}$) ergibt ein Isotopenverhältnis von 16.

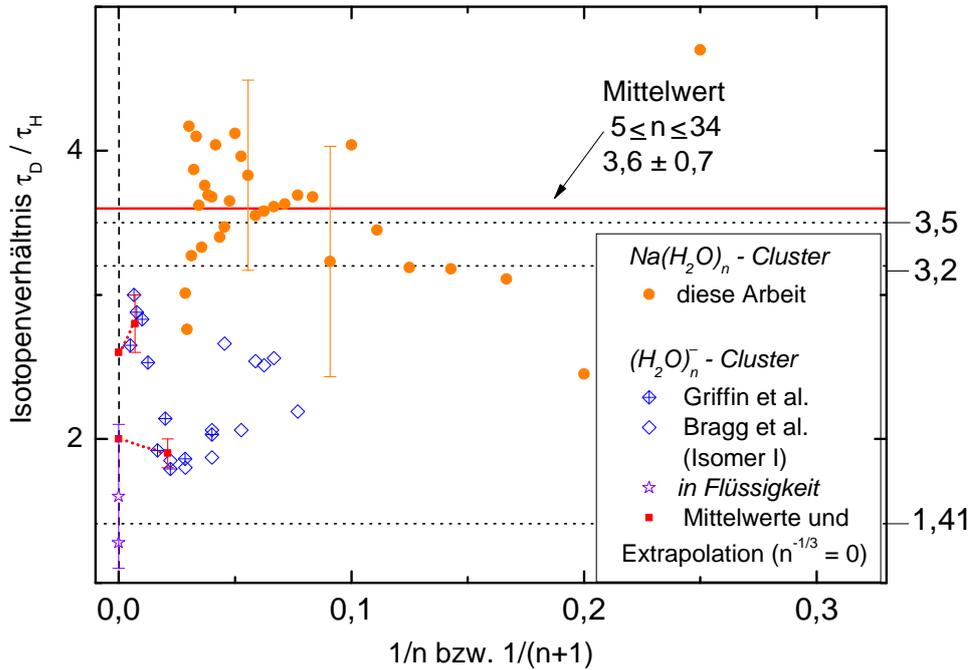


Abbildung 4.5: Isotopenverhältnis τ_D/τ_H von Clustern mit hydratisiertem Elektron über dem Inversen der Clustergröße aufgetragen ($1/n$ für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $1/(n+1)$ für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster). Isotopenverhältnisse und deren Mittelwerte für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster bzw. in der Flüssigkeit sind von den Arbeiten von Griffin, Bragg, Pshenichnikov und Yokoyama und den jeweiligen Mitarbeitern [GYE09, BVK05, PBW04, YSS98] entnommen oder daraus abgeleitet. Die durchgezogene Linie markiert den Durchschnittswert der Isotopenverhältnisse von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$, rote Quadrate die Mittelwerte und die Extrapolation $n \rightarrow \infty$ für die beiden Isotope von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.

ist anzunehmen, dass vor allem die symmetrische Streckschwingung, in geringerem Maße auch die asymmetrische, eine Rolle bei der Konversion der Anregungsenergie spielt.

Die von Hashimoto und Daigoku [HDa09] berechnete Wellenfunktion des angeregten Zustands, in Abb. 3.4 gezeigt, erstreckt sich auch für das Natrium-Wasser-Oktamers weit in die Solvathülle des Natriumions. Das dürfte auch für größere Cluster gelten, bei denen der Ort des angeregten hydratisierten Elektrons deutlich vom Natriumatom getrennt ist. Diese räumliche Überlappung zwischen Elektronenorbital und Wassermolekülen ist für die Konversion des \tilde{A} -Zustandes in Schwingungsmoden eines Wassermoleküls notwendig. Somit sind auch weiter von der Kavität entfernte Wassermoleküle wahrscheinlich an der Konversion beteiligt. Das stimmt gut mit dem experi-

mentellen Ergebnis überein, dass die Lebensdauern von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern sich selbst bei einer Clustergröße von 40 noch deutlich gegenüber von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern unterscheiden. Durch welchen Mechanismus jedoch die Konversion des p-artigen Zustands in den Grundzustand bei Natrium-Wasserclustern gegenüber den Wassercluster-Anionen beschleunigt wird, und warum die Lebensdauern der neutralen Cluster in einem Bereich von $n = 8$ bis zu 40 nahezu konstant bleiben, kann mit dem bisherigen Wissen nicht beantwortet werden.

Während dieser Konversion wird das Energiequantum des angeregten Zustandes in Schwingungsquanten des elektronischen Grundzustands umgewandelt. Eine Simulation der Lebensdauer ist jedoch anspruchsvoll, in noch größerem Maße als die Berechnung der Struktur und der Elektronenorbitale des \tilde{A} -Zustandes. Bei der Interpretation der Lebensdauern von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern [SSH04] hat sich eine simple Abschätzung des Trends der Konversionszeit mit der Clustergröße durch Fermis Goldene Regel bewährt:

$$\frac{1}{\tau(n)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E, n) |\langle \tilde{A} | W | \tilde{X} \rangle|^2. \quad (4.11)$$

Als Größen gehen hierbei die Zustandsdichte der Clusterschwingungen $\rho(E, n)$, die Anregungsenergie E und das Übergangsmatrixelement in den Grundzustand $\langle \tilde{A} | W | \tilde{X} \rangle$ ein. Das Übergangsmatrixelement wird, da es nicht bekannt ist, in einer vereinfachenden Näherung als konstant angenommen. H. T. Liu hat die Simulation mit einem Fortran-Programm, welches unserer Arbeitsgruppe freundlicherweise durch M. Lewerenz zur Verfügung gestellt wurde, für Natrium-Wassercluster durchgeführt. Die Rechnungen wurden zudem für die in der Publikation von Schulz et al. [SSH04] gezeigten Werte für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster wiederholt, und ein Fehler korrigiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt.

Das Programm benutzt einen Algorithmus von Stein und Rabino-vitch [SRa73], um die Vibrations-Zustandsdichte des Clusters zu berechnen. Für die $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster werden die intramolekularen Biege- und Streck-schwingungsmoden betrachtet, alle intermolekularen Schwingungen werden ignoriert. Für Natrium-Wassercluster werden die symmetrische und antisymmetrische Streck-schwingung bei 3657 cm^{-1} bzw. 3756 cm^{-1} und die Biegeschwingung bei 1595 cm^{-1} verwendet, diese Simulation ist als Modell A dargestellt. Im Gegensatz zu den Natrium-Ammoniakclustern kann das Modell das Verhalten der Zerfallszeiten des angeregten Zustands sowohl für kleine als auch für größere Cluster nicht annähernd wiedergeben. Alle simulierten Werte sinken stärker ab als die experimentellen Werte. Ein zweiter

Versuch verwendet nur Schwingungsmoden in der Zustandsdichte, welche eine Wellenzahl größer als 1500 cm^{-1} besitzen, es ist in der Abb. 4.6 als Modell B gekennzeichnet. Dieses Modell führt zu einem noch stärkeren Absinken der erwarteten Lebensdauern mit wachsender Clustergröße. Da die experimentellen Werte für beide Clusterarten ab einer bestimmten Größe weitgehend konstant bleiben, liegt die Vermutung nahe, dass nur ein begrenzter Teil der Vibrations-Zustandsdichte an der Konversion teilnimmt.

Im Jahr vorher haben Scherer und Fischer [SF106] quantenchemische Rechnungen für den $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ -Cluster durchgeführt, der als Modell der ersten Solvatationsschale des hydratisierten Elektrons dient. Die Rechnung ergibt eine Dauer für die interne Konversion von 50 fs, bei einem Isotopeneffekt $I = \tau_{\text{D}}/\tau_{\text{H}} = \sqrt{2}$. Dieser Isotopeneffekt liegt etwa beim Verhältnis der Streckschwingungs-Perioden des leichten bzw. schweren Wassermoleküls. Nach dem Energy-Gap-Law Gl. 4.9 wären für Anregungsenergien von 0,75; 1,0 und 1,5 eV Isotopenverhältnisse der Lebensdauern von 1,84; 2,3 bzw. 3,4 zu erwarten.

In der Abb. 4.5 sind die gemessenen Isotopenverhältnisse der Lebensdauern von Natrium-Wasserclustern denen von Wassercluster-Anionen gegenübergestellt. Alle Verhältnisse, abgesehen von dem Wert für flüssiges Wasser, sind deutlich größer als das Verhältnis der Schwingungsperioden $\sqrt{2}$. Für die neutralen Cluster mit $n \geq 10$ und Anionen zwischen $20 < n < 50$ liegen die Verhältnisse um den Wert 3,6. Die Lebensdauern $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Cluster sind größer, als nach dem Energy-Gap-Law zu erwarten wäre. Dies wird dadurch verständlich, dass das Potenzial des Natriumions auch bei Clustern mit 30 Wassermolekülen einen großen Einfluss auf das ungepaarte Elektron hat [Rit]. Beim Vergleich der IP bzw. VDE in Abb. 3.5 wird das selbst für Clustergrößen von 200 deutlich – auch wenn ein Teil der Isomere der anionischen Cluster mit einem intern gebundenes Elektron ein deutlich anderes Bindungsverhalten als Natrium-Wassercluster zeigen könnte. Eventuell werden bei den neutralen Clustern Elektronenzustände an der Oberfläche bevorzugt. Somit lässt sich aus dem Vergleich der Isotopenverhältnisse lediglich schließen, dass interne Konversion als Mechanismus für beide Clusterarten plausibel ist. Der Unterschied nach Isotopenaustausch kann nicht allein kinetisch durch die langsamere OH-Streckschwingung im schweren Wasser erklärt werden. Somit sind einfache Simulationen der Konversion mit Elektronen und einer Solvathülle aus Wasser zwar möglich, beschreiben jedoch die Wechselwirkung des angeregten solvatisierten Elektrons mit der Umgebung nur unvollständig. Eine genauere Beschreibung der Potenzialflächen der Zustände, und damit die Kenntnis der Reaktionskoordinate der internen Konversion, übersteigt

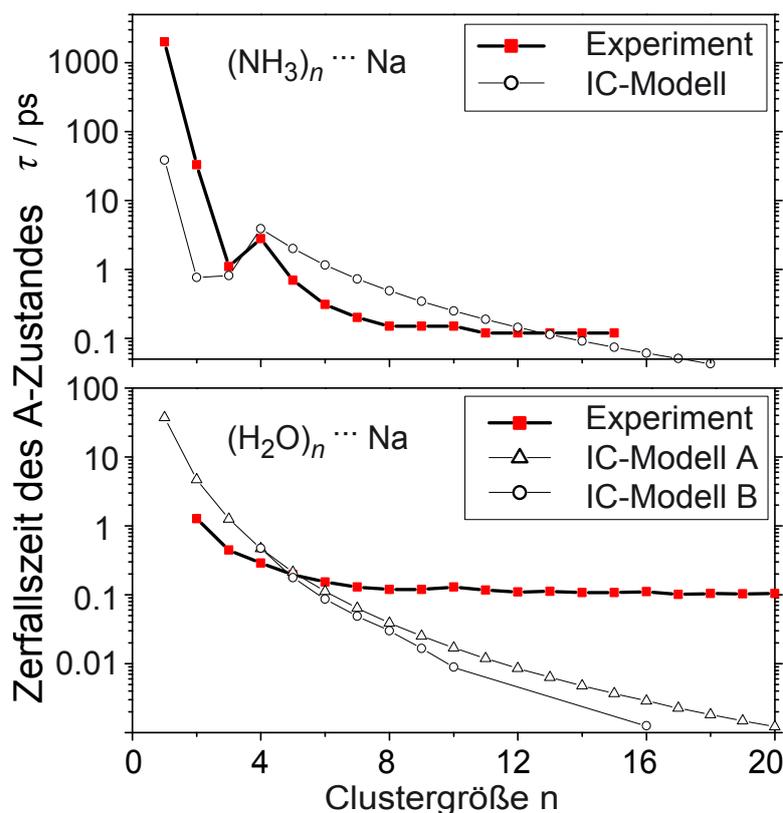


Abbildung 4.6: Gemessene und simulierte Lebensdauern des angeregten Zustands von Natrium-Ammoniak- [HHN91] und Natrium-Wasserclustern, logarithmisch über der Clustergröße aufgetragen. Die Simulation benutzt Fermis Goldene Regel (Gl. 4.11), um durch das Übergangsmatrixelement ohne Berücksichtigung von Franck-Condon-Faktoren, aber mit der Zustandsdichte der Schwingungen im Cluster abzuschätzen. Die simulierten Lebensdauern sind – mehr oder weniger willkürlich – an die gemessenen Werte der Größen $n = 3$ bis 4 bzw. 5 angepasst. Für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ wird bei $n \geq 4$ eine andere Anregungswellenlänge verwendet. Zur Modellierung der Zustandsdichte von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ werden im Modell A alle molekularen Schwingungsmoden benutzt, im Modell B alle mit einer Schwingungsenergie $\geq 1500 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz zu den Lebensdauern der $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster kann das simple Modell die Dynamik mit wachsender Clustergröße nicht wiedergeben. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.

die gegenwärtigen Möglichkeiten [Rit]. Erstaunlich ist im Vergleich, dass die in den Arbeitsgruppen von Barbara und Wiersma [PBW04, YSS98] in transienten Absorptionsspektren gemessene kürzeste Zeitkonstante einen Isotopeneffekt von etwa $\sqrt{2}$ gemessen worden ist – die Lebensdauern können hier nicht mit dem Energy-Gap-Law beschrieben werden. Ob die Lebens-

dauern zu der kürzesten Zeitspanne extrapolierbar sind, bleibt, genau wie die Extrapolation der VDE $n \rightarrow \infty$, ungewiss. Es kann durchaus sein, dass eine Extrapolation nicht möglich ist, da die Cluster eine wesentlich geringere Temperatur besitzen als die Flüssigkeit.

Messungen an Clustern und in der flüssigen Phase sowie Rechnungen liefern auch nach 25 Jahren intensiver Untersuchungen kein kohärentes Bild der Eigenschaften des angeregten Zustands von solvatisierten Elektronen. Zudem scheinen Natrium-Wassercluster bei den gemessenen relativ kleinen Größen noch deutliche Unterschiede zu den anionischen Wasserclustern aufzuweisen. Für eine kompakte Zusammenfassungen der aktuellen Rechnungen und Modelle sei auf die Artikel von Neumark und Griffin verwiesen [Neu08, GYE09]. Die im nächsten Abschnitt gezeigten Elektronenspektren von Natrium-Wasser-Clustern können den Einblick in den Konversionsprozess vertiefen.

4.2 Koinzidenzspektren

Die Lebensdauer des niedrigsten elektronisch angeregten Zustands von Natrium-Wasserclustern sinkt vom Dimer bis zur Größe $n = 7$ dramatisch von Nanosekunden auf 120 fs ab, wie die Messungen im letzten Abschnitt 4.1 zeigen konnten. Es gibt deutliche Indizien, dass die Streckschwingungen der Wassermoleküle eine Rolle bei der internen Konversion spielen. Zudem ist ein zweiter, langlebiger Zerfallskanal sichtbar. Einen genauen Einblick in die Dynamik der Konversion liefern zeitaufgelöste Ionenspektren jedoch nicht. Eine interessante Beobachtungsgröße, welche weitere Informationen über den Konversionsprozess liefert, ist die Bindungsenergie der angeregten solvatisierten Elektronen. Zeitaufgelöst gemessene Elektronenspektren ermöglichen die Bindungsenergien der Elektronen zu bestimmen. Die Elektronenspektren müssen separat für jede einzelne Clustermasse aufgezeichnet werden. Die Ergebnisse können schließlich in Zukunft mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen verglichen werden.

Wie bereits in im Abschnitt 2.4.3 erwähnt wurde, ist eine Selektion einzelner Massen im Molekularstrahl von neutralen Clustern sehr aufwändig und überhaupt nur für Cluster mit wenigen Molekülen möglich. Daher werden die Elektronenspektren durch die Koinzidenzspektroskopie ermittelt. Im gleichen Abschnitt 2.4.3 wird das Prinzip und die Auswertung von Elektron-Ion-Koinzidenzexperimenten beschrieben. Die Ergebnisse der erstmalig an Natrium-Wasserclustern durchgeführten Koinzidenzmessungen werden in diesem Abschnitt dargestellt. Für die Messungen wurde ein im Rahmen der Arbeit neu aufgebautes Spektrometer verwendet, welches in Abb. 2.4 und 2.5 gezeigt ist. Der Abstand des anregenden zum ionisierenden Laserimpuls wird im Bereich von von -40 fs bis 1300 fs variiert.

4.2.1 Vorbereitende Messungen

Das neu aufgebaute Koinzidenzspektrometer detektiert die Energie der Elektronen und die Masse der Kationen jeweils durch die Flugzeit der Teilchen zum Detektor. Damit die Elektronen nach dem Laserimpuls feldfrei die Ionisationsregion verlassen können, werden die Beschleunigungsfelder für die Ionen verzögert eingeschaltet. Vor dem nächsten Laserimpuls werden die Elektroden des Ionenspektrometers wieder entladen. Der Schaltvorgang darf nicht zu spät stattfinden, damit sich die Ionen durch ihre Eigengeschwindigkeit nicht aus dem Massenspektrometer herausbewegen. Eventuelle Felder durch eine Restladung der Elektroden oder durch die Elektronik der Hochspan-

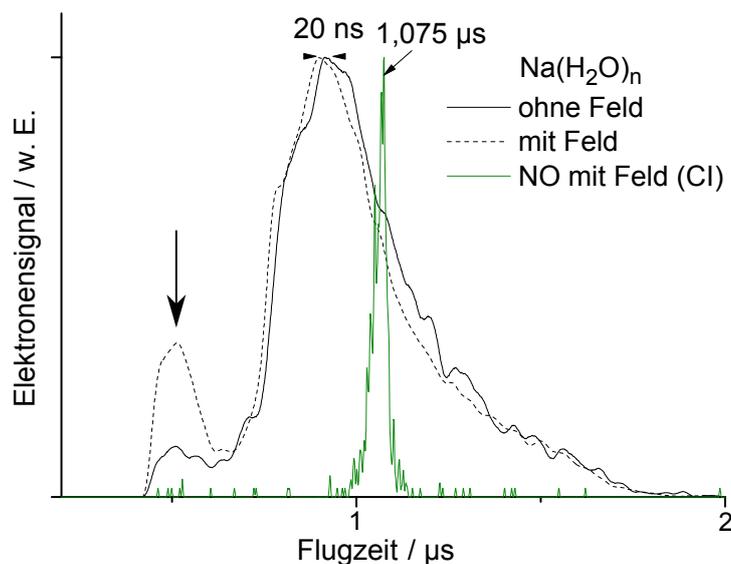


Abbildung 4.7: Elektronenspektrum von Natrium-Wasserclustern mit und ohne gepulstes elektrisches Feld der Elektroden des Ionenspektrometers. Bei einer Flugzeit von $0,5 \mu\text{s}$ ist das Signal von schnellen Elektronen sichtbar. Die Ionisationsrate dieses Signals wird durch das geschaltete elektrische Feld erhöht. Wie das Koinzidenzspektrum in Abb. 4.8 zeigt, stammen diese Elektronen vermutlich aus den Massenkanälen Na^{2+} und Na^+ . Das restliche Elektronensignal verändert sich durch das gepulste Feld kaum – abgesehen von einer geringen Verschiebung der Flugzeiten. Mit elektrischem Feld ist das Elektronensignal um 12% größer als ohne. In dem Bild ist zudem durch eine grüne Linie das Koinzidenz-Elektronensignal (CI) von NO dargestellt, angeregt mit 398 nm Laserimpulsen, welches in einer separaten Messung aufgenommen wurde. Die Flugzeit von $1,1 \mu\text{s}$ entspricht einer Elektronenenergie von $h\nu - \text{IP} = (9,36 - 9,26) \text{ eV} = 0,10 \text{ eV}$ [LMa13, LMa13d].

nungsschalter müssen gering sein, um die Flugzeiten der Elektronen nicht zu beeinflussen. Zudem muss so früh geschaltet werden, dass die durch den Schaltvorgang ausgelösten Störungen im MCP-Signal des Elektronenspektrometers nicht die Impulse der schnellsten eintreffenden Elektronen überlagern. Daher wurde die elektrische Beschaltung der Hochspannungsschalter optimiert. Die Ursachen für die Störungen, Kreisströme in der Anlage, und die Auslegung der Schaltung ist im Abschnitt 2.4.1 beschrieben.

Um den Einfluss des Schaltens zu untersuchen, wurden Elektronenspektren mit geschalteten elektrischen Feldern und bei ausgeschalteten Hochspannungsschaltern aufgenommen und miteinander verglichen. Sie werden in Abb. 4.7 gezeigt. Die Spektren zeigen jeweils alle am Detektor eingetroffenen Elektronen. Mit einer durchgezogenen schwarzen Linie ist ein Elektronen-

spektrum von Natrium-Wasserclustern dargestellt, welche durch 795 nm und 398 nm Laserimpulse angeregt und ionisiert werden. Die elektrischen Felder des Ionenspektrometers waren während dieser Messung ausgeschaltet. Mit einer gestrichelten schwarzen Linie wird ein Spektrum bei geschalteten elektrischen Feldern gezeigt. Abgesehen von einem Anteil schneller Elektronen, bei einer Flugzeit von $0,5 \mu\text{s}$, unterscheiden sich die Spektren kaum. In den Koinzidenzspektren, welche später besprochen werden, zeigt sich eine Korrelation des Anteils schneller Elektronen mit dem Eintreffen von Natrium bzw. Natriumdimer-Kationen. Im Elektronenspektrum von Natrium-Wasserclustern können keine einzelnen Signalanteile, etwa von einzelnen Clustergrößen, identifiziert werden, da die Photoelektronen eine breite Energieverteilung besitzen. Deshalb wurde in einer separaten Messung NO-Gas in die Kammer gelassen, um ein Spektrum zur Kalibration zu erhalten. Das monoenergetische Elektronensignal von ionisiertem NO wird in der Abb. 4.7 in grüner Farbe gezeigt, die Ionisation findet mit drei Photonen der Wellenlänge 398 nm statt, damit haben die Elektronen eine kinetische Energie von 0,1 eV. Damit lässt sich ein erster Eindruck der Energieverteilung der Spektren von Natriumwasserclustern gewinnen: Ein signifikanter Anteil der Elektronen in den Clusterspektren hat niedrige Energien von weniger als 0,1 eV.

4.2.2 Zeitaufgelöste Koinzidenzspektren

Durch das Aufzeichnen von Koinzidenzereignissen können Elektronenspektren separat für jede Clustergröße erfasst werden. Dazu werden vom Laborrechner für jeden Laserimpuls die Ankunftszeiten der am Detektor auftreffenden Elektronen e_k und Ionen i_l registriert und in Listen E_L und I_L eingetragen. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben wurde, erstellt der Rechner aus den Ankunftszeiten ein Histogramm mit allen eingetroffenen Elektronen $E(t_i)$ und Ionen $I(t_j)$. Die Intervallbreiten h_e und h_i der Histogramme – Vielfachen des Samplingintervalls der AD-Karte s – werden geeignet gewählt. Wenn bei einem Laserimpuls genau ein Elektron und ein Ion detektiert werden, zeichnet der Messrechner die Ankunftszeiten von Elektron und Ion (e_1, i_1) auf und erstellt eine Liste mit den Tupeln, die Liste der Koinzidenzereignisse C . In Abb. 4.8 wird ein zweidimensionales Histogramm gezeigt, das aus der Liste C einer Messung erzeugt wurde. Die Häufigkeit der Koinzidenzereignisse ist farbig codiert dargestellt. Als Liniengraph werden mit identischer Flugzeitachse jeweils die Spektren aller detektierten Elektronen und Ionen gezeigt. Deutlich sind die Signale der Clusterionen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$

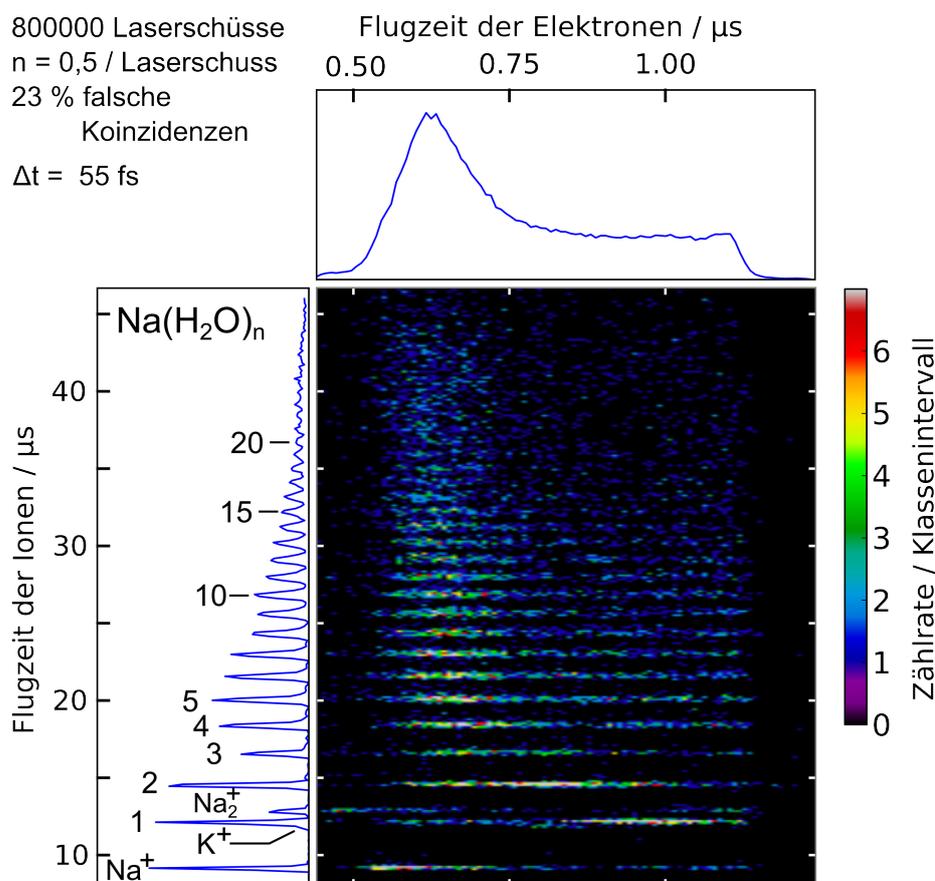


Abbildung 4.8: Koinzidenzspektrum von Natrium-Wasserclustern. Auf der waagerechten Achse sind die Flugzeiten der Elektronen aufgetragen, auf der senkrechten die Flugzeiten der Ionen. Die Farben im zweidimensionalen Histogramm kennzeichnen die Anzahl der Elektronen-Ionen-Koinzidenzereignisse in einem Intervall. Neben dem von Clustern stammenden Signal sind auch die Masskanäle Na^+ , Na_2^+ und K^+ sichtbar. Diese Signale werden zur Kalibrierung des Elektronenspektrums benutzt. Der Graph auf der linken Seite zeigt das Histogramm der Ankunftszeiten aller eingetroffenen Ionen am Detektor. Der obere Graph stellt das Histogramm der Ankunftszeiten aller Elektronen dar. Die durchschnittliche Ionisationsrate \bar{n} beträgt 0,5 Ionen pro Laserimpuls, das Spektrum ist über 800 000 Laserimpulse aufgenommen. Die Rate der falschen Koinzidenzen beträgt 23%. Die Werte für alle Koinzidenzspektren sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

zu sehen. Es werden Koinzidenzsignale der Clustergrößen 1 bis 30 detektiert. Zusätzlich sind Signale von Alkalimetallionen Na^+ , Na_2^+ und auch K^+ sichtbar. Sie stammen von Metallatomen, welche effusiv aus dem Natriumofen austreten. Kalium ist als geringe Beimengung im Natrium-Metall vorhanden, welches im Dotierofen erhitzt wird. Dessen Elektronensignal lässt sich

gut für die Kalibrierung der Elektronenenergien verwenden.

Für die $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustergrößen 1 bis 22 ist die Zählrate der Ionen ausreichend, um ein Elektronenspektrum jeder Clustergröße darzustellen. Dazu wird das Elektronenspektrum $E_n(t_i)$ einer Clustergröße n erstellt, indem ein Histogramm aus dem Teil der Koinzidenzen $((e_1, i_1), \dots) : i_x \in [i_l, i_h]$ gebildet wird, bei dem das Ion in einem bestimmten Zeitintervall $[i_l, i_h]$ am Detektor ankommt.

Die Statistik für die Auswertung der Koinzidenzspektren wurde in Abschnitt 2.4.3 beschrieben. Mit den gemessenen Größen Zahl der Koinzidenzen w_{11} , Zahl der Ionen w_i und Zahl der Elektronen w_e lassen sich, wie beschrieben, mit Hilfe der Gl. 2.22 bis Gl. 2.25 die Detektionseffizienzen für Elektronen ξ_e und Ionen ξ_i , sowie die Ionisationsrate pro Laserimpuls \bar{n} und die der falschen Koinzidenzen w_f ermitteln. Die Ionisationsrate kann durch die Energien des anregenden und des ionisierenden Laserimpulses gesteuert werden. Um \bar{n} klein zu halten (etwa 0,1-0,5 Ereignisse pro Laserimpuls), sind relativ geringe Spitzenintensitäten von $1,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ (795 nm) und $1,2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ (398 nm) verwendet worden. Damit bleibt, wie in Abb. 2.8 dargestellt ist, die Rate der falschen Koinzidenzen gering. Die Werte für die gemessenen Spektren sind in Tab. 4.3 aufgeführt.

Die Wahrscheinlichkeit für falsche Koinzidenzen w_f beträgt maximal 23 % der Koinzidenzereignisse. Die Detektionseffizienz für Elektronen ξ_e liegt bei 30 % bis 40 %. Koinzidenzspektren mit geringerer Detektionseffizienz haben einen großen Anteil von langsamen Elektronen. Das lässt sich damit erklären, dass die Transmission des Elektronenspektrometers für Elektronen niedriger kinetischer Energie gering ist. Die mittlere Detektionswahrscheinlichkeit für Ionen ξ_i liegt bei Werten von 3,5 % bis 6 %.⁴ Wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben ist, lässt sich die Transmission für einen Massenbereich im Molekularstrahl durch die Spannungen der Deflektorelektroden optimieren. Im Experiment sind die Spannungen auf die Detektion schwerer Massen eingestellt. ξ_i liegt in von Clustern dominierten Spektren mit bis zu 6 % leicht höher als die Spektren mit Einfarbenionisation bzw. mit $\Delta t < 0 \text{ fs}$.

⁴ Ein in unserer Arbeitsgruppe von Stert et al. entworfenes älteres Spektrometer erreicht typische Detektionseffizienzen von $\xi_i = 32 \%$ für Ionen und $\xi_e = 40 \%$ für Elektronen [Sch]. Damit liegen die Detektionseffizienzen im vorliegenden Experiment deutlich unter den möglichen Werten, obwohl Molekular- und Laserstrahlen sorgfältig justiert wurden und auch das Spektrometer für eine hohe Transmission von Elektronen und Ionen ausgelegt ist. Die niedrigen Werte sind vermutlich auf Elektronen und Ionen zurückzuführen, welche aufgrund ihrer Energie bzw. Masse schlechter transmittiert werden.

Spektrum	δ/eV	\sqrt{V}/eV	$w_f/\%$	\bar{n}	$w_{11}/\%$	$\xi_i/\%$	$\xi_e/\%$	l
1280 fs	-0,033	0,079	9,9	0,2	1,8	5,6	29,7	547200
1280 fs	-0,024	0,075	9,2	0,2	1,9	5,9	30	664000
780 fs	-0,007	0,080	10,6	0,2	1,7	5,6	29,7	800000
270 fs	-0,006	0,080	13,7	0,2	1,6	5,2	28,6	608800
190 fs	-0,007	0,088	15,2	0,3	1,7	5,2	31,1	800000
155 fs	0,017	0,122	17,9	0,3	1,8	5,2	32	800000
115 fs	0,039	0,139	20,9	0,4	1,9	5,2	33,7	800000
85 fs	0,030	0,079	21,8	0,5	2,1	5,3	38,5	670400
55 fs	0,039	0,087	23,0	0,5	2,2	5,2	40,2	800000
-20 fs	-0,048	0,110	22,3	0,5	1,6	4,3	35,4	729600
-245 fs	-0,014	–	8,1	0,1	1,5	4,8	29,4	328000
398 nm	-0,004	–	4,8	0,1	0,9	3,4	25,9	145600
795 nm	0	–	4,7	0,1	0,9	4,4	18,8	148800

Tabelle 4.3: Parameter der gemessenen Koinzidenzspektren. Jede Messung eines Koinzidenzspektrums wird in der ersten Spalte der Tabelle bei Pump-Probe-Spektren mit dem Impulsabstand Δt oder bei Einfarbenspektren mit der Zentralwellenlänge des Impulses λ_0 bezeichnet. Folgende Größen werden aufgelistet: In der zweiten und dritten Spalte wird die Energiekorrektur der Elektronenspektren δ nach Gl. 4.19 und die nach Gl. 4.18 berechnete Breite des Elektronensignals von Kalium \sqrt{V} gezeigt, die beiden Parameter werden im Abschnitt 4.2.3 erklärt und diskutiert. In den folgenden Spalten werden die berechnete Wahrscheinlichkeit für falsche Koinzidenzen w_f , die mittlere Wahrscheinlichkeit für eine Ionisation pro Laserimpuls \bar{n} , für ein Koinzidenzereignis w_{11} , die Detektionseffizienz für Ionen ξ_i und Elektronen ξ_e und die Zahl der Laserimpulse pro Spektrum l gegeben. Die Parameter werden im Text dieses Abschnitts erörtert.

Da die Größenverteilung der Wassercluster breit ist und Cluster mit $n \geq 20$ im Molekularstrahl vorhanden sind, liegt die Detektionswahrscheinlichkeit von Ionen ξ_i bei kleineren Werten als bei Messungen an Atomen oder kleinen Clustern, da schwere Cluster schlechter transmittiert werden. Durch die niedrige Detektionswahrscheinlichkeit ξ_i steigt die Rate der falschen Koinzidenzen w_f an, damit verlängert sich die Zeit für die Datenaufnahme deutlich. Eine Clusterquelle, welche einen intensiven Molekularstrahl und zugleich hauptsächlich kleine Wassercluster liefert, wäre für dieses Experiment ideal und würde zu einer niedrigeren Rate falscher Koinzidenzen führen. Leider existiert keine Quelle mit den gewünschten Parametern, da

die starke Bindung zwischen den Wassermolekülen bei Stößen während der Clusterbildung zur Aggregation von größeren Clustern führt. Daher sind Koinzidenzexperimente an dotierten Wasserclustern aufgrund der Messungen mit einer großen Anzahl falscher Koinzidenzen anspruchsvoll, da eine relativ lange Messzeit von zwei Stunden pro Spektrum benötigt wird, um Spektren mit zufriedenstellender Statistik zu erhalten.

Die Ionensignale lassen sich gemäß Gl. 2.13 einer Masse zuordnen. Das Elektronenspektrum eines Kations wird durch ein Histogramm aller Flugzeit-Tupel der aufgezeichneten Koinzidenzen in dem Intervall der Ankunftszeit von Ionen dieser Masse gebildet. Bevor die Auswertung des Signals gezeigt wird, wird anhand der massenselektierten Elektronensignale die Detektionseffizienz der Elektronen diskutiert. Die Registrierungswahrscheinlichkeit ξ_e für Elektronen liegt bei kleinen Verzögerungszeiten Δt bei guten Werten von bis zu 40 %, in Spektren mit größerem Δt , in denen vorrangig langsame Elektronen mit $E < 0,1 \text{ eV}$ vorhanden sind, sinkt ξ_e deutlich ab. Die geringste Registrierungswahrscheinlichkeit haben Elektronen bei Einfarbenionisation mit 398 nm mit $\xi_e = 20 \%$, bei der größtenteils Na^+ zum (Gesamt-)Elektronensignal beiträgt. Ein Maß für die Detektionswahrscheinlichkeit der einzelnen massenselektierten Elektronenspektren gibt der Quotient der Anzahl der Koinzidenzereignisse durch die Anzahl aller detektierten Ionen in einem Masskanal. Das Verhältnis ist im Abschnitt 4.2.10 in Abb. 4.23 in jedem Spektrum rechts neben der Zahl der Elektronen dargestellt. Der Quotient ist für Na^+ am geringsten, da offenbar von den entstehenden Elektron-Kationpaaren Elektronen mit geringerer Wahrscheinlichkeit detektiert werden. Da der effusiv aus dem Dotierofen austretende Natriumstrahl einen größeren Durchmesser hat als der Molekularstrahl von Clustern, kann das Gebiet, aus dem die Natriumionen stammen, ein anderes sein als das der Clusterionen. Generell sollte für Koinzidenzexperimente der Bereich, aus dem Elektronen und Ionen detektiert werden, gleich sein. Deshalb wäre es sinnvoll in zukünftigen Experimenten den Clusterstrahl horizontal zu begrenzen, etwa durch einen Skimmer oder durch gewinkelt angeordnete Rasierklingen. Eine Vergrößerung des Spaltes in der Attraktorelektrode wäre wahrscheinlich nicht sinnvoll. Im Vergleich zu den Messungen der Lebensdauern durch Ionenspektren stammt nur noch ein geringer Teil der Koinzidenzereignisse von Na^+ und Na_2^+ . Das ist ein deutlicher Fortschritt gegenüber den in Abschnitt 4.1 gezeigten Messungen und ist auf die räumliche Begrenzung des Ionensignals durch den Spalt in der Attraktorelektrode und die niedrigen verwendeten Laserintensitäten zurückzuführen.

4.2.3 Kalibrierung der Elektronenspektren

Die Umrechnung der Flugzeit der Elektronen in kinetische Energie lässt sich anhand massenspezifischer Elektronensignale von Alkaliatomen und -molekülen kalibrieren. Die Signale werden in Abb. 4.9 gezeigt und sind auf die Elektronenzählrate pro Laserimpuls normiert. Wie bereits erwähnt, ist neben den Signalen von Na und Na₂ auch Elektronensignal von Kalium sichtbar und kann zur Kalibrierung verwendet werden. Durch die Zuordnung der Flugzeiten der Elektronensignale zu Ionisationsprozessen können die kinetischen Energien der Elektronensignale E_{kin} bestimmt werden. Die Umrechnung der Flugzeiten der Elektronen in deren kinetische Energie erfolgt durch die Formel

$$E_{\text{kin}} = \frac{\frac{1}{2}m_e \cdot l^2}{(t - t_0)^2} + E_0. \quad (4.12)$$

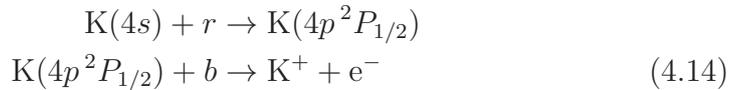
In die Formel gehen die Elektronenmasse m_e , die Länge des Wegs der Elektronen zum Detektor l , die Startzeit t_0 und das Startpotenzial E_0 ein. Wenn die bekannten Größen eingesetzt werden, ergibt sich die Gleichung

$$E_{\text{kin}}/\text{eV} = 2,843 \cdot 10^6 \frac{(l/\text{m})^2}{(t/\text{ns} - t_0/\text{ns})^2} + E_0/\text{eV}. \quad (4.13)$$

Die verbliebenen drei Größen müssen für die Kalibrierung bestimmt werden, das ist das Thema dieses Unterabschnittes.

Das Elektronensignal von Kalium zeigt eine scharfe Linie, wie es als Elektronenspektrum bei der Ionisation von Atomen erwartet wird. Die Elektronen des Natriummonomers und -dimers treffen in einem breiten Flugzeitbereich ein und lassen sich deshalb nicht ohne eine genauere Betrachtung der Ionisationsprozesse kinetischen Energien zuordnen. Deshalb werden die Ionisationsprozesse im Folgenden kurz erläutert. Zur Kalibrierung wurden die drei Elektronenspektren verwendet, welche bei einem Impulsabstand $\Delta t = 85$ fs gemessen wurden. Die Zuordnung der Flugzeiten t in den Elektronenspektren zu den kinetischen Energien E_{kin} wird in Tab. 4.4 gezeigt.

Kalium hat bei Einphotonenionisation ein Ionisationspotenzial (IP) von 4,34 eV [LMa13a]. In diesem Experiment wird mit zwei Photonen $h\nu_r = r = 1,56$ eV (795 nm) und $h\nu_b = b = 3,12$ eV angeregt und ionisiert. Da auch Elektronensignal von Kalium bei großen Verzögerungszeiten Δt sichtbar ist, findet die Ionisation in zwei Schritten statt,



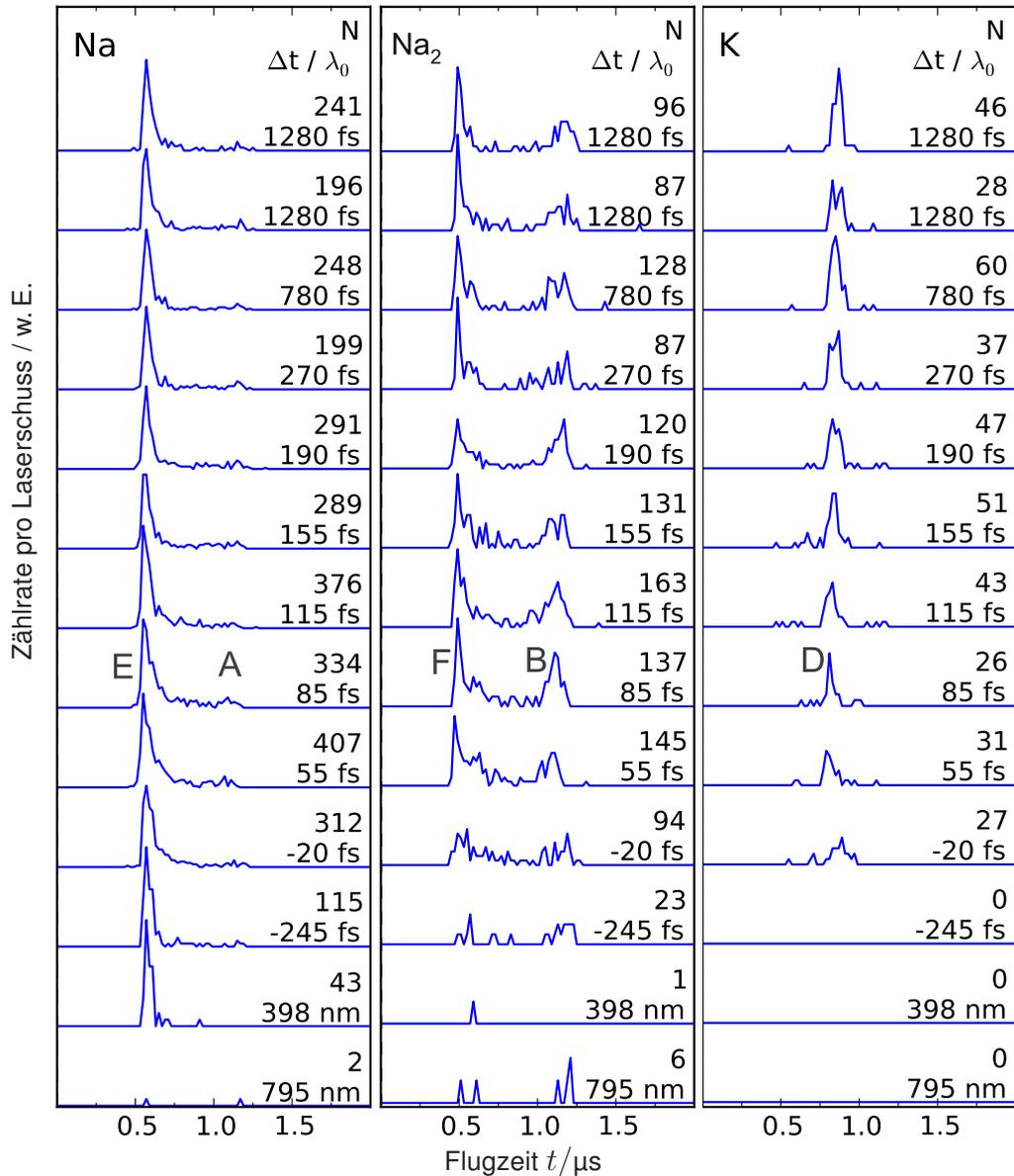
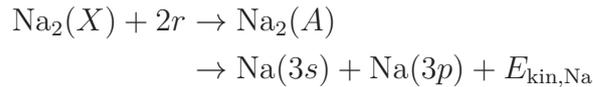


Abbildung 4.9: Flugzeit-Elektronenspektren von Alkalimetallatomen und -molekülen. Auf der rechten Seite werden die Anzahl der Elektronen im Spektrum N (nicht auf die Anzahl der Laserschüsse normiert) und der Abstand Δt des Pump- und Probeimpulses bzw. die Wellenlänge λ_0 des Einfarbenspektrums angegeben. Die Elektronenspektren wurden mit einer Zeitauflösung von 1 ns aufgenommen. In den Histogrammen dieser Abbildung sind die Spektren mit einer Intervallbreite von 20 ns dargestellt. Nur das Elektronenspektrum von Kalium zeigt eine einzelne ausgeprägte Linie. Für die Kalibrierung werden die Elektronenspektren bei $\Delta t = 85$ fs benutzt. Mit den Buchstaben A bis F sind die Ionisationsprozesse gekennzeichnet, die im Text diskutiert werden.

Das $K(4p^2P_{1/2})$ -Niveau hat eine Energie von $E = 1,61$ eV [San08a], die Bandbreite des $h\nu_r$ -Photons ist $\Delta E_r = 0,06$ eV ($\Delta\lambda_r = 30$ nm). Durch die relativ hohen Intensitäten der Laserimpulse kann damit das Zwischenniveau resonant angeregt werden. Damit ergibt sich eine kinetische Energie der Elektronen von $E_{\text{kin}} = b - IP(K) + E(K(4p^2P_{1/2})) = 0,39$ eV. Bei $\Delta t = 245$ fs und in den Einfarbenspektren ist kein Elektronensignal sichtbar. Daher trägt nur der resonante Prozess zur Ionisation bei.

Das Na^+ -Signal zeigt ein ausgeprägtes Maximum bei etwa $t = 5,6$ μs , in der Abb. als Signal E gekennzeichnet. Es ist sowohl in den Einfarbenspektren mit 398 nm, als auch in den Pump-Probe-Spektren sichtbar. In den Pump-Probe-Spektren zeigt sich eine Verbreiterung des Signals zu größeren Flugzeiten. Der Hauptteil des Signals kann durch Einfarbenanregung mit zwei blauen Photonen $2 \cdot b$ erklärt werden, das IP von Natrium liegt bei 5,14 eV [LMa13b]. Das Niveau $\text{Na}(3s)$ des Natriumatoms hat eine Energie von 3,19 eV [San08b], und könnte energetisch als resonantes Zwischenniveau dienen. Der Übergang $4s \leftarrow 3s$ ist jedoch durch die Dipol-Auswahlregeln verboten. Der resonante Prozess mit $2r + 1b$ -Photonen ist möglich, aber trägt nur wenig zum Signal bei und wird für die Kalibrierung nicht betrachtet. Das verbleibende Elektronensignal A von Elektronen geringer kinetischer Energie stammt von dissoziierten Natriumdimeren. Ein Vergleich der Flugzeiten des Dimerspektrums mit den Zeiten im Elektronenspektrum in Abb. 4.7 zeigt, dass diese Elektronen eine kinetische Energie von weniger als 0,1 eV besitzen.⁵ Die Anregung und Ionisation verläuft aus dem Grundzustand $\text{Na}_2(X)$ über einen angeregten Zustand $\text{Na}_2(A)$ als Zwischenzustand



⁵ Langsame Elektronen sind anspruchsvoll zu messen. Grundsätzlich könnten die Signale ein Artefakt des Spektrometers sein: die Elektronen könnten trotz höherer kinetischer Energie eine lange Flugzeit haben, falls diese einen längeren Weg bis zum Detektor zurücklegen. Dazu kann es kommen, wenn Elektronen erst in entgegengesetzte Richtung starten und im Magnetfeldgradienten umkehren. Es wird eine Art Spiegelbild von Signal bei kürzeren Flugzeiten sichtbar [Lub, Sch]. Glücklicherweise kann dies durch den Vergleich aller massenselektiv aufgenommenen Spektren ausgeschlossen werden. Dazu müssen die Spektren in Abschnitt 4.2.10 mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten Δt miteinander verglichen werden, beispielsweise Abb. 4.21. Es müssten in allen massenselektierten Ionensignalen zwei Signalanteile vorhanden sein, deren Intensitäten sich proportional zueinander verhalten: Einer bei kurzen Flugzeiten (in den umgerechneten Spektren bei großen Energien) für die direkt ankommenden Elektronen und einer für langen Flugzeiten (bei geringen Energien dargestellt). In den Spektren sind keine Korrelationen zwischen langsamen und schnellen Elektronen festzustellen.

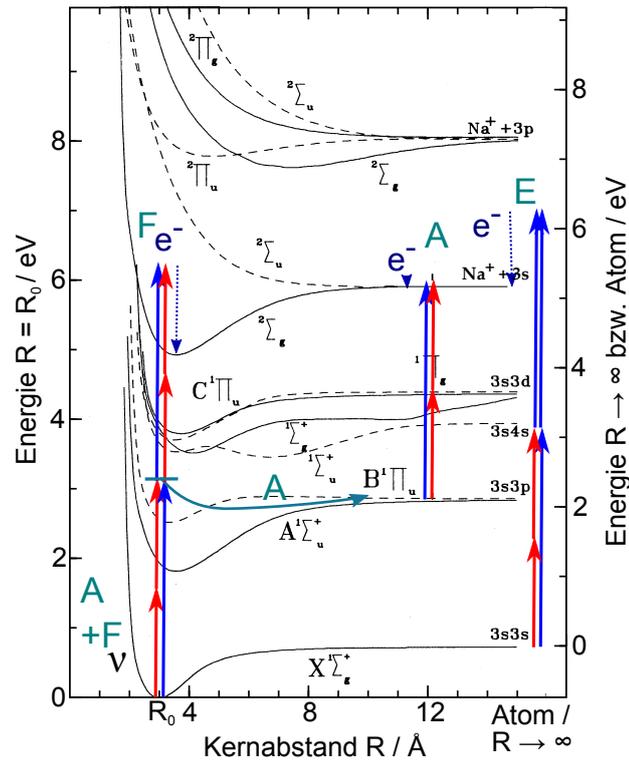


Abbildung 4.10: Energieschema der Anregung und Ionisation von Na_2 . Durch rote Pfeile sind Übergänge mit 795 nm, durch blaue Übergänge mit 398 nm Photonen gezeigt, die Elektronenenergien durch einen mit e^- gekennzeichneten blauen Pfeil. Mit türkisen Linien sind die langlebigen Zustände dargestellt, welche für die Prozesse B und F eine Rolle spielen, sowie die Dissoziation des Dimers, Prozess A. Die Buchstaben verweisen auf die in Tab. 4.4 gezeigten Ionisationsprozesse. Die Potenzialkurven sind der Doktorarbeit von R. Haugstätter [Hau88] entnommen. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.



Die Energieniveaus des Natriumdimers werden in Abb. 4.10 dargestellt, zusammen mit einem möglichen Ionisationsschema. Als langlebiger Zwischenzustand kommt beispielsweise ein stark vibrationsangeregter $B^1\Pi_u$ -Zustand in Frage.

Im angeregten Zustand dissoziiert das Molekül. Die verbleibende Überschussenergie geht in die Bewegungsenergie der Ionen $E_{\text{kin,Na}}$ über. Die kinetische Energie der Ionen sollte sich grundsätzlich in der Breite des Ionensignals im Flugzeitspektrum niederschlagen, welches in Abb. 4.8 gezeigt wird. Für die kinetischen Energien von etwa 0,5 eV ergibt sich eine Verbreiterung

des Massensignals um etwa 25 ns.⁶ Das gemessene Massenspektrum weist Breiten des Signals von 150 ns auf. Diese Breiten sind durch die elektrischen Felder des Massenspektrometers bedingt. Damit ist eine Energieverbreiterung des Massensignals in diesen Messungen nicht sichtbar. Neben dem $B^1\Pi_u$ -Zustand existieren weitere langlebige, dicht beieinander liegende Zwischenzustände, sowohl mit gerader als auch mit ungerader Symmetrie. Der Anregungsschritt kann deshalb mit zwei roten Photonen $2 \cdot r$ ($\Delta t < 0$) als auch mit einem blauen Photon b ($\Delta t < 0$) stattfinden.

Von den zwei entstehenden einzelnen Atomen kann das angeregte Elektron $\text{Na}(3p)$ mit einer Energie von 2,10 eV [San08b] durch ein blaues Photon b ionisiert werden. Mit dem IP von Natrium ergibt sich dann eine kinetische Energie des Elektrons

$$E_{\text{kin,A}} = b - \text{IP}(\text{Na}) + E(\text{Na}(3p)) = 0,08 \text{ eV} \quad (4.16)$$

für den Anteil A.

Das Elektronensignal vom Natriumdimer zeigt zwei ausgeprägte Maxima B um 1,1 μs und F um 4,9 μs . Aber es sind auch Elektronen mit einer Flugzeit zwischen den beiden Maxima zu finden. Der größte Anteil des Elektronensignals entsteht durch die Wechselwirkung des Dimers mit dem Pump- und Probeimpuls. Das Maximum F des Dimers ist durch resonante Ionisation in den $\text{Na}_2(^2\Sigma_g)$ -Zustand über langlebige Zwischenzustände zu erklären. Es sind mehr Zwischenzustände im Dimer vorhanden, als in Abb. 4.10 gezeigt werden. Na_2 hat bei Einfarbenionisation ein IP von 4,89 eV [LMa13c]. Damit ergibt sich für diesen Signalanteil eine kinetische Energie von $E_{\text{kin,F}} = 2 \cdot r + b - \text{IP}(\text{Na}_2)$. Es gibt offensichtlich eine Reihe von nicht-dissoziativen Prozessen im Dimer, bei denen langsamere Elektronen entstehen können (Anteil F). Welche Prozesse das sind, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Als weiterer Kalibrierungspunkt wird das Elektronensignal von NO verwendet, welches in Abb. 4.7 gezeigt wird. Wie im Text der Abbildung beschrieben, haben die Elektronen eine kinetische Energie $E_{\text{kin,C}} = 0,1 \text{ eV}$.

⁶ Die Massensignale besitzen eine Halbwertsbreite von 150 ns Na^+ und 200 ns für Na_2^+ . Die Verbreiterung des Flugzeitspektrums für Natrium-Ionen (Masse $m = 23 \text{ u}$, Ladung $q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) lässt sich einfach abschätzen: Ein Ion mit einer Energie $E = 0,5 \text{ eV}$ startet in Richtung des Detektors, ein anderes genau in entgegengesetzte Richtung. Das in Richtung des Repellers startende Ion kehrt abgebremst im Feld $E_{\text{AR}} = 425 \text{ V/m}$ um und hat im Startpunkt die gleiche Geschwindigkeit wie das erste Ion. Damit ist die Flugzeitdifferenz $t = 2\sqrt{2} \cdot m \cdot E / E_{\text{AR}} \cdot q = 23 \text{ ns}$, die restliche Flugzeit im Spektrometer ist für beide Ionen identisch.

Die Messung wurde am Tag vor den Koinzidenzmessungen durchgeführt. Da die Justage des Lasers während beider Tage gleich war, haben sich auch die nicht verändert.

Mit den in Tab. 4.4 dargestellten Werten wird eine Kurvenanpassung mit Gl. 4.12 durchgeführt, um die finalen Parameter l , t_0 und E_0 zu bestimmen. Damit die Kurvenanpassung trotz der begrenzten Anzahl von Kalibrierungswerten konvergiert, wird die Länge l auf einen Wert von $l = 0,712$ m festgelegt, welcher aus den Konstruktionszeichnungen abgelesen wurde. Die Anpassung ergibt $t_0 = (361 \pm 25)$ ns und $E_0 = (-0,62 \pm 0,08)$ eV. Da E_0 sich deutlich von Null unterscheidet, ist zwischen Repeller- und Attraktorelektrode des Spektrometers offensichtlich ein Feld vorhanden, welches die Elektronen beschleunigt. Für die Entstehung des Feldes kommen die Austrittsarbeiten der Metallelektroden oder eventuell vorhandene Spannungen der geschlossenen Hochspannungsschalter in Frage. Die Differenz der Austrittsarbeiten von μ -Metall und Kupfer beträgt 1 V. Der Wert von E_0 lässt sich durch die Differenz der Austrittsarbeiten der Metalloberflächen erklären.

Die Interpretation der zur Kalibration verwendeten Alkalimetall-Elektronenspektren war komplexer als vom Autor gewünscht. Um die Kalibrierung unabhängig zu bestätigen, wurde nach einem Umbau des Laserstrahlengangs in einer weiteren Messung NO mit Photonen von 4,6 eV angeregt. Damit konnten auch die höheren Schwingungszustände des NO-Ions $\nu = 1$ und 2 erreicht werden konnten. Das Elektronenspektrum mit Energien bis knapp 5 eV ist in Abb. 4.24 dargestellt, weitere Erläuterungen zu dieser Messung werden im Text der Abbildung gegeben. Auch wenn die Werte aufgrund der Neujustage nicht direkt vergleichbar sind, stimmen die Kalibrationskonstanten aus der NO-Messung gut mit den Parametern überein, welche in diesem Unterabschnitt ermittelt wurden. Damit wird die Zuordnung der Elektronenenergien bestätigt.

4.2.4 Umrechnung der Flugzeiten zu Energien

Mit der Kalibrierung Gl. 4.12 können Flugzeit-Elektronenspektren in Histogramme mit der Energie als Abzisse umgerechnet werden. Dazu wird eine x-Achse von Energien mit äquidistanter Klasseneinteilung erstellt. Die Elektronen-Zählrate im Flugzeithistogramm wird für jedes Flugzeitintervall t_i zur Zählrate im Energieintervall $E_j \leq E(t_i) < E_j + 1$ addiert, und damit in ein neues Histogramm einsortiert. Da die Energieachse äquidistant ist, wird keine Korrektur der Elektronenzählrate durch die Jakobideterminante

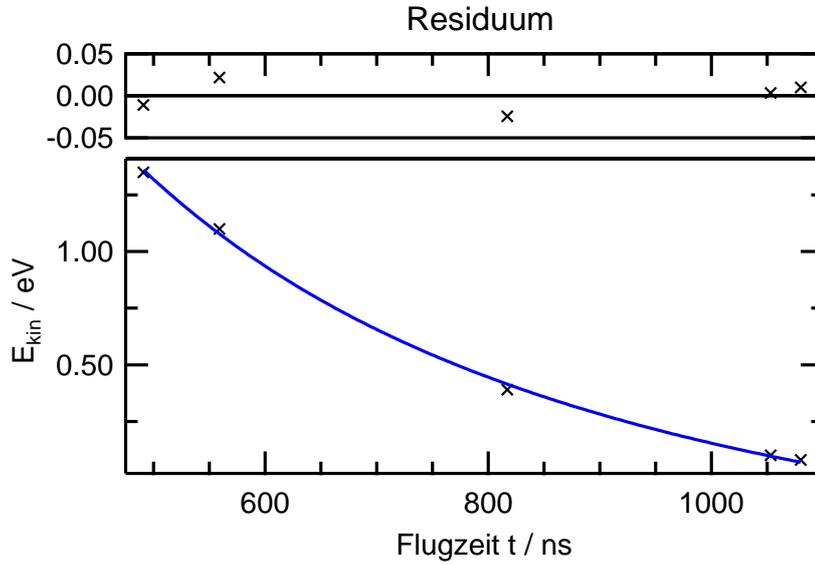


Abbildung 4.11: Durch Gl. 4.12 angepasste Kurve zur Kalibrierung des Elektronenspektrometers, mit den Parametern l , t_0 und E_0 . Der von den Elektronen zurückgelegte Weg im Spektrometer wird bei $l = 0,712$ m festgesetzt. Es ergeben sich die Parameter $t_0 = (361 \pm 25)$ ns und $E_0 = -0,62 \pm 0,08$ eV.

	A	B	C	D	E	F
Ion	Na ⁺	Na ₂ ⁺	NO ⁺	K ⁺	Na ⁺	Na ₂ ⁺
$t_{\text{ion}}/\mu\text{s}$	1080	<i>n. z.</i>	1053	817	559	491
IE/eV	–	–	9,26	(4,34)	5,14	4,89
mögliche Ionisationsschritte	$\begin{cases} b + 2 \cdot r \\ 2 \cdot r + b \end{cases}$	$\begin{cases} b + 2 \cdot r \\ 2 \cdot r + b \end{cases}$	$\begin{cases} 3 \cdot b \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} r + b \\ - \end{cases}$	$\begin{cases} 2 \cdot b \\ 2 \cdot r + b \end{cases}$	$\begin{cases} b + 2 \cdot r \\ 2 \cdot r + b \end{cases}$
E_{kin}/eV	0,08	–	0,10	0,39	1,10	1,35

n. z.: in der Kalibrierung nicht zugeordnet

Tabelle 4.4: Die für die Kalibrierung verwendeten Flugzeiten t_e und kinetische Energien E_{kin} des Elektrons bei $\Delta t = 85$ fs sind in dieser Tabelle zusammengestellt. Die möglichen Ionisationsschritte werden mit folgender Nomenklatur bezeichnet: r steht für ein Photon mit 1,56 eV, b für ein Photon 3,12 eV, IE bezeichnet die Ionisierungsenergie des Kanals. Die Ionisationsenergien der Kanäle C bis F sind dem NIST Webbook of Chemistry [LMa13, LMa13b, LMa13c, LMa13d] entnommen. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.

von Gl. 4.12 benötigt. Jedem Intervall auf der Zeitachse wird der Einfachheit halber genau ein Energieintervall zugeordnet, auch wenn rechnerisch die Zählrate eines Intervalls auf zwei Energieintervalle verteilt werden müsste. Darauf kann verzichtet werden, da bei der gewählten Einteilung ein Intervall auf der Energieachse immer einige Intervalle auf der Zeitachse umfasst.

Durch das monoenergetische Elektronensignal von Kalium kann das Elektronenspektrometer charakterisiert werden. Durch die Breite des Signals lässt sich die Energieauflösung untersuchen. Die mittlere Energie des Signals zeigt, ob während der Messungen wechselnde störende Felder vorhanden sind. Die mittlere Energie des Signals wird mit

$$\bar{E} = \left(\sum_i E_i \cdot S_i \right) / \sum_i S_i \quad (4.17)$$

berechnet. Dabei bezeichnet S_i die Zahl der Elektronen im Energieintervall E_i . Die Wurzel der Varianz \sqrt{V} des Elektronensignals liefert ein Maß für die Breite des Signals. Die Varianz wird durch

$$V = \left(\sum_i (E_i - \bar{E})^2 \cdot S_i \right) / \sum_i S_i \quad (4.18)$$

ermittelt. Bei der Auswertung der Kaliumspektren zeigt sich, dass die mittlere Energie \bar{E}_K im Bereich 0,15 eV – 0,55 eV des Signals über die Messungen schwankte. Offenbar ändert sich ein elektrisches Feld im Spektrometer mit einer Zeitskala von einigen Stunden um den Betrag δ . Deshalb werden alle im folgenden gezeigten Koinzidenzspektren um den Betrag δ korrigiert,

$$\bar{E}_K = \bar{E}_{K,M} + \delta, \quad (4.19)$$

wobei $\bar{E}_{K,M}$ den Durchschnittswert des Mittelwertes einer Messung \bar{E}_K ist. Die Werte für δ sind in Tab. 4.3 für die einzelnen Messungen aufgeführt. Die Energiekorrektur δ für das Einfarbenspektrum $\lambda_0 = 498$ nm und das Pump-Probe-Spektrum $\Delta t = -245$ fs wurden aus der Flanke des Na^+ -Signals bei 1,1 eV bestimmt.

Während der Messungen änderte sich damit auch die Breite des Signals \sqrt{V} . In der gegenwärtigen Konfiguration des Spektrometers liegt die Energieauflösung für Elektronen mit der kinetischen Energie von 0,3 eV bei 0,08 eV bis 0,14 eV. Damit besitzt das Koinzidenzspektrometer ein gutes Auflösungsvermögen, und ist geeignet die Dynamik der Elektronenspektren von Natrium-Wasserclustern zu beobachten.

Die veränderlichen elektrischen Felder könnten durch die Attraktorelektrode verursacht worden sein, welche aus Kupfer besteht. Da die Oberfläche

der Kupferelektrode oxidierte und damit an Leitfähigkeit einbüßte, könnten Elektronen oder Ionen die Oberfläche der Elektrode aufgeladen haben. Durch den Austausch der Elektrode durch eine aus Stahl könnten die Felder in Zukunft reduziert werden.

Da elektrische Felder im Koinzidenzspektrometer geschaltet werden müssen und damit das MCP-Signal stören, kann die Datenaquisition der Messkarte aufgrund der Oszillation nach dem Start der Messkarte erst nach einer Zeit $t = 450$ ns beginnen. Dies entspricht einer maximal detektierbaren Elektronenenergie von 1,6 eV. Werden Messungen mit einem Gas durchgeführt, welches ohne Düse in die Vakuumkammer eingelassen wird, kann das Abzugsfeld auch nach der Detektion der Elektronen angeschaltet werden. Damit können ohne Umstände größere Elektronenenergien gemessen werden. Dieses einfache Detektionsschema ist Experimenten mit Clustern nicht verwendbar, da die Moleküle im Molekularstrahl über eine große (mittlere) Eigengeschwindigkeit verfügen und bei einem zu späten Schaltzeitpunkt die Interaktionszone verlassen. Der Energiebereich bis 1,6 eV reicht für die Messungen an Natrium-Wasserclustern völlig aus. Somit ist das Spektrometer für die Messungen gut geeignet.

Ein Elektronenspektrum einer Clustergröße enthält typischerweise 100 bis 450 Elektronen. Durch das geringe Hintergrundsignal aufgrund der niedrigen Dunkelzählrate des Detektors und den geringen Anteil der falschen Koinzidenzen sind die Spektren trotz der geringen Elektronenzahl aussagekräftig. Als Beispiel sei das K^+ -Spektrum genannt. Um den Zählratenfehler aufgrund der Poissonstatistik gering zu halten, ist eine Breite der Energieintervalle von unter 0,1 eV günstig. Da jedoch das Elektronensignal durchaus Strukturen in dieser Größenordnung enthält, wird eine feinere Intervalleinteilung von 0,01 eV gewählt und das Elektronensignal mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 0,045 eV gefaltet. Somit kann zugleich die Energieauflösung der Spektren erhalten bleiben als auch der sichtbare statistische Fehler gering gehalten werden, damit die Struktur der Spektren erkennbar bleibt. In den Spektren wird für das Maximum des Elektronensignals S_t eine Abschätzung des Fehlers nach Poissonstatistik $\sqrt{S_t}$ dargestellt. Er wird aus einem Histogramm mit gröberer Intervalleinteilung von 0,05 eV Klassenbreite als relativer Fehler berechnet und mit dem Wert des Maximums multipliziert. Der Fehler ist im Histogramm durch einen Fehlerbalken gekennzeichnet.

4.2.5 Zeitaufgelöste Elektronenspektren ohne Massenselektion

Da die Messung eines Koinzidenzspektrums zeitaufwändig ist, werden zuerst einfache, nicht massenselektierte Elektronenspektren bei variiertem Impulsabstand gemessen. Anhand dieses Spektrums wurden Impulsabstände Δt gewählt, bei denen Koinzidenzspektren aufgenommen wurden. Die über Δt aufgetragenen Elektronenspektren sind in der Abb. 4.12 dargestellt. Es sind zwei Anteile in den Elektronenspektren zu erkennen: ein kurzlebiger Anteil bei Δt von etwa -50 bis 100 fs mit einem Maximum bei einer kinetischen Energie von 0,8 eV. Es ist ein zweiter langlebiger Anteil langsamer Elektronen mit einem Maximum bei etwa 0,1 eV zu erkennen.

Wird die Differenz zwischen Ionisationspotenzial und Photonenenergie $3 \cdot 1,56 \text{ eV} - \text{IP}$ gebildet, in Tab. A.1 als E_{max} bezeichnet, so lässt sich das

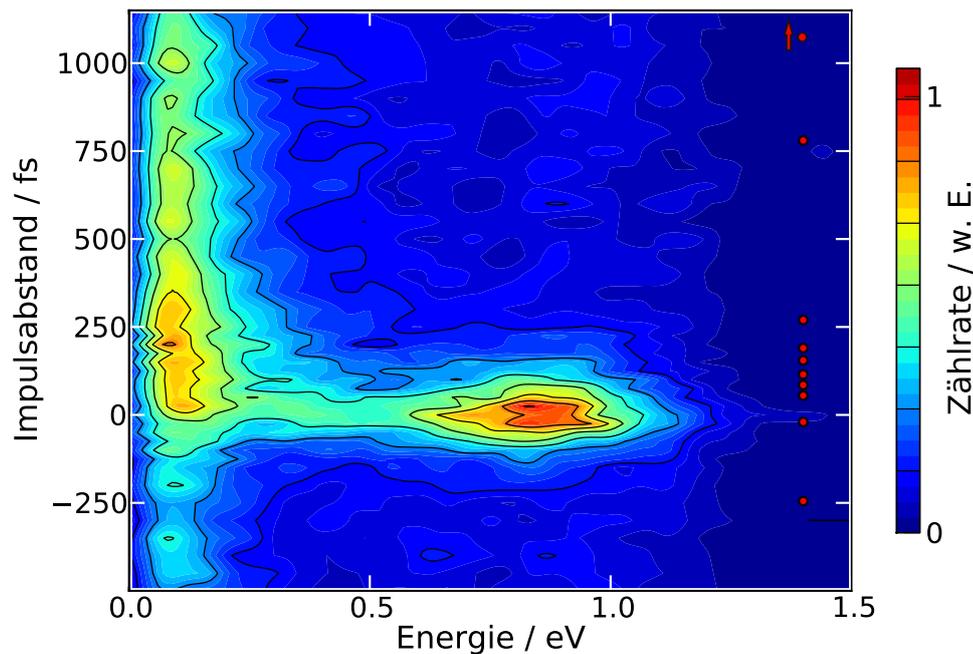


Abbildung 4.12: Dynamik des Elektronensignals von Natrium-Wasserclustern, abhängig vom Impulsabstand Δt von Pump- und Probeimpuls aufgetragen. Die Flugzeiten sind entsprechend Abb. 4.2.4 in Energien umgerechnet, das jeweilige Elektronensignal ist durch Faltung mit einer Gaußfunktion von 0,075 eV geglättet. Für die Elektronenenergien unter 0,1 eV ist für alle gemessenen Impulsabstände Signal sichtbar. Die Verzögerungszeiten, an denen Koinzidenzspektren gemessen wurden, sind mit einem roten Kreis markiert.

Spektrum auf den ersten Blick einfach erklären. Natrium-Wasser-Monomer und Dimer haben langlebige angeregte Zustände und eine große Bindungsenergie des Elektrons. Somit könnten die niederenergetischen Elektronen von diesen Clustergrößen stammen, die Elektronen mit größerer kinetischer Energie von größeren Clustern. Darüber Aufschluss geben können Koinzidenzspektren, welche bei den zehn ausgewählten Impulsabständen gemessen wurden. Die Verzögerungszeiten Δt sind in der ersten Spalte von Tab. 4.3 als Werte aufgeführt und in der Abbildung durch einen roten Punkt markiert. Zusätzlich wurden zwei Koinzidenzspektren für die Ionisation von Clustern mit Einfarbensignalen bei Wellenlängen 398 nm und 795 nm aufgenommen.

4.2.6 Größenselektierte Elektronenspektren kleiner Cluster

Ein Vergleich der neu gemessenen zeitaufgelösten Elektronenspektren mit den Absorptionsspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ [SBS03, Bob01] bietet sich an. In Abb. 4.13 sind für die Clustergrößen eins bis drei unten die Elektronenspektren bei einem Impulsabstand von 55 fs zusammen mit den Absorptionsspektren oben in der Abbildung aufgetragen. Wie zu erwarten, zeigt das Elektronenspektrum des Monomers eine schmale Verteilung, genau wie das Absorptionsspektrum auch. Die Elektronen- und Absorptionsspektren der größeren Cluster ist im Vergleich zum Monomer deutlich verbreitert. Das geht mit der für größere Cluster sinkenden Lebensdauer des \tilde{A} -Zustandes einher, die im Abschnitt 4.1, Abb. 4.4 gezeigt wurde. Die Ursachen der Verbreiterung werden nun exemplarisch am Beispiel des Dimers diskutiert: Es existieren für das Dimer zwei Isomere A und B mit deutlich unterschiedlicher Geometrie [SBS03, HDa09], die Energien der angeregten Zustände p_x , p_y und p_z sind in der Abbildung der Absorptionsspektren durch vertikale orange gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Anregungsenergien liegen für die drei angeregten Zustände pro Isomer jeweils um bis zu 0,3 eV auseinander. Die Halbwertsbreite des Absorptionsspektrums (0,5 eV) ähnelt der des Elektronenspektrums (0,6 eV). In Abb. 4.20 werden die Elektronenspektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten Δt gezeigt. Bei den Zeiten 40 bis 145 fs sind deutlich zwei Komponenten bei den kinetischen Energien 0,3 und 0,65 eV erkennbar. Auch die berechneten Übergangsenergien der beiden Isomere weichen für die Orbitale in den drei Raumrichtungen um jeweils 0,2 eV voneinander ab. Dies ist mit dem gemessenen Abstand der beiden Strukturmerkmale im Elektronenspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ durchaus vereinbar.

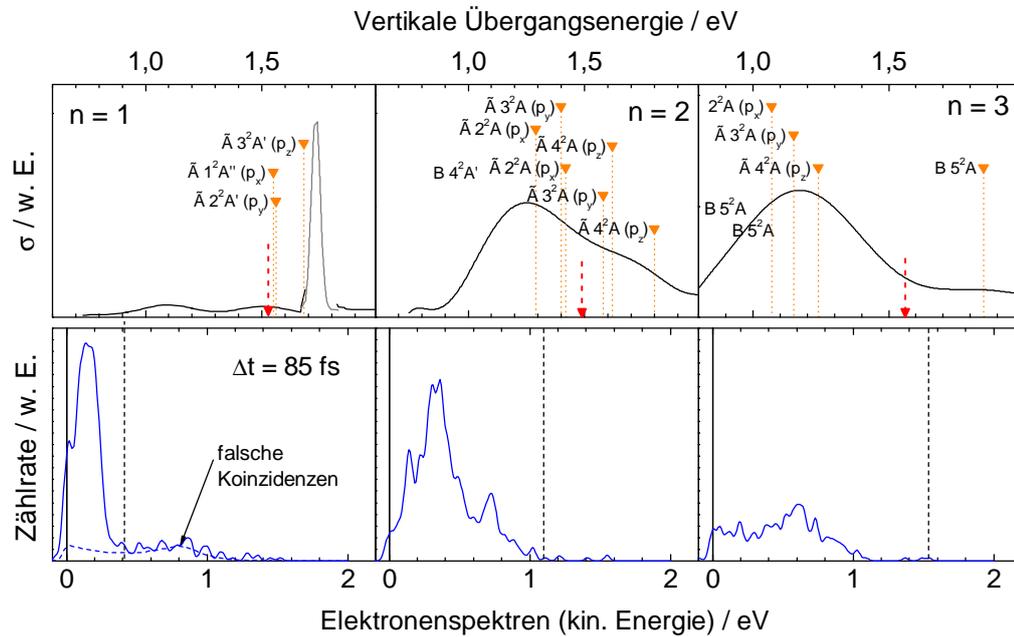


Abbildung 4.13: Absorptions- und Elektronenspektren der Clustergrößen 1 bis 3 bei $\Delta t = 85$ fs. *Oben:* Die Absorptionsspektren der \tilde{A} -Banden wurden während der Dissertation von Ch. Bobbert gemessen [Bob01, SBS03]. Das Maximum der Absorption des Monomers konnte mit dem durchstimmbaren Lasersystem nicht gemessen werden, dessen vermutete Lage ist grau gekennzeichnet. Durch orange Dreiecke sind vertikalen Übergangsenergien der ersten vier angeregten Zustände bezeichnet, welche von Hashimoto und Daigoku [HDa09] berechnet wurden. Für $n = 2$ wurden diese für zwei Isomere (A und B) berechnet. Jeweils ein roter Pfeil zeigt die Anregungsenergie des Pumpimpulses. *Unten:* In diesen Graphen sind Elektronenspektren über der kinetischen Energie E_{kin} aufgetragen dargestellt. Mit einer gestrichelten Linie ist die maximal zu erwartende kinetische Energie der Elektronen $E_{\text{max}} = 3 \cdot 1,56 \text{ eV} - \text{IP}$ gekennzeichnet. Das Elektronenspektrum des Monomers ist schmal. Die bei höheren Energien sichtbaren Elektronen sind durch falsche Koinzidenzen zu erklären. Deren zu erwartende Verteilung – ein skaliertes Spektrum aller eintreffenden Elektronen – ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Das Elektronenspektrum des Trimers hat eine wesentlich größere Breite als das der beiden kleineren Cluster. Es zeigt Merkmale, welche in Spektren der größeren Cluster sichtbar sind: Die Elektronenverteilung ist deutlich breiter, die Struktur zeigt kein so stark ausgeprägtes Maximum. Interessanterweise ist auch bei niedrigen kinetischen Energien Signal vorhanden. Die Breite der Elektronenverteilung ist gegenüber dem Dimer geringfügig auf

0,8 eV angewachsen. Während für das Dimer argumentiert werden kann, dass die Breite des Absorptionsspektrums, bzw. des Elektronenspektrums auf die unterschiedlichen Energieniveaus der angeregten Zustände bzw. auf die Überlagerung von Elektronensignal verschiedener Isomere zurückzuführen ist, liegen die angeregten Zustände der Trimer-Isomere energetisch nahe beieinander. Somit wird die Breite des Elektronenspektrums anders verursacht, vermutlich durch den Konversionsprozess. Wie in Abb. 4.13 oben gezeigt wird, liegt die Anregungsenergie des Laserimpulses (roter Pfeil) für das Trimer höher als das Maximum der Absorption. Dies gilt auch für die Clustergrößen 4 bis mindestens 12. Für Clustergrößen über zwölf sind keine Absorptionsspektren gemessen worden.

Eine Veränderung der Verzögerung von Pump- und Probeimpuls Δt sollte die unterschiedlichen Lebensdauern der angeregten Zustände der drei kleinsten Cluster widerspiegeln. In Abb. 4.14 sind die Elektronenspektren der Clustergrößen eins bis drei für zehn Verzögerungszeiten dargestellt. Das Monomer zeigt ein Signal, welches für alle positiven Verzögerungszeiten beinahe unverändert bleibt. Das Dimer hingegen zeigt ein deutlich anderes Verhalten. Der Anteil der Elektronen mit kinetischen Energien kleiner 0,5 eV nimmt mit größeren Impulsabständen leicht ab. Es existiert ein ausgeprägtes Maximum des Signals, welches für alle positiven Impulsverzögerungen Δt seine Position von 0,3 eV beibehält. Das Signal der schnelleren Elektronen ist deutlich strukturierter und ist zu einer Zeit $\Delta t = 190$ fs fast völlig verschwunden. Ob die unterschiedlichen Dynamiken im Elektronensignal durch zwei Isomere mit stark unterschiedlichen Konversionszeiten des angeregten Zustands verursacht werden oder die Signatur von zwei parallel stattfindenden Prozessen im Cluster sind, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Für das Trimer ist bei einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 400 fs (siehe Abschnitt 4.1) die Konversionsrate deutlich höher als bei den kleineren Clustern. In der Tat zeigt das Elektronensignal Charakteristiken, welche auch bei allen größeren Clustern sichtbar sind. Auch bei dieser Clustergröße sind in der Dynamik zwei Anteile zu unterscheiden: Elektronen mit geringer kinetischer Energie mit einem langsamen Zeitverhalten und Elektronen höherer Energie mit einem schnelleren Zeitverhalten. Die Form der Einhüllenden des Signals wechselt von rechteckiger Form bei 55 fs zu einer eher gaußförmigen Struktur bei größeren Zeiten. Zudem sind im Signal Unterstrukturen zu erkennen. Obwohl aufgrund der geringen Anzahl von Elektronen pro Spektrum die statistischen Fluktuationen nicht klein sind, sind bei den Zeiten 55, 85 und 270 fs Strukturen zu erkennen. Diese haben eine größere Amplitude als der abgeschätzte statistische Fehler, der durch einen

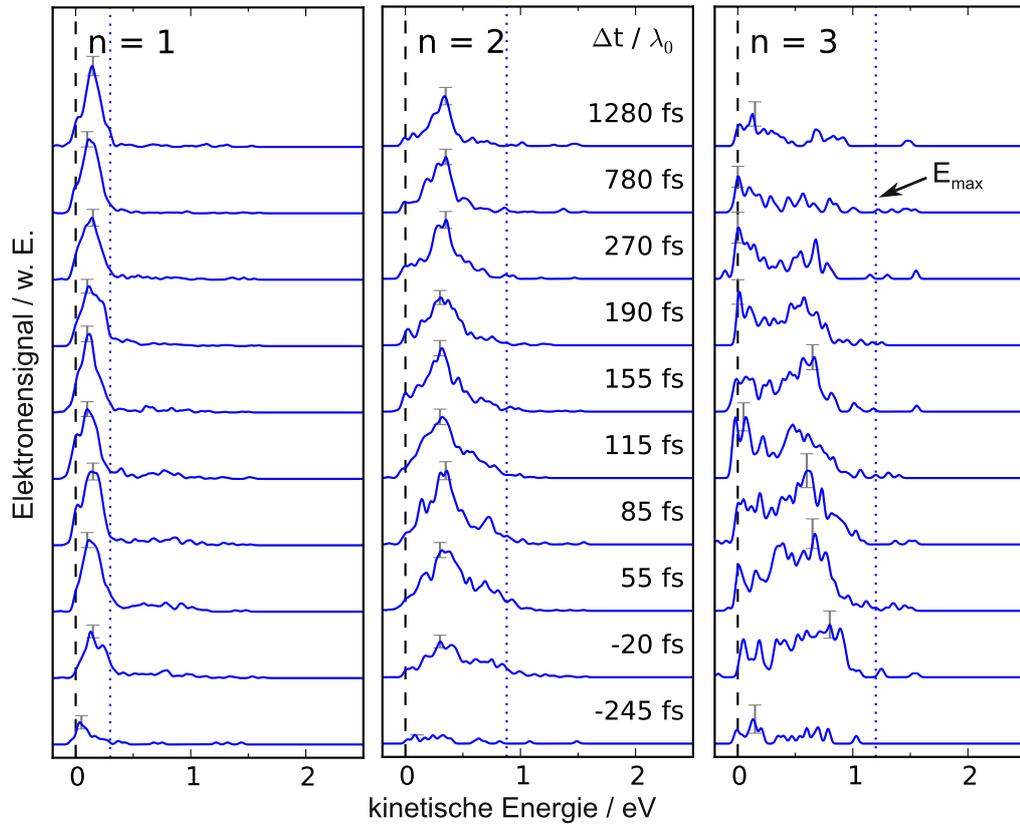


Abbildung 4.14: Dynamik der Elektronenspektren der Clustergrößen 1 bis 3 bei variiertem Abstand der Laserimpulse. Die Einfarbensignale werden in Abb. 4.20 gezeigt. Die Dynamik des Di- und Trimers ist jeweils langlebig. Das Trimer hingegen zeigt zwei unterschiedliche Dynamiken: einen langlebigen Anteil bei kleinen Elektronenenergien und einen schneller abnehmenden Anteil mit einem Maximum bei etwa 0,6 eV. Interessant ist die ausgeprägte Struktur dieses Anteils im Elektronenspektrum bei $\Delta t = 270$ fs. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.

Fehlerbalken angezeigt ist. Bei 270 fs Impulsabstand ist eine regelmäßige Struktur mit dem Abstand ΔE kleiner 0,2 eV sichtbar.

Der Ansatzpunkt des Elektronensignals wird in dieser Arbeit als lineare Extrapolation der rechten Flanke des Elektronensignals auf die x-Achse definiert. Die maximal mögliche Elektronenenergie E_{\max} lässt sich aus der Differenz der Photonenenergie und dem (Einfarben-)Ionisationspotential des Clusters berechnen, diese ist in der Abb. 4.14 durch eine gepunktete blaue Linie gekennzeichnet.

Während der Ansatzpunkt für das Monomer nahe E_{\max} liegt, befindet

er sich für das Trimer mit 1 eV darunter. Im Dimer ist die Bestimmung des Ansatzpunkts schwierig, da bei Verzögerungszeiten ≥ 780 fs nur eine geringer Anteil schneller Elektronen sichtbar ist.⁷ Der Ansatzpunkt von Di- und Trimer ist nicht deutlich von der Impulsverzögerung abhängig, jedoch nimmt die Amplitude des Signals der schnellen Elektronen ab. Für alle größeren Cluster (siehe dazu Abb. 4.20) verbleibt der Ansatzpunkt trotz des niedrigeren Ionisationspotentials der Cluster bei 1 eV, die Differenz wird mit etwa 0,5 eV größer. Da die Anregung mit einer Photonenenergie vom 1,56 eV, wie in Abb. 4.13 gezeigt, in den energetisch höher liegenden Anteil der \tilde{A} -Bande erfolgt, lässt sich die Energiedifferenz durch eine teilweise Umwandlung der Anregungsenergie in Vibrationsenergie der Solvatmoleküle erklären. Diese Umwandlung muss sehr schnell stattfinden, da auch für den Impulsabstand $\Delta t = -20$ fs – noch innerhalb der Kreuzkorrelation der beiden Laserimpulse – kein Unterschied im Ansatz des Elektronensignals festzustellen ist.

Alle Cluster, welche größer als das Trimer sind, zeigen in den Elektronenspektren zwei mehr oder weniger getrennte Anteile – einen nieder- und einen höherenergetischen. Um die Spektren auszuwerten, wird – ein wenig willkürlich – die Grenze bei 0,35 eV festgesetzt. Im Folgenden werden zwei Anteile im Elektronensignal betrachtet: die langsamen Elektronen mit $E < 0,35$ eV und die schnelleren mit $E \geq 0,35$ eV. In Abb. 4.15 oben werden die Anteile der Elektronenspektren bei $\Delta t = 85$ fs gezeigt. Um die Dynamik zu quantifizieren werden die Elektronensignale im jeweiligen Energieintervall A für die langsamen und Intervall B für die schnellen Elektronen aufsummiert und über Δt aufgetragen. Das summierte Signal ist in der Abbildung mittig für die selben Clustergrößen dargestellt. Zusätzlich ist in schwarz das summierte Signal aus denselben Energieintervallen aus dem gesamten Signal aller Elektronen am Detektor (Abb. 4.12) aufgetragen. Das Signal der schnellen Elektronen zeigt analog zu den Ionensignalen ein ausgeprägtes Maximum bei 90 bis 130 fs für $n = 4$ und 5. Ein direkter Vergleich von Koinzidenzelektronensignal der schnellen Elektronen und den angepassten Kurven für das Ionensignal entsprechend Abschnitt 4.1 zeigt einen unterschiedlichen Verlauf der Signale. Deshalb sind die Ionensignale in der Abbildung nicht dargestellt – für die später gezeigte Clustergröße $n = 9$ stimmen Elektronen- und Ionensignal hingegen sehr gut überein. Da während der Koinzidenzmessungen die Clusterquelle bei niedrigen Temperaturen und mit koexpandierendem Heliumgas betrieben wurde, lassen sich die Unterschiede

⁷ Ein Vergleich mit dem Signal des Monomers und Tab. 4.3 zeigt, dass die schnellen Elektronen nicht allein durch falsche Koinzidenzen zu erklären sind

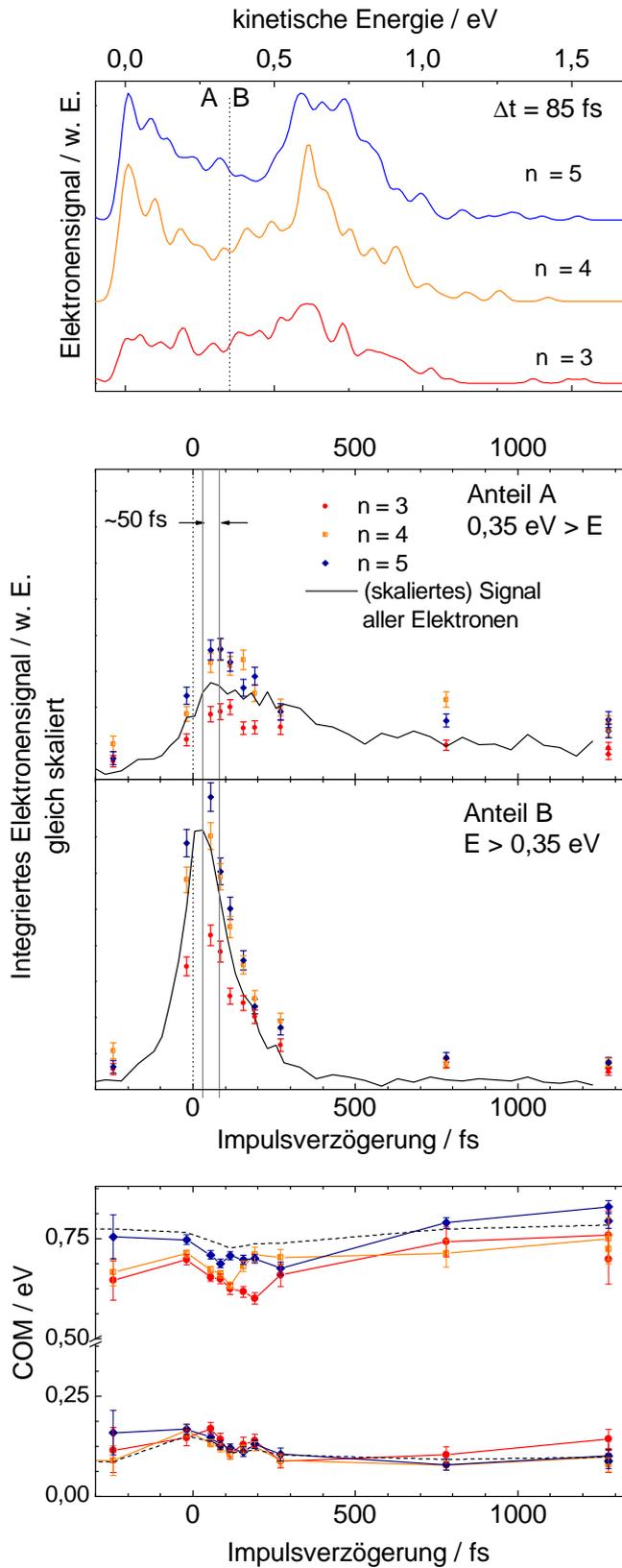


Abbildung 4.15: Dynamik der Elektronenspektren, für die Clustergrößen $n = 3, 4$ und 5 , getrennt für die Elektronen mit Energien $0,35 \text{ eV}$ (Anteil A) und $E < 0,35 \text{ eV}$ (Anteil B) ausgewertet.

Oben: Elektronenspektren bei $\Delta t = 85 \text{ fs}$. Die Anteile A und B sind im Bild gekennzeichnet.

Mitte: Zählrate über dem Impulsabstand aufgetragen. Der Anteil A der Elektronen zeigt einen kurzlebigen und langlebigen Anteil. Das Maximum des kurzlebigen Anteils A ist gegenüber dem Maximum der höherenergetischen Elektronen verschoben, die durchgezogenen vertikalen Linien markieren einen Abstand von 50 fs . Mit einer schwarzen Linie werden vergleichbare Bereiche des in Abb. 4.12 gezeigten Elektronenspektrums dargestellt. Die Abbildungen oben und unten sind jeweils gleich skaliert.

Unten: Mittelwert der kinetischen Energie \bar{E} für die Anteile A und B, sowie des gesamten Elektronensignals, schwarz gestrichelt dargestellt. Der experimentelle Fehler des mittleren Energie wurde durch die Bootstrap-Methode bestimmt, welche im Text erläutert wird.

der Signale durch Isomere mit verschiedenen Lebensdauern des angeregten Zustandes erklären. Die Isomere sind in den Clusterverteilungen abhängig von den Quellbedingungen verschieden stark vertreten.

Das Signal der langsamen Elektronen ist bei $\Delta t = 20$ fs – wenn beide Laserimpulse sich noch zeitlich überlappen – erheblich geringer als bei den folgenden Messpunkten bei größerem Δt . Das deutet darauf hin, dass dieses Signal von zwei Clusterpopulationen stammt. Ein Teil der Population weist im angeregten Zustand offenbar eine geringe Zerfallsrate und eine hohe Ionisierungsenergie auf. Der kurzlebige Anteil langsamer Elektronen könnte von Clustern stammen, welche während des Konversionsprozess ionisiert werden. Für diese Cluster müsste einerseits die Ionisierungsenergie größer werden (diese ändert sich von 2,4 auf etwa 3 eV). Damit darf die Energiedifferenz der Potenzialkurve, auf der die interne Konversion stattfindet, zu der ionischen Potenzialkurve nicht stark ansteigen. Zudem muss die Franck-Condon-Wahrscheinlichkeit für eine vertikale Ionisation hinreichend groß sein.

In Abb. 4.15 unten ist der Schwerpunkt des Elektronensignals für die Elektronen geringerer bzw. höherer kinetischer Energien gezeigt, abhängig von Δt . Der experimentelle Fehler wurde mittels des Bootstrap-Algorithmus ermittelt. Der Bootstrap-Algorithmus ist nach dem englischen Satz von “to pull yourself up by your bootstraps” benannt [Efr79, Pre99]. Das Verfahren ermöglicht das Maß der statistischen Fluktuationen einer einmalig gemessenen Zufallsgröße unbekannter Verteilung für den Mittelwert und weitere abgeleitete Parameter abzuschätzen. Es beruht darauf aus der Menge der Ankunftsereignisse der Elektronen $\{t_i\}$ bzw. gemessenen Elektronenenergien $\{E(t_i)\}$ Ereignisse zu ziehen (eine Ziehung mit Zurücklegen). Auf diese Weise wird eine neue Elektronenverteilung erzeugt, aus welcher die abgeleiteten Größen neu berechnet werden. Dieser Prozess wird 100 Mal wiederholt und so Verteilung und Konfidenzintervalle der Größen bestimmt.

Der Schwerpunkt der Elektronenenergie ändert sich während des Konversionsprozesses nur wenig und bewegt sich in einem relativ kleinen Intervall von 0,1 eV um den Mittelwert herum. In den Elektronenspektren des Quadrumers und Pentamers ist zudem (Abb. 4.20) für alle Impulsabstände größer 55 fs ein deutliches Minimum bei $E_{\text{kin}} \approx 0,3$ eV zu erkennen. Somit wird während des Konversionsprozesses keine kontinuierliche Verschiebung der Elektronenenergien von 0,7 auf 0,1 eV sichtbar, der Übergang muss ohne einen Zwischenschritt erfolgen. Das deutet darauf hin, dass sich eine schwächer gebundene Population von Elektronen in eine stärker gebundene umwandelt.

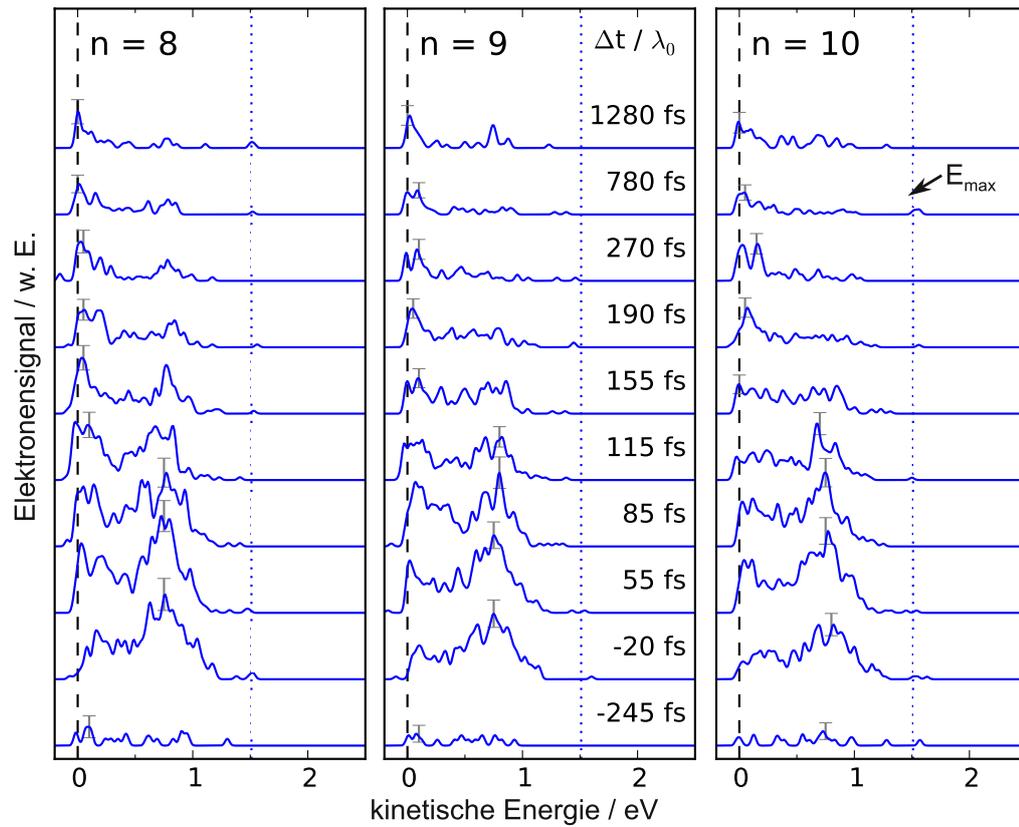


Abbildung 4.16: Dynamik der Elektronenspektren der Clustergrößen 8 bis 10 bei variiertem Abstand der Laserimpulse. Die Einfarbensignale werden in Abb. 4.21 gezeigt. Die Anteile des Signals von langsamen und schnellen Elektronen der drei angeregten Cluster zeigen grundsätzlich ein recht ähnliches Zeitverhalten. Siehe dazu auch das zeitabhängige integrierte Elektronensignal in Abb. 4.17. Die einzelnen Spektren unterscheiden sich in ihrer Unterstruktur deutlich, beispielsweise ist bei 0,4 eV für $n = 8$ durchweg weniger Signal vorhanden als bei $n = 9$ und 10. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben.

4.2.7 Die Clustergrößen acht, neun und zehn

Analog zu den kleineren Clustern lassen sich auch in Elektronensignalen größerer Cluster zwei Anteile in den Spektren identifizieren. Als Beispiel wird in Abb. 4.17 die Auswertung für die Clustergrößen acht, neun und zehn dargestellt. In den gemessenen Lebensdauern der Natrium-Wassercluster war zwischen den Größen neun und zehn ein leichter Anstieg sichtbar, wie in Abb. 4.4 gezeigt wurde. Grundsätzlich zeigt die Einhüllende der Elektronenspektren für alle drei Clustergrößen ein ähnliches Verhalten.

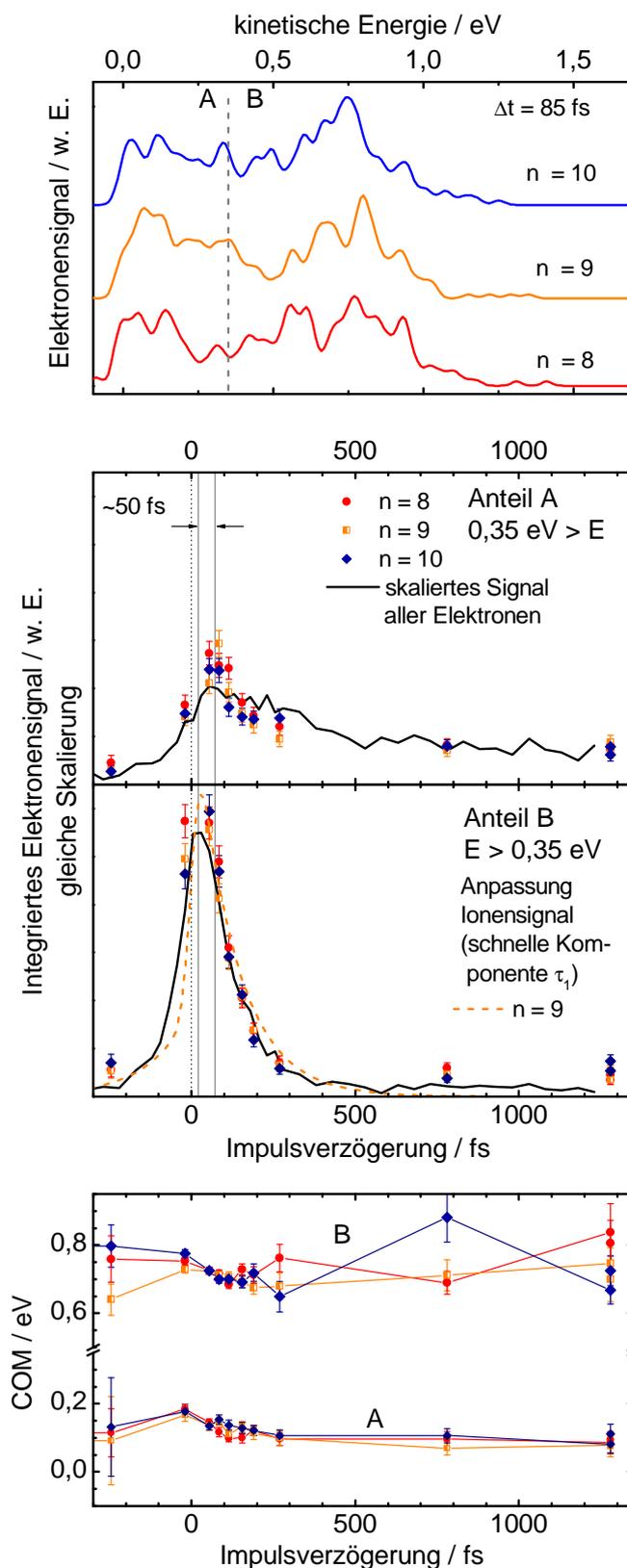
Abbildung 4.17:

Dynamik der Elektronen, für die Clustergrößen $n = 8, 9, 10$.

Oben: Elektronenspektren bei $\Delta t = 85$ fs. Es werden in den weiteren Grafiken die Elektronen mit $E < 0,35$ eV (Anteil A) und $E > 0,35$ eV (Anteil B) getrennt betrachtet.

Mitte: Zählrate der niederenergetischen (A) und höherenergetischen (B) Elektronen über dem Impulsabstand aufgetragen. Der Anteil A der Elektronen zeigt einen kurzlebigen und langlebigen Anteil. Das Maximum des kurzlebigen Anteils A ist gegenüber dem Maximum der höherenergetischen Elektronen um etwa 50 fs verschoben. Als Hilfe für die Zuordnung der Signale wird jeweils mit einer schwarzen Linie das Gesamtelektronenspektrum aus Abb. 4.12, über die Energiebereiche A und B integriert, dargestellt.

Unten: Schwerpunkt der Elektronenspektren für die Anteile A und B.

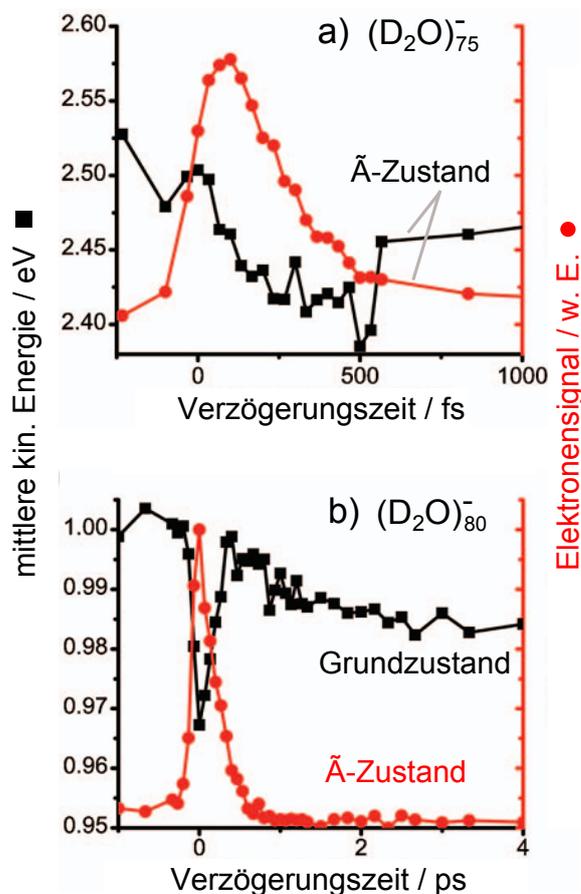


In den Elektronenspektrum des $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_9$ -Clusters, das in Abb. 4.16 und in Abb. 4.17 oben gezeigt wird, ist bei einer Verzögerung der Laserimpulse von 85 fs eine markante Struktur im Signal der schnellen Elektronen zu sehen. Die Struktur ist bei den benachbarten Clustergrößen nicht so deutlich zu finden. Das aufsummierte Signal für die Anteile A und B wird in Abb. 4.17 mittig gezeigt. Das summierte Signal des Anteils B stimmt sowohl mit dem skalierten Gesamtelektronensignal überein, als auch mit den angepassten Ionensignalen für die Lebensdauer τ_1 aus Abschnitt 4.1. Das Maximum der langsamen Elektronen (A) ist deutlich ausgeprägt, die Halbwertsbreite des Signals ist im Vergleich zu den Clustergrößen drei bis fünf deutlich geringer. Der Abstand der Maxima der beiden Elektronenanteile beträgt etwa 50 fs. Somit kann auch bei den Clustergrößen acht bis zehn vermutet werden, dass der interne Konversionsprozess im Signal der langsamen Elektronen sichtbar wird. Auffällig sind unterschiedliche Zählraten der Cluster um das jeweilige Maximum herum, für einen Impulsabstand von 85 fs ist die Zählrate der langsamen Elektronen deutlich erhöht und bei den schnellen Elektronen deutlich erniedrigt. Für die übrigen Bereiche sind die Unterschiede der Zählraten nicht signifikant. In der Abbildung unten sind wiederum die Schwerpunkte der beiden Anteile am Elektronenspektrum über Δt aufgetragen. Deren Werte unterscheiden sich für die Clustergrößen nur wenig. Der Schwerpunkt bleibt für die schnellen Elektronen bei knapp 0,7 eV kinetischer Energie, der Schwerpunkt der langsamen Elektronen sinkt von 0,17 auf 0,05 eV ab. Somit liefern die Mittelwerte der Energien keinen deutlichen Hinweis auf den Ablauf der internen Konversion. Im Verhalten der einzelnen Clustergrößen und Isomere kann es durchaus deutliche Unterschiede geben, welche die Interpretation der Daten erschweren.

4.2.8 Vergleich mit der Dynamik von Wassercluster-Anionen

Es bietet sich ein Vergleich der Ergebnisse mit den Arbeiten in der Gruppe von Neumark an, da in dieser Gruppe Photoelektronenspektren von negativ geladenen Wasserclustern gemessen wurden. Ein direkter Vergleich von Elektronenspektren von Clustern gleicher Größe ist nicht möglich, da zum einen die Lebensdauern im gemessenen Größenbereich sich stark unterscheiden, und zum anderen bei kleinen $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern Autodetachment des Elektrons im angeregten Zustand stattfindet. Eine mit den Koinzidenzmessungen in dieser Arbeit vergleichbare Messung wurde von Griffin et al. [GYE09] durchgeführt. Diese bestimmten jeweils die Dynamik und die mittlere kinetische Energie

Abbildung 4.18: Dynamik der Photoelektronenspektren von $(D_2O)_n^-$, entnommen aus der Arbeit von Griffin et al. [GYE09]. Es werden für die Clustergrößen a) $n = 75$ und b) 80 die integrierte Zählrate des Elektronensignals S , mit roten Kreisen gekennzeichnet, und die mittlere kinetische Energie des Signals \bar{E} , mit schwarzen Quadraten, für Elektronensignale über der Impulsverzögerung Δt aufgetragen. Für den Cluster $n = 75$ ist \bar{E} für den Grundzustand dargestellt; alle anderen Größen beziehen sich auf den angeregten Zustand. Die Zeitachse ist für a) und b) unterschiedlich gewählt. Der elektronisch angeregte Zustand der deuterierten Cluster hat in diesem Größenbereich Lebensdauern von etwa 200 fs, die mittlere kinetische Energie des Grundzustands zeigt einen exponentiellen Abfall mit einer Lebensdauer von 1 ps.



des Elektronensignals des angeregten Zustands (für $n = 75$) und auch des Grundzustands (für $n = 80$). Die Signale von deuterierten Clustern sind in der Abb. 4.18 gezeigt. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen des angeregten Zustands sinkt während des Konversionsprozess um 0,1 eV ab – ein Verhalten, welches auch bei den in Abb. 4.17 gezeigten Spektren sichtbar ist. Die mittlere kinetische Energie der Elektronen aus dem Grundzustand, welche über eine Zeitskala von über vier Pikosekunden dargestellt ist, nimmt ab, während der angeregte Zustand besetzt wird. Nach dessen Zerfall steigt sie wieder an. Die Autoren führen das Verhalten der mittleren kinetischen Ener-

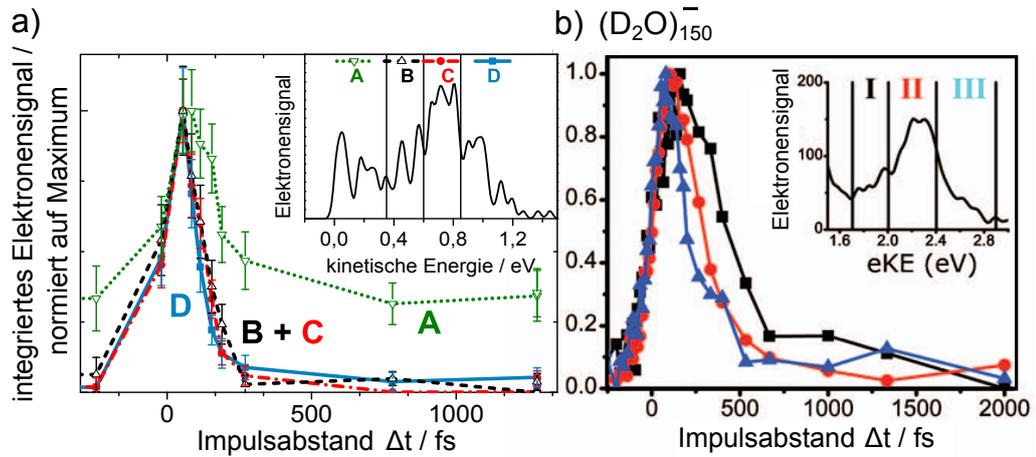


Abbildung 4.19: a) Integriertes Elektronensignal von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ für unterschiedliche Energiebereiche (A, B, C und D) dargestellt. Im Inset sind die Energiebereiche für das Elektronensignal bei $\Delta t = 55$ fs dargestellt. b) zum Vergleich sind analog integrierte Elektronensignale von $(\text{D}_2\text{O})_{150}^-$ dargestellt [GYE09].

gie darauf zurück, dass vorwiegend die Population des Grundzustandes mit geringerer Bindungsenergie angeregt wird, welche nach der $p \rightarrow s$ Relaxation der vibrationsangeregten Clustergeometrie mit einer langen Zeitkonstanten thermalisiert. Sie stellen ferner den Zusammenhang der Relaxation des Grundzustandes mit der in Absorptionsexperimenten beobachteten langen Zeitskala her. In dem vorliegenden Experiment mit Natrium-Wasserclustern kann durch die niedrigere Photonenergie des Probeimpulses die Energetik und Population des Grundzustandes nicht beobachtet werden. Jedoch unterscheidet sich das energetische Verhalten des angeregten Zustandes der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n = 8 - 10$ (Abb. 4.17) nicht wesentlich von dem der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster.

In der Abb. 4.19 b) sind über mehrere Energiebereiche integrierte Elektronensignale für $(\text{D}_2\text{O})_{150}^-$ -Cluster dargestellt. Die Bereiche I, II, und III, über die integriert wurde, sind für ein Elektronenspektrum im Inset dargestellt. Griffin et al. merken an, dass die höherenergetischen Elektronensignale sowohl früher ihr Maximum erreichen als auch früher abfallen als das niederenergetische Signal I. Die Autoren erklären dieses Verhalten durch die Relaxation der Solvathülle um das angeregte Elektron, so dass die mittlere Bindungsenergie der angeregten Elektronen steigt. Wenn auch diese Erklärung gut mit dem Modell zur Erklärung der Transientspektren des solvatisierten Elektrons in Dreimpulsexperimenten entspricht ($s \rightarrow p_{\text{hot}} \rightarrow p_{\text{solv}} \rightarrow s_{\text{hot}} \rightarrow s$, siehe Gl. 3.5), so sind jedoch auch zwei andere Erklärungsansätze möglich. Da

es je Isomer drei angeregte Zustände gibt, könnten diese sich auch ineinander umwandeln, so dass die interne Konversion zum einem großen Teil aus dem niedrigstliegenden p-artigen Zustand stattfindet. Ionisation durch den Probeimpuls kann in allen angeregten Zuständen stattfinden, wenn auch die jeweilige Ionisationswahrscheinlichkeit unbekannt ist. Ob eine Umwandlung der Zustände ineinander in der kurzen Zeit stattfinden kann, ist nicht geklärt [Rit].

4.2.9 Diskussion und Ausblick

Die in diesem Kapitel gezeigten Elektronenspektren konnten erstmals einen Einblick in die Dynamik der elektronischen Zustände von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern während der internen Konversion geben. Dabei konnten Cluster mit einer Größe bis zu zwanzig Wassermolekülen untersucht werden, zudem scheinen bis zu einer Clustergröße von 30 keine großen Veränderungen im Elektronenspektrum aufzutreten.

Um genauere Aussagen treffen zu können, wären Spektren mit einer größeren Anzahl von Elektronen wünschenswert. Die Spektren wurden im Wesentlichen an einem einzigen Messtag aufgenommen. Weitere Messungen waren geplant. Dabei sollten Koinzidenzmessungen mit einer Dauer von vier Stunden pro Spektrum durchgeführt werden, sowie zeitabhängige Elektronen- und Ionenspektren entsprechend Abschnitt 4.1 und Abb. 4.12 mit besserer Statistik. Aufgrund von technischen Problemen mit der Clusterquelle, welche trotz einer Reihe von Versuchen nicht behoben werden konnten, waren diese Messungen jedoch leider nicht möglich. Nach der Messzeit stellte sich heraus, dass die Drehschieberpumpe durch Wasserdampf korrodiert ist und Öl mit hohem Dampfdruck in die Öldiffusionspumpe gelangte. Dieses Öl kontaminierte den Molekularstrahl und führte zu verunreinigten Clustern. Aus Zeitgründen konnte eine Reinigung der Pumpen und weitere Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

Spektren mit mehr Elektronen würden es ermöglichen, eventuell vorhandene Unterstrukturen innerhalb der Einhüllenden des Elektronensignals zu erkennen. In einigen Elektronenspektren bei $\Delta t = 55$ fs und 85 fs lassen sich Indizien darauf finden. Diese könnten durch die Anregung von Vibrationen während des strahlungslosen Konversionsprozesses entstehen. Eine experimentelle Herausforderung ist dabei, dass im Clusterstrahl unterschiedliche Isomere einer Clustergröße vorhanden sind, welche aller Wahrscheinlichkeit nach ein unterschiedliches Konversionsverhalten besitzen. Bei den Cluster-

größen 9 und 20 könnten jedoch weniger Isomere existieren, so dass die Strukturen deutlicher zu sehen sind. Um diese Strukturen bestätigen zu können, müssen die Messungen wiederholt werden.

Die Anregung durch den 795 nm Laserimpuls erfolgt bei den größeren Clustern in höherenergetische Teile der \tilde{A} -Bande, welche vibrationsangeregt sind. Daher wäre es sinnvoll die gleiche Messung mit Photonenenergien von 1 eV zu wiederholen und die Elektronenspektren zu vergleichen. Bei diesen Messungen sollte die maximale kinetische Energie der Elektronen E_{\max} größer sein, wenn der Energieverlust im angeregten Zustand, und nicht im ionischen Zustand auftritt. Zudem wäre es interessant, eine Koinzidenzmessung mit Einphotonenionisation bei 4,7 eV Photonenenergie durchzuführen – und somit einen Vergleich zu den in Abb. 3.5 gezeigten Messungen zu ziehen. Dadurch könnte näher untersucht werden, ob die Ionisationspotenziale mit steigender Clustergröße konstant bleiben und auch in den Elektronenspektren Hinweise auf ein zweites Isomer mit größerer Bindungsenergie zu finden sind, wie von Forck et al. [FDS10] gemessen wurde. Durch Kenntnis der adiabatischen und nicht-adiabatischen Ionisationsenergie können Hinweise auf Umstrukturierungsprozesse während der Ionisation gefunden werden. Insbesondere die postulierten autoionisierenden Rydbergzustände in Natrium-Wasserclustern sollten ihre Signatur im Elektronenspektrum hinterlassen. Wünschenswert wären Koinzidenzspektren von deuterierten Clustern.

Technisch ist eine Halbierung der Messdauer pro Koinzidenzspektrum durch Anpassung der Hochspannungsschalter auf eine Wiederholrate von 1 kHz möglich. Zudem sind Elektronik und das Auswertungsprogramm auf eine Aufzeichnung der Ankunftszeiten aller Ionen und Elektronen pro Laserimpuls vorbereitet. Durch Kovarianz-Zuordnung (engl. covariance mapping) der aufgezeichneten Signale können Koinzidenzspektren bei mehr als einem Ionisationsereignis pro Laserimpuls aufgenommen werden, wie Frasinski et al. es für Photoelektron-Elektron und Photoion-Elektron-Koinzidenzen gezeigt haben [FCH89, FSH92]. Eine Herausforderung wären Messungen an größeren Clustern. Durch ein neu aufgebautes Spektrometer mit einem Abzugsfeld parallel zur Bewegungsrichtung der Cluster könnte solche Messungen realisiert werden. Für Elektronenspektrometer dieser Art ist es nicht mehr notwendig, eine Anordnung von vier Magneten mit einem Loch in der Mitte zu verwenden. Der Magnetfeldgradient lässt sich durch einen einzelnen Magneten mit einem geeigneten Polschuh erzeugen und kann damit wesentlich größer werden. Damit wird die Energieauflösung des Spektrometers besser.

4.2.10 Zusammenstellung der Elektronenspektren

In den vorigen Abschnitten wurden der Übersicht halber nicht alle Elektronenspektren gezeigt, was an dieser Stelle nachgeholt wird. Auf den folgenden drei Seiten sind alle gemessenen Elektronenspektren von Natrium-Wasserclustern zusammengestellt. Es sind alle gemessenen Abstände der Laserimpulse bzw. die Einfarbensignale dargestellt. Auf der vierten Seite sind die Histogramme aller detektierten Elektronen, aller Elektronen aus Koinzidenzereignissen und die Elektronenspektren der Alkaliatome und -dimere dargestellt. Die (Flugzeit-) Elektronenspektren wurden zur Kalibration der Umrechnung der Flugzeit in kinetische Energie benutzt.

Links oben im Graphen ist jeweils die Bezeichnung des Elektronensignal eines Massenkanals angegeben. $n = 5$ bezeichnet den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster der Größe fünf. Na, Na_2 und K bezeichnen die Elektronensignale des Natrium-Monomers und Dimers bzw. Kalium. *Total* bezeichnet das gesamte Histogramm aller detektierten Elektronen, *from CI* das Elektronensignal aus allen Koinzidenzereignissen.

Rechts im Graphen ist die Zahl der Elektronen im Spektrum N angegeben. T ist definiert durch $T := \#CI/\#\text{Ion}$ aus der Anzahl aller Koinzidenzereignisse $\#CI$ dividiert durch die Anzahl aller Ionen $\#\text{Ion}$. Er ist ein Maß der durchschnittlichen Transmission des Elektronenspektrometers für das dargestellte Clustersignal. Die Transmission sinkt für langsame Elektronen mit $E < 0,1 \text{ eV}$. Darunter ist der Impulsabstand Δt bzw. die Zentralwellenlänge λ_0 des Einfarbensignals angegeben. Die gepunktete Linie gibt jeweils die maximal mögliche Energie der Elektronen an, gegeben durch $E_{\text{max}} := n h\nu - \text{IP}$. n ist die Zahl der zur Ionisation nötigen IR-Photonen.

In Abb. 4.24 wird ein Photoelektronenspektrum von NO-Molekülen gezeigt, welche mit einer Photonenenergie von 4,68 eV angeregt wurden.

Zusammenstellung größenselektierter Elektronenspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern:
 Weitere Erläuterungen sind auf der vorhergehenden Seite zu finden.

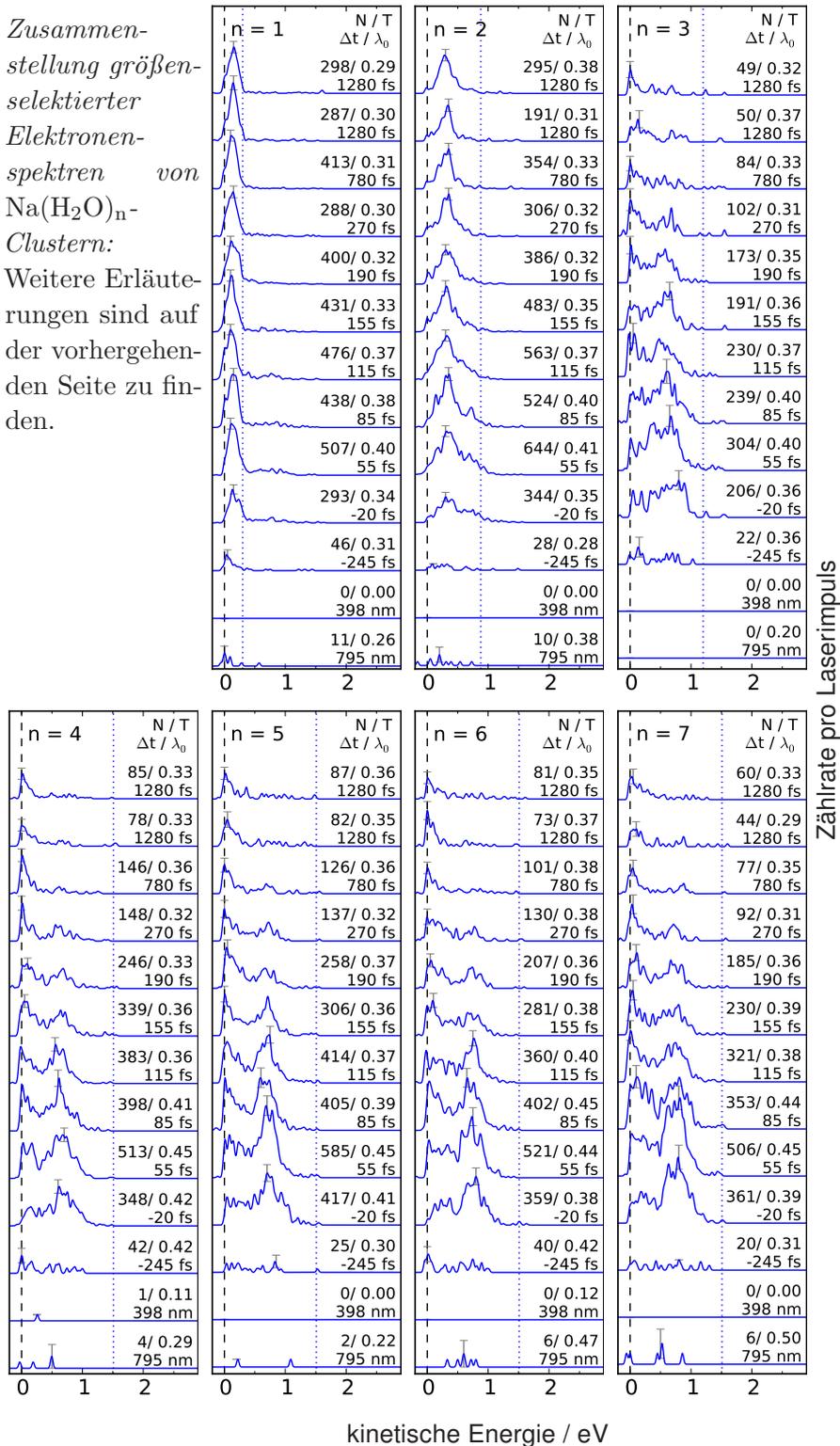


Abbildung 4.20: Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 1 - 7$

4 Dotierte Natrium-Wassercluster

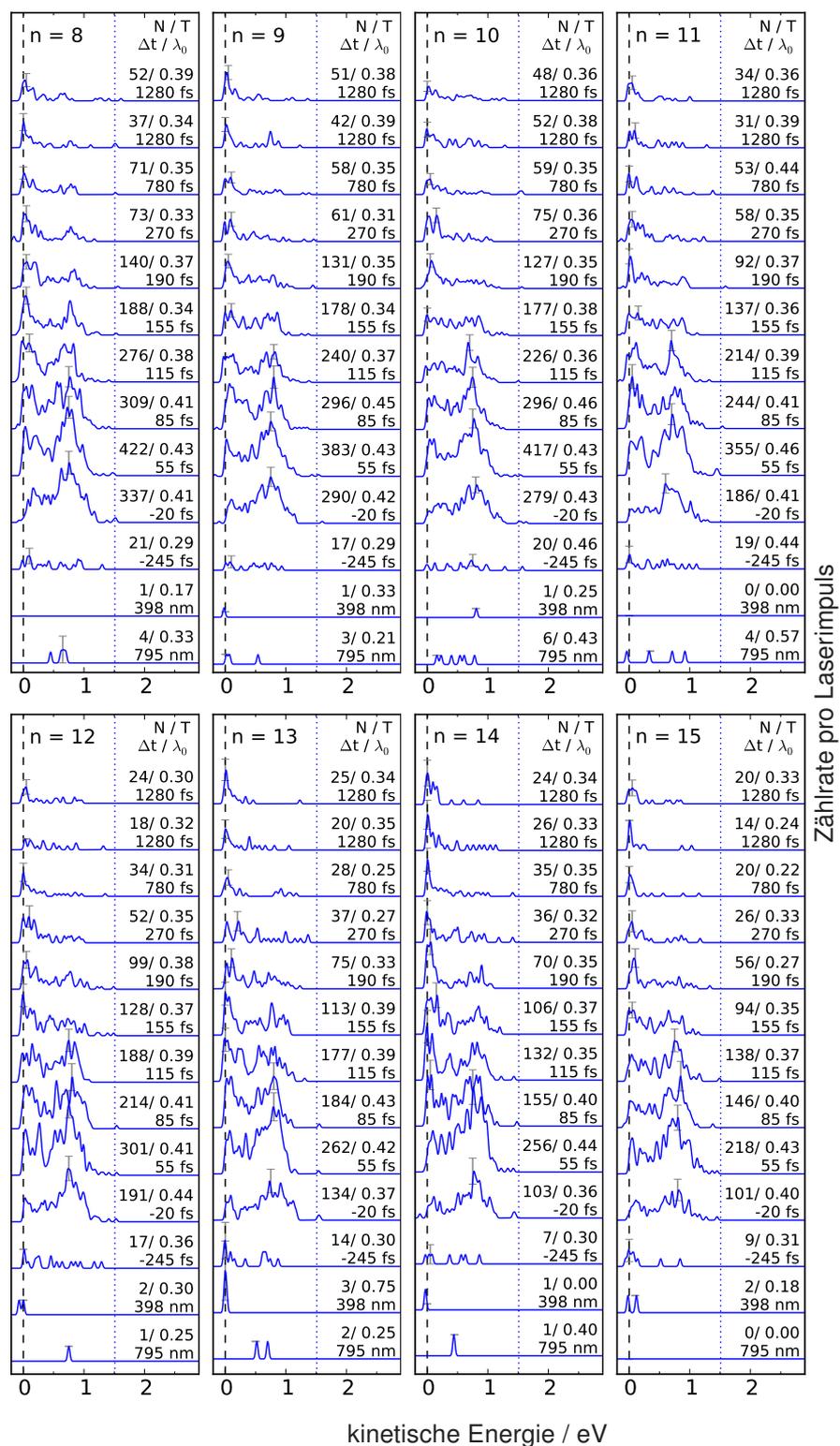


Abbildung 4.21: Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 8 - 15$

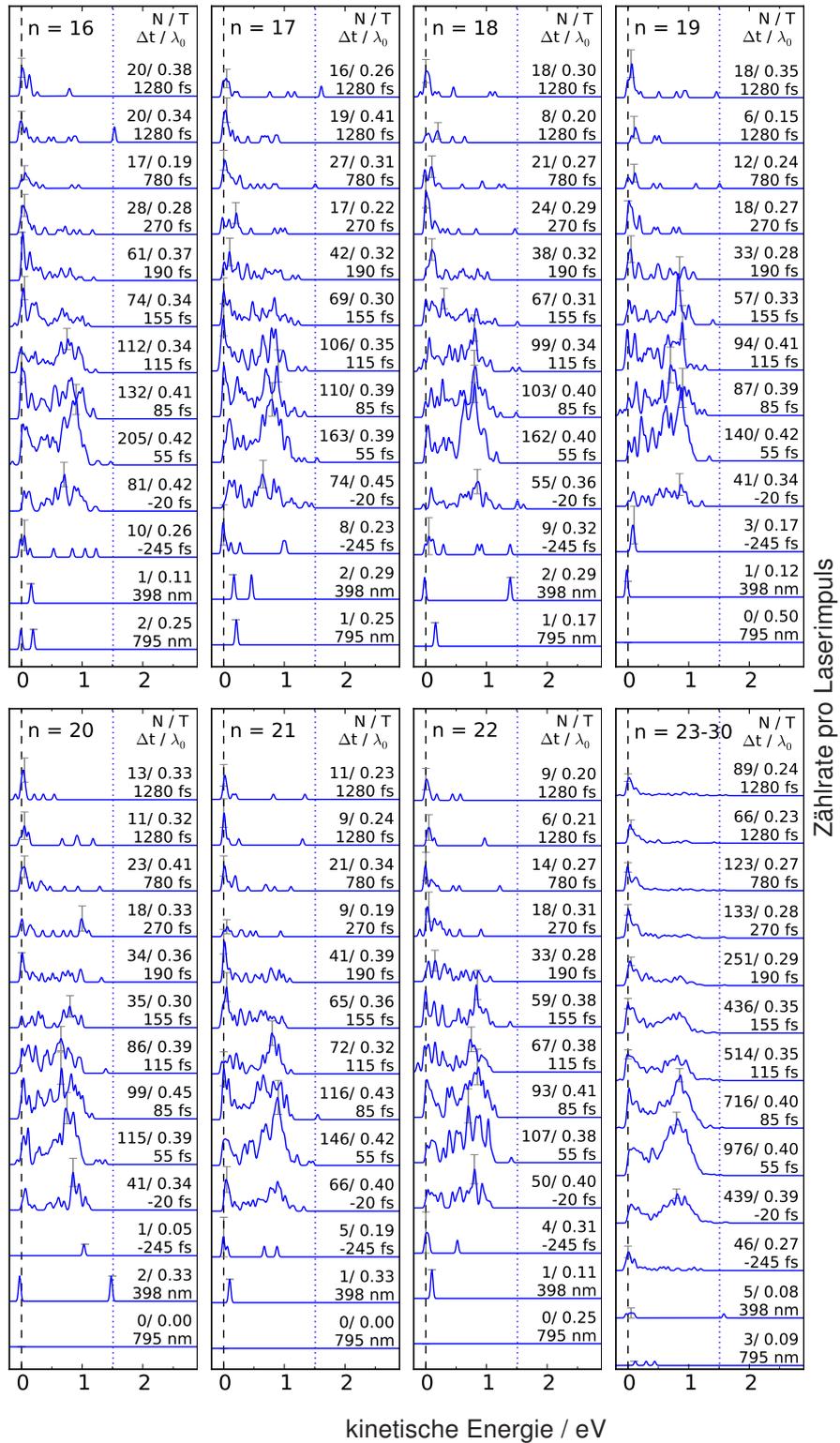


Abbildung 4.22: Elektronenspektren $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ für $n = 16 - 30$

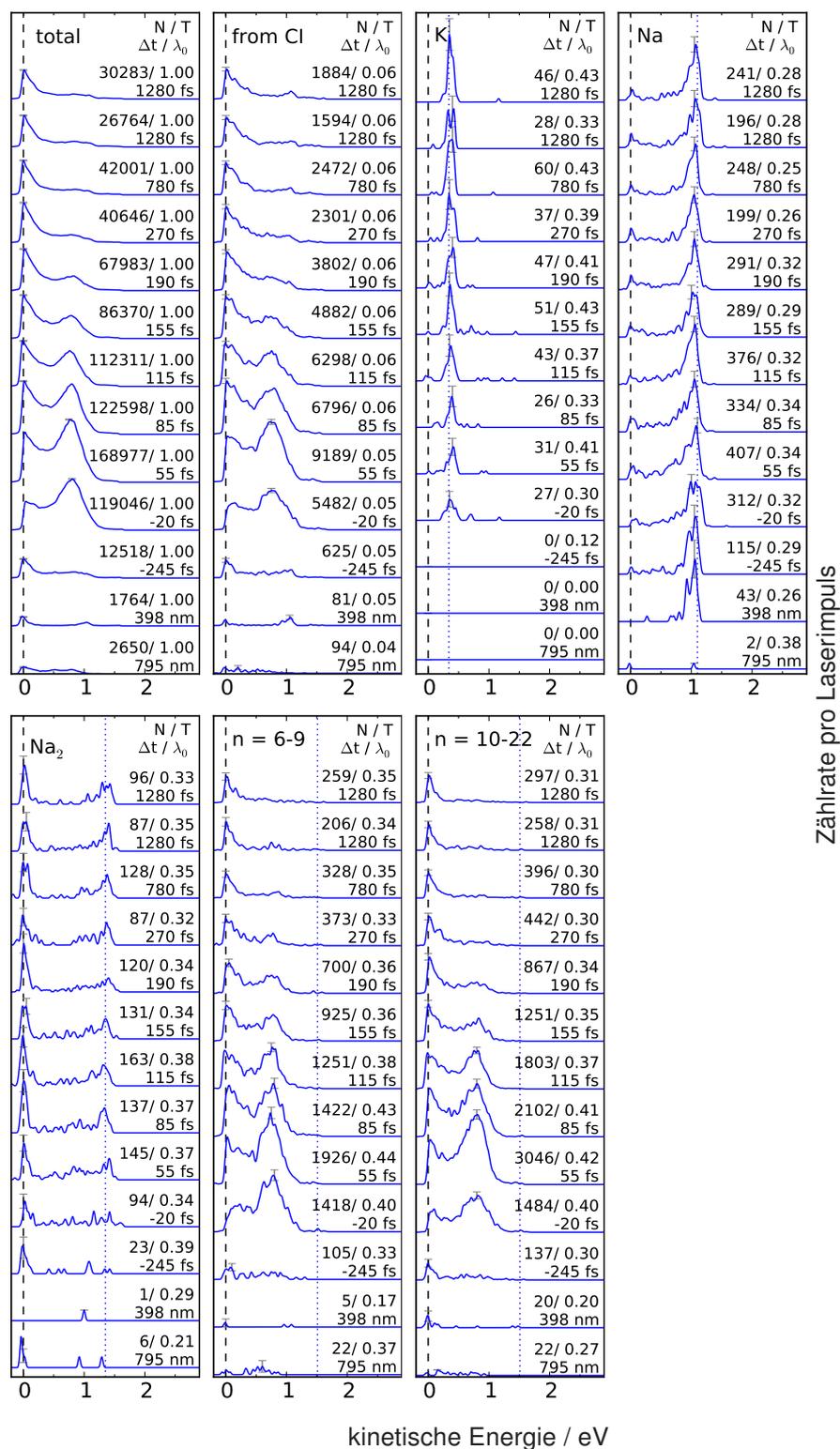


Abbildung 4.23: Elektronenspektren der Alkaliatome und -dimere sowie zusammengefasste Massenkanäle. Mit Buchstaben sind die Ionisationskanäle entsprechend Tab. 4.4 gekennzeichnet.

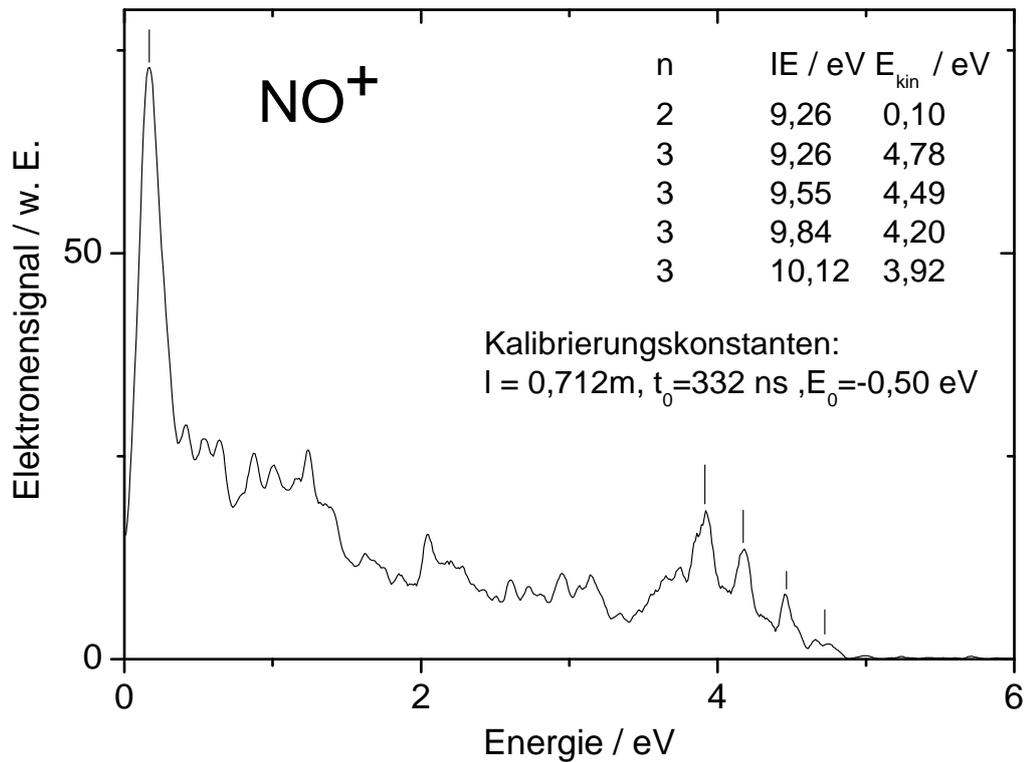


Abbildung 4.24: Spektrum aller eingetroffenen Elektronen von NO , über der Energie E_{kin} aufgetragen, ionisiert mit der dritten Harmonischen des Titan:Saphir-Lasers, $h\nu = 4,68\text{ eV}$. Die Felder des Spektrometers wurden nicht eingeschaltet, um auch die schnellen Elektronen detektieren zu können. Der Laserstrahl wurde mit einem Spiegel mit $f = 375\text{ mm}$ fokussiert. NO wurde als Gas in die Kammer mit $p \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ eingelassen. Es ist Elektronensignal der ersten vier Schwingungsniveaus ν von NO^+ sichtbar, die Maxima sind durch kleine schwarze Linien gekennzeichnet. Das Signal entsteht durch die Anregung von Schwingungsquanten während der Ionisation $\text{NO}^+ (X^1\Sigma^+, \nu = 0 - 3) \leftarrow \text{NO}, (X^2\Pi_{1/2}, \nu = 0)$. Die Schwingungsniveaus von NO^+ liegen um etwa $0,3\text{ eV}$ auseinander. Die Zahl der Photonen n , die Ionisationsenergien der Vibrationsniveaus IE und die kinetischen Energien $E_{\text{kin}} = IE - n h\nu$ sind in der Tabelle in der Abbildung angegeben. Die Ionisierungsenergien IE sind der Publikation von Jarvis et al. [JEN99] entnommen. Mit den Werten wurde eine Kalibrierung durchgeführt, die Konstanten der Kalibrierung werden im Bild angegeben. Sie sind gut mit der Kalibrierung durch das Alkalisignal vereinbar, die im Abschnitt 4.2.3 gezeigt wird. Da die NO -Moleküle in einem größeren Bereich des Spektrometers ionisiert wurden, sind auch im Energiebereich von $0,2$ bis $3,8\text{ eV}$ Elektronen sichtbar. Die stammen vermutlich von Ionisationsprozessen, welche weiter von der Spektrometerachse weg stattfanden. Damit hätte ein großer Anteil von Elektronen mit einer Energie von etwa 4 eV längere Flugzeiten als die Elektronen auf der Achse.

5 | Reine Wassercluster

Solvatisierte Elektronen können entstehen, wenn ein Wassermolekül durch Licht angeregt und in zwei Radikale $\text{OH}\cdot$ und $\text{H}\cdot$ gespalten wird [FHR01, HHe01]: Das Radikal $\text{H}\cdot$ kann mit einem weiteren Wassermolekül reagieren, dabei entsteht H_3O^+ und das hydratisierte Elektron [KKL08]. Elektron entsteht in der Dissoziation nur als ein kleinerer Anteil. ESC07 FSR12-Franziska Die Dissoziation des Wassermoleküls findet über die Koordinate der asymmetrischen Streckschwingung statt. In diesem Kapitel wird die Anregung von undotierten Wasserclustern und deren Dissoziation im angeregten Zustand behandelt. Es konnten zum ersten Mal Messungen an Clustern durch Pump-Probe-Femtosekundenspektroskopie durchgeführt werden. Dabei regt der erste Laserimpuls mit einer Wellenlänge im VUV-Bereich die Wassercluster an, die Besetzung des angeregten Zustands wird durch zwei bis drei Photonen des Probe-Laserimpulses abgefragt. Die VUV-Laserimpulse werden durch Vier-Wellen-Differenzfrequenzmischung (FWDFM) in Argongas durch den Prozess $3\omega + 3\omega - \omega = 5\omega$ erzeugt. Die Erzeugung der fünften Harmonischen und der dazu nötige Aufbau sind im Abschnitt 2.5.2 dargestellt. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden vorab in der Publikation Liu et al. [LMB11] veröffentlicht.

5.1 VUV-Anregung von reinen Wasserclustern

Während die Dynamik des Monomers im \tilde{A} -Zustand bereits untersucht ist [TSF09], wurde die Dynamik des angeregten Zustands von Dimeren bisher nur in theoretischen Arbeiten betrachtet. Die Absorptionsbande von Wasser wird in Abb. 5.1 oben gezeigt. Das in Teilabb. a) gezeigte Maximum des Monomerspektrums verschiebt sich in der flüssigen Phase, in b) gezeigt, ins Blaue. Die maximale Absorption des Dimers sollte daher Absorption zwischen diesen Werten liegen. Allerdings sind bisher keine Absorptionsspektren des Wasser-Dimers gemessen worden. Es gibt eine ganze Reihe aktueller Rechnungen, welche die Lage der elektronischen Niveaus im Dimer ermitteln. Ein Großteil der Rechnungen sagt eine Blauverschiebung der Absorption im Vergleich zum Monomer [HJG98, SDo02, Chi05, VHK05, Chi06, AKH08, KKL08, CLR09], mit Ausnahme einer Arbeit [XZK07]. Die Energetik des Dimers im Grundzustand, angeregten Zustand und im Ion ist in Abb. ?? schematisch dargestellt, sowohl für vertikale Übergänge als auch für die zwei möglichen Dissoziationsprozesse. Experimentell bekannt ist nur die Energetik der Ionischen Zustände, die Lage der Energieniveaus im angeregten Zustands

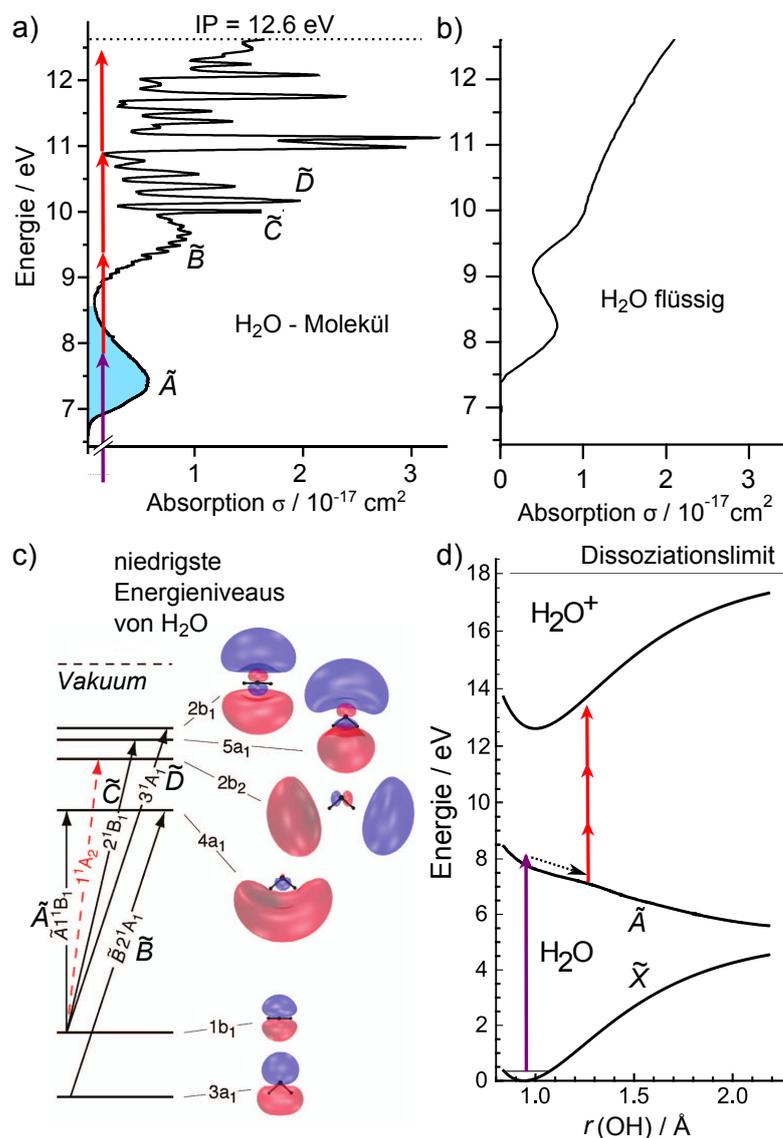


Abbildung 5.1: Absorptionsspektren und Energieniveaus der niedrigstliegenden elektronischen Zustände von Wassermolekülen. In Abb. a) und d) sind die Photonenergien von Pump- und Probeimpuls durch Pfeile gekennzeichnet. a) Absorptionsspektrum des Wassermoleküls, aus den Arbeiten von Fillion et al. und Yoshimo et al. [YEP96, YEP96], zusammengestellt von Steinkellner et al. [SNR04]. Weitere Erläuterungen werden im Text gegeben. Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser, aus Heller et al. [HHB74] c) Energieniveaus und Wellenfunktionen, berechnet von Elles et al. [ERZ09]. d) Potenzialkurven des Grund- und angeregten Zustandes des Moleküls und des Grundzustandes des Ions, entnommen aus Fuß und Mitarbeiter [TSF09]. Die Kurve des angeregten Zustandes über dem Abstand des O zu einem H-Atom wurde von v. Harrevelt und Hemert [HHe01] berechnet, die Kurven der Grundzustände sind Morse-Potenziale berechnet nach Werten von Herzberg [Her66] und Kauppi und Halonen [KHa90].

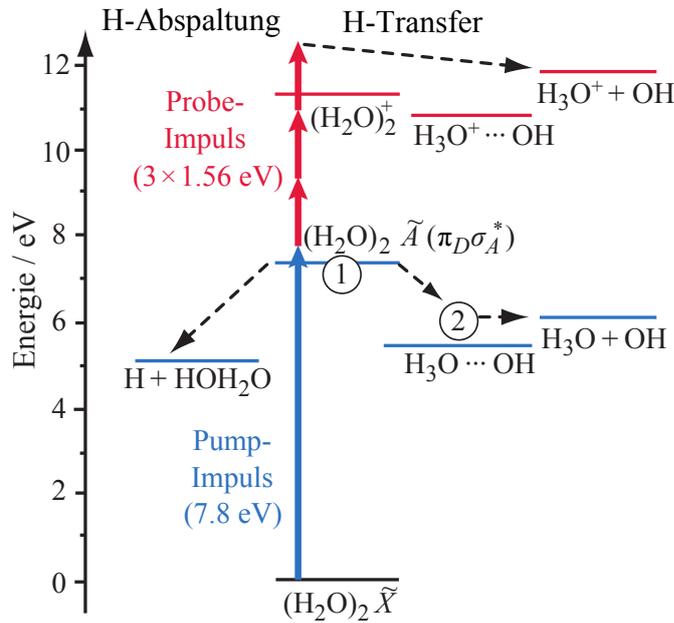


Abbildung 5.2: Energieschema des Wasser-Dimers und dessen Zerfallskanäle nach Anregung des \tilde{A} -Zustandes. Die Energien der ionischen Zustände sind experimentell bestimmt worden [BWL07, VKN95]. Alle anderen Energien sind Rechnungen entnommen, da experimentelle Werte nicht verfügbar sind [VHK05, AKH08, CLR09, KSi99, EKN03]. Die zwei theoretisch erwarteten Zerfallskanäle sind mit gestrichelten Pfeilen gekennzeichnet. Die Energien der Pump- und Probephotonen sind mit roten bzw. blauen Pfeilen gekennzeichnet.

ist theoretischen Arbeiten entnommen. Für größere Cluster wurden einige Rechnungen zur Energetik und Dynamik des angeregten Zustandes durchgeführt. Es sind zudem einige Rechnungen für größere Cluster durchgeführt worden [HJG98, SDo02, SDo05a, Chi05].

Mit diesem Experiment wird zum ersten Mal durch VUV-Femtosekundenimpulse die Dynamik des Dimers und größerer Cluster gemessen. Fuß und Mitarbeiter haben für ihre Experimente am Monomer Wasserdampf in einer Gaszelle verwendet. Die VUV-Impulse hatten eine Energie von 4 nJ und 10 fs Impulsdauer.

Dieses Experiment benötigt intensivere VUV-Laserimpulse, da das Experiment mit den geringen Teilchendichten des Clusterstrahls durchgeführt werden soll. Dazu wird aus der Grundwelle des Ti:Saphir-Lasers durch einen Frequenzmischungsprozess die fünfte Harmonische erzeugt, der Aufbau wurde in Abschnitt 2.5.2 beschrieben. Die fünfte Harmonische hat eine Zentralwellenlänge von 159 nm. Typische Impulsenergien im Experiment waren

150 nJ, die Dauer der VUV Impulse (FWHM) betrug 50 fs. Die Strahltaille im Fokus $w_{0,\text{VUV}} = 500 \mu\text{m}$ wurde mit Hilfe einer auf einem Verschiebetisch montierten Rasierklinge gemessen, es ergab sich damit eine Spitzenintensität $I = 7.2 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$). Für die Multiphoton-Ionisation wurden die NIR-Impulse des Lasersystems mit einer Energie von 180 μJ (Zentralwellenlänge 795 nm, Impulsdauer 37 fs, $w_{0,\text{NIR}} = 450 \mu\text{m}$, $I = 1,4 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$) verwendet.

Der niedrigstliegende elektronische Übergang im freien Wassermolekül ist die Anregung eines doppelt besetzten Elektronenorbitals am Sauerstoffatom. Besetzte und unbesetzte Orbitale des Moleküls sind in Abb. 5.1 c) nach ihrer Energie geordnet dargestellt, nach Elles et al. [ERZ09]. In der Teilabbildung d) werden berechnete Potenzialkurven des Grund- und angeregten Zustandes gezeigt, sie sind über dem Abstand des Sauerstoffatoms zu einem Wasserstoffatom aufgetragen, nach von Harrevelt und Hemert [HHe01]. Das Wassermolekül lässt sich mit einem VUV-Photon anregen, aufgrund der geänderten Elektronenverteilung reagiert das Molekül mit einer Bewegung der Kernkoordinaten. Die Bewegung kann zu der Abspaltung eines H-Atoms führen. Die Ionisation des Moleküls ist mit drei NIR-Photonen möglich, falls der Abstand der Kerne klein genug ist.

Die Energetik des Dimers im Grund-, angeregten und ionischen Zustand wird in Abb. 5.2 gezeigt. Es gibt im Wasserdimer mehr Bewegungsmöglichkeiten der Kerne – auch als Reaktion auf die geänderte Elektronendichteverteilung (vergleiche dazu Abb. A.7 im Anhang): Neben der Bewegung der Wasserstoffkerne an den Enden des Moleküls, kann sich der Abstand der Sauerstoffatome verändern, sowie das Proton zwischen den Sauerstoffatomen seine Position verändern. Der letzte Prozess wird H-Transfer genannt. Wie im Energieschema des Monomers, sind auch in diesem Schema mit Pfeilen die Photonenenergien der Laserimpulse eingezeichnet.

Die nach Anregung und Ionisation entstehenden Fragmente von Wasserclustern sind in Abb. 5.3 als Massenspektrum dargestellt. Es wurde mit Pump- und Probeimpulsen ohne Verzögerung ($\Delta t = 0 \text{ fs}$) aufgenommen. Bei einer Flugzeit von 25 μs ist das Massensignal von sechs Xenon-Isotopen zu erkennen, es ist in blauer Farbe gekennzeichnet. Das Gas wird während der Messung zur Kontrolle der Impulsdauer der VUV-Laserimpulse benutzt. Mit roter Farbe ist das Massensignal gekennzeichnet, welches durch Anregung und Ionisation von Wasserclustern entsteht. Neben den Ionen des Wasser-Monomers und -Dimers sind nur protonierte Wassercluster-Ionen $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$ mit einer Größe von $n = 2 - 11$ sichtbar. Sie entstehen, da die Wassercluster-Kationen unter Energiegewinn ein neutrales OH^\cdot abspalten. Be-

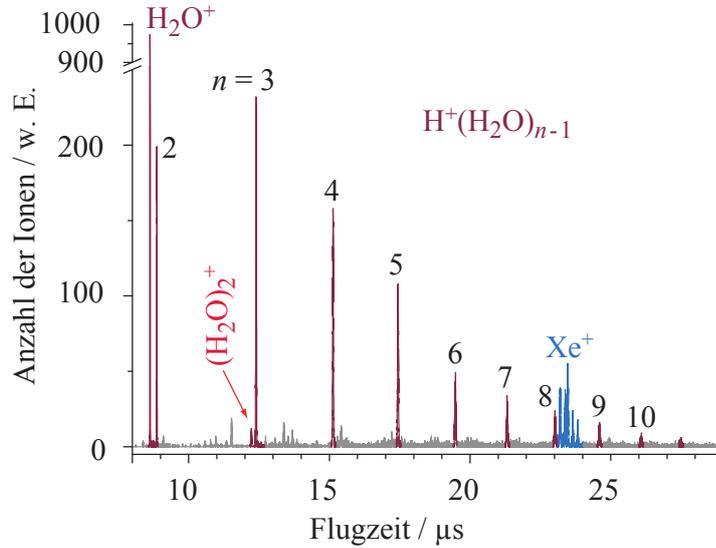


Abbildung 5.3: Ein typisches Massenspektrum von Wasserclustern unter Einwirkung von Pump- und Probeimpuls, die Bereiche, in denen das Signal einer Clustergröße integriert wird, sind farbig markiert. Xenon, mit sechs sichtbaren Isotopen ist blau gekennzeichnet, protonierte Wassercluster $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$ und $(\text{H}_2\text{O})^+$ in dunkelbrauner Farbe. Das rot gekennzeichnete Wasser-Dimer $(\text{H}_2\text{O})_2$ ist der einzige Cluster, der auch als Ion stabil bleibt.

vor die OH-Gruppe abgespalten wird, findet der schon erwähnte H-Transfer statt: Dabei vergrößert ein Wasserstoffatom in einer Wasserstoffbrückenbindung den Bindungsabstand OH zu dem Molekül, dem es angehört (dem Donormolekül) und rückt näher an das Wassermolekül, dessen Sauerstoffatom die Brückenbindung empfängt (Akzeptor-Molekül). Das in der Abbildung gezeigte, durch resonante Multiphotonenionisation erhaltene Massenspektrum, sieht nicht wesentlich anders aus als durch Einphotonenionisation erhaltene Spektren, die von Belau et al [BWL07], Ng et al. [NTT77], Dong et al. [DHR06] gemessen wurden. Erstaunlich an dem gezeigten Spektrum ist, dass mit einer Photonenenergie von 7,8 eV Cluster bis zu einer Größe von $n = 11$ angeregt und ionisiert werden können. Damit können die Absorptionsspektren größerer Cluster nicht stark blauverschoben sein.

Wassercluster, die durch ein VUV-Photon angeregt wurden, können vom Probeimpuls durch einen Multiphotonenprozess mit N Photonen ionisiert werden. In Abb. 5.4 ist das Ionensignal S der Cluster, welches in den farbig markierten Bereichen in Abb. 5.3 summiert wird, bei variierter Intensität des NIR-Probelaserstrahls, logarithmisch aufgetragen. Die Steigung N der

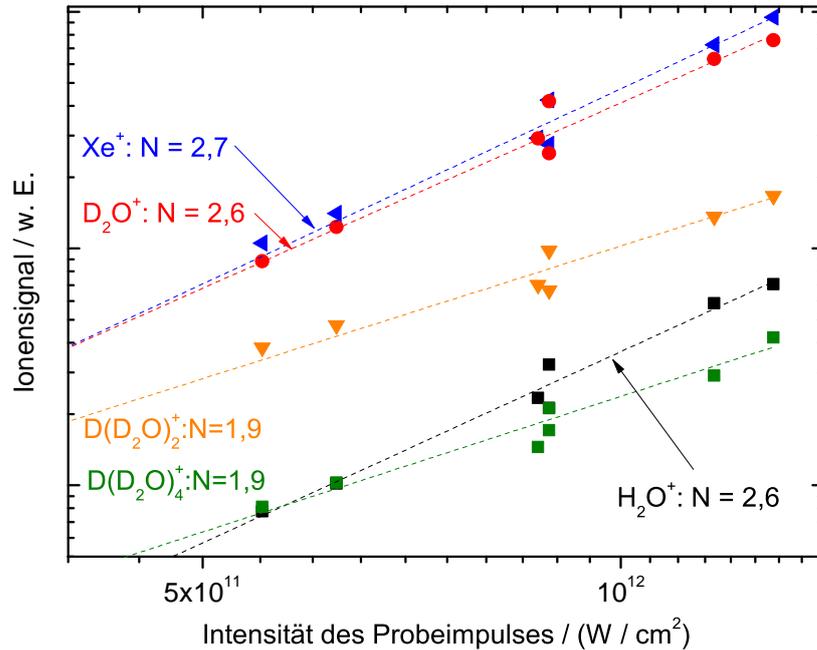


Abbildung 5.4: Signal der Clusterionen S als Funktion der NIR-Probeimpuls-Energie bzw. Intensität I aufgetragen. Die Cluster aus schwerem Wasser wurden mit VUV und NIR-Impulsen (Zeitabstand 0 fs) angeregt. Die NIR-Impulse wurde mit einer Iris abgeschwächt, die Energie der VUV-Impulse beträgt konstant 100 nJ. Die gestrichelten Linien beschreiben eine Anpassungsfunktion $S = I^N$. Der Parameter N ist jeweils neben der Bezeichnung des Ionensignals angegeben.

Gerade (jeweils neben der Bezeichnung des Massenkanals gezeigt) gibt die Ordnung des Multiphotonenprozess $S \propto I^N$ an. Das Signal für das H₂O und D₂O-Monomer und des Xenons zeigt eine Abhängigkeit von der Intensität¹ mit $N = 2,7$.

Folglich werden sowohl für die Wasser-Monomere und für Xenon drei

¹ Die Intensität wurde durch Schließen einer Iris im Strahlengang des Probestrahls verändert, da zur Messzeit nicht genug unterschiedliche metallische Neutraldichtefilter zur Verfügung standen. Da das Strahlprofil des abgeschnittenen Laserstrahls nicht mehr gaußförmig ist, kann die Form des Fokus und damit die Anzahl der ionisierten Atome oder Moleküle von Beugungseffekten beeinflusst sein. Da das Xenon-Signal nicht-resonant durch drei Photonen erzeugt wird (das Ionisationspotenzial von Xenon $\text{Xe II}(^2P_{3/2})$ beträgt 12,129 eV [RKR10]), dürfte die Ionisationsrate der Monomere nicht durch Resonanzen beeinflusst sein. Auch wenn Energie von einem VUV und zwei NIR Photonen (10.91 eV), bei einer spektralen Bandbreite des VUV Photons von $\Delta E = 50$ meV geeignet ist, den Zustand $5p^5(^2P_{3/2}^o)7p^2[1/2]_1$ mit einer Energie von 10.901 eV anzuregen, ist dieser Übergang offenbar optisch verboten. Insbesondere zeigt die Dynamik des Ionensignals keine langlebige Komponente.

Probe-Photonen zur Ionisation benötigt. Im Gegensatz zu Wasser wird Xenon mit einem Ionisationspotenzial $\text{Xe II}(^2P_{3/2})$ 12,129 eV nicht-resonant ionisiert. Das VUV-Pumpphoton muss sich mit drei Photonen aus dem Probeimpuls überlagern, um die Atome zu ionisieren. Deshalb kann das Xenonsignal als Maß für die Kreuzkorrelation von VUV und NIR Impuls verwendet werden. Für das Wassermolekül ist es hingegen auf den ersten Blick erstaunlich, da die Ionisierungsenergie vom Wassermolekül von Belau et al. [BWL07] zu 12,62 eV bestimmt wurde, 0,15 eV über der Energie von acht Photonen der Grundwelle. Zudem zeigt sowohl das protonierte Fragment $\text{D}(\text{D}_2\text{O})_{n-1}^+$ mit $n = 3$ als auch $n = 5$ die Intensitätsabhängigkeit eines Zweiphotonenprozess, obwohl die Ionisationsenergie einen direkten Zweiphotonenprozess erst für $n \geq 4$ ermöglicht. Zur Ionisation kann jedoch auch eine Anregung in Zustände knapp unter dem Ionisationsniveau führen – entweder durch Absorption eines weiteren Photons mit großen Querschnitt, durch Ionisation im elektrischen Feld des Massenspektrometers oder durch Autoionisation durch Kernbewegungen des hoch angeregten Clusters. Die Zustandsdichte unter dem Ionisationsniveau ist für Wasser, und im stärkeren Maße noch für Cluster, groß. Damit wird eine derartige Autoionisation plausibel.

Um die Dynamik des angeregten Zustandes zu untersuchen, wird der Impulsabstand Δt des VUV und NIR-Impulses verändert und jeweils ein Massenspektrum aufgenommen. Dabei wird die Anzahl der Ionen in den in Abb. 5.3 farbig markierten Bereichen aufsummiert. Die Einfarbensignale beider Wellenlängen sind jeweils vernachlässigbar, es ist lediglich die Hintergrundzählrate der Detektoren sichtbar. Das aufsummierte Pump-Probe Signal aller Massenkanäle ist jeweils für eine einzelne Messung in Abb. 5.5 und 5.6 dargestellt. Jedoch ist auch Massensignal zu beobachten, wenn das Ventil zwischen Clusterquelle und Ionisationskammer geschlossen ist. Es stammt von Restgas, welches in der Ionisationskammer vorhanden ist, wie beispielsweise Diffusionspumpenöl und davon stammende Fragmente. Auch wenn das Signal 5–100-mal geringer als das von Wasserclustern stammende Signal ist, wird von dem summierten Ionensignal der Massenkanäle (graue Punkte) eine an das Hintergrundsignal angepasste Funktion abgezogen, diese ist in den Abbildungen mit einer grauen Linie gekennzeichnet.

Das Signal für das Xe^+ - und das H_2O^+ -Ion ist in Abb. 5.7, über der Impulsverzögerung Δt aufgetragen, dargestellt. Da das Xenon-Gas nicht-resonant ionisiert wird, kann es benutzt werden, um die Breite der Kreuzkorrelation $X(t, \tau_{\text{xc}})$ der Laserimpulse zu bestimmen, siehe dazu Abschnitt 2.5.2, Gl. 2.27 bis 2.30. Die in Abb. 5.7 (a) und (b) gezeigten Xenonsignale zeigen

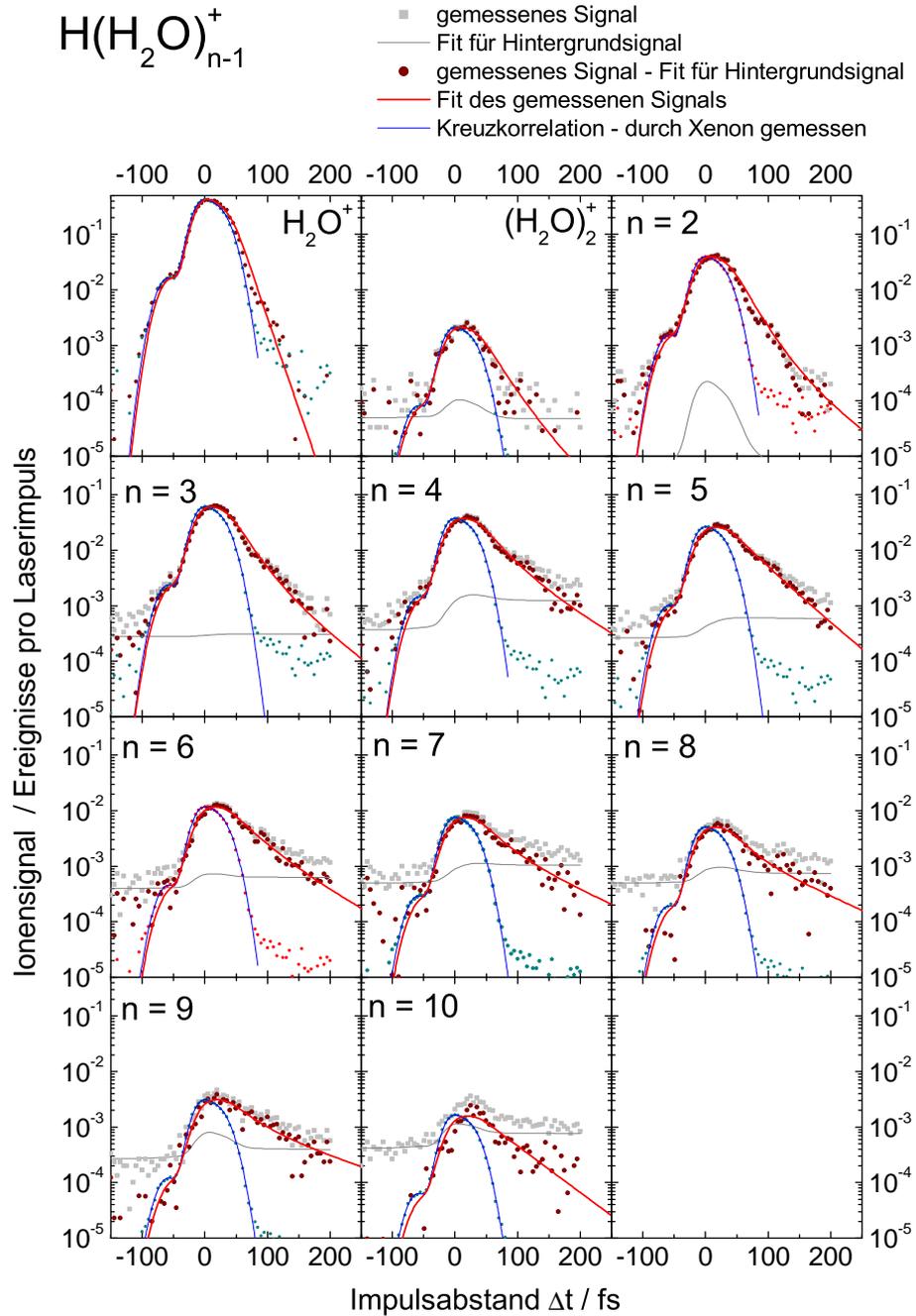


Abbildung 5.5: Integriertes Ionensignal (dunkelrote Kästchen zeigen das originale Signal, rote das Signal mit abgezogenen Hintergrund) und angepasste Signalfunktion (rot) von Wasserclustern in logarithmischer Darstellung. Die Subtraktion des Hintergrundsignals ohne Molekularstrahl (als graue Linie/ Kästchen dargestellt) und die Anpassung der Signalfunktionen wird im Text beschrieben. Zusätzlich ist die durch Xenon gemessene Kreuzkorrelation in blau und türkis dargestellt. Für die meisten Clustergrößen ist das Hintergrundsignal bei $\Delta t = 0$ fs 50 mal schwächer als das durch Wassercluster erzeugte. Die angepasste Funktion zeigt über zwei Dekaden eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten.

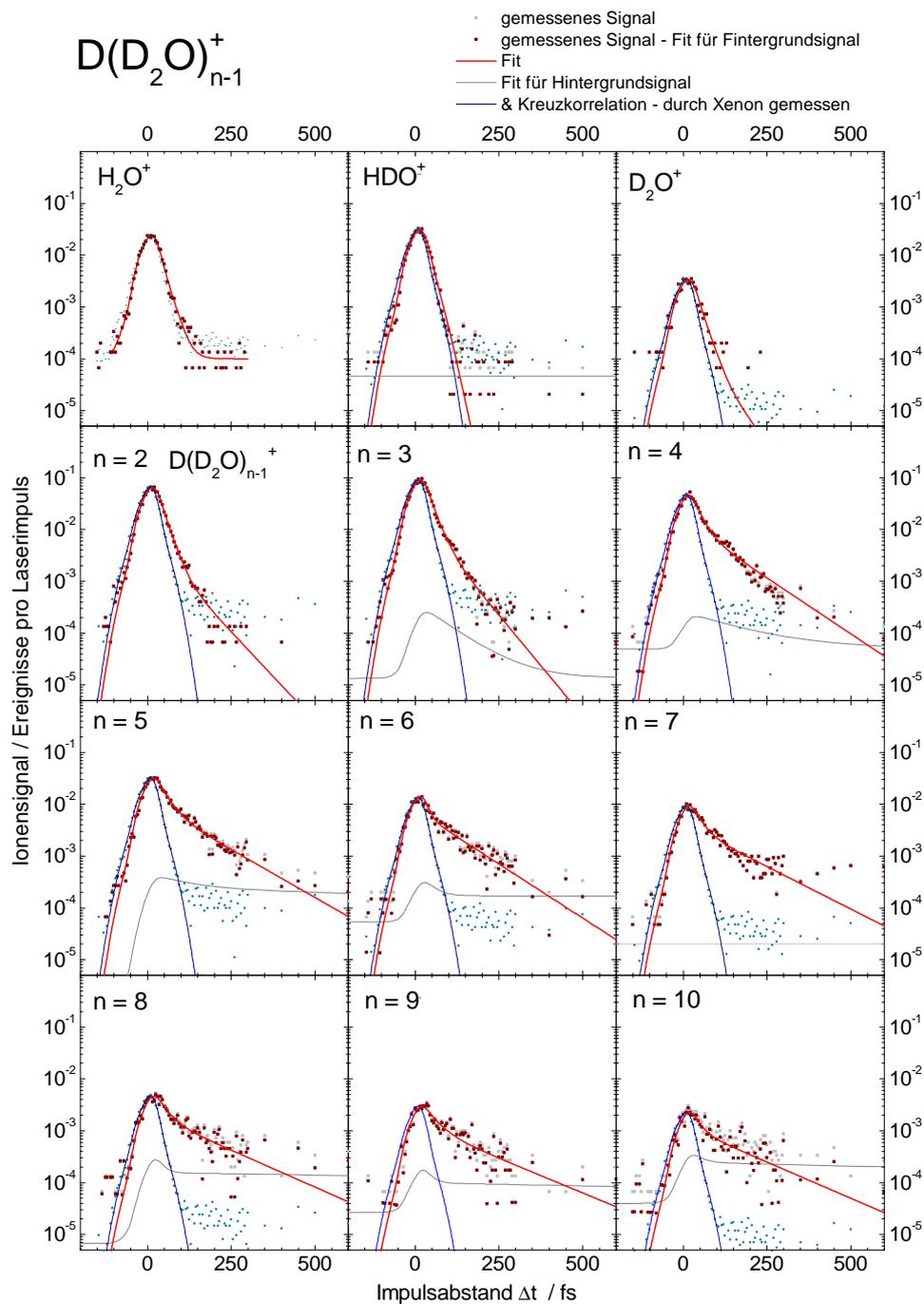


Abbildung 5.6: Integriertes Ionensignal und angepasste Signalfunktion von Clustern mit schwerem Wasser in logarithmischer Darstellung. Die Farbcodierung der Graphen ist wie in Abb. 5.5 gehalten. Der Kontrast von Mess- und Hintergrundsignal ist im Vergleich zu den undeuterten Clustern deutlich stärker ausgeprägt.

Asymmetrien. Deshalb lassen sich diese nicht durch eine einzelne gaußsche Glockenkurve anpassen. Ein Vergleich der Abbildungen (a) und (b) zeigt zudem, dass die Form der Kreuzkorrelation auch zwischen verschiedenen Messungen variiert, auch wenn VUV-Impulsenergien und andere experimentelle Parameter vergleichbar sind. Besonders empfindlich reagiert die Erzeugung der VUV-Impulse auf den zeitlichen und räumlichen Überlappung der dritten Harmonischen und der Grundwelle. Diese Überlappung könnte sich im Laufe der Messungen verändert haben. Glücklicherweise lässt sich die zeitliche Signalform in allen Fällen durch die Summe dreier Gaußkurven $G(t - t_{0i}, w_{XC})$ (entsprechend Gl. 4.1) anpassen:

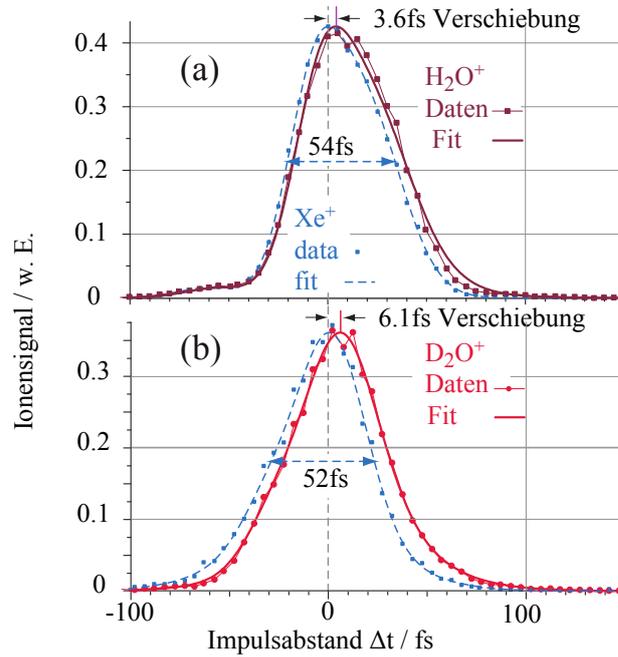
$$X_{TG}(t, c_i, \theta_i) = A \cdot \sum_{i=1}^3 (c_i \cdot G(t - t_{0i}, w_{XC})) \text{ mit } c_1 = 1 \text{ und } t_{01} = 0 \quad (5.1)$$

mit den Parametern A , c_i , t_{0i} . In Abb. 5.7 ist sichtbar, dass die angepasste Kurve über mehr als zwei Größenordnungen ausgezeichnet mit dem Xenonsignal übereinstimmt. Abweichungen am Fuß der Kurve haben nach der Faltung mit den Exponentialfunktionen keinen Einfluss auf die Anpassung an das integrierte Signal der einzelnen Cluster. Die Asymmetrien der Kreuzkorrelationen sind wahrscheinlich auf die zeitliche Form der VUV-Impulse zurückzuführen, da sich die zeitliche Intensität der NIR-Laserimpulse über den Tag wenig verändert. Es wird an dieser Stelle angemerkt, dass auch die NIR-Impulse direkt aus dem regenerativen Verstärker des Lasersystems keineswegs durch eine einzelne Gaußfunktion anzupassen sind. Es wäre für das Experiment sicherlich interessant, die spektrale Phase der VUV-Laserimpulse zu bestimmen. Jedoch ist es im Max-Born-Institut kein Aufbau (etwa ein FROG) vorhanden, der in diesem Wellenlängenbereich messen kann [Beu12].

Durch die gute Anpassung des Kreuzkorrelationssignals können Rückschlüsse auf das zeitabhängige Verhalten der Fragmente von Wasserclustern gezogen werden. Das Signal des Wasser-Monomer-Ions wird in Abb. 5.7 gezeigt. Gegenüber dem nicht-resonanten Xenonsignal ist das Maximum des H_2O^+ -Signals um wenige Femtosekunden verschoben. Eine analoge Messung wurde von Trushin et al. [TSF09] an gasförmigem Wasser durchgeführt, die Autoren haben in einem Experiment mit vergleichbaren Photonenenergien mit Impulsdauern von 11 fs die Dynamik des Monomers vermessen. Sie ermittelten eine Verschiebung des Maximums relativ zur Kreuzkorrelation von 1,8 fs für H_2O^+ , 2,1 fs für HDO^+ und 2,5 fs für D_2O^+ . Diese kurze Zeit kann als Dauer der Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom OH Rest des Wassermoleküls interpretiert werden. Diese Zeit ist mit der Verschiebung des Maximums in dem vorliegenden Experiment vereinbar, jedoch mit einer Kreuzkorrelation der Impulse von etwa 50 fs nicht genauer aufzulösen.

Abbildung 5.7:

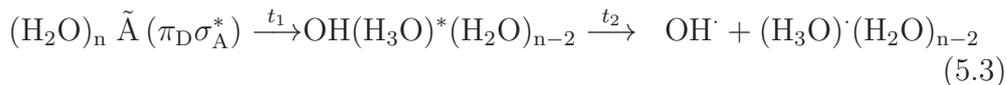
Ionensignal von Xe \blacksquare , des H₂O und D₂O-Monomers (\blacksquare bzw. \bullet), abhängig vom Impulsabstand aufgetragen. Auf die Anpassungsfunktionen für die Kreuzkorrelation $---$ und die Clustersignale $---$ und $---$ wird im Text eingegangen. Deutlich sichtbar ist eine Verschiebung des Wassersignals zur Kreuzkorrelation, welche auf eine geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes hindeutet. Die Verschiebung ist mit Messungen in der Gruppe von Fuß [TSF09] gut vereinbar.



Wie in dem Massenspektrum Abb. 5.3 und den integrierten Ionensignalen Abb. 5.7 und 5.6 gezeigt, lassen sich die Lebensdauern des angeregten Zustands auch für das Dimer und größere Wassercluster untersuchen. Der energetisch am niedrigsten liegende elektronisch angeregte Zustand \tilde{A} im Dimer wird mit $\tilde{A} \pi_D \sigma_A^*$ bezeichnet. Er entsteht aus dem Übergang eines nicht-bindenden Elektrons im Orbital $1b_1$ am Sauerstoffatom des Donors. Wie schon beschrieben, reagieren die Atomkerne im Cluster nach der Anregung auf die geänderte Elektronenverteilung durch eine Änderung der Bindungslängen – welche schließlich zur Dissoziation des Clusters führt. Dieser Prozess lässt sich durch ein Wellenpaket beschreiben, welches sich auf der von den Kernkoordinaten des Clusters aufgespannten Potenzialfläche bewegt. Im Dimer wird als dominanter Dissoziationskanal – analog zum Monomer – die Abspaltung eines Wasserstoffatoms erwartet [VHK05, KKL08, AKH08],



Für diesen Prozess ist eine ähnliche Zeitdauer zu erwarten, wie im Monomer. Ein zweiter Prozess, die OH-Abspaltung



ist für (H₂O)₂ und größere Cluster sichtbar und muss aufgrund der größeren Masse des Fragments länger dauern. Die potenziellen Energien

auf der OH-Reaktionskoordinate wurden in den letzten Jahren in einigen Arbeiten der Gruppen Chipman, Kroes und Sobolewski berechnet [SDo02, Chi05, SDo05a, VHK05, Chi06, AKH08, CLR09]. In Abb. 5.9 (a) wird eine Potenzialfläche für den Kernabstand der Sauerstoffatome und des Abstandes eines Wasserstoffatoms zum Schwerpunkt des Systems gezeigt, berechnet von Chmura et al. [CLR09]. Zusätzlich zu den beiden Dissoziationsprozessen wird eine Aufspaltung des Dimers in zwei Fragmente H_2O^+ und H_2O^- vorhergesagt. Diese ist aber energetisch nicht günstig. Im Experiment ist in den Einfarben-Massenspektren, nur mit einem Laserimpuls bei 7,8 eV Photonenenergie, kein H_2O^+ -Signal nachweisbar.

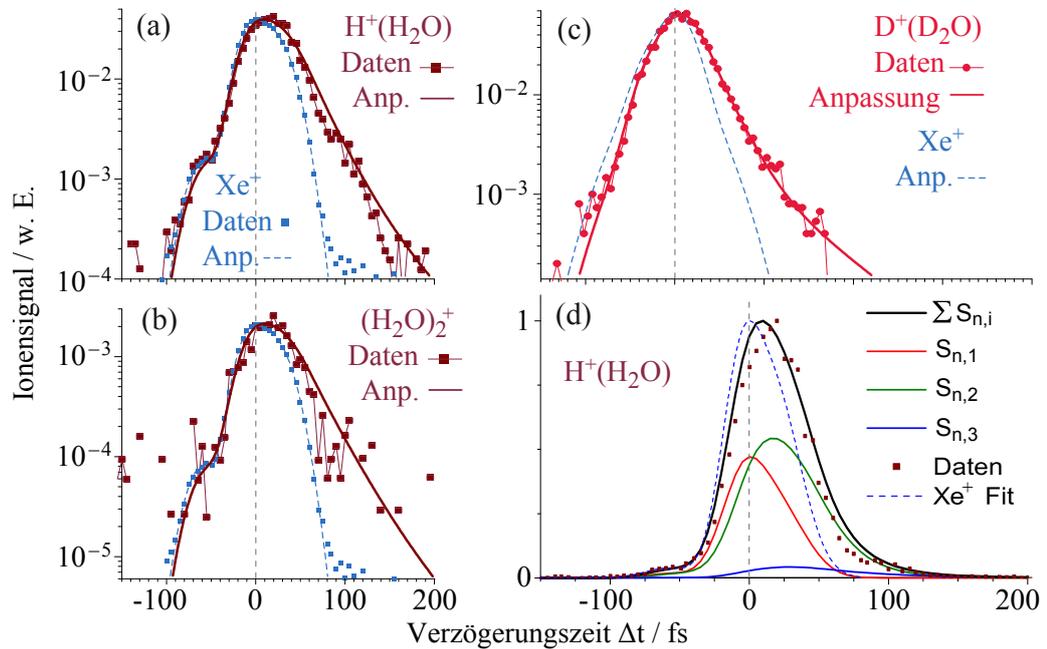


Abbildung 5.8: Zeitabhängiges Ionensignal von Fragmenten des Wasserdimers. Gezeigt ist in den Teilabb. (a) - (c) das logarithmisch dargestellte Ionensignal bei abgezogenem Hintergrundsignal, die angepasste Signalfunktion und das skalierte Xenonsignal als Maß für die Kreuzkorrelation. Dargestellt sind die Signale von (a) $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$, (b) von $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, welches im Gegensatz zu größeren Clustern stabil bleiben kann und (c) des deuterierten Ions $\text{D}(\text{D}_2\text{O})^+$. Im Abbildungsteil (d) ist das mit den Anpassungsparametern berechnete Ionensignal $S_{n,i}$ von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$ der Populationen n_1 , n_2 und n_3 und deren Summe mit linearer Ordinate dargestellt.

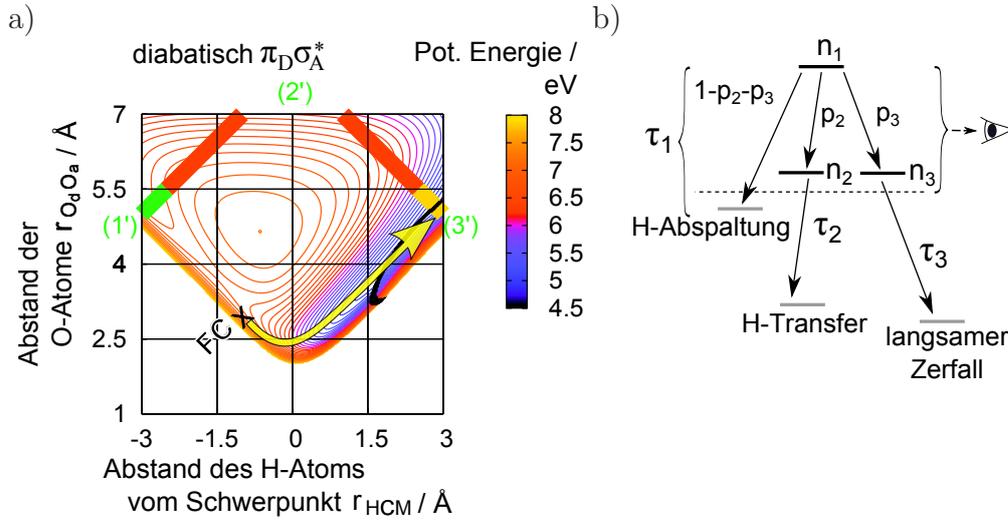


Abbildung 5.9: a) Diabatische Potenzialfläche von Kernkoordinaten im Wasserdimmer in angeregten Zustand $\pi_D\sigma_A^*$, aus Chmura et al. [CLR09] – die Wasserstoffabspaltung ist nicht berücksichtigt. Die Markierung \times FC bezeichnet das globale Minimum der Grundzustands-Potenzialfläche, also den wahrscheinlichsten Startpunkt des Wellenpakets. Die Dissoziationskanäle sind durch farbige Rechtecke markiert. Das grüne Rechteck (1') zeigt den Kanal $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$, die roten (2') $\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, das orange (3') $\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$, die OH^- -Dissoziation nach Wasserstofftransfer. Ein typischer Weg des Wellenpakets über den Kanal (3') ist mit einem gelben Pfeil gekennzeichnet. Mit einer schwarzen Linie ist der konische Schnitt mit dem Grundzustand gekennzeichnet, über den die interne Konversion in den Grundzustand stattfinden kann. b) Modellsystem für den Zerfall des angeregten Zustandes von Wasserclustern. Die zugehörigen Ratengleichungen sind in Gl. 5.4 dargestellt. Der Zustand n_1 kann entsprechend der Verzweigungswahrscheinlichkeiten p_2 , p_3 und $1 - p_2 - p_3$ in drei Zustände zerfallen. Im Ionensignal können die Zustände n_1 , n_2 und n_3 beobachtet werden.

5.1.1 Anpassungsfunktion für das Ionensignal

Da die Dynamik des Wellenpakets im Experiment nicht direkt beobachtbar ist, wird an dieser Stelle ein grob vereinfachtes Modellsystem für die Potenzialfläche entwickelt, welches die Dynamik des Ionensignals gut beschreibt. In der Abb. 5.8 ist das Signal der Fragmente des Dimers abhängig von der Impulsverzögerung Δt gepunktet dargestellt, sowohl für undeuterte als auch deutierte Dimere. Im Vergleich zu dem Ionensignal des Monomers ist auch bei längeren Verzögerungszeiten Δt Signal sichtbar. Ein erster Versuch zeigt, dass das Ionensignal durch die Summe von zwei exponentiellen Zerfällen anpassbar ist. Im Vorgriff auf die Auswertung der Signale der größeren

Cluster wird ein dritter exponentieller Zerfall eingeführt. Aus diesem Grund besteht das Modellsystem aus drei Zuständen, welches in Abb. 5.9 b) gezeigt wird. Der Zustand n_1 kann mit den Verzweigungswahrscheinlichkeiten $1 - p_2 - p_3$, p_2 und p_3 in die H-Abspaltung, den Zustand n_2 und n_3 zerfallen. Das System lässt sich durch die folgenden Ratengleichungen beschreiben. Die Wahrscheinlichkeiten für den Zerfall der Zustände werden durch die Raten k_1 , k_2 und k_3 bestimmt. Die Anregung findet durch einen sehr kurzen Impuls zur Zeit $t = 0$ statt.

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -n_1(t)k_1 \quad (5.4a)$$

$$\frac{dn_2(t)}{dt} = p_2 \cdot n_1(t)k_1 - n_2(t)k_2 \quad (5.4b)$$

$$\frac{dn_3(t)}{dt} = p_3 \cdot n_1(t)k_1 - n_3(t)k_3 \quad (5.4c)$$

mit den Randbedingungen $n_1(t < 0) = 0$, $n_1(t = 0) = 1$,
 $n_2(t \leq 0) = 0$ und $n_3(t \leq 0) = 0$.

Die Zerfallsrate ist für die Kanäle n_2 und n_3 , in die der Zustand n_1 zerfällt, jeweils k_1 . Das Differentialgleichungssystem wird durch

$$n_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \quad (5.5a)$$

$$n_2(t) = \frac{p_2\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) \quad (5.5b)$$

$$n_3(t) = \frac{p_3\tau_3}{\tau_3 - \tau_1} \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right) \quad (5.5c)$$

gelöst. Dabei sind die Übergangsraten durch $k_i = 1/\tau_i$ mit den Lebensdauern der Zustände verknüpft. Es wird angenommen, dass durch den Probe-Impuls die Zustände n_1 , n_2 und n_3 mit gleicher Wahrscheinlichkeit ionisiert werden können. Die finalen Produkte lassen sich hingegen nicht mehr ionisieren. Da das Wellenpaket in Folge der unterschiedlichen Elektronendichteverteilung im angeregten Zustand und im Ion unterschiedliche Wege auf der Fläche der Kernkoordinaten nimmt, ist es plausibel, dass die Übergangsenergien und Franck-Condon Faktoren für den Übergang ungünstiger werden. Damit ergibt sich das Gesamtsignal durch

$$s(t) = \sum_{i=1}^3 n_i = \left(1 - \frac{p_2\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} - \frac{p_3\tau_3}{\tau_3 - \tau_1} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \frac{p_2\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - \frac{p_3\tau_3}{\tau_3 - \tau_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) ; t \geq 0. \quad (5.6)$$

Die Faltung mit der Kreuzkorrelation der Laserimpulse lässt sich, wie in Anhang A.3 gezeigt ist, analytisch lösen. Es ergibt sich die Gleichung

$$\begin{aligned}
 S(\delta t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} s(t - \xi) X_{\text{TG}}(\xi) d\xi \\
 &= A \cdot \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 -\frac{1}{2} c_i P_j \exp\left(-\frac{\theta_i}{\alpha} + \frac{1}{4\alpha^4}\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\theta_i - \frac{1}{2\alpha}\right)\right) \quad (5.7)
 \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $\alpha := \tau \cdot 2\sqrt{\ln 2}/w_{\text{XC}}$; $\theta_i := (\delta t - t_{0i})/\tau$

$$P_1 = 1 - \frac{p_2\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} - \frac{p_3\tau_3}{\tau_3 - \tau_1}; \quad P_2 = \frac{p_2\tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad \text{und} \quad P_3 = \frac{p_3\tau_3}{\tau_3 - \tau_1}.$$

Aufgrund der begrenzten experimentellen Auflösung wird der Wert von τ_1 auf die von Trushin et al. [TSF09] gemessenen Werte von 1,8 fs für normale bzw. 2,5 fs für deuterierte Wassercluster festgelegt. Für das Verzweigungsverhältnis wird ein Wert von $p_2 = 10\%$ gewählt und in den Anpassungen benutzt. Wie in Abb. 5.4 zu sehen ist, werden die angeregten Cluster durch zwei NIR-Photonen ionisiert – nicht durch drei, wie das Xenonsignal. Die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelationsfunktion wird zwar gemäß Formel (2.30) angepasst, dadurch ändert sich die Kreuzkorrelation allerdings kaum.²

Die angepasste Funktion Gl. 5.7 ist in Abb. 5.8(a) - (c) als durchgezogene rote Linien dargestellt. In der Teilabbildung (d) sind die Populationen der Zustände n_i für ein Fragment gezeigt. Obwohl das Verzweigungsverhältnis p_2 für die OH-Dissoziation nur 10% beträgt, ist das Ionensignal aufgrund der deutlich größeren Lebensdauer $\tau_1 \ll \tau_2$ auf die Entwicklung dieses Kanals empfindlich. Ich möchte an dieser Stelle kurz auf in der Abb. 5.12 gezeigte Rechnungen vorgreifen, welche später erläutert werden. Die kürzere Zeitkonstante kann als auf eine langsamere Dynamik aufmodulierte Oszillation der Ionisationswahrscheinlichkeit interpretiert werden.

Die Anpassungsprozedur wird analog auch für die Ionensignale der größeren Cluster durchgeführt. Da die Anzahl von freien Parametern (A, p_3, τ_2, τ_3) groß ist, und die Parameter p_i und τ_i miteinander korreliert sind,³ zeigen die Parameter keinen klaren Trend mit der Clustergröße – zudem sind die relativen Fehler der Parameter groß. In Abb. 5.10 sind die Ergebnisse als

² Bei einer Halbwertsbreite $w_{\text{XC}} = 55$ fs für eine Dreiphotonenionisation ergibt sich für die Zweiphotonenionisation ein Wert von $w_{\text{XC}} = 56$ fs. Der Unterschied ist also vernachlässigbar.

³ Eine Änderung des Parameters p_i zieht eine größere Änderung des Parameters τ_i nach sich. Damit werden die angepassten Werte willkürlicher. Mathematisch lässt dies sich durch die Korrelationsmatrix der Parameter beschreiben.

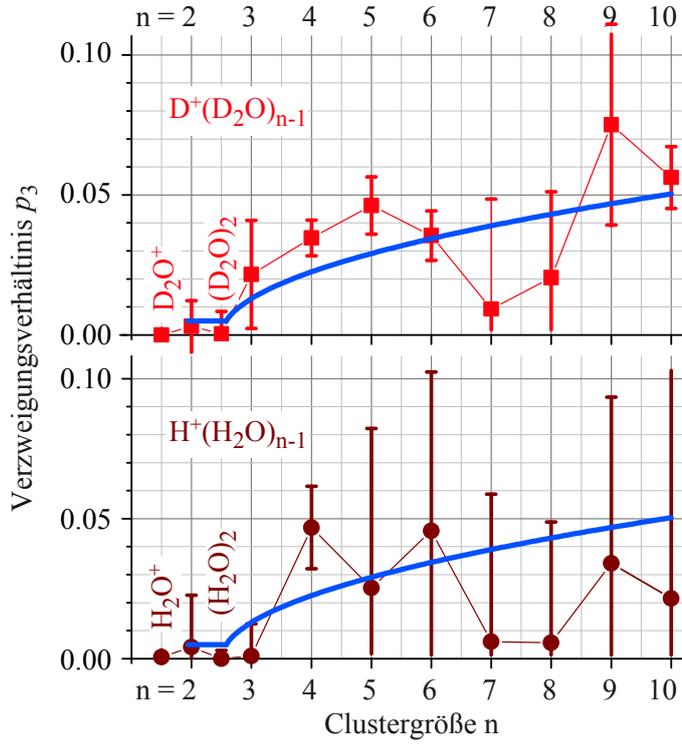


Abbildung 5.10:

Dargestellt ist das Verzweigungsverhältnis p_3 für die Fragmente aller Clustergrößen n der Datenanpassung mit fünf und mit drei Parametern. Die Ergebnisse der Anpassung ohne Randbedingungen sind für undeuterierte \blacksquare - und deuterierte \bullet -Cluster dargestellt. Um die Fluktuation der Parameter t_2 und t_3 zu begrenzen, wurden die Verzweigungsverhältnisse mit Gl. 5.8 festgelegt —. Das Verzweigungsverhältnis p_2 beträgt für alle Clustergrößen 0,1.

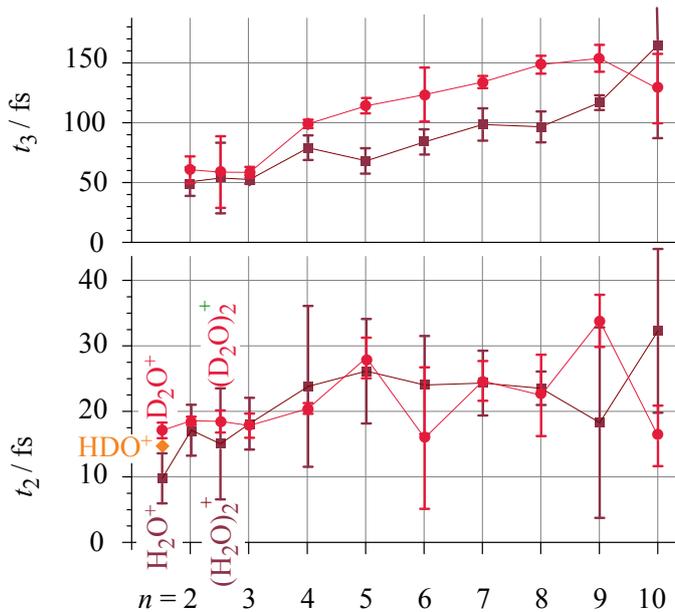


Abbildung 5.11: Die Lebensdauern τ_2 \blacksquare - und τ_3 $(D_2O)_n$ \bullet - der Dynamik von $(H_2O)_n$ sind über der Clustergröße n aufgetragen. Auf die Lebensdauer τ_2 hat der Isotopenaustausch keine Auswirkung, abgesehen vom Dimer. Hingegen zeigt die Lebensdauer τ_3 für Clustergrößen $n \geq 4$ einen deutlichen Isotopeneffekt.

Punktdiagramm dargestellt. Um die Fluktuation der Zeiten t_2 und t_3 mit der Clustergröße zu begrenzen, wird das Verzweigungsverhältnis p_3 durch eine analytische Funktion angepasst und damit geglättet. Die Funktion ist in der Abb. jeweils durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Die Parameter der Funktion

$$p_3(n) = \begin{cases} 0 & n = 1 \\ 0,05 & n = 2 \\ 0,013 \cdot \sqrt{2n - 5} & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.8)$$

wurden durch eine Anpassung bestimmt und konnten für normale und deuterierte Wassercluster gleich gewählt werden. Für das Dimerion $(\text{H}_2\text{O})_2^+$ und $(\text{D}_2\text{O})_2^+$ wird aus Konsistenzgründen für p_3 der durch Gl. 5.8 ermittelte Wert für $n = 2$ verwendet. Die geringe Ionenzählrate des Dimers ermöglicht kaum weitergehenden Aussagen über den Wert von p_3 . In der Abb. 5.11 sind die Ergebnisse der nichtlinearen Anpassung an die gemessenen Daten dargestellt. Die Lebensdauern zeigen nun einen relativ glatten Verlauf. Die auf diese Weise angepassten Funktionen sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 als durchgezogene Linien gezeigt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten über ein bis zwei Dekaden. Somit kann das grobe Modellsystem, welches weder die Energien der Potenzialfläche noch Übergangswahrscheinlichkeiten explizit betrachtet, einen guten Einblick in das Zeitverhalten des angeregten Zustandes liefern.

5.1.2 Dynamik des angeregten Wasserdimers

Über die Dynamik mit der Zeitkonstante τ_1 – welche der Abspaltung eines Wasserstoffatoms entspricht – sind mit dem gegenwärtigen Experiment keine weiteren Informationen zu gewinnen. Für die Lebensdauer τ_2 , welche die Zeitentwicklung des Wasserstofftransfers und der anschließenden OH-Dissoziation beschreibt, liegen die Lebensdauern im Bereich von 17 bis 30 fs – sie sind damit nicht stark von der Clustergröße abhängig. Abgesehen vom Ionensignal des Monomers zeigt das Signal innerhalb des experimentellen Fehlers keine Isotopenabhängigkeit. Die Lebensdauer des Monomers ist für das deuterierte D_2O^+ 1,7-mal so groß wie für das undeuterierte Ion, der Wert für das HDO^+ -Ion liegt dazwischen. Somit erscheint die gewählte Anpassung an die Messdaten durchaus plausibel.

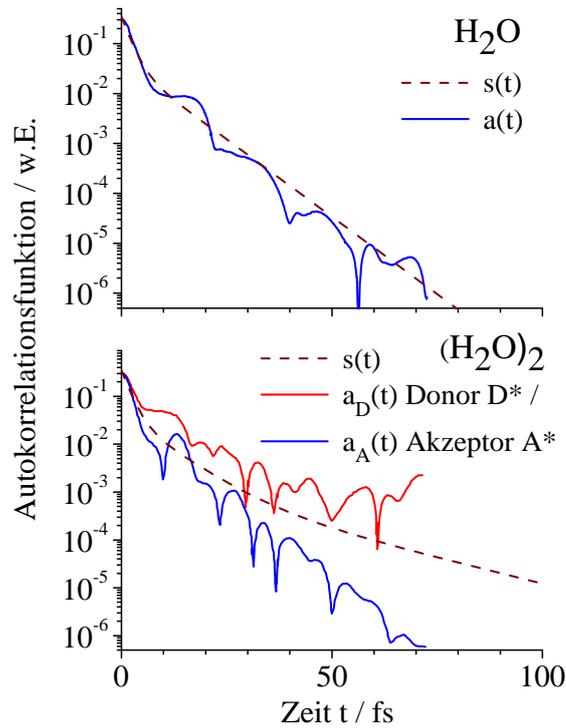
Für das Monomer bietet sich der direkte Vergleich mit den Messungen in der Gruppe von Fuß [TSF09] an. Die Autoren haben nur die Zeitkonstante τ_1 bestimmen können. Schätzt man aus der Breite des Absorptionsspektrums

des Monomers die Lebensdauer des angeregten Zustands ab, stimmt der erhaltene Wert gut mit τ_1 überein. In der hier vorgestellten Messung ist hingegen die Zerfallszeit τ_2 deutlich sichtbar. In dieser Messung konnte das Signal in einem Dynamikbereich von dreieinhalb Dekaden ausgewertet werden. Zudem bildet die Faltung Gl. 5.7 bei längeren VUV-Impulsen die längerlebige Population n_2 stärker im gemessenen Signal $S(\Delta t)$ ab. Es ist nicht anzunehmen, dass die Bandbreite der Anregung zu einer Änderung der Dynamik führt. Somit widersprechen die Ergebnisse der Gruppe um Fuß den vorliegenden Messungen nicht. Es ist grundsätzlich möglich, dass das Ionensignal für $\Delta t \approx 20$ fs aus der Fragmentation größerer Cluster stammen könnte. Da jedoch τ_2 für größere Cluster keinen Isotopeneffekt zeigt, ist dies wenig wahrscheinlich. Die Isotopenabhängigkeit von τ_2 im Monomer – im Gegensatz zu den größeren Clustern – wird verständlicher, wenn man sich vor Augen führt, dass die Zeitskala der Dissoziation einer Bindung von der Schwingungsfrequenz an der jeweiligen Bindung bestimmt wird. Somit wird die Schwingungsfrequenz des Systems $\text{H} \cdots \text{OH}$, bzw. die Molekulargewichte der Fragmente wesentlich stärker von der Deuterierung beeinflusst, als die der größeren Cluster (z. B. $\text{OH} \cdots \text{H}_2\text{OH}$). Während die Unterscheidung der Prozesse OH-Dissoziation und Wasserstoffabspaltung in Clustern möglich ist, sind die beiden Begriffe im Monomer die Beschreibung für ein und denselben Prozess. Deshalb bleibt es hier unklar, warum in der vorliegenden Messung die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 für das Monomers unterscheidbar sind. Aufschluss darüber bietet die später im Text folgende Diskussion von Abb. 5.12.

Bis zu dieser Stelle wurde für den langlebigen Zerfall mit der Lebensdauer τ_3 kein physikalischer Prozess vorgeschlagen. Chmura et al. [CLR09] haben für das Dimer, neben einer Lebensdauer $\tau_2 \approx 200$ fs für die OH-Dissoziation, einen strahlungsfreien Übergang des angeregten Zustands in den Grundzustand (durch interne Konversion an einer konischen Schnittfläche) in etwa 300 fs vorhergesagt, für einen Anteil der Population $\lesssim 6\%$. Während die Lebensdauern der Rechnungen dieser Gruppe deutlich länger sind als von uns gemessen, ist das Verzweungsverhältnis mit dem Signal von H_3O^+ gut vereinbar.

Einen interessanten Vergleich mit der experimentell bestimmten Dynamik ermöglichen Rechnungen von Valenzano et al. [VHK05], welche in Abb. 5.12 für das Wassermonomer und -dimer gezeigt sind. Die Autoren berechnen eine als Autokorrelationsfunktion bezeichnete Größe $a(t) := \langle \psi(t=0) | \psi(t) \rangle$ für die Dynamik des angeregten Zustands $\langle \psi |$, beim Dimer, sowohl für eine Anregung am Donor- als auch am Akzeptormolekül der

Abbildung 5.12: Vergleich der experimentellen Dynamik $s(t)$ (Gl. 5.6) mit der von Valenzano et al. [VHK05] berechneten Autokorrelationsfunktion $a(t) := \langle \psi(t=0) | \psi(t) \rangle$ für das Wassermonomer und -dimer. Die verwendeten experimentellen Parameter sind die Ergebnisse der Kurvenanpassungen. Es wurden zwei Autokorrelationsfunktionen berechnet, für die Anregung eines Elektrons am Sauerstoffatom des Donormoleküls (D^*) und des Akzeptormoleküls (A^*). Auch wenn die experimentellen Werte nur Informationen über einen Bereich von drei Dekaden liefern, ist die Übereinstimmung des Experiments mit den Rechnungen auch im extrapolierten Bereich bemerkenswert.



Wasserstoffbrückenbindung. Die Autokorrelationsfunktion wird in den Rechnungen für die Berechnung des Absorptionsspektrums benutzt. Sie stimmt bemerkenswert gut mit der experimentell bestimmten Anpassung überein. Die Autokorrelationsfunktion liefert ein gutes Maß für die Dynamik des Wellenpakets, da diese nicht nur die Population des angeregten Zustandes berücksichtigt, sondern auch die Ionisationswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes zu einer Zeit t aufgrund veränderter Kernkoordinaten – wenn von der plausiblen Annahme ausgegangen wird, dass die Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation für die initiale Struktur am günstigsten sind.

Der Vergleich der Zerfallsfunktion $s(t)$ mit den simulierten Werten für das Monomer macht anschaulich, warum das experimentelle Signal mit zwei Zeitkonstanten anpassbar ist. Da das Monomer eine symmetrische Streckenschwingung durchführt, bevor es dissoziiert, zeigt die logarithmisch dargestellte Autokorrelation zusätzlich zu einer exponentiellen Abnahme mit τ_2 eine Oszillation, deren erste Hälfte durch den exponentiellen Zerfall mit der Lebensdauer τ_1 angepasst wird. Da die Autokorrelationsfunktion um mehr als eine Dekade abgenommen hat, trägt der zweite Zerfallskanal vor der Faltung mit der Kreuzkorrelation der Impulse wenig zum Ionensignal bei.

Werden von den Autoren berechnete Absorptionsspektren zugrundegelegt, lässt sich mit einer Anregungsenergie von 7,8 eV im Dimer vornehmlich (zu etwa 80%) der A*-Zustand anregen. In der Tat liegen die experimentell bestimmten Werte bis zu einer Zeit $t = 40$ fs nahe der berechneten Dynamik des angeregten Akzeptorelektrons (A*). Die Extrapolation der Werte aufgrund der Zerfallszeit τ_3 zu größeren Zeitdauern hingegen ist eher mit der Dynamik des Donorelektrons (D*) zu vereinbaren. Bei langen Zeiten ist den Rechnungen nach der A*-Zustand kaum noch populiert. Die zeitliche Auflösung des Experimentes mit einer Kreuzkorrelation von 55 fs ermöglicht es nicht, Fluktuationen der Autokorrelationsfunktion aufzulösen, welche durch die Kerndynamik verursacht werden. Bei Experimenten mit 12 fs Impulsdauern von Kosma et al. [KTF08b] konnte die Kerndynamik von Ethylen beobachtet werden. Somit wären Experimente mit kürzeren Laserimpulsen auch für Untersuchungen an kleinen Wasserclustern interessant, um Theorie und Experiment genauer vergleichen zu können.

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, dass im Experiment die Dynamik des Produkts der Population des angeregten Zustands mit der Ionisationswahrscheinlichkeit jeweils zur Zeit Δt beobachtet wird. In den Clustern findet der Wasserstofftransfer und die OH-Dissoziation sowohl im angeregten Zustand als auch im Ion statt. Rechnungen für die Potenzialfläche (engl. potential energy surface, PES) gibt es sowohl für das Ion als auch für den angeregten Zustand, exemplarisch wird an dieser Stelle die Energiedifferenz für eine Vergrößerung des Abstandes $O \cdots O$ von 2,5 Å um 0,5 Å betrachtet. Nach Pieniazek et al. [PVJ08] wird dabei im Ion eine Energie von 0,5 eV frei, im angeregten Zustand ist nach Chmura et al. [CLR09] eine Differenz von $\approx 1,5$ eV zu erwarten. Somit wird bei zugleich sinkendem Frank-Condon-Faktor die Ionisationsenergie größer. Das experimentelle Beobachtungsfenster für die Dynamik beschränkt sich somit auf den Beginn der OH-Abspaltung. Ein genauerer Einblick in die Dynamik der Potenzialenergieflächen könnten zeit- und massenaufgelöste Photoelektronenspektren liefern.

5.1.3 Dynamik von Clustern mit $n \geq 3$

Das Ionensignal für größere Cluster mit $n = 3$ und 6 wird in Abb. 5.13 gezeigt. Deutlich sichtbar ist das deutlich höhere Ionensignal für Impulsabstände $\Delta t \gtrsim 200$ fs. Auch für diese Cluster lässt sich das Signal mit den drei exponentiellen Zerfallsfunktionen anpassen. Mit wachsender Clustergröße steigt die Zeit der OH-Dissoziation τ_2 leicht auf etwa 25 fs für $n \geq 5$ (Abb. 5.11), das

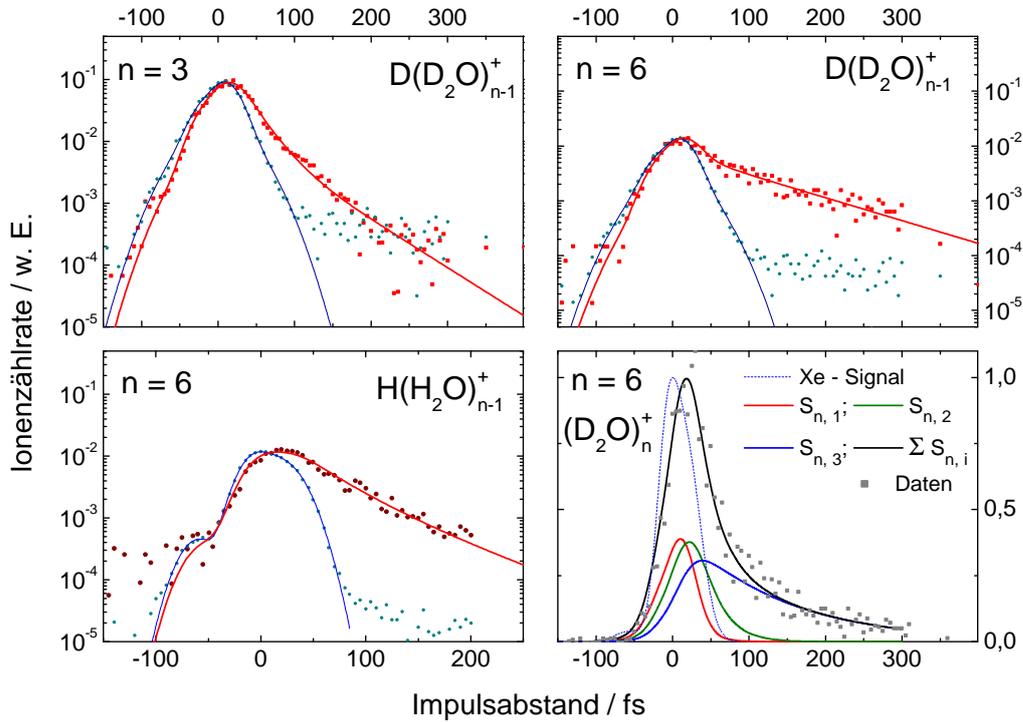


Abbildung 5.13: Zeitabhängiges Ionensignal von größeren Wasserclustern mit $n = 3$ und 6 in logarithmischer Darstellung, sowie Populationen der Modellzustände n_i nach der Faltung mit der Kreuzkorrelation der Impulse mit linearer Ordinate. Trotz eines Verzweigungsverhältnisses p_3 von 3% trägt die Population n_3 aufgrund der großen Lebensdauer von 120 fs deutlich zum Ionensignal bei.

Verzweigungsverhältnis p_2 wird weiterhin konstant mit 10% angenommen. Wie schon beim Dimer, lässt sich für τ_2 keine Veränderung bei Isotopenaustausch feststellen. Offenbar haben die komplexeren Bindungsverhältnisse in den Clustern, bei denen Wassermoleküle sowohl Donoren als Akzeptoren der Brückenbindung sind, wenig Einfluss auf die Zeitdauer. Rechnungen von Kumar et al. [KKL08] haben für die Wasserstoff-Dissoziation eine Zeitspanne von 15 fs berechnet, für die endgültige Dissoziation der OH-Gruppe eine Dauer von 500 fs. Die Dissoziation findet statt, nachdem die zyklische Struktur des Trimers in eine lineare Kette umgewandelt wird. Die berechneten Zeiten weichen stark von den gemessenen ab, allerdings verändert sich in den Simulationen die Ladungsverteilung zum größten Teil innerhalb einer kurzen Zeitspanne von 5 fs. Somit ist der ursprüngliche Charakter des angeregten Zustandes stark verändert, dadurch wird die für den Nachweis nötige Ionisation erschwert.

Der langsame Zerfall mit der Zeitkonstanten τ_3 gewinnt für die Cluster mit $n \geq 3$ an Bedeutung, das Verzweigungsverhältnis p_3 wächst von 1,3% auf 5% an. Die Zeit τ_3 steigt mit der Clustergröße von 50 auf 120 bzw. 150 fs für $n = 9$ an. Der Isotopenaustausch vergrößert die Lebensdauer um einen Faktor von 1,4.

Da die Potenzialfläche mit der Clustergröße durch die größere Zahl der Freiheitsgrade komplexer wird, wird es wahrscheinlicher, dass ein Teil des Wellenpakets in Potenzialminima verbleibt und interne Konversion durch konische Schnittflächen in den Grundzustand übergeht, wie durch Chmura et al. [CLR09] vorhergesagt wurde. Das sehr gute Signal-Rausch-Verhältnis erlaubt es die Dynamik des Clustersignals über dreieinhalb Dekaden zu verfolgen. Damit sind auch sehr schwache Prozesse im Ionensignal sichtbar und können in Abhängigkeit von der Clustergröße verfolgt werden.

5.1.4 Fragmentation

Auch für die Messungen an Wasserclustern besteht die Möglichkeit, dass Fragmentation das Messergebnis beeinflusst. Analog Abschnitt 4.2 werden durch die RRK-Formel Gl. 4.7 die Zeitkonstanten für metastabile Fragmentation berechnet. Anders als bei Natrium-Wasserclustern existieren für die Bindungsenergien von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Clustern experimentelle Werte. Diese sind in der Arbeit von Dong et al. [DHR06] zusammengestellt. Bindungsenergien und Dissoziationszeiten sind in der Tabelle 5.1 für eine Überschussenergie von 0,5 eV für alle n dargestellt. Als Schwingungsfrequenz in der Reaktionskoordinate wurde die intramolekulare Streckerschwingung $\nu = 183,4 \text{ cm}^{-1}$ [Cha13b] verwendet. Die Überschussenergie 0,5 eV wurde willkürlich gewählt. Alle Dissoziationszeiten sind deutlich größer als die Flugzeit der Cluster im Abzugsfeld des Spektrometers T von 0,7 – 2 μs . Erst für Überschussenergien von 0,8 eV würde die Fragmentation das gemessene Ionensignal verändern. Da aber bei der Ionisation ein Großteil der Überschussenergie vom Elektron abgeführt wird [BWL07, DHR06], sollte die gemessene Größenverteilung der Cluster die Verteilung im Grund- und angeregten Zustand widerspiegeln.

5.1.5 Diskussion und Ausblick

Seit den Messungen an Wasserclustern wurde die Erzeugung von VUV-Laserimpulsen weiter optimiert. In einem Experiment von Beutler et al. [BGN11] konnten durch Impulsverkürzung der Grundwelle in einem

n	D / eV	$k / (1/\text{s})$	$\tau / \mu\text{s}$
2	1,3 ^a	stabil	-
3	0,95 ^a	stabil	-
4	0,78 ^a	stabil	-
5	0,36 ^a	$2,0 \cdot 10^0$	$4,9 \cdot 10^5$
6	0,71 ^b	stabil	-
7	0,53 ^b	stabil	-
8	0,44 ^b	$1,2 \cdot 10^{-28}$	$8,3 \cdot 10^{33}$
9	0,39 ^b	$6,3 \cdot 10^{-23}$	$1,6 \cdot 10^{28}$
10	0,39 ^b	$4,6 \cdot 10^{-27}$	$2,2 \cdot 10^{32}$
11	0,41 ^b	$2,0 \cdot 10^{-38}$	$5,0 \cdot 10^{43}$
12	0,44 ^b	$2,3 \cdot 10^{-53}$	$4,4 \cdot 10^{58}$
13	0,46 ^b	$6,0 \cdot 10^{-73}$	$1,7 \cdot 10^{78}$

Tabelle 5.1: Bindungsenergien und RRK-Zerfallsrate von $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Clustern mit n Wassermolekülen. Die Bindungsenergien D für den Prozess $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n^+ \rightarrow \text{H}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+ + \text{H}_2\text{O}$ sind in der Arbeit von Dong et al. [DHR06] zusammengestellt. Die Dissoziationsenergien wurden durch ^a Shi et al. [SFW93] und ^b Magnera et al. [MDM91] bestimmt. Es wird für alle Clustergrößen eine Überschussenergie von $E^* = 0,5 \text{ eV}$ gewählt, als Schwingungsmodus der Dissoziationskoordinate wird die intramolekulare Streckerschwingung mit der Frequenz $\nu = 183,4 \text{ cm}^{-1}$ [Cha13b] verwendet. Durch Gl. 4.7 kann dann die Zerfallszeit τ bestimmt werden.

Filament VUV-Impulsdauern von 13 fs und Kreuzkorrelationen von 15 fs erreicht werden. Damit könnte die Zeitkonstante τ_1 wesentlich besser aufgelöst werden. Die kürzeren Impulse würden es eventuell ermöglichen, Oszillationen der Ionisationswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes zu beobachten, welche durch die Änderung der Kernabstände durch angeregte Schwingungsmoden entstehen. Diese Oszillationen wurden von Kosma et al. für den angeregten Zustand von Ethylen beobachtet [KTF08b]. Die Parameter der VUV-Impulse bleiben inzwischen auch über mehrere Stunden stabil. Damit werden Koinzidenzmessungen möglich, womit Anregungs- und Bindungsenergien im angeregten Zustand genauer untersucht werden können. Somit könnte erstmals die Energetik des \tilde{A} -Zustandes von Clustern experimentell untersucht werden – und damit ein Gegenpart zu den zahlreichen theoretischen Arbeiten erstellt werden. Da die Anregungswahrscheinlichkeit für

Photonen der fünften Harmonischen mit der Clustergröße absinkt, ist die notwendige Dauer um ein Koinzidenzspektrum aufzunehmen geringer als im Experiment mit Natrium-Wasserclustern. Durch kürzere NIR-Impulse ist es möglich, die VUV-Laserimpulse weiter zu verkürzen. Für Impulse mit variabler Wellenlänge kann anstelle der Grundwelle im Frequenzmischungsprozess ein optisch parametrischer Verstärker verwendet werden, welcher Laserimpulse im Infraroten liefert. Mit den VUV-Laserimpulsen könnte die Absorption der Cluster bei höheren Photonenergien untersucht werden. Durch Pump-Probe-Experimente kann damit die Dissoziationsdynamik der Cluster bei größeren Absorptionsenergien studiert werden.

Mit dieser Arbeit konnte ein erster Einblick in das Dissoziationsverhalten der Cluster gegeben werden. Die großen Fortschritte in der Erzeugung von VUV-Impulsen ermöglichen nun Experimente, die Dynamik des angeregten Zustands direkt zu untersuchen und so die Systeme komplementär zu den theoretischen Arbeiten zu untersuchen.

6 | Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten die Lebensdauern der \tilde{A} -Zustände von Natrium-Wasserclustern und reinen Wasserclustern durch Pump-Probe-Femtosekundenspektroskopie bestimmt werden. Der niedrigstliegende elektronisch angeregte Zustand in Natrium-Wasserclustern entspricht der Anregung des im Wassercluster gelösten Valenzelektrons von Natrium. Dabei ist eine Anregungsenergie von etwa 1,5 eV notwendig. Der niedrigstliegende Übergang von reinen Wasserclustern liegt hingegen für die Clustergrößen 1 bis 10 bei etwa 7,8 eV. Dieser entspricht der Anregung eines der ungebundenen Elektronenpaare am Sauerstoffatom eines Wassermoleküls.

Für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ wurden die Lebensdauern der Cluster für eine Größe von $n = 2$ bis 40 und für Cluster mit schwerem Wasser für $n = 11$ bis 34 gemessen. Die Cluster wurden mit 800 nm angeregt und der angeregte Zustand mit 400 nm ionisiert. Durch Anpassung mit einer Summe von drei exponentiellen Zerfallskurven konnte das gemessene Ionensignal der Cluster sehr gut wiedergegeben werden. Es sind drei Populationen unterscheidbar: Eine kurzlebige von minimal 100 fs und eine langlebige mit Zerfallszeiten $\gtrsim 1$ ps für die Anregung mit 800 nm. Zudem ist eine kurzlebige Population bei der Anregung mit 400 nm in höher angeregte elektronische Zustände des Clusters sichtbar. Im Folgenden wird nur die erste betrachtet. Die Lebensdauern dieser Population sinken für Cluster mit leichtem Wasser von 1,2 ns für das Dimer rapide auf 120 fs für $n = 8$. Für größere Cluster fällt die Lebensdauer des angeregten Zustands leicht auf 100 fs weiter ab. Die kurzen Zerfallszeiten für den strahlungslosen Übergang können durch einen internen Konversionsprozess des angeregten Zustands in den Grundzustand erklärt werden. Dabei wird die Anregungsenergie in Vibrationsenergie der Moleküle umgewandelt. Durch die Messung der Lebensdauern von $\text{Na}(\text{D}_2\text{O})_n$ -Clustern kann das Verhältnis der Lebensdauern von Clustern mit leichtem und schwerem Wasser gebildet werden. Mit diesem lässt sich mit dem Energy-Gap-Law von Jortner zeigen, dass die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung des Wassermoleküls die Konversionsrate für den Übergang bestimmt.

Der Einfluss des positiv geladenen Natriumions bei $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern auf die Lebensdauern des angeregten solvatisierten Elektrons konnte durch Vergleich der Messungen in dieser Arbeit mit Lebensdauern von negativ geladenen reinen Wasserclustern untersucht werden. Die Zerfallszeiten für kleine negativ geladene Wassercluster sind deutlich größer als die für Natrium-Wassercluster. Für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster ist die Lebensdauer auch bei $n = 40$ um etwa 20 fs niedriger als die von negativ geladenen Clustern. Bei deuterierten Clustern ist für eine Größe ab 28 ein Angleichen der Lebensdauern

festzustellen, wobei die größeren Fehlergrenzen der Werte beachtet werden müssen. Für die Cluster $n \geq 30$ gibt es Hinweise, dass die Lebensdauern wie bei anionischen Wasserclustern eine $1/n$ -Abhängigkeit mit der Clustergröße zeigen. Die Zerfallszeit der Clustergrößen 31, 33 bis 34 stimmt sehr gut mit den für $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster gemessenen Werten überein. Cluster mit schwerem und leichtem Wasser können durchaus verschiedene Strukturen haben, so dass der Einfluss des Natriumions sich möglicherweise mit dem Isotopenaustausch ändert. Die gemessenen Lebensdauern der größeren Cluster sind aus in Flüssigkeit durch transiente Absorptionsspektroskopie gemessenen kürzesten Zeitkonstanten von 50 bis 80 fs gut vereinbar. Damit wären die längeren Zeitkonstanten von 300 fs und 1 ps wahrscheinlich auf Prozesse im Grundzustand zurückzuführen. Diese Argumentation steht unter dem Vorbehalt, dass der Konversionsprozess in flüssiger Phase aufgrund der größeren Beweglichkeit der Wassermoleküle gegenüber den kalten Clustern durchaus anders ablaufen kann.

Mit dem in dieser Arbeit neu aufgebauten Koinzidenzspektrometer wurden für die Clustergrößen $n = 1 - 22$ Photoelektronenspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten des IR-Laserimpulses aufgenommen. Für größere Cluster mit $n = 23 - 30$ kann ein summiertes Elektronenspektrum einen ersten Blick auf die Energiedynamik des angeregten Zustands größerer Cluster geben. Experimentell herausfordernd war dabei, die Koinzidenztechnik bei einer breiten Clusterverteilung anzuwenden. Durch die Optimierung der Transmission des Ionenspektrometers für schwerere Massen konnte die Zahl der falschen Koinzidenzen gering gehalten werden. Für $n = 1$ und 2 haben die Elektronenspektren mit etwa 0,15 eV bzw. 0,6 eV Halbwertsbreite eine schmalere Energieverteilung als die Spektren größerer Cluster. Im Elektronensignal des Dimers sind Hinweise auf Isomere mit unterschiedlicher Lebensdauer zu finden. Ab $n = 3$ haben die Elektronenspektren eine breite Verteilung von etwa 0,8 eV. Dabei ist in allen Spektren ein langlebiger Anteil mit kinetischen Energien $\leq 0,35$ eV zu erkennen, die mittlere kinetische Energie des Anteils beträgt 0,05 bis 0,1 eV. Der kurzlebige Anteil des Elektronensignals der Cluster hat eine mittlere kinetische Energie von etwa 0,7 eV. Die maximale Energie der Cluster liegt für die Größen $n \geq 3$ um bis zu 0,45 eV niedriger als die Differenz zwischen den Photonenenergien und dem Ionisationspotential. Daher wird entweder während der Anregung oder der Ionisation Energie in Strukturänderungen oder Vibrationsanregungen überführt. Für Cluster mit einer Größe $n \approx 10$ wird deutlich sichtbar, dass ein Teil der weniger stark gebundenen Elektronenpopulation mit einer Zeitkonstanten von 50 fs in stark gebundene Elektronen umgewandelt wird. In

der Umwandlung ist keine kontinuierliche Änderung der Ionisierungsenergie festzustellen, sondern ein direkter Übergang zwischen zwei Population mit unterschiedlichen Bindungsenergien.

Anders als bei $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern sind für Natrium-Wassercluster bislang keine Rechnungen verfügbar, welche das Verhalten der Lebensdauern abhängig von der Clustergröße beschreiben. Die Photoelektronenspektren erlauben, zusammen mit den komplementären Messungen an $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern, einen Einblick in den internen Konversionsprozess, denen sich vorhandene und zukünftige Rechnungen stellen müssen. Wünschenswert wären Werte für die Zerfallszeit größerer Cluster, welche Gegenstand weiterer experimenteller Arbeiten sein könnten.

Der niedrigstliegende elektronische Übergang in reinen Wasserclustern wurde mit Laserimpulsen mit einer Wellenlänge von 159 nm angeregt. Durch verzögerte 795 nm-Laserimpulse kann der angeregte Zustand der $(\text{H}_2\text{O})_n$ durch einen Zwei- bzw. Dreiphotonenprozess ionisiert werden. Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Clustergrößen $n = 2$ bis 11 mit Laserimpulsen von 7,8 eV angeregt werden können. Damit sind die Absorptionsspektren von Wasserclustern nicht stark blauverschoben, wie von einigen Arbeitsgruppen theoretisch vorhergesagt. Durch VUV-Impulse mit einer Dauer von 50 fs konnte die Lebensdauer des angeregten Zustands für Cluster mit $n = 1$ bis 10 bestimmt werden. Für alle Clustergrößen sind nur protonierte Cluster $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}^+$ im Ionensignal sichtbar – mit Ausnahme des Dimers, bei dem ein Teil der Gesamtpopulation von $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Clustern nicht zu protonierten Clustern zerfällt. Dabei konnten in den Ionensignalen die Zeitkonstanten für drei physikalische Prozesse identifiziert werden: Eine Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Cluster, welche mit der Zeit im Monomer von 2 fs vereinbar ist, eine Zeitkonstante von 20 bis 30 fs, welche für einen Wasserstofftransfer zwischen Wassermolekülen nach Anregung des Clusters und der anschließenden Abspaltung einer OH-Gruppe charakteristisch ist und eine lange Zeitkonstante von 50 bis 150 fs. Letzterer Prozess könnte unter Umständen ein strahlungsloser Übergang des angeregten Zustands in einen Grundzustand durch interne Konversion sein.

Für das Monomer und das Dimer stimmen die gemessenen Zerfallszeiten ausgesprochen gut mit Rechnungen zur Dynamik der Wellenfunktion nach Anregung von Monomer und Dimer überein. Durch Messungen von Clustern aus schwerem Wasser konnten Änderungen der Zeitkonstanten beobachtet werden, wenn der Wasserstoff durch Deuterium ausgetauscht wird. Für die mittlere Zeitkonstante ist nur für das Monomer ein deutlicher Isotopeneffekt von ungefähr $\sqrt{2}$ sichtbar, alle anderen Cluster zeigen eine weitgehend ähnli-

che Lebensdauer. Das deutet darauf hin, dass die Abnahme des Ionensignals mit der Dissoziation der OH-Gruppe einher geht. Die längste Zeitkonstante zeigt für das Dimer und Trimer keinen Unterschied, wenn Wasserstoff durch Deuterium ausgetauscht wird. Für die größeren Cluster ist hingegen ein Isotopeneffekt feststellbar.

Durch die Messungen gelang es, einen Einblick in die Dynamik des angeregten Zustandes von reinen Wasserclustern zu gewinnen. Messungen mit kürzeren VUV-Laserimpulsen und Elektronenspektren des angeregten Zustandes durch die Koinzidenztechnik sind mit den gegenwärtigen Aufbauten realisierbar.

A | Anhang

Der Anhang ist in drei Abschnitte unterteilt. Zunächst werden im Abschnitt A.1 Zeichnungen der Vakuumkanern gezeigt. Danach sind in Abschnitt A.2 Tabellen und Abbildungen aus anderen Publikationen dargestellt, welche für das Verständnis dieser Arbeit hilfreich sind. Im letzten Abschnitt A.3 wird die Anpassungsfunktion des Ionensignals hergeleitet.

A.1 Experimenteller Aufbau

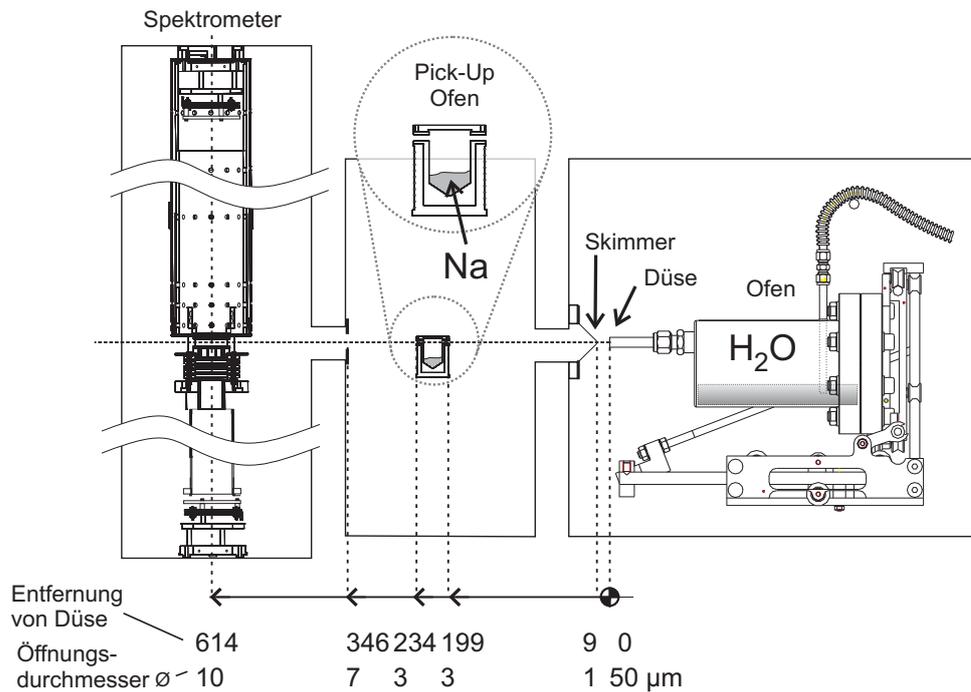


Abbildung A.1: Abstände der Komponenten der Vakuumkanern zueinander. Die vertikale Achse ist nicht maßstäblich aufgetragen, die Vakuumkanern sind lediglich schematisch angedeutet. Alle Angaben in mm, wenn nicht anders angegeben. Die Grafik entstand unter Verwendung von Zeichnungen von H. H. Becker und R. Peslin.

Der Abstand zwischen Clusterquelle und Spektrometer ist mit 600 mm relativ groß. Dies ist einerseits auf die Trennung der drei Kammern zurückzuführen, andererseits ist der Natriumofen 400 mm weit vom Spektrometer entfernt. Dieses reduziert das Verhältnis der Dichten der effusiv aus dem Ofen austretenden Natriumatome relativ zur der Clusterdichte, da die Dichten beider Anteile $\propto r^{-2}$ abnehmen.

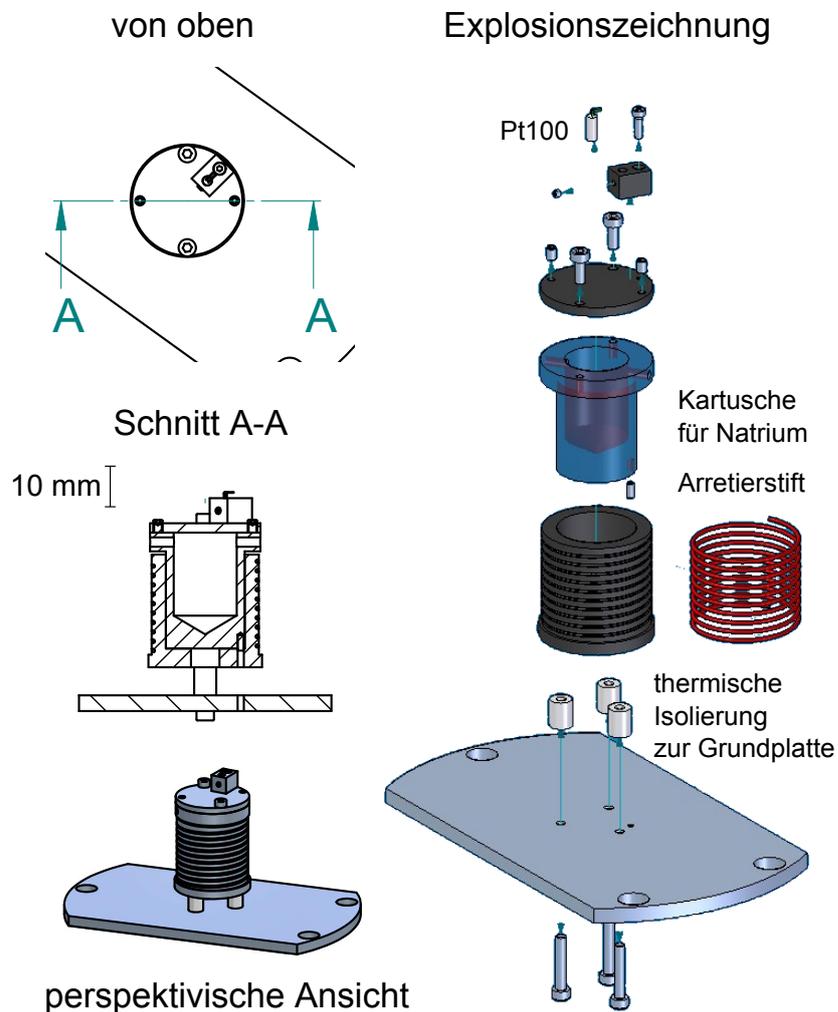
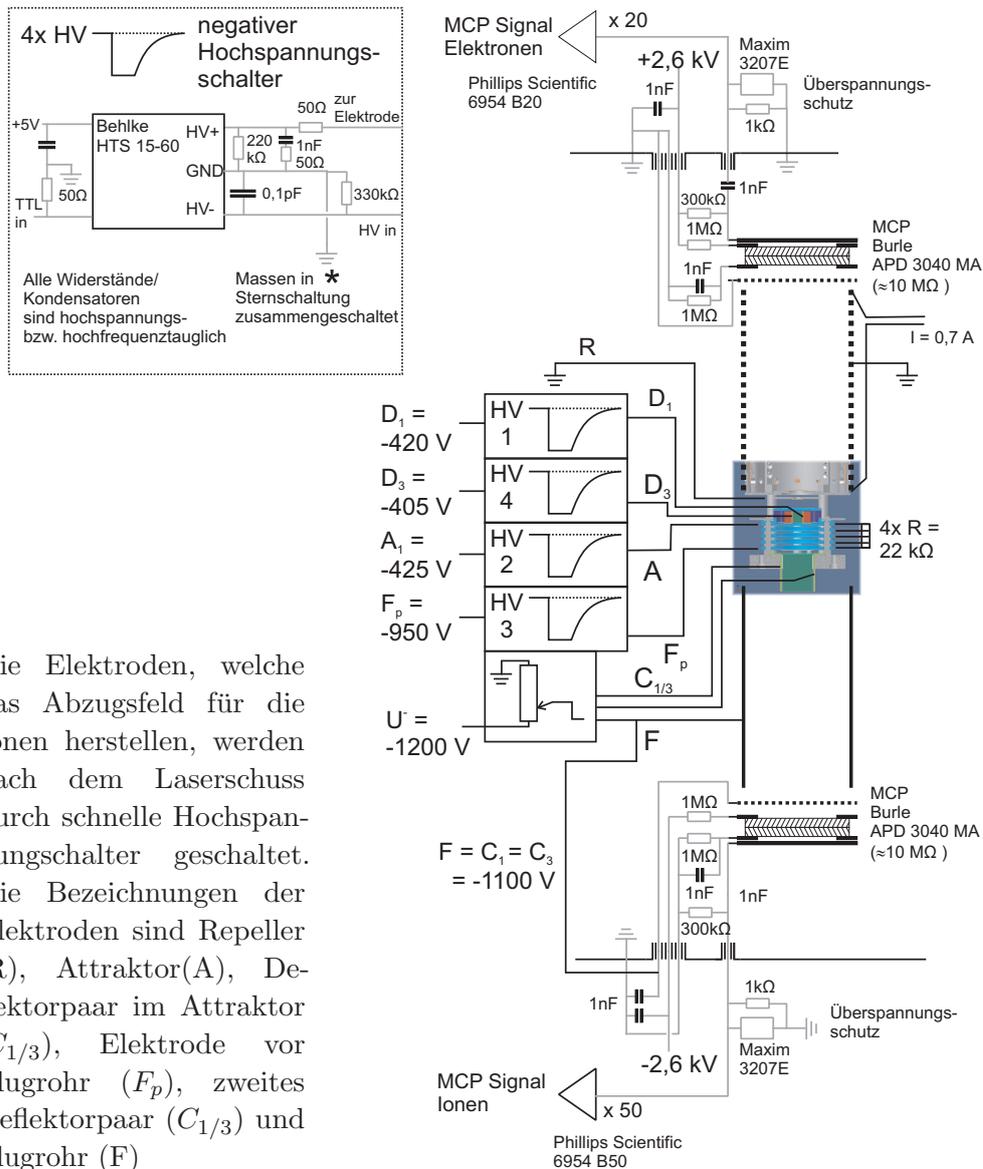


Abbildung A.2: Zeichnung des Natriumofens.

Der Ofen kann bis zu einer Temperatur von 200 °C geheizt werden. Das Natriummetall befindet sich in einer Kartusche, welche getrennt vom Rest herausgenommen und gereinigt werden kann. Die Temperatur des Ofens wird mit einem Pt 100 Thermowiderstand gemessen, der Heizstrom mit einem selbstlernenden PID-Regler auf 0,1 °C genau geregelt. Bei der vorliegenden Konstruktion kann Natriumdampf am Deckel der Kartusche kondensieren, und in Folge ein Propfen festen Natriums den Clusterstrahl blockieren. Deshalb wurde bei den Koinzidenzmessungen der Ofen teilweise mit einem Stück Aluminiumfolie umhüllt, welcher als Strahlungsschild die Abstrahlung von Wärme reduziert. Der Ofen wurde von V. Stert entworfen, die Zeichnung von R. Peslin angefertigt.



Die Elektroden, welche das Abzugsfeld für die Ionen herstellen, werden nach dem Laserschuss durch schnelle Hochspannungsschalter geschaltet. Die Bezeichnungen der Elektroden sind Repeller (R), Attraktor (A), Deflektorpaar im Attraktor ($C_{1/3}$), Elektrode vor Flugrohr (F_p), zweites Deflektorpaar ($C_{1/3}$) und Flugrohr (F)

Abbildung A.3: Elektrischer Aufbau des Spektrometers.

Durch die Widerstände und Kondensatoren an den MCP wird das hochfrequente MCP-Signal ausgekoppelt und von der Umgebung entkoppelt. Der Schaltkreis Maxim 3207 enthält Dioden niedriger Kapazität, welche den Signalverstärker und Messelektronik gegen Überspannungsimpulse schützen. Alle elektrischen Durchführungen im Spektrometer, bei denen Hochfrequenzeigenschaften nicht erforderlich sind, sind mit einem Kondensator von 1 nF mit der Vakuumkammer verbunden, um die Anlage gegenüber Störsignalen von außen abzuschirmen und Kreisströme zu reduzieren. Zugleich werden damit Reflexionen der Hochfrequenzimpulse auf ungewünschten Ausbreitungswegen gemindert.

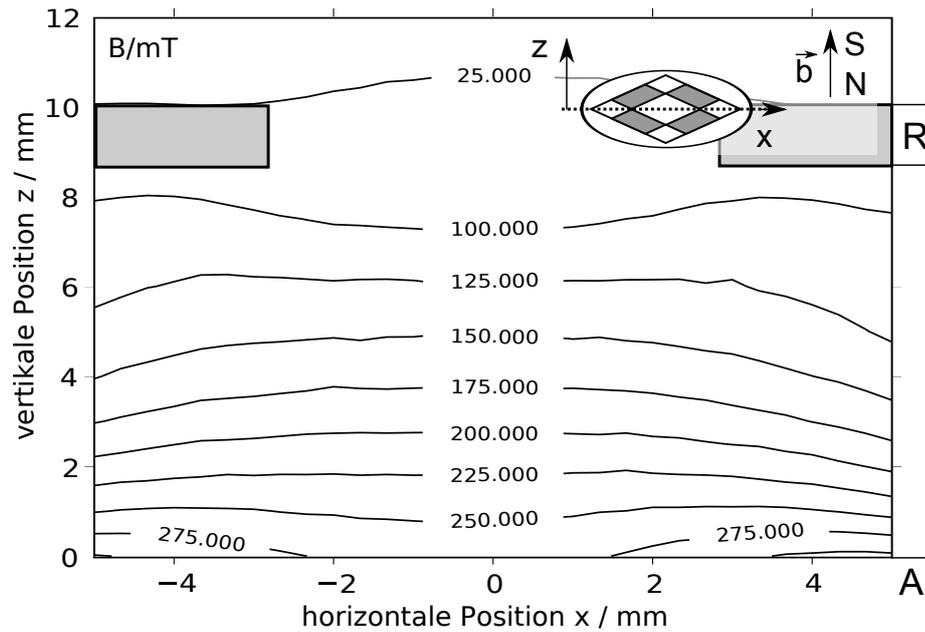


Abbildung A.4: Mit einer Hallsonde gemessenes Magnetfeld im Koinzidenzspektrometer. Die gezeigten Magnetfeldwerte $B(x, z)$ sind die Projektion des Magnetfelds $\mathbf{B}(x, z)$ auf den Einheitsvektor \mathbf{b} , $B(x, z) = \mathbf{B}(x, z) \cdot \mathbf{b}$. Der Konturplot wird durch Interpolation von 12 Einzelmessungen in der Horizontalen erstellt. Die vier Magneten sind mit ihren Nordpolen gegeneinander gerichtet, so dass in dem Bereich darüber ein Magnetfeldgradient entsteht, welcher für die magnetische Flasche benutzt wird. Die Position von Repeller- und Attraktorelektrode sind durch R bzw. A gekennzeichnet.

A.2 Ergänzende Abbildungen und Tabellen

A.2.1 Dampfdruckkurven

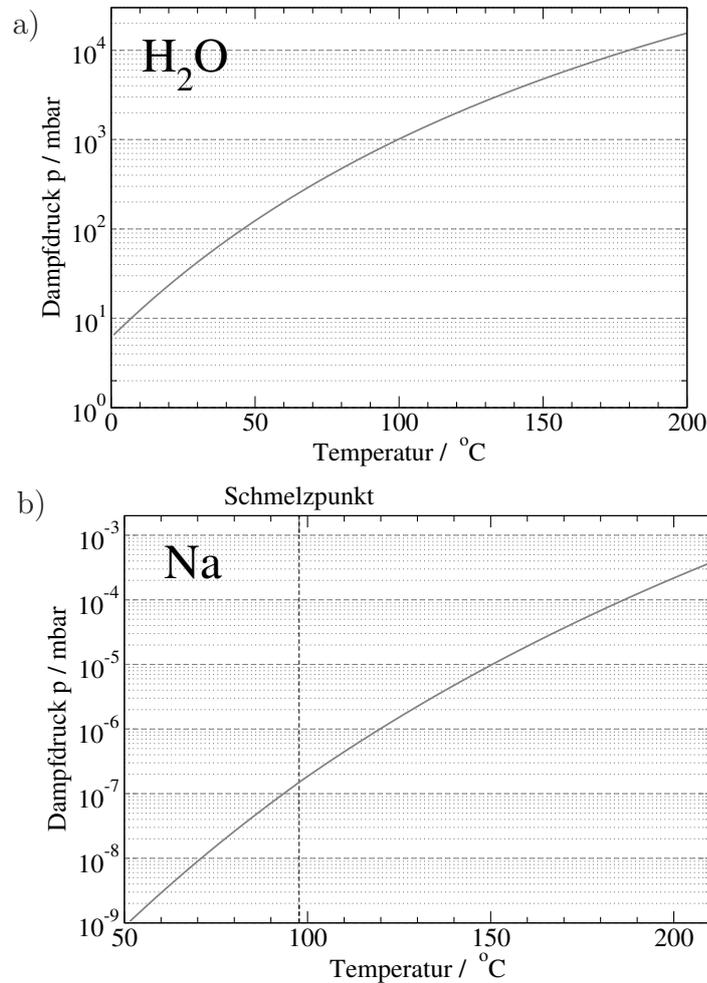


Abbildung A.5: Sättigungsdampfdruck p von Wasser und Natrium, in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

a) Dampfdruck von Wasser nach Lemmon und Mitarbeitern, aus dem NIST Chemistry Webbook [LMG05] b) Der Dampfdruck von Natrium wurde mit Gl. 2.10 berechnet, die in der Gleichung angegebenen Parameter wurden von Nesmeyanov [Nes63] ermittelt. Der Schmelzpunkt von Natrium unter Normalbedingungen ist eingetragen, dieser ändert sich im Vakuum nicht stark.

A.2.2 Natrium-Wassercluster

n	$E_{\text{vert}}/ \text{eV}^{\text{a}}$	$E_{\text{adiab}}/ \text{eV}^{\text{a}}$	$\sigma / \text{\AA}^2^{\text{a,b}}$	$f_{\text{X} \rightarrow \text{A}}^{\text{a,c}}$	IP / eV ^f	E_{max}
0	2,10	–	–	0,982 ^d	5,139	–
1	1,74	1,67	–	–	4,379	0,301
2	1,25	0,91	1,043	0,62	3,80	0,88
3	1,17	0,77	1,213	0,66	3,48	1,2
4	1,19	0,76	1,046	0,56	3,174	1,506
5	1,22	0,91	0,91	0,48	3,174	1,506
6	1,26	0,92	0,977	0,59	3,174	1,506
7	1,31	0,97	0,947	–	3,174	1,506
8	1,30	0,97	–	–	3,174	1,506
9	1,38	1,03	–	–	3,174	1,506
10	1,31	1,00	–	–	3,174	1,506
11	1,29	–	–	–	3,174	1,506
12	1,31	–	–	–	3,174	1,506
∞	1,75 ^e	1,25 ^e	–	0,75 ^e	1,6*; 3,3 ^g	3,08; 1,38

Tabelle A.1: Eigenschaften des angeregten Zustands und Ionisationspotenziale von Natrium-Wasserclustern. Entnommen aus der Dissertation von C. Bobbert [Bob01], wenn nicht anders gekennzeichnet. Die hochgestellten Zeichen sind a: vertikale und adiabatische Übergangsenergie $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ E_{vert} (Ansatzpunkt des Absorptionsspektrums) und E_{adiab} (Maximum) b: Absorptionsquerschnitt bei 10000 cm^{-1} σ . c: Oszillatorstärke des $\tilde{X} \rightarrow \tilde{A}$ Übergangs im Intervall von 6000 bis 16000 cm^{-1} $f_{\text{X} \rightarrow \text{A}}$. Andere Quellen d: aus Toennies und Sodermann [TS079]. e: aus Jou und Freeman [JFr79]. f: Ionisationspotenziale IP aus Hertel et al. [HHN91] und g: div. Autoren [SLL10, TSS10a, TSS10b, LBH10]. Differenz aus der für das Experiment verwendeten Photonenenergie und Ionisationsenergie. Der mit * markierte Wert von 1,6 eV ist inzwischen umstritten. $E_{\text{max}} := 3 \cdot 1,56 \text{ eV} - \text{IP}$, d. h. die maximal mögliche Energie der Photoelektronen.

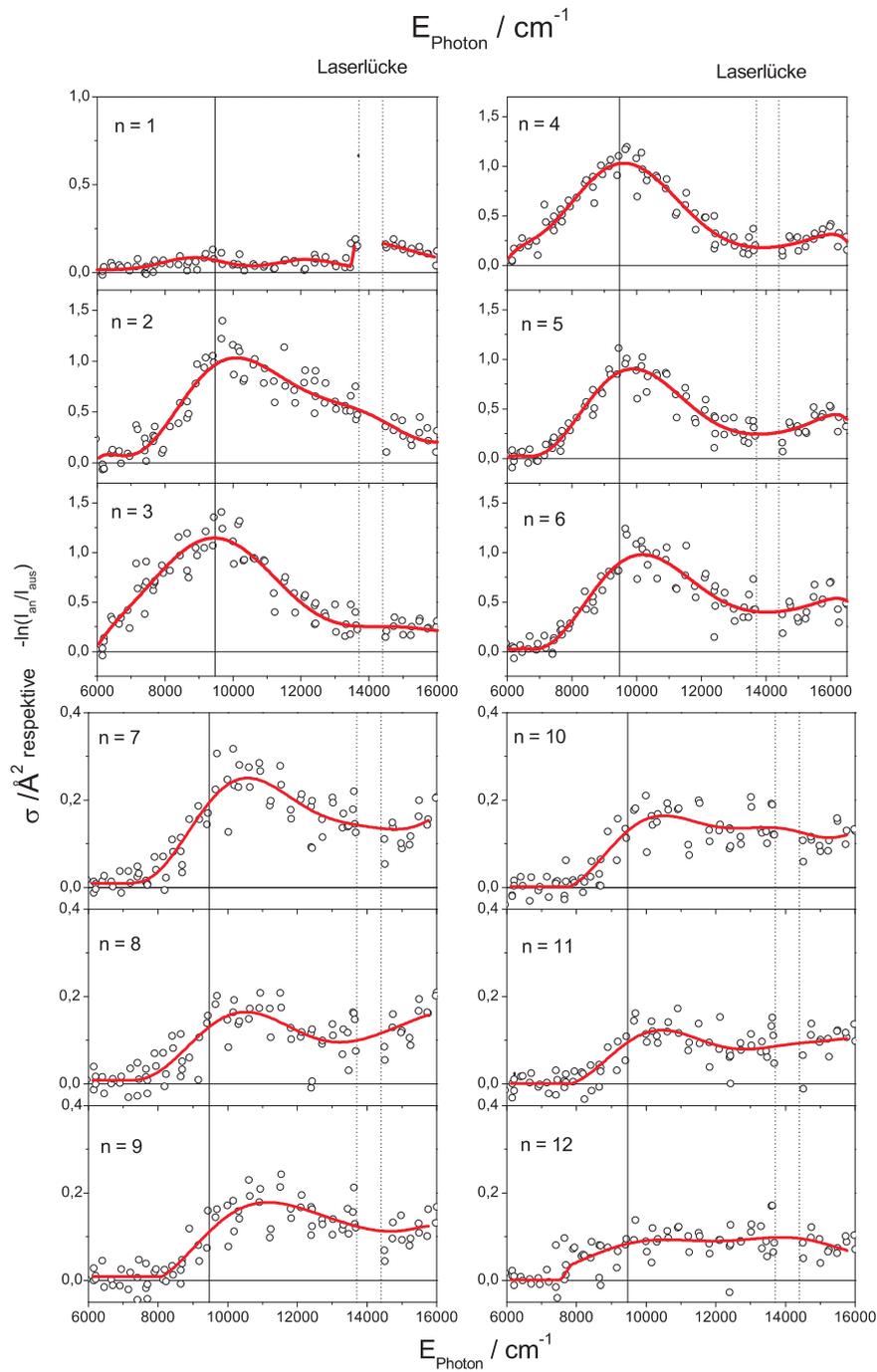


Abbildung A.6: Absorptionsspektren von Na(H₂O)-Clustern [SBS03], entnommen aus der Dissertation von Ch. Bobbert.

A.2.3 reine Wassercluster

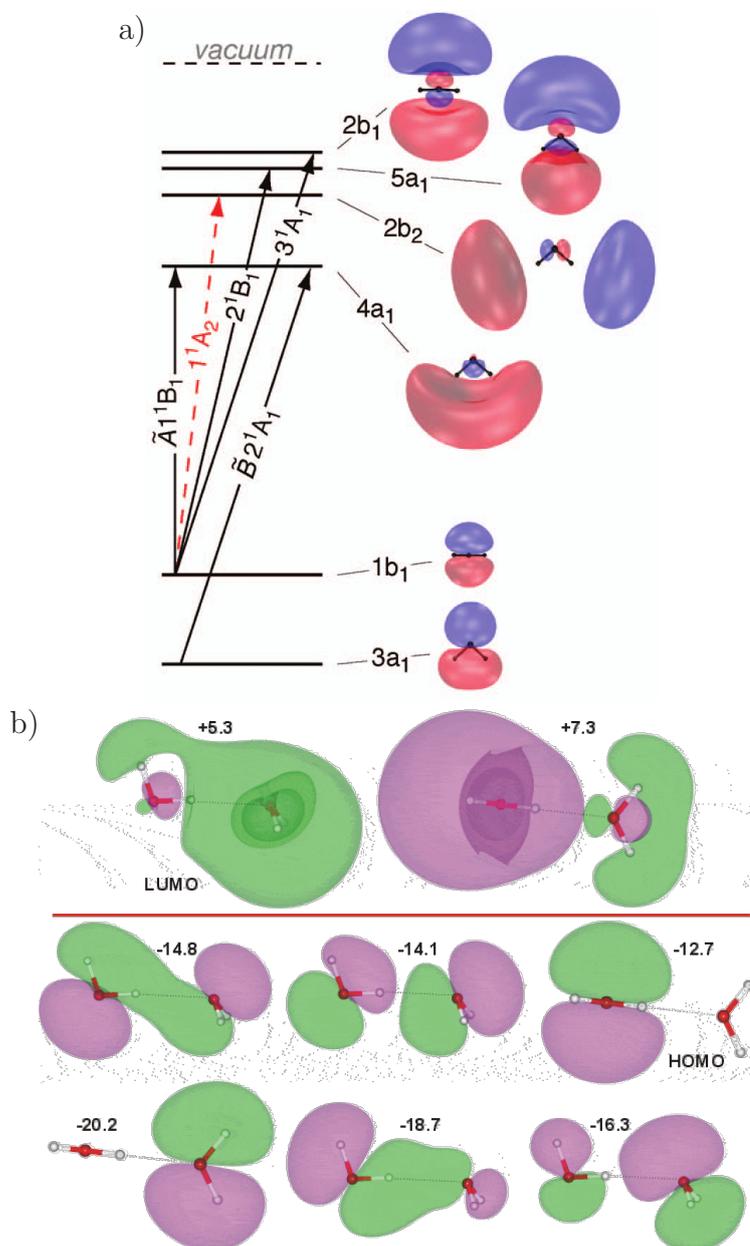


Abbildung A.7: Elektronenorbitale des Wassermoleküls und des Wasserdimers. a) Die Orbitale des Monomers sind von Elles et al. [ERZ09] berechnet worden. b) Die Orbitale des Dimers wurden von M. Chaplin [Cha13e] simuliert, ausgehend von den Basissätzen und Rechnungen von Pieniazek und Mitarbeitern [PVJ08].

A.3 Herleitung der Anpassungsfunktionen des Ionensignals

In diesen Abschnitt wird zuerst die Charakterisierung der räumlichen Intensitätsverteilung eines fokussierten Laserstrahls kurz dargestellt. Danach werden die Anpassungsfunktionen an das Ionensignal für Femtosekundenimpulse hergeleitet.

Eine übersichtliche Darstellung der gaußschen Optik und Strahlpropagation ist beispielsweise in dem Buch von Hertel und Schulz [HSc10] zu finden, die Darstellung in diesem Kapitel ist daran angelehnt. Ein Laserstrahl mit gaußförmigem räumlichen Intensitätsprofil lässt sich in Zylinderkoordinaten beschreiben, z liegt in der Propagationsrichtung des Strahls, r senkrecht dazu. Der Strahlradius $w(z)$ bezeichnet üblicherweise den Radius, bei dem die Intensität des Laserstrahls auf $1/e^2 \approx 0,135$ abgefallen ist. Wird ein kollimierter Laserstrahl durch eine Linse oder einen Spiegel fokussiert, lässt sich die Intensitätsverteilung im Fokus durch

$$I(z,r,t) = I_0 \cdot \underbrace{\frac{w_0^2}{w(z)^2}}_{:=I_0(z)} \cdot \exp\left(\frac{-2r}{w(z)^2}\right) \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{t}{\tau}\right)}_{:=I(t)} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{mit dem Strahlradius } w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{\lambda_0 z}{\pi w_0^2}}.$$

beschreiben, $w_0 = w(z=0)$ bezeichnet den geringsten Strahlradius – auch Strahltaile genannt. w_0 hängt von der Divergenz des Laserstrahls (außerhalb des Fokus) ab. Er lässt sich durch die Formel

$$w_0 = \frac{\lambda_0}{\pi} \frac{f}{w_{||}} \quad (\text{A.2})$$

berechnen, wobei die Zentralwellenlänge λ_0 , die Fokusslänge und der Strahlradius des kollimierten Strahls $w_{||}$ in die Formel eingehen. Der letzte Term in Gl. A.1 beschreibt die Einhüllende des zeitlichen Intensitätsverlaufs des Laserimpulses. τ berechnet sich aus der Halbwertsbreite des Laserimpulses $t_{\text{FWHM}} = \tau \cdot 2\sqrt{\ln 2}$. Die zeitliche und räumliche Spitzenintensität im Fokus ergibt sich für Laserimpulse der Energie ε durch

$$I_0 = \frac{1}{2} E_0^2 \cdot \varepsilon_0 c \quad (\text{A.3})$$

$$= \frac{2\varepsilon}{\pi^{3/2} \tau w_0^2} = 0,60 \cdot \frac{\varepsilon}{t_{\text{FWHM}} \cdot w_0^2} \quad (\text{A.4})$$

Analog berechnet sich die lokale Spitzenintensität $I_0(z) = (w_0/w(z))^2 I_0$, indem w_0 in der Gleichung A.4 durch $w(z)$ ersetzt wird.

Da die Laserstrahlen in dem Experiment schwach fokussiert sind (Fokuslänge $f = r/2 = 750$ und 500 mm) und die Ausdehnung der Wechselwirkungszone mit dem Clusterstrahl mit 3 mm im Vergleich dazu klein ist, genügt die Messung eines Intensitätsprofils am Ort der Wechselwirkung. Dazu wird der Laserstrahl in Richtung eines Leistungsmessgerätes reflektiert und eine auf einem Translationstisch montierte Rasierklinge quer zur Strahlrichtung in den Strahl geschoben, welche einen Teil des Strahls abblockt.

Die gemessene Leistung ergibt sich durch Integration des Flusses in der Schnittfläche des Fokus von der Kante der Rasierklinge y_0 an,

$$\begin{aligned} P(y_0) &= P_{\max} \cdot \frac{2}{\pi w_0^2} \int_{-\infty}^{y_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{w(z)^2}\right) dx dy \\ &= P_{\max} \frac{1}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{2}y_0}{w(z)}\right) + 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Die Breite des Laserstrahls lässt sich durch Kurvenanpassung bestimmen. Alternativ ergibt sich $w(z)/\sqrt{2}$ aus der Differenz der x -Werte, bei denen $P(x_1) = 0,2398$ und $P(x_2) = 0,7602$ ist, $w(z)/\sqrt{2} = x_2 - x_1$. Die Halbwertsbreite ergibt sich durch $d_{\text{FWHM}} = w(z)\sqrt{2 \ln 2}$.

Nun soll die Zahl der angeregten oder ionisierten Moleküle und Cluster durch einen Laserimpuls für Einphotonenprozesse hergeleitet werden. Der Abschnitt richtet sich zum großen Teil nach der Arbeit von Pedersen und Zewail [PZe96]. Um die Zahl der Anregungs- und Ionisationsprozesse N zu berechnen, muss der Photonenfluss am Ort der Teilchen berechnet werden, die Zahl der Photonen pro Flächenelement ist

$$\varphi(\mathbf{r}) = E/(h\nu \cdot A) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{r}, t) dt/A \quad (\text{A.6})$$

$$= \frac{\lambda_0 \int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{r}, t) dt}{hc}. \quad (\text{A.7})$$

Wenn ein Teilchen mit einem Querschnitt pro Photon σ_{AB} vom Zustand $|A\rangle$ und $|B\rangle$ übergeht ($[\sigma_{\text{AB}}] = \text{cm}^2$), ergibt sich der Anteil der angeregten Moleküle zu

$$n_{\text{B}} = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \sigma_{\text{AB}} \quad (\text{A.8})$$

Die Anzahl der angeregten Teilchen N_{B} im Interaktionsvolumen der Länge l ergibt sich durch

$$N_{\text{B}} = N_{\text{A}} \cdot n_{\text{B}} = \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} \varrho(\mathbf{r}) \underbrace{w(I(\mathbf{r}, t))}_{=w \cdot I(\mathbf{r}, t)} d\mathbf{r} dt \quad (\text{A.9})$$

$\varrho(\mathbf{r})$ bezeichnet die Dichte der Teilchen (Anzahl pro Volumen), $w(I(\mathbf{r}))$ die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass in einem Teilchen ein Übergang angeregt wird. Für Einphotonenprozesse ist $N_B \propto I$, w ist die Proportionalitätskonstante. Dies gilt nur, wenn die Besetzung des Zustandes $|A\rangle$ sich durch die Anregung kaum ändert. Falls sich die Besetzung von $|A\rangle$ mit der Zeit t ändert (das wird in engl. Depletion des Zustands genannt), steigt N_B nicht $\propto I$ an, es tritt eine Sättigung des Anregungsprozesses ein. Für ein gaußsches Strahlprofil und eine konstante Teilchendichte ϱ ergibt sich

$$N_B = \varrho \cdot w \int_{-\infty}^{+\infty} \int_V I_0(z) \exp\left(-\frac{2r^2}{w(r)^2}\right) I(t) d\mathbf{r} dt \quad (\text{A.10})$$

$$= \varrho w \int_{\Delta z} \pi \frac{w(z)^2}{2} I_0(z) dz \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt \quad (\text{A.11})$$

Damit ist die Anzahl der angeregten Teilchen in der Wechselwirkungszone eines gaußschen Strahls äquivalent zu der in einem zylindrischen Strahl mit dem Radius $w(z)/\sqrt{2}$ und einer gleichbleibenden Spitzenintensität $I_0(z)$. Das Produkt $I_0(z) \cdot w(z)$ ist unabhängig von z , d. h. nur die Energie der Laserimpulse ist von Bedeutung. Erst für Prozesse $\propto I^n$ spielt der Strahldurchmesser eine Rolle.

Das Prinzip der Pump-Probe-Spektroskopie lässt sich an einem einfachen System demonstrieren. Ein Impuls I_{pr} regt die Besetzung des Zustandes $|B\rangle$ an. Der Zustand wird durch einen zweiten Laserimpuls ionisiert, die Ionen können dann detektiert werden. Die Anzahl der Ionen ist als finale, beobachtbare Größe das Maß für die Besetzung des angeregten Zustandes. Eine ausführliche Darstellung für Beobachtungsschemata in der Laserspektroskopie, den daraus folgenden Ratengleichungen und deren Lösung findet sich in der schon zitierten Publikation [PZe96].

Zuerst wird die Anregung mit infinitesimal kurzen Laserimpulsen betrachtet, $I(t) \propto \delta(t)$, $\delta(t)$ bezeichnet die Dirac-Deltafunktion. Das ist äquivalent zur Absorption eines Photons zur Zeit 0. Der Zustand $|B\rangle$ zerfällt mit der Rate k wieder in den Zustand $|A\rangle$. Für die Besetzung von $|B\rangle$ lässt sich folgende Ratengleichung aufstellen:

$$\frac{dn_B(t)}{dt} = \sigma_{\text{pu}} \cdot n_{\bar{A}} \cdot \delta(t) - k \cdot n_B(t) \quad (\text{A.12})$$

Der Ansatz

$$n_B(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) \cdot \Theta(t) \quad (\text{A.13})$$

löst die Differentialgleichung, wobei sich durch Vergleich $A = n_B(t=0) = n_{\bar{A}}\sigma_{\text{pu}}$ und $k = -1/\tau$ ergibt, dabei ist

$$\Theta(t) := \{0 : t < 0; \quad 1 : t \geq 0\} \quad (\text{A.14})$$

die Definition für die Heaviside-Sprungfunktion. Ein um Δt verzögertes Probenphoton ionisiert ein Molekül oder einen Cluster mit der Wahrscheinlichkeit σ_{pr} ,

$$\frac{dn_I(t, \Delta t)}{dt} = n_B(t) \sigma_{\text{pr}} \cdot \delta(t - \Delta t). \quad (\text{A.15})$$

Diese Gleichung wird durch

$$n_I(t, \Delta t) = \sigma_{\text{pr}} \cdot n_B(t) \Theta(t - \Delta t) \quad (\text{A.16})$$

$$= \sigma_{\text{pr}} \cdot n_A \sigma_{\text{pu}} \cdot \exp(-\Delta t/\tau) \cdot \Theta(t - \Delta t) \quad (\text{A.17})$$

gelöst. Damit ist das Ionensignal

$$s(\Delta t) := n_I(t \rightarrow \infty, \Delta t) \quad (\text{A.18})$$

proportional zur Population des B -Zustands zur Zeit Δt .

In der Realität sind die Laserimpulse nicht beliebig kurz, d. h. die Teilchen im Interaktionsvolumen werden zur Zeit t mit einer Wahrscheinlichkeit $f(t)_{pp} \propto I_{pp}(t)$ bzw. $f(t)_{pr} \propto I_{pr}(t)$ angeregt oder ionisiert. Grundsätzlich ist es möglich, die Differentialgleichungen A.12 und A.15 für eine gaußsche Einhüllende $I(t)$ abzuwandeln und zu lösen. Das gemessene Signal lässt sich jedoch direkt durch eine Faltung der Lösung der Differenzialgleichungen für infinitesimal kurze Impulse mit der Kreuzkorrelation der Laserimpulse berechnen.

$$X(t, w_{\text{pu}}, w_{\text{pr}}) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{pu}}(\xi') f_{\text{pr}}(t - \xi') d\xi' \quad (\text{A.19})$$

bezeichnet die Kreuzkorrelation, der Laserimpulse, das Signal ergibt sich durch

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\xi, w_{\text{pu}}, w_{\text{pr}}) \exp(-(t - \xi)/\tau) d\xi. \quad (\text{A.20})$$

Impulse mit gaußscher Einhüllender lassen sich durch

$$f(t, w) = \frac{1}{w\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.21})$$

beschreiben. Aus dem Parameter w lässt sich die $1/e$ -Breite des Impulses $2w$, die Breite auf der Hälfte des Maximums (FWHM) durch $T = 2\sqrt{\ln 2}w$ berechnen. Damit hat die gaußförmige Kreuzkorrelation der Pump- und Probe-Laserimpulse eine Dauer von

$$w_{\text{xc}} = \sqrt{w_{\text{pu}}^2 + w_{\text{pr}}^2}. \quad (\text{A.22})$$

Werden Pump- und Probeschritt durch Multiphoton-Übergänge mit n bzw. m Photonen angeregt, ändert sich w in

$$w_{\text{xc}} = \sqrt{\frac{1}{n}w_{\text{pu}}^2 + \frac{1}{m}w_{\text{pr}}^2}. \quad (\text{A.23})$$

Wie weiter oben gesehen, ergibt die Lösung der Ratengleichung A.18 einen Zerfall

$$s(t) = \Theta(t) \exp(t/\tau). \quad (\text{A.24})$$

Die Faltung mit der Kreuzkorrelation der Impulse ergibt

$$S(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}w} \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(t) \exp\left(-\frac{\xi^2}{w^2}\right) \exp(-(t-\xi)/\tau) d\xi \quad (\text{A.25})$$

$$\stackrel{\zeta=t-\xi}{=} \frac{1}{\sqrt{\pi}w} \int_{-\infty}^{\infty} \exp((\zeta/\tau) \exp(-(t-\zeta)^2/w^2)) d\zeta. \quad (\text{A.26})$$

Nach Einführung der reduzierten Variablen $\alpha := \tau/w$ und $\beta := t/\tau$ [Her06] ergibt sich mit Hilfe der Beziehung

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\xi^2) d\xi \quad (\text{A.27})$$

für die Faltung die analytische Formel

$$S(\tau, \alpha) = -\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} + \frac{1}{4\alpha^4}\right) \left(1 + \text{erf}\left(\beta - \frac{1}{2\alpha}\right)\right). \quad (\text{A.28})$$

Falls das Signal von $|\tilde{F}\rangle$ eine Summe von einzelnen Exponentialfunktionen ist, $s'(t, \tau_1, \dots, \tau_n) = \sum_i A_i \cdot s_i(t)$, lässt sich die Faltung mit der Summation vertauschen:

$$S'(t, \tau_1, \dots, \tau_n) = \sum_i A_i \cdot S_i(t, \tau_i) \quad (\text{A.29})$$

Literaturverzeichnis

- [AJo97] P. Ayotte and M. Johnson. Electronic absorption spectra of size-selected hydrated electron clusters:(HO), $n = 6-50$. *J. Chem. Phys.*, **106**, 811, (1997). Doi: 10.1063/1.473167.
- [AKH08] G. Avila, G. J. Kroes, and M. C. van Hemert. The photodissociation of the water dimer in the A-tilde band: A twelve-dimensional quasiclassical study. *J. Chem. Phys.*, **128** (14), 144313, (2008). Doi: 10.1063/1.2868775.
- [ALL00] M. Assel, R. Laenen, and A. Laubereau. Femtosecond solvation dynamics of solvated electrons in neat water. *Chem. Phys. Lett.*, **317** (1-2), 13-22, (2000).
- [ASh65] H. Ashkenas and F. Sherman. Rarefied Gas Dynamics, volume 2. Academic Press, New York, (1965).
- [ASZ07] K. R. Asmis, G. Santambrogio, J. Zhou, E. Garand, J. Headrick, D. Goebbert, M. A. Johnson, and D. M. Neumark. Vibrational spectroscopy of hydrated electron clusters $(H_2O)_{15-50}^-$ via infrared multiple photon dissociation. *J. Chem. Phys.*, **126** (19), 191105, (2007). Doi: 10.1063/1.2741508.
- [Bal08] P. Ball. Water – an enduring mystery. *Nature*, **452** (7185), 291-292, (2008). Doi: 10.1038/452291a.
- [BBB02] J. Bruderemann, U. Buck, and V. Buch. Isomerization and Melting-Like Transition of Size-Selected Water Nonamers. *J. Phys. Chem. A*, **106** (3), 453-457, (2002).
- [BBR98] L. Bewig, U. Buck, S. Rakowsky, M. Reymann, and C. Steinbach. Reactions of sodium clusters with water clusters. *J. Phys. Chem. A*, **102** (7), 1124-1129, (1998). Doi: 10.1021/jp9727714.
- [BDG07] U. Buck, I. Dauster, B. Gao, and Z.-F. Liu. Infrared Spectroscopy of Small Sodium-Doped Water Clusters: Interaction with the Solvated Electron. *J. Phys. Chem. A*, **111** (49), 12355-12362, (2007). Doi: 10.1021/jp075717o.
- [Beu12] M. Beutler. Erzeugung abstimmbarer Femtosekunden Impulse

-
- im Vakuum Ultraviolett Spektralgebiet. *Dissertation*, Freie Universität Berlin, (2012).
- [BGN10] M. Beutler, M. Ghotbi, F. Noack, and I. V. Hertel. Generation of sub-50-fs vacuum ultraviolet pulses by four-wave mixing in argon. *Opt. Lett.*, **35** (9), 1491–1493, (2010). Doi: 10.1364/OL.35.001491.
- [BGN11] M. Beutler, M. Ghotbi, and F. Noack. Generation of intense sub-20-fs vacuum ultraviolet pulses compressed by material dispersion. *Opt. Lett.*, **36** (19), 3726–3728, (2011). Doi: 10.1364/OL.36.003726.
- [BGS09] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, M. Bockstedte, M. Meyer, F. Baletto, S. Scandolo, X.-Y. Zhu, A. Rubio, and M. Wolf. A Dynamic Landscape from Femtoseconds to Minutes for Excess Electrons at Ice-Metal Interfaces. *Journal Phys. Chem. C*, **113** (3), 979–988, (2009). Doi: 10.1021/jp806997d.
- [BH00] U. Buck and F. Huisken. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters. *Chem. Rev.*, **100** (11), 3863–3890, (2000). Doi: 10.1021/cr990054v.
- [BLa93] R. Barnett and U. Landman. Hydration of Sodium in Water Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, **70** (12), 1775–1778, (1993).
- [BLC88] R. Barnett, U. Landman, C. Cleveland, and J. Jortner. Size dependence of the energetics of electron attachment to large water clusters. *Chem. Phys. Lett.*, **145** (5), 382–386, (1988). Doi: 10.1016/0009-2614(88)80195-7.
- [Bob01] C. Bobbert. Reaktion, Solvatation und Energietransfer in Natrium-Wasser-Clustern. *Dissertation*, FU Berlin, (2001).
- [BPu67] B. Brehm and E. v. Puttkammer. Koinzidenzmessung von Photoionen und Photoelektronen bei Methan. *Z. Naturforsch.*, **22a**, 8–10, (1967).
- [BSt98] U. Buck and C. Steinbach. Formation of sodium hydroxide in multiple sodium-water cluster collisions. *J. Phys. Chem. A*, **102** (38), 7333–7336, (1998).
- [BSL12] F. Buchner, T. Schultz, and A. Lübcke. Solvated electrons at the water-air interface: surface versus bulk signal in low kinetic energy photoelectron spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5837–5842, (2012). Doi: 10.1039/C2CP23305C.
- [BSS02] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach, and U. Buck. Frag-

-
- mentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *Eur. Phys. J. D*, **19** (2), 183–192, (2002). Doi: 10.1140/epjd/e20020070.
- [Buc88] U. Buck. Properties of neutral clusters from scattering experiments. *J. Phys. Chem.*, **92** (5), 1023–1031, (1988). Doi: 10.1021/j100316a008.
- [BVK04] A. Bragg, J. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. Neumark. Hydrated electron dynamics: From clusters to bulk. *Science*, **306** (5296), 669–671, (2004). Doi: 10.1126/science.1103527.
- [BVK05] A. Bragg, J. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. Neumark. Electronic relaxation dynamics of water cluster anions. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (43), 15283–15295, (2005). Doi: 10.1021/ja052811e.
- [BWL07] L. Belau, K. R. Wilson, S. R. Leone, and M. Ahmed. Vacuum ultraviolet (VUV) photoionization of small water clusters. *J. Phys. Chem. A*, **111** (40), 10075–10083, (2007).
- [CBH05] M. L. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. R. Dwyer, B. Chugh, E. T. J. Nibbering, T. Elsässer, and R. J. D. Miller. Ultrafast memory loss and energy redistribution in the hydrogen bond network of liquid H_2O . *Nature*, **434** (7030), 199–202, (2005). Doi: 10.1038/nature03383.
- [CBK08] L. Cwiklik, U. Buck, W. Kulig, P. Kubisiak, and P. Jungwirth. A sodium atom in a large water cluster: Electron delocalization and infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, **128** (15), 154306, (2008). Doi: 10.1063/1.2902970.
- [Cha13d] M. Chaplin. Water Absorption Spectrum [Online:]. (2012). Teil der Internetseite [Cha13]. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/vibrat.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Cha13b] M. Chaplin. Hydrogen Bonding in Water [Online:]. (2013). Teil der Internetseite von [Cha13]. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hbond.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Cha13e] M. Chaplin. Molecular orbitals of the dimer [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [Cha13]. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/h4o2orb.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Cha13a] M. Chaplin. The range of anomalous properties of water [Online:].

-
- (2013). Teil der Internetseite [Cha13]. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Cha13c] M. Chaplin. Water Molecule Structure [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [Cha13]. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Cha13] M. Chaplin. Water Structure and Science [Online:]. (2013). URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [Chi05] D. M. Chipman. Excited electronic states of small water clusters. *J. Chem. Phys.*, **122** (4), 044111, (2005). Doi: 10.1063/1.1830438.
- [Chi06] D. M. Chipman. Stretching of hydrogen-bonded OH in the lowest singlet excited electronic state of water dimer. *J. Chem. Phys.*, **124** (4), 044305, (2006). Doi: 10.1063/1.2162542.
- [CLE90] J. Coe, G. Lee, J. Eaton, S. Arnold, H. Sarkas, K. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, and D. Worsnop. Photoelectron-Spectroscopy of Hydrated Electron Cluster Anions, $(H_2O)_N^- = 2 - 69$. *J. Chem. Phys.*, **92** (6), 3980–3982, (1990).
- [CLR09] B. Chmura, Z. G. Lan, M. F. Rode, and A. L. Sobolewski. Photochemistry of the water dimer: Time-dependent quantum wave-packet description of the dynamics at the S-1-S-0 conical intersection. *J. Chem. Phys.*, **131** (13), 134307, (2009). Doi: 10.1063/1.3226568.
- [CWB08] J. V. Coe, S. M. Williams, and K. H. Bowen. Photoelectron spectra of hydrated electron clusters vs. cluster size: connecting to bulk. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **27** (1), 27–51, (2008). Doi: 10.1080/01442350701783543.
- [DHR06] F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, and E. R. Bernstein. Dynamics and fragmentation of van der Waals clusters: $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$, and $(NH_3)_n$ upon ionization by a 26.5 eV soft x-ray laser. *J. Chem. Phys.*, **124** (22), 224319, (2006). Doi: 10.1063/1.2202314.
- [DTH94] K. W. DeLong, R. Trebino, J. Hunter, and W. E. White. Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation. *JOSA B*, **11** (11), 2206–2215, (1994).
- [Efr79] B. Efron. Bootstrap Methods: Another Look at the Jackknife. *Ann. Statist.*, **7** (1), 1–26, (1979). Doi: 10.1214/aos/1176344552.

-
- [EJo70] R. Englman and J. Jortner. Energy Gap Law For Radiationless Transitions In Large Molecules. *Mol. Phys.*, **18** (2), 145–&, (1970).
- [EKN03] A. Engdahl, G. Karlström, and B. Nelander. The water-hydroxyl radical complex: A matrix isolation study. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7797, (2003). Doi: 10.1063/1.1563608.
- [ERZ09] C. G. Elles, C. A. Rivera, Y. Zhang, P. A. Pieniazek, and S. E. Bradforth. Electronic structure of liquid water from polarization-dependent two-photon absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **130** (8), 084501, (2009). Doi: 10.1063/1.3078336.
- [ESC07] C. G. Elles, I. A. Shkrob, R. A. Crowell, and S. E. Bradforth. Excited state dynamics of liquid water: Insight from the dissociation reaction following two-photon excitation. *J. Chem. Phys.*, **126** (16), 164503, (2007).
- [FCH89] L. J. Frasinski, K. Codling, and P. A. Hatherly. Multiphoton Multiple Ionization Of N-2 Probed By Covariance Mapping. *Phys. Lett. A*, **142** (8-9), 499–503, (1989).
- [FDi07] S. F. Fischer and W. Dietz. Long range nonadiabatic couplings and the cluster-size dependence of the lifetime of excited hydrated electrons. *Z. Phys. Chem.*, **221** (5), 585–595, (2007). Doi: 10.1524/zpch.2007.221.5.585.
- [FDS10] R. M. Forck, I. Dauster, Y. Schieweck, T. Zeuch, U. Buck, M. Oncak, and P. Slavicek. Communications: Observation of two classes of isomers of hydrated electrons in sodium-water clusters. *J. Chem. Phys.*, **132** (22), 221102, (2010). Doi: 10.1063/1.3439393.
- [FHR01] J. H. Fillion, R. van Harrevelt, J. Ruiz, N. Castillejo, A. H. Zanganeh, J. L. Lemaire, M. C. van Hemert, and F. Rostas. Photodissociation of H_2O and D_2O in \tilde{B} , \tilde{C} , and \tilde{D} states (134–119 nm). Comparison between experiment and ab initio calculations. *J. Phys. Chem. A*, **105** (51), 11414–11424, (2001).
- [Fro73] W. Frost. Theory of unimolecular reactions, p. 311. Academic Press, New York, (1973).
- [FRR96] T. Freudenberg, W. Radloff, H. Ritze, V. Stert, K. Weyers, F. Noack, and I. Hertel. Ultrafast fragmentation and ionisation dynamics of ammonia clusters. *Zeit. Phys. D Atom. Mol. Cl.*, **36** (3-4), 349–364, (1996).

-
- [FSH92] L. J. Frasinski, M. Stankiewicz, P. A. Hatherly, G. M. Cross, K. Codling, A. J. Langley, and W. Shaikh. Molecular H-2 In Intense Laser Fields Probed By Electron-Electron, Electron-Ion, And Ion-Ion Covariance Techniques. *Phys. Rev. A*, **46** (11), R6789–R6792, (1992).
- [FVS08] T. Frigato, J. VandeVondele, B. Schmidt, C. Schütte, and P. Jungwirth. Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of a Medium-Sized Water Cluster Anion: From an Interior to a Surface-Located Excess Electron via a Delocalized State. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112** (27), 6125–6133, (2008). Doi: 10.1021/jp711545s.
- [GBN10] M. Ghotbi, M. Beutler, and F. Noack. Generation of 2.5 μ J vacuum ultraviolet pulses with sub-50 fs duration by noncollinear four-wave mixing in argon. *Opt. Lett.*, **35** (20), 3492–3494, (2010). Doi: 10.1364/OL.35.003492.
- [GLi07] B. Gao and Z. F. Liu. Ionization induced relaxation in solvation structure: A comparison between $Na(H_2O)_n$ and $Na(NH_3)_n$. *J. Chem. Phys.*, **126** (8), 0021–9606, (2007). Doi: 10.1063/1.2464109.
- [GTu79] S. Golden and T. Tuttle Jr. Nature of solvated electron absorption spectra. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, **75**, 474–484, (1979). Doi: 10.1039/F29797500474.
- [GYE09] G. B. Griffin, R. M. Young, O. T. Ehrler, and D. M. Neumark. Electronic relaxation dynamics in large anionic water clusters: $(H_2O)_n^-$ and $(D_2O)_n^-$ ($n = 25$ –200). *J. Chem. Phys.*, **131** (19), 194302–9, (2009). Doi: 10.1063/1.3263419.
- [Hag81] O. F. Hagen. Nucleation And Growth Of Clusters In Expanding Nozzle Flows. *Surf. Sci.*, **106** (1-3), 101–116, (1981).
- [Hag87] O. Hagen. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **4** (3), 291–299, (1987).
- [Has] K. Hashimoto. priv. Komm. mit C.-P. Schulz. (2001).
- [Hau88] R. Haugstätter. Photofragment-Spektroskopie am Na_2 -Molekül. *Dissertation*, FU Berlin, (1988).
- [HBo62] E. Hart and J. Boag. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*,

-
- 84 (21), 4090–4095, (1962). Doi: 10.1021/ja00880a025.
- [HDa09] K. Hashimoto and K. Daigoku. Ground and low-lying excited states of $Na(NH_3)_n$ and $Na(H_2O)_n$ clusters: Formation and localization of solvated electron. *Chem. Phys. Lett.*, **469** (1-3), 62–67, (2009). Doi: 10.1016/j.cplett.2008.12.079.
- [Her06] I. Hertel. priv. Komm.
- [Her66] G. Herzberg. Molecular spectra and molecular structure. Vol.3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. Van Nostrand, Reinhold, New York, (1966).
- [HFi06] I. V. Hertel and S. Fischer. E-mail concerning sodium water cluster, lifetime of excited state dynamics.
- [HHe01] R. van Harrevelt and M. C. van Hemert. Photodissociation of water in the band revisited with new potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, **114** (21), 9453–9462, (2001). Doi: 10.1063/1.1370946.
- [HHB74] J. M. Heller, Jr., R. N. Hamm, R. D. Birkhoff, and L. R. Painter. Collective oscillation in liquid water. *J. Chem. Phys.*, **60** (9), 3483–3486, (1974). Doi: 10.1063/1.1681563.
- [HHN91] I. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, and C. Schulz. Photoionization of $Na(NH_3)_N$ and $Na(H_2O)_N$ Clusters - a Step Towards the Liquid-Phase. *Phys. Rev. Lett.*, **67** (13), 1767–1770, (1991).
- [HJG98] J. N. Harvey, J. O. Jung, and R. B. Gerber. Ultraviolet spectroscopy of water clusters: Excited electronic states and absorption line shapes of $(H_2O)_n$, $n = 2 - 6$. *J. Chem. Phys.*, **109** (20), 8747–8750, (1998). Doi: 10.1063/1.477542.
- [HLS84] H. Haberland, C. Ludewigt, H. Schindler, and D. Worsnop. Experimental observation of the negatively charged water dimer and other small $(H_2O)_n^-$ clusters. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3742–3744, (1984). Doi: 10.1063/1.448127.
- [HLS85] H. Haberland, C. Ludewigt, H. Schindler, and D. Worsnop. Clusters of water and ammonia with excess electrons. *Surf. Sci.*, **156**, 157–164, (1985). Doi: 10.1016/0039-6028(85)90569-2.
- [HMo94a] K. Hashimoto and K. Morokuma. Ab-Initio Theoretical-Study Of Surface And Interior Structures Of The $Na(H_2O)_4$ Cluster And Its Cation. *Chem. Phys. Lett.*, **223** (5-6), 423–430, (1994). Doi: 10.1016/0009-2614(94)00489-7.

-
- [HMo94b] K. Hashimoto and K. Morokuma. Ab Initio Molecular Orbital Study of $Na(H_2O)_n$ ($n = 1 - 6$) Clusters and Their Ions. Comparison of Electronic Structure of the “Surface” and “Interior” Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (25), 11436–11443, (1994). Doi: 10.1021/ja00104a024.
- [HMo95] K. Hashimoto and K. Morokuma. Ab-Initio Mo Study Of $Na(NH_3)_N$ ($N = 1 - 6$) Clusters And Their Ions - A Systematic Comparison With Hydrated Na Clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (14), 4151–4159, (1995).
- [HOOb72] O. F. Hagena and W. Obert. Cluster Formation In Expanding Supersonic Jets - Effect Of Pressure, Temperature, Nozzle Size, And Test Gas. *J. Chem. Phys.*, **56** (5), 1793–&, (1972).
- [HSc10] I. V. Hertel and C.-P. Schulz. Atome, Moleküle und optische Physik 2 – Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2010). Doi: 10.1007/978-3-642-11973-6.
- [HSA12] T. Horio, H. Shen, S. Adachi, and T. Suzuki. Photoelectron spectra of solvated electrons in bulk water, methanol, and ethanol. *Chemical Physics Letters*, **535** (0), 12 – 16, (2012). Doi: 10.1016/j.cplett.2012.03.051.
- [IWa98] C. Iaconis and I. Walmsley. Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses. *Opt. Lett.*, **23** (10), 792–794, (1998).
- [JEN99] G. Jarvis, M. Evans, C. Ng, and K. Mitsuke. Rotational-resolved pulsed field ionization photoelectron study of NO (X , $\nu = 0-32$) in the energy range of 9.24–16.80 eV. *J. Chem. Phys.*, **111**, 3058, (1999). Doi: 10.1063/1.479586.
- [JFr79] F.-Y. Jou and G. R. Freeman. Temperature and isotope effects on the shape of the optical absorption spectrum of solvated electrons in water. *J. Phys. Chem.*, **83** (18), 2383–2387, (1979). Doi: 10.1021/j100481a016.
- [JJo10] K. D. Jordan and M. A. Johnson. Downsizing the Hydrated Electron’s Lair. *Science*, **329** (5987), 42–43, (2010). Doi: 10.1126/science.1191707.
- [Jor62] J. Jortner. Dielectric medium effects on loosely bound electrons. *Mol. Phys.*, **5** (3), 257–270, (1962).

-
- [KAW94] Y. Kimura, J. C. Alfano, P. K. Walhout, and P. F. Barbara. Ultrafast Transient Absorption-Spectroscopy Of The Solvated Electron In Water. *J. Phys. Chem.*, **98** (13), 3450–3458, (1994).
- [KBC98] J. Kim, I. Becker, O. Cheshnovsky, and M. A. Johnson. Photoelectron spectroscopy of the 'missing' hydrated electron clusters $(H_2O)_n^-$, $n = 3, 5, 8$ and 9 : Isomers and continuity with the dominant clusters $n = 6, 7$ and ≥ 11 . *Chem. Phys. Lett.*, **297** (1-2), 90–96, (1998).
- [Kev81] L. Kevan. Solvated electron structure in glassy matrixes. *Acc. Chem. Res.*, **14** (5), 138–145, (1981). Doi: 10.1021/ar00065a002.
- [KHa90] E. Kauppi and L. Halonen. Equilibrium structure and potential-energy surface for the water cation. *Chem. Phys. Lett.*, **169** (5), 393–398, (1990). Doi: 10.1016/0009-2614(90)87065-Y.
- [KKL08] A. Kumar, M. Kolaski, H. M. Lee, and K. S. Kim. Photoexcitation and photoionization dynamics of water photolysis. *J. Phys. Chem. A*, **112** (24), 5502–5508, (2008).
- [KRe83] P. Kruit and F. H. Read. Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier. *J. Phys. E Sci. Instrum.*, **16** (4), 313, (1983). Doi: 10.1088/0022-3735/16/4/016.
- [KSi99] A. Ketvirtis and J. Simons. Dissociative recombination of H_3O^+ . *J. Phys. Chem. A*, **103** (33), 6552–6563, (1999). Doi: 10.1021/jp991143e.
- [KTF08b] K. Kosma, S. A. Trushin, W. Fuß, and W. E. Schmid. Ultrafast Dynamics and Coherent Oscillations in Ethylene and Ethylened4 Excited at 162 nm. *J. Phys. Chem. A*, **112** (33), 7514–7529, (2008). Doi: 10.1021/jp803548c.
- [Lub] A. Lübcke. priv. Komm.
- [LMa13e] S. Lias, J. Bartmess, et al. NIST Chemistry WebBook, Abschnitt Ion Energetics Data für H_2O [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [LMa13]. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=water&Units=SI&cTZ=on&cUV=on&cIE=on#Ion-Energetics> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LMa13a] S. Lias, J. Bartmess, et al. NIST Chemistry WebBook, Abschnitt Ion Energetics Data für K [Online:]. (2013). Teil der

-
- Internetseite [LMa13]. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=potassium&Units=SI&cTZ=on&cUV=on&cIE=on#Ion-Energetics> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LMa13b] S. Lias, J. Bartmess, et al. NIST Chemistry WebBook, Abschnitt Ion Energetics Data für Na [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [LMa13]. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C25681792&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LMa13c] S. Lias, J. Bartmess, et al. NIST Chemistry WebBook, Abschnitt Ion Energetics Data für Na_2 [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [LMa13]. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440235&Units=SI&Mask=20#Ion-Energetics> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LMa13d] S. Lias, J. Bartmess, et al. NIST Chemistry WebBook, Abschnitt Ion Energetics Data für NO [Online:]. (2013). Teil der Internetseite [LMa13]. URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=nitricoxide&Units=SI%&Mask=20#Ion-Energetics> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LBH10] A. Lübcke, F. Buchner, N. Heine, I. V. Hertel, and T. Schultz. Time-resolved photoelectron spectroscopy of solvated electrons in aqueous NaI solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (43), 14629–14634, (2010). Doi: 10.1039/C0CP00847H.
- [Lem04] R. Lemus. Vibrational excitations in H_2O in the framework of a local model. *J. Mol. Spectrosc.*, **225** (1), 73–92, (2004). Doi: 10.1016/j.jms.2004.02.015.
- [LGS10] R. E. Larsen, W. J. Glover, and B. J. Schwartz. Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? *Science*, **329** (5987), 65–69, (2010). Doi: 10.1126/science.1189588.
- [LHA09] C. Leforestier, R. van Harrevelt, and A. van der Avoird. Vibration-Rotation-Tunneling Levels of the Water Dimer from an ab Initio Potential Surface with Flexible Monomers. *J. Phys. Chem. A*, **113** (44), 12285–12294, (2009). Doi: 10.1021/jp9020257.
- [LMA13] P. Linstrom and W. Mallard, editors. NIST Chemistry WebBook. Number 69 in NIST Standard Reference Database. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (2013). URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

[name-ser.html](#).

- [LMB11] H. T. Liu, J. P. Müller, M. Beutler, M. Ghotbi, F. Noack, W. Radloff, N. Zhavoronkov, C.-P. Schulz, and I. V. Hertel. Ultrafast photo-excitation dynamics in isolated, neutral water clusters. *J. Chem. Phys.*, **134** (9), 094305–10, (2011). Doi: 10.1063/1.3556820.
- [LMG05] E. W. Lemmon, M. O. McLinden, and D. G. Friend. NIST Chemistry WebBook: Thermophysical Properties of Fluid Systems. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (2005). URL: <http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C7732185&Action=Page> [aufgerufen am 24. Februar 2013].
- [LMS09] H. Liu, J. Müller, C.-P. Schulz, C. Schröter, N. Zhavoronkov, and I. Hertel. Ultrafast Dynamics in Na-doped water Clusters, volume 92. Springer, Berlin, (2009). Proceedings of the 16th International Conference, Palazzo dei Congressi Stresa, Italy, June 9–13, 2008. Doi: 10.1007/978-3-540-95946-5_121.
- [LMZ10] H. T. Liu, J. P. Müller, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz, and I. V. Hertel. Ultrafast Dynamics in Na-Doped Water Clusters and the Solvated Electron. *J. Phys. Chem. A*, **114**, 1508–1513, (2010). Doi: 10.1021/jp907835z.
- [Lud01] R. Ludwig. Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit. *Angew. Chem.-Ger. Edit.*, **113** (10), 1856–1876, (2001). Doi: 10.1002/1521-3757(20010518)113:10<1856::AID-ANGE1856>3.0.CO;2-5.
- [MDM91] T. F. Magnera, D. E. David, and J. Michl. The first twenty-eight gas-phase proton hydration energies. *Chem. Phys. Lett.*, **182** (3-4), 363–370, (1991). Doi: 10.1016/0009-2614(91)80230-U.
- [MFH04] Y. Miller, E. Fredj, J. N. Harvey, and R. B. Gerber. Ultraviolet spectroscopy of large water clusters: Model and calculations for $(H_2O)_n$, for $n = 8, 11, 20, 40$, and 50 . *J. Phys. Chem. A*, **108** (20), 4405–4411, (2004). Doi: 10.1021/jp030678b.
- [MGG09] A. Moudens, R. Georges, M. Goubet, J. Makarewicz, S. E. Lokshtanov, and A. A. Vigasin. Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion. *J. Chem. Phys.*, **131** (20), 204312, (2009).

-
- [MHP00] C. J. Mundy, J. Hutter, and M. Parrinello. Microsolvation and Chemical Reactivity of Sodium and Water Clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (19), 4837–4838, (2000). Doi: 10.1021/ja994507p.
- [MKP53] J. L. Magee, M. D. Kamen, R. Platzman, and R. L. Platzman. Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology. *U. S. National Academy of Sciences Publ.*, **305**, 34, (1953).
- [MMC09] L. Ma, K. Majer, F. Chirof, and B. von Issendorff. Low temperature photoelectron spectra of water cluster anions. *J. Chem. Phys.*, **131** (14), 144303, (2009). Doi: 10.1063/1.3245859.
- [MNe00] B. D. Michael and P. O’Neill. A Sting in the Tail of Electron Tracks. *Science*, **287** (5458), 1603–1604, (2000). Doi: 10.1126/science.287.5458.1603.
- [MPG05] R. Mota, R. Parafita, A. Giuliani, M.-J. Hubin-Franskin, J. Lourenco, G. Garcia, S. Hoffmann, N. Mason, P. Ribeiro, M. Raposo, and P. Lima-Vieira. Water VUV electronic state spectroscopy by synchrotron radiation. *Chem. Phys. Lett.*, **416** (1-3), 152–159, (2005). Doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.073.
- [MUF10] O. Marsalek, F. Uhlig, T. Frigato, B. Schmidt, and P. Jungwirth. Dynamics of Electron Localization in Warm versus Cold Water Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, **105** (4), 043002, (2010). Doi: 10.1103/PhysRevLett.105.043002.
- [Nes63] A. N. Nesmeyanov. Vapor pressure of the chemical elements. Elsevier, Amsterdam [u.a.], (1963).
- [Neu08] D. M. Neumark. Spectroscopy and dynamics of excess electrons in clusters. *Mol. Phys.*, **106** (16-18), 2183–2197, (2008). Doi: 10.1080/00268970802279555.
- [NSG92] C. Nitsch, C.-P. Schulz, A. Gerber, W. Zimmermann-Edling, and I. Hertel. Photoionization Studies of Free Sodium Ammonia Clusters. *Zeit. Phys. D Atom. Mol. Cl.*, **22** (3), 651–658, (1992). Doi: 10.1007/BF01426368.
- [NTT77] C. Y. Ng, D. J. Trevor, P. W. Tiedemann, S. T. Ceyer, P. L. Kronebusch, B. H. Mahan, and Y. T. Lee. Photoionization of Dimeric Polyatomic-Molecules - Proton Affinities of H_2O And HF . *J. Chem. Phys.*, **67** (9), 4235–4237, (1977).

-
- [NZu85] E. E. Nikitin and L. Zülicke. Theorie chemischer Elementarprozesse. Vieweg, Wiesbaden, (1985).
- [PBW04] M. Pshenichnikov, A. Baltuska, and D. Wiersma. Hydrated-electron population dynamics. *Chem. Phys. Lett.*, **389** (1-3), 171–175, (2004). Doi: 10.1016/j.cplett.2004.03.107.
- [Pod09] H. Podewski. Jahresmittelwerte der magnetischen Elemente am Geomagnetischen Observatorium Niemegk: Jahresmittelwerte 1890 - 2008. GFZ Potsdam, (2009). URL: http://www-app3.gfz-potsdam.de/obs/niemegk/dt/daten_dienste/jahresmittelwerte/jahresmittel.html.
- [Pre99] W. H. Press, editor. Numerical recipes in C. Univ. Press, Cambridge, 2. ed., reprint edition, (1999).
- [PVJ08] P. A. Pieniazek, J. VandeVondele, P. Jungwirth, A. I. Krylov, and S. E. Bradforth. Electronic Structure of the Water Dimer Cation. *J. Phys. Chem. A*, **112** (27), 6159–6170, (2008). Doi: 10.1021/jp802140c.
- [PZe96] S. Pedersen and A. H. Zewail. Femtosecond real-time probing of reactions, 22. Kinetic description of probe absorption, fluorescence, depletion and mass spectrometry. *Mol. Phys.*, **89** (5), 1455–1502, (1996).
- [RHJ06] J. R. Roscioli, N. I. Hammer, and M. A. Johnson. Infrared spectroscopy of water cluster anions, $(H_2O)^-$ ($n = 3 - 24$) in the *HOH* bending region: Persistence of the double H-bond acceptor (AA) water molecule in the excess electron binding site of the class I isomers. *J. Phys. Chem. A*, **110** (24), 7517–7520, (2006). Doi: 10.1021/jp062029g.
- [Rit] H. Ritze. priv. Komm. (2010).
- [RKR10] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, and N. A. Team. NIST Atomic Spectra Database (version 4.0),. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2010). URL: <http://physics.nist.gov/asd>.
- [Sam09] E. Samoylova. Excited state dynamics of isolated DNA base pairs and related chromophore clusters. *Dissertation*, Freie Universität Berlin, (2009).
- [San08a] J. E. Sansonetti. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Potassium (K I

-
- through K XIX). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 7–96, (2008). URL:http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.htmlspectrum:KI, Doi: 10.1063/1.2789451.
- [San08b] J. E. Sansonetti. Wavelengths, Transition Probabilities, and Energy Levels for the Spectra of Sodium (Na I–Na XI). *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37** (4), 1659–1763, (2008). Doi: 10.1063/1.2943652.
- [SBu06] C. Steinbach and U. Buck. Vibrational spectroscopy of size-selected sodium-doped water clusters. *J. Phys. Chem. A*, **110** (9), 3128–3131, (2006). Doi: 10.1021/jp054502g.
- [SBe08] A. K. Soper and C. J. Benmore. Quantum Differences between Heavy and Light Water. *Phys. Rev. Lett.*, **101** (6), 065502, (2008). Doi: 10.1103/PhysRevLett.101.065502.
- [SBS03] C.-P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura, and K. Hashimoto. Electronically excited states of sodium-water clusters. *J. Chem. Phys.*, **119** (22), 11620–11629, (2003). Doi: 10.1063/1.1624599.
- [Sch] T. Schultz. priv. Komm.
- [Sch68] U. Schindewolf. Bildungsreaktionen und Eigenschaften solvatisierter Elektronen. *Angew. Chem.-Ger. Edit.*, **80** (5), 165–179, (1968). Doi: 10.1002/ange.19680800502.
- [Sch70] U. Schindewolf. Solvatisierte Elektronen. *Chemie in unserer Zeit*, **4** (2), 37–43, (1970). Doi: 10.1002/ciuz.19700040202.
- [Sch98] S. Schulz. Quantenmechanische Simulationen kleiner Natrium-Ammoniakcluster. *Dissertation*, Freie Universität Berlin, (1998).
- [Sch04] F. Schulz. Structure, Spectra and Dynamics of Alkali Cation Microhydration Clusters. *Dissertation*, Universität Kiel, (2004).
- [Sch07] C. Schröter. Einphotonen-Spektroskopie an dotierten Wasserclustern. *Diplomarbeit*, FU Berlin, (2007).
- [Sco88] G. Scoles, editor. Atomic and molecular beam methods, Volume 1. Oxford Univ. Pr., New York [u.a.], (1988).
- [SDo02] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Hydrated hydronium: a cluster model of the solvated electron? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (1), 4–10, (2002).
- [SDo05a] A. L. Sobolewski and W. Domcke. Photochemistry of water: The $(H_2O)_5$ cluster. *J. Chem. Phys.*, **122** (18), 184320, (2005).

-
- Doi: 10.1063/1.1896360.
- [SFJ08] T. Sommerfeld, A. DeFusco, and K. D. Jordan. Model Potential Approaches for Describing the Interaction of Excess Electrons with Water Clusters: Incorporation of Long-Range Correlation Effects. *J. Phys. Chem. A*, **112** (44), 11021–11035, (2008).
- [SF06] P. O. J. Scherer and S. F. Fischer. Quantum chemical analysis of the excited state dynamics of hydrated electrons. *Chem. Phys. Lett.*, **421** (4-6), 427–432, (2006). Doi: 10.1016/j.cplett.2006.02.012.
- [SFW93] Z. Shi, J. V. Ford, S. Wei, and A. W. Castleman, Jr. Water clusters: Contributions of binding energy and entropy to stability. *J. Chem. Phys.*, **99** (10), 8009–8015, (1993). Doi: 10.1063/1.465678.
- [She00] D. Shelton. Collective molecular rotation in water and other simple liquids. *Chemical Physics Letters*, **325** (5-6), 513–516, (2000). Doi: 10.1016/S0009-2614(00)00734-X.
- [SJo06] T. Sommerfeld and K. D. Jordan. Electron binding motifs of $(H_2O)_n^-$ clusters. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (17), 5828–5833, (2006). Doi: 10.1021/ja0587446.
- [SLL10] K. R. Siefertmann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, and B. Abel. Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water. *Nat Chem*, **2** (4), 274–279, (2010). Doi: 10.1038/nchem.580.
- [SMo85] D. Strickland and G. Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, **55** (6), 447–449, (1985).
- [SNa00] S. Suresh and V. Naik. Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data. *J. Chem. Phys.*, **113**, 9727, (2000).
- [SNR04] O. Steinkellner, F. Noack, H. H. Ritze, W. Radloff, and I. V. Hertel. Ultrafast predissociation-dynamics of water molecules excited to the electronic \tilde{C} and \tilde{D} states. *J. Chem. Phys.*, **121** (4), 1765–1770, (2004). Doi: 10.1063/1.1760732.
- [SRa73] S. E. Stein and B. S. Rabinovitch. Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including anharmonic oscillators and hindered rotors. *J. Chem. Phys.*, **58** (6), 2438–2445, (1973). Doi: 10.1063/1.1679522.
- [SRS99] V. Stert, W. Radloff, C.-P. Schulz, and I. V. Hertel. Ultrafast

-
- photoelectron spectroscopy: Femtosecond pump-probe coincidence detection of ammonia cluster ions and electrons. *Eur. Phys. J. D*, **5** (1), 97–106, (1999).
- [SSH04] C.-P. Schulz, A. Scholz, and I. Hertel. Ultrafast energy redistribution in photoexcited sodium-ammonia clusters. *Isr. J. Chem.*, **44** (1-3), 19–25, (2004).
- [SZh08] I. Shatsinin and N. Zhavoronkov. priv. Komm. (2008).
- [TIw98] T. Tsurusawa and S. Iwata. Dipole-bound and interior electrons in water dimer and trimer anions: ab initio MO studies. *Chem. Phys. Lett.*, **287** (5-6), 553–562, (1998). Doi: 10.1016/S0009-2614(98)00233-4.
- [TIw99b] T. Tsurusawa and S. Iwata. Theoretical studies of the water-cluster anions containing the OH-e-HO structure: energies and harmonic frequencies. *Chem. Phys. Lett.*, **315** (5-6), 433–440, (1999). Doi: 10.1016/S0009-2614(99)01279-8.
- [TLL04] A. Thaller, R. Laenen, and A. Laubereau. Femtosecond spectroscopy of the hydrated electron: novel features in the infrared. *Chem. Phys. Lett.*, **398** (4-6), 459–465, (2004). Doi: 10.1016/j.cplett.2004.09.097.
- [TSo79] J. P. Toennies and I. Sobelmann, editors. Atomic Spectra and Radiative Transitions. Springer, Berlin, Heidelberg, (1979).
- [TSF09] S. A. Trushin, W. E. Schmid, and W. Fuß. A time constant of 1.8 fs in the dissociation of water excited at 162 nm. *Chem. Phys. Lett.*, **468** (1-3), 9–13, (2009). Doi: 10.1016/j.cplett.2008.11.093.
- [TSR05a] L. Turi, W.-S. Sheu, and P. J. Rossky. Characterization of Excess Electrons in Water-Cluster Anions by Quantum Simulations. *Science*, **309** (5736), 914–917, (2005). Doi: 10.1126/science.1115808.
- [TSS10a] Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuno, Y. I. Suzuki, and T. Suzuki. Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (15), 3653–3655, (2010). Doi: 10.1039/b925741a.
- [TSS10b] Y. Tang, Y. Suzuki, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, K. Nishizawa, P. Zuo, and T. Suzuki. Time-resolved photoelectron spectroscopy of bulk liquids at ultra-low kinetic energy. *Chem. Phys. Lett.*, (2010). Doi: 10.1016/j.cplett.2010.05.084.

-
- [TXB88] T. Tsuboi, E. Y. Xu, Y. K. Bae, and K. T. Gillen. Magnetic Bottle Electron Spectrometer Using Permanent-Magnets. *Rev. Sci. Instrum.*, **59** (8), 1357–1362, (1988).
- [VBK05b] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark. Comment on "Characterization of Excess Electrons in Water-Cluster Anions by Quantum Simulations". *Science*, **310**, 1769, (2005). Doi: 10.1126/science.1119113.
- [VBK05a] J. Verlet, A. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. Neumark. Observation of large water-cluster anions with surface-bound excess electrons. *Science*, **307** (5706), 93–96, (2005). Doi: 10.1126/science.1106719.
- [VHK05] L. Valenzano, M. C. van Hemert, and G. J. Kroes. Photodissociation of the water dimer: Three-dimensional quantum dynamics studies on diabatic potential-energy surfaces. *J. Chem. Phys.*, **123** (3), 034303, (2005). Doi: 10.1063/1.1961614.
- [VKN95] S. P. de Visser, L. J. de Koning, and N. M. M. Nibbering. Reactivity and Thermochemical Properties of the Water Dimer Radical Cation in the Gas Phase. *J. Phys. Chem.*, **99** (42), 15444–15447, (1995). Doi: 10.1021/j100042a017.
- [VSc96] U. Volz and H. Schmoranzler. Precision lifetime measurements on alkali atoms and on helium by beam–gas–laser spectroscopy. *Phys. Scr.*, **T65**, 48–56, (1996). Doi: 10.1088/0031-8949/1996/T65/007.
- [Wey64] W. Weyl. Über Metallammonium-Verbindungen. *Ann. Phys.*, **197** (4), 601–612, (1864). Doi: 10.1002/andp.18641970407.
- [WIZ53] K. Watanabe, E. C. Y. Inn, and M. Zelikoff. Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1026–1030, (1953). Doi: 10.1063/1.1699104.
- [WKK91] K. Wolf and K. Kuge, H.-H. and Kleinermanns. Master equation calculations of cluster formation in supersonic jets. *Z. Phys. D*, **18**, 409, (1991).
- [WLL08] C. R. Wang, T. Luow, and Q. B. Lu. On the lifetimes and physical nature of incompletely relaxed electrons in liquid water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (30), 4463–4470, (2008). Doi: 10.1039/b806287k.
- [WMc55] W. C. Wiley and I. H. McLaren. Time-of-flight Mass Spectro-

-
- meter With Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, **26** (12), 1150–1157, (1955).
- [WMu55] P. G. Wilkinson and R. S. Mulliken. Far Ultraviolet Absorption Spectra of Ethylene and Ethylene d₄. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1895, (1955). Doi: 10.1063/1.1740601.
- [WNB04] P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water. *Science*, **304** (5673), 995–999, (2004). Doi: 10.1126/science.1096205.
- [WNL09] C.-R. Wang, J. Nguyen, and Q.-B. Lu. Bond Breaks of Nucleotides by Dissociative Electron Transfer of Nonequilibrium Prehydrated Electrons: A New Molecular Mechanism for Reductive DNA Damage. *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (32), 11320–11322, (2009). Doi: 10.1021/ja902675g.
- [WWS00] M. Wittmann, M. T. Wick, O. Steinkellner, P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff, G. Korn, and I. V. Hertel. Generation of femtosecond VUV pulses and their application to time resolved spectroscopy in the gas phase. *Opt. Commun.*, **173** (1-6), 323–331, (2000).
- [WWW04] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel, and I. Hertel. Full Valence Band Photoemission from Liquid Water Using EUV Synchrotron Radiation. *J. Phys. Chem. A*, **108** (14), 2625–2632, (2004).
- [WZe53] K. Watanabe and M. Zelickoff. Absorption coefficients of water vapor in the vacuum ultraviolet. *Jour. Opt. Soc. Am. (1917-1983)*, **43**, 753–+, (1953). Doi: 10.1364/JOSA.43.000753.
- [XZK07] J. R. H. Xie, J. J. Zhao, T. Kar, and R. Ludwig. Ultraviolet optical absorption spectra of water clusters: From molecular dimer to nanoscaled cage-like hexakaidecahedron. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **4** (3), 453–466, (2007).
- [YEP96] K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson, K. Ito, and T. Matsui. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm. *Chem. Phys.*, **211** (1-3), 387–391, (1996).
- [YMO01] N. Yoshii, S. Miura, and S. Okazaki. A molecular dynamics

study of dielectric constant of water from ambient to sub- and supercritical conditions using a fluctuating-charge potential model. *Chemical Physics Letters*, **345** (1-2), 195–200, (2001). Doi: 10.1016/S0009-2614(01)00863-6.

[YSS98] K. Yokoyama, C. Silva, D. H. Son, P. K. Walhout, and P. F. Barbara. Detailed Investigation of the Femtosecond Pump - Probe Spectroscopy of the Hydrated Electron. *J. Phys. Chem. A*, **102** (35), 6957–6966, (1998). Doi: 10.1021/jp981809p.

Danksagung

Doktorarbeiten entstehen in der Experimentalphysik nicht, indem man allein im stillen Kämmerlein arbeitet, sondern nur durch die Hilfe von und der Auseinandersetzung mit vielen Personen. Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Hertel dafür herzlich danken, dass ich meine Doktorarbeit am Max-Born-Institut durchführen durfte. Von seiner jahrzehntelangen wissenschaftlichen Arbeit und weitgehenden Kenntnissen in der Atom- und Molekularphysik konnte ich viel lernen, und durch das anregende wissenschaftliche Umfeld im Institut wurde die interessante Arbeit an meiner Dissertation ermöglicht. Dr. C.-P. Schulz möchte ich meinen Dank aussprechen, dass er mein Projekt im Alltag in seiner ruhigen, freundlichen Art wissenschaftlich und administrativ begleitet hat, und auch vor dessen Kenntnissen ich Respekt gewonnen habe. Beide haben durch eine Vielzahl von Hinweisen meine Arbeit vorangebracht. Prof. Dr. Ludger Wöste möchte ich meinen Dank aussprechen, dass er sich freundlicher Weise bereit erklärt hat, Zweitgutachter der Arbeit zu sein.

Danken möchte ich auch Dr. Hongtao Liu, der als Postdoctoral Fellow fast vier Jahre lang mit mir zusammengearbeitet und sich dabei auch an mein europäisch direktes Verhalten gewöhnt hat. Seine Geduld und Ausdauer habe ich sehr schätzen gelernt, sie hat unsere gemeinsame Arbeit vorangebracht. Während des Wiederaufbaus und der Charakterisierung der Clusterquelle hat Dr. Christian Schröter als Diplomand mit viel handwerklichen Geschick das Experiment vorangebracht. Ohne Dr. Nikolai Zhavoronkovs Hilfe, der die Femtosekundenlaserlabore, in denen wir gemessen haben, aufgebaut und sehr zuverlässig betrieben hat, wären die Experimente nicht möglich gewesen. Er hat auch dann die Ruhe bewiesen, wenn Wasser nicht nur Thema der wissenschaftlichen Arbeit gewesen ist, sondern auch in größeren Mengen im Labor vorhanden war. Danken möchte ich besonders Dr. Marcus Beutler, der mich nicht nur bei gutem Wind, sondern auch bei Untiefen und Strudeln freundschaftlich begleitet hat. Er hat zusammen mit Dr. Masood Ghotbi und Dr. Frank Noack Laserimpulse im VUV für ein interessantes Experiment ermöglicht. Die Gruppe um Dr. Werner Fuß hat uns freundlicher Weise als Starthilfe die Zeichnungen ihres Vakuumaufbaus zur Verfügung gestellt.

Von Dr. Thomas Schultz, Dr. Volker Stert und Prof. Dr. Wolfgang

Radloff habe ich sehr viel über den Aufbau des Koinzidenzspektrometers und über Femtosekundenspektroskopie gelernt, und konnte so die Arbeit zum Erfolg führen. Die Diskussionen mit Dr. Andrea Lübcke, Dr. Oleg Kornilov und Dr. Hans-Herrmann Ritze über die Merkwürdigkeiten von Wasser und Fallen der Elektronenspektroskopie haben mich unterstützt und vorangebracht. An dieser Stelle kann ich nicht alle Doktoranden und andere wissenschaftliche Mitarbeiter aufzählen mit denen ich meine Arbeit am MBI in Kontakt kam und die Zeit mit Ihnen erlebt habe. Dr. Dominik Kandula und Dr. Marcus Beutler bin ich für Hilfe bei Korrektur meiner Dissertation verbunden.

Die Experimente wurden maßgeblich auch durch das Geschick der technischen Mitarbeiter wie Hans-Hermann Becker, Reinhard Grosser, Wolfgang Krüger, Andreas Hentschel, Armin Loudovici, Thomas Müller, Jörg Schulze, Roman Peslin und vieler weiteren Mitarbeiter erst möglich gemacht. Nicht zuletzt hat die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch den Sonderforschungsbereich 450, Teilprojekt A4 die Finanzierung meiner Stelle über fast vier Jahre ermöglicht.

Danken möchte ich auch meiner Familie, die meine Höhen und Tiefen während meiner Dissertation begleitet und mich unterstützt hat, insbesondere meiner Mutter Anna Müller für das Suchen und Finden von Rechtschreibfehlern in meiner Arbeit.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist im elektronischen Exemplar der Dissertation aus Datenschutzgründen nicht enthalten.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig verfasst habe.

Berlin, den 25. Februar 2013

Jan Philippe Müller