

Kapitel 2

Solvatisierte Elektronen, solvatisierte Ionen, Stand der Forschung

Solvatisierte Elektronen und Ionen sowie der Solvatationsprozeß werden bereits seit vielen Jahren in verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv erforscht. Historisch begannen die Untersuchungen der Solvatation in der Flüssigkeit. Dieser Bereich ist experimentell leichter zugänglich, hier wurde bislang die Mehrzahl der Ergebnisse erzielt. Kapitel 2.1 liefert einen Überblick auf dem Forschungsgebiet der solvatisierten Elektronen in polarer Lösung, speziell in Wasser und Ammoniak. Ein komplementärer Zugang zum Verständnis der Solvatation und Solvatationsprozessen erfolgt durch die mikroskopische Seite. Hier versucht man anhand von Solvatationseffekten den stufenweisen Übergang der Gasphase in die Phase kondensierter Materie zu beobachten. Dazu werden die Eigenschaften der Cluster in Abhängigkeit ihrer Größe beobachtet und interpretiert (Kap. 2.2). Unter diesem Gesichtspunkt werden in Kapitel 2.2.1 Solvatationseffekte von Überschusselektronen in $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern gezeigt. Kapitel 2.2.3 geht auf Ergebnisse zu Untersuchungen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern ein, die die Grundlage dieser Arbeit darstellen. Es werden die spektroskopischen Ergebnisse und der Erkenntnisstand bezüglich dynamischer Prozesse in kleinen Clustern gezeigt, wie sie zu Beginn dieser Arbeit bestand.

2.1 Solvatisierte Elektronen in der Lösung

Seit W. Weyl [Wey64] ist allgemein die tiefblaue Färbung von Natrium-Ammoniak-Lösungen bekannt. Erst viele Jahre später wurde durch C.A. Kraus [Kra08, Kra31] die Lichtabsorption dem solvatisierten Elektron zugeordnet. Dabei wurde postuliert, daß sich das Natrium-Valenzelektron vom Rumpf trennt und in einem Hohlraum innerhalb der polaren Flüssigkeitsmoleküle gebunden wird. Bestätigt wurde diese Aussage durch ausführliche spektroskopische Untersuchungen von R.K. Quinn und J.J. Lagowski [QL69]. Sie beobachteten eine temperaturabhängige Verschiebung des Absorptionsspektrums, jedoch keine Änderung bei der Wahl von Kalium, als zu lösendes Alkalimetall.

Im Gegensatz zu solvatisierten Elektronen in Ammoniak, die eine Lebensdauer über mehrere Tage aufweisen, beträgt die Lebensdauer solvatisierter Elektronen in Wasser weniger als $1 \mu\text{s}$. Aufgrund dieser geringen Stabilität wird zur Erzeugung und Untersuchung der solvatisierten Elektronen die Impulsradiolyse (Beschuß von destilliertem Wasser mit schnellen Elektronen) verwendet. Damit ist es E.J. Hart und J.W. Boag [HB62] erstmals gelungen, hydratisierte Elektronen zu erzeugen und die Absorptionsbande des solvatisierten Elektrons zu vermessen. Aus nachfolgenden Untersuchungen ergab sich auch in diesem Fall eine Verschiebung der Absorptionsbande mit zunehmender Temperatur in den langwelligen Spektralbereich.

Es folgten weitere Studien zu den unterschiedlichen Eigenschaften solvatisierter Elektronen, wie der Raumbedarf des Elektrons oder seine magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Einen umfangreichen Überblick liefert J.C. Thompson [Tho76].

Erste theoretische Modelle zu solvatisierten Elektronen wurden von R.A. Ogg [Ogg46], wenige Jahre später von J. Jortner [Jor59, Jor62] entwickelt. Bei diesen Rechnungen wird davon ausgegangen, daß sich das Elektron vom Ionenrumpf des Metallatoms trennt. Aufgrund der Ladung des Elektrons wird die Umgebung polarisiert und es bildet sich ein Hohlraum, in dem es lokalisiert ist. Weitergehende Modelle berücksichtigen zudem attraktive und repulsive Wechselwirkungen in der direkten Nähe des Elektrons sowie weiterreichende Polarisationskräfte [CKJ70]. Die beobachteten Absorptionsspektren werden mit einem im Zentralpotential gefangenen Elektron beschrieben, welches einen $1s \rightarrow 2p$ Übergang vollzieht. Es ergibt sich eine stabile

Konfiguration, wenn 4 Ammoniak-Moleküle das Elektron umgeben, womit eine Solvationsschale geschlossen ist. Die gemessene Rotverschiebung bei Temperaturerhöhung erklärt sich durch verstärkte thermische Bewegung der Solvatmoleküle und einer damit verknüpften Verringerung der Anregungsenergie des Elektrons.

Mit der Entwicklung der Ultrakurzpuls-Laser wurden auch Messungen zur zeitlichen Entwicklung des Absorptionsspektrums durchgeführt. So beobachteten Mignus et al. [MGM87], daß die Hydratation von Wasser in mindestens 2 Schritten abläuft, eine transiente Absorption im infraroten Spektralbereich mit einer Zeitkonstanten von ca. 200 fs, die innerhalb von 2 ps in die stationäre, charakteristische Absorptionsbande übergeht. H. Lu et al. [LLE90] bestimmten die Formationszeit eines Übergangszustandes zum solvatisierten Elektron mit 180(40) fs. Den Übergang in den solvatisierten Zustand bestimmten sie mit 540(40) fs. Weitere Arbeiten auf dem Gebiet dynamischer Prozesse solvatisierter Elektronen in verschiedenen Lösungen werden z.B. von P.F. Barbara [SB96] oder auch von A. Laubereau [ALL98] durchgeführt, wobei in den meisten Fällen transiente Absorptionsspektren vermessen werden.

2.2 Solvation in Clustern

2.2.1 Solvationseffekte von Elektronen in $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern

Die Erzeugung solvatisierter Elektronen in Clustern konnte erst mit der Entwicklung von Molekularstrahl Apparaturen verwirklicht werden. Negativ geladene Wasser- und Ammoniak-Cluster wurden erstmals von H. Haberland et al. [HSW84, HLS84] erzeugt. Es gelang ihnen $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster ab einer Größe von $n \geq 11$, $(\text{NH}_3)_n^-$ -Cluster ab einer Größe von $n \geq 36$ nachzuweisen und Photoelektronenspektren zu messen [LAE91]. Die Ergebnisse der Detachment-Energien in Abhängigkeit von der Clustergröße zeigen einen linearen Zusammenhang zum Clusterradius ($R_c = R_{ws}n^{1/3}$ mit R_c dem Clusterradius, R_{ws} dem Wigner-Seitz-Radius und n der Anzahl der Liganden). Die Extrapolation der Ergebnisse ($n \rightarrow \infty$) ergibt in recht guter Übereinstimmung den Schwellenwert der Photoemission aus der Lösung.

Auf theoretischer Seite untersuchten R.N. Barnett et al. [BLC88] Energetik und Struktur der $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - bzw. $(\text{NH}_3)_n^-$ -Cluster. Hierbei zeigte sich, daß sich das Elektron mit der Clustergröße von $8 \leq n \leq 16$ bei $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern auf der Clusteroberfläche befindet, während es sich bei größeren Clustern im Innern des Clusters aufhält. Im Gegensatz dazu treten bei $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern gebundene Oberflächenzustände nicht auf. Sie ermittelten eine stabile Konfiguration bei einer Clustergröße von $n = 32$. Der Vergleich experimenteller Ergebnisse von Haberland et al. [HSW84, HLS84] zeigten, daß die Überschußelektronen der detektierten Cluster im Innern lokalisiert sind.

Eine weitergehende theoretische Modellierung von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern wurde von P. Stampfli und K.H. Bennemann [SB94] durchgeführt. Sie berücksichtigten die Wechselwirkung der Solvatationsmoleküle untereinander, womit sich die Photoelektronen-Spektren reproduzieren lassen.

2.2.2 Untersuchungen an ionischen Clustern

Verschiedene Forschungsgruppen untersuchen ionische Solvat-Solvent-Komplexe, wobei als Solventmolekül meist Wasser oder Ammoniak verwendet wird. A.W. Castleman et al. [CHL78] erzeugten $\text{Na}^+(\text{NH}_3)_n$ -Cluster und bestimmten die NH_3 -Bindungsenergien (siehe Abb. 2.2). M.B. Knickelbein und W.J.C. Menezes [KM90] untersuchten neutrale $\text{Metall}_n(\text{NH}_3)_n$ -Cluster. T. Kaya et al. [KKS91] befaßten sich mit $\text{Metall}^+(\text{NH}_3)_n$ -Cluster, die sie in einer Ablationsquelle erzeugten und analysierten die Intensitätsverteilung der Massenspektren. Farrar et al. studierten über mehrere Jahre die Photo-Dissoziation von $\text{Sr}^+(\text{H}_2\text{O})_n^-$ - und $\text{Sr}^+(\text{NH}_3)_n^-$ -Clustern [SWF87, SF89, DF93]. Diese Komplexe, ebenso wie die von K. Fuke et al. [MSK94, SMF96] und von C.S. Yeh et al. [YWR92] untersuchten $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ und $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster, sind im Vergleich zu $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern isoelektronisch, gehören jedoch aufgrund der Ion-Dipol Wechselwirkung zu einem anderen Bindungstyp.

2.2.3 Solvatationseffekte in neutralen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern

2.2.3.1 Untersuchungen spektroskopischer Eigenschaften von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern

Untersuchungen der Eigenschaften von Natrium-Ammoniak- bzw. Natrium-Wasser-Clustern werden in unserer Arbeitsgruppe bereits seit einigen Jahren durchgeführt. C.P. Schulz [Sch87] beobachtete erstmals freie $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster und bestimmte deren Ionisationspotentiale (IP), C. Nitsch [Nit93] konnte die IPs von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern ermitteln. Abbildung 2.1 zeigt die Ionisationspotentiale in Abhängigkeit der Clustergröße, aufgetragen als Funktion von $(n+1)^{-1/3}$, wobei n der Anzahl der Solvatmoleküle entspricht und somit näherungsweise dem Clusterradius proportional ist.

Die Ionisationspotentiale sind bis zu einer Clustergröße von $n = 17$ für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern und $n = 25$ für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern ermittelt. Man erkennt ein mit der Clustergröße abnehmendes IP beider Clusterarten. Die $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster zeigen bereits bei der Clustergröße von $n = 4$ einen Wert, der dem Bulkwert von 3,2 eV [LAE91] entspricht. Bei $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern senkt sich das Potential ebenfalls stark mit der Clustergröße, jedoch ist im Vergleich zum Solventmolekül H_2O bei $n = 4$ der Bulkwert von 1,45 eV [Häs40] noch nicht erreicht. Man erkennt aber auch für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $4 \leq n \leq 6$ einen Solvatations Schalenabschluß.

Abbildung 2.1 zeigt zudem eine Modellrechnung (durchgezogene Linie) von I.V. Hertel et al. [HHN91] für die Entwicklung der Ionisationspotentiale. Die Modellrechnung unterteilt das Potential des Natrium-Valenzelektrons in unterschiedliche Bereiche, abhängig vom Kernabstand. Nahe des Natrium-Kerns wird ein von M. Aymar [Aym91] entwickeltes Potential verwendet. Im Bereich der ersten Solvathülle wird diesem Potential ein Beitrag der Abschirmung hinzugefügt ($q_{eff}n_{eff}/r$, mit q_{eff} = effektive Ladung, n_{eff} = Anzahl der Moleküle). Für einen Kernabstand größer als die erste Solvathülle wird ein abgeschirmtes Coulombpotential angenommen, außerhalb des Clusters ein reines Coulombpotential.

K. Fuke et al. [MTS92] bestimmten Ionisationspotentiale von $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Cs}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern. Der Vergleich mit $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ - und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern ergibt über-

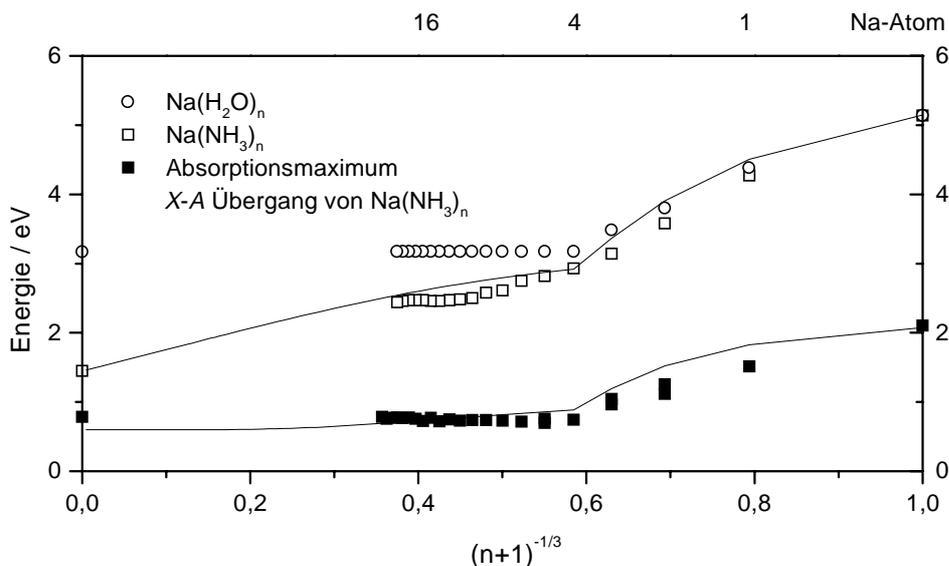


Abbildung 2.1: Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern in Abhängigkeit der Clustergröße sowie Lage des $X \rightarrow A$ Übergangs von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern [HHN91], [BHS98].

einstimmend, daß die Wechselwirkung des Natrium-Valenzelektrons mit der Solvathülle gegenüber einer Wechselwirkung mit dem Atomrumpf dominiert.

Solvatationseffekte sollten sich deutlich in der Lage angeregter Niveaus widerspiegeln ([Jor92]). Gerade der Übergang von kleinen Clustern, bei denen das Elektron direkt mit dem Natrium-Atomrumpf wechselwirkt, zu mittleren Clustern, bei denen das Elektron sich in einem rydbergartigen Zustand an der Oberfläche des Clusters befindet, sollte in der Spektroskopie klar zu erkennen sein. So untersuchten C. Nitsch [Nit93] und P. Brockhaus [Bro97] im Rahmen ihrer Doktorarbeiten elektronisch angeregte Niveaus von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$. C. Nitsch fand bei $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{ND}_3)$ mit Hilfe der R2C2I-Spektroskopie (vergl. Kap. 4.1) eine starke Rot-Verschiebung des $X A_1 \rightarrow A^2 E$ Übergangs, der asymptotisch dem $3s \rightarrow 3p$ Übergang des Natrium-Atoms entspricht. Für die Untersuchung größerer Cluster mußte P. Brockhaus aufgrund der kurzen Lebensdauer dieser Zustände auf die Technik der Depletionsspektroskopie (Kap.4.1) zurückgreifen. Damit war es ihm möglich, die Übergänge bis zu einer Clustergröße von $n = 22$ für $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster und $n = 10$ für $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Cluster zu untersuchen.

Abbildung 2.2 zeigt eine Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse. Die

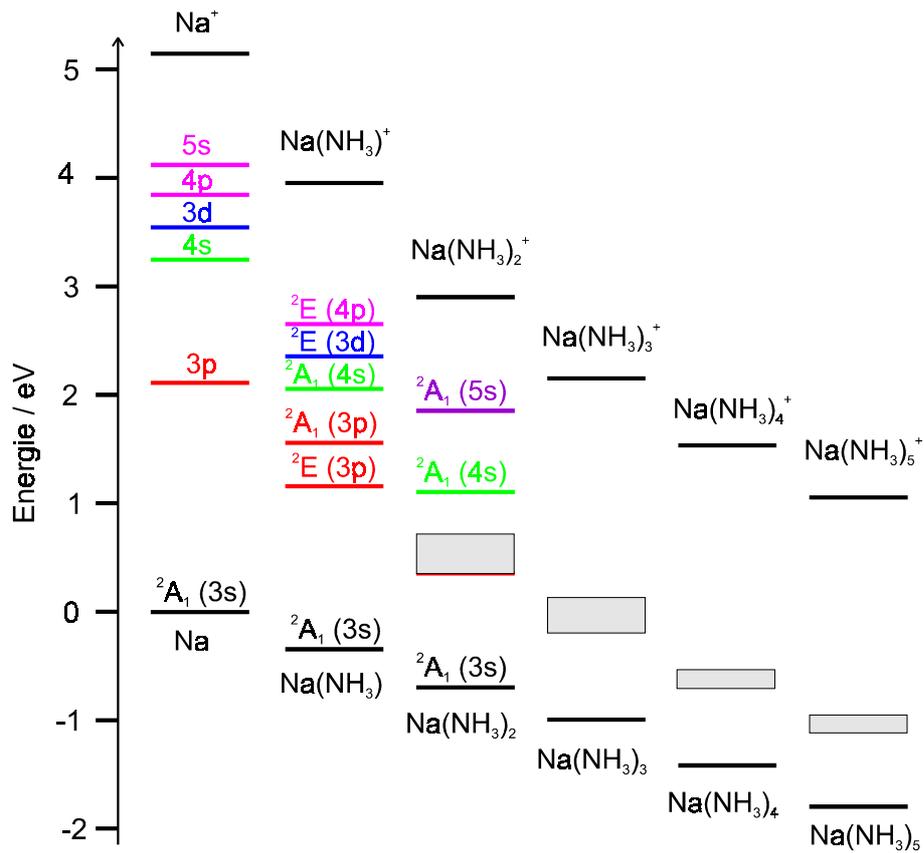


Abbildung 2.2: Termschema kleiner $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster, Ionisationspotentiale aus [Sch87], die NH_3 - Bindungsenergien aus [CHL78], angeregte Niveaus von $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ aus [GHH94], die ersten angeregten Niveaus stammen aus [Bro97].

Bindungsenergien der Ionen wurden durch A.W. Castleman et al. [CHL78] ermittelt. Man erkennt eine starke Abnahme der Anregungsenergie mit zunehmender Anzahl angelagerter Liganden (siehe auch Abb. 2.1). J. Greer et al. [GHH94] berechneten erstmals eindimensionale Potentialflächen für $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ und bestimmten so die Lage angeregter Niveaus. Zudem wurden Geometrien des Grundzustandes und des ionischen Zustands ermittelt. K. Hashimoto et al. [HHM93, HM94] berechneten Gleichgewichtsgeometrien für den Grundzustand von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern bis zu einer Clustergröße von $n \geq 6$. Diese Rechnungen zeigen, daß bei $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ das Natrium noch auf der Oberfläche des Clusters sitzt, bei $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$ dagegen sich die NH_3 -Moleküle tetraederförmig um das Natrium-Atom anordnen. Bei der Clustergröße von $n = 5$ wird das zusätzliche NH_3 direkt am Natrium gebunden, erst bei $n = 6$ beginnt eine neue Schale. S. Schulz [Sch98] erweiterte die Rechnungen und bestimmte Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen für Grund- und die ersten 3 angeregten Zustände bis zu einer Clustergröße von $n \leq 3$. Abbildung 2.3 zeigt die Absorptionsspektren von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ - und $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern. Offensichtlich ist der Unterschied der Spektren zwischen $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern mit $n \geq 2$. Während $\text{Na}(\text{NH}_3)$ ein Spektrum mit scharfen Linien mit erkennbaren und bestimmbareren Vibrationsmoden [SN97] zeigt, sind die Absorptionsspektren der größeren Cluster energetisch breit und unstrukturiert. Zudem sieht man, wie sich das Anregungsspektrum mit der Größe des Clusters zu niedrigeren Energien von 14000 cm^{-1} nach 6000 cm^{-1} verschiebt. Bei Clustern mit einer Clustergröße von $n \geq 4$ erkennt man jedoch kaum noch eine Verschiebung.

Für die $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \geq 3$ zeigt sich zusätzlich eine Überhöhung der Absorption bei 6600 cm^{-1} (1520 nm). Diese Überhöhung wird einer Vibrationsanregung der Ammoniak-Moleküle zugeordnet. NH_3 besitzt im Bereich zwischen 6595 cm^{-1} und 6624 cm^{-1} bekannte Schwingungsmoden ($2\nu_1, 2\nu_3, \nu_1 + \nu_3$)¹ [Her56]. In den Depletionsspektren erscheint diese Absorption jedoch nur in Verbindung mit dem elektronischen Niveau des Komplexes [BHS98]. Dies bedeutet eine starke Kopplung zwischen elektronischer und vibronischer Anregung des Clusters.

Die Absorptionsspektren der größeren deuterierten Cluster ($n \geq 5$) sind stark gegenüber den nichtdeuterierten verschoben. Mit einer Clustergröße von $n \geq 6$ erkennt man eine Absorptionsbande, die aus 2 Maxima besteht, deren langwelliges Maximum der ($2\nu_1, 2\nu_3, \nu_1 + \nu_3$)- ND_3 Mode bei ca. 4900 cm^{-1} (2040 nm) entspricht.

¹ ν_1 symmetrische N–H₃ Streckschwingung, ν_3 asymmetrische N–H₃ Streckschwingung

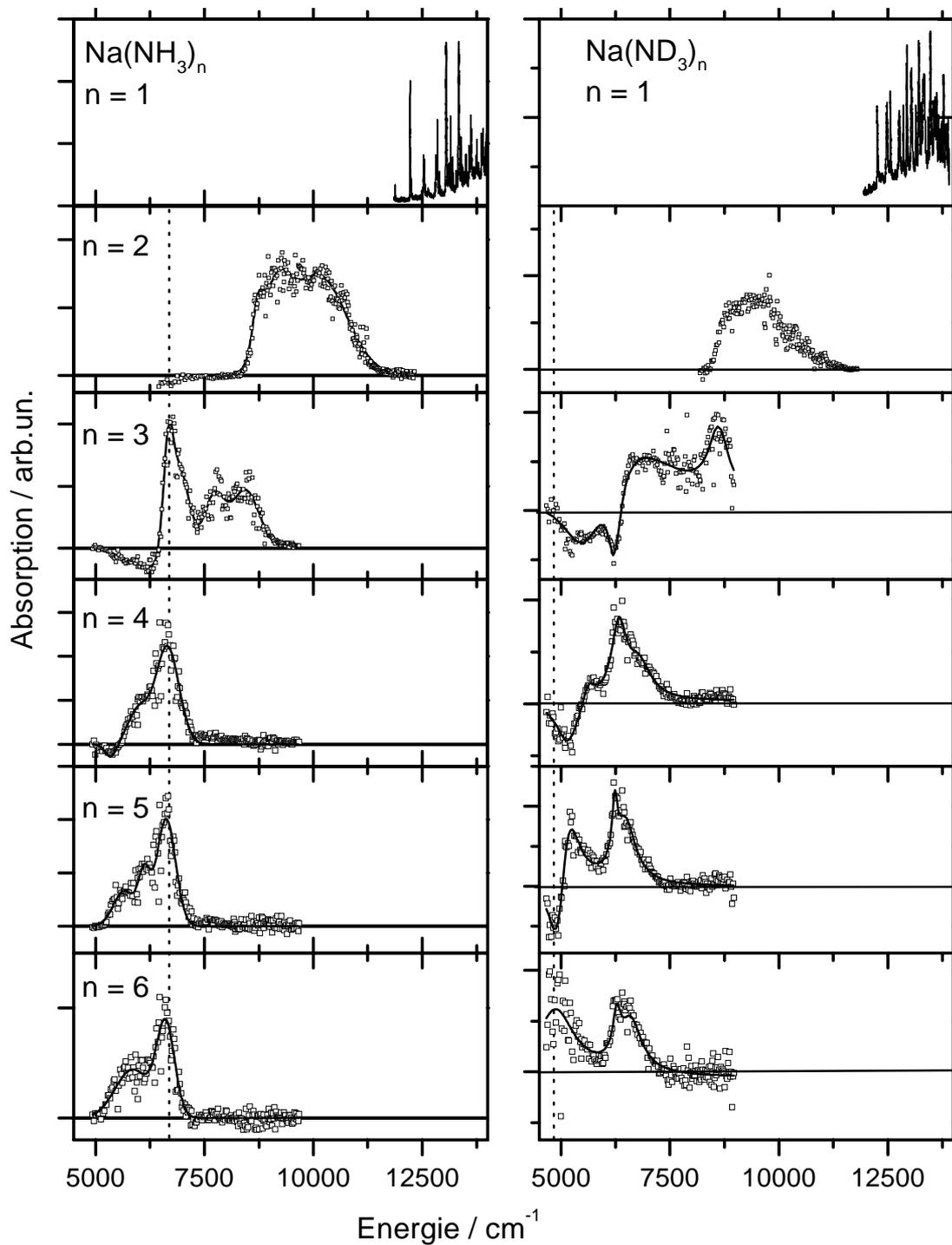


Abbildung 2.3: Absorptionsspektren von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ und $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$ -Clustern ($1 \leq n \leq 6$), Daten entnommen aus [Nit93] und [Bro97].

2.2.3.2 Untersuchung zur Dynamik angeregter Zustände von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern, $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$

Ebenso wie in den spektroskopischen Eigenschaften der Cluster, ist auch in der Dynamik angeregter Niveaus ein drastischer Effekt beim Übergang von einem am Natrium gebundenen Elektron, hin zu einem an der Clusteroberfläche gebundenen Elektron zu erwarten. Durch Pump-Probe Experimente im fs-Zeitbereich sollte es möglich sein, die Energieumverteilung in Echtzeit zu beobachten. Auch der Vergleich zwischen NH_3 und H_2O als Solventmolekül verspricht, Informationen über den Bindungscharakter zu liefern.

Erste Untersuchungen an $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern wurden von A. Hetey und C.P. Schulz [Het97] durchgeführt. Abbildung 2.4 zeigt die Pump-Probe Signale bis zu einer Clustergröße von $n = 4$. Bei dieser Messung beträgt die Anregungswellenlänge $\lambda_{Pump} = 820 \text{ nm}$ (12200 cm^{-1}), die Ionisationswellenlänge $\lambda_{Probe} = 410 \text{ nm}$ (24400 cm^{-1}). Man erkennt eine rasch mit der Clustergröße abnehmende Lebensdauer. Bei diesen Messungen wird, wie im Fall von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern, von einer Anregung in den ersten angeregten Zustand ausgegangen. Spektroskopische Daten, abgesehen der IPs, fehlen jedoch bislang.

J. Höhndorf [SHB95, Höh96] untersuchte $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ bzw. $\text{Na}(\text{ND}_3)$ und $\text{Na}(\text{ND}_3)_2$ in Ein- und Zweifarben Pump-Probe Experimenten in einem Wellenlängenbereich von $\lambda_{Pump} = 780 - 840 \text{ nm}$ ($11900 - 12820 \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{Probe} = 390 - 420 \text{ nm}$ ($23800 - 25640 \text{ cm}^{-1}$).

Abbildung 2.5 zeigt die Ergebnisse bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{Pump} = 818 \text{ nm}$ (12224 cm^{-1}). Diese Anregungswellenlänge entspricht der benötigten Energie für einen resonanten $X \rightarrow A$ Übergang bei $\text{Na}(\text{NH}_3)$. Die Ionisationswellenlänge beträgt $\lambda_{Probe} = 414 \text{ nm}$ (24448 cm^{-1}). Aufgetragen ist das Ionensignal in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls.

Man erkennt auch bei diesen Clustern, daß sich die Lebensdauer mit der Clustergröße drastisch ändert, die $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster erweisen sich jedoch bedeutend stabiler (\approx Faktor 6) als die $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster, wobei ein direkter Vergleich wegen fehlender spektroskopischer Daten nicht möglich ist.

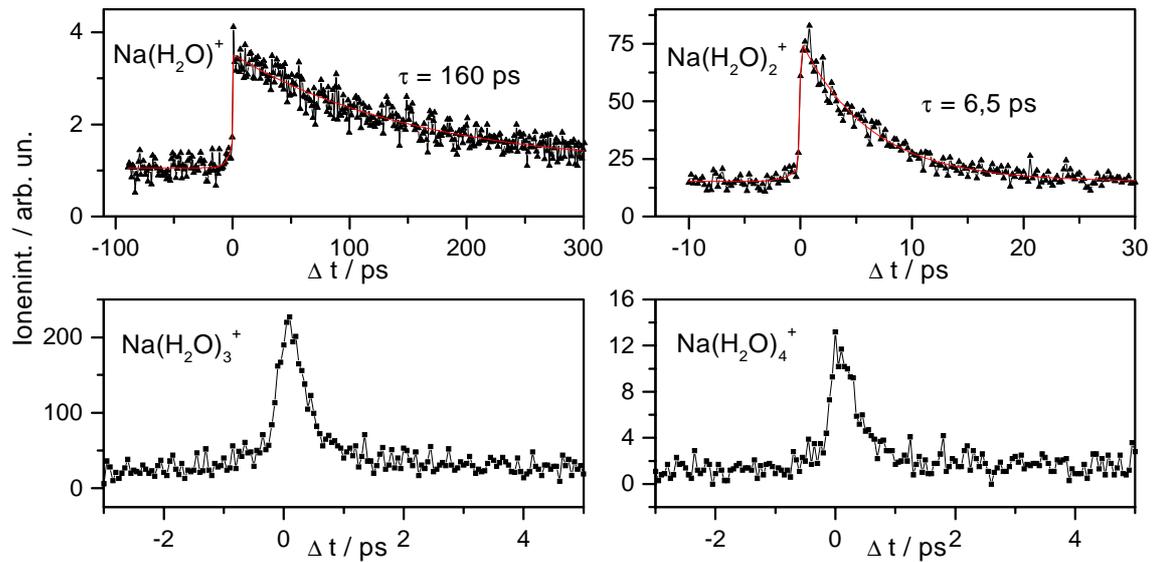


Abbildung 2.4: Pump-Probe Ionensignal von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit einer Anregungsenergie von $\lambda_{\text{Pump}} = 820 \text{ nm}$ (12200 cm^{-1}) und einer Ionisationswellenlänge von $\lambda_{\text{Probe}} = 410 \text{ nm}$ (24400 cm^{-1}) [Het97].

Für $\text{Na}(\text{NH}_3)$ ermittelt man eine Lebensdauer im Nanosekunden-Bereich, während $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ nur eine Lebensdauer von ca. 30 ps aufweist. Das Na^+ -Signal zeigt einen inversen Signalverlauf. Treffen Pump- und Probestrahl zeitlich aufeinander, so ist das Na^+ -Signal minimal, die Ionenausbeute steigt mit zunehmender Verzögerung zwischen Pump- und Probestrahl mit einer Zeitkonstante von 70 ps an. Aufgrund von Einfarbenen Pump-Probe Experimenten mit Variation der Anregungswellenlänge läßt sich dieses Na^+ -Signal einem Fragmentationsprozeß eines hoch angeregten $\text{Na}(\text{NH}_3)$ (möglicherweise G -Zustand) zuschreiben. Das $\text{Na}(\text{NH}_3)^{**}$ fragmentiert in den $3p$ Zustand des Natriums und wird durch den Probestrahl ionisiert (siehe dazu Kap. 7). Die Möglichkeit der Population des hoch angeregten $G^2 E$ -Zustandes wird auch durch Rechnungen von R. de Vivie-Riedle und S. Schulz unterstützt [VSH97, Sch98].

Deuterierung der Cluster führt zu einer extremen Verlängerung der Lebensdauern ($\tau_{\text{Na}(\text{NH}_3)_2} / \tau_{\text{Na}(\text{ND}_3)_2} \approx 1/80$). Auch das Na^+ -Signal, welches, wie oben erwähnt, ein Fragmentprodukt ist, zeigt eine Verlängerung der Anstiegszeit. Zur Erklärung des extremen Isotopeneffekts wurde die Inversionsschwingung des Ammoniak-Moleküls als Fragmentationsgrund in [SHB95] und [Höh96] favorisiert. Die Inversionsschwingung ist

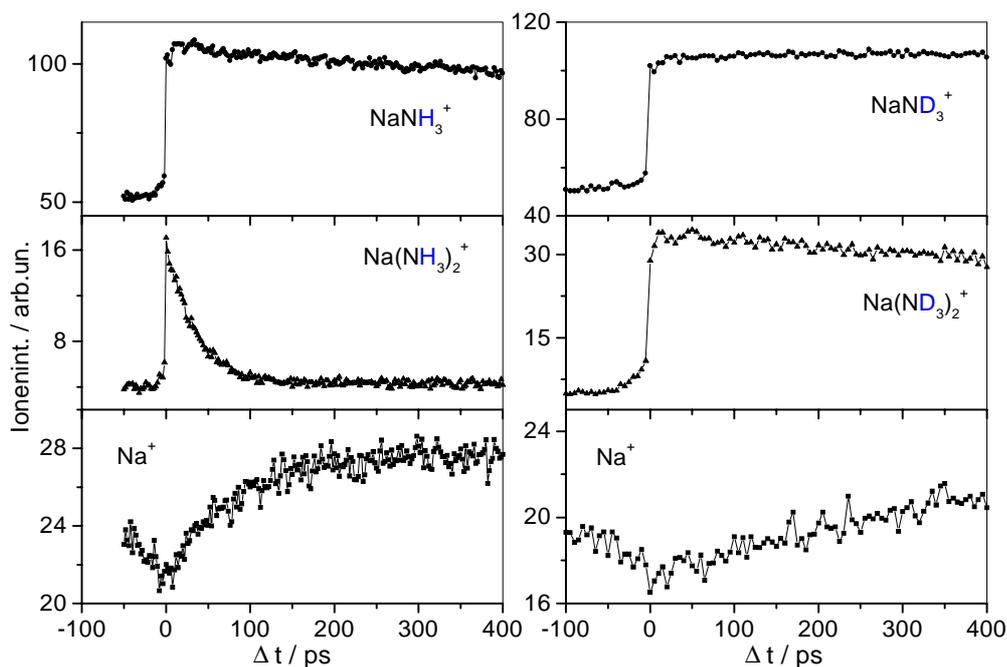


Abbildung 2.5: Pump-Probe Experimente an $\text{Na}(\text{NH}_3)$ und $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$, bzw. $\text{Na}(\text{ND}_3)$ und $\text{Na}(\text{ND}_3)_2$ mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{pump}} = 818 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 409 \text{ nm}$ [Höh96].

ein Tunneleffekt und entsprechend stark von der Masse, in diesem Fall von der Anzahl der D s, abhängig. Nach der Anregung kommt es mit einer gewissen Zeitkonstante zur Inversion des Ammoniaks und der $\text{Na}(\text{Ammoniak})$ -Komplex fragmentiert.

Die von S. Schulz berechneten mehrdimensionalen Potentialflächen bezüglich des A -Zustandes von $\text{Na}(\text{NH}_3)$ ergaben jedoch keinen Aufschluß zu einer Erklärung des Pump-Probe Signals bzw. der Abnahme des Ionensignals mit zunehmender Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls, ein fragmentierender Kanal wurde nicht gefunden.

Die Messungen zur Abhängigkeit des Ionensignals von der Anregungswellenlänge zwischen 780 nm und 840 nm ($11900 - 12820 \text{ cm}^{-1}$) zeigten keinen Trend.

Offene Fragen

Aus der Fülle noch offener Probleme zur Dynamik des Solvatationsprozesses, sollte sich diese Arbeit auf folgende Fragen zur Dynamik angeregter $\text{Na}(\text{Ammoniak})_n$ -Cluster konzentrieren:

- Worin ist die Abnahme des Ionensignals bei positiven Verzögerungszeiten begründet?
- Wie entwickelt sich die Lebensdauer der Cluster in Abhängigkeit von der Größe, setzt sich die Tendenz, die sich von $\text{Na}(\text{Ammoniak})_1$ nach $\text{Na}(\text{Ammoniak})_2$ zeigt, für größere Cluster weiter fort?
- Erkennt man, wie an der energetischen Lage der A -Zustände, anhand der Lebensdauer bei einer Clustergröße von $n = 4$ einen Solvatationsschalenabschluß?
- Zeigen die Lebensdauern, ähnlich wie bei den Absorptionsspektren bei den Clustern mit $n \geq 3$, eine starke Kopplung zwischen elektronischer und vibronischer Anregung?
- Setzt sich der starke Isotopeneffekt auch für größere Cluster weiter fort?

