

Teilprojekt A11: **Dynamik in Alkaliatom-Molekül-Aggregaten**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Ingolf V. Hertel**  
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)  
Rudower Chaussee 6, 12489 Berlin und  
Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 6392 1200 Fax: 0049 30 6392 1209  
E-Mail: [hertel@mbi-berlin.de](mailto:hertel@mbi-berlin.de)  
Internet: <http://mitarbeiter.mbi-berlin.de/galerie/hertel.html>

Teilprojektleiter: **Dr. Claus-Peter Schulz**  
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)  
Rudower Chaussee 6, 12489 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 6392 1252 Fax: 0049 30 6392 1259  
E-Mail: [cps@mbi-berlin.de](mailto:cps@mbi-berlin.de)  
Internet: <http://mitarbeiter.mbi-berlin.de/galerie/cps.html>

Teilprojektleiter: **Dr. Regina de Vivie-Riedle**  
Dienstanschrift: **Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ)  
Postfach 1513, 85740 Garching**

Kommunikation: Tel: 0049 89 3290 5199 Fax: 0049 89 3290 5200  
E-Mail: [rdv@mpq.mpg.de](mailto:rdv@mpq.mpg.de)

Fachgebiet und  
Arbeitsrichtung: **Photochemische Reaktionen, Cluster-Dynamik, Lösungsprozesse**

Keywords: **Photochemical Reactions, Cluster Dynamics, Solvation Processes**

### **Summary of results in the period 1995 - 1998**

In this project we study the interaction of sodium atoms with polar solvent molecules. These sodium atom-molecule aggregates are interesting model systems for the behaviour of metal atoms in polar liquids. Although this field has been studied for many years the fundamental process of charge separation and formation of the "solvated" electron is not yet fully understood on a microscopic scale. Therefore, our goal was to analyse the energy and charge transfer as a function of the number of solvent molecules bound to a single sodium atom.

This project was already part of the Sfb as project A1 between 1987 and 1989. At that time we have demonstrated that sodium-water cluster can be formed in a free molecular beam. First spectroscopic properties such as the ionisation potential of these clusters have been determined. In the following years the project was funded through the Sfb 276 located in Freiburg. During that time the studies have been extended to sodium-ammonia clusters. In addition, we were able to measure the absorption band of the first electronically excited state of  $\text{NaNH}_3$  by two colour two photon ionisation. Parallel to the experimental work first quantum chemical calculations were carried out. These activities are the bases for the results presented in the present report.

The experimental developments were following two directions: First, we extended our spectroscopic measurement to larger sodium-ammonia aggregates. It turned out, that the two-colour-two-photon ionisation technique could not be applied for  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  with  $n \geq 2$  due to the short lifetime of the first electronically excited state. By using the depletion method we were able to determine the energy of this state, which corresponds asymptotically to the  $3s \rightarrow 3p$  transition in the sodium atom, for  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  up to  $n = 22$ . The transition shifts from the well known yellow Na-D line to 820 nm ( $12220 \text{ cm}^{-1}$ ) when only one ammonia is attached to the sodium atom. This trend continues for an increasing number of ammonia molecules bound to the Na atom. For  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  when the first solvation shell around the sodium atom is filled the transition is already in the near infrared (NIR) spectral range at 1670 nm ( $6000 \text{ cm}^{-1}$ ). For larger clusters this shift continues to increase only slightly. In addition to the electronic transition another strong absorption peak was observed at  $6600 \text{ cm}^{-1}$  for all clusters with  $n \geq 3$ . This absorption is attributed to an interaction between the electronic transition and the second overtone of the symmetric stretching vibration of the ammonia molecule. This assumption has been confirmed by repeating the measurement with deuterated ammonia where the overtone of the symmetric stretch shifted to  $4800 \text{ cm}^{-1}$  as indeed observed in the experiment. The spectroscopic investigations have revealed a strong interaction between the solvent molecules and the valence electron of the sodium atom.

The second experimental activity presented in this report were the time resolved studies of the short lived electronically excited states. The main experimental problem was the availability of reliable femtosecond laser pulses in the near infrared spectral range. With the know-how at the Max-Born-Institute we succeeded to build a femtosecond optical parametric generator and amplifier (OPG/OPA) which was suitable to perform the pump-probe experiments. With this set-up we were able to determine the lifetime of the electronically excited states of  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  and  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$  up to  $n = 20$  at different wavelength within the absorption band. Again, as seen for the spectroscopic properties, the observed lifetimes strongly depend on the number of ammonia molecules attached to the sodium atom. While the lifetime of the excited state of  $\text{NaNH}_3$  is 1000 ps it shortens to 150 fs at  $n = 10$ . Interestingly, the lifetime of the deuterated

clusters is much longer (up to a factor of 80 for  $n = 2$ ). A complete explanation of the dependence of the observed lifetime on the cluster size can not yet be given at this time. Fragmentation after statistical redistribution of the excitation energy can be excluded as a possible decay mechanism since this process would lead to an increasing lifetime with increasing cluster size. The strong interaction between the electronic excitation and the vibrational motion of the solvent molecules already observed in the spectroscopic study suggests an internal conversion process to be responsible for the experimental findings. Qualitatively, the observed strong decrease of the lifetimes can be explained in this scheme. For a quantitative description a detailed theoretical calculation of the different vibrational modes in the clusters is necessary. Presently, these data are only available for small clusters  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{n=1,2,3}$  which have been investigated in the theoretical subproject.

In the theoretical subproject the first steps of the solvation process have been followed in a microscopic picture by quantum chemical and dynamical calculations. The structure and the dynamical behaviour especially of the electronically excited state as a link between the neutral ground state and the solvated ionic state were the focus of interest. With increasing number of solvent molecules the electronically excited states, which show similar structure and molecular properties as the corresponding ionic state, becomes lower in energy. A strong delocalisation of the sodium valence electron, which can be viewed as a precursor of the solvation process, occurs already in the first electronically excited state when only three solvent molecules are attached to the sodium atom. Motivated by the experimentally found short lifetimes of the electronically excited states even for small clusters, the dynamical properties were studied with regard to a possible absorption spectroscopy with ultra short laser pulses. It was demonstrated that photoelectron spectroscopy is best suited as detection scheme since it is possible with appropriate laser pulse parameters to determine the vibrational spectra of the excited and the ionic state simultaneously.

### **Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98**

In diesem Teilprojekt haben wir die Wechselwirkung von Natriumatomen mit polaren Lösungsmitteln untersucht. Diese Natriumatom-Molekül Aggregate sind ein interessantes Modellsystem für das Verhalten von Metallatomen in polaren Flüssigkeiten, wo trotz intensiver Forschung über viele Jahre der fundamentale Prozeß der Ladungstrennung und die Bildung des „solvatisierten“ Elektrons noch immer nicht auf einer mikroskopischen Ebene verstanden ist. Unsere Zielrichtung war daher die Untersuchung des Energie- und Ladungstransfers in Abhängigkeit der Anzahl an das Natriumatom gebundener Lösungsmittel-Moleküle.

Das Thema dieses Teilprojekts ist bereits in der Anfangsphase des Sfb's von 1987 bis 1989 als Teilprojekt A1 behandelt worden. Damals konnten erstmals Natrium-Wasser-Cluster im freien Molekülstrahl nachgewiesen werden. Erste spektroskopische Eigenschaften wie das Ionisationspotential dieser Cluster wurden bestimmt. In den Folgejahren, bei denen eine Förderung durch den Freiburger Sfb 276 erfolgte, konnten diese Untersuchungen auf Natrium-Ammonia-Cluster erweitert werden. Außerdem gelang es, den ersten angeregten Zustand von  $\text{NaNH}_3$  mit Hilfe der Zwei-Farben-Zwei-Photonen Ionisation zu spektroskopieren. Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden erste quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung der Potentialflächen durchgeführt. Diese Arbeiten bildeten die Grundlage der im jetzigen Berichtszeitraum gewonnenen Resultate.

Auf der experimentellen Seite erfolgte die Weiterentwicklung in zwei Richtungen: Zum einen wurde die begonnene spektroskopische Charakterisierung der Natrium-Ammoniak-Aggregate zu größeren Clustern hin fortgesetzt. Hier zeigte sich, daß die Zwei-Farben-Zwei-Photonen Ionisation bei den  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Clustern mit  $n \geq 2$  nicht anwendbar ist, da die Lebensdauer des ersten angeregten elektronischen Zustands kurz ist. Daher wurden die Messungen mit Hilfe der Depletion-Methode durchgeführt. Hierbei ist es uns gelungen, die energetische Lage des ersten elektronisch angeregten Zustands, der asymptotisch zum  $3s \rightarrow 3p$  Übergang des Natriumatoms korreliert, für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Cluster bis  $n = 22$  zu bestimmen. Der Übergang verschiebt sich von der bekannten gelben Na-D-Linie bereits bei  $\text{NaNH}_3$  zu 820 nm ( $12220 \text{ cm}^{-1}$ ). Dieser Trend setzt sich mit zunehmender Anzahl von Ammoniak Molekülen fort. Für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  liegt der Übergang bei 1670 nm ( $6000 \text{ cm}^{-1}$ ). Hier ist die erste Solvatschale um das Natriumatom gefüllt. Bei größeren  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Clustern wird nur noch eine kleine Verschiebung der Übergangsenergie beobachtet. Neben der starken Verschiebung des ersten elektronisch angeregten Zustands wurde bei allen Clustern mit  $n \geq 3$  ein starker Absorptionspeak bei  $6600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Absorption ist auf eine Wechselwirkung zwischen dem zweiten Oberton der symmetrischen Streckschwingung von Ammoniak und des elektronischen Übergangs zurückzuführen, was durch eine Wiederholung der Messungen mit deuteriertem Ammoniak bestätigt wurde. Insgesamt zeigen die spektroskopischen Untersuchungen einen starken Einfluß der Solvat-Moleküle auf das Valenz-Elektron des Natriumatoms.

Die zweite experimentelle Aktivität im Berichtszeitraum war dem Studium der Dynamik der elektronisch angeregten Zustände gewidmet. Hierbei wurde die Lebensdauer der angeregten Zustände mit Hilfe der zeitaufgelösten Pump-Probe Technik untersucht. Hauptschwierigkeit war hier die zuverlässige Erzeugung der Femtosekunden Laserpulse im nahen infraroten Spektralbereich, in dem die angeregten Zustände absorbieren. Durch das am Max-Born-Institut vorhandene Know-how gelang es, eine geeignete Anordnung eines Femtosekunden Optisch-Parametrischen Generators und Verstärkers (OPG/OPA) aufzubauen, mit dem die Messungen durchführbar wurden. Die Lebensdauern der angeregten Zustände von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$

und  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$  wurden bis  $n = 20$  bei verschiedenen Wellenlängen innerhalb der Absorptionsbande bestimmt. Auch hier wird, wie bei den spektroskopischen Eigenschaften, eine starke Abhängigkeit von der Anzahl an das Natriumatom gebundener Ammoniak-Moleküle beobachtet. Während die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands von  $\text{NaNH}_3$  noch bei ca. 1 ns liegt, hat sie sich bei  $n = 10$  bereits auf ca. 150 fs verkürzt. Die Lebensdauern der deuterierten Cluster sind interessanterweise deutlich länger (bis zu einem Faktor von 80 für  $n = 2$ ). Eine geschlossene Erklärung der beobachteten Lebensdauern der angeregten Zustände in Abhängigkeit von der Clustergröße ist bisher noch nicht geglückt. Von den möglichen Abregungsprozessen kann Fragmentation nach statistischer Umverteilung der Anregungsenergie ausgeschlossen werden, da dieser Prozeß mit zunehmender Clustergröße zu längeren Lebensdauern führt. Die bereits bei den spektroskopischen Untersuchungen beobachtete starke Wechselwirkung zwischen der elektronischen Anregung und den Schwingungen der Lösungsmittelmolekülen legen es nahe, die gemessenen Lebensdauern auf eine interne Konversion zurückzuführen. Qualitativ läßt sich damit die starke Abnahme der Lebensdauern mit zunehmender Clustergröße erklären. Eine quantitative Beschreibung setzt genauere theoretische Berechnungen der verschiedenen Schwingungsenergien in den Clustern voraus. Diese stehen derzeit nur für kleine Cluster  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{n=1,2,3}$ , wie sie im theoretischen Unterprojekt untersucht wurden, zur Verfügung.

Mit Hilfe quantenchemischer und dynamischer Rechnungen wurden die ersten Schritte auf dem Weg zur Solvation in einem mikroskopischen Ansatz verfolgt. Struktur und dynamisches Verhalten besonders der elektronisch angeregten Zustände als Bindeglied im Lösungsprozeß zwischen neutralen Grundzuständen und Ionenzuständen standen hierbei im Mittelpunkt. Mit zunehmender Anzahl von Solvent Molekülen zeigen die elektronisch angeregten Zustände immer früher, d.h. für drei Solvent Moleküle bereits der erste angeregte Zustand, ähnliche Struktur und Moleküleigenschaften wie der zugehörige Ionenzustand. Schon bei drei Solvent Molekülen findet in den elektronisch angeregten Zuständen eine starke Delokalisierung des Elektrons statt, die als Vorstufe zum Solvatationsprozess betrachtet werden kann. Motiviert durch die im Experiment beobachteten kurzen Lebensdauern der elektronisch angeregten Zustände, bereits für kleine Natrium-Ammoniak Cluster, wurden die dynamischen Eigenschaften vor allem im Hinblick auf eine mögliche Absorptionsspektroskopie mit ultrakurzen Pulsen untersucht. Als besonders geeignet erwies sich der Nachweis über Photoelektronenspektroskopie, da gezeigt werden konnte, daß es möglich ist, bei geeigneter Wahl der Laserpulsparmeter, simultan das Schwingungsspektrum der elektronisch angeregten Zustände und des Ionenzustands zu bestimmen.

## **Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**

### **UPI: Experimentelle Untersuchung der Spektroskopie und Dynamik von Metall-Solvens-Clustern**

(C.P. Schulz, I.V. Hertel, J. Höhndorf, P. Brockhaus, A. Scholz, C. Bobbert)

Das Ziel dieses Unterprojekts war die experimentelle Untersuchung von Anregungs- und Ionisationsprozessen in Natrium-Ammoniak Clustern. Diese Aggregate bilden ein mikroskopisches Modellsystem des Lösungsprozesses von Alkali-Metallen in polaren Lösungsmitteln. Während in der flüssigen Phase die Trennung des Valenzelektrons vom Ionenrumpf des Alkaliatoms und die Bildung eines im Dipolfeld der Lösungsmittel-Moleküle gebundenen Elektrons, dem "solvatisierten" Elektron, spontan erfolgt, ist dies in Clustern bisher nicht beobachtet worden. Das Studium der angeregten Elektronenzustände in Abhängigkeit von der Größe der Alkaliatom-Molekül-Cluster kann hierbei einen Einblick in die fortschreitende Delokalisierung des Valenzelektrons und die Wechselwirkung mit den polaren Lösungsmitteln geben. Wir haben uns im Berichtszeitraum hauptsächlich auf Natrium-Ammoniak-Cluster konzentriert und sind im besonderen zwei Fragen nachgegangen:

- Wie ändert sich die energetische Lage des ersten elektronisch angeregten Zustands, der im Natriumatom dem 3p Zustand entspricht, mit zunehmender Anzahl der an das Atom gebundenen Ammoniak-Molekülen?
- Wie ändert sich die Lebensdauer dieses ersten angeregten Zustand mit der Clustergröße?

Diese Fragestellung führte zu einer Zweiteilung des Unterprojekts in spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von konventioneller Nanosekunden Laserspektroskopie und den darauf aufbauenden zeitaufgelösten Messungen mit der Femtosekunden Pump-Probe Technik.

Experimentelle Grundlage der Untersuchungen bildet die von uns vor einigen Jahren entwickelte Pick-Up Quelle [1], die eine zuverlässige Erzeugung von neutralen Natrium-Ammoniak-Clustern zulässt. In dieser Quelle wird ein gepulster Molekularstrahl aus reinem Ammoniak in der Expansionszone mit einem Natrium-Atomstrahl gekreuzt. Die hohe Stoßrate in der Expansionszone führt zur Bildung und Abkühlung der Mischcluster. Diese gelangen durch einen Skimmer in die Anregungs- und Nachweiszone. Hier stehen nun neutrale  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Cluster bis  $n \approx 80$  zur weiteren Untersuchung zur Verfügung. Die Cluster haben hierbei eine innere Temperatur von ca. 200 K, die mit Hilfe von metastabiler Photofragmentation bestimmt wurde [SHB97].

### **Spektroskopie an $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern**

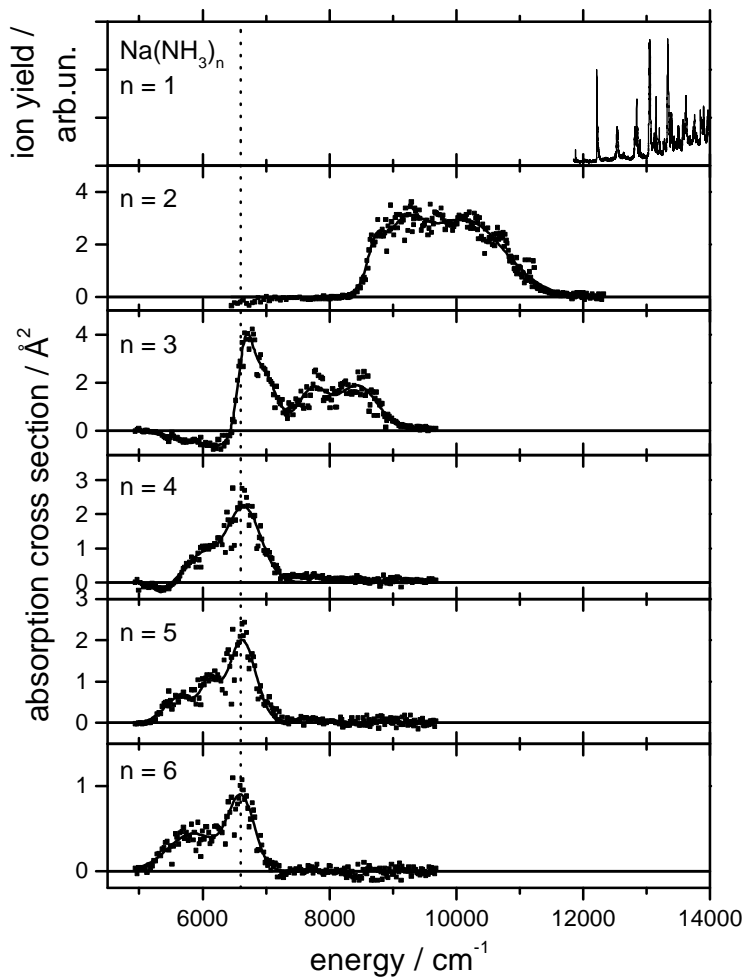
Zu Beginn des Berichtszeitraums lagen lediglich für den kleinsten Komplex,  $\text{NaNH}_3$ , die spektroskopischen Daten des ersten elektronisch angeregten Zustands vor. Das Spektrum, das

mit Hilfe der resonanten zwei Farben zwei Photonen Ionisation (R2C2PI) aufgenommen wurde, zeigte eine starke Verschiebung des Übergangs von ca.  $4700 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.58 \text{ eV}$ ) im Vergleich zur bekannten D-Linie des Natriums ( $3s \rightarrow 3p$  Übergang) und ausgeprägte Vibrationsbanden, die nur durch das ebenfalls vermessene Spektrum des deuterierten Komplexes,  $\text{NaNd}_3$ , eindeutig den verschiedenen Schwingungsmoden dieses fünfatomigen Komplexes zugeordnet werden konnten [SN97]. Die Analyse dieses Spektrum deutete bereits auf eine starke Kopplung zwischen der elektronischen Anregung und der Vibration des Ammoniak-Moleküls hin.

Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß die größeren Clustern mit mehr als einem Ammoniak Molekül nicht mit der R2C2PI Technik spektroskopiert werden können, da diese Cluster nach der Anregung so schnell fragmentieren, daß eine Ionisation mit Nanosekunden Laserpulsen nicht möglich ist. Wir haben daher die Methode der Depletions-Spektroskopie verwandt, die erstmals von Broyer et al. [2] zur Untersuchung des Natrium-Trimers eingesetzt wurde. Bei dieser Methode werden die zu untersuchenden Cluster mit Hilfe eines Lasers in einem Ein-Photonen-Prozeß aus dem Grundzustand ionisiert. Ein zweiter Laser, der im spektralen Bereich der erwarteten Absorption abstimmbare ist, wird kollinear zum Clusterstrahl ausgerichtet. Bei Absorption fragmentiert der Cluster. Die Fragmente verlassen den Clusterstrahl, was zu einer Abnahme des Ionensignals führt. Die Abnahme des Ionensignals  $I$  läßt sich mit dem Lambert-Beerschen Gesetzes beschreiben:  $I = I_0 e^{-\sigma \phi}$ . Hierbei ist  $I_0$  das Ionensignal ohne den Absorptionslaser,  $\phi$  der Photonenfluß des Absorptionslasers und  $\sigma$  der Wirkungsquerschnitt der Absorption.

Mit Hilfe dieser Methode gelang es die Absorptionsspektren für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  bis  $n = 22$  zu bestimmen. Abb. 1 zeigt Spektren für die kleinen Cluster bis  $n = 6$ . Zum Vergleich ist im oberen Teil das mit der R2C2PI Technik gewonnene Spektrum von  $\text{NaNH}_3$  wiedergegeben. Ein Unterschied zwischen diesem Spektrum und dem Spektrum der größeren Clustern fällt sofort ins Auge: Während das Spektrum von  $\text{NaNH}_3$  scharfe Linien mit einer definierten Vibrationsprogression aufweist, sind die Spektren der größeren Clustern breit und mehr oder weniger strukturlos. Ursache dieses Unterschieds ist zum einen die Tatsache, daß  $\text{NaNH}_3$  ein fünfatomiges Molekül mit einer definierten  $C_{2v}$  Geometrie im Grund- und angeregten Zustand ist. Im Gegensatz hierzu ist die Geometrie der größeren Cluster weniger gut definiert (viele Strukturisomere), was zu einer Erhöhung der Anzahl möglicher Übergänge führt. Zum zweiten ist die Lebensdauer der angeregten Zustände kurz, da die Absorption nur durch Depletionspektroskopie nachweisbar ist. Die individuellen rovibronischen Übergänge haben daher eine intrinsische Linienbreite, die größer ist als bei  $\text{NaNH}_3$ .

Die Spektren in Abb. 1 zeigen weiterhin eine starke Verschiebung der Übergangsenergien in den nahen infraroten Spektralbereich. Die elektronische Anregungsenergie für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  beträgt nur noch  $6000 \text{ cm}^{-1}$  ( $1670 \text{ nm}$ ) im Gegensatz zum freien Natriumatom mit  $16950 \text{ cm}^{-1}$  ( $589 \text{ nm}$ ). Nach theoretischen Strukturrechnungen von Hashimoto et al. [3] ist bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$



**Abbildung 1:**

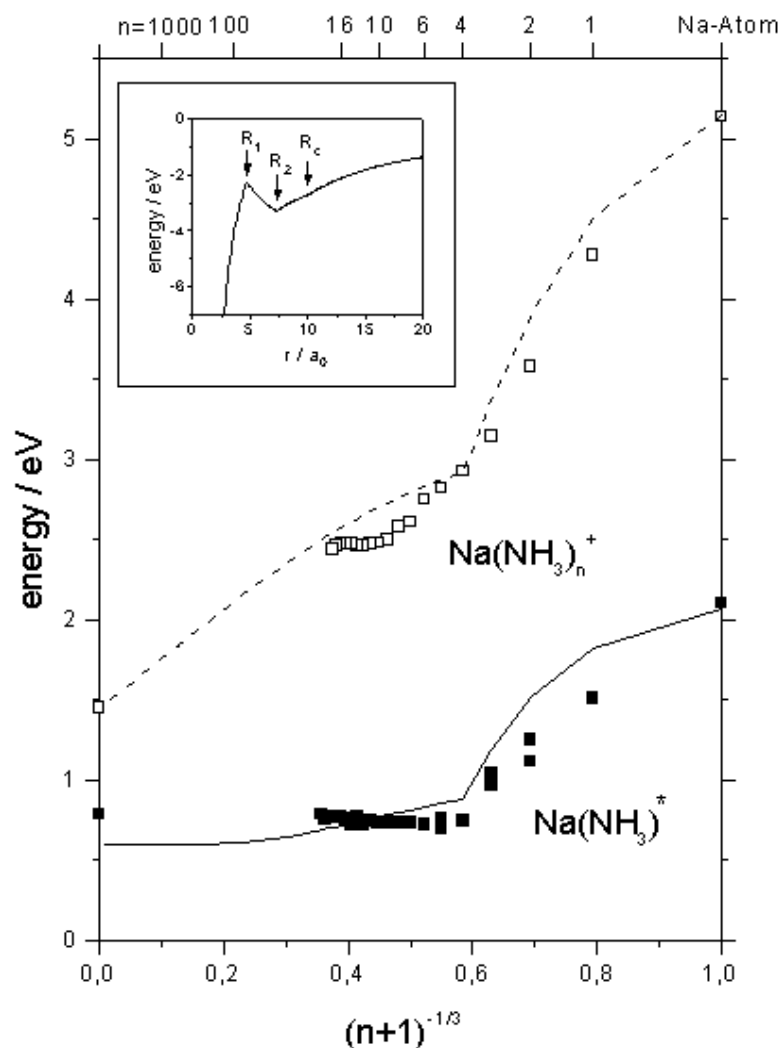
Absorptionsspektren von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  bis  $n=6$ . Während das Spektrum von  $\text{NaNH}_3$  durch resonante 2 Farben 2 Photonen Ionisation gewonnen wurde, konnten die größeren Cluster nur mit Hilfe der Depletions-Methode spektroskopiert werden.

das Natriumatom von vier Ammoniakmolekülen umgeben, die eine tetraederartige Geometrie einnehmen. Mit diesem Abschluß einer ersten Solvatationschale ist die starke Rot-Verschiebung des elektronischen Übergangs beendet. Zu größeren Clustern hin werden nur noch kleine Verschiebungen beobachtet.

Für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  mit  $n \geq 3$  zeigen die Spektren von Abb. 1 eine weitere Besonderheit: eine starke Überhöhung bei  $6600 \text{ cm}^{-1}$ . Diese wird durch die energetische Entartung der elektronischen Anregung mit dem zweiten Oberton der symmetrischen bzw. asymmetrischen N—H<sub>3</sub> Streck-schwingung des Ammoniakmoleküls verursacht. Es scheint, daß diese Vibrationsanregung, die im freien Ammoniakmolekül schwach ist, Oszillatorstärke aus dem energetisch entarteten e-lektronischen Übergang gewinnt. Diese Annahme wurde durch eine Wiederholung der Mes-sungen mit deuteriertem Ammoniak bestätigt. In diesem Fall verschob sich die Überhöhung zu ca.  $5000 \text{ cm}^{-1}$ , was der Energie des 2. Obertons der Streck-schwingung von deuteriertem Am-moniak entspricht.

In Abb. 2 sind noch einmal die grundlegenden spektroskopischen Daten von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern dargestellt. Die gestrichelte bzw. durchgezogene Linie geben das Ergebnis einer Mo-



**Abbildung 2:**

Spektroskopische Eigenschaften von  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Clustern: die experimentellen Ionisationspotentiale ( $\square$ ) und die Maxima der Absorptionsbanden ( $\blacksquare$ ). Die durchgezogene bzw. gestrichelte Linie geben eine eindimensionale Modellrechnung wieder. Details sind in [BHS98] veröffentlicht.

dellrechnung wieder, bei dem die Bindungsenergie des Na-Valenzelektrons in einem radialsymmetrischen, jedoch durch polare Ammoniak-Moleküle modifizierten Natrium-Ionen Potential berechnet wurde. Eine detaillierte Vorstellung der Modellrechnung sowie aller hier dargestellten spektroskopischen Resultate ist in [BHS98] zu finden. Insgesamt zeigen die spektroskopischen Untersuchungen eine starke Kopplung zwischen dem Na-Valenzelektron und den polaren Molekülen. Die Bildung des „solvatisierten“ Elektrons konnte jedoch in dem untersuchten Größenbereich bis  $n = 22$  nicht direkt nachgewiesen werden.

### Dynamische Untersuchung von $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$

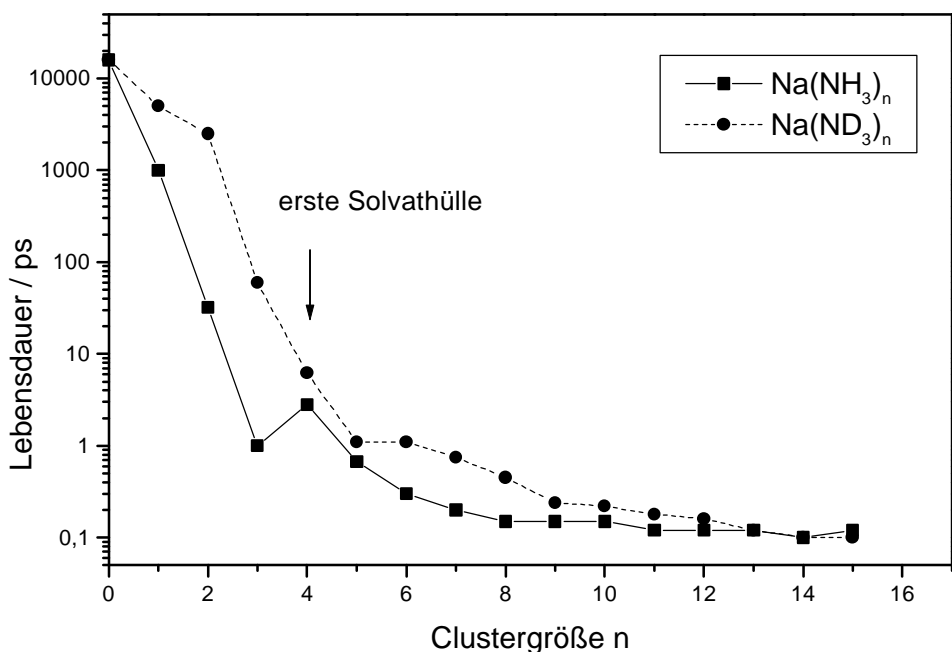
Die dynamischen Untersuchungen der Natrium-Ammoniak Cluster bildeten den zweiten Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten im vorliegenden Berichtszeitraum. Die Messungen basieren auf der Pump-Probe Technik mit Femtosekunden Laserpulsen. Zunächst wurden die

kleinsten Komplexe ( $\text{NaNH}_3$  und  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ ) untersucht, da die Absorption des ersten elektronisch angeregten Zustands dieser Cluster mit der Grundwelle des auf Ti:Saphir basierenden Lasersystems zusammenfällt (Pumpimpuls). Der Nachweis der Anregung erfolgte durch die Ionisation mit der zweiten Harmonischen (Probepuls), dessen Photonenenergie nicht ausreicht, die Cluster direkt zu ionisieren. Wie die spektroskopischen Untersuchungen bereits andeuteten, ergaben die Messungen eine Lebensdauer des  $\text{NaNH}_3$  Komplexes von ca. 1000 ps. Diese Lebensdauer ist allerdings deutlich kürzer als die Strahlungslebensdauer des 3p Zustands von atomarem Natrium. Für den nächst größeren Cluster,  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$ , wurde eine deutliche Verkürzung auf 32 ps beobachtet. Ein interessanter, unerwarteter Effekt wurde bei der Wiederholung der Messungen mit deuteriertem Natrium-Ammoniak Clustern gefunden: Die beobachteten Lebensdauern waren deutlich länger; um einen Faktor 5 bei  $\text{NaNH}_3$  und bei  $\text{Na}(\text{NH}_3)_2$  sogar um einen Faktor 80.

Die Untersuchung der größeren Cluster gestaltete sich etwas schwieriger, da durch die Verschiebung der Absorptions- und Ionisationsenergien zu kleineren Werten die Grundwelle und zweite Harmonische nicht mehr genutzt werden konnten. Das Lasersystem wurde daher um eine Anordnung aus einem optisch parametrischem Generator und nachfolgendem Verstärker (OPG/OPA) erweitert. Der prinzipielle Aufbau eines OPG/OPA zur Erzeugung von Femtosekunden Laserpulsen im NIR Bereich war zuvor am MBI entwickelt worden [4], mußte nun aber in Hinblick auf Langzeitstabilität und Pulsenergie zum Einsatz bei den Clusterexperimenten weiterentwickelt werden. Nach einer Entwicklungsarbeit, wurde eine optimale Anordnung gefunden, die aus einem optisch parametrischem Generator, der durch Temperaturvariation abgestimmt wurde, und zwei nachfolgenden Verstärkern bestand. Damit standen für die zeitaufgelösten Messungen Femtosekunden Laserpulse zur Verfügung, die im Bereich von 1200 nm bis 1500 nm und 1700 nm bis 2000 nm abstimbar waren. Als Pulsdauer wurden 140 fs gemessen und ca. 5  $\mu\text{J}$  Pulsenergie standen zur Anregung der Cluster als Pumpimpuls zur Verfügung. Zur Ionisation der Cluster wurde ein zwischen 500 nm und 590 nm abstimbarer Probepuls benutzt, der durch Summenfrequenz-Mischung (SFG) aus Ti:Saphir Grundwelle und NIR-Puls erzeugt wurde. Pulsdauer des SFG-Pulses war 220 fs und die Pulsenergie betrug ca. 4  $\mu\text{J}$  am Clusterstrahl.

Mit dieser Anordnung gelang es die Lebensdauern der  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Cluster bis  $n = 20$  zu bestimmen. Abb. 3 zeigt das Resultat sowohl für die  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$  Cluster wie auch für die deuterierten  $\text{Na}(\text{ND}_3)_n$  Cluster. Die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands nimmt ausgehend vom kleinsten Komplex,  $\text{NaNH}_3$ , mit 1000 ps deutlich um 4 Größenordnungen auf 150 fs bei  $n = 10$  ab. Die monotone Abnahme wird lediglich bei  $n = 4$ , dem Abschluß der ersten Solvathülle unterbrochen. Die geringere Veränderung zu größeren Clustern ( $n > 10$ ) ist mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Auflösungs Grenze der verwendeten ca. 140 fs langen Laserpulsen bedingt. Die Lebensdauer der deuterierten Cluster ist für alle Clustergrößen län-

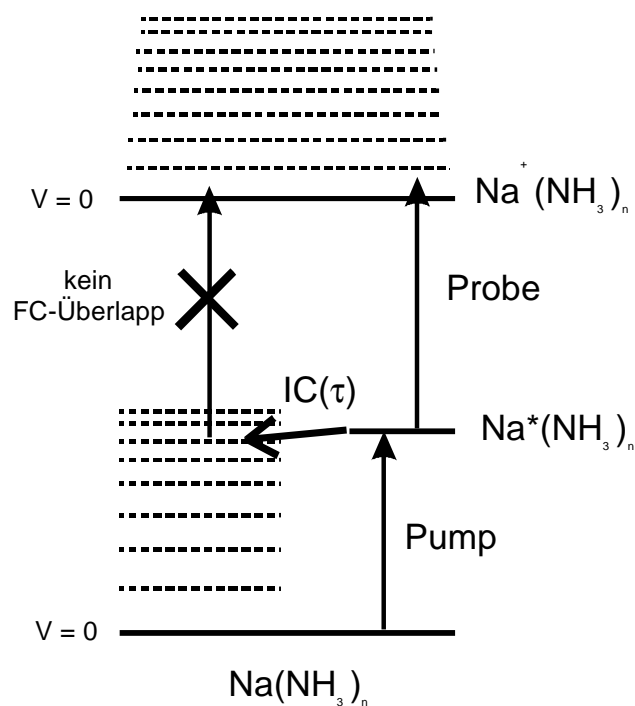
ger. Unterhalb des ersten Schalenabschluß ( $n < 4$ ) beträgt der Lebensdauerunterschied mehr als eine Größenordnung; bei den größeren Clustern wird nur noch eine Unterschied um einen Faktor 2 bis 5 beobachtet.



### Abbildung 3:

Die gemessenen Lebensdauern des ersten elektronisch angeregten Zustands von Natrium-Ammoniak Clustern.

Eine geschlossene Erklärung der beobachteten Größenabhängigkeit der Lebensdauern ist bisher noch nicht gelungen. Eine direkte Fragmentation der Cluster auf der beobachteten Zeitskala kann ausgeschlossen werden, da durch die Photoanregung keine abstoßende Potentialfläche besetzt wird. Ebenso sind die beobachteten Lebensdauern nicht durch eine Fragmentation nach statistischer Energieumverteilung zu erklären, da in diesem Fall die Lebensdauer mit zunehmender Zahl der Freiheitsgrade und damit der Clustergröße steigen sollte. Wir erklären die exponentielle Abnahme des Ionensignals mit einer internen Konversion der elektronischen Anregungsenergie in Vibrationen der Solvathülle. In Abb. 4 ist ein Schema dargestellt. Der Pumpimpuls regt die Cluster in den ersten elektronisch angeregten Zustand an. Durch eine Kopplung der elektronischen Anregung und der Vibration der Ammoniak-Moleküle, wie schon bei den spektroskopischen Untersuchungen beobachtet wurde, erfolgt eine Umverteilung der Anregungsenergie in Schwingungsbewegung. Am Ende befindet sich der Cluster wieder im elektronischen Grundzustand ist aber hoch schwingungsangeregt. In dieser Situation kann der Cluster mit Hilfe des Probestromes nicht mehr ionisiert werden, da



**Abbildung 4:**

Schema der internen Konversion: Die elektronische Anregungsenergie des Pumpimpulses wird in Vibrationsenergie des elektronischen Grundzustands umgewandelt. Dieser Endzustand kann mit dem Probephoton nicht mehr ionisiert werden, da kein Franck-Condon-Überlapp besteht.

dies wegen des fehlenden Franck-Condon-Überlapps nicht möglich ist. In diesem Bild kann die beobachtete Abnahme der Lebensdauer mit der Clustergröße qualitativ erklärt werden, da die interne Konversion mit zunehmender Zustandsdichte schneller wird. Auch die Verlängerung der Lebensdauern bei Deuterierung kann in dem Bild der internen Konversion qualitativ verstanden werden, wenn man hierzu das "energy gap law" [5] zu Hilfe nimmt. Da der energetische Abstand zwischen zwei Vibrationsniveaus bei den deuterierten Ammoniak-Molekülen kleiner ist, die elektronische Anregungsenergie der deuterierten Cluster dagegen unverändert bleibt, müssen bei der internen Konversion deuterierter Cluster mehr Vibrationsquanten angeregt werden. Der damit verbundene schlechtere Franck-Condon-Überlapp zum Vibrationsgrundzustand führt zu einer Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustand deuterierter Cluster. Eine grobe quantitative Abschätzung ergibt eine Verlängerung um den Faktor 2 wie er in etwa für größere Cluster beobachtet wird. Die sehr starke Verlängerung der Lebensdauern bei kleinen Clustern ( $n < 4$ ) läßt sich mit diesem Ansatz nicht erklären. Hierzu sind weitere Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassend zeigt die schnelle Konversion der elektronischen Anregungsenergie bei den kleinen hier untersuchten Natrium-Ammoniak-Cluster, daß bereits bei nur wenigen an das Natrium Atom gebundenen Lösungsmitteln eine starke Wechselwirkung zwischen dem Valenzelektron und den polaren Lösungsmittelmolekülen besteht, die in der Flüssigkeit zur spontanen Ionisation des Na Atoms und zur Bildung des solvatisierten Elektrons führt.

**UPII: Quantendynamische Simulation ultraschneller Prozesse in  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$**   
(R. de Vivie-Riedle, S. Schulz)

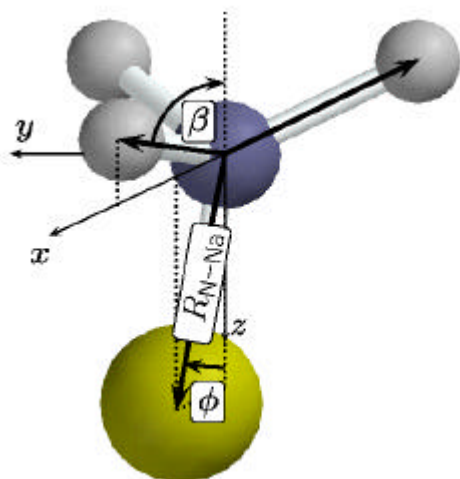
In diesem Unterprojekt wurden zu den unter UPI durchgeführten Femtosekunden Pump-Probe Experimenten an  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster Simulationsrechnungen durchgeführt, die auf einer vollständig quantenmechanischen Beschreibung des Systems beruhen. Die Untersuchungen sollen zum mikroskopischen Verständnis des Solvatationsprozess beitragen, indem die spektroskopischen und dynamischen Eigenschaften als Funktion der Anzahl von Lösungsmittelmolekülen untersucht werden. Die zentralen Fragestellungen bei den quantendynamischen Rechnungen waren, ob Fragmentation bei der Mehrphotonenanregung bereits für die kleinen Cluster auftreten und ob und unter welchen Bedingungen Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Lasern möglich ist. Im Hinblick auf die Möglichkeit Zustände mit Lebensdauern im Picosekundenbereich spektroskopisch zu untersuchen, kann sich diese Methode zu einem wichtigen Werkzeug entwickeln.

**Methoden:**

Die am Pump-Probe Prozess beteiligten ab initio Potentialflächen und Dipolübergangsmomente für den kleinsten Cluster wurden unter Verwendung des Programmpakets MOLPRO erstellt. Die 'single point' Rechnungen und Geometrieoptimierungen für die elektronischen Grund- und angeregten Zustände der größeren Cluster  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{2,3}$  wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN erzeugt. Für die Berechnung der Schwingungszustände im zweidimensionalen (2D) Modell des  $\text{NaNH}_3$  wurde eine spezielle Discrete Variable Representations Methode entwickelt und angewandt. Zur Beschreibung des Pump-Probe-Ionisationsspektrums und des Photoelektronenspektrums, wurden Methoden zur Modellierung des Ionisationskontinuums erarbeitet und eingesetzt.

**Ergebnisse:**

Für die Cluster  $\text{Na}(\text{NH}_3)_{1,2,3}$  konnten erstmals, hinausgehend über die Arbeiten von K. Hashimoto und K. Morokuma [3, 6], Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen der Normalmoden der elektronisch angeregten Zustände bestimmt und mit den Ergebnissen für die neutralen und kationischen Grundzustände verglichen werden. Mit diesem mikroskopischen Ansatz wird untersucht, wie sich die ersten Schritte des Solvatationsprozesses in den strukturellen und elektronischen Eigenschaften kleiner  $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster widerspiegeln. Die Gleichgewichtsgeometrien und Frequenzen der Normalmoden der elektronisch angeregten Zustände ähneln bereits deutlich den kationischen Grundzuständen. Diese Ähnlichkeit erklärt sich aus einer bereits im ersten elektronisch angeregten Zustand sehr starken Delokalisierung des Natrium-Valenzelektrons, so daß der  $\text{Na}^+$ -Rumpf fast genauso ungehindert wie beim Kat-

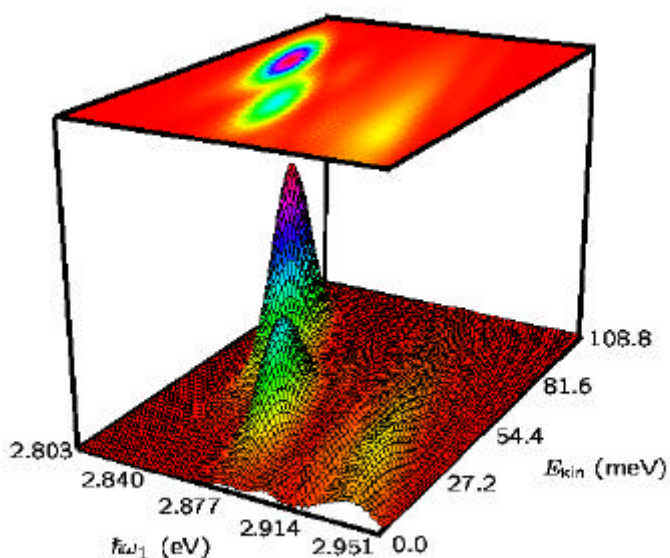


**Abbildung 5:**  $\text{NaNH}_3$  Koordinaten

ion mit den Solvent Molekülen wechselwirken kann. Erwartungsgemäß nimmt die Abschirmung durch das Valenzelektron mit zunehmender elektronischer Anregung der Cluster immer weiter ab. Hinsichtlich der Schwingungsfrequenzen wurde für alle untersuchten Clustergrößen für die Inversionschwingung des  $\text{NH}_3$ -Fragments in den elektronisch angeregten Zuständen eine Blauverschiebung von ca.  $50 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Grundzustand festgestellt. Dieses Ergebnis bestätigte sich auch bei der exakten Berechnung der Schwingungseigenfunktionen auf den zweidimensionalen Potentialflächen des  $\text{NaNH}_3$ . In diesem speziell entwickeltem Modell

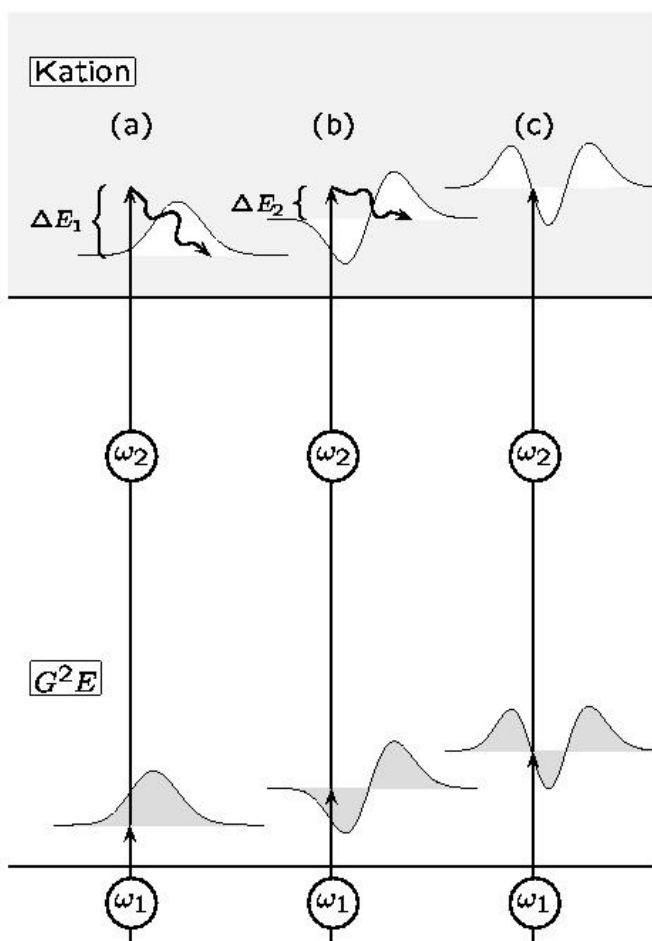
wurde explizit berücksichtigt, daß sich bei der Inversionsschwingung die drei H-Atome auf einer Kugeloberfläche um das Stickstoffatom bewegen.

Für das  $\text{NaNH}_3$  System wurden alle elektronisch angeregten Zustände, die mit den 3p, 4s, 3d und 4p Zuständen des Na-Atoms korrelieren, in drei Dimensionen (siehe Abb. 5) berechnet. Alle Potentialflächen sind gebundene Zustände und es läßt sich kein Hinweis auf einen, im Bereich der Laseranregung liegenden, prädissoziierenden elektronischen Zustand finden, der eine Fragmentierung des Systems in den  $\text{Na}(3p)+\text{NH}_3$  Kanal zwischen Pump- und Probe Photon bewirken könnte, wie die experimentellen Ergebnisse zu zeigen scheinen. Auch die Suche nach einer Kreuzung im vollständig 9 dimensional Raum des Systems blieb für den, durch die Laseranregung definierten, energetisch relevanten Bereich erfolglos. Aufgrund der quan-



**Abbildung 6:**

Verteilung der kinetischen Energie  $E$  der Photoelektronen in Abhängigkeit der Energie des Pump-Lasers.

**Abbildung 7:**

Energetik der Ionisierung bei drei verschiedenen Kombinationen von Pump- und Probe-Frequenz. Die kinetische Energie der emittierten Photo-Elektronen entspricht der Energiedifferenz der Schwingungsniveaus mit den größten Franck-Condon Überlapp-Integralen zwischen den Schwingungseigenfunktionen des elektronisch angeregten Zustands (hier  $G^2E$ ) und des Kations.

tenchemischen Rechnungen läßt sich, im Rahmen des Modells isolierter Moleküle, in der Basis der neutralen elektronischen Zustände kein Hinweis auf eine Fragmentierung finden.

Für das entwickelte 2D-Modell des  $\text{NaNH}_3$  Systems konnte die Anwendbarkeit der Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden Pulsen gezeigt werden. Insbesondere ergaben die Rechnungen, daß die Intensitäten von Pump- und Probe Laser für eine optimale Absorptionsspektroskopie auf Werte eingestellt werden müssen, die sich bis zu einer Größenordnung unterscheiden. In der Simulation des Photoelektronenspektrums (Abb. 6) konnte zum erstenmal gezeigt werden, daß unter bestimmten Voraussetzungen simultan die Lage der Schwingungsniveaus des zu spektroskopierenden angeregten Zustands und des Kations ermittelt werden können (Abb. 7). Die prinzipielle Möglichkeit einer Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden-Pulsen wurde untersucht, weil sie im Gegensatz zur klassischen Absorptionsspektroskopie durch die kurze Dauer der Pulse auch bei Zuständen mit einer Lebensdauer von wenigen Picosekunden angewandt werden kann.

## Literatur

- 1 C.P. Schulz, R. Haugstätter, H.U. Tittes, I.V. Hertel, Z. Phys. D **10**, 279 (1988)
- 2 M. Broyer, G. Delacrétaz, P. Labastie, J.P. Wolf, L. Wöste, Phys. Rev. Lett. **57**, 1851 (1986)
- 3 K. Hashimoto, S. He, K. Morokuma, Chem. Phys. Lett. **206**, 297 (1993)
- 4 V. Petrov, F. Seifert, F. Noack, Appl. Phys. Lett. **65**, 268 (1994)
- 5 W. Siebrand, J. Chem. Phys. **44**, 4055 (1966)  
R. Englemann, J. Jortner, Mol. Phys. **18**, 145 (1970)
- 6 K. Hashimoto, K. Morokuma, J. Am. Chem. Soc. **107**, 4151 (1994)

## Material zum Teilprojekt

### Publikationen

#### 1995

- SHB95C. P. Schulz, J. Höhndorf, P. Brockhaus, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultrafast Fragmentation of Small Alkali-Atom-Ammonia-Clusters*  
Chemical Physics Letters **239**, 18-24 (1995)

#### 1996

- DVH96 C. Daniel, R. de Vivie-Riedle, M.-C. Heitz, J. Manz and P. Saalfrank  
*From Laser Control of Vibrationally Mediated Photodissociation to Photodesorption: Model Simulations of Breaking Metal-Ligand Bonds in Organometallic Molecules, Clusters, and Adsorbates at Surfaces.*  
Int. J. Quant. Chem. **57**, 595 (1996)
- SH96 C. P. Schulz and I. V. Hertel  
*Atoms in Polar Solvents in polar solvents*  
in Clusters of Atoms and Molecules II, Haberland ed. (Springer Verlag, Heidelberg)  
p. 7-18 (1996)
- SHB96 C. P. Schulz, J. Höhndorf, P. Brockhaus, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultra Fast Dynamics in Small Alkali-Atom-Ammonia-Clusters*  
*in Structures and Dynamics of Clusters*  
Universal Academic Press, Tokyo, p. 191-8 (1996)
- SHB96a C. P. Schulz, J. Höhndorf, P. Brockhaus, F. Noack and I. V. Hertel  
*Ultrafast Laser Pump and Control in Small Sodium-Ammonia Clusters*  
*in Femtochemistry, Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems*  
M. Chergui ed. (World Scientific, Lausanne, Schweiz) Vol. 2, p. 250 - 4 (1996)
- SVH96 C. P. Schulz, R. d. Vivie-Riedle, J. Höhndorf, P. Brockhaus, F. Noack, S. Schulz  
and I. V. Hertel  
*Ultrafast Dynamics in Small Sodium-Ammonia Clusters*  
*in Fast Elementary Processes in Chemical and Biological Systems*  
Tramer ed. (American Instit. of Physics, Woodbury, NY) p. 658-65 (1996)



**1997**

- SHB97 C. P. Schulz, J. Höhndorf, P. Brockhaus and I. V. Hertel  
*Fragmentation of Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>+ cluster ions*  
Zeitschrift für Physik D 40, 78-80 (1997)
- SV97 S. Schulz and R. d. Vivie-Riedle  
*A practical approach to multivariate interpolation*  
Computer in Physics 11, 647-59 (1997)
- VSH97 R. d. Vivie-Riedle, S. Schulz, J. Höhndorf and C. P. Schulz  
*Ultrafast excitation process in NaNH<sub>3</sub>: a combined theoretical and experimental analysis*  
Chemical Physics 225, 299-308 (1997)
- SN97 C. P. Schulz and C. Nitsch  
*Electronically excited states in size selected solvated alkali metal atoms II: Isotope effects in the spectroscopy of sodium water and sodium ammonia complexes*  
Journal of Chemical Physics 107, 9794-800 (1997)
- 1998
- SRH98 C. P. Schulz, W. Radloff and I. V. Hertel  
*Fast and ultrafast fragmentation and reaction dynamics in molecular clusters*  
Il Nuovo Cimento 110, 1227 (1998)
- SSH98 C. P. Schulz, A. Scholz and I. V. Hertel  
*Ultrafast reaction in solvated metal atom clusters: A dynamic study in the visible and near IR spectral range*  
in *Ultrafast Phenomena XI*, Elsässer, F. G. Fujimoto, D. A. Wiersma, and W. Zinth eds. (Springer Verlag) p. 623 (1998)
- BHS99 P. Brockhaus, I. V. Hertel and C. P. Schulz  
*Electronically excited states in size selected solvated alkali metal atoms III: Depletion spectroscopy of Na(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-clusters*  
Journal of Chemical Physics 110 (1999) 393-402.

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98

Prof. Dr. Ingolf V. Hertel, Dr. Claus Peter Schulz, PD Dr. Regina de Vivie-Riedle  
Doktoranden: Jens Höhndorf (1.1.95 - 11.3.96), Peter Brockhaus (1.1.95 - 31.7.97), Stefan Schulz (1.1.95 - 31.1.98), Axel Scholz (15.4.95 - 31.12.98), Christiana Bobbert (1.6.97 - 31.12.98), Diplomand: Andreas Hetey