

Strukturaufklärung von Natrium-Solvens-Clustern durch IR-anregungsmodulierte Photoionisationsspektroskopie

Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
an der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Richard Manuel Forck
aus Seesen

Göttingen 2012

Mitglieder des Betreuungsausschusses:
Referent: Dr. Thomas Zeuch
Koreferent: Prof. Dr. Martin A. Suhm

Tag der mündlichen Prüfung:

Ich (Richard Forck) versichere, dass die Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt worden ist.
Göttingen,

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Erzeugung eines Clusterstrahls	5
2.1.1. Clusterbildung	6
2.2. Massenspektrometrie	9
2.2.1. Photoionisation	12
2.2.2. Fragmentierung im Massenspektrometer mit Reflektron	15
3. Experimenteller Aufbau	21
3.1. Molekularstrahlapparatur	21
3.1.1. Molekularstrahlquelle	23
3.1.2. Zwischenkammer mit Pick-up Zelle	24
3.1.3. Detektionskammer und Flugzeitmassenspektrometer	27
3.1.4. Vakuumsystem	27
3.2. Lasersysteme	28
3.2.1. UV/Vis-Lasersystem	28
3.2.2. IR-Lasersystem	29
3.2.2.1. Nd:YAG-Pumplaser	30
3.2.2.2. OPO/OPA-System	36
3.2.2.3. Kalibrierung des IR-Lasersystems	39
3.3. Detektion, Datenaufzeichnung und -verarbeitung	40
3.3.1. Detektor	40
3.3.2. Datenaufzeichnung	43
3.3.3. Datenverarbeitung	45
4. Ergebnisse I: Photoionisation von Natrium-dotierten Wasserclustern	47
4.1. Experimentelle Untersuchungen	48
4.2. Theoretische Untersuchungen	54
4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	58

5. Ergebnisse II: Infrarotspektroskopie an Natrium-dotierten Methanol- und Wasserclustern	63
5.1. Einführung und Stand der Forschung	63
5.2. Natrium-dotierte Methanolcluster	68
5.2.1. Massenspektren und Größenverteilung	73
5.2.2. Infrarotspektren Natrium-dotierter Methanolcluster	79
5.2.2.1. $n=4$	82
5.2.2.2. $n=5$	90
5.2.2.3. $n=6$	99
5.2.2.4. $n=7$	106
5.2.3. Dissoziationsenergien	111
5.2.4. CH Streckschwingungen	112
5.2.5. Theoretische Modellierung	114
5.2.6. Diskussion des zugrunde liegenden Mechanismus' und Zusammenfassung der Ergebnisse	116
5.3. Natrium-dotierte Wassercluster	123
5.3.1. Infrarotspektren Natrium-dotierter Wassercluster	126
5.3.1.1. $n=2$	127
5.3.1.2. $n=3$	138
5.3.1.3. $n=4$	151
5.3.1.4. $n=5$	160
5.3.2. Zusammenfassung der Ergebnisse	169
5.3.3. Infrarotspektren größerer, Natrium-dotierter Cluster	171
6. Zusammenfassung und Ausblick	179
A. Anhang	I
A.1. Matlab Skript zur Auswertung	I
A.2. Konstruktionszeichnungen des Ofens	III
A.3. Verwendete Chemikalien	XI
Literaturverzeichnis	XIII

1. Einleitung

Die Wechselwirkungen von Lösungsmittel und gelösten Stoffen sind in vielen Bereichen der Chemie und Biologie von zentraler Bedeutung. Eine ungewöhnliche Ionenbildung wurde beim Lösen von Natrium in Ammoniak beobachtet [1]. Es entsteht eine blaue Lösung [2], die neben Natrium-Kationen solvatisierte Elektronen als stabile Anionen enthält. Später konnten auch hydratisierte Elektronen in Wasser nachgewiesen werden [3] und Spektren mit einer charakteristischen Absorptionsbande um 720 nm gemessen und den hydratisierten Elektronen zugewiesen werden. Selbst nach Jahrzehnten der Forschung sind diese Systeme noch nicht komplett verstanden und Gegenstand aktueller Forschung [4]. Kürzlich wurden hydratisierte Elektronen im Flüssigkeitsstrahl von verschiedenen Forschungsgruppen [5–8] charakterisiert und deren vertikale Bindungsenergie (VBE) bestimmt. Diese Untersuchungen haben auch biologische Relevanz, da Elektronen mit geringer Energie u.a. die DNA schädigen können [9, 10]. Ein anderer Zugang zur Untersuchung dieses Phänomens stellt die Clusterspektroskopie dar, die sich als Bindeglied zwischen makroskopischer und mikroskopischer Betrachtungsweise etabliert hat. Die Größenselektivität ist bei der Clusterspektroskopie von eminenter Bedeutung. Eine Einführung in die Clustererzeugung und größenselektive Detektion wird im Grundlagenteil in Kapitel 2 gegeben.

Die Eigenschaften von Clustern können sich in Abhängigkeit der Clustergröße stark ändern und es kann z.B. „magische“ Zahlen geben, bei denen eine besondere Stabilität oder katalytische Eigenschaft auftritt. Dies betrifft Metallcluster [11, 12] genauso wie Mikrolösungen in wasserstoffbrückengebundenen Systemen [13]. Um den Lösungsvorgang von Substanzen zu untersuchen, kann im Rahmen von Mikrosolvatations- und Mikroaggregationsstudien die größenabhängige Evolution der Eigenschaften betrachtet werden. Die Mikrosolvatation von Kationen [14–16], Anionen [17, 18] und auch neutralen Teilchen stellt ein großes Forschungsfeld dar. Um hydratisierte Elektronen in der Clusterumge-

bung zu untersuchen, werden Wassercluster mit einem zusätzlichen Elektron in Experiment [19–21] und Theorie [22] untersucht und von großen Clustern zum Volumenkörper extrapoliert. Neben anionischen Wasserclustern wurde Spektroskopie sowohl an kleinen $\Gamma^-(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Clustern [23] als auch an anionischen Methanolclustern $(\text{CH}_3\text{OH})_n^-$ [24] durchgeführt.

Ausgehend von der ursprünglichen Beobachtung des solvatisierten Elektrons aus der Natriumquelle wurden neutrale Mikrolösungen von Natrium untersucht [25–27]. Die Wechselwirkung von Alkalimetallen mit einem Lösungsmittel auf der Clusterebene kann dabei als Modellsystem für Lösungsvorgänge und Elektronenübertragung angesehen werden. Bei der Mikrosolvatation von Natrium in Ammoniak und Wasser wurde ein bemerkenswerter Unterschied festgestellt. Während Natrium-Mikrolösungen bereits ab vier Wassermolekülen ein konstantes Ionisationspotential (IP) von 3,17 eV aufweisen [28], ist in Ammoniak ein Abfall des IPs auch bei großen Clustern aus über 1000 Ammoniakmolekülen nachzuweisen [29]. Neben dem Fokus auf Wasser und Ammoniak wurden Photoionisationsexperimente an weiteren, Natrium-dotierten wasserstoffbrückengebundenen Lösungsmitteln wie Methanol [30], Ethanol [31] und Essigsäure [32] durchgeführt.

Die im makroskopischen Maßstab ablaufende, exotherme Reaktion von Natrium und Wasser wurde auch auf mikroskopischer Ebene untersucht [26, 33–35]. In Kapitel 3 wird die in dieser Arbeit verwendete Molekularstrahlapparatur mit zugehörigen Lasersystemen vorgestellt, in der Cluster gebildet, mit Natrium dotiert und größenselektiv detektiert werden können.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Systeme finden in verschiedenen Feldern Anwendung.

In Messungen der Nasa-Raumsonde Cassini wurde festgestellt, dass der Saturnmond Enceladus Wasserdampf und Eispartikel emittiert, die ca. 0,5–2 Massenprozent an Natriumsalzen enthalten. Durch einen Vergleich mit Laborexperimenten konnte gezeigt werden, dass die natriumhaltigen Partikel durch einen Kontakt von flüssigem Wasser mit dem felsigen Kern des Mondes stammen könnten und einem flüssigen Ozean im Inneren des Enceladus-Mondes entstammen [36]. Die Dotierung von schwach gebundenen Aerosolpartikeln mit Natrium wird als Methode vorgeschlagen, um Größenverteilungen von Partikeln im Größenbereich bis zu mehreren Nanometern messen zu können, ohne diese zu

zerstören [37].

Allen reinen Photoionisationsexperimenten ist gemein, dass sie nur über das Ionisationspotential (IP) struktursensitiv sind. In Kapitel 4 wird anhand von Photoionisationsexperimenten mit Natrium-dotierten Wasserclustern gezeigt, dass dennoch Aussagen über die im Clusterstrahl vorhandenen Isomerklassen möglich sind. Für eine Identifikation der tatsächlich im Clusterstrahl vorliegenden Strukturen sind jedoch weitere spektroskopische Untersuchungen nötig. Eine geeignete Methode für die Untersuchung wasserstoffbrückengebundener Systeme ist die Schwingungsspektroskopie im OH Streckbereich [38–42]. Mit der Verfügbarkeit durchstimmbarer Laser im infraroten (IR) Bereich [43, 44] kann IR-Spektroskopie an Clusterstrahlen mit einer Vielzahl verschiedener Messtechniken und Methoden durchgeführt werden [45, 46]. Verschiedene Bindungsmotive mit charakteristischer Verschiebung der Frequenzen können die Identifikation von Strukturen in neutralen Clustern ermöglichen [39]. Für Natrium-dotierte Wassercluster wurden bereits größenselektive IR-Spektren aufgenommen [47, 48], jedoch mit geringem Signal-zu-Rausch Verhältnis und nur für ausgewählte Größen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Mechanismus dieser IR-Wirkungsspektroskopie aufzuklären.

Dazu wird an den Ansatz von Buck et al. [47, 48] in Kapitel 5 angeknüpft.

Als erstes, umfassend untersuchtes Testsystem für IR-Spektren Natrium-dotierter Cluster wurde Methanol untersucht [49], das im Vergleich zu Wasser eine reduzierte Komplexität des Wasserstoffbrückennetzwerkes aufweist und dessen IP-Verlauf bei einer Natrium-Dotierung bekannt ist [30, 50]. In Abschnitt 5.2 werden Schwingungsspektren kleiner, Natrium-dotierter Methanolcluster vorgestellt und der zugrunde liegende Mechanismus der IR-anregungsmodulierten UV/Vis Photoionisationsspektroskopie dargestellt.

Die Anwendung dieser Spektroskopiemethode auf Natrium-dotierte Wassercluster ist Inhalt von Abschnitt 5.3. In Streuselektionsexperimenten kann für Wassercluster, die aus mehr als etwa zwölf Wassermonomeren bestehen keine Größen Selektion mehr durchgeführt werden [39]. Im Fall von Phenol-dotierten Wasserclustern wurde der Größenbereich auf bis zu $n = 50$ ausgedehnt, jedoch wird die präzise Größenordnung zunehmend schwieriger [51, 52]. In Abschnitt 5.3.3 wird gezeigt, dass die Methode der IR-anregungsmodulierten UV/Vis Photoionisationsspektroskopie zwar an Natrium als Chromophor gebunden ist, der un-

tersuchbare Größenbereich aber deutlich größer ist und auch IR-Spektren von Natrium-dotierten Wasserclustern bestehend aus mehreren hundert Monomeren generiert werden können.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zusammengefasst und Ausblicke auf die Anwendung der IR-anregungsmodulierten UV/Vis Photoionisationsspektroskopie gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

Da bereits in mehreren Doktor- [50, 53, 54], Bachelor- [55–57], Master- [58] und Staatsexamensarbeiten [59, 60] auf die Grundlagen der Clustererzeugung [61, 62], Pick-up Technik [63–65] und Massenspektrometrie [66–68] eingegangen wurde, wird in dieser Arbeit bezüglich dieser Grundlagen nur eine kurze Einführung gegeben, bei der auf neue Aspekte detailliert eingegangen wird.

2.1. Erzeugung eines Clusterstrahls

Um einen Clusterstrahl zu erzeugen, wird eine gasförmige Substanz von einem Bereich hoher Teilchendichte durch eine kleine Öffnung (Düse) in einen Bereich geringerer Dichte (Vakuum) expandiert. Liegt die Substanz flüssig vor, wird sie passend temperiert, um mit gewünschtem Dampfdruck in die Gasphase überführt werden zu können. Bei festen Substanzen ist ein Verdampfen, z.B. durch Wechselwirkungen mit einem Laserstrahl, möglich. Es kann ein Trägergas eingesetzt werden, das als Stoßpartner Einfluss auf die Temperatur der gebildeten Cluster und die Geschwindigkeit des Clusterstrahls hat. Üblich ist die Verwendung von Edelgasen wie Helium, Argon oder Neon, die keine Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade besitzen. Durch die Expansion wird ein Molekularstrahl erzeugt, dessen Strahlcharakteristik durch die Knudsenzahl K gegeben ist [69]:

$$K := \frac{\bar{\lambda}_M}{d} \quad (2.1)$$

$\bar{\lambda}_M$ steht dabei für die mittlere freie Weglänge und d für den Durchmesser der Öffnung. Für $\bar{\lambda}_M$ gilt:

$$\bar{\lambda}_M = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma} \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet k_B die Boltzmannkonstante, p den Druck, T die Temperatur

und σ den Stoßquerschnitt.

Für die Knudsenzahl K werden zwei Fälle unterschieden:

1. Ist $K > 1$, liegt ein effusiver Strahl vor.
2. Für $K \ll 1$ liegt ein Düsenstrahl vor.

Der effusive Strahl besitzt eine geringe Teilchendichte und eine hohe Winkeldivergenz, was für spektroskopische Untersuchungen nicht wünschenswert ist. Zur Untersuchung von Clustern ist eine möglichst hohe Teilchendichte nötig, die durch geeignete Wahl der Expansionsparameter d , p und T mit einem Überschalldüsenstrahl erzeugt werden. Neben der hohen Teilchendichte zeichnet sich der Düsenstrahl durch eine geringe Winkeldivergenz und eine Erhöhung der mittleren Geschwindigkeit bei kleinerer Geschwindigkeitsvarianz aus. Schwere Teilchen können durch leichtere Trägergasteilchen beschleunigt werden.

Die freie Expansion wird durch den Hintergrunddruck p_e und daraus resultierende Schockwellen nur für eine begrenzte Distanz aufrecht erhalten. Der Abstand x_M der Machscheibe von der Düse mit Durchmesser d kann für eine Lochdüse mit folgender Formel berechnet werden [61]:

$$x_M = 0,67d \left(\frac{p_0}{p_e} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Dabei ist p_0 der Stagnationsdruck (vor der Düse) und p_e der Hintergrunddruck (in der Kammer). In anderen Quellen wird ein Faktor von 0,65 verwendet [70]. Zur Erzeugung eines Molekularstrahls kann ein Skimmer in die Expansion eingesetzt werden, der nur einen Teil der Cluster mit geringer Winkeldivergenz passieren lässt.

2.1.1. Clusterbildung

Um die Bildung von Clustern zu beschreiben, wird oft die klassische Nukleationstheorie verwendet [62, 69, 70]. In Abbildung 2.1 wird dies in einem pT-Phasendiagramm verdeutlicht. Dabei ist $\Phi_k = \frac{p_k}{p_\infty}$ das Verhältnis von Sättigungsdampfdruck über einer Flüssigkeit p_∞ und tatsächlichem Dampfdruck p_k . Bei $\Phi_k = 1$ liegt also die Sättigungsdampfdruckkurve, die flüssige und gasförmige Phasen trennt. Bei adiabatischer Abkühlung, bei der Kühlraten von 10^9 K/s

erreicht werden können, folgen Druck und Temperatur der Überschallexpansion ausgehend von T_0 und p_0 im Reservoir der Adiabaten. In Punkt A wird die Sättigungsdampfdruckkurve geschnitten und es setzt eine Übersättigung ein. Es wird solange weiter übersättigt, bis in Punkt B die Kondensation einsetzt, die mit einer Temperaturerhöhung einhergeht und sich in Punkt C wieder der Sättigungsdampfdruckkurve annähert.

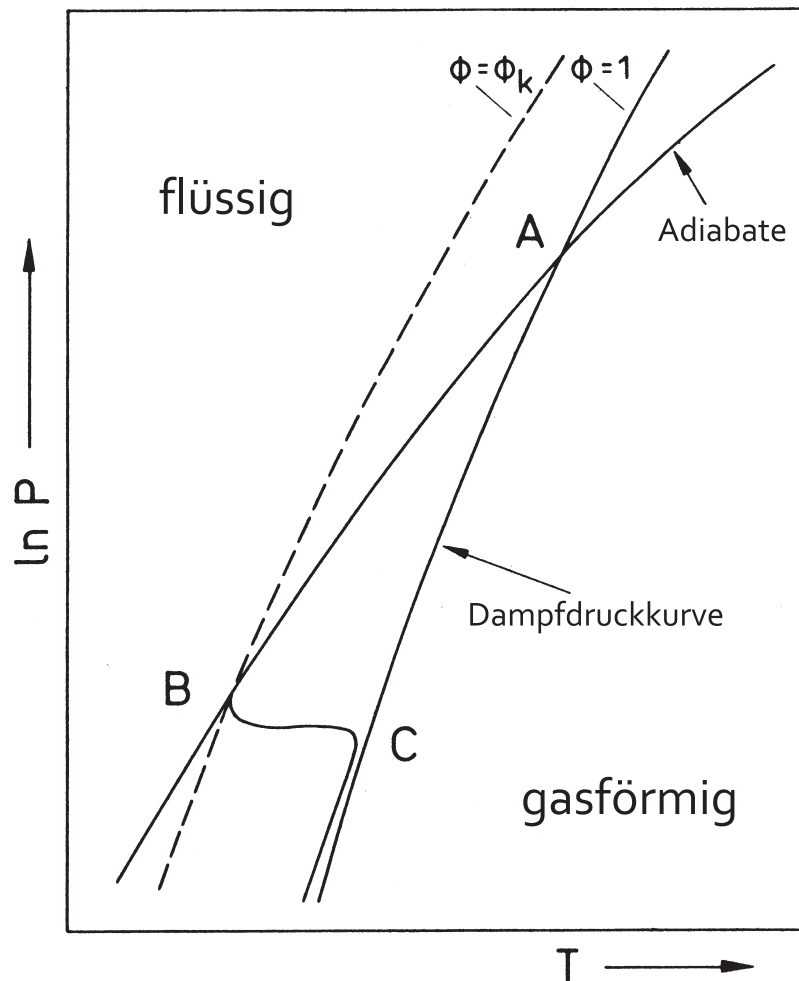


Abbildung 2.1.: Expansions- und Dampfdruckkurven des expandierenden Gases mit dem Ausgangszustand p_0 und T_0 , dem Übersättigungspunkt A und dem Kondensationspunkt B. Entnommen aus Referenz [62].

In der mikroskopischen Betrachtungsweise beginnt die Bildung eines Clusters mit der Bildung eines Dimers in einem Dreierstoß, wenn vorausgesetzt wird, dass vor der Expansion nur Monomere vorliegen. Der dritte Stoßpartner

ist dabei notwendig, damit sowohl Energie- als auch Impulserhaltung gewährleistet sind. Die gebildeten Dimere sind Kondensationskeime. Sind nur wenige Dimere vorhanden, wachsen die Cluster durch Monomeraddition (Kondensation). Bei einem zunehmenden Anteil an Dimeren und größeren Aggregaten werden Cluster-Cluster-Stöße zunehmend wichtiger für den Nukleationsprozess (Koagulation). Diese beiden Arten der Clustererzeugung spiegeln sich durch die Größenverteilungen wider. Finden fast ausschließlich Monomeradditionen statt, entsteht eine Clusterverteilung, bei der die Häufigkeit exponentiell mit wachsender Clustergröße abnimmt. Wird die Druckdifferenz von Stagnationsdruck p_0 und Hintergrunddruck p_e vergrößert, was experimentell durch die Erhöhung des Stagnationsdruckes erreicht werden kann, kann ein großer Anteil der Cluster koagulieren [71]. Die daraus resultierende Größenverteilung $f(n)$ lässt sich oft durch eine logarithmische Normalverteilung mit den Parametern μ und σ beschreiben [72, 73]:

$$f(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma n}} \exp \left[-\frac{(\ln n - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (2.4)$$

μ bezeichnet dabei den Logarithmus des Mittelwertes, n die Clustergröße und σ den Logarithmus der geometrischen Standardabweichung.

Wie anhand der Natrium-dotierungs-Methode für Wassercluster gezeigt wurde, kann es auch zur Ausbildung einer bimodalen Größenverteilung kommen, bei der sich beide Maxima durch eine logarithmische Normalverteilung beschreiben lassen [71]. Bei weiterer Erhöhung des Trägergasdruckes verschwindet der Peak bei kleineren Clustergrößen und es bildet sich wieder eine unimodale Größenverteilung mit einem Maximum bei großen Clustergrößen heraus.

Um die Clusterbildung weiter zu verstärken, kann eine Düse mit konischem Austrittskanal verwendet werden [61]. Die Anzahl der Stöße wird erhöht, was eine verstärkte Ausbildung größerer Cluster zur Folge hat. Zusätzlich fokussiert eine konische Düse den Clusterstrahl. Dies hat eine geringere Winkeldivergenz und eine höhere Strahlintensität zur Folge.

2.2. Massenspektrometrie

Werden, wie in Abschnitt 2.1.1 vorgestellt, Cluster in einer Überschallexpansion erzeugt, liegt immer eine Größenverteilung vor. Da viele Eigenschaften von Systemen von deren Größe abhängen, kann mit größenselektiven Methoden die Evolution der betrachteten Eigenschaften von kleinen Clustern bis zum Volumenkörper nachvollzogen werden. Ziel der Massenspektrometrie ist es, geladene Teilchen nach ihrem Verhältnis von Masse m zu Ladung z zu trennen. Liegen Teilchen mit bekannter Ladung vor, können Massen und damit auch Clustergrößen größenselektiv betrachtet werden. Prinzipiell ist die m/z -Trennung auf verschiedene Arten möglich:

1. Sektorfeldmassenspektrometer: In einem Sektorfeldmassenspektrometer werden geladene Teilchen durch ein homogenes Magnetfeld auf eine Kreisbahn gelenkt. Der Durchmesser der Kreisbahn hängt vom m/z -Verhältnis ab, so dass eine Trennung aufgrund der unterschiedlichen Radien möglich ist. Dazu kann entweder die Magnetfeldstärke bei ortsfestem Detektor oder die Position des Detektors bei konstanter Magnetfeldstärke variiert werden.
2. Multipolmassenfilter: Übliche Formen sind Quadrupol- oder Oktupolmassenfilter. Bei dieser Form des Massenfilters werden die Ionen durch ein statisches, elektrisches Feld beschleunigt und durchqueren das Zentrum von vier Stabelektroden (bei Betrachtung eines Quadrupoles), die parallel zur Flugrichtung angeordnet sind. Hier findet die Selektion aufgrund der Ladung der Elektroden nach dem m/z -Verhältnis statt, so dass nur Teilchen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis auf einer stabilen Trajektorie das Feld durchlaufen können. Dieser Typ eignet sich gut zum Aufbau eines Tandem- oder auch Triple-Massenspektrometers [15]. Dazu werden zwei (bzw. drei) Massenspektrometer hintereinander aufgebaut. Mit dem ersten Multipolmassenfilter werden Teilchen mit vorgegebenem m/z -Verhältnis selektiert (Massenfilter) an denen nun spektroskopische Untersuchungen durchgeführt und mit dem zweiten Massenspektrometer nachgewiesen werden. Da hier nur eine Clustergröße vorliegt, besteht kein Einfluss einer Fragmentierung und es kann der signalstärkste Effekt zur Untersuchung verwendet werden. Dieser kann z.B. zur Bildung eines be-

stimmten Produktes oder Fragmentes führen, dessen Signalintensität ausgewertet wird. Das zweite (oder dritte) Massenspektrometer kann dabei auch der im Folgenden beschriebenen Typklasse der Flugzeitmassenspektrometer angehören.

3. Flugzeitmassenspektrometer: In diesem Typ des Massenspektrometers werden geladene Teilchen in einem elektrischen Feld beschleunigt, durchqueren eine feldfreie Driftstrecke und können anhand der Flugzeit bis zum Detektor nach deren m/z -Verhältnis getrennt werden. Dieser Typ bietet die Vorteile der hohen Transmission und der simultanen Messung aller Größen. Der mögliche messbare Größenbereich ist nicht durch elektrische oder magnetische Felder begrenzt.

Der prinzipielle Vorteil der hohen Transmission eines Flugzeitmassenspektrometers kann zusätzlich forciert werden, indem die Ionen in Strahlrichtung abgezogen werden. Dadurch bleibt die Ausgangsgeschwindigkeitsverteilung der Teilchen erhalten, die aber durch die Überschallexpansion ohnehin schmal ist, und bei den für die Beschleunigung angelegten Feldstärken ist der Einfluss auf das Auflösungsvermögen gering. Der für ein Flugzeitmassenspektrometer benötigte, gepulste Ionenstrahl kann entweder durch den Einsatz einer gepulsten Düse, von Choppern, gepulsten Abzugsfeldern oder gepulster Ionisation, z.B. durch Laser, erfolgen. Die geladenen Teilchen werden am Startpunkt x_0 durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durchqueren eine feldfreie Driftstrecke d . Sie erhalten die Energie E :

$$E = z \cdot e \cdot U_{x_0} \quad (2.5)$$

Dabei ist z die Ladungszahl der Ionen, e die Elementarladung und U_{x_0} die Spannungsdifferenz zwischen Entstehungsort der Ionen x_0 und Beschleunigungselektrode. Wird diese Energie ausschließlich in kinetische Energie E_{kin} umgewandelt, gilt:

$$E_{\text{kin}} = z \cdot e \cdot U_{x_0} = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnen v die Geschwindigkeit und m die Ionenmasse. Wird davon ausgegangen, dass die Ionen eine Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0$ haben, gilt für die Geschwindigkeit $v(m)$ beim Verlassen der Ionenquelle:

$$v(m) = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot e \cdot U_{x_0}}{m}} \quad (2.7)$$

Man erhält eine massenabhängige Geschwindigkeitsverteilung und da alle einfach geladenen Clusterionen der Masse m dieselbe kinetische Energie erhalten, ergeben sich für die verschiedenen Massen unterschiedliche Flugzeiten t . Da $t \propto \frac{1}{v}$ ist, wächst t proportional zu \sqrt{m} an.

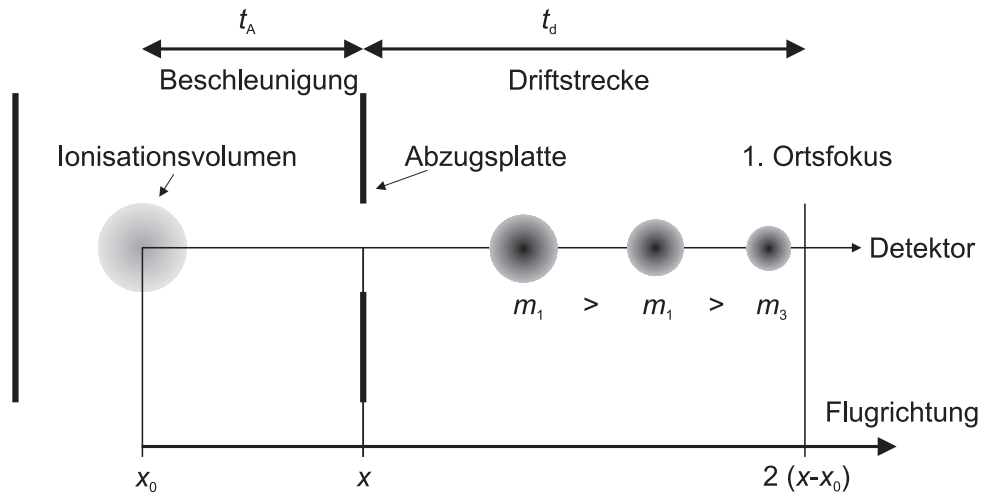


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines einstufigen, linearen Flugzeitmassenspektrometers.

Die Gesamtflugzeit setzt sich zusammen aus der Beschleunigungszeit t_A und der Driftzeit t_d im feldfreien Bereich, was in der schematischen Abbildung 2.2 gezeigt wird. Für die Gesamtzeit t bis zum Erreichen des Detektors gilt also:

$$t = t_A + t_d$$

Bei einem einstufigen Beschleunigungsfeld wird der erste Ortsfokus (vgl. Gleichung 2.8) bereits nach einer Driftstrecke vom Zweifachen der Differenz von Entstehungsort der Ionen x_0 und Position der Abzugsplatte x erreicht (siehe Abbildung 2.2). Dies hat zur Folge, dass das Auflösungsvermögen eines derartigen Flugzeitmassenspektrometers aufgrund von schnell aufeinander folgenden Ionenpaketen, im Abbildung 2.2 durch die Massen $m_1 > m_2 > m_3$ symbolisiert, gering ist.

$$\frac{\partial t}{\partial x_0} = 0 \quad (2.8)$$

Dabei ist t die Flugzeit und x_0 der Ionisationsort (Startpunkt).

Der Ortsfokus zweiter Ordnung erfüllt zusätzlich zur Gleichung 2.8 auch folgende Bedingung:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x_0^2} = 0 \quad (2.9)$$

Ein zweistufiges Feld nach Wiley und McLaren [74] sorgt dafür, dass der Ortsfokus verschoben werden kann, wobei diese Verschiebung massenabhängig ist.

Eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens kann durch den Einsatz eines Reflektrons erzielt werden [67, 75–78]. Das Reflektron besteht aus zwei elektrostatischen Feldern, dem Bremsfeld E_{Brems} und dem Reflektionsfeld E_{Ref} . Ziel dieses Aufbaus ist es, Ionen gleicher Masse und unterschiedlicher Geschwindigkeit zu fokussieren. Wird das Reflektron im zweiten Ortsfokus installiert, kann dieser als Pseudo-Ionenquelle für das Reflektron angesehen werden. Zeitliche und räumliche Fehler sind in diesem Punkt minimiert und es ist nur noch eine Geschwindigkeitsunsicherheit vorhanden. Gelangt ein Ion in das Reflektron, so wird es im Bremsfeld abgebremst und tritt in das Reflektionsfeld ein. Schnelle Ionen dringen tiefer in das Reflektionsfeld ein und verbringen mehr Zeit im Reflektron als Ionen mit geringerer kinetischer Energie. Die kürzere Flugzeit schneller Ionen in der Driftstrecke kann durch eine längere Verweilzeit im Ionenreflektor ausgeglichen werden. Nach Verlassen des Reflektrons legen die Ionen eine weitere, feldfreie Driftstrecke d_2 zurück, nach der wieder ein Ortsfokus zweiter Ordnung vorliegt. In diesem Ortsfokus kann der Detektor installiert werden. Zusätzlich zu dem Effekt der Fokussierung der kinetischen Energie wird die Gesamtdriftstrecke um d_2 verlängert, was zu einer weiteren Verbesserung des Auflösungsvermögens führt. Da das Reflektron nur Unterschiede in der kinetischen Energie ausgleichen kann, wird die Zeitverteilung am Ortsfokus als Pseudoionenquelle für das Reflektron auf den Detektor abgebildet.

2.2.1. Photoionisation

Da im Massenspektrometer nur geladene Teilchen nach ihrem m/z -Verhältnis getrennt werden können, müssen die in der Überschall-expansion gebildeten, neu-

tralen Teilchen ionisiert werden. Der Energiebetrag, der benötigt wird, um aus einem Teilchen ein Elektron zu entfernen, wird Ionisationspotential (IP) oder Ionisationsenergie genannt.

In Clusterstrahlen befindet sich der größte Teil der Moleküle für höherfrequente Moden aufgrund der starken Abkühlung im Schwingungsgrundzustand. Bei der vertikalen Ionisation wird vom Grundzustand des neutralen Potentials in einen schwingungsangeregten Zustand des kationischen Potentials angeregt. Die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs hängt nach dem Franck-Condon-Prinzip von der Überlagerung der Vibrationswellenfunktionen ab [79, 80]. In Abbildung 2.3 wird dies am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls mit unterschiedlichen Gleichgewichtsabständen R_e dargestellt. Bei semiklassischer Betrachtung erfolgt der wahrscheinlichste Übergang zwischen semiklassischen Umkehrpunkten der Potentialkurven. In Abbildung 2.3 entspricht das einem Übergang von A nach B. Vom schwingungsangeregten Zustand im ionischen Potential (Punkt B) kann eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand erfolgen.

Im adiabatischen Fall erfolgt der Übergang vom Grundzustand des neutralen Potentials in den Schwingungsgrundzustand des ionischen Potentials. Dieser Übergang muss nicht direkt erfolgen, sondern kann einer Dynamik folgen. Beispielsweise wird für Natrium-dotierte Wassercluster ein Autoionisationsmechanismus vorgeschlagen [81]. Nach der vertikalen Anregung eines Elektrons in einen hohen Rydbergzustand unterhalb des vertikalen Ionisationspotentials, folgt eine strukturelle Reorganisation. Die bei dieser Relaxation frei werdende Energie kann zur Autoionisation führen.

Die Energiedifferenz zwischen den Minima der Potentialenergiefläche des neutralen und ionischen Potentials unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ist die adiabatische Übergangsenergie, oder auch das adiabatische Ionisationspotential $E_{\text{adiabatisch}}$:

$$\Delta E_{\text{adiabatisch}} = E_{\text{min}}(\text{ionisch}) - E_{\text{min}}(\text{neutral}) \quad (2.10)$$

Das adiabatische Ionisationspotential (AIP) liegt damit unter dem vertikalen Ionisationspotential (VIP). Die Differenz $\Delta E_{\text{adiabatisch}} - \Delta E_{\text{vertikal}}$ wird auch Reorganisations- oder Schwingungsrelaxationsenergie genannt.

Wird die Energie zum Entfernen des Elektrons durch ein Photon übertra-

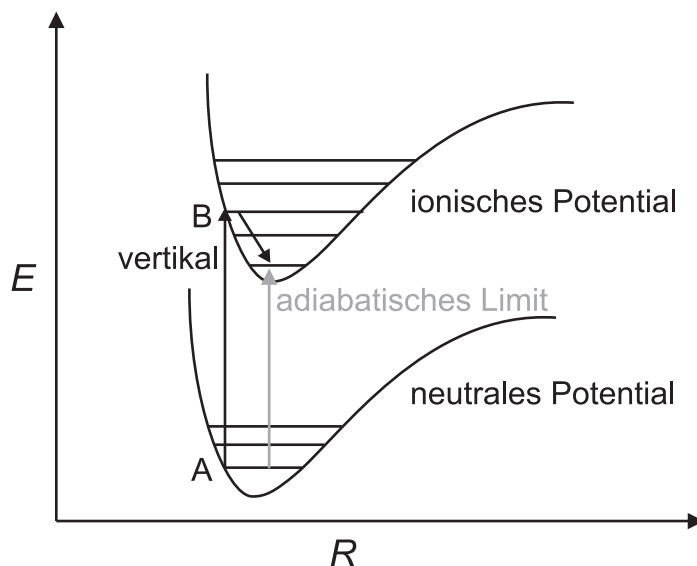


Abbildung 2.3.: Prinzip der vertikalen und adiabatischen Ionisation.

gen, wird dieser Vorgang Photoionisation genannt. Die Energie E ist abhängig von der Frequenz ν und lässt sich mit dem Planckschen Wirkungsquantum h berechnen:

$$E = h \cdot \nu \quad (2.11)$$

Es gibt unterschiedliche Arten der Photoionisation, wobei nach Anzahl und Energie („Farbe“) der Photonen unterschieden wird, wie in Abbildung 2.4 dargestellt.

Bei der Einphotonenionisation wird die Schwelle zur Ionisation bereits durch ein einzelnes Photon überschritten. Je nach System muss dieses Photon sehr energiereich sein. Die nichtresonante Mehrphotonenionisation verläuft über virtuelle Zwischenzustände. Diese Methode ist wie die Einphotonenionisation unselektiv und für die nichtresonante Mehrphotonenionisation werden hohe Photonendichten benötigt. Verläuft die Ionisation über reale Zustände, wie bei den resonanten Methoden, wird sie selektiv. Es sind jedoch nur bestimmte Systeme mit geeigneten Abständen der elektronischen Zustände dafür geeignet. Durch eine Dotierung mit einem Aromaten kann ein System mit geeigneten elektronischen Übergängen eingebracht werden [82], jedoch wird das beobachtete System dadurch auch gestört. Oft wird Benzol oder Phenol als Chromophor verwendet [45, 82–84].

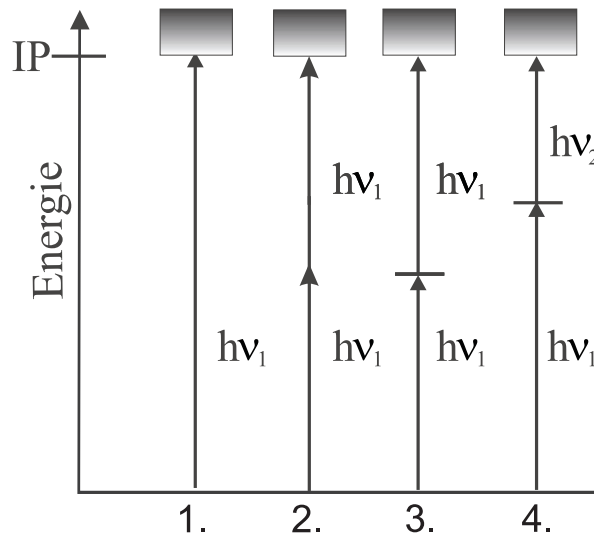


Abbildung 2.4.: Unterschiedliche Photoionisationsmethoden:

- | | |
|---|--|
| 1. Einphotonenionisation | 3. resonante Zweiphotoneneinfarbenionisation |
| 2. nichtresonante Zweiphotoneneinfarbenionisation | 4. resonante Zweiphotonenzweifarbionisation |

Wird die Schwelle zur Ionisation überschritten, wird mehr Energie in das System eingebracht, als zur Ionisation notwendig ist. Wird viel Überschussenergie im Cluster deponiert, kann die zwischenmolekulare Bindungsenergie überschritten werden und der Cluster photodissoziieren. Dabei handelt es sich um einen unimolekularen Zerfall.

2.2.2. Fragmentierung im Massenspektrometer mit Reflekttron

Wie in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, kann es bei der Photoionisation auch zur Photodissoziation kommen. Dabei zerfällt das bei der Ionisation gebildete Kation m_1^+ nach Gleichung 2.12 in ein neutrales Fragment n und ein kationisches Bruchstück m_2^+ .



Neben schnellen, unimolekularen Dissoziationsreaktionen, die auf einer Zeits-

kala von unter 100 ns ablaufen und bei den üblichen Aufbauten bereits in der Ionenquelle erfolgen, können auch deutlich langsamere (auch metastabil genannte) Zerfallsreaktionen auf einer μs -Zeitskala nach Formel 2.12 auftreten. Diese langsame Fragmentierung einfach geladener Teilchen findet in der feldfreien Driftstrecke statt und kann mit Hilfe des Reflektrons in einem Flugzeitmassenspektrometer nachgewiesen werden [85]. Bei einem linearen Aufbau kann der Zerfallskanal in der Driftstrecke nicht beobachtet werden, da das Ion die komplette Beschleunigungsstrecke mit der Muttermasse m_1 durchläuft und nach dem Zerfall keinen weiteren Feldern ausgesetzt ist. Wird jedoch ein Reflekttron verwendet, können solche metastabilen Reaktionen beobachtet werden. Das leichtere Tochterion m_2^+ dringt aufgrund der geringeren Masse nicht so tief in das Reflektionsfeld ein und erreicht den Detektor zeitlich zwischen den Signalen von m_1^+ und m_2^+ , was in der Regel keinem ganzzahligen m/z -Verhältnis entspricht. Im Folgenden wird anhand einer kurzen Herleitung nach Hagan et al. [85] gezeigt, wie anhand der scheinbaren Masse m^* des Fragmentes, die dem Massenspektrum entnommen werden kann, und einer anzunehmenden Muttermasse m_1^+ die Fragmentmasse m_2 bestimmt werden kann. Dadurch kann eine Zuordnung des Fragments ermöglicht werden. Die Flugzeit eines Ions m_i setzt sich aus der Summe der Verweilzeit im Reflekttron $t_i(\text{ref})$ und im Rest $t_i(\text{rest})$ des Spektrometers zusammen.

$$t_1 = t_1(\text{rest}) + t_1(\text{ref}) = t_1(\text{rest}) + \frac{2(m_1 v_d)}{Ez} \quad (2.13)$$

Dabei ist E das Feld im Reflekttron, z die Ladung und v_d die Geschwindigkeit am Ende der Beschleunigungs- und damit auch der Driftstrecke. Findet eine Fragmentierung nach Formel 2.12 in der feldfreien Driftstrecke statt, verändert sich Formel 2.13 zu:

$$t_2 = t_1(\text{rest}) + \frac{2(m_2 v_d)}{Ez} \quad (2.14)$$

Dabei ändern sich nur die Masse von m_1 zu m_2 und die Flugzeit von t_1 zu t_2 . Im Spektrum lässt sich die veränderte Flugzeit ablesen, die allgemein durch die Formel

$$\frac{t_2}{t_1(\text{rest})} = \frac{(t_1 - t_1(\text{rest}))m_2}{t_1(\text{rest})m_1} + 1 = \alpha \frac{m_2}{m_1} + 1 \quad (2.15)$$

beschrieben wird. α ist dabei das Verhältnis der Flugzeit eines nicht zerfal-

lenden Ions in der Spiegelregion des Reflektors und der Zeit im restlichen Teil des Spektrometers. Da in einem Flugzeitspektrometer die Flugzeit proportional zur Wurzel der Masse ist ($t_i = k\sqrt{m_i}$), folgt [85]:

$$m^* = \frac{1}{k} \left[t_1(\text{rest})\alpha \frac{m_2}{m_1} + t_1(\text{rest}) \right]^2 \quad (2.16)$$

$$m_1 = \frac{1}{k} [t_1(\text{rest})\alpha + t_1(\text{rest})]^2 \quad (2.17)$$

$$m^* = m_1 \cdot \left[\frac{t_1(\text{rest})\alpha \frac{m_2}{m_1} + t_1(\text{rest})}{t_1(\text{rest})\alpha + t_1(\text{rest})} \right]^2 = m_1 \cdot \left[\frac{1 + \alpha \frac{m_2}{m_1}}{1 + \alpha} \right]^2 \quad (2.18)$$

Dabei ist m^* die scheinbare Masse.

Neben dem Nachweis der metastabilen, langsamen Zerfallsreaktionen können auch schnelle Zerfallsprozesse in der Ionenquelle mit einem Massenspektrometer nachgewiesen werden. Hwang et al. [86] stellen dazu eine Methode vor, die es ermöglicht, die Abgabe der kinetische Energie (KER, *kinetic energy release*) bei schnellen Photodissoziationsreaktionen neutraler Moleküle in einem eindimensionalen Flugzeitmassenspektrometer zu bestimmen. Dazu wird ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser mit 266 nm und einer Polarisation parallel zur Detektionsachse zur Einphotodissoziation benutzt und eine gepulste Abzugsspannung im Massenspektrometer verwendet. In diesem Aufbau lässt sich die Verzögerung τ_d zwischen Laserpuls und dem gepulsten Abzugsfeld verändern. Die untersuchten Moleküle CH_3I und $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ dissoziieren zu I^+ und einem Rest. Da das elektrische Übergangsdipolmoment entlang der C-I Achsen angeordnet ist, haben die Fragmente eine Vorzugsrichtung, die bei parallel zur Detektionsachse eingestrahlttem Licht auf ebendieser Achse liegt. So kann die maximale Ionen-Intensität erreicht werden und eine Verbreiterung des Signals aufgrund der Winkelverteilung minimiert werden. Es entstehen also vornehmlich Ionen, die entweder im 0° oder 180° Winkel bezogen auf die Flugrichtung durch die Dissoziation beschleunigt werden. Dies sorgt dafür, dass das zugehörige Flugzeitmassenspektrum zwei Peaks aufweist, die sich um die Zeitdifferenz Δt unterscheiden, wie in Abbildung 2.5 dargestellt wird. Wird instantan abgezogen ($\tau_d = 0$), verschwindet das Dublett und ein Singulett im Zentrum des Dubletts entsteht. Durch Variation der Zeitdifferenz τ_d im μs -Bereich wurde ein linearer Zusammenhang zwischen τ_d und Δt ermittelt.

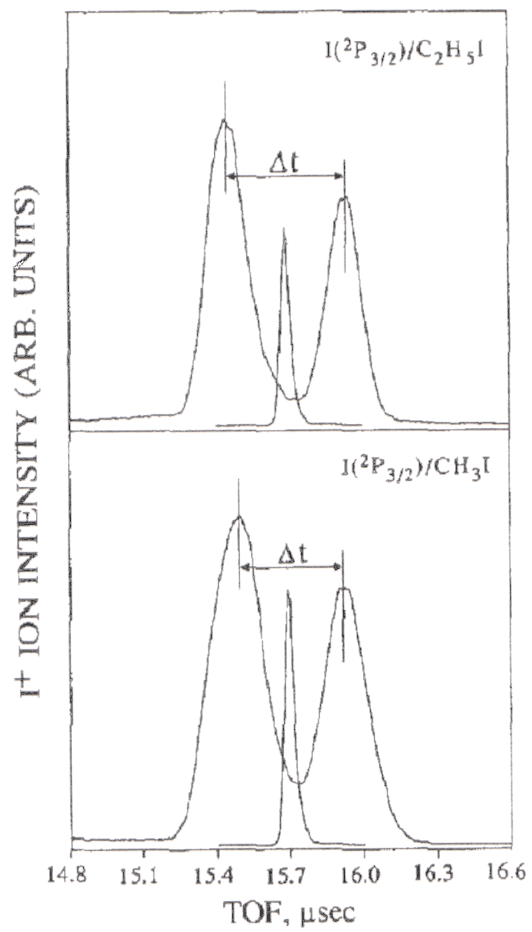


Abbildung 2.5.: Dublett- und Singulettsignal (bei $\tau_d = 0$) von I^+ im Flugzeitmassenspektrum. Oben: C_2H_5I ; unten: CH_3I . Abbildung aus Referenz [86] entnommen.

Aus diesen Werten kann die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der aus dem Zerfall resultierenden Photoionen bestimmt werden. Ist die Masse bekannt, kann somit die wahrscheinlichste kinetische Energie für die Fragmente berechnet werden.

Die oben erläuterte Methode wird nicht nur für Moleküle, sondern auch für die Photofragmentierung von HX mit ($X = \text{Br}$ [87], Cl , I [88]) in Edelgasclustern Xe , Ar und Ne [89], aber auch in H_2O -Clustern [88] verwendet. Statt nur mit parallel zur Strahlrichtung polarisiertem Licht kann mit unterschiedlichen Polarisationswinkeln gemessen und so die Winkelabhängigkeit der Photodissoziation bestimmt werden. Bei der Photodissoziation von HX können in der Clusterumgebung folgende Fälle unterschieden werden:

1. Direkter Austritt: Das Wasserstoffatom verlässt den Cluster ohne Wechselwirkung mit den umgebenden Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Dissoziation im freien Molekül.
2. Verzögerter Austritt: Das Wasserstoffatom verlässt den Cluster, hat aber eine oder mehrere Wechselwirkungen mit den umgebenden Teilchen, was zu einer langsameren Geschwindigkeit als in Fall 1 führt.
3. Rekombination: Es finden viele Stöße mit den umgebenden Teilchen statt. Dabei geht so viel kinetische Energie verloren, dass es zu einer Rekombination kommt.

Diese unterschiedlichen Kanäle führen zu einer Modifikation der oben in Abbildung 2.5 gezeigten Flugzeitmassenspektren mit zwei Peaks zu der Form, wie sie in Abbildung 2.6 dargestellt ist.

Untersucht man die Wasserstoffionen mit geringer Geschwindigkeit, lässt sich die Verteilung der kinetischen Energie (*kinetic energy distribution*, KED) aus den Massenspektren berechnen und von den Ionen auf die der neutralen Atome schließen. Im sogenannten *low field* Modus mit geringen Feldstärken können auch Fragmente nachgewiesen werden, die nahezu keine kinetische Energie aufweisen und im Spektrum im Zentrum der Signale der schnelleren Ionen erscheinen.

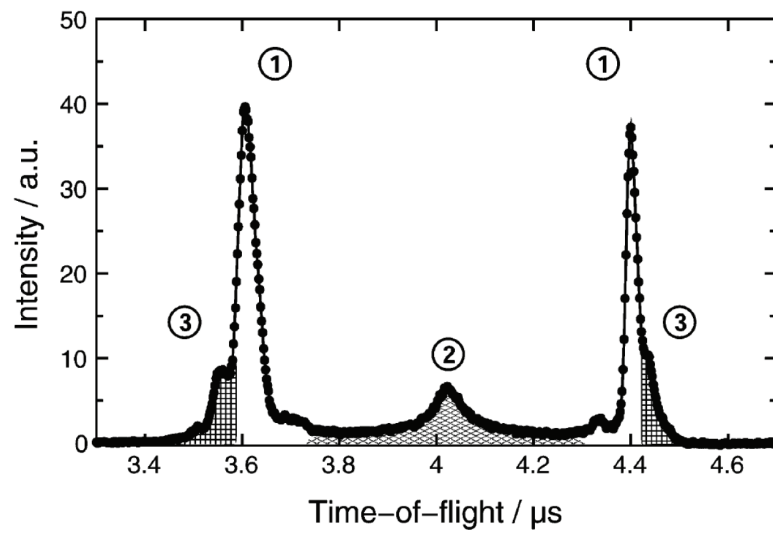


Abbildung 2.6.: Flugzeitmassenspektrum von H^+ aus der Dissoziation von HBr_n mit $\langle n \rangle = 8$. Abbildung aus Referenz [89] entnommen.

1. Direkter Austritt
2. Verzögerter Austritt
3. Schwingungsangeregte Moleküle

3. Experimenteller Aufbau

Alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Messungen wurden mit der Molekularstrahlapparatur P11 durchgeführt, die bereits in diversen Artikeln [30, 31, 47, 49, 90–92] und Dissertationen [30, 53, 54] beschrieben wurde. Im folgenden Abschnitt 3.1 wird deshalb nur eine Zusammenfassung zu Aufbau und Funktion gegeben und auf Veränderungen und Modifikationen detailliert eingegangen. Zur Durchführung von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde ein neues, kommerzielles Lasersystem in den Aufbau integriert, welches durchstimmbare Strahlung im Infrarotbereich erzeugt. Auf die verwendeten Lasersysteme wird in Abschnitt 3.2 eingegangen. Eine Beschreibung der Datenaufzeichnung und -verarbeitung ist in Abschnitt 3.3 zu finden.

3.1. Molekularstrahlapparatur

In Abbildung 3.1 wird der schematische Aufbau der Molekularstrahlapparatur P11 gezeigt. Die Apparatur ist in drei durch Ventile getrennte Abschnitte unterteilt, die verschiedene Funktionen haben und differentiell gepumpt werden.

1. Die Expansionskammer dient zur Erzeugung eines Molekularstrahls mittels adiabatischer Überschallexpansion.
2. In der Zwischenkammer findet die Natrium-Dotierung in einer Pick-up Zelle statt.
3. In der Detektionskammer können die nun Natrium-dotierten Cluster spektroskopisch untersucht, photoionisiert und als Kationen in einem Flugzeitmassenspektrometer größenselektiv nachgewiesen werden.

Details zum Vakuumsystem und zu den verwendeten Vakuumpumpen werden in Abschnitt 3.1.4 gegeben.

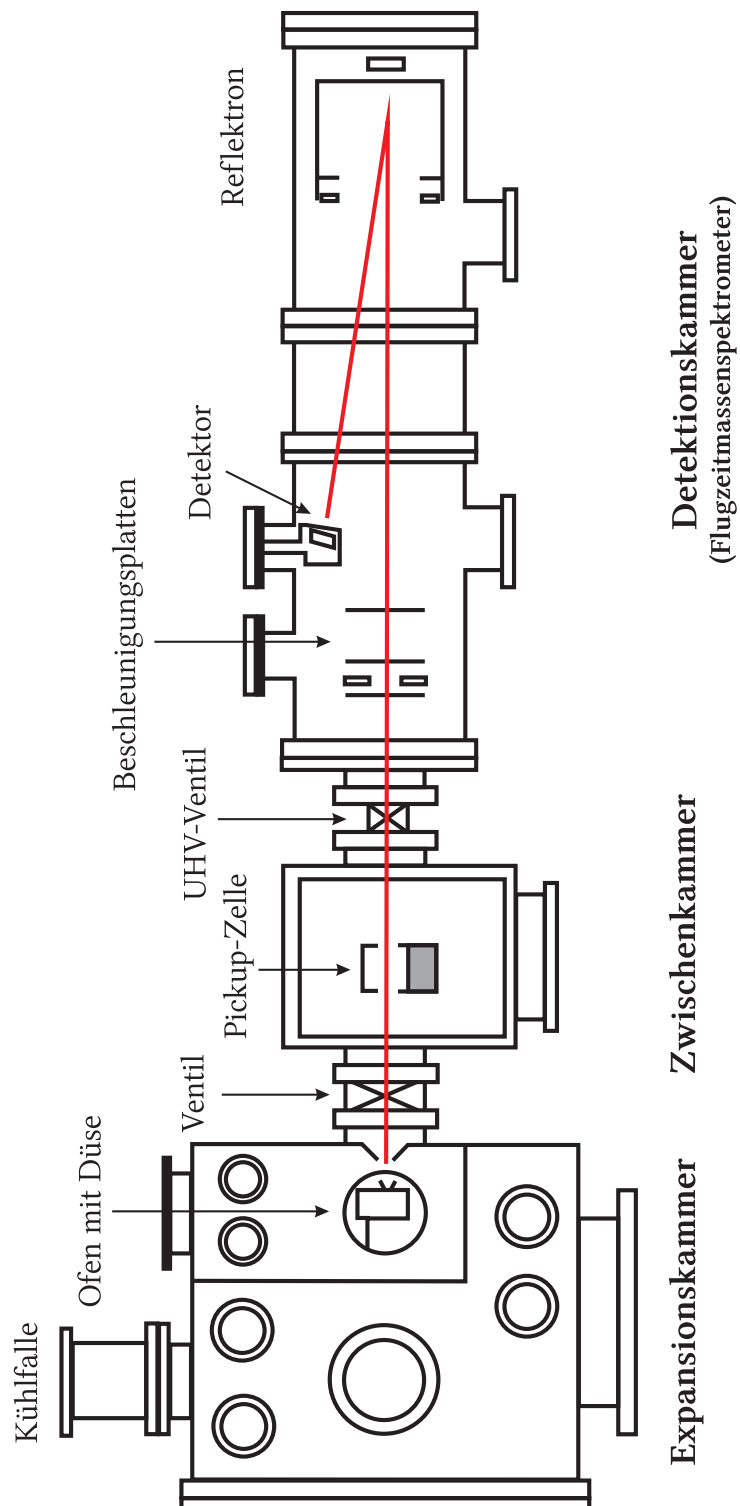


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur P11.

3.1.1. Molekularstrahlquelle

In dem experimentellen Aufbau wird eine kontinuierliche Expansion verwendet. Als Molekularstrahlquelle kommt ein durch einen Widerstandsdraht heizbarer Edelstahlzylinder mit einer angeschraubten Düsenhalterung mit Düsenplatte zum Einsatz. Die Temperatur lässt sich von ca. 40 °C bis über 200 °C regeln. Dazu wird eine durch eine Temperaturregelung gepulste Gleichspannung (<30 V) verwendet. Die Düsenhalterung verfügt über eine separate Heizung. So kann durch die Wahl einer höheren Temperatur an der Düse eine Kondensation und damit das Zusetzen der Düse vermieden werden. Bisher konnten nur vorhandene Düsenplatten, die am Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation in Göttingen hergestellt wurden, verwendet werden. Dies resultierte in einer eingeschränkten Auswahl an Düsenplatten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmals in der institutseigenen Mechanikwerkstatt angefertigte Düsen mit verschiedenen Durchmessern, Dicken und Öffnungswinkeln eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu den von der Buck-Abteilung übernommenen Düsen, welche mittels eines Ätzverfahren produziert wurden, sind die im Haus angefertigten Düsen mit dem Elektroerosions-Verfahren hergestellt worden. Dabei wird ein dünner Metalldraht in ein Dielektrikum getaucht und eine Gleichspannung zwischen Erosionsdraht und Werkstück angelegt. Auf diese Weise konnten verschiedene Düsen angefertigt werden. Unter anderem auch Lochdüsen, die statt der sonst verwendeten Dicke von 2 mm nur eine Dicke von 0,8 mm und keinen konischen Verlauf aufweisen. Mit diesen Düsen lassen sich schmale Verteilungen mit einem geringen Anteil an größeren Clustern generieren. Die Abdichtung der Düsenplatte gegen die Halterung erfolgt nun durch einen FKM (Viton) O-Ring. Bei jeder Öffnung der Ofenkammer wird mittels Lecksuchspray und angelegtem Heliumdruck von ca. 4 bar eine Dichtigkeitsprüfung durchgeführt. Eine weitere Modifikation betrifft die Düsenhalterung. Diese wurde neu angefertigt und ist nun mit einem FKM (Viton) O-Ring $\varnothing = 8$ mm, Schnurstärke 2 mm, gegen die Ofenkammer abgedichtet. Die Düsenhalterung ist somit vom eigentlichen Ofen trennbar, was bei auftretenden Defekten die Reparatur beschleunigt. Als Ersatz wurde ein komplett neuer Ofen mit Düsenhalterung und Heizungen angefertigt. Das Innenvolumen des Ofens beträgt $V = 259$ cm³. Die Düsenhalterung ist identisch mit der des bisher verwendeten Ofens. Eine Modifikation des neuen Ofens ist ein abnehmbarer Flansch, so dass der Ofen zur Reinigung geöffnet werden

kann. Ein FKM (Viton) O-Ring ($\varnothing=48$ mm, Schnurstärke 2,5 mm) wird für die Abdichtung zwischen Ofen und Flansch verwendet. Im Anhang A.2 sind die technischen Zeichnungen des Ofens zu finden. Durch einen Skimmer mit einer 600 μm Öffnung wird ein Molekularstrahl aus der freien Expansion herausgeschält. Um den Hintergrunddruck in der Ofenkammer gering zu halten, wird eine Kühlfalle verwendet. Diese wird mit flüssigem Stickstoff gefüllt und sorgt für ein Ausfrieren von Restgasen. Für bei Raumtemperatur gasförmige Substanzen wie Edelgase oder NH_3 verfügt der Ofen über einen zweiten Gaseinlass. Die Druckmessung erfolgte bisher über ein Ionisationsvakuummeter und wurde aufgrund häufiger Defekte auf eine Penning-Röhre umgestellt. Übliche Drücke während des Betriebs sind $<5 \cdot 10^{-3}$ bar und im Leerlauf etwa $2 \cdot 10^{-5}$ bar.

3.1.2. Zwischenkammer mit Pick-up Zelle

Die Pick-up-Technik wurde von Scoles und Mitarbeitern [63] in den 80er Jahren entwickelt und für Heliumnanotröpfchen [93], Edelgase [94] und Molekülcluster [95] verwendet. Der zuvor in einer Überschall-expansion erzeugte Clusterstrahl passiert eine Streukammer gefüllt mit dem Dopanten mit einem Partialdruck typischerweise unter 10^{-2} mbar. Dabei können je nach Bedingungen ein oder mehrere Teilchen adsorbiert werden. Es wurden zwei verschiedene Pick-up Zellen verwendet, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3.2 gezeigt wird. Die Zellen bestehen aus einem Reservoir und einem Kopf, die unabhängig voneinander durch Widerstandsdrähte geheizt werden können. Im Reservoir befindet sich elementares Natrium. Der Kopf der Zelle wird vom Molekularstrahl durchquert. Hier findet die Dotierung der Cluster statt. Der Zellenkopf wird dabei weniger stark geheizt als das Reservoir. So kann das Natrium kondensieren und wieder in das Reservoir ablaufen. Es ist ein kleinerer Zellentyp mit einer Weglänge von 43 mm und eine Variante mit einer Weglänge von 54 mm im Kopf der Zelle vorhanden. Von den kleineren Zellen gibt es zwei Exemplare, die beide gleichzeitig im Einsatz sein können und so eine Dotierung mit unterschiedlichen Teilchen ermöglichen [50]. Typische Bedingungen für eine Einfachdotierungen mit Natriumatomen sind 180 °C (453 K) am oberen Teil und 220 °C (493 K) am unteren Teil der Zelle. Mit einem ähnlichen Aufbau wird zur Einfachdotierung von Wasserclustern eine Ofentemperatur von ca. 195 °C (468 K) benutzt, was laut Aussage der Autoren einem Natrium-Dampfdruck von $1,5 \cdot 10^{-4}$ mbar

entspricht [96].

Ähnliche Bedingungen (498 K) werden auch von anderen Gruppen für eine Einfachdotierung anderer Lösungsmittel (hier: Essigsäure) mit einem Natriumatom bei einem vernachlässigbaren Anteil an Doppeldotierungen mit identischem Natrium-Ofen verwendet [32]. Zur thermischen Entkoppelung ist die Pick-up Zelle auf einer Unterlage aus Stenan (ein bearbeitbarer, keramischer Werkstoff) montiert.

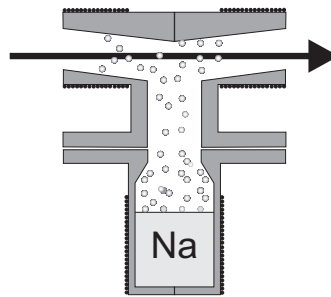


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau der Natrium Pick-up Zelle. Reproduziert aus Referenz [50].

Wichtig für die Dotierung ist der vorliegende Natriumdampfdruck, der schon 1965 von Buck et al. [97] untersucht wurde. Die Berechnung des dabei vorliegenden Dampfdruckes kann mit der Antoine-Gleichung für einen Temperaturbereich von 300 bis 2500 K erfolgen [98]:

$$\log_{10} p_{\text{Na}} = 10,182516 - \left(\frac{5693,8776}{T/\text{K}} \right) - (1,0948 \cdot \log_{10} T/\text{K}) + 8,5874949 \cdot 10^{-5} T/\text{K} \quad (3.1)$$

(p_{Na} : Dampfdruck von Natrium in kPa; T : Temperatur in Kelvin)

Es ist zu beachten, dass der berechnete Dampfdruck als oberes Limit für den tatsächlich vorliegenden Dampfdruck anzusehen ist, da keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. Bei den verwendeten Bedingungen von 220 °C (493 K) folgt daraus, dass ein Natriumdampfdruck von 0,21 mPa vorliegt. In Experimenten mit Ammoniak (NH_3) wurde in der größeren Pick-up Zelle eine Temperatur von 443 K, was einem Natriumdampfdruck von 0,016 mPa entspricht, für eine Einfachdotierung verwendet [91]. Es ist zu beachten, dass bei dieser Studie der Fokus auf großen $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ Clustern mit n bis zu 1500 Monomereinheiten lag,

3. Experimenteller Aufbau

die eine größere Einfangwahrscheinlichkeit haben. Sollen mehrere Natriumatome eingefangen werden, werden Temperaturen von bis zu 300 °C (573 K) [26] mit einem zugehörigen Dampfdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar verwendet.

Der Pick-up Prozess kann mit einer Poisson-Verteilung, die zur Modellierung seltener Ereignisse verwendet wird, beschrieben werden [64,65]. Die Wahrscheinlichkeit k Teilchen einzufangen, wird durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Poisson-Verteilung beschrieben:

$$P_k = \frac{(\sigma nl)^k}{k!} \exp[-(\sigma nl)] \quad (3.2)$$

Dabei sind n die Dichte des Gases, σ der Einfangsquerschnitt und l die Länge der Wechselwirkungszone (Pick-up Zellenlänge). Der Erwartungswert einer Poisson-Verteilung $\langle k \rangle$ ist

$$\langle k \rangle = \sigma nl \quad (3.3)$$

(siehe z.B. auch „Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik [99]“) Da die Wechselwirkungszone gleich lang bleibt und unter der Annahme, dass sich der Einfangsquerschnitt während des Pick-up Prozesses nicht ändert, kann direkt durch die Dichte n des Gases die durchschnittliche Anzahl an adsorbierten Teilchen abgeschätzt werden.

Es ist eine Verstellung der Pick-up Zelle von außen in Y- und Z-Richtung möglich (bezogen auf einen sich in X-Richtung bewegenden Molekularstrahl), um eine optimale Wechselwirkung zu erlangen. Bei Verwendung der großen Zelle wurden konstantere Bedingungen und eine weniger ausgeprägte Sensitivität auf den Pick-up Prozess festgestellt. Dies macht sich z.B. beim Hochfahren der Apparatur bemerkbar. Mit der kleineren Pick-up Zelle dauert es deutlich länger, bis sich konstante Bedingungen eingestellt haben, weshalb die Messungen in dieser Arbeit bevorzugt mit der großen Zelle stattfanden. Bei einem Hintergrunddruck, der typischerweise im Bereich von 10^{-5} mbar liegt, wird eine Standzeit der Zelle von mehreren Monaten erreicht. Zum Nachfüllen wird die Zelle von den Thermoelementen und den Heizdrähten getrennt und ausgebaut. Nach dem Zerlegen und einer gründlichen Reinigung im Methanolbad wird der untere Bereich der Zelle mit elementarem Natrium befüllt. Oberer und unterer Bereich der Zelle werden durch einen Kupferdichtring abgedichtet.

In dieser Kammer erfolgt die Druckmessung mit einem Ionisationsvakuummeter. Übliche Drücke während des Betriebs sind $<1 \cdot 10^{-5}$ bar und im Leerlauf

etwa $9 \cdot 10^{-7}$ bar.

3.1.3. Detektionskammer und Flugzeitmassenspektrometer

Die gröÙenselektive Detektion der Natrium-dotierten Cluster findet in einem Flugzeitmassenspektrometer mit zweistufigem Beschleunigungsfeld und Reflekttron statt. Die durch einen Laserpuls ionisierten Cluster werden in Strahlrichtung abgezogen und beschleunigt. Am Ende der 1330 mm langen Driftstrecke treten die Ionen in das Bremsfeld des Reflektrons ein und werden durch das Reflektionsfeld in Richtung des Detektors umgelenkt. Die Gesamtdriftstrecke unter Berücksichtigung des Reflektrons beträgt ca. 1820 mm. Damit eine solch lange Strecke ohne Kollisionen zurückgelegt werden kann, sind geringe Drücke nötig. bliche Drücke während des Betriebs sind $<6 \cdot 10^{-6}$ bar und im Leerlauf etwa $1 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-6}$ bar. Durch den Druckanstieg beim ffnen des Ultrahochvakuumventils zwischen Zwischenkammer und Flugrohr kann geprüft werden, ob ein Molekularstrahl vorliegt.

3.1.4. Vakuumsystem

Die drei Bereiche der Molekularstrahlapparatur, Clusterquelle, Dotierung und Detektion haben unterschiedliche Druckanforderungen und werden deshalb separat durch unterschiedliche Vakuumpumpen evakuiert. Vakuumentile trennen die Kammern, was ein separates Belufte[n] ermöglicht und somit Service- und Reparaturarbeiten erleichtert. Eine Übersicht über die verwendeten Pumpen ist in Tabelle 3.1 zu finden. Als Alternative zur Leybold D65BCS kann eine Leybold D60A verwendet werden, die bei nominell geringerer Saugleistung höhere Trägergasdrücke toleriert. Als Treibmittel für die ldiffusionspumpen wird *Diffelen normal* verwendet.

3. Experimenteller Aufbau

KAMMER	PUMPENTYP	FABRIKAT	SAUGLEISTUNG
Clusterquelle	Drehschieber	Leybold D65BCS	65 m ³ /h
	Drehschieber	Leybold D60A	60 m ³ /h
	Wälzkolben	Balzers WKP500	500 m ³ /h
	Öldiffusion	Leybold DI6000	6000 l/s
Dotierung	Drehschieber	Leybold D16B	16 m ³ /h
	Öldiffusion	Diffstak 100/300	300 l/s
Detektionskammer	Drehschieber	Leybold D16B	16 m ³ /h
	Turbo	Pfeiffer TMU260	210 l/s

Tabelle 3.1.: Übersicht der verwendeten Vakuumpumpen.

3.2. Lasersysteme

3.2.1. UV/Vis-Lasersystem

Die Natrium-dotierten Cluster werden durch ein Photon im UV/Vis-Bereich ionisiert. Es wird ein Excimer-Laser der Firma Lambda Physik Typ LPX200iCC verwendet, der mit XeCl als angeregtes Dimer Licht mit einer Wellenlänge von 308 nm emittiert. Dieser Laser wird bei 10 Hz betrieben. Ursprünglich war geplant, dieses System mit 20 Hz und das im folgenden Abschnitt 3.2.2 beschriebene IR-Lasersystem mit 10 Hz zu betreiben. In diesem Modus würde zu jedem Massenspektrum mit IR-Bestrahlung gleichzeitig ein Referenzspektrum ohne IR-Anregung aufgenommen werden. Ein Betrieb bei höheren Repetitionsraten ist zwar prinzipiell möglich, aber dann tritt ein Jitter-Effekt auf, was bedeutet, dass eine zeitliche Synchronisation mit dem IR Lasersystem nicht möglich ist. Die Pulslänge des Excimer-Lasers beträgt ca. 20 ns (FWHM, *full width at half maximum*) und es wird eine Energie von bis zu 280 mJ pro Puls abgegeben. Eine Modifikation an diesem Laser ist der Ausbau des Strahlteilers für den internen Energiemonitor, was die verfügbare Ausgangsleistung erhöht. Nach längerem Betrieb (mehrere Wochen) fällt die Leistung des Excimer-Lasers ab. Wenn eine Neubefüllung der Gaszelle keinen Energieanstieg auf über 140 mJ pro Puls bewirkt, sollten die Resonatorspiegel gesäubert werden. Aufgrund der räumlichen Anordnung ist nach dieser Reinigung eine mitunter zeitaufwändige Neujustage des Farbstofflasers notwendig.

Der Excimer-Laser wird neben der direkten Einkoppelung in die Apparatur auch genutzt, um einen Lambda Physik LPD3002 Farbstofflaser zu pumpen. Die

verwendeten Laserfarbstoffe werden in Tabelle 3.2 angegeben. Die Pulsweite des Farbstofflasers beträgt ca. 20–30 ns.

FARBSTOFF	LÖSUNGSMITTEL	PEAK / nm	WELLENLÄNGENBEREICH / nm
DMQ	1,4-Dioxan	360	346-377
QUI	1,4-Dioxan	390	368-402
PBBO	1,4-Dioxan	396	386-420
Stilbene3	Methanol	425	412-443
Coumarin120	Methanol	441	423-462
Coumarin102	Methanol	480	460-510

Tabelle 3.2.: Übersicht der verwendeten Laserfarbstoffe.

3.2.2. IR-Lasersystem

Eine weitreichende Veränderung an der Clusterstrahlapparatur ist der Einsatz eines neuen Lasersystems der Firma LaserVision, das durchstimmbare Laserstrahlung im Bereich von 710–885 nm und von 1.35–5 μm erzeugt. Mit diesem Lasersystem können OH und auch CH Streckschwingungen im Bereich von 2600–3800 cm^{-1} untersucht werden. Die Kenndaten dieses Lasersystems sind in Tabelle 3.3 wiedergegeben, die dem Benutzerhandbuch entnommen ist [44]. Im Gegensatz zu dem von Steinbach [54] und Dauster [50] verwendeten, vom Max-Planck-Institut für Strömungsforschung und Selbstorganisation gebauten OPO-System, ist in dem nun verwendeten System keine von 3480–3510 cm^{-1} [30, 47] reichende, durch Wasserverunreinigungen im OPO-Kristall verursachte Lücke mehr vorhanden. Des Weiteren liegt die erreichbare Energie pro Puls entgegen der wohl konservativen Spezifikation des Herstellers bei bis zu 25 mJ pro Puls. Im Vergleich zu der mit dem vorherigen System zu erreichenden maximalen Pulsenergie von 4 mJ stellt das neue LaserVision System damit eine erhebliche Verbesserung dar. Im folgenden Abschnitt 3.2.2.1 wird zunächst der zum optischen Pumpen verwendete Nd:YAG-Laser beschrieben. Im Anschluss folgt in Abschnitt 3.2.2.2 eine Einführung zum OPO/OPA-System, dessen Kalibrierung in Abschnitt 3.2.2.3 beschrieben wird.

3.2.2.1. Nd:YAG-Pumplaser

Als Pumplaser für das OPO/OPA-System wird ein Nd:YAG-Festkörperlaser Typ Powerlite Precision II 8000 der Firma Continuum verwendet, der Strahlung mit 1064 nm (ca. 9400 cm^{-1}) emittiert und dessen schematischer Aufbau in Abbildung 3.3 gezeigt wird [100]. Das aktive Medium in diesem Laser ist ein Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)(YAG) Kristall mit einer Länge von 115 mm und einem Durchmesser von 6 mm (Oszillator) bzw. 9 mm (Verstärker), der mit ca. 0,6–1,4 % Nd^{3+} Ionen dotiert (Nd:YAG) und an den Enden antireflex-beschichtet ist. Das Energieniveaudiagramm von Nd^{3+} in YAG wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Durch die von Xenon-Blitzlichtlampen emittierte Strahlung werden Nd^{3+} Ionen vom Grundzustand in ein angeregtes Niveau gepumpt. Von dort aus wird in einem strahlungslosen Übergang das ${}^4\text{F}_{3/2}$ -Niveau besetzt. Dieses Niveau hat eine Fluoreszenzeffektivität $>99,5\%$ und eine Fluoreszenzlebensdauer von ca. $230\text{ }\mu\text{s}$ [101]. Von diesem Niveau aus erfolgt der Laserübergang, bei dem Strahlung emittiert wird. Der wichtigste Übergang mit etwa 60% Anteil erfolgt in das ${}^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau. Dies entspricht dem gewünschten Übergang mit der Emission von 1064 nm. Weitere Übergänge erfolgen in die Niveaus ${}^4\text{I}_{9/2}$ (25%), ${}^4\text{I}_{13/2}$ (14%) und ${}^4\text{I}_{15/2}$ ($<1\%$), wie im Energieleveldiagramm in Abbildung 3.4 dargestellt. Prinzipiell kann der Nd:YAG-Laser mit selektiven Spiegeln, die die Emission bei 1064 nm unterdrücken, deshalb auch bei 946 nm oder 1330 nm betrieben werden. Von diesen Niveaus erfolgt wieder ein strahlungsloser Übergang in den Grundzustand [102]. Es handelt sich folglich bei diesem Lasertyp um einen Vier-Niveau-Laser. Bei Raumtemperatur ist die $1,06\text{ }\mu\text{m}$ -Bande durch thermische Gitterschwingung verbreitert, wie im Fluoreszenzspektrum in Abbildung 3.5 gezeigt wird.

Um diese Verbreiterung zu verhindern, wird in diesem Aufbau ein *Seeding-Laser* (Continuum SI-2000) eingesetzt, mit dem eine bestimmte Mode ausgewählt werden kann. Der Seeding-Laser ist ein Faserlaser, der kontinuierlich zwischen 1030 und 1080 nm durchgestimmt werden kann und hier mit 1064,149 nm betrieben wird [100]. Das Licht des Seeding-Lasers ist ungefähr sechs Größenordnungen intensiver als das spontan emittierte Licht im Laser. Durch die Verwendung dieses auch *Injection Seeder* genannten Bauteils kann der Laser auf einer einzelnen longitudinalen Mode lasen und wird somit schmalbandiger. Die Resonatorlänge lässt sich durch einen Piezoaktor, der

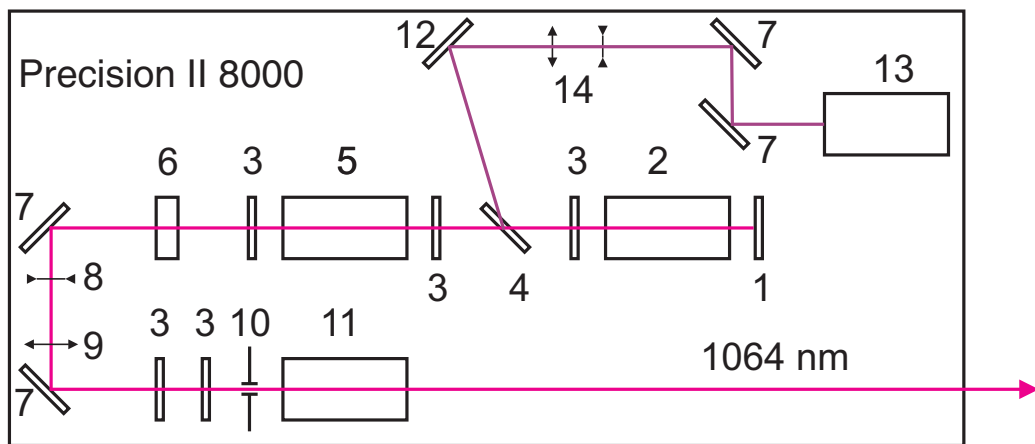


Abbildung 3.3.: Aufbauskinne des Continuum Precision II 8000 Lasers [100].

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. Endspiegel | 8. Divergenz Linse |
| 2. Pockels-Zelle | 9. Konvergenz Linse |
| 3. $\lambda/4$ Platte | 10. Lochblende |
| 4. Dielektrischer Polarisator | 11. Laserkopf mit Blitzlichtlampen |
| 5. Laserkopf mit Blitzlichtlampen | 12. 32° Umlenkspiegel |
| 6. Auskoppelspiegel | 13. Seeder |
| 7. 45° Umlenkspiegel | 14. Seeder Teleskop |

3. Experimenteller Aufbau

an einem Resonatorspiegel sitzt, variieren und somit auf die Wellenlänge des Seeding-Lasers einregeln. Die Pulsbreite (FWHM) für den Oszillator beträgt etwa 6,5 ns.

Da es zum Pumpen für optisch nicht lineare Bauteile neben Schmalbandigkeit, Strahlprofil und Pulsdauer vor allem auf die Intensität ankommt, werden in diesem Laser zwei Techniken angewandt, um die Intensität zu erhöhen.

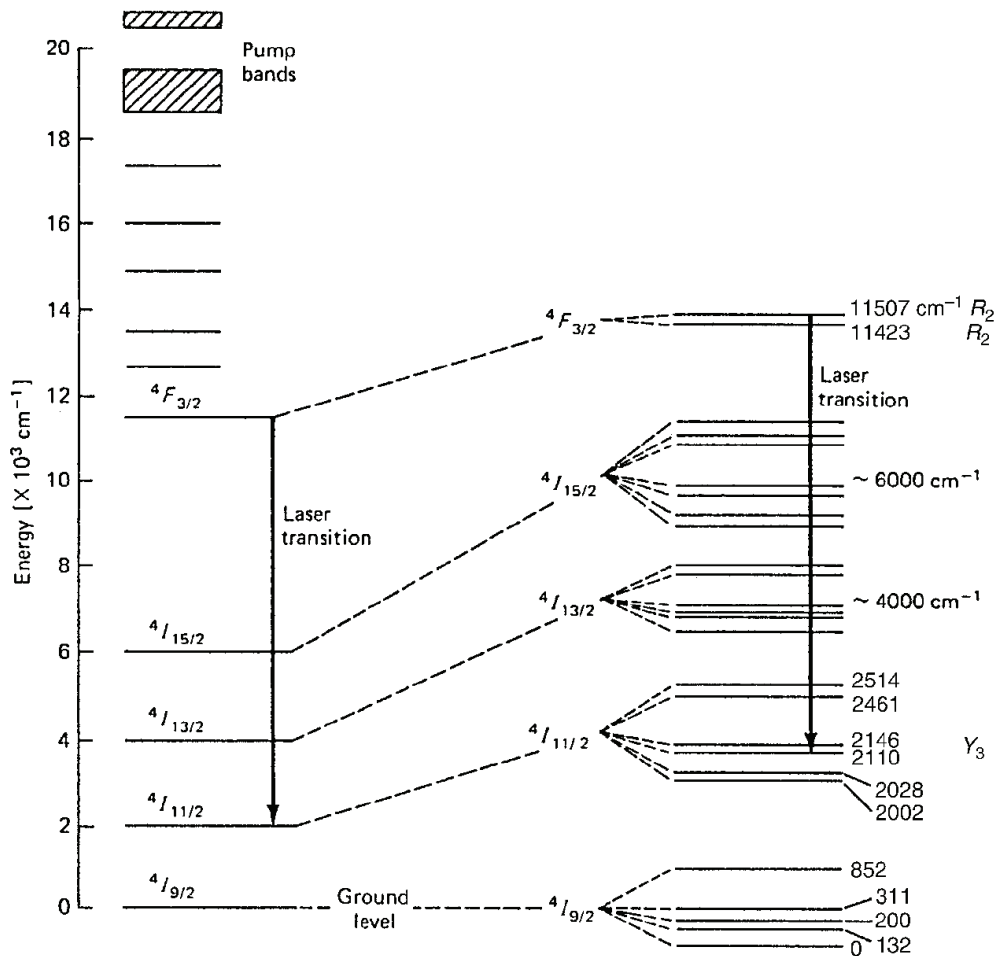


Abbildung 3.4.: Energieleveldiagramm zu Nd³⁺ als laseraktives Material im Nd:YAG-Laser. Entnommen aus Referenz [101].

Die erste Technik findet im Oszillator Anwendung und ist die Gütemodulation des Resonators (*Q-switch*). Die zugrunde liegende Idee ist es, eine maximale Besetzungsinversion in einem schlechten Resonator zu erreichen, indem die volle

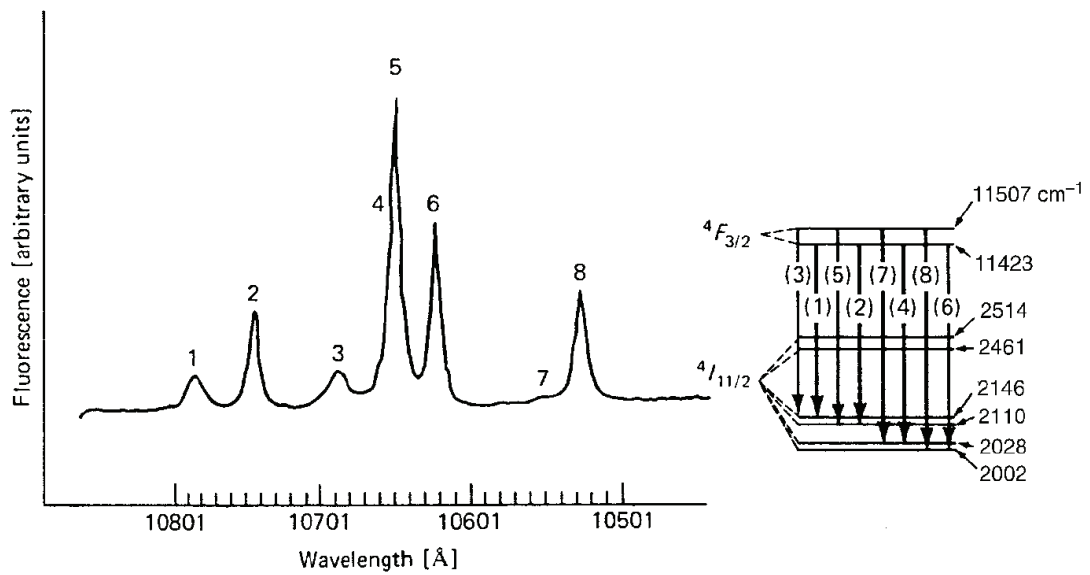


Abbildung 3.5.: Fluoreszenzspektrum von Nd^{3+} in YAG bei 300 K. Entnommen aus Referenz [101].

Lebensdauer des angeregten Zustandes ausgenutzt wird und dann durch eine instantane Verbesserung der Resonatorgüte einen intensiven, kurzen Laserpuls zu erhalten. Die Güte des Resonators kann entweder aktiv z.B. durch die Verwendung einer Pockels-Zelle oder passiv durch z.B. sättigbare Absorber moduliert werden. In diesem Laser wird eine Pockel-Zelle als aktives Element in Kombination mit einem Dünnschicht-Polarisator und einer $\lambda/4$ Platte verwendet. Die Pockels-Zelle ist ein elektro-optischer Schalter, welcher spannungsfrei ein transparentes Element ist. Wird eine Spannung von ca. 3,6 kV angelegt, was durch eine Marx-Bank mit einer Anstiegszeit von 20 ns geschehen kann, verhält sich die Pockels-Zelle wie eine $\lambda/4$ Platte. In diesem Laser ist die Pockels-Zelle ein Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) Kristall. Der Dünnschicht-Polarisator wiederum ist transparent (Transmission $> 95\%$) für horizontal polarisiertes Licht und undurchlässig (Reflexion $> 99\%$) für vertikal polarisiertes Licht. Nun können die Fälle geschlossener (spannungsfreie Pockels-Zelle) und geöffneter Kavität (3,6 kV anliegend an der Pockels-Zelle) unterschieden werden, wie in Abbildung 3.6 dargestellt.

1. GESCHLOSSENE KAVITÄT: Ist die Pockels-Zelle potentialfrei und somit transparent, wird horizontales Licht bei einem Durchlauf durch die $\lambda/4$ Platte um 45° gedreht, zirkulär polarisiert und passiert die transparen-

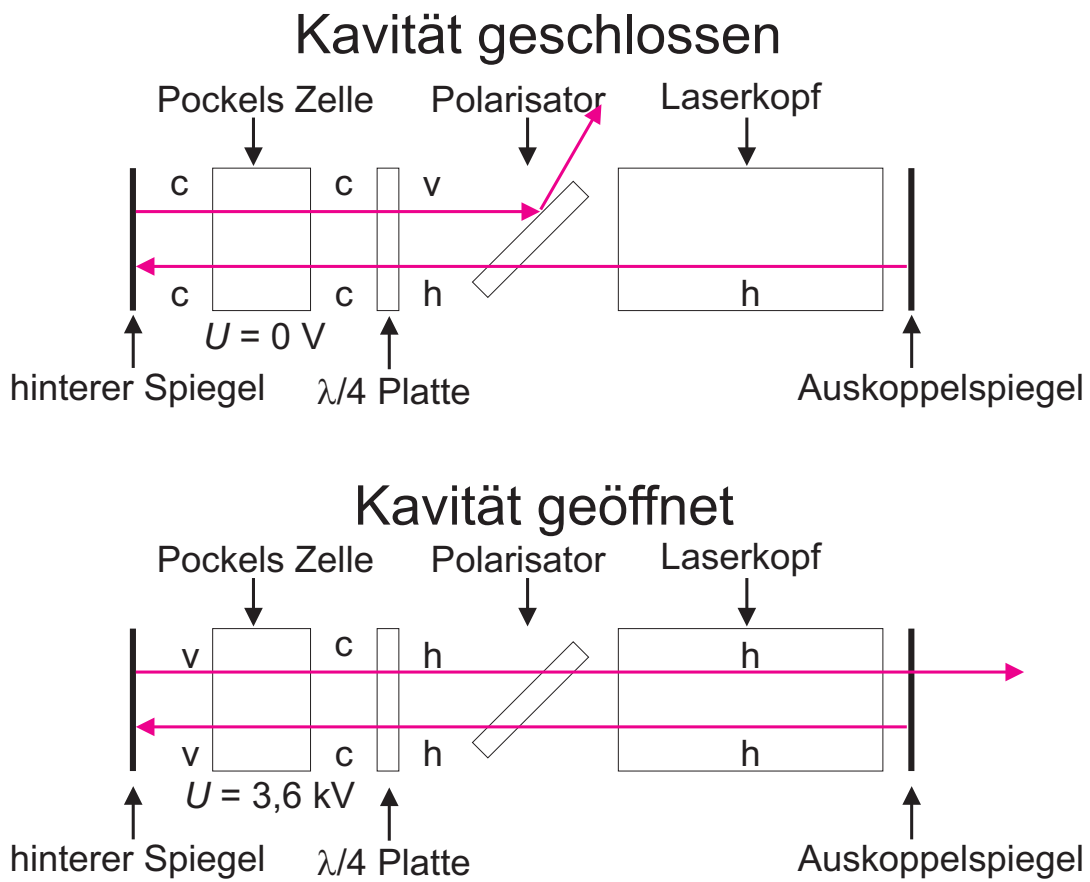


Abbildung 3.6.: Geschlossene Kavität (oben) und geöffnete Kavität (unten). Polarisation: h = horizontal, v = vertikal, c = zirkular.

te Pockels-Zelle. Am hinteren Spiegel findet eine Reflexion statt und es erfolgt ein zweiter Durchgang durch die Pockels-Zelle und die $\lambda/4$ Platte. Dies bewirkt eine weitere 45° Rotation. Insgesamt wird so eine 90° -Drehung erreicht, indem aus horizontal polarisiertem Licht über zirkulär polarisiertes Licht vertikal polarisiertes Licht erzeugt wird. Dieses wird vom Polarisator reflektiert.

2. GEÖFFNETE KAVITÄT: Liegt eine Spannung von 3,6kV an der Pockels-Zelle an, wirkt sie als $\lambda/4$ Platte, die bei zwei Durchläufen eine 90° Rotation verursacht. Zusammen mit der 90° Rotation der statischen $\lambda/4$ Platte ergibt sich eine 180° Rotation. Horizontal polarisiertes Licht wird zunächst zirkulär, dann vertikal polarisiert, um dann wieder zirkulär und schließlich horizontal polarisiert zu werden. Der Polarisator ist für horizontal polarisiertes Licht transparent und die Güte des Resonators ist innerhalb kürzester Zeit gesteigert. So kann eine maximale Besetzungsinversion und damit ein möglichst kurzer, intensiver Laserpuls erzielt werden, besonders, wenn wie in diesem Fall die Gütemodulation mit dem Einsatz eines Seeding-Lasers gekoppelt wird.

Der Grad der Besetzungsinversion ist sensibel von der Verzögerungszeit zwischen dem Triggern der Blitzlichtlampen und der Marx-Bank anhängig. Typischerweise werden für eine maximale Intensität bei externer Triggerung $200\ \mu\text{s}$, also etwas weniger als die Fluoreszenzlebensdauer von $230\ \mu\text{s}$, eingestellt. Laut Spezifikation beträgt der Jitter bei externer Triggerung ca. 1 ns. Als Puls- und Delaygenerator wird ein Stanford Research DG 535 im TTL (Transistor-Transistor-Logik) Modus verwendet.

Die zweite Technik, die zur Erhöhung der Intensität angewendet wird, ist ein dem Oszillator nachgeschalteter Verstärker. Pulsweite, Strahlprofil und spektrale Breite werden durch den Oszillator bestimmt, die Pulsenergie dagegen durch den größervolumigen Verstärker. Der Verstärker ist ebenfalls ein durch Xenon-Blitzlichtlampen gepumpter Nd:YAG-Kristall mit einem etwas größeren Durchmesser als der Kristall im Oszillator. Der Verstärkungsprozess basiert auf der im oberen Laserniveau gespeicherten Energie, die mittels induzierter Emission durch den Puls aus dem Oszillator abgerufen wird. Details zu diesem Prozess sind der Literatur [101] zu entnehmen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich ein Nd:YAG-Laser mit Seeder, Q-Switch und Verstärker aufgrund seiner Schmalbandigkeit, seines Strahlprofils und der hohen Intensität gut zum optischen Pumpen eines OPO/OPA-Systems eignet.

3.2.2.2. OPO/OPA-System

Das horizontal polarisierte Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm aus dem Nd:YAG-Laser wird genutzt, um im LaserVison OPO/OPA-System durchstimmbare Strahlung im IR-Bereich zu generieren. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt. OPO steht dabei für *optischer parametrischer Oszillator* und OPA für *optical parametrical amplifier*. Solche Lasersysteme erlauben es, in durch Farbstofflaser nicht zugänglichen Bereichen durchstimmbare Laserstrahlung zu erzeugen [103, 104]. Die maximal zu verwendende Pumpenergie bei 10 Hz beträgt 550 mJ/Puls. Nach dem Eintritt der 1064 nm-Strahlung in den Laser durch eine Iris trifft der Strahl auf einen Strahlteiler. Dieser leitet 1/3 des Lichtes in Richtung des OPOs und 2/3 in Richtung des OPAs. Der Anteil in Richtung OPO passiert eine verstellbare $\lambda/2$ Platte und wird anschließend in einem KTP (Kalium-Titanyl-Phosphat) Kristall frequenzverdoppelt. Dies ist ein Beispiel für einen nicht linearen optischen Effekt, bei dem aus zwei 1064 nm-Photonen ein 532 nm-Photon entsteht. Durch die Rotation der $\lambda/2$ Platte lässt sich die Intensität der 532 nm-Strahlung variieren. Durch für 532 nm beschichtete Umlenkspiegel und eine Iris gelangt der 532 nm-Strahl zu den beiden OPO Kristallen (ebenfalls KTP), um diese optisch zu pumpen. Durch die selektive Beschichtung wird der bestehende Rest der Fundamentalen (1064 nm) entfernt. Die beiden Kristalle des OPOs befinden sich in einer linearen Kavität und sind auf Steppermotoren montiert. Die Rotation der Kristalle und damit die emittierte Wellenlänge kann mit einem Computer gesteuert werden. Die Rotation der Kristalle verläuft gegenläufig, um den Strahlversatz auszugleichen. Der in den OPOs ablaufende Prozess ist eine Differenzfrequenzerzeugung. Ein 532 nm-Photon zerfällt in zwei Photonen, *Signal* und *Idler*, wobei der gewünschte Teil für die Erzeugung von IR-Strahlung der *Idler* im Bereich von 710–845 nm ist. Der *Idler* hat dabei eine Breite von 3 cm^{-1} mit ungesedetem Pumpstrahl und $0,9 \text{ cm}^{-1}$ mit geseedetem Pumpstrahl [44]. Das so erzeugte Licht verlässt die Kavität durch den Auskoppelspiegel und wird anschließend durch eine $\lambda/2$ Platte

um 90° gedreht.

Dies erlaubt es, im folgenden Schritt die OPA Kristalle (KTA, Kalium-Titanyl-Arsenat) in horizontaler statt in vertikaler Richtung zu rotieren, was sowohl technisch einfacher zu realisieren ist, als auch sicherheitstechnisch den Vorteil bietet, dass Reflektionen an den Kristalloberflächen in der horizontalen Ebene und somit nicht auf Augenhöhe verlaufen. In diesem Teil des Lasers erfolgt eine Verstärkung und Differenzfrequenzmischung vom *Idler* des OPOs und dem nicht frequenzverdoppelten, verzögerten Teil der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers, welcher nach dem ersten Strahlteiler eine verstellbare $\lambda/2$ Platte passiert, die als Abschwächer dient. Der OPA besteht aus vier gleichlangen KTA Kristallen, die gegenläufig rotiert werden, um einen Strahlversatz auszugleichen. KTA wird aufgrund der höheren Transparenz im mittleren-IR-Bereich verwendet. Genau wie im OPO sind auch hier die Kristalle auf Steppermotoren montiert, die durch einen Computer gesteuert gedreht werden können. Hier kann von 1350–5000 nm ($7460\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) durchgestimmt werden. Ein dichroitischer Spiegel entfernt übriges 1064 nm-Licht. Ein separates Brewster-Fenster wird eingesetzt, um entweder das vertikal polarisierte *Idler* oder das horizontal polarisierte *Signal* aus dem Gesamtsignal zu isolieren.

SPEZIFIKATION	WERT	KOMMENTAR
Bereich	710–885 nm und von 1.35–5 μm	
Pumpstrahl	550 mJ bei 1064 nm	horizontal polarisiert
Pulsenergie	12 mJ	1.5–3.5 μm
	4 mJ	4.0 μm
	0.5 mJ	4.9 μm
Repetitionsrate	maximal 10 Hz	

Tabelle 3.3.: Kenndaten des LaserVision OPO/OPA-Lasersystems. Entnommen aus Referenz [44].

Eine detaillierte Beschreibung zur Justage dieses System ist außer in der Betriebsanleitung [44] auch in der Masterarbeit von C. C. Pradzynski [58] zu finden. Die Einkopplung in die Apparatur erfolgt über zwei 1" Goldspiegel, die von 1–5 μm eine Reflexivität von über 97% aufweisen. Mit einer Photodiode kann eine zeitliche Synchronisation von UV/Vis- und IR-Laserpuls erfolgen. Dazu wird Streulicht beider Laser auf die Diode geworfen und das entstehende Signal am Oszilloskop betrachtet. Durch Variation der Triggerung an einem Puls-

3. Experimenteller Aufbau

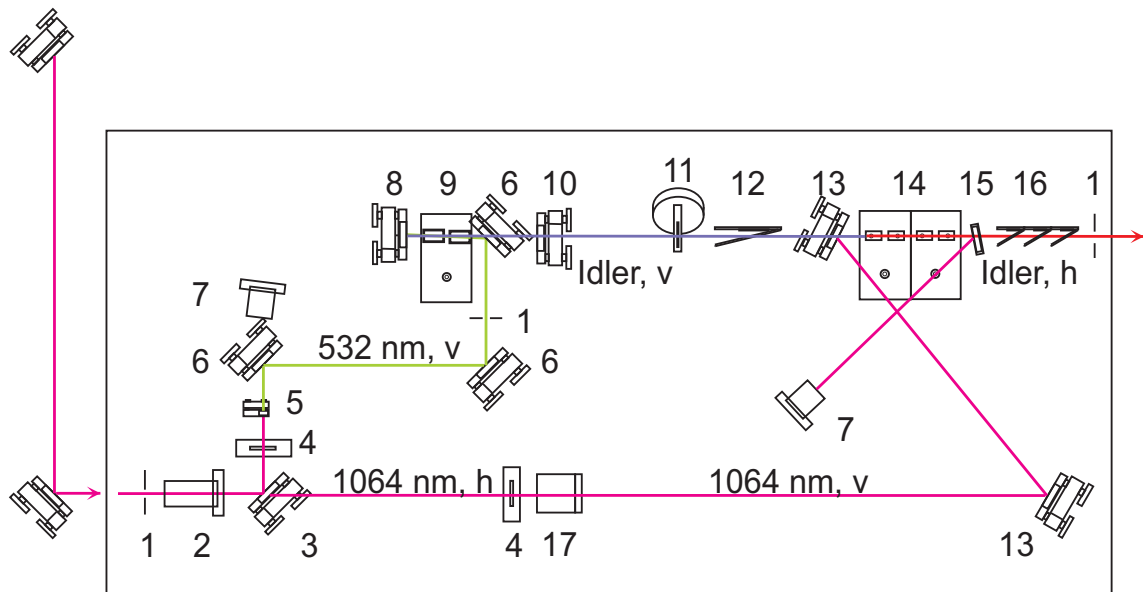


Abbildung 3.7.: Aufbauskinne des LaserVision OPO/OPA-Systems [44], h: horizontal polarisiertes Licht, v: vertikal polarisiertes Licht.

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. Iris | 10. Auskoppelspiegel |
| 2. Teleskop | 11. $\lambda/2$ Platte |
| 3. Strahlteiler (1/3 zu 2/3) | 12. SI Filter |
| 4. einstellbarer $\lambda/2$ Polarisator | 13. Umlenkspiegel 1064 nm |
| 5. Verdopplungskristall | 14. OPA Kristalle |
| 6. Umlenkspiegel 532 nm | 15. Dichroitischer Spiegel |
| 7. Strahlfänger | 16. Brewster-Fenster |
| 8. Hinterer Spiegel | 17. Dünnschicht-Polarisator |
| 9. OPO Kristalle | |

und Delaygenerator (Stanford Research DG 535) können die Signale den einzelnen Lasern zugeordnet und die gewünschte Zeitdifferenz zwischen den Pulsen eingestellt werden.

3.2.2.3. Kalibrierung des IR-Lasersystems

Da keine Geräte zu Wellenlängenmessung zur Verfügung stehen, wurden von M. Nedić in der Arbeitsgruppe Suhm FTIR-Spektren von zwei Polymerfolien mit einem FTIR-Mikroskop aufgenommen, die mit manuell aufgenommenen Spektren des LaserVision IR-Lasers verglichen werden können. Da das FTIR-Mikroskop mit einem *cube corner* Interferometer und einem Helium-Neon-Laser arbeitet, können die in den Spektren angegebenen Wellenzahlen als exakt angenommen werden, besonders im Hinblick auf die mit dem OPO/OPA-Lasersystem zu erreichende Auflösung. Um einen möglichst großen Wellenzahlbereich abzudecken, wurden verschiedene Materialien mit unterschiedlichen charakteristischen Absorptionsbanden als Referenzmaterialien zur Kalibrierung gewählt. Es kommen eine Polystyrolfolie mit einer Dicke von 50 μm der Firma Bruker und eine Polyethylenfolie (PE) aus einem handelsüblichen Verpackungsbeutel zum Einsatz.

Die Polystyrolfolie weist markante Banden zwischen ca. 2990–3120 cm^{-1} und die PE Folie etwa zwischen 3500–3700 cm^{-1} auf, welche zur Auswertung herangezogen werden. Dazu wurde in den interessierenden Bereichen in aufsteigender Reihenfolge in 5 cm^{-1} Schritten die Laserenergie mit einem QE25 Energiemesskopf der Firma GENTEC zunächst für die I_0 Messung ohne und dann für die Messung der Intensität I mit in den Strahlengang gehaltener Folie gemessen. Zusätzlich wurde eine Messung von der höchsten gemessenen Wellenzahl in absteigender Reihenfolge wieder in 5 cm^{-1} Schritten, jedoch um 3 cm^{-1} versetzt durchgeführt. Diese Messungen wurden im Februar und März 2011 durchgeführt. Nach etwa einem Jahr (Februar 2012) wurden von denselben Proben erneut Infrarotspektren im oben angegebenen Bereich mit 5 cm^{-1} Schrittweite aufgenommen. Aus diesen Intensitätsmessungen lässt sich nach folgender Formel die dekadische Absorbanz A berechnen:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.4)$$

(A : dekadische Absorbanz; I_0 : IR-Intensität ohne Folie; I : IR-Intensität mit

Folie)

Die FTIR-Spektren (getrichelte Linie) und die aus den Messungen erhaltenen Absorbanzen (skaliert auf das FTIR-Spektrum) sind in den Abbildungen 3.8 und 3.9 dargestellt. In den unteren Teilen der Abbildungen wurden die mit dem OPO/OPA-System gemessenen Spektren linear um 12 cm^{-1} in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben, was im Rahmen der Auflösung und Schrittweite zu einer akzeptablen Übereinstimmung mit den FTIR-Spektren führt. In allen folgenden IR-Spektren wurde die Wellenzahl um 12 cm^{-1} verschoben.

Die Übereinstimmung im CH Streckbereich der in Kapitel 5.2 präsentierten IR-Spektren von Natrium-dotierten Methanolclustern mit den kürzlich von Han et al. [105] zugeordneten Banden im CH Streckbereich von reinen Methanolclustern im selben Größenbereich lassen diese lineare Korrektur angemessen erscheinen. Andere Arbeitsgruppen [15], die auch mit dem LaserVison-Lasersystem arbeiten, benutzen das atmosphärisch vorhandene Wasser mit seinen charakteristischen Absorptionsbanden im OH Streckbereich, um eine Referenzfrequenz zu erhalten. Dazu wird ein photoakustisches Mikrophon in der Nähe des Strahlenganges platziert und das vernehmbare Geräusch beim Anregen des Wassers registriert. Diese Technik kann auch mit Methan im Bereich von $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ angewendet werden [106].

Ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Kalibrierung findet sich beim Vergleich von Schwingungsspektren Phenol-dotierter Wassercluster [52], die eine gute Übereinstimmung mit unseren IR-Messungen Natrium-dotierter Wassercluster zeigen und bei denen insbesondere die scharfe Bande der freien OH Streckschwingung an derselben Position ist [52]. Der Vergleich wird in Abbildung 5.58 auf Seite 174 dargestellt.

3.3. Detektion, Datenaufzeichnung und -verarbeitung

3.3.1. Detektor

Als Detektor im Massenspektrometer kommt eine Vielkanalplatte (*multi channel plate*, MCP) mit einem Durchmesser von 25 mm der Firma El-Mul

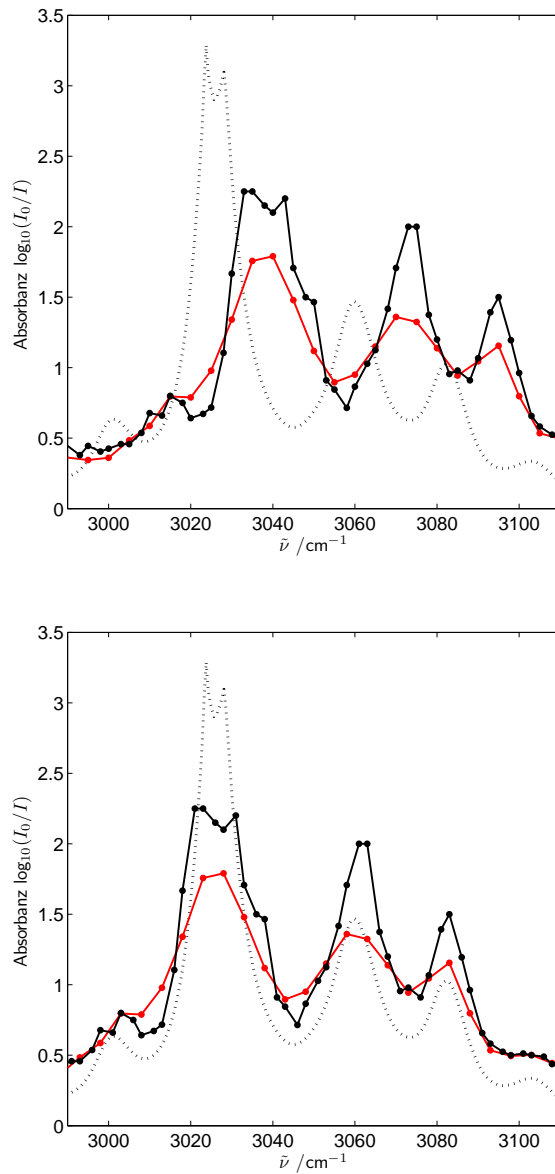


Abbildung 3.8.: Oben: Direkter Vergleich zwischen einem FTIR-Spektrum (gepunktete Linie) und den mit dem IR-Laser aufgenommenen Spektren (schwarz: 2011, rot: 2012) einer Polystyrolfolie. Unten: Nach Verschieben der Messwerte um 12 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen.

3. Experimenteller Aufbau

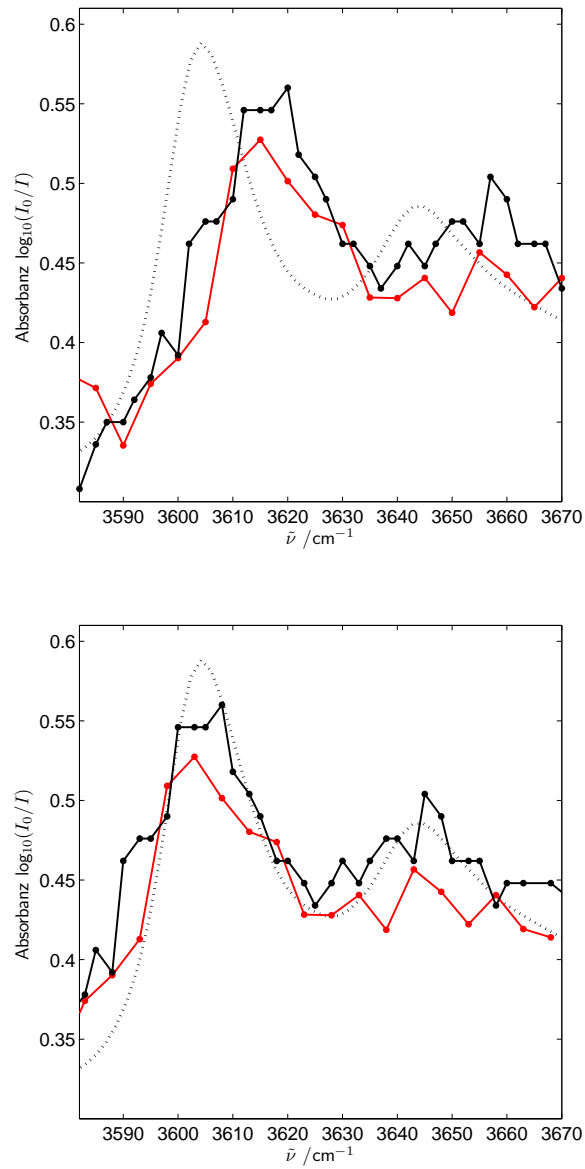


Abbildung 3.9.: Oben: Direkter Vergleich zwischen einem FTIR-Spektrum (gepunktete Linie) und den mit dem IR-Laser aufgenommenen Spektren (schwarz: 2011, rot: 2012) einer Polyethylenfolie. Unten: Nach Verschieben der Messwerte um 12 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen.

(Double MCP 25; B025VA) zum Einsatz. Das Funktionsprinzip der Multi Channel Plate ist, die kinetische Energie der auf den Detektor auftreffenden Teilchen in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Der hier verwendete *Chevron* Typ besteht aus zwei Vielkanalplatten, die übereinander liegen und bei denen die Kanäle gewinkelt aufeinander treffen. Die von der ersten Platte emittierten Elektronen starten die Verstärkungskaskade in der zweiten Platte. So kann bei gleichbleibender, angelegter Spannung im Vergleich zu nur einer Platte eine deutlich höhere Verstärkung erzielt werden [68]. Die maximal zulässige Spannung, die an diesen Detektor angelegt werden darf, beträgt 2 kV. Je nach zu erwartender Ionenausbeute ist die Spannung anzupassen. Werden schwache Signale erwartet, wird der Detektor routinemäßig mit 1,9 kV betrieben. Um die Lebensdauer der MCP zu erhöhen, wird bewusst auf die Ausnutzung der maximalen Verstärkung bei 2 kV verzichtet und diese nur für Testmessungen verwendet. Bei Spektren, die mit hoher Photonenenergie (z.B. bei 308 nm) aufgenommen werden, wird die Spannung auf 1,6–1,75 kV reduziert. Um auch große Cluster mit geringerer Geschwindigkeit mit hoher Empfindlichkeit detektieren zu können, werden diese durch ein Gitter fragmentiert und nachbeschleunigt. Dieses Verfahren ist notwendig, da das Herausschlagen der Elektronen im MCP nur von der Geschwindigkeit abhängt und nicht von der kinetischen Energie der Teilchen [107].

3.3.2. Datenaufzeichnung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Vielkanalzähler (MCS, *multi channel scaler*) Turbo-MCS der Firma EG&G Ortec durch eine neue Zählerkarte ersetzt. Die neue Zählerkarte ist das Modell P7887 der Firma FAST ComTec GmbH [108]. Die erwarteten Vorteile gegenüber dem alten System sind zum einen die Umstellung auf ein Windows basiertes System mit modernem Computer bei dem lediglich ein PCI-Steckplatz benötigt wird. Beim Ausfall des Messrechners könnte also schnell und kostengünstig Ersatz beschafft werden. Zum anderen verfügt diese Karte über eine für das IR-Experiment einsetzbare Funktion, die Spektren in einem TAG-Modus (engl. *to tag* bezeichnet: auszeichnen, markieren) aufnehmen kann. In diesem Modus können Spektren gekennzeichnet und getrennt gespeichert und ausgewertet werden. Geplant war, das Ionisationslasersystem mit 20 Hz zu betreiben, während das IR-Lasersystem weiter mit

10 Hz verwendet wird. So könnte simultan ein reines UV/Vis-Spektrum und ein IR/(UV/Vis)-Spektrum aufgenommen werden. Damit ließe sich die Messzeit reduzieren und es ist zu erwarten, dass das Rauschen aufgrund des direkten „Schuss zu Schuss“ Vergleichs deutlich reduziert werden würde. Da der Excimer-Laser bei 20 Hz aber nicht mehr zeitlich stabil läuft, lässt sich kein fester Zeitversatz zwischen UV- und IR-Strahlung einstellen. Aus diesem Grund wurde dieser Messmodus nach einer Testphase nicht weiter verwendet. Ein Austausch des Thyratrons im Excimer-Laser oder aber der Einsatz eines Festkörperlaseres könnte für eine stabilere Funktion sorgen und diese Messmethode wieder anwendbar machen. Die maximale Auflösung der P7887-Karte beträgt 250 ps [108]. Da eine solch hohe Auflösung im vorhandenen Experiment nicht benötigt wird und um die Datenmenge zu reduzieren, werden 32 Kanäle (entspricht 8 ns) oder 64 Kanäle (entspricht 16 ns) zusammengefasst. Im Vergleich zur bisher verwendeten Turbo-MCS Karte, mit der mit einer Auflösung von 20 ns gemessen wurde, erhöht sich die zeitliche Auflösung so geringfügig. Die Triggerung der P7887-Messkarte und damit das Startsignal für ein Massenspektrum wird durch das Auftreffen von Streulicht des Ionisationslasers auf eine schnelle Photodiode vorgenommen.

Im Laborjournal werden vor dem Messbeginn neben Datum und anwesenden Personen die Messbedingungen aufgezeichnet. Dazu werden die eingestellte Wellenlänge des Ionisationslasers, die Temperaturen von Ofen und Düse und oberem und unterem Teil der Natrium Pick-up Zelle, der Druck des Trägergases, die verwendete Düse und die verwendete Messsubstanz vermerkt. Die P7887-Software kann so eingestellt werden, dass beim Erreichen der zuvor im Menü *Range Preset* vorgegebenen *Starts* die aufgenommenen Daten automatisch gespeichert werden. Dazu sind im Menüpunkt *Options Data* die Optionen *Save at Halt* und *auto incr.* zu wählen. Die *auto incr.* Option sorgt dafür, dass beim Schreiben der Dateien automatisch der Zähler um eins erhöht wird. Der Dateiname setzt sich aus dem Datum in invertierter Reihenfolge, einem *a* als Trennzeichen und einer dreistelligen Nummer zusammen. Im Laborjournal werden zu jeder Messung der Dateiname, Laserenergie als Spannung am UV/Vis Energiemesskopf, ob mit oder ohne IR-Strahlung gemessen wurde und im Fall einer IR-Messung auch die Wellenzahl und Spannung am IR-Laserenergiemesskopf festgehalten. Zur einfachen Vergleichbarkeit werden die ROI (*region of interest*) Summe, das

heißt das Integral über die Intensität in einem selbst festgelegten Intervall, deren Intervallgrenzen und die Gesamtsumme ebenfalls notiert. So ist eine schnell vergleichbare Größe vorhanden, anhand derer sich Probleme wie eine zugesetzte Düse, der Zusammenbruch der Expansion, das Leerlaufen des Ofens und Ähnliches feststellen lassen.

Es werden zwei Dateien angelegt. Eine davon ist eine Datei mit der Endung *.asc*. In dieser Datei ist nur eine Spalte vorhanden, in der die Zählrate angegeben wird. Die zugehörige Flugzeit kann anhand der Kanalnummer und den in der zweiten gespeicherten Datei mit der Endung *.887* angegebenen Zeitschritten und der Zeiteinheit berechnet werden. In der *.887* Datei sind weiterhin die Uhrzeit der Messung, die reale Messzeit, die Anzahl der Kanäle, Sweeps und Starts, der Dateiname der *.asc* Datei, elf Kommentarzeilen, die Gesamtzählrate, die ROI-Zählrate und weitere Angaben gespeichert.

Im Laufe dieser Arbeit hat es sich als sinnvoll erwiesen, pro Messtag ein IR-Spektrum aufzunehmen, da so besser gewährleistet ist, dass mit identischen Bedingungen gemessen wird, bzw. dies schneller überprüft werden kann. Nach drei Spektren mit IR-Bestrahlung wird eines mit blockiertem IR-Strahl als Referenz aufgenommen. So können Veränderungen der Größenverteilung und Ionenausbeuten schnell erkannt werden. In diesem Messmodus und einer Schrittweite von 10 cm^{-1} kann pro Tag ein IR-Spektrum im OH-Streckbereich der gesamten Clustergrößenverteilung aufgenommen werden.

3.3.3. Datenverarbeitung

Mit der bisher verwendeten Zählerkarte Turbo-MCS wurden die Rohdaten in einem *.mcs* Dateiformat als Binärdatei gespeichert. Für eine weitere Verarbeitung und Auswertung mussten die Dateien entweder, wie von Dauster [30] erstellt und verwendet, mit einem Skript in Labview [109] eingelesen und in ASCII Dateien umgewandelt werden, oder es mußte aber mit einer neueren Version der Software MCS-32 jede einzelne Datei per Hand in eine ASCII Datei umgewandelt werden.

Besonders beim Doppelresonanzexperiment werden viele Dateien erstellt. Bei einem kompletten Scan von $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ mit 10 cm^{-1} Schrittweite und einem Massenspektrum ausschließlich mit UV-Bestrahlung nach drei kombinierten (IR)/(UV/Vis)-Spektren ergibt sich inklusive einiger Testmessungen eine

Größenordnung von ca. 150 Spektren und folglich auch 150 auszuwertende Dateien pro Messtag. ASCII Dateien werden mittels eines Matlab-Skriptes [A.1](#) weiter verarbeitet, welches im Anhang zu finden ist [110]. In diesem Skript werden alle *.asc* Dateien des Ordners, in dem man sich befindet eingelesen. Da auf 1000 Starts und die Laserenergie des UV/Vis-Lasers normiert wird, müssen diese Angaben im Skript angegeben werden. Weiter müssen die Intervalle für die Integration eingetragen werden. Dazu werden einige Spektren mit der P7887 Software geöffnet und passende Intervalle gewählt. So ist auch eine Auswertung von Fragmenten mit anderer Flugzeit als der des Mutterpeaks möglich. In einer *for* Schleife werden Zählraten in den normierten Intervallen summiert und in einer Matrix gespeichert. Eine weitere Auswertung erfolgt in einem Tabellenkalkulationsprogramm. Dort werden die integrierten Signale den zugehörigen Wellenzahlen zugeordnet und die in Abschnitt [3.2.2.3](#) vorgestellte Kalibrierung berücksichtigt. Um ein relatives Signal zu erhalten, bei dem leichte Veränderungen in der Expansion ausgeglichen werden können, wird das integrierte Signal durch den Mittelwert der umgebenden Signale, die nur mit UV Bestrahlung aufgenommen wurden, welche als Referenzspektren dienen, geteilt. Tritt durch den IR-Effekt eine Signalverstärkung auf, werden Werte größer eins erhalten. Dementsprechend werden bei einer IR-induzierten Entvölkerung Signale kleiner eins erhalten. Da es sich bei diesem IR-Spektrum um eine Einzelmessungen handelt, wird eine Glättung vorgenommen. Dazu wird ein gewichteter Mittelwert mit den umgebenden, relativen Signalen gebildet. Als Gewichtungsfaktor wird 0,5 für die benachbarten und 1,0 für das betrachtete Signal verwendet. Diese Werte werden in den IR-Spektren in den folgenden Kapiteln als Punkte dargestellt. Die Linien in den IR-Spektren entsprechen einer dreifachen Glättung.

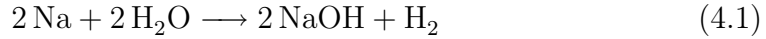
4. Ergebnisse I: Photoionisation von Natrium-dotierten Wasserclustern – Eine zweite Isomerklasse

Für neutrale, Alkalimetall-dotierte Wassercluster, die als Modellsysteme für Elektronenübertragung und -solvatation angesehen werden können, wurden größenabhängige IPs gemessen [28]. Während bei $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ das Ionisationspotential kontinuierlich, aber mit einigen Plateaus, mit steigender Clustergröße abnimmt [28, 34], ist für Natrium-dotierte Wassercluster lediglich ein Abfall bis $n = 4$ festgestellt worden [28]. Wird von großen Clustern zum Volumenkörper extrapoliert, werden in beiden Fällen IPs in der Nähe der Werte des Volumenkörpers erhalten. Für alle bisher untersuchten $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit $n \geq 4$ wurde das Ionisationspotential mit ca. 3,17 eV angegeben, wie in Tabelle 4.1 und Abbildung 4.1 dargestellt. Wird statt Natrium mit anderen Alkalimetallen wie Caesium [111] oder Lithium [112] einfach dotiert, wird ein sehr ähnliches Verhalten mit einem konstanten IP von 3,1–3,2 eV bereits bei kleinen Clustern beobachtet. Selbst ein Wechsel des Lösungsmittels zu Methanol [30] oder Ethanol [31] ändert nichts am dem konstanten IP von 3,1–3,2 eV für Cluster ab $n = 6$.

Zu neutralen, Natrium-dotierten Clustern existiert eine Vielzahl an theoretischen Studien [81, 113–118]. Neben größenselektiven Untersuchungen an Clustern wurde die Hydrolyse von Natriumatomen auf Eisfilmen untersucht [119].

Wer in Anbetracht der stark exothermen Reaktion von Wasser mit Natrium im makroskopischen Maßstab eine Reaktion von einfach Natrium-dotierten Wasserclustern nach Gleichung 4.1 erwartet, wird enttäuscht werden. In einer

Studie von Buck und Steinbach [33] wurde anhand von Massenspektrometrie nachgewiesen, dass mindestens eine Natrium-Doppeldotierung mit multiplen Stößen vorliegen muss, damit es im Rahmen des Experimentes zu einer nachweisbaren Reaktion mit Natriumhydroxidbildung kommen kann.



n	IP / eV
0	5,139
1	4,38
2	3,80
3	3,48
4–20	3,17–3,20

Tabelle 4.1.: Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern aus den Referenzen [25, 28].

Größenselektive Infrarotspektren von Natrium-dotierten Wasserclustern wurden von Buck und Mitarbeitern in einem Signalverstärkungsmodus aufgenommen [47, 48]. Die UV/Vis-Wellenlänge wurde dabei knapp unter das ab $n = 4$ konstante IP von 3,17 eV auf eine Wellenlänge von 400 nm (3,10 eV) gestellt. Für einzelne Größen $n=15, 35$ und 55 ± 5 und $n = 8, 10, 16$ und 20 wurden IR-Spektren im OH Streckbereich aufgenommen und publiziert. Der Mechanismus wurde als Doppelresonanz beschrieben, bei dem die Kombination von IR- und UV/Vis-Photonenenergien das IP überschreitet und es somit bei IR-Absorption zu einer erhöhten Ionenausbeute im Massenspektrum kommt.

4.1. Experimentelle Untersuchungen

In der ersten Phase dieser Arbeit wurde als Vorbereitung für die IR-Untersuchung eine weitere Charakterisierung Natrium-dotierter Wassercluster in einer Photoionisationsstudie vorgenommen. Nach einer Idee von Prof. U. Buck wurden Photoionisationsspektren von großen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern aufgenommen. Dabei wurde ähnlich vorgegangen wie bereits bei Natrium-dotiertem Methanol [30] und Ethanol [31], jedoch wurde der Messbereich zu geringen Photonenergien ausgedehnt. Die experimentelle Arbeit für diesen Teil wurde in

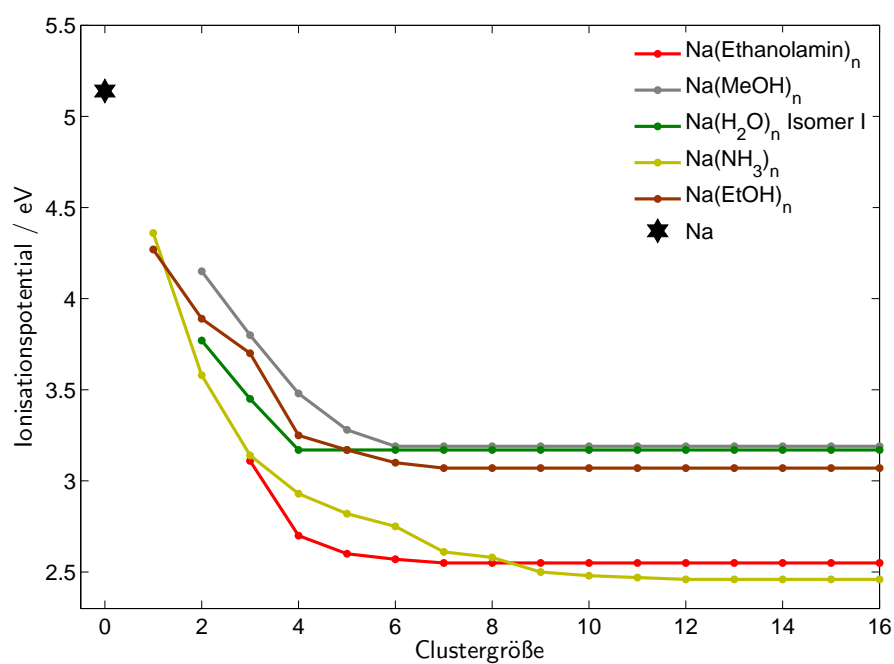


Abbildung 4.1.: Größenabhängige Ionisationspotentiale einfach Natrium-dotierter Cluster von Ethanolamin [59], Methanol [30], Wasser [25, 28], Ammoniak [29] und Ethanol [31].

Zusammenarbeit mit Y. Schieweck [60] und Dr. I. Dauster durchgeführt. Zur Photoionisation wurde ein Farbstofflaser (Lambda Physik LPD3002) verwendet, der von einem gepulsten Excimer-Laser mit 10 Hz bei 308 nm gepumpt wurde (Lambda Physik LPX200i). Es wurden in 2 nm-Schritten von 360 bis 480 nm Massenspektren aufgenommen. Die dabei verwendeten Laserfarbstoffe sind in Tabelle 3.2 angegeben. Um eine Verteilung zu erzeugen, bei der sowohl kleine Cluster $n \leq 10$, als auch Cluster bestehend aus bis zu mehreren hundert Monomeren gebildet werden, wurde ohne Trägergas und mit hohen Temperaturen von 433 K (160 °C) im Ofen und 443 K (170 °C) an der Düse durch eine konische Düse mit 63 μm Durchmesser und 20° Öffnungswinkel bei 2 mm Dicke expandiert. Im Temperaturbereich von 379–573 K lässt sich der Dampfdruck von Wasser durch die Antoine-Gleichung mit folgenden Parametern berechnen (Quelle: NIST Datenbank [120]):

$$\log_{10}(p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{bar}) = 3,55959 - \frac{643,748}{(T/\text{K} - 198,043)} \quad (4.2)$$

Dabei ist p der Dampfdruck in bar und T die Temperatur in K. Daraus ergibt sich bei den oben angegebenen Bedingungen ein Dampfdruck von Wasser von ca. 6,6 bar. Die Pick-up Zelle wurde auf 217 °C (490 K) geheizt. Dies sind gute Bedingungen für eine Natrium-Einfachdotierung. In Abbildung 4.2 werden Massenspektren bei 370 nm (3,35 eV) und 440 nm (2,82 eV) gezeigt. Für jede Wellenlänge wurden je nach Intensität 5000 bis 50000 Einzelmassenspektren summiert. Um gerade bei geringen Photonenenergien ausreichende Signale zu erhalten, wurde eine Detektorspannung von 1,9 kV verwendet, was nahe an der maximal zulässigen Spannung von 2,0 kV liegt.

Es wurde auf 1 mV Laserenergie am Messkopf und 10000 Laserschüsse normiert. Das Spektrum bei 440 nm wurde mit einem Faktor von 15 skaliert, um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Massenspektrum bei 370 nm zu erhalten. Neben der Tatsache, dass so weit unterhalb des von Hertel et al. [28] angegebenen Ionisationspotentials von 3,17 eV ($n = 4-20$) überhaupt Massenspektren mit einer Auflösung der einzelnen Cluster aufgenommen werden können, überrascht die Ähnlichkeit der Verteilungen. Wird bei Natrium-Mikrolösungen in Wasser das IP ab $n = 4$ als konstant angenommen, sollte die Größenverteilungen für alle Cluster, die größer als $n = 4$ sind, identisch sein. Eine Ausnahme stellen hohe Ionisationsenergien dar, bei denen es zu einer

Fragmentierung mit größenabhängiger Effizienz kommen könnte. Bis auf den Größenbereich $n \leq 10$, der wie in Abbildung 4.3 dargestellt, beim mit 440 nm aufgenommenem Spektrum eine deutlich geringere Intensität aufweist, zeigen die Spektren eine hohe Übereinstimmung in Bezug auf die Größenverteilung.

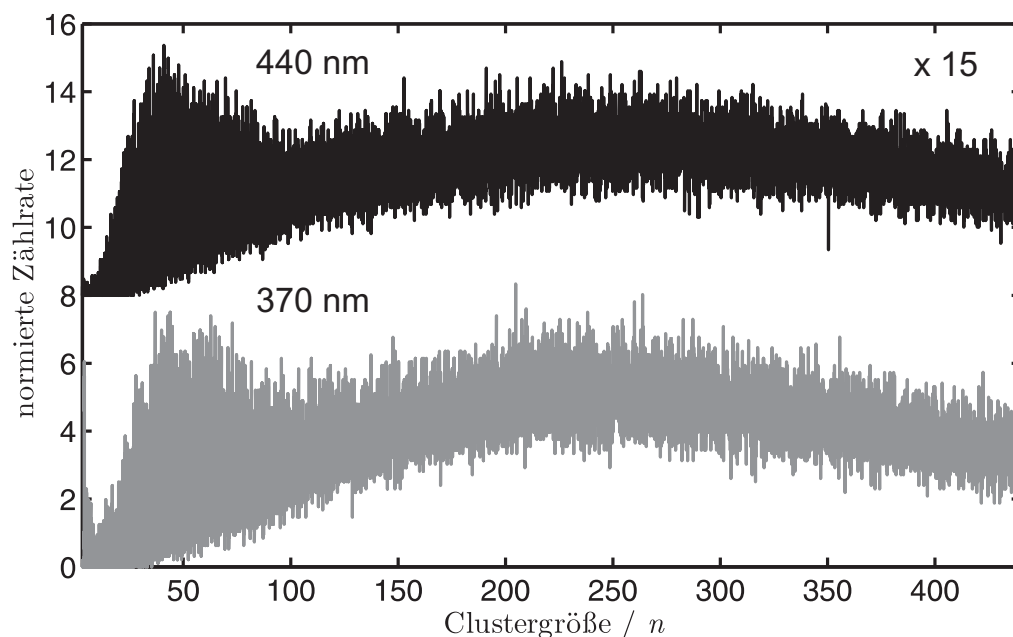


Abbildung 4.2.: Massenspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ Clustern bei 370 nm und 440 nm.

Zur Bestimmung von IPs von Clustern können verschiedene Auswertungsmethoden eingesetzt werden. Bei der Methode des steilsten Gradienten werden die Massenspektren auf Laserenergie und Anzahl der Laserpulse normiert und einzelne Peaks (bei großen Clustern Bereiche) integriert. Die integrierte Zählrate der einzelnen Größen oder Bereiche wird gegen die Photonenenergie aufgetragen und der steilste Anstieg auf die X-Achse extrapoliert [31, 92, 121]. Der Schnittpunkt mit der X-Achse wird als Ionisationspotential bestimmt.

Eine andere Methode ist die Watanabe-Methode, bei der die integrierten Zählraten logarithmiert und gegen die Photonenenergie aufgetragen werden. Der erste Punkt, an dem die Steigung abfällt, entspricht bei dieser Methode dem IP [29–31, 122, 123]. Zum Signal im Massenspektrum können verschiedene Isomerklassen beitragen, die unterschiedliche IPs haben. Liegt eine Koexistenz verschiedener Isomerklassen vor, haben bei geringer Photonenenergie die Isomere

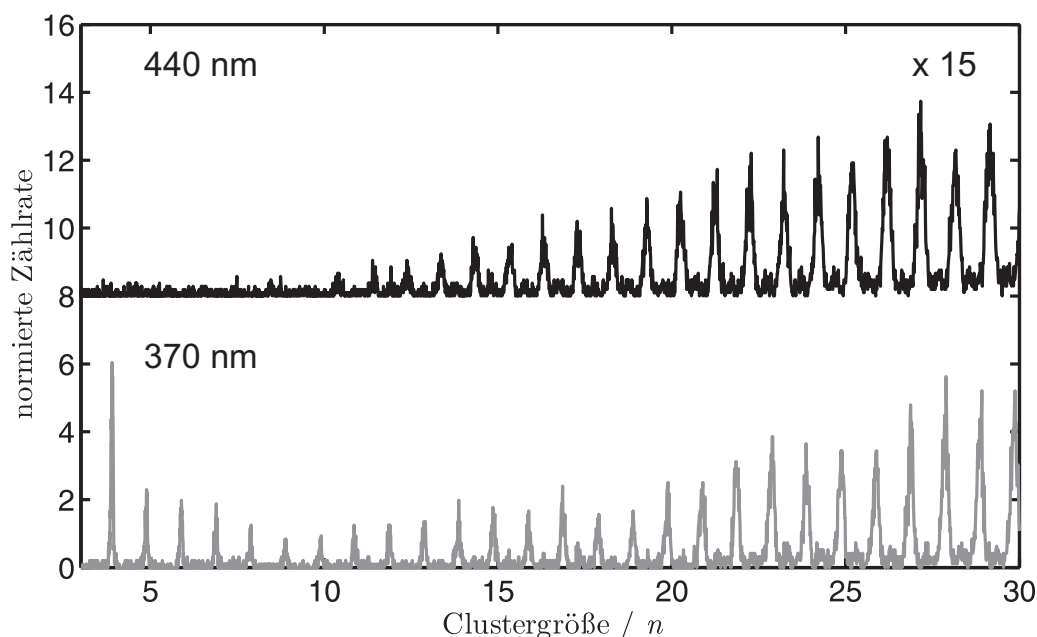


Abbildung 4.3.: Detailansicht der Massenpektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ Clustern bei 370 nm und 440 nm.

mit geringerem IP einen höheren Einfluss. Mit steigender Photonenenergie wird das IP der Isomere mit höherem IP erreicht, was sich in einer Zunahme der Ionenausbeute bemerkbar macht. Außerdem können die Isomere mit geringerem IP bei höheren Ionisationsenergien bereits im Bereich der Sättigung liegen. Bei der Bestimmung der IPs nach den oben beschriebenen Methoden kann es durchaus zu Abweichungen kommen. Für das Natrium-Ethanol-System liegen die mit der Watanabe-Methode bestimmten IPs ca. 0,1 eV über denen mit der Methode des steilsten Gradienten bestimmten [31].

In den Abbildungen 4.4 und 4.5 werden Auftragungen zur Bestimmung der IPs für $n=4$ und einen großen Bereich von $n=45-450$ nach der Methode des steilsten Gradienten gezeigt. Dazu werden die normierten Ionenausbeuten gegen die Photonenenergie E in eV aufgetragen. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, zeigt sich ein Anstieg der Ionenausbeuten für $n=4$ ab ca. 3,15 eV und eine Extrapolation des steilsten Gradienten auf die X-Achse ergibt ein IP von ca. 3,27 eV. Dies ist in etwa in Übereinstimmung mit dem zuvor berichteten Wert von 3,17 eV. Für die größeren Cluster, die bereits in den Massenspektren ein anderes Verhalten zeigen, ließ sich bei der Extrapolation des steilsten Anstiegs

(Abbildung 4.5) auf die X-Achse ein Wert von 3,20 eV bestimmen. Auch dies ist in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Werten für die Clustergrößen von $n = 4$ –20. Der Wert von ca. 3,2 eV konnte somit auch für größere Cluster bis ca. $n = 450$ bestätigt werden. Im Gegensatz zu den kleinen Clustern $n \leq 10$ ist hier auch schon eine signifikante Ionenausbeute bei unter 3 eV Ionisationsenergie festzustellen. Wird der Bereich von 2,5 bis 3,2 eV getrennt aufgetragen und die Y-Achse entsprechend der normierten Ionenausbeute skaliert, kann eine erneute Auswertung erfolgen (rechter Teil in Abbildung 4.5) und es wird für diesen Bereich ein deutlich geringeres IP von ca. 2,82 eV ermittelt. Dieses IP wird einer leichter zu ionisierenden Isomerklasse II zugeordnet, die in bisherigen Arbeiten nicht berücksichtigt wurde, was aufgrund der geringen Empfindlichkeit der Messungen von Hertel et al. [28] auch nicht verwunderlich ist. Bereits bei 399 nm konnten dort keine einzelnen Cluster mehr aufgelöst werden, was in der vorliegenden Arbeit selbst bei 440 nm noch möglich ist (siehe Abbildung 4.3).

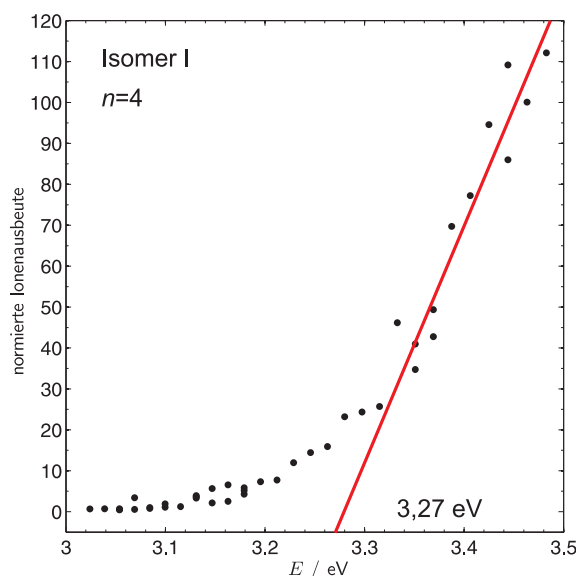


Abbildung 4.4.: Bestimmung des Ionisationspotentials von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ nach der Methode des steilsten Gradienten.

Für $n = 4$ und $n = 45$ –450 (Isomer II) wurde auch die Watanabe-Methode zur Bestimmung des Ionisationspotentials verwendet, wie in Abbildung 4.6 gezeigt. Dazu wurde die normierte Zählrate logarithmiert und gegen die Photonenergie aufgetragen. Die mit dieser Methode bestimmten IPs liegen mit 3,24 eV für das Natrium-dotierte Tetramer und 2,81 eV für die Cluster aus 45–450 Monome-

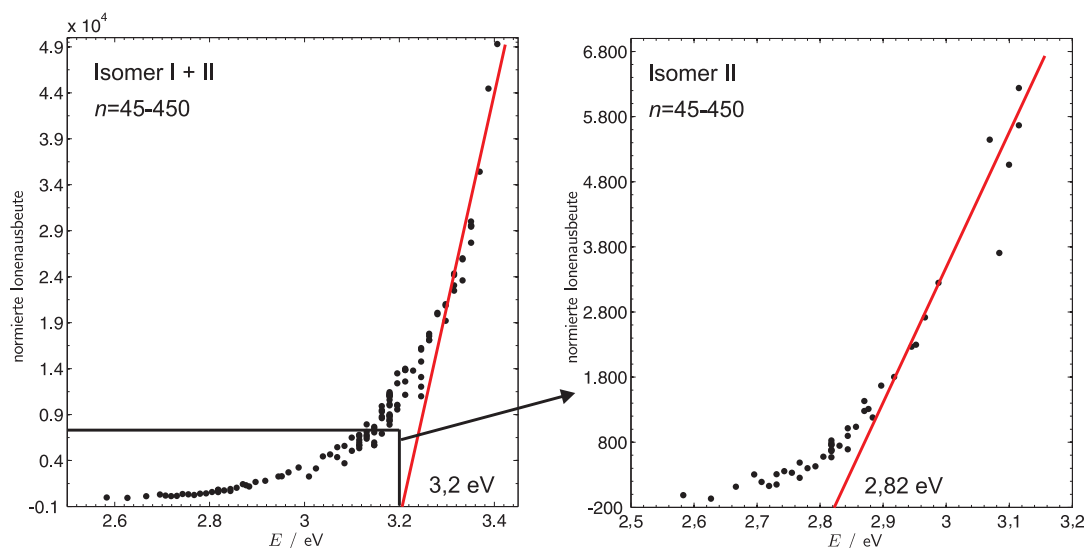


Abbildung 4.5.: Bestimmung des Ionisationspotentials von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{45-450}$ nach der Methode des steilsten Gradienten.

ren nahe an denen mit der Methode des steilsten Gradienten in den Abbildungen 4.4 und 4.5 bestimmten Werten von 3,27 eV und 2,82 eV. Für große Cluster von Isomer I konnte in der Watanabeauftragung keine eindeutige Änderung der Steigung zugeordnet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass sich die Ionenausbeute hier aus den Einzelausbeuten der Isomerklassen I und II zusammensetzt und Isomer II in diesem Bereich auch noch Zunahmen hat. Zusätzlich können noch weitere Klassen, die bei der Einteilung in nur zwei verschiedene Klassen nicht aufgelöst werden können, zum Signal beitragen.

Mit Hilfe der unterschiedlichen Ionisationspotentiale von Isomer I und II lassen sich die Massenspektren in den Abbildungen 4.2 und 4.3 erklären. Bei 440 nm wird ausschließlich Isomer II ionisiert, was sich in der Abwesenheit kleiner Cluster bemerkbar macht. Bei 370 nm werden beide Isomere ionisiert, wobei Isomer I dominiert.

4.2. Theoretische Untersuchungen

Neben diesem experimentellen Befund wurde in einer Kooperation mit Dr. P. Slaviček und M. Ončák vom Institute of Chemical Technology Prague in der Tschechischen Republik eine theoretische Untersuchung Natrium-dotierter

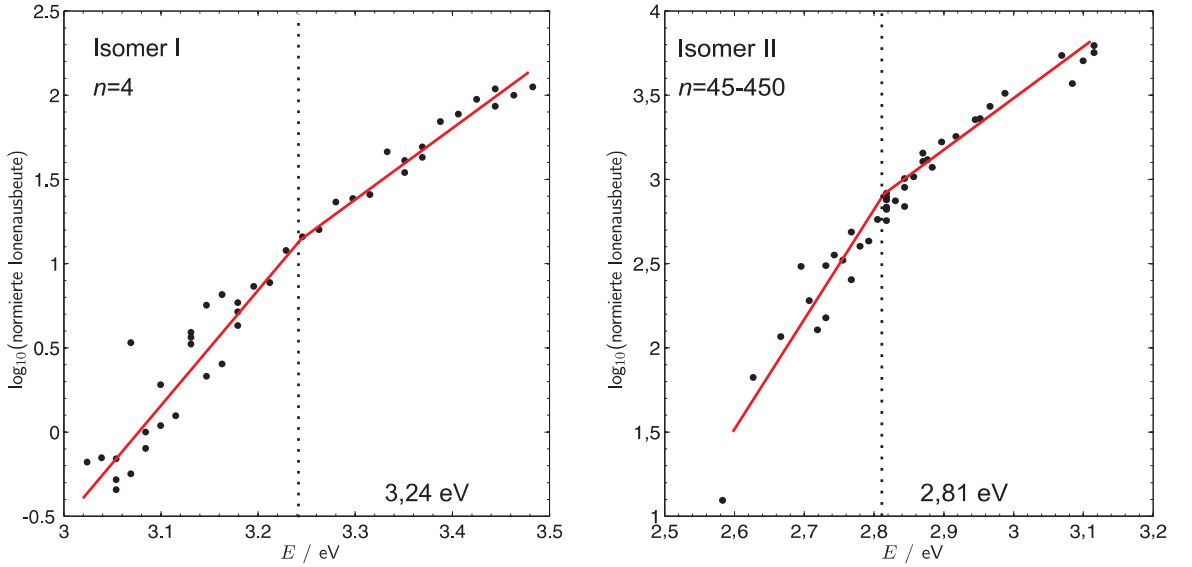


Abbildung 4.6.: Bestimmung der Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{45-450}$ nach der Watanabe-Methode.

Wassercluster der Größen $n = 1-4, 7$ und 15 durchgeführt. Es wurde ein kombiniertes molekulardynamisch(MD)-quantenchemisches Rechenverfahren verwendet, um Photoionisationsspektren zu generieren, die in Abbildung 4.7 gezeigt werden. Details zum Rechenverfahren sind der Veröffentlichung zu entnehmen [92].

Neben den Energien und Ionisationsspektren wurden für die verschiedenen Geometrien die $\text{Na}^+ \text{-} e^-$ Distanz und der Gyrationradius r_g berechnet. Für die Berechnung des Gyrationradius wird die Spindichte des Elektrons nach folgender Formel integriert:

$$r_g = \sqrt{\int \rho(x)(x - x_{el})^2 dx / \int \rho(x) dx} \quad (4.3)$$

Wobei x_{el} der Massenschwerpunkt und $\rho(x)$ die Spindichteverteilung des Natrium 3s-Elektrons ist. Diese Größe ist ein Maß für die Lokalisation der Elektronendichte.

Für $n = 15$ wurden zwei verschiedene Isomerklassen mit unterschiedlichen IPs gefunden, die sich durch die Position des Natriums unterscheiden. Ist das Natrium nahe der Oberfläche des Clusters, so beträgt das IP ca. 3,1 eV. Ist

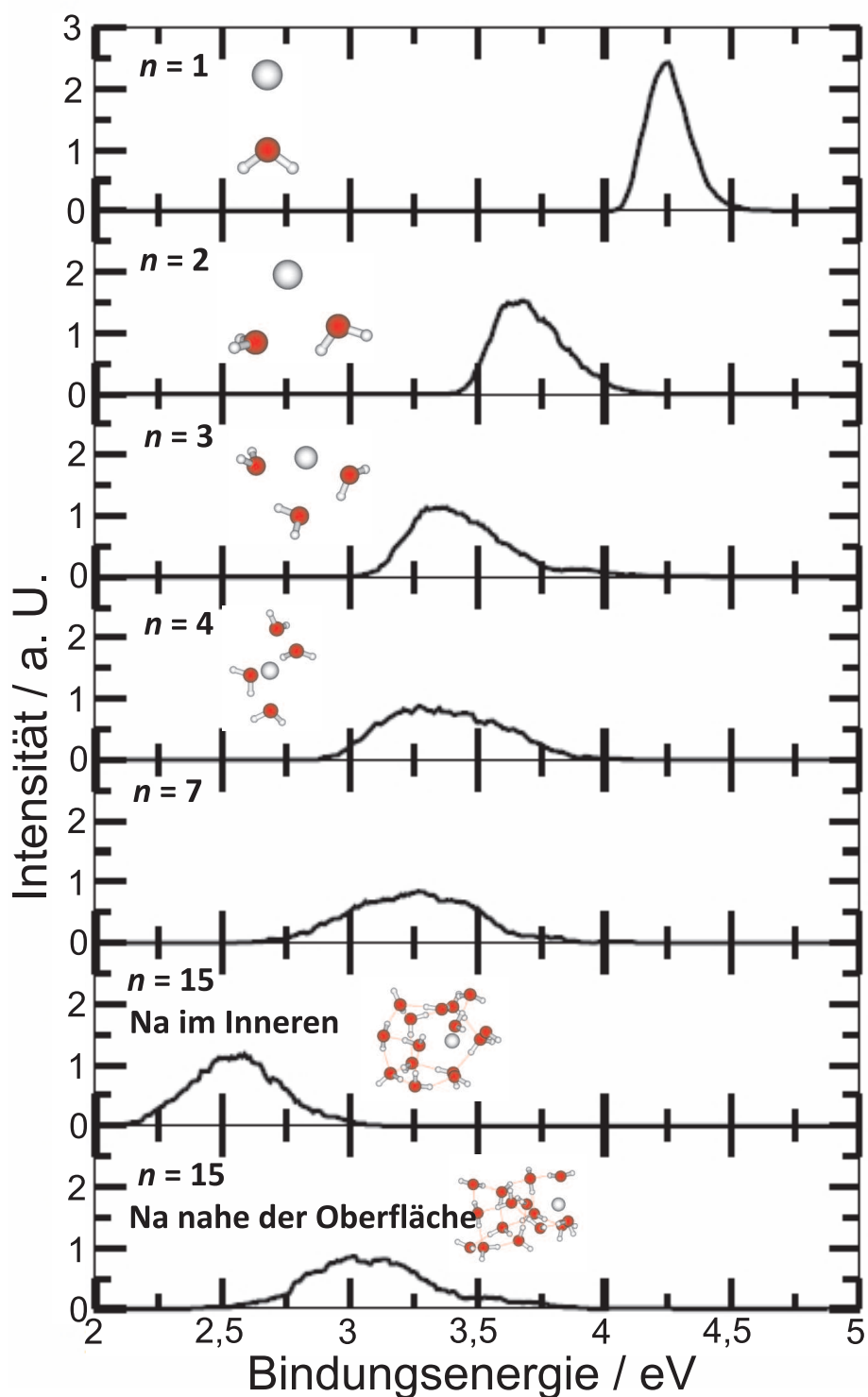


Abbildung 4.7.: Simuliertes Photoionisationsspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n=1-4,7$ und 15. Geometrieoptimierung: RI-PBE/6-31+g*. Energien: PMP2/6-31++g**(dp.). Reproduziert aus Referenz [92].

das Natrium im Inneren des Clusters, sinkt das IP auf ca. 2,6 eV, was gut mit der experimentell ermittelten Differenz von 0,4 eV übereinstimmt. Eine Visualisierung der beiden $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ Isomere mittels der totalen Spindichte aus MP2/6-31++g** Rechnungen für mit PBE/6-31+g* berechnete Minima mit einem Cut-off Wert von 0,002 ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Das Elektron ist bei der internen Struktur stärker delokalisiert als bei der Oberflächenstruktur. Mit

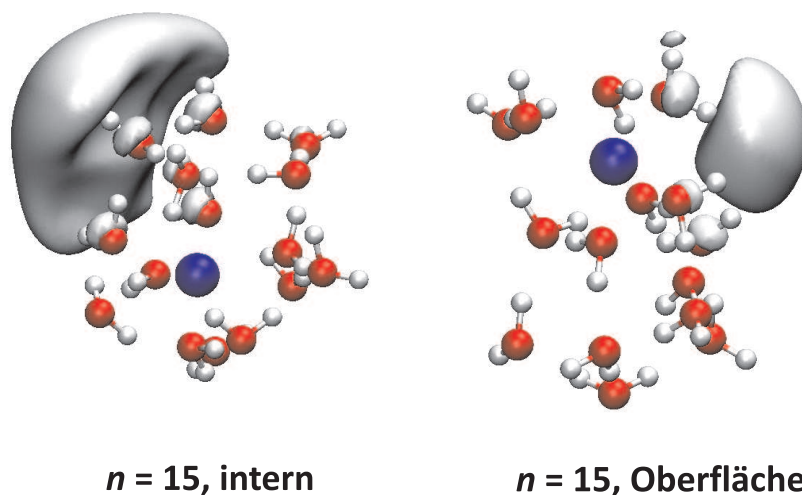


Abbildung 4.8.: Spindichte von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ -Clustern mit internem Natrium und Natrium auf der Oberfläche. Der Cut-off Wert beträgt 0,002.

der hier verwendeten Methode beträgt das berechnete IP von reinem Natrium 4,96 eV. Der tatsächliche Wert beträgt 5,14 eV [124]. Wie in anderen Arbeiten [32] können alle berechneten IPs um die Differenz von berechnetem und tatsächlichem IP (0,18 eV) des reinen Natriums verschoben werden. So ergibt sich für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ ein berechnetes, skaliertes IP von 2,78 eV für ein internes und 3,28 eV für ein nahe der Oberfläche befindliches Natrium. Diese Werte weichen auch absolut wenig von den experimentellen Werten von 2,8 eV und 3,2 eV ab. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Isomerklassen mit PBE/6-31+g* beträgt 13,5 kJ/mol. Für einen $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ Cluster kann angenommen werden, dass beide Isomerklassen bevölkert sein können, besonders, wenn das energetisch ungünstigere Isomer mit dem Natrium nahe der Oberfläche kinetisch stabilisiert wird. Für die Isomere von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{15}$ beträgt der Gyrationradius 3,10 Å, wenn sich das Natrium nahe der Oberfläche befindet und 4,17 Å, wenn das Natrium sich im Inneren des Clusters befindet. Die mittleren Na^+e^- -Abstände betragen 4,86 Å (Innen) und 3,28 Å (Oberfläche). In beiden Fällen

ist die Elektronendichte an der Oberfläche des Clusters. Die große Differenz der mittleren Na^+e^- -Abstände und Gyrationenradien von Oberflächen und internen Natrium lassen eine Einteilung in ein solvens-separiertes Ionenpaar für die inneren Isomere und ein Kontaktionenpaar für das Natrium nahe der Oberfläche zu.

4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit dieser Zuordnung von zwei verschiedenen Isomerklassen mit unterschiedlichem IP und unterschiedlicher Position des Natriums wurde eine Analogie zu anionischen Wasserclustern hergestellt. Für anionische Wassercluster existieren mehrere Bindungsmotive [19, 21], die sich durch die Positionen des Elektrons unterscheiden. Es gibt hier intern solvatisierte Elektronen und Oberflächen gebundene Elektronen. Zu diesen Bindungsmotiven wurden vertikale Bindungsenergien, also der minimale Energiebetrag, der benötigt wird, um das Elektron aus dem Cluster zu entfernen, ohne dass eine Relaxation stattfindet, bestimmt. Eine Extrapolation zu unendlich großen Clustern und damit auf den Volumenkörper ergibt VBEs von 3,3 eV, 1,6 eV und 0,3 eV für die Isomere I, II und III. Die Population der Isomere kann durch unterschiedliche Expansionsbedingungen moduliert werden. Argon als Trägergas wird durch H_2O oder D_2O bei 20 °C geleitet und der Druck variiert. Bei niedrigen Drücken wird ausschließlich Isomer I mit hohem IP gebildet. Mit steigendem Trägergasdruck wird die Isomerenzusammensetzung geändert, so dass auch Isomer II und III entstehen, bis ausschließlich Isomer II und III vorhanden sind. Die Erhöhung des Trägergasdruckes korreliert mit der Kühlung der Cluster. Aktuelle Messungen von vertikalen Bindungsenergien für solvatisierte Elektronen in flüssigem Wasser zeigen ebenfalls zwei verschiedene Werte. Für intern solvatisierte Elektronen wurde die vertikale Bindungsenergie von mehreren Forschungsgruppen gemessen [5–8]. Die VBE beträgt 3,27–3,6 eV. Für solvatisierte Elektronen auf der Oberfläche wurde ein Wert von 1,6 eV bestimmt [5]. Das Oberflächenelektron wurde bisher nur von einer Arbeitsgruppe nachgewiesen und weist eine hohe Lebensdauer von über 100 ps auf. In MD-Simulationen [22, 125, 126] werden unterschiedliche Präparationsmethoden für das solvatisierte Elektron untersucht. In kalten Clustern

können metastabile Zustände vorliegen, während in flüssigen Mikrojets davon ausgegangen wird, dass Gleichgewichtsbedingungen vorliegen [5, 8]. Bei 300 K wurde ein Überschusselektron an einen neutralen Wassercluster angelagert. Unter diesen Bedingungen relaxiert das Elektron in der Simulation in 1,5 ps von einem schwach gebundenen Oberflächenzustand in einen solvatisierten, stärker gebundenen Gleichgewichtszustand. Es wird für das Eintreten des Elektrons von der Oberfläche in die Flüssigkeit bei Temperaturen von 300 K, wie sie in etwa in Flüssigkeits-Mikrojets vorliegen, keine Barriere gefunden. Bei Temperaturen von 20–50 K, wie sie in etwa in durch eine Überschallexpansion generierten Clustern vorliegt, kann das Elektron durch kinetische Stabilisierung in einen metastabilen Zustand zwischen Anlagerung und voll solvatisierter Struktur gelangen, wo es für μs - bis ms -Zeitskalen stabil sein kann [19, 127]. Eine alternative Interpretation der Ergebnisse aus Referenz [5] ist, dass auch hier zwei unterschiedlich stark lokalisierte Formen des solvatisierten Elektrons vorliegen, die jedoch nicht notwendigerweise den Strukturen Oberfläche und Innen zugeordnet werden müssen. Ein Überblick über solvatisierte Elektronen in Wasser wird in Referenz [128] gegeben.

Eine weitere Analogie kann zu Experimenten, in denen die Natrium-Wasser-Reaktion auf Wassereisoberflächen untersucht wurde [119], hergestellt werden. In diesen Experimenten konnte in Abhängigkeit der Temperatur Natriumhydroxid in zwei unterschiedlichen Formen beobachtet werden. Diese Formen unterscheiden sich in der Distanz des Natriumkations und des Hydroxyanions und hängen von der Temperatur der Eisfilme ab. Der untersuchte Temperaturbereich von 95–135 K ist den Clustertemperaturen in Überschallexpansionen ähnlich. Bei tieferen Temperaturen liegt das Natriumhydroxid als Kontaktionenpaar NaOH bzw. NaOD vor. Bei höheren Temperaturen liegen Na^+ und OH^- bzw. OD^- als getrennte, solvatisierte Ionen vor. Dabei migrieren die Na^+ Kationen bevorzugt in das Innere des Eisfilms, wogegen die OH^- bzw. OD^- Anionen eher auf der Oberfläche bleiben.

Zusammenfassend konnte eine neue Isomerklasse von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n > 15$ mit einem schwächer gebundenen, hydratisierten Elektron aus der Natriumquelle nachgewiesen werden. Diese Klasse unterscheidet sich von der bisher bekannten Klasse durch das niedrigere IP von ca. 2,8 eV, die größere Delokalisa-

tion des Elektrons und den größeren mittleren Na^+e^- -Abstand. Diese Klasse kann als solvens-separierte Klasse aufgefasst werden, im Gegensatz zur bisher bekannten Klasse des Kontaktionenpaares. Das Bild des konstanten IPs von 3,2 eV Alkalimetall-dotierter wasserstoffbrückengebundener Cluster wurde somit modifiziert, wie in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Nachweis dieser zweiten Isomerklasse wurde durch die Kombination eines Photoionisationsexperimentes mit einem kombinierten molekulardynamisch-quantenchemischen Rechenverfahren erbracht. Für die Photoionisation unterhalb der Schwelle von Isomer I wird zu Erzeugung von Massenspektren eine hohe Empfindlichkeit benötigt, die durch die Strahlqualität der Apparatur P11, die im Arbeitskreis von Prof. Buck entwickelt wurde, gegeben ist.

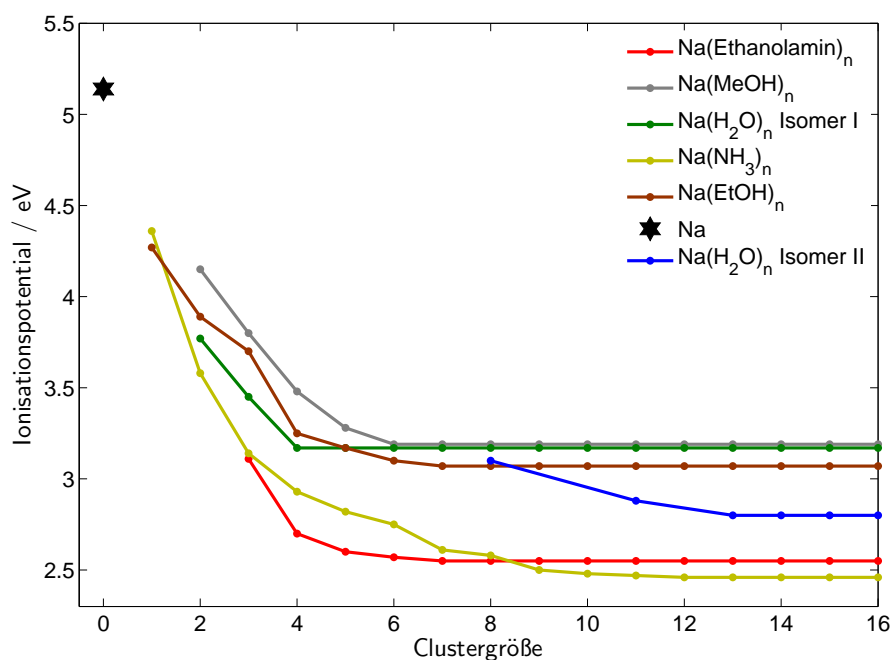


Abbildung 4.9.: Größenabhängige Ionisationspotentiale einfach Natrium-dotierter Cluster von Ethanolamin [59], Methanol [30], Wasser [25,28], Ammoniak [29] und Ethanol [31] um die zweite Isomerklasse einfach Natrium-dotierter Wassercluster [92] erweitert.

Die Einteilung in nur zwei Isomerklassen ist im Hinblick auf die Isomerenvielfalt relativ grob und es können noch mehr Isomere zum Signal beitragen. Eine weitere Isomerklasse könnten Anlagerungsstrukturen sein, bei denen sich

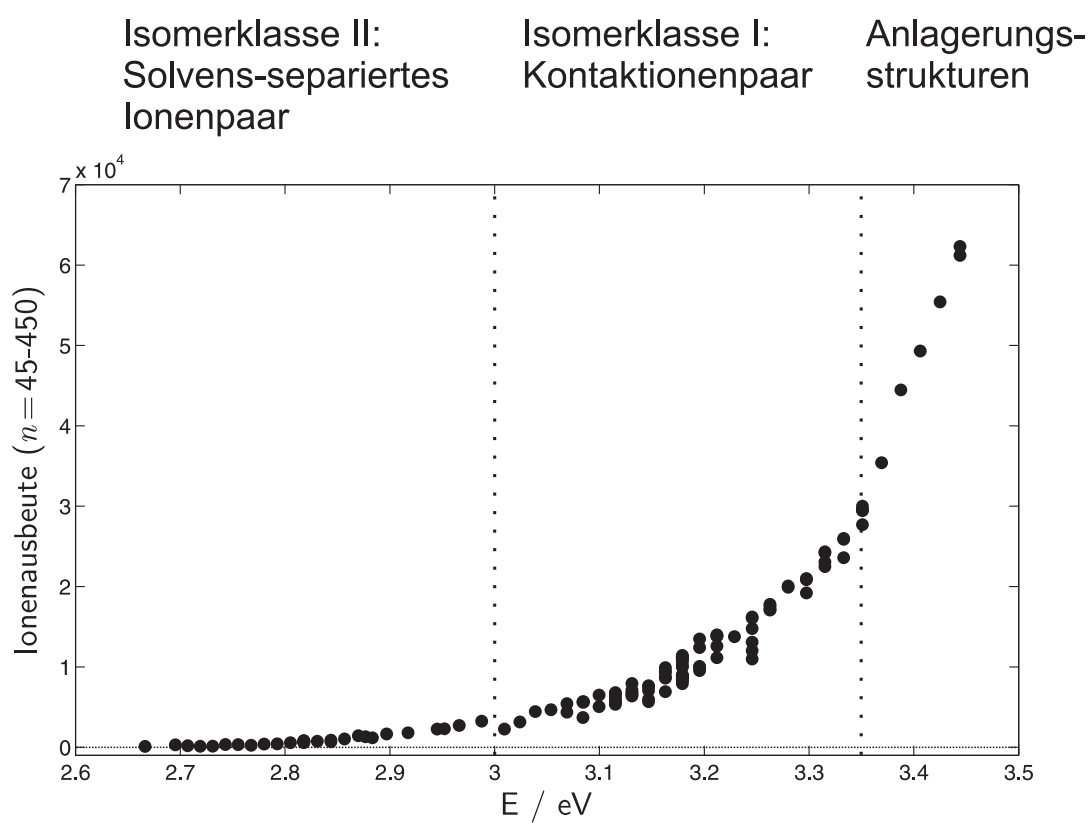


Abbildung 4.10.: Abhängigkeit der integrierten Ionenausbeute von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{45-450}$ -Clustern von der Photonenenergie E und Einteilung in Isomerklassen.

das Natrium auf der Oberfläche befindet und das Elektron keine oder nur wenig Wechselwirkung mit den Wassermolekülen hat [114, 115]. Dies würde zu einem höheren IP als beim Kontaktionspaar führen. In Abbildung 4.10 wird der Bereich hoher Photonenenergien über 3,35 eV, bei dem es noch zu deutlichen Zunahmen der Ionenausbeute kommt, den Anlagerungsstrukturen zugewiesen. Um die Existenz dieser weiteren Klasse zu bestätigen, müssten andere Expansionsbedingungen, bei denen kältere Cluster produziert werden, benutzt und Messungen bei höheren Photonenenergien durchgeführt werden. In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass diese Anlagerungsstrukturen für das Verständnis der IR-Wirkungsspektren besonders bei großen Clustern eine wichtige Rolle spielen.

5. Ergebnisse II:

Infrarotspektroskopie an Natrium-dotierten Methanol- und Wasserclustern

5.1. Einführung und Stand der Forschung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie von einer prinzipiellen Machbarkeitsstudie [47, 48], in der noch viele Fragen unbeantwortet waren und der Mechanismus noch nicht endgültig geklärt war, weiterentwickelt. IR-Spektroskopie an Clustern im OH Streckbereich ist eine Methode, die struktursensitiv ist, da charakteristische Rotverschiebungen für wasserstoffbrückengebundene OH Oszillatoren auftreten. Mehrkörpereffekte und damit die Kooperativität haben einen Einfluss auf die Struktur von wasserstoffbrückengebundenen Molekülclustern und sind der Grund für die Bildung von Ringen in kleinen Wasser- und Alkoholclustern [39, 42]. Mit zunehmender Ringgröße tritt eine stärkere Rotverschiebung der OH Streckschwingung auf, was am Beispiel von kleinen Wasserclustern in Tabelle 5.1 (entnommen aus Referenz [39]) gezeigt wird. In der Tabelle werden experimentell ermittelte Banden der OH Streckschwingung von H_2O_n mit $n = 3-5$ von Buck et al. [39] mit Vorhersagen von Xantheas et al. [129] und Leutwyler et al. [130] mit dem Wert des Wasserdimers verglichen. Die Rotverschiebung kann als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung angesehen werden. Durch diese stufenweise, bathochrome Verschiebung gelingt es bei kleinen Clustern auch ohne Größenselektion, die Banden den verschiedenen Clustergrößen zuzuordnen [41, 42].

n	ROTVERSCHIEBUNG / cm^{-1}		
	Buck et al.	Xantheas et al.	Leutwyler et al.
3	56	72	83
4	185	227	245
5	241	275	316

Tabelle 5.1.: Größenabhängige Rotverschiebung für H_2O_n mit $n = 3-5$ in Relation zum Dimer aus Experimenten von Buck et al. [39] und theoretische Vorhersagen von Xantheas et al. [129] und Leutwyler et al. [130]. Entnommen aus Referenz [39].

Wasserstoffbrückenbindungen ändern ihre Stärke und damit die Position ihrer OH Streckschwingung nicht nur in Ringen, sondern allgemein in Abhängigkeit der Koordination im Wasserstoffbrückennetzwerk. In Abbildung 5.1 werden die möglichen Bindungsmotive am Beispiel von Wasser gezeigt. Wasser besitzt zwei Wasserstoffatome, die beide Donor (D) einer Wasserstoffbrückenbindung sein können. Als Akzeptor (A) für Wasserstoffbrückenbindungen dienen die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs. Wasser kann also neben den Einfachdonoren “D” und -akzeptoren “A” in den Bindungsmotiven “DA”, “DAA”, “DDA” und “DDAA” vorliegen. Nicht in einer Wasserstoffbrückenbindung befindliche Wasserstoffe werden als *frei* bezeichnet. In Alkoholen vereinfacht sich die Situation, da hier neben den einfachen Motiven “D” und “A” nur “DA”- und “DAA”-Motive vorliegen können. Das Bindungsmotiv hat einen Einfluss auf die Frequenz der zugehörigen OH Streckschwingung, was in Tabelle 5.2 (entnommen aus Referenz [54]) verdeutlicht wird. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den dort angegebenen Frequenzen nur um sehr grobe Richtwerte in kleinen Wasserclustern handelt.

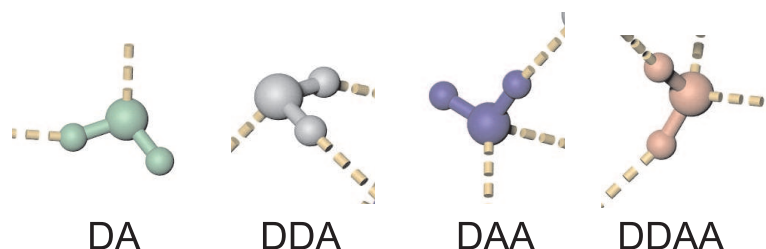


Abbildung 5.1.: Darstellung der unterschiedlichen Bindungsmotive in Wasser.

Wird ein durch ein Natriumatom gestörtes System betrachtet, kommen zwei mögliche Wechselwirkungen hinzu, die auch Einfluss auf die Lage der OH Bande

BINDUNGSMOTIV	DAA	DA	DDAA	DDA	frei
FREQUENZ	3100 cm ⁻¹	3150 cm ⁻¹	3200 cm ⁻¹	3550 cm ⁻¹	3720 cm ⁻¹

Tabelle 5.2.: Charakteristische Frequenzen in kleinen Wasserclustern nach Bindungsmotiven sortiert [54, 131, 132] (bezogen auf den Donor). Tabelle entnommen aus Referenz [54].

haben. Eine Wechselwirkung ist die eines freien Elektronenpaares eines Sauerstoffatoms mit dem Natrium, die nach der Nomenklatur von Buck et al. [48] ‘‘C’’ genannt wird. Die andere Wechselwirkung besteht zwischen einem Wasserstoffatom und dem 3s-Elektron des Natriums. Dieses Motiv wird als ‘‘e’’ bezeichnet. Fujii und Mitarbeiter ordnen dem vierfachkoordiniertem DDAA-Motiv in Phenol-dotierten Wasserclustern eine Absorption bei 3350 cm⁻¹ zu [52]. Aus einer Kombination der Verringerung der Intensität der freien OH Streckschwingung und einer wachsenden Bande bei 3350 cm⁻¹ mit zunehmender Clustergröße wird hier auf die verstärkte Bildung von vierfachkoordinierten Wassermolekülen geschlossen, wie sie in Eis vorliegen. Mit Hilfe von IR-Spektroskopie lassen sich die im Clusterstrahl vorliegenden Strukturen aufklären und die Entwicklung von kleinen Clustern zum Volumenkörper verfolgen. Aus diesen Gründen wird die IR-Spektroskopie in vielen Clusterexperimenten eingesetzt.

In bisherigen Arbeiten zu Natrium-dotierten Wasserclustern von Buck und Mitarbeitern wurden Schwingungsspektren im OH Streckbereich für den Größenbereich $n = 8\text{--}60$ erzeugt, die alle in einem Zunahmemodus gemessen wurden. Es wurden Spektren der Clustergrößen $n = 15, 35$ und 55 publiziert [47]. Dabei wurde eine ungewichtete Mittelung über ± 5 Clustergrößen vorgenommen. Für die Größen $n = 8, 10, 16,$ und 20 wurden einzelgrößenselektive IR-Spektren veröffentlicht [48].

Die hinter dieser Methode befindliche Idee ist, das konstante IP aller Cluster mit $n \geq 4$ auszunutzen und simultan größenselektive IR-Spektren neutraler Natrium-dotierter Wassercluster zu generieren. Der dazu vorgeschlagene Mechanismus wird in Referenz [47] vorgestellt. Es handelt sich um einen Doppelresonanzmechanismus, dessen schematisches Diagramm in Abbildung 5.2 dargestellt wird. Mit einem Farbstofflaser wird knapp unter dem IP ionisiert. Findet die Ionisation vom Grundzustand von S_0 statt, führt das zu einer geringen Ionenausbeute. Wird vor der UV-Anregung eine IR-Bande angeregt, trifft das UV-Photon auf einen schwingungsangeregten Zustand. Die Summe der Photonen-

energien übersteigt das IP und es erfolgt eine Zunahme im Massenspektrum. Die maximale Verstärkung von bis zu ca. 40 % wurde bei 400 nm und 3550 cm^{-1} erreicht. Die Zeitdifferenz zwischen IR- und UV/Vis-Puls beträgt 80 ns, was in etwa den Werten anderer Doppelresonanzexperimente ($\sim 30\text{ ns}$ [45], 50 ns [46]) entspricht. Aufgrund der größten Verstärkung wurde nach einer Variation von 390–405 nm für diese Experimente eine feste UV/Vis-Wellenlänge von 400 nm ($3,10\text{ eV}$), also in etwa $0,07\text{ eV}$ unter IP von $3,17\text{ eV}$, verwendet. Da schwel-
 nah ionisiert wird und ausschließlich Signalverstärkung und nicht Entvölkerung eintritt, wurde davon ausgegangen, dass Fragmentierung keinen signifikanten Einfluss hat.

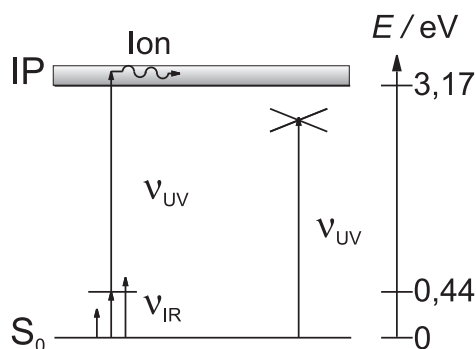


Abbildung 5.2.: Schematische Beschreibung des Doppelresonanzschemas aus Referenz [47].

Um IR-Spektren zu erzeugen, wurden die Ionenausbeuten in Abhängigkeit der eingestrahlten IR-Wellenlänge im Bereich von $2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ($0,35\text{--}0,47\text{ eV}$) mit reinen UV/Vis-Spektren verglichen. Als Laser wurde ein in der Buck-
 Arbeitsgruppe gebauter OPO verwendet, der aufgrund von Wasserverunreinigungen eine Lücke um 3500 cm^{-1} aufweist [47]. Soll diese Art der Spektroskopie auf andere Substanzen angewendet werden, muss der IP-Verlauf bei einer einfach-Natriumdotierung bekannt sein oder in Photoionisationsexperimenten bestimmt werden, wie in Kapitel 4 gezeigt.

Ein anderer Ansatz der simultan gröÑenselektiven IR-Spektroskopie an neutralen Alkalimetall-dotierten Clustern ($\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ $n = 4$ bis 7, $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ mit $n = 3$ bis 8 und $\text{Li}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_n$ mit $n = 3$ bis 5) wurde von der Ellis-Gruppe verfolgt [121, 133–135]. Die Entvölkerungsspektroskopie wird wie in Referenz [136] beschrieben durchgeführt. Dazu wird die Ionenausbeute der Einphotonenionisation mit und ohne Depletionlaser verglichen. Wird durch den Depletionlaser

der Grundzustand entvölkert und der Cluster dabei dissoziiert, kommt es zu einer Abnahme der Ionenausbeute. Der Photoionisationslaser ist dabei auf eine feste Wellenlänge eingestellt und der Entvölkerungslaser scannt durch den Anregungsbereich. Dabei wird eine Zeitdifferenz von 50 ns zwischen IR-Anregungs- und Photoionisationslaser benutzt. Die Verzögerungszeit wurde von 0 bis zu mehreren hundert Nanosekunden variiert, ohne dass ein signifikanter Einfluss auf die IR-Spektren festgestellt werden konnte. Die in Referenz [134] gezeigten IR-Spektren sind nicht ausschließlich Entvölkerungsspektren. Es sind auch Zunahmen zu sehen, die durch Fragmentierung größerer Clustern resultieren könnten. In der Diskussion werden die Zunahmen mit einer Fluktuation der Nulllinie durch instabile Natriumsignale bei der Laserablation von einem statischen Ziel erklärt.

5.2. Natrium-dotierte Methanolcluster

Methanol ist ein prototypisches System für organische Wasserstoffbrückenbindungen, da es das kleinste, stabile organische Molekül ist, das Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann [42]. Im Vergleich zu Wasser, welches zwei Akzeptoren und zwei Donoren für Wasserstoffbrücken besitzt, verfügt Methanol über zwei Wasserstoffbrückenakzeptoren, aber lediglich über einen Wasserstoffbrückenbindungsdonor. Aus diesem Grund vereinfacht sich die Topologie des Wasserstoffbrückennetzwerkes erheblich. Während Wasser komplizierte, dreidimensionale Netzwerke ausbildet, werden im Methanol lineare Strukturen, Ringe und Lassos bevorzugt [42]. Methanol ist das kleinste Molekül in der homologen Reihe der Alkohole, welches neben der Hydroxygruppe auch ein aliphatisches Ende aufweist, das nicht-polare Wechselwirkungen ermöglicht. Methanol kann vom Standpunkt des methylierten Wassers aus als das dem Wasser am meisten ähnelnde Lösungsmittel angesehen werden.

Cluster aus reinem Methanol oder Mischcluster mit Ionen, Atomen und anderen Molekülen aber auch Methanolcluster mit einem zusätzlichen Elektron sind Gegenstand diverser experimenteller und theoretischer Studien. Durch Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons erzeugte anionische Methanolcluster wurden in der Neumark-Arbeitsgruppe gröñenselektiv untersucht, unter anderem durch Photoelektronenspektroskopie an großen Systemen $(\text{CH}_3\text{OH})_n^-$ $n=70$ bis 460 [24] und $(\text{CH}_3\text{OH})_n^-$ $n=145$ bis 535 [137]. Für anionische Methanolcluster können zwei Isomerklassen unterschieden werden, die durch die Wahl der Expansionsbedingungen unterschiedlich bevölkert werden können. Eine andere Möglichkeit die Solvation eines Elektrons im Cluster gröñenselektiv zu verfolgen, ist die Dotierung mit Iodid (I^-). Dieses System wurde mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Durch einen Ladungstransfer vom Dopanten zum Solvent entstehen aus $\text{I}^-(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Clustern durch Anregung instabile $\text{I} \cdots (\text{CH}_3\text{OH})_n^-$ Cluster, deren Lebensdauern und vertikale Bindungsenergien (VBEs) für $n=4-11$ mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht wurden [23].

Für das $\text{I}^-(\text{CH}_3\text{OH})_{1,2}\text{Ar}_m$ -System wurden auch IR-Spektren im OH Streckbereich mittels Prädissoziation gemessen [138]. Dabei wurden für das Dimer bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen unterschiedliche Isomere mit und ohne Wasserstoff-

brückenbindung nachgewiesen. Reine Methanolcluster wurden ebenfalls mit verschiedenen Methoden schwingungsspektroskopisch untersucht.

Einige Methoden wie die direkte Absorption von Infrarotlicht mittels FTIR-Spektroskopie [38, 40–42] und spontane Raman-Streuung [41] wurden in der Suhm-Arbeitsgruppe in einer Überschallexpansion durchgeführt. Als weitere Methode wurde die Abklingspektroskopie (*cavity ring-down*) mit einem Laser [139, 140] angewendet. Eine Gemeinsamkeit dieser Untersuchungen ist, dass sie nicht größenselektiv durchgeführt wurden, was gerade bei Clustergrößen > 4 die Bandenzuordnung schwierig werden lässt. Für das Methanoltrimer und -tetramer wurden Ringstrukturen identifiziert und die teilweise komplexen OH Streckspektren konnten erst durch kombinierte Raman- und IR-Studien sowie durch quantenchemische Rechnungen erklärt werden [40, 41].

Größenselektive Methoden wurden zur Untersuchung von reinen Methanolclustern mit bis zu neun Monomereinheiten verwendet. Eine Möglichkeit der Größen Selektion ungeladener Cluster ist die Streuselektion mittels Kreuzstrahlen kombiniert mit Massenspektrometrie [39, 141, 142] nach Buck und Meyer. Dabei wird ein Molekularstrahl erzeugt, der von einem Heliumstrahl gekreuzt wird und eine größenselektive Ablenkung hervorruft. Zur Ionisation der Cluster wird das *electron impact* (EI) Verfahren verwendet. Werden die Cluster mit IR-Strahlung passender Wellenlänge so stark angeregt, dass sie dissoziieren, kann eine Abnahme der Intensität im Massenspektrum festgestellt werden. Dieses Verfahren ist apparativ sehr anspruchsvoll und fand deshalb nur eine sehr geringe Verbreitung. Es konnten mit dieser Methode größenselektive IR-Spektren im OH und CH Streckbereich mit $n = 2-9$ aufgenommen werden. Die Größen 3–8 weisen als Minimumstruktur Ringe auf, wobei bei $n = 8$ auch mindestens ein anderes Isomer im Spektrum nachgewiesen wurde.

In der Arbeit von Han et al. [105] wurden kleine ($n = 2-6$) $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Cluster mittels IR-VUV Spektroskopie im OH und CH Streckbereich charakterisiert. Dabei wird IR-Licht für eine Entvölkerung benutzt und Vakuum-ultraviolettes (VUV) Licht mit 118 nm (10,52 eV) für die Ionisation. Dies entspricht der neunten Harmonischen der Fundamentalen eines Nd:YAG-Lasers. Diese und weitere VUV-Methoden werden von Fujii et. al [45] und den darin enthaltenen Referenzen beschrieben. Han et al. gelang neben der Bestätigung der bisherigen Ergebnisse im OH Streckbereich die Zuordnung der symmetrischen und antisym-

metrischen CH Streckschwingungen. In Abschnitt 5.2.4 werden die Ergebnisse mit denen in dieser Arbeit ermittelten verglichen.

Bernstein et al. [143] haben ebenfalls mit VUV-Licht bei 118 nm mit der Methode der nicht-resonanten *ion-dip* (NRIDip) IR-Spektroskopie für $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Cluster mit $n = 4-8$ gröÙenselektive IR-Spektren aufgenommen. Es wird davon ausgegangen, dass durch die VUV-Bestrahlung $\text{R}(\text{OH})_{n-1}\text{H}^+$ -Cluster aus neutralen $\text{R}(\text{OH})_n$ -Clustern durch Protonentransferreaktionen gebildet werden. Wird vor der Ionisation durch ein oder mehrere IR-Photonen eine Photodissoziation ausgelöst, kommt es zu einer Abnahme der Ionensignale im Massenspektrum.

Mit der etwas abweichenden Methode der nicht-resonanten ionisationsdetektierten IR-Spektroskopie (NRID-IR) werden in dem Artikel IR-Spektren der Obertöne der OH Streckschwingung des Methanolmonomers ermittelt. Das VUV Photon allein hat (mit 10,5 eV) nicht genügend Energie, um das Methanolmonomer zu ionisieren ($\text{IP} \sim 10,84 \text{ eV}$). Zusammen mit einem IR-Photon wird die Schwelle zur Ionisation überschritten und eine Zunahme des CH_3OH^+ Ionensignals im Massenspektrum nachgewiesen. Dieser Mechanismus ähnelt dem von Buck und Steinbach für gröÙenselektive IR-Wirkungsspektroskopie an Natrium-dotierten Wasserclustern [47] vorgeschlagenem Mechanismus sehr.

Die Ergebnisse dieser Studie sind mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln, wie im nicht veröffentlichten Kommentar von Suhm diskutiert wird [144]. Zwar stimmt die Bandenposition beim Methanoldimer gut mit den Messungen der direkten Absorption überein, beim Ethanoldimer tritt jedoch eine Zunahme statt einer Abnahme der Wasserstoffbrückendonorbände auf, die wahrscheinlich durch eine Kombination von Entvölkerung des Dimers durch IR-Anregung und Verstärkung des Dimersignals durch Fragmente größerer Cluster hervorgerufen wird. Zusätzlich tritt eine Blauverschiebung auf. Diese lässt sich mit der Auslöschung der Entvölkerung des weiter rot verschobenen Teils durch Zunahme des Signals von Fragmenten des noch weiter rot verschoben absorbierenden Trimers erklären. Bei größeren Clustern gibt es systematische Abweichungen um $+50 \text{ cm}^{-1}$ und eine Verbreiterung der Banden. Dies ist ein Beispiel für Schwierigkeiten in Zusammenhang mit Fragmentierungseffekten. Dieses Problem tritt insbesondere auf, wenn simultan gröÙenselektive IR-Spektren aus einer Verteilung mit mehreren Clustergrößen generiert werden.

Im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten Methode, die in Abschnitt 5.2.6 vorgestellt wird, kann bei Bernstein et al. [143] die Ionisationswellenlänge nicht variiert werden, so dass es nicht möglich ist, die Ionisationsbedingungen an die Clustergröße oder das untersuchte System anzupassen.

$(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Cluster, die mit Benzol als Chromophor dotiert sind, können mit resonanter Mehrphotonenionisation (REMPI) untersucht werden, ein Verfahren, das von Zwier und Mitarbeitern angewendet wurde [83,84,145]. Dies ermöglicht zwar eine gröÙenselektive Messung, jedoch gestört durch das Benzolmolekül. Für diese Systeme wurden im CH und OH Streckbereich für $n = 2$ bis 5 bzw. $n = 6$ IR-Spektren aufgenommen [82–84]. Schon für das Benzol-dotierte Wassertrimer wird aufgrund der π -Bindung zum Chromophor kein Dreiring mehr gebildet, was eine massive Störung des reinen Systems ist.

Auch Metall-dotierte Methanolcluster wurden bereits experimentell und theoretisch untersucht. Für die kationischen Systeme $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{4-7}$ [146], $\text{Cs}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-6}$ [147] und $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-4}$ [148] wurden gröÙenselektive Photo-dissoziationsspektren im Bereich vom $3200\text{--}3880\text{ cm}^{-1}$ mittels Massenspektroskopie in einem Tandem- oder Dreifach-Quadrupolmassenspektrometer erzeugt. Zu den $\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_{1-6}$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) Systemen existieren *ab initio*-Rechnungen von García-Muruais et al. [149].

Die Wechselwirkung von Alkalimetallen und Methanol als neutrales System wurde auf mikroskopischer Ebene bisher noch nicht intensiv erforscht, da sich auf Wasser und Ammoniak als Lösungsmittel konzentriert wurde. Wird das Natrium-Methanol-System betrachtet, gibt es neben einer theoretischen Studie (DFT) zur Solvatation des Natrium 3s-Elektrons in Wasser, Methanol und Ammoniak [117] und der Untersuchung der Wechselwirkung von Natriumatomen mit festen Methanolfilmen [150] in Experiment und Theorie bisher nur die experimentellen und theoretischen Untersuchungen neutraler Natrium-dotierter Methanolcluster im Rahmen der Doktorarbeit von Dauster [50] und zugehöriger Publikation [30]. Diese Arbeiten beinhalten die Bestimmung der Ionisationspotentiale, die Berechnung repräsentativer Isomere und die darauf aufbauende Diskussion der Ionisationsdynamik [30]. Dabei wurde ein dem Wasser ähnelndes Verhalten festgestellt, bei dem das Ionisationspotential zunächst mit wachsender Clustergröße abfällt, aber schon bei der geringen Anzahl von

sechs Lösungsmittelmolekülen einen konstanten Wert von ca. 3,19 eV annimmt. Der Verlauf des Ionisationspotentials ist in Tabelle 5.3 angegeben. Ein Hauptunterschied zu $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern ist, dass für das Erreichen des konstanten IPs nicht vier, sondern sechs Lösungsmittelmoleküle erforderlich sind. Quantenchemische Rechnungen zu diesem System wurden sowohl mit Dichtefunktionaltheorie (UB3LYP/6-31+g**) als auch mit störungstheoretischem Ansatz (UMP2/6-311++g**) durchgeführt.

Die IPs von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ lassen sich nicht durch eine dem Franck-Condon Prinzip entsprechenden vertikalen Ionisation erklären, wenn die energetisch günstigsten Isomere betrachtet werden. Es wird ein Ionisationsmechanismus diskutiert, bei dem es nach der elektronischen Anregung des Elektrons zu einer Relaxation der Clustergeometrie kommt, welche Energie für eine Autoionisation bereitstellt. Hier wird von einem eher lokalisierten, hydratisierten Elektron ausgegangen, welches sich auf der Clusteroberfläche befindet und nicht wie bisher häufig angenommen im Inneren des Clusters.

n	IP / eV	n	IP / eV
0	5.139	6	3.19 ± 0.05
1	—	7	3.19 ± 0.05
2	$4.15 > \text{IP} > 3.85$	8	3.19 ± 0.05
3	3.8 ± 0.15	10	3.19 ± 0.05
4	3.48 ± 0.07	20	3.19 ± 0.06
5	3.28 ± 0.05	40	3.19 ± 0.07

Tabelle 5.3.: Ionisationspotentiale von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Clustern aus Referenz [50]. Der Wert für reines Natrium wurde Referenz [124] entnommen.

Die bisherigen Untersuchungen sind zwar über die Ermittlung des IPs sensitiv für verschiedene Strukturklassen mit unterschiedlichen Ionisationspotentialen, detaillierte, strukturelle Informationen können aber nicht direkt gewonnen werden. In Anknüpfung an die Arbeiten von Buck et al. [47, 48] wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals gröÙenselektive, schwingungsspektroskopische Untersuchungen im OH und auch CH Streckschwingungsbereich neutraler $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Cluster mit $n=4-7$ durchgeführt, die im nächsten Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden.

5.2.1. Massenspektren und Größenverteilung

In diesem Abschnitt werden die für die in Abschnitt 5.2.2 folgende IR-Untersuchung verwendeten Expansionsbedingungen und die daraus bei verschiedenen Ionisationswellenlängen resultierenden Massenspektren vorgestellt und Fragmentierungseffekte diskutiert. Wie in Tabelle 5.3 gezeigt, fällt das Ionisationspotential bei $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ -Clustern mit zunehmender Clustergröße ab, bis bei $n=6$ ein konstanter Wert von 3,19 eV erreicht wird. Dieses Verhalten ist analog zu dem von Natrium-dotierten Wasserclustern, bei denen für die Isomerklasse I ab $n=4$ ein konstanter Wert von 3,2 eV angenommen wird [28]. Die in Kapitel 4 dieser Arbeit vorgestellte Isomerklasse II von Natrium-dotierten Wasserclustern weist ein geringeres Ionisationspotential von etwa 2.8 eV auf [92]. Um die überraschende Konstanz des IPs bei schon geringen Clustergrößen näher untersuchen zu können, wurde für die aktuelle Studie ein Schwerpunkt auf den Größenbereich des Übergangs zu konstanten Werten gelegt. Bei der hier verwendeten, gröÙenselektiven Methode kann eine Kontaminierung der IR-Wirkungsspektren durch Fragmentierung nicht komplett ausgeschlossen werden. Um den Einfluss einer möglichen Fragmentierung gering zu halten, wurde durch die Variation von Dampfdruck, Düsentemperatur und Trägergasdruck eine Verteilung erzeugt, die in Abbildung 5.3 bei verschiedenen UV/Vis-Wellenlängen gezeigt wird. Es handelt sich dabei um Rohmassenspektren von Natrium-dotierten Methanolclustern, die bei 308 nm (4,03 eV), 360 nm (3,44 eV), 385 nm (3,22 eV) und 397 nm (3,12 eV) aufgenommen wurden. Die Ofentemperatur beträgt dabei 52 °C (325 K), die Temperatur an der Düse 60 °C (333 K) und es wird Helium mit einem Druck von 2,0 bis 2,3 bar als Trägergas verwendet. Im Temperaturbereich von 288,1–356,83 K lässt sich der Dampfdruck von Methanol durch die Antoine-Gleichung mit folgenden Parametern berechnen (Quelle: NIST Datenbank [120]):

$$\log_{10}(p_{\text{MeOH}}/\text{bar}) = 5,20409 - \frac{1581,341}{(T/\text{K} - 33,50)} \quad (5.1)$$

Dabei sind p der Dampfdruck in bar und T die Temperatur in K. Daraus ergibt sich unter den oben angegebenen Bedingungen ein Methanoldampfdruck von ca. 0,61 bar. In den beiden oberen Spektren bei 397 und 385 nm in Abbildung 5.3 liegt das Maximum der Verteilung bei $n=6$. Da jedoch das IP für die kleineren

Cluster höher liegt, nimmt die Intensität für die kleineren Cluster mit größer werdender Photonenenergie zu. Für $n = 5$ zeigt das Signal bei 397 nm kaum Intensität, nimmt bei 385 nm Ionisationswellenlänge zu und ist bei 360 nm bereits etwas größer als das Signal von $n = 6$. Bei 308 nm liegt schließlich das Maximum der Verteilung bei $n = 5$. Der zu $n = 4$ gehörige Peak im Massenspektrum taucht bei 360 nm erstmals auf, um bei 308 nm schon fast die Intensität des Maximums $n = 5$ zu erreichen. Das in etwa konstante Verhältnis der Ionenausbeute der Cluster mit $n = 6$ und 7 spiegelt das sehr ähnliche IP wieder, während die Cluster mit $n = 4$ und 5 ein höheres IP besitzen.

Bei der 308 nm-Messung liegt ein Verhältnis von ca. 22:1 von $n = 6:n = 7$ und von ca. 70:1 von $n = 6:n = 8$ vor. Selbst wenn es also zu Fragmentierung durch Ablösen einer Monomereinheit kommen sollte, ist davon auszugehen, dass aufgrund der hohen Intensität der Größe $n = 6$ kein nennenswerter Einfluss größerer Cluster besteht. Es wurden zudem IR-Spektren mit verschiedenen Verteilungen und mit verschiedenen UV/Vis-Ionisationslaserenergien gemessen, was die Effekte einer möglichen Fragmentierung beeinflusst und zu Unterschieden in den IR-Spektren führen sollte, falls Fragmentierung eine Rolle spielt.

Eine Reduktion des Heliumdruckes auf 1,4 bar erzeugt die in [Abbildung 5.4](#) gezeigten Veränderungen. Es wurde auf die Laserenergie und Anzahl der Starts normiert, so dass ein direkter Vergleich der Ionenausbeuten möglich ist. Der Effekt bei einer reinen UV/Vis-Ionisation ist bei dieser Veränderung relativ gering. Eine Erhöhung des Heliumdruckes bewirkt etwas höhere Ionenausbeuten bei den größeren Clustern mit $n = 7,8$.

Durch den IR-Effekt und durch ein im Vergleich zu früheren Messungen [\[50\]](#) höheres Auflösungsvermögen des neuen MCS (Fastcom P7887) konnte für die Massenspektren von Natrium-dotierten Methanolclustern eine Fragmentierung vornehmlich des Natrium-dotierten Methanolhexamers festgestellt werden. Auf den Nachweis von schnellen und langsamen Fragmentierungen in Massenspektrometern wurde im Grundlagenteil in [Abschnitt 2.2.2](#) eingegangen. Die Fragmentierungen können über die Form des Signals im Massenspektrum festgestellt werden. In [Abbildung 5.5](#) wird das Signal des Natrium-dotierten Methanolkentamers dargestellt. Bei 397 und 385 nm ist eine Schulter zu längeren Flugzeiten zu sehen und ein kleinerer, vom Hauptpeak klar abgegrenzter Nebenpeak bei längeren Flugzeiten, wobei kein ganzzahliges m/z Verhältnis vorliegt [\[49\]](#). Eine

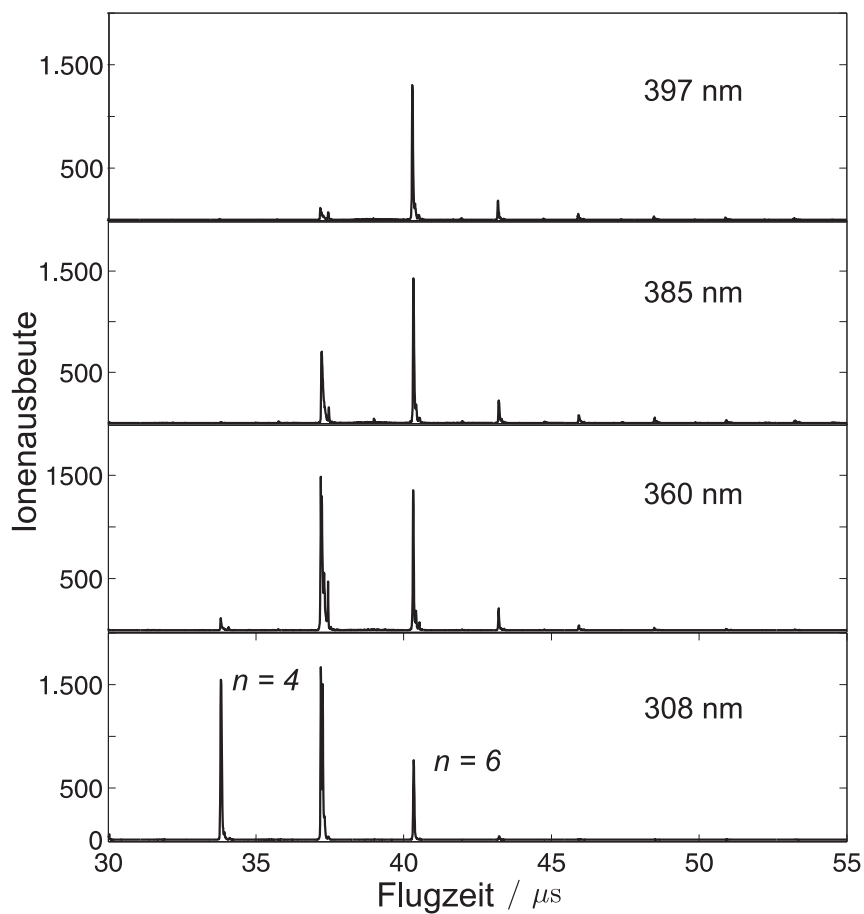


Abbildung 5.3.: Massenspektren von $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ bei 308 nm, 360 nm, 385 nm und 397 nm, mit $T_{\text{Düse}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ofen}} = 52^\circ\text{C}$ und $p_{\text{He}} = 2,1$ bar.

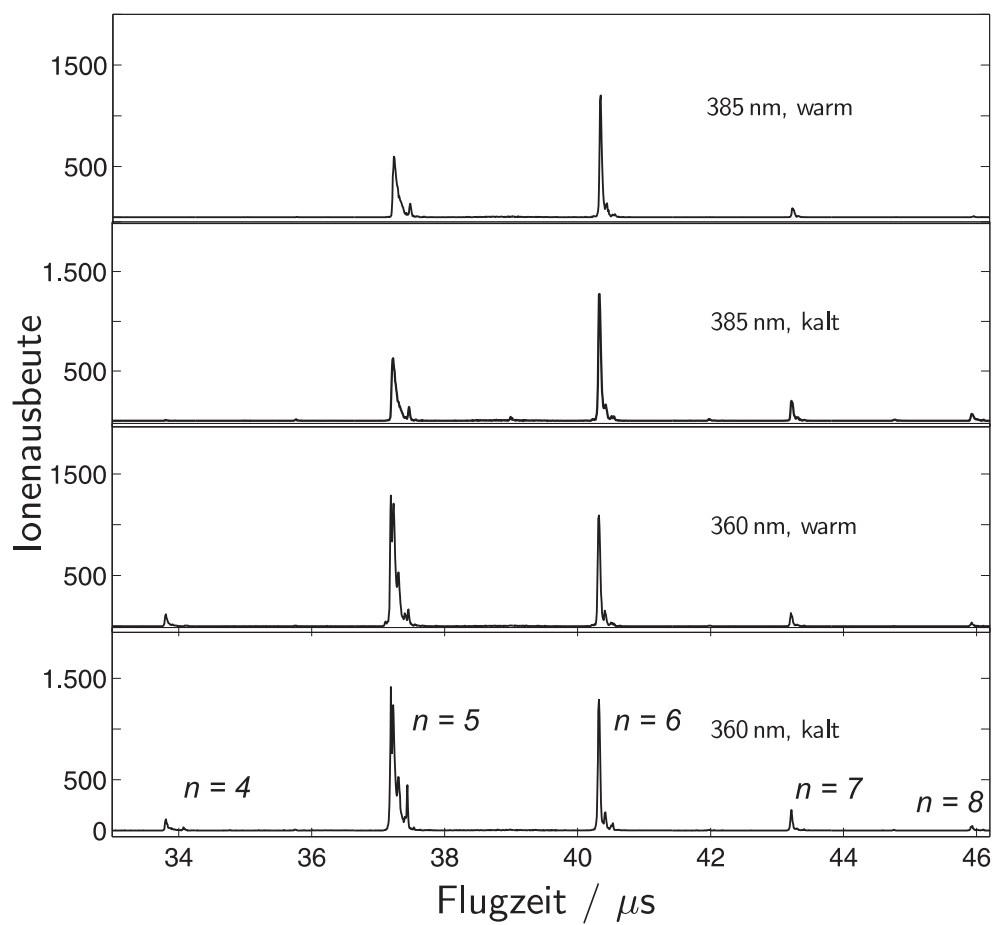


Abbildung 5.4.: Massenspektren von $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ bei 360 nm und 385 nm mit $T_{\text{Düse}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ofen}} = 52\text{ }^\circ\text{C}$ und $p_{\text{He}} = 2,1\text{ bar}$ (kalt) und $1,4\text{ bar}$ (warm).

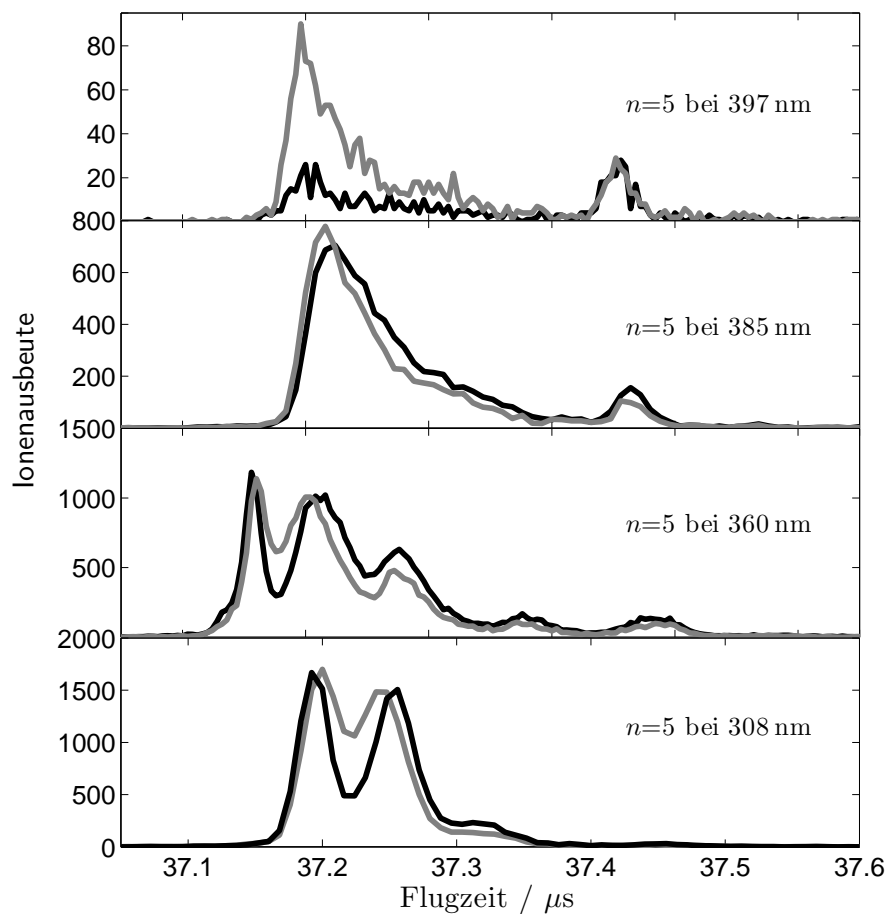
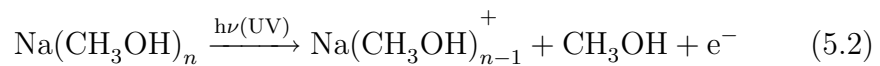


Abbildung 5.5.: Massenspektren von $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_5$ bei 308 nm, 360 nm, 385 nm und 397 nm ohne (schwarz) und mit (grau) IR-Bestrahlung bei 3355 cm^{-1} .

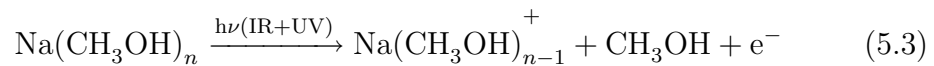
Erhöhung der Photonenenergie (360 nm) bewirkt eine Aufspaltung des Hauptpeaks in drei Maxima, wobei die schon bei 397 und 385 nm vorhandene Schulter als eigenes Maximum auftritt. Der Satellitenpeak bei längeren Flugzeiten ist dabei weiterhin vorhanden. Eine weitere Erhöhung der Photonenenergie (308 nm) bewirkt eine Unterdrückung des späten Peaks. Der Hauptpeak weist zwei Maxima auf und die Schulter verliert an Struktur. Das späte Signal kann als langsamer Fragmentierungsprozess interpretiert werden. Dies ist ein bei Flugzeitmassenspektrometern mit Reflektron bekannter Prozess [85], der zu metastabilen Peaks führt. Um diese Fragmentierung weiter zu untersuchen, könnte das Massenspektrometer ohne Reflektron betrieben werden und der Detektor am Ende des Flugrohrs installiert werden. Somit können die langsamen Zerfälle in der feldfreien Driftstrecke nicht mehr nachgewiesen werden und der späte Peak im Massenspektrum sollte verschwinden. Die Verteilung der kinetischen Energie der Fragmente bei schnellen Zerfallsreaktionen hängt von der Polarisierung des eingestrahlten Lichtes ab, so dass eine Variation der Polarisierung einen Einfluss auf die Form der Signale im Massenspektrum haben sollte. Ist eine Veränderung des Doppelpeaks von $n = 5$ bei 308 nm zu sehen, stützt dies die Hypothese der schnellen Zerfallsreaktionen bei höheren Photonenenergien.

Die folgenden Photodissoziationskanäle sind prinzipiell möglich:

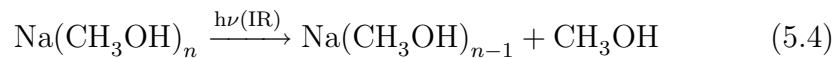
- Die Abspaltung eines Methanolmonomers vom Natrium-dotierten Cluster durch ein UV Photon mit Austritt eines Elektrons:



- Die Abspaltung eines Methanolmonomers vom Natrium-dotierten Cluster durch eine Kombination von IR- und UV-Photonen mit Austritt eines Elektrons:



- Die Abspaltung eines Methanolmonomers vom Natrium-dotierten Cluster durch ein IR-Photon:



- Der Verlust des Natriums hervorgerufen durch ein IR-Photon:



Diese unterschiedlichen Photodissoziationskanäle haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Intensitäten in den Massenspektren und somit auch auf die sich daraus ergebenden IR-Wirkungsspektren. Wäre Kanal (5.3) dominant, müsste bei den IR-Wellenlängen, bei denen für $n=6$ eine Signalabnahme erfolgt, eine Zunahme für $n=5$ hervorgerufen werden. Dieses Verhalten konnte im Experiment nicht beobachtet werden. Die Kanäle (5.2) und (5.4) würden im IR-Spektrum dafür sorgen, dass sich bei signifikanter Entvölkerung die Spektren von $n=5$ und $n=6$ sehr ähnlich sein müssten, wenn das Signal von $n=5$ im Wesentlichen durch Fragmentierung zustande kommt. Fragmentierungskanal (5.5) ist unkritisch, da keine Kontaminierung der nächst kleineren Clustergröße auftreten kann, da ausschließlich neutrale Teilchen entstehen.

Bei einer Photonenenergie von 3,44 eV (360 nm) ist das Signal für $n=5$ noch nicht in der Sättigung. Sowohl durch eine Erhöhung der UV/Vis-Photonenenergie, als auch durch IR-Bestrahlung sind noch deutliche Signalzunahmen möglich. Dies deutet darauf hin, dass der in Referenz [30] bestimmte Wert von 3,28 eV zu niedrig ist, oder zumindest noch eine Klasse von Isomeren in signifikanter Häufigkeit vorliegt, die sich durch ein höheres IP auszeichnet. Eine mögliche Erklärung ist das Vorhandensein von Strukturen mit extern angelagertem Natriumatom. Diese unterscheiden sich deutlicher von den kationischen Minima als interne Strukturen, was zu höheren VIPs der externen Strukturen führt. Es kann somit eine Vielfalt an Isomeren sein, die den Verlauf der Auftragung der Ionen-Intensität gegen die Photonenenergie erklären kann. Für externe Strukturen sollte der Fragmentierungskanal (5.5) mit dem Verlust des Natriumatoms ausgeprägter sein als bei internen Strukturen, bei denen die Dissoziation eines Methanolmonomers nach Kanal (5.4) wahrscheinlicher auftritt.

5.2.2. Infrarotspektren Natrium-dotierter Methanolcluster

Als erstes, umfassend untersuchtes, Testsystem zur IR-Spektroskopie wurden Natrium-dotierte Methanolcluster gewählt. Aufgrund des bereits bekannten IP-Verlaufs, der im Vergleich zu Wasser simpleren Wasserstoffbrückenbin-

dungstopologie und auch aus der bereits mit der Apparatur gesammelten praktischen Erfahrung ist Methanol ein dafür geeignetes System.

In diesem Abschnitt werden gröñenselektive IR-Wirkungsspektren kleiner Natrium-dotierter Methanolcluster mit $n=4-7$ vorgestellt und diskutiert. Die Spektren wurden im Bereich von $2800-3800\text{ cm}^{-1}$ mit einer Schrittweite von 10 cm^{-1} aufgenommen, so dass der OH und CH Streckbereich enthalten ist.

Das Messverfahren wurde im Vergleich zu der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Methode von Buck et al. [47] modifiziert.

Die erste Änderung ist der betrachtete Größenbereich. Während Buck und Mitarbeiter nur Natrium-dotierte Wassercluster mit $n \geq 8$ und somit konstanten IP untersucht haben, wird hier eine Ausweitung des Größenbereichs vorgenommen und der Fokus auf den Übergangsbereich zu konstanten IPs gelegt. Statt die Ionisationsenergie konstant zu lassen, wurde eine Dimension hinzugefügt und die zur Photoionisation verwendete Laserstrahlung variiert. Es wurden IR-Spektren mit Ionisationswellenlängen von 308 nm (4,03 eV), 360 nm (3,44 eV), 385 nm (3,22 eV) und 397 nm (3,12 eV) aufgenommen. Durch die gröñenabhängig unterschiedlichen IPs und die Variation der UV/Vis-Wellenlänge, wurden IR-Spektren sowohl in Signalverstärkung als auch in Entvölkerung gemessen. Es wurde mit unterschiedlichen Expansionsbedingungen gearbeitet, was einen Einfluss auf die Größenverteilung und auch die Clustertemperatur hat. Mit der Wahl der Expansionsbedingungen kann Einfluss auf die im Clusterstrahl vorliegenden Isomere und die Effizienz der Photodissoziation genommen werden. Insgesamt wurden etwa 30 IR-Spektren aufgenommen. Bei einer Messzeit von 6–12 Stunden konnte pro Messtag ein IR-Spektrum generiert werden. Eine weitere Größe, die variiert wurde, ist die Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Dabei wurde in Testmessungen selbst bei einer Erhöhung auf über 400 ns kein großer Einfluss auf den IR-Effekt festgestellt. In Doppelresonanzexperimenten ist bei einer so langen Zeitdifferenz zwischen Anregung und Ionisation kein Effekt mehr zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der hier verwendeten Methode nicht um eine „echte“ Doppelresonanz handelt, da eine interne Vibrationsumverteilung (IVR) in aller Regel schneller abläuft. Durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen und dem bekannten IP-Verlauf können diese IR-Spektren interpretiert und die im Clusterstrahl

enthaltenen Strukturklassen zugeordnet werden. Diese Methode wird als IR-anregungsmodulierte Photoionisations-Massenspektrometrie bezeichnet und in der aktuellen Publikation zu dieser Messreihe [49] vorgestellt. Auf das Wirkungsprinzip wird nach der Vorstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse in Abschnitt 5.2.6 genauer eingegangen.

Um die Spektren aufzunehmen, wurden bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen in einer kontinuierlichen, mit Helium geseedeten Überschallexpansion kleine Methanolcluster erzeugt und in einer Pick-up Zelle mit einem Natriumatom dotiert. Bei unterschiedlichen Ionisationswellenlängen wurden Massenspektren mit und ohne IR-Bestrahlung aufgenommen. Die Expansionsbedingungen und zugehörige Massenspektren ohne IR-Bestrahlung sind im vorhergehenden Abschnitt 5.2.1 vorgestellt worden. Durch Quotientenbildung der normierten Ionenausbeute mit und ohne IR-Bestrahlung werden IR-Spektren in Signalzu- oder abnahme erhalten. Zur Interpretation wurden ergänzend quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Da $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Cluster bereits Gegenstand einer Doktorarbeit [50] mit Photoionisationsstudie [30] und einer theoretischen Arbeit [117] waren, sind bereits viele Ausgangsstrukturen bekannt. Andere Strukturen wurden durch Anlagern eines Natriumatoms an die bekannten Strukturen reiner Methanolcluster [39] oder durch die sukzessive Anlagerung von Methanolmolekülen an ein Natriumatom generiert. Die Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen in harmonischer Näherung wurden als Kompromiss von Rechenzeit und Genauigkeit wie in anderen Studien zu Natrium-dotierten Methanol- und Wasserclustern [30, 50, 81, 151] mit UB3LYP/6-31+g** und dem Gaussian03 Programmpaket [152, 153] durchgeführt.

Um eine Vergleichbarkeit der berechneten, harmonischen Spektren mit den experimentell erhaltenen IR-Spektren zu ermöglichen, wurden die Frequenzen bindungsmotivspezifisch skaliert [48]. Es werden die in Tabelle 5.4 angegebenen Skalierungsfaktoren verwendet [49].

BINDUNGSMOTIV	DA und DC	eC und eAC		CH, DAA, DAC
		einfach	zweifach	
FAKTOR	0,968	0,99	0,98	0,95

Tabelle 5.4.: Skalierungsfaktoren für die mit UB3LYP/6-31+g** berechneten Frequenzen der $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{4-7}$ Cluster im OH und CH Streckbereich.

Es bleibt anzumerken, dass es für die Interpretation unerheblich ist, ob die Anpassung der berechneten Spektren an die experimentellen Daten durch bindungsmotivspezifische Faktoren wie von Buck et al. [48] verwendet, einen festen Faktor oder einen festen Summanden erfolgt, da sich in den wenigsten Fällen das Absorptionsmuster dadurch entscheidend ändert [49]. Die Strichspektren werden nicht nur skaliert, sondern auch verbreitert. Dazu wird eine Lorentzverbreiterung um 40 cm^{-1} (FWHM) vorgenommen. Dieses System ist Inhalt einer Bachelorarbeit von S. Wolff [55], so dass ein Teil der quantenchemischen Rechnungen von ihr durchgeführt wurden. Die experimentelle Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit S. Wolff und C. C. Pradzynski durchgeführt.

5.2.2.1. $n=4$

Für Natrium-dotierte Methanoltetramere konnten IR-Spektren sowohl als Entvölkerungsspektren bei 308 nm als auch im Zunahmemodus bei 360 und 385 nm generiert werden, wie in Abbildung 5.6 dargestellt wird. In dieser Abbildung werden IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ bei 308 nm (4,03 eV) und 385 nm (3,22 eV) Ionisationswellenlänge bei ansonsten unveränderten Expansionsbedingungen von $T_{\text{Düse}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Ofen}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 2 bar Heliumdruck gezeigt. Das Ionisationspotential beträgt nach Dauster et al. [30] 3,48 eV, so dass 0,55 eV über und 0,26 eV unter dem Ionisationspotential IR-Spektren generiert wurden. Die IR-Spektren in Zu- und Abnahme zeigen eine große Übereinstimmung der ausgeprägtesten Banden bei 2840, 2940, 3070, 3200, 3290, 3380 und 3490 cm^{-1} und sind nahezu spiegelbildlich zueinander.

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ist die Abhängigkeit der IR-Spektren von den Expansionsbedingungen für $n = 4$ deutlich ausgeprägter als bei den größeren Clustern. Werden die Expansionsbedingungen derart geändert, dass die Bildung wärmerer Cluster bevorzugt wird, ändern sich die Spektren grundlegend. Eine Verringerung des Heliumdruckes von 2,2 bar (schwarze Punkte und Linien) auf 1,4 bar (385 nm) bzw. 1,5 bar (308 nm) bewirkt die in Abbildung 5.7 als graue Linien und graue Sterne dargestellten Änderungen. Während bei höherem Heliumdruck die maximalen Zunahmen bei knapp unter einem Faktor von 2 liegen, zeigt das Spektrum mit 1,4 bar Heliumdruck eine starke, relativ scharfe Bande bei etwa 3440 cm^{-1} mit einem maximalen Zunahmefaktor von über 5. Neben den unterschiedlichen Intensitäten zeigen auch die

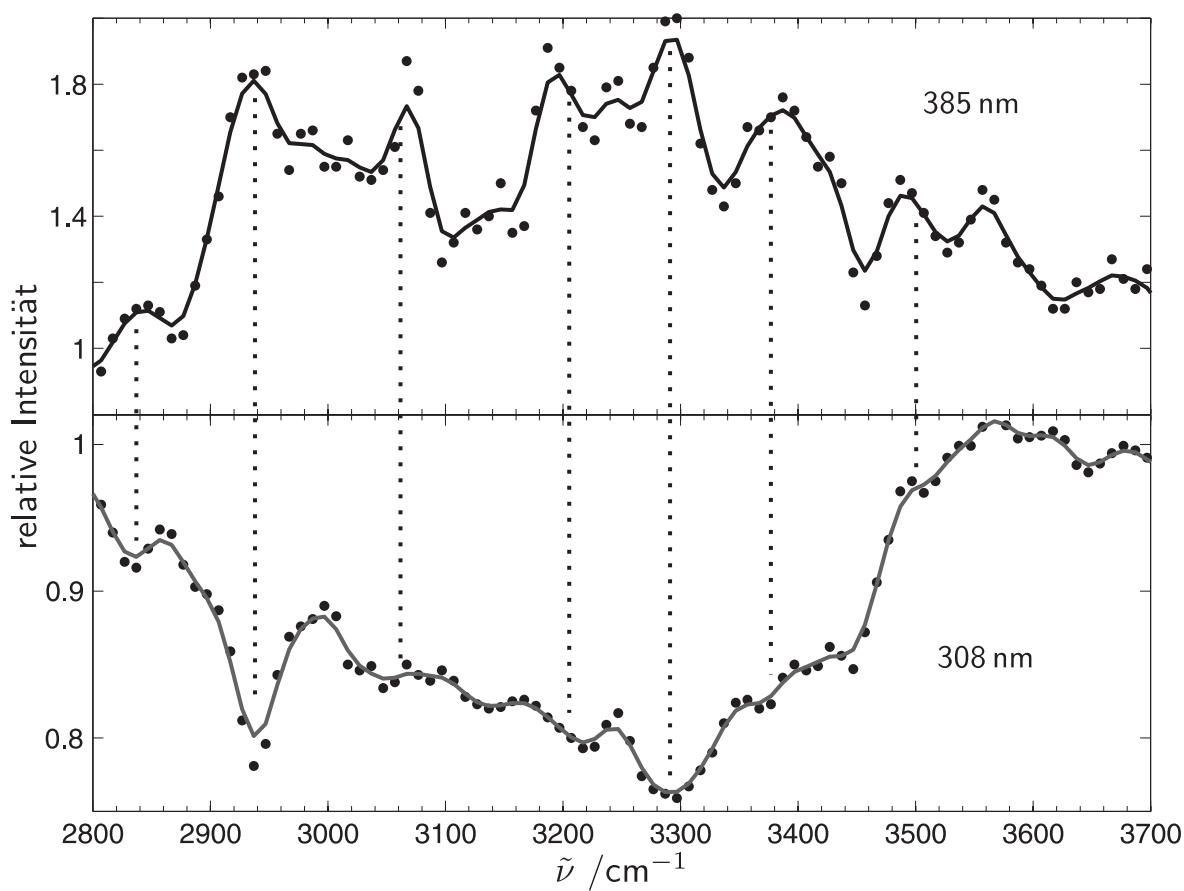


Abbildung 5.6.: IR-Spektren von Na(CH₃OH)₄ bei 308 nm (oben) und 385 nm (unten) bei identischen Expansionsbedingungen.

Bandenpositionen bis auf den CH-Bereich keine ähnlichen Absorptionsmuster. Bei 308 nm gibt es kleinere Abweichungen, besonders im Bereich um 3130 und 3300 cm^{-1} , wo bei geringerem Druck keine so hohe Entvölkerung erzielt wird. Die IR-Spektren zeigen keine so ausgeprägte Abhängigkeit von den Expansionsbedingungen wie bei geringerer Photonenenergie. Die Banden im Bereich der CH Streckschwingungen liegen in Entvölkerung bei 308 nm an ähnlichen Positionen, wie in Signalverstärkung bei 385 nm. Die Abhängigkeit von den Expansionsbedingungen bei 385 nm weist auf eine Modulierung der Isomerenzusammensetzung mit dem Trägergasdruck hin, wie für anionische Methanolcluster berichtet [24].

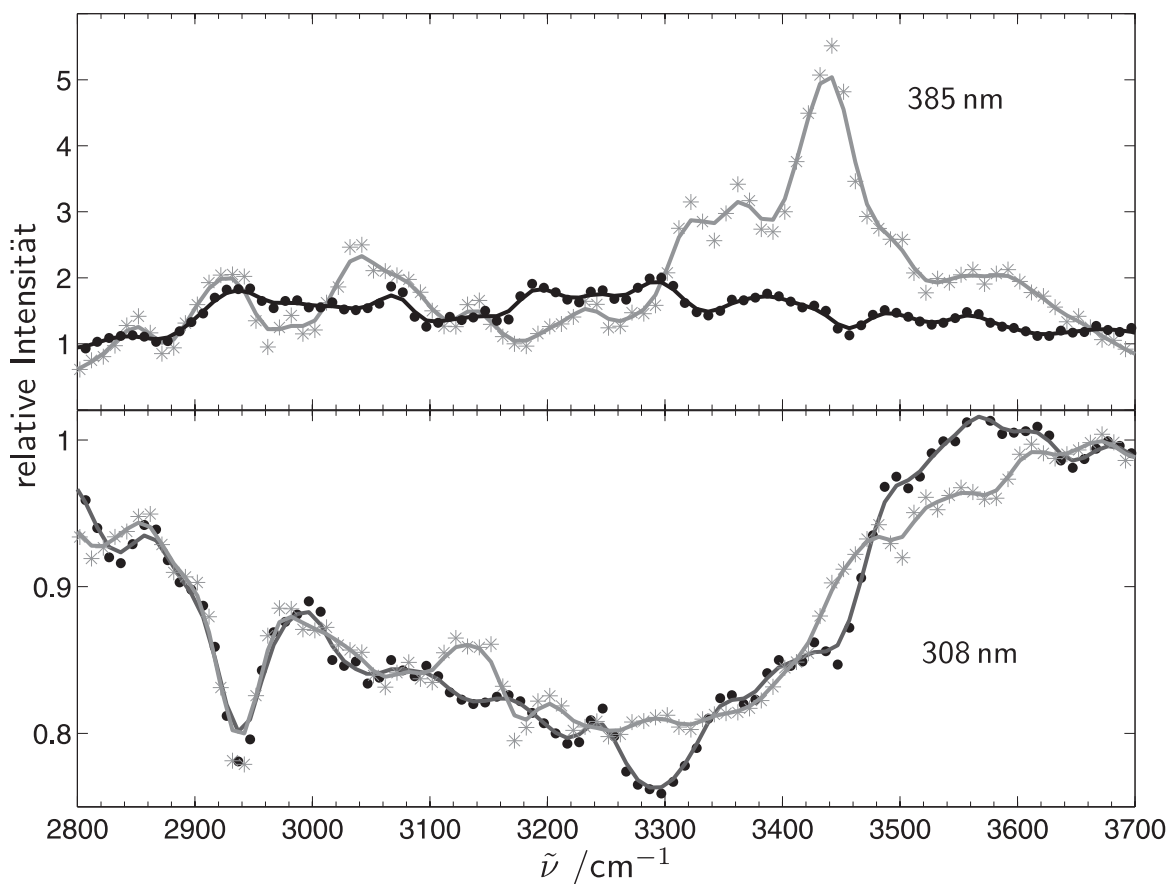


Abbildung 5.7.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$. Oben: 385 nm mit 70% (Sterne) Methanol in 1,4 bar Helium bzw. 20% (Kreise) Methanol in 2,2 bar Helium. Unten: 308 nm mit 20% (Sterne) bzw. 30% (Kreise) Methanol in 2,2 bar Helium.

Als Ergebnis der quantenchemischen Rechnungen wurden innerhalb eines

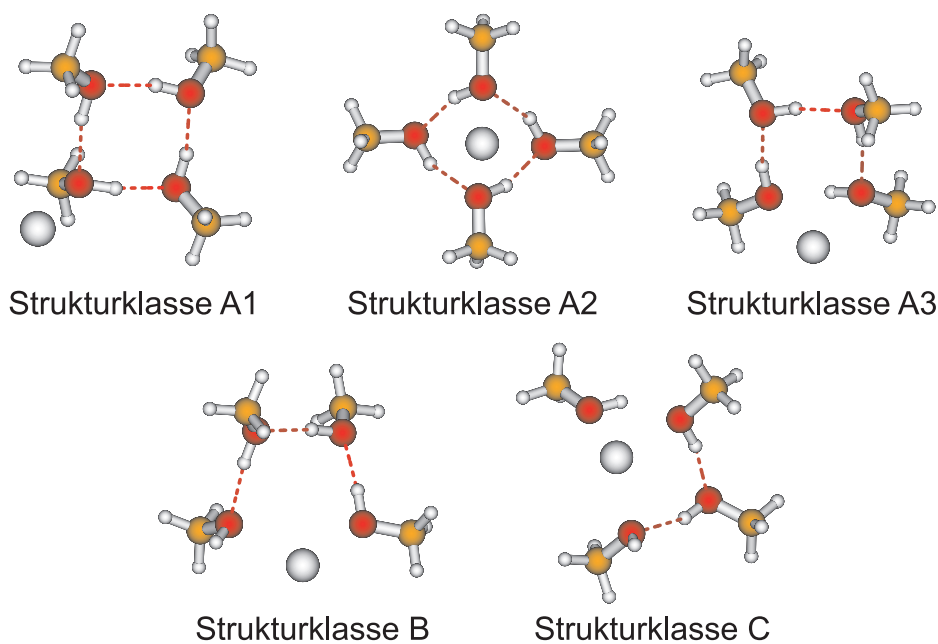


Abbildung 5.8.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$.

Energiefensters von 6 kJ/mol für das Natrium-dotierte Methanoltetramer verschiedene Strukturklassen gefunden. In Abbildung 5.8 wird ein Überblick über die im nachfolgenden Text beschriebenen Strukturklassen gegeben. In Tabelle 5.5 werden unskaliert nullpunktskorrigierte Energien relativ zum Minimum und vertikale und adiabatische IPs der verschiedenen Strukturen mit UB3LYP/6-31+g** und UMP2/6-311++g** angegeben. Obwohl hier nur einzelne Strukturen betrachtet werden, wird der Begriff Strukturklasse verwendet, da zu den meisten Strukturen nahezu isoenergetische Strukturen mit demselben Bindungsmotiv existieren.

Die Strukturklasse A zeichnet sich durch einen intakten Vierring aus, der für undotierte Methanolcluster das Minimum darstellt und dort eine S_4 -Symmetrie aufweist [39, 40]. Die CH_3 -Gruppen befinden sich dabei alternierend ober- und unterhalb der Ringebene. Das Natriumatom kann einfach koordiniert werden wie in Struktur A1, bei der ein planarer Vierring beibehalten wird. Durch die alternierende Anordnung der CH_3 -Gruppen sind alle Strukturen mit einem im Vergleich zu reinem Methanol unveränderten Ring, bei dem das Natrium einfach koordiniert wird, gleichwertig, bis auf das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs, welches das Natrium koordiniert. Sowohl mit UB3LYP/6-31+g** als

auch mit UMP2/6-311++g** ist A1 das Minimum der betrachteten Strukturen. Dadurch, dass das Natrium nur einfach koordiniert wird, liegen die berechneten VIPs deutlich höher als bei den anderen Klassen, die mindestens eine zweifache Natriumkoordination aufweisen. Mit den Strukturklassen A2 und A3 beginnt bei beibehaltenem Methanolvierring die Zweifachkoordination. In Struktur A2 ist das Natriumatom über der Ringebene angeordnet und der Vierring ist verdrillt. Bei der A3 Struktur befindet sich das Natriumatom in der Ringebene eines leicht deformierten Vierrings. Im Vergleich zu A1 ist das VIP um 0,42 eV (A2) und 0,51 eV (A3) geringer, wie in Tabelle 5.5 angegeben. Alle A Strukturen weisen als gemeinsame Eigenschaft die Beibehaltung der kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen auf in der nur DA und DAC Oszillatoren vorliegen und kein freier OH Oszillator, der mit dem 3s-Elektron des Natriums wechselwirken könnte.

Wird der stabile Vierring geöffnet, gibt es mehrere Möglichkeiten, das Natrium zu koordinieren. Die Strukturklasse B geht direkt aus dem Vierring hervor, bei dem eine Wasserstoffbrückenbindung geöffnet und das Natrium an dieser Stelle zweifach koordiniert wird. So entsteht ein fünfgliedriger Ring aus vier Methanolmolekülen und dem Natrium. Mit UB3LYP/6-31+g** ist diese Struktur nur ca. 0,8 kJ/mol ungünstiger als die Klasse A1. Das VIP ist dem von Klasse A2 ähnlich. Im Vergleich zu der Klasse A kommen ein DC-Oszillator und eine freie OH Streckschwingung dazu, die durch eine Wechselwirkung mit dem 3s-Elektron des Natriums beeinflusst werden kann. Wird vom Vierring ausgehend eine weitere Wasserstoffbrückenbindung geschwächt, kann Strukturklasse C gebildet werden. Diese zeichnet sich durch eine erstmals mögliche Dreifachkoordination des Natriumatoms aus. Eine Kette aus drei Methanolmolekülen koordiniert das Natriumatom zweifach und ein weiteres Methanolmolekül koordiniert das Natrium einfach. Hier sind eC-, DC-, DA- und AC- und eAC-Bindungsmotive möglich. Diese Dreifachkoordination ist energetisch beim Natrium-dotierten Methanoltetramer im Vergleich zu den wasserstoffbrückenoptimierten Methanoltetrameren mit intakter Ringstruktur noch nicht konkurrenzfähig. Mit UB3LYP/6-31+g** beträgt die Differenz zum Minimum 5,6 kJ/mol und mit UMP2/6-311++g** 9,4 kJ/mol. Die Dreifachkoordination senkt das VIP weiter auf einen Wert von ca. 3,72 eV (UB3LYP/6-31+g**) bzw. 3,32 eV (UMP2/6-311++g**) ab.

Die für die unterschiedlichen Strukturklassen in harmonischer Näherung be-

STRUKTUR	RELATIVE ENERGIE		VIP DFT (MP2)	AIP DFT (MP2)
	DFT (kJ/mol)	MP2 (kJ/mol)	/eV	/eV
4A ₁	0	0	4,45 (4,04)	3,23 (2,95)
4A ₂	5,7	4,7	4,02 (3,62)	3,17 (2,90)
4A ₃	5,1	4,3	3,95 (3,56)	3,18 (2,90)
4B	0,8	5,1	4,05 (3,63)	3,22 (2,90)
4C	5,6	9,4	3,72 (3,32)	3,17 (2,85)

Tabelle 5.5.: Relative Energien, vertikale und adiabatische Ionisationspotentiale der mit UB3LYP/6-31+g** (hier als DFT abgekürzt) und UMP2/6-311++g** (hier als MP2 abgekürzt) berechneten Strukturen von Na(CH₃OH)₄ Clustern.

rechneten Frequenzen wurden mit denen in Tabelle 5.4 angegebenen Skalierungsfaktoren multipliziert. Ein Vergleich berechneter und experimentell erhaltener Spektren wird in Abbildung 5.9 für geringen und in Abbildung 5.10 für höheren Heliumdruck gegeben. Bei Expansionen mit geringem Heliumdruck erhält man eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie, wenn die Summe der A_i Strukturen genau so gewichtet wird wie die Einzelstrukturen B und C. Der dominante Peak bei 3440 cm⁻¹ setzt sich aus Beiträgen aller Strukturklassen zusammen, wobei das Spektrum von Klasse C von diesem Peak dominiert wird.

Bei geringeren Wellenzahlen absorbieren die A_i und B Strukturen deutlich stärker als die C Strukturklasse. Diese Beobachtung der Isomerenzusammensetzung lässt sich damit erklären, dass bei den hier gebildeten (eher wärmeren) Clustern die Strukturklassen B und C favorisiert werden. Bei diesen Strukturen müssen eine oder zwei Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden und der Natriumkontakt wird optimiert.

Der Effekt der Erhöhung des Trägergasdruckes ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Hier wird die beste Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten, wenn über die Strukturen A_i mit erhaltenem Vierring ungewichtet gemittelt wird. Eine Dominanz dieser Strukturklassen kann durch die nun kälteren Cluster erklärt werden, bei denen es schwieriger ist, bei Anlagerung von Natrium eine Wasserstoffbrückenbindung zu brechen.

Zusammenfassend zeigen die IR-Spektren des Natrium-dotierten Methanololtramers, dass mehrere Strukturklassen vorliegen und deren relative Besetzung mit Variation der Expansionbedingungen verändert werden kann, wie für die

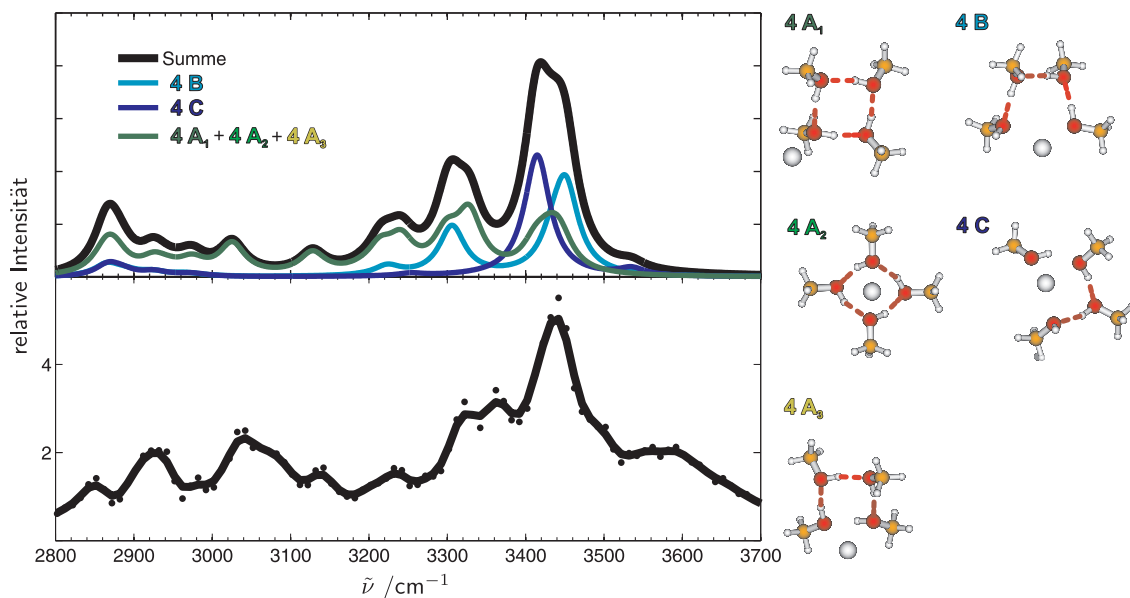


Abbildung 5.9.: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ bei 385 nm mit 70 % Methanol in 1,4 bar Helium (unten) im Vergleich mit berechneten Spektren (oben).

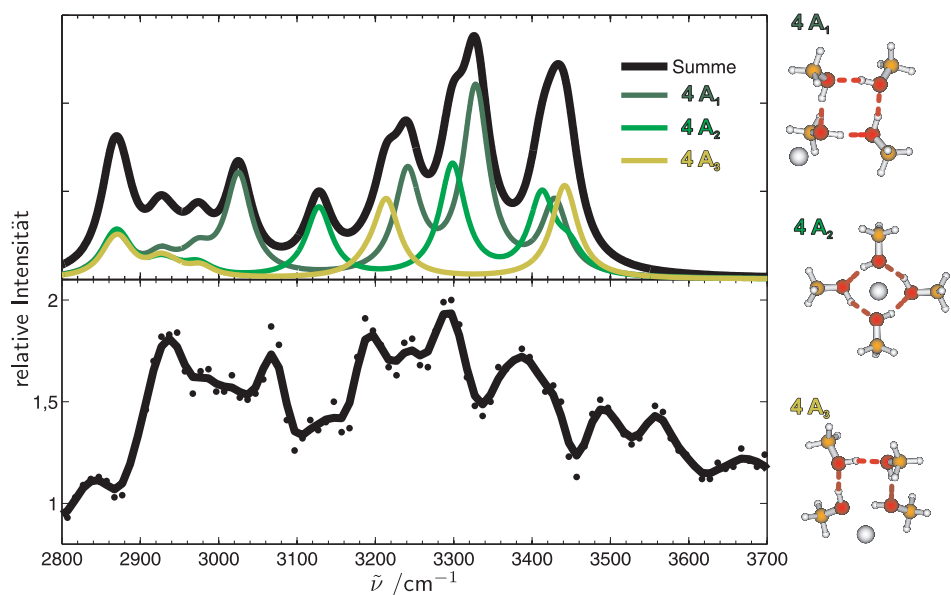


Abbildung 5.10.: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ bei 385 nm mit 20 % Methanol in 2,2 bar Helium (unten) im Vergleich mit berechneten Spektren (oben).

Photoionisation bei 385 nm gezeigt. Bei Expansionsbedingungen mit höherem Trägergasdruck, bei denen eher kältere Cluster gebildet werden, dominieren Strukturen mit intakten Vierringen, wie sie in reinen Methanolclustern vorliegen. Eine Reduktion des Trägergasdruckes bewirkt die Bildung eher wärmerer Cluster, was zur verstärkten Bevölkering von Isomeren mit geöffnetem Vierring führt, bei denen zur Bildung mindestens eine Wasserstoffbrückenbindung gebrochen wird und damit ein Teil der Kooperativität verloren geht. Bei identischen Expansionsbedingungen mit 2 bar Heliumdruck kann ein ausschließlich in Signalverstärkung vorliegendes Spektrum bei 385 nm durch Erhöhung der Photonenenergie in ein reines Entvölkerungsspektrum überführt werden, wobei die Spektren nahezu spiegelbildlich zueinander sind. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass eine starke Dominanz einer Strukturklasse vorliegt. Die Erhöhung der Photonenenergie um 0,8 eV führt nicht dazu, dass weitere Strukturklassen zum IR-Spektrum beitragen.

5.2.2.2. $n=5$

Bei $n=5$ wurde wie für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ ein Übergang von IR-Entvölkerungsspektren zu IR-Spektren in Signalzunahme mit zunehmender Wellenlänge, also abnehmender Energie, beobachtet. Das Ionisationspotential für das Natrium-dotierte Pentamer beträgt 3,28 eV [30] und die hier betrachtete Größe ist die letzte, die nicht das konstante IP von 3,19 eV zeigt. Für $n=5$ kann der Einfluss von Fragmentierung von $n=6$ nicht schon aufgrund der Größenverteilung ausgeschlossen werden. Vielmehr geben schon die Massenspektren Hinweise auf eine Fragmentierung von $n=6$ wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt.

Die Fragmentierungskanäle, die von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ ausgehend mit dem Verlust eines Monomers nach Gleichung (5.2) und (5.3) einhergehen, führen zur Bildung von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{6-1}^+$. Um den Einfluss der Fragmentierung zu untersuchen, wurden die in Abbildung 5.5 gezeigten Peaks einzeln integriert und ausgewertet. Wird bei 385 nm der gesamte Peak von $n=5$ integriert, wie in Abbildung 5.11 oben links gezeigt, so erhält man das in Abbildung 5.12 ebenfalls oben links gezeigte Spektrum, in dem sowohl Signalverstärkung als auch Entvölkerung vorhanden sind. Bei selbiger Auswertung, aber 360 nm Ionisationswellenlänge (in beiden Abbildungen oben rechts), wird ein IR-Spektrum ausschließlich in Entvölkerung generiert. Um den Einfluss der Fragmentierung auf die IR-Spektren genauer zu charakterisieren, wurden nur Teilbereiche integriert. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt in Abbildung 5.5 im oberen Spektrum bei 397 nm ersichtlich, zeigen der Hauptpeak und der späte Peak unterschiedliches Verhalten bei IR-Bestrahlung mit 3355 cm^{-1} , was auch in Abbildung 5.11 für 2932 cm^{-1} unten links illustriert wird. Wird bei 385 nm nur die ansteigende Flanke integriert, entsteht ein IR-Spektrum in Signalverstärkung, welches dem IR-Spektrum bei 397 nm mit voller Integrationsbreite ähnelt (mitte und unten links). Die Integration des späten Peaks dagegen ergibt ein Spektrum, welches in Signalabnahme vorliegt und eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von $n=6$ derselben Messung hat (mitte rechts und unten rechts). Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass der späte Peak und auch zumindest ein Teil der abfallenden Schulter des Signals bei $n=5$ von der nächstgrößeren Clustergröße, also $n=6$, kommt. Dieser Fragmentierungseffekt konnte nur durch ein Experiment mit IR-Anregung zugeordnet werden.

Geeignete Messbedingungen für das Natrium-dotierte Methanolpentamer liegen somit bei 397 nm (3,12 eV) und Bedingungen für möglichst kalte Cluster vor. Hier ist durch die geringe UV/Vis-Photonenenergie und schwerer zu fragmentierende, kältere Cluster die Fragmentierung von $n = 6$ unterdrückt. In Abbildung 5.13 werden IR-Spektren von zwei unabhängigen Messreihen bei 397 nm gezeigt, die insgesamt eine gute Reproduzierbarkeit aufweisen, sich aber in Details unterscheiden. Im Vergleich zu den anderen Clustergrößen sind die hohen Intensitäten im Bereich von 2800–3200 cm^{-1} auffallend, wobei Peaks bei etwa 2840, 2945, 3080, 3250 und 3385 cm^{-1} das Spektrum dominieren. Die maximale Verstärkung wird bei ca. 2940 cm^{-1} mit einem Verstärkungsfaktor von ca. 2,9 erreicht. Besonders in diesem Fall wäre es interessant, deuteriertes Methanol- d_3 (CD_3OH) als Messsubstanz zu verwenden, um den CH Streckbereich zu kleineren Wellenzahlen zu verschieben und somit den CH und OH Streckbereich voneinander zu trennen.

Die hier nachgewiesene Fragmentierung deutet auf nicht-vertikale Anteile bei der Ionisation von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ hin, da hier bereits beim Erreichen des Ionisationspotentials eine Fragmentierung auftritt. Diese Fragmentierung ist abhängig von der Photonenergie. Der metastabile Peak verschwindet bei der Ionisation mit 308 nm, was nicht kompatibel zu einer rein vertikalen Photoionisation ist. Ein Nachweis könnte über Photoelektronenspektroskopie an den bei der Photodissoziation austretenden Elektronen erfolgen. Mit dem aktuellen Aufbau ist das jedoch nicht möglich. Ein weiteres Problem beim Messen der kinetischen Energie der Elektronen ist die dann fehlende Masseselektion. Bei adiabatischen Anteilen kann von einer geringen kinetischen Energie der Elektronen ausgegangen werden. Diese langsamen Elektronen mit verschwindend geringer kinetischer Energie werden auch ZEKE (*zero kinetic energy*) Elektronen genannt. Diese sollten bei 360 nm und höheren Wellenlängen auftreten und bei einer vertikalen Photoionisation mit 308 nm verschwinden.

Die analogen bereits für das Natrium-dotierte Methanoltetramer in Abschnitt 5.2.2.1 vorgestellten Strukturklassen wurden mit den oben angegebenen Methoden und Basissätzen auch für das Natrium-dotierte Methanolpentamer berechnet und werden in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Minimumsstruktur des reinen Methanolpentamers ist ein Fünfring, der aber im Gegensatz zum Vierring le-

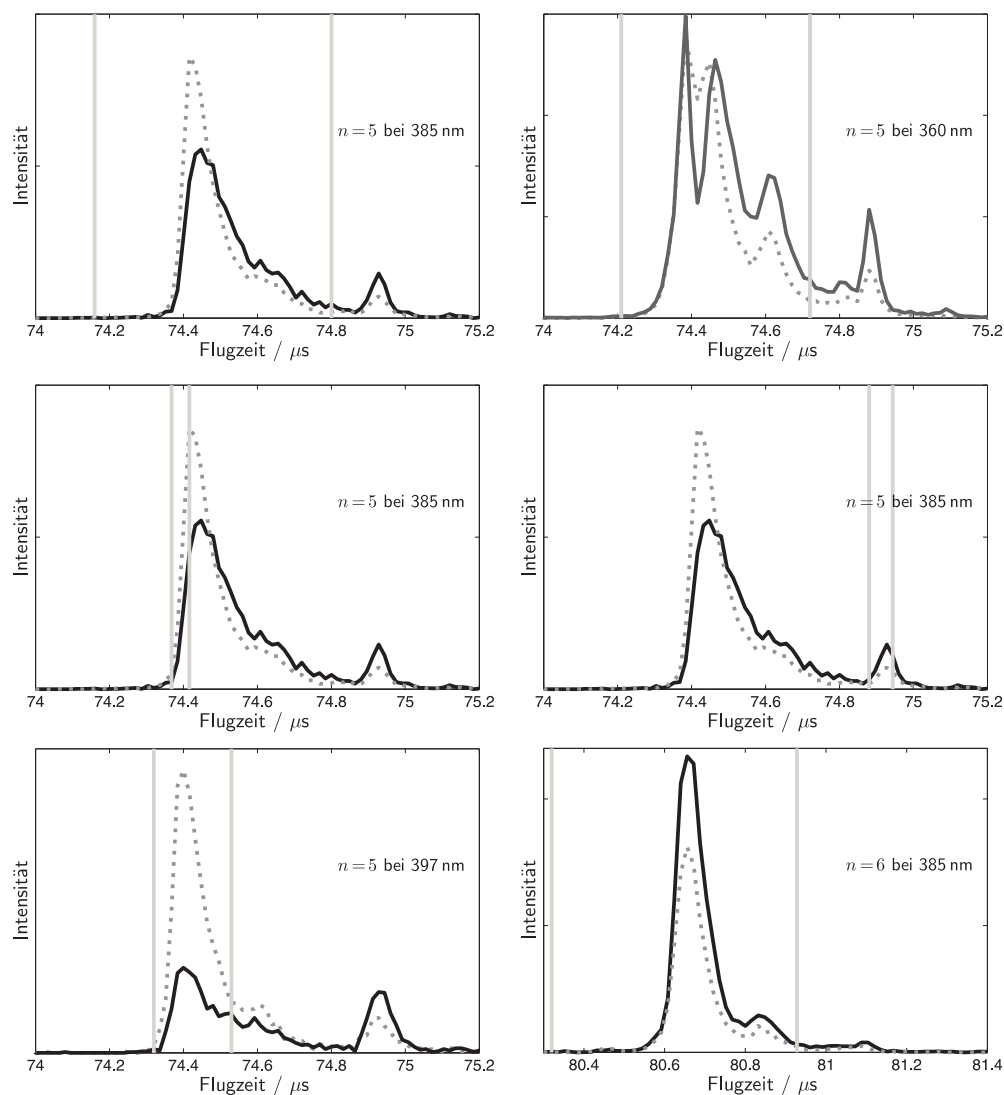


Abbildung 5.11.: Massenspektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5^+$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6^+$ mit verschiedenen Integrationsgrenzen (senkrechte graue Linien) bei 360 nm, 385 nm und 397 nm mit (graue gepunktete Linie) und ohne IR-Bestrahlung (schwarze durchgezogene Linie; 2927 cm^{-1} bei 385 nm und 360 nm; 2932 cm^{-1} bei 397 nm).

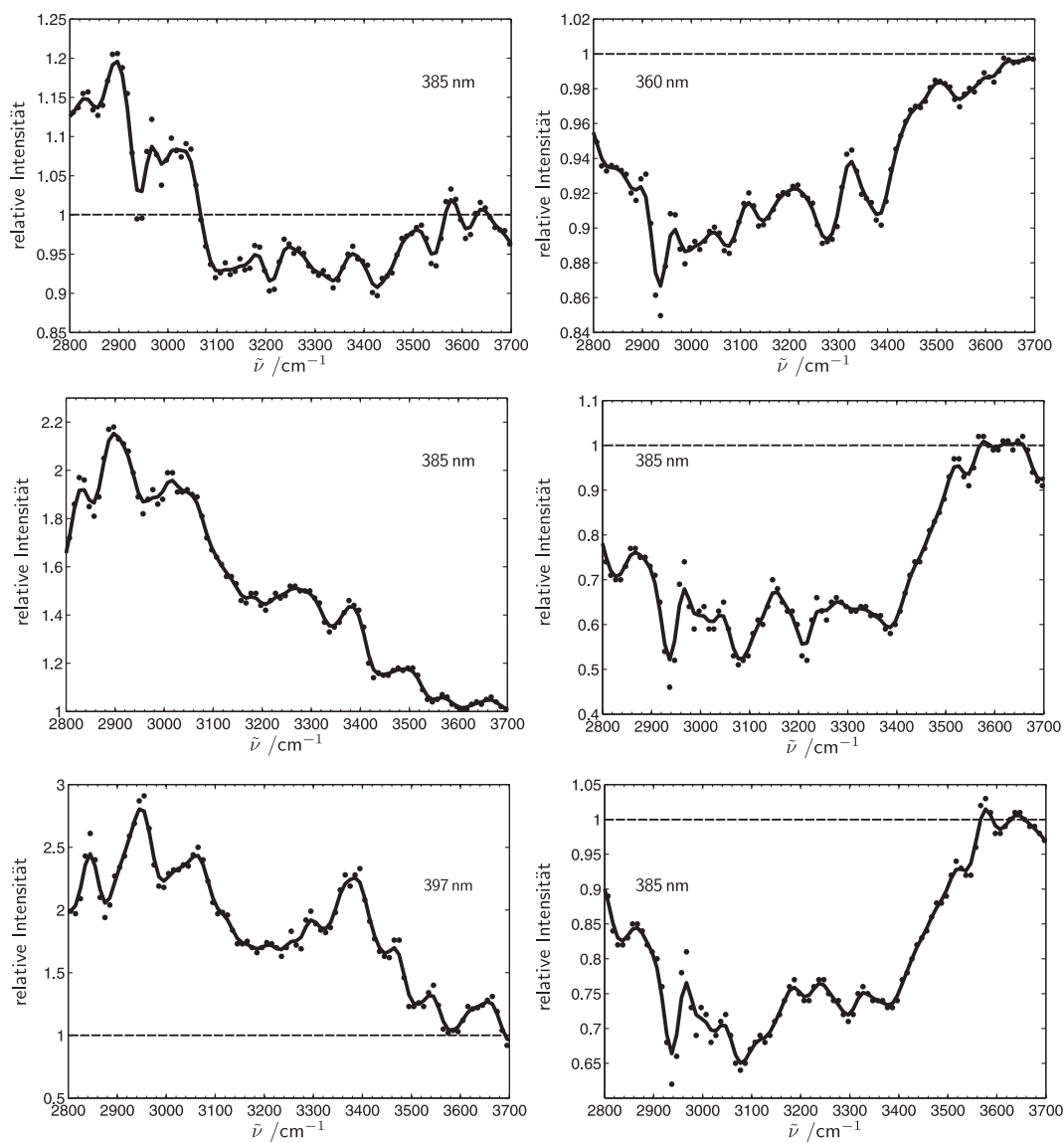


Abbildung 5.12.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ mit verschiedenen Integrationsgrenzen (siehe Abbildung 5.11) bei verschiedenen Ionisationswellenlängen im Vergleich mit $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ (unten rechts).

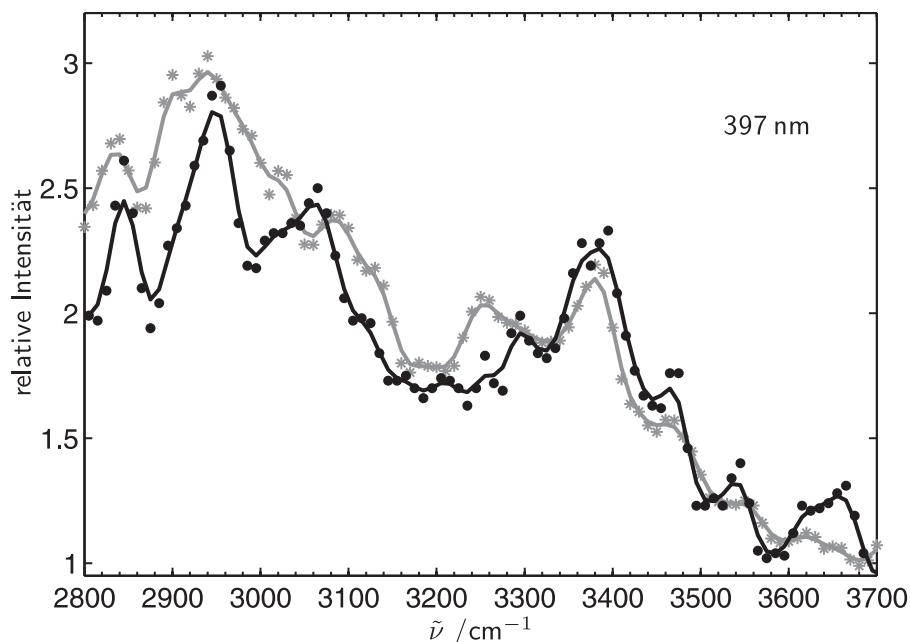


Abbildung 5.13.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ bei 397 nm mit 20% (Sterne) bzw. 30% (Kreise) Methanol in 2,2 bar Helium.

diglich C_1 -Symmetrie aufweist [39].

STRUKTUR	RELATIVE ENERGIE		VIP DFT (MP2) (eV)	AIP DFT (MP2) (eV)
	DFT/(kJ/mol)	MP2/(kJ/mol)		
5A ₁	0	0,6	4,48 (3,99)	3,13 (2,87)
5A ₂	2,1	0	3,84 (3,48)	3,11 (2,88)
5A ₃	2,2	1,2	3,88 (3,47)	3,11 (2,87)
5B	3,5	10,4	3,65 (3,25)	3,09 (2,77)
5C	0,9	10,6	3,50 (3,10)	3,12 (2,77)

Tabelle 5.6.: Relative Energien, vertikale und adiabatische Ionisationspotentiale der mit UB3LYP/6-31+g** und UMP2/6-311++g** berechneten Strukturen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ Clustern.

In Analogie zum Tetramer wurden die Strukturklassen mit intaktem Methanolfünfring A genannt. Eine freie OH Schwingung und somit auch eine Wechselwirkung mit dem 3s-Elektron des Natriums kann bei diesen Ringstrukturen nicht auftreten. In Strukturklasse A1 wird bei einem im Vergleich zu reinem Methanol nahezu unverändertem Methanolfünfring das Natrium einfach koordiniert. Mit UB3LYP/6-31+g** stellt diese Struktur das Minimum der betrachteten Klassen dar, wie schon bei Dauster et al. festgestellt wurde [30]. Das zu-

gehörige IR-Spektrum ähnelt dem der Struktur A1 des Tetramers sehr. Es ist allerdings durch die stärkere Kooperativität weiter rot verschoben. Die am weitesten rot verschobene DAC-Schwingung liegt nach der Skalierung (nach Tabelle 5.4) bei ca. 2960 cm^{-1} und somit schon im Bereich der CH Streckschwingungen. Durch die Einfachkoordinierung des Natriums liegt das VIP mit $4,48\text{ eV}$ für B3LYP ($3,99\text{ eV}$ für MP2) relativ hoch und sehr nah an dem Wert der Strukturklasse A1 des Tetramers. Die Strukturklassen A2 und A3 zeigen zwei Na-O Kontakte. In Klasse A2 und A3 befinden sich vier Methanolmoleküle annähernd in einer Ebene. Das fünfte Methanolmolekül liegt auf der einen Seite der Ebene und die beiden Bindungspartner dieses Moleküls koordinieren auf der anderen Seite der Ebene das Natrium. Der Unterschied zwischen diesen Strukturen ist die Ausrichtung des Methanolmoleküls, das nicht in der Ebene liegt. In einem Fall (A3) zeigt die CH_3 -Gruppe vom Ring weg und im anderen Fall (A2) in Richtung des Rings. Diese Strukturen sind mit B3LYP nahezu isoenergetisch und ca. $2,2\text{ kJ/mol}$ ungünstiger als A1. Mit MP2 ist A2 die stabilste Struktur, wobei sich A1–3 in einem Intervall von $1,2\text{ kJ/mol}$ befinden. Die VIPs liegen mit B3LYP bei $3,84\text{ eV}$ für A2 und $3,88\text{ eV}$ für A3 mehr als $0,6\text{ eV}$ unter dem Wert von A1. Auch die A1 und A2 Strukturen haben jeweils einen DAC-Oszillator, der nach Skalierung auf ca. 3030 cm^{-1} für A3 und ca. 3070 cm^{-1} für A2 verschiebt.

Wird eine Wasserstoffbrückenbindung gebrochen, öffnet sich der Methanolfünfring und das Natrium wird an der Stelle der Ringöffnung zweifach koordiniert. So bildet sich bei dieser Strukturklasse B ein Sechsring. Die freie OH Schwingung kann mit der Elektronenwolke wechselwirken, was eine starke Absorption bei 3310 cm^{-1} (nach Skalierung) hervorruft. Das $\text{VIP}_{\text{B3LYP}}$ beträgt $3,65\text{ eV}$ (VIP_{MP2} $3,25\text{ eV}$).

Die Natriumkontakt-optimierte Strukturklasse C weist vier Na-O Kontakte auf und wurde bei Dauster et al. [30] bisher nicht berücksichtigt. Eine Vierfachkoordinierung kommt dabei durch eine Dreier- und eine Zweierkette zustande, die gegeneinander verdreht sind und deren endständige OH-Gruppen alle einen Na-O Kontakt zeigen. Diese Klasse hat durch die Vierfach-Natriumkoordinierung ein geringes VIP von $3,50\text{ eV}$ auf B3LYP und $3,10\text{ eV}$ auf MP2. Energetisch liegt diese Klasse nur $0,9\text{ kJ/mol}$ (B3LYP) von der Minimumstruktur A1 entfernt. Mit MP2 vergrößert sich der energetische Abstand auf etwa $10,6\text{ kJ/mol}$. Die

stärkste Absorption im IR-Spektrum ist die freie OH Schwingung mit eAC-Bindungsmotiv in der Dreierkette, die nach Skalierung bei ca. 3150 cm^{-1} liegt. Die eAC-Schwingung der Zweierkette ist etwa halb so intensiv und auf etwa 3270 cm^{-1} verschoben.

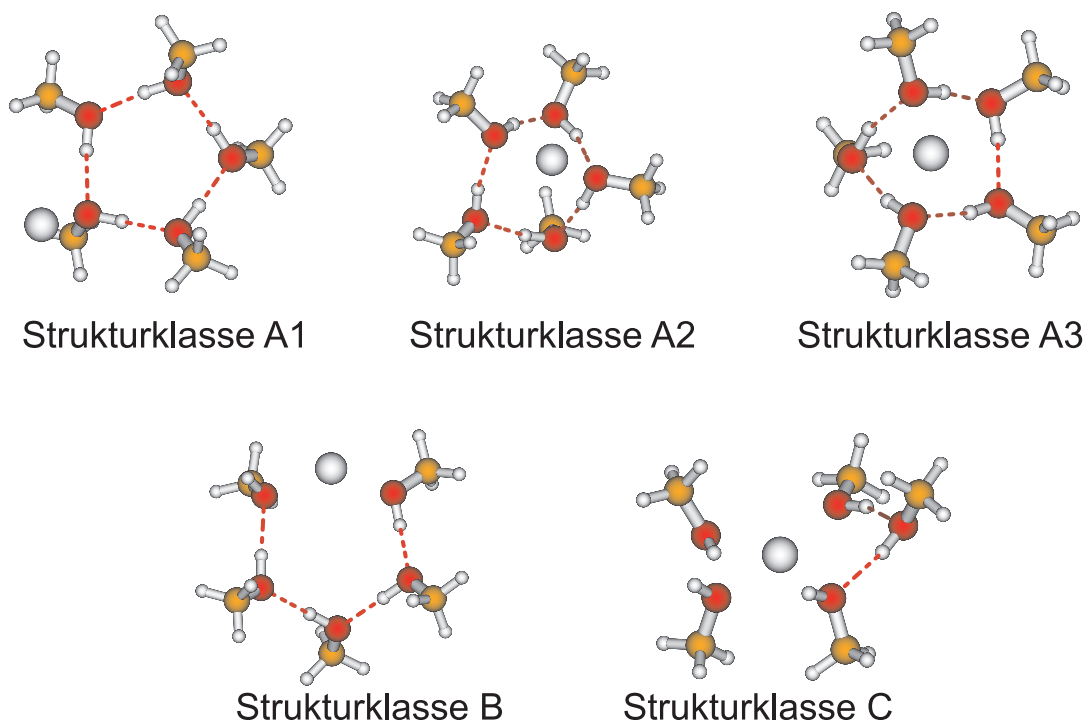


Abbildung 5.14.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$.

Der Vergleich der nach Tabelle 5.4 skalierten, in harmonischer Näherung berechneten Frequenzen mit dem Experiment bei 397 nm wird in den Abbildungen 5.15 und 5.16 gezeigt. Auch ohne genaue Zuordnungen vorzunehmen, kann festgestellt werden, dass sich die hohen Intensitäten unter 3150 cm^{-1} nicht durch die in Abbildung 5.15 gezeigten Spektren der Klassen B und C erklären lassen.

Eine bessere Übereinstimmung von Theorie und Experiment wird erhalten, wenn, wie in Abbildung 5.16 gezeigt, die Summe der A_i Spektren verwendet wird. Die hier vorhandenen DAC-Oszillatoren absorbieren im Bereich unter 3150 cm^{-1} . Da diese Strukturen auf dem Fünfring des neutralen Methanols aufbauen und zusätzlich nach den Vorhersagen der quantenchemischen Rechnungen auch energetisch bevorzugt sind, lässt dies den Schluss zu, dass zumindest bei den betrachteten Expansionsbedingungen Strukturen mit intaktem Fünfring

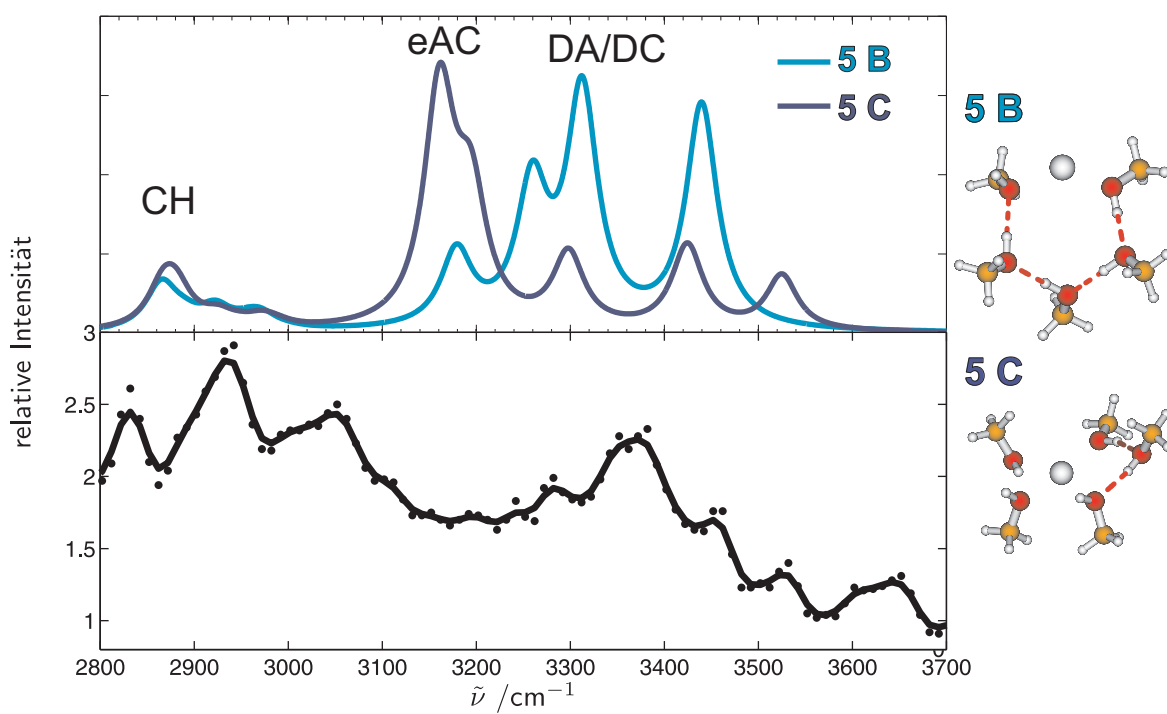


Abbildung 5.15.: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ bei 385 nm mit 20 % Methanol in 2,2 bar Helium (unten) im Vergleich mit berechneten Spektren (oben).

und externem Natrium dominieren.

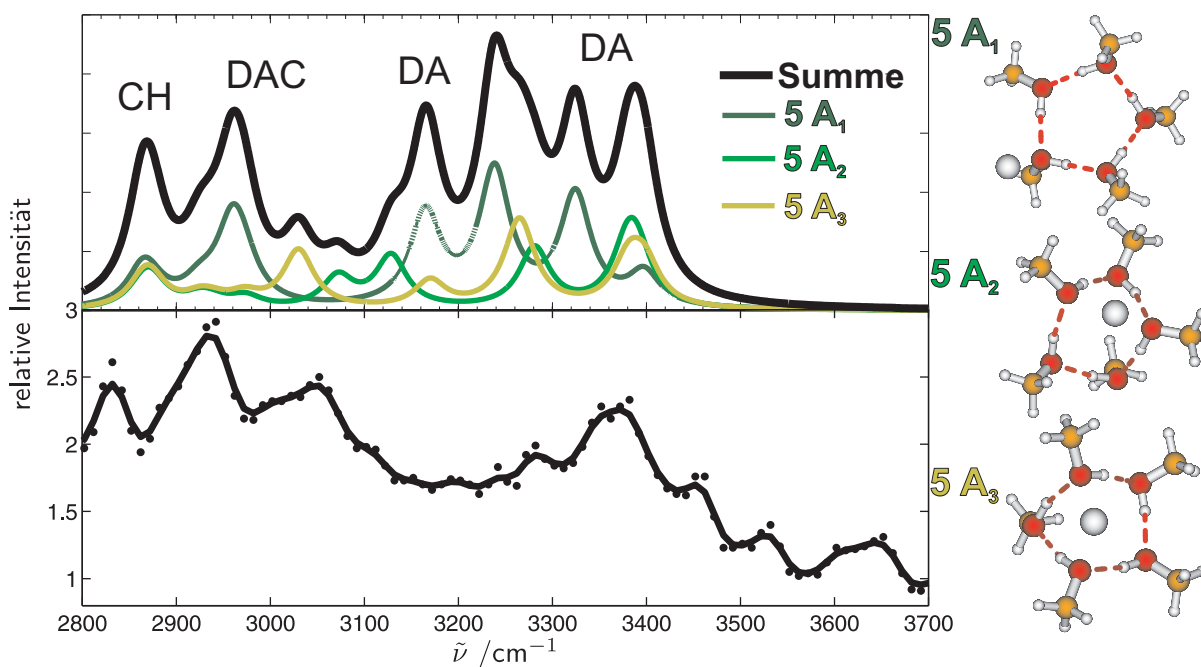


Abbildung 5.16.: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ bei 397 nm mit 20 % Methanol in 2,2 bar Helium (unten) im Vergleich mit berechneten Spektren (oben).

Die hohen Intensitäten unterhalb von 3150 cm^{-1} könnten aus einer Fermi-Resonanz der CH Streckschwingung mit dem ersten Oberton der CH Knickschwingung resultieren [154, 155]. Eine Resonanz zwischen den Fundamentalen der CH und OH Streckschwingung oder der OH Streckschwingung und einem Oberton der CH Knickschwingung ist ebenfalls denkbar. Die Verwendung von deuteriertem Methanol- d_3 (CD_3OH) könnte Aufschluss darüber geben, ob eine CH Schwingung an der Kopplung beteiligt ist.

5.2.2.3. $n=6$

Für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ konnten bei allen verwendeten Wellenlängen des UV/Vis-Lasers ausschließlich Entvölkerungsspektren aufgenommen werden. Selbst Photonenenergien von 3,13 eV (397 nm) und damit unterhalb des Ionisationspotentials von 3,19 eV (siehe Tabelle 5.3) [30] führten nicht zu Spektren mit Signalzunahme durch IR-Bestrahlung. In Abbildung 5.17 werden IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ bei 360, 385 und 390 nm gezeigt. Die IR-Spektren zeigen bei den verwendeten Wellenlängen von 308 nm bis 397 nm keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Photonenenergie. Dies ist zumindest ein Indiz dafür, dass leicht ionisierbare, interne Strukturen gegenüber externen Strukturen dominieren. Wären, wie bei den Tetrameren oder Pentameren, externe Strukturen mit einem größeren Anteil vorhanden, sollte sich das IR-Spektrum mit zunehmender Ionisationsenergie ändern, da die externen Strukturen weiter vom kationischen Minimum entfernt sind und deshalb ein höheres VIP als die internen Strukturen besitzen. Dies würde für externe Strukturen zu einem Verstärkungseffekt führen, der sich mit der Entvölkerung der internen Strukturen überlagern würde. Es ist anzumerken, dass diese Beobachtung selbst ohne den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen und ohne eine detaillierte Interpretation der IR-Spektren auf einen hohen Anteil von internen Strukturen hinweist.

Neben der geringen Sensitivität bezüglich der Photoionisationswellenlängen weist das IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ auch keine starke Änderung bei Variation der Expansionsbedingungen auf. Die Effizienz der Entvölkerung ist bei wärmeren Clustern, also bei geringerem Trägergasdruck, etwas größer als bei kälteren Clustern und hohem Trägergasdruck. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, kann ein nennenswerter Einfluss einer Fragmentierung von $n=7$ auf $n=6$ aufgrund der Größenverteilung ausgeschlossen werden. Die Spektren zeigen Peaks bei etwa 2830, 2940, 3080, 3290 und 3380 cm^{-1} .

In Abbildung 5.18 werden IR-Spektren bei 308 nm und 2,2 bar Heliumdruck (grün) mit 360 nm und 2,0 bar Heliumdruck (schwarz) verglichen. Bis auf eine größere Abnahme des Signals bei höherer Photonenenergie haben die Spektren einen sehr ähnlichen Verlauf.

Um die Reproduzierbarkeit der IR-Spektren bei 360 nm zu demonstrieren, werden in Abbildung 5.19 zwei unabhängige Messungen bei 360 nm und 2,0 bar Heliumdruck verglichen. Neben kleineren Abweichungen bei 3020 cm^{-1} und

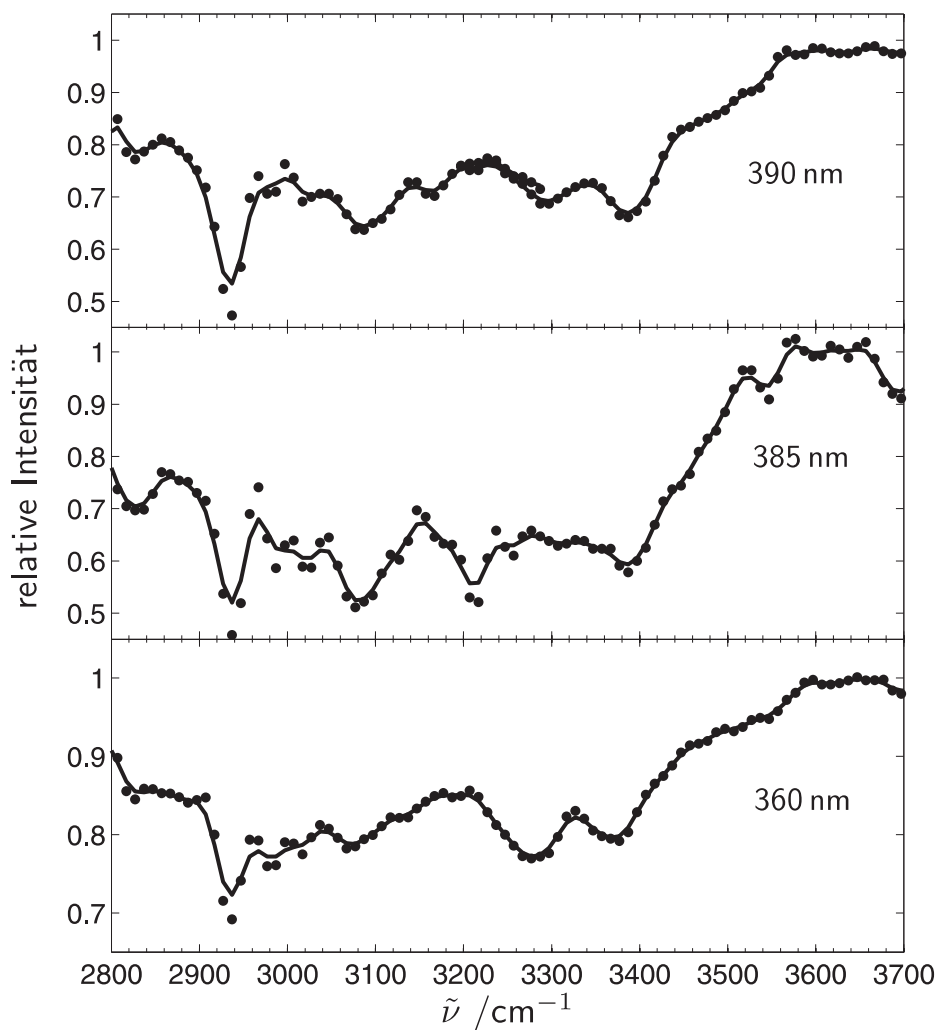


Abbildung 5.17.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ bei 360, 385 und 390 nm.

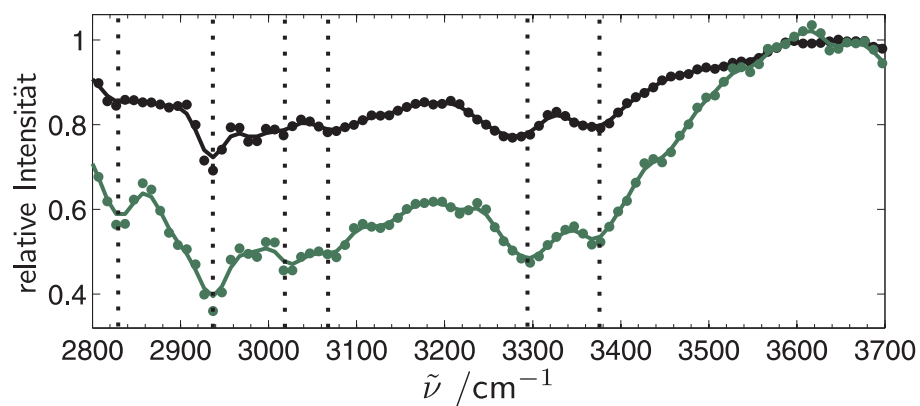


Abbildung 5.18.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ bei 308 nm (grün) und 360 nm (schwarz).

3190 cm^{-1} weisen die Spektren eine gute Übereinstimmung auf.

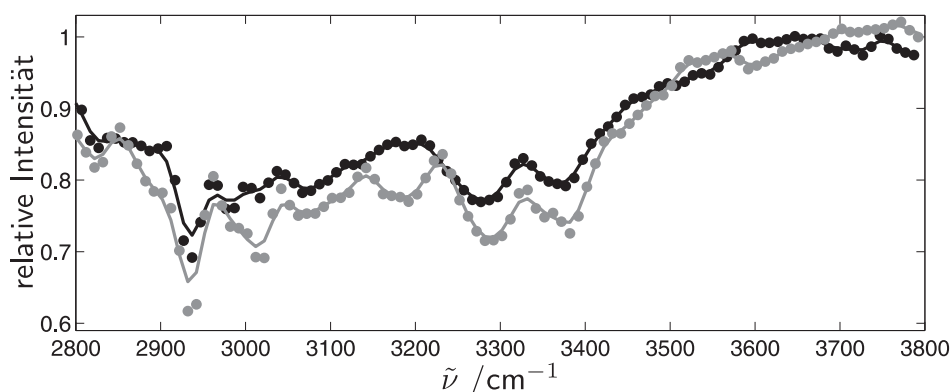


Abbildung 5.19.: Zwei IR-Einzelspektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ bei 360 nm und 2,0 bar Heliumdruck.

Die energetisch günstigste Struktur des reinen Methanolhexamers ist ein Sechsring mit alternierend nach oben und unten zeigenden Methylgruppen, was zu einer S_6 -Symmetrie führt [39]. Die relativen Energien der Natrium-dotierten Methanolhexamere unterscheiden sich jedoch von denen der kleineren Systeme, wie in Tabelle 5.7 angegeben. Erstmals wird die Ringstruktur des reinen Methanols nicht mehr beibehalten und es gibt keine konkurrenzfähigen Strukturen, die nur einfachkoordinierend sind. In Abbildung 5.20 wird ein Überblick über die in dieser Studie betrachteten Strukturklassen gegeben. Strukturklasse A ist eine Lassostruktur bestehend aus einem fünfgliedrigen Ring mit einem daran gebundenen Methanolmolekül, welches auch das Natriumatom koordiniert. Diese Strukturklasse A ist mit B3LYP mit 6,4 kJ/mol Energiedifferenz zur energetisch günstigsten Klasse C die ungünstigste der drei betrachteten Strukturklassen. Ein Wechsel der Methode zu MP2 verändert hier die Reihenfolge und Klasse A wird zur günstigsten Struktur. Das $\text{VIP}_{\text{B3LYP}}$ von 3,73 eV ($\text{VIP}_{\text{MP2}} = 3,37$ eV) liegt aufgrund der Zweifachkoordination deutlich höher als der experimentell erhaltene Wert von 3,19 eV.

Die Strukturklassen B und C weisen beide eine Vierfachkoordination des Natriumatoms und die damit verbundene Absenkung des IPs auf. Strukturklasse B besteht aus einem geöffneten, zweifach koordinierenden Vierring wie in Struktur 4B. Allerdings liegt in diesem Fall das Natriumatom nicht in der Ringebene. An den Vierring ist ein Methanolmolekül als Wasserstoffbrückendonor gebunden, was ebenfalls eine Natriumwechselwirkung eingeht. Das sechste Me-

thanolmolekül hat lediglich eine Natriumwechselwirkung und ist nicht an Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen Lösungsmittelmolekülen beteiligt. Für diese Struktur gibt es zwei freie OH Oszillatoren, die mit dem Elektron wechselwirken können, die eC- und eAC-Bindungstypen sind. Die aus der Frequenzrechnung erhaltene Intensität der eC-Konfiguration dominiert das vorhergesagte IR-Spektrum und liegt bei ca. 3410 cm^{-1} . Diese Strukturklasse ist repräsentatives Isomer einer theoretischen DFT-Studie, die ebenfalls UB3LYP/6-31+g** verwendet [117]. Mit B3LYP liegt diese Strukturklasse B energetisch zwischen A und C. Mit MP2 ist sie die ungünstigste der drei betrachteten Strukturen. Strukturklasse C ist das Analogon zur Strukturklasse C von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$. In diesem Fall besteht die Struktur aus zwei Dreierketten, die das Natrium jeweils zweifach koordinieren. Diese Struktur ist mit einem Abstand von ca. $5,7\text{ kJ/mol}$ zu Klasse B die mit DFT günstigste Strukturklasse und wurde in bisherigen Arbeiten [30, 50] nicht berücksichtigt.

Die berechneten IR-Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der kleineren Systeme. Bei den Ringstrukturen für $n=4$ und 5 sind alle Wasserstoffbrückendonoren in einem kooperativen Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden. Im Fall von $n=6$ werden interne Strukturen kompetitiv. Somit sind ab dieser Clustergröße erstmals freie OH Oszillatoren vorhanden, die mit dem 3s-Elektron des Natriums wechselwirken können. Diese Wechselwirkung resultiert in ausgeprägten Peaks bei 3090 cm^{-1} und ca. 3410 cm^{-1} . Bei anionischen Wasserhexameren wird das IR-Spektrum im OH Streckbereich von der Signatur des solvatisierten Elektrons mit zwei ausgeprägten Peaks bei ca. 3270 und 3390 cm^{-1} dominiert [156]. In Abbildung 5.22 wird die totale Spindichte der mit DFT-Methoden energetisch günstigsten Struktur C mit einem Cut-off Wert von $0,009$ gezeigt, wobei die Wechselwirkungen der endständigen, freien OH-Oszillatoren mit dem Elektron deutlich zu erkennen sind. Dies entspricht eAC-Bindungsmotiven. Im IR-Spektrum gibt es für 6C nur drei OH Banden, da jeweils zwei OH Oszillatoren gleichwertig sind (eAC, DA, DC).

Abbildung 5.21 zeigt die mit DFT vorhergesagten, skalierten IR-Spektren der Strukturklasse A, B und C im Vergleich zu den experimentellen IR-Spektren bei 360 , 385 und 390 nm . Aufgrund des höheren VIPs wird die Strukturklasse A in Signalzunahme aufgetragen. Die dominierende Struktur für $n=6$ ist hier eindeutig die Klasse C, die eine starke Absorption des eAC-Motivs bei

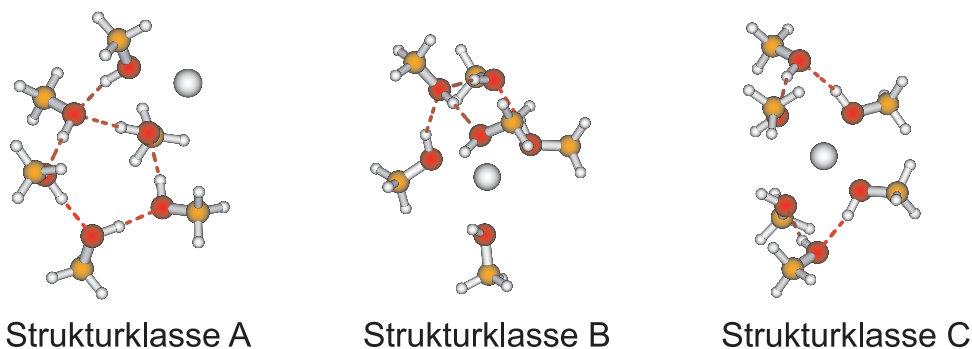


Abbildung 5.20.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$.

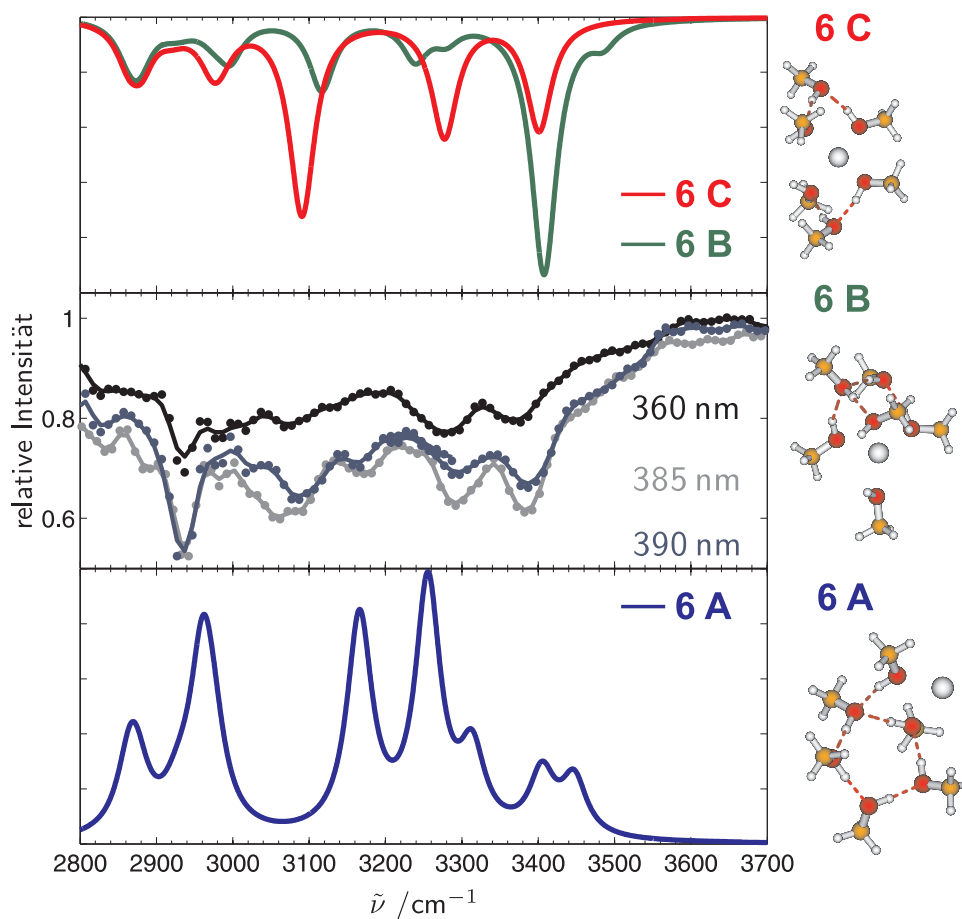


Abbildung 5.21.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ bei 360, 385 und 390 nm (mitte) im Vergleich mit berechneten, skalierten und verbreiterten Spektren (oben: Strukturklassen B und C; unten: Strukturklasse A).

STRUKTUR	RELATIVE ENERGIE		VIP DFT (MP2) (eV)	AIP DFT (MP2) (eV)
	DFT (kJ/mol)	MP2 (kJ/mol)		
6A	6,4	0	3,73 (3,37)	2,93 (2,66)
6B	5,7	5,8	3,30 (3,02)	2,94 (2,60)
6C	0	3,7	3,58 (3,28)	2,99 (2,62)

Tabelle 5.7.: Relative Energien, vertikale und adiabatische Ionisationspotentiale der mit UB3LYP/6-31+g** und UMP2/6-311++g** berechneten Strukturen von Na(CH₃OH)₆ Clustern.

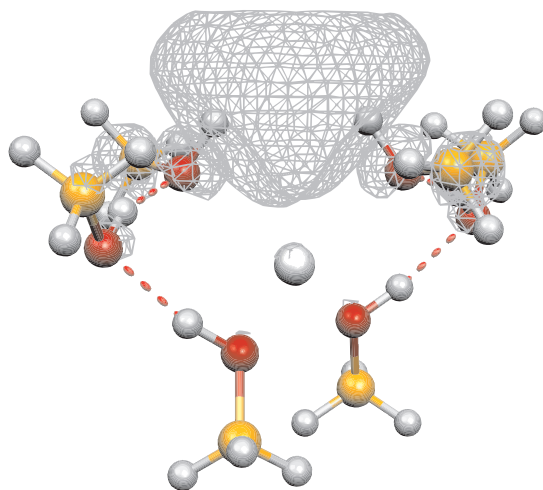


Abbildung 5.22.: Totale Spindichte von Na(CH₃OH)₆ Strukturklasse C mit einem Cutoff von 0,009.

ca. 3090 cm^{-1} zeigt und deren drei Peaks prominent im experimentell erhaltenen Spektrum vertreten sind. Der eC-Oszillator der Strukturklasse B dominiert dessen simuliertes IR-Spektrum bei ca. 3410 cm^{-1} , was sich nicht in den gemessenen Spektren wiederfindet. Die Bande bei 2940 cm^{-1} kann neben den CH Schwingungen auch von einer Schwingung der Strukturklasse A mit DAC-Motiv stammen. Insgesamt liegt hier aller Wahrscheinlichkeit nach eine Mischung verschiedener Strukturen vor, bei denen interne Strukturen wie Strukturklasse C mit einer Vierfachkoordination des Natriums dominieren.

5.2.2.4. $n=7$

Das Natrium-dotierte Methanolheptamer verhält sich neben dem schon bekannten, identischen IP von 3,19 eV auch in vielen anderen Punkten sehr ähnlich zu $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$. Auch für $n=7$ konnten keine IR-Spektren mit Signalzunahme erzeugt werden. Die aufgenommenen Spektren weisen weiterhin eine große Ähnlichkeit mit denen des Hexamers auf, wie in Abbildung 5.23 für IR-Spektren bei 360 nm illustriert. Die Peaks bei 2830, 2940, 3080, 3290 und 3380 cm^{-1} sind auch beim Natrium-dotierten Methanolheptamer vorhanden. Aufgrund der geringeren Intensität im Massenspektrum ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis hier etwas schlechter als für das Hexamer was sich in einer größeren Abweichung der einfach gemittelten (Sterne) von den dreifach gemittelten (Linie) relativen Intensitäten ablesen lässt. Ein Überblick über die IR-Spektren bei Ionisationswellenlängen von 390, 385 und 360 nm wird in Abbildung 5.24 gegeben.

Die Ähnlichkeit der experimentell erhaltenen IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ setzt sich auch bei theoretischer Betrachtung fort. In Analogie zu $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ werden drei Strukturklassen betrachtet, die in Abbildung 5.25 gezeigt werden. Strukturklasse 7A ist wie 6A eine Lassostruktur, hier bestehend aus einem Fünfring und einer Zweierkette. In dieser Struktur liegt eine Zweifachkooordination des Natriums durch das endständige Methanol der Seitenkette und eines Methanolmoleküls im Fünfring vor. Als einzige der hier betrachteten Klassen weist diese Klasse DAC- und DAA-Bindungsmotive auf, deren IR-Absorptionen bis in den Bereich der asymmetrischen CH Streck-schwingung reichen. Nach Skalierung liegen die Banden für das DAA-Motiv bei 2923 cm^{-1} und für das DAC-Motiv bei etwa 3270 cm^{-1} . In dieser Struktur ist keine Wechselwirkung mit dem Elektron möglich, da keine freie OH Schwingung existiert. Energetisch ist diese Struktur mit B3LYP bereits $13,2\text{ kJ/mol}$ von der günstigsten Strukturklasse C entfernt. Mit MP2 reduziert sich diese Differenz auf $2,7\text{ kJ/mol}$. Strukturklasse 7B zeichnet sich durch eine Vierfachnatriumkoo-ordination aus. Es liegt eine Fünferkette mit einem zusätzlichen wasserstoffbrückengebundenen und einem zusätzlichen ungebundenen Methanolmolekül vor. Die endständigen Methanolmoleküle der Kette und die beiden einzelnen Methanolmoleküle haben hierbei die Na-O Kontakte. Es existieren zwei freie OH Schwingungen, die Elektronenwechselwirkungen haben und bei 3360 cm^{-1} für das eC-Motiv und 3050 cm^{-1} für das eAC-Motiv liegen. Die eAC-Schwingung

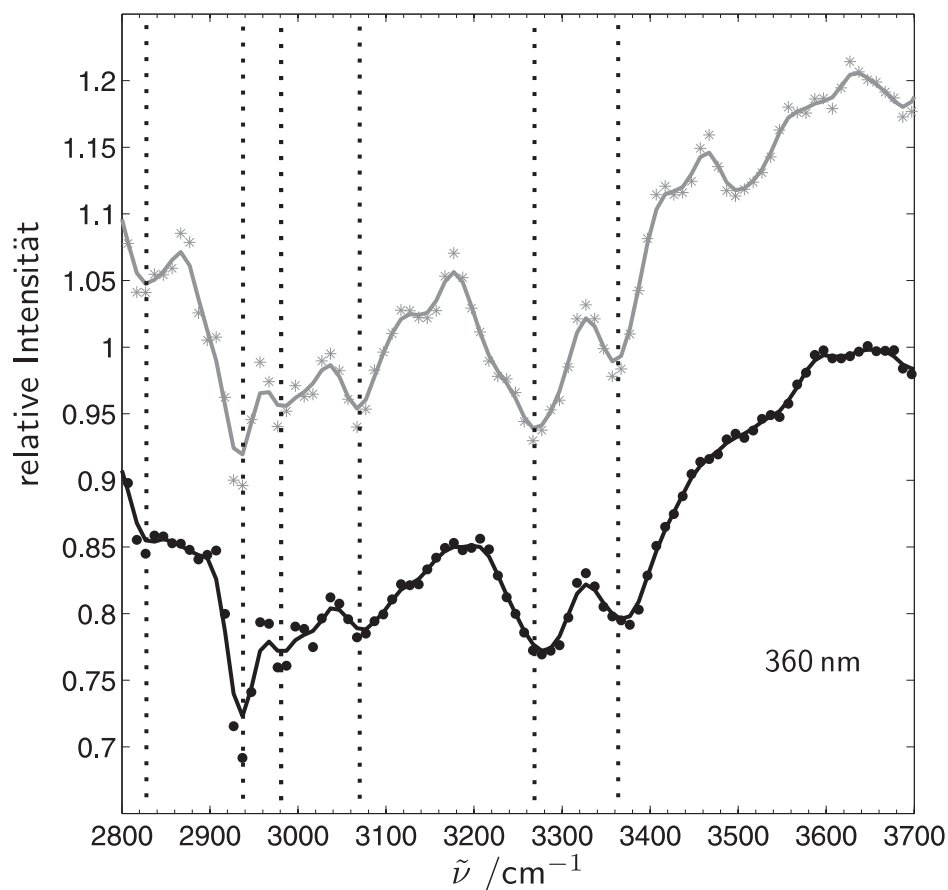


Abbildung 5.23.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ (schwarz) und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ (grau) bei 360 nm im direkten Vergleich. Das Spektrum des Heptamers ist zur besseren Vergleichbarkeit um +0,2 auf der Intensitätsskala verschoben.

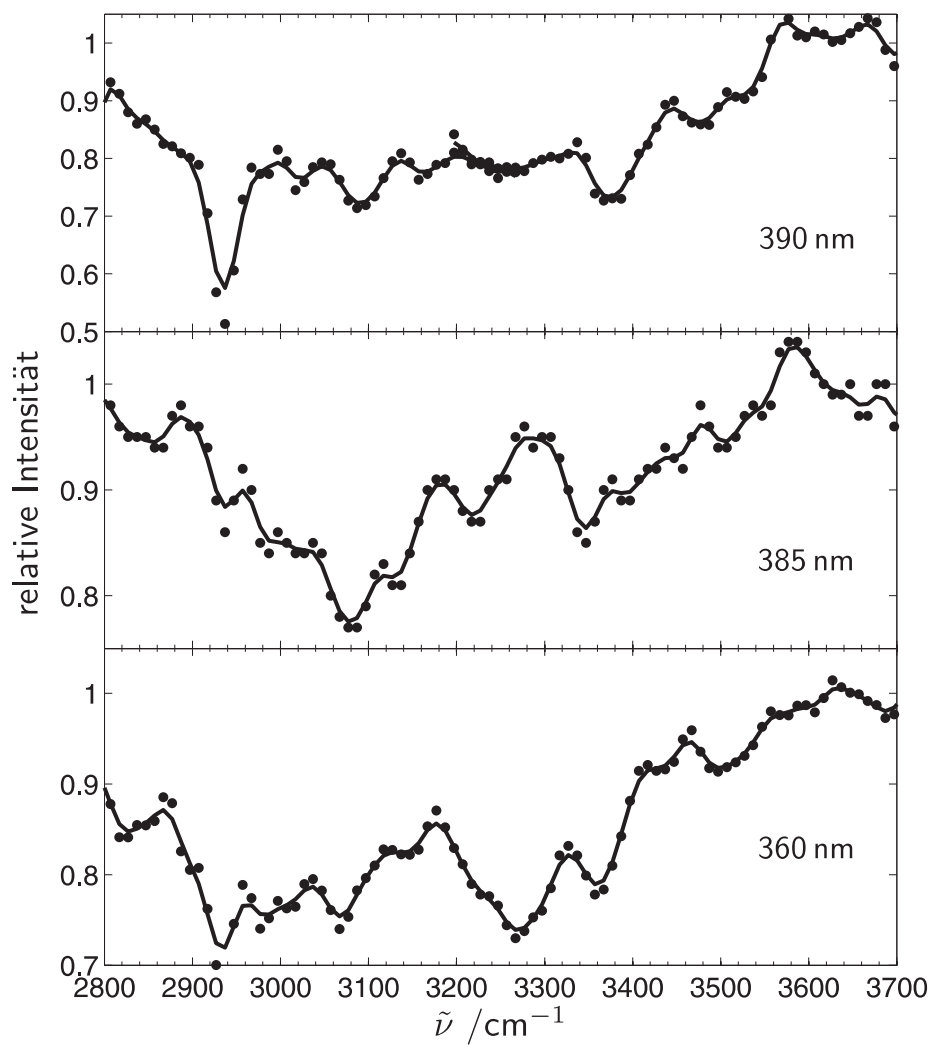


Abbildung 5.24.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ bei 360, 385 und 390 nm.

liegt wieder im Bereich der asymmetrischen CH Streckschwingung. Klasse B hat mit einem Wert von 3,34 eV (B3LYP) bzw. 3,00 eV (MP2) das niedrigste VIP der hier diskutierten Strukturen. Auch Strukturklasse 7C ist wie bei 5C und 6C eine vierfachkoordinierende Struktur, die aus zwei Ketten besteht und deren Enden jeweils einen Na-O Kontakt ausbilden. Beim Natrium-dotierten Methanolhexamer bestehen diese Ketten aus drei und vier Methanolmolekülen. Ein Ende jeder Ketten besitzt je ein eAC-Bindungsmotiv, das nach Skalierung bei 3060 cm^{-1} (Viererkette) und 3090 cm^{-1} (Dreierkette) absorbiert. Weiterhin stellt Klasse C sowohl mit B3LYP als auch mit MP2 das unskaliert nullpunktskorrigierte energetische Minimum dar, im Unterschied zum Hexamer, bei dem die energetische Reihenfolge von der verwendeten Rechenmethode abhängt. Beim Heptamer sind Strukturen mit weniger als einer Vierfachkoordinierung des Natriums nicht mehr kompetitiv.

STRUKTUR	RELATIVE ENERGIE		VIP DFT (MP2) (eV)	AIP DFT (MP2) (eV)
	DFT (kJ/mol)	MP2 (kJ/mol)		
7A	13,2	2,7	3,63 (3,25)	2,68 (2,44)
7B	3,5	1,1	3,34 (3,00)	2,78 (2,46)
7C	0	0	3,59 (3,26)	2,82 (2,47)

Tabelle 5.8.: Relative Energien, vertikale und adiabatische Ionisationspotentiale der mit UB3LYP/6-31+g** und UMP2/6-311++g** berechneten Strukturen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ Clustern.

In Abbildung 5.26 werden experimentelle IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ Clustern bei 360, 385 und 390 nm Ionisationswellenlänge mit berechneten, skalierten Spektren der Strukturklassen A, B, und C verglichen. Der Vergleich zeigt auch hier analog zum Natrium-dotierten Methanolhexamer eine Dominanz der internen Strukturen mit geringerem IP. Die spezifischen Absorptionsmuster der Klasse C können im experimentellen Spektrum wiedergefunden werden, was nicht ausschließt, dass auch Anteile der Klassen A und B vorliegen.

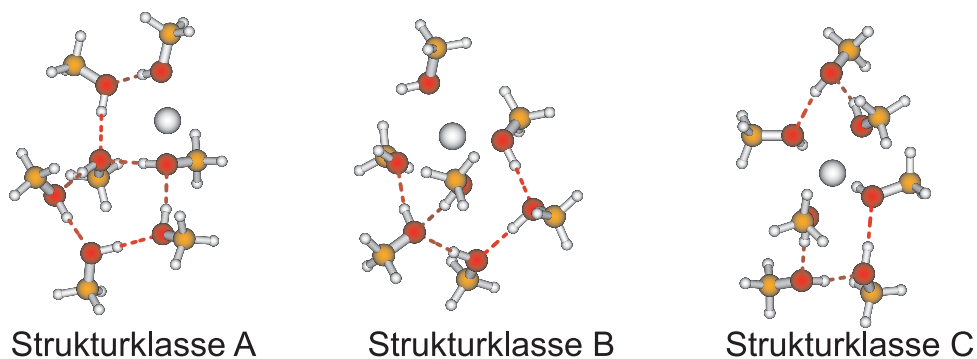


Abbildung 5.25.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$.

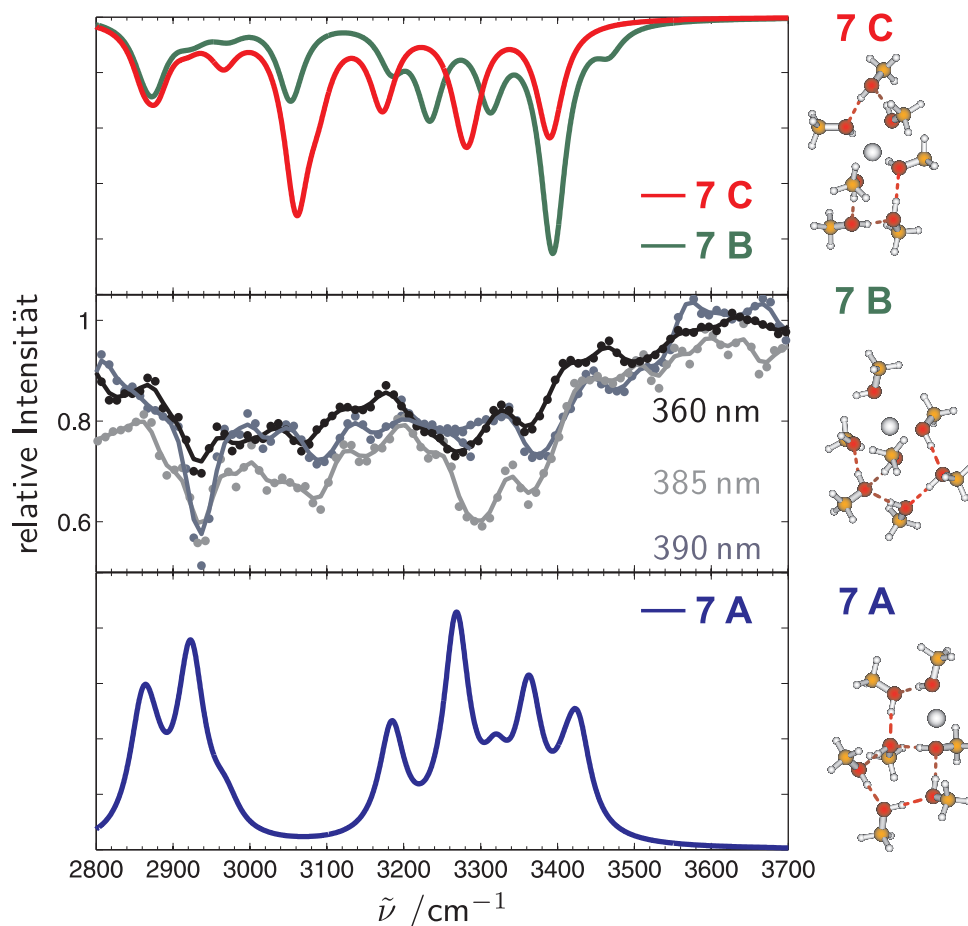


Abbildung 5.26.: IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ bei 360, 385 und 390 nm (mitte) im Vergleich mit berechneten, skalierten und verbreiterten Spektren (oben: Strukturklassen B und C; unten: Strukturklasse A).

5.2.3. Dissoziationsenergien

Es wurden quantenchemische Rechnungen zu Natrium-dotierten Methanolclustern in einem Größenbereich von $n = 2-7$ durchgeführt und versuchsweise Dissoziationsenergien nach folgender Formel berechnet:

$$D_e = E(Cluster)_{n-1} + E(Monomer) - E(Cluster)_n \quad (5.6)$$

Die Energien sind für alle Größen unskaliert nullpunktskorrigiert. Es wurde keine Korrektur des Basissatzüberlagerungsfehlers vorgenommen. Die Strukturen reiner Methanolcluster aus Referenz [142] wurden mit der auch für die Natrium-dotierten Cluster verwendeten Methode und Basissatz (UB3LYP/6-31+g**) berechnet und nach Formel (5.6) die Dissoziationsenergie bestimmt. Es können nun Vergleiche mit den Dissoziationsenergien von reinen Methanolclustern aus anderen Publikationen [105, 145] vollzogen werden. Han et al. [105] haben bei ihren Berechnungen ebenfalls die Strukturen von Buck et al. [142] und DFT mit dem B3LYP Funktional in Kombination mit einem angepassten ANO1 Basissatz verwendet.

n	$(\text{CH}_3\text{OH})_n$			$\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$
	D_e [145] / eV	D_e [105] / eV	D_e nach [142] / eV	D_e / eV
2	0,209	0,278	0,196	—
3	0,426	0,416	0,401	—
4	0,543	0,674	0,515	0,379
5	0,382	0,567	0,375	0,373
6	—	0,532	0,362	0,458

Tabelle 5.9.: Dissoziationsenergien von $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Clustern (Spalten 2–4) und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ (Spalte 5) mit $n=2-6$.

Ein direkter Vergleich von Spalte zwei und vier in Tabelle 5.9 zeigt, dass die von Hagemeyer et al. [145] berechneten Dissoziationsenergien (B3LYP/6-31+g**) reiner Methanolcluster sich mit den Dissoziationsenergien deckt, die auf Basis der Strukturen von Buck et al. mit gleicher Methode und gleichem Basissatz berechnet wurden.

Der mit Abstand größte Wert der Dissoziationsenergie wird für den Methanolvierring gefunden, was auf dessen hohe Stabilität hindeutet. Die Ergebnisse der neueren Arbeit von Han et al., in der dritten Spalte der Tabelle 5.9, für deren Berechnung dieselben Strukturen verwendet wurden wie in der

vorliegenden Arbeit (Spalte vier), liegen mit teilweise mehr als 30% Abweichung deutlich über denen von Hagemester et al. und denen in dieser Arbeit bestimmten. Der Vierring zeigt aber auch hier eine besondere Stabilität. Die bei den neutralen Clustern auffällige besondere Stabilität des Methanolvierrings ist den Rechnungen zufolge im Fall einer Natriumdotierung nicht ausgebildet (zumindest bei den betrachteten Isomeren). Die Dissoziationsenergien für $n = 4$ und 5 sind nahezu identisch, während für $n = 6$ ein höherer Wert bestimmt wurde. Hier wurde nicht die S_6 -symmetrische Ringstruktur, sondern das mit DFT bestimmte Minimum von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ (Strukturklasse C), bestehend aus zwei Dreierketten, als repräsentatives Isomer verwendet.

Die Dissoziationsenergien liefern nur einen ersten Interpretationsansatz, da ein statisches Bild verwendet wird, bei dem weder Barrieren noch kinetische Stabilisierung berücksichtigt werden. Bei $n = 6$ tritt bei Betrachtung des energetisch günstigsten Isomers mit Natrium-Dotierung erstmal keine Ringstruktur auf, was sich in einer Erhöhung der Dissoziationsenergie ausdrückt. Diese Beobachtung deckt sich nicht mit dem experimentellen Befund, bei dem bereits an der Schwelle zur Ionisation eine Fragmentierung nachgewiesen wurde. Ein möglicher Grund für die inadäquate Beschreibung der Dissoziationsenergien ist, dass eine hohe Barriere zwischen der dreidimensionalen Struktur des Natrium-dotierten Hexamers und der eher zweidimensionalen Ringstruktur des Natrium-dotierten Pentamers besteht. Weiter ist nicht klar, nach welchem Kanal (siehe Abschnitt 5.2.2.2) eine Dissoziation abläuft und ob nicht in vielen Fällen der Natriumverlustkanal dominiert. In externen Strukturen mit Einfach- oder Zweifachnatriumkoordinierung und optimiertem Wasserstoffbrückennetzwerk ist damit zu rechnen, dass das Natrium die geringste Bindungsenergie aufweist. Dieser sehr einfache Ansatz eignet sich somit nicht gut, um Dissoziationsenergien in Natrium-dotierten Methanolclustern zu bestimmen und kann höchstens eine grobe Abschätzung liefern.

5.2.4. CH Streckschwingungen

In einer aktuellen Veröffentlichung von Han et al. [105] werden CH_3 Streckschwingungen in kleinen, neutralen Methanolclustern mit $n = 1-5$ zugeord-

net, die in Tabelle 5.10 gezeigt werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ werden ebenfalls in dieser Tabelle angegeben und zeigen CH Streckschwingungen für das Natrium-dotierte Tetramer, Pentamer und Hexamer. Zur Ermittlung der Bandenpositionen wurden eine Mittelung über fünf IR-Spektren durchgeführt. Der Vergleich zeigt unter Berücksichtigung der schwierigen Messbedingungen für $n=5$ und der verwendeten Schrittweite von 10 cm^{-1} eine gute Übereinstimmung mit den von Han et. al ermittelten Daten.

$(\text{CH}_3\text{OH})_n$	IR-VUV/TOF [105]		
n	ν_3	ν_9	ν_2
4	2834	2951	2985
5	2830	2945	2983
$\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$	IR-modulated UV /TOF		
n	ν_3	ν_9	ν_2
4	2844	2936	2982
5	2829	2927	2999
6	2822	2936	2983

Tabelle 5.10.: Übersicht von Bandenpositionen im CH Streckbereich von $(\text{CH}_3\text{OH})_{4-5}$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{4-6}$ Clustern in cm^{-1} .

5.2.5. Theoretische Modellierung

Neben den bisher genannten experimentellen und theoretischen Methoden wurde in einer Kooperation mit Dr. P. Slavíček und M. Ončák aus Prag in der Tschechischen Republik eine theoretische Untersuchung des Natrium-dotierten Methanoltetramers durchgeführt. Details dazu sind der aktuellen Publikation zu entnehmen [49]. Es wurden für 150 K und 250 K Photoionisationsspektren für zwei verschiedene $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ Startstrukturen ähnlich der Strukturklassen 4A1 und 4B simuliert. Eine kinetische Stabilisierung kann bei den Temperaturen der Simulation ausgeschlossen werden und auch die Simulationszeit ist lang genug, um eine Umwandlung zwischen verschiedenen Isomeren zu ermöglichen. Das Photoionisationsspektrum setzt sich aus zwei Peaks zusammen. Es existiert ein schärferer Peak bei 4,1 eV und ein breiter, flacherer Peak bei 3,7 eV. Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Spektrum in Bezug auf das Erscheinungs-IP um ca. 0,2 eV zu kleineren Ionisationsenergien. Das berechnete Photoionisationsspektrum mit einem Peak bei 4,1 eV stimmt gut mit dem Experiment überein, bei dem zwischen ca. 3,5 und 4,03 eV ein massiver Anstieg der Ionenausbeute für das Natrium-dotierte Tetramer auftritt. Eine Ionisation unterhalb von 3,5 eV wird bei 250 K im Vergleich zu 150 K deutlich wahrscheinlicher. Es ist also ein ausgeprägter Effekt der Clustertemperatur auf die Ionisationswahrscheinlichkeit vorhanden.

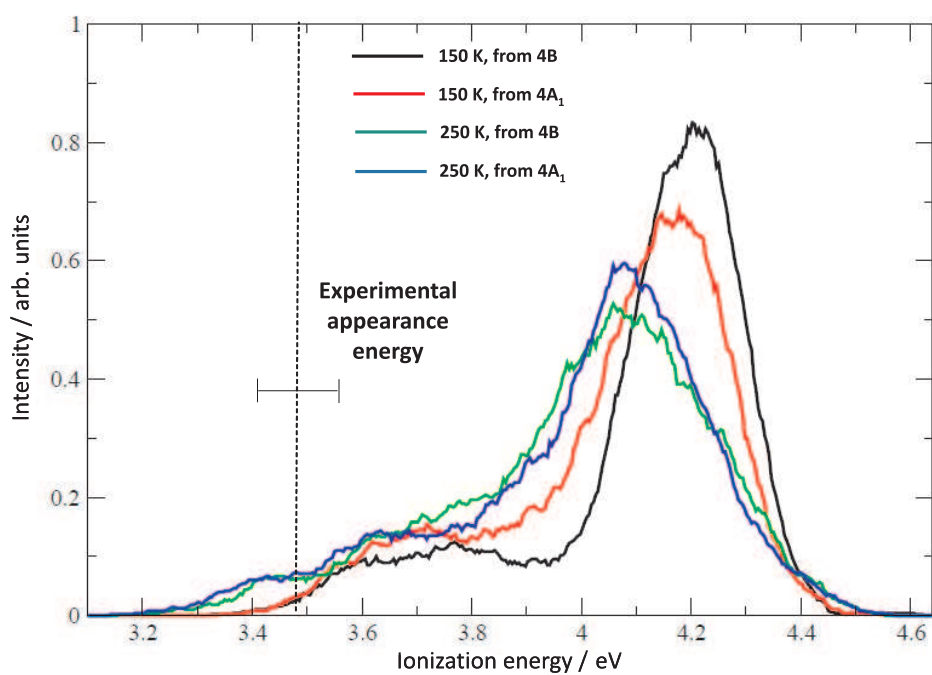


Abbildung 5.27.: Simulierte Photoionisationsspektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4$ -Clustern der Startstrukturen 4A₁ und 4B. Entnommen aus Referenz [49].

5.2.6. Diskussion des zugrunde liegenden Mechanismus' und Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wurden IR-Spektren kleiner Natrium-dotierter Methanolcluster mit $n=4-7$ im OH und CH Streckbereich vorgestellt. Diese Spektren wurden simultan und größenselektiv mit der Methode der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie aufgenommen. Das Verfahren erlaubt es, für Natrium-dotierte, neutrale, wasserstoffbrücken-gebundene Molekülcluster innerhalb einer akzeptablen Messzeit größenselektive Infrarotspektren bei verschiedenen Expansionsbedingungen zu generieren. Durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen können die im Molekularstrahl vorhandenen, in signifikanter Häufigkeit auftretenden, Strukturklassen für verschiedene Clustergrößen identifiziert werden.

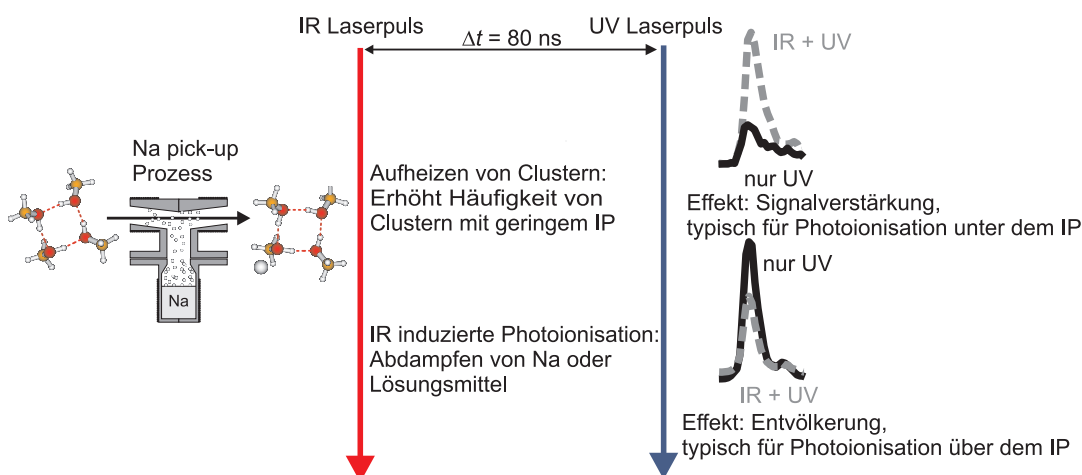


Abbildung 5.28.: Schematische Beschreibung der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie von Natrium-dotierten Clustern.

Nach der Messung mit kleinen Natrium-dotierten Methanolclustern als erstes umfassend untersuchtes Testsystem kann der zugrunde liegende Mechanismus erklärt werden. Eine schematische Beschreibung wird in Abbildung 5.28 gegeben. Im ersten Schritt werden in einer adiabatischen Expansion neutrale Cluster gebildet. Im zweiten Schritt erfolgt eine Dotierung mit Natrium in einer Pick-up Zelle. Dabei kann es eventuell zum Abdampfen von Monomeren oder auch des Natriums kommen. Das IP eines Methanolmonomers liegt bei ca. 10,80 eV und für $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Cluster mit $n \leq 9$ sinkt das IP nicht unter 9,6 eV [157]. Mit der

in diesem Experiment zur Verfügung stehenden Lasertechnik können deshalb nur Natrium-dotierte Cluster nachgewiesen werden und der Vorgang des eventuellen Abdampfens beim Dotieren kann im aktuellen Aufbau des Experimentes nicht beobachtet werden. Er hat demnach in der weiteren Betrachtung keinen Einfluss. In den nächsten Schritten wird zunächst durch einen IR-Laserpuls angeregt und ca. 80 ns später mit einem UV/Vis-Laserpuls photoionisiert. Die IR-Wellenlänge wird dabei variiert und die Wellenlänge des UV/Vis-Lasers konstant gehalten. Die so erzeugten IR-Spektren können grundlegend durch zwei Effekte erklärt werden:

1. **ENTVÖLKERUNG:** Eine Signalabnahme entsteht durch IR-induzierte Photodissoziation. Wie in Abschnitt 5.2.2 anhand der IR-Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ gezeigt wurde, ist dieses Verhalten typisch bei Photoionisation oberhalb des IPs. Die Entvölkerung durch Verlust eines Lösungsmittelmoleküls oder des Natriums der neutralen Cluster hat zur Folge, dass durch den UV/Vis-Laserpuls weniger Ionen gebildet werden können. Der daraus resultierende Effekt ist eine Signalabnahme. Die Effektivität der Entvölkerung hängt auch von der Clustertemperatur ab und kann durch deren Erhöhung gesteigert werden.
2. **SIGNALZUNAHME:** Da keine ausgeprägte Abhängigkeit der IR-Spektren bezüglich der Variation der Verzögerungszeit zwischen UV/Vis- und IR-Puls besteht, kann nicht von einer Doppelresonanz ausgegangen werden. Der vorliegende Effekt der Signalzunahme oder -verstärkung kann vielmehr als thermischer Effekt verstanden werden. Die Signalverstärkung kann durch eine Zunahme der leichter zu ionisierenden Isomere erklärt werden. Isomere, die schwerer zu ionisieren sind und eventuell auch kinetisch stabilisiert sind, werden durch Aufheizen der Cluster in innere Strukturen mit mehr Natrium-Kontakten und einem geringeren IP umgewandelt. Dass eine Umwandlung von verschiedenen Methanolisomeren in Abhängigkeit der Clustertemperatur möglich ist, haben Buck et al. [158] experimentell nachgewiesen. Mittels IR-Entvölkerungsspektroskopie wurde ein Übergang des thermodynamisch begünstigten Methanolhexamers mit S_6 -Symmetrie (Sesselkonformation) zur einer Konformation mit C_2 -Symmetrie (Wannenkonformation) mit steigender Clustertemperatur

nachgewiesen. Der thermische Einfluss auf das IP wurde durch die in Abschnitt 5.2.5 am Beispiel des Natrium-dotierten Methanoltetramers vorgestellten Photoionisationssimulationen bestätigt.

Eine Überlagerung von Signalzu- und -abnahme kann zu Mischspektren führen, deren Auswertung und Interpretation schwierig ist. Nur Isomere, die ein höheres IP als die Ionisationswellenlänge haben, können eine Signalzunahme durch das Absenken des gemittelten IPs der Cluster hervorrufen. Andere Isomere, die bereits durch die UV/Vis-Anregung effektiv ionisiert werden, befinden sich schon in der Sättigung. Es sind also durch diese Isomere keine weiteren Zunahmen durch IR-Modulation möglich. Diese Isomere können nur durch Entvölkerung in das IR-Spektrum eingehen. Im Fall von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ konnte unter den verwendeten Bedingungen kein IR-Spektrum in Signalzunahme aufgenommen werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass bei diesen Größen vierfachkoordinierte Strukturen dominieren, deren IP nicht weiter abgesenkt werden kann. Mit anderen Expansionsbedingungen, bei denen kältere Cluster gebildet werden, könnte es möglich sein, auch für diese Clustergrößen Spektren in Signalzunahme zu messen. Bei kalten Clustern wird die Isomerenzusammensetzung zu eher externen, auf den reinen Lösungsmittelclustern basierenden, Strukturen verschoben und die Entvölkerungseffizienz nimmt ab. Diese Untersuchung wird in der Folgearbeit von C. C. Pradzynski vorgestellt werden [159]. Wie im obigen Abschnitt gezeigt, kann eine Fragmentierung Natrium-dotierter Cluster bei schwelennaher Ionisation entgegen bisheriger Annahmen [71, 160], die allerdings für Wasser und Ammoniak als Lösungsmittel getroffen wurden, nicht generell ausgeschlossen werden. Fragmentierung ist aufgrund des massenspektrometrischen Nachweises nur kritisch, wenn geladene Teilchen gebildet werden. Natriumverlustkanäle, welche bei Anlagerungsstrukturen wahrscheinliche Fragmentierungskanäle sind, sind somit unkritisch. Für kleine Natrium-dotierte Essigsäurecluster wurde gezeigt, dass diese Kanäle bei kleinen Clustern wahrscheinlich sind [32], wenn diese mit der geringsten Barriere verbunden sind. Um die Fragmentierungseffekte kontrollieren zu können, wurden unterschiedliche Expansionen mit unterschiedlichen Größenverteilungen und Clustertemperaturen in Kombination mit unterschiedlichen Ionisationswellenlängen verwendet. Messungen unterhalb des IPs oder an der Schwelle proben nur einen kleinen Teil der vorhandenen Cluster, was zu geringen Signalen im

Massenspektrum führt, aber durch die geringere Überschussenergie sinkt gerade bei kalten Clustern die Wahrscheinlichkeit der Fragmentierung, was für die Fragmentierung von $n = 6$ auf $n = 5$ gezeigt werden konnte. Mit der in 5.2.2.2 gezeigten fragmentpeak-spezifischen Auswertung konnten getrennte IR-Spektren von Mutter- und Fragmentpeak generiert werden und somit eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Neben der Fragmentierung durch UV/Vis-Strahlung sinkt bei kälteren Clustern auch die Effektivität, mit der bei IR-Bestrahlung eine Entvölkerung stattfindet.

Bei einem Einphotonenprozess sollte ein linearer Zusammenhang zwischen IR-Energie und Signaländerung existieren. In Tabelle 5.11 wird die relative Entvölkerung für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{(4-7)}$ bei 308 nm und 2950 cm^{-1} mit der zugehörigen IR-Laserenergie in absoluten Werten und auch relativ gezeigt. In Abbildung 5.29 wird die gemittelte, relative Entvölkerung für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{(4-7)}$ gegen die relative IR-Energie aufgetragen. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt dabei den im Idealfall vorliegenden, linearen Verlauf. Im Rahmen der zu erwartenden Abweichungen bei nur zwei Messpunkten kann ein annähernd linearer Verlauf angenommen werden. Es können für kleine Natrium-dotierte Cluster keine Anzeichen für eine stärkere, exponentielle Abnahme, wie sie für eine Mehrphotonenionisation üblich ist, festgestellt werden.

LASERENERGIE BEI 2950 cm^{-1}		RELATIVE ENTVÖLKERUNG				
/mV am Detektor	relativ zum Maximum	$n = 4$	$n = 5a$	$n = 5b$	$n = 6$	$n = 7$
83	1	1	1	1	1	1
60	0,72	0,82	0,81	0,83	0,87	0,86
40	0,48	0,45	0,53	0,56	0,66	0,54

Tabelle 5.11.: Zusammenhang zwischen Laserenergie bei 2950 cm^{-1} und hervorgerufener Signalabnahme, gemittelt für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{(4-7)}$ bei 308 nm.

Für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{(4-5)}$ zeigen Strukturen mit intakten Ringen, wie im undotierten Fall, mit DFT- und MP2-Methoden die größte Stabilität und die zugehörigen, vorhergesagten IR-Spektren eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Für $n = 4$ kann durch Variation der Expansionsbedingungen ein Übergang der Bevorzugung von Strukturen mit intaktem Vierring bei kalten Clustern zu Strukturen mit Ringöffnung bei wärmeren Clustern beobachtet

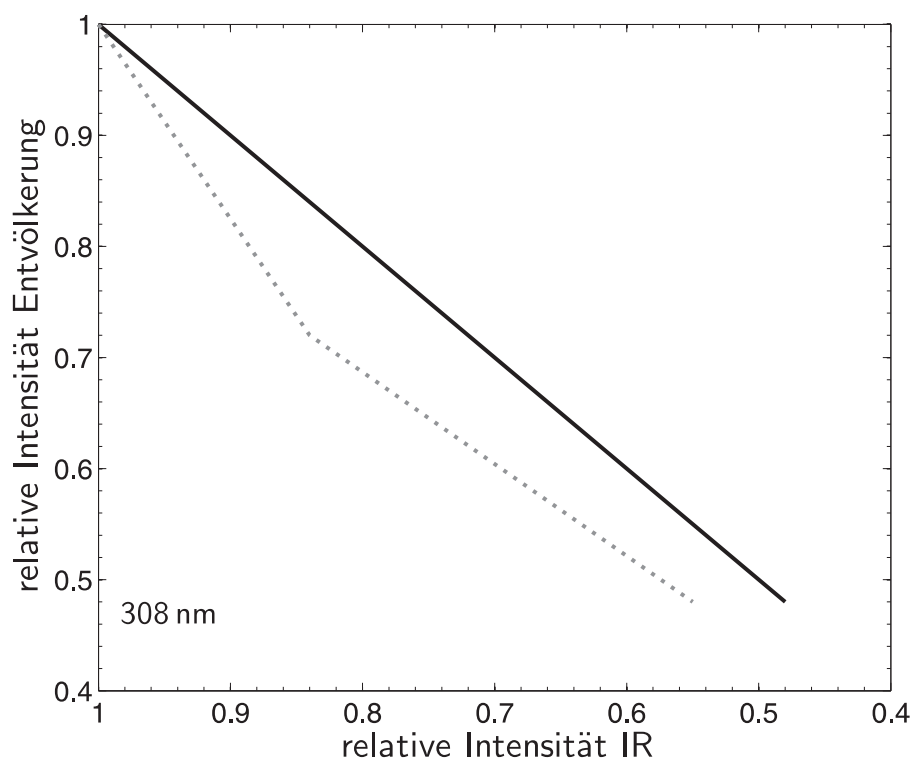


Abbildung 5.29.: Relative IR-Energie gegen die relative mittlere Signalabnahme von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_{(4-7)}$ -Clustern bei Ionisation mit 308 nm aufgetragen.

werden. Die in Referenz [30] angegebenen IPs werden für $n=4$ und 5 den geöffneten Ringen zugewiesen, da bei intakten Ringen das IP höher liegt. Für das Natrium-dotierte Methanolpentamer konnte durch eine fragmentspezifische Auswertung der Massenspektren eine Fragmentierung von $n=6$ nachgewiesen werden. Wird bei 385 nm eine getrennte Auswertung der ansteigenden Flanke und des späten Fragmentpeaks im Signal von $n=5$ im Massenspektrum vorgenommen, so ähnelt das IR-Spektrum der ansteigenden Flanke dem IR-Spektrum von $n=5$ bei 397 nm , bei dem die Fragmentierung von $n=6$ unterdrückt ist. Das IR-Spektrum des späten Peaks zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von $n=6$ bei 385 nm und wird deshalb als dem Fragment dieser Größe zugehörig interpretiert. Eine Fragmentierung Natrium-dotierter Cluster kann also nicht komplett ausgeschlossen werden. Sie kann bereits nahe der adiabatischen Ionisationsschwelle auftreten, wie durch die Auswertung des metastabilen Peaks im Massenspektrum nachgewiesen wurde. Die Entvölkerung auch unter dem VIP könnte darauf hinweisen, dass hier Ionisationsprozesse mit nicht ausschließlich vertikalem Anteil vorhanden sind.

Bei größer werdenden Clustern ($n=6$ und 7) geht der Kooperationseffekt der Ringe in Sättigung und dreidimensionale Strukturen mit internem Natrium werden in den DFT-Rechnungen bevorzugt. Diesen Strukturen ist eine größere Anzahl an Na-O Kontakten (meist vier) und die Wechselwirkung mit dem solvatisierten Elektron mit hohen Intensitäten der eAC- und eC-Oszillatoren gemein. Durch eine Vierfachnatriumkoordinierung sinkt das IP und ist bei $n=6$ und $n=7$ nahezu identisch. Mit MP2 ist die Bevorzugung innerer Strukturen für $n=6$ noch nicht vorhanden, wohingegen für $n=7$ eine interne Struktur mit MP2 das berechnete Minimum ist. Externe Strukturen zeigen unter den hier vorliegenden Expansionsbedingungen für das Natrium-dotierte Methanolhexamer und -heptamer keinen großen Einfluss, könnten aber den Anstieg der Ionenausbeuten bis $3,5\text{ eV}$ in der Studie von Dauster et al. [30] erklären. Durch Experimente mit höherem Heliumträgergasdruck oder der Verwendung von Argon oder einer Mischung aus Helium/Argon oder Helium/Neon könnte überprüft werden, ob diese Isomere bevölkert werden. Mit einem geänderten Pumpsystem wird es möglich sein, bei höheren Trägergasdrücken zu messen, ohne dass die Expansion durch zu hohe Hintergrunddrücke in der Ofenkammer zusammenbricht.

Bei den Zuordnungen der experimentellen IR-Spektren zu den berechneten

Strukturklassen kann nicht ausgeschlossen werden, dass andere als die betrachteten Strukturklassen zum Spektrum beitragen. Jedoch wurden hier repräsentative Strukturklassen für die verschiedenen Clustergrößen berücksichtigt und es wurden weitere, energetisch günstigere Strukturen als in der Photoionisationsstudie [30] und der DFT-Studie [150] gefunden. Dies spricht für eine gute Exploration der Potentialhyperfläche. Am Beispiel Natrium-dotierter Wassertrimer wird in Abschnitt 5.3.1.2 gezeigt, dass selbst aktuelle Methoden der theoretischen Chemie [161] auch kleine Systeme nicht immer adäquat beschreiben. Insgesamt ist es möglich, Strukturklassen kleiner, neutraler Natrium-dotierter Cluster anhand ihrer IR-Absorptionsmuster im OH-Streckbereich größenselektiv nachzuweisen.

5.3. Natrium-dotierte Wassercluster

In diesem Abschnitt werden Natrium-dotierte Cluster des wohl wichtigsten Lösungsmittels, Wasser, schwingungsspektroskopisch untersucht. Da Wasser komplexe Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke bildet, sind sowohl flüssiges Wasser, aber auch Eis, das in diversen Modifikationen auftritt, komplexe Systeme [162]. Obwohl Wasser eines der meist untersuchten Systeme ist, gibt es noch viele offene Fragen. Um ein besseres Verständnis für das Lösungsmittel und dessen Lösungseigenschaften zu erhalten, werden oft mikroskopische Systeme als Modellsysteme für den Volumenkörper untersucht. Diese kleinen Systeme sind Wassercluster, deren Struktur und zwischenmolekulare Wechselwirkungen Schlüssel für das Verständnis von Wasser in der flüssigen Phase und im Eis sind.

In Kreuzstrahl-Molekularstrahlexperimenten mit Größenselektion von Buck et al. [39, 163, 164] wurde Infrarotvölkerungsspektroskopie an kleinen, freien Wasserclustern $(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 2\text{--}10$ durchgeführt. Für die Clustergrößen $n = 3\text{--}5$ wurden zyklische Strukturen gefunden. Die Rotverschiebung der wasserstoffbrückegebundenen OH Streckschwingung nimmt mit größer werdenden Ringen zu, wie bereits in in Tabelle 5.1 im Vergleich zu berechneten Verschiebungen [129, 130] gezeigt wurde. Die größeren Cluster mit $n = 7\text{--}10$ [39, 131] weisen dreidimensionale Strukturen auf, die auf dem Kubus des Oktamers basieren und durch Entfernen eines Monomers für das Heptamer bzw. Hinzufügen von einer (Nonamer) oder zwei (Dekamer) Momomereinheiten erhalten werden.

Da größenselektive Untersuchungen an neutralen Clustern schwierig durchzuführen sind, werden oft ähnliche ionische Systeme untersucht. Geladene Teilchen lassen sich durch ihr Masse zu Ladungsverhältnis deutlich einfacher in einem Massenspektrometer trennen und einzeln untersuchen.

Ein großes Forschungsfeld sind anionische Wassercluster, also Wassercluster mit einem zusätzlichen Elektron. Diese wurden in unterschiedlichen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Methoden untersucht [19–21, 127, 165–169]. Eines der Ergebnisse ist, dass für anionische Wassercluster mehrere Isomerklassen existieren, was auch theoretisch modelliert wurde [170]. Die verschiedenen Isomerklassen unterscheiden sich durch die Position des Elektrons und in ihrer

vertikalen Bindungsenergie (VBE). Durch Variation der Expansionsbedingungen lassen sich die Besetzungsverhältnisse der Isomerklassen beeinflussen. Mit einer Extrapolation zu unendlich großen Clustern sollte sich die vertikale Bindungsenergie des Elektrons im Volumenkörper abschätzen lassen. Ein weiteres Ergebnis ist, dass OH Oszillatoren bei Wechselwirkungen mit solvatisierten Elektronen charakteristische Absorptionen mit hoher IR-Intensität aufweisen [166]. Direkte Messungen der VBE des solvatisierten Elektrons in flüssigem Wasser wurden in jüngster Vergangenheit von mehreren Gruppen in Flüssigkeitsstrahlen durchgeführt [5–8]. Um die Elektronen zu bilden, wurden dabei als Vorläufer Hexacyanoferrat-Ionen ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) [5, 7] aus $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ oder Iodid I^- aus Natriumiodidlösungen (NaI) [7, 8] verwendet. Das bedeutet, dass nicht ausschließlich Elektronen, sondern auch K^+ - oder Na^+ -Kationen als Gegenionen vorliegen, die Einfluss auf die Bildung solvatisierter Elektronen haben könnten. In einer der Arbeiten [5] wurde ein schwach gebundenes Oberflächenelektron mit einer VBE von 1,6 eV nachgewiesen, das mit einem Zweiphotonenprozess aus reinem Wasser erzeugt wurde. Die Methode, ein Überschusselektron aus der Iodidquelle (I^-) zu untersuchen, wurde neben Methanol- auch für Wassercluster angewendet [171–173].

Kationische Alkalimetall-dotierte Wassercluster [14, 16] wurden in der Arbeitsgruppe von Lisy untersucht. Dabei wurden Isomere nachgewiesen, die weit vom thermodynamischen Minimum entfernt, aber kinetisch stabilisiert sind [15].

Die oben genannten Arbeiten sind für die Untersuchung Natrium-dotierter Wassercluster alle relevant. Befindet sich das Natrium wie in Anlagerungsstrukturen nahe der Clusteroberfläche, liegen Cluster vor, die zwar Wechselwirkungen mit dem Natrium aufweisen, aber nicht massiv durch ein hydratisiertes Elektron gestört werden. Somit liegt eine Analogie zu reinen, oder mit Aromaten-dotierten Wasserclustern vor.

Wird das Natriumatom stärker solvatisiert und befindet sich im Inneren des Clusters, findet auch eine stärkere Hydratation des Elektrons statt. Ein Kontaktionen- oder solvent-separiertes Ionenpaar aus Na^+ und e^- entsteht. Diese Strukturen sind verwandt mit sowohl anionischen, als auch mit Na^+ -dotierten Wasserclustern. Werden solvatisierte Elektronen in Flüssigkeitsstrahlen aus $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ gebildet, liegt in Analogie zu Natrium-dotierten Wassercluster auch immer das Kalium-Kation als Gegenion vor. Im Experiment in Referenz [5]

beträgt das K^+ zu H_2O Verhältnis ca. 1 zu 30 und ist damit durchaus in derselben Größenordnung wie in Clusterstrahlexperimenten.

Der im Zusammenhang mit den IR-Spektren Natrium-dotierter Methanolcluster in Abschnitt 5.2.6 vorgestellte Mechanismus der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie wurde auf kleine Natrium-dotierte Wassercluster angewandt.

5.3.1. Infrarotspektren Natrium-dotierter Wassercluster

In diesem Abschnitt werden experimentell erhaltene IR-Spektren von kleinen, Natrium-dotierten Wasserclustern mit $n=2-5$ im OH Streckbereich gezeigt. Durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen können diese Spektren interpretiert und zumindest Strukturklassen zugeordnet werden. Um die Spektren zu erzeugen wurden bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen und unterschiedlichen Ionisationswellenlängen Massenspektren mit und ohne IR-Bestrahlung aufgenommen und durch Quotientenbildung eine Signalzu- oder abnahme ermittelt.

Die Strukturen der quantenchemischen Rechnungen entstammen zum Teil einer Kooperation mit der Mata-Gruppe des Instituts für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen. Dort wurden für die Clustergrößen $n = 2-5$ globale Optimierungen mit einem genetischen Algorithmus (OGOLEM) auf einem B3LYP/6-31+g** Niveau durchgeführt und für jede Clustergröße 100 Strukturen berücksichtigt [151, 161]. Für das Natrium-dotierte Wassertrimer wurde die RHF-RCCSD(T)-Methode in Kombination mit einer aug-cc-pVTZ-Basis für Sauerstoff und Wasserstoff und einer aug-cc-pCVTZ-Basis für das Natriumatom zur Berechnung von Energien eingesetzt und mit den Ergebnissen der auf dem B3LYP/6-31+g**-Niveau durchgeführten Rechnungen verglichen [151]. Eine detaillierte Auswertung der Ergebnisse der Mata-Gruppe liegt bisher nur für $n = 3$ vor, so dass für die anderen Clustergrößen zwar auf die Ergebnisse zurückgegriffen werden konnte, jedoch nur Geometrien und elektronische Energien der 100 günstigsten Strukturen vorlagen. Diese Strukturen wurden anhand der Bindungsmotive klassifiziert und als Startstrukturen für eigene Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+g** Niveau verwendet. Neben den Strukturen der Mata-Gruppe wurden weitere Startstrukturen der Literatur [27, 81, 115, 116] entnommen. Anlagerungsstrukturen wurden durch das Hinzufügen eines Natriumatoms an reine Wassercluster [39] generiert. Für alle Startkoordinaten wurde auf dem UB3LYP/6-31+g**-Niveau Optimierungen und Frequenzrechnungen durchgeführt. Für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von A. L. Huchting [56] und für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{(2-5)}$ im Rahmen einer Masterarbeit von C. C. Pradzynski [58] quantenchemische Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse auch in der vorliegenden Arbeit enthalten sind. Eine Arbeit mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ ist zur Veröffentlichung angenom-

men [151].

5.3.1.1. $n=2$

Infrarotspektren für das Natrium-dotierte Wasserdimer im OH Streckbereich konnten mit der zur Verfügung stehenden Lasertechnik nur bei direkter Einkopplung des XeCl-Excimer-Lasers mit 308 nm generiert werden. Das experimentell bestimmte IP beträgt ca. 3,80 eV [28]. Da 308 nm 4,03 eV entsprechen, wird also oberhalb des von Hertel et al. angegebenen Ionisationspotentials ionisiert. Die IR-Spektren liegen jedoch im Verstärkungsmodus vor. Im Allgemeinen sind die von Hertel et al. angegeben IPs als Erscheinungs-Ionisationspotential zu verstehen, bei denen hauptsächlich die am leichtesten zu ionisierende Strukturklasse berücksichtigt wird.

In Abbildung 5.30 werden Massenspektren bei verschiedenen Expansionsbedingungen gezeigt. Der obere Teil der Abbildung zeigt ein Massenspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ bei $T_{\text{Ofen}} = 63\text{ °C}$, $T_{\text{Düse}} = 75\text{ °C}$ und 308 nm Ionisationswellenlänge ohne die Verwendung eines Trägergases und bei einer Pick-up Zelltemperatur von 220 °C. Das Maximum der Ionenausbeute liegt bei einer solchen Expansion bei $n = 3$ und für Cluster, die aus mehr als zehn Monomeren bestehen, sind die Ionenausbeuten durch den exponentiellen Abfall der Größenverteilung sehr gering. Zu berücksichtigen ist dabei, dass in einer solchen Abbildung durch die größenabhängigen Ionisationspotentiale nicht direkt auf die Größenverteilung geschlossen werden kann. Durch das höhere IP von $n = 2$ ist es wahrscheinlich, dass mehr Natrium-dotierte Dimere als Trimere vorliegen, die aber wegen des zum Teil deutlich höheren IPs noch nicht als Ion nachgewiesen werden können. Wird Helium als Trägergas mit einem Druck von 2,0 bar bei ansonsten unveränderten Expansionsbedingungen verwendet, ändert sich das Massenspektrum wie im unteren Bereich von Abbildung 5.30 dargestellt. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich zu größeren Clustergrößen und liegt nun etwa bei $n = 6$. Die Ionenausbeute steigt deutlich an. Für das Natrium-dotierte Wasserdimer wird eine etwa dreimal so große Ionenausbeute beobachtet.

In ähnlichen Experimenten, bei denen mittels einer Pick-up Zelle kleine Cluster mit Natrium-dotiert werden, konnten keine Natrium-dotierten Essigsäuredimere nachgewiesen werden [32]. Diese Beobachtung könnte unterschiedliche Ursachen haben. Entweder werden diese Komplexe nicht gebildet, sie dissoziieren

schon als neutrale Cluster auf dem Weg zur Ionisationszone oder sie werden nicht effektiv ionisiert. Da der von den Autoren bestimmte Einfangquerschnitt für das Essigsäuredimer ähnlich dem des Essigsäuretrimers ist, kann daraus geschlossen werden, dass das Essigsäuredimer ein Natriumatom aufnehmen kann. Es wird eine schnelle unimolekulare Dissoziation unter Verlust des Natriums als Erklärung gegeben und der Prozess kinetisch modelliert. Bei einer Kollisionsenergie von 1070 cm^{-1} dissoziiert das Natrium in einer Zeitspanne von bis zu 100 ps wieder vom Essigsäuredimer, das aufgrund seiner außerordentlichen Stabilität nicht durch das Abdampfen eines Monomers stabilisiert werden kann. In früheren Studien wurde gezeigt, dass bei einer geeigneten Verteilung und bei hohen Photonenenergien (z.B. 266 oder 280 nm) das Maximum der Größenverteilung beim Natrium-dotierten Wassermonomer liegen kann [25,95]. Dabei kann nicht nachgewiesen werden, ob die Natrium-dotierten Wassercluster aus reinen Wasserclustern derselben Größe, oder durch Abdampfen eines oder mehrerer Wassermoleküle beim Pick-up-Prozess größerer reiner Wassercluster entstehen.

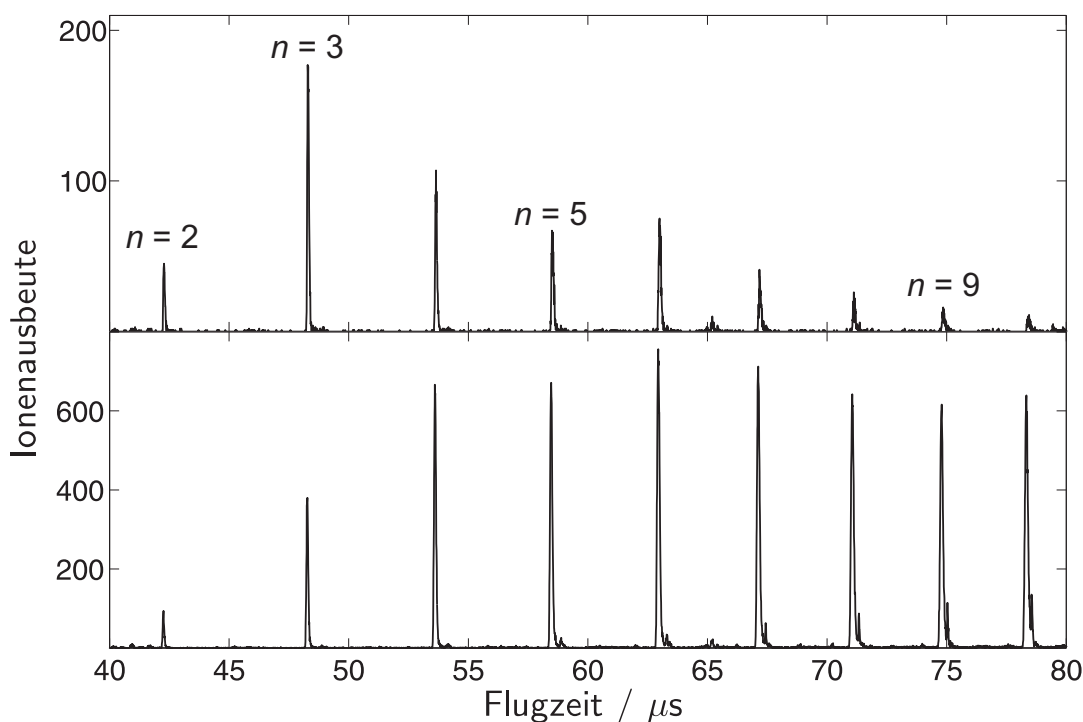


Abbildung 5.30.: Massenspektren von $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ bei $T_{\text{Ofen}}=63 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=75 \text{ }^\circ\text{C}$ und 308 nm Ionisationswellenlänge. Oben: ohne Trägergas, unten: 2,0 bar Helium Trägergasdruck.

Wird Helium als Trägergas verwendet, sind die resultierenden Cluster tendenziell kälter, da Helium als Stoßpartner zur Relaxation zur Verfügung steht. In Argonexpansionen ist die Teilchendichte für das Dimer zu gering, um eine sinnvolle Auswertung mit akzeptablem Signal-zu-Rausch-Verhältnis durchzuführen.

In Abbildung 5.31 werden IR-Spektren des Natrium-dotierten Wasserdimers bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen und 308 nm Ionisationswellenlänge gezeigt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 2800–3800 cm^{-1} aufgenommen. Es wurden drei IR-Spektren mit einer Schrittweite von 10 cm^{-1} hintereinander aufgenommen und die integrierten Signale im Massenspektrum durch den Mittelwert der integrierten Zählrate im Referenzmassenspektren ohne IR-Bestrahlung geteilt. Details zur Auswertung sind in den vorangehenden Kapiteln beschrieben.

Für beide Bedingungen werden zwei Einzelspektren gezeigt. Die in hell- und dunkelgrau dargestellten IR-Spektren wurden mit einer Ofentemperatur von 63 °C (336 K), einer Temperatur von 75 °C (348 K) an der Düse und bei einem Trägergasdruck von $p_{\text{He}} = 2,0$ bar aufgenommen. Bei den Messungen, aus denen das schwarze und blaue Spektrum resultieren, wurde bei unveränderten Temperaturen an Ofen und Düse kein Trägergas verwendet.

Es sind breite Banden bei etwa 3550 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} in Signalverstärkung und eine auffällige Abnahme des Signals bei ca. 3490 cm^{-1} vorhanden, wobei die Bande bei 3350 cm^{-1} bei den Messungen ohne Trägergas nur bei einem Spektrum (schwarz) vorhanden ist und auch dort nicht sonderlich ausgeprägt ist.

Die maximale Verstärkung nimmt von über 4,1 bei einer Helium-Expansion auf ca. 3,5 bei der Expansion ohne Trägergas ab. Der Signalabfall bei 3490 cm^{-1} ist bei den warmen Messungen ohne Trägergas ausgeprägter, als bei den Messungen mit Trägergas. Dies deutet auf eine höhere Effizienz der Entvölkerung bei wärmeren Clustern oder auf eine Modulation der Isomerenzusammensetzung mit den Expansionsbedingungen hin.

Für eine Interpretation der Spektren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Strukturoptimierungen und harmonische Frequenzrechnungen mit der B3LYP-Methode und einem 6-31+g** Basis-

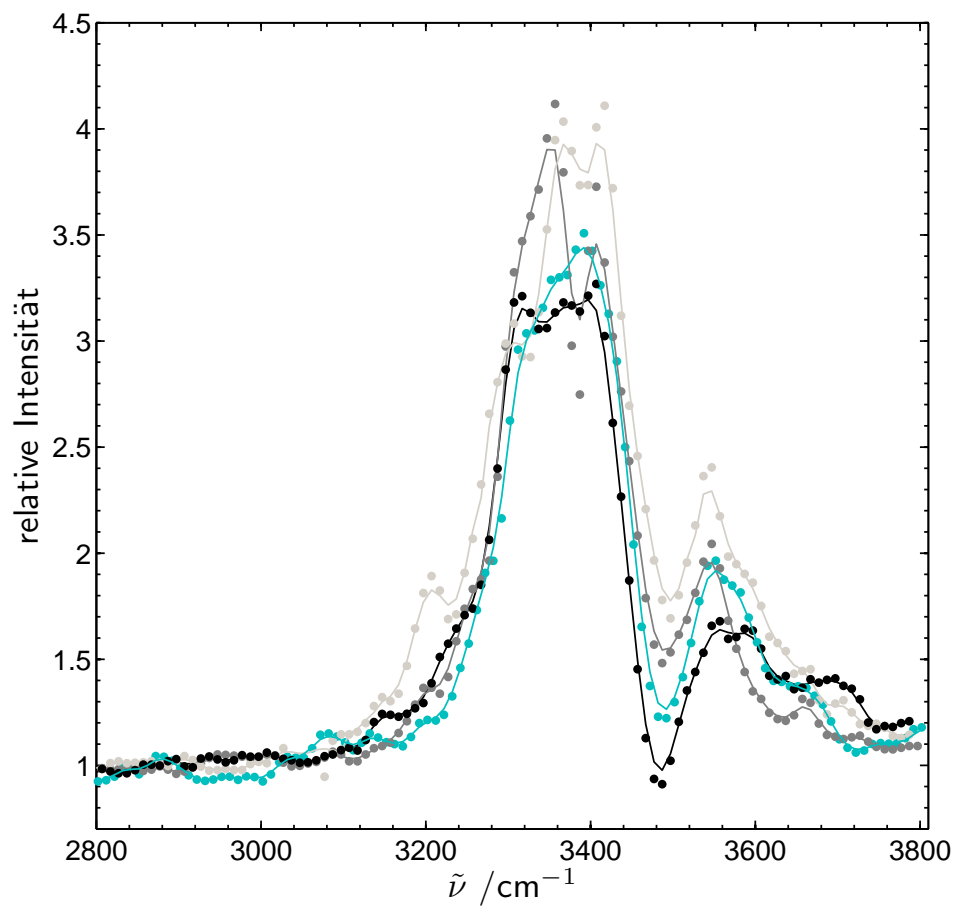


Abbildung 5.31.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ ohne seeding (schwarz und blau) und mit Helium als Trägergas mit 2,0 bar / (hell- und dunkelgrau) bei 308 nm Ionisationswellenlänge.

satz, die mit dem Gaussian03 [152, 153] Programmpaket durchgeführt wurden. Im Vergleich zu den größeren Clustern ist die Anzahl der möglichen Strukturen beim Natrium-dotierten Wasserdimer noch relativ gering. Die Frequenzrechnungen stellen sicher, dass es sich um Minimumstrukturen handelt und liefern ein IR-Spektrum in harmonischer Näherung, das nach einer Skalierung mit den experimentell erhaltenen Spektren verglichen werden kann. Als Startstrukturen zur Strukturoptimierung wurden die von der Mata-Gruppe ermittelten Strukturen, das reine Wasserdimer mit einem angelagertem Natriumatom und maximal Natrium-koordinierende Strukturen gewählt.

Es wurden vier Strukturklassen berücksichtigt, die in Abbildung 5.32 dargestellt werden. Die energetisch günstigste, ermittelte Strukturklasse A weist zwei Na-O Kontakte und eine Wasserstoffbrückenbindung auf, die jedoch nicht so gerichtet ist, wie im reinen Wasserdimer. Die Struktur dieses Typs, die der C_s Symmetriegruppe angehört ist dabei 0,17 kJ/mol ungünstiger als eine sehr ähnliche unsymmetrische Struktur. Diese Beobachtung wird eher ein Artefakt des verwendeten kleinen Basissatzes als eine reale Energiereihung widerspiegeln. Wird die C_s symmetrische Struktur betrachtet, liegen alle Atome des Wasserstoffbrückendonors, das Natriumatom und das Sauerstoffatom des Wasserstoffbrückenakzeptors in der Spiegelebene. Diese Struktur wurde mit HF/6-31+g** von Hashimoto et al. 1994 als günstigste Struktur identifiziert [115]. Wird die C_s Symmetrie gebrochen, entstehen weitere Minimumstrukturen, die energetisch sowohl etwas günstiger als auch ungünstiger sind, aber sehr ähnliche IR-Spektren und VIPs aufweisen. Wird keine Wasserstoffbrückenbindung ausgebildet, liegen die O-Na-O Kontakte linear vor und es wird Strukturklasse B gebildet. Diese Klasse ist im kationischen System $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ar}$ die günstigste Anordnung [14, 16]. Für diesen Bindungstyp sind die Symmetrien C_{2h} , C_2 , C_i und C_s (Wasserstoffatome zeigen in entgegengesetzte Richtung) oder C_{2v} , C_2 und C_s (Wasserstoffatome zeigen in dieselbe Richtung) denkbar. Strukturen, bei denen die Wasserstoffatome in entgegengesetzte Richtungen zeigen, konnten mit der verwendeten Methode und Basissatz nicht erzeugt werden, da während der Strukturoptimierung immer eine Rotation erfolgte. Der Grund für diese Rotation ist eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit dem 3s-Elektron des Natriums, was in der Spindichteabbildung 5.33 verdeutlicht wird.

Die hier verwendete, repräsentative Struktur mit C_{2v} Symmetrie ist energie-

tisch 2,3 kJ/mol ungünstiger als das Minimum der Strukturklasse A. Wird das Wasserdimer als Grundlage für die Natrium-dotierten Cluster verwendet, kommen zwei Varianten der Kette mit einer Wasserstoffbrückenbindung und einem Natriumkontakt in Frage. Diese Strukturen unterscheiden sich in der Bindung zum Natrium. In einem Fall (Strukturklasse C) koordiniert der Wasserstoffbrückendonator das Natrium, im anderen Fall (Strukturklasse D) der Akzeptor. Im Vergleich zur energetisch günstigsten Klasse A sind Klasse C 8,1 kJ/mol und Klasse D sogar 24 kJ/mol ungünstiger. In Tabelle 5.12 werden neben den nullpunktskorrigierten Energien relativ zum Minimum auch die vertikalen Ionisationspotentiale der vier betrachteten Strukturklassen angegeben. Für dieses System wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von A. L. Huchting weitere Rechnungen mit der MP2- und CC-Methode und verschiedenen Basissätzen durchgeführt [56]. Die vertikalen Ionisationspotentiale lassen eine Einteilung in niedrige IPs für Strukturklassen A und B und höhere IPs für die Strukturklassen C und D zu, was die Anzahl der Na-O Kontakte widerspiegelt.

STRUKTURKLASSE	$\Delta E_{\text{relativ}}$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	VIP / eV
A	0	4,24
B	2,31	4,09
C	8,12	4,56
D	24,02	4,95

Tabelle 5.12.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete, nullpunktskorrigierte Energien relativ zum Minimum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ Clustern verschiedener Strukturklassen und deren VIP.

Um experimentelle IR-Spektren mit in harmonischer Näherung berechneten IR-Spektren vergleichen zu können, müssen die berechneten Frequenzen skaliert oder verschoben werden. Eine Möglichkeit der Skalierung oder Verschiebung ist die freie OH Streckschwingung der Rechnung mit der im Experiment zur Übereinstimmung zu bringen. Bei Buck et al. wurden die mit B3LYP/6-31+g** berechneten Frequenzen Natrium-dotierter Wassercluster spezifisch nach Art des Bindungsmotivs skaliert, im Mittel mit einem Faktor von 0,97 [48]. Für kationische Systeme $\text{X}^+(\text{H}_2\text{O})_{2-5}\text{Ar}$ mit $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und Cs wurde von Lisy et al. [14] ein Faktor von 0,9604 verwendet, wobei hier die MP2 Methode mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz für Sauerstoff-, Wasserstoff-, Argon-, Lithium-

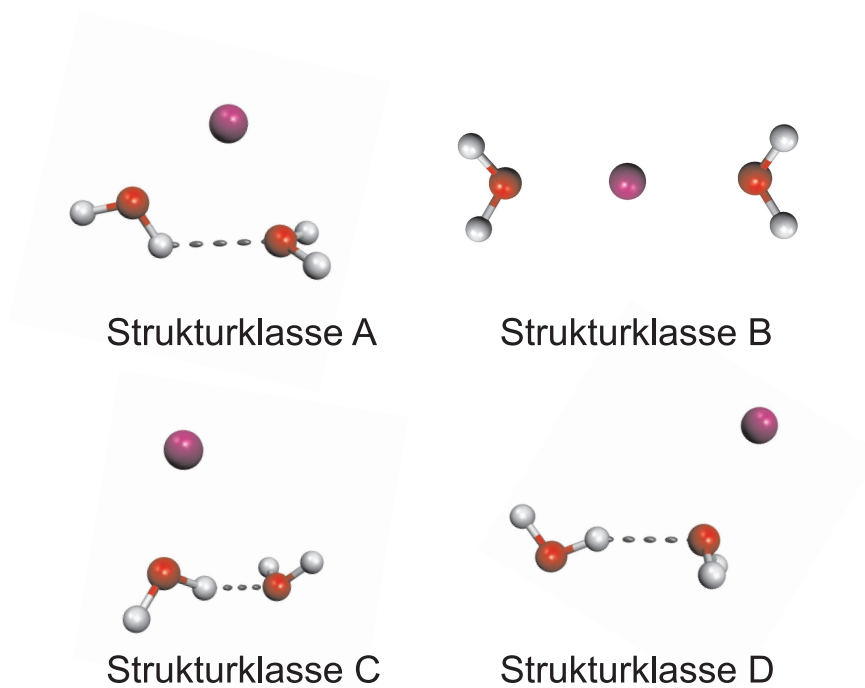


Abbildung 5.32.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$.

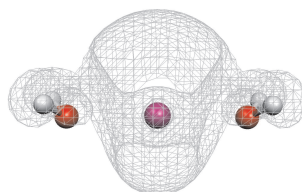


Abbildung 5.33.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Spindichte von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ der Strukturklasse B bei einem Cutoff-Wert von 0,008.

und Natriumatome und dem LANL2DZ Basissatz für Kalium und Caesium benutzt wurde.

In einer Studie, in welcher der OH Streckbereich von hexahydrierten Sulfatanionen $[\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ untersucht wurde [174], wurde ein Faktor von 0,962 (B3LYP/AUG-cc-pVDZ) zur Skalierung verwendet.

Für die berechneten Frequenzen wird hier ein üblicher Skalierungsfaktor von 0,963 verwendet [151]. Für die in harmonischer Näherung berechneten skalierten Frequenzen der OH Oszillatoren ergibt sich das in Abbildung 5.32 gezeigte Bild. Die berechneten, skalierten und um 40 Wellenzahlen Lorentzverbreiterten IR-Spektren für die niedrig-IP-Klassen A (rot) und B (grün) sind als negativer Beitrag und die der hoch-IP-Klassen C (hellblau) und D (dunkelblau) als positiver Beitrag dargestellt. Wie schon für das Natrium-Methanol-System gezeigt [49], setzt sich das Spektrum aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Strukturen mit höheren IP (hier vornehmlich Strukturklasse C) sorgen bei IR-Anregung für eine Umisomerisierung zu Strukturen mit stärkerer Solvataion und geringerem IP. Dies sorgt im Massenspektrum für eine erhöhte Ionenausbeute und damit für ein IR-Spektrum in Signalverstärkung. Die gleichzeitig vorhandenen, inneren Strukturen mit zahlreicheren Na-O-Wechselwirkungen und geringerem IP werden durch IR-Anregung eher photodissoziiert. Diese Strukturen zeigen im IR-Spektrum somit eher eine Entvölkerung. Für das Vorhandensein der Strukturklasse D gibt es beim Vergleich von experimentellem und vorhergesagtem Spektrum keine Anzeichen, was wegen des hohen VIPs und der großen Differenz zur stabileren Klasse C auch nicht verwundert. Bei einer Anlagerung an das reine Wasserdimer ist es wahrscheinlicher, dass Strukturklasse C gebildet wird, die 15,9 kJ/mol günstiger ist und selbst wenn ein Teil der Cluster im Molekularstrahl dieser Klasse D angehört, würde dieser Anteil aufgrund des hohen VIPs von 4,95 eV bei den verwendeten Photonenenergien keinen großen Einfluss haben. Die am stärksten rot-verschobenen Banden bei 3410 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} können nur durch die in Klasse C vorkommende Struktur des Wasserstoffbrückendonors bei gleichzeitigem Na-O Kontakt oder durch Fragmentierung höherer Cluster erklärt werden. Die relativen Intensitäten werden dabei allerdings nicht gut beschrieben. Im gemessenen Spektrum liegt die größte Zunahme im Bereich von 3410 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} und in der Rechnung wird bei 3600 cm^{-1} eine deutlich

größere Intensität als bei 3385 cm^{-1} vorhergesagt. Eine mögliche Erklärung dafür ist der Einfluss der Strukturen mit zwei Natrium-Kontakten. Obwohl das Gesamtsignal noch immer in Signalverstärkung vorhanden ist, kann ein Zusammenhang mit der Entvölkerung von Strukturklasse A und B hergestellt werden. Für Klasse A ist eine starke Absorption bei 3490 cm^{-1} und für Klasse B bei 3500 cm^{-1} vorhergesagt. Diese Entvölkerung bei 3490 cm^{-1} kann in allen gemessenen Spektren als scharfer Einbruch der Zunahme beobachtet werden. Überlagern sich Zu- und Abnahme, liegt ein Mischspektrum vor und die relativen Intensitäten der Zunahme müssen nicht unbedingt mit den Berechneten übereinstimmen.

Generell existiert auch die postulierte Temperaturabhängigkeit der Isomerenzusammensetzung. Bei kalten Clustern aus Expansionen mit Helium als Trägergas (grau in Abbildung 5.34) ist die schwerer zu ionisierende Clusterklasse C verstärkt populiert, was sich in einer größeren maximalen Zunahme im Bereich von 3410 cm^{-1} und 3350 cm^{-1} und einer weniger stark ausgeprägten Abnahme bei 3490 cm^{-1} bemerkbar macht.

Wird ohne Trägergas expandiert (schwarz in Abbildung 5.34) wird die erhöhte Populierung der niedrig-IP-Klassen A und B mit einer Zweifachnatriumkoordination durch eine erhöhte Abnahme im Verstärkungssignal bei 3490 cm^{-1} wiedergegeben.

Zusammenfassend scheint es schon beim Natrium-dotierten Wasserdimer eine Isomerenvielfalt zu geben, deren Verteilung sich durch die Expansionsbedingungen variieren lässt. In den Massenspektren konnten keine Hinweise auf Fragmentierung des Natrium-dotierten Wassertrimers auf das Natrium-dotierte Wasserdimer gefunden werden. In Abbildung 5.35 werden die IR-Spektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ (volle Linien) mit den im nächsten Abschnitt vorgestellten und diskutierten IR-Spektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ (gestrichelte Linien) verglichen. Die Bandenzentren in den $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ Spektren mit (grau) und ohne (blau) Helium als Trägergas werden durch schwarze, gestrichelte Linien markiert. Keine dieser Banden stimmt exakt mit den aus den selben Massenspektren generierten IR-Spektren des Natrium-dotierten Wassertrimers überein. Eine Fragmentierung kann somit nicht komplett ausgeschlossen werden, jedoch finden sich in den bisherigen Daten keine Anzeichen dafür. Da durch lasertechnische Einschränkun-

gen bisher nur Mischspektren mit sowohl Verstärkungs- als auch Entvölkerungsanteilen gemessen werden konnten, lassen sich noch keine endgültigen Aussagen treffen. Bei höheren Photonenenergien sollte es möglich sein, ein IR-Spektrum in reinem Entvölkerungsmodus aufzunehmen und somit die oben beschriebene Interpretation weiter zu bestätigen.

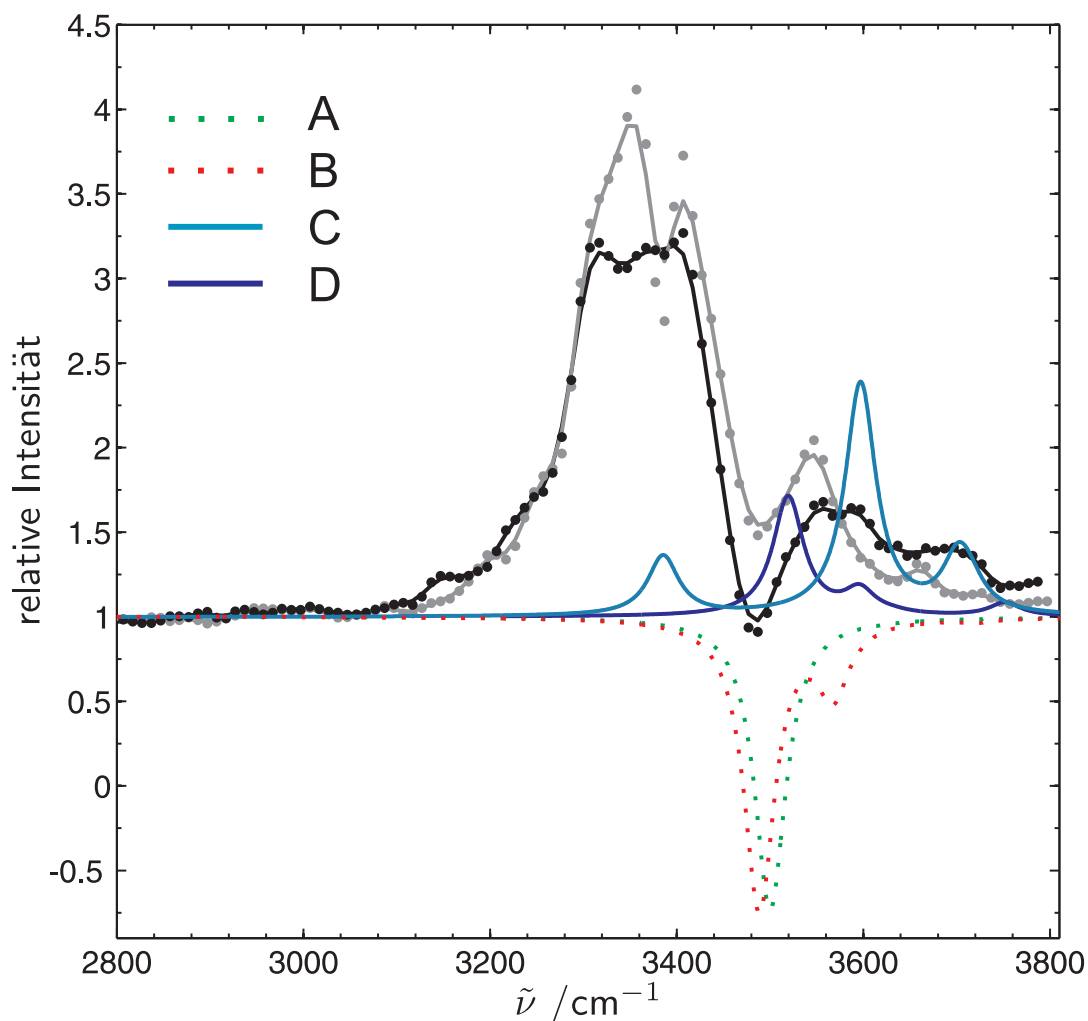


Abbildung 5.34.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete, mit einem Faktor von 0,963 skalierte und um 40 cm^{-1} Lorentz-verbreiterte IR-Spektren verschiedener Strukturklassen (grün: A, rot: B, hellblau: C, dunkelblau: D) von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ im Vergleich zu experimentellen Spektren ohne Trägergas (schwarz) und mit 2,0 bar Heliumdruck (grau) bei 308 nm.

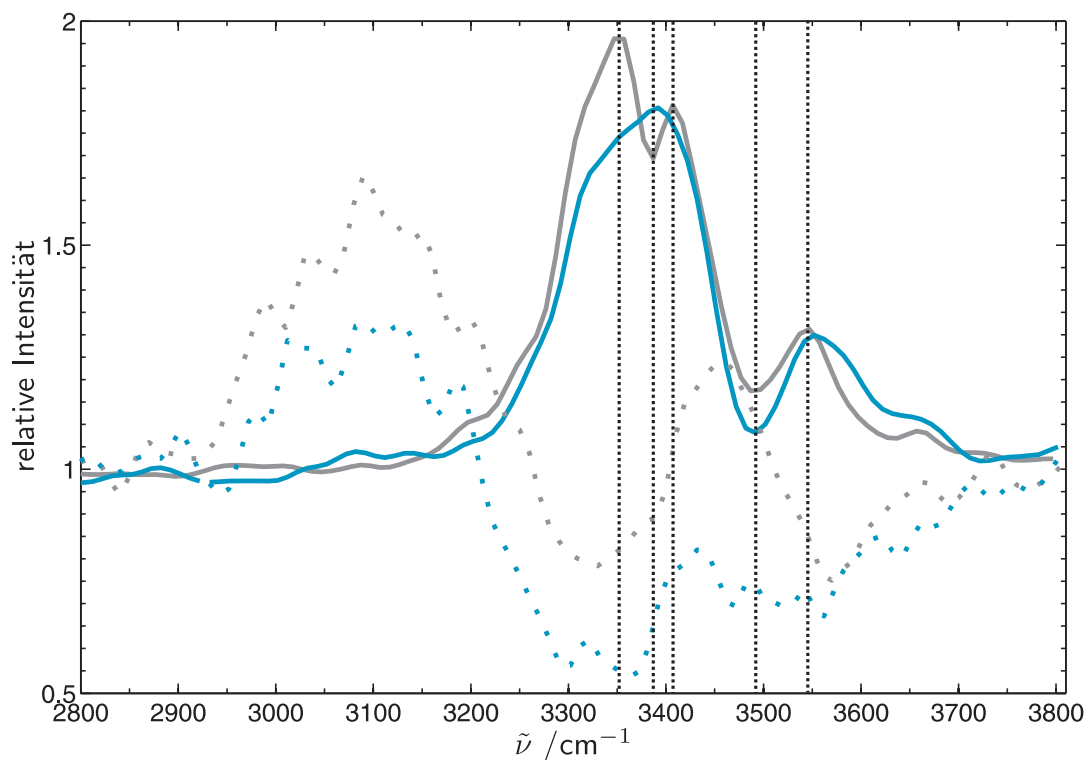


Abbildung 5.35.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ (volle Linien) und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ (getrichelte Linien) im direkten Vergleich bei verschiedenen Expansionsbedingungen (grau: 2,0 bar Heliumdruck; blau: ungeseedet) bei 308 nm Ionisationswellenlänge. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Spektren aufeinander skaliert (für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ $/3+0.66$; für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ $*4-3$ grau, $*2-1$ blau) und die Peakzentren im $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ Spektrum durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

5.3.1.2. $n=3$

Das von Hertel et al. bestimmte IP von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ liegt wie in Tabelle 4.1 angegeben bei 3,48 eV, wobei es sich hier wieder um das Erscheinungs-IP handelt, also die am leichtesten zu ionisierenden Isomere charakterisiert werden. Die verwendeten Ionsationswellenlängen liegen mit 4,03 eV (308 nm) über und mit 3,44 eV (360 nm) nahe diesem IP. Es wurden neben den in Abschnitt 5.3.1.1 genannten Bedingungen bei 308 nm selbige auch für 360 nm verwendet und zusätzlich Messungen mit Argon als Trägergas durchgeführt. Die Massenspektren mit Helium und ohne Trägergas für 308 nm wurden bereits in Abschnitt 5.3.1.1 in Abbildung 5.30 gezeigt. In Abbildung 5.36 werden weitere Massenspektren bei 360 nm mit Helium, Argon und ohne Trägergas und bei 308 nm mit Argon als Trägergas gezeigt.

Die Expansion mit reinem Argon reduziert die Ionenausbeute im Massenspektrum erheblich, kann aber durch einen besseren Stoßpartner dafür sorgen, dass mehr Strukturen in Analogie zu den Minima der reinen Cluster entstehen und das Natrium eher auf der Oberfläche bleibt. Die Stabilisierung von lokalen Minima, ausgehend vom globalen Minimum des reinen Lösungsmittels, wird von anderen Gruppen ebenfalls beobachtet. Lisy et al. [14] haben für die kationischen Systeme $\text{X}^+(\text{H}_2\text{O})_{2-5}\text{Ar}$ mit $\text{X} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und Cs IR-Spektren im OH Streckbereich mittels *Argon tagging* aufgenommen. Dabei wurde für $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ar}$ -Cluster nachgewiesen, dass es in einem lokalen Minimum mit einer Struktur mit intaktem Vierring stabilisiert wurde und dieses Minimum barrierefrei vom undotierten, zyklischen Wassercluster zugänglich ist. Bei 308 nm betragen für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ die relativen Ionenausbeuten von Ar:ohne Trägergas:He von 1:12:28. Bei geringerer Photonenenergie und 360 nm ändern sich die Verhältnisse (Mittelwert aus zwei Spekten ohne IR-Bestrahlung, normiert auf Laserenergie) zu 1:19:70.

In Abbildung 5.37 wird das IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ bei 308 nm bei verschiedenen Expansionsbedingungen gezeigt. Das in schwarz und blau dargestellte Spektrum wurde ohne Trägergas mit einer Ofentemperatur von 63 °C und einer Düsentemperatur von 75 °C aufgenommen. Für das in dunkelgrau dargestellte Spektrum wurde Helium als Trägergas mit einem Druck von 2,0 bar und mit im Vergleich zu den Spekten ohne Trägergas unveränderten Temperaturen in Ofen (63 °C) und Düse (75 °C) verwendet. Bei der in grün dargestellten

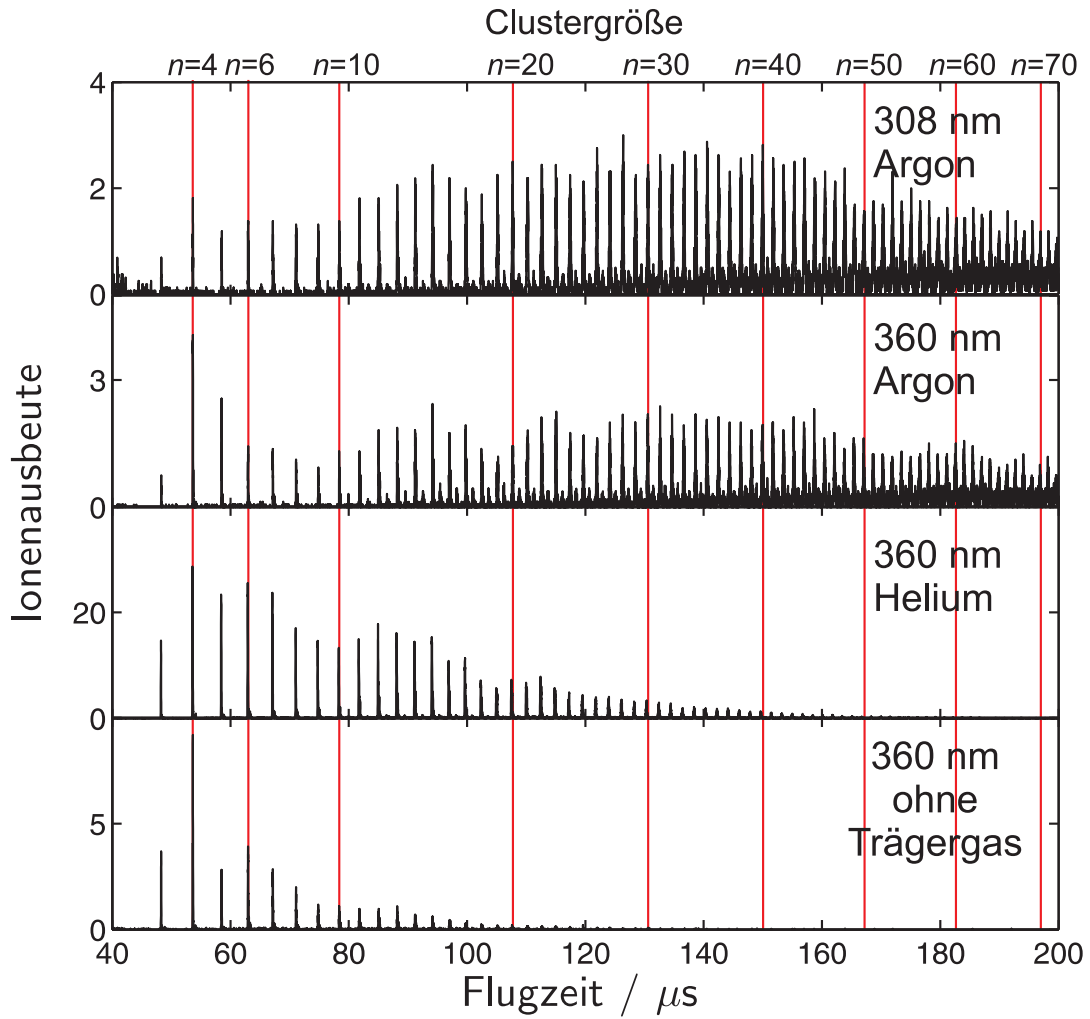


Abbildung 5.36.: Massenspektren von $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Von oben nach unten: 308 nm, 1,4 bar Ar-Druck, $T_{\text{Ofen}}=58\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=65\text{ }^\circ\text{C}$; 360 nm, 1,4 bar Ar-Druck, $T_{\text{Ofen}}=90\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=100\text{ }^\circ\text{C}$; 360 nm, 2,2 bar He-Druck, $T_{\text{Ofen}}=63\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=75\text{ }^\circ\text{C}$; 360 nm, ohne Trägergas, $T_{\text{Ofen}}=63\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=75\text{ }^\circ\text{C}$.

Messung wurde Argon mit einem Druck von 1,4 bar als Trägergas bei einer Ofentemperatur von 50 °C und einer Düsentemperatur von 60 °C verwendet. Ohne die Verwendung eines Trägergases ist das IR-Spektrum ein reines Entvölkerungsspektrum, bei dem es zu einer Abnahme auf bis zu 27% des Ausgangssignals kommen kann. Diese Spektren werden von einer Absorption bei ca. 3410 cm⁻¹ dominiert. Die Bande hat dabei noch eine Schulter zu größeren Wellenzahlen. Im Bereich von 3100 bis 3250 cm⁻¹ sind leichte Signalzunahmen zu erkennen.

Die Spektren mit Helium als Trägergas zeigen einen Übergang zu Signalverstärkung bei ca. 3200 cm⁻¹, wobei aber auch weiterhin eine Entvölkerung bei 3410 cm⁻¹ stattfindet. Das Argonspektrum zeigt ausschließlich Signale in Verstärkung. Es ist überraschend, dass bei einer Ionisation mit 4,03 eV, also deutlich über dem von Hertel et al. [28] angegebenen IP, noch eine Signalverstärkung mit einem Faktor von 1,8 möglich ist, ohne schon in die Sättigung gekommen zu sein und ohne dass eine ausgeprägte Fragmentierung auftritt.

Die Resultate einer Verringerung der Photonenenergie auf 3,44 eV (360 nm) werden in Abbildung 5.38 gezeigt. Ohne Trägergas (hell- und dunkelblau dargestellt) wird die größte Entvölkerung auf ca. 38% des Ausgangssignals erreicht, welche wie beim 308 nm-Spektrum bei ca. 3410 cm⁻¹ liegt. Im Vergleich zu höheren Photonenenergien sind die weiter rot verschoben liegenden Zunahmen bei 3240 cm⁻¹ ausgeprägter und erhöhen das Signal um etwa 40%. Helium als Trägergas mit 2,2 bar Druck (grau, rot und grün dargestellt) verringert die maximale Signalabnahme (70% des Ausgangssignals) und zeigt ähnliche oder etwas höhere Zunahmen um 3240 cm⁻¹. Reine Wassertrimere weisen neben der freien OH Streckschwingung bei 3726 cm⁻¹ eine DA Schwingung im Dreiring bei 3533 cm⁻¹ auf [39]. In Edelgasclustern eingebettet als Na(H₂O)₃He_n und Na(H₂O)₃Ar_n sind nur kleinere Verschiebungen zu 3532 cm⁻¹ und 3516 cm⁻¹ zu vermerken [39]. In etwa in diesem Bereich (3545 cm⁻¹) sind bei den Heliumspektren der Natrium-dotierten Wassertrimere leichte Zunahmen vorhanden.

Abbildung 5.39 zeigt schwarz dargestellt zusätzlich ein IR-Spektrum bei 360 nm Ionisationswellenlänge mit Argon als Trägergas und einem Druck von 1,3 bar. Wie bereits im Massen- und IR-Spektrum bei 308 nm zeigt sich der Einfluss der geringen Teilchenzahldichten, der sich hier durch ein schlechteres Signal zu Rausch Verhältnis bemerkbar macht. Bis auf eine kleine, im Bereich des Rau-

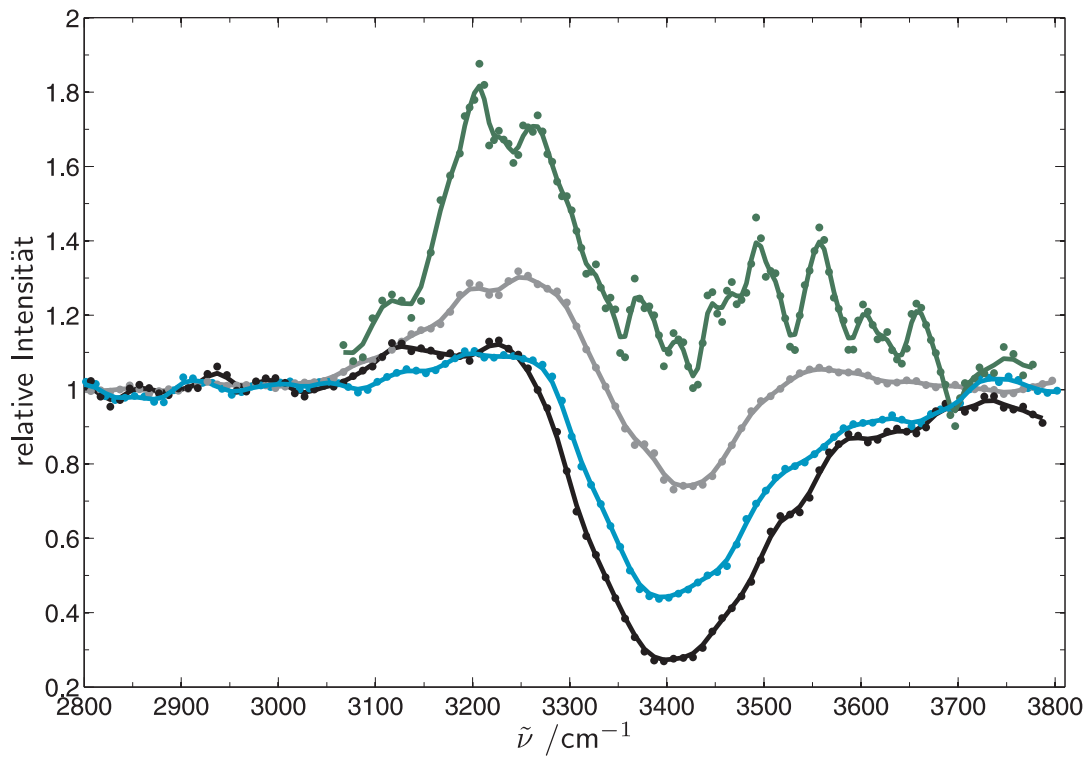


Abbildung 5.37.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $T_{\text{Ofen}}=63\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=75\text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz und blau: ohne Trägergas; dunkelgrau: 2,0 bar Heliumdruck) bzw. $T_{\text{Ofen}}=50\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}}=60\text{ }^\circ\text{C}$ (grün: 1,4 bar Argondruck) bei 308 nm Ionisationswellenlänge.

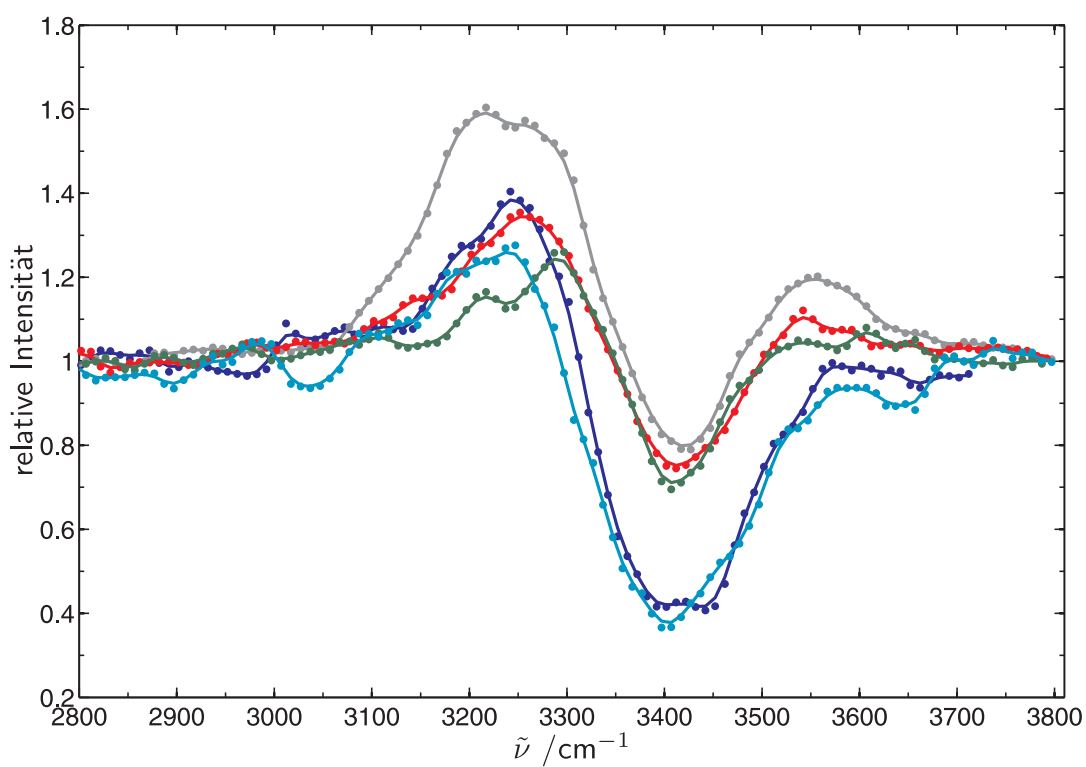


Abbildung 5.38.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $T_{\text{Ofen}} = 63^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}} = 75^\circ\text{C}$ bei 360 nm Ionisationswellenlänge (hell- und dunkelblau: ohne Trägergas; grau, rot und grün: 2,2 bar Heliumdruck).

schens liegende, Abnahme bei $2850\text{--}3065\text{ cm}^{-1}$ liegt das Spektrum in Signalzunahme vor. Die maximale Verstärkung von über 3,1 wird bei 3255 cm^{-1} erreicht. Weitere Peaks liegen bei 3740 , 3660 , 3550 und 3490 cm^{-1} .

Bei kälteren Clustern werden Anlagerungsstrukturen kinetisch stabilisiert. Dies hat Isomere mit höherem IP zur Folge, die im IR-Spektrum Zunahmen zeigen. Gleichzeitig wird die Entvölkerungseffizienz reduziert, so dass der Effekt der Signalverstärkung überwiegt. In wärmeren Clustern ist eine kinetische Stabilisierung externer Strukturen weniger wahrscheinlich und die Effizienz der Photodissoziation höher. Insgesamt führt das zu IR-Spektren, bei denen die Entvölkerung überwiegt.

Die hoch-IP Strukturen sollten bei IR-Absorption eine Signalzunahme bewirken und die niedrig-IP Strukturen entvölkert werden.

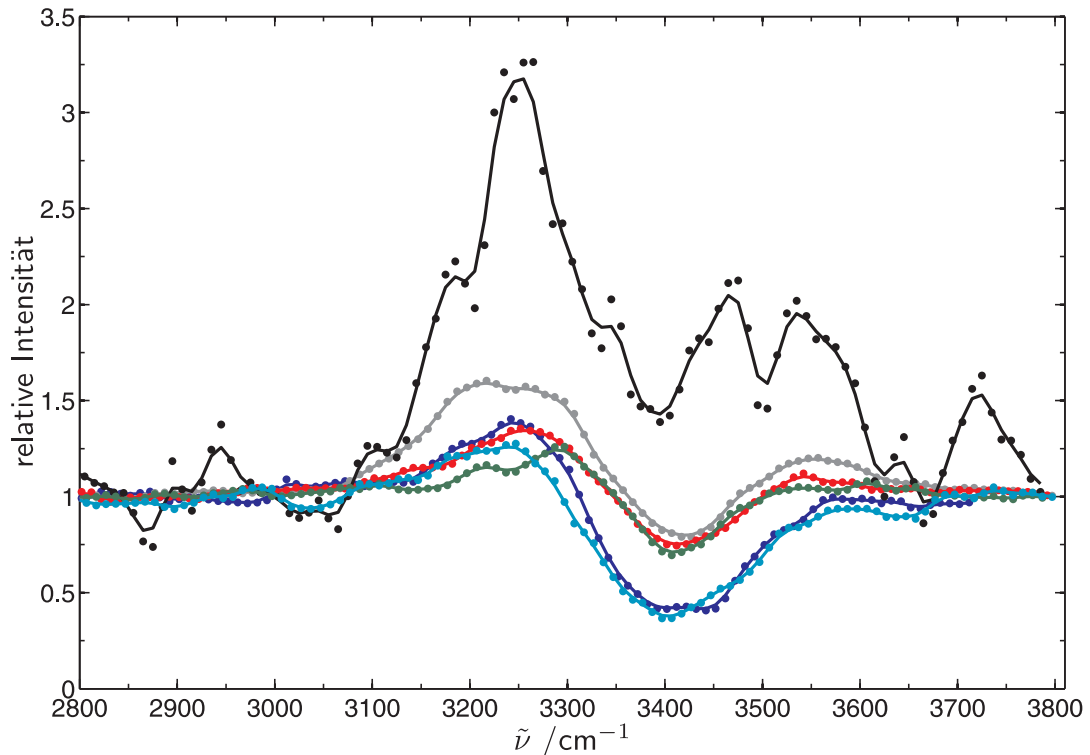


Abbildung 5.39.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ mit $T_{\text{Ofen}} = 63\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Düse}} = 75\text{ }^\circ\text{C}$ bei 360 nm Ionisationswellenlänge (hell- und dunkelblau: ohne Trärgas; grau, rot und grün: $2,2\text{ bar}$ Heliumdruck, schwarz: $1,3\text{ bar}$ Argondruck).

Zur Interpretation der Spektren wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Kooperationspartner der Mata-Arbeitsgruppe im Institut für Physikalische Che-

mie haben unter Verwendung eines genetischen Algorithmus OGOLEM [161] die Potentialhyperfläche nach Minimastrukturen durchsucht.

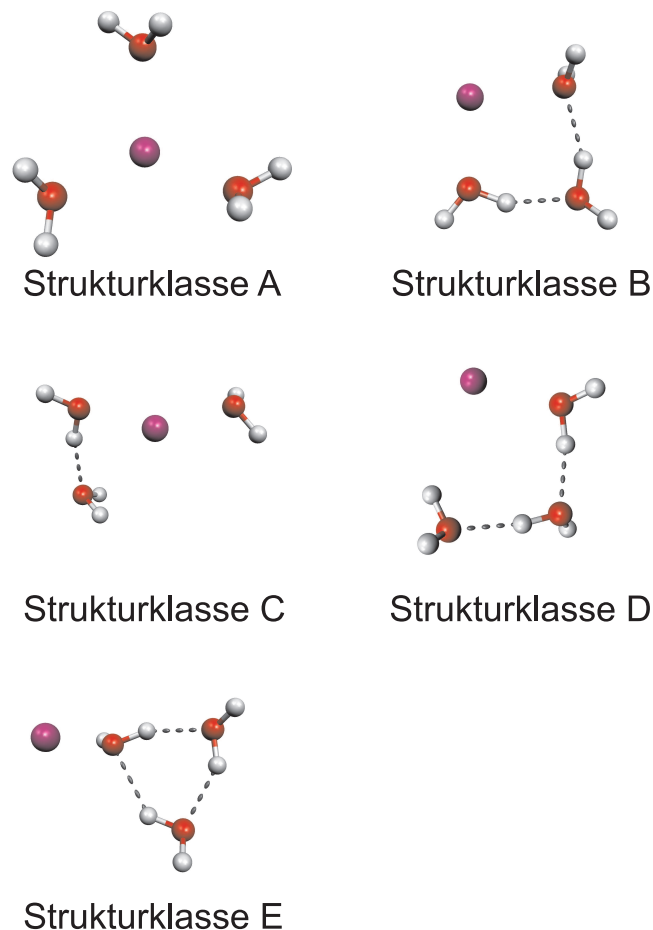


Abbildung 5.40.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$.

Neben den durch den genetischen Algorithmus in zwei globalen Optimierungen generierten Strukturen wurden ausgehend vom reinen Wassertrimer und vom voll solvatisierten Natriumatom Strukturen mit B3LYP/6-31+g** berechnet. Von Schulz et al. [27] wurde die voll solvatisierte Struktur mit C_3 Symmetrie mit MP2/6-31++g** als günstigste Struktur ermittelt.

Es wurden mehrere Minimumklassen identifiziert, die in Abbildung 5.40 gezeigt werden. Nach einer unskalierten Nullpunktskorrektur ist die voll solvatisierte Strukturklasse A mit drei Na-O Kontakten und ohne Wasserstoffbrückenbindung wie in Tabelle 5.13 angegeben das Minimum. Dabei liegen die drei Wassermoleküle in einer Ebene und haben jeweils einen Na-O Kontakt. Diese

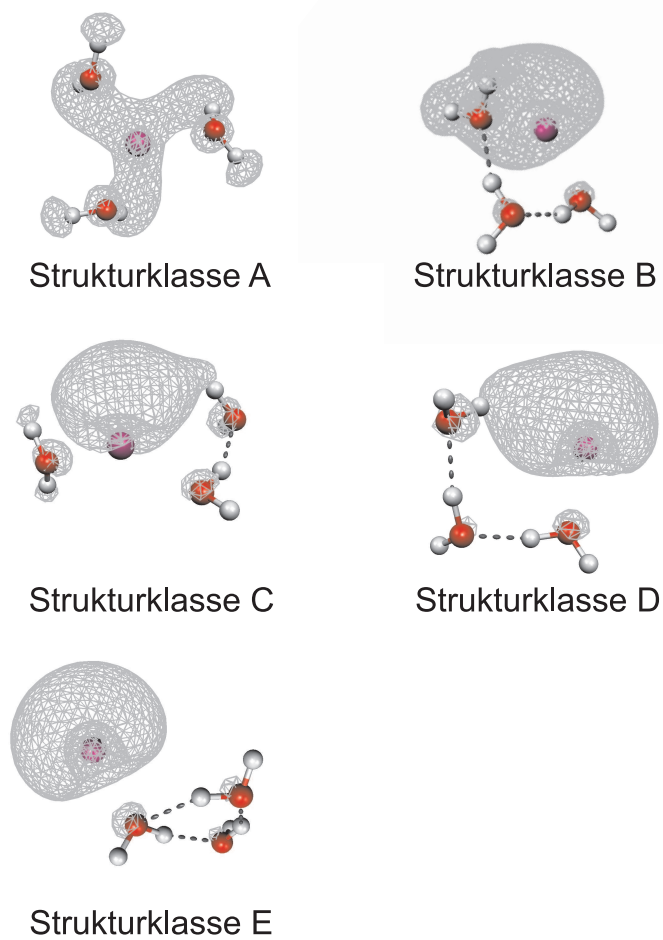


Abbildung 5.41.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Spindichte mit einem Cutoff-Wert von 0,0013 (0,001 für Klasse A) für die verschiedenen Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$.

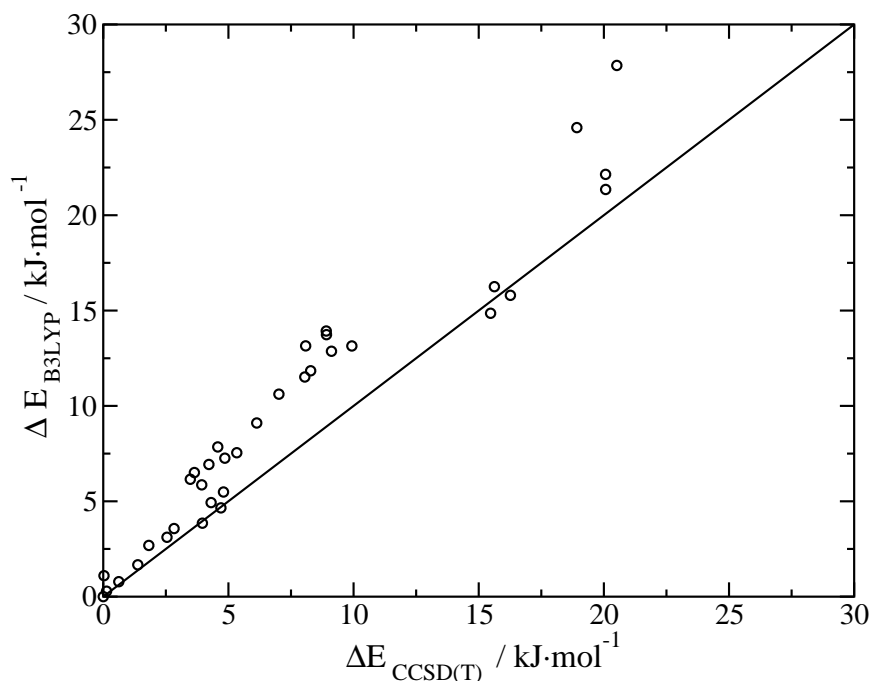


Abbildung 5.42.: Korrelation der B3LYP/6-31+g** und CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Punktrechnungsenergien. Entnommen aus Referenz [151].

STRUKTURKLASSE	$\Delta E_{\text{relativ}}$		VIP
	B3LYP / kJ/mol	B3LYP / eV	(R)CCSD(T) / eV [151]
A	0	3,81	3,43
B	2,11	4,28	3,96
C	11,66	4,18	3,83
D	9,58	4,76	4,36
E	18,66	4,63	4,19

Tabelle 5.13.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete, nullpunktskorrigierte Energien relativ zum Minimum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ Clustern verschiedener Strukturklassen und deren VIP (bei (R)CCSD(T) gemittelt, bei B3LYP für das Minimum der Klasse).

Struktur wurde vom genetischen Algorithmus in zwei globalen Optimierungen nicht gefunden. Ein Grund dafür könnte sein, dass der Algorithmus die elektrostatische Energie minimiert und die Strukturklasse A erst aufgrund der Nullpunktskorrektur zum globalen Minimum wird. Die Differenz der Nullpunktsenergien der Klasse A und der Klasse B beträgt mit UB3LYP/6-31+g** 10,6 kJ/mol.

Das vom Algorithmus gefundene pseudo-globale Minimum wird durch die Strukturklasse B repräsentiert. Diese Strukturklasse besteht aus einer Kette von drei Wassermolekülen mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen, bei der die beiden endständigen Wassermoleküle jeweils einen Na-O Kontakt zeigen. Ebenfalls zwei Na-O Kontakte weist die Strukturklasse C auf. Diese Struktur besteht aus einer Zweierkette mit einer Wasserstoffbrückenbindung, bei welcher der Wasserstoffbrückenbindungsdonor einen Na-O Kontakt aufweist, und einem davon separierten Wassermolekül, welches nicht wasserstoffbrückengebunden ist und ebenfalls einen Na-O Kontakt besitzt. Strukturklasse D ähnelt dem B-Typ, jedoch ist hier die Orientierung wie im reinen Wassertrimer noch weitgehend erhalten und es gibt nur eine Na-O Wechselwirkung des endständigen Wasserstoffbrückendonors. Der endständige Wasserstoffbrückenakzeptor zeigt einen anderen Wechselwirkungstyp. Hier kommt es zu einer Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit der Elektronenwolke des 3s-Elektrons vom Natrium. Abbildung 5.41 zeigt mit Molekel 4.3 visualisierte, totale Spindichten des 3s-Elektrons mit einem Cut-Off-Wert von 0,0013 der fünf Strukturklassen für das Natrium-dotierte Wassertrimer (für Klasse A wurde ein Cut-Off-Wert von 0,001 verwendet). Aufgrund des kleinen 6-31+g** Basissatzes ist die Verlässlichkeit der gezeigten Spindichten nicht hoch, aber für eine qualitative Betrachtung der Wechselwirkungen ausreichend. In Strukturklasse E wird der Wasserdreiring wie im reinen Wassertrimer beibehalten. Neben den drei Wasserstoffbrückenbindungen im Ring existiert eine einfache Na-O Koordination. In dieser Klasse gibt es Variationen bezüglich des Natriumkontaktes. Bei der stabilsten Struktur befindet sich der Natriumkontakt auf derselben Seite der Ringebene, in welche die beiden freien Wasserstoffatome der beiden Wassermoleküle ohne Natriumkontakt zeigen. Diese Klasse wurde durch den Algorithmus nicht gefunden und durch die Anlagerung eines Natriumatoms an die Minimumsstruktur des Wassertrimers gebildet. Die vom Algorithmus gefundene, energetisch ungünstigere Struktur mit einem Doppelakzeptor wurde ebenfalls in diese Strukturklasse auf-

genommen.

In Tabelle 5.13 werden die nullpunktskorrigierten, relativen Energien des jeweiligen Minimums der Strukturklassen sowohl für B3LYP/6-31+g** als auch für RHF-RCCSD(T) mit einem aug-cc-pVTZ Basissatz für Sauerstoff und Wasserstoff und aug-cc-pCVTZ für das Natriumatom angegeben. Bei der Nullpunktskorrektur wurde für B3LYP keine Skalierung vorgenommen. Für RHF-RCCSD(T) wurden die B3LYP Nullpunktsenergien mit einem Faktor von 0,9815 skaliert [151]. Die Korrelation der mit CCSD(T) und B3LYP berechneten Energien wird in Abbildung 5.42 dargestellt. Es zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung.

Die vertikalen Ionisationspotentialen sind im DFT-Fall für das günstigste Isomer einer Klasse und für RHF-RCCSD(T) als Mittelwert der Strukturen im Pool angegeben. Der Mittelwert der Abweichung der mit beiden Methoden berechneten VIPs beträgt 0,38 eV. Wie für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2$ zeigt sich auch hier ein Zusammenhang zwischen Na-O Kontakten und vertikalen Ionisationspotentialen. Eine Einteilung in niedriges (Strukturklasse A, B und C) und hohes (Strukturklasse D und E) VIP ist also möglich und spiegelt damit die Anzahl der Na-O Kontakte wider.

In Abbildung 5.43 werden die experimentell erhaltenen Spektren mit den berechneten und mit einem Faktor von 0,963 skalierten Frequenzen der verschiedenen Strukturklassen verglichen. Die Intensitäten der Strukturklassen sind dabei für ein oder mehrere Isomere dieser Klasse gemittelt (A: 1, B: 16, C: 5, D: 8 und E: 4), skaliert und für die niedrig-VIP Klassen als Entvölkerung und für die hoch-VIP Klassen als Verstärkung aufgetragen. Wird das experimentelle Spektrum mit Argon als Trägergas und 360 nm Ionisationswellenlänge mit den Spektren der Klassen D und E verglichen, erhält man eine gute Übereinstimmung. Die maximale Zunahme bei 3255 cm^{-1} ist bei beiden Klassen vorhanden und bei Klasse E ausgeprägter. Auch die vier anderen Banden bei etwa 3740, 3650, 3560 und 3450 cm^{-1} des experimentellen Spektrums passen in das Absorptionmuster der Klasse E. Eine Kombination mit Klasse D erklärt die Schulter zu höheren Wellenzahlen und Breite des Peaks bei 3255 cm^{-1} . Die energetisch bevorzugten Strukturklassen mit niedrigem VIP können die am weitesten rot verschobene, starke Zunahme bei ca. 3255 cm^{-1} nicht erklären. Der Intensitätseinbruch bei 3400 cm^{-1} kann durch eine Überlagerung mit Klasse A verursacht werden. Eine

zentrale Beobachtung ist, dass in Argonexpansionen nicht unbedingt das thermodynamische Minimum gebildet wird und durchaus die auf der Struktur des reinen Lösungsmittels aufbauenden Dreiringe bei der Dotierung intakt bleiben. Werden die Expansionsbedingungen geändert, verändert sich das IR-Spektrum grundlegend. Aus dem reinen Zunahmespektrum wird bei 308 nm Ionisationswellenlänge ohne Verwendung von Trägergas ein Spektrum, das fast ausschließlich in Entvölkerung vorliegt und bei dem die Ionenausbeute auf weniger als 30% des Ausgangssignals reduziert werden kann. Diese starke Entvölkerung lässt darauf schließen, dass nur ein geringer Anteil der Strukturen mit hohem IP vorliegt und Isomere mit mindestens zwei Na-O Kontakten und geringerem IP dominieren. Zusätzlich ist der Entvölkerungseffekt begünstigt, was eventuell vorhandene Zunahmen überlagert, so dass diese nicht nachgewiesen werden können. Mit Helium als Trägergas und moderaten Drücken wird ein Übergangsbereich zwischen den Expansionen mit Argon und denen ohne Trägergas geschaffen, in dem sowohl Signalzunahme als auch Entvölkerung vorliegen.

Wie bei einem Vergleich von skalierten, harmonischen Rechnungen mit einem experimentell erhaltenen Spektrum zu erwarten, das zudem durch die Schrittweite von 10 cm^{-1} relativ grob ist, ist die Übereinstimmung nicht perfekt. Charakteristische Absorptionsmuster in den Spektren können aber durchaus zugeordnet werden.

Die sich schon beim Natrium-dotierten Wasserdimer abzeichnende strukturelle Vielfalt konnte für das Natrium-dotierte Wassertrimer durch Variation der Expansionsbedingungen und der Ionisationswellenlänge nachgewiesen werden. In hexahydrierten Sulfatanionen $[\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ wurden mittels IR-Spektroskopie Ringstrukturen [174] nachgewiesen, da sich die im Experiment vorhandenen Banden im Bereich von 3300 cm^{-1} nur durch zyklische Strukturen erklären lassen. Ein ähnlicher Fall liegt für das Natrium-dotierte Wassertrimer in Argonexpansionen vor. Auch hier kann das experimentell erhaltene Spektrum nur unter Annahme eines hohen Anteils von Strukturen mit intaktem Dreiring erklärt werden.

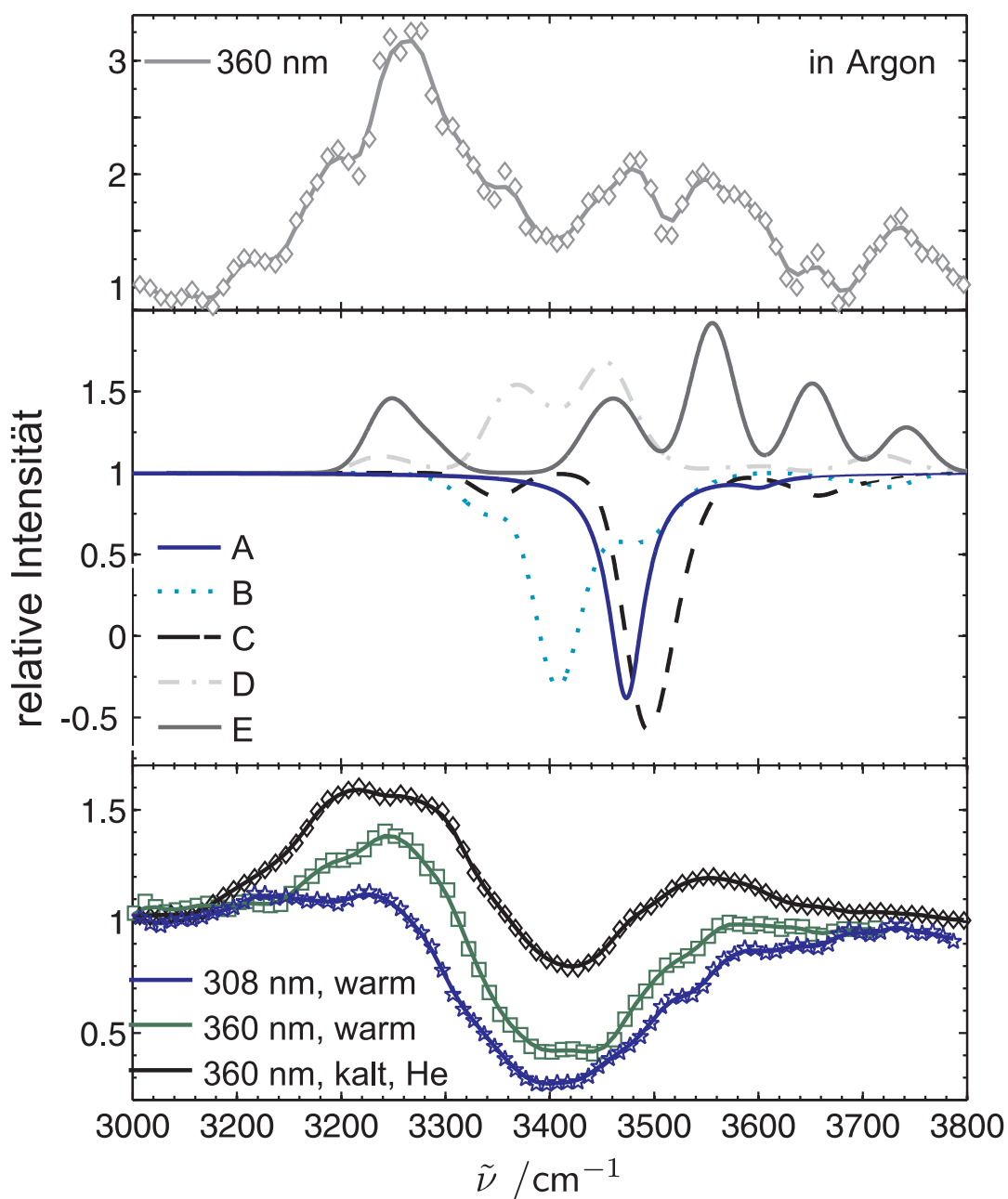


Abbildung 5.43.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ bei verschiedenen Expansionsbedingungen (oben: Ar, 360 nm) (unten: He 360 nm und 308 nm) im Vergleich zu skalierten Spektren verschiedener Strukturklassen aus quantenchemischen Rechnungen (mitte).

5.3.1.3. $n=4$

Das Natrium-dotierte Wassertetramer ist die Clustergröße, bei der die bisher noch nicht endgültig geklärte Konstanz des Ionisationspotentials einsetzt [28]. Für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ -Cluster wurden IR-Spektren aus denselben Massenspektren bei 308 nm und 360 nm generiert, wie für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ und zusätzlich zwei Messreihen bei 400 nm ausgewertet. In Abbildung 5.44 werden IR-Spektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ bei 360 nm und 400 nm Ionisationswellenlänge gezeigt. Die Messreihen bei 400 nm wurden mit einer Schrittweite von 5 cm^{-1} aufgenommen und werden in rot ($p_{\text{He}} = 0,4 \text{ bar}$) und grün ($p_{\text{He}} = 2,5 \text{ bar}$) dargestellt. Da mit 400 nm (3,1 eV) unter dem Erscheinungs-IP gemessen wurde, lag im Massenspektrum keine hohe Signalintensität vor. Aus diesem Grund wurden die IR-Spektren häufiger geglättet. Für 360 nm werden aus zwei Einzelspektren gemittelte IR-Spektren gezeigt. Die Darstellung erfolgt in schwarz ohne die Verwendung von Trägergas und in blau bei einem Heliumdruck von 2,2 bar. Unabhängig von den Messbedingungen liegen in allen IR-Spektren sowohl Bereiche in Signalzunahme als auch in Entvölkerung vor. Bei geringen Photonenenergien (400 nm) sind die Zunahmen um 3200 cm^{-1} mit einem Faktor von maximal 1,7 größer, als bei höheren Photonenenergien (360 nm), bei denen die maximale Zunahme 1,1 beträgt. Bei der Verwendung von Helium als Trägergas und 360 nm Ionisationswellenlänge ist der Effekt sowohl der Ab- als auch der Zunahme des Signals weniger ausgeprägt und beträgt maximal 10%. Der breite Bereich, in dem eine Entvölkerung auftritt, liegt bei höheren Wellenzahlen von etwa 3300 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} . In dem Spektrum bei 400 nm und mit 2,5 bar Heliumdruck ist ein zweiter Bereich mit Zunahmen bei ca. 3550 cm^{-1} vorhanden. Zur Verdeutlichung werden die IR-Spektren bei 360 nm und mit Helium als Trägergas mit geringen Zu- und Abnahmeeffekten in Abbildung 5.45 einzeln gezeigt. Die Abbildung zeigt in grün und rot zwei Einzelmessungen und in blau das aus diesen Spektren gemittelte und geglättete Spektrum. Die Bandenpositionen bei etwa 3150 cm^{-1} in Zunahme und bei etwa 3350 cm^{-1} in Entvölkerung sind auch hier vorhanden.

Ein mit 308 nm ohne Trägergas aufgenommenes IR-Spektrum wird in Abbildung 5.46 im direkten Vergleich zu einem IR-Spektrum bei denselben Expansionsbedingungen und 360 nm gezeigt. Bei 308 nm Ionisationswellenlänge zeigt das in schwarz dargestellte Spektrum eine große Übereinstimmung mit dem in blau gezeigten, bei 360 nm Ionisationswellenlänge generierten.

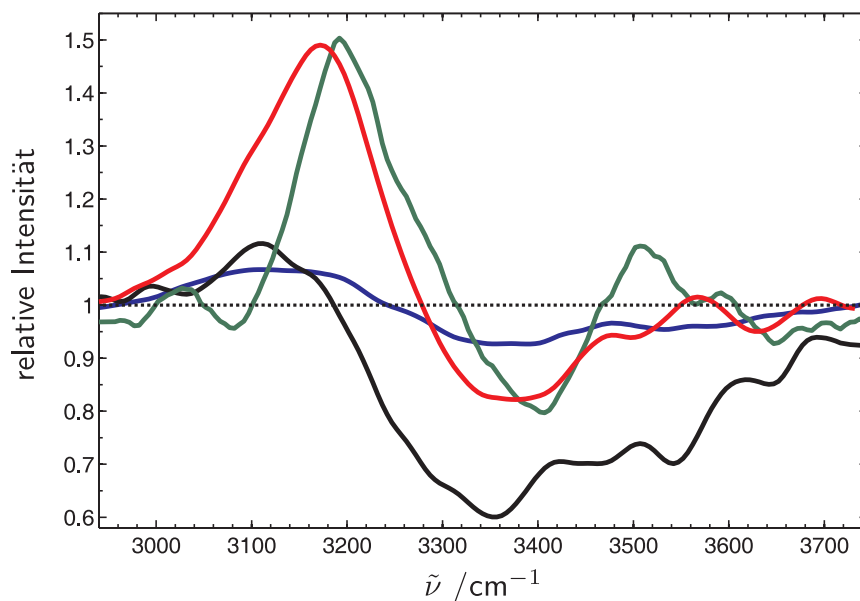


Abbildung 5.44.: Infrarotspektren von Na(H₂O)₄ bei verschiedenen Expansionsbedingungen und Ionisationswellenlängen.
 360 nm: schwarz: ohne Trägergas; blau mit 2,2 bar Heliumdruck.
 400 nm: grün mit 2,5 bar Heliumdruck; rot mit 0,4 bar Heliumdruck.

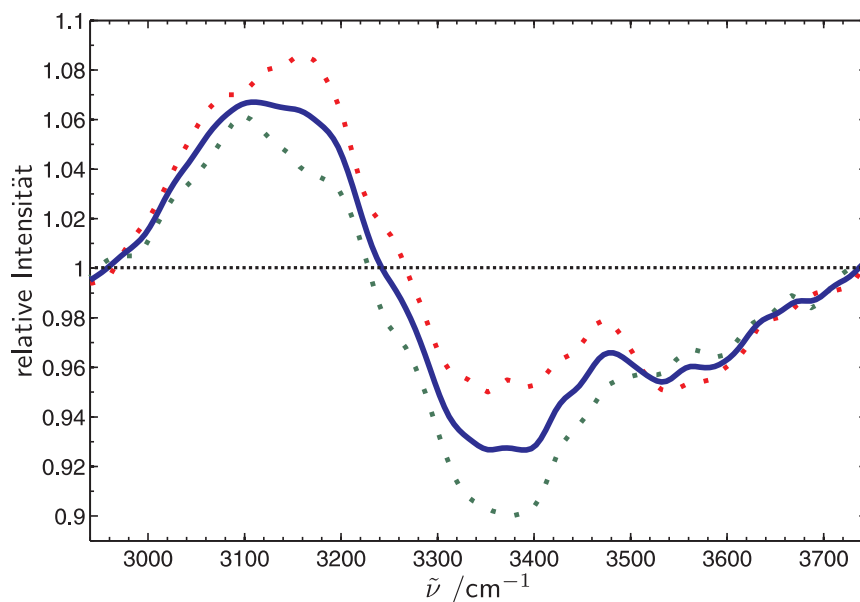


Abbildung 5.45.: Infrarotspektren von Na(H₂O)₄ mit 2,2 bar Heliumdruck und 360 nm Ionisationswellenlänge. Rot und grün: Einzelmessungen. Blau: Mittelung der Einzelmessungen und zehnfache Glättung.

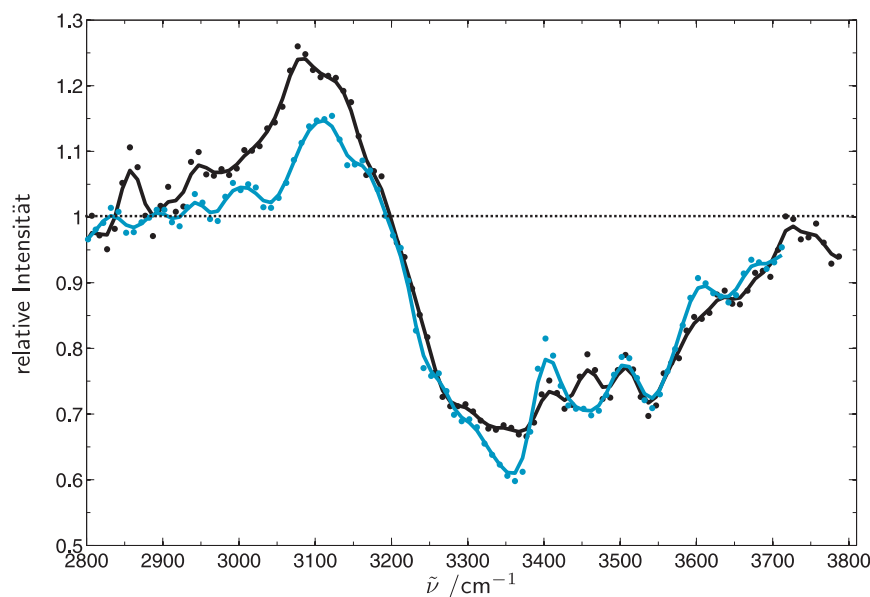


Abbildung 5.46.: Vergleich von Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ ohne Trägergas bei 360 nm (blau) und 308 nm (schwarz) Ionisationswellenlänge.

Im Vergleich zum Natrium-dotierten Dimer und Trimer nimmt die Anzahl der möglichen Isomere deutlich zu. Die aus quantenchemischen Rechnungen (UB3LYP/6-31+g**) erhaltenen Strukturen werden in acht Strukturklassen eingeteilt, die in Abbildung 5.47 in energetischer Sortierung dargestellt sind. Die relativen Energien und VIPs der Strukturklassen werden in Tabelle 5.14 gezeigt.

Die stabilste gefundene Strukturklasse A besteht aus einer Kette aus drei Wassermolekülen, bei denen die endständigen Wassermoleküle einen Na-O Kontakt aufweisen. Diese Unterstruktur ist analog zu Strukturklasse 3B der Natrium-dotierten Wassertrimere. Das vierte Wassermolekül geht keine Wasserstoffbrückenbindung ein und hat einen Na-O Kontakt. Die Strukturklasse B ist eine Viererkette (geöffneter Vierring), bei dem die endständigen Wassermoleküle jeweils einen Na-O Kontakt aufweisen. Diese Struktur ist das um eine Monomereinheit verlängerte Analogon zu der Strukturklasse 3A des Trimers, nur dass hier durch die längere Kette drei Na-O Kontakte ermöglicht werden. Der Bindungswinkel vom letzten Akzeptormolekül in der Kette zu seinem Donor weicht mit 131° schon deutlich von einer linearen Wasserstoffbrückenbindung ab. Die anderen Bindungswinkel betragen knapp 160° .

Strukturklasse C ist wie B eine Viererkette, bei dem das Natrium aber nur

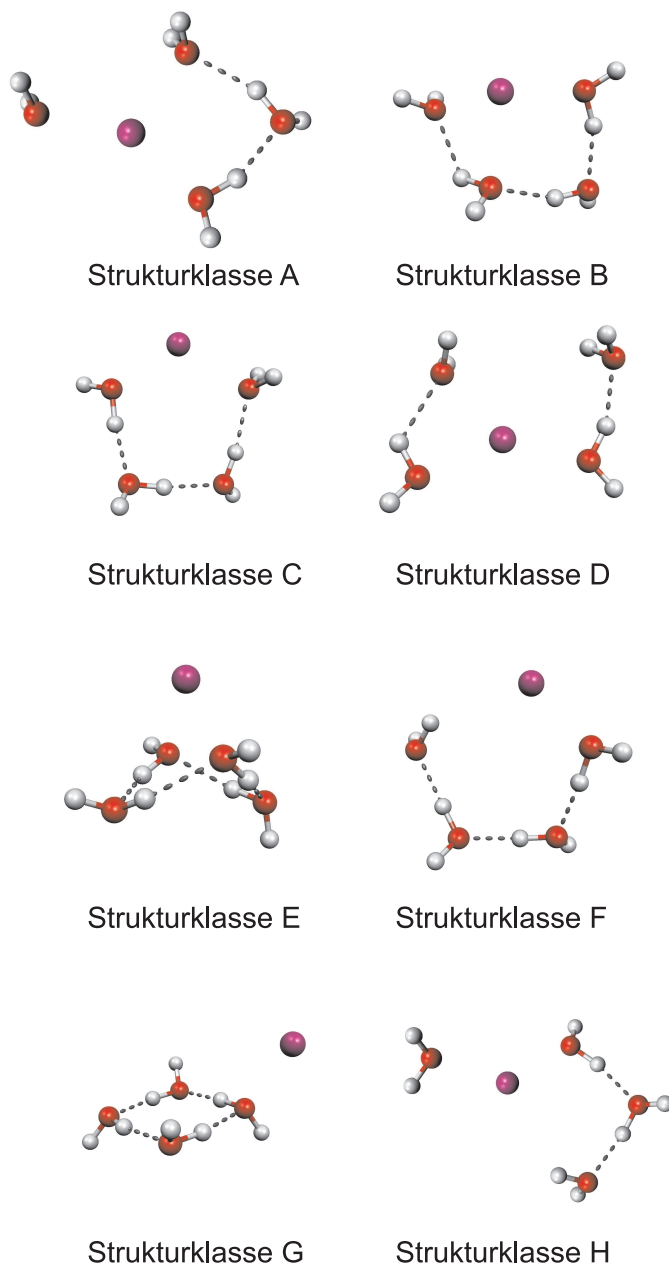


Abbildung 5.47.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$.

STRUKTURKLASSE	$\Delta E_{\text{relativ}}$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	VIP / eV
A	0	3,98
B	3,92	3,92
C	4,79	4,29
D	9,58	3,95
E	12,76	4,13
F	13,64	4,80
G	13,70	4,64
H	14,13	4,32

Tabelle 5.14.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete, nullpunktskorrigierte Energien relativ zum Minimum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ Clustern verschiedener Strukturklassen und deren VIPs.

durch die enständigen Wassermoleküle koordiniert wird, was zu einer zweifach Koordination führt. Die Bindungswinkel betragen ca. 170° , was für stärkere Wasserstoffbrückenbindungen spricht. In Klasse D wird das Natrium von zwei Zweierketten dreifach koordiniert. Das Dimer, bei dem beide Bindungspartner eine Natrium-Wechselwirkung haben, hat einen Bindungswinkel von 122° , was auf eine schon deutliche Schwächung der Wasserstoffbrückenbindung hinweist. Durch Verdrillen des Wasservierings können in Strukturklasse E zwei Na-O Kontakte bei Beibehaltung der Ringstruktur gebildet werden. Die Analogie zum Trimer setzt sich mit Strukturklasse F fort. Hier ist es ein aufgebrochener Vierling, der mit einem endständigen Wassermolekül einen Na-O Kontakt und mit dem anderen endständigen Wassermolekül Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit dem Elektron aufweist. Ein dem undotiertem Wasser sehr ähnlicher, geschlossener Vierring mit nur einem Na-O Kontakt stellt die Strukturklasse G dar. Klasse H ist analog zu Klasse A. Der einzige Unterschied besteht darin, dass wie bei Klasse F, ein Na-O Kontakt durch Wechselwirkungen von Wasserstoffatomen mit dem Elektron ersetzt wird.

In den Klassen A, B und D unterscheiden sich die berechneten VIPs nur wenig. Sie liegen bei 3,98 (A), 3,92 (B) und 3,95 eV (C) und kommen durch die dreifach Natriumkoordination zustande. Werden die Natriumkontakte auf zwei reduziert, steigt das VIP auf 4,29 (C) bzw. 4,32 eV (H) an. Die Klassen F und G weisen aufgrund der einfachen Natriumkoordination mit 4,80 (F) und 4,64 eV (G) die höchsten VIPs auf. Beim Vergleich der berechneten, skalierten

und verbreiterten Spektren mit den experimentell erhaltenen werden alle Strukturklassen bis auf F und G in Entvölkerung aufgetragen (siehe Abbildung 5.48). Die ausgeprägtesten Abnahmen bei 3350 cm^{-1} mit einer breiten Absorption bei größeren Wellenzahlen werden durch die Kombination der zwei- und dreifach koordinierenden Strukturen plausibel dargestellt. Im Bereich der Zunahmen bei 3150 cm^{-1} weist keine dieser Strukturklassen Absorptionen auf. Werden die IR-Spektren der einfachkoordinierenden Strukturklassen F und G, welche die höchsten VIPs aufweisen, als Signalverstärkung aufgetragen, ergibt sich das in Abbildung 5.49 gezeigte Bild. Die DAC- und DC-Motive dieser Strukturen verschieben in den Bereich, in dem im Experiment eine Zunahme vorhanden ist und aufgrund der hohen VIPs der betrachteten Strukturen kann selbst bei 308 nm eine Signalzunahme erfolgen (siehe Abbildung 5.46). Obwohl die Strukturklassen E und G $12,76$ bzw. $13,70\text{ kJ/mol}$ vom Minimum entfernt sind, ist es somit wahrscheinlich, dass diese Strukturen im Clusterstrahl vorliegen.

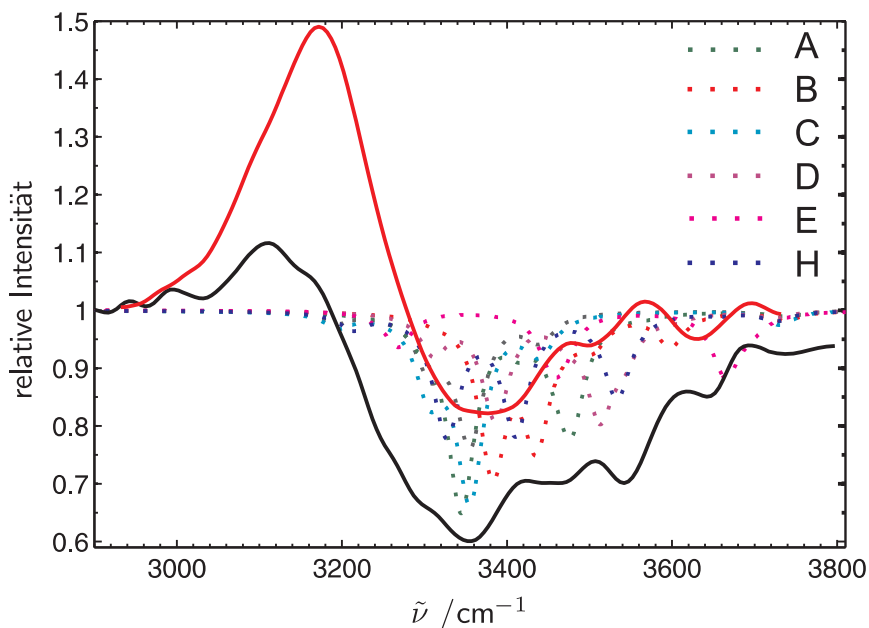


Abbildung 5.48.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ bei 360 nm und 400 nm im Vergleich zu skalierten Spektren verschiedener niedrig-VIP Klassen aus quantenchemischen Rechnungen.

Der Vierring zeigt beim Natrium-dotiertem Methanoltetramer [30, 49] eine hohe Stabilität und selbst im ionischen System $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ar}$ weist die stabilste, vorhergesagte Struktur einen intakten Wasservierring auf [14]. In einer

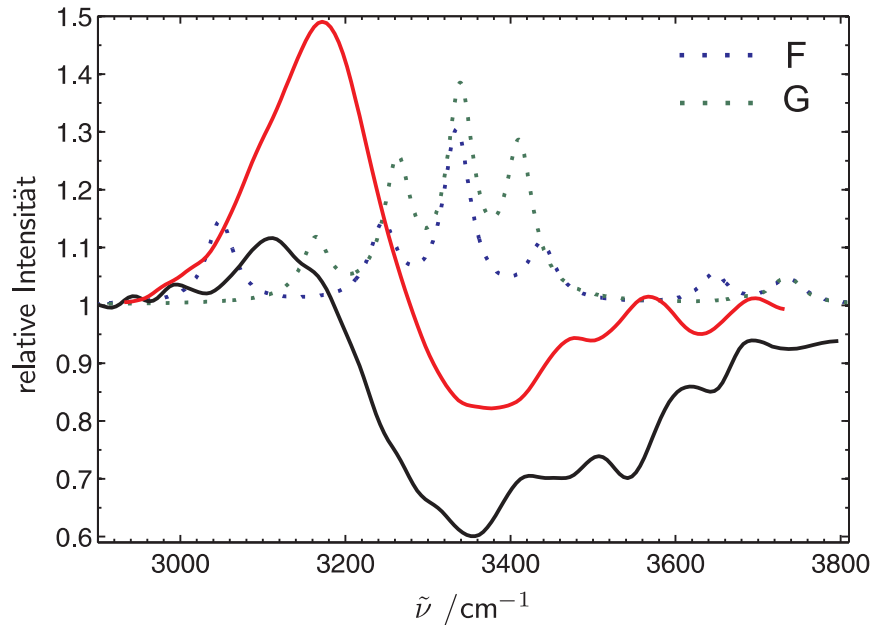


Abbildung 5.49.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ bei 360 nm und 400 nm im Vergleich zu skalierten Spektren verschiedener hoch-VIP Klassen aus quantenchemischen Rechnungen.

aktuellen IR-Studie [175] konnte das Wassertetramer auch in Inertmatrizen in einer zyklischen Form nachgewiesen werden. Die Stabilität des Wasservierrings kann auch für Natrium-dotierte Wassercluster eine Rolle spielen und mit einer einfachen Natrium-Koordination wie in Klasse G für die weit rot verschobenen Signalzunahmen selbst bei 308 nm sorgen.

Im Vergleich zu $n = 3$ kann für das Natrium-dotierter Wassertetramer keine so eindeutige Zuordnung von Strukturklassen vorgenommen werden. Gründe dafür sind zum einen die große Vielfalt an Strukturen mit einem großen VIP-Bereich in einem relativ engem Energiefenster und zum anderen das Vorhandensein von Mischspektren mit Überlagerung von Zu- und Abnahme des Signals. Ein anderer Faktor, der die Zuordnung erschwert, kann Depletion von $n = 5$ sein. Wie der in Abbildung 5.50 dargestellte, direkte Vergleich der IR-Spektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ bei 308 nm bei Verwendung von Helium als Trägergas zeigt, ist aufgrund der übereinstimmenden Muster der Spektren ein Fragmentierungseinfluss wahrscheinlich. Dazu ist anzumerken, dass beim Vergleich der anderen Spektren keine so ausgeprägte Übereinstimmung vorhanden ist. In Abschnitt 5.2 wurde anhand des Natrium-dotierten Methanolkpentamers gezeigt,

wie sich signifikante Fragmentierung auf die IR-Wirkungsspektren bei 397 nm und 360 nm auswirkt. Durch einen großen Fragmentierungsanteil vom Natrium-dotierten Methanolhexamer unterscheiden sich diese IR-Spektren grundlegend. Bei hohen UV/Vis-Photonenenergien (360 nm) wurde eine hohe Übereinstimmung der Spektren von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_5$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ festgestellt.

Dieses Verhalten der IR-Spektren ist im Fall von Natrium-dotierten Wassertetrameren und -pentameren bei 360 nm und 400 nm nicht vorhanden. Bei 400 nm wird am Ionisationslimit gemessen, was eine Fragmentierung unwahrscheinlich werden lässt. Beim Erreichen des konstanten IPs sehen sich, wie in Abschnitt 5.2.2.3 vorgestellt, auch bei Natrium-dotierten Methanolclustern der Größen 6 und 7 die IR-Spektren sehr ähnlich, obwohl dort schon aufgrund der Größenverteilung der Fragmentierungseffekt begrenzt ist. Insgesamt scheinen die Messbedingungen bei 308 nm nicht ideal zu sein, um diese Clustergröße zu untersuchen. Aufgrund der ähnlichen Ionisationspotentiale und ähnlicher Populierung der Clustergrößen sind reine Depletionmethoden mit einer festen Ionisationswellenlänge kein geeigneter Ansatz, um diese Systeme zu charakterisieren. Eine Überlagerung von Fragmentierungseffekten größerer Cluster mit IR-induzierter Photofragmentierung der betrachteten Clustergröße erschwert eine Zuordnung der Signale, wie in der Diskussion in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde [143, 144].

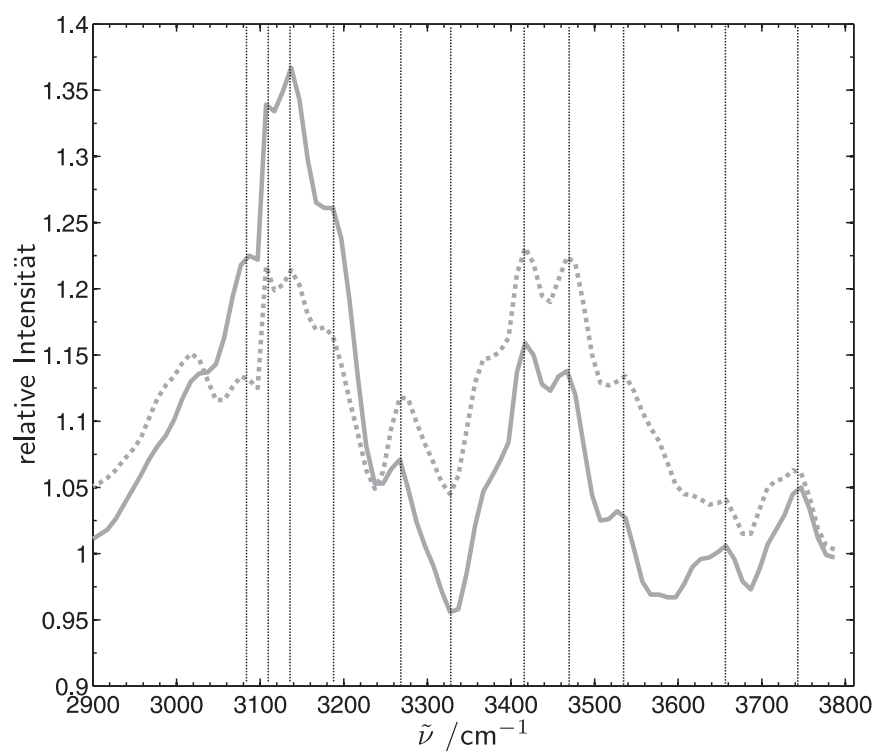


Abbildung 5.50.: Vergleich der Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ (durchgezogene Linie) und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ (getrichelte Linie) bei 2,0 bar Heliumdruck und 308 nm Ionisationswellenlänge.

5.3.1.4. $n=5$

In Abbildung 5.51 werden IR-Spektren des Natrium-dotierten Wasserpentamers bei unterschiedlichen Expansionsbedingungen und 360 nm und 400 nm Ionisationswellenlänge gezeigt. Das in rot dargestellte Spektrum ist eine Mittelung zweier Einzelspektren, die bei 360 nm und mit Helium als Trägergas bei einem Druck von 2,2 bar aufgenommen wurden. Ohne Trägergas entsteht bei einer Ionisation mit 360 nm das in schwarz gezeigte, ebenfalls aus zwei Einzelmessungen gemittelte, IR-Spektrum. In blau ($p_{\text{He}} = 0,4$ bar) und grün ($p_{\text{He}} = 2,5$ bar) werden IR-Spektren bei 400 nm gezeigt. Diese sind geglättete Einzelspektren, die mit einer Schrittweite von 5 cm^{-1} aufgenommen wurden.

Unabhängig von den Expansionsbedingungen und Ionisationswellenlängen liegen alle IR-Wirkungsspektren in Signalverstärkung vor. Die Spektren werden von breiten Banden bei etwa 3100 cm^{-1} und 3450 cm^{-1} dominiert. Bei 400 nm und geringem Heliumdruck ist die Bande bei 3450 cm^{-1} reduziert und liegt nur als Schulter vor. Das IR-Spektrum, das ohne die Verwendung von Trägergas aufgenommen wurde, zeigt die größte Zunahme von 1,7 bei einem Peak bei 3090 cm^{-1} . Eine weitere, intensive Bande befindet sich bei 3450 cm^{-1} . Mit Helium als Trägergas sind die Zunahmen geringer. Die Maximale Zunahme von 1,3 liegt ebenfalls bei 3090 cm^{-1} . Eine weitere intensive Zunahme liegt in diesem IR-Spektrum bei 3430 cm^{-1} . Der Vergleich zeigt, dass bei tendenziell wärmeren Clustern wieder eine größere Signalverstärkung erzielt werden kann.

Auch bei 308 nm Ionisationswellenlänge liegen die IR-Spektren in Signalzunahme vor, wie in Abbildung 5.52 im Vergleich zu einem IR-Spektrum bei 360 nm gezeigt wird. Diese Spektren sind aus zwei Einzelmessungen gemittelte und geglättete Spektren, die mit identischen Expansionsbedingungen mit $p_{\text{He}} = 2,2$ bar aufgenommen wurden. Das IR-Spektrum bei 308 nm zeigt etwas geringere Zunahme als bei 360 nm, aber ein ähnliches Absorptionsmuster.

Für das Natrium-dotierte Wasserpentamer wurden in quantenchemischen Rechnungen sieben verschiedene Strukturklassen ermittelt, die in Abbildung 5.53 gezeigt werden und deren relative Energien und VIPs in Tabelle 5.15 angegeben sind.

Die günstigste Strukturklasse A besteht aus einer Dreierkette, deren mittleres Wassermolekül Akzeptor einer Wasserstoffbrückenbindung eines zusätzlichen Wassermoleküls ist. Die endständigen Wassermoleküle und das zusätzliche

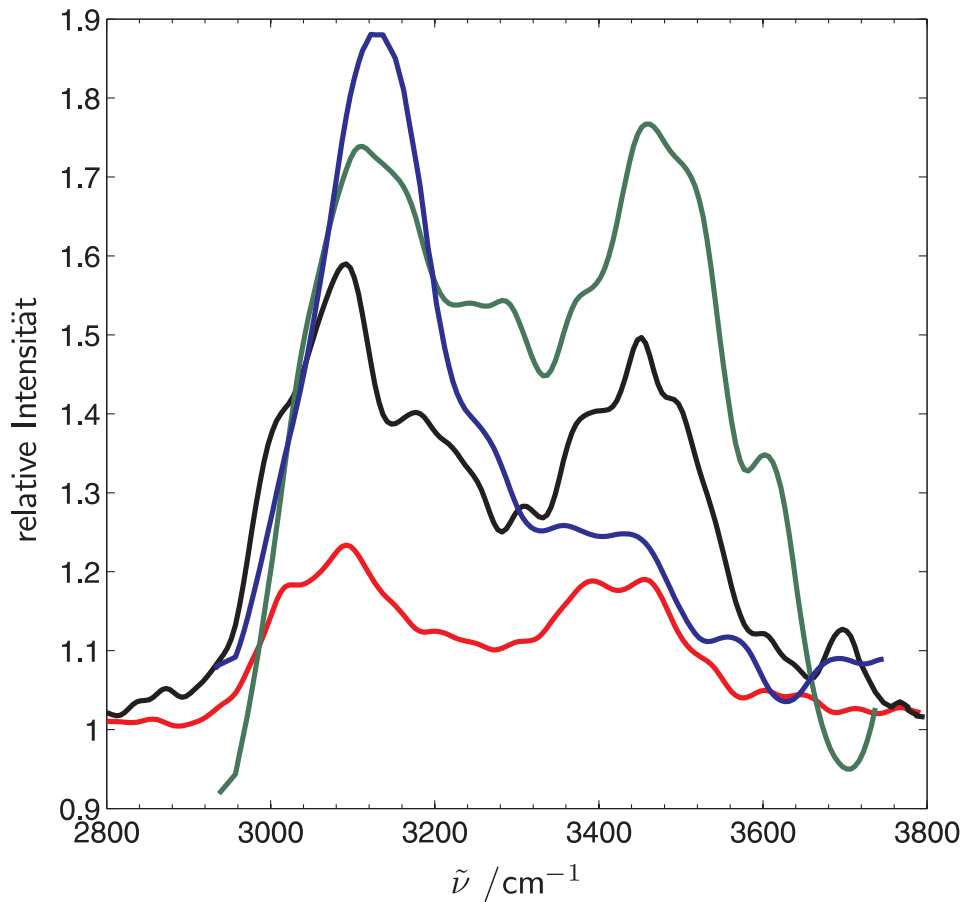


Abbildung 5.51.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ bei unterschiedlichen Expansion- und Ionisationsbedingungen (360 nm: rot: $p_{\text{He}} = 2,2$ bar, schwarz: ohne Trägergas; 400 nm: blau: $p_{\text{He}} = 0,4$ bar, grün: $p_{\text{He}} = 2,5$ bar).

STRUKTURKLASSE	$\Delta E_{\text{relativ}}$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	VIP / eV
A	0	3,73
B	4,30	3,83
C	7,22	3,90
D	10,03	3,67
E	12,97	3,82
F	13,77	4,01
G	15,57	4,13

Tabelle 5.15.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete, nullpunktskorrigierte Energien relativ zum Minimum der $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ Cluster verschiedener Strukturklassen und deren VIP.

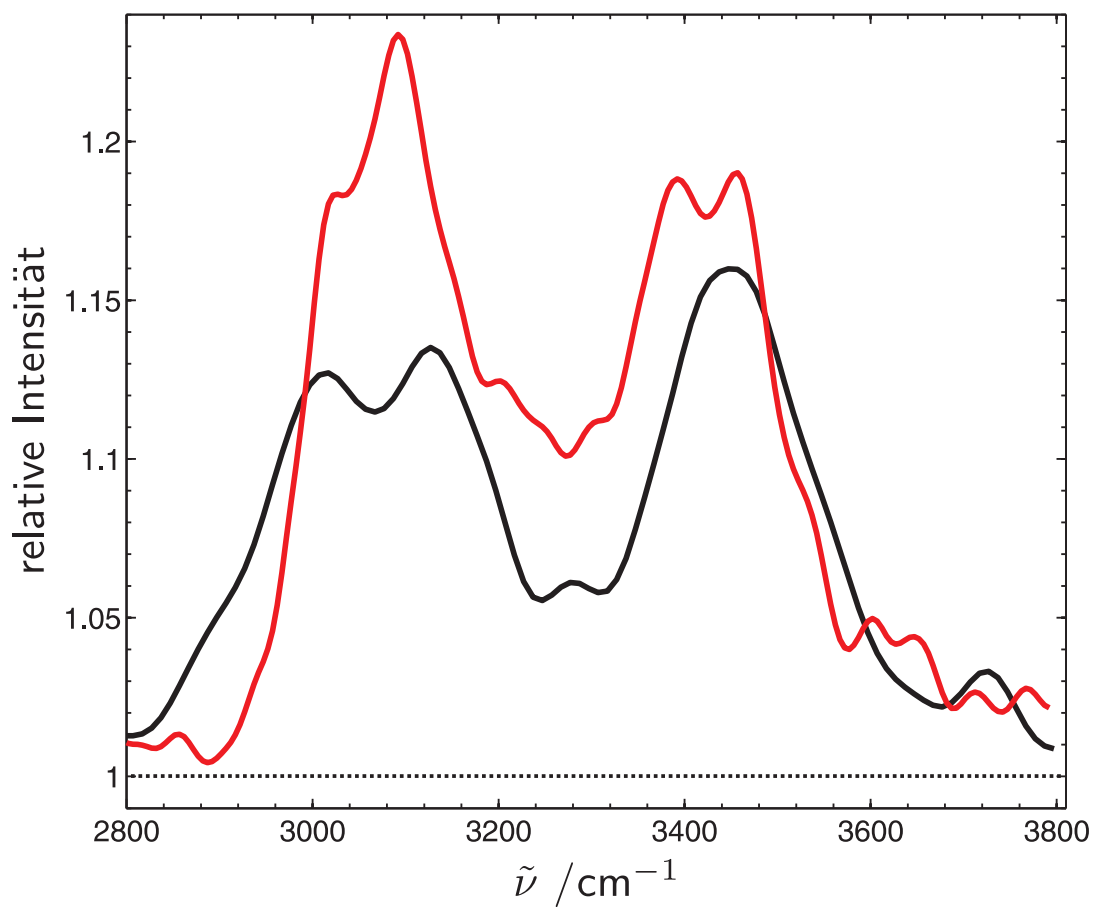


Abbildung 5.52.: Infrarotspektren von Na(H₂O)₅ mit $p_{\text{He}} = 2,2$ bar bei 308 nm (schwarz) und 360 nm (rot) Ionisationswellenlänge.

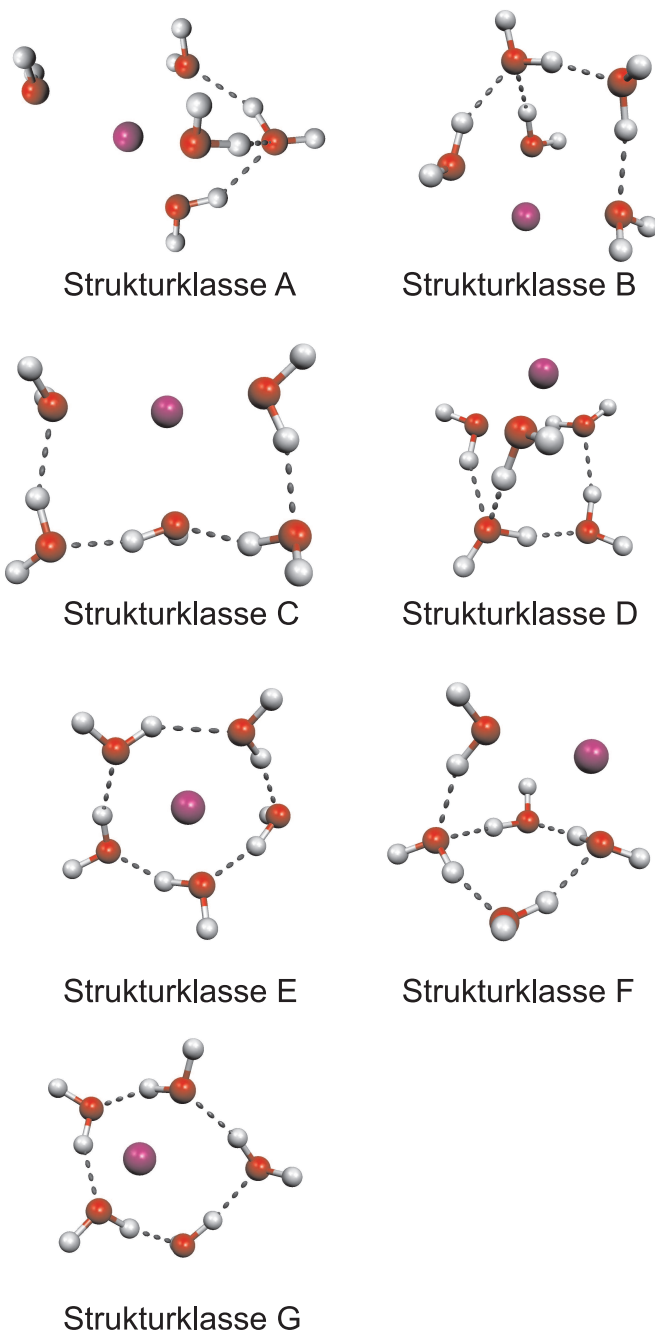


Abbildung 5.53.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$.

Wassermolekül koordinieren das Natrium. Das fünfte Wassermolekül ist nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt und nur an das Natrium gebunden. So weist Klasse A vier Na-O Kontakte auf. Die Strukturklasse B besteht aus einem geöffneten Vierring, an den ein weiteres Wassermolekül als Donor gebunden ist. Die beiden endständigen und das zusätzliche Wassermolekül weisen einen Na-O Kontakt auf, so dass insgesamt drei Na-O Kontakte vorhanden sind. Strukturklasse C ist die analoge Struktur des Buch-Isomers des reinen Wasserhexamers, das von Steinbach et al. durch IR-Spektroskopie im OH Streckbereich nachgewiesen wurde [164]. Bei Natrium-Dotierung des Wasserpentamers wird das Wassermolekül, das im reinen Hexamer Zweifachakzeptor und Einfachdonor war, durch ein Natriumatom ersetzt, welches nun dreifach koordiniert wird. Es entsteht eine Kette aus fünf Wassermolekülen, wobei die endständigen und das mittlere Wassermolekül einen Na-O Kontakt aufweisen. Diese Klasse zeigt die Möglichkeit einer Dreifachkoordinierung, bei der ausgehend vom Wasserfünfring nur eine Wasserstoffbrückenbindung gebrochen werden muss. Die Ringstruktur des reinen Wasserpentamers [39] bleibt in Strukturklasse E erhalten. Der Ring wird verdrillt und das Natriumatom von alternierenden Wassermolekülen koordiniert, so dass es zu drei Na-O Kontakten kommt. Klasse F ist eine Lassostruktur, bei der ein Wassermolekül als Donor über eine Wasserstoffbrückenbindung an einen Vierring gebunden ist. Das Wassermolekül, das nicht im Ring ist und das gegenüberliegende Wassermolekül im Ring haben einen Na-O Kontakt. In Strukturklasse G bleibt der fünfgliedrige Ring erhalten, wobei vier Wassermoleküle annähernd in einer Ebene bleiben und das fünfte abknickt. Es existieren zwei Na-O Kontakte mit den Bindungspartnern des abgeknickten H₂O-Moleküls. Bei einer Vierfachkoordination wird das VIP abgesenkt und erreicht bei Strukturklasse A einen Wert von 3,73 eV. Mit einer Dreifachkoordination liegen VIPs von 3,67 (D) , 3,82 (E), 3,83 (B) und 3,90 eV (C) vor. Die energetisch ungünstigsten, aufgenommenen Klassen F und G haben aufgrund ihrer zweifachen Natriumkoordination mit 4,01 und 4,13 eV das höchste VIP.

In den in Abbildung 5.54 gezeigten Spindichte-Darstellungen können Wechselwirkungen von OH-Oszillatoren mit dem 3s-Elektron des Natriums veranschaulicht werden. In Klasse A gibt es zwei Wassermoleküle, die mit beiden Wasserstoffatomen mit dem 3s-Elektron des Natriums wechselwirken. In den Strukturklassen B, C und D existiert jeweils ein Wassermolekül, das als Ak-

zeptor im Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk gebunden ist und beide freien Wasserstoffatome in die Elektronenwolke zeigen.

Für einen Vergleich mit gemessenen IR-Spektren werden in Abbildung 5.55 die skalierten und verbreiterten, berechneten Spektren für die Klasse A bis E in Signalzunahme aufgetragen. Trotz der Vielzahl der Strukturklassen wird der Bereich unterhalb von 3300 cm^{-1} nicht ausreichend abgebildet. Die IR-Spektren der energetisch ungünstigsten Strukturklassen F und G, die nur eine Zweifachkoordination des Natriums aufweisen und ein hohes VIP besitzen, werden in Abbildung 5.56 gezeigt. Hier zeigt sich eine bessere Übereinstimmung bei geringeren Frequenzen, aber auch die Bereiche höherer Wellenzahlen werden gut wiedergegeben.

Wie für das Natrium-dotierte Wassertetramer lassen sich hier aufgrund der Isomerenvielfalt keine eindeutigen Zuordnungen von Strukturklassen vornehmen, jedoch deuten die Banden bei 3150 cm^{-1} auf die Existenz von Strukturen mit geringer Natriumkoordination und höherem IP hin.

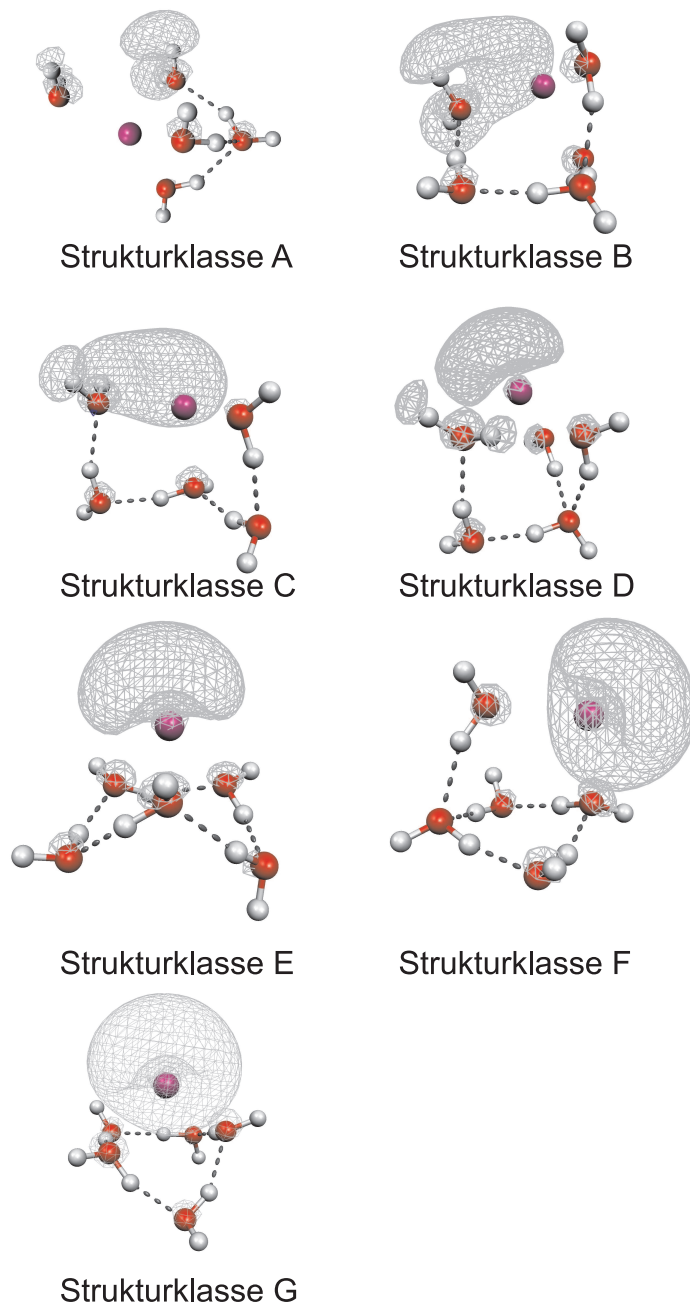


Abbildung 5.54.: Mit UB3LYP/6-31+g** berechnete Spindichte mit einem Cut-off Wert von 0,002 für die verschiedenen Strukturklassen von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$.

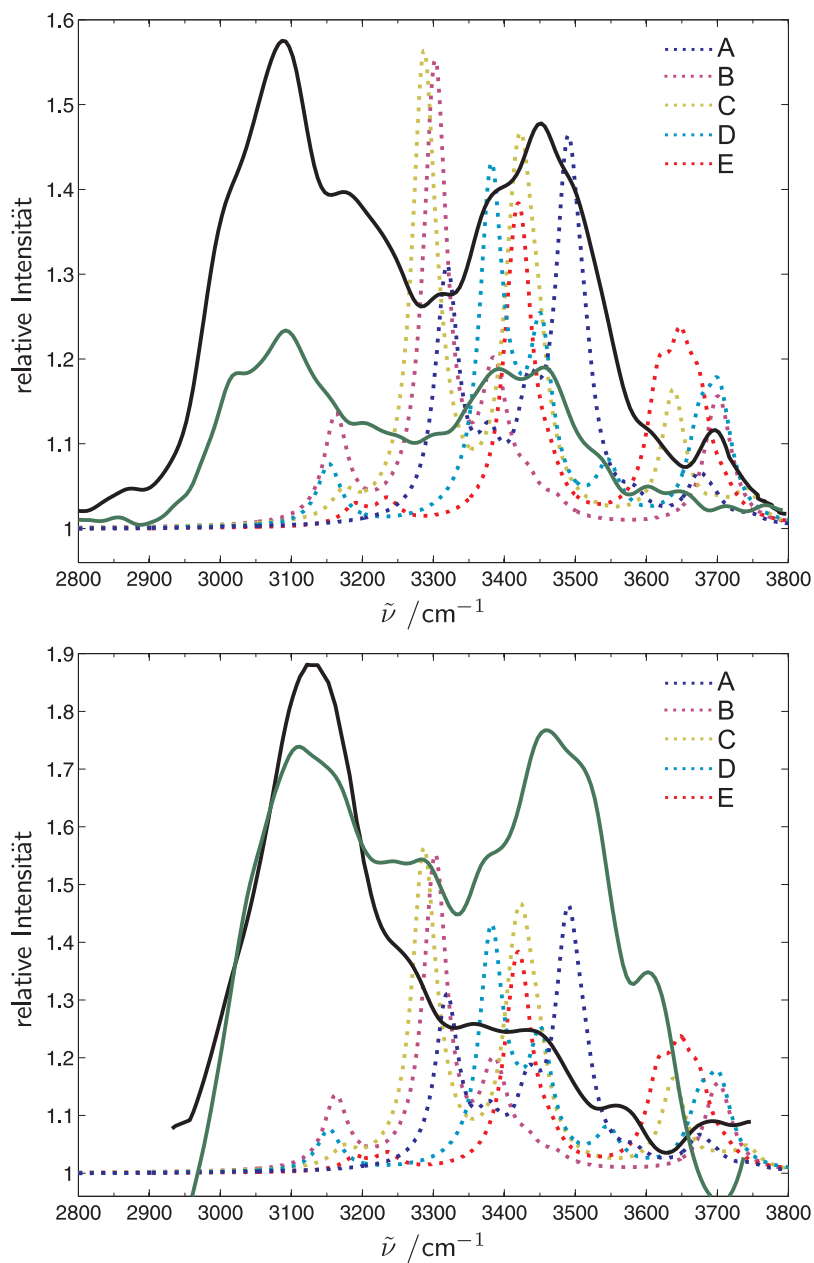


Abbildung 5.55.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ bei 360 nm (oben) und 400 nm (unten) im Vergleich zu skalierten Spektren verschiedener niedrig-VIP Klassen aus quantenchemischen Rechnungen.

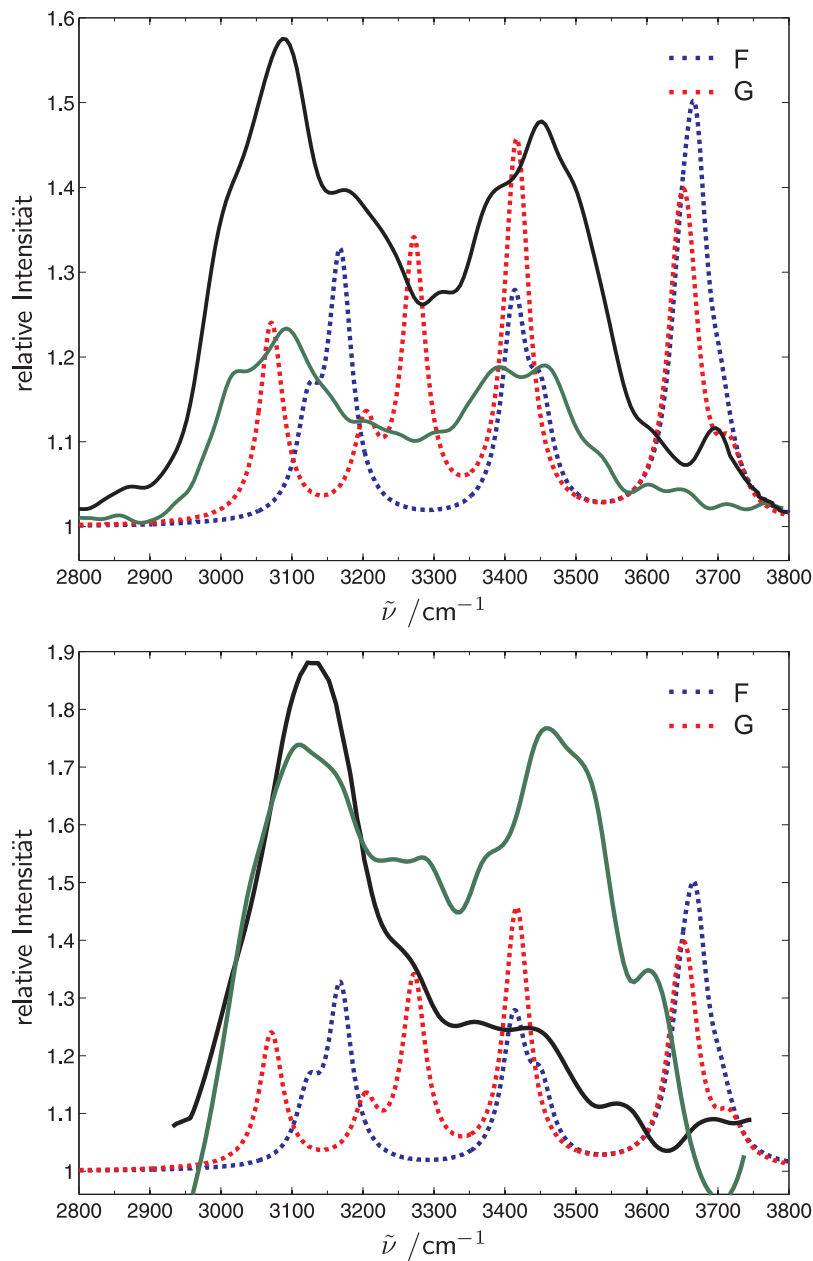


Abbildung 5.56.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ bei 360 nm (oben) und 400 nm (unten) im Vergleich zu skalierten Spektren verschiedener hoch-VIP Klassen aus quantenchemischen Rechnungen.

5.3.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Für kleine Natrium-dotierte Wassercluster konnte der in Abschnitt 5.2.6 vorgestellte Mechanismus der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie überprüft und bestätigt werden. Die Messergebnisse stimmen gut mit den aufgrund des Mechanismus zu treffenden Vorhersagen überein. Bereits bei der Anlagerung von einem Natriumatom an das Wasserdimer scheint es im Clusterstrahl mehrere Isomere zu geben. Der Einfluss der Clustertemperatur auf die Isomerenzusammensetzung wird in den IR-Spektren wiedergegeben. In Heliumexpansionen werden eher externe Strukturen mit hohem IP und in reinen Wasserexpansionen eher wärmere Cluster mit niedrigerem IP gebildet. Für das Natrium-dotierte Dimer sind Messungen mit höherer Photonenenergie notwendig, um eine finale Interpretation zu liefern, die mit den vorhandenen Lasersystemen momentan nicht durchführbar sind.

Bei $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_3$ Clustern kann durch die Expansionsbedingungen die Isomerenzusammensetzung empfindlich verändert werden. In Argonexpansionen bleibt bei einem Großteil der Cluster der Dreiring intakt, was sich durch IR-Spektren im Zunahmemodus ausdrückt, deren Absorptionsmuster zu den skalierten, harmonischen Vorhersagen von Strukturen mit erhaltenem Dreiring passen. Die Entvölkerungseffizienz ist bei warmen Clustern aus Expansionen ohne Trägergas höher als bei kälteren Clustern aus geseedeten Expansionen.

In Expansionen mit Argon können sich Argonatome an den Cluster anlagern. Dieser Prozess wird auch als *Argoncoating* bezeichnet und kann auch zur IR-Spektroskopie verwendet werden. Dabei wird in einem Massenspektrometer der Verlust von angelagertem Argon bei einer IR-Absorption verfolgt [106, 176, 177]. Dies ist eine sanfte Methode, Entvölkerungsspektroskopie durchzuführen, da das Argon eine geringe Bindungsenergie zum Cluster aufweist und nicht der Cluster selbst fragmentiert werden muss. Allerdings kommt es bei der Wechselwirkung des Clusters mit Argon zu einer Verschiebung z.B. der sensitiven OH Streck-schwingungen [178, 179]. In unseren Experimenten konnte kein Argoncoating nachgewiesen werden. Wenn reine Cluster mit angelagerten Argonatomen gebildet werden, kann es beim Pick-up Prozess zur Evaporation von Argon kommen, was den Cluster abkühlt. Dies könnte zur Stabilisierung von externen Strukturen bei der Anlagerung von Natrium an den Wasser/Argon Cluster beitragen. Mögliche Natriumverlustkanäle in unimolekularen Zerfällen könnten durch den

Argonverlust verhindert werden. Der nächste mögliche Verlustkanal für Argonatom ist die Ionisation durch den UV/Vis-Laserpuls. Bei diesem Prozess kann das nach dem Pick-up-Prozess noch vorhandene Argon abdampfen. Eine IR-Anregung kann zum Verlust des an den Cluster angelagerten Argons führen, wie es bei der Argon *tagging* oder *messenger* IR-Spektroskopie genutzt wird. Somit würde in diesem Fall bei der Ionisation kein oder weniger Argon vorhanden sein, was zu einer erhöhten Ionisationswahrscheinlichkeit führen könnte. Die Fragmentierung bei IR-Anregung und UV/Vis-Ionisation ist in Argonexpansionen unterdrückt. Da diese Prozesse nicht im Einzelnen verfolgt werden können, müssen weitere Untersuchungen mit Argonexpansionen durchgeführt werden. Für größere Cluster wie $n=4$ und 5 wird es zunehmend schwieriger, Strukturen oder Strukturklassen zuzuordnen. Mit steigender Systemgröße nimmt die Anzahl der möglich Isomere zu und drei- und vierfach Natrium koordinierende Strukturen werden kompetitiv. Die weit rot verschobenen Banden der auch bei 308 nm in Zunahme vorliegenden, experimentellen IR-Spektren deuten darauf hin, dass auch hier Strukturen mit hohem IP und eher externem Natrium vorhanden sind.

Selbst kleinere System wie das Natrium-dotierte Wassertrimer sind noch eine Herausforderung für die Quantenchemie. Das Minimum für die (R)CCSD(T) Methode wurde zwar gefunden, jedoch wurden keine Strukturen mit einem intakten Dreiring, wie sie als Minimumsstruktur in reinem Wasser vorliegen, berücksichtigt. Das globale Minimum unter Berücksichtigung einer unskalierten Nullpunktskorrektur mit B3LYP/6-31+g** wurde, obwohl diese Methode für die globale Optimierung verwendet wurde, nicht gefunden. Selbst mit der (R)CCSD(T) Methode liegt diese natriumkontaktoptimierte Strukturklasse 3A ohne Wasserstoffbrückenbindungen nur 5,7 kJ/mol über dem dort gefundenen Minimum und somit nicht weiter weg als andere betrachtete Isomere.

Für $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Cluster wurde im Gegensatz $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ Clustern keine Anzeichen für Fragmentierung in den Massenspektren beobachtet. Der Vergleich von IR-Spektren einer Messreihe von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4$ und $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_5$ bei 308 nm zeigt eine hohe Übereinstimmung, was auf Fragmentierungsbeiträge hinweist. Bei geringerer Photonenenergie (360 nm) und auch anderen Messreihen bei 308 nm sind die Übereinstimmungen nicht so ausgeprägt.

5.3.3. Infrarotspektren größerer, Natrium-dotierter Cluster

Auch für größere, Natrium-dotierte Wassercluster konnten IR-Spektren im OH Streckbereich aufgenommen werden, wobei diese Inhalt der Doktorarbeit von C. C. Pradzynski sein werden [159] und hier nur als Ausblick vorgestellt werden. IR-Spektroskopie an großen, neutralen Clustern mit kompletter Größenselektion ist bisher nur sehr eingeschränkt möglich, aber sehr wünschenswert. Damit könnte z.B. der Kristallisationsprozess in Wasser in Abhängigkeit von der Clustergröße verfolgt werden.

Die hier vorgestellten IR-Spektren großer Natrium-dotierter Wassercluster wurden so aufgenommen, wie in den vorangehenden Abschnitten für kleine Cluster beschrieben. Die Expansionsbedingungen wurden angepasst, um Größenverteilungen zu erzeugen, bei denen große Cluster stärker populiert sind. Dies geschieht durch die Erhöhung der Ofentemperatur auf 80 °C–130 °C (353–403 K) mit gleichzeitiger Erhöhung des Trägergasdruckes auf 2–4 bar.

Bei großen Clustern mit höherer Wärmekapazität ist ein thermischer Effekt durch ein einzelnes IR-Photon unwahrscheinlich bzw. weniger effektiv, trotzdem liegen alle Spektren in Signalzunahme vor. Die maximalen Zunahmen liegen dabei bei einem Faktor von ca. 2. Wird die in Abschnitt 5.2.6 vorgestellte Methode etwas modifiziert, kann das Zustandekommen der erhaltenen Spektren erklärt werden. Der modifizierte Mechanismus für große Cluster wird in Abbildung 5.57 gezeigt und im Folgenden diskutiert.

Die Aufnahme eines Natriumatoms in einem Pick-up-Prozess kann bei Wasserclustern, wie in Kapitel 4 gezeigt, zur Bildung unterschiedlicher Isomerklassen führen. Neben den Kontakt- und solvens-separierten Ionenpaaren entsteht auch ein signifikanter Anteil von Anlagerungsstrukturen. Diese können durch ihr hohes IP > ca. 3,3 eV den Anstieg der Ionenausbeuten bei höheren Ionisationsenergien erklären. Dies wurde auf Seite 61 in Abbildung 4.10 verdeutlicht. Wird mit 3,18 eV (390 nm) oder 3,10 eV (400 nm) ionisiert, werden diese Anlagerungsstrukturen nicht ionisiert. Isomer II befindet sich bei diesen Photonenenergien schon in oder nahe der Sättigung. Ein Teil von Isomer I kann ionisiert werden. Eine Zunahme im Signal durch IR-Anregung ist also nur durch die Anlagerungsstrukturen und einen kleineren Teil der Isomer I Cluster möglich. Diese Methode ist somit isomerelektiv für Strukturen mit Natrium auf der Oberfläche. Diese Hypothese wird dadurch bekräftigt, dass die gemessenen IR-Spektren von

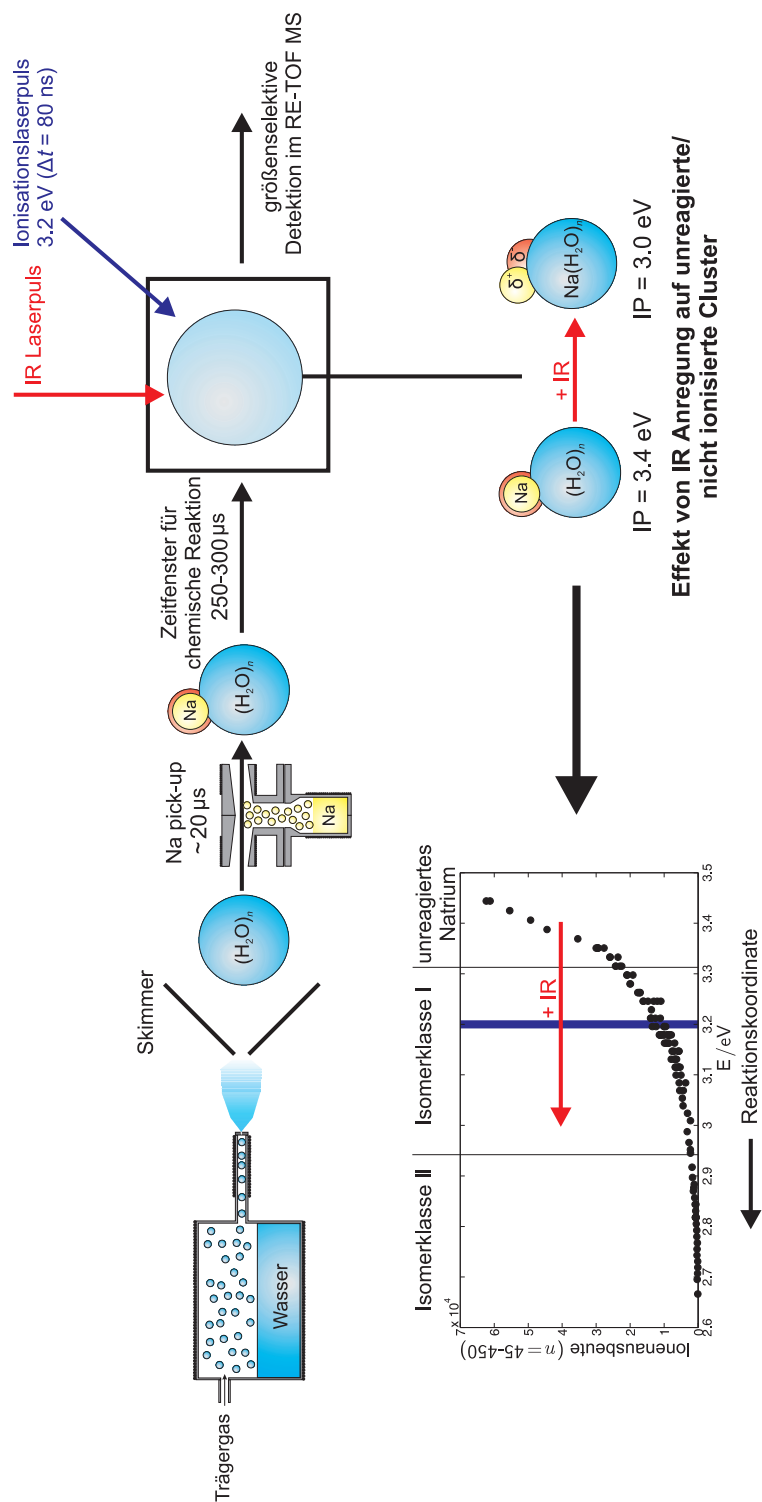


Abbildung 5.57.: Schematische Darstellung des Mechanismus der Modulation der Photoionisationswahrscheinlichkeit durch IR-Anregung.

Phenol-(H₂O)₁₉ Clustern [52] und die IR-Spektren von Na(H₂O)₁₉ Clustern eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Phenol-Wassercluster werden dabei in einer Koexpansion von Wasser und Phenol mit Helium in einer gepulsten Expansion erzeugt [51, 52]. Dieser Vergleich wird in Abbildung 5.58 dargestellt. Da bei Phenol-Wasserclustern davon ausgegangen wird, dass sich das Phenol auf der Oberfläche des Wasserclusters befindet [180], sollte das bei identischen Spektren auch für eine Natrium-Dotierung gelten. Für eine signifikante Kontamination der DDAA-Banden bei größeren Natrium-dotierten Wasserclustern durch die Solvatation des Elektrons wie in [52] diskutiert, werden keine Anzeichen gefunden.

Neben diesen experimentellen Befunden kann auch die Theorie Hinweise auf das Vorhandensein von Anlagerungsstrukturen in signifikanten Anteilen liefern. In MD-Simulationen des Pick-up Prozesses wird vorausgesagt, dass die Position des Natriumatoms bei größeren Clustern ($n = 34$) von der Kollisionsgeschwindigkeit abhängt [118]. Bei Kollisionen mit geringeren Geschwindigkeiten bleibt das Natrium auf der Oberfläche des Clusters. Eine Erhöhung der Geschwindigkeit um einen Faktor von etwa 3,5 hat zur Folge, dass das Natriumatom bei der Kollision in den Cluster eintaucht. Dies zeigt, dass in Abhängigkeit von der Kollisionsenergie beide Formen gebildet werden können.

Die Signalzunahme der Anlagerungsstrukturen im IR-Spektrum kann als eine Umisomerisierung in ein Kontaktionenpaar mit stärker solvatisiertem Natrium und geringerem IP gedeutet werden.

Dies könnte auch der Initialschritt für eine Natrium-Wasser-Reaktion auf der Clusteroberfläche sein. Diese Reaktion wurde auf Wassereisflächen untersucht [119] und es wurde eine große Temperatursensitivität nachgewiesen. Dass die unimolekulare Reaktionsdynamik von Natrium-dotierten Clustern stark temperaturabhängig sein kann, wurde am Beispiel von kleinen Natrium-dotierten Essigsäureclustern gezeigt [32]. In den aufgenommenen Massenspektren können bei den üblichen Pick-up Bedingungen mit einer Temperatur von 220 °C in der Pick-up Zelle erste Reaktionsprodukte des Typs Na(NaOH)₂(H₂O)_n nachgewiesen werden. Diese Na(NaOH)₂(H₂O)_n Cluster sind das Produkt eines von Steinbach et al. [34] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, der mit der Anlagerung von Natrium an einen (H₂O)_{n+4} Cluster startet. Eine Erhöhung der Pick-up Zellen Temperatur von 220 °C auf 240 °C hat zur

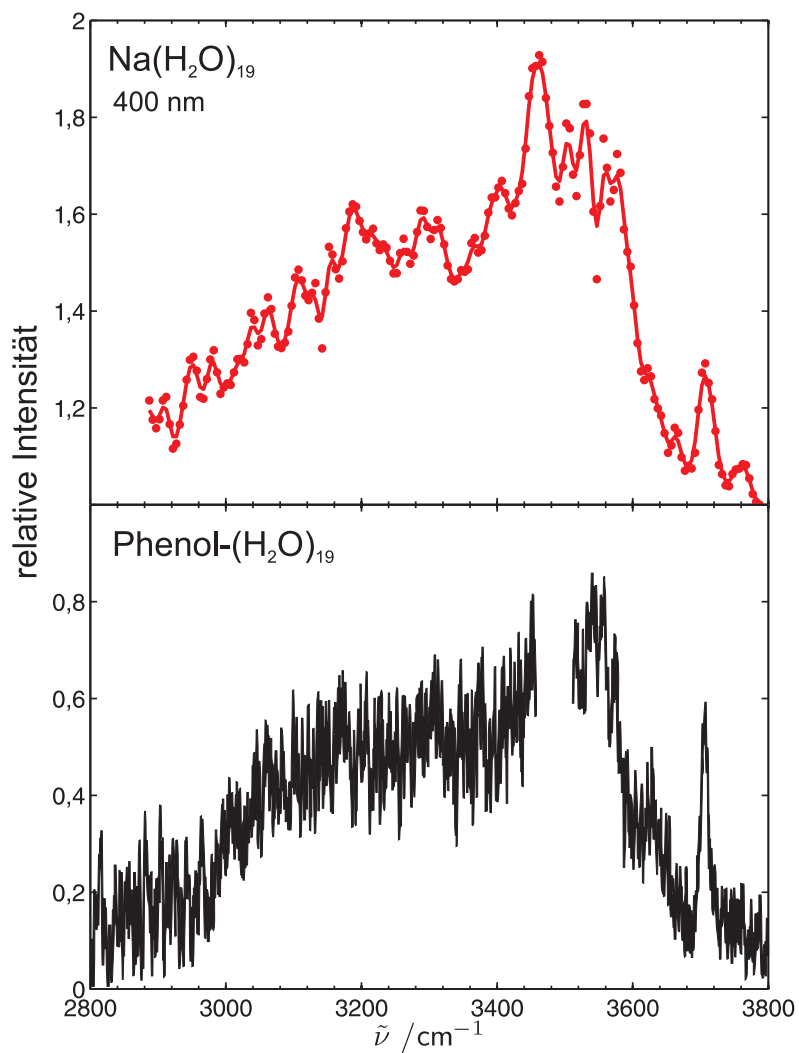


Abbildung 5.58.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ bei 400 nm mit 25% Wasser in 1,7 bar Helium (oben) [58] im Vergleich zu Phenol- $(\text{H}_2\text{O})_{19}$ (unten) [52].

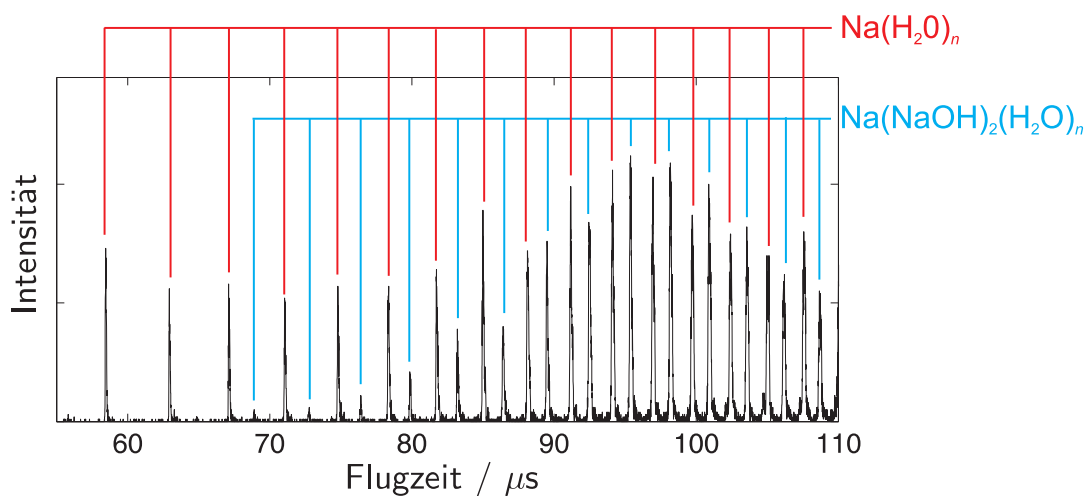


Abbildung 5.59.: Massenspektren mit Reaktionsprodukten bei einer Photoionisation mit 390 nm.

Folge, dass im Massenspektrum die Intensitäten der zu diesen Produkten gehörenden Peaks stark ansteigen, wie in Abbildung 5.59 dargestellt wird. Die Energieachse der Auftragung der Ionenausbeute gegen die Photonenenergie kann somit als Reaktionskoordinate der Ionisation des Natriums interpretiert werden, welche den ersten Schritt der Oberflächenreaktion von Natrium auf Wasserclustern darstellt. Mit fortschreitender Reaktion sinkt das IP und die Ionisationswahrscheinlichkeit nimmt zu.

Die erhaltenen IR-Spektren großer, Natrium-dotierter Wassercluster können mit Simulationen der umfangreichen, theoretischen und experimentellen Studie zu großen Wasserclustern von Buch et al. [181] verglichen werden, was für die Clustergröße $n = 123$ in Abbildung 5.60 geschieht. Insgesamt wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem simulierten Spektrum des reinen Wasserclusters und dem Spektrum des Natrium-dotierten Wasserclusters erhalten. Größere Wassercluster scheinen durch die Dotierung mit Natrium nicht grundlegend gestört zu werden, bzw. sorgt die isomerenspezifische IR-anregungsmodulierte Photoionisationsmethode dafür, dass die störenden Anteile, wie auch die Photodissoziation, durch internes Natrium mit solvatisierten Elektronen, unterdrückt werden. Zur Erzeugung großer Cluster sind höhere Trägergasdrücke notwendig. Dies führt zu kälteren Clustern, die eine geringere Photodissoziationseffizienz aufweisen. Die verringerte Photodissoziation sorgt dafür, dass

zur Erzeugung von IR-Spektren in anderen Arbeitsgruppen entweder eine Multiphotonendissoziation wie bei größeren ($n = 15\text{--}50$), anionischen Wasserclustern [20] durchgeführt wird, oder Fragmentverteilungen statt direkter Entvölkerung gemessen werden [181]. Bei der letztgenannten Methode werden in einer kontinuierlichen Überschallexpansion große Wassercluster gebildet und deren Größenverteilung durch Natriumdotierung und Einphotonenionisation charakterisiert. Ein durchstimmbarer IR-Laser trifft in flachem Winkel auf den Clusterstrahl reiner Wassercluster mit durch die Natrium-Dotierung bekannter Größenverteilung und die Verteilung der hierbei erzeugten Fragmente wird ausgewertet. Mit dieser Methode können zwar IR-Spektren großer Wassercluster erzeugt werden, aber es ist aufgrund der Größenverteilung nur eine log-normal Größenselektion mit gewisser Breite möglich, wie in den Grundlagen auf Seite 6 in Abschnitt 2.1.1 gezeigt wurde.

In einer aktuellen IR-Studie zu Phenol-dotierten Wasserclustern wird die Abnahme der Intensität der freien OH Schwingung mit der Clustergröße als Indikator für die verstärkte Ausbildung von vierfach koordinierten Wassermolekülen interpretiert [52]. Die im Artikel diskutierte Zunahme der Absorptionsbande bei 3350 cm^{-1} ist in den dort präsentierten Spektren nicht ausgeprägt, zumal die Größenselektion hier eine Unsicherheit von Δn von bis zu 6 haben kann. Die hier in Abbildung 5.61 präsentierten Spektren Natrium-dotierter Wassercluster wurden mehrmals geglättet und das Maximum zur besseren Vergleichbarkeit auf 1 skaliert. Die Intensität der freien OH Streckschwingung nimmt mit zunehmender Clustergröße ab. Das Maximum der Intensität verschiebt sich von ca. $3400\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ rot auf ca. 3280 cm^{-1} . Dies entspricht der Ausbildung von DDAA-Motiven, wie sie in Eis vorliegen. Bei einer Clustergröße von knapp 500 Wassermolekülen scheint der Kristallisationsprozess bereits fast abgeschlossen zu sein.

Zusammenfassend wird eine neue Perspektive für die IR-Spektroskopie an großen neutralen Systemen durch Natrium-Dotierung und die Verwendung der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie aufgezeigt.

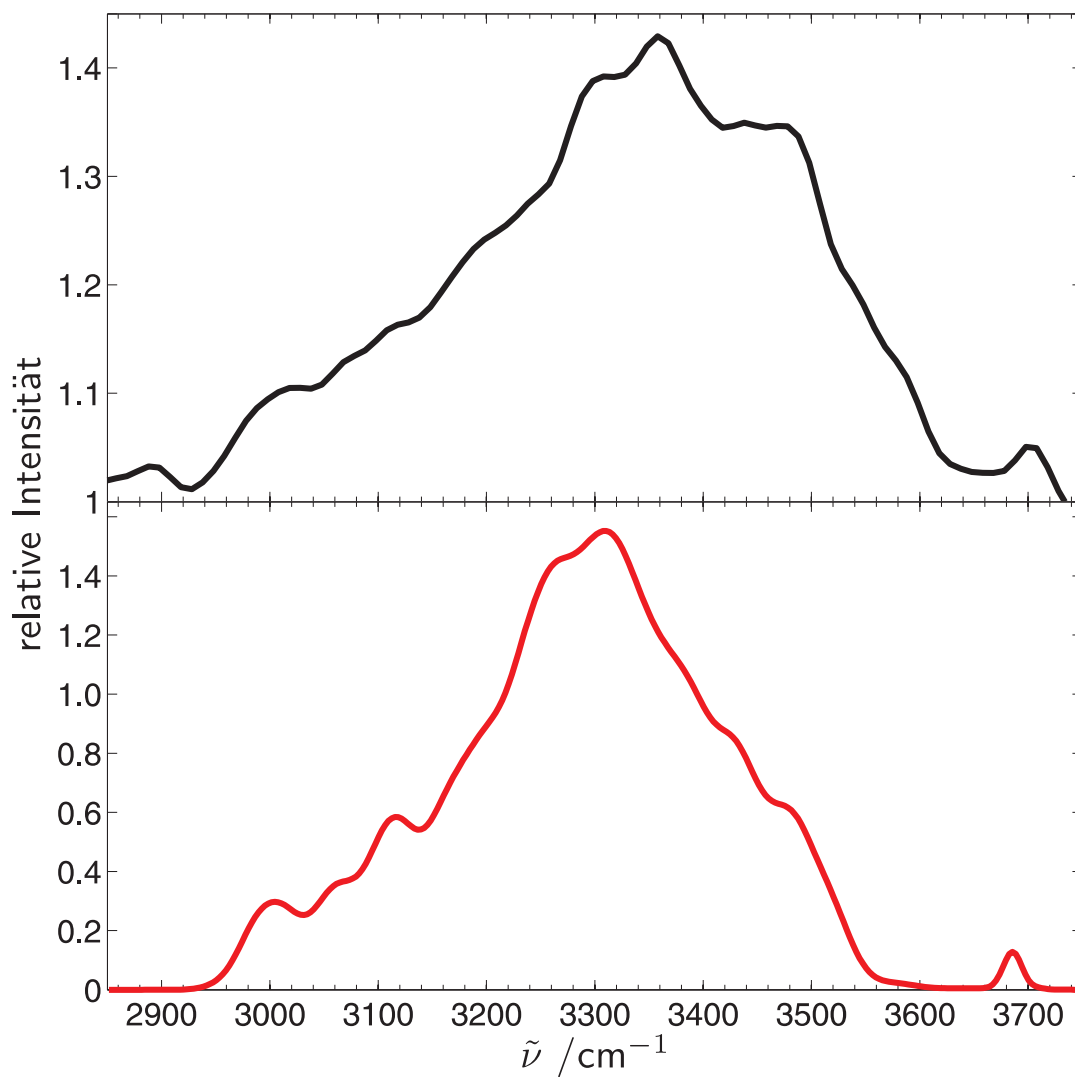


Abbildung 5.60.: Infrarotspektrum von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{120-125}$ mit 20% Wasser in 1,3 bar Argon bei 388 nm Ionisationswellenlänge (oben) im Vergleich zum vorhergesagten Spektrum für $(\text{H}_2\text{O})_{123}$ (unten) [181].

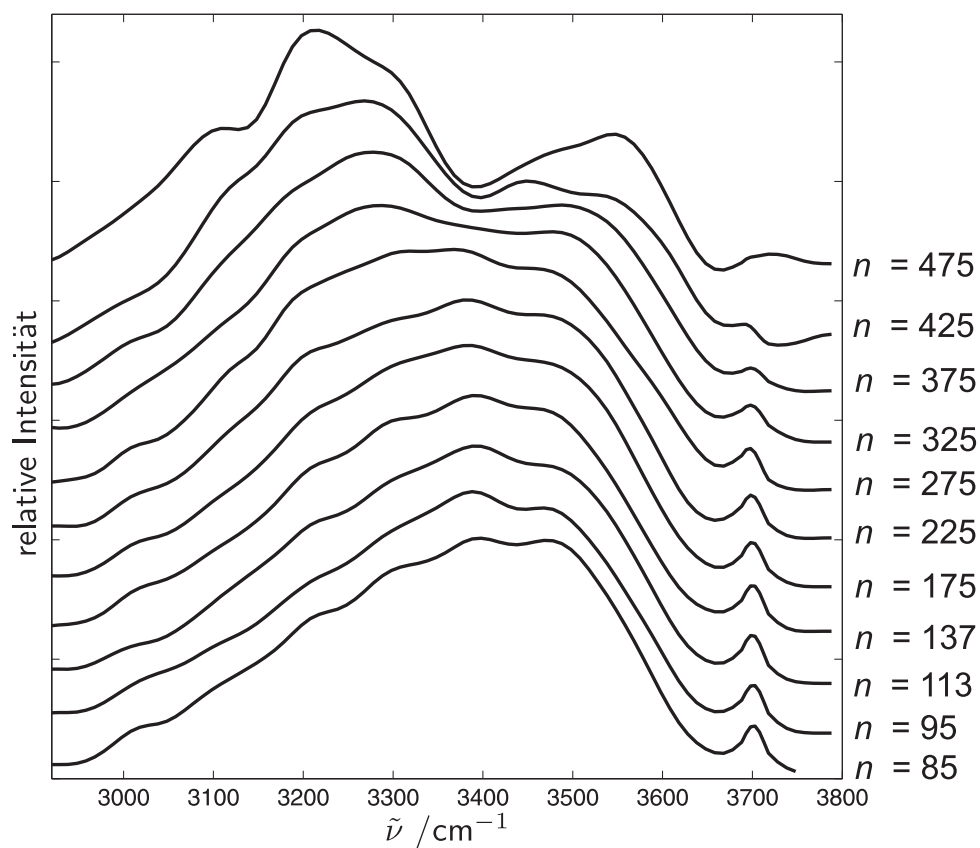


Abbildung 5.61.: Infrarotspektren von $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 85 \pm 10$, 95 ± 10 , 113 ± 25 , 137 ± 25 , 175 ± 50 , 225 ± 50 , 275 ± 50 , 325 ± 50 , 375 ± 50 und 475 ± 50 bei 40% Wasser in 4,0 bar Helium und 390 nm Ionisationswellenlänge.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine neue Isomerklasse für Natrium-dotierte Wassercluster mit einem geringeren IP von ca. 2,8 eV nachgewiesen [92]. Dazu wurden Photoionisationsspektren mit einer geeigneten Verteilung aufgenommen und das IP mit verschiedenen Methoden bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass mindestens zwei verschiedene Isomerklassen mit unterschiedlichen IPs zum Signal beitragen. Das geringere IP wird einer zweiten Strukturklasse, dem solvens-separierten Ionenpaar Na^+ und e^- , zugewiesen. Bei der bereits bekannten Klasse des Kontaktionenpaares mit einem IP von 3,2 eV sind die $\text{Na}^+ - \text{e}^-$ Abstände deutlich geringer, was durch eine theoretische Untersuchung der Kooperationspartner Dr. P. Slavíček und M. Ončák bestätigt wurde. Diese zweite Isomerklasse tritt erst ab einer Clustergröße von etwa $n = 15$ auf. Zum Signal in der Auftragung der Ionenausbeute gegen die Photonenenergie können noch weitere, in dieser groben Einteilung in zwei Klassen nicht berücksichtigte, Isomerklassen beitragen.

Mit der Verfügbarkeit eines neuen Lasersystems, das durchstimmbare IR-Strahlung erzeugt, wurde aufbauend auf der Arbeit von Buck und Steinbach [47, 48] das Spektroskopieverfahren der IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie weiterentwickelt. Durch die Variation der Ionisationswellenlänge können nun IR-Spektren mit einer Signalzunahme und einer Signalabnahme erzeugt werden. Die Signalzunahme wird einem Aufheizen der Cluster mit einer daraus resultierenden, höheren Ionisationswahrscheinlichkeit zugeschrieben. Läge, wie bisher angenommen, eine Doppelresonanz vor, sollte die Signalverstärkung empfindlich auf die Verzögerungszeit zwischen IR- und UV/Vis-Puls reagieren, was selbst bei 400 ns

Zeitdifferenz nicht nachgewiesen werden konnte. Die Signalabnahme entspricht der üblichen Entvölkerung durch Photodissoziation. Der vorgeschlagene thermische Effekt für die Signalverstärkung wurde durch Photoionisationssimulationen für das Natrium-dotierte Methanoltetramer von Dr. P. Slavíček und M. Ončák bestätigt.

Als erstes, umfassend untersuchtes Modellsystem für die IR-Spektroskopie wurden kleine, Natrium-dotierte Methanolcluster mit $n = 4-7$ gewählt. Durch Vergleiche mit quantenchemischen Rechnungen konnten für das Natrium-dotierte Methanoltetramer und -pentamer intakte Ringstrukturen nachgewiesen werden, wie sie auch in reinen Methanolclustern vorhanden sind [39, 41]. Dies ist ein Unterschied zur Dotierung mit Benzol als Chromophor [84], bei dem für das Trimer keine Ringstruktur, sondern eine Dreierkette mit π -Wechselwirkung zum Benzol gebildet wird. Im Gegensatz zu IR-VUV-Experimenten kann bei der Verwendung von Natrium als Chromophor die UV/Vis-Ionisationswellenlänge variiert werden und so Einfluss auf die Überschussenergie der Kationen nach der Photoionisation genommen werden. Durch diesen weiteren Parameter und unterschiedliches Verhalten bei IR-Bestrahlung konnte eine Fragmentierung bereits an der Ionisationsschwelle für $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ nachgewiesen werden, was auf nicht-vertikale Ionisationsbeiträge hinweist. Die IR-Spektren können durch die Variation der Photoionisationswellenlänge in Signalzunahme oder Entvölkerung vorliegen. Für das Natrium-dotierte Methanoltetramer konnten mit geeigneten Expansionsbedingungen bei 308 nm und 385 nm IR-Wirkungsspektren aufgenommen werden, die nahezu spiegelbildlich zueinander in Signalentvölkerung und Signalzunahme vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass für diesen Fall die Struktur mit einem intakten Vierring und extern angelagertem Natrium die vorherrschende Topologie ist. Durch IR-Anregung kann die Isomerenverteilung der Natrium-dotierten Cluster moduliert werden, ohne eine Photofragmentierung der auf der undotierten Ausgangsstruktur basierenden Struktur herbeizuführen. Selbst eine Erhöhung der Photonenenergie um 0,8 eV, ausgehend von 3,22 eV, bewirkt keine signifikante Änderung der Spektren. Dies deutet darauf hin, dass es keine weitere Isomere in signifikanter Häufigkeit vorliegen. Der Einfluss der Expansionsbedingungen auf die Isomerenverteilung kann durch die Änderung der IR-Spektren verfolgt werden. Wird mit hohen

Heliumtränergasdrücken expandiert, werden verstärkt externe Strukturen gebildet. Geringe Trägergasdrücke sorgen bei größeren Clustern vermehrt für wärmere Cluster mit internen Strukturen, wie am Beispiel von $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_6$ und $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_7$ gezeigt wurde. Die Natrium-dotierten Methanolcluster der Größe $n=6$ und 7 zeigen sehr ähnliche IR-Spektren. Sie weisen keine Ringstrukturen mehr auf und es werden vierfach Natrium koordinierende Strukturen mit geringerem IP favorisiert. Zusammenfassend konnten kleine, neutrale und Natrium-dotierte Methanolcluster durch IR-Wirkungsspektren charakterisiert werden. Aufgrund unterschiedlicher IPs konnte IR-induzierte Signalzu- und abnahme für die einzelnen Clustergrößen getrennt werden. Bei Natrium-dotierten Methanoltetrameren und -pentameren liegen externe, auf den Ringstrukturen des reinen Methanol basierende, Strukturen mit höherem IP vor, was zu IR-Spektren in Signalzunahme führt. Für die Clustergrößen $n=6$ und 7 treten voll solvatisierte Strukturen mit geringerem IP auf, die das IR-Spektrum dominieren und zu einer Signalabnahme führen.

Zur Überprüfung des Wirkungsmechanismus' wurden als nächstes System kleine, neutrale und Natrium-dotierte Wassercluster untersucht. Hier wurde bereits für das Natrium-dotierte Dimer der Beitrag mehrerer Isomere zum IR-Spektrum gefunden. Im Gegensatz zu Natrium-dotierten Methanolclustern konnte für das Natrium-dotierte Wasserdimer durch das relativ hohe IP und aufgrund von Beschränkungen in der Lasertechnik keine komplette Trennung von Signalzunahme und Depopulierung erfolgen, so dass nur Mischspektren mit Anteilen beider Effekte generiert werden konnten. Reine Lösungsmittelexpansionen mit mäßigen Dampfdrücken sorgen für wärmere Cluster, bei denen interne Strukturen für das Natrium bevorzugt werden und die Photodissoziation durch IR-Einfluss effektiver ist. Das Natrium-dotierte Wassertrimer konnte besser charakterisiert werden. Auch bei dieser Clustergröße liegen IR-Wirkungsspektren in Signalab- und zunahme vor. Erstmals wurden Expansionen mit Argon eingesetzt, bei denen eine kinetische Stabilisierung von Isomeren möglich ist. Durch Variation von Expansionsbedingungen und Photoionisationswellenlängen konnten Zuordnungen zu verschiedenen Isomerklassen vorgenommen werden [151]. In Abhängigkeit der Expansionsbedingungen können entweder ein intakter Dreiring mit außen angelagertem Natrium und hohem IP oder natriumkontaktoptimierte Strukturen mit einer

zwei- oder dreifach Natriumkoordination vorliegen. Dieser Isomerenreichtum setzt sich bei größeren Systemen fort, so dass für $n = 4$ und 5 keine eindeutigen Zuordnungen zu Strukturklassen mehr möglich sind.

Mit der Etablierung der in dieser Arbeit vorgestellten Methode sind alle nötigen Vorarbeiten an kleinen Clustern geleistet, um diese Methode auch auf große, neutrale, der Spektroskopie bisher nicht größenselektiv zugängliche Systeme anzuwenden, wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt wurde. Prinzipiell ist zu erwarten, dass eine Vielzahl von Systemen mit diesem experimentellen Aufbau und dieser Methode größenselektiv schwingungsspektroskopisch untersucht werden kann.

Eine mögliche Veränderung an der Apparatur wäre eine Variation der Pick-up Zelle wie in Referenz [65] vorgestellt. In diesem Typ der Pick-up Zelle wird ein Rohr in die Pick-up Zelle eingesetzt und die Kollisionen erfolgen außerhalb der Zelle, wobei sich die stoßenden Teilchen annähernd kollinear bewegen. Die Anlagerung erfolgt so in kleineren Winkeln und mit geringerer Relativgeschwindigkeit. Wie in MD Simulationen gezeigt [118], erhöht das den Anteil an Anlagerungsstrukturen, wie sie in Experimenten zur Charakterisierung großer, undotierter und neutraler Cluster wünschenswert sind.

Werden Differenzen der simultan gemessenen IR-Spektren unterschiedlicher Clustergrößen gebildet, kann der Unterschied im IR-Spektrum zwischen verschiedenen Clustergrößen direkt ermittelt werden. Die simultane Aufnahme sollte etwaiges Rauschen durch die Differenzbildung stark reduzieren. Der Kontaktbereich auf der Oberfläche des Clusters mit dem Natrium wird bei größeren Clustergrößen ähnlich sein und dessen Einfluss auf die IR-Spektren durch die Differenzbildung reduziert. Der Unterschied von IR-Wirkungsspektroskopie, bei der es z.B. effiziente und weniger effiziente Fragmentierungskanäle geben kann, und reiner Absorptionsspektroskopie würde bei einer Differenzbildung ebenfalls verringert. Es könnte somit ein Differenzspektrum gebildet werden, dass dem des reinen Lösungsmittels sehr ähnlich sein sollte.

Die bereits vorhandene, zweite Pick-up Zelle kann für die Dotierung mit einer weiteren Substanz eingesetzt werden. So könnten IR-Spektren generiert werden, bei denen die Wechselwirkung des Clusters mit Natrium und einer weiteren Substanz verfolgt werden kann.

In der Arbeitsgruppe Suhm wurden Ethanol- und Methanol-Wasser-Mischcluster [182, 183] als Modellsysteme für adaptive Aggregation mit IR- und Ramanspektroskopie untersucht. Adaptive Aggregation beschreibt den Vorgang, dass die energetisch günstigsten Konformationen der Monomere bei der Bildung von Dimeren oder größeren Molekülaggregaten nicht unbedingt beibehalten werden, sondern sich der Aggregation anpassen. Ein Beispiel dazu ist das Ethanol-Wasser-Dimer, bei dem das Wassermolekül die Rolle des Wasserstoffbrückendonors und das Ethanolmolekül die Rolle des Wasserstoffbrückenakzeptors einnimmt. Das Ethanolmolekül liegt dabei in einer *gauche*-Konformation vor, welche nicht dem Monomerminimum der *trans*-Konformation entspricht. Auf diese Weise kann eine schwache Wechselwirkung der CH₃-Gruppe des Ethanols mit einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatom des Wassers ausgebildet werden. Mit der nun möglichen IR-anregungsmodulierten Photoionisations-Massenspektrometrie könnten Informationen über die adaptive Aggregation bei Anwesenheit von Natrium gewonnen werden.

Um die Messungen aus Kapitel 5.2 zu ergänzen, ist bereits d₃-deutertes Methanol vorhanden, welches in naher Zukunft untersucht werden soll. Die CD₃-Gruppe absorbiert aufgrund der größeren Masse des Deuteriums bei niedrigeren Frequenzen, wodurch die Überlagerung mit weit rot verschobenen OH-Oszillatoren eliminiert wird. Direkt an dieses System anschließend ließe sich Ethanol als Solvent untersuchen, da größenabhängige Ionisationspotentiale, geeignete Expansionsbedingungen und eine quantenchemische Beschreibung bereits bekannt sind [31, 59]. Hier würde der Einfluss der Verlängerung der unpolaren Seitenkette untersucht werden.

Das bereits in der Zeuch-Arbeitsgruppe [50, 59] untersuchte, Natrium-dotierte Aminoethanol-System ist bereits quantenchemisch und bezüglich der Ionisationspotentiale charakterisiert. Schwingungsspektren dieses Systems könnten auch hier helfen, die im Strahl vorliegenden Isomere oder zumindest deren Klassen zu bestimmen. Hier würde ein erster Schritt in Richtung Ammoniak gemacht. Ammoniak, das System, das neben Wasser bisher am besten im Bezug auf die Natrium-Mikrosolvatation untersucht wurde [91] und bei dem solvatisierte Elektronen aus der Alkalimetallquelle vorliegen, könnte als weiteres

Lösungsmittel untersucht werden.

Ein neues Lasersystem, das auch höhere Photonenenergien bereitstellt, würde den untersuchbaren Größenbereich erweitern. Mit der bisherigen Lasertechnik konnten aufgrund des hohen IPs Natrium-dotierte Monomere nicht und Natrium-dotierte Dimere nur eingeschränkt untersucht werden. Geeignete Laser-Systeme für die Photoionisation wären z.B. ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser bei 266 nm oder aber eine Umstellung eines Excimer-Lasers auf 248 nm oder 193 nm.

Denkbar ist eine Dotierung von Solvensclustern mit Caesium, wie bereits für Wasser- und Ammoniakcluster [111] durchgeführt. Caesium weist ein Ionisationspotential von 3,9 eV auf [184], was im Vergleich zu Natrium mit 5,1 eV bereits eine Reduktion von 1,2 eV bedeutet. Der Atomradius von Caesium ist deutlich größer als der von Natrium und schon im kationischen Fall lässt sich $\text{Cs}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ mit einem intakten Wasservierring nachweisen [14]. Dies lässt darauf schließen, dass Caesium sich bei Dotierung bevorzugt anlagert und sich damit für die Spektroskopie an größeren Systemen eignet.

Ein weiteres denkbare Einsatzfeld ist die Partikelklassifizierung [37]. Natrium kann als minimal-invasives Chromophor angesehen werden. Aerosolpartikel könnten durch das geringe IP des Natriums sanft ionisiert werden. Dies ermöglicht es, mit einem Massenspektrometer deren Größenverteilung zu messen, ohne die Partikel zu zerstören.

A. Anhang

A.1. Matlab Skript zur Auswertung

```
1 dateien=dir('*.asc')
2 anz_dateien=length(dateien)
3
4 %Resultate Matrix wird angelegt, damit sich die Größe in der ...
   Schleife nicht ändert
5 resultate=zeros(anz_dateien,9);
6
7 %Werte für die Normierung (Laserenergie und Shots) Es wird ...
   auf 10000shots und 1mV am Detektor normiert
8 normierung(1:anz_dateien,2)=1000/10000;
9 normierung(1:14,1)=12.6;
10 normierung(15:32,1)=12.4;
11 normierung(33:64,1)=12.2;
12 normierung(65:76,1)=11.6;
13 normierung(77:87,1)=11.4;
14 normierung(88:102,1)=11.0;
15 normierung(103:anz_dateien,1)=10.6;
16
17 %Festlegen des Intervalls für n=3
18 peak_pos3s=3744;
19 peak_pos3e=3756;
20
21 %Festlegen des Intervalls für n=4a
22 peak_pos4as=4215;
23 peak_pos4ae=4245;
24
25 %Festlegen des Intervalls für n=4b
26 peak_pos4bs=4255;
27 peak_pos4be=4265;
```

```
28
29 %Festlegen des Intervalls für n=5a
30 peak_pos5as=4650;
31 peak_pos5ae=4651;
32
33 %Festlegen des Intervalls für n=5b
34 peak_pos5bs=4654;
35 peak_pos5be=4657;
36
37 %Festlegen des Intervalls für n=5c
38 peak_pos5cs=4677;
39 peak_pos5ce=4683;
40
41 %Festlegen des Intervalls für n=6
42 peak_pos6s=5025;
43 peak_pos6e=5057;
44
45 %Festlegen des Intervalls für n=7
46 peak_pos7s=5385;
47 peak_pos7e=5420;
48
49 % "for" Schleife für die Auswertung
50 for i=1:anz_dateien
51     daten=dlmread(dateien(i).name, ' ',0,0);
52     data=zeros(length(daten),2);
53     data(:,1)=daten(:,1);
54     data(:,2)=daten(:,1)/(normierung(i,1)*normierung(i,2));
55     %Clustergröße 3
56     resultate(i,2)=sum(data(peak_pos3s:peak_pos3e,2));
57     %Clustergröße 4a
58     resultate(i,3)=sum(data(peak_pos4as:peak_pos4ae,2));
59     %Clustergröße 4b
60     resultate(i,4)=sum(data(peak_pos4bs:peak_pos4be,2));
61     %Clustergröße 5a
62     resultate(i,5)=sum(data(peak_pos5as:peak_pos5ae,2));
63     %Clustergröße 5b
64     resultate(i,6)=sum(data(peak_pos5bs:peak_pos5be,2));
65     %Clustergröße 5c
66     resultate(i,7)=sum(data(peak_pos5cs:peak_pos5ce,2));
67     %Clustergröße 6
68     resultate(i,8)=sum(data(peak_pos6s:peak_pos6e,2));
69     %Clustergröße 7
```



```
70     resultate(i,9)=sum(data(peak_pos7s:peak_pos7e,2));
71 end
72
73
74 % Speichern der Resultate
75
76 save 'resultate_110310_neu_norm.erg' resultate -ASCII -DOUBLE
77 save 'resultate_110310_neu_norm.mat' resultate -MAT
```

A.2. Konstruktionszeichnungen des Ofens

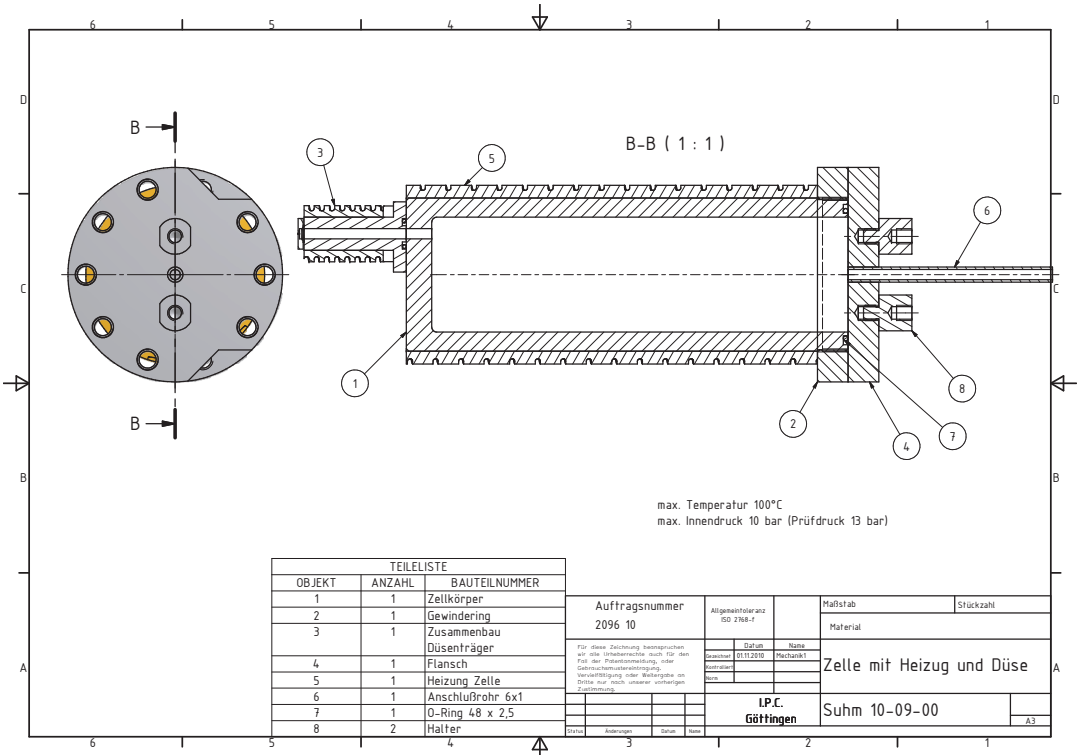


Abbildung A.1.: Zelle mit Heizung und Düse.

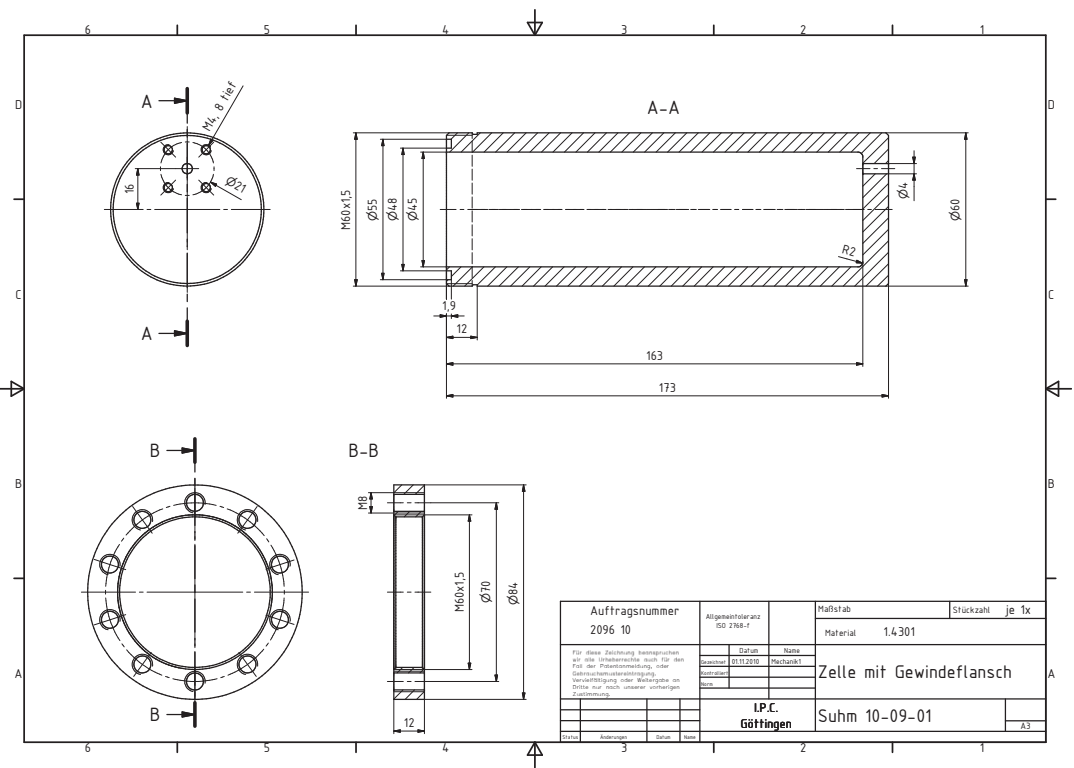
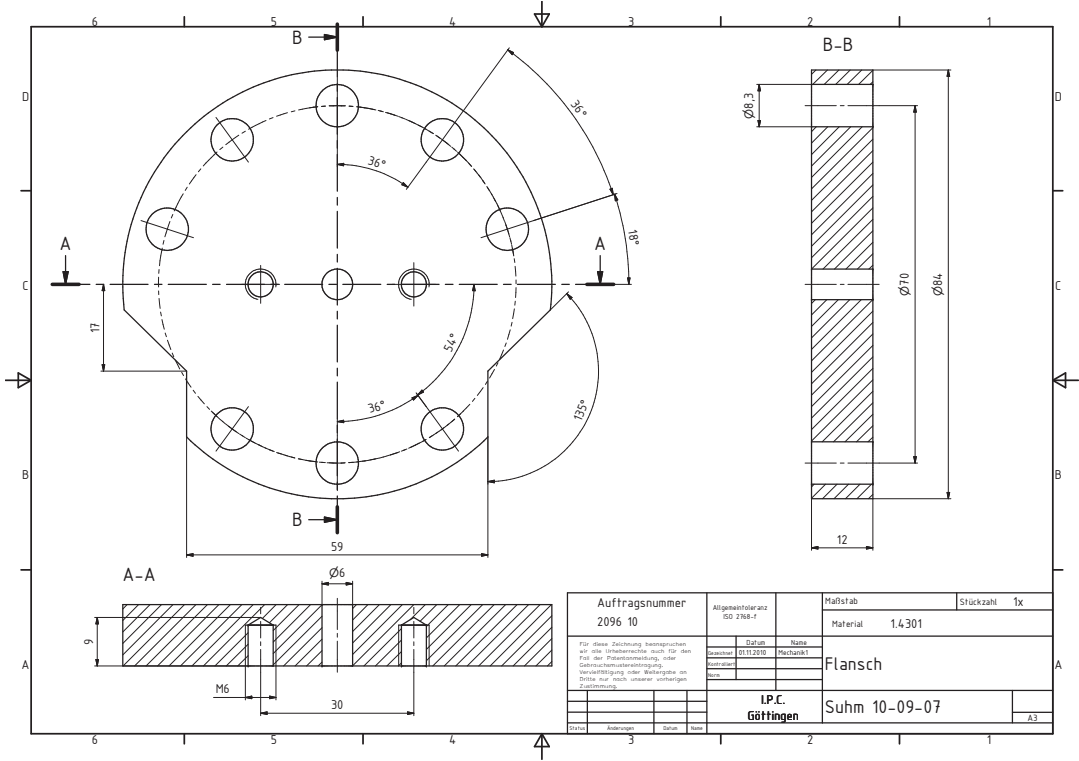


Abbildung A.2.: Gewindering.

Abbildung A.3.: Flansch.



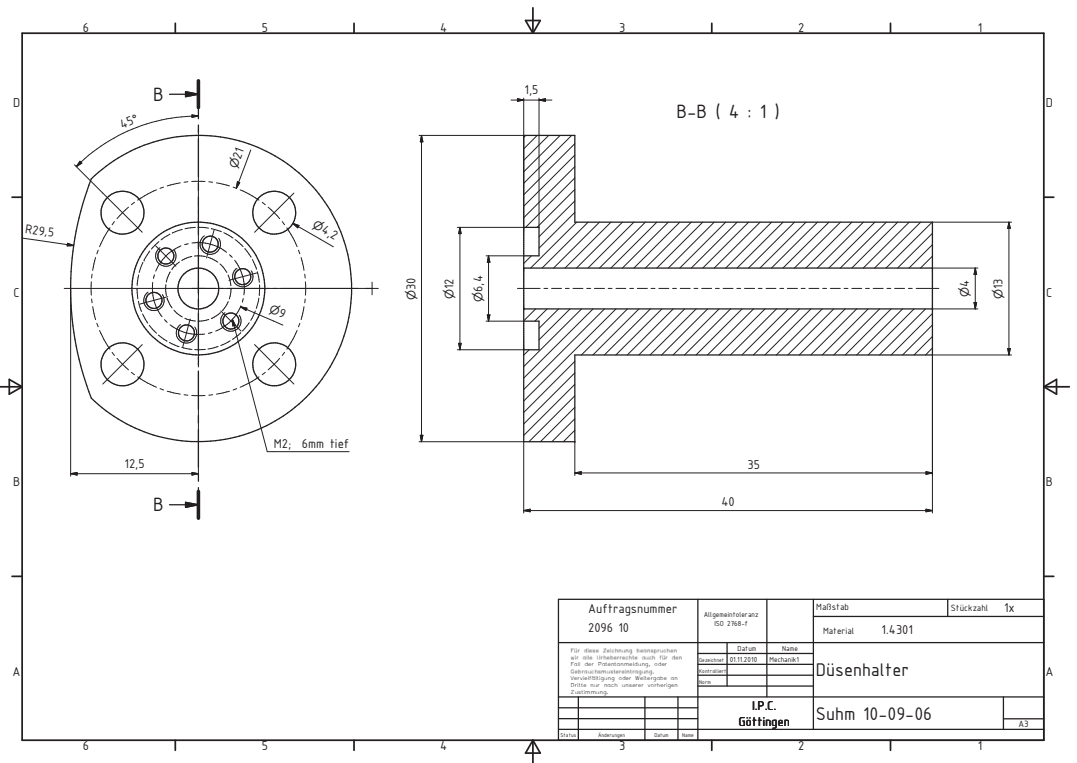


Abbildung A.4.: Düsenhalter.

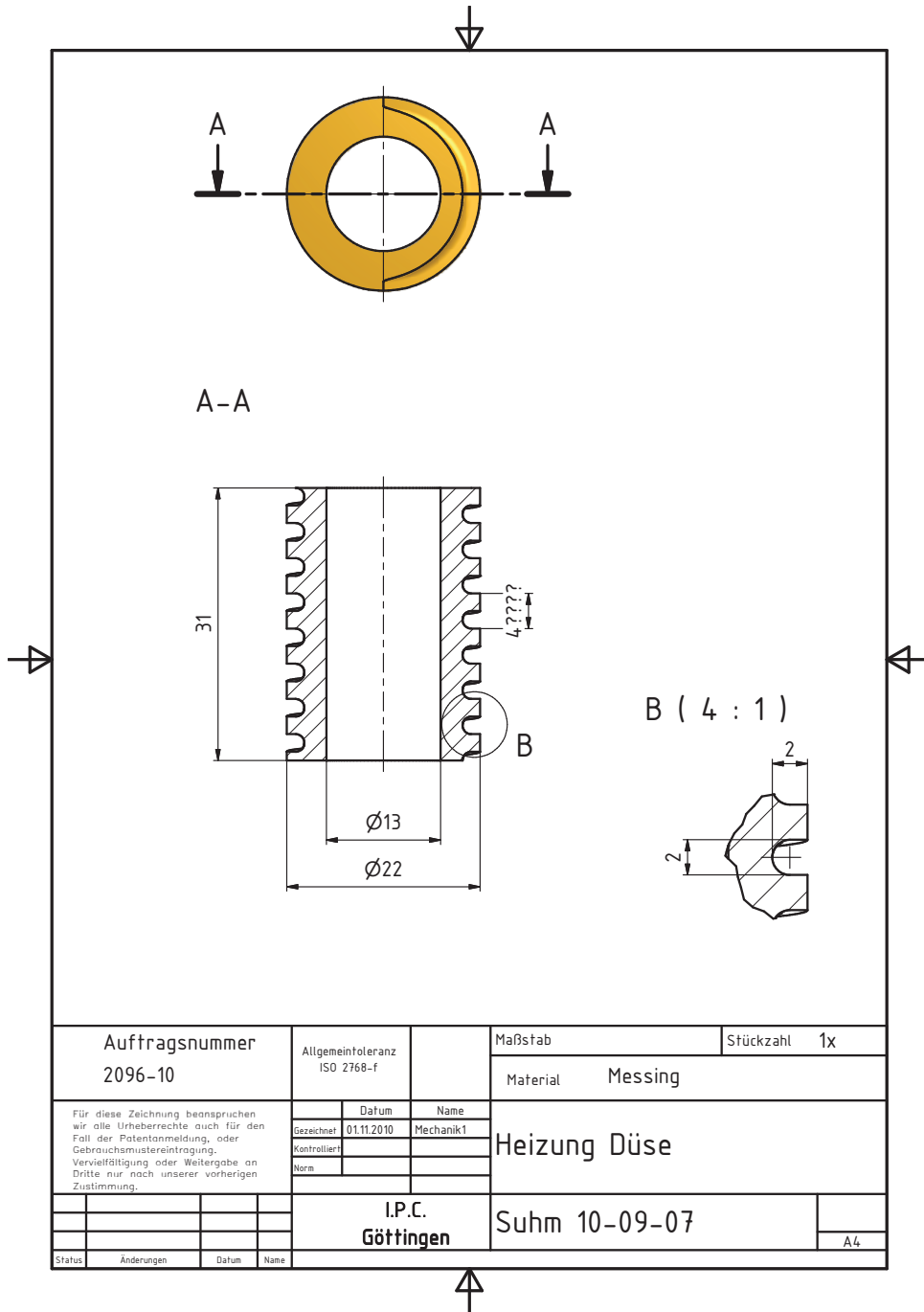


Abbildung A.5.: Zelle mit Heizung und Düse.

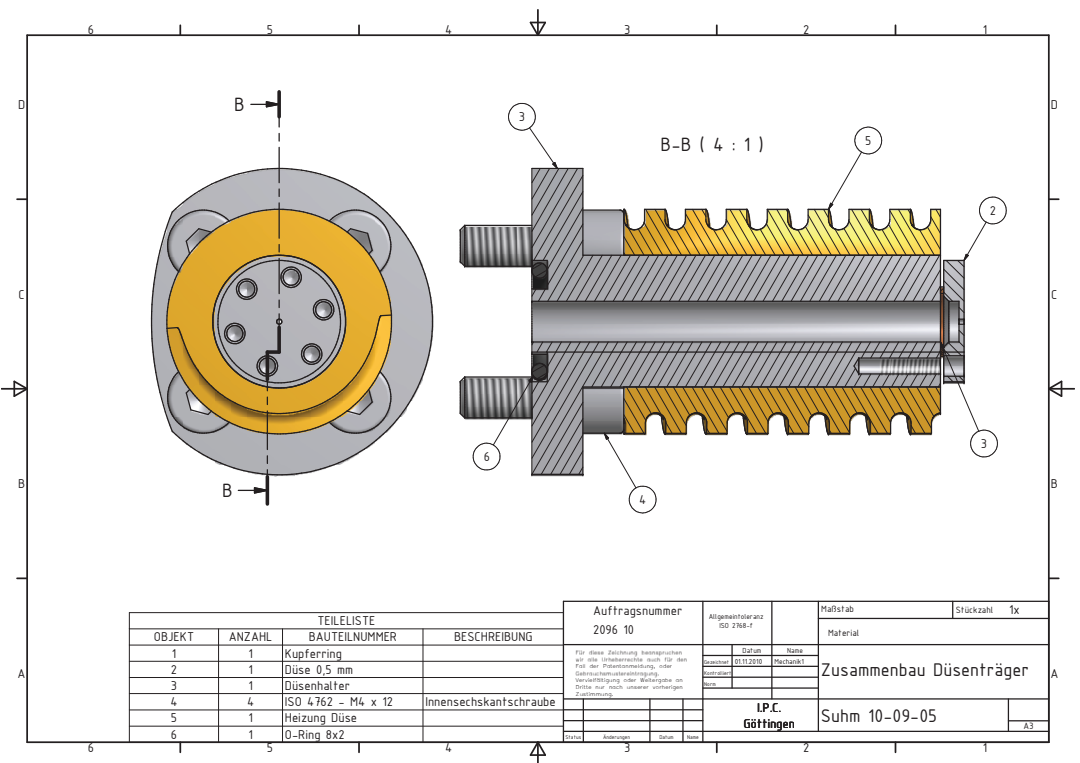


Abbildung A.6.: Zusammenbau des Düsenträgers.

A.3. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind alle kommerziell erhältlich und wurden für die Messungen nicht weiter bearbeitet. In Tabelle A.1 wird ein kurzer Überblick über die verwendeten Chemikalien gegeben.

SUBSTANZ	FORMEL	CAS NR.	REINHEIT	LIEFERANT
Natrium	Na	7440-23-5	unbekannt	unbekannt
Methanol	CH ₃ OH	67-56-1	≥99%	Carl Roth
Wasser	H ₂ O	7732-18-5	≥99.5%	Carl Roth
Helium	He	7440-59-7	≥99,996%	Linde
Argon	Ar	7440-37-1	≥ 99,998%	Air Liquide

Tabelle A.1.: Liste der verwendeten Chemikalien.

Nach einem Test mit im Haus bidestilliertem Wasser als Messsubstanz wurde auf dieses zurückgegriffen. Chemikalien für den Betrieb der Lasersysteme wie Lösungsmittel und Laserfarbstoffe für den Farbstofflaser oder Gase für den Excimerlaser werden nicht aufgelistet.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Weyl. Über Metallammonium-Verbindungen. *Anal. Phys.*, 121:601–612, 1864.
- [2] H. W. Roesky. *Glanzlichter chemischer Experimentierkunst*. WILEY-VCH, 2006.
- [3] E. J. Hart und J. W. Boag. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and aqueous solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:4090–4095, 1962.
- [4] I. A. Shkrob. Ammoniated electron as a solvent stabilized multimer radical anion. *J. Phys. Chem. A*, 110:3967–3976, 2006.
- [5] K. R. Siefertmann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter und B. Abel. Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water. *Nat. Chem.*, 2:274–280, 2010.
- [6] A. Lübcke, F. Buchner, N. Heine, I. V. Hertel und T. Schultz. Time-resolved photoelectron spectroscopy of solvated electrons in aqueous NaI solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:14629–14634, 2010.
- [7] A. T. Shreve, T. A. Yen und D. M. Neumark. Photoelectron spectroscopy of hydrated electrons. *Chem. Phys. Lett.*, 493:216–219, 2010.
- [8] Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuni, Y.-I. Suzuki und T. Suzuki. Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:3653–3655, 2010.
- [9] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels und L. Sanche. Resonant Formation of DNA Strand Breaks by Low-Energy (3 to 20 eV) Electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.

- [10] K. R. Siefertmann und B. Abel. Das hydratisierte Elektron – eine scheinbar vertraute transiente Spezies in chemischen und biologischen Systemen. *Angew. Chem.*, 123(23):5374–5383, 2011.
- [11] H. Tsunoyama und T. Tsukuda. Magic Numbers of Gold Clusters Stabilized by PVP. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(51):18216–18217, 2009.
- [12] S. Kumar, M. D. Bolan und T. P. Bigioni. Glutathione-Stabilized Magic-Number Silver Cluster Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(38):13141–13143, 2010.
- [13] Schulz, F. und Hartke, B. A new proposal for the reason of magic numbers in alkali cation microhydration clusters. *Theor. Chem. Acc.*, 114:357–379, 2005.
- [14] D. J. Miller und J. M. Lisy. Hydrated Alkali-Metal Cations: Infrared Spectroscopy and ab Initio Calculations of $M^+(H_2O)_{x=2-5}Ar$ cluster ions for $M = Li, Na, K,$ and Cs . *J. Am. Chem. Soc.*, 130(46):15381–15392, 2008.
- [15] J. P. Beck. Infrared Spectroscopy of Cluster Ions: High Energy Conformer Trapping and Multiple Photon Absorption, 2011. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign.
- [16] O. Rodriguez und J. M. Lisy. Revisiting $Li^+(H_2O)_{3-4}Ar_1$ Clusters: Evidence of High-Energy Conformers from Infrared Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(12):1444–1448, 2011.
- [17] D. J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis und D. M. Neumark. Infrared Spectroscopy of the Microhydrated Nitrate Ions $NO_3^-(H_2O)_{1-6}$. *J. Phys. Chem. A*, 113:7584–7592, 2009.
- [18] K. R. Asmis und D. M. Neumark. Vibrational Spectroscopy of Microhydrated Conjugate Base Anions. *Acc. Chem. Res.*, 45:43–52, 2011.
- [19] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Chesnovsky und D. M. Neumark. Observation of large water-cluster anions with surface-bound excess electrons. *Science*, 307:93–96, 2005.

-
- [20] K. R. Asmis, G. Santambrogio, J. Zhou, E. Garand, J. Headrick, D. Goebbert, M. A. Johnson und D. M. Neumark. Vibrational spectroscopy of hydrated electron clusters $\text{H}_2\text{O}_{15-50}^-$ via infrared multiple photon dissociation. *J. Chem. Phys.*, 126:191105, 2007.
- [21] D. M. Neumark. Spectroscopy and dynamics of excess electrons in clusters. *Mol. Phys.*, 106:2183–2197, 2008.
- [22] O. Marsalek, F. Uhlig und P. Jungwirth. Electrons in cold water clusters: An ab initio molecular dynamics study of localization and metastable states. *J. Phys. Chem. C*, 114(48):20489–20495, 2010.
- [23] R. M. Young, M. A. Yandell und D. M. Neumark. Dynamics of electron solvation in $\text{I}^-(\text{CH}_3\text{OH})_n$ clusters ($4 \leq n \leq 11$). *J. Chem. Phys.*, 134:124311, 2011.
- [24] A. Kammrath, J. R. R. Verlet, G. B. Griffin und D. M. Neumark. Photoelectron imaging of large anionic methanol clusters: $(\text{MeOH})_n^-$ ($n \sim 70-460$). *J. Chem. Phys.*, 125:171102, 2006.
- [25] C. P. Schulz, R. Haugstätter, H. U. Tittes und I. V. Hertel. Free sodium-water clusters: photoionisation studies in a pulsed molecular beam source. *Z. Phys. D*, 67(1767):279–290, 1988.
- [26] C. Bobbert und C. P. Schulz. Solvation and chemical reaction of sodium in water clusters. *Eur. Phys. J. D*, 16:95–97, 2001.
- [27] C. P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura und K. Hashimoto. Electronically excited states of sodium–water clusters. *J. Chem. Phys.*, 119(22):11620–11629, 2003.
- [28] I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch und C. P. Schulz. Photoionization of $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters: A Step Towards the Liquid Phase? *Phys. Rev. Lett.*, 67(13):1767–1770, 1991.
- [29] C. Steinbach und U. Buck. Ionization potentials of large sodium doped ammonia clusters. *J. Chem. Phys.*, 122:134301, 2005.

- [30] I. Dauster, M. A. Suhm, U. Buck und T. Zeuch. Experimental and theoretical study of the microsolvation of sodium atoms in methanol clusters: Differences and similarities to sodium/water and sodium/ammonia. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:83–95, 2008.
- [31] R. M. Forck, I. Dauster, U. Buck und T. Zeuch. Sodium microsolvation in ethanol: common features of $\text{Na}(\text{HO-R})_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) clusters. *J. Phys. Chem. A*, 115:6068–6076, 2011.
- [32] P. W. Forysinski, P. Zielke, D. Luckhaus, J. Corbett und R. Signorell. Photoionization of small sodium-doped acetic acid clusters. *J. Chem. Phys.*, 134:094314, 2011.
- [33] U. Buck und C. Steinbach. Formation of Sodium Hydroxide in Multiple Sodium-Water Cluster Collisions. *J. Phys. Chem. A*, 102(38):7333–7336, 1998.
- [34] C. Steinbach und U. Buck. Reaction and solvation of sodium in hydrogen bonded solvent clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:986–990, 2005.
- [35] K. W. Chan, C.-K. Siu, S. Y. Wong und Z.-F. Liu. The elimination of a hydrogen atom in $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$. *J. Chem. Phys.*, 123(12):124313, 2005.
- [36] F. Postberg, S. Kempf, J. Schmidt, N. Brilliantov, A. Beinsen, B. Abel, U. Buck und R. Srama. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. *Nature*, 459:1098–1101, 2009.
- [37] B. L. Yoder, J. H. Litman, P. W. Forysinski, J. L. Corbett und R. Signorell. Sizer for neutral weakly bound ultrafine aerosol particles based on sodium doping and mass spectrometric detection. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(20):2623–2628, 2011.
- [38] T. Häber, U. Schmitt und M. A. Suhm. FTIR-spectroscopy of molecular clusters in pulsed supersonic slit-jet expansions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:5573–5582, 1999.
- [39] U. Buck und F. Huisken. Infrared spectroscopy of size-selected water and methanol clusters. *Chem. Rev.*, 100:3863–3890, 2000.

- [40] R. Wugt Larsen und M. A. Suhm. Cooperative organic hydrogen bonds: The librational modes of cyclic methanol clusters. *J. Chem. Phys.*, 125:154314, 2006.
- [41] R. Wugt Larsen, P. Zielke und M. A. Suhm. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: A combined IR and Raman isotopomer study. *Chem. Phys.*, 126:194307, 2007.
- [42] M. A. Suhm. *Hydrogen Bond Dynamics in Alcohol Clusters*, in *Advances in Chemical Physics*, volume 142. John Wiley & Sons, 2009.
- [43] G. W. Baxter, H.-D. Barth und B. J. Orr. Laser spectroscopy with a pulsed, narrowband infrared optical parametric oscillator system: a practical, modular approach. *Appl. Phys. B*, 66:653–657, 1998.
- [44] D. Guyer. *LaserVision Manual*. LaserVision, 2009.
- [45] Y. Matsuda, N. Mikami und A. Fujii. Vibrational spectroscopy of size-selected neutral and cationic clusters combined with vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:1279–1290, 2009.
- [46] M. Weiler, K. Bartl und M. Gerhards. Infrared/ultraviolet quadruple resonance spectroscopy to investigate structures of electronically excited states. *J. Chem. Phys.*, 136(11):114202, 2012.
- [47] C. Steinbach und U. Buck. Vibrational Spectroscopy of Size-Selected Sodium-Doped Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 110:3128–3131, 2006.
- [48] U. Buck, I. Dauster, B. Gao und Z. Liu. Infrared spectroscopy of small sodium-doped water clusters: Interaction with the solvated electron. *J. Phys. Chem. A*, 111:12355–12362, 2007.
- [49] R. M. Forck, C. C. Pradzynski, S. Wolff, M. Ončák, P. Slavíček und T. Zeuch. Size resolved infrared spectroscopy of $\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n=4-7$) clusters in the OH stretching region: unravelling the interaction of methanol clusters with a sodium atom and the emergence of the solvated electron. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:3004–3016, 2012.

- [50] I. Dauster. Die Ionisationsdynamik in Natrium-Solvens-Clustern, 2008. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- [51] T. Hamashima und A. Fujii K. Mizuse. Infrared Spectroscopy of Phenol- $(\text{H}_2\text{O})_{n>10}$: Structural Strains in Hydrogen Bond Networks of Neutral Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 113(44):12134–12141, 2009.
- [52] T. Hamashima, K. Mizuse und A. Fujii. Spectral signatures of four-coordinated sites in water clusters: Infrared spectroscopy of phenol- $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\sim 20 \leq n \leq \sim 50$). *J. Phys. Chem. A*, 115:620–625, 2011.
- [53] S. Schütte. Mehrphotonen- und Elektronenstoßprozesse in Clustern, 1996. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- [54] C. Steinbach. Streuung und Spektroskopie von Wasserstoffbrückensystemen, 2000. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- [55] S. Wolff. Größenselektive Infrarotspektroskopie an Natrium-dotierten Methanol-Clustern, 2011. Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.
- [56] A. L. Huchting. Infrarotspektroskopische Charakterisierung Natrium-dotierter Wasser-Cluster, 2012. Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.
- [57] C. C. Pradzynski. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Mikrosolvatation von Natrium in *tert*-Butanol, 2008. Bachelorarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.
- [58] C. C. Pradzynski. Größenselektive Infrarotspektroskopie an Natrium-dotierten Wasser-Clustern, 2010. Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.
- [59] R. M. Forck. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Mikrosolvatation von Natrium durch polare Lösungsmittel, 2008. Staatsexamensarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.
- [60] Y. Schieweck. Vergleichende Untersuchung der Mikrosolvatation von Natrium in OH- und NH-Brückengebundenen Clustern, 2009. Staatsexamensarbeit, Georg-August-Universität Göttingen.

- [61] G. Scoles, editor. *Atomic and Molecular Beam Methods, Volume 1*. Oxford University Press, 1988.
- [62] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules I – Theory, Experiment, and Clusters of Atoms*. Springer-Verlag, 1994.
- [63] T. E. Gough, M. Mengel, P. A. Rowntree und G. Scoles. Infrared spectroscopy at the surface of clusters: SF₆ on Ar. *J. Chem. Phys.*, 83(10):4958–4961, 1985.
- [64] M. Behrens, R. Frochtenicht, M. Hartmann, J.-G. Siebers, U. Buck und F. C. Hagemeister. Vibrational spectroscopy of methanol and acetonitrile clusters in cold helium droplets. *J. Chem. Phys.*, 111(6):2436–2443, 1999.
- [65] R. Moro, R. Rabinovitch und V. V. Kresin. Pick-up cell for cluster beam experiments. *Rev. Sci. Instrum.*, 76(056104), 2005.
- [66] E. Schröder. *Massenspektrometrie, Definitionen und Begriffe*. Springer-Verlag, 1991.
- [67] U. Boesl, R. Weinkauff und E. W. Schlag. Reflectron time-of-flight mass spectrometry and laser excitation for the analysis of neutrals, ionized molecules and secondary fragments. *Int. J. Mass Spectrosc.*, 112:121–166, 1992.
- [68] J. H. Gross. *Mass Spectrometry*. Springer, 2004.
- [69] O. F. Hagena. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surf. Sci.*, 106:101–116, 1981.
- [70] O. F. Hagena. Cluster ion sources (invited). *Rev. Sci. Instrum.*, 63(4):2374–2379, 1992.
- [71] C. Bobbert, S. Schütte, C. Steinbach und U. Buck. Fragmentation and reliable size distributions of large ammonia and water clusters. *Eur. Phys. J. D*, 19:183–192, 2002.
- [72] J. M. Soler, N. García, O. Echt, K. Sattler und E. Recknagel. Microcluster growth: Transition from successive monomer addition to coagulation. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1857–1860, 1982.

- [73] H. Chen, R.-b. Huang, X. Lu, Z.-c. Tang, X. Xu und L.-s. Zheng. Studies on carbon/sulfur cluster anions produced by laser vaporization: Experiment (collision-induced dissociation) and theory (ab initio calculation). I. $C_2S_m^-$ ($1 \leq m \leq 11$). *J. Chem. Phys.*, 112(21):9310–9318, 2000.
- [74] W. C. Wiley und I. H. McLaren. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Rev. Sci. Instrum.*, 26(12):1150–1157, 1955.
- [75] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk und V. A. Zagulin. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high solution. *Sov. Phys.*, 37(1), 1973.
- [76] B. A. Mamyrin und D. V. Shmikk. The linear mass-reflectron. *Sov. Phys.*, 49(5), 1978.
- [77] T. Leisner. Entwicklung eines Reflektron zur Untersuchung von Mikroclustern im Flugzeitmassenspektrometer. Laborbericht 5/86, Fakultät für Physik, Universität Konstanz.
- [78] T. Bergmann, T. P. Martin und H. Schaber. High resolution time-of-flight mass spectrometers. Part III. Reflector design. *Rev. Sci. Instrum.*, 61:2592–2600, 1990.
- [79] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, 2001.
- [80] H. Mustroph und S. Ernst. Das Franck-Condon-Prinzip. *Chemie in unserer Zeit*, 45(4):256–269, 2011.
- [81] B. Gao und Z. Liu. Ionization induced relaxation in solvation structure: A comparison between $Na(H_2O)_n$ and $Na(NH_3)_n$. *J. Chem. Phys.*, 126:084501, 2007.
- [82] T. S. Zwier. The Spectroscopy of Solvation in Hydrogen-Bonded Aromatic Clusters. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 47(1):205–241, 1996.
- [83] R. N. Pribble, C. Gruenloh und T. S. Zwier. The ultraviolet and infrared spectroscopy of $(benzene)_2-(CH_3OH)_3$ isomeric clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 262(5):627–632, 1996.

- [84] R. N. Pribble, F. C. Hagemeister und T. S. Zwier. Resonant ion-dip infrared spectroscopy of benzene-(methanol)_m clusters with $m = 1-6$. *J. Chem. Phys.*, 106(6):2145–2157, 1997.
- [85] D. A. Hagan und J. H. D. Eland. Slow dissociations in reflectron-type time-of-flight mass spectrometers. *AIP Conference Proceedings*, 225(1):163–174, 1991.
- [86] H. J. Hwang und M. A. El-Sayed. Determination of kinetic energy release for direct photodissociation process by one-dimensional TOF photofragment translational spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 170(2,3):161–166, 1990.
- [87] J. Fedor, J. Kočíšek, V. Poterya, O. Votava, A. Pysanenko, M. L. Lipciuc, T. N. Kitsopoulos und M. Farnik. Velocity map imaging of HBr photodissociation in large rare gas clusters. *J. Chem. Phys.*, 134(15):154303, 2011.
- [88] V. Poterya, J. Fedor, A. Pysanenko, O. Tkac, J. Lengyel, M. Ončák, P. Slavíček und M. Fárník. Photochemistry of HI on argon and water nanoparticles: Hydronium radical generation in $\text{HI} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:2250–2258, 2011.
- [89] U. Buck. Photodissociation of hydrogen halide molecules in different cluster environments. *J. Phys. Chem. A*, 106(43):10049–10062, 2002.
- [90] S. Schütte und U. Buck. Ionization potentials of large sodium doped ammonia clusters. *Int. J. Mass Spectrosc.*, 122:183–192, 2005.
- [91] C. Steinbach und U. Buck. Strong fragmentation of large rare gas clusters by high energy electron impact. *J. Chem. Phys.*, 220:134301, 2002.
- [92] R. M. Forck, I. Dauster, Y. Schieweck, T. Zeuch, U. Buck, M. Ončák und P. Slavíček. Communications: Observation of two classes of isomers of hydrated electrons in sodium-water clusters. *J. Chem. Phys.*, 132:221102, 2010.

- [93] M. Lewerenz, B. Schilling und J. P. Toennies. Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters. *J. Chem. Phys.*, 102(20):8191–8207, 1995.
- [94] J. Fedor, V. Poterya, A. Pysanenko und M. Farnik. Cluster cross sections from pickup measurements: Are the established methods consistent? *J. Chem. Phys.*, 135(10):104305, 2011.
- [95] C. P. Schulz, R. Haugstätter, H. U. Tittes und I. V. Hertel. Free Sodium-Water Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 57:1703–1706, 1986.
- [96] H. T. Liu, J. P. Müller, N. Zhavoronkov, C. P. Schulz und I. V. Hertel. Ultrafast Dynamics in Na-Doped Water Clusters and the Solvated Electrons. *J. Phys. Chem. A*, 114(3):1508–1513, 2010.
- [97] U. Buck und H. Pauly. Dampfdruckmessungen an Alkalimetallen. *Z. Phys. Chem. N. F.*, 44:345–352, 1965.
- [98] H. U. Borgstedt und C. K. Mathews. *Applied Chemistry of the Alkali Metals*. Plenum Press, 1987.
- [99] H. Dehling und B. Haupt. *Einführung in die Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik*. Springer, 2004.
- [100] Continuum. *Powerlite Precision II Scientific Laser System, Manual*, 08 2002.
- [101] W. Koechner und M. Bass. *Solid-State Lasers*. Springer, 2003.
- [102] D. L. Andrews. *Lasers in Chemistry*. Springer, 1997.
- [103] W. R. Bosenberg und D. R. Guyer. Single-frequency optical parametric oscillator. *Appl. Phys. Lett.*, 61:387–389, 1992.
- [104] W. R. Bosenberg und D. R. Guyer. Broadly tunable, single-frequency optical parametric frequency-conversion system. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:1716–1722, 1993.

- [105] H.-L. Han, C. Camacho, H. A. Witek und Y.-P. Lee. Infrared absorption of methanol clusters $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ with $n=2-6$ recorded with a time-of-flight mass spectrometer using infrared depletion and vacuum-ultraviolet ionization. *J. Chem. Phys.*, 134:144309, 2011.
- [106] G. E. Douberly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan und M. A. Duncan. Infrared Spectroscopy of Small Protonated Water Clusters, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-5$): Isomers, Argon Tagging, and Deuteration. *J. Phys. Chem. A*, 114(13):4570–4579, 2010.
- [107] F. Thum und W. O. Hofer. No enhanced electron emission from high-density atomic collision cascades in metals. *Surf. Sci.*, 90:331–338, 1979.
- [108] FAST ComTec GmbH. *P7887 User Manual, 2009, Version 3.03. 250 ps / 4 GHz Time-of-Flight / Multiscaler*. Benutzer-Handbuch.
- [109] LabVIEW 8.0. National Instruments, 2005.
- [110] MATLAB, Version 7.9.0 (R2009b). The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2009.
- [111] F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata und K. Fuke. Photoionization of clusters of Cs atoms solvated with H_2O , NH_3 and CH_3CN . *Chem. Phys. Lett.*, 188(3,4), 1991.
- [112] R. Takasu, F. Misaizu, K. Hashimoto und K. Fuke. Microscopic Solvation Process of Alkali Atoms in Finite Clusters: Photoelectron and Photoionization Studies of $\text{M}(\text{NH}_3)_n$ and $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Li}^-, \text{Na}^-$). *J. Phys. Chem. A*, 101(17):3078–3087, 1997.
- [113] R. N. Barnett und U. Landman. Hydration of sodium in water clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 70(1775), 1993.
- [114] K. Hashimoto, S. He und K. Morokuma. Structures, stabilities and ionization potentials of $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1-6$) clusters. An ab initio MO study. *Chem. Phys. Lett.*, 206:297–304, 1993.
- [115] K. Hashimoto und K. Morokuma. Ab Initio Molecular Orbital Study of $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) Clusters and Their Ions. Comparison of Electronic

- Structure of the "Surface" and "Interior" Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 116(25):11436–11443, 1994.
- [116] T. Tsurusawa und S. Iwata. Theoretical Studies of Structures and Ionization Threshold Energies of Water Cluster Complexes with a Group 1 Metal, $M(\text{H}_2\text{O})_n$ ($M=\text{Li}$ and Na). *J. Phys. Chem. A*, 103:6134–6141, 1999.
- [117] Y. Ferro, A. Allouche und V. Kempter. Electron solvation by highly polar molecules: Density functional theory study of atomic sodium interaction with water, ammonia, and methanol. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8683, 2004.
- [118] L. Cwiklik, U. Buck, W. Kulig, P. Kubisiak und P. Jungwirth. A sodium atom in a large water cluster: Electron delocalization and infrared spectra. *J. Chem. Phys.*, 128(15):154306, 2008.
- [119] J.-H. Kim, Y.-K. Kim und H. Kang. Hydrolysis of Sodium Atoms on Water-Ice Films. Characterization of Reaction Products and Interfacial Distribution of Sodium and Hydroxide Ions. *J. Phys. Chem. C*, 113(1):321–327, 2009.
- [120] NIST-National Institute of Standards and Technology. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Online; Zugriff am 30. März 2012].
- [121] T. E. Salter und A. M. Ellis. Structures of Small $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ Clusters ($n = 1\text{--}5$): Evidence from Combined Photoionization Efficiency Measurements and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 122:4922–4926, 2007.
- [122] K. Watanabe. Photoionization and Total Absorption Cross Section of Gases. I. Ionization Potentials of Several Molecules. Cross Sections of NH_3 and NO . *J. Chem. Phys.*, 22:1564–1570, 1954.
- [123] M. M. Kappes, M. Schär, U. Röthlisberger, C. Yerezian und E. Schumacher. Sodium cluster ionisation potentials revisited: Higher-resolution measurements for Na_x ($x < 23$) and their relation to bonding models. *Chem. Phys. Lett.*, 143(3):251–258, 1988.

- [124] A. Radzig und B. Smirnov. *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions: Springer Series in Chemical Physics*, volume 31. Springer, Berlin, 1985.
- [125] O. Marsalek, F. Uhlig, T. Frigato, B. Schmidt und P. Jungwirth. Dynamics of electron localization in warm versus cold water clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 105:043002, 2010.
- [126] O. Marsalek, F. Uhlig, J. VandeVondele und P. Jungwirth. Structure, dynamics, and reactivity of hydrated electrons by ab initio molecular dynamics. *Acc. Chem. Res.*, 45(1):23–32, 2012.
- [127] L. Ma, K. Majer, F. Chirot und B. von Issendorff. Low temperature photoelectron spectra of water cluster anions. *J. Chem. Phys.*, 131(14):144303, 2009.
- [128] B. Abel, U. Buck, A. L. Sobolewski und W. Domcke. On the nature and signatures of the solvated electron in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:22–34, 2012.
- [129] S. S. Xantheas und T. H. Dunning. Ab initio studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-6$. I. Optimal structures and vibrational spectra. *J. Chem. Phys.*, 99(11):8774–8792, 1993.
- [130] E. Honegger und S. Leutwyler. Intramolecular vibrations of small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 88(4):2582–2595, 1988.
- [131] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch und J. Sadlej. Structure and Spectra of Three-Dimensional $(\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters, $n=8, 9, 10$. *Phys. Rev. Lett.*, 80(12):2578–2581, 1998.
- [132] J. Brudermann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirski, J. Sadlej und V. Buch. The asymmetric cage structure of $(\text{H}_2\text{O})_7$ from a combined spectroscopic and computational study. *J. Chem. Phys.*, 110(22):10649–10652, 1999.
- [133] T. E. Salter, V. A. Mikhailov, C. J. Evans und A. M. Ellis. Infrared spectroscopy of $\text{Li}(\text{NH}_3)_n$ clusters for $n=4-7$. *J. Chem. Phys.*, 125:034302, 2006.

- [134] T. E. Salter, V. A. Mikhailov und A. M. Ellis. Infrared photodissociation spectroscopy of $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ clusters: Probing the solvent coordination. *J. Phys. Chem. A*, 111:8344–8351, 2007.
- [135] T. E. Salter und A. M. Ellis. Coordination structures of lithium-methylamine clusters from infrared spectroscopy and ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, 127(14):144314, 2007.
- [136] P. Brockhaus, I. V. Hertel und C. P. Schulz. Electronically excited states in size-selected solvated alkali metal atoms. III. Depletion spectroscopy of $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ -clusters. *J. Chem. Phys.*, 110(1):393–402, 1999.
- [137] A. Kammrath, G. B. Griffin, J. R. R. Verlet, R. M. Young und D. M. Neumark. Time-resolved photoelectron imaging of large anionic methanol clusters: $(\text{methanol})_n^-$ ($n \sim 145\text{--}535$). *J. Chem. Phys.*, 126(24):244306, 2007.
- [138] W. H. Robertson, K. Karapetian, P. Ayotte, K. D. Jordan und M. A. Johnson. Infrared predissociation spectroscopy of $\text{I}^- \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$, $n = 1, 2$: Cooperativity in asymmetric solvation. *J. Chem. Phys.*, 116:12, 2002.
- [139] R. A. Provencal, J. B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R. N. Casaes, R. J. Saykally, G. S. Tschumper und H. F. Schaefer. Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: Single donor hydrogen bonding. *J. Chem. Phys.*, 110:4258, 1999.
- [140] R. A. Provencal, J. B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R. N. Casaes, R. J. Saykally, G. S. Tschumper und H. F. Schaefer. Hydrogen Bonding in Alcohol Clusters: A Comparative Study by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104:1423–1429, 2000.
- [141] U. Buck, X. Gu, C. Lauenstein und A. Rudolph. Infrared photodissociation spectra of size-selected $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ clusters from $n = 2$ to $n = 8$. *J. Phys. Chem.*, 92(20):5561–5562, 1988.
- [142] U. Buck, J. Siebers und R. J. Wheatley. Structure and vibrational spectra of methanol clusters from a new potential model. *J. Chem. Phys.*, 108:20–32, 1998.

- [143] H. B. Fu, Y. J. Hu und E. R. Bernstein. IR + vacuum ultraviolet (118 nm) nonresonant ionization spectroscopy of methanol monomers and clusters: Neutral cluster distribution and size-specific detection of the OH stretch vibrations. *J. Chem. Phys.*, 124(2):024302, 2006.
- [144] M. A. Suhm. Comment on: Infrared plus vacuum ultraviolet spectroscopy of neutral monomers and clusters. <http://www.hbond.net/bernstein.pdf>. [Online; Zugriff am 04. April 2012].
- [145] F. C. Hagemeister, C. J. Gruenloh und T. S. Zwier. Density functional theory calculations of the structures, binding energies, and infrared spectra of methanol clusters. *J. Phys. Chem. A*, 102:82–94, 1998.
- [146] C. J. Weinheimer und J. M. Lisy. Gas-phase cluster ion vibrational spectroscopy of $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{2-7}$. *J. Phys. Chem.*, 100:15305, 1996.
- [147] C. J. Weinheimer und J. M. Lisy. Hydrogen bonding in metal ion solvation: vibrational spectroscopy of $\text{Cs}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-6}$ in the 2.8 μm region. *Int. J. Mass Spectrosc.*, 159:197–208, 1996.
- [148] H. Machinaga, K. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi und H. Sekiya. Infrared photodissociation spectra and solvation structures of $\text{Mg}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 1-4$). *Chem. Phys. Lett.*, 391:85–90, 2004.
- [149] A. García-Muruais, E. M. Cabaleiro-Lago, J. M. Hermida-Ramón und M. A. Ríos. The study of $\text{A}(\text{CH}_3\text{OH})_{1-6}$ ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) in the gas phase based on ab initio calculations, analysis of the solvation process. *Chem. Phys.*, 254:109–123, 2000.
- [150] A. Borodin, O. Höfft, U. Kahnert, V. Kempter, Y. Ferro und A. Allouche. Electron solvation by polar molecules: The interaction of Na atoms with solid methanol films studied with MIES and density functional theory calculations. *J. Chem. Phys.*, 120(18):8692–8697, 2004.
- [151] R. M. Forck, J. M. Dieterich, C. C. Pradzynski, A. L. Huchting, R. A. Mata und T. Zeuch. Structural diversity in sodium doped water trimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:9054–9057, 2012.

- [152] M. J. Frisch et al. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [153] Æ. Frisch, M. J. Frisch und G. W. Trucks. *Gaussian 03, User's Reference*, 2003. Benutzer-Handbuch.
- [154] A. Serrallach, R. Meyer und Hs. H. Günthard. Methanol and Deuterated Species: Infrared Data, Valence Force Field, Rotamers, and Conformation. *J. Mol. Spectrosc.*, 52:94–129, 1974.
- [155] T. W. Zerda, M. Bradley und J. Jonas. Fermi Resonance and Vibrational Lineshapes of the CH₃ Group in Liquid Methanol. *J. Mol. Spectrosc.*, 117(6):566–570, 1985.
- [156] N. I. Hammer, J. R. Roscioli, J. C. Bopp, J. M. Headrick und M. A. Johnson. Vibrational predissociation spectroscopy of the (H₂O)_(6–21)⁻ clusters in the OH stretching region: Evolution of the excess electron-binding signature into the intermediate cluster size regime. *J. Chem. Phys.*, 123:244311, 2005.
- [157] O. Kostko, L. Belau K. R. Wilson und M. Ahmed. Vacuum-Ultraviolet (VUV) Photoionization of Small Methanol and Methanol-Water Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 112(39):9555–9562, 2008.
- [158] C. Steinbach, M. Farnik, I. Ettischer, J. Siebers und U. Buck. Isomeric transitions in size-selected methanol hexamers probed by OH-stretch spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2752–2758, 2006.
- [159] C. C. Pradzynski. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, vorauss. 2017.
- [160] C. Steinbach, P. Andersson, J. K. Kazimirski, U. Buck, V. Buch und T. A. Beu. Infrared predissociation spectroscopy of large water clusters: A unique probe of cluster surfaces. *J. Phys. Chem. A*, 108(29):6165–6174, 2004.
- [161] J. M. Dieterich und B. Hartke. Ogolem: Global cluster structure optimisation for arbitrary mixtures of flexible molecules. a multiscaling, object-oriented approach. *Mol. Phys.*, 108(3-4):279–291, 2010.

-
- [162] R. Ludwig. Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit. *Angew. Chem.*, 113(10):1856–1876, 2001.
- [163] F. Huisken, M. Kaloudis und A. Kulcke. Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters. *J. Chem. Phys.*, 104(1):17–25, 1996.
- [164] C. Steinbach, P. Andersson, M. Melzer, J. K. Kazimirski, U. Buck und V. Buch. Detection of the book isomer from the OH-stretch spectroscopy of size selected water hexamers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6:3320–3324, 2004.
- [165] P. Ayotte, C. G. Bailey, J. Kim und M. A. Johnson. Vibrational predissociation spectroscopy of the $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_n$ $n \geq 6$, clusters. *J. Chem. Phys.*, 108(2):444–449, 1998.
- [166] J. R. Roscioli, N. I. Hammer, M. A. Johnson, K. Diri und K. D. Jordan. Exploring the correlation between network structure and electron binding energy in the $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ cluster through isomer-photoselected vibrational predissociation spectroscopy and ab initio calculations: Addressing complexity beyond types i-iii. *J. Chem. Phys.*, 128(10):104314, 2008.
- [167] A. Kammrath, J. R. R. Verlet, G. B. Griffin und D. M. Neumark. Photoelectron spectroscopy of large $(\text{water})_n^-$ ($n = 50$ – 200) clusters at 4.7 eV. *J. Chem. Phys.*, 125(7):076101, 2006.
- [168] G. B. Griffin, R. M. Young, O. T. Ehrler und D. M. Neumark. Electronic relaxation dynamics in large anionic water clusters: $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ and $(\text{D}_2\text{O})_n^-$ ($n = 25$ – 200). *J. Chem. Phys.*, 131(19):194302, 2009.
- [169] R. M. Young, M. A. Yandell, S. B. King und D. M. Neumark. Thermal effects on energetics and dynamics in water cluster anions $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. *J. Chem. Phys.*, 136(9):094304, 2012.
- [170] L. D. Jacobson und J. M. Herbert. Theoretical characterization of four distinct isomer types in hydrated-electron clusters, and proposed assignments for photoelectron spectra of water cluster anions. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(49):19889–19899, 2011.

- [171] P. Ayotte, G. H. Weddle, J. Kim und M. A. Johnson. Mass-selected "matrix isolation" infrared spectroscopy of the $\text{I}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ complex: making and breaking the inter-water hydrogen-bond. *Chem. Phys.*, 239:485–491, 1998.
- [172] P. Ayotte, G. H. Weddle und M. A. Johnson. An infrared study of the competition between hydrogen-bond networking and ionic solvation: Halide-dependent distortions of the water trimer in the $\text{X}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) systems. *J. Chem. Phys.*, 110(15):7129–7132, 1999.
- [173] P. Ayotte, C. G. Bailey, G. H. Weddle und M. A. Johnson. Vibrational Spectroscopy of Small $\text{Br}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ and $\text{I}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ Clusters: Infrared Characterization of the Ionic Hydrogen Bond. *J. Phys. Chem. A*, 102(18):3067–3071, 1998.
- [174] M. F. Bush, R. J. Saykally und E. R. Williams. Evidence for Water Rings in the Hexahydrated Sulfate Dianion from IR Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(8):2220–2221, 2007.
- [175] J. Ceponkus, P. Uvdal und B. Nelander. Water Tetramer, Pentamer, and Hexamer in Inert Matrices. *J. Phys. Chem. A*, 2012. DOI:10.1021/jp301521b.
- [176] W. H. Robertson und M. A. Johnson. Molecular aspects of halide ion hydration: The cluster approach. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54(1):173–213, 2003.
- [177] H. K. Gerardi, A. F. DeBlase, X. Su, K. D. Jordan, A. B. McCoy und M. A. Johnson. Unraveling the Anomalous Solvatochromic Response of the Formate Ion Vibrational Spectrum: An Infrared, Ar-Tagging Study of the HCO_2^- , DCO_2^- , and $\text{HCO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2(19):2437–2441, 2011.
- [178] T. N. Wassermann, P. Zielke, J. J. Lee, C. Cézard und M. A. Suhm. Structural Preferences, Argon Nanocoating, and Dimerization of *n*-Alkanols as Revealed by OH Stretching Spectroscopy in Supersonic Jets. *J. Phys. Chem. A*, 111(31):7437–7448, 2007.

- [179] J. J. Lee, S. Höfner, W. Klopper, T. N. Wassermann und M. A. Suhm. Origin of the Argon Nanocoating Shift in the OH Stretching Fundamental of *n*-Propanol: A Combined Experimental and Quantum Chemical Study. *J. Phys. Chem. C*, 113(25):10929–10938, 2009.
- [180] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe und N. Mikami. Size-selected vibrational spectra of phenol-(H₂O)_{*n*} (*n*=1–4) clusters observed by IR–UV double resonance and stimulated Raman-UV double resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 105(2):408–419, 1996.
- [181] V. Buch, S. Bauerecker, J. P. Devlin, U. Buck und J. K. Kazimirski. Solid water clusters in the size range of tens–thousands of H₂O: a combined computational/spectroscopic outlook. *J. Chem. Phys.*, 23(3):375–433, 2004.
- [182] M. Nedić, T. N. Wassermann, Z. Xue, P. Zielke und M. A. Suhm. Raman spectroscopic evidence for the most stable water/ethanol dimer and for negative mixing energy in cold water/ethanol trimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:5953–5956, 2008.
- [183] M. Nedić, T. N. Wassermann, R. Wugt Larsen und M. A. Suhm. A combined Raman- and infrared jet study of mixed methanol-water and ethanol-water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:14050–14063, 2011.
- [184] E. W. Riedel. *Anorganische Chemie, 5. Auflage*. Walter de Gruyter, 2002.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei all den Menschen bedanken, die mich bei der Vollendung meiner Promotion unterstützt und diese damit erst ermöglicht haben. Ich danke Dr. Thomas Zeuch für seine wirklich sehr gute Betreuung, viele interessante Diskussionen und seinen oft mitreißenden Enthusiasmus. Herrn Prof. Dr. Martin A. Suhm danke ich für die Übernahme des Koreferates und seine Unterstützung als Experte für Spektroskopie. Herrn Prof. U. Buck danke ich dafür, dass er sich noch immer um sein Experiment kümmert und mich an seinem Wissens- und Erfahrungsschatz teilhaben ließ. Großer Dank gilt den P11 Mitmaschinisten Christoph C. Pradzynski, Dr. Ingo Dauster, Sabine Wolff, A. Luisa Huchting und Yasmin Schieweck, die mich bei der Arbeit an der „Höllmaschine“ sehr unterstützt haben. Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Jonas Altnöder, Sascha Abraham, Marija Nedić, Christoph C. Pradzynski und Florian Zurheide. Reinhard Bürsing danke ich für die Hilfe bei Wartung und Reparatur des Excimer Lasers, ohne die ich die Herausforderung die Laser-Systeme stets am Laufen zu halten, nicht bewältigt hätte. Für das angenehme und freundschaftliche Arbeitsklima danke ich der gesamten Suhmgruppe. Den Werkstätten in der PC danke ich für die Instandhaltung und Wartung der Geräte. Bei Hard- und Softwareproblemen hatte ich mit Dr. R. Oswald und N. Neisen stets kompetente Ansprechpartner, denen ich hiermit danke. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GRK 782, grant ZE 890-1-1). Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meiner Familie für ihre Unterstützung, nicht nur meiner Promotion sondern des gesamten Studiums, und Marija für die gegenseitige Aufmunterung und Geduld bei der Vollendung dieser Dissertation.