



Andreas Hertwig (Autor)

Ultrakurzzeitdynamik von Exzesselektronen in Alkaliiodidschmelzen und in flüssigem Wasser

Andreas Hertwig

**Ultrakurzzeitdynamik von
Exzesselektronen in
Alkaliiodidschmelzen und in
flüssigem Wasser**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3624>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

2 Einleitung

2.1 Exzesselektronen in Flüssigkeiten

Der flüssige Aggregatzustand der Materie ist für die wichtigsten chemischen Vorgänge von zentraler Bedeutung. Alles Leben ist auf flüssiges Wasser angewiesen. Die meisten chemischen Reaktionen in Laboratorien und der Industrie werden in Lösungsmitteln durchgeführt. Trotz dieser enormen Bedeutung gelingt die mikroskopische Beschreibung der Dynamik chemischer Prozesse in flüssiger Phase heute noch immer nur sehr ungenau.

Die Wechselwirkungen gelöster Teilchen mit ihrer Umgebung sind schwierig quantitativ zu erfassen, da die Struktur der Umgebung nicht genau bekannt ist. Dies macht den flüssigen Zustand theoretisch schwer beschreibbar [1].

Die Wechselwirkungen in Flüssigkeiten haben Reichweiten von 10^{-9} bis 10^{-12} m und rufen durch die Wärmebewegung Fluktuationen im Bereich von Pikosekunden bis Femtosekunden hervor. Innerhalb dieser Zeitskala spielen sich verschiedene mikroskopische Prozesse ab, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind [2].

Ein zentraler Prozess in der Flüssigkeit ist die Solvatation. Dieser Begriff steht für die Ausbildung der für ein gelöstes Teilchen charakteristischen Solvensumgebung. Die Art der gelösten Teilchen und der Umgebung (Mole-

Tabelle 2.1: Zeitskalen

Vorgang	Zeitbereich (s)
schnelle chemische Reaktionen	$\sim 10^{-13}$
Kernbewegungen (z. B. Molekülschwingungen und -rotationen, Libration)	$10^{-12} - 10^{-14}$
elektronische Relaxation	$10^{-3} - 10^{-14}$
elektronische Phasenrelaxation	$10^{-14} - 10^{-15}$
Stöße in Flüssigkeiten	$10^{-13} - 10^{-14}$
Photoionisation / Photodissoziation	$10^{-12} - 10^{-14}$

küle, Ionen) bestimmen die Stärke der Wechselwirkung. Geladene Teilchen üben starke Polarisationswirkung aus, während Dipol-Dipol-Wechselwirkungen schwächer sind (s. Abschnitt 4.2).

Die Solvatation tritt bei fast allen chemischen Prozessen in Lösung auf, wenn neue Teilchen gebildet oder vorhandene verbraucht werden oder wenn Teilchen aus Oberflächen austreten und von einer Flüssigkeit aufgenommen werden.

Bei der Solvatation findet eine Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle statt. Dieser Vorgang bedingt Kernbewegungen der Moleküle (Rotation, Libration), welche im ps- und fs-Zeitbereich ablaufen (s. Tabelle 2.1). Die Solvatation ist daher ein Phänomen, das mit hoher Zeitauflösung untersucht werden sollte.

Zeitaufgelöste Experimente auf den oben erwähnten Zeitskalen sind heute mit optischer Spektroskopie möglich. Die Solvatationsdynamik wurde oft mit Farbstoffmolekülen untersucht [3], da diese im Bereich verfügbarer Laserwellenlängen eine starke Absorption zeigen. Dabei werden die Auswirkungen der Solvathülle auf die elektronische Relaxation untersucht.

Ein Modellsystem von grundlegendem Interesse für die Solvatation sind die in Flüssigkeiten solvatisierten Elektronen. Diese sind eine spezielle Form der so genannten Exzesselektronen. Exzesselektronen treten in verschiedenen Systemen auf. Farbzentren in Festkörpern [4] können Elektronen auf Anionenfehlstellen sein. Sie werden oft mit einem masselosen Halogenid verglichen. Exzesselektronen spielen eine zentrale Rolle bei Metall-Nichtmetallübergängen in Festkörpern – vor allem in Halbleitern – und Flüssigkeiten [5]. Elektronen können auch in flüssiger oder fester Phase Koordinationsverbindungen eingehen, ein Beispiel dafür sind die Elektride [6].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der ultraschnellen Relaxationsdynamik zweier Exzesselektronensysteme in flüssiger Phase. Als Vertreter der ionischen Flüssigkeiten wurden die Exzesselektronen in flüssigem NaI und CsI untersucht, als Beispiel für Exzesselektronen in polaren Medien das hydratisierte Elektron. Die Arbeitstechnik war dabei die Kurzzeitspektroskopie im Piko- und Femtosekundenbereich.

Zu Elektronen in Salzschnmelzen existieren einige Untersuchungen zur Mobilität [7] und zur optischen Spektroskopie [8]. Das Absorptionsspektrum ist für beide Systeme, NaI und CsI, gut untersucht. Die Exzesselektronen wurden bei diesen früheren Experimenten durch Dotierung eines flüssigen Salzsystems mit Metall erzeugt. Im Gegensatz dazu wurden in der vorliegenden Arbeit Exzesselektronen durch Anregung mit einem ultrakurzen UV-Puls erzeugt. Experimente dieser Art sind bisher noch sehr selten durchgeführt worden [9]. Ziel ist dabei, die Ausbildung der für das lokalisierte Exzesselektron charak-

teristischen optischen Absorption zu beobachten und so die Lokalisierung des Exzesselektrons verfolgen zu können.

Elektronen in polaren Flüssigkeiten – in Form der blau gefärbten Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen – sind schon sehr lange bekannt [10, 11]. Die erste systematische Arbeit über dieses Phänomen wurde im Jahr 1865 durch Weyl vorgestellt [12]. Es dauerte jedoch einige Zeit, bis zum ersten Mal solvatisierte Elektronen als Ursache dieses Phänomens vermutet wurden [13, 14].

Trotz der vielen spektroskopischen und theoretischen Arbeiten auf diesem Gebiet [15–23] (siehe auch die in [24] zusammengefassten früheren Arbeiten) ist es bisher noch nicht gelungen, die spektroskopischen Befunde (s. Abschnitt 5.2) genau zu erklären und mit einem mikroskopischen Modell zu verknüpfen.

Zu den Gemeinsamkeiten der lokalisierten Exzesselektronen in polaren und ionischen Flüssigkeiten gehört die Elektronenpaarbildung (diamagnetische Exzesselektronen, Bipolaronen) [21, 25], sowie die Existenz eines Metall-Nichtmetall-Übergangs, der sowohl in Salzschnmelzen als auch im Alkalimetall-Ammoniak-System beobachtet wird [5]. Es ist jedoch anzumerken, dass weder die Elektronenpaarbildung noch das metallische Zustandsgebiet bisher in Wasser beobachtet wurde.

Ein wichtiger Unterschied besteht im spektralen Verhalten der beiden Systeme, vor allem im Einfluss der Temperatur auf das Spektrum. Dieser ist bei solvatisierten Elektronen in polaren Flüssigkeiten wesentlich größer als in den Salzschnmelzen.

Die bisherige Beschreibung der Exzesselektronen zeigt, dass diese offensichtlich in ionischen Systemen in einer anderen Umgebung lokalisiert werden als in der polaren Flüssigkeit. In der ionischen Flüssigkeit ist die Analogie zum Farbzentrum in Festkörpern wesentlich besser geeignet, die spektroskopischen Eigenschaften der lokalisierten Exzesselektronenspezies zu beschreiben. Daraus ergibt sich die interessante Frage, ob dieser Unterschied sich in einer unterschiedlichen Solvationsdynamik äußert. Die zeitaufgelöste optische Absorptionsspektroskopie kann hier hilfreiche Aussagen machen.

2.2 Optische Absorptionsspektroskopie: stationär und zeitaufgelöst

Zeitaufösungen im ps- und fs-Bereich können relativ einfach mit Lichtpulsen im optischen Wellenlängenbereich erreicht werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Kurzpulsexperimente (266 - 1530 nm) sind daher der optischen Ab-

sorptionsspektroskopie zuzuordnen. Licht dieser Wellenlängen induziert im untersuchten System Übergänge zwischen den elektronischen Anregungszuständen. Eine Strukturinformation lässt sich aus dieser Information nur indirekt gewinnen. Für zeitaufgelöste Messungen und Dynamik ist die optische Spektroskopie trotzdem wegen des einfachen Aufbaus der Messapparaturen und der sehr hohen möglichen Zeitauflösung eine wichtige Methode.

2.2.1 Stationäre Absorptionsspektroskopie

Der zentrale Zusammenhang für die quantitative Auswertung in der Spektroskopie ist das Lambert-Beersche Gesetz,

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon(E)cd \equiv \text{OD} \quad (2.1)$$

Die Abkürzung OD steht für «Optische Dichte». Dabei sind I_0 und I die Lichtintensitäten vor und nach dem Durchtritt durch die Probe, d die Dicke der Probe und c die Konzentration (hier in mol/dm^3) der absorbierenden Teilchen. $\epsilon(E)$ ist der von der Photonenenergie abhängige molare dekadische Absorptionskoeffizient. Er ist proportional dem Quadrat des Übergangsdipolmoments [26].

Ein elektronisches Anregungsspektrum liefert zunächst die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und den elektronisch angeregten Zuständen und damit das Energieeigenwertspektrum des elektronischen Systems. Welche Übergänge dabei spektroskopisch sichtbar sind, bestimmt das Übergangsdipolmoment.

Das elektronische Anregungsspektrum enthält jedoch keine direkte Strukturinformation über das untersuchte System. Deshalb wird zunächst ein Modell entwickelt, dessen elektronisches Eigenwertspektrum berechnet (inklusive angeregter Zustände) und dann mit dem gemessenen Absorptionsspektrum verglichen. Selbst bei Systemen mit bekanntem Potentialverlauf ist die Berechnung elektronisch angeregter Zustände schwierig. Bei Exzesselektronen in ungeordneten Systemen wie Flüssigkeiten ist darüber hinaus das Potential nicht genau bekannt. Daher wird für Exzesselektronen meist ein relativ einfaches Modellpotential angenommen, dessen Eigenzustände sich mit hoher Genauigkeit berechnen lassen. Die einfachsten Modelle orientieren sich an einfachen quantenmechanischen Systemen, wie dem Teilchen im Kasten.

In Flüssigkeiten werden sehr breite Absorptionsbanden beobachtet, die meist keine Feinstruktur aufweisen. Der Grund hierfür sind die schon erwähnten Fluktuationen, deren Frequenzen im Bereich der Anregungsfrequenzen der elektronischen Spektren liegen. Dennoch lassen sich mit Hilfe der Momen-

tenanalyse aus der stationären Absorptionsspektroskopie Informationen zum elektronischen Grundzustand gewinnen, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wird.

2.2.2 Transiente Absorption und Anregungs-Abfrage-Technik

Das Forschungsgebiet der ultrahoch zeitaufgelösten Spektroskopie hat im letzten Jahrzehnt enorm von den technischen Neuerungen profitiert. Als richtungweisend kann die Entdeckung des selbständig modengekoppelten Titan-Saphir-Femtosekundenlasers [27] betrachtet werden. Dadurch wurde der Bau von sehr einfachen Ultrakurzzeitsystemen möglich. Diese Lasersysteme in Kombination mit Verstärkertechnik und Frequenzkonversion bieten eine ideale Lichtquelle für zeitaufgelöste Studien. Die Entwicklung des Festkörper-Femtosekundenlasers führte zu immer kürzeren Pulsdauern, höheren Energiedichten und zur Durchstimbarkeit über weite Frequenzbereiche.

Die Spektroskopie mit Femtosekundenlasern bedient sich vor allem zweier verschiedener Ansätze, der zeitaufgelösten Absorptionsspektroskopie (Messung eines zeitaufgelösten optischen Absorptionsspektrums) und der nichtlinearen Spektroskopie.

Formal lassen sich manche der in Tabelle 2.1 auf Seite 3 zusammengefassten Vorgänge als dynamischer Übergang zwischen verschiedenen Zuständen auffassen, zum Beispiel zwischen Ausgangsstoffen und Produkten einer Reaktion oder zwischen angeregten («heißen») und relaxierten («kalten») Teilchen. Wenn sich diese Veränderungen durch ein unterschiedliches optisches Spektrum ausdrücken, lässt sich der Vorgang direkt durch zeitaufgelöste Spektroskopie beobachten. Die Messgröße ist dabei die transiente Absorption (s. u.).

Der zweite Ansatz besteht in der nichtlinearen und mehrdimensionalen optischen Spektroskopie, dem optischen Analogon zur multidimensionalen Spinresonanzspektroskopie [28]. Ein wichtiges Experiment in der nichtlinearen Spektroskopie ist das Vierwellenmischen (z. B. in Form des Photon-Echos), das einen Zugang zur Suszeptibilität dritter Ordnung ermöglicht. Mit Hilfe von vereinfachten Modellrechnungen liefert diese Messung zum Beispiel Informationen über die homogenen und inhomogenen Beiträge zur Breite einer Absorptionsbande. Diese Methoden werden durch die hohen Leistungsdichten der Kurzpuls laser besser zugänglich.

Die Untersuchung einer Spezies mit ultraschneller optischer Spektroskopie setzt voraus, dass das stationäre Absorptionsspektrum genau bekannt ist. Es ist für die Interpretation immer wichtig, das Verhalten des Absorptionsspektrums, seine Abhängigkeit von Eigenschaften des Lösungsmittels, vor allem von der Temperatur, in die Interpretation einzubeziehen.