

**Solvatisierte Elektronen zum Abtasten
der elektronischen Struktur von
flüssigem Ammoniak**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Tim Georg Vogler

aus

Ludwigsburg

Bonn, 2018

Dieser Forschungsbericht wurde als Dissertation von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn angenommen und
ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Vöhringer
2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der Promotion: 05.12.2018

Erscheinungsjahr: 2019

Kurzdarstellung

Die Photolyse von reinem flüssigen Ammoniak mit ultraviolettem (UV) Laserlicht erzeugt solvatisierte Elektronen. Ist ein Elektron innerhalb einer Flüssigkeit an kein Atom gebunden, aber dennoch vom Solvens eingebettet, bezeichnet man es als gelöstes bzw. solvatisiertes Elektron. Zudem lässt es sich als die einfachste Form eines geladenen und radikalischen Teilchens auffassen: Es ist hochreaktiv und extrem kurzlebig, wobei Lebensdauern photolytisch erzeugter gelöster Elektronen von wenigen Pikosekunden berichtet wurden. Zur Beobachtung solvatisierter Elektronen in der Flüssigkeit auf solch kurzen Zeitskalen bedient man sich der Methodik der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie (englisch: *pump-probe spectroscopy*).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein entsprechendes Spektrometer mit durchstimmbarer UV-Anregung und Infrarot-Abfrage aufgebaut, das eine Zeitauflösung von etwa hundert Femtosekunden besitzt. Die durchstimmbare UV-Anregung ermöglichte dabei die photolytische Erzeugung gelöster Elektronen durch Zwei-Photonen-Anregung in reinem Ammoniak bei einer Vielzahl von Anregungswellenlängen und entsprechenden Anregungsenergien. Durch eine Erhöhung der Anregungsenergie kann der Anteil langlebiger solvatisierter Elektronen vergrößert werden. Die Bestimmung des Anteils langlebiger gelöster Elektronen in Abhängigkeit der Anregungsenergie kommt dabei einem Abtasten der elektronischen Struktur des Solvens gleich, da bei der Photolyse ein konstanter Teil der Anregungsenergie zur Erzeugung solvatisierter Elektronen verbraucht wird. Dieser entspricht der optischen Bandlücke der Flüssigkeit und ist durch das Abtasten experimentell zugänglich. Obendrein liefern so gewonnene Messdaten ein energetisches Abbild der Leitungsbandkante des Lösungsmittels, im vorliegenden Fall von reinem Ammoniak.

Solvatisierte Elektronen dienen somit als spektroskopische Sonden zur Untersuchung des Lösungsmittels. Die Besonderheit dieser Methode ist, dass die Sonden zum Abtasten der elektronischen Struktur der Flüssigkeit in ihr selbst erzeugt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Verfahren erstmals auf ein verflüssigtes Gas, Ammoniak, angewendet. Somit war es möglich, die optische Bandlücke von reinem flüssigen Ammoniak bei 270 K und 300 bar zu mindestens 6.83 eV zu bestimmen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Ammoniak	6
2.1.1	Spektroskopie an Ammoniak	8
2.1.2	Ammoniak als amorpher Halbleiter	13
2.2	Solvatisierte Elektronen	15
2.2.1	Spektroskopische Eigenschaften	16
2.2.2	Möglichkeiten ihrer Erzeugung	21
2.2.3	Photolytische Erzeugung gelöster Elektronen im Bild des amorphen Halbleiters	30
2.2.4	Rekombination des solvatisierten Elektrons	33
3	Methoden	37
3.1	Stationäre Spektroskopie	37
3.2	Zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie	39
3.2.1	Bestimmung der Strahldurchmesser	44
3.2.2	Mittenwellenlängen der Anregungs- und Abfragepulse	47
3.2.3	Experimentelle Zeitauflösung	48
3.2.4	Hochdruckzelle	48
3.3	Monte Carlo-Simulationen	49
3.3.1	Anfängliche räumliche Anordnung	50
3.3.2	Bewegung der Reaktionsfragmente	53

3.3.3	Prüfung auf Rekombinationsereignisse	55
3.4	Modell zur Kurvenanpassung basierend auf Debye-Smoluchowski-Gleichung	57
4	Experimentelle Ergebnisse	61
4.1	Stationäre Spektroskopie	61
4.1.1	Einordnung in literaturbekannte Messungen	67
4.2	Zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie	68
4.2.1	Intensitätsabhängige Messungen	71
4.2.2	Abbild der Leitungsbandkante von flüssigem Ammoniak	75
5	Vergleich experimenteller Daten mit den Simulationen	79
5.1	Vergleich mit Monte Carlo-Simulationen	79
5.2	Vergleich mit Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung	86
6	Diskussion	91
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literatur	105
A	Anhang	117
A.1	Faltungintegral zur experiment. Zeitauflösung	117
A.2	Bestimmung der Schichtdicke in der Hochdruckzelle	118
A.2.1	Schichtdicke für zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie	118
A.2.2	Schichtdicke für stationäre Spektroskopie	119
A.3	Ergebnisse der Anpassungen	120
A.4	Weitere Messdaten	121
	Abbildungsverzeichnis	123
	Tabellenverzeichnis	127
	Danksagung	129

Einleitung

Assoziierte Flüssigkeiten wie Wasser sind auf unserer Erde weit verbreitet. Wasser bildet dabei die Grundlage des irdischen Lebens [1]. Die Untersuchung seiner chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften ist daher von zentralem Interesse. Neben Wasser ist auch Ammoniak, das im flüssigen Zustand ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen eingeht [2–4], ein wichtiger Untersuchungsgegenstand.

Zudem ist bekannt, dass chemische Reaktionen mit der Verteilung von Ladung, der Neuordnung von Atomen sowie dem Brechen und Knüpfen von Bindungen einhergehen. Dazu zählen insbesondere lichtinduzierte chemische Prozesse in Flüssigkeiten, wie z.B. die Ionisierung nach Wechselwirkung mit ultravioletter (UV) Strahlung. Als Forschungsbeispiel gilt hier die Entstehung von DNA-Schäden durch Strahlungseinwirkung [5–7]. Dabei sind solvatisierte Elektronen an den Primärprozessen von Strahlungsschäden in biologischem Gewebe beteiligt [5–7]. Ein Elektron, das an kein Atom oder Molekül einer Flüssigkeit gebunden ist, aber dennoch vom Solvens gelöst, d.h. in es eingebettet ist, bezeichnet man als solvatisiertes bzw. gelöstes Elektron.

Die Entdeckung solvatisierter Elektronen liegt bereits mehr als 200 Jahre zurück. Die faszinierende bläuliche Farbgebung, hervorgerufen durch gelöste Elektronen in Ammoniak, ist Sir Humphry Davis 1807 möglicherweise sofort aufgefallen [8]. Danach vergingen

aber etwa 60 Jahre, bis solvatisierte Elektronen von Weyl bei der Untersuchung von Metallammonium-Verbindungen wiederentdeckt wurden [9]. Obwohl die Entdeckung gelöster Elektronen zuerst in Ammoniak gelang, fanden sie im Lösungsmittel Wasser bisher die größte Beachtung, was vermutlich an der technisch einfacheren Zugänglichkeit liegt. In diesem Fall wird auch von hydratisierten Elektronen e_{aq}^- gesprochen [10–12]. Zahlreiche erfolgreiche Experimente mittels Pulsradiolyse, bei der auch ionisierende Strahlung benutzt wird, sind zur Erzeugung gelöster Elektronen in Wasser unternommen worden [10, 11, 13, 14]. Vor allem die korrosiven Auswirkungen von gelösten Elektronen nach ihrer Entstehung in Kernkraftreaktoren begründeten das Interesse dieser Studien [15–19]. Ein zentrales Resultat war dabei die kurze Lebensdauer, einhergehend mit der hohen Reaktivität hydratisierter Elektronen. Bereits um 1970 wurden hierzu Lebenszeiten von wenigen Pikosekunden gemessen [14, 20, 21].

Die Erzeugung gelöster Elektronen in Wasser nach der Anregung mit Licht einer Quecksilberlampe (184.6 nm) gelang 1966 Sokolov *et al.* sowie 1968 Getoff [22, 23]. Kurze Zeit später zeigten Boyle *et al.* erstmals das Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in Wasser nach optischer Anregung [24]. Weitere fast zwanzig Jahre danach berichteten Nikogosyan *et al.* erstmals über die photolytische Erzeugung hydratisierter Elektronen mittels Laserstrahlung [25]. Hierzu nutzten sie die Zwei-Photonen-Absorption von Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 266 nm in Wasser. Die entstandenen gelösten Elektronen konnten sie wiederum zeitlich nachverfolgen. Ultraschnelle Untersuchungsmethoden, basierend auf gepulsten Lasern [26–28], konnten die zeitliche Auflösung zur Beobachtung des Verhaltens hydratisierter Elektronen auf wenige hundert Femtosekunden verkürzen [29–31]. Dazu zählen auch Arbeiten, die am Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie in Bonn durchgeführt wurden. Deren Schwerpunkt bildete die geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in flüssigen bis überkritischen Wasser [32–35]. Entsprechend ist ein gutes Bild der Annihilation und der damit verbundenen Reaktivität hydratisierter Elektronen in der Literatur bekannt.

Wie bereits angedeutet, sind Studien zur Erzeugung und Rekombination von solvatisierten Elektronen in flüssigem Ammoniak aber rar. Besonders hervorzuheben sind hier ebenfalls in Bonn durchgeführte Arbeiten zur Untersuchung chemisch erzeugter gelöster Elektronen in Ammoniak auf ultrakurzen Zeitskalen [36, 37] sowie die erste photolytische Erzeugung solvatisierter Elektronen in reinem flüssigen bis überkriti-

schen Ammoniak [38–41]. P. Vöhringer fasste die bisherigen Untersuchungen zur ultraschnellen Dynamik gelöster Elektronen in Ammoniak in einem Übersichtsartikel zusammen [42].

Das solvatisierte Elektron stellt die einfachste Art eines gelösten Teilchens dar, da es lediglich elektronische Freiheitsgrade besitzt. Zudem ist es auch die schlichteste Form eines Spinzentrums in kondensierter Phase. Es eignet sich daher hervorragend als grundlegendes Modellsystem für quantenchemische Betrachtungen. So wurden neben den zahlreichen experimentellen Studien [10–12, 29–31, 33, 36, 37, 39–47] auch intensiv theoretische Untersuchungen an gelösten Elektronen vorgenommen [48–57]. Ein zentraler Aspekt der theoretischen Betrachtungen ist das Bindungsmotiv solvatisierter Elektronen: Dabei gibt es zwei konkurrierende Modelle, die kurz als Cavity- [43] bzw. Cluster-Modell [58] bezeichnet werden. Ihnen liegt jeweils ein lokalisiertes bzw. delokalisiertes Lösungsverhalten zu Grunde. Dies wird bereits seit vielen Jahren kontrovers diskutiert, wobei anzumerken ist, dass diese Diskussion noch nicht abgeschlossen ist [59–62] und in dieser Arbeit nicht weiter vertieft wird. Neben dem Bindungsmotiv liegt auch die Annihilation gelöster Elektronen im Fokus der theoretischen Betrachtungen. Goulet und Jay-Gerin untersuchten die Rekombination hydratisierter Elektronen sowohl auf der Basis von analytischen sowie numerischen Modellen zur Diffusion [63]. Das Temperaturverhalten der Rekombination gelöster Elektronen in Wasser war [33–35], ebenso wie die Abhängigkeit der Annihilation solvatisierter Elektronen in Ammoniak von der Temperatur [39–41], bereits Gegenstand von Untersuchungen der Arbeitsgruppe Vöhringer.

Die vorgenannten Arbeiten sind zudem Beispiele dafür, dass gelöste Elektronen sensitiv für die Eigenschaften und thermodynamischen Bedingungen des Lösungsmittels sind. So ergab sich daraus, dass es möglich sein muss, solvatisierte Elektronen als Sonde in der Flüssigkeit zu nutzen, um die elektronische Struktur der Flüssigkeit abzutasten. Für Wasser wurde dies bereits von Crowell und Bartels sowie Elles *et al.* gezeigt [64, 65]. Ziel dieser Arbeit ist die erstmalige Bestimmung der Leitungsbandkante eines verflüssigten Gases, Ammoniak, mit dem vorgenannten Prinzip. Dadurch wird ein neues Feld in der Betrachtung der elektronischen Struktur verflüssigter Gase eröffnet. Dazu werden gelöste Elektronen in Ammoniak als spektroskopische Sonden im Lösungsmittel selbst erzeugt und zur Untersuchung seiner elektronischen Struktur verwendet. Die

Methode der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Spektroskopie wird zur Bestimmung der Rekombinationsdynamik solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak genutzt. Ferner wird das reine Lösungsmittel noch durch stationäre UV- und Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) experimentell betrachtet.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wird zunächst ein Überblick über bereits bekannte Eigenschaften von Ammoniak gegeben. Hierzu gehört v.a. eine Zusammenfassung physikalischer Eigenschaften, die Darstellung bereits vorhandener Ergebnisse der Spektroskopie an gasförmigem und festem Ammoniak sowie die Beschreibung Ammoniaks als amorphen Halbleiter. Der zweite Teil des theoretischen Hintergrunds beleuchtet solvatisierte Elektronen im Allgemeinen, einschließlich verschiedener Methoden ihrer Erzeugung, ihre spektroskopischen Eigenschaften, ihre Entstehung im Bild des amorphen Halbleiters und ihrer Annihilation.

Im folgenden Kapitel sollen dann die verwendeten Methoden aufgezeigt werden. Dazu zählen stationäre Spektroskopie, die zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie, einschließlich des verwendeten experimentellen Aufbaus, sowie die Präparation der Messzelle inkl. des Hochdruckstands. Zudem erhalten die Erläuterungen der numerischen Methoden und des analytischen Modells zur Simulation der Rekombinationsdynamik in diesem Abschnitt Einzug. Gefolgt werden die eingeführten Vorgehensweisen von der Beschreibung experimenteller und numerischer Ergebnisse, die daraufhin in das Gesamtbild eingeordnet werden. Abschließend wird ein Ausblick auf mögliche folgende Forschungsarbeiten gegeben.

Theoretischer Hintergrund

Dieses Kapitel dient der Darstellung aller Grundlagen, die notwendig sind um die Bestimmung der Leitungsbandkante von reinem flüssigen Ammoniak mittels zeitaufgelöster Spektroskopie an solvatisierten Elektronen zu verstehen. Dazu gehört zunächst eine Aufstellung der physikalischen Eigenschaften des Solvens an sich, einschließlich des bereits bekannten Wissens aus Untersuchungen seiner elektronischen Struktur in gasförmiger sowie fester Phase. Die Beschreibung flüssigen Ammoniaks als amorphen Halbleiter stellt die Verknüpfung zu solvatisierten Elektronen dar. Diese können im Bild des amorphen Halbleiters als Defektzustände beschrieben werden. Zudem erfolgt eine Aufführung der verschiedenen Wege der Erzeugung gelöster Elektronen. Um die Möglichkeit der Detektion solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak zu verdeutlichen, werden ihre spektroskopischen Eigenschaften beschrieben. Abschließend erfolgt eine Schilderung der photolytischen Erzeugung gelöster Elektronen sowie die Erläuterung möglicher Rekombinationen.

2.1 Ammoniak

Ammoniak ist die chemische Verbindung von drei Wasserstoffatomen mit einem Stickstoffatom, entsprechend ergibt sich die Summenformel NH_3 . Bei Raumtemperatur und 1.013 bar ist Ammoniak gasförmig, farblos und stechend riechend. Es lässt sich unter Erhöhung des Drucks oder Verringerung der Temperatur verflüssigen. Der Sättigungsdampfdruck liegt bei 8.5 bar für eine Temperatur von 293 K [66]. Als weitere physikalische Eigenschaften seien noch der Tripelpunkt (0.06 bar, 195.48 K), der kritische Punkt (113.04 bar, 405.40 K, zugehörige Dichte $\rho = 0.235 \text{ g cm}^{-3}$), der Schmelzpunkt (195.41 K bei 1 bar) sowie der Siedepunkt bei 239.75 K und 1 bar genannt [67]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Photolyse von reinem Ammoniak bei 300 bar und 270 K ($\rho = 0.662 \text{ g cm}^{-3}$), also ausschließlich in der flüssigen Phase, durchgeführt.

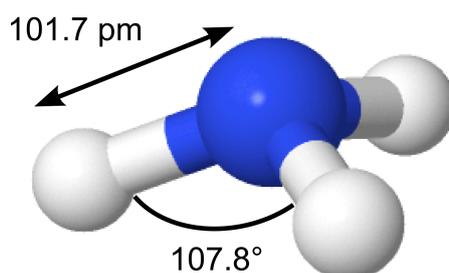


Abbildung 2.1: Molekülgeometrie von Ammoniak. Das Stickstoffatom ist als blaue, die drei Wasserstoffatome hingegen als weiße Kugel(n) dargestellt [68].

Die Molekülgeometrie von Ammoniak ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Dabei lässt sich ein N–H-Bindungsabstand von 101.7 pm und ein Bindungswinkel zwischen den Wasserstoffatomen von 107.8° finden [69]. Das Molekül besitzt eine Pyramidenform aufgrund eines nichtbindenden, freien Elektronenpaars [70]. Dies ist allerdings ein statisches Bild. Tatsächlich vollzieht das Ammoniakmolekül eine Vibration zwischen folgenden Geometrien: Pyramidenform, Planarform und invertierter Pyramidenform (wie Abbildung 2.1, allerdings auf dem Kopf stehend) [71]. Die zugehörige Inversionsschwingung hat eine Frequenz von 1010 Hz und eine Energiebarriere von 2076 cm^{-1} , daher ist sie

bei Raumtemperatur (entspricht ca. 190 cm^{-1}) nur mittels Tunneleffekt möglich [71].

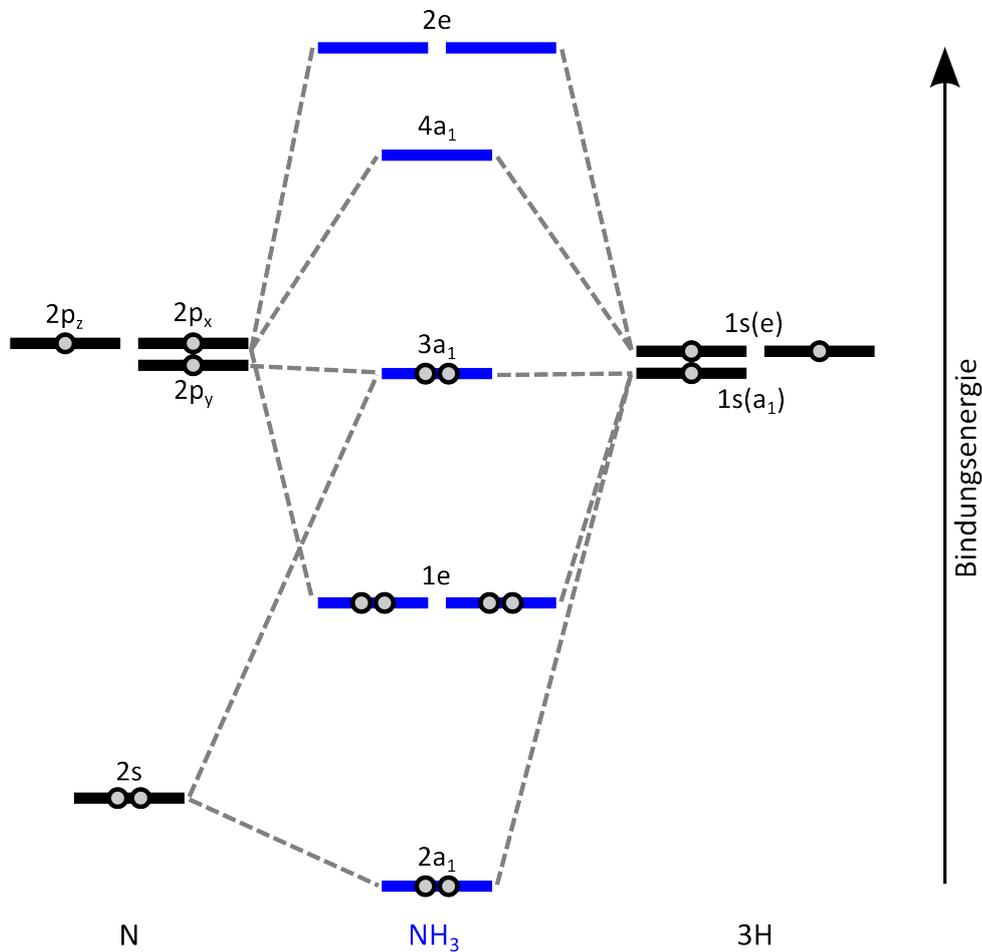


Abbildung 2.2: Diagramm der Molekülorbitale von Ammoniak. Mit grauen Punkten sind elektronisch besetzte Orbitale gekennzeichnet.

Die (invertierte) Pyramidenform besitzt eine C_{3v} -Symmetrie, die zugehörige Elektronenkonfiguration ist dabei $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$, durch die Tunnelinversion wird der elektronische Grundzustand aufgespalten und kann mit \tilde{X}^1A_1' und \tilde{X}^1A_1'' bezeichnet werden. Die Planarform gehört der Punktgruppe D_{3h} an und besitzt die Orbitalkonfiguration $\tilde{X}^1A_2'': (1a_1')^2(2a_1')^2(1e')^4(1a_2'')^2$. Das Valenzorbital mit der niedrigsten Energie ($2a_1$, siehe Abbildung 2.2) hat nahezu den gleichen Charakter wie das $2s$ -Orbital von Stickstoff. Energetisch gesehen liegen unmittelbar darüber die entarteten $1e$ Molekülorbitale (MO), die aus der Überlagerung von zwei $N2p_{x,y}$ Orbitalen mit geeigneten

H1s Orbitalen entstehen, zudem ähnelt ihre Form den Orbitalen einer N–H σ -Bindung. Den energetisch höchsten Abschluss der Valenzorbitale bilden die $3a_1$ MO. Sie können weitestgehend als $N2p_z$ Atomorbitale beschrieben werden, die unter dem Einfluss einer Überlagerung aus $N2s$ und H1s Orbitalen stehen. Darüber hinaus haben sie den Charakter eines freien Elektronenpaares. Eine Elektronenanregung aus dem letztgenannten Valenzorbital in energetisch höher gelegene Orbitale führt zu einer Planarisierung des Ammoniakmoleküls. Dies mündet in einer Reihe von elektronischen Übergängen, die im Spektralbereich der Vakuumultraviolettstrahlung (VUV-Strahlung) liegen. Auf jene elektronischen Übergänge und deren Detektion soll im folgenden Abschnitt weiter eingegangen werden.

2.1.1 Spektroskopie an Ammoniak

Wie zuvor erwähnt, sollen als Basis für die Untersuchung der elektronischen Struktur von flüssigem Ammoniak zunächst bereits vorhandene experimentelle Ergebnisse der elektronischen Eigenschaften von gasförmigem und festem Ammoniak aufgezeigt werden. Zudem bieten sie mangels spektroskopischer Untersuchungen im Bereich elektronischer Absorption von flüssigem Ammoniak bisher den einzigen Anhaltspunkt. Voraussetzung dies als Referenz zu nutzen, ist die Betrachtung der flüssigen Phase als Interpolation zwischen festem und gasförmigem Zustand des Mediums, was durchaus als gegeben gilt [66, 72, 73].

Erste Absorptionsmessungen von gasförmigem Ammoniak $(NH_3)_1$ wurden 1984 von Vaida *et al.* über einen Bereich von 215 nm bis 185 nm durchgeführt [74]. Später erweiterten Edvardsson *et al.* den gemessenen Spektralbereich bis zu Wellenlängen der Röntgenstrahlung (0.1 nm), wobei sie Synchrotronstrahlung zur Untersuchung des Ammoniak-Monomers nutzten [75]. Die Photoabsorption amorphen Ammoniaks wurde erstmals von Lu *et al.* vorgenommen: Dazu kühlten sie reines Ammoniak auf 10 K und nutzten als Strahlungsquelle für ihre Untersuchungen ebenfalls ein Synchrotron [76]. In Abbildung 2.3 sind die Spektren der Photoabsorption für beide Fälle dargestellt. Aus den vorliegenden Daten lassen sich bereits eine Reihe elektronischer Übergänge in den jeweiligen Aggregatzuständen nachvollziehen: Hervorzuheben im VUV-Spektrum amorphen Ammoniaks ist eine breite strukturlose Bande, deren Maximum bei etwa 7.0 eV (177 nm)

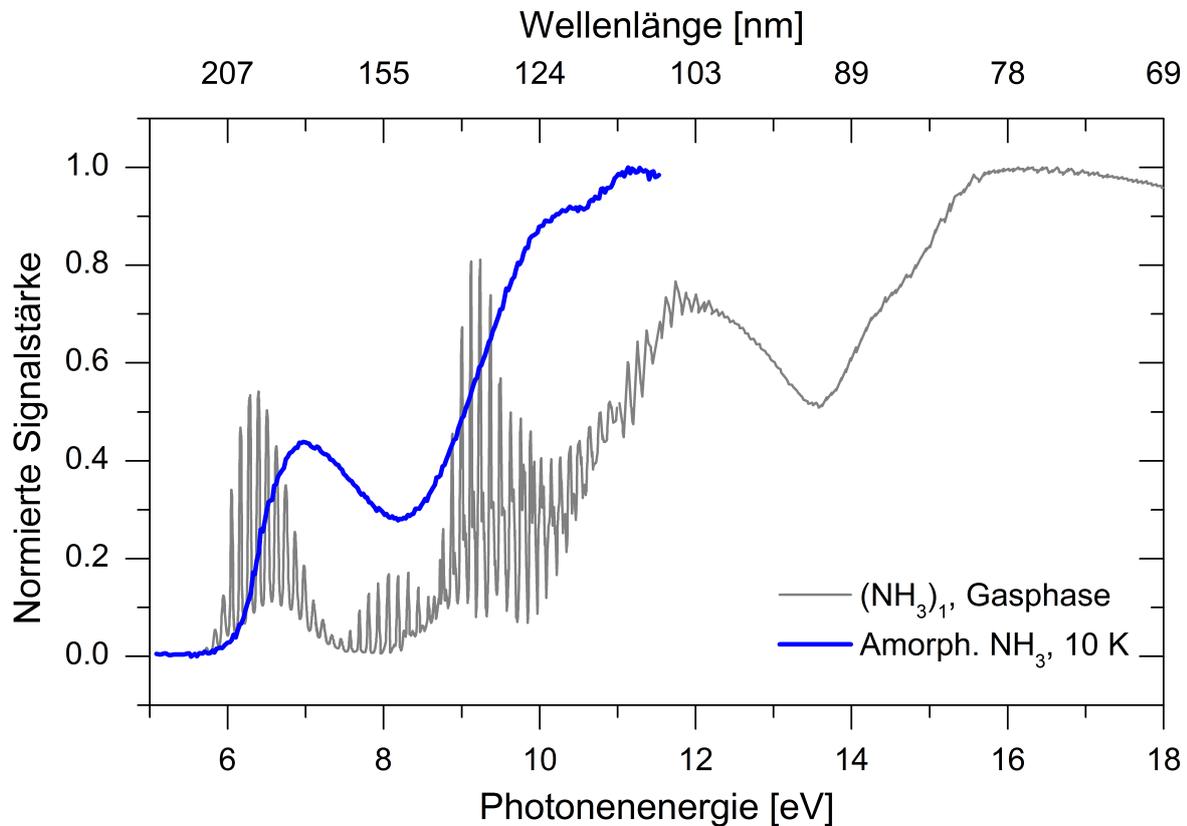


Abbildung 2.3: Photoabsorptionsspektrum von amorphem (blau) und gasförmigem Ammoniak (grau). Die Spektren sind aus den Quellen [74–76] bzw. [42] reproduziert worden.

liegt und die eine Breite von ca. 0.84 eV hat [76]. Sie wird dem $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ -Übergang zugeschrieben [42]. Im Absorptionsspektrum des Monomers ist die Maximumlage der entsprechenden Bande um etwa 0.64 eV rotverschoben. Außerdem ist die Bande für diesen Fall strukturiert und nur in der Gasphase eine typische Schwingungsprogression erkennbar. Eine inhomogene Linienverbreiterung aufgrund struktureller Fluktuationen beim Übergang in den amorphen Festkörper führt zu einem strukturlosen Kontinuum. Die weitere Beschreibung energetisch höher liegender Übergänge soll hier ausbleiben und kann z.B. aus Referenz [42] erhalten werden.

Ergänzt werden diese Informationen noch durch die Photoelektronenspektroskopie, die bisher leider ebenfalls nicht in flüssiger Phase reinen Ammoniaks erfolgte. Erste Photoemissionsspektren kondensierten Ammoniaks berichteten Yu *et al.* (vgl. Abbil-

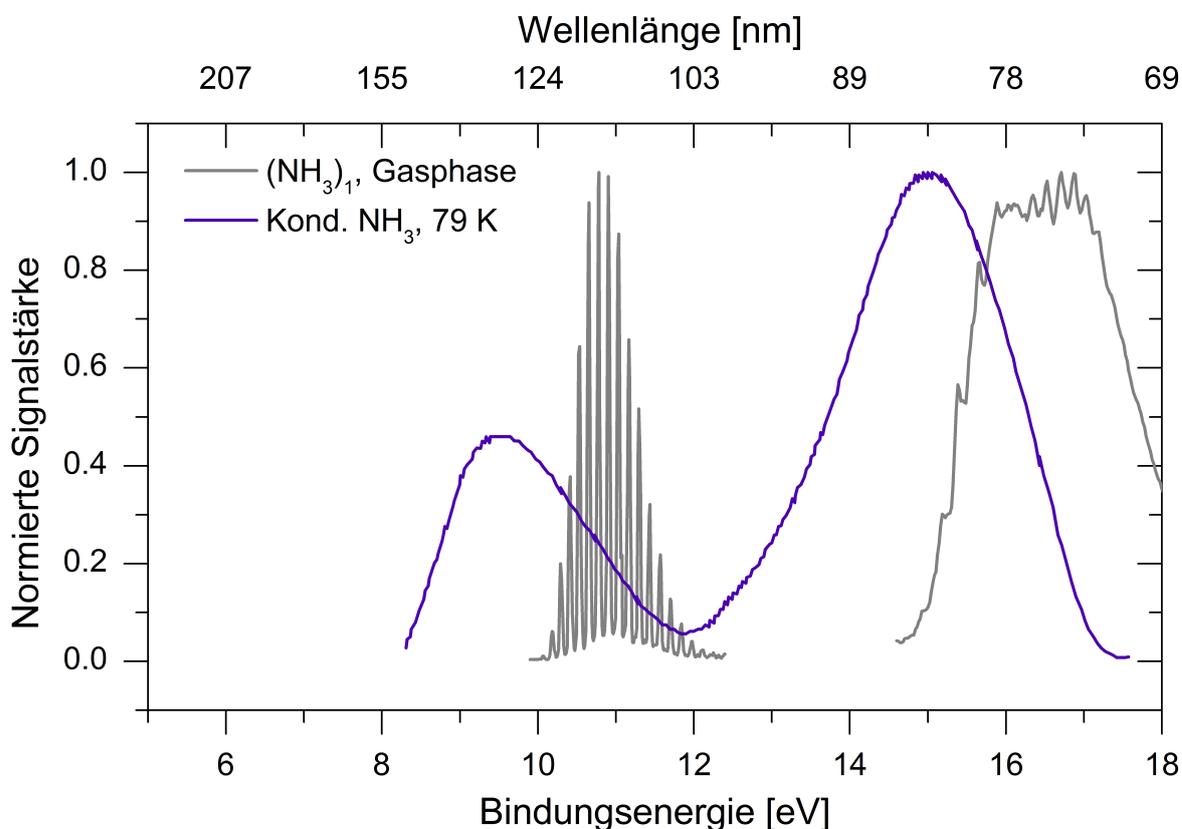


Abbildung 2.4: Photoemissionsspektrum von kondensiertem (blau) und gasförmigem Ammoniak (grau). Dabei wurden die Spektren den Quellen [77] bzw. [75] entnommen und sind bereits in [42] dargestellt.

dung 2.4) [77]. Für diese Experimente trugen sie reines NH₃ auf ein MoS₂-Substrat bei einer Temperatur von 79 K auf. Zur Kühlung des Substrats verwendeten sie flüssigen Stickstoff. Das Photoemissionsspektrum erhielten sie nach Anregung mit He I-Strahlung aus einer He-Gasentladungslampe. Neben He I- nutzten Edvardsson *et al.* noch He II-Strahlung zur Photoelektronenspektroskopie an gasförmigem Ammoniak [75]. Die resultierenden Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 2.4 gezeigt. Diese Spektren geben zusätzlich Aufschluss über die Ionisationsenergien verschiedener Molekülorbitale. Betrachtet man nun das Photoemissionsspektrum von kondensiertem Ammoniak (Abbildung 2.4), so findet man ein Maximum bei ungefähr 132 nm (9.4 eV), wobei hier eine Zuordnung zum 3a₁ MO getroffen wird. Der Anstieg des Spektrums bei ungefähr 155 nm (8.0 eV) gibt Aufschluss über die Photoemissionsschwelle (englisch: *photoemis-*

sion threshold, PET). Das Maximum der Bande wiederum entspricht der energetischen Lage des wahrscheinlichsten Übergangs zwischen dem neutralen Molekül und seinem Anion unter Annahme der Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips [78–81]. In diesem Fall spricht man auch von einem vertikalen Übergang und entsprechend wird die zugehörige Energie als vertikale Bindungsenergie (VBE) bezeichnet [81]. Die energetische Verschiebung beim Übergang in die Gasphase (also zum Monomer) fällt hier mit ca. 1.5 eV stärker aus als im Fall der Photoabsorption. Für eine detailliertere Beschreibung der Spektren sei erneut auf Referenz [42] verwiesen.

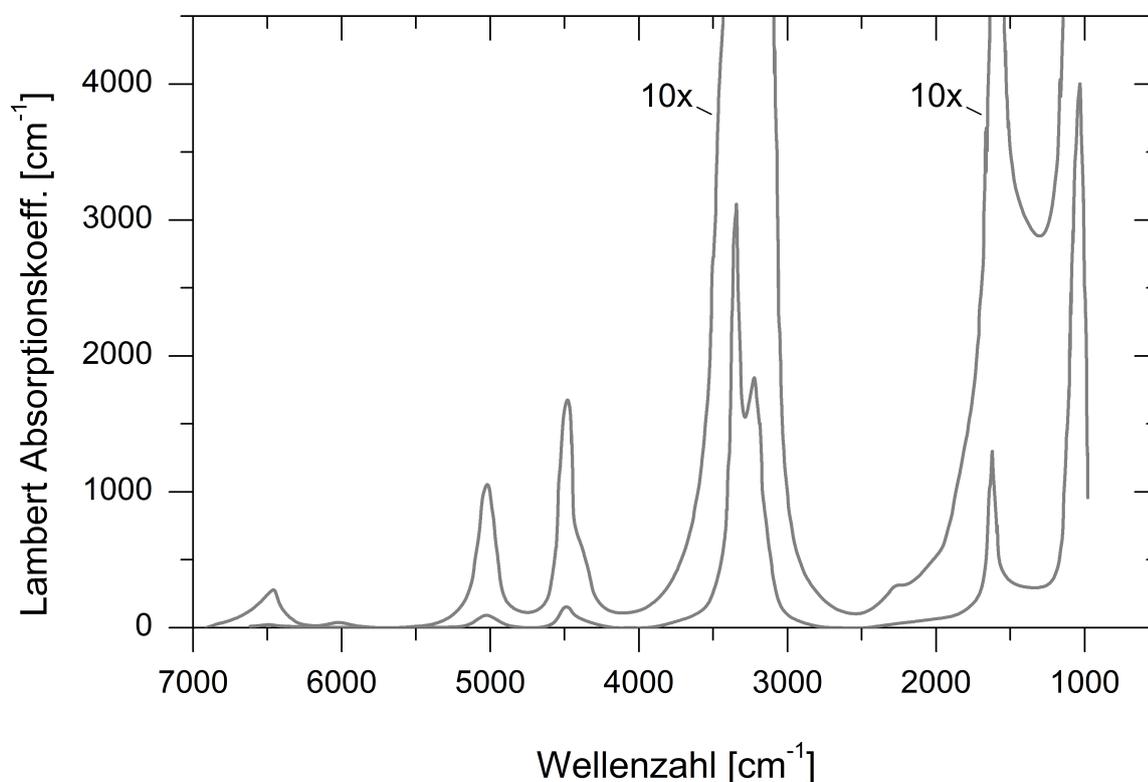


Abbildung 2.5: Infrarot-Absorptionsspektrum von flüssigem Ammoniak bei ca. 240 K und dem zugehörigen Sättigungsdampfdruck von etwa 1 bar. Das Spektrum wurde mit Hilfe von Referenz [82] reproduziert.

Spektroskopische Untersuchungen im Bereich vibronischer Anregungen von Ammoniak in flüssiger Phase wurden von Robertson und Williams durchgeführt (siehe Abbildung 2.5) [82]. Buback untersuchte zudem das Verhalten der Schwingungsbanden

in Abhängigkeit der thermodynamischen Bedingungen über einen Bereich von 70 bar bis 1260 bar bei einer Temperatur von 423 K, entsprechend einer Dichte von 0.044 g cm^{-3} bis 0.562 g cm^{-3} [83]. Dadurch gelang ihm eine eindeutige Zuordnung der Schwingungsabsorptionen bei 3400 cm^{-1} (asymmetrische Valenzschwingung, ν_3) sowie bei 3260 cm^{-1} (asymmetrischer Oberton $2\nu_4^2$) [83], gezeigt in Abbildung 2.5. Später wird die Lage der charakteristischen Schwingungen genutzt, um das Vorhandensein reinen Ammoniaks nachzuweisen.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur Ammoniaks sind auch eine ganze Reihe theoretischer Studien unternommen worden. So berechnete Kaplan 1957 den elektronischen Grundzustand von NH_3 mittels Linearkombination der Molekülorbitale (englisch: *linear combination of molecular orbitals*, LCAO) [84–86]. Er erhielt dabei Ionisationsenergien in der Größenordnung von 10 eV und zog einen Vergleich mit experimentellen Daten, die dazu 11 eV angaben (vgl. Abbildung 2.4, Monomer). Die Berechnung der Molekülorbitale, wie Kaplan sie vornahm, setzt die Kenntnis atomarer Orbitale voraus, die z.B. mit der Hartree-Fock-Methode bestimmt wurden [87, 88]. Duncan berichtete im gleichen Jahr wie Kaplan über Rechnungen zur elektronischen Struktur mit dem Unterschied, dass seine Analysen auf konventionellen Slater-Type Orbitalen aufbauen [89]. Damit bestimmte er das energetisch niedrigste Ionisationspotential zu 9.94 eV [89].

Eine molekulardynamische Simulation von Ammoniak wurde 2008 von Almeida *et al.* veröffentlicht. In ihren Berechnungen erhöhten sie kontinuierlich die Cluster-Größe, um schließlich eine Extrapolation zur flüssigen Phase vorzunehmen. So bestimmten sie das Ionisationspotential des $3a_1$ MO zu $(9.74 \pm 0.73) \text{ eV}$ [90]. Ziaei und Bredow nutzten verschiedene *ab initio*-Rechnungen, um das Absorptionsspektrum flüssigen Ammoniaks theoretisch zu ermitteln [91]. Sie konnten dabei wichtige Eigenschaften des Photoabsorptionsspektrums, z.B. das Maximum bei 7.8 eV (siehe Abbildung 2.3), nachvollziehen. Die bereits angesprochene energetische Verschiebung der Spektren beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase begründen sie mit dem Auftreten großer Mehrkörpereffekte [91]. Eine genauere Betrachtung von Ammoniak im flüssigen Aggregatzustand, mit Fokus auf der Auffassung Ammoniaks als amorphen Halbleiter, wird im folgenden Abschnitt fortgeführt.

2.1.2 Ammoniak als amorpher Halbleiter

Zur Beschreibung einer Flüssigkeit als (amorphen) Halbleiter werden einige Begriffe der Festkörperphysik entliehen. Dazu gehören v.a. das Valenz- und Leitungsband sowie die Bandlücke. Elektronen im Leitungsband eines Halbleiters sind vollständig delokalisiert, d.h. ihre Wellenfunktion breitet sich über den gesamten Festkörper aus. Im Fall eines amorphen Halbleiters gibt es lediglich eine Nahordnung, entsprechend können Leitungsbandelektronen nicht mehr vollständig delokalisiert sein. Sie sind aber weiterhin quasi-frei. Eine Flüssigkeit kann dann als amorpher Halbleiter angesehen werden, wenn sich (zumindest kurzzeitig) ebenfalls eine Nahordnung in ihr ausbildet. Dazu werden typische Zeitskalen verschiedener Bewegungen innerhalb der Flüssigkeit betrachtet, wobei zunächst eine Beschränkung auf Wasser erfolgen soll.

Die Auffassung von Wasser als amorphen Halbleiter wurde erstmals von Williams 1976 beschrieben [92]. Um die Zeitspanne elektronischer Bewegungen in flüssigem Wasser einzuordnen, nutzte er die Bindungsenergie, welche mit ca. 10 eV angegeben wird [93]. Ferner wird diese Größenordnung durch Photoelektronenspektroskopie von P. Delahay und K. von Burg bestätigt [94]. Zudem haben Coe *et al.* dies in ein detailliertes Bild über beteiligte Anregungsenergien E in Wasser eingebettet [81]. Aus diesen energetischen Überlegungen lässt sich die Periode τ_e für elektronische Bewegungen zu $\tau_e = h/E \approx 4.1 \times 10^{-16}$ s abschätzen, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist [92, 95, 96].

Zum Vergleich kann die zeitliche Dauer intermolekularer Wechselwirkungen in Wasser herangezogen werden. Die Frequenz der Streckung der Wasserstoffbrückenbindungen wird mit 175 cm^{-1} angegeben, welches einer Periode von 1.9×10^{-13} s entspricht [92, 97–99]. Die Librationen $L_{1,2}$ des Wasserstoffbrückennetzwerks in Wasser haben eine Periode von 8.4×10^{-14} s bzw. 4.9×10^{-14} s (entsprechend der Frequenzen $\nu_{L_1} = 395.5 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{L_2} = 686.3 \text{ cm}^{-1}$) [100].

Zuletzt wird noch die Zeitspanne der Rotation des Wassermoleküls herangezogen: Da Wasser ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül ist, besitzt es drei Rotationskonstanten $A = 27.877 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14.512 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 9.285 \text{ cm}^{-1}$ [101]. Daraus ergibt sich bereits für die höchstenergetische Rotation (mit Konstante A) eine Periode von $\tau_A = 1.2 \times 10^{-12}$ s, welche deutlich länger ist als die Dauer elektronischer Bewegun-

gen in Wasser. Die Voraussetzung für die Gültigkeit der Beschreibung von Wasser als amorphen Halbleiter ist also gegeben, da typische Zeitskalen elektronischer Bewegungen deutlich kürzer sind im Vergleich zu den Dauern von atomaren oder molekularen Bewegungen.

Nun soll der analoge Vergleich für Ammoniak durchgeführt werden. Nach Lindblad *et al.* liegt die adiabatische Bindungsenergie von Ammoniak-Clustern bei 9.4 eV [102]. Da experimentelle Bestimmungen der Bindungsenergie in flüssigem Ammoniak bisher fehlen, muss diese Größe als Anhaltspunkt genommen werden. Wie zuvor erwähnt, ergaben quantenchemische Rechnungen von Almeida *et al.* ein Ionisierungspotential von (9.74 ± 0.73) eV [90]. Daraus ergibt sich eine Dauer für elektronische Bewegungen in Ammoniak von $\tau_{e,\text{NH}_3} = 4.4 \times 10^{-16}$ s, welche in der gleichen Größenordnung wie die von Wasser liegen. Für intermolekulare Verschiebungen von Ammoniak wird eine Frequenz von $\nu_{B_1^d} = 559.5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, was einer Periode von $\tau_{B_1^d} = 6.0 \times 10^{-14}$ s entspricht [103].

Die Rotationskonstanten von Ammoniak (Punktgruppe C_{3v}) sind $A = B = 9.444 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 6.196 \text{ cm}^{-1}$ [101]. Entsprechend ergibt sich eine minimale Zeitspanne für die Rotation des Ammoniakmoleküls von $\tau_B = 3.5 \times 10^{-12}$ s. Fish *et al.* bestimmten 1958 die Relaxationszeiten der Rotation in flüssigem Ammoniak mittels Mikrowellenabsorption zu 1.3×10^{-12} s bei einer Temperatur von 233 K [104].

Tabelle 2.1: Typische Zeitkonstanten für verschiedene Bewegungen in flüssigem Wasser und Ammoniak, dazu gehören: Elektronische Bewegung (*e*), Libration (*L*) und Rotation (*R*).

	τ_e [s]	τ_L [s]	τ_R [s]	Quellen
H ₂ O	4.1×10^{-16}	4.9×10^{-14}	1.2×10^{-12}	[92] [93] [97] [101]
NH ₃	4.4×10^{-16}	6.0×10^{-14} ¹	3.5×10^{-12}	[102] [103] [101]

Zur besseren Übersicht werden die typischen Zeitkonstanten τ für Bewegungen in Wasser und Ammoniak noch in Tabellenform zusammengefasst, siehe Tabelle 2.1. In Ammoniak bildet sich also, analog zu Wasser, ebenfalls eine kurzzeitige Nahordnung aus. Um die Beschreibung von Ammoniak als amorphen Halbleiter abzuschließen, sollen noch die zur Bildung von Valenz- und Leitungsband beteiligten Molekülorbitale

¹ Für 50 K.

genannt werden. Beim Übergang von der gasförmigen in die flüssigen Phase werden die einzelnen Moleküle immer näher zusammengebracht. Somit fangen ihre Orbitale an räumlich zu überlappen [105, 106]. Dies führt zu einer Linearkombination der Molekülorbitale [85, 86] und schließlich zur Ausbildung von Bänderstrukturen [107, 108]. Dabei bilden die elektronisch besetzten $3a_1$ MO (vgl. Abbildung 2.2) des flüssigen Ammoniaks das Valenzband. Entsprechend wird das Leitungsband durch die unbesetzten $4a_1$ Molekülorbitale geformt. Zwischen Valenz- und Leitungsband liegt dann eine meist mehrere Elektronenvolt breite Bandlücke.

Innerhalb dieser Bandlücke können (lokalisierte) Defektzustände angesiedelt sein. Bereits 1953 stellte Gurney vakante Protonenniveaus in Wasser dar [109]. Ein Jahr später beschrieben Koster und Slater die Wellenfunktionen von Störstellen in der Bandlücke [108]. Vijn fasste die Analogie zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten in der Bändertheorie zusammen [110]. Schließlich erfolgte durch Coe *et al.* die Einordnung von solvatisierten Elektronen als Defektzustände in der Bandlücke einer Flüssigkeit [81]. Im Folgenden soll daher auf das zweite zentrale Thema dieser Arbeit, solvatisierte Elektronen, eingegangen werden.

2.2 Solvatisierte Elektronen

Solvatisierte Elektronen sind eine hochreaktive einzigartige chemische Spezies. Obwohl sie bereits hohes wissenschaftliches Interesse hervorgerufen haben und Thema zahlreicher Veröffentlichungen sind [10–12, 29–31, 33, 36, 37, 39–47], bleibt die wahre Natur ihrer Lösungseigenschaften noch verborgen [57, 59–62]. Insbesondere die fundamentale Frage, ob gelöste Elektronen lokalisiert oder delokalisiert in ihrem Lösungsmittel gebunden sind, ist bisher ungeklärt [57, 59–62]. Ziel dieser Arbeit ist es aber nicht diese Fragestellung weiter zu vertiefen, vielmehr sollen hier gelöste Elektronen als spektroskopische Sonde verwendet werden, um eine Untersuchung der Eigenschaften des Lösungsmittels zu ermöglichen. Dennoch werden in diesem Kapitel die konkurrierenden Modelle (lokalisierte oder delokalisierte Bindung) kurz vorgestellt.

Das deutlich intuitivere und einfachere Modell nach Ogg, im Jahr 1946 erstmals vorgestellt [111] und später von Jortner [43] erweitert, legt einen lokalisierten Lösungs-

zustand zugrunde: Durch seine intrinsische negative Ladung polarisiert das Elektron die Moleküle des Lösungsmittels, von denen es umgeben wird. Durch diese Vorzugsrichtung der Dipolmomente der Solvensmoleküle formt sich ein Potentialtopf, in dem sich das Elektron anschließend selbst fängt, gefolgt von der Ausbildung einer Solvathülle. Dieses Modell wird daher im Englischen auch als „*self-trapping cavity model*“ bezeichnet [43, 112].

Ein dazu konkurrierendes Modell, erstmals beschrieben von Becker und Alder, behandelt die (negative) Ladungsverteilung des Elektrons als delokalisiert über das lösende Medium [58]. Hier wird die Dichte der Ladungsträger als diffuse Verteilung über mehrere Moleküle des Lösungsmittels betrachtet. Dieses Modell bezeichnete Jortner als Clustertheorie [43]. Heutzutage mehren sich wissenschaftliche Hinweise, dass dieses Modell das tatsächliche Lösungsverhalten von Elektronen am besten beschreibt [113]. Insbesondere numerische, quantenmechanische Betrachtungen der Ladungsverteilung in kondensierter Materie bilden hier einen großen Anstoß [48–57].

Trotz der grundlegenden Unterschiede beider Modelle verbindet sie die Eigenschaft, dass in beiden Fällen die optischen Attribute des gelösten Elektrons maßgeblich durch das Solvens diktiert werden [114–117]. Solvatisierte Elektronen besitzen in vielen Lösungsmitteln eine mehrere Elektronenvolt breite, asymmetrische und strukturlose Absorptionsbande [116, 117]. Ihre spektrale Lage hängt mit vielen Parametern zusammen. Dazu gehören die Polarität des Lösungsmittels, seine thermodynamischen Bedingungen und damit auch die relative Permittivität ϵ_r [36, 37, 43, 116, 118, 119].

2.2.1 Spektroskopische Eigenschaften

Die spektroskopischen Eigenschaften des gelösten Elektrons in polaren und protischen Lösungsmitteln, wie Ammoniak oder Wasser, lassen seine optische Detektion sogar hoch verdünnt im Lösungsmittel zu [120].² Daher ist es auch ein ausgezeichnetes Modellsystem, um die Wechselwirkung von Elektron und Lösungsmittel zu untersuchen, insbesondere gilt dies für ultraschnelle Reaktionen in kondensierter Phase [121]. Gelöste Elektronen weisen eine charakteristische, mehrere hundert Wellenzahlen breite und strukturlose Bande im sichtbaren (VIS) bis nahinfraroten (NIR) Spektralbereich auf,

² Dies wird durch einen Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermöglicht.

die spektrale Lage wird hierbei durch die Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt. Um zwei Beispiele zu nennen: Bei Wasser unter Raumbedingungen liegt das Maximum der Absorptionsbande bei 720 nm mit einer Breite von ca. 350 nm [10, 11]. In Ammoniak bei Raumtemperatur und 300 bar ist die spektrale Lage hingegen deutlich zu 1760 nm rotverschoben, wobei die Breite der Absorptionsbande energetisch gesehen in der gleichen Größenordnung bleibt [36, 39, 118]. Die intensive Blaufärbung der hoch verdünnten Metall-Ammoniaklösung erscheint ob der Nahinfrarotabsorption des gelösten Elektrons überraschend. Allerdings wird sie der höherenergetischen Flanke der breiten Absorptionsbande zugeschrieben, die dann bis in den sichtbaren Bereich hineinreicht. Daraus lässt sich auch schließen, dass der Extinktionskoeffizient dieser Spezies hinreichend groß sein muss: Genauer gesagt hat dieser im Fall von Ammoniak bei 203 K den Wert $4.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [120, 122], für das hydratisierte Elektron bei einer Temperatur von 293 K beträgt $\epsilon = 2.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [123].

Heutzutage werden typischerweise Experimente durchgeführt, in denen die Dynamik des gelösten Elektrons nach photolytischer Erzeugung in der reinen Flüssigkeit optisch detektiert und verfolgt wird [25, 31, 33, 39, 93, 124–126]. Die resultierende Reaktionsgleichung lautet im Falle reinen Wassers [93, 127]:



wobei der genaue Erzeugungsmechanismus des hydratisierten Elektrons hier vernachlässigt wird. Ferner ist anzumerken, dass in Reaktionsgleichung (2.1) m die Anzahl der zur Generierung eines gelösten Elektrons teilnehmenden Photonen und ν die Frequenz des einfallenden Lichtfeldes beschreibt. Begünstigt wird die Detektion von e_{aq}^- dadurch, dass die Absorption des hydratisierten Elektrons im VIS bis NIR-Bereich nicht durch die Absorption der weiteren Photolysefragmente (H_3O^+ und OH^\cdot) überlagert wird. Deren Absorptionsbanden wiederum liegen im Ultravioletten [93, 127, 128]. Gleiches gilt für die Photolyse von Ammoniak, wonach das solvatisierte Elektron e_{am}^- , das Ammoniumkation NH_4^+ und das Aminylradikal NH_2^\cdot entstehen (vgl. Reaktion (2.4), im späteren Verlauf). Auch die Absorptionsbanden von NH_4^+ und NH_2^\cdot befinden sich im UV-Bereich, klar getrennt von der NIR-Absorption des e_{am}^- [128–130].

Besonderes Augenmerk hat die Entdeckung der Abhängigkeit der Lage der Absorpti-

onsbande des gelösten Elektrons von der Temperatur und dem Druck hervorgerufen [36, 39, 118, 131, 132]. Außerdem sind auch Anwendungen des gelösten Elektrons zur Bestimmung der lokalen Temperatur T oder Dichte ρ des Lösungsmittels bekannt [36, 37, 119].

Für das hydratisierte Elektron ist bereits belegt, dass eine isochore Abkühlung bzw. eine isotherme Kompression des Lösungsmittels eine kontinuierliche Verschiebung des stationären Absorptionsspektrums zu höheren Frequenzen (Blauverschiebung) zur Folge hat, wobei die spektrale Form weitgehend unverändert bleibt [128, 132–134]. Diese qualitative Beziehung gilt im Prinzip auch für das solvatisierte Elektron in Ammoniak [118, 128, 135]. Überraschenderweise bleibt eine weitere spektrale Verschiebung der Absorptionsbande des gelösten Elektrons in Ammoniak oberhalb von $T \approx 323$ K aus [131, 136]. In jenem Fall resultiert eine Erhöhung der Temperatur sogar bis in die überkritische Phase nicht in einer weiteren Rotverschiebung der spektralen Lage der elektronischen Resonanz [131].

Bei Erhöhung der Temperatur von Ammoniak von 210 K bis 302 K, beim Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels, ergibt sich eine Verschiebung der Maximumlage der Absorption solvatisierter Elektronen nach chemischer Erzeugung von $\nu = 7000$ cm^{-1} zu $\nu = 5376$ cm^{-1} , was einer beträchtlichen Differenz von $\Delta\nu = 1624$ cm^{-1} entspricht [36]. Im Bereich von 336 K bis 419 K sowie 203 bar bis 1115 bar, entsprechend einer Dichteänderung zwischen 0.379 g cm^{-3} und 0.634 g cm^{-3} , lag die Verschiebung der Maximumlage lediglich bei $\Delta\nu \approx 150$ cm^{-1} , wie von Schindewolf *et al.* ermittelt wurde [131, 136].

Das stationäre Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons in Ammoniak ist in Abbildung 2.6 beispielhaft dargestellt. Dabei wurden die Spektren den Referenzen [36] und [39] entnommen. Hierzu kamen jeweils verschiedene Arten der Erzeugung gelöster Elektronen zur Anwendung. Auf die Art der Erzeugung wird im folgenden Abschnitt noch genauer eingegangen. Die blaue Kurve (Abbildung 2.6) zeigt das stationäre Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in einer Na/NH₃-Lösung bei 295 K und dem dazugehörigen Sättigungsdampfdruck. Das Absorptionsspektrum gelöster Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak (295 K, 300 bar) 400 ns nach deren photolytischer Erzeugung ist durch die graue Kurve in der gleichen Abbildung aufgetragen. Dieses wurde mittels der Step-Scan-Technik nach der Anregung mit einer Wellenlänge von 266 nm

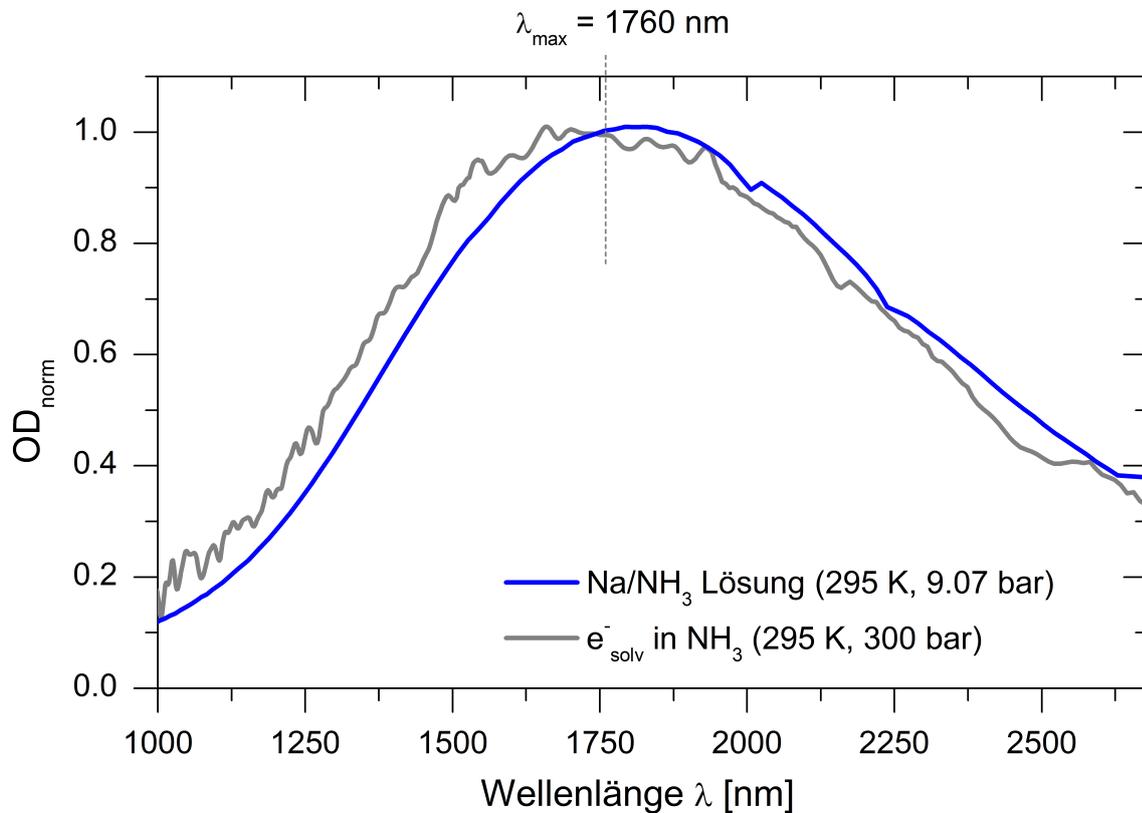


Abbildung 2.6: Stationäres Absorptionsspektrum gelöster Elektronen in Ammoniak nach chemischer (blau) [36] und photolytischer Erzeugung (grau) [39]. Das Maximum des stationären Absorptionsspektrums nach Photolyse von reinem Ammoniak bei 295 K und 300 bar liegt bei 1760 nm [39]. In ihrem Verlauf stimmen die Spektren gut überein. Die Verschiebung um etwa 54 nm wird durch unterschiedliche thermodynamische Bedingungen hervorgerufen [39, 119].

aufgenommen [39].

Die asymmetrische Form der stationären Absorptionsbande lässt sich auf der niederfrequenten Seite durch eine Gauß-, und auf der hochfrequenten Seite durch eine Lorentz-Funktion anpassen und ist qualitativ unabhängig vom Lösungsmittel [36, 132]. In Referenz [36] wurde eine phänomenologische Anpassung des stationären Absorptionsspektrums von solvatisierten Elektronen in einer Na/NH₃-Lösung mittels Kubo-Linienform vorgenommen [137], da diese das Spektrum bei niedrigen Energien (größeren Wellenlängen) deutlich besser beschreibt als eine reine Anpassung mit der Lorentz-Funktion [36].

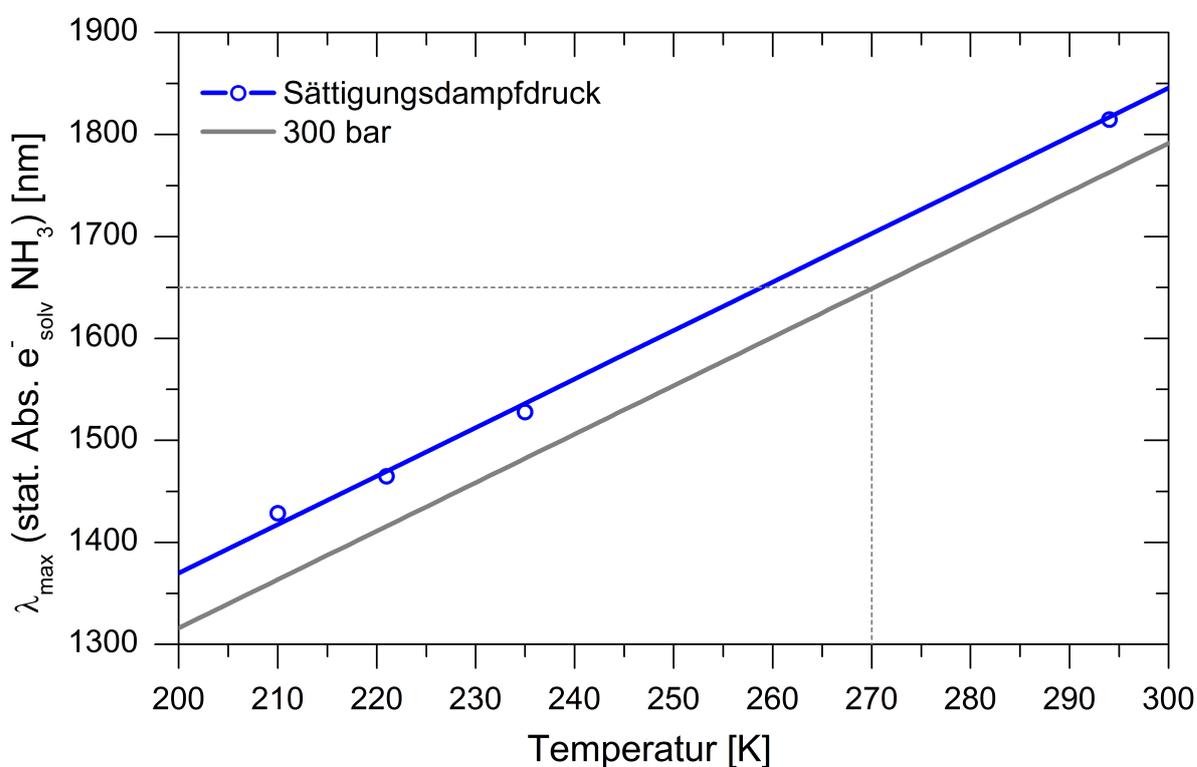


Abbildung 2.7: Spektrale Lage des stationären Absorptionsspektrums gelöster Elektronen in einer Na/NH₃-Lösung als Funktion der Temperatur (blau). Um die graue Gerade zu erhalten, wurde der blaue Kurvenverlauf entsprechend eines höheren Drucks von 300 bar um 54 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Bei einer Temperatur von 270 K und einem Druck von 300 bar liegt das Maximum des stationären Absorptionsspektrums bei 1650 nm.

Ferner ist in Referenz [36] das Verhalten des Maximums der stationären Absorptionsbande gelöster Elektronen in Ammoniak als Funktion der Temperatur beschrieben. Hier ergibt sich ein lineares Verhalten für die energetische Verschiebung der Maximumslage $\tilde{\nu}_{\max}$ der Absorption mit der Temperatur von $-17 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wobei anzumerken ist, dass nur etwa ein Drittel davon ($-5.3 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) auf eine reine Temperaturänderung zurückzuführen ist [37, 119]. Der überwiegende Teil wird durch eine damit einhergehende Dichteänderung hervorgerufen [37, 119]. Hier lässt sich noch einmal betonen, dass das e_{solv}^- sensitiv auf (lokale) Temperatur- und Dichteänderung ist [37, 119].

In Abbildung 2.7 wurden die gemessenen maximalen spektralen Lagen in eine Wel-

lenlängenskala überführt (blaue Kurve). Da $\lambda \propto \tilde{\nu}^{-1}$ sollten die Maximumlagen λ_{\max} in Einheiten von Wellenlängen auf einer gekrümmten Kurve liegen, was in Abbildung 2.7 zu erahnen ist. Im ausgewählten Wertebereich liefert dennoch eine Geradenanpassung für das Temperaturverhalten von λ_{\max} ein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Steigung der blauen Geraden in Abbildung 2.7 beträgt $\partial\lambda_{\max}/\partial(\text{Temp.}) = 4.596 \text{ nm K}^{-1}$. Um die spektrale Lage der maximalen Absorption gelöster Elektronen λ_{\max} für einen Druck von 300 bar als Funktion der Temperatur zu ermitteln, wird die blaue Kurve in Abbildung 2.7 um 54 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Dazu wurde die Beobachtung aus Abbildung 2.6 für veränderte thermodynamische Bedingungen verwendet. Anhand dieser Verschiebung und der resultierenden grauen Geraden lässt sich nun die Maximumlage bei den hier verwendeten experimentellen Bedingungen von 270 K und 300 bar zu 1650 nm bestimmen. Der Vorgehensweise wird zugrunde gelegt, dass das Temperaturverhalten unabhängig vom Druck und der Art der Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak ist. Die verschiedenen Wege, solvatisierte Elektronen zu generieren, werden im Folgenden dargestellt.

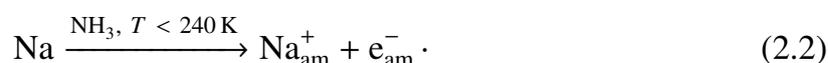
2.2.2 Möglichkeiten ihrer Erzeugung

Für die Erzeugung gelöster Elektronen sind mehrere Möglichkeiten bekannt, dazu zählen: Chemische Synthese [8, 9, 36, 37, 119, 138], Radiolyse [10, 11, 13] sowie Photolyse [24, 25, 31, 33, 39, 64, 124, 125]. Ihre Anwendbarkeit unterscheidet sich je nach Lösungsmittel, wobei in den folgenden Abschnitten eine Beschränkung auf Wasser und flüssiges Ammoniak stattfinden soll.

Chemische Synthese Historisch gesehen, geht die erste chemische Synthese von gelösten Elektronen in Ammoniak auf Sir Humphry Davis zurück [8]. Im Jahr 1807 hat er Kalium in Ammoniakgas erhitzt und dessen Blaufärbung (vgl. Kapitel 2.2.1, spektroskopische Eigenschaften) notiert. Für einige Jahre geriet dieses Wissen in Vergessenheit, bis 1863 Weyl die Blaufärbung bei der Untersuchung von Metallammonium-Lösungen wiederentdeckte [9]. Es dauerte fast 100 Jahre bis Kraus 1914 die elektrolytische Leitfähigkeit von hoch verdünnten Natrium-Ammoniaklösungen den gelösten Elektronen zuschrieb [138], wobei anzumerken ist, dass dieser Begriff daraufhin erstmals von Gib-

son und Argo geprägt wurde und sich dann etabliert hat [139]. Weiterhin sind heutzutage zahlreiche erfolgreiche Versuche unternommen worden, solvatisierte Elektronen in Ammoniak mit weiteren Alkalimetallen, Erdalkalimetallen (u.a. Ca, Sr, Ba [140]) sowie den Lanthanoiden Eu und Yb chemisch zu erzeugen [141].

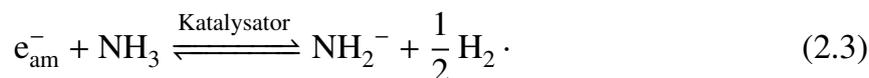
All diese Metalle lösen sich spontan in flüssigem Ammoniak und transferieren ihre Valenzelektronen in das Lösungsmittel, was die Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak e_{am}^- zur Folge hat. Für die Lösung von Natrium in kondensiertem Ammoniak lässt sich folgender Reaktionsverlauf schreiben [128]:



Vollständig gelöste Elektronen und Metallkationen (wie in Reaktion (2.2), rechte Seite) existieren aber nur in hoch verdünnten Metall-Ammoniaklösungen, die dann eine hervorstechende Blaufärbung aufweisen. Darüber hinaus lässt sich auch die Bildung von paramagnetischen Ionenpaaren ($\text{Na}^+ \cdot e_{\text{am}}^-$) sowie von diamagnetischen Multimeren ($e_{\text{am}}^- \cdot \text{Na}^+ \cdot e_{\text{am}}^-$) beobachten, deren Entstehung mit höherer Metallkonzentration wahrscheinlicher wird [69]. Das Auftreten von Ionenpaaren nach der (photolytischen) Erzeugung von gelösten Elektronen in Ammoniak spielt in den dazu durchgeführten Untersuchungen von J. Urbanek eine entscheidende Rolle [128].

In gesättigten Lösungen sind sowohl die Farbgebung (bronzen bis golden) [142] wie auch fundamentale Eigenschaften (z.B. deutlich erhöhte atomare Leitfähigkeit) unterschiedlich zum Fall verdünnter Lösungen. Experimente zur Leitfähigkeit und Farbgebung in Abhängigkeit der Konzentration wurden von Ogg vorgenommen [143]. Auf sie soll hier aber nicht weiter eingegangen werden, da sie nicht im Fokus dieser Arbeit liegen.

Über chemische Synthese erzeugte solvatisierte Elektronen weisen eine Lebensdauer von mitunter mehreren Wochen auf. Diese wird reduziert von Verunreinigungen, z.B. Metalloxide oder Metallspäne, die als Katalysator für eine Zerlegung der Amid-Lösungen unter Freisetzung von Wasserstoff fungieren [128]:



Aus dieser Gleichgewichtsreaktion lässt sich sofort schließen, dass die Erzeugung

gelöster Elektronen in Ammoniak auch durch das Einlassen von Wasserstoffgas unter hohem Druck in Amid-Lösungen möglich sein muss [136, 144].

Trotz der zahlreichen Möglichkeiten, auch langlebige, gelöste Elektronen in Ammoniak mittels chemischer Synthese zu erzeugen, sind spektroskopische Anwendungen hierfür rar. Auch wenn in unserer Arbeitsgruppe bereits experimentelle Arbeiten hierzu durchgeführt wurden [36, 37], muss man trotzdem feststellen, dass apparative und technische Herausforderungen das größte Hindernis dieser Experimente darstellen. Insbesondere die Präparation von geeigneten Metall-Ammoniaklösungen hinsichtlich ihrer optischen Dichte für Absorptionsspektroskopie ist mit einigen Hürden verbunden. Abschließend lässt sich sagen, dass die spektroskopischen Untersuchungen von chemisch erzeugten solvatisierten Elektronen in flüssigem Ammoniak nicht weit verbreitet sind.

Radiolytische Erzeugung Die radiolytische Erzeugung von gelösten Elektronen wurde vor allem in Wasser erfolgreich durchgeführt [10, 11, 13]. Dies war nötig, da im Unterschied zu flüssigem Ammoniak eine chemische Erzeugung gelöster Elektronen in Wasser nicht möglich ist. Das Auflösen von Alkalimetallen in hochreinem Wasser hat lediglich die Erzeugung von Metallhydroxiden und Wasserstoff, analog zu Reaktion (2.3), zur Folge. Vor allem der Forschungsbedarf zum Verhalten von (schwerem) Wasser unter Beschuss mit hochenergetischen Teilchen ist hier hervorzuheben [15, 18]. Dieser begründete sich aus der Nutzung von H_2O und D_2O in der Moderation und Kühlung von Nuklearreaktoren [16–19].

Das hydratisierte Elektron wurde erstmals von Hart und Boag [10, 11] und von Keene [13] unabhängig entdeckt. Ihre Entdeckung gelang 1962 durch Detektion des Absorptionsspektrums nach der Wechselwirkung ionisierter Strahlung mit Wasser bzw. wässrigen Lösungen. Dieser erste experimentelle Nachweis gelöster Elektronen in Wasser stellte einen großen Erfolg der Strahlenchemie dar und begründete zahlreiche weitere experimentelle und theoretische Studien [145–147]. Insbesondere die Untersuchung von Strahlenschädigungen an biologischen Substanzen [5–7] und auch die bereits erwähnte Wasserkühlung von Kernkraftreaktoren rückten hierdurch in das Interesse der Forschung. Dies ist nicht verwunderlich, da zum Verständnis solcher Schädigungsmechanismen eine genaue Kenntnis der Wechselwirkung von hochenergetischer Strahlung mit der flüssigen Phase unabdingbar ist. Darüber hinaus sind die dadurch hervorgerufenen chemischen

Reaktionen entweder primär durch die schädigende Strahlung oder sekundär durch Folgereaktionen der Radiolysefragmente Gegenstand der Untersuchung.

Eine weit verbreitete Methode dieser Studien ist die Pulsradiolyse [117, 148, 149]. Hierbei wird ein kurzimpulsiger Elektronenstrahl als Strahlungsquelle für die Erzeugung solvatisierter Elektronen genutzt. Typischerweise werden die Elektronen mittels elektrischer Felder beschleunigt, bis sie eine kinetische Energie in der Größenordnung von wenigen MeV bis hin zu einigen GeV haben. Um die Stärke dieser Anregung einordnen zu können, muss dies mit der benötigten Energie zur Erzeugung eines gelösten Elektrons in Wasser verglichen werden, die bei 11.1 eV liegt. Die in der Pulsradiolyse genutzten Anregungsenergien überschreiten diese Energieschwelle also um mehrere Größenordnungen, was zur Folge hat, dass die Anregungsprozesse nahezu willkürlich und sehr komplex sind. Zum Beispiel werden in Wasser eine Vielzahl von Fragmenten und Nebenprodukten (außer des gewünschten solvatisierten Elektrons) erzeugt, dazu gehören H_3O^+ , OH^- , OH , H , H_2 , H_2O_2 , O_2^- und O [14, 150]. Auch die daraus folgenden Reaktionen sind hochgradig komplex und werden maßgeblich durch die räumliche Anfangsverteilung der vielzähligen freien Radikale und Molekülfragmente bestimmt [14].

Während die hochenergetischen Elektronen das Flüssigkeitsvolumen durchdringen, lösen sie entlang ihres Pfades eine ganze Reihe von Anregungs- und Ionisationsprozessen aus. Im durchschrittenen Volumen werden kleine, aneinandergereihte Bereiche mit hoher Dichte von Radiolyseprodukten erzeugt, die auch Sporen genannt werden [146].

Im Falle der geringen (definitionsgemäß) Strahlendosis sind die verschiedenen Sporen, verglichen mit dem Abstand zwischen den reaktiven Teilchen aus denen sie gebildet werden, klar voneinander getrennt. Durch diese inhomogene räumliche Verteilung lassen sich die nachfolgenden chemischen Reaktionen in zwei Schritte auf verschiedenen Zeitskalen unterteilen [149]. Betrachtet man nun die zeitliche Entwicklung des Systems, gibt es die Möglichkeit, dass die Fragmente nach der Radiolyse durch diffusiven Transport oder Drift aufeinandertreffen und untereinander reagieren. Alternativ gehen sie einer solchen Reaktion aus dem Weg und entkommen in die umgebende Flüssigkeit. Dieser erste Schritt nach der hochenergetischen Anregung von Wasser bei Raumbedingungen ist typischerweise innerhalb weniger Zehntel von Mikrosekunden abgeschlossen. Spätestens nach einigen Mikrosekunden werden die verbliebenen Radiolyseprodukte rekombinieren und dadurch vernichtet [117, 146, 148, 149]. Dies bedeutet auch, dass sich die

wesentliche Kinetik auf einer kürzeren Zeitskala abspielt. Vor allem die zeitaufgelöste Messung der Ausbeute an solvatisierten Elektronen während und unmittelbar nach der Entstehung der Sporen gibt einen Aufschluss über die anfängliche räumliche Verteilung der Radiolysefragmente und einen Einblick in die primären Ionisationsprozesse. Viele technische Verbesserungen dieser Experimente zielten auf eine erhöhte Zeitauflösung ab, dazu wurde vor allem die zeitliche Ausdehnung des Elektronenpulses verringert. Dies gelang bis hin zu einigen Femtosekunden und erlaubt somit eine Zeitauflösung im Subpikosekundenbereich und daher die Betrachtung ultraschneller Reaktionsdynamiken in Echtzeit [149].

Es ist alles andere als verwunderlich, dass eine detaillierte Interpretation der Reaktionen und Kinetik der Radiolysefragmente eine große Herausforderung darstellt. Dies liegt insbesondere an der großen Zahl unterschiedlicher Reaktionspartner sowie ihrer räumlichen Verteilung. Eine Beschreibung solcher Modelle zur Analyse von radiolytischen Experimenten soll hier ausbleiben und kann den Referenzen [145] und [146] entnommen werden.

Dennoch gibt es ein paar Gemeinsamkeiten mit Computermodellen, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden. Zunächst muss die räumliche Anfangsverteilung der Reaktanten möglichst genau nachgebildet werden. Dafür werden die Ionisations- und Anregungsprozesse, hervorgerufen durch die hochenergetischen Elektronen, stochastisch bestimmt. Üblicherweise erlaubt man einen kurzen Thermalisierungszeitraum und erhält dann die Ausgangssituation wenige Pikosekunden nach der Einwirkung des Elektronenstrahls. Anschließend lässt man die Radiolysefragmente mittels Diffusion ähnlich einer Brownschen Molekularbewegung zeitlich propagieren. So werden für jedes Fragment individuelle Trajektorien innerhalb der Sporen bestimmt. Nach diskreten Zeitabständen werden mögliche (Rekombinations-) Reaktionen geprüft: Dies geschieht nach Abgleich der Abstände zwischen den Teilchen mit einer zuvor definierten Länge, nach deren Unterschreitung eine Reaktion erlaubt ist. An dieser Stelle kann noch eine energetische Reaktionsbarriere berücksichtigt werden. Man erhält so sowohl zeitaufgelöste Trajektorien als auch die (relative) Anzahl verbleibender Radiolysefragmente. Da solche Rechnungen auf der Analyse vieler gleichartiger, stochastisch verteilter Zufallsexperimente basieren, werden sie als Monte Carlo-Simulationen bezeichnet [151, 152].

Es ist leicht vorstellbar, dass eine genaue Parametrisierung der Modelle und die gewählten Anfangsbedingungen einen großen Einfluss auf die Genauigkeit der Computermodelle haben. Vor allem die Kenntnis der individuellen Eigenschaften der Reaktanten, wie z.B. Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und mögliche elektrostatische Wechselwirkungen für alle möglichen Reaktionen sind hierzu Voraussetzung. Auch wenn Computer heutzutage immer leistungsfähiger werden, ist die Analyse von Experimenten aus der radiolytischen Erzeugung gelöster Elektronen noch sehr aufwendig [146].

Photolytische Erzeugung Um die Anregungsenergie zur Erzeugung eines solvatisierten Elektrons in Wasser oder flüssigem Ammoniak genauer zu adressieren, wird elektromagnetische Strahlung mit einer Photonenenergie benötigt, die in der Größenordnung der optischen Bandlücke der Flüssigkeit liegt. Genauer gesagt muss die adiabatische Bindungsenergie der Elektronen aufgewendet werden, um eine vertikale Trennung des Elektrons vom Flüssigkeitsmolekül zu ermöglichen. Diese liegt für Wasser bei ca. 9.9 eV [65] unter der Annahme, dass Wasser eine Elektronenaffinität von $V_0 = -0.12$ eV hat. Die adiabatische Bindungsenergie für flüssiges Ammoniak lässt sich bisher lediglich aus Messungen an Ammoniak-Clustern extrapolieren: Nach Referenz [102] beträgt diese 9.4 eV. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, stimmt dies gut mit quantenchemischen Rechnungen von Almeida *et al.* überein [90]. Für eine kontrollierte (photolytische) Erzeugung gelöster Elektronen in Wasser oder Ammoniak werden daher Photonenenergien von ca. 9 eV bis 10 eV benötigt. Entsprechend ergibt sich eine Wellenlänge des anregenden Lichtes von 138 nm bis 124 nm, die somit im Bereich der VUV-Strahlung liegt. Im Jahr 1969 wurde die erste Erzeugung hydratisierter Elektronen mittels Blitzlichtphotolyse durch UV-Strahlung in reinem Wasser berichtet [24]. 13 Jahre später gelang Nikogosyan *et al.* die Erzeugung hydratisierter Elektronen durch Zwei-Photonen-Absorption mittels Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 266 nm [25]. Dies wurde später von Crowell und Bartels auf den Bereich längerer Wellenlängen ausgeweitet, wobei auch hier Multi-Photonen-Anregungen beobachtet wurden [64]. Bei der Nutzung von Zwei- bzw. Multi-Photonen-Anregung liegt die Wellenlänge der benötigten Strahlung in einem technisch besser zugänglichen Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die photolytische Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak, erstmals von Urbanek *et al.* im

Jahr 2012 veröffentlicht [39], findet auch in der vorliegenden Arbeit Anwendung.

Die zur Photolyse von Ammoniak gehörige Reaktionsgleichung lässt sich folgendermaßen verstehen: Es werden m Photonen mit der Frequenz ν von einem Ammoniakmolekül absorbiert. Anschließend befindet es sich in einem angeregten Zustand (NH_3^*). Daraufhin überträgt es eines seiner Protonen auf ein nahegelegenes zweites Ammoniakmolekül, wobei ein Elektron ausgeschlagen wird. Zusammengefasst ergibt sich folgende Gesamtreaktion für den Prozess, der vollständig analog zum Reaktionsverlauf der Erzeugung solvatisierter Elektronen in Wasser (vgl. Reaktion (2.1)) ist:



Dabei bezeichnet NH_4^+ das Ammonium-Kation, $\text{NH}_2 \cdot$ das Aminylradikal und e_{am}^- das solvatisierte Elektron in Ammoniak. Während die Nettoreaktion bekannt ist, so soll der genaue Weg zur Erzeugung des gelösten Elektrons später noch diskutiert werden. Dieser ist unter anderem abhängig vom Abstand der Anregungsenergie zur energetischen Lage der optischen Bandlücke in flüssigem Ammoniak. Im Folgenden soll aber zunächst eine Beschränkung auf zwei bestimmte Anregungsenergien und ihre Auswirkung auf die anfängliche räumliche Anordnung der Reaktionsfragmente stattfinden.

Die anfängliche räumliche Anordnung der Photolysefragmente (Reaktion (2.4), rechte Seite) ist in Abbildung 2.8 beispielhaft dargestellt für eine Anregungsenergie von $E_g = m h\nu = 9.3 \text{ eV}$ [39]. In diesem Fall wird nicht die gesamte Photonenenergie zum Ausschlagen des Elektrons verbraucht. Die überschüssige Energie wird dem Leitungsbandelektron e_{cb}^- als kinetische Energie mitgegeben. Es kann sich nun quasi-frei durch das molekulare Netzwerk der Flüssigkeit bewegen und wird dabei seine Überschussenergie dissipieren, siehe Abbildung 2.8 (a). Man spricht hier auch von Thermalisierung. Die mittlere zurückgelegte Distanz wird entsprechend als Thermalisierungslänge r_0 bezeichnet. Für eine Anregungsenergie von 9.3 eV in reinem Ammoniak mit einer Dichte von $\rho = 0.632 \text{ g cm}^{-3}$ (294 K und 300 bar) wurde diese zu $r_0(9.3 \text{ eV}) = 2.7 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 2.8) bestimmt [40]. Die Thermalisierungslänge überschreitet den mittleren Abstand der Ammoniakmoleküle $\langle r_{\text{NN}} \rangle = 0.35 \text{ nm}$ bei den gegebenen thermodynamischen Bedingungen somit um ein Vielfaches [2–4, 153]. Der mittlere Abstand lässt sich

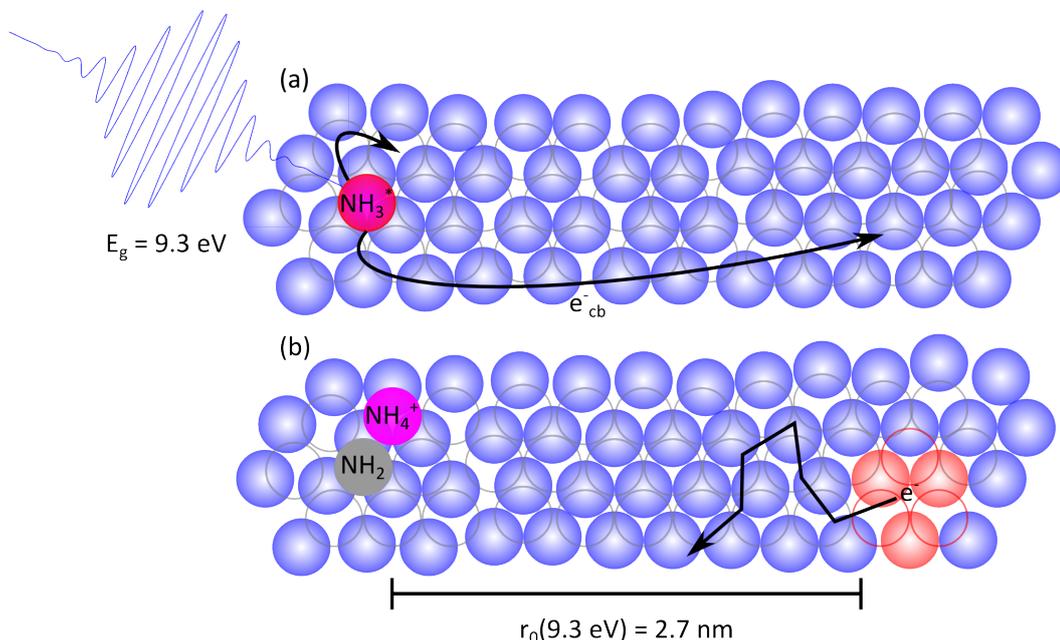


Abbildung 2.8: Skizze der Erzeugung eines gelösten Elektrons in reinem flüssigen Ammoniak nach einer Materie-Feld-Wechselwirkung mit einer Anregungsenergie von $E_g = 9.3 \text{ eV}$ [39, 40]. (a) Die vertikale Photoionisation generiert ein mobiles Leitungsbandelektron e_{cb}^- , das eine mittlere Distanz von $r_0(9.3 \text{ eV}) = 2.7 \text{ nm}$ [40] zurücklegen kann, bevor es gefangen und schließlich im Medium gelöst wird. (b) Das e_{solv}^- muss seine Rekombinationspartner dann durch eine zufällige diffusive Bewegung finden.

nach

$$\langle r_{NN} \rangle = (\rho N_A / M)^{-1/3} \quad (2.5)$$

berechnen, wobei N_A die Avogadro-Konstante und M die molare Masse von Ammoniak ist.

Wird hingegen eine Anregungsenergie von $E_g = 6.2 \text{ eV}$ zur Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak genutzt, ergibt sich eine gänzlich andere Situation, die Abbildung 2.9 zeigt: In diesem Fall beträgt der mittlere Thermalisierungsabstand $r_0(6.2 \text{ eV}) = 0.5 \text{ nm}$ und liegt daher in der gleichen Größenordnung wie der mittlere Abstand zwischen den Ammoniakmolekülen ($\langle r_{NN} \rangle = 0.35 \text{ nm}$) [2–4, 41, 153]. Es kann somit geschlossen werden, dass für die zuvor genannte Anregungsenergie Elektronen mit verschwindender Überschussenergie erzeugt wurden [41]. Vielmehr findet die Generierung von e_{solv}^- sogar

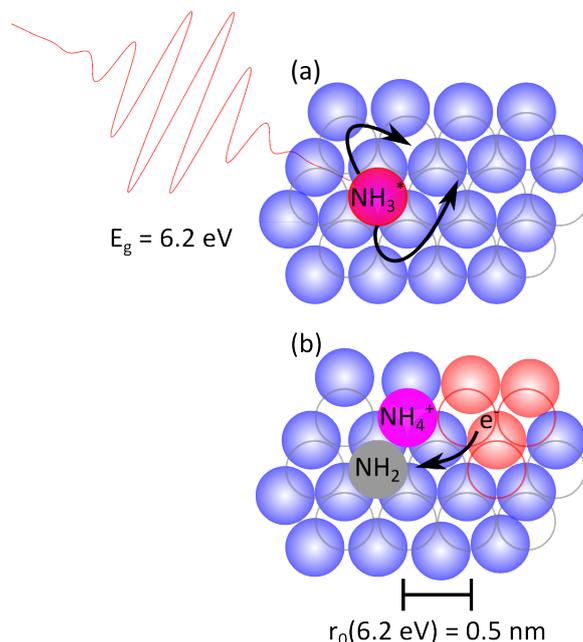


Abbildung 2.9: Beispielhafte Darstellung der Erzeugung gelöster Elektronen mit einer Anregungsenergie von 6.2 eV [41], d.h. energetisch unterhalb der optischen Bandlücke von reinem Ammoniak. (a) In diesem Fall wird ein immobiles e_{solv}^- generiert, das sich in unmittelbarer räumlicher Nähe zu den anderen Reaktionsfragmenten (NH₂, NH₄⁺) befindet. In Referenz [40] wird hierfür ein Thermalisierungsabstand von $r_0(6.2 \text{ eV}) = 0.5 \text{ nm}$ angegeben, was in (b) dargestellt ist.

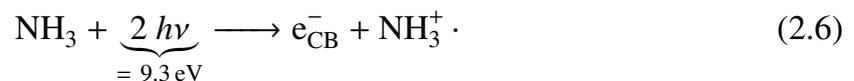
unterhalb der optischen Bandlücke statt und ist nur durch strukturelle Fluktuationen in der Flüssigkeit möglich, worauf im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden soll. Die anfängliche räumliche Anordnung nach der photolytischen Anregung mit $E_g = 6.2 \text{ eV}$ in reinem Ammoniak ist in Abbildung 2.9 beispielhaft dargestellt. Als Photolysefragmente ergeben sich trotz der verringerten Anregungsenergie (im Vgl. zu Abbildung 2.8) weiterhin die aus Reaktion (2.4) bekannten Produkte.

Nachdem nun die räumliche Anordnung der Reaktionsprodukte nach Photolyse von reinem Ammoniak dargestellt wurde, ist noch der genaue Mechanismus zur Erzeugung gelöster Elektronen von Bedeutung. Zu dessen Erläuterung wird im Folgenden die Beschreibung von Ammoniak als amorpher Halbleiter genutzt.

2.2.3 Photolytische Erzeugung gelöster Elektronen im Bild des amorphen Halbleiters

Wie im vorigen Abschnitt angedeutet, müssen zur photolytischen Erzeugung gelöster Elektronen zwei grundlegende Mechanismen unterschieden werden: Zum einen kann die Generierung unter Einbezug des Leitungsbandes der Flüssigkeit geschehen, zum anderen ist sie unter bestimmten Voraussetzungen auch mittels Umgehung des Leitungsbandes möglich. Beide Möglichkeiten sollen hier erläutert werden. Insbesondere ob es sich um eine synchrone oder sequentielle Erzeugung der Reaktionsprodukte handelt, ist dabei von Interesse.

Erzeugung unter Einbezug des Leitungsbandes Im Fall einer optischen Anregung mit $E_g = 9.3 \text{ eV}$ in flüssigem Ammoniak wird das Elektron direkt vom vollbesetzten Valenz- in das Leitungsband angehoben. Man spricht deswegen auch von einer vertikalen Anregung. Das Leitungsbandelektron e_{CB}^- befindet sich anschließend in einem quasi-freien Zustand. Zudem hat es eine gewisse kinetische (Überschuss)-Energie und kann sich nahezu ungehindert über eine bestimmte Distanz durch das Flüssigkeitsnetzwerk bewegen. Diese Distanz ist typischerweise ein Vielfaches des mittleren Abstandes zwischen den Molekülen der Flüssigkeit. Zusätzlich hinterlässt die vertikale Anregung ein Kation, das NH_3^+ . Die Absorption von zwei Photonen mit einer Wellenlänge von 266 nm in reinem flüssigen Ammoniak kann geschrieben werden als:



Während seiner Bewegung durch die Flüssigkeit wird das Leitungsbandelektron durch elastische und inelastische Stöße seine kinetische Energie abgeben. Nachfolgend wird es im bereits erwähnten Thermalisierungsabstand zum Kation von der Flüssigkeit solvatisiert und geht in das gelöste Elektron e_{am}^- über:

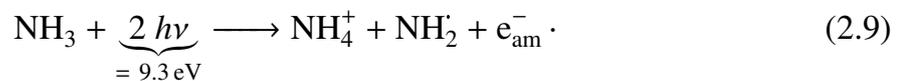


Da das Leitungsbandelektron e_{CB}^- unmittelbar nach seiner Erzeugung quasi-frei ist, lässt sich seine Wellenfunktion als ebene Welle beschreiben, entsprechend ist seine

Aufenthaltswahrscheinlichkeit delokalisiert [42, 112]. Durch die Solvataion wird das Elektron von der Flüssigkeit eingebettet und räumlich gefangen, was mit einer Lokalisierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des e_{solv}^- einhergeht. Dabei bricht die zugehörige Wellenfunktion zusammen. Dieser Kollaps der Wellenfunktion wurde 2014 von Savolainen *et al.* mittels Terahertzspektroskopie im Fall hydratisierter Elektronen beobachtet [154]. Um die anfängliche Delokalisierungslänge des Elektrons zu 3.8 nm abzuschätzen, nutzen sie das Modell eines Teilchens im Kasten [154]. Ferner ist bekannt, dass das Kation NH_3^+ instabil ist und durch einen Protonentransfer auf ein benachbartes Molekül zerfällt [155]. Parallel zur Solvataion des Elektrons findet die Reaktion



statt. Es handelt sich hier also um eine synchrone Generierung der Reaktionsprodukte. Letztendlich entstehen neben dem solvatisierten Elektron in Ammoniak e_{am}^- als Nebenprodukte das Aminylradikal NH_2 sowie das Ammoniumkation NH_4^+ . Als Gesamtreaktion lässt sich analog zu Reaktion (2.4) (mit $m = 2$) schreiben:



Erzeugung unter Umgehung des Leitungsbandes Aus bereits vorhandenen experimentellen Daten ist bekannt, dass eine Erzeugung gelöster Elektronen in reinem Ammoniak auch unterhalb der optischen Bandlücke möglich ist [41, 128]. Aus energetischen Gründen muss dies unter Umgehung des Leitungsbandes der Flüssigkeit erfolgen. Entscheidend ist, dass die Generierung solvatisierter Elektronen hier nur unter Berücksichtigung struktureller Fluktuation, also Bewegungen von Atomkernen oder ganzen Molekülen, möglich ist. Aufgrund der Fluktuationen in der Flüssigkeit können bestimmte Stellen eine Erzeugung gelöster Elektronen begünstigen [41]. Eine solche mögliche Konfiguration ist in Abbildung 2.10 skizziert.

Die räumliche Nähe eines Wasserstoffatoms zum benachbarten Ammoniakmolekül ähnelt bereits der Konfiguration des NH_4^+ . Wird nun ein Elektron des beteiligten Molekülpaars angeregt, so fällt eine Ionisation leichter. Zur Generierung wird nur noch eine Anregungsenergie benötigt, die unterhalb der optischen Bandlücke liegt. Im nachfolgen-

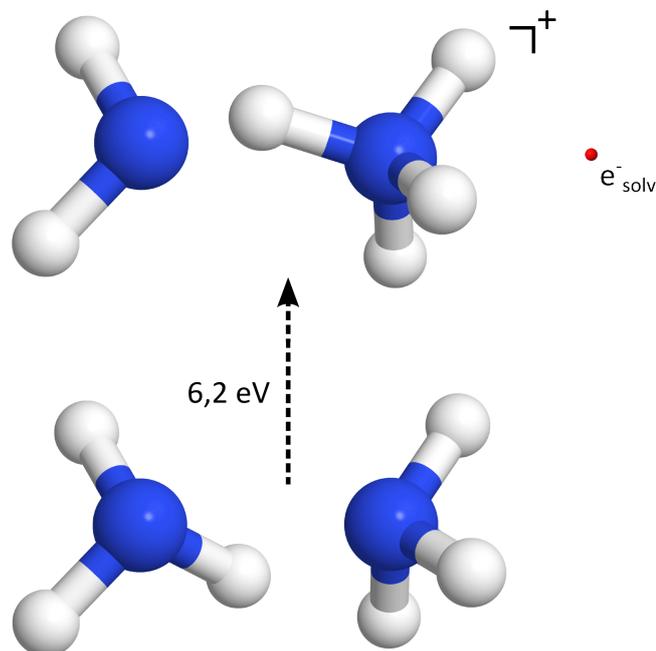
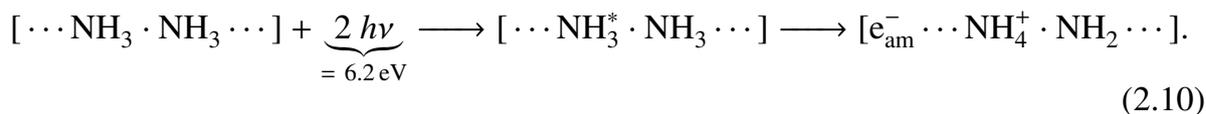


Abbildung 2.10: Im unteren Teil ist eine Konfiguration des Lösungsmittels gezeigt, die eine Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak unter Umgehung der Leitungsbandkante begünstigt. Solche Konfigurationen können aufgrund struktureller Fluktuationen in der Flüssigkeit auftreten. Die Darstellung der Anordnung der drei Reaktionsfragmente (oben) ist hier nur skizzenhaft. Ferner wurde der Einfachheit halber auch auf die Darstellung freier Elektronenpaare verzichtet.

den Schritt wird dann das Proton zwischen den Molekülen übertragen. Entsprechend wird dieser Prozess als Protonen-gekoppelter-Elektron-Transfer bezeichnet (englisch: *Proton coupled electron transfer*, PCET). Anzumerken ist noch, dass der gesamte Vorgang innerhalb einer gemeinsamen Solvathülle stattfindet und durch folgende Reaktion beschrieben werden kann:



Die Schreibweise in eckigen Klammern soll die Solvathülle symbolisieren. In diesem Fall erfolgt die Erzeugung gelöster Elektronen also sequentiell in zwei Schritten.

Neben der Entstehung solvatisierter Elektronen wird auch ihr Rekombinationsverhal-

ten von den Eigenschaften des Lösungsmittels bestimmt. Vor allem um die Nutzung gelöster Elektronen als spektroskopische Sonde nachzuvollziehen, ist das Verständnis ihrer Rekombinationsreaktionen in Ammoniak unabdingbar. Diese sollen daher im Folgenden dargestellt werden.

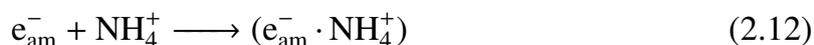
2.2.4 Rekombination des solvatisierten Elektrons

Auch im Fall des Rekombinationsverhaltens erfolgt eine Differenzierung in zwei Fälle, die sich maßgeblich in verschiedenen Zeitskalen der Rekombination unterscheiden: Die geminale und die nicht-geminale Rekombination. Erstere liegt definitionsgemäß vor, wenn zwei transiente Spezies miteinander rekombinieren, die aus dem gleichen Vorgängermolekül entsprungen sind [156]. Für die geminale Rekombination hydratisierter Elektronen e_{aq}^- werden typische Zeitskalen von 10 ps bis 100 ps berichtet [33, 124, 157]. Demgegenüber steht die nicht-geminale Rekombination, bei der die rekombinierenden Teilchen unterschiedlichen Vorläufern entstammen. Da sich die Rekombinationspartner in diesem Fall zunächst mittels Diffusion durch das umgebende Medium finden müssen, werden dabei längere Zeitskalen als für die geminale Rekombination beobachtet. Für solvatisierte Elektronen in Wasser wurden für die nicht-geminale Rekombination zeitliche Dauern in der Größenordnung von Nanosekunden bestimmt [157, 158].

Geminale Rekombination Das gelöste Elektron kann in reinem Ammoniak direkt mit genau dem Aminylradikal rekombinieren, das bei seiner eigenen Erzeugung entstand. Dabei ist die definitionsgemäße Voraussetzung der geminalen Rekombination erfüllt. Dies ist in Abbildung 2.9 (b) gezeigt und geschieht gemäß der Reaktion



Alternativ kann die Rekombination über die intermediäre Bildung des Ionenpaars ($e_{\text{am}}^- \cdot \text{NH}_4^+$) stattfinden, welches wiederum nach Zusammenkunft mit dem Aminylradikal vernichtet wird:





Entscheidend für die geminale Rekombination ist, dass alle Rekombinationspartner der gleichen ursprünglichen, räumlich begrenzten Reaktion entstammen. Es ist demnach leicht nachzuvollziehen, dass eine räumliche Nähe der Rekombinationspartner, wie im Fall einer Anregung mit $E_g = 6.2 \text{ eV}$ (s. Abschnitt 2.2.2), die Geminalrekombination begünstigt.

An dieser Stelle ist es wichtig zu erwähnen, dass auch nach der Ionenpaarbildung die spektroskopische Signatur (vgl. Abbildung 2.6) des solvatisierten Elektrons erhalten bleibt [118]. Es ist somit weiter experimentell zugänglich und nachweisbar. Darüber hinaus kann die direkte intrinsische Vernichtung des Ionenpaares vernachlässigt werden, da sie bei den zuvor genannten thermodynamischen Bedingungen um mehr als 33 kJ mol^{-1} endergonisch ist [39]. Somit ist auch eine synchrone Ladungsneutralisation während des Rücktransfers des Wasserstoffatoms ausgeschlossen. Es handelt sich bei der Rekombination, wie in den Reaktionen (2.12) und (2.13) beschrieben, also sicher um einen sequentiellen Vorgang [40, 42, 128]. Analog zu Abschnitt 2.2.3 spricht man hier von einem Protonen-gekoppelten-Elektron-Rücktransfer (englisch: *Proton-coupled back-electron transfer*, PCBET). Ferner wurde die Aktivierungsenergie der Rekombinationsreaktion solvatisierter Elektronen in reinem Ammoniak von Urbanek und Vöhringer zu $(2.8 \pm 0.2) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt, was bei den verwendeten Temperaturen ein nahezu barriereloser Prozess ist [40, 42, 128].

Nicht-geminale Rekombination Wie bereits angedeutet, findet die nicht-geminale Rekombination auf deutlich längeren Zeitskalen als die Geminalrekombination statt (Mikro- anstelle von Pikosekunden). Damit überhaupt eine nicht-geminale Rekombination stattfinden kann, müssen die Reaktionsfragmente zunächst räumlich ausreichend getrennt sein. Aus Abschätzungen zur Konzentration gelöster Elektronen nach zwei-photonischer Erzeugung lässt sich die Dichte von Ionisationsvorgängen in flüssigem Ammoniak zu $\rho = 1.5 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ bestimmen [39].³ Die geringe Konzentration gibt

³ Zum Vergleich ist die Dichte flüssigen Ammoniaks bei 270 K und 300 bar mit $\rho = 0.662 \text{ g cm}^{-3}$ deutlich größer.

auch unmittelbaren Aufschluss über die längeren Zeitskalen, da die Rekombinationspartner erst über eine Art Brownsche Bewegung im Lösungsmittel zueinander finden müssen.

Größere Abstände zwischen den Reaktionsfragmenten erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer Geminalrekombination zu entkommen. Damit wird auch der Anteil nicht-geminaler Rekombinationen an der Gesamtheit von Annihilationsvorgängen vergrößert. Daher begünstigt eine Anregungsenergie E_g deutlich oberhalb der optischen Bandlücke (vgl. Abschnitt 2.2.2) aufgrund größerer räumlicher Abstände, der bei der Ionisation entstehenden Produkte, das Auftreten nicht-geminaler Rekombinationen. Die beiden zuvor genannten Rekombinationskanäle (Reaktionen (2.11) bis (2.13)) bleiben auch für den Fall nicht-geminaler Rekombination erhalten.

Fazit

Zum Abschluss der theoretischen Grundlagen sei noch gesagt, dass in den letzten Jahrzehnten die Entwicklung von Lasersystemen mit ultrakurzen Pulsen und das Aufkommen ultraschneller spektroskopischer Methoden einen großen Beitrag dazu geleistet haben, dass die Dynamik gelöster Elektronen auf Zeitskalen bis zu einigen Femtosekunden in Echtzeit verfolgt werden kann [26–28, 93, 127]. Ein Fokus lag dabei auf der Untersuchung der Eigenschaften gelöster Elektronen in Wasser, so dass heute ein umfangreiches Bild der Lokalisierungs- und Delokalisierungsdynamik nach erfolgter Photoionisation vorhanden ist. Darüber hinaus ist auch der Einfluss der Eigenschaften des Lösungsmittels auf das Lösungs- und Thermalisierungsverhalten von hydratisierten Elektronen bekannt. Das vorhandene Wissen über die Eigenschaften solvatisierter Elektronen ist in diesem Umfang bisher nur für Wasser als Lösungsmittel gegeben. Zudem lässt sich das gelöste Elektron als hochsensitive Sonde für die Eigenschaften des Lösungsmittels (z.B. thermodynamische oder elektronische) ausnutzen und wurde in zahlreichen photolytischen Studien an Wasser untersucht [32, 33, 35, 93, 127, 159, 160]. In dieser Arbeit soll das solvatisierte Elektron in Ammoniak als Sonde zur Untersuchung fundamentaler elektronischer Eigenschaften seines Lösungsmittels verwendet werden. Glücklicherweise sind auch Erzeugung und Detektion solvatisierter Elektronen in reinem Ammoniak

experimentell zugänglich und standen für diese Arbeit zur Verfügung. Im folgenden Kapitel werden daher die verwendeten experimentellen und auch numerischen Methoden dargestellt.

Methoden

Dieses Kapitel dient der Darstellung der genutzten experimentellen und numerischen Methoden, dazu zählen stationäre und zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie sowie Monte Carlo-Simulationen. Zunächst werden zwei stationäre spektroskopische Methoden im ultravioletten und sichtbaren sowie im infraroten Spektralbereich vorgestellt, mit welchen das reine Lösungsmittel Ammoniak untersucht wurde. Nachfolgend wird die Methodik der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Spektroskopie eingeführt, sie diene der Erzeugung und Detektion gelöster Elektronen in reinem Ammoniak. Zur Modellierung des Rekombinationsverhaltens solvatisierter Elektronen am Computer wurden Simulationen basierend auf der Monte Carlo-Methode genutzt. Eine genaue Erläuterung der Parametrisierung der Computermodelle findet zum Abschluss dieses Kapitels statt.

3.1 Stationäre Spektroskopie

Zur Untersuchung reinen Ammoniaks wurde die stationäre Spektroskopie verwendet. Dabei dienten spektroskopische Untersuchungen im Bereich ultravioletter und sichtbarer Strahlung der Analyse des Lösungsmittels an sich. Mittels Infrarotspektroskopie wurde

v.a. das Vorhandensein reinen Ammoniaks nachgewiesen.

UV-VIS-Spektrometer Die stationären Spektren über den ultravioletten (UV) und sichtbaren (VIS) Bereich des elektromagnetischen Spektrums wurden mit einem kommerziell erhältlichen Diodenzeilenspektrometer (Hewlett Packard HP8452a) aufgenommen. Dieses weist im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 820 nm eine Auflösung von $\Delta\lambda = 2$ nm auf. Das Spektrometer besteht dabei aus einer Lichtquelle, einem dispergierendem Element (Reflexionsgitter) und einer Detektorzeile. Als Lichtquelle dient eine Deuterium-Gasentladungslampe. Die Detektorzeile wiederum besteht aus 512 Einzeldetektoren, die aus Silizium gefertigt sind. Da es sich um ein Einstrahlspektrometer handelt, müssen die Intensitäten mit und ohne Durchleuchten der Probe aufgenommen werden. Mittels des Lambert-Beerschen-Gesetzes [161, 162] kann die optische Dichte (OD) als Funktion der Wellenlänge λ zu

$$\text{OD}(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (3.1)$$

bestimmt werden, wobei $I_0(\lambda)$ die Intensität ohne und $I(\lambda)$ mit Durchleuchten der Probe bezeichnet. Häufig wird $I_0(\lambda)$ auch Referenzintensität oder kurz Referenz genannt. Da nur ein Strahlengang zur Verfügung steht, muss die Referenzmessung bei bereits eingebauter, aber evakuierter Messzelle erfolgen. Die verwendete Mess- bzw. Hochdruckzelle wird in einem späteren Abschnitt beschrieben. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes im Falle einer evakuierten und einer befüllten Zelle muss bei dieser Messmethode noch eine Basislinienkorrektur der optischen Dichte als Funktion der Wellenlänge durchgeführt werden. Zudem verändern sich die Verhältnisse der Brechungsindizes auch mit Druck und Temperatur, was eine erneute Basislinienkorrektur für verschiedene thermodynamische Bedingungen nötig macht.

Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer Stationäre Fourier-Transform-Infrarot-Spektren (FTIR-Spektren) wurden mit einem kommerziell erhältlichem FTIR-Spektrometer (Thermo Fisher, Nicolet 5700) aufgenommen. Auf das Prinzip der FTIR-Spektroskopie wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, eine genauere Erläuterung kann den Referenzen [163] und [164] entnommen werden. Die Berechnung der optischen

Dichte einer Probe erfolgte wie zuvor nach Gleichung (3.1). Aus dem gleichen Grund (Intensitätsmessung hinter evakuierter und befüllter Zelle, s.o.) ist auch in diesem Fall eine Basislinienkorrektur notwendig. Zur Messdatenaufnahme steht der Frequenzbereich von 1000 cm^{-1} bis 7400 cm^{-1} zur Verfügung. Außerdem wurde eine Mittelung über 16 Einzelmessungen bei einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} genutzt. Um Hintergrundsignale von atmosphärischem H_2O und CO_2 zu unterdrücken, wurde eine Spülung des Spektrometers und Probenraums mit getrockneter und gereinigter Luft vorgenommen.

3.2 Zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie

Um Zeitskalen unterhalb weniger Nanosekunden¹ abbilden zu können, kann man sich der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Spektroskopie bedienen [26–28]. Die Zeitauflösung dieser Methode wird durch die Dauer einzelner Laserpulse und der Dispersion im zu untersuchenden Medium bestimmt. Zur Bestimmung der Zeitauflösung eines Anregungs-Abfrage-Spektrometers lässt sich dessen instrumentelle Antwortfunktion unabhängig messen. Deren zeitliche Dauer liegt typischerweise in der Größenordnung einiger zehn bis hundert Femtosekunden. Grundlegend für die Methode der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie ist, dass zwei Laserpulse (Anregung und Abfrage) benötigt werden, die zeitlich gegeneinander verschiebbar sind. Zur Anregung wird typischerweise ein ultrakurzer Laserpuls verwendet, der die zu untersuchende Substanz in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Mittels eines zweiten Laserpulses lässt sich die anregungsinduzierte Antwort der Substanz messen bzw. abfragen. Durch zeitliche Verzögerung der Anregungs- und Abfragelaserpulse gegeneinander ist schließlich der transiente Verlauf der Antwort des untersuchten Systems zugänglich. Die zeitliche Verschiebung lässt sich üblicherweise durch unterschiedliche Wegstrecken der Laserstrahlen hervorrufen. Die Erzeugung beider entsprechender Laserstrahlen wird im folgenden Abschnitt dargestellt.

Erzeugung des Anregungslaserstrahls In dieser Arbeit wurde ein Anregungs-Abfrage-Spektrometer mit durchstimmbarer UV-Anregung und Einzelwellenlängeninfra-

¹ Diese zeitliche Limitierung ergibt sich aus der Auslesegeschwindigkeit elektronischer Bauteile.

rotabfrage genutzt. Zum Betreiben des Spektrometers wird ein Drittel der Ausgangsleistung eines kommerziellen Titan:Saphir-Lasers verwendet (Spectra-Physics Solstice Ace, 800 nm, 6 mJ, 1 kHz, 50 fs). Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die für das Experiment verfügbare Laserleistung (ca. 2 mJ) wird mittels teilreflektierender dielektrischer Optiken weiter aufgeteilt: Etwas mehr als 1 mJ werden zum Betreiben eines computergesteuerten optisch parametrischen Verstärkers (Light conversion, TOPAS Prime) genutzt. Dieser liefert durchstimmbare nahe Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) im Wellenlängenbereich von 1200 nm bis 2400 nm, die für weitere harmonische Prozesse zur Bildung von Summenfrequenz oder Frequenzverdopplung zur Verfügung steht. Weitere 450 μ J sind als „frische“ Laserleistung (800 nm) zur Erzeugung der Summenfrequenz in einem 1 mm dicken Typ I β -BaB₂O₄ (BBO)-Kristall durch zeitliche und räumliche Überlagerung mit Signal- (oder Idler-) Pulsen des optisch parametrischen Verstärkers verfügbar. Der gleiche nichtlineare optische Kristall kann auch zur Erzeugung der Frequenzverdoppelten des Ausgangs des TOPAS Prime genutzt werden. Der verfügbare Wellenlängenbereich erweitert sich dadurch lückenlos von 1200 nm bis 480 nm. Die neu erzeugten Frequenzen bzw. Wellenlängen werden von ihren Fundamentalen mittels geeigneter dielektrischer Optiken abgetrennt. In einem zweiten, nichtlinearen Kristall (Typ I, BBO, 300 μ m Dicke) wird die zuvor generierte Frequenzverdoppelte oder Summenfrequenz erneut frequenzverdoppelt. Der zugängliche Wellenlängenbereich vergrößert sich dadurch bis 240 nm.

Tabelle 3.1: Mögliche Prozesse zur Erzeugung des Anregungslaserstrahls.

Wellenlänge [nm]	Prozess	Bezeichnung engl.
1200 – 800	SHI	Second harmonic idler
800 – 600	SHS	Second harmonic signal
600 – 533	SFI	Sum-frequency idler
533 – 480	SFS	Sum-frequency signal
480 – 400	FHI	Fourth harmonic idler
400 – 300	FHS	Fourth harmonic signal
300 – 266	SHSFI	Second harmonic of sum-frequency idler
266 – 240	SHSFS	Second harmonic of sum-frequency signal

Somit steht schließlich lückenlos durchstimmbare Laserstrahlung von 240 nm bis

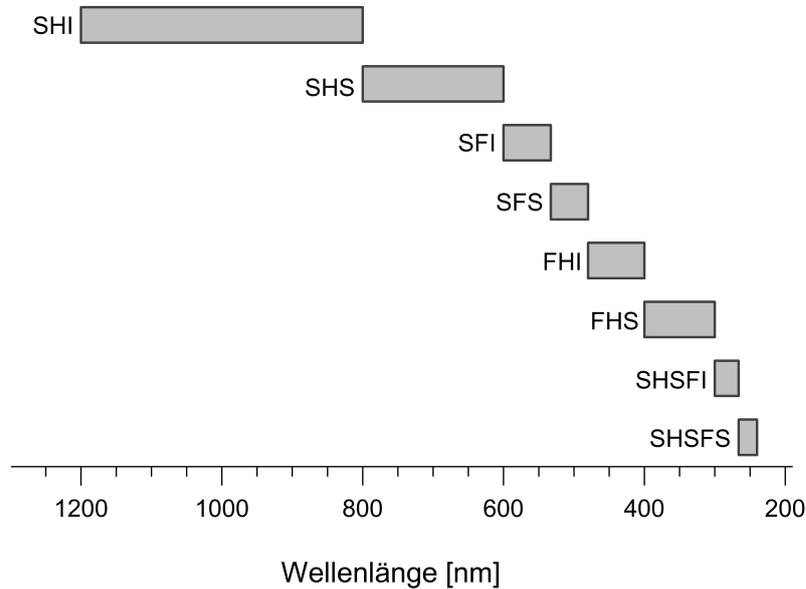


Abbildung 3.1: Graphische Übersicht möglicher Prozesse zur Erzeugung des Anregungslaserstrahls. Die Erläuterung der Bezeichnungen ist in Tabelle 3.1 gegeben.

480 nm für das Spektrometer zur Verfügung. In Tabelle 3.1 sowie Abbildung 3.1 ist eine Übersicht über die möglichen Prozesse zur Erzeugung des Anregungslaserstrahls, je nach gewünschter Anregungswellenlänge, gezeigt. Dabei wurde auf die Bezeichnungen der Firma Light conversion zurückgegriffen.

Erzeugung des Abfragelaserstrahls Die verbliebenen $440 \mu\text{J}$ der Fundamentalen des Titan:Saphir-Lasers werden genutzt, um einen selbstgebauten optisch parametrischen Verstärker (englisch: *optical parametric amplifier*, OPA) zu betreiben. Dieser OPA wurde nach einer Veröffentlichung von P. Hamm *et al.* [165] gebaut und ist bereits in den Dissertationen von J. Seehusen [166] und A. Gehrman [160] beschrieben. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Entwürfen des OPAs wurde in dieser Arbeit eine Änderung vorgenommen: In der ersten Stufe der parametrischen Erzeugung wurde mit einer nicht-kollinearen Überlagerung der Laserstrahlen gearbeitet statt wie zuvor mit einer kollinearen. Die nicht-kollineare Strahlführung wurde gewählt, um eine einfachere Abtrennung von Signal- und Idlerstrahl innerhalb des OPAs zu erreichen.

Zudem können dadurch Puls-zu-Puls-Stabilitäten im Bereich der nahen Infrarotstrahlung von 0.6% (rms) erreicht werden. Der OPA liefert durchstimmbare NIR-Strahlung von 1200 nm bis 2400 nm, die je nach Temperatur des zu untersuchenden Ammoniaks auf einen möglichst schmalen, festen Wellenlängenbereich gesetzt wird (vgl. Graphik 2.7). Man spricht somit auch von einer Einzelwellenlängenabfrage, wobei auf die genaue spektrale Lage der Ausgabe des OPAs in einem späteren Abschnitt noch eingegangen wird.

Strahlführung im Experiment Der Ausgang des Eigenbau-OPAs wird mittels eines 50% dielektrischen Strahlteilers in Abfrage- und Referenzstrahl aufgeteilt. Beide Strahlen werden mit einem 45° achsversetztem Parabolspiegel mit Goldbeschichtung (Brennweite $f = 100$ mm) in das Probevolumen fokussiert. Ein zweiter, identischer goldbeschichteter Parabolspiegel wird hinter der zu untersuchenden Probe genutzt, um Abfrage- und Referenzstrahl wieder zu kollimieren. Beide Strahlen werden jeweils mit einer Quarzglaslinse ($f = 25$ mm) auf zwei PbS-Photowiderstände fokussiert. Die mit Hilfe der Photowiderstände erzeugten Spannungssignale werden in einer zeitfenstergesteuerten Integration (Stanford Research, SR 250) weiterverarbeitet. Anschließend werden sie auf eine Messdatenerfassung mit Analog-Digital-Wandler (Data Translation, DT 9818) geleitet und auf einem Computer gespeichert.

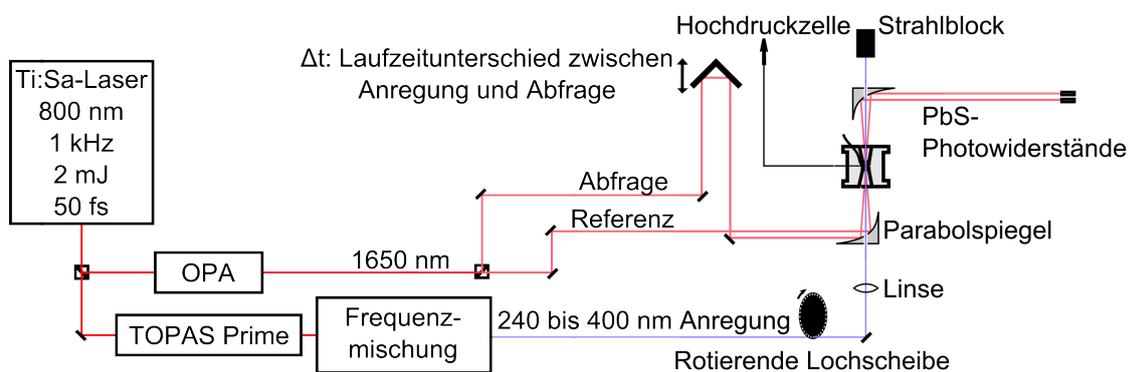


Abbildung 3.2: Schema zur Strahlführung im Experiment in Richtung der Messzelle bzw. Hochdruckzelle.

Die schematische Darstellung der Strahlführung im Experiment ist in Abbildung 3.2 zu finden. Dort ist zu sehen, dass der Anregungslaserstrahl durch eine mit der Puls-wiederholfrequenz des Ti:Sa-Lasers synchronisierte rotierende Lochscheibe, die jeden zweiten Anregungspuls abblockt, geleitet wird. Nach der rotierenden Lochscheibe wird der Anregungslaserstrahl mit einer CaF₂-Linse ($f = 400$ mm) in Richtung der Messzelle fokussiert. Hinter der Linse wird er durch eine Bohrung im bereits erwähnten ersten Goldparabolspiegel geführt und unter einem Winkel von ca. 5° mit Abfrage- und Referenzstrahl räumlich überlagert. Der Brennpunkt des Anregungsstrahls liegt dabei wenige Zentimeter hinter dem Probevolumen, um zu hohe Intensitäten im flüssigen Ammoniak zu verhindern. Zur Berechnung der genauen Intensität (am Ort des Probevolumens) ist eine Bestimmung des Strahldurchmessers unabdingbar.² Dies soll im späteren Verlauf jeweils für Anregungs- und Abfragelaserstrahl vorgestellt werden.

Darüber hinaus können beide Laserstrahlen unabhängig voneinander über eine Kombination aus einer Halbwellenverzögerungsplatte und einem Polarisator stufenlos in ihrer Leistung verändert werden (in Abbildung 3.2 nicht eingezeichnet). Diese Methode der Abschwächung bietet den Vorteil, dass sie Strahlage und -durchmesser unverändert lässt.

Messprinzip Das Abblocken jedes zweiten Anregungspulses durch die rotierende Lochscheibe ermöglicht die Bestimmung der optischen Dichte der Probe mit und ohne UV-Anregung. Aus der Differenz lässt sich die differentielle optische Dichte ΔOD für eine gegebene Abfragewellenlänge ($\lambda = \text{const.}$) gemäß

$$\Delta OD(\Delta t) = OD(\Delta t)_{\text{mit Anregung}} - OD(\Delta t)_{\text{ohne Anregung}} \quad (3.2)$$

bestimmen, wobei anzumerken ist, dass die Darstellung von ΔOD als Funktion der Verzögerungszeit Δt zwischen Anregungs- und Abfragepuls (siehe Abbildung 3.2) als Transiente bezeichnet wird. Unterschiedliche Wegstrecken, die von den Pulsen jeweils mit Lichtgeschwindigkeit c zurückgelegt werden, resultieren in der Zeitverzögerung. Mit Hilfe eines computergesteuerten Linearverstellers (Physik-Instrumente M-410.DG, Steuergerät C-863 Mercury) kann diese mit einer Genauigkeit von $\Delta l = 0.1 \mu\text{m}$ ein-

² Der Strahldurchmesser bezeichnet die Fläche des Laserstrahls senkrecht zu seiner Ausbreitungsrichtung.

gestellt und vom Computer ausgelesen werden. Die sich daraus ergebende minimale zeitliche Schrittweite von $\Delta t = 2 \cdot \Delta l / c = 0.66$ fs ist um ein Vielfaches kleiner als die Zeitauflösung des Spektrometers.³

Für die spätere Auswertung wird noch die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ eingeführt. Sie quantifiziert den Anteil gelöster Elektronen, die der Geminalrekombination entkommen. Ihre Berechnung erfolgt am leichtesten nach vorheriger Normierung der differentiellen optischen Dichten $\Delta OD(\Delta t)_{\text{norm}} = \Delta OD(\Delta) / \Delta OD(\Delta t)_{\text{max}}$. Die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ lässt sich dann direkt aus $\Delta OD(\Delta t)_{\text{norm}}$ für Zeitverzögerungen um $\Delta t \approx 600$ ps auslesen.⁴ Zur genaueren Berechnung wird eine Mittelung über zehn Zeitschritte bei der genannten Verzögerungszeit durchgeführt. Für den Fall einer Einzelwellenlängenabfrage lässt sich somit schreiben:

$$\Omega_\infty \equiv \langle \Delta OD_{\text{norm}}(505 \text{ ps bis } 605 \text{ ps}) \rangle. \quad (3.3)$$

3.2.1 Bestimmung der Strahldurchmesser

Zur Bestimmung der Strahldurchmesser von Anregungs- und Abfragelaserstrahl wurde wie folgt vorgegangen: An die Stelle des Probevolumens wurde eine Rasierklinge auf einer mit Mikrometerschraube verstellbaren Bühne befestigt. Somit kann die Rasierklinge senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern bewegt werden. Die Leistung des nicht von der Rasierklinge blockierten Laserslichts P als Funktion der relativen Position der Rasierklinge wird mit einem Leistungsmessgerät (Melles Griot, Modell 13PEM001) aufgezeichnet.

Das Ergebnis der Messreihe für den **Anregungslaserstrahl** ist in Abbildung 3.3 dargestellt, dabei wurden die Leistungswerte $P_{\text{Anregungsstrahl}}$ auf ihren Maximalwert normiert. Zur quantitativen Bestimmung des Strahldurchmesser wird eine Fehlerfunktion (englisch: *error function*, erf) an die Messreihe angepasst (vgl. Abbildung 3.3). Da die Messwerte auf eins normiert sind, erlaubt dies die Anpassung mittels einer um 1/2 nach oben verschobenen Fehlerfunktion, die vorher auf die Hälfte skaliert wurde. Somit ergibt sich für

³ Da der Linearverstärker vom Laserstrahl zweifach überlaufen wird, muss der Faktor 2 berücksichtigt werden.

⁴ Vgl. Abschnitt 2.2.4: Das Auftreten von geminalen Rekombinationen kann für Verzögerungszeiten um 600 ps ausgeschlossen werden.

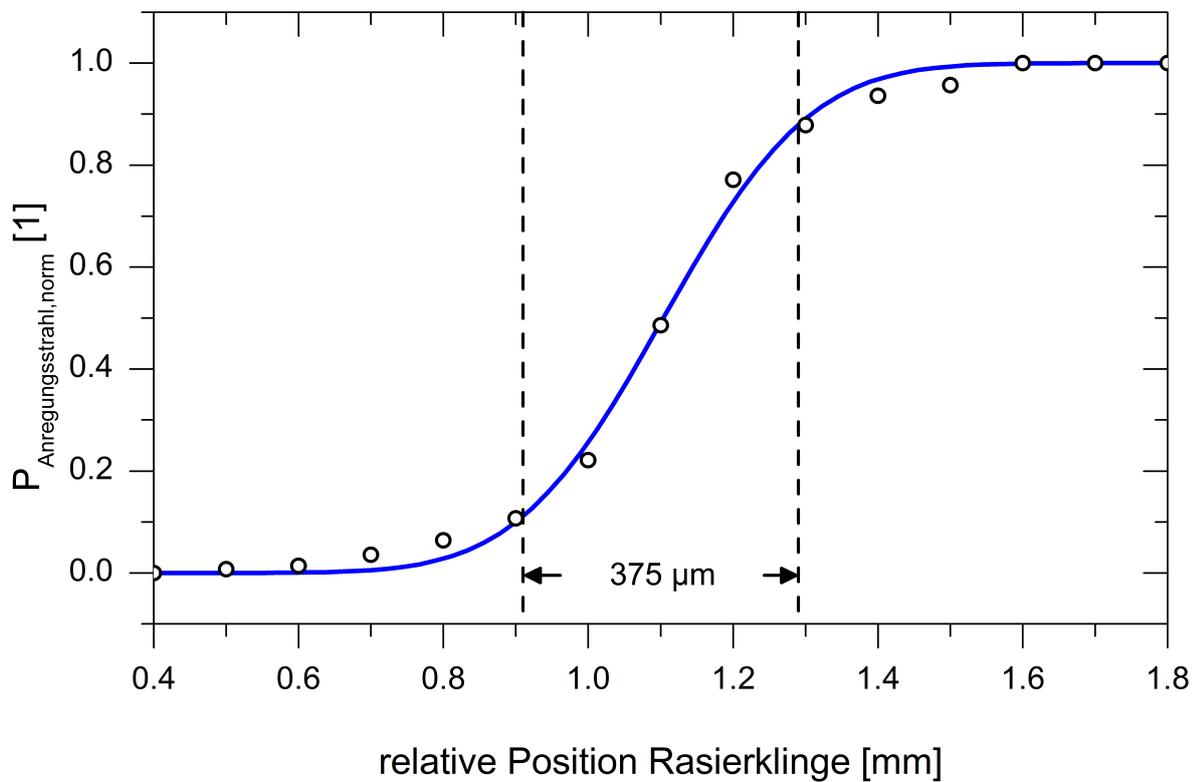


Abbildung 3.3: Strahldurchmesser des Pump- bzw. Anregungslaserstrahls

die Form der Anpassungsfunktion:

$$P_{\text{Anregungsstrahl,norm}} = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{2 \cdot \sqrt{\log(2)} \cdot (x - x_0)}{\rho} \right) \right], \quad (3.4)$$

wobei x die relative Position der Rasierklinge, x_0 der Mittelpunkt des Laserstrahls und ρ dessen Durchmesser ist. Die Wahl der Form erfolgte, um nur zwei Parameter (x_0 und ρ) für die Anpassung veränderlich zu lassen. Im Falle des Anregungspulses liefert die Bestimmung des Durchmessers einen Wert von $\rho = (375 \pm 17) \mu\text{m}$. Mit Hilfe des Strahldurchmessers lässt sich nun die Intensität des Anregungsstrahls im Probevolumen bestimmen: Für typische im Experiment verwendete Pulsenergien von $1 \mu\text{J}$ bis $2 \mu\text{J}$ ergeben sich Intensitäten von 1.8 GW cm^{-2} bis 3.6 GW cm^{-2} . Hierbei wurde eine Pulsdauer von 125 fs angenommen.

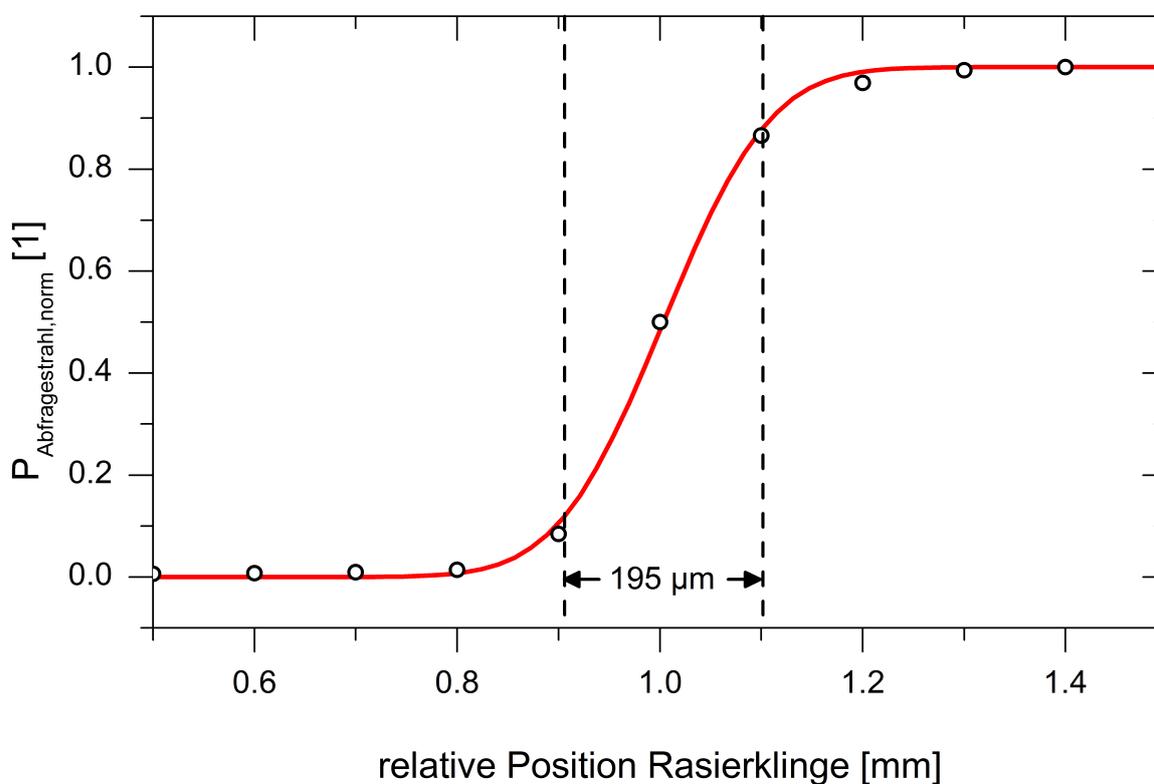


Abbildung 3.4: Strahldurchmesser des Probe- bzw. Abfragelaserstrahls.

Zur Bestimmung des Durchmessers des **Abfragelaserstrahls** wurde wie oben erwähnt vorgegangen. Erneut sind die so erhaltenen Messwerte ($P_{\text{Abfragestrahl}}$) normiert worden und in [Abbildung 3.4](#) in Abhängigkeit der relativen Position der Rasierklinge dargestellt. Nach Anpassung mit einer modifizierten Fehlerfunktion gemäß Gleichung (3.4) wurde der Durchmesser des Abfragelaserstrahls an der Stelle des Probevolumens zu $\rho = (195 \pm 6) \mu\text{m}$ bestimmt. Entscheidend ist nun der Vergleich der Durchmesser von Anregungs- und Abfragestrahl: Da der Anregungslaserstrahl einen etwa doppelt so großen Durchmesser wie der Abfragelaserstrahl hat, wird sichergestellt, dass eine homogene Anregung der Ammoniakmoleküle im abgefragten Volumen stattfindet. Die genaue Intensität des Abfragelaserstrahls ist für das Experiment nicht von Bedeutung, es muss lediglich sichergestellt werden, dass der Abfragelaserstrahl ausreichend abgeschwächt wird, um keine nichtlinearen optischen Prozesse im untersuchten Medium zu

verursachen. Außerdem müssen die Intensitäten auf den Photowiderständen, die den Abfragelaserstrahl detektieren, so eingestellt werden, dass beide gleichzeitig im linearen Arbeitsbereich (lineare Beziehung zwischen einfallender Intensität und Spannung) betrieben werden.

3.2.2 Mittenwellenlängen der Anregungs- und Abfragepulse

Die Mittenwellenlängen der **Anregungspulse** wurden mit einem Handspektrometer (Optometrics MC1-02) gemessen, das eine Genauigkeit von $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ erlaubt. Sie lagen dabei im Bereich von 377 nm bis 256 nm.

Zur Aufzeichnung der Zentralwellenlänge des **Abfragepulses** müssen folgende Schritte erfolgen: Die Strahlung des Eigenbau-OPAs wird mittels Oberflächenreflex von einem gekeilten Glassubstrat in eine sogenannte Diagnostik geführt. Die Diagnostikeinheit besteht aus einem Typ I BBO-Kristall (Dicke 0.5 mm, Schnittwinkel $\theta = 29.2^\circ$) und einem Ocean Optics USB4000 Spektrometer. Der BBO-Kristall dient der Erzeugung der Frequenzverdoppelten (englisch: *second harmonic generation*, SHG) der Ausgabe des Eigenbau-OPAs. Das Spektrum der Frequenzverdoppelten der Signalwelle wurde mittels fünffacher Mittelung bei einer Integrationszeit von 80 ms aufgezeichnet. Da die SHG der Ausgabe des OPAs aufgenommen wurde, muss nun die Wellenlängenachse des Spektrometers mit dem Faktor zwei multipliziert werden, um die tatsächliche spektrale Lage der Signalwelle bewerten zu können. Die so bestimmte Mittenlage der Signalwelle liegt bei $\lambda_{\text{Signal,max}} = 1553 \text{ nm}$. Im späteren Experiment wurde allerdings die Idlerwelle des OPAs als Abfragestrahl verwendet, deren Zentralwellenlänge lässt sich nun nach

$$\lambda_{\text{Idler,max}} = \left(\frac{1}{800 \text{ nm}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Signal,max}}} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

zu $\lambda_{\text{Idler,max}} = 1650 \text{ nm}$ berechnen. Wird Abbildung 2.7 zu Rate gezogen, so lässt sich sagen, dass dies mit der spektralen Lage des Maximums der Absorption gelöster Elektronen in Ammoniak bei einer Temperatur von 270 K und 300 bar (entsprechend einer Dichte von 0.662 g cm^{-3}) übereinstimmt.

3.2.3 Experimentelle Zeitauflösung

Zur Bestimmung der experimentellen Zeitauflösung des Anregungs-Abfrage-Spektrometers wurde der transiente Verlauf der differentiellen optischen Dichte in einem 100 μm dicken BBO-Kristall aufgezeichnet. Dabei wird angenommen, dass die Änderung der optischen Dichte im Kristall instantan ist. Zur Anregung wurden in diesem Fall Laserpulse mit einer Wellenlänge von 270 nm genutzt, während die Abfrage mit Laserstrahlung der Wellenlänge 1650 nm erfolgte. Der zeitliche Verlauf der differentiellen optischen Dichte ließ sich durch die Faltung einer Gauß-förmigen Gerätefunktion mit einem exponentiellen Zerfall nachstellen. Das auftretende Faltungsintegral kann dabei analytisch gelöst werden und ist im Anhang (Gleichungen (A.1) bis (A.3)) dargestellt. Durch Anpassung der experimentellen Daten mit der Lösung des Faltungsintegrals wurde die experimentelle Zeitauflösung zu 93 fs bestimmt.

3.2.4 Hochdruckzelle

Um reines Ammoniak bei den vorgenannten Bedingungen untersuchen zu können, wird eine Hochdruckzelle mit Anschluss an einem Hochdruckstand und an ein Kühlsystem benötigt. Hochdruckzelle und -stand sind dabei bereits in diversen Arbeiten der Arbeitsgruppe Vöhringer sehr gut beschrieben. Dazu zählen u.a. die Abschlussarbeiten von A. Gehrman geb. Dahmen [38, 160], S. Kratz [35] und J. Urbanek [128]. Die Hochdruckzelle muss mit Fenstern ausgestattet werden, die zum einen von 240 nm bis 1700 nm transparent sind und zum anderen den verwendeten Drücken standhalten. Die Wahl fällt daher auf UV-Saphir-Fenster, die von Korth Kristalle bezogen wurden. Das Kühlsystem findet in den genannten Referenzen keine Erläuterung, daher sollen seine zentralen Bestandteile hier genannt werden. Als Kühlaggregat dient ein Modell Haake Q mit digitalem Steuergerät Haake F3. Als Kühlmittel wurde eine Monoethylenglykol-Wasser-Mischung (Kryo 30, Lauda) verwendet. Um die Kondensation von Feuchtigkeit aus der Luft an der gekühlten Hochdruckzelle zu verhindern, erfolgte die Unterbringung in einem Gehäuse, das mit getrockneter und gereinigter Luft gespült wurde. Zum Einlassen der Laserstrahlen hat das Gehäuse kleine Öffnungen, das Austreten der Abfragelaserstrahlen wurde mittels Filter (RG715, Schott) ermöglicht, der zudem mögliches

Streulicht des Anregungslichtes blockiert.

Bei den Experimenten kam Ammoniak N38 (Air Liquide, Reinheit mind. 99,98 Vol.%) zur Anwendung. Vor der Probenpräparation war es unabdingbar, dass der Hochdruckstand gereinigt wurde. Dazu erfolgt zunächst eine Spülung mit überkritischem CO₂ (Air Liquide, Kohlendioxid N48, Reinheit mind. 99,998 Vol.%). Um mögliche Ablagerungen nach Verdampfung auszuwaschen, wurde noch mit Aceton gespült (AnalaR NORMAPUR, VWR, Reinheit mind. 99.8 %). Vor dem Einlassen des Ammoniaks wurde die gesamte Hochdruckeinheit bis zu einem minimalem Druck von 1×10^{-3} mbar evakuiert.

3.3 Monte Carlo-Simulationen

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 angedeutet, können Monte Carlo-Simulationen genutzt werden, um die Dynamik und das Rekombinationsverhalten von Reaktionsfragmenten abzubilden. Das Ziel ist dabei die anfängliche Verteilung der Thermalisierungsabstände des gelösten Elektrons durch einen Vergleich von experimentellen Resultaten mit den Ergebnissen der Monte Carlo-Simulationen herauszufinden. Dazu muss die anregungsinduzierte differentielle optische Dichte $\Delta OD(t)$ des e_{solv}^- mit dem zeitlichen Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$ aus den Monte Carlo-Simulationen verglichen werden. Die ursprünglichen Ideen, Monte Carlo-Simulationen zur Untersuchung der Rekombination hydratisierter Elektronen zu nutzen, gehen dabei auf die Arbeiten von Goulet und Jay-Gerin zurück [63].

In der vorliegenden Arbeit werden solche Simulationen verwendet, um die Bewegung der Fragmente NH_4^+ , NH_2 und e_{solv}^- (vgl. Reaktion (2.4)) nach einer Materie-Feld-Wechselwirkung in reinem Ammoniak zu simulieren. Dazu wird zunächst die anfängliche räumliche Anordnung der Reaktionsfragmente möglichst genau nachgestellt. Diese wurde bereits in Abbildung 2.8 skizziert. Anschließend lässt man sich die individuellen Fragmente gemäß ihrer Eigenschaften (Diffusivität, elektrost. Anziehung, mögliche Ionenpaarbildung) für einen diskreten Zeitschritt Δt bewegen⁵. Das Lösungsmittel Ammoniak wird dabei als dielektrisches Kontinuum berücksichtigt. Nach jedem Zeitschritt

⁵ Eine typische Größenordnung ist dabei $\Delta t = 15$ fs.

werden die Abstände möglicher Reaktionspartner zueinander mit einem minimalen Reaktionsradius verglichen. Sollte der Abstand der Teilchen unterhalb des Reaktionsradius liegen, wird dies als Rekombination gewertet und die dazu gehörige Trajektorie nicht für weitere Simulationen berücksichtigt. Führt man dies für eine hinreichend große Gesamtheit von Trajektorien (z.B. Anzahl $N = 50\,000$) durch, lässt sich die experimentell zugängliche Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ mit der Monte Carlo-Simulation nachbilden. Die einzelnen Rekombinationsereignisse können dabei unabhängig voneinander simuliert werden, da die Dichte der zugehörigen Ionisationsereignisse innerhalb des flüssigen Ammoniaks mit $\rho = 1.5 \times 10^{-7} \text{ g cm}^{-3}$ klein ist (vgl. Abschnitt 2.2.4). Auf den beobachteten Zeitskalen ist dies ausreichend gering um eine Wechselwirkung zwischen Reaktionsfragmenten aus unterschiedlichen Ionisationsereignissen innerhalb von $t = 600 \text{ ps}$ auszuschließen. Somit werden sämtliche Rekombinationen in diesem Zeitraum als geminal aufgefasst. Für alle drei Teilbereiche der Monte Carlo-Simulationen, dazu gehören die Modellierung der anfänglichen räumlichen Anordnung, die Bewegung der Reaktionsfragmente sowie die Überprüfung auf mögliche Rekombinationsereignisse, findet eine Parametrisierung des Modells mit Hilfe literaturbekannter Daten für Ammoniak statt, die Vorgehensweise soll im Folgenden erläutert werden.

3.3.1 Anfängliche räumliche Anordnung

Die anfängliche räumliche Anordnung der drei geminalen Reaktionsprodukte hat einen entscheidenden Einfluss auf das zeitliche Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega(t)$. Der anfänglichen Verteilung der gelösten Elektronen wird ein mittlerer Thermalisierungsabstand $\langle r_0 \rangle$ zugrunde gelegt. Wie zuvor erwähnt ist dieser Gegenstand der Untersuchung und kann durch einen Vergleich von experimentellen Resultaten mit den Ergebnissen der Monte Carlo-Simulationen herausgefunden werden. Nach dem Vorbild von Goulet und Jay-Gerin werden die Thermalisierungsabstände r_0 der Gesamtheit modellierter Reaktionen gemäß der radialen Verteilungsfunktion

$$f(r_0) = \frac{r_0^2}{2b^3} \exp\left(-\frac{r_0}{b}\right) \quad (3.6)$$

bestimmt [63]. Dabei ist $\langle r_0 \rangle = 3b$ der mittlere Thermalisierungsabstand. Für die

zufällige radiale Verteilung mit dem Mittelwert $\langle r_0 \rangle$ werden Zufallszahlen im Intervall $[r_{\text{Reak}}, 5 \cdot \langle r_0 \rangle + r_{\text{Reak}}]$ bestimmt. Hier bezeichnet r_{Reak} den Reaktionsradius von e_{am}^- mit NH_2 , der von Belloni *et al.* zu $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ bestimmt wurde [167]. Mittels eines Algorithmus, basierend auf der Verwerfungsmethode, werden die Thermalisierungsabstände entsprechend einer Einhüllenden verteilt [168, 169]. Gleichung (3.6) übernimmt dabei die Rolle der einhüllenden Verteilungsfunktion und ist in Abbildung 3.5 schwarz dargestellt. Für die beispielhafte Verteilung radialer Abstände, zu sehen in Abbildung 3.5, wurde ein mittlerer Thermalisierungsabstand von $\langle r_0 \rangle = 2.6 \text{ nm}$ und ein Stichprobenumfang von $N = 50\,000$ gewählt.

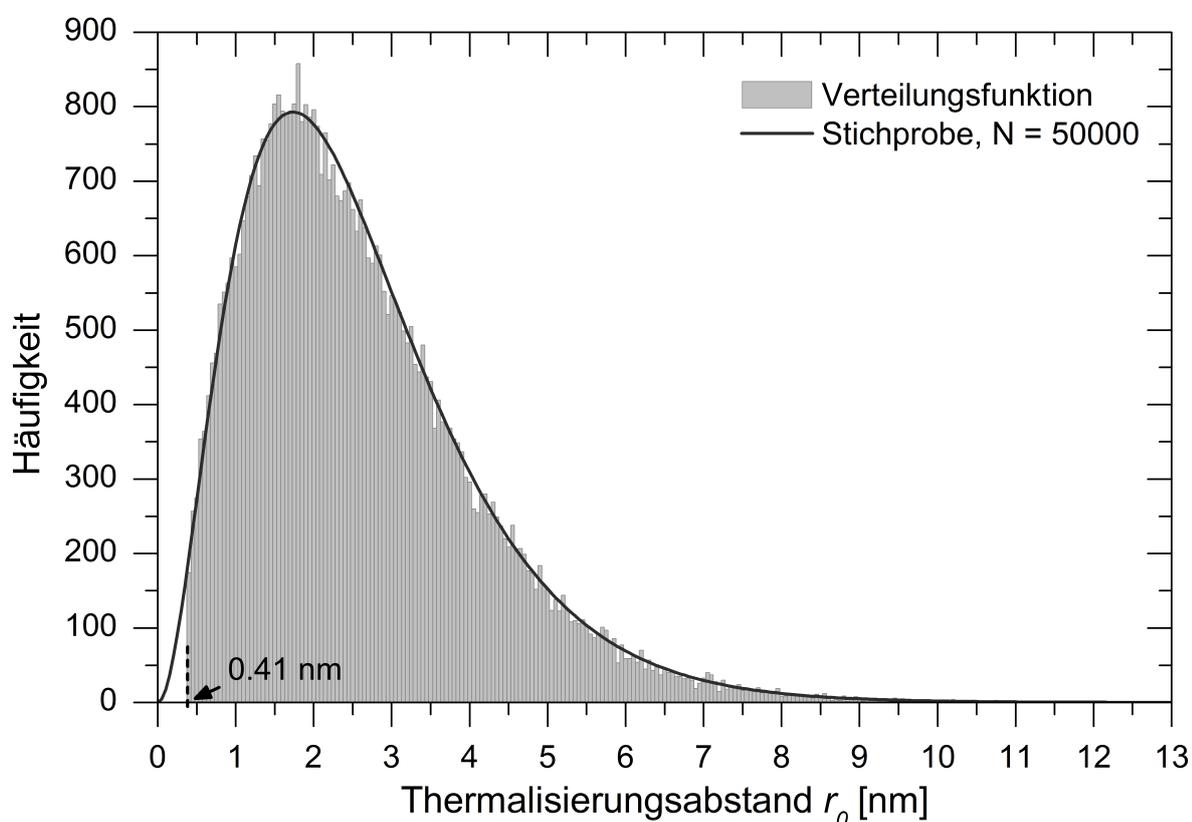


Abbildung 3.5: Radiale Verteilungsfunktion solvatisierter Elektronen in reinem Ammoniak mit einem mittleren Thermalisierungsabstand von $\langle r_0 \rangle = 2.6 \text{ nm}$ und einem Stichprobenumfang von $N = 50\,000$.

Um die Erzeugung instantan reaktiver Anordnungen zu verhindern, werden nur Thermalisierungslängen, die größer als der Reaktionsradius ($r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$) sind für die

Modellierung zugelassen. Die Erfüllung des Kriteriums lässt sich in Abbildung 3.5 erkennen: Für Abstände unterhalb $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ ist die Häufigkeit Null. Für radiale Thermalisierungsabstände, die größer als 0.41 nm sind, folgt die Häufigkeitsverteilung der Stichprobe dem Verlauf der Einhüllenden aus Gleichung (3.6).

Die endgültige Position des gelösten Elektrons im Raum wird noch durch eine zufällige Bestimmung eines dreidimensionalen Einheitsvektors um den Ursprung, der mit dem Thermalisierungsabstand multipliziert wird, festgelegt. Entsprechend folgt aus dieser Wahl, dass die radiale Verteilung der Thermalisierungsabstände gelöster Elektronen um den Koordinatenursprung stattfindet.

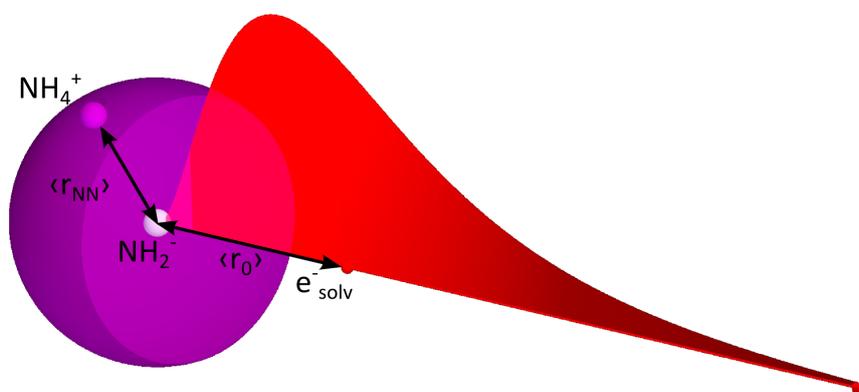


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Anfangszustands der Monte Carlo-Simulationen.

Für die Zwecke dieser Arbeit wird zur Simulation der zeitabhängigen Überlebenswahrscheinlichkeit gelöster Elektronen in Ammoniak eine Gesamtheit von $N = 50\,000$ nicht-rekombinierender Reaktionssysteme modelliert. Diese bestehen neben dem solvatisierten Elektron e_{am}^- , gemäß Reaktion (2.4), noch aus den Spezies NH_4^+ und NH_2^- . An die Stelle des Ursprungs des Koordinatensystems wird das NH_2^- -Fragment platziert. Auf einer Kugeloberfläche mit Radius $\langle r_{\text{NN}} \rangle$, deren Mittelpunkt im Koordinatenursprung liegt, wird das Ammoniumkation NH_4^+ zufällig platziert (vgl. Abbildung 3.6). Dieser Radius entspricht dem mittleren Abstand zwischen Ammoniakmolekülen für die im Experiment gewählten thermodynamischen Bedingungen von $\langle r_{\text{NN}} \rangle = 0.35 \text{ nm}$ (vgl. Gleichung (2.5)) und spiegelt somit einen Protonentransfer von NH_3^* auf ein willkürli-

ches Molekül der ersten Solvathülle wider. Der Abstand zwischen den Molekülen ist zudem in Übereinstimmung mit der lokalen Struktur von flüssigem Ammoniak, die anhand von Experimenten mit Neutronenstreuung [4] und Simulationen zur Molekulardynamik untersucht wurde [153]. Ferner kann eine Diffusion des Protons entlang benachbarter NH_3 -Moleküle nach einem Grotthus-Mechanismus für flüssiges Ammoniak ausgeschlossen werden [170].

Der resultierende Anfangszustands der Monte Carlo-Simulationen ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Dabei ist die Verteilung des Ammoniumkations auf der Kugeloberfläche um das Aminylradikal angedeutet. Ferner wurde für die Illustration der Thermalisierungsabstände des gelösten Elektrons e_{solv}^- der gleiche Kurvenverlauf, wie zuvor in Abbildung 3.6 zu sehen, verwendet.

Eine solche Anfangsverteilung wurde bereits erfolgreich zur Simulation der geminalen Rekombination von solvatisierten Elektronen in Wasser [34] und ferner auch von J. Urbanek für gelöste Elektronen in Ammoniak verwendet [40]. Eine systematische Studie der mittleren Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$ solvatisierter Elektronen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie E_g für konstante thermodynamische Bedingungen des Lösungsmittels Ammoniak ist bisher nicht literaturbekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit erhalten.

3.3.2 Bewegung der Reaktionsfragmente

Nachdem nun die anfängliche Verteilung der Simulation festgelegt ist, wird die Bewegung der einzelnen Reaktionsfragmente modelliert. Dazu muss zunächst ein hinreichend kleiner Zeitschritt Δt gewählt werden.⁶ In jedem Zeitschritt werden die möglichen Rekombinationspartner eine individuelle Schrittweite $\Delta \vec{r}$ zurücklegen. Diese setzt sich dabei aus der Überlagerung zweier Komponenten zusammen: Einem diffusiven Anteil $\Delta \vec{r}_{\text{diff}}$ und einem elektrostatisch hervorgerufenem Drift $\Delta \vec{r}_{\text{drift}}$, wobei $\Delta \vec{r} = \Delta \vec{r}_{\text{diff}} + \Delta \vec{r}_{\text{drift}}$ [63]. Um eine dreidimensionale diffusive Zufallsbewegung der Teilchen nachzuahmen, wird zunächst Δr_{diff} gemäß der radialen Verteilungsfunktion

⁶ Diese Wahl lässt sich später mittels Überprüfung der Konvergenz verifizieren.

$$f(\Delta r_{\text{diff}}) = \frac{4\Delta r_{\text{diff}}^2}{R^3 \cdot \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta r_{\text{diff}}^2}{R^2}\right) \quad (3.7)$$

bestimmt, wobei $R = \sqrt{4D\Delta t}$ und D der Diffusionskoeffizient der beweglichen Fragmente ist. Dazu werden zufällige Werte im Intervall $[0, 4 \cdot R]$ bestimmt und erneut mit Hilfe der Verwerfungsmethode anhand Gleichung (3.7) als Einhüllende verteilt. Abschließend wird Δr_{diff} mit einem dreidimensionalen Einheitsvektor multipliziert, um eine gleichmäßige Verteilung in alle drei Raumrichtungen und die vektorielle Größe $\Delta \vec{r}_{\text{diff}}$ zu erhalten.

Wie zuvor erwähnt wird der diffusive Anteil noch durch einen elektrostatischen Drift $\Delta \vec{r}_{\text{drift}}$ überlagert. Im Falle des (elektrisch neutralen) Aminylradikals NH_2^\cdot entfällt dieser Beitrag und es wird daher $\Delta \vec{r}_{\text{drift}}(\text{NH}_2^\cdot) = 0$ gesetzt. Das Radikal besitzt zwar ein Dipolmoment, seine Berücksichtigung ist jedoch in der flüssigen Phase nicht notwendig. Dies ist möglich da zu erwarten ist, dass sich das Gesamtdipolmoment durch eine Mittelung anhand der thermischen Bewegung mit den umgebenden Solvensmolekülen (und deren Dipolmomente) zu Null ergibt [40].

Die elektrisch geladenen Spezies, e_{am}^- und NH_4^+ , werden als punktförmig betrachtet und die Komponente ihres elektrostatisch hervorgerufenen Drifts wird berechnet anhand der Gleichung:

$$\Delta \vec{r}_{\text{drift}} = u \vec{E} \Delta t. \quad (3.8)$$

Hier ist \vec{E} das elektrostatische Coulomb-Kraftfeld und u die Mobilität des jeweiligen Ions im Kraftfeld. Diese kann nach $u = eD/k_{\text{B}}T$ aus dem Diffusionskoeffizienten D , der Elementarladung e und der Boltzmann-Konstante k_{B} für eine gegebene Temperatur T berechnet werden. Dabei sind die Diffusionskoeffizienten $D(\rho, T)$ der einzelnen Fragmente in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur in der Literatur bekannt [171, 172]. Als Referenzzustand werden die Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 240 K und einer Dichte von $\rho_{\text{ref}} = 0.682 \text{ g cm}^{-3}$ genutzt [130]. Darüber hinaus wird zur Berechnung des Coulomb-Kraftfelds \vec{E} noch die relative Permittivität ϵ_r des Lösungsmittels benötigt. Diese ist aus experimentellen Arbeiten von Buback und Harder, ebenfalls als Funktion der thermodynamischen Bedingungen $\epsilon_r(\rho, T)$, für Ammoniak

verfügbar [173, 174]. Es reicht hier aus, die statische Permittivität zu verwenden [40]. Da die Debye-Relaxationszeit von flüssigem NH_3 mit 0.62 ps angegeben wird [175], sind zu Beginn der Simulation sämtliche Veränderungen des Lösungsmittels auf die neue elektrostatische Umgebung abgeschlossen.

Neben den korrekten thermodynamischen Bedingungen (Dichte ρ und Temperatur T), müssen also auch die relative Permittivität ϵ_r und veränderte Diffusionskoeffizienten D zur Parametrisierung des Modells berücksichtigt werden. Nachfolgend werden in Tabelle 3.2 noch die für die Monte Carlo-Simulation genutzten Parameter dargestellt.

Tabelle 3.2: Parametersatz der Monte Carlo-Simulationen.

Bezeichnung	Symbol	Wert
Mittl. Thermalisierungsabstand	$\langle r_0 \rangle$	0.1 nm bis 3.6 nm
Temperatur	T	270 K
Dichte	ρ	0.662 g cm^{-3}
relative Permittivität	ϵ_r	20.8
Zeitschritt	Δt	15 fs
Stichprobenumfang	N	50 000
Mittl. Molekülabstand	$\langle r_{\text{NN}} \rangle$	0.35 nm
Diffusionskoeff. e_{solv}^-	$D_{e_{\text{solv}}^-}$	$2.846 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskoeff. NH_2	D_{NH_2}	$9.487 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskoeff. NH_4^+	$D_{\text{NH}_4^+}$	$4.364 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Diffusionskoeff. Ionenpaar	$D_{\text{Ionenpaar}}$	$4.364 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

3.3.3 Prüfung auf Rekombinationsereignisse

Nach jedem Zeitschritt der Simulation werden die räumlichen Abstände der drei Reaktionsfragmente bestimmt und mit literaturbekannten Reaktionsradien verglichen. Für das Rekombinationsverhalten solvatisierter Elektronen in Ammoniak müssen drei Fälle unterschieden werden: Die direkte Rekombination des e_{solv}^- mit dem Aminylradikal, die Ionenpaarbildung, welche bereits in Abschnitt 2.2.4 eingeführt wurde sowie die Rekombination des Ionenpaares ($e_{\text{am}}^- \cdot \text{NH}_4^+$) mit NH_2 .

Hydratisierte Elektronen e_{aq}^- können direkt mit dem Kation H_3O^+ rekombinieren. Die Notwendigkeit der vorgenannten Fallunterscheidung liegt darin, dass für gelöste

Elektronen in Ammoniak e_{am}^- die direkte Rekombination mit dem Ammoniumkation NH_4^+ energetisch nicht möglich ist.⁷

Wie zuvor erwähnt, ist der Reaktionsradius für die Rekombination des e_{solv}^- mit NH_2 $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ [167]. Unterschreitet der Abstand zwischen den beiden Fragmenten den Wert von r_{Reak} wird das Ereignis als Rekombination gewertet und die zugehörige Trajektorie aus der Gesamtheit entfernt.

Ferner wurde der Reaktionsradius der Ionenpaarbildung, d.h. der Reaktion des e_{solv}^- mit dem Ammoniumkation NH_4^+ , von Belloni *et al.* zu 0.54 nm bestimmt [167]. Ist der Abstand zwischen e_{solv}^- und NH_4^+ nach einem Zeitschritt der Simulation geringer als 0.54 nm wird an der Stelle des Kations das Ionenpaar gebildet. Dieses wird zur weiteren Simulation als Punktteilchen betrachtet unter der Annahme, dass das Kontaktpaar den Diffusionskoeffizienten des Ammoniumkations $D_{\text{NH}_4^+}$ besitzt. Es wird also weiter im dielektrischen Kontinuum propagieren und bezüglich einer Rekombination mit dem Aminylradikal geprüft, dazu wird wieder r_{Reak} als Reaktionsradius verwendet. In den Monte Carlo-Simulationen wird also die zusätzliche Annahme getroffen, dass $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ auch dem Reaktionsradius für eine Rekombination nach erfolgter Ionenpaarbildung entspricht. Eine Übersicht der Reaktionsradien, die zur Simulation verwendet wurden, ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Reaktionsradien der Monte Carlo-Simulationen. Entnommen aus Referenz [167].

Bezeichnung	Reaktion	Reaktionsradius [nm]
Direkte Rekombination	(2.11)	0.41
Ionenpaarbildung	(2.12)	0.54
Rekombination nach Ionenpaarbildung	(2.13)	0.41

Die Parametrisierung der Computersimulationen basierend auf der Monte Carlo-Methode ist damit vollständig und kann zum Abbilden der experimentellen Daten verwendet werden. Abschließend ist es wichtig noch einmal herauszustellen, dass Monte Carlo-Simulationen eine zufällige diffusive Bewegung der einzelnen Teilchen im kontinuierlichen Lösungsmittel, ähnlich einer Brownschen Molekularbewegung, darstellen. Daher sind sie auch nur dazu geeignet, um das Rekombinationsverhalten gelöster

⁷ Vgl. Reaktionen (2.12) und (2.13), Rekombination nach vorheriger Ionenpaarbildung.

Elektronen zu studieren, solange dieses maßgeblich durch die diffusive Bewegung bestimmt wird. Alternativ lässt sich, insbesondere bei kleinen Werten für $\langle r_0 \rangle \rightarrow r_{\text{Reak}}$, ein anderes Modell zur Simulation der Rekombinationsdynamik verwenden, welches keine Begegnung der Rekombinationspartner nach vorheriger Diffusion voraussetzt [41]. Dieses alternative Modell basiert auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung und soll im Folgenden dargestellt werden.

3.4 Modell zur Kurvenanpassung basierend auf Debye-Smoluchowski-Gleichung

Zur Analyse der experimentellen Verläufe, wenn der mittlere Thermalisierungsabstand $\langle r_0 \rangle$ gegen den Reaktionsradius von $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ strebt (vgl. Abbildung 2.9), wird ein analytisches Modell auf Basis der Debye-Smoluchowski-Gleichung genutzt. Die Untersuchungen beinhalten zwei Funktionsverläufe, die überlagert werden. Dazu zählen ein exponentieller Zerfall sowie eine Näherungslösung der Debye-Smoluchowski-Gleichung.

Im Gegensatz zur Monte-Carlo Simulation, wo die Erzeugung gelöster Elektronen innerhalb des Reaktionsradius des Aminylradikals ausgeschlossen wurde, sind solche Konfigurationen im Experiment natürlich möglich. Sie werden dabei als instantan-reaktive Konfigurationen bezeichnet. Ferner benötigt die Rekombination in einem solchen Fall weiterhin ein bestimmtes, wenn auch kurzes, Zeitintervall. Da keine Diffusion der Teilchen zur Rekombination vorausgesetzt wird, ist die Erwartung, dass sich diese Dynamik mit einem monoexponentiellen Zerfall, charakterisiert durch eine Zeitkonstante τ nach

$$\Omega_{\text{exp}}(t) = \exp(-t/\tau), \quad (3.9)$$

beschreiben lässt. Im Gegensatz zu den instantan-reaktiven Konfigurationen können innerhalb der Dauer des Ionisationspulses auch direkt Ionenpaare gebildet werden, die nicht unmittelbar rekombinieren. Der zugehörige Thermalisierungsabstand r_0 des solvatisierten Elektrons liegt in diesem Fall in der Größenordnung der zweiten Solvathülle bzw. unmittelbar außerhalb des Reaktionsradius des Aminylradikals. Durch die Bildung des Ionenpaars in günstiger Orientierung findet also eine Abschirmung des e_{solv}^- gegenüber

dem NH_2 statt [41]. In Abbildung 2.9 wird eine solch günstige Orientierung angedeutet.

Um die weitere Rekombinationsdynamik der Ionenpaare abzubilden wird die Annahme getroffen, dass sich die Diffusion und Rekombination von Ionenpaar und Aminylradikal mit dem Modell der Rekombination neutraler Paare abbilden lässt. Unter der Auffassung, dass die Dipolwechselwirkung zwischen Ionenpaar und Radikal komplett durch die umgebenden Moleküle des Solvens abgeschirmt wird, ist diese Annahme möglich. Das Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit $\Omega_{\text{neutral}}(t)$ als Funktion der Zeit t , basierend auf einer Näherungslösung der Debye-Smoluchowski-Gleichung, wird geschrieben nach [176]:

$$\Omega_{\text{neutral}}(t) = 1 - \frac{r_{\text{Reak}}}{r_0} \operatorname{erfc} \left[(r_0 - r_{\text{Reak}}) / \sqrt{4D_{\text{gesamt}}t} \right]. \quad (3.10)$$

Hier bezeichnet der Index „neutral“ die Annahme, dass die Rekombinationsdynamik maßgeblich, wie zuvor beschrieben, durch die Rekombination neutraler Paare dominiert wird. Ferner ist mit r_{Reak} erneut der Reaktionsradius und mit $D_{\text{gesamt}} = 1.385 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ die Summe der Diffusionskoeffizienten von Ionenpaar und NH_2 angegeben.⁸ Als funktionaler Zusammenhang wird die komplementäre Fehlerfunktion erfc genutzt.

Zusätzlich muss noch für die Gültigkeit der vorgenannten Näherungslösung die relative Permittivität des Lösungsmittels betrachtet werden: Ist der Reaktionsradius mehrere 10 nm groß, gilt die Permittivität ϵ_r als klein [177]. Da für Ammoniak der Reaktionsradius in der Größenordnung einiger Å liegt, ist die relative Permittivität im vorliegenden Fall also ausreichend groß. Ferner wurde sie bereits in Abschnitt 3.3 zu $\epsilon_r = 20.8$ für die vorgegebenen thermodynamischen Bedingungen bestimmt. Es kann also von der Gültigkeit der Näherungslösung [178] ausgegangen und Gleichung (3.10) verwendet werden. Der gesamte zeitliche Verlauf der Überlebenswahrscheinlichkeit, hervorgerufen durch eine Überlagerung beider Prozesse, ergibt sich schließlich zu [41]:

$$\Omega_{\text{ges}}(t) = A_0 \cdot \Omega_{\text{exp}}(t) + A_1 \cdot \Omega_{\text{neutral}}(t). \quad (3.11)$$

Für eine Anpassung werden die Größen A_0 , A_1 , τ und r_0 variiert. Der Reaktionsradius

⁸ Die zugehörigen Werte sind bereits in Abschnitt 3.3 genannt.

und die Diffusionskoeffizienten hingegen sind aus der Literatur bekannt und bereits im vorigen Abschnitt erwähnt worden. Um mit Hilfe von Gleichung (3.11) die experimentellen Verläufe der differentiellen optischen Dichte anpassen zu können, muss noch eine Faltung mit einer Gauß-Funktion mit Standardabweichung σ erfolgen. Dadurch wird auch die Zeitauflösung des Experiments, bestimmt durch seine experimentelle Antwortfunktion, berücksichtigt.

Fazit

Zum Abschluss des Kapitels stehen nun alle experimentellen Methoden zur Verfügung, die zur Untersuchung des reinen Lösungsmittels Ammoniak sowie der Erzeugung und Detektion gelöster Elektronen im vorgenannten Solvens nötig sind. Zudem erfolgte eine Einführung theoretischer Methoden, die eine Analyse der geminalen Rekombination solvatisierter Elektronen in Ammoniak zulassen. Die nicht-geminale Rekombination wird im Experiment sowie der Analyse als konstanter Signalbeitrag gemessen bzw. berücksichtigt. Als entscheidende Größe wurde die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ eingeführt, die den Anteil an gelösten Elektronen beschreibt, die der Geminalrekombination entfliehen. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Daten zu stationärer Spektroskopie und zeitaufgelöster Anregungs-Abfrage-Spektroskopie vorgestellt.

Experimentelle Ergebnisse

Dieses Kapitel ist der Darstellung der experimentellen Ergebnisse gewidmet, dazu gehören die stationäre (FTIR- und UV-VIS-) Spektroskopie an reinem Ammoniak sowie die erhaltenen Daten der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Spektroskopie. Zur Photolyse von reinem flüssigen Ammoniak bei 270 K und 300 bar wurden Anregungswellenlängen zwischen 377 nm und 256 nm genutzt. Die dabei erzeugten solvatisierten Elektronen wurden mit Abfragepulsen der Wellenlänge 1650 nm detektiert. Aus der Reihe so gemessener Transienten lässt sich die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ als Funktion der Anregungswellenlänge bestimmen. Aus intensitätsabhängigen Messungen wurde die Anzahl der zur Erzeugung eines gelösten Elektrons investierten Photonen zu $m = 2$ bestimmt. Abschließend lässt sich somit die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_g auftragen, was einem energetischem Abbild der Leitungsbandkante des reinen Lösungsmittels entspricht.

4.1 Stationäre Spektroskopie

Stationäre Spektren von Ammoniak wurden vom UV- bis in den NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums erhalten. Mittels FTIR-Spektroskopie erfolgten Un-

tersuchungen im Bereich der bereits bekannten Schwingungsabsorptionen von NH_3 . Absorptionen von reinem flüssigen Ammoniak im Ultravioletten werden erstmals im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen. Da Ammoniak auch in der flüssigen Phase farblos ist, wurden erwartungsgemäß keine signifikanten Absorptionen im Sichtbaren gefunden.

FTIR-Spektroskopie Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits eingeführt, soll die FTIR-Spektroskopie maßgeblich dazu genutzt werden, um das Vorhandensein reinen Ammoniaks in der Zelle nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden die charakteristischen Schwingungen von Ammoniak bei ca. 3400 cm^{-1} und ca. 3260 cm^{-1} genutzt [82, 83, 173, 174, 179, 180]. In Abbildung 4.1 ist oben ein FTIR-Spektrum im Bereich von 2750 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} gezeigt, in dem die vorgenannten Schwingungsbanden eindeutig detektiert werden können. Die beobachtete Bandenstruktur kann gut durch die Summe von zwei Lorentz-Funktionen an die Messdaten angepasst werden. Man erhält Zentralfrequenzen von 3398 cm^{-1} (asymmetrische Valenzschwingung ν_3) und 3261 cm^{-1} (asymmetrischer Oberton $2\nu_4^2$). Für die genutzten thermodynamischen Bedingungen (Temperatur 423.1 K , Druck 1200 bar , zugehörige Dichte 0.557 g cm^{-3}) ist eine Anpassung von zwei Lorentzprofilen ausreichend [83]. Die minimalen Abweichungen der Anpassungsfunktion vom Verlauf der Messdaten kann durch Beiträge IR-verbotener Schwingungsmoden hervorgerufen werden. Zudem lassen sich in Abbildung 4.1 Wasserabsorptionen um 3600 cm^{-1} erahnen. Die Bestimmung der zugehörigen Schichtdicke ist im Anhang in Abschnitt A.2.2 erläutert.

Zusätzlich wird in Abbildung 4.1 unten noch das FTIR-Spektrum über einen breiteren Frequenzbereich gezeigt. Dort lassen sich zwei zusätzliche Banden bei 5023 cm^{-1} und 4460 cm^{-1} finden. Sie sind den Kombinationstönen $\nu_3 + \nu_4$ sowie $\nu_2 + \nu_3$ zugeordnet und können auch bereits in Abbildung 2.5 erkannt werden. Da keine weiteren Absorptionen in Abbildung 4.1 unten zu sehen sind, ist eindeutig klar, dass reines Ammoniak in der Messzelle vorhanden ist.

Die Veränderungen des FTIR-Spektrums von Ammoniak für unterschiedliche thermodynamische Bedingungen werden im Anhang in Abbildung A.2 gezeigt. Das Verhalten entlang der Isothermen von 423.1 K ist bereits 1974 von Buback dokumentiert worden [83]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zusätzlich noch die FTIR-Spektren entlang der Isobaren bei 300 bar gewonnen (siehe Anhang).

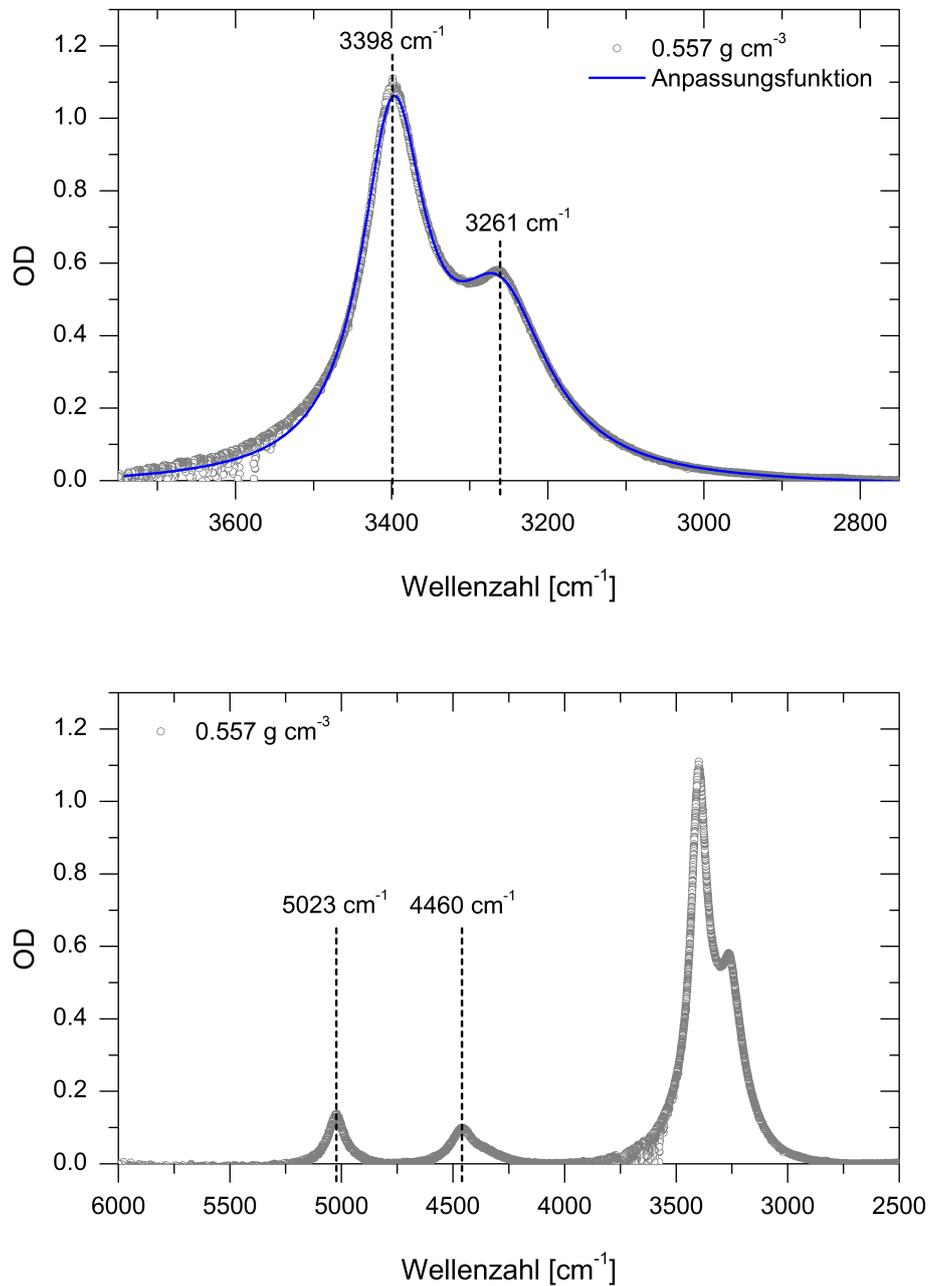


Abbildung 4.1: Zwei Ausschnitte des FTIR-Spektrums von reinem Ammoniak bei einer Dichte von 0.557 g cm^{-3} (423 K und 1200 bar). Durch die Zuordnung der Schwingungsbanden kann eindeutig der Nachweis reinen Ammoniaks in der Messzelle erbracht werden.

UV-VIS-Spektroskopie Da zur Erzeugung gelöster Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak Laserstrahlung im UV-Bereich genutzt werden soll, ist es interessant, das zugehörige Spektrum von NH_3 zu kennen. In Abbildung 4.2 ist das UV-VIS-Spektrum von Ammoniak bei einem Druck von 300 bar und verschiedenen Temperaturen gezeigt. Da auch Temperaturen oberhalb von 405 K beim vorgenannten Druck zur Messung genutzt wurden, ist das Spektrum von der flüssigen bis in die überkritische Phase von NH_3 zu sehen.

Im oberen Teil von Abbildung 4.2 ist ein Ausschnitt für Photonenenergien von 5.00 eV bis 6.45 eV gewählt. In diesem Bereich lässt sich sehr gut eine UV-Absorption erkennen. Sie ist gekennzeichnet durch eine weitgehend strukturlose Bande. Je nach Temperatur ist der Einsatz der Absorption auf der niederfrequenten Seite, im Rahmen des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, bei etwa 5.25 eV zu erkennen. Dabei verschiebt sich der Einsatz mit ansteigenden Temperaturen zu größeren Wellenlängen und die im Messintervall beobachtete maximale Absorption nimmt zu. Durch die damit verbundene geringere Intensität am Detektor verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was nicht mit einer Strukturierung der Banden verwechselt werden soll. Für die größten gemessenen Temperaturen wird die Grenze des Dynamikbereichs des Spektrometers erreicht. Für die Messungen mit Hilfe des UV-VIS-Spektrometers wurde die gleiche Konfiguration der Hochdruckzelle verwendet wie zur FTIR-Spektroskopie. Entsprechend liegt beiden Messmethoden die gleiche Schichtdicke zu Grunde.

Für die UV-Absorption von reinem flüssigen Ammoniak (bei 300 bar) konnten keine Vergleichsmessungen in der Literatur gefunden werden. Lediglich Arbeiten zur Radiolyse von Ammoniak, durchgeführt von Delcourt *et al.*, erwähnen eine starke Absorption von NH_3 bei 230 nm (zugehörige Photonenenergie 5.39 eV) [181]. Allerdings sind ihre Messungen auf geringere Photonenenergien als 5.39 eV beschränkt [181]. In Abbildung 4.2 (oben) ist ausschließlich der Anstieg der UV-Absorptionsbanden auf ihrer niederenergetischen Flanke zu erkennen, ein Maximum kann im untersuchten Spektralbereich nicht beobachtet werden und eine analytische Anpassung erscheint daher nicht sinnvoll. Quantifizierbar ist aber die Verschiebung der UV-Absorption mit der Temperatur, auf die später eingegangen wird. Mit dem zur stationären Spektroskopie verwendeten Spektrometer sind nur Ein-Photonen-Absorptionen möglich. Entsprechend wurde die Photonenenergie in Abbildung 4.2 bestimmt. In Abschnitt 2.1.1 wurden die Photoabsorptionsspektren von

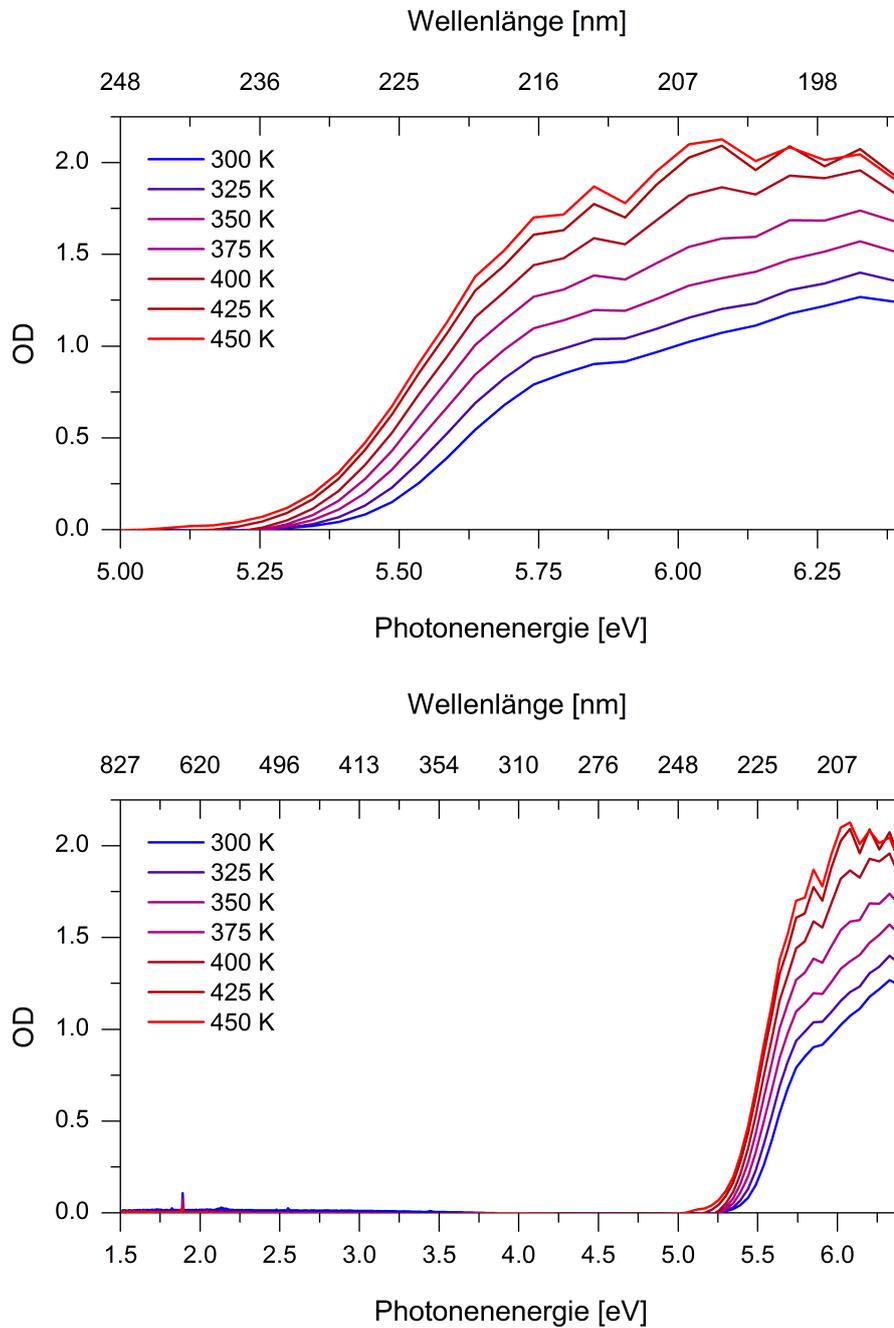


Abbildung 4.2: UV-VIS-Spektrum von reinem Ammoniak bei 300 bar und verschiedenen Temperaturen im Bereich für Photonenergien von 5.00 eV bis 6.45 eV (oben) und von 1.5 eV bis 6.45 eV (unten).

gasförmigem und amorphen Ammoniak gezeigt (Abbildung 2.3). In der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Spektroskopie werden Zwei-Photonen-Anregungen bevorzugt. Für Anregungswellenlängen kleiner als etwa 236 nm wird eine Überlagerung von Zwei- und Ein-Photonen-Absorption bei den verwendeten Laserleistungen erwartet. Der Erkenntnisgewinn der stationären Spektroskopie liegt entsprechend im Auffinden einer unteren Grenze für verwendbare Anregungswellenlängen.

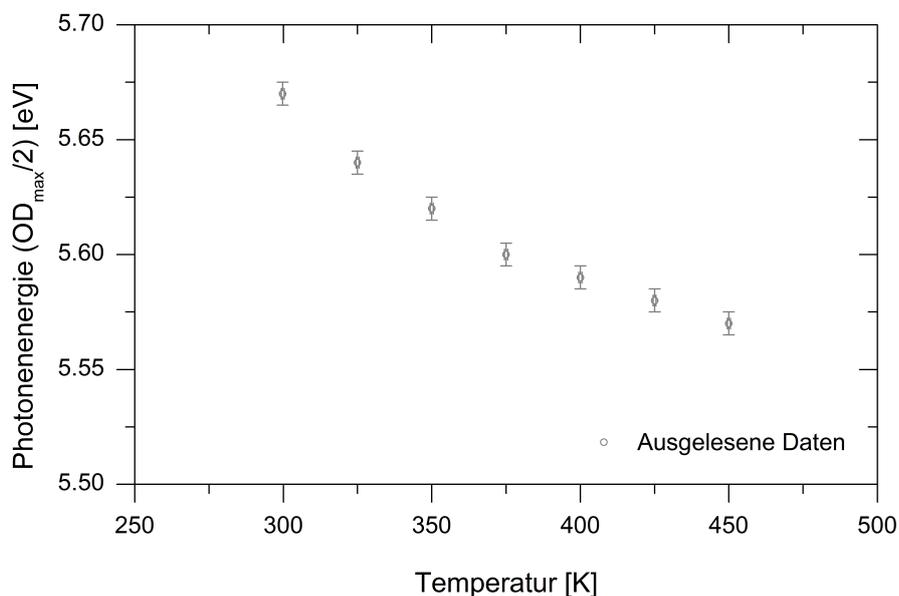


Abbildung 4.3: Verschiebung der UV-Absorption von Ammoniak bei 300 bar in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 4.2 (unten) ist das gesamte aufgenommene UV-VIS-Spektrum von reinem Ammoniak über den Spektralbereich von 1.5 eV bis 6.45 eV dargestellt. Entsprechend der Erwartung, dass NH_3 auch in der flüssigen Phase farblos ist, können keine weiteren Absorptionsbanden entdeckt werden. Zudem stimmt diese Beobachtung mit dem von Dougal *et al.* gezeigten VIS-Spektrum von flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur überein [180]. Eine schwache Absorption ist bei 656 nm zu sehen, die von Dougal *et al.* dem Oberton $5\nu_{3a}$ (ca. $15\,299\text{ cm}^{-1}$) zugeschrieben wird [180]. Ferner haben die Autoren eine Absorption bei 799 nm ($12\,515\text{ cm}^{-1}$) gemessen [180], die aber in Abbildung 4.2 nicht zu erkennen ist.

Um die zuvor erwähnte Verschiebung der UV-Absorption von flüssigem bis überkritischem Ammoniak bewerten zu können, wird für jede Temperatur die Hälfte der maximalen optischen Dichte ($OD_{\max}/2$) im beobachteten Intervall bestimmt. Die zugehörigen Photonenenergien der Messdatenverläufe werden dann mit Hilfe von Abbildung 4.2 ausgelesen. So lässt sich jeder Temperatur eine Photonenenergie zuordnen. Die zugehörige Auftragung der so bestimmten Wertepaare ist in Abbildung 4.3 vorgenommen. Anhand der Auftragung lässt sich eine Rotverschiebung der UV-Absorption mit steigender Temperatur erkennen.

4.1.1 Einordnung in literaturbekannte Messungen

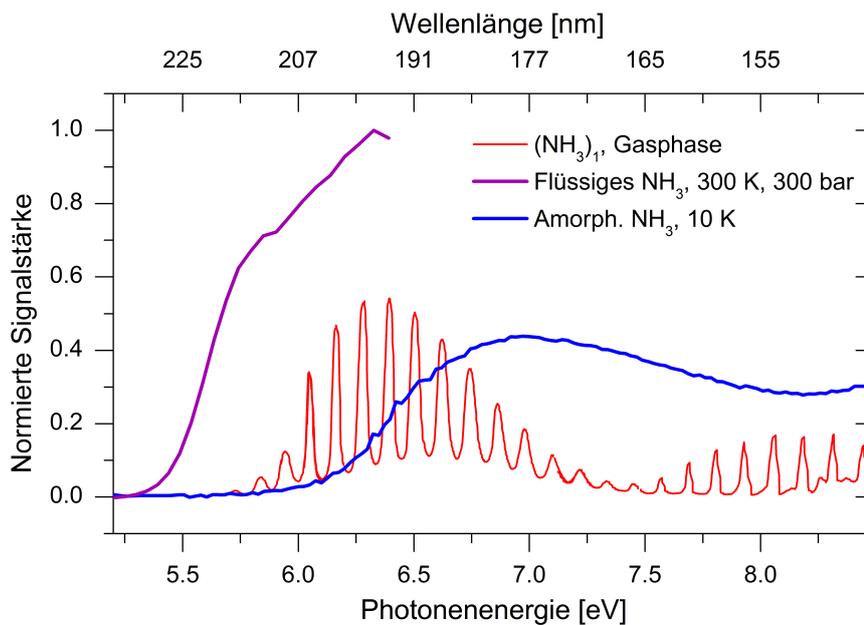


Abbildung 4.4: Photoabsorption von Ammoniak in verschiedenen Aggregatzuständen.

Mit den hier gewonnenen Messungen liegen nun experimentelle Daten zur Photoabsorption von Ammoniak in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vor. In Abbildung 4.4 sind die zuvor in Abschnitt 2.1.1 gezeigten Spektren für amorphes Ammoniak sowie NH_3 in der Gasphase gemeinsam mit der Messung der Photoabsorption bei 300 K und 300 bar dargestellt. Anhand der Abbildung lässt sich erkennen, dass die Photoabsorption in der flüssigen Phase um 0.5 eV bis 1 eV zu niedrigeren Energien im

Vergleich zur gasförmigen bzw. festen Phase von Ammoniak verschoben ist. Marin *et al.* stellten 2017 die Photoabsorption von Wasser in den drei vorgenannten Aggregatzuständen gegenüber [182]. Dabei lässt sich eine kontinuierliche Rotverschiebung der Absorptionsbande im VUV für den Übergang von der festen über die flüssige bis hin zur gasförmigen Phase feststellen [182]. Dies steht im Gegensatz zu dem hier beobachteten Verhalten für Ammoniak.

4.2 Zeitaufgelöste

Anregungs-Abfrage-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mittels zeitaufgelöster UV-Anregungs-NIR-Abfrage-Spektroskopie gewonnen. Diese ermöglicht die Erzeugung solvatisierter Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak und die Detektion ihrer NIR-Absorption. Essentiell ist dabei, dass die gemessene differentielle optische Dichte ΔOD (s. Gleichung (3.2)) direkt proportional zur Anzahl gelöster Elektronen im Probevolumen, d.h. zur Konzentration solvatisierter Elektronen in Ammoniak, ist. Die Information über das Zeitverhalten von $\Delta OD(\Delta t)$ wird mit Hilfe einer zeitlichen Verzögerung Δt zwischen Anregungs- und Abfragepulsen gewonnen, wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert. Ein beispielhafter experimenteller Verlauf nach der Generierung solvatisierter Elektronen mit einer Anregungswellenlänge von 302 nm in flüssigem Ammoniak bei 270 K und 300 bar ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei wurde direkt die normierte differentielle optische Dichte ΔOD_{norm} als Funktion der Verzögerungszeit Δt von -2 ps bis 605 ps aufgetragen. Zwischen -2 ps und 15 ps wurden Schrittweiten von 50 fs gewählt. Im Bereich für Verzögerungszeiten von 15 ps bis 605 ps betrug die Schrittweite hingegen 10 ps. Die vorgegebenen thermodynamischen Bedingungen blieben unverändert für alle in diesem Abschnitt gezeigten Messreihen.

Die normierte anregungsinduzierte differentielle optische Dichte (vgl. Abbildung 4.5) ist durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet sobald Anregungs- und Abfragepuls zeitlich überlappen ($\Delta t \approx 0$). Der steile Signalanstieg wird durch die instrumentelle Antwortfunktion des Spektrometers limitiert. Deren zeitliche Dauer wurde bereits in Abschnitt 3.2.3 mit 93 fs angegeben. Die Thermalisierungszeit gelöster Elektronen

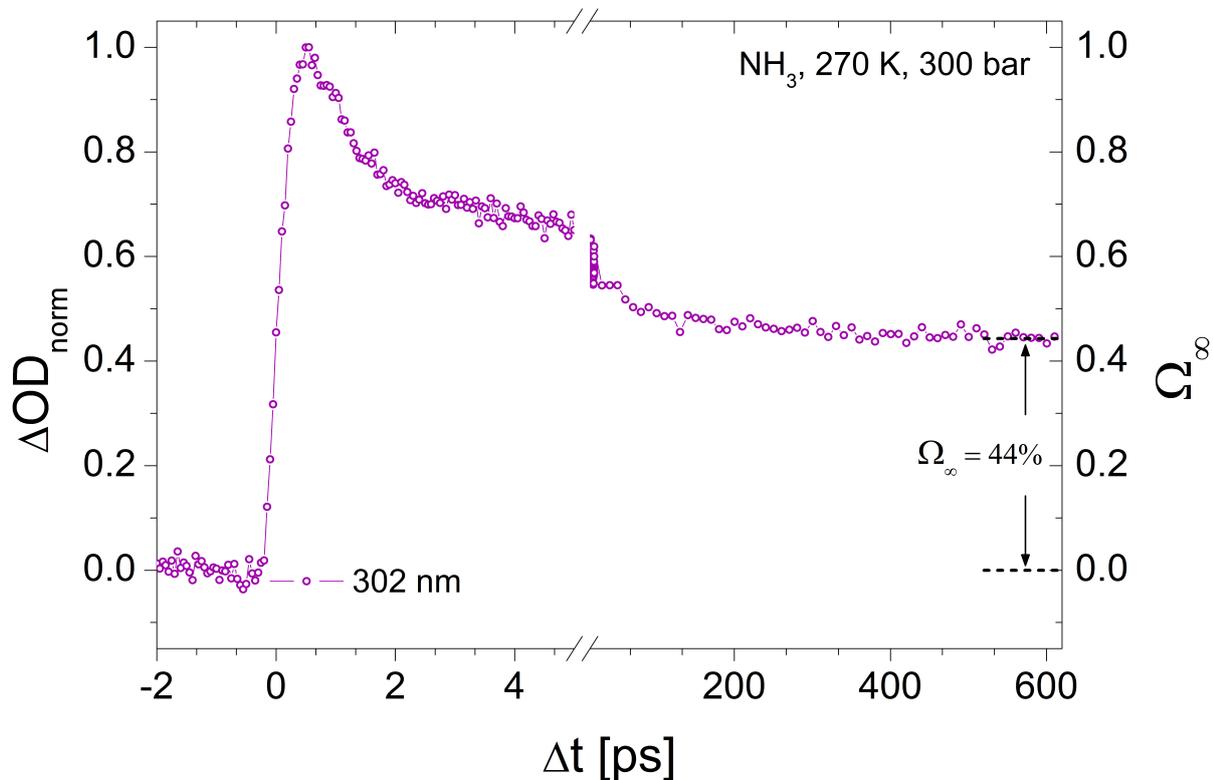


Abbildung 4.5: Experimenteller Verlauf des zeitlichen Verhaltens der transienten Absorption von gelösten Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak bei 270 K und 300 bar für eine Anregungswellenlänge von 302 nm.

in Na/NH₃-Lösung nach vertikaler optischer Anregung wurde von Lindner *et al.* zu 150 fs bestimmt [36, 37]. Da die Zeitauflösung des Spektrometers ebenfalls in dieser Größenordnung liegt, muss geschlossen werden, dass eine zeitliche Auflösung der Thermalisierung gelöster Elektronen in flüssigem Ammoniak in den hier gezeigten Experimenten nicht möglich ist.

Dem Anstieg des Signals in Abbildung 4.5 folgt ein Abfall, der innerhalb weniger zehn ps einen konstanten Wert erreicht und der Geminalrekombination solvatisierter Elektronen zugeschrieben wird. Wenn gelöste Elektronen im Zeitfenster unterhalb von etwa 100 ps vernichtet werden, was mit einer Verringerung der differentiellen optischen Dichte einhergeht, kann dies nur durch geminale Rekombination erfolgen (vgl. Abschnitt 2.2.4). Entsprechend wird der konstante Signalbeitrag zwischen ca. 100 ps und

600 ps durch gelöste Elektronen hervorgerufen, die der Geminalrekombination entflohen sind. Diese rekombinieren (nicht-geminal) über Zeiten, die außerhalb des beobachteten Zeitfensters liegen, aber kleiner als eine Millisekunde sind. Der konstante Wert wird im Folgenden auch als Plateau bezeichnet. Nun lässt sich die bereits eingeführte Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ nutzen, deren Definition in Abschnitt 3.2 erfolgte. Im Fall normierter Messdaten kann sie direkt aus der Höhe des Plateaus abgelesen werden und ist in Abbildung 4.5 auf der rechten Achse eingezeichnet. Für eine Anregung mit 302 nm erhält man schließlich eine Fluchtwahrscheinlichkeit von $\Omega_\infty = 44\%$.

Darüber hinaus eröffnet eine genaue Betrachtung der experimentellen Daten in Abbildung 4.5 bei kurzen Verzögerungszeiten, dass keine artifiziellen Signalbeiträge durch die Zellenfenster aus Saphir beobachtet werden können. Eine Detektion solcher Fensterbeiträge, die eine zusätzliche Korrektur nötig macht, ist in vielen vorherigen Arbeiten von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Vöhringer berichtet worden [32, 33, 35, 38, 39, 128, 160]. Aufgrund günstiger Justage des Spektrometers, gepaart mit einer Schichtdicke von 1 mm für das Probevolumen,¹ konnten diese Beiträge verhindert werden, da der Fokus der Laserstrahlen nicht in den Zellenfenstern lag.

Da eine durchstimmbare UV-Anregungsquelle (vgl. Abschnitt 3.2) in dieser Arbeit zur Verfügung steht, ist es zweckmäßig die transiente Absorption gelöster Elektronen in flüssigem Ammoniak mit einer Vielzahl verschiedener Anregungswellenlängen im UV-Bereich zu untersuchen. Ein Teil der so gewonnenen Messdaten für Anregungswellenlängen zwischen 361 nm und 260 nm ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Weitere Ergebnisse der Messreihe sind, der besseren Übersicht halber, im Anhang in Abbildung A.3 zu finden. Der Abbildung 4.6 ist zu entnehmen, dass alle gemessenen Signale die gleiche Charakteristik aufweisen, wie die beispielhafte Messung mit einer Anregung von 302 nm zuvor: starker Anstieg mit einem Abfall innerhalb von 100 ps auf einen konstanten Wert. Zudem lässt sich die Thermalisierung der solvatisierten Elektronen für keine der gewählten Anregungswellenlängen zeitlich auflösen, womit die Aussage getroffen wird, dass diese für alle hier untersuchten Fälle im Rahmen der Zeitauflösung augenblicklich ist.

Die Höhe des Plateaus hingegen weist eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungs-

¹ Die Bestimmung der Schichtdicke wird im Anhang dieser Arbeit (Abschnitt A.2.1) präsentiert.

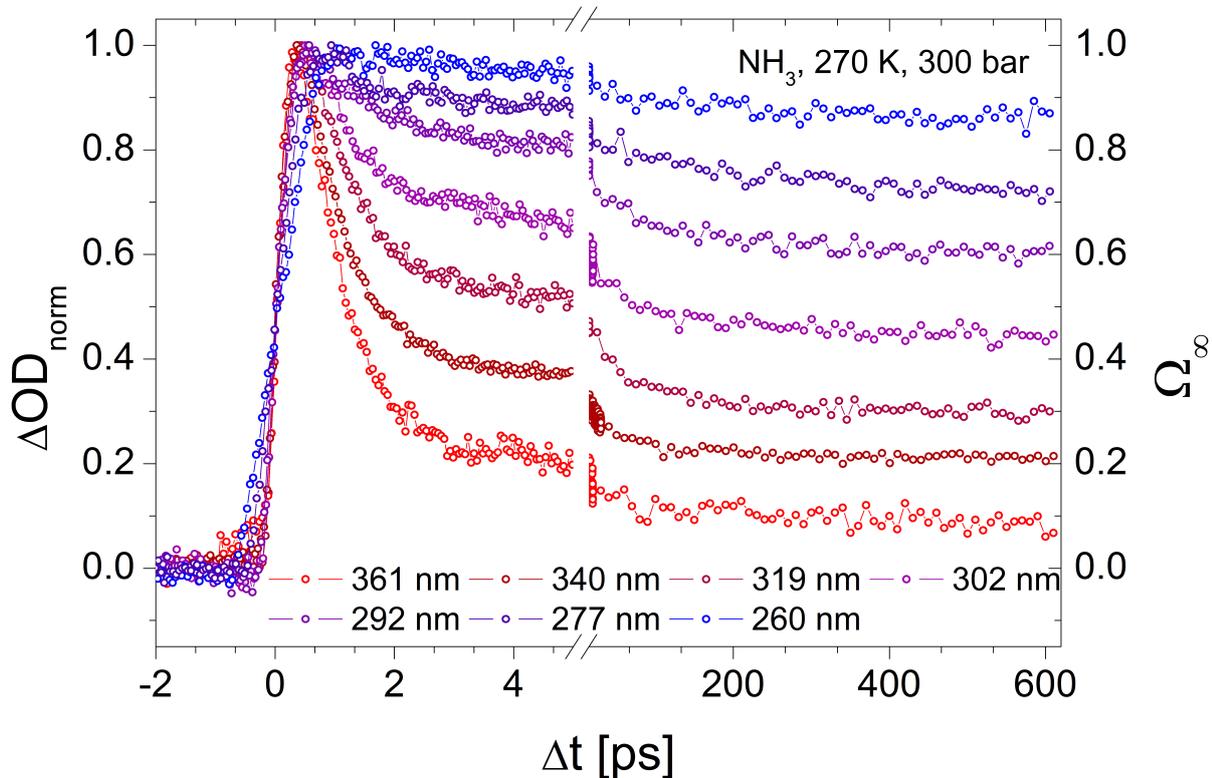


Abbildung 4.6: Experimentelle Verläufe des zeitlichen Verhaltens der transienten Absorption von gelösten Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak bei 270 K und 300 bar für verschiedene UV-Anregungswellenlängen zwischen 361 nm und 260 nm.

wellenlänge auf. Mit Hilfe von Abbildung 4.6 lässt sich schließen, dass bei konstanten thermodynamischen Bedingungen durch eine Verkürzung der Anregungswellenlänge die Fluchtwahrscheinlichkeit sukzessive erhöht werden kann. So beträgt Ω_{∞} bei einer Anregung mit Laserpulsen der Wellenlänge 361 nm $\Omega_{\infty}(361 \text{ nm}) = 8.5\%$, bei der Erzeugung gelöster Elektronen mit einer Wellenlänge von 260 nm aber $\Omega_{\infty}(260 \text{ nm}) = 86.6\%$.

4.2.1 Intensitätsabhängige Messungen

Wie in der Einleitung erläutert, ist das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der elektronischen Struktur des Solvens Ammoniak. Das reine Wissen über die verwendeten Anregungswellenlängen bietet zur Untersuchung energetischer Abhängigkeiten keinen

ausreichenden Aufschluss. Es muss außerdem die zur Erzeugung gelöster Elektronen investierte Energie bestimmt werden. Diese Anregungsenergie E_g lässt sich nach $E_g = m h \nu$ berechnen (siehe Reaktion (2.4)). Es muss also noch die Anzahl der Photonen m , die an der Erzeugung eines gelösten Elektrons in Ammoniak beteiligt sind, ermittelt werden. Mit Hilfe von intensitätsabhängigen Messungen ist eine solche Bestimmung möglich.

Während einer zusammenhängenden Messreihe zur Intensitätsabhängigkeit ist es unabdingbar, dass der Durchmesser des Anregungsstrahls und auch der räumliche Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragestrahl unverändert bleiben. Sind diese Bedingungen erfüllt, genügt es die Signalstärke ΔOD als Funktion der Pulsenergie P aufzuzeichnen. Der zugehörige Zusammenhang wurde für sechs spezifische Anregungswellenlängen bestimmt, die dabei über den gesamten Bereich genutzter UV-Anregungswellenlängen verteilt wurden. Aus

$$\Delta OD \propto P^m \implies \log(\Delta OD) \propto m \cdot \log(P) \quad (4.1)$$

ergibt sich m als Steigung einer doppelt-logarithmischen Auftragung.

Aus physikalischen Gründen kann die Anzahl der Photonen nur ganzzahlige Werte $m \geq 1$ annehmen. Unter Umständen können in einer Messreihe auch nicht ganzzahlige Zahlenwerte für m erhalten werden. Dies ist der Fall, wenn eine Mischung aus Signalbeiträgen mit verschiedenen ganzzahligen m vorliegt. So erhielt z.B. J. Urbanek einen Wert von $m = 2.47 \pm 0.20$ bei einer Anregung mit 400 nm in reinem Ammoniak (294 K, 300 bar, 0.632 g cm^{-3}) und einer Zeitverzögerung von $\Delta t \approx 200 \text{ ps}$ [128]. Bei einem zeitlichen Überlapp zwischen Anregungs- und Abfragepuls von $\Delta t \approx 0 \text{ ps}$ bestimmte er hingegen eine Anzahl der Photonen von $m = 1.90 \pm 0.15$. In diesem Fall ist eine Isolation der Signalbeiträge mit $m = 2$ und $m = 3$ notwendig. Dazu waren noch unabhängige Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm nötig [41, 128].

Um eine solche Mischung von Signalbeiträgen zu erkennen, ist es daher wichtig, pulsenergieabhängige Messungen bei kurzen und langen Zeitverzögerungen aufzuzeichnen. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit erhalten und sollen im Folgenden dargestellt werden.

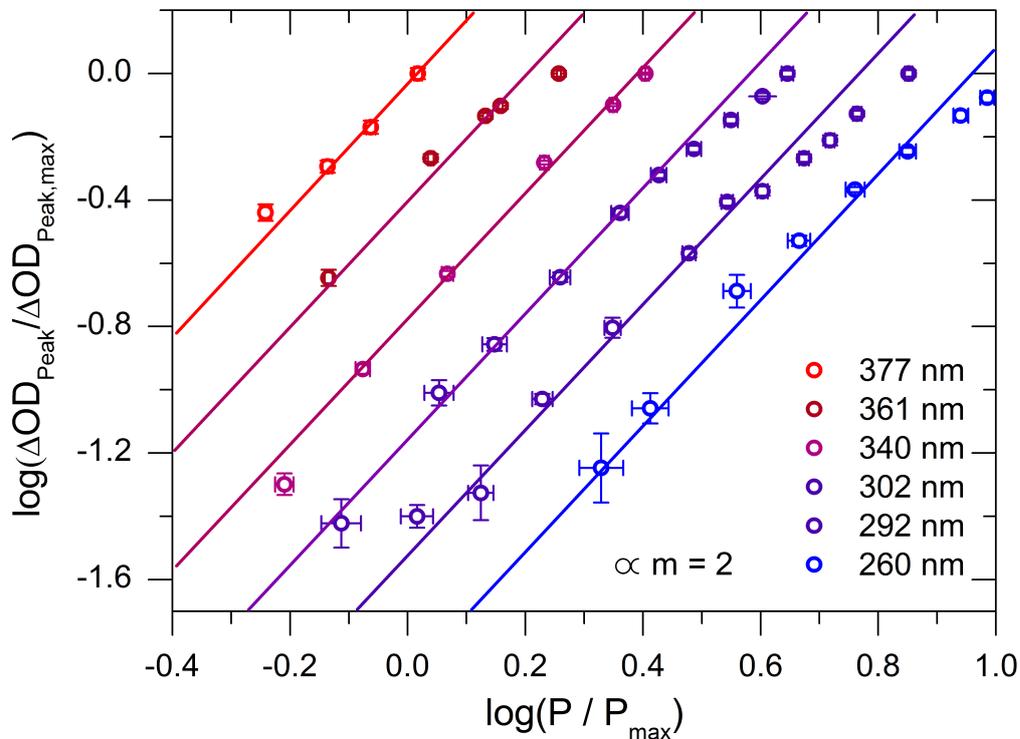


Abbildung 4.7: Doppelt-logarithmische Auftragung der normierten Signalstärke ($\Delta OD_{\text{Peak}}/\Delta OD_{\text{Peak,max}}$) bei kurzer Zeitverzögerung $\Delta t \approx 0$ zwischen Anregungs- und Abfragepuls als Funktion der normierten Pulsenergie (P/P_{max}) für sechs verschiedene Anregungswellenlängen. Der Verlauf der Geraden zeigt eine Steigung von $m = 2$ an, der die jeweiligen Messreihen weitestgehend folgen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messungen horizontal gegeneinander verschoben, wobei ihre Steigung unverändert bleibt.

Intensitätsabhängige Messungen bei kurzer Zeitverzögerung Zur Auftragung in Abbildung 4.7 müssen zunächst die normierte Signalstärke ΔOD_{norm} nach $\Delta OD_{\text{norm}} = \Delta OD/\Delta OD_{\text{max}}$ und die normierte Pulsenergie $P_{\text{norm}} = P/P_{\text{max}}$ für jede Messreihe berechnet werden. In der doppelt-logarithmischen Darstellung² hängt die Steigung nach Gleichung (4.1) direkt mit der Anzahl der Photonen m , die an der primären Materie-Feld-Wechselwirkung beteiligt sind, zusammen. Die Signale werden mit Index „Peak“ bezeichnet, da sie bei maximalem zeitlichen Überlapp zwischen Anregungs- und Abfra-

² $\log(\Delta OD_{\text{norm}})$ als Funktion von $\log(P_{\text{norm}})$.

gepuls $\Delta t \approx 0$ ausgelesen werden. Dabei erfolgt diese Bezeichnung in Abgrenzung zum Index „max“, der sich auf den Maximalwert innerhalb einer Messreihe bezieht.

Aus der Steigung in der doppelt-logarithmischen Auftragung lässt sich direkt die Anzahl der Photonen m bestimmen, die zur Erzeugung eines gelösten Elektrons beitragen (vgl. Reaktion (2.4)). Für kurze Verzögerungszeiten ($\Delta t \approx 0$) (vgl. Abbildung 4.7) lässt sich für alle genutzten Anregungswellenlängen eine Steigung von $m = 2$ finden. Dieser Zusammenhang wird durch die eingezeichneten Geraden verdeutlicht.

Bei genauer Betrachtung fällt aber auf, dass die Messreihen für größere Werte von ΔOD_{norm} systematisch von den Geraden mit Steigung $m = 2$ abweichen. Dennoch kann für jede Anregungswellenlänge ein weiter Bereich identifiziert werden, in dem ein klarer, zwei-photonischer Prozess der Erzeugung gelöster Elektronen vorliegt. Für die Aufnahme der transienten Absorption (siehe Abbildung 4.6) wurde immer sichergestellt, dass die Messungen in diesem Bereich durchgeführt werden.

Intensitätsabhängige Messungen bei langer Zeitverzögerung Zur Bestimmung der Anzahl der Photonen m bei langer Zeitverzögerung ($\Delta t \approx 600$ ps) wird analog wie bei kurzen Zeitverzögerungen vorgegangen. Bei Betrachtung von Abbildung 4.8 ergibt sich auch für lange Zeitverzögerungen ein Zwei-Photonen-Prozess, wie durch die Einzeichnung paralleler Geraden mit Steigung $m = 2$ verdeutlicht.

Insbesondere für die Anregungswellenlängen $\lambda = 361$ nm, 302 nm und 260 nm (siehe Abbildung 4.8) wird auch bei langen Zeitverzögerungen eine Abweichung von der Steigung $m = 2$ beobachtet. Somit muss auch hier auf die geeignete Wahl des Messbereichs geachtet werden.

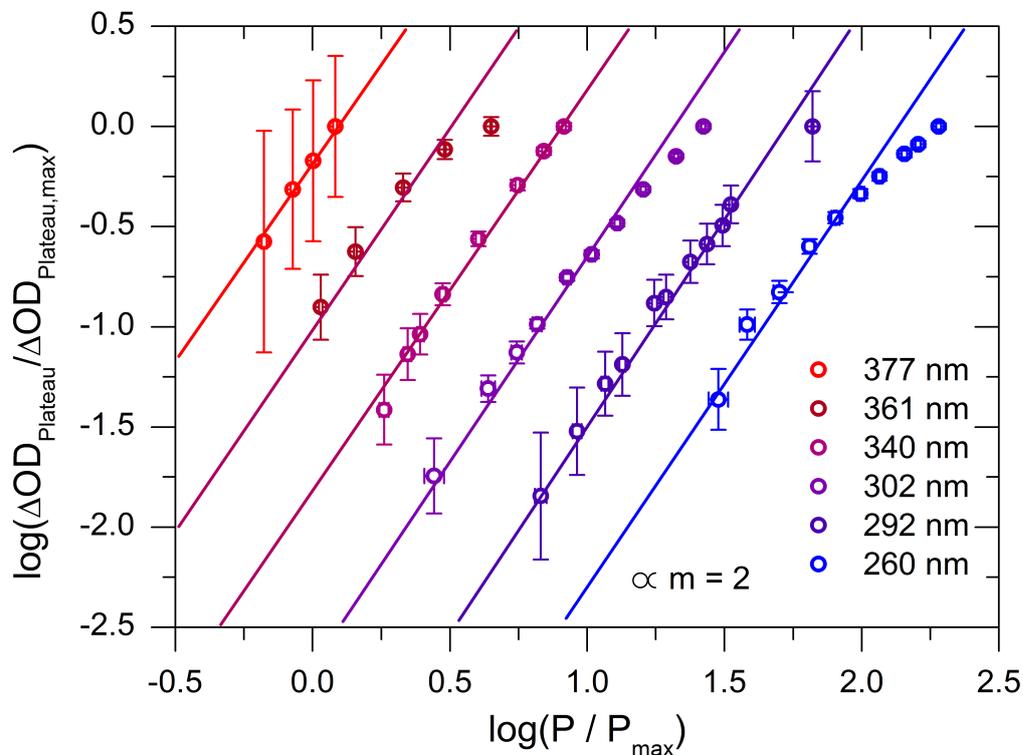


Abbildung 4.8: Normierte Signalstärken $\Delta OD_{\text{Plateau}}/\Delta OD_{\text{Plateau,max}}$ bei langer Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls in Abhängigkeit von der normierten Pulsenergie. Die Zeitverzögerung liegt bei $\Delta t \approx 600$ ps und daher im Bereich des Plateaus der zeitaufgelösten Messungen (vgl. Abbildung 4.6). Die Steigung der eingezeichneten Geraden beträgt $m = 2$. Auch hier wurden einzelne Messreihen unter Erhaltung ihrer Steigung gegeneinander verschoben, um sie besser unterscheiden zu können.

4.2.2 Abbild der Leitungsbandkante von flüssigem Ammoniak

Nach der vorangegangenen Auswertung stehen nun die im Experiment verwendeten Anregungsenergien E_g zur Verfügung. Somit kann die Abhängigkeit der Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ von der Anregungsenergie E_g gewonnen werden. Diese Auftragung ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

Der Definitionsbereich der Überlebenswahrscheinlichkeit liegt zwischen null und eins (entsprechend 0 % und 100 %). Abbildung 4.9 lässt sich entnehmen, dass dieser Bereich fast vollständig für Anregungsenergien zwischen 6.58 eV und 9.54 eV abgedeckt wird.

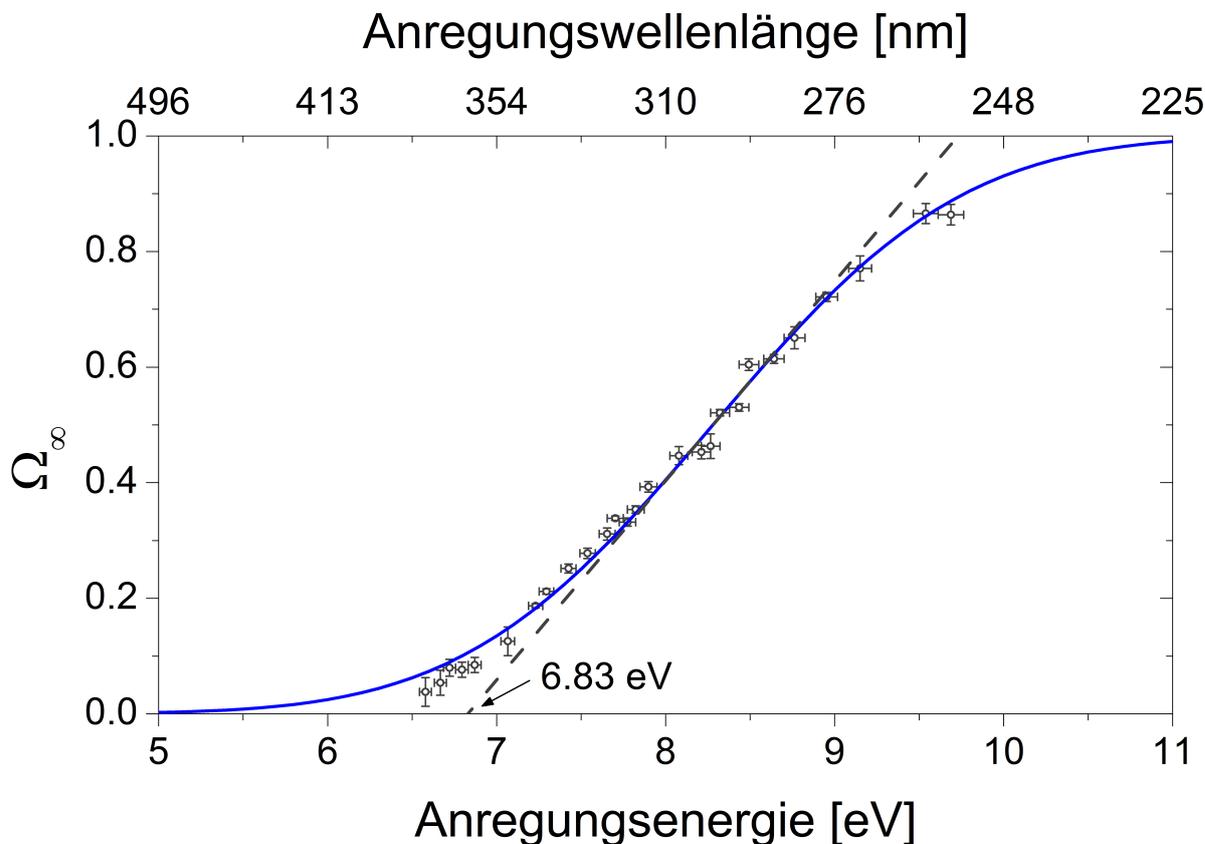


Abbildung 4.9: Finale Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ in Abhängigkeit der im Experiment verwendeten Anregungsenergie. Dazu wurde die photolytische Erzeugung gelöster Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak genutzt. Die Auftragung entspricht dabei einem energetischen Abbild der Leitungsbandkante des Lösungsmittels bei 270 K und 300 bar.

Wie bereits zuvor erwähnt, liegt die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ etwa zwischen 5 % und 87 % im gesamten Messbereich, wobei eine Erhöhung mit zunehmender Anregungsenergie zu verzeichnen ist. Zum besseren Vergleich sind in Abbildung 4.9 noch die Anregungswellenlängen auf der oberen Achse unter Verwendung des zuvor bestimmten zwei-photonischen Zusammenhangs eingezeichnet.

Als funktioneller Zusammenhang zwischen Überlebenswahrscheinlichkeit und Anregungsenergie wird eine Fehlerfunktion angenommen und an die Messdaten angepasst. Diese Wahl erfolgt rein empirisch. An die Anpassungsfunktion wird zusätzlich eine Tangente angelegt. Ihr Schnittpunkt mit der Abszisse liegt bei 6.83 eV.

Mit Rückblick auf die Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3 lässt sich zusammenfassend fol-

gender Zusammenhang finden: Wird eine zunehmende Energie zur Erzeugung gelöster Elektronen investiert, führt dies zu größeren räumlichen Abständen zwischen den Reaktionsfragmenten unmittelbar nach ihrer Erzeugung. Durch die größeren Abstände wächst der Anteil solvatisierter Elektronen, die der Geminalrekombination entkommen und damit einhergehend auch die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ . Da Ω_∞ im Experiment über nahezu den kompletten physikalisch möglichen Bereich variiert wurde, muss geschlossen werden, dass beide Szenarien, dazu zählen die kompakte räumliche Anordnung sowie eine Verteilung mit weiten Abständen zwischen den Reaktionsfragmenten, untersucht wurden. Zur Einordnung der Szenarien dient erneut der mittlere Abstand zwischen den Molekülen des flüssigen Ammoniaks von $\langle r_{\text{NN}} \rangle = 0.35$ nm. Ferner berichteten Vöhringer und Mitarbeiter von der photolytischen Erzeugung solvatisierter Elektronen in reinem Ammoniak unter- und oberhalb der optischen Bandlücke der Flüssigkeit [39–42]. Dabei wurden Anregungsenergien von $E_g = 6.2$ eV und 9.3 eV genutzt. In der vorliegenden Arbeit wurde der komplette Bereich an Anregungsenergien dazwischen und sogar darüber hinaus verwendet. Somit ergibt sich, dass hier solvatisierte Elektronen unterhalb, in unmittelbarer Nähe und oberhalb der optischen Bandlücke flüssigen Ammoniaks photolytisch erzeugt wurden. Durch schrittweise Erhöhung der Anregungsenergie wird sukzessive die Leitungsbandkante der reinen Flüssigkeit, durch Detektion der Fluchtwahrscheinlichkeit, energetisch abgetastet. Abbildung 4.9 stellt somit ein energetisches Abbild der Leitungsbandkante reinen flüssigen Ammoniaks dar.

Crowell und Bartels [64] sowie Elles *et al.* [65] haben die Photolyse von reinem Wasser mit nachfolgender Detektion der Überlebenswahrscheinlichkeit hydratisierter Elektronen genutzt, um die elektronische Struktur des Lösungsmittels zu untersuchen. Dabei nutzten sie den Anstieg der Überlebenswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, um die optische Bandlücke der Flüssigkeit abzuschätzen. Die Bandlücke von reinem Wasser geben Crowell und Bartels mit mindestens 8.5 eV an.

Der Beginn der Leitungsbandkante für flüssiges Ammoniak wird hier anhand von Abbildung 4.9 zu 6.83 eV ermittelt. Dies ist die minimale Energie, die benötigt wird um Leitungsbandelektronen e_{CB}^- in reinem flüssigen Ammoniak zu erzeugen. Solvatisierte Elektronen können bereits mittels Photolyse bei geringeren Energien generiert werden, jedoch sind dafür strukturelle Fluktuationen der Flüssigkeit nötig. Somit wird die optische Bandlücke flüssigen Ammoniaks bei 270 K und 300 bar zu mindestens 6.83 eV bestimmt.

Vergleich experimenteller Daten mit den Simulationen

In diesem Kapitel sollen die gewonnen experimentellen Ergebnisse zur photolytischen Erzeugung solvatisierter Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak zwei verschiedenen Methoden ihrer Simulation gegenübergestellt werden. Die numerischen Ergebnisse wurden zum einen mit Monte Carlo-Simulationen gewonnen und zum anderen mit einem Modell erzielt, das auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung basiert. Dabei wurden die genutzten Modelle jeweils in den Abschnitten [3.3](#) und [3.4](#) vorgestellt.

5.1 Vergleich mit Monte Carlo-Simulationen

Zunächst erfolgt der Vergleich mit dem Modell für diffusionskontrollierte Reaktionen. In der Einführung zur Monte Carlo-Simulation ist bereits erwähnt, dass die numerisch berechneten Ergebnisse noch mit einer Gaußfunktion gefaltet werden, um die experimentellen Verläufe nachbilden zu können. Dabei berücksichtigt die Gaußfunktion die instrumentelle Antwortfunktion des Spektrometers. Die experimentellen Daten wurden bei verschiedenen Anregungswellenlängen bzw. -energien erhalten, was zu un-

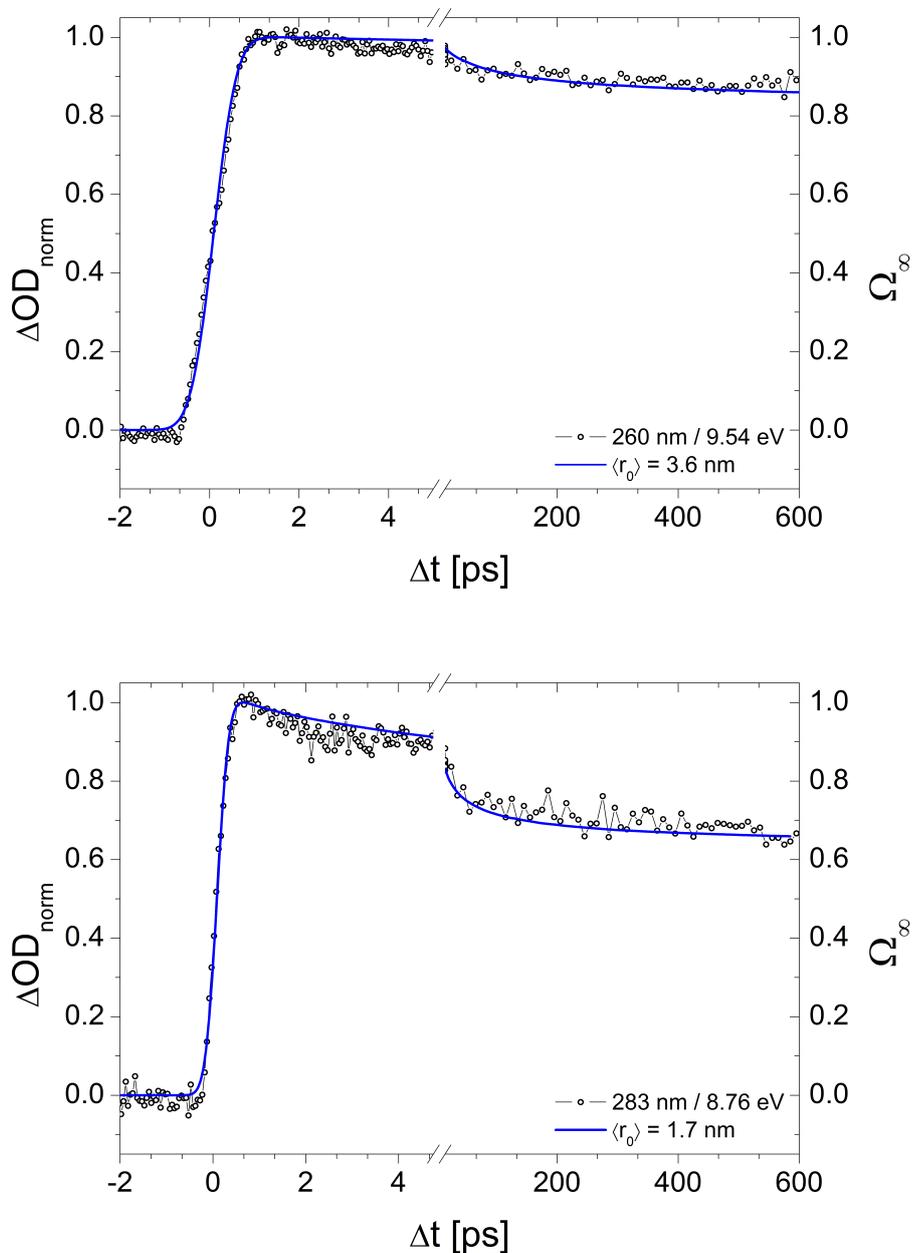


Abbildung 5.1: Vergleich der Monte Carlo-Simulationen (blaue Kurve) mit den experimentellen Verläufen (schwarz). Das zeitliche Verhalten der normierten differentiellen optischen Dichte ΔOD_{norm} nach photolytischer Anregung mit Anregungsenergien von 9.54 eV und 8.76 eV (entsprechend den Wellenlängen 260 nm und 283 nm für Zwei-Photonen-Anregung) in reinem flüssigen Ammoniak dient dabei als Grundlage des Vergleichs.

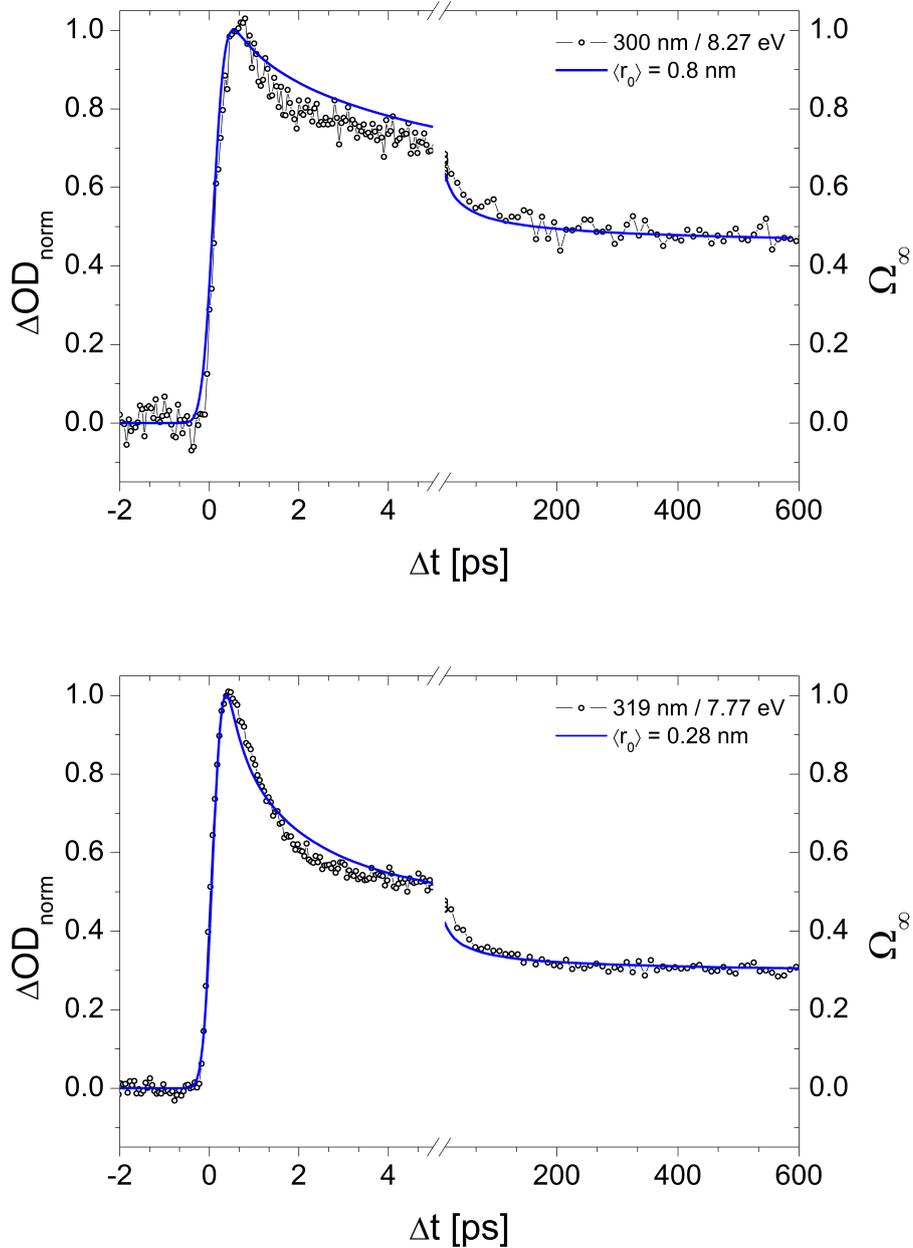


Abbildung 5.2: Vergleich der Monte Carlo-Simulationen (blaue Kurve) mit den experimentellen Verläufen (schwarz). Die normierten Transienten nach Photolyse von reinem flüssigen Ammoniak mit einer Anregungsenergie von 8.27 eV und 7.77 eV (entsprechend den Wellenlängen 300 nm und 319 nm für Zwei-Photonen-Anregung) bei 270 K und 300 bar wurde für diesen Vergleich ausgewählt.

terschiedlichen Fluchtwahrscheinlichkeiten führte (vgl. Abschnitt 4.2). Dabei wurde die Fluchtwahrscheinlichkeit bereits mit dem anfänglichen räumlichen Abstand der Reaktionsfragmente in Verbindung gebracht. Daher wurden auch numerische Simulationen mit einer Reihe von mittleren Thermalisierungsabständen $\langle r_0 \rangle$ zwischen 0.1 nm und 3.6 nm durchgeführt.¹ Nach erfolgter Simulation und Faltung wird schließlich ein Vergleich mit den experimentellen Daten vorgenommen. Zur Darstellung wurden vier spezifische Anregungsenergien ausgewählt, die in den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigt sind.

Aus Abschnitt 2.2.2 ist bereits bekannt, dass höheren Anregungsenergien, hervorgerufen durch kürzere Wellenlängen des eingestrahnten Laserlichts, zu größeren Abständen zwischen den Reaktionsfragmenten führen. Überschreitet die Anregungsenergie die optische Bandlücke der Flüssigkeit, besitzen die angeregten Elektronen kinetische Überschussenergie. Entsprechend können sie vor ihrer Solvation eine gewisse Distanz zurücklegen, was in größeren Thermalisierungslängen resultiert. Diese anfänglichen Abstände müssen vor einer möglichen Annihilation von den Rekombinationspartnern zunächst durch die diffusive Bewegung überwunden werden.² Daher lassen sich die zugehörigen Rekombinationsprozesse als diffusionskontrolliert beschreiben.

Liegt die Anregungsenergie hingegen energetisch unterhalb der optischen Bandlücke des Lösungsmittels, besitzen die angeregten Elektronen keine Überschussenergie. Somit thermalisieren sie räumlich näher zu den weiteren Reaktionsfragmenten. Da sich die Rekombinationspartner in kompakter räumlicher Anordnung befinden, müssen sie zur Rekombination keine Abstände mittels diffusiver Bewegung überwinden. In diesem Fall lässt sich der Prozess als reaktionskontrolliert bezeichnen.

Im Experiment ist, abhängig vom energetischen Unterschied der Anregungsenergie zur optischen Bandlücke der Flüssigkeit, eine Überlagerung beider Prozesse, diffusions- bzw. reaktionskontrolliert, denkbar. Es ist nun interessant, ob und welcher Prozess bei der gewählten Anregungsenergie dominant ist. Die beiden Modelle zur Simulation können den jeweiligen dominanten Prozessen zugeordnet werden. Dabei ist die Monte Carlo-Simulation zum Nachstellen diffusionskontrollierter Reaktionen im Fall größerer anfänglicher Abstände (vgl. Abbildung 2.8) gedacht. Für das Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung gilt dies für kompakte anfängliche räumliche Anord-

¹ Auf die Einordnung des gewählten Wertebereichs wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

² Zum Teil hilft dabei noch die elektrostatische Anziehung zwischen e_{solv}^- und NH_4^+ , vgl. Gleichung (3.8).

nung (vgl. Abbildung 2.9) und daraus resultierend für reaktionskontrollierte Prozesse.

Mit Hilfe der Abbildungen 5.1 und 5.2 kann nun beurteilt werden, für welche Anregungsenergien die Monte Carlo-Simulationen zuverlässige Ergebnisse erzielen. Für Anregungsenergien von 9.54 eV und 8.76 eV (vgl. Abbildung 5.1) gibt es nahezu keine Abweichungen zwischen experimentellen und numerisch bestimmten zeitlichen Verläufen der differentiellen optischen Dichte. Da die anfänglichen räumlichen Abstände hier wenige Nanometer betragen, ist auch der Anteil der gelösten Elektronen, die der Geminalrekombination entfliehen, und entsprechend auch die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ größer. Eine zugehörige, mögliche räumliche Anordnung der Reaktionsfragmente ist in Abbildung 2.8 skizziert. Im Fall einer höheren Fluchtwahrscheinlichkeit werden diffusionskontrollierte Rekombinationen dominanter. Es ist daher auch zu erwarten, dass ein Modell, welches auf der diffusiven Bewegung der Rekombinationspartner basiert, daraufhin genauere Ergebnisse erzielt.

Für niedrigere Anregungsenergien von $E_g = 8.27$ eV und 7.77 eV (300 nm und 319 nm, Abb. 5.2) können bereits Unterschiede zwischen Experiment und Simulation in den zeitlichen Verläufen für Verzögerungszeiten Δt kleiner als 100 ps erkannt werden, allerdings wird die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ noch gut abgebildet. Liegen die anfänglichen räumlichen Abstände in der Größenordnung des Reaktionsradius von NH_2 und e_{solv}^- , schwindet der Einfluss der diffusiven Bewegung. Der vorgenannte Reaktionsradius liegt bei 0.41 nm [167] und wurde bereits in Abschnitt 3.3 eingeführt. Um die Überlebenswahrscheinlichkeit gelöster Elektronen in reinem Ammoniak nach einer Erzeugung mit 7.77 eV nachzustellen, muss für die MC-Simulation bereits ein mittlerer Thermalisierungsabstand von $\langle r_0 \rangle = 0.28$ nm vorgegeben werden. Es ist also bereits damit zu rechnen, dass an diesem Punkt Abweichungen vorliegen.

Wird der mittlere Thermalisierungsabstand weiter zu $\langle r_0 \rangle = 0.1$ nm verringert, ist auch die finale Fluchtwahrscheinlichkeit nicht mehr mit den Monte Carlo-Simulationen korrekt nachvollziehbar. Das Resultat der zugehörigen Simulation ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Zusätzlich ist der vorgenannten Abbildung zu entnehmen, dass das Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung für die Simulation des experimentellen Verlaufs nach Photolyse reinen Ammoniaks mit 7.29 eV (340 nm) ein deutlich besseres Ergebnis erzielt. Mit dem mittleren Thermalisierungsabstand für die MC-Simulationen von 0.1 nm ist daher eine untere Grenze für die Wahl des Wertebereichs gefunden. Die

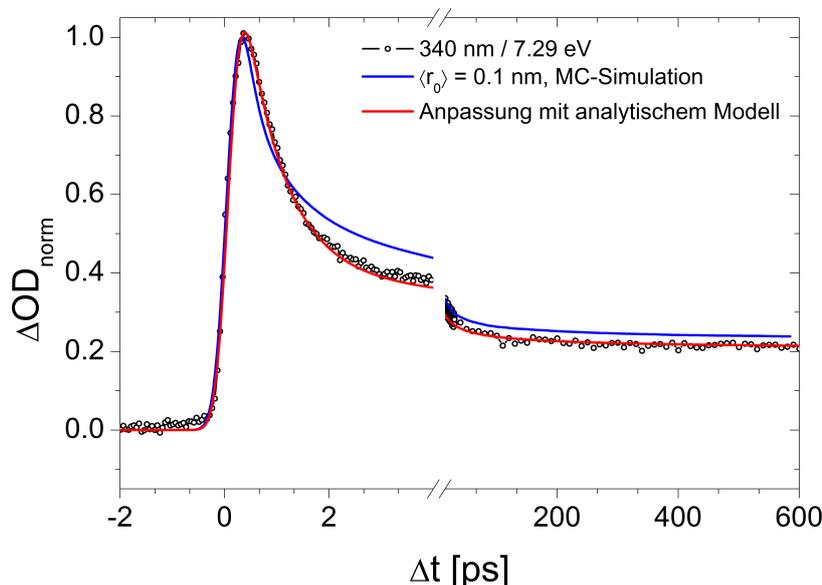


Abbildung 5.3: Vergleich der experimentellen Daten (schwarze Kreise) mit den Monte Carlo-Simulationen (blaue Kurve) und der Anpassung mit dem analytischen Modell (rote Kurve). Die experimentellen Daten wurden mit Zwei-Photonen-Anregung von flüssigem Ammoniak mit Licht der Wellenlänge 340 nm erhalten. Dies entspricht der Photolyse mit einer Anregungsenergie von 7.29 eV.

größten für die MC-Simulationen verwendeten mittleren Thermalisierungsabstände von $\langle r_0 \rangle = 3.6$ nm reichten aus, um die experimentellen Verläufe bei den größten genutzten Anregungsenergien gut abzubilden.

Abschließend können nun die mittleren Thermalisierungsabstände der Monte Carlo-Simulation mit der im Experiment verwendeten Anregungsenergie E_g verknüpft werden. Diese Darstellung ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Dort ist zusätzlich der Reaktionsradius des NH_2 mit dem e_{am}^- gekennzeichnet, oberhalb dessen die Monte Carlo-Simulationen zuverlässige Ergebnisse liefern. Unterhalb dieser Grenze fangen diffusionskontrollierte Prozesse an ihre Dominanz bei der Rekombination zu verlieren. Dennoch lassen sich bis zu einem minimalen Thermalisierungsabstand von $\langle r_0 \rangle = 0.1$ nm noch akzeptable Ergebnisse mit Hilfe von MC-Simulationen gewinnen.

Anhand von Abbildung 5.4 lässt sich nachvollziehen, dass höhere Anregungsenergien zu größeren mittleren Thermalisierungsabständen führen. Diese sind direkt ver-

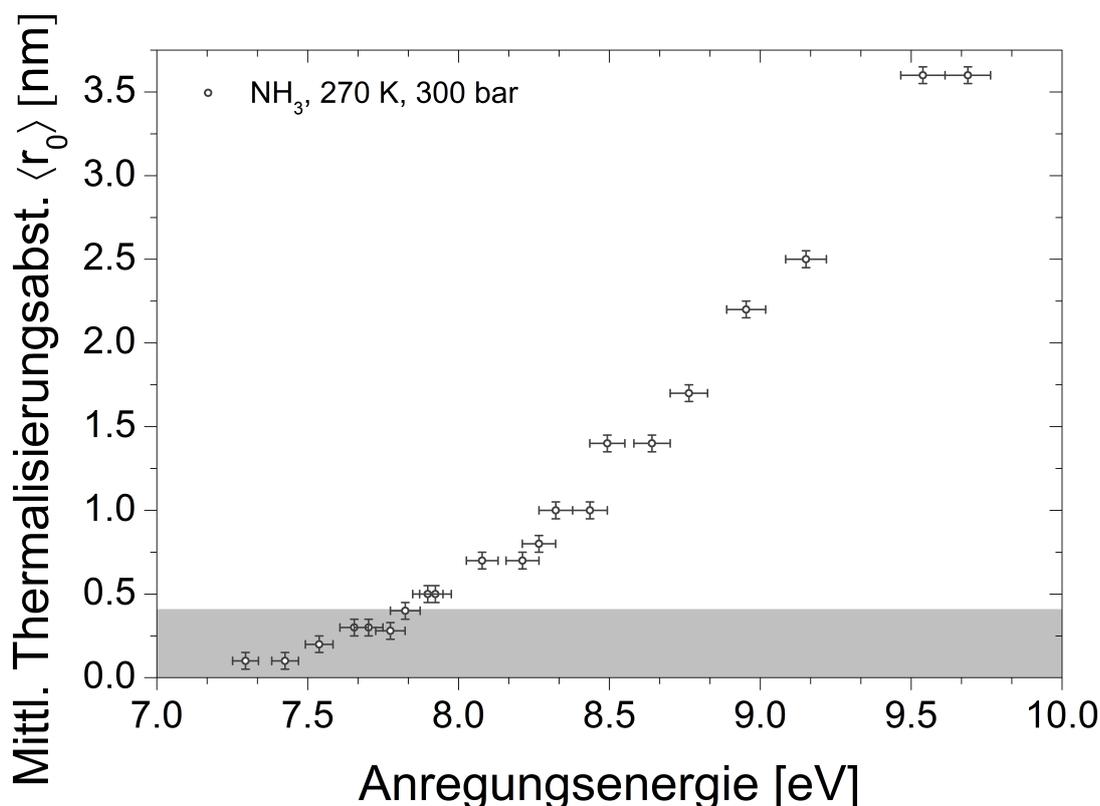


Abbildung 5.4: Mittlerer Thermalisierungsabstand $\langle r_0 \rangle$, erhalten aus dem Vergleich experimenteller Daten mit den Monte Carlo-Simulationen, als Funktion der im Experiment verwendeten Anregungsenergie E_g . Zusätzlich ist noch das Intervall $[0, 0.41 \text{ nm}]$ grau gekennzeichnet. Dabei ist $r_{\text{Reak}} = 0.41 \text{ nm}$ der Reaktionsradius des NH_2^- mit dem e_{am}^- .

knüpft mit den Entfernungen der Reaktionsfragmente unmittelbar nach der Materie-Feld-Wechselwirkung. Oberhalb von $\langle r_0 \rangle \approx 0.7 \text{ nm}$ lässt sich ein positiv linearer Zusammenhang erkennen. Dabei ist eine lineare Beziehung zwischen Anregungsenergie und mittlerer Thermalisierungslänge bereits von Elles *et al.* für die Photolyse von reinem Wasser für den Fall vertikaler Anregungen bestimmt worden [65]. Beschränkt man sich bei den hier genutzten Bedingungen auf Anregungsenergien oberhalb von etwa 8 eV, so kann geschlossen werden, dass die Erzeugung solvatisierter Elektronen unter Einbezug des Leitungsbandes (vgl. Abschnitt 2.2.3) stattfindet. Die primäre Materie-Feld-Wechselwirkung erzeugt in diesem Fall also mobile Leitungsbandelektronen e_{CB}^- .

5.2 Vergleich mit Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung

Zuvor wurde bereits angedeutet, dass sobald der Anteil reaktionskontrollierter Prozesse an der Rekombination gelöster Elektronen in Ammoniak dominant wird, die Grenze der Gültigkeit des Modells basierend auf den MC-Simulationen erreicht ist. Anhand des Vergleichs des Modells für reaktionskontrollierte Rekombinationen mit den experimentellen Daten wird darauf nun weiter eingegangen. Es ist zu erwarten, dass das Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung für den Fall, dass die Thermalisierungsabstände in der Größenordnung des Reaktionsradius von NH_2 und e_{am}^- liegen, gültig ist. Mittlere Thermalisierungsabstände, die mittels MC-Simulationen erhalten wurden, um oder unterhalb von $\langle r_0 \rangle \lesssim 0.41$ nm werden mit Anregungsenergien von $E_g \lesssim 7.82$ eV, bei den im Experiment vorgegeben thermodynamischen Bedingungen, erzielt. In den Abbildungen 5.5 und 5.6 findet daher ein Vergleich des Modells basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung mit experimentellen Daten, die bei Anregungsenergien von 7.82 eV, 7.29 eV, 6.87 eV und 6.58 eV erhalten wurden, statt. Erneut ist hier lediglich eine Auswahl getroffen worden.

Mit Hilfe der Abbildungen 5.5 und 5.6 ist zu erkennen, dass sich die experimentellen Daten mittels des in Abschnitt 3.4 vorgestellten Modells anpassen lassen. Als Ergebnis der Anpassung erhält man sowohl Zeitkonstanten für den exponentiellen Zerfall wie auch mittlere Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$.³ Deren jeweilige Verläufe in Abhängigkeit der Anregungsenergie E_g sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Dort ist zu sehen, dass die Zeitkonstanten τ keinen Trend im untersuchten Intervall aufweisen. Mit 0.55 ps bis 0.82 ps liegen sie in der gleichen Größenordnung wie zuvor bestimmte Zeitkonstanten von Urbanek und Vöhringer für die Photolyse von reinem Ammoniak mit UV-Laserlicht und einer dabei verwendeten Anregungsenergie von 6.2 eV. Bei einer um etwa 20 K höheren Temperatur aber bei gleichem Druck von 300 bar, wie im hier untersuchten Fall, bestimmten sie $\tau = (0.79 \pm 0.03)$ ps für den exponentiellen Zerfall [41].

Die Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$ (vgl. Abbildung 5.7) sind zunächst konstant um etwa 0.41 nm und steigen dann monoton bis 0.91 nm für größere Anregungsenergien.

³ Eine Übersicht der gesamten aus den Anpassungen erhaltenen Parameter ist den Tabellen A.1 und A.2 im Anhang zu entnehmen.

5.2 Vergleich mit Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung

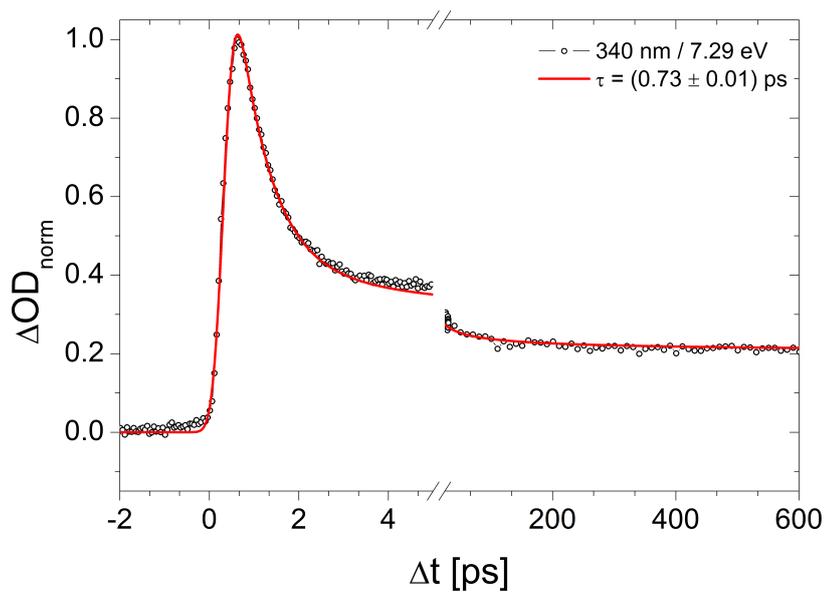
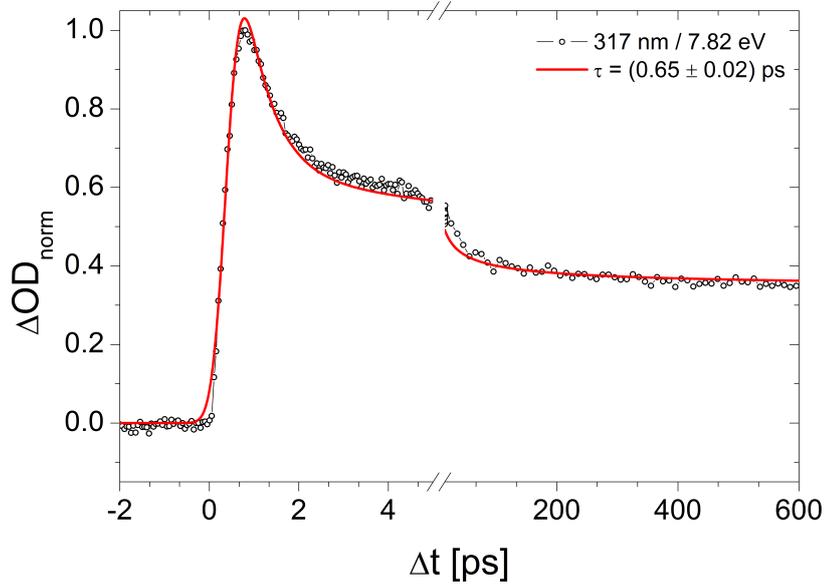


Abbildung 5.5: Vergleich des Modells basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung (rote Kurve) mit den experimentellen Verläufen (schwarz) für photolytische Anregung von flüssigem Ammoniak mit Energien von 7.82 eV und 7.29 eV (Bei der genutzten Zwei-Photonen-Anregung entspricht dies Laserwellenlängen von 317 nm und 340 nm).

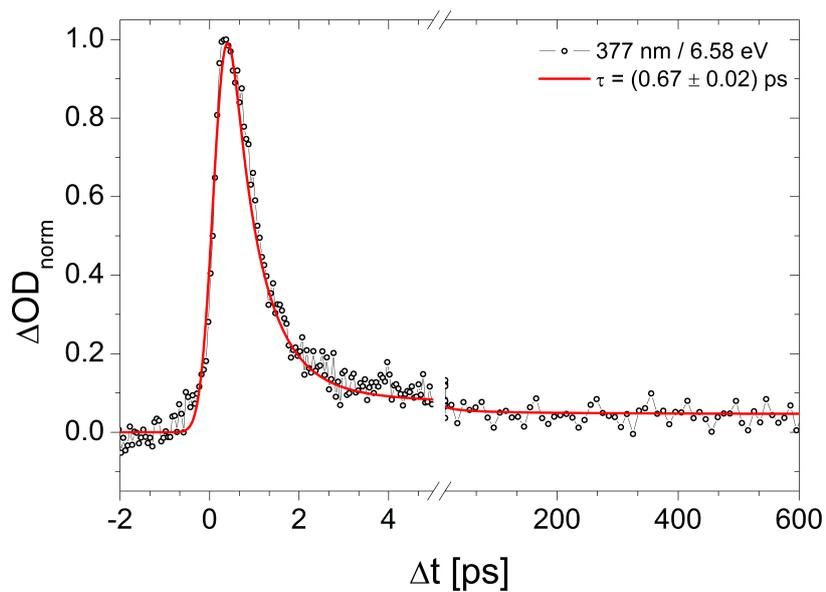
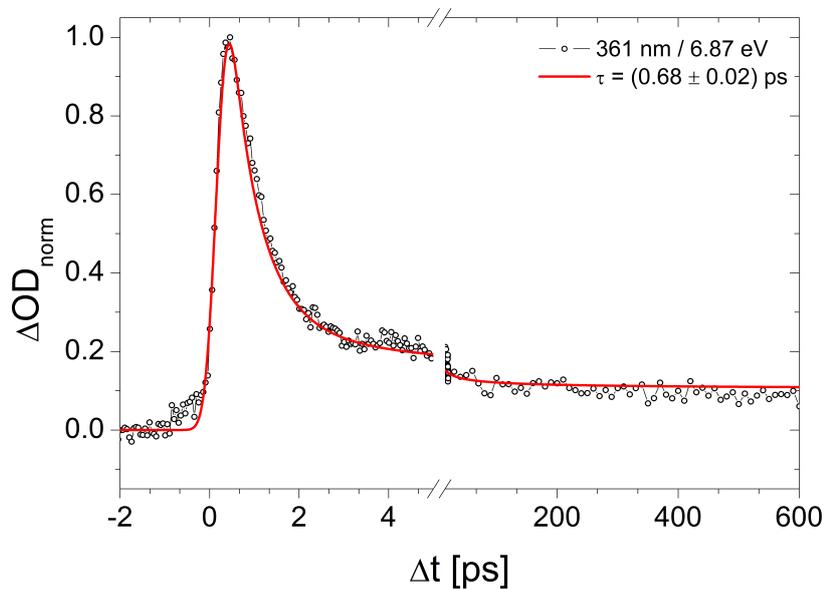


Abbildung 5.6: Vergleich des Modells basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung (rote Kurve) mit den experimentellen Verläufen (schwarz) für 6.87 eV und 6.58 eV (361 nm und 377 nm).

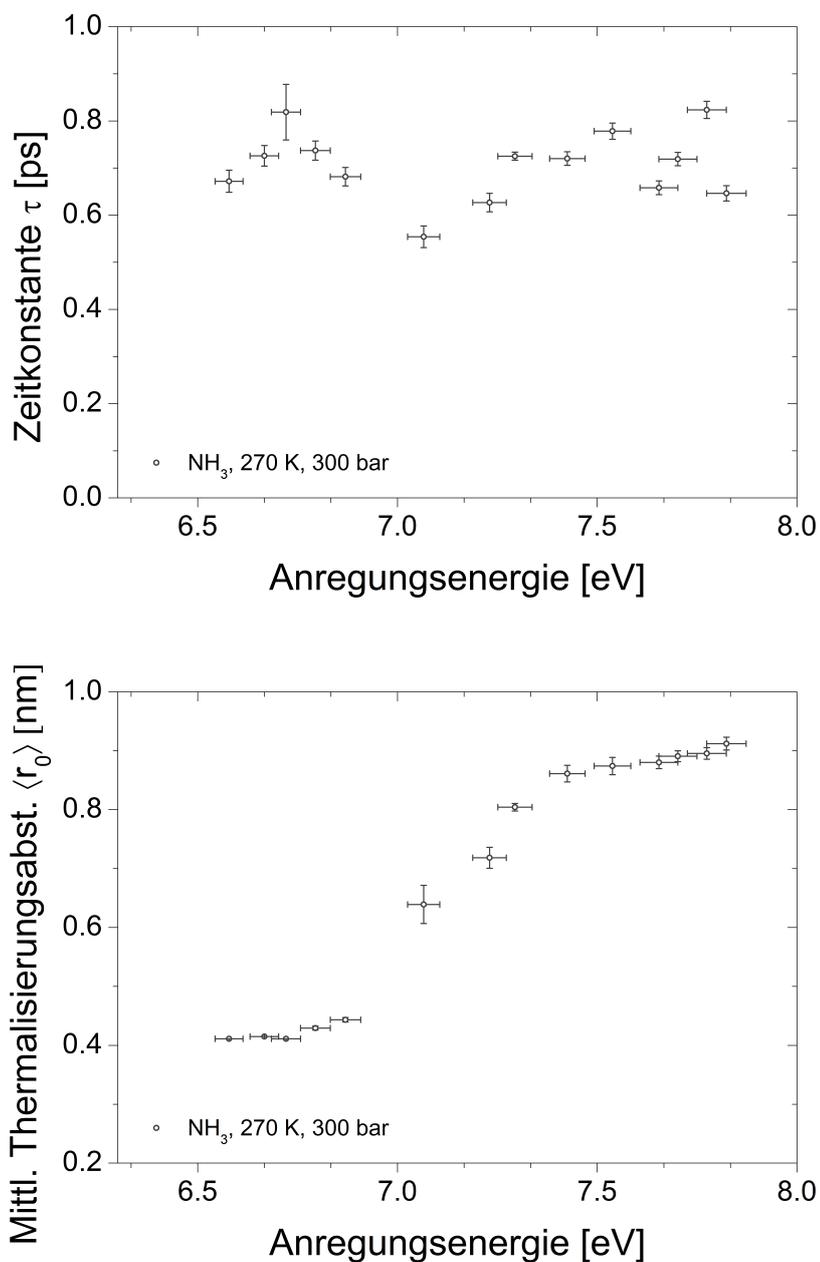


Abbildung 5.7: Zeitkonstanten τ und mittlere Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$ als Funktion der im Experiment verwendeten Anregungsenergien. Die Daten resultieren aus Anpassungen experimenteller Transienten mit dem Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung.

Als Thermalisierungsabstand berichteten Urbanek und Vöhringer etwa 0.7 nm für ihre vorgenannten Untersuchungen [41], was erneut mit den hier berechneten Werten über-

einstimmt. Ferner bringen sie die anfänglichen Abstände der Rekombinationspartner in Verbindung mit der radialen Verteilungsfunktion von N–N, die ein zweites Minimum bei 0.8 nm hat [41, 153, 183], woraus sie schließen, dass das solvatisierte Elektron zwischen der zweiten und dritten Solvathülle, gerade außerhalb des Reaktionsradius mit dem Aminylradikal, lokalisiert wird [41]. Weiter sind Anregungsenergien unterhalb von ca. 7.0 eV zur Photolyse von reinem Ammoniak bei 270 K und 300 bar nun zweifelsfrei mit räumlichen Abständen von wenigen Å zwischen den Reaktionsfragmenten (e_{am}^- , NH_4^+ , NH_2), erzeugt durch die Materie-Feld-Wechselwirkung, verknüpft. Aus der räumlich kompakten Anordnung, die in Abbildung 2.9 beispielhaft dargestellt ist, ergibt sich, dass die Rekombinationsprozesse für diesen Fall reaktionskontrolliert sind. Mit Bezug auf Abschnitt 2.2.3 lässt sich folgern, dass für den vorgenannten Fall die Erzeugung gelöster Elektronen in reinem Ammoniak unter Umgehung des Leitungsbandes stattfindet. Es sind also strukturelle Fluktuationen des Lösungsmittels zur Generierung von e_{solv}^- nötig.

Diskussion

Aus den vorangegangenen Kapiteln ist nun ein vollständiges Bild der photolytischen Erzeugung gelöster Elektronen in reinem Ammoniak bei Anregungsenergien zwischen 6.58 eV und 9.68 eV bekannt. Es sei noch einmal, unter Zuhilfenahme von Abbildung 4.9, herausgestellt, dass die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_{∞} solvatisierter Elektronen bei einer Ionisationsenergie von 6.58 eV nicht einmal 4 % beträgt. Ab einer Anregungsenergie oberhalb von knapp 7 eV lässt sich die Überlebenswahrscheinlichkeit allmählich steigern, was durch einen monotonen Anstieg in einem ca. 3 eV breiten Energieintervall gekennzeichnet ist. Dieser Anstieg mündet schließlich in einer Fluchtwahrscheinlichkeit oberhalb von 86 % für eine Ionisationsenergie von 9.68 eV. Als Erklärung für das Verhalten der Fluchtwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Anregungsenergie wird eine höhere kinetische Überschussenergie der erzeugten Leitungsbandelektronen bei Erhöhung der Ionisationsenergie angeführt, vgl. Abschnitt 2.2.3. Durch die höhere kinetische Energie ist es schließlich leichter, dass das erzeugte Elektron von den weiteren geminalen Reaktionsfragmenten (siehe Reaktion (2.4)) getrennt wird, was in einer kontinuierlich höheren Fluchtwahrscheinlichkeit resultiert. Allerdings kann die Fluchtwahrscheinlichkeit für endliche Anregungsenergien den hypothetischen Wert von eins bzw. 100 % erreichen und nicht überschreiten. Das ist gleichbedeutend damit, dass jedes photolytisch erzeugte

Elektron von den weiteren Reaktionsprodukten getrennt wird. Somit kann die Überlebenswahrscheinlichkeit Ω_∞ nur zwischen null und eins liegen und ihre Abhängigkeit von der Anregungsenergie E_g durch eine sigmoidale Funktion beschrieben werden. In Abbildung 4.9 wurde entsprechend eine Anpassung nach der Formel

$$\Omega_\infty(E_g) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E_g - E_0}{\sqrt{2} \cdot \sigma} \right) \right] \quad (6.1)$$

vorgenommen, die eine mittlere Energie $E_0 = 8.28$ eV und eine Standardabweichung $\sigma = 1.16$ eV hervorbrachte. Grundlegend setzt sich der gesamte Prozess der Geminalrekombination aus zwei Beiträgen zusammen. Dazu gehören der diffusions- und der reaktionskontrollierte Anteil [42], welche jeweils bereits in Kapitel 5 eingeführt wurden. Letzterer dominiert bei niedrigen Anregungsenergien, also z.B. bei etwa 6 eV, und findet durch einen barrierelosen Protonen-gekoppelten-Elektron-Rücktransfer (PCBET) statt [39, 40, 42]. An diesem Rücktransfer sind drei Teilchen beteiligt: das gelöste Elektron, das Aminylradikal und das Ammoniumkation, die sich alle in einer gemeinsamen Solvathülle befinden. Die vorangegangene Ionisation konnte im Fall geringer Anregungsenergien, wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erläutert, nur an geeigneten vorkonfigurierten Stellen im Lösungsmittel stattfinden. Diese können auch als Defektzustände angesehen werden, die sich energetisch unterhalb des Leitungsbandes der Flüssigkeit befinden.

Im Gegensatz dazu spielt der diffusionskontrollierte Rekombinationsprozess bei Anregungsenergien um die 9 eV eine dominante Rolle. Vorangehend muss in diesem Fall ein sehr kurzlebiges Leitungsbandelektron e_{CB}^- erzeugt worden sein, das nachfolgend in der Flüssigkeit lokalisiert und gelöst wird. Dabei kollabiert die zugehörige Wellenfunktion an geeigneten Stellen im Lösungsmittel [154]. Der Ort, an dem das Elektron gelöst wird, kann dabei wenige Nanometer vom ursprünglichen Ort der primären Materie-Feld-Wechselwirkung entfernt sein [39, 42], was sich Abbildung 5.4 entnehmen lässt. Entsprechend ist in diesem Fall für die Rekombination und Vernichtung des entstandenen Elektrons eine diffusive Bewegung der erzeugten Spezies durch das Lösungsmittelnetzwerk erforderlich.

In den Arbeiten von Urbanek und Vöhringer [39, 40, 42] berichten sie eine Abhängigkeit der Fluchtwahrscheinlichkeit von Druck und Temperatur des Lösungsmittels, wobei sie eine konstante Anregungsenergie von 9.3 eV zur Photolyse reinen Ammoniaks nutz-

ten. Das Verhalten der Überlebenswahrscheinlichkeit lässt sich durch eine Verschiebung der optischen Bandlücke für unterschiedliche thermodynamische Bedingungen erklären [39, 40, 42]. Somit ist der energetische Abstand des Leitungsbandes zum Valenzband abhängig vom mittleren Abstand der Moleküle der Flüssigkeit.

Demgegenüber steht, dass bei einer verringerten Anregungsenergie von 6.2 eV nahezu keine Veränderung der Fluchtwahrscheinlichkeit bei unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen beobachtbar ist [41, 42]. Diese experimentellen Beobachtungen untermauern die zuvor erwähnte Existenz von zwei unterschiedlichen Ionisations- und Rekombinationsmechanismen, die das Verhalten der Fluchtwahrscheinlichkeit für die beiden Grenzfälle niedriger und hoher Anregungsenergie dominieren. In Abbildung 4.9 lässt sich deutlich der Anstieg der Fluchtwahrscheinlichkeit bei etwa 7 eV erkennen. Zwischen 7 eV und 9 eV ist ein Übergang von der Ionisation mittels PCET zur vertikalen Anregung in das Leitungsband der Flüssigkeit zu sehen. Gleichzeitig findet ein Umschalten des Rekombinationsprozesses mit steigender kinetischer Energie der erzeugten Leitungsbandelektronen von einem reaktionskontrollierten Prozess zu einer diffusionskontrollierten Rekombination statt. Dabei ist zu beachten, dass nur der letztgenannte Prozess eine Auskunft über die energetische Bandlücke geben kann, da die elektronische Struktur der Flüssigkeit nur in diesem Fall zum Tragen kommt [40], was in Abschnitt 2.2.3 erläutert wurde. Nur wenn mobile Leitungsbandelektronen, deren resultierende kinetische Energie von der energetischen Lage des Leitungs- zum Valenzband abhängt, erzeugt werden, ist eine Veränderung der Fluchtwahrscheinlichkeit experimentell beobachtbar. Um die untere energetische Grenze der Bandlücke zu bestimmen, wird angenommen, dass der Anstieg der Fluchtwahrscheinlichkeit linear mit der Anregungsenergie für den Fall des diffusionskontrollierten Prozesses verläuft. Der zugrundeliegende Zusammenhang lässt sich ausdrücken durch:

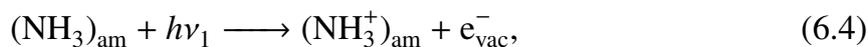
$$\Omega_{\infty}(E_g) = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{E_g - E_0}{\sigma} \right) \right]. \quad (6.2)$$

Wichtig ist, dass die Steigung der Kurven beschrieben durch die Gleichungen (6.1) und (6.2) an der Stelle $\Omega = 0.5$ übereinstimmt. Der energetische Abstand der Leitungsbandkante, womit die untere Grenze des Leitungsbandes bezeichnet ist, im Bezug auf die höchste energetische Lage des Valenzbandes kann schließlich nach

$$\Delta E = E_0 - \sigma \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (6.3)$$

bestimmt werden. Mit dem zuvor erhaltenen Parametern der Anpassung ergibt sich die untere Grenze der Bandlücke von Ammoniak bei 270 K und 300 bar zu $\Delta E = 6.83$ eV. Diese Energie entspricht einer Anregung nach Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge von 183 nm, die im Bereich des Vakuumultravioletten liegt. In der Literatur ließ sich kein lineares Absorptionsspektrum von flüssigen Ammoniak finden, das diesen Wellenlängenbereich abdeckt. Als Anhaltspunkt dienen die Messungen von Lu *et al.*, die Spektren amorphen Ammoniaks bei einer Temperatur von 10 K, vgl. Abschnitt 2.1.1, berichtet haben [76]. Die hier bestimmte Bandlücke stimmt mit einer breiten und strukturlosen Absorption bei 7 eV (entsprechend 177 nm) überein. Dabei wurde die Verbreiterung der Absorptionsbande durch den Übergang vom Monomer zum amorphen Festkörper bereits zuvor erwähnt [42]. Ob die in Abschnitt 4.1 gezeigte Absorptionskante im UV-VIS-Spektrum flüssigen Ammoniaks mit der von Lu *et al.* bei 7 eV gefundenen Absorption übereinstimmt, kann hier nicht abschließend geklärt werden. Aus theoretischen Berechnungen basierend auf den Methoden G_0W_0 , COHSEX und PBE, bestimmten Ziaei und Bredow eine elektronische Bandlücke flüssigen Ammoniaks zwischen 6.5 eV und 7.7 eV [91], was in Einklang mit den hier berichteten experimentellen Befunden zu bringen ist. Neben dem linearen Absorptionsspektrum sind auch Photoemissionsspektren von Ammoniak [77] literaturbekannt, die Abbildung 2.4 zu entnehmen sind. Leider fehlen auch hier experimentelle Ergebnisse für flüssiges Ammoniak, weshalb die Photoemissionsspektren von Filmen kondensierten Ammoniaks bei einer Temperatur von 77 K zum Vergleich herangezogen werden. Aus diesen Spektren lässt sich eine Photoemissionsschwelle (PET) von 8.1 eV sowie eine vertikale Bindungsenergie von 9.5 eV bestimmen [77]. Teile des Photoemissionsspektrums sind zusammen mit hier erhaltenen experimentellen Ergebnissen in Abbildung 6.1 zu finden.

Der zum Spektrum gehörige Emissionsvorgang lässt sich schreiben als



dabei bezeichnen $(\text{NH}_3)_{\text{am}}$ und $(\text{NH}_3^+)_{\text{am}}$ ein gelöstes Ammoniakmolekül sowie ein

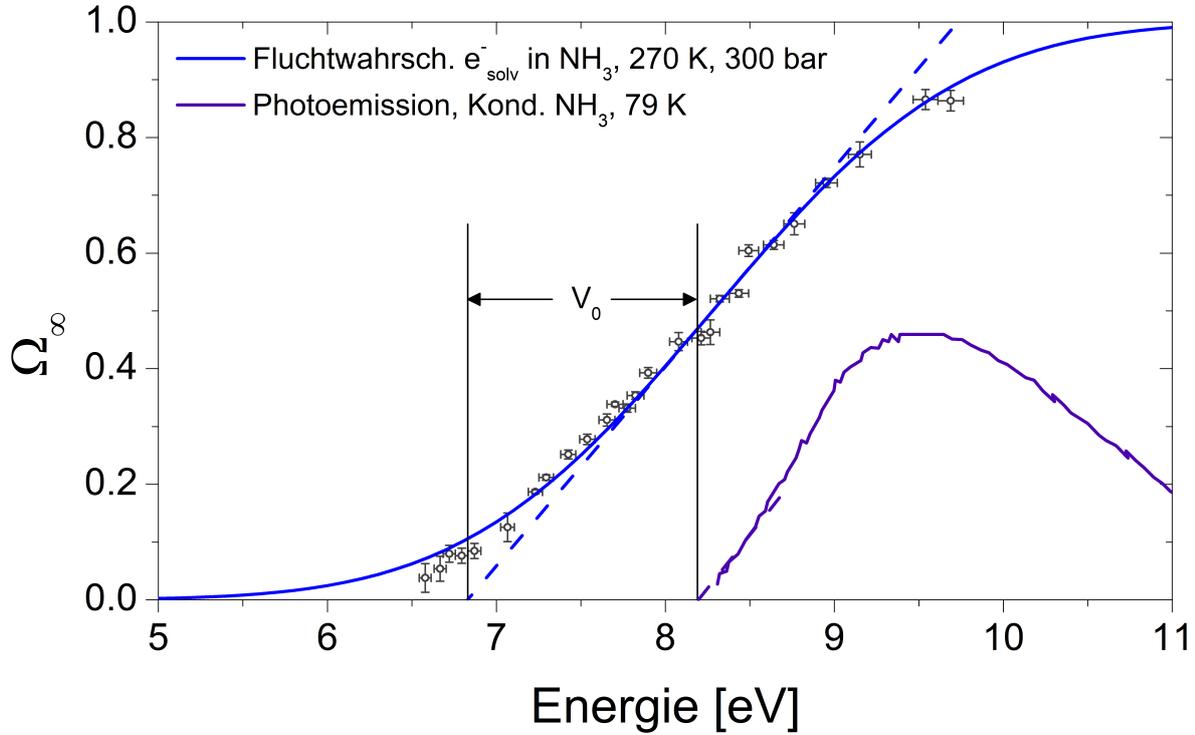
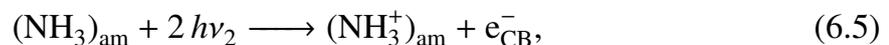


Abbildung 6.1: Im Rahmen dieser Arbeit erhaltene experimentelle Daten (schwarz) mit der Kurvenanpassung gemäß Gleichung (6.1) in blauer Farbe. Gestrichelt ist die Geradengleichung (6.2) eingezeichnet. Zusätzlich ist noch ein Teil des Photoemissionsspektrums kondensierten Ammoniaks gezeigt (lila). Die Differenz der Abszissen der beiden letztgenannten Kurven ist mit V_0 bezeichnet.

gelöstes Radikalkation. Mit e_{vac}^- wird ein Elektron im Vakuum bezeichnet, das keine kinetische Energie besitzt. Dabei ist zu beachten, dass das neutrale $(\text{NH}_3)_{\text{am}}$ in einem Gleichgewichtszustand gelöst ist. Dies gilt nicht für das Radikalkation, welches durch die vorherige photolytische Anregung erzeugt wurde. Die minimale Energie, $h\nu_1$, die für den in Reaktion (6.4) genannten Prozess nötig ist, lässt sich mittels der PET abschätzen. Ähnlich zur vorherigen Reaktion, kann die vertikale Zwei-Photonen-Ionisation (2PI), die in dieser Arbeit Anwendung fand, ausgedrückt werden als



wobei mit e_{CB}^- ein Elektron im Leitungsband bezeichnet wird und $2h\nu_2$ der minimalen Anregungsenergie der 2PI entspricht. Wird genau diese aufgewendet, erfolgt die Erzeugung eines Leitungsbandelektron mit verschwindender kinetischer Energie. Aus der zuvor gezeigten Anpassung des Verhaltens der Fluchtwahrscheinlichkeit wurde $2h\nu_2$ zu 6.83 eV bestimmt.

Das Leitungsbandelektron kann als delokalisierte planare Teilchenwelle aufgefasst werden, die die Molekülstruktur des Lösungsmittels nahezu nicht beeinflusst [112]. Somit lässt sich annehmen, dass unabhängig vom genutzten Prozess zur Erzeugung, Photoemission ins Vakuum oder vertikale Zwei-Photonen-Absorption, das ebenfalls erzeugte Radikalkation sich unabhängig vom Entstehungsprozess in der gleichen Solvathülle befindet.

In einem hypothetischen Experiment ließe sich ein Vakuumelektron mit verschwindender kinetischer Energie e_{vac}^- in der Flüssigkeit platzieren. Nachfolgend würde es vom Lösungsmittel in das Molekülnetzwerk eingebettet werden, was mit einer Absenkung der Energie des Elektrons einhergehen kann. Die entstandene Energiedifferenz wird auch als Elektronenaffinität der Flüssigkeit V_0 bezeichnet und stimmt mit der Energiedifferenz von der energetisch unteren Kante des Leitungsbandes zum Vakuumniveau überein. Die Energiedifferenz V_0 ist in Abbildung 6.1 zusätzlich zu den experimentellen Daten skizziert. Dabei wird deutlich, dass der Energiebeitrag $-V_0 = h\nu_1 - 2h\nu_2$ ist und sich mit den vorangegangenen Überlegungen zu $V_0 = -1.27$ eV ergibt. In Abbildung 6.2 sind die energetischen Zusammenhänge zur elektronischen Struktur flüssigen Ammoniaks dargestellt.

Experimentelle Untersuchungen der Leitungsbandkante sind in der Literatur nur wenige bekannt. Die Studie von Harima *et al.* [184] hat elektrochemische Experimente von Bard *et al.* [185] erneut beleuchtet und die Lage der Leitungsbandkante relativ zum Vakuumniveau zu -1.29 eV bestimmt, was in Einklang mit dem hier experimentell erhaltenen Wert steht. Zusätzlich war die Elektronenaffinität flüssigen Ammoniaks auch Gegenstand theoretischer Berechnungen. Almeida *et al.* berechneten für V_0 einen Wert von -0.16 eV [90]. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den zuvor genannten Resultaten. Allerdings wurde von Coe *et al.* die Elektronenaffinität von Wasser zu -0.10 eV bis -0.30 eV bestimmt [46, 81], hierzu nutzten sie thermodynamische Überlegungen. Die Elektronenaffinität von Wasser wurde jüngst von Galli und Mitarbeitern mit nume-

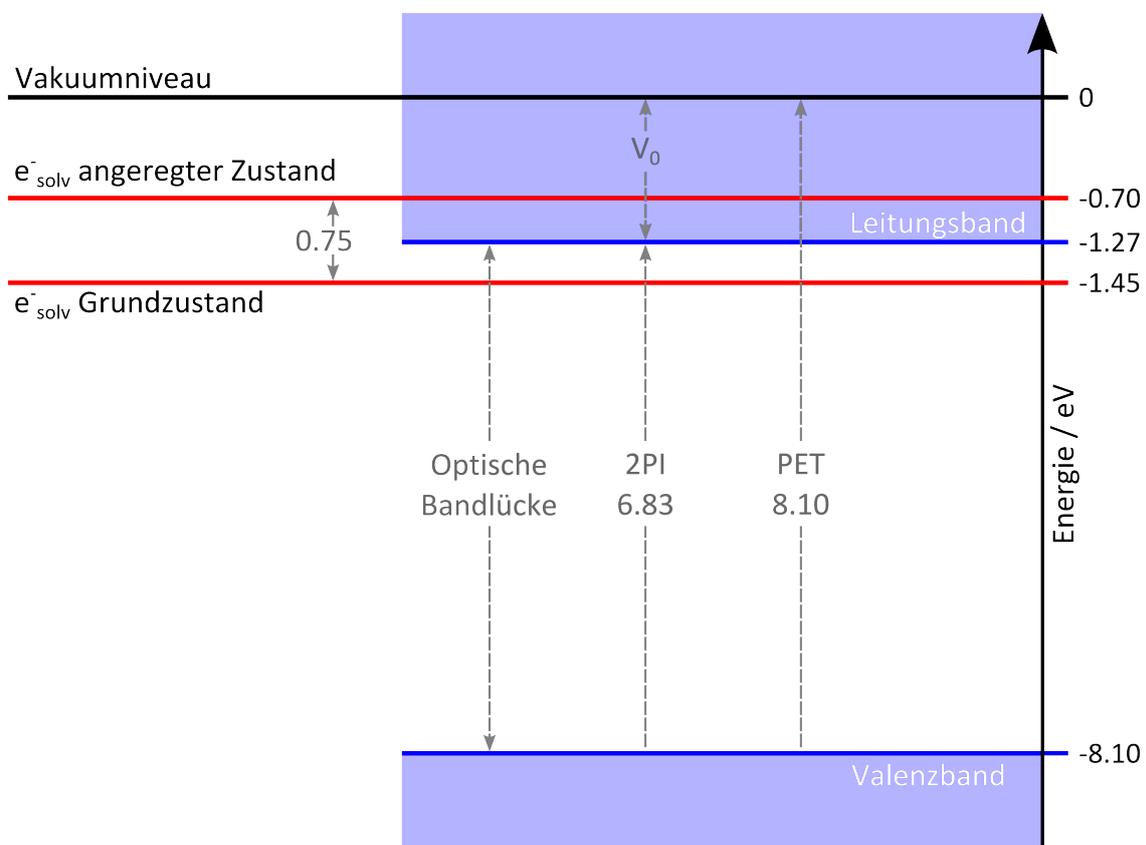


Abbildung 6.2: Diagramm zur elektronischen Struktur flüssigen Ammoniaks, welches in dieser Arbeit erhalten wurde. Außerdem sind noch der Grundzustand und der angeregte Zustand des solvatisierten Elektrons e^-_{solv} in flüssigen Ammoniak gezeigt.

rischen Methoden untersucht, die das Ergebnis von Coe *et al.* bestätigen [186]. Es sei herausgestellt, dass der in dieser Arbeit berichtete Wert für die Elektronenaffinität aus Experimenten hervorgeht, die unter anderem das thermodynamisch instabile Radikalkation NH_3^+ als Zwischenprodukt erzeugen. Diese Spezies ist hochreaktiv und transferiert, wie bereits zuvor erläutert, ein Proton auf ein benachbartes Ammoniakmolekül. Schließlich mündet dieser Protonentransfer in die Erzeugung von Ammoniumkation und Aminylradikal, die anschließend im Molekülnetzwerk der Flüssigkeit gelöst werden. Um dies mit den Arbeiten von Almeida *et al.* in Übereinstimmung zu bringen, müsste also ange-

nommen werden, dass die Elektronenaffinität unabhängig von nuklearen Bewegungen innerhalb des Lösungsmittels ist. Experimentelle Versuche, die diesen Fall widerspiegeln sind schwer zu realisieren. Für sie müsste ein Elektron genau an das Vakuumniveau gebracht werden oder das Einbringen des Elektrons exakt an der energetisch unteren Kante des Leitungsbandes erfolgen. Beide entstehen aber aus Defektzuständen der Flüssigkeit, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die Produkte aus der Reaktion

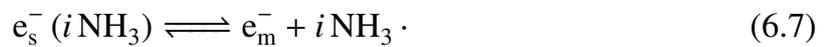


müssten für diesen Fall bereits im thermodynamischen Gleichgewicht innerhalb ihrer Solvathüllen vorliegen, während das Elektron aber noch nicht von ihnen getrennt ist. Die verschiedenen thermodynamischen Begebenheiten, equilibriert oder nicht in Gleichgewichtslage, können die unterschiedlichen berichteten Werte für die Elektronenaffinität von Flüssigkeiten erklären.

In Abbildung 6.2 ist noch der vollständig thermalisierte Defektzustand des gelösten Elektrons innerhalb der Flüssigkeit eingezeichnet und dort bezeichnet mit e_{solv}^- Grundzustand. Dieser liegt -1.45 eV unterhalb des Vakuumniveaus und ist definiert durch Messungen der PET an Na/NH₃-Lösungen von Häsing [187]. Das optische Absorptionsspektrum des thermalisierten solvatisierten Elektrons, wie in Abschnitt 2.2.1 Abbildung 2.6 gezeigt, hat sein Maximum bei 1650 nm, wenn das Lösungsmittel Ammoniak sich bei einer Temperatur von 270 K und einem Druck von 300 bar befindet. Energetisch gesehen hat diese Absorptionsbande entsprechend ihr Maximum bei 0.75 eV. Daraus folgt, dass der optisch erlaubte Übergang zum angeregten Zustand des solvatisierten Elektrons bei einer Energie von 0.7 eV unterhalb des Vakuumniveaus und somit im Leitungsband der Flüssigkeit liegt. Eine genaue Betrachtung der energetischen Werte offenbart, dass der Grundzustand des gelösten Elektrons überraschend nah am Leitungsband liegt. Genauer gesagt befindet er sich lediglich 0.18 eV (bzw. 17.2 kJ mol⁻¹) unterhalb der Leitungsbandkante.

Die beiden elektronischen Spezies, zwischen denen die Energiedifferenz von gerade einmal 0.18 eV liegt, haben grundsätzlich unterschiedliche Eigenschaften. Auf der einen Seite steht das quasi-freie Leitungsbandelektron, das eine hohe Mobilität hat, auf der

anderen Seite das lokalisierte, und somit deutlich weniger mobile, solvatisierte Elektron. Die geringe Energiedifferenz sollte sich direkt in der elektrischen Leitfähigkeit von Metall-Ammoniak-Lösungen widerspiegeln. Schindewolf *et al.* haben Messungen zur Leitfähigkeit für eine Reihe solcher Lösungen bei unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen durchgeführt und berichtet [188]. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen stand das Verständnis des Verhaltens der Leitfähigkeit in Verbindung mit dem Gleichgewicht zwischen zwei elektronischen Spezies: dem Elektron e_s^- , welches von einer gewissen Anzahl an Ammoniakmolekülen $i \text{ NH}_3$ gelöst ist und dem für die metallische Leitfähigkeit verantwortlichen freien Elektronen e_m^- :



Zwischen den beiden Spezies fanden die Autoren eine Enthalpie des endothermischen Gleichgewichts von 19.2 kJ mol^{-1} bzw. 0.20 eV [188]. Stellt man nun die Reaktanten aus Reaktion (6.7) mit dem gelösten Elektron e_{solv}^- (immobil) und dem Leitungsbandelektron e_{CB}^- (mobil) an der Leitungsbandkante gegenüber, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen den bereits veröffentlichten Ergebnissen zur elektrischen Leitfähigkeit von Metall-Ammoniak-Lösungen und den hier berichteten energetischen Überlegungen, die den experimentellen Untersuchungen mittels Zwei-Photonen-Anregung von flüssigem Ammoniak entsprungen sind.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden stationäre FTIR- und UV-VIS-Spektren von reinem flüssigen Ammoniak erhalten. Dabei diente die FTIR-Spektroskopie dem Nachweis reinen Ammoniaks in der Hochdruckzelle. Dazu wurde ein Vergleich mit literaturbekannten Daten für IR-Absorptionsschwingungen von NH_3 herangezogen. Erstmals wurde über die UV-Absorption bis 195 nm von flüssigem Ammoniak für Temperaturen zwischen 300 K und 450 K und bei einem Druck von 300 bar berichtet. Hiermit konnte eine Rotverschiebung der UV-Absorptionskante bei isobarer Erhöhung der Temperatur beobachtet werden.

Ferner wurde ein Anregungs-Abfrage-Spektrometer mit durchstimmbarer UV-Anregung und Einzelwellenlängeninfrarotabfrage mit einer zeitlichen Dauer der instrumentellen Antwortfunktion von 93 fs aufgebaut und verwendet. Dies ermöglichte die Multi-Photonen-Ionisation mit UV-Laserpulsen von reinem flüssigen Ammoniak bei konstanten thermodynamischen Bedingungen von 270 K und 300 bar. Zur Anregung bzw. Ionisation wurde eine systematische Reihe von UV-Wellenlängen zwischen 377 nm und 256 nm genutzt. Die so entstandenen gelösten Elektronen e_{solv}^- in NH_3 konnten mit Abfragepulsen mit einer Zentralwellenlänge von 1650 nm detektiert und zeitlich verfolgt werden. Mittels intensitätsabhängiger Messungen fand eine Identifizierung des

zur Anregung verwendeten Prozesses als Zwei-Photonen-Absorption über den gesamten Messbereich statt. Dadurch gelang eine eindeutige Zuordnung zwischen Anregungsenergien und Anregungswellenlängen. Die sukzessive Erhöhung der Anregungsenergie von 6.58 eV bis 9.68 eV führte zu einer ansteigenden Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_{∞} der solvatisierten Elektronen von 3.8 % zu 86.4 %.

Konzeptionell ähnliche Untersuchungen wurden bereits von Crowell und Bartels [64] sowie Elles *et al.* [65] an reinem Wasser durchgeführt. Elles *et al.* erhielten mit Anregungsenergien zwischen 8.3 eV und 12.4 eV Fluchtwahrscheinlichkeiten der hydratisierten Elektronen von 33 % bis 78 %. Im Gegensatz zu den Studien von Crowell und Bartels bzw. Elles *et al.* wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals eine zusammenhängende Messreihe mit einem Versuchsaufbau unter gleichbleibenden Bedingungen gewonnen. Zusätzlich wurde die Auflösung der Energieskala hier zu etwa 0.11 eV verbessert. Besonders hervorzuheben ist, dass in der vorliegenden Arbeit ein verflüssigtes Gas (Ammoniak) statt einer bei Raumbedingungen flüssigen Substanz (Wasser) untersucht wurde.

In den Arbeiten von Urbanek und Vöhringer kamen die spezifischen Anregungsenergien von 6.2 eV und 9.3 eV zur Photolyse von reinem Ammoniak zur Anwendung [39–42]. Der Bereich verwendeter Anregungsenergien lag hier von 6.58 eV bis zu 9.68 eV, wobei eine Vielzahl verschiedener Anregungsenergien im genannten Intervall genutzt wurde.

Die vorangegangenen Arbeiten bringen bereits unterschiedliche Anregungsenergien mit verschiedenen räumlichen Anordnungen der Reaktionsfragmente unmittelbar nach der Materie-Feld-Wechselwirkung in Verbindung. Ferner wurde auch der Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie und der Thermalisierungslänge untersucht. Größere Thermalisierungsabstände resultieren schließlich in einer erhöhten Flucht- bzw. Überlebenswahrscheinlichkeit der gelösten Elektronen. Urbanek und Vöhringer berichteten bereits von Monte Carlo-Simulationen zur Diffusion und Rekombination solvatisierter Elektronen in reinem flüssigen Ammoniak zur Bestimmung des mittleren Thermalisierungsabstandes $\langle r_0 \rangle$ bei einer Anregungsenergie von $E_g = 9.3$ eV [39, 40]. Zur Simulation der experimentellen Daten nach Photolyse mit 6.2 eV nutzen sie ein analytisches Modell [41]. Die verwendeten Analysemethoden können dabei der Dominanz unterschiedlicher Prozesse zugeordnet werden: diffusions- (MC-Simulationen) und reaktionskontrollierte (analytisches Modell) Rekombinationsprozesse.

Da in den hier gewonnen Experimenten verschiedene Anregungsenergien genutzt wur-

den, erweiterte sich der Bereich der vorgenannten Simulationen systematisch. Mit Hilfe von Monte Carlo-Simulationen konnten mittlere Thermalisierungsabstände von 0.1 nm bis 3.6 nm für Anregungsenergien zwischen 7.29 eV und 9.68 eV nach Vergleich mit den zugehörigen experimentellen Daten gefunden werden. Das analytische Modell, basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung, erlaubte die Identifikation von Thermalisierungslängen zwischen 0.41 nm und 0.91 nm für Anregungsenergien E_g von 6.58 eV bis 7.82 eV. Ferner ließ sich mit diesem Modell die Zeitkonstante für die geminale Rekombination solvatisierter Elektronen in Ammoniak zu etwa 0.7 ps ermitteln.

Es ist bekannt, dass die Anregungsenergie, also die zur Erzeugung eines gelösten Elektrons investierte Energie, direkt mit dem anfänglichen räumlichen Abstand der Reaktionsfragmente (e_{am}^- , NH_4^+ und NH_2) verknüpft ist. Dies lässt eine Interpretation des Verhaltens der Fluchtwahrscheinlichkeit für unterschiedliche Anregungsenergien zu: Liegt E_g unterhalb der optischen Bandlücke der Flüssigkeit [41], z.B. bei 6.54 eV, sind sogar noch strukturelle Fluktuationen des Solvens nötig, um eine Generierung gelöster Elektronen zuzulassen. Entsprechend besitzen die solvatisierten Elektronen keine kinetische Überschussenergie und alle Reaktionsfragmente befinden sich in kompakter räumlicher Anordnung. Nähert sich die Anregungsenergie der Leitungsbandkante der Flüssigkeit an oder geht sogar darüber hinaus, werden gelöste Elektronen mit einer Überschussenergie von wenigen Zehntel eV erzeugt. Die anfänglichen räumlichen Abstände werden größer und die Fluchtwahrscheinlichkeit Ω_∞ erhöht sich. Befindet man sich energetisch oberhalb der optischen Bandlücke von flüssigem Ammoniak [39] kann die Überlebenswahrscheinlichkeit sogar gegen 100 % streben. Nun werden mobile Leitungsbandelektronen e_{CB}^- erzeugt, die nach ihrer Solvataion mittlere Thermalisierungslängen von wenigen Nanometern aufweisen. Es ergibt sich in Folge dessen eine, im Verhältnis zum mittleren Abstand der Moleküle der Flüssigkeit von 0.35 nm [2–4, 153] weit entfernte anfängliche räumliche Anordnung.

Somit konnte durch Detektion der Fluchtwahrscheinlichkeit solvatisierter Elektronen in Ammoniak bei schrittweiser Erhöhung der Anregungsenergie ein energetisches Abbild der Leitungsbandkante des Lösungsmittels erstellt werden. Schließlich wurde die optische Bandlücke von reinem flüssigen Ammoniak bei 270 K und 300 bar zu mindestens 6.83 eV bestimmt.

Durch die Bestimmung der Leitungsbandkante reinen flüssigen Ammoniaks wurde

der Grundstein für eine systematische Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Lösungsmittels gelegt. In der Zukunft wären Untersuchungen wünschenswert, die die vorliegende Arbeit hinsichtlich variabler thermodynamischer Bedingungen erweitern. Die Interpretation, der bereits in der Arbeitsgruppe Vöhringer erhaltenen experimentellen Ergebnisse zur Zwei-Photonen-Ionisation von flüssigem Ammoniak für eine Reihe unterschiedlicher Temperaturen und Drücke basieren auf einer thermischen Verschiebung der optischen Bandlücke des Lösungsmittels [40, 41]. Durch die vorgeschlagene Erweiterung könnte die energetische Lage der Leitungsbandkante als Funktion von Temperatur und Druck experimentell bestimmt werden.

Für Anregungen unterhalb der optischen Bandlücke werden verschiedene konkurrierende Ionisationsmechanismen¹ diskutiert, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beleuchtet wurden. So wäre die Untersuchung eines möglichen Isotopeneffekts durch Photolyse von ND₃ interessant und könnte einen Beitrag zur Aufklärung des Ionisationsmechanismus leisten. Zudem ließe dies eine Bestimmung der Leitungsbandkante von flüssigem deuterierten Ammoniak zu. Allerdings besteht keine konzeptionelle Beschränkung auf NH₃ oder ND₃, so wäre auch ein Abtasten der elektronischen Struktur von flüssigem Xenon oder Methan denkbar.

A. Gehrman konnte in ihrer Doktorarbeit den anionischen Defektzustand (OH⁻) in der Bandlücke von Wasser energetisch lokalisieren [160]. Dies war auch möglich, da die optische Bandlücke von Wasser bereits bekannt war [65]. Für analoge Messungen von anionischen Lösungen von Ammoniak könnten die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von Nutzen sein, wenn eine energetische Lokalisierung des Defektzustandes in der Bandlücke von flüssigem Ammoniak gewünscht ist.

¹ Protonen-gekoppelter-Elektron-Transfer bzw. „heißer“ Wasserstoffatom-Mechanismus.

Literatur

- [1] P. Ball, *Life's matrix: a biography of water*, Univ of California Press, 2001.
- [2] A. Narten, *The Journal of Chemical Physics* **66** (1977) 3117.
- [3] R. W. Impey und M. L. Klein, *Chemical physics letters* **104** (1984) 579.
- [4] M. Ricci, M. Nardone, F. Ricci, C. Andreani und A. Soper,
The Journal of chemical physics **102** (1995) 7650.
- [5] R. Téoule, *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in
Physics, Chemistry and Medicine* **51** (1987) 573.
- [6] P. Wardman, *Reports on Progress in Physics* **41** (1978) 259.
- [7] D. Goodhead, *International journal of radiation biology* **65** (1994) 7.
- [8] S. J. M. Thomas, P. P. Edwards und V. L. Kuznetsov,
ChemPhysChem **9** (2008) 59.
- [9] W. Weyl, *Annalen der Physik* **197** (1864) 601.
- [10] E. J. Hart und J. Boag,
Journal of the American Chemical Society **84** (1962) 4090.
- [11] J. Boag und E. J. Hart, *Nature* **197** (1963) 45.
- [12] J. M. Herbert und M. P. Coons,
Annual Review of Physical Chemistry **68** (2017) 447.
- [13] J. Keene, *Nature* **197** (1963) 47.
- [14] M. Bronskill, R. Wolff und J. Hunt,
The Journal of Chemical Physics **53** (1970) 4201.

- [15] A. J. Elliot und G. V. Buxton,
Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **88** (1992) 2465.
- [16] Y. Oka und K. Kataoka, *Annals of Nuclear Energy* **19** (1992) 243.
- [17] W. T. Hering, *Angewandte Kernphysik: Einführung und Übersicht*,
Springer-Verlag, 1999.
- [18] Y. Muroya, M. Lin, V. de Waele, Y. Hatano, Y. Katsumura und M. Mostafavi,
The Journal of Physical Chemistry Letters **1** (2009) 331.
- [19] A. Ziegler und H.-J. Allelein,
Reaktortechnik: physikalisch-technische Grundlagen, Springer-Verlag, 2013.
- [20] D. C. Walker, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **21** (1967) 79.
- [21] D. Walker und R. May,
International Journal for Radiation Physics and Chemistry **6** (1974) 345.
- [22] U. Sokolov und G. Stein, *The Journal of Chemical Physics* **44** (1966) 3329.
- [23] N. Getoff, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* **99** (1968) 136.
- [24] J. W. Boyle, J. A. Ghormley, C. J. Hochanadel und J. F. Riley,
The Journal of Physical Chemistry **73** (1969) 2886.
- [25] D. N. Nikogosyan, A. A. Oraevsky und V. I. Rupasov,
Chemical Physics **77** (1983) 131.
- [26] A. H. Zewail, *Science* **242** (1988) 1645.
- [27] A. H. Zewail, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 2219.
- [28] A. H. Zewail, *Angewandte Chemie* **112** (2000) 2688.
- [29] C. Silva, P. K. Walhout, K. Yokoyama und P. F. Barbara,
Physical review letters **80** (1998) 1086.
- [30] K. Yokoyama, C. Silva, D. H. Son, P. K. Walhout und P. F. Barbara,
The Journal of Physical Chemistry A **102** (1998) 6957.
- [31] A. Hertwig, H. Hippler, A.-N. Unterreiner und P. Vöhringer,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **102** (1998) 805.

- [32] J. Urbanek, „Geminale Rekombination hydratisierter Elektronen in flüssigem und überkritischem Wasser“, Diplomarbeit: Universität Bonn, 2009.
- [33] S. Kratz, J. Torres-Alacan, J. Urbanek, J. Lindner und P. Vöhringer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 12169.
- [34] J. Torres-Alacan, S. Kratz und P. Vöhringer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011) 20806.
- [35] S. Kratz, „Geminale Rekombinationsdynamik solvatisierter Elektronen in flüssigem und überkritischem Wasser“, Doktorarbeit: Universität Bonn, 2013.
- [36] J. Lindner, A.-N. Unterreiner und P. Vöhringer, *ChemPhysChem* **7** (2006) 363.
- [37] J. Lindner, A.-N. Unterreiner und P. Vöhringer, *The Journal of chemical physics* **129** (2008) 064514.
- [38] M. A. Dahmen, „Femtosekundenspektroskopie von solvatisierten Elektronen in flüssigem und überkritischem Ammoniak“, Diplomarbeit: Universität Bonn, 2011.
- [39] J. Urbanek, A. Dahmen, J. Torres-Alacan, P. Königshoven, J. Lindner und P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **116** (2012) 2223.
- [40] J. Urbanek und P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **117** (2013) 8844.
- [41] J. Urbanek und P. Vöhringer, *The Journal of Physical Chemistry B* **118** (2013) 265.
- [42] P. Vöhringer, *Annual review of physical chemistry* **66** (2015) 97.
- [43] J. Jortner, *Journal of Chemical Physics* **30** (1959) 839.
- [44] H. Lu, F. H. Long, R. M. Bowman und K. B. Eisenthal, *The Journal of Physical Chemistry* **93** (1989) 27.
- [45] F. H. Long, H. Lu und K. B. Eisenthal, *Physical review letters* **64** (1990) 1469.
- [46] J. Coe et al., *The Journal of chemical physics* **92** (1990) 3980.
- [47] Y. Kimura, J. C. Alfano, P. Walhout und P. F. Barbara, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 3450.

- [48] D.-F. Feng und L. Kevan, *Chemical Reviews* **80** (1980) 1.
- [49] J. Schnitker und P. J. Rossky, *The Journal of chemical physics* **86** (1987) 3471.
- [50] B. J. Schwartz und P. J. Rossky,
The Journal of chemical physics **101** (1994) 6902.
- [51] R. Barnett, U. Landman, C. Cleveland, N. Kestner und J. Jortner,
Chemical physics letters **148** (1988) 249.
- [52] R. Barnett, U. Landman, C. Cleveland, N. Kestner und J. Jortner,
The Journal of Chemical Physics **88** (1988) 6670.
- [53] M. Marchi, M. Sprik und M. L. Klein,
The Journal of chemical physics **89** (1988) 4918.
- [54] T. R. Tuttle Jr und S. Golden,
The Journal of Physical Chemistry **95** (1991) 5725.
- [55] A. L. Sobolewski und W. Domcke,
Physical Chemistry Chemical Physics **4** (2002) 4.
- [56] I. A. Shkrob, *The Journal of Physical Chemistry A* **110** (2006) 3967.
- [57] J. R. Casey, A. Kahros und B. J. Schwartz,
The Journal of Physical Chemistry B **117** (2013) 14173.
- [58] E. Becker, R. Lindquist und B. Alder,
The Journal of Chemical Physics **25** (1956) 971.
- [59] R. E. Larsen, W. J. Glover und B. J. Schwartz, *Science* **329** (2010) 65.
- [60] L. Turi und A. Madarász, *Science* **331** (2011) 1387.
- [61] L. D. Jacobson und J. M. Herbert, *Science* **331** (2011) 1387.
- [62] R. E. Larsen, W. J. Glover und B. J. Schwartz, *Science* **331** (2011) 1387.
- [63] T. Goulet und J.-P. Jay-Gerin, *The Journal of chemical physics* **96** (1992) 5076.
- [64] R. A. Crowell und D. M. Bartels,
The Journal of Physical Chemistry **100** (1996) 17940.
- [65] C. G. Elles, A. E. Jailaubekov, R. A. Crowell und S. E. Bradforth,
The Journal of Chemical Physics **125** (2006) 044515.

- [66] PROPATH Group, *P-PROPATH(V.13)*, URL:
<http://propath.mech.nagasaki-u.ac.jp/PROPATH/p-propath.html>
(besucht am 20. 12. 2017).
- [67] IFA, *GESTIS-Stoffdatenbank*,
URL: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id\\$t=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$id=001100](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=001100) (besucht am 20. 12. 2017).
- [68] *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*.
URL: <http://www.jmol.org> (besucht am 20. 03. 2018).
- [69] A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter Berlin, 2007.
- [70] A. Beiser, *Atome, Moleküle, Festkörper*, Springer-Verlag, 2013.
- [71] J. E. House, *Inorganic chemistry*, Academic Press, 2013.
- [72] Y. Enginer, S. Salihoğlu und H. Yurtseven,
Materials chemistry and physics **73** (2002) 57.
- [73] S. Ninet und F. Datchi, *The Journal of chemical physics* **128** (2008) 154508.
- [74] V. Vaida, W. Hess und J. Roebber,
The Journal of Physical Chemistry **88** (1984) 3397.
- [75] D. Edvardsson et al.,
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **32** (1999) 2583.
- [76] H.-C. Lu, H.-K. Chen, B.-M. Cheng und J. Ogilvie, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **71** (2008) 1485.
- [77] K. Yu, J. McMennamin und W. Spicer, *Surface Science* **50** (1975) 149.
- [78] J. Franck und E. Dymond, *Transactions of the Faraday Society* **21** (1926) 536.
- [79] E. Condon, *Physical Review* **28** (1926) 1182.
- [80] E. U. Condon, *Physical Review* **32** (1928) 858.
- [81] J. V. Coe, A. D. Earhart, M. H. Cohen, G. J. Hoffman, H. W. Sarkas und K. H. Bowen, *The Journal of chemical physics* **107** (1997) 6023.
- [82] C. W. Robertson und D. Williams, *JOSA* **63** (1973) 188.

- [83] M. Buback,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **78** (1974) 1230.
- [84] H. Kaplan, *The Journal of Chemical Physics* **26** (1957) 1704.
- [85] J. E. Lennard-Jones, *Transactions of the Faraday Society* **25** (1929) 668.
- [86] W. Kutzelnigg, *Angewandte Chemie International Edition* **35** (1996) 572.
- [87] D. R. Hartree, „The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods“,
Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Bd. 24, 1,
Cambridge University Press, 1928 89.
- [88] D. R. Hartree, *The calculation of atomic structures*, Wiley, 1957.
- [89] A. Duncan, *The Journal of Chemical Physics* **27** (1957) 423.
- [90] T. S. Almeida, K. Coutinho, B. J. Costa Cabral und S. Canuto,
The Journal of chemical physics **128** (2008) 014506.
- [91] V. Ziaei und T. Bredow, *The Journal of Chemical Physics* **145** (2016) 174502.
- [92] F. Williams, S. Varma und S. Hillenius,
The Journal of Chemical Physics **64** (1976) 1549.
- [93] M. U. Sander, K. Luther und J. Troe,
The Journal of Physical Chemistry **97** (1993) 11489.
- [94] P. Delahay und K. von Burg, *Chemical Physics Letters* **83** (1981) 250.
- [95] R. G. Brewer und C. Lee, *Physical Review Letters* **21** (1968) 267.
- [96] A. Brodeur und S. Chin, *JOSA B* **16** (1999) 637.
- [97] G. Némethy und H. A. Scheraga,
The Journal of Chemical Physics **36** (1962) 3382.
- [98] J. Vij, D. Simpson und O. Panarina,
Journal of Molecular Liquids **112** (2004) 125.
- [99] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel und P. Roy,
The Journal of chemical physics **122** (2005) 184509.

- [100] H. R. Zelsmann, *Journal of molecular structure* **350** (1995) 95.
- [101] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, New York: Van Nostrand, Reinhold, 1966, 1966.
- [102] A. Lindblad, H. Bergersen, W. Pokapanich, M. Tchapyguine, G. Öhrwall und O. Björneholm, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (2009) 1758.
- [103] S. Ninet, F. Datchi, A. Saitta, M. Lazzeri und B. Canny, *Physical Review B* **74** (2006) 104101.
- [104] K. Fish, R. C. Miller und C. P. Smyth, *The Journal of Chemical Physics* **29** (1958) 745.
- [105] R. S. Mulliken, *Accounts of Chemical Research* **9** (1976) 7.
- [106] M. Chergui und N. Schwentner, *Chemical physics letters* **219** (1994) 237.
- [107] C. Goringe, D. Bowler und E. Hernandez, *Reports on Progress in Physics* **60** (1997) 1447.
- [108] G. F. Koster und J. Slater, *Physical Review* **95** (1954) 1167.
- [109] R. Gurney, *Ionic processes in solution*, Dover Publications, New York, 1953.
- [110] A. K. Vijh, *Journal of Materials Science* **10** (1975) 123.
- [111] R. A. Ogg Jr, *The Journal of Chemical Physics* **14** (1946) 114.
- [112] D. A. Copeland, N. R. Kestner und J. Jortner, *The Journal of Chemical Physics* **53** (1970) 1189.
- [113] H. Sarkas, S. Arnold, J. Eaton, G. Lee und K. Bowen, *The Journal of chemical physics* **116** (2002) 5731.
- [114] F.-Y. Jou und G. R. Freeman, *Canadian Journal of Chemistry* **57** (1979) 591.
- [115] S. Golden und T. R. Tuttle, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **75** (1979) 474.
- [116] J. Jay-Gerin und C. Ferradini, *Journal de chimie physique* **91** (1994) 173.
- [117] J. F. Wishart und B. M. Rao, *Recent trends in radiation chemistry*, World Scientific, 2010.

- [118] F.-Y. Jou und G. R. Freeman, *The Journal of Physical Chemistry* **85** (1981) 629.
- [119] J. Lindner und P. Vöhringer,
„Femtosecond relaxation dynamics of solvated electrons from liquid
metal-ammonia solutions: Temperature jump versus local density jump“,
Femtochemistry VII, Elsevier, 2006 235.
- [120] R. K. Quinn und J. J. Lagowski,
The Journal of Physical Chemistry **73** (1969) 2326.
- [121] P. J. Rossky und J. Schnitker,
The Journal of Physical Chemistry **92** (1988) 4277.
- [122] W. Koehler und J. J. Lagowski,
The Journal of Physical Chemistry **73** (1969) 2329.
- [123] P. M. Hare, E. A. Price und D. M. Bartels,
The Journal of Physical Chemistry A **112** (2008) 6800.
- [124] A. Hertwig, H. Hippler und A.-N. Unterreiner,
Physical Chemistry Chemical Physics **1** (1999) 5633.
- [125] A. Hertwig, H. Hippler und A.-N. Unterreiner,
Journal of Physics: Condensed Matter **12** (2000) A165.
- [126] A. Gehrman und P. Vöhringer,
Zeitschrift für Physikalische Chemie **229** (2015) 1781.
- [127] C. L. Thomsen, D. Madsen, S. Keiding, J. Thøgersen und O. Christiansen,
The Journal of chemical physics **110** (1999) 3453.
- [128] J. Urbanek, „Multiphoton Ionization and Recombination Dynamics in
Liquid-to-Supercritical Ammonia“,
Diss.: Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2014.
- [129] J. Belloni, P. Cordier und J. Delaire, *Chemical Physics Letters* **27** (1974) 241.
- [130] J. Belloni, F. Billiau, P. Cordier, J. Delaire und M. Delcourt,
The Journal of Physical Chemistry **82** (1978) 532.
- [131] R. Olinger, U. Schindewolf, A. Gaathon und J. Jortner,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **75** (1971) 690.

- [132] F.-Y. Jou und G. R. Freeman, *Journal of Physical Chemistry* **83** (1979) 2383.
- [133] D. M. Bartels, K. Takahashi, J. A. Cline, T. W. Marin und C. D. Jonah, *The Journal of Physical Chemistry A* **109** (2005) 1299.
- [134] R. Olinger, S. Hahne und U. Schindewolf, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **76** (1972) 349.
- [135] Farhataziz, L. M. Perkey und R. R. Hentz, *The Journal of Chemical Physics* **60** (1974) 4383.
- [136] U. Schindewolf, R. Vogelsong und K. Bøddeker, *Angewandte Chemie International Edition* **6** (1967) 1076.
- [137] R. Kubo, *A stochastic theory of line shape*, Bd. 15, Advances in Chemical Physics, 1969 101.
- [138] C. A. Kraus, *Journal of the American Chemical Society* **36** (1914) 864.
- [139] G. Gibson und W. Argo, *Physical Review* **7** (1916) 33.
- [140] J. K. Thompson und J. Kleinberg, *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951) 1243.
- [141] J. C. Warf und W. L. Korst, *The Journal of Physical Chemistry* **60** (1956) 1590.
- [142] R. A. Ogg Jr, *Physical Review* **69** (1946) 243.
- [143] R. A. Ogg Jr, *The Journal of Chemical Physics* **13** (1945) 533.
- [144] E. J. Kirschke und W. L. Jolly, *Inorganic Chemistry* **6** (1967) 855.
- [145] A. H. Samuel und J. L. Magee, *The Journal of Chemical Physics* **21** (1953) 1080.
- [146] A. Mozumder, *Fundamentals of radiation chemistry*, Elsevier, 1999.
- [147] L. Turi und P. J. Rossky, *Chemical reviews* **112** (2012) 5641.
- [148] Y. Yoshida et al., *Radiation Physics and Chemistry* **60** (2001) 313.
- [149] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan und Y. Yoshida, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **629** (2011) 6.

- [150] J. Cline, K. Takahashi, T. W. Marin, C. D. Jonah und D. M. Bartels, *The Journal of Physical Chemistry A* **106** (2002) 12260.
- [151] R. Eckhardt, *Los Alamos Science* **15** (1987) 30.
- [152] N. Metropolis, *MONTE CARLO METHOD*, CUP Archive, 1989 125.
- [153] H. Feng et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010) 15007.
- [154] J. Savolainen, F. Uhlig, S. Ahmed, P. Hamm und P. Jungwirth, *Nature chemistry* **6** (2014) 697.
- [155] W. T. Huntress Jr, M. M. Mosesman und D. D. Elleman, *The Journal of Chemical Physics* **54** (1971) 843.
- [156] K. J. Laidler, *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996)*, Bd. 68, 1, De Gruyter, 1996 149.
- [157] M. U. Sander, M. S. Gudiksen, K. Luther und J. Troe, *Chemical Physics* **258** (2000) 257.
- [158] F. Gobert et al., *Research on chemical intermediates* **27** (2001) 901.
- [159] D. Madsen, C. L. Thomsen, J. Thøgersen und S. Keiding, *The Journal of Chemical Physics* **113** (2000) 1126.
- [160] A. Gehrman, „Femtosekundenspektroskopie solvatisierter Elektronen in flüssigem bis überkritischem Wasser und Methanol“, Diss.: Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2017.
- [161] J. H. Lambert, *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Klett, 1760.
- [162] A. Beer, *Ann. Physik* **162** (1852) 78.
- [163] P. R. Griffiths und J. A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Bd. 171, John Wiley & Sons, 2007.
- [164] H. Günzler und H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, John Wiley & Sons, 2012.
- [165] P. Hamm, R. A. Kaindl und J. Stenger, *Optics letters* **25** (2000) 1798.

-
- [166] J. Seehusen, „Schwingungsdynamik von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen“,
Diss.: Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2010.
- [167] J. Belloni, P. Cordier, J. Delaire und M. Delcourt,
The Journal of Physical Chemistry **82** (1978) 537.
- [168] J. Von Neumann, *Appl. Math Ser* **12** (1951) 36.
- [169] C. Robert und G. Casella, *Introducing Monte Carlo Methods with R*,
Springer Science & Business Media, 2010.
- [170] Y. Liu und M. E. Tuckerman,
The Journal of Physical Chemistry B **105** (2001) 6598.
- [171] T. Groß, J. Buchhauser, W. E. Price, I. N. Tarassov und H.-D. Lüdemann,
Journal of molecular liquids **73** (1997) 433.
- [172] L. Chen, T. Groß und H.-D. Lüdemann,
Physical Chemistry Chemical Physics **1** (1999) 3503.
- [173] M. Buback und W. Harder,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **81** (1977) 603.
- [174] M. Buback und W. Harder,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **81** (1977) 609.
- [175] J. Kindt und C. Schmuttenmaer,
The Journal of chemical physics **106** (1997) 4389.
- [176] F. C. Collins und G. E. Kimball, *Journal of colloid science* **4** (1949) 425.
- [177] N. J. Green, M. J. Pilling und P. Clifford, *Molecular Physics* **67** (1989) 1085.
- [178] P. Clifford, N. J. Green und M. J. Pilling,
The Journal of Physical Chemistry **88** (1984) 4171.
- [179] A. Bromberg, S. Kimel und A. Ron, *Chemical Physics Letters* **46** (1977) 262.
- [180] J. C. Dougal, P. Gans und J. B. Gill, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **84** (1988) 657.

- [181] M. Delcourt, J. Belloni und E. Saito,
The Journal of Physical Chemistry **80** (1976) 1101.
- [182] T. W. Marin, I. Janik, D. M. Bartels und D. M. Chipman,
Nature communications **8** (2017) 15435.
- [183] T. Tassaing, J.-C. Soetens, I. Vyalov, M. Kiselev und A. Idrissi,
The Journal of chemical physics **133** (2010) 214505.
- [184] Y. Harima, H. Sato und K. Suga,
The Journal of Physical Chemistry **93** (1989) 6418.
- [185] K. Itaya, R. E. Malpas und A. J. Bard, *Chemical Physics Letters* **63** (1979) 411.
- [186] A. P. Gaiduk, T. A. Pham, M. Govoni, F. Paesani und G. Galli,
Nature communications **9** (2018) 247.
- [187] J. Häsing, *Annalen der Physik* **429** (1940) 509.
- [188] S. Hahne, P. Krebs und U. Schindewolf,
Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **80** (1976) 804.
- [189] G. Kemmner, *Infrarot-Spektroskopie: Grundlagen, Anwendung, Methoden*,
Franckh, 1969.

Anhang

A.1 Faltungsintegral zur experiment. Zeitauflösung

$$G(t) = \exp\left(-4 \cdot \ln(2) \cdot \frac{t^2}{w^2}\right) \quad (\text{A.1})$$

Gauß-förmige Gerätefunktion mit voller Halbwertsbreite w .

$$F(t) = \exp(-t/\tau) \quad (\text{A.2})$$

Exponentieller Zerfall mit Zeitkonstante τ .

$$\begin{aligned} A(t) &= \int_0^t G(\tau)F(t - \tau) d\tau \quad (\text{A.3}) \\ &= \frac{w}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \exp\left(\frac{w}{16\tau^2 \ln(2)}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{4 \ln(2)} \cdot t}{w}\right) - \frac{w}{4\tau \sqrt{\ln(2)}}\right] \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \end{aligned}$$

Analytische Lösung des Faltungsintegrals von Gleichung (A.1) und (A.2).

A.2 Bestimmung der Schichtdicke in der Hochdruckzelle

A.2.1 Schichtdicke für zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie

Schichtdicken von Messzellen mit parallel ausgerichteten Fenstern können mit Hilfe des FTIR-Spektrometers über eine Interferenzmessung bestimmt werden [189]. Allerdings waren die Modulationen der Signale für Messzellen mit einer Schichtdicke im Bereich von 1 mm zu klein. Daher wurde auf die IR-Absorption von Methanol (HPLC grade, Fisher Scientific, Reinheit mind. 99.99 %) zurückgegriffen. Zum Vergleich diente eine Küvette (QX (1.00 ± 0.01) mm, Hellma Analytics) gefüllt mit dem vorgenannten Methanol.

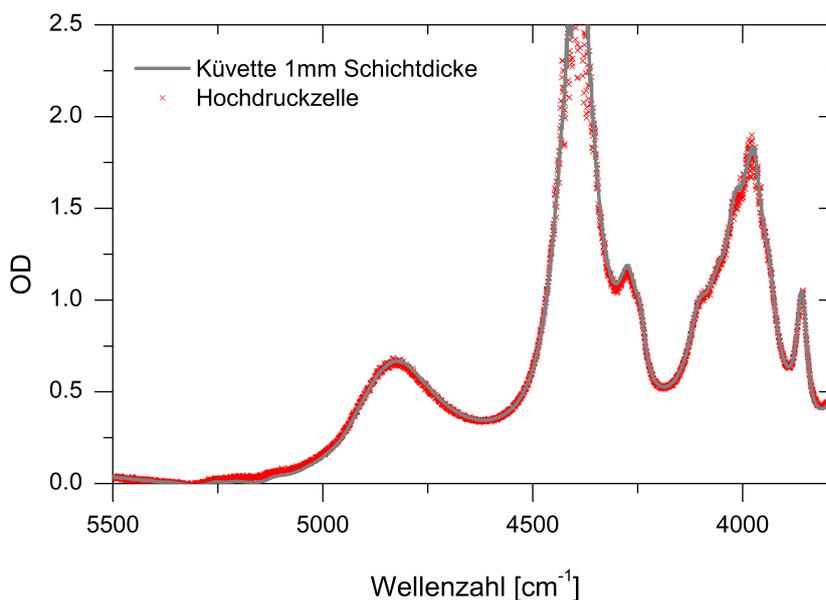


Abbildung A.1: Vergleich der Schichtdicken einer Küvette (1 mm) mit der Hochdruckzelle. Diese Konfiguration der Hochdruckzelle wurde für die zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie verwendet.

In Abbildung A.1 ist die optische Dichte der jeweiligen Messzellen als Funktion der Wellenzahl in einem Bereich von 5500 cm^{-1} bis 3775 cm^{-1} gezeigt. Da die Kurven

gleich verlaufen, kann geschlossen werden, dass die Hochdruckzelle die gleiche Schichtdicke wie die Küvette aufweist. Diese Konfiguration der Hochdruckzelle wurde für die zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Spektroskopie verwendet.

A.2.2 Schichtdicke für stationäre Spektroskopie

Für die FTIR- und UV-VIS-Spektroskopie müssen hingegen deutlich geringere Schichtdicken verwendet werden als für die zeitaufgelöste Spektroskopie. Wünschenswert sind hier Schichtdicken von wenigen Mikrometern. Für die Bestimmung dieser Schichtdicken stand lediglich die Küvette QX (100 ± 5) μm (Hellma Analytics) zur Verfügung. Da die Fertigungstoleranz 5 μm beträgt, ist die Nutzung zur Bestimmung von Schichtdicken in der Größenordnung weniger Mikrometer bereits fraglich. Leider konnten auch keine Interferenzsignale mit der Hochdruckzelle mit dünnerer Schichtdicke mit Hilfe des FTIR-Spektrometers gefunden werden. Vermutlich ist dies auf eine nicht ausreichende Parallelität der Fenster der Hochdruckzelle zurückzuführen.

Schließlich wird auf einen Vergleich mit literaturbekannten Daten zurückgegriffen. Buback bestimmt für eine Dichte von 0.562 g cm^{-3} (bei 423 K) einen maximalen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 16.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ für die IR-Absorptionsschwingung bei 3400 cm^{-1} [83]. Mit einer Schichtdicke von 6 μm , die Buback zur Messung verwendet hat [83], ergibt sich eine optische Dichte von $\text{OD} = 0.331$. Bei Berücksichtigung leicht unterschiedlicher Drücke lässt sich, nach Vergleich mit Abbildung 4.1, eine in dieser Arbeit verwendete Schichtdicke von 19.4 μm bestimmen. Diese Konfiguration der Hochdruckzelle wurde zur stationären Spektroskopie verwendet.

A.3 Ergebnisse der Anpassungen

Tabelle A.1: Mittlere Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$ und Zeitkonstanten τ aus der Anpassung experimenteller Daten mit dem analytischen Modell.

λ_g [nm]	E_g [eV]	$\langle r_0 \rangle$ [nm]	τ [ps]
377	6.58	0.411 ± 0.001	0.672 ± 0.023
372	6.67	0.415 ± 0.001	0.726 ± 0.022
369	6.72	0.411 ± 0.001	0.819 ± 0.059
365	6.79	0.429 ± 0.003	0.737 ± 0.020
361	6.87	0.443 ± 0.004	0.681 ± 0.020
351	7.07	0.639 ± 0.032	0.554 ± 0.023
343	7.23	0.718 ± 0.018	0.627 ± 0.020
340	7.29	0.804 ± 0.006	0.725 ± 0.009
334	7.43	0.861 ± 0.014	0.720 ± 0.015
329	7.54	0.874 ± 0.015	0.778 ± 0.017
324	7.65	0.880 ± 0.011	0.658 ± 0.015
322	7.70	0.891 ± 0.009	0.719 ± 0.014
319	7.77	0.896 ± 0.010	0.824 ± 0.018
317	7.82	0.912 ± 0.011	0.646 ± 0.016

Tabelle A.2: Weitere Parameter der Anpassung.

λ_g [nm]	E_g [eV]	$A_0 \cdot 100$	$A_1 \cdot 100$	σ [ps]
377	6.58	1.75 ± 0.06	28.08 ± 1.66	0.253 ± 0.005
372	6.67	2.11 ± 0.06	12.06 ± 1.45	0.183 ± 0.004
369	6.72	0.82 ± 0.06	50.60 ± 1.76	0.243 ± 0.005
365	6.79	2.08 ± 0.06	3.78 ± 0.65	0.177 ± 0.004
361	6.87	1.60 ± 0.05	2.53 ± 0.27	0.205 ± 0.003
351	7.07	2.44 ± 0.07	0.73 ± 0.06	0.208 ± 0.004
343	7.23	2.28 ± 0.03	0.94 ± 0.03	0.162 ± 0.002
340	7.29	2.09 ± 0.02	0.83 ± 0.01	0.195 ± 0.002
334	7.43	2.05 ± 0.03	0.89 ± 0.02	0.198 ± 0.003
329	7.54	1.81 ± 0.02	0.91 ± 0.02	0.207 ± 0.003
324	7.65	1.74 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.209 ± 0.003
322	7.70	1.50 ± 0.02	1.04 ± 0.01	0.222 ± 0.003
319	7.77	1.35 ± 0.02	1.12 ± 0.02	0.209 ± 0.003
317	7.82	1.39 ± 0.02	0.96 ± 0.01	0.253 ± 0.004

A.4 Weitere Messdaten

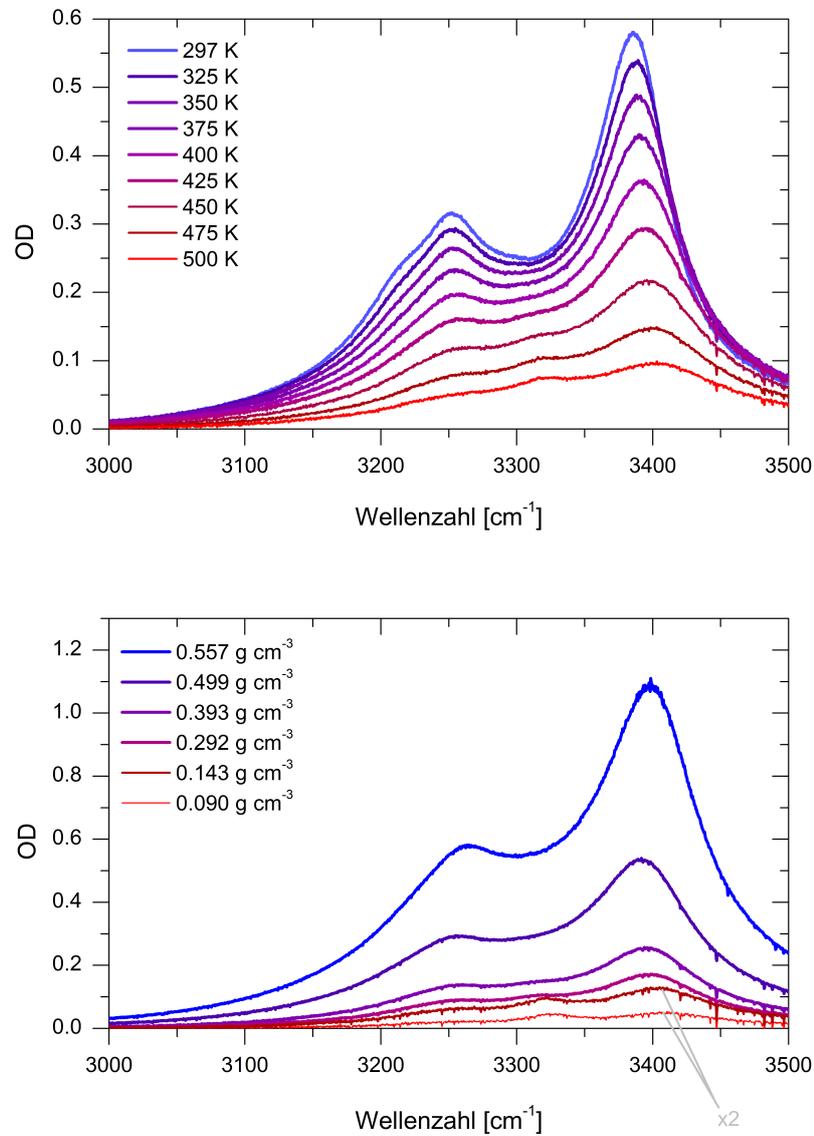


Abbildung A.2: Isobare Messreihe des FTIR Spektrums von reinem Ammoniak bei 300 bar und Temperaturen zwischen 297 K und 500 K (oben). Isotherme Messreihe der IR-Absorption von NH₃ bei 423 K (unten).

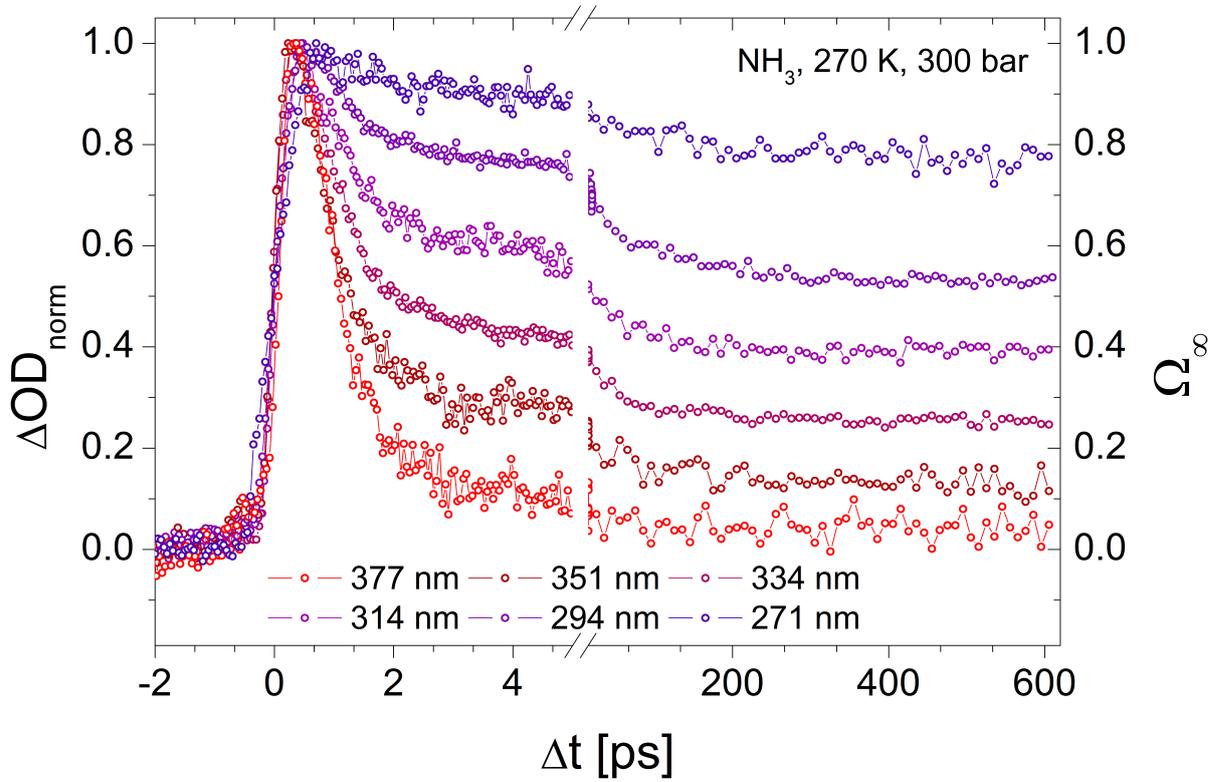


Abbildung A.3: Experimentelle Verläufe des zeitlichen Verhaltens der transienten Absorption von gelösten Elektronen in flüssigem Ammoniak bei 270 K und 300 bar für verschiedene Anregungswellenlängen.

Tabelle A.3: Maximalwerte der intensitätsabhängigen Messungen.

λ_g [nm]	Peak		Plateau	
	P_{\max} [μJ]	$\Delta\text{OD}_{\max} \cdot 10^3$	P_{\max} [μJ]	$\Delta\text{OD}_{\max} \cdot 10^3$
377	3.92	4.23	3.92	0.17
361	6.11	12.99	10.42	2.90
340	4.23	32.99	4.20	8.05
302	2.58	16.81	3.83	16.10
292	4.11	12.78	6.55	14.08
260	2.37	5.94	3.04	6.91

Abbildungsverzeichnis

2.1	Molekülgeometrie von Ammoniak.	6
2.2	Diagramm der Molekülorbitale von Ammoniak.	7
2.3	Photoabsorptionsspektrum von amorphem und gasförmigem Ammoniak.	9
2.4	Photoemissionsspektrum von kondensiertem und gasförmigem Ammoniak.	10
2.5	IR-Absorptionsspektrum von flüssigem Ammoniak.	11
2.6	Stationäres Absorptionsspektrum gelöster Elektronen in Ammoniak nach chemischer und photolytischer Erzeugung.	19
2.7	Verschiebung der spektralen Lage des stationären Absorptionsspektrums gelöster Elektronen in Ammoniak mit der Temperatur des Lösungsmittels.	20
2.8	Räumliche Anordnung der Reaktionsfragmente nach Anregung mit $E_g = 9.3$ eV in reinem Ammoniak.	28
2.9	Räumliche Anordnung der Reaktionsfragmente nach Anregung mit $E_g = 6.2$ eV in reinem Ammoniak.	29
2.10	Erzeugung gelöster Elektronen in Ammoniak unter Umgehung der Leitungsbandkante.	32
3.1	Prozesse zur Erzeugung des Anregungslaserstrahls.	41
3.2	Schema zur Strahlführung im Experiment.	42
3.3	Pump- bzw. Anregungsstrahldurchmesser	45
3.4	Probe- bzw. Abfragestrahldurchmesser	46
3.5	Radiale Verteilungsfunktion	51
3.6	Anfangszustand MC-Simulation.	52

4.1	FTIR-Spektrum von reinem Ammoniak bei einer Dichte von 0.557 g cm^{-3} (423 K und 1200 bar).	63
4.2	UV-VIS-Spektrum von reinem Ammoniak bei 300 bar und verschiedenen Temperaturen.	65
4.3	Temperaturverhalten der UV-Absorption von Ammoniak bei 300 bar.	66
4.4	Photoabsorption von Ammoniak in verschiedenen Aggregatzuständen.	67
4.5	Transiente Absorption von gelösten Elektronen in flüssigem Ammoniak nach Anregung mit 302 nm.	69
4.6	Transiente Absorption von gelösten Elektronen in flüssigem Ammoniak nach Anregung mit verschiedenen UV-Wellenlängen	71
4.7	Intensitätsabhängige Messungen bei kurzer Zeitverzögerung	73
4.8	Intensitätsabhängige Messungen bei langer Zeitverzögerung	75
4.9	Leitungsbandkante von flüssigem Ammoniak.	76
5.1	Vergleich der Monte Carlo-Simulationen mit den experimentellen Verläufen für 9.54 eV und 8.76 eV (260 nm und 283 nm).	80
5.2	Vergleich der Monte Carlo-Simulationen mit den experimentellen Verläufen für 8.27 eV und 7.77 eV (300 nm und 319 nm).	81
5.3	Vergleich der Monte Carlo-Simulationen mit den experimentellen Verläufen für 7.29 eV (340 nm).	84
5.4	Mittlerer Thermalisierungsabstand $\langle r_0 \rangle$ als Funktion der Anregungsenergie E_g	85
5.5	Vergleich des Modells basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung mit den experimentellen Verläufen für 7.82 eV und 7.29 eV (317 nm und 340 nm bei Zwei-Photonen-Anregung).	87
5.6	Vergleich des Modells basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung mit den experimentellen Verläufen für 6.87 eV und 6.58 eV (361 nm und 377 nm).	88
5.7	Zeitkonstanten und mittlere Thermalisierungsabstände erhalten aus dem Modell basierend auf der Debye-Smoluchowski-Gleichung.	89
6.1	Elektronenaffinität V_0 flüssigen Ammoniaks.	95

6.2	Energiediagramm flüssigen Ammoniaks.	97
A.1	Vergleich der Schichtdicken einer Küvette (1 mm) mit der Hochdruckzelle.	118
A.2	FTIR Spektrum von reinem Ammoniak bei 423 K und verschiedenen Dichten.	121
A.3	Transiente Absorption von gelösten Elektronen in flüssigem Ammoniak	122

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Zeitkonstanten für verschiedene Bewegungen in flüssigem Wasser und Ammoniak, dazu gehören: Elektronische Bewegung (e), Libration (L) und Rotation (R).	14
3.1	Mögliche Prozesse zur Erzeugung des Anregungslaserstrahls.	40
3.2	Parametersatz der Monte Carlo-Simulationen.	55
3.3	Reaktionsradien der Monte Carlo-Simulationen.	56
A.1	Mittlere Thermalisierungsabstände $\langle r_0 \rangle$ und Zeitkonstanten τ aus der Anpassung experimenteller Daten mit dem analytischen Modell.	120
A.2	Weitere Parameter der Anpassung.	120
A.3	Maximalwerte der intensitätsabhängigen Messungen.	122

Danksagung

Zum Abschluss dieser Arbeit möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während der letzten Jahre begleitet haben.

Zunächst bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Peter Vöhringer für die vielen Dinge, die ich während meiner Mitarbeit in Ihrer Gruppe gelernt habe. Außerdem teilten wir das Interesse an Analysen (des Bundesligaspieltags) und die erfüllte Hoffnung, dass der Dino endlich absteigt.¹

Mein Dank gilt auch Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Zusätzlich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Herrn Prof. Dr. Stefan Linden für die Bereitschaft, Teil meiner Promotionskommission zu sein.

Außerdem möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Dr. Jörg Lindner bedanken für das Korrekturlesen und die unermüdliche Unterstützung im Labor. Allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre, die zahlreichen kulinarischen Höhepunkte beim Mittagessen und gelegentliches Feiern.

Darüber hinaus geht auch ein großes Dankeschön an die beiden Werkstätten unseres Instituts. Vor allem die Fähigkeit von Herrn Königshoven aus meinen diffusen Wünschen ausgefeilte und hilfreiche Bauteile zu gestalten, wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung – ich bin sehr froh, dass sie vor kurzem ein kleines Stück gewachsen ist. Mein größter Dank gilt meiner Frau Helen, die jeden Tag aufs Neue für mich da ist – Danke!

¹ Max Eberl und Michael Zorc mögen uns hier vielleicht zustimmen.