

Charakterisierung kleiner Aromaten-Cluster mit
der *excited state*-Photoelektronenspektroskopie

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde des
Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
DIPL. CHEM. CHRISTOPH G. EISENHARDT
aus Berlin
2000

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Illenberger

Tag der Disputation: 30. Mai 2000

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden vom 1.6.1996 bis zum 19.10.1999 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Baumgärtel im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Prof. Dr. H. Baumgärtel nahm mich freundlich in seiner Arbeitsgruppe auf und stellte die für diese Arbeit nötigen finanziellen Mittel bereit. Als Doktorvater gewährte er mir alle Freiheiten beim Aufbau der Apparatur und der Wahl der Forschungsthemen und ermutigte mich durch sein anhaltendes Interesse an der Arbeit und viele Diskussionen zur Selbstständigkeit in der Forschung. Dafür danke ich ihm herzlich.

Prof. Dr. E. Illenberger danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur der Arbeit.

Herr E. Biller unterstützte mich durch seine viele Ideen für den experimentellen Aufbau und stand mir beim Bau der Apparatur zur Seite. Während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe half er mir durch Ratschläge in allen Lebenslagen. Für alles danke ich ihm.

Das Verständnis der Photoelektronenspektren wurde oft durch den Vergleich mit den berechneten Clusterstrukturen erleichtert; Dr. M. Oppel und Prof. Dr. G. Cardini (Universita' di Firenze, Italien) danke ich für die Anfertigung von ab initio Rechnungen.

Während der Arbeit wurden einige internationale Verbindungen geknüpft. Ich bedanke mich besonders bei Prof. Dr. S. Califano, Dr. G. Pietrapperia und Dr. M. Becucci (Laboratorio Europeo di Spettroscopia Non-Linear, Italien) für die Aufnahme am Laserforschungsinstitut in Florenz und die Einführung in das Simulationsprogramm für die Rotationsspektren. Prof. Dr. K. Kimura (National Communications Research Laboratory, Japan) danke für die Diskussionen und die Überlassung bisher unveröffentlichten Materials.

An dieser Stelle möchte ich auch herzlich den folgenden Menschen danken, die mir viel geholfen haben: Herrn V. Berghof für anregende Diskussionen und die Hilfe bei der Laserjustage, den Feinmechanikern Herrn D. Gilardoni, Herrn H. Hesse, Herrn A. Dede und Herrn H. Binkowski für rasche Erledigung umfangreicher Aufträge und Herrn P. Schwartz für die Hilfe bei der Signalauskoppelung, Dr. F. Weik für die Unterstützung bei vielen Fragen der Igor-Programmierung und Dr. B. K. Kaiser für die Überlassung seines Simulationsprogrammes für Elektronenflugbahnen, Priv. Doz. Dr. K.-M. Weitzel für hilfreiche Denkanstöße zu Beginn der Arbeit und die Überlassung der optogalvanischen Kalibriereinheit.

Meinen Kollegen danke ich für die moralische Unterstützung und viele Kaffee-Spenden, hier insbesondere Herrn M. Malow und Herrn M. Michel.

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 337 der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden einige Ergebnisse bereits veröffentlicht und die folgenden wissenschaftliche Beiträge geleistet:

Publikationen

C. G. Eisenhardt, M. Oppel and H. Baumgärtel
Excited State Photoelectron Spectroscopy On Molecular Aggregates Containing Aromatic Molecules
J. Electron Spectrosc., im Druck

C. G. Eisenhardt and H. Baumgärtel
Photoelectron Spectra of Toluene Rare Gas and Toluene Diethylether 1:1 Complexes
Ber. Bunsenges. Phys. Chem, **102**, 1803-1807 (1998)

S. Ring, C. G. Eisenhardt, H. Baumgärtel
Photoionization and dissociation of $BF_3 \cdot ((CH_3)_2O)_n$ mixed aggregates ($n = 1, 2$) studied by mass spectrometry and ab initio calculations
Chem. Phys. Lett. **280**, 251-259 (1997)

C. G. Eisenhardt, S. Ring, H.-W. Jochims and H. Baumgärtel
Clusters containing BF_3 , $O(CH_3)_2$ and aromatic compounds: An electron impact and photoionization study
Chem. Phys. **216**, 427-436 (1997)

Vorträge

Excited State Photoelectron Spectroscopy and REMPI-Spectroscopy On Molecular Aggregates Containing Aromatic Molecules
Beijing International Conference On Photoelectron Spectroscopy: Molecules, Ions and Clusters, Plenarvortrag 1999 in Peking (VR China)

REMPI-Photoelectron Spectroscopy of Molecular Aggregates
XXIV EUCMOS 1998, in Prag (Tschechische Republik)

Poster

Untersuchung von heterogenen Molekülaggagaten mit excited state photoelectron spectroscopy
Bunsentagung, 1999 in Dortmund

Clusters containing $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ and aromatic compounds: A photoionization study
XVII International Symposium on Molecular Beams, 1997 in Orsay (Frankreich)

Oder schafft die Welt die irrationale Zahl des speziellen Bildes, das Bild die irrationale Zahl der speziellen Welt, die Welt das irrationale Bild der speziellen Zahl, die Zahl das irrationale Bild der speziellen Welt, das Bild die irrationale Welt der speziellen Zahl und die Zahl die irrationale Welt des speziellen Bildes, oder gar die Welt das spezielle Bild der irrationalen Zahl, das Bild die spezielle Welt der irrationalen Zahl, die Welt die spezielle Zahl des irrationalen Bildes, die Zahl die spezielle Welt des irrationalen Bildes, das Bild die spezielle Zahl der irrationalen Welt und die Zahl das spezielle Bild der irrationalen Welt?

Ludwig Harig [1]

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Problemstellung	5
I	Theoretische Grundlagen und Methoden	9
2	Adiabatische Expansion und Clusterbildung	11
2.1	Adiabatische Expansion	11
2.2	Clusterbildung	15
3	Intermolekulare Wechselwirkungen	19
3.1	Die langreichweitigen Wechselwirkungen im Cluster	20
3.2	Veränderung der Absorptionsfrequenzen	23
4	Resonante Mehrphotonenionisation	25
4.1	Vergleich der Ionisierungsprozesse	26
4.2	REMPI-Massenspektroskopie	29
5	Photoelektronenspektroskopie angeregter Zustände	31
II	Experimenteller Aufbau	39
6	Der mechanische Aufbau des Experiments und die Clusterquelle	43
6.1	Mechanischer Aufbau	43
6.2	Vakuumerzeugung	45
6.3	Die Clusterquelle	47
6.4	Probenvorbereitung und Gasmischung	48
7	Das Lasersystem	53
7.1	Farbstofflaser	53
7.2	Eichung der Farbstofflaser	54

8 Die Spektrometer	57
8.1 Das Flugzeitmassenspektrometer	57
8.1.1 Theoretische Grundlagen des Massenspektrometers . .	57
8.1.2 Aufbau und Auflösungsvermögen	60
8.2 Das „magnetic-bottle“-Photoelektronenspektrometer	61
8.2.1 Theoretische Grundlagen des Spektrometers	62
8.2.2 Das Auflösungsvermögen des Spektrometers	65
8.2.3 Der mechanische Aufbau	68
8.2.4 Funktionstest, reales Auflösungsvermögen und Meß-	
fehler	69
8.2.5 Kalibrierung der Photoelektronenspektren	71
8.3 Detektor	73
9 Signalverarbeitung und Steuerung	75
9.1 Beschreibung der zur Signalerfassung verwendeten Geräte . .	76
9.2 Signalauskoppelung und Impedanzanpassung	77
9.3 Programme zur Steuerung	78
III Ergebnisse und Diskussion	83
10 Die isolierten Chromophore Anisol und Toluol	87
10.1 Untersuchung des D_0 -Zustandes des Toluols	88
10.2 Untersuchung des S_1 - und des D_0 -Zustandes des Anisols . . .	93
10.3 Vergleich der untersuchten Chromophore	98
11 Aromaten-Edelgascluster	101
11.1 Untersuchung der Toluol-Edelgascluster	101
11.1.1 Untersuchung des S_1 - und des D_0 -Zustandes	101
11.1.2 Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Toluol-	
Xenon-Dimers	106
11.2 Untersuchung der Anisol-Argon-Cluster	109
11.2.1 Untersuchung des S_1 -Zustandes	109
11.2.2 Untersuchung des D_0 -Zustandes	111
11.3 Vergleich der Aromaten-Edelgascluster	113
12 Anisol-Ammoniak-Cluster	119
12.1 Untersuchung des S_1 -Zustandes	119
12.2 Untersuchung des D_0 -Zustandes	123
12.3 Diskussion des Einflusses der Aggregation im Anisol-	
Ammoniak-Cluster	126

13 Anisol-Kohlendioxid-Cluster	133
13.1 Untersuchung des S_1 -Zustandes	133
13.1.1 Experimentelle Ergebnisse	133
13.1.2 Ab initio Rechnungen und Simulation des Rotations- spektrums	135
13.2 Untersuchung des D_0 -Zustandes	140
13.3 Diskussion der Untersuchungen der Anisol-Kohlendioxid- Cluster	142
14 Homogene Anisol-Cluster	147
14.1 Der S_1 -Zustand des Anisol-Dimeren	147
14.2 Der D_0 -Zustand des Anisol-Dimeren	149
14.3 Diskussion der Ergebnisse	151
15 Zusammenfassung	157
16 Summary	161
IV Anhang	163
A Die elektronische Wechselwirkung in homogenen Aromaten- Dimeren	165
B Anregungsschemata der REMPI-Spektroskopie und der R2PI-Photoelektronenspektroskopie	173
C Darstellung der Normalschwingungen der Aromaten	175
D Zuordnung der Schwingungen der Toluol-Edelgas-Dimer- Kationen	179
E Über den Autor	183

