

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. Schwartze 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 Molekül aggregaten 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

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

<b>8 Die Spektrometer</b>	<b>57</b>
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
<b>9 Signalverarbeitung und Steuerung</b>	<b>75</b>
9.1 Beschreibung der zur Signalerfassung verwendeten Geräte . .	76
9.2 Signalauskoppelung und Impedanzanpassung . . . . .	77
9.3 Programme zur Steuerung . . . . .	78
<b>III Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>83</b>
<b>10 Die isolierten Chromophore Anisol und Toluol</b>	<b>87</b>
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
<b>11 Aromaten-Edelgascluster</b>	<b>101</b>
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
<b>12 Anisol-Ammoniak-Cluster</b>	<b>119</b>
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

---

<b>13 Anisol-Kohlendioxid-Cluster</b>	<b>133</b>
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
<b>14 Homogene Anisol-Cluster</b>	<b>147</b>
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
<b>15 Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>16 Summary</b>	<b>161</b>
<b>IV Anhang</b>	<b>163</b>
<b>A Die elektronische Wechselwirkung in homogenen Aromaten-   Dimeren</b>	<b>165</b>
<b>B Anregungsschemata der REMPI-Spektroskopie und der   R2PI-Photoelektronenspektroskopie</b>	<b>173</b>
<b>C Darstellung der Normalschwingungen der Aromaten</b>	<b>175</b>
<b>D Zuordnung der Schwingungen der Toluol-Edelgas-Dimer-   Kationen</b>	<b>179</b>
<b>E Über den Autor</b>	<b>183</b>

