

# Kapitel 1

## Einführung und Problemstellung

Molekulare Aggregate (Cluster) spielen in vielen Bereichen der Chemie, Physik und Biologie eine wichtige Rolle. Ihre spektroskopische Charakterisierung ist ein viel bearbeitetes Gebiet der physikalischen Chemie [2–5]. Der Begriff Cluster wird dabei für sehr unterschiedliche Aggregate verwendet. Im folgenden soll er nach der Klassifizierung von J. Jortner [6] eine Ansammlung von durch intermolekulare Wechselwirkungen schwach (0.3 eV bis 1 eV Bindungsenergie) aneinander gebundenen Atomen oder Molekülen bezeichnen. Diese Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen lassen sich besonders gut an kleinen Clustern studieren. Die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen dabei auch die Eigenschaften der einzelnen Moleküle im Cluster, was beispielsweise in der häufig beobachteten Verschiebung der Energie des elektronischen Übergangs gegenüber den isolierten Molekülen zum Ausdruck kommt. An heterogenen Clustern ist zudem das Studium von chemischen Reaktionen möglich. Die Untersuchung von Intracluster-Reaktionen führte zu neuen Erkenntnissen über die Reaktionsmechanismen [7]. Für das genauere Verständnis der Clustereigenschaften ist es jedoch notwendig, die Struktur des Clusters und seine Innere Energie zu ermitteln.

Cluster werden im allgemeinen durch die adiabatische Expansion von Gasgemischen erzeugt [8] und liegen dann in einem Molekularstrahl mit einer Temperatur von wenigen Grad Kelvin vor. Aus Modellrechnungen (beispielsweise [9]) ist bekannt, daß ihre intermolekularen Potentialhyperflächen mehrere lokale Minima aufweisen können, die unterschiedlichen, stabilen Strukturen definierter Zusammensetzung und Größe zugeordnet werden können. Es kann aus den Modellrechnungen aber nicht vorhergesagt werden, welche Besetzung der Minima erreicht wird, da sich während der Expansion kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Damit ergibt sich das Problem, bei der Bestimmung der Struktur und der Inneren Energie in der Vielfalt der gebildeten Cluster, einzelne Spezies gezielt zu untersuchen. Dieses Pro-

blem kann nur gelöst werden, wenn die eingesetzte Untersuchungsmethode zuvor einen selektierenden Schritt enthält. Ein typisches und häufig angewandtes Verfahren zur Untersuchung der Cluster ist die resonante Mehrphotonenionisation (REMPI) [10–12]. Weitere Methoden sind, neben anderen, die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [13] oder *mass analyzed threshold ionization* (MATI) [14]. Diese Methoden alleine erlauben jedoch keine Aussagen darüber, ob ein größenselektierter Cluster im Molekularstrahl in mehreren Strukturisomeren vorhanden ist und welche Verteilung der Inneren Energie in den entstandenen Clusterionen vorliegt.

Erstaunlicherweise wurde bisher die Photoelektronenspektroskopie sehr wenig zur Untersuchung von molekularen Aggregaten eingesetzt. Eine Ausnahme bildet die ZEKE-Spektroskopie [15], die über die Feldionisation von resonant hochangeregten Rydbergzuständen sehr hohe Energieauflösung erlaubt. Sie liefert jedoch keine Aussagen über die Innere Energie der ionischen Cluster nach der Mehrphotonenionisation, wie sie bei der Untersuchung von Reaktionen solcher Systeme angewendet wird. Es ist daher ein wesentliches Ziel dieser Arbeit zu überprüfen, ob andere photoelektronenspektroskopische Verfahren zur Untersuchungen von Aggregaten geeignet sind. Da bei der Untersuchung auf den größenselektierenden Schritt nicht verzichtet werden kann, kommt hierfür nur die *excited state*-Photoelektronenspektroskopie [16] in Frage, bei der die Selektion, wie bei der REMPI-Spektroskopie, durch die resonante Anregung eines Zwischenzustandes (*excited state*) erfolgt. Dieser wird anschließend ionisiert und die Energie der Photoelektronen gemessen. Wenn es gelingt, Photoelektronenspektren der Cluster mit ausreichender Energieauflösung zu bestimmen, können die Ionisierungsenergien, die intramolekularen und möglicherweise auch die intermolekularen Schwingungen der Cluster bestimmt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Clusterkonzentration im Molekularstrahl sehr gering ist. Man kann erwarten, daß unterschiedliche Isomere unterschiedliche Ionisierungspotentiale besitzen. Auch die Frage, wie die Aggregation die intramolekularen Schwingungen der Moleküle beeinflusst, kann dann beantwortet werden. Ferner sollte aus der Struktur der Photoelektronenspektren in geeigneten Systemen die elektronische Wechselwirkung der Komponenten in kleinen Clustern direkt beobachtet werden können. Schließlich können die gewonnenen Daten mit den Ergebnissen von ab initio Rechnungen verglichen werden. Aus diesem Vergleich kann geschlossen werden, welche der berechneten Strukturen im Molekularstrahl vorliegen.

Um diese Ziele zu erreichen, muß eine geeignete Apparatur konstruiert werden, mit der sowohl die REMPI-Spektren zur Bestimmung der Zwischenzustände der Cluster, wie auch die Photoelektronenspektren gemessen werden können. Als Modellsysteme sollen Cluster untersucht werden, die Aromaten enthalten. Diese sind durch resonante Zweiphotonenprozesse besonders gut anzuregen und zu ionisieren. Durch die vielfältigen Substi-

tionsmöglichkeiten ist es außerdem möglich, geeignete Modellsysteme für die Beantwortung der unterschiedlichen Fragestellungen zu erhalten.

