

Teil I

**Theoretische Grundlagen  
und Methoden**



## Kapitel 2

# Adiabatische Expansion und Clusterbildung

In der Literatur werden die unterschiedlichsten Techniken zur Bildung von Clustern beschrieben<sup>1</sup>. Als Clusterquelle werden meist ein Überschallmolekularstrahl (*supersonic beam*) oder die *gas aggregation source* verwendet [8]. Für die spektroskopische Untersuchung der Cluster ist der *supersonic beam* die geeignetste Clusterquelle. Sie wird auch in dieser Arbeit verwendet, da die Spektroskopie an Clustern durch die enge Verteilung der inneren Energie der Cluster im Strahl vereinfacht wird. Der Molekularstrahl wird durch die adiabatische Expansion eines Gases erzeugt. In den folgenden Abschnitten werden die relevanten physikalischen Größen der adiabatischen Expansion und der Clusterbildung erläutert.

### 2.1 Adiabatische Expansion

Die Methode der Erzeugung eines intensiven Molekularstrahls durch die adiabatische Expansion wird meist auf ein Experiment von Kantrowitz und Grey [17] zurückgeführt: Ein unter hohem Druck stehendes Gas strömt durch eine Düse in einen Raum, in dem ein sehr viel geringerer Druck herrscht. Ist der Düsendurchmesser  $D$  wesentlich größer als die freie Weglänge  $\lambda$  der Gasteilchen, finden zahlreichen Stößen der Teilchen untereinander in und unmittelbar hinter der Düse statt. Dies führt zur Umwandlung der zufälligen Bewegungen der Gasteilchen in einen hydrodynamischen Massenfluß in Richtung des erzeugten Strahls. Er ist streng ausgerichtet und man findet eine sehr schmale Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Strahl, wie in der Abbildung 2.1 dargestellt ist. Die Verringerung der Relativgeschwindigkeit der Teilchen im Bezug auf die Strömungsgeschwindigkeit führt zu

---

<sup>1</sup>Eine Übersicht zu den verschiedenen Clusterquellen findet sich beispielsweise in [8].

einer Abkühlung der Gasteilchen. Die Translationstemperatur  $T_{trans}$  kann in einem solchen Strahl kleiner als 1 K sein.

Da sich die Teilchen mit einer großen Machzahl bewegen, nennt man die Strahlen auch Überschallstrahlen (*supersonic beams*). Die Machzahl  $M$  ist wie folgt definiert:

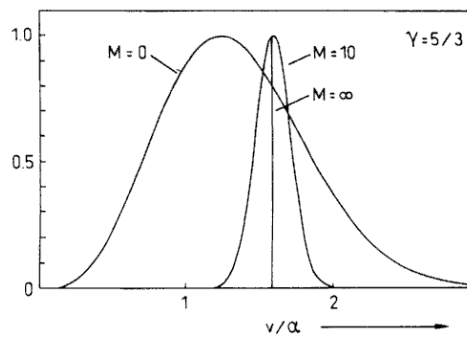
$$M = \frac{v}{\alpha} \quad (2.1)$$

$v$  ist die Geschwindigkeit des Massenflusses und  $\alpha$  die lokale Schallgeschwindigkeit.  $\alpha$  ergibt sich als

$$\alpha = \sqrt{\frac{\gamma k T_{trans}}{m}} \quad (2.2)$$

$\gamma$  bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten ( $c_p/c_v$ ),  $k$  die Gaskonstante,  $T_{trans}$  die Translationstemperatur und  $m$  die Masse der Teilchen.

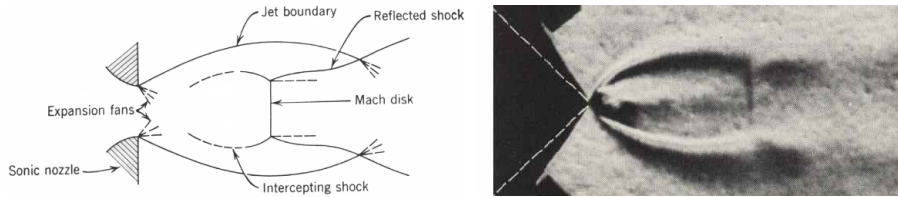
Die großen Machzahlen im Strahl werden nicht aufgrund einer hohen Flußgeschwindigkeit  $v$  erreicht, sondern durch die kleine Translationstemperatur  $T_{trans}$ . Ist die Machzahl  $M$  größer als Eins, spricht man von einem Überschallstrahl. Ist die Geschwindigkeit  $v$  des Massenflusses klein ( $M \leq 0$ ), spricht man von einem effusiven Strahl.



**Abbildung 2.1:** Theoretische Geschwindigkeitsverteilung in Molekularstrahlen mit unterschiedlichen Machzahlen. Die Abbildung zeigt die Expansion eines Edelgases ( $\gamma = 5/3$ ). Bei  $M = 0$  entspricht die Geschwindigkeitsverteilung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die Abbildung wurde aus [8] entnommen.

Die Abbildung 2.2(a) stellt schematisch die verschiedenen Bereiche des Überschallstrahls dar, die Abbildung 2.2(b) zeigt die Photographie der Gasexpansion durch eine Düse: Mit zunehmendem Abstand von der Düse nehmen Druck und die Anzahl der Stöße ab. Sobald der Druck ähnlich wie der Hintergrunddruck in der Kammer wird, bricht die Expansion in einer

Schockwelle ab (siehe Abbildung 2.2). Um zu verhindern, daß die Schockwelle die geordnete Bewegung im Strahl stört und die Translationstemperatur erhöht, wird die kalte Strahlmitte durch einen Kollimator (*Skimmer*) abgetrennt. Im Experiment (siehe Kapitel 6) dient dieser Skimmer auch gleichzeitig als Druckstufe, die die Expansionskammer von der Hauptkammer trennt.



(a) Schematische Struktur eines Überschallstrahls. Die Abbildung wurde aus [18] entnommen.

(b) Schlierenphotographie der Wechselwirkung des Molekularstrahls mit dem Hintergrund. Die Abbildung wurde aus [19] entnommen.

**Abbildung 2.2:** Die adiabatische Expansion

Für die Auswertung der Spektren ist es wichtig zu wissen, welche Temperatur die Moleküle nach der Expansion besitzen. Die Berechnung der Temperatur ist jedoch nur für Edelgase mit der Näherung des idealen Gases möglich. Betrachtet man eine adiabatische, isentropische Expansion ( $\Delta S = 0$ ) so berechnet sich die Temperatur  $T$  im Strahl wie folgt [20]:

$$T = T_0 \left( 1 + \frac{1}{2}(\gamma - 1)M^2 \right)^{-1} \quad (2.3)$$

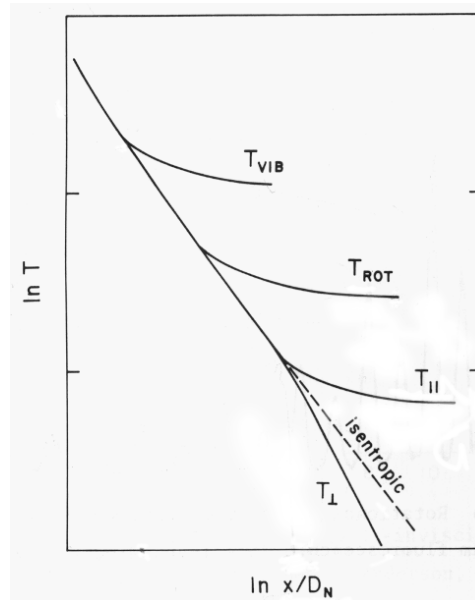
In der Gleichung bezeichnet der Index 0 die Größe vor der Expansion, die Größen im Strahl haben keine Indizes. Da mit der Entfernung von der Düse die Anzahl der Stöße der Gasteilchen untereinander abnimmt, erreicht die Machzahl und damit die Temperatur einen Endwert. Der Endwert der Machzahl  $M_{End}$  läßt sich, wie in [21, 22] gezeigt wurde, berechnen. Für die Expansion von Argon als Beispiel gilt mit  $D$  als Düsendurchmesser:

$$M_{End} = 133(p_0 D)^{0.4} \quad (2.4)$$

Bei Molekülen müssen neben den bisher besprochenen Translationsfreiheitsgraden auch noch die inneren Freiheitsgrade gekühlt werden. Die Abbildung 2.3 zeigt den Temperaturverlauf für die verschiedenen Freiheitsgrade in einem Molekularstrahl. Da die Energieübertragung durch Stöße nur für kleine Energiebeträge effizient<sup>2</sup> ist, erfordert die Kühlung der Schwingungen und

<sup>2</sup>Die Schwingungs- und die Rotationsenergie müssen „gequantelt“ übertragen werden. Die Übertragung eines Schwingungsquants ist dabei sehr viel unwahrscheinlicher, als die

der Rotation viele Stöße. Die Übertragung der quantisierten Schwingungs- und Rotationsenergie ist somit viel unwahrscheinlicher, als die Übertragung der Translationsenergie der Moleküle. Die inneren Freiheitsgrade werden daher durch Stoßprozesse weniger stark abgekühlt.



**Abbildung 2.3:** Verlauf der Schwingungs- ( $T_{VIB}$ ), Rotations- ( $T_{ROT}$ ) und Translationstemperatur ( $T_{||,\perp}$ ) gegen den Abstand  $x$  von der Düse in Düsendurchmessern  $D_N$ . Die Translationstemperatur wird parallel ( $||$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) zur Flußrichtung dargestellt. Die Abbildung wurde aus [22] entnommen.

Wie in der Abbildung 2.3 zu erkennen ist, ändert sich die Translationstemperatur ( $||$ ) parallel zur Flußrichtung auch noch mit wenigen Stößen und bleibt erst in der stoßfreien Zone des Strahls konstant. Die Translationstemperatur ( $\perp$ ) senkrecht zur Flußrichtung nimmt ständig ab, da Moleküle, die eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Fluß besitzen, den Strahl verlassen. Zusammenfassend gilt für die Endtemperatur der Freiheitsgrade:

$$T_{Translation_{||}} < T_{Rotation} \ll T_{Vibration}$$

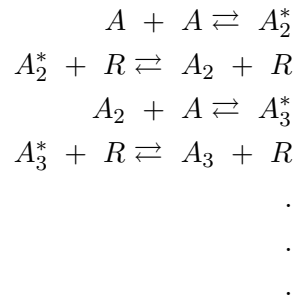
Die Temperaturen der Freiheitsgrade sind jedoch nur für diese Freiheitsgrade definiert. Sie dürfen nicht als Temperatur im klassischen, makroskopischen Sinn betrachtet werden, da sich die Freiheitsgrade, wie die Abbildung 2.3 zeigt, nicht im thermischen Gleichgewicht befinden.

Übertragung der Translationsenergie auf das *seed* Gas, die in beliebig kleinen Teilen erfolgen kann.

## 2.2 Clusterbildung

Die Kondensation der expandierten Substanzen in Molekularstrahlen wurde erstmals 1956 von Becker und Henkes beobachtet [23]. Nach ihren Beschreibungen bezeichnet man Molekularstrahlen, in denen Kondensation auftritt, als *cluster beams* [24]. Cluster bilden sich immer dann, wenn die Abkühlung im Molekularstrahl ausreichend ist, um schwach gebundene Cluster mit van der Waals- oder Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu stabilisieren. Die bei der Kondensation freiwerdende Bindungsenergie der Cluster heizt den Strahl auf und begrenzt so die minimal erreichbare Temperatur. Man arbeitet daher meist mit der *seeded beam*-Technik. Dabei wird die zu untersuchende Substanz in einem minimalen Prozentsatz dem *seed gas* bei der Expansion beigemischt. Das *seed gas* kühlt bei der Expansion stark ab und dient so als Kältebad für die entstehenden Cluster. Als *seed gas* wird vorzugsweise Helium verwendet, da es aufgrund seiner sehr kleinen Dimer-Bindungsenergie<sup>3</sup> selbst keine Cluster bildet.

Die Bildung eines Cluster aus einer Substanz  $A$  in Anwesenheit des *seed* Gases  $R$  kann mikroskopisch durch die folgenden Reaktionen beschrieben werden:



Durch Stöße zwischen zwei Molekülen  $A$  bildet sich ein Cluster in einem angeregten Zustand ( $A_2^*$ ). Dieser kann durch einen Stoß mit einem Stoßpartner  $R$  (*seed gas*) stabilisiert werden oder erneut zerfallen. Bei einer Stabilisierung wird die Energie des angeregten Clusters als Translationsenergie auf den Stoßpartner  $R$  übertragen. Durch weitere Anlagerungs- und Stabilisierungsreaktion können dann größere Aggregate entstehen. Dieser stufenweise Bildungsprozeß führt immer zur Bildung von Clustern mit unterschiedlicher Größe im Strahl. Die Größenverteilung der Cluster im Molekularstrahl läßt sich dabei durch die Wahl der Expansionsbedingungen nur bedingt beeinflussen. Die Cluster einer definierten Größe und Zusammensetzung können weiterhin auch in unterschiedlichen Strukturen vorliegen. Man ist also zusätzlich

---

<sup>3</sup>Neueste Berechnungen [25] für die Potentialkurve des Heliumdimers ergeben eine Dissoziationsenergie von  $k \cdot 10.68 \text{ K}$  (entspricht etwa  $0.92 \text{ meV}$ ).

mit einem „Isomeren-Problem“<sup>4</sup> konfrontiert. Bei der Verwendung eines *cluster beams* tritt daher immer eine Mischung von unterschiedlichen Clustern auf. Dies ist eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Arbeit mit *cluster beams*.

Die Clusterbildung kann alternativ auch durch die klassische Nukleationstheorie beschrieben werden. Diese behandelt die Clusterbildung in einem isothermen Gas, das unendlich ausgedehnt ist. Dieser Ansatz weist einige grundlegenden Probleme auf [24], beispielsweise ist ein Molekularstrahl weder unbegrenzt, noch stellt er eine isotherme Umgebung dar. Die Clusterbildung wird bei diesem Ansatz als ein Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase angenommen. Solange ein Temperaturgleichgewicht zwischen den Clustermoden und dem Monomer angenommen werden kann, was für den *seeded beam* zutrifft, und die Translationstemperatur noch nicht konstant ist, läßt sich diese Theorie qualitativ auf die Clusterbildung anwenden. Die Abbildung 2.4 zeigt die Clusterbildung in einem Phasendiagramm:

Die gasförmige und die flüssige Phase werden in der Abbildung durch eine Linie ( $\Phi = 1$ ) getrennt, die den Sättigungsdampfdruck beschreibt. Der Expansionsprozeß verläuft entlang der Adiabate (*adiabate*) (siehe Abschnitt 2.1). Die Kondensation setzt nun nicht sofort am Schnittpunkt A der beiden Kurven ein, sondern erst verzögert am Punkt B. An diesem Punkt ist die Übersättigung  $\Phi$  so groß, daß die Clusterbildung beginnt. Dabei wird die Bindungsenergie des Clusters frei und der Strahl wird aufgeheizt. Das System verläßt die Adiabate und bewegt sich durch den Kondensationsprozeß wieder auf die Dampfdruckkurve zu, die es am Punkt C erreicht. Am Punkt B findet man eine kritische Clustergröße. Ist der Cluster kleiner als diese Größe, so verdampft er, ist er größer wächst er weiter [8].

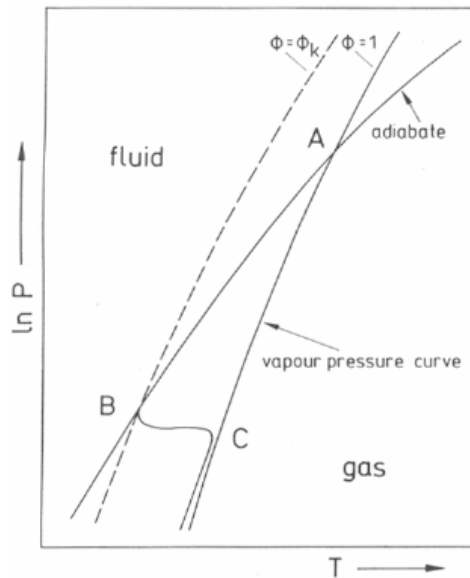
Die Größe und Art der gebildeten Cluster werden durch die Expansionsbedingungen, die Bindungsenergie der Teilchen, ihre Stoßquerschnitte und die Temperatur der einzelnen Freiheitsgrade bestimmt. Wesentliche experimentelle Parameter für die Clusterbildung sind die Düsendröße, der Skimmer, der Staudruck und das Mischungsverhältnis der Komponenten. Diese Parameter können nur empirisch anhand einfacher Faustregeln optimiert werden: Allgemein gilt, daß eine Erhöhung des Staudrucks zu größeren Clustern führt, da bei höherem Druck mehr Stöße stattfinden (siehe die Reaktionen oben). Bei der Herstellung von Clustern aus mehreren Komponenten (heterogene Cluster) müssen zusätzlich die Dipolmomente und die Polarisierbarkeiten der Komponenten beachtet werden. Wird eine Komponente mit großem Dipolmoment oder großer Polarisierbarkeit verwendet, so muß deren Anteil an der expandierten Gasmischung reduziert werden, da sonst bevorzugt homogene Cluster gebildet werden.

---

<sup>4</sup>Hobza et al. [9] beschreiben beispielsweise vier verschiedene Isomere des Benzol-Dimeren.



Es ist weiterhin zu beachten, daß die Bedingungen für eine gute Clusterbildung nicht gleichzeitig günstig für die Bildung von *kalten* Clustern sind. Diese sind jedoch für die spektroskopische Untersuchung unbedingt anzustreben. Die Kontrolle der Clustertemperatur ist experimentell sehr schwierig. Meist ist die Temperatur sogar unbekannt. Für kleine Cluster, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, kann die Clustertemperatur durch einen großen Überschuß an *seed* Gas niedrig gehalten werden und als Clustertemperatur ist dann die Temperatur des *seed* Gases anzunehmen. Diese kann nach Gleichung 2.3 berechnet werden. Es ist jedoch nicht möglich, größere Cluster (mehr als fünf Molekülen) *kalt* (ohne Schwingungsanregung) zu erzeugen [8], da die Cluster im Bereich der stoßfreien Zone nach der Düse nicht mehr durch Stöße abgekühlt werden können. Eine Kühlung ist in der stoßfreien Zone nur noch durch „Abdampfen“ von einzelnen Bestandteilen des Clusters möglich, welches die Clustergröße begrenzt. Eine ausführliche Diskussion der einzelnen Größen, die bei der Clusterbildung eine Rolle spielen, findet sich beispielsweise in [8, 24, 26].



**Abbildung 2.4:** Druck–Temperatur-Phasendiagramm für die Expansion durch eine Düse mit einsetzender Expansion.  $\Phi$  ist das Verhältnis aus dem Druck der Substanz und ihrem Dampfdruck. Die Abbildung wurde aus [8] entnommen.



## Kapitel 3

# Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Bildung von Clustern<sup>1</sup> im *cluster beam* beruht auf der Wechselwirkung intermolekularer Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen. Cluster, die durch diese Kräfte zusammengehalten werden, nennt man van der Waals-Cluster, da die intermolekularen Kräfte (auch „van der Waalsche Kräfte“ genannt) die Abweichungen vom idealen Gasgesetz verursachen [27]. Die intermolekularen „Bindungen“ unterscheiden sich von den chemischen Bindungen durch die folgende Eigenschaften [28]:

- Die „Potentialmulden“ sind sehr flach. Daraus ergeben sich Bindungsenergien, die meist kleiner als 0.3 eV sind. Im Vergleich dazu beträgt die typische Bindungsenergie einer kovalenten Bindung ca. 4 eV.
- Die Gleichgewichtsabstände zwischen den Bestandteilen der Cluster sind größer als bei den Bindungspartnern einer chemischen Bindung. Im Cluster betragen die Abstände etwa 3.5 Å, die typischen Bindungslängen einer chemischen Bindung liegen bei etwa 1.5 Å.
- Ein Molekül im Cluster kann mit beliebig vielen Partnern gleichzeitig in Wechselwirkung treten, wenn es sterisch möglich ist.

Die Gesamtenergie  $E$  aller intermolekularen Wechselwirkungen ergibt sich aus der Addition der folgenden Teile:

$$E = E_{repuls} + E_{el} + E_{ind} + E_{dis} + E_{CT} + E_{aus} \quad (3.1)$$

Der erste Summand  $E_{repuls}$  bezeichnet eine repulsive Wechselwirkungsenergie. Diese tritt auf, wenn sich die Moleküle im Cluster so nahe kommen, daß es zur Pauli-Austauschwechselwirkung und der Coulomb-Abstoßung der

---

<sup>1</sup>Im folgenden werden nur die *closed-shell*-Systeme behandelt.

Kerne kommt. Die weiteren Summanden sind langreichweitiger und wirken attraktiv. Die wichtigsten Anteile der Wechselwirkungsenergie sind die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $E_{el}$ , die Induktionsenergie  $E_{ind}$  und die Dispersionsenergie  $E_{dis}$ . Sie werden im folgenden genauer besprochen. In Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexen tritt zusätzlich die Ladungstransferenergie  $E_{CT}$  auf. Die beteiligten Atome oder Moleküle werden durch eine Polarisierung der intermolekularen Bindung aufgrund eines partiellen Ladungstransfers aneinander gebunden. Dieser Summand ist umso bedeutender, je tiefer das Ionisierungspotential des Donators und je höher die Elektronenaffinität des Akzeptors ist. Die Beträge der Ladungstransferenergie und der Austauschenergie  $E_{aus}$  können bei großen intermolekularen Abständen jedoch vernachlässigt werden.

In Clustern kann neben den van der Waals-Bindungen noch eine weitere Bindungsform auftreten, die in vielen chemischen und biologischen Systemen sehr wichtig ist: Die Wasserstoff-Brückenbindung. Sie wird im folgenden ebenfalls beschrieben.

Bei den homogenen Aromaten-Dimeren muß zusätzlich auch noch die elektronische Wechselwirkung berücksichtigt werden. Sie wird im Anhang A mit der Störungstheorie erster Ordnung beschrieben.

### 3.1 Die langreichweitigen Wechselwirkungen im Cluster

#### Elektrostatische Wechselwirkungen

Die elektrostatische Wechselwirkung findet zwischen neutralen Molekülen statt, wenn deren Ladungsverteilung nicht symmetrisch ist. Die Wechselwirkung ist dabei stark von der Orientierung der Moleküle zueinander abhängig. Die Ladungsverteilung im Molekül wird in Form von Multipolmomenten beschrieben [29]. Nach der Ionisierung der Cluster dominieren die Wechselwirkungen des gebildeten Monopols (der positiven Ladung) mit den Multipolen<sup>2</sup>. Die Wechselwirkungsenergie kann durch eine Reihenentwicklung ausgedrückt werden<sup>3</sup>:

$$E_{pot,e} = \sum_{n=1}^{\infty} C_n R^{-n} \quad (3.3)$$

<sup>2</sup>Mit dieser Änderung des Bindungscharakters durch die Ionisierung sind auch erhebliche Geometrieänderungen des Clusters verbunden, die im Kapitel 4 diskutiert werden.

<sup>3</sup>Klassisch kann die potentielle Energie bei den Multipolwechselwirkungen entsprechend der Proportion 3.2 bestimmt werden, wenn der Abstand  $R$  der Dipole mit den Dipolmomenten  $\mu_i$  groß gegen deren Ausdehnung ist:

$$E_{pot,e} \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $R$  der intermolekulare Abstand und  $C_n$  sind die Koeffizienten der Reihenentwicklung, die durch die Multipolmomente, die Polarisierbarkeiten und die gegenseitige Orientierung bestimmt sind. Gleichung 3.3 gilt nur, wenn die beiden Ladungssysteme der wechselwirkenden Moleküle voneinander getrennt sind. Da die Wellenfunktionen der Moleküle aber im Prinzip unendlich ausgedehnt sind, ist es nur sinnvoll, die ersten Terme der Reihe zu betrachten. Die Reihe wird als semikonvergent bezeichnet [30].

**Tabelle 3.1:** Abhängigkeit der Energie der wichtigsten Wechselwirkungen im Cluster vom intermolekularen Abstand  $R$  und den Parametern Ladung ( $q$ ), Multipolmomente ( $\mu$  und  $\Phi$ ) und Polarisierbarkeit ( $\alpha$ )

	Monopol $q_B$	Dipol $\mu_B$	Quadrupol $\Phi_B$	induzierter Dipol
Monopol $q_A$	$-q_A q_B R^{-1}$	$-q_A \mu_B R^{-2}$	$-q_A \Phi_B R^{-3}$	$-q_A^2 \alpha_B R^{-4}$
Dipol $\mu_A$		$-\mu_A \mu_B R^{-3}$	$-\mu_A \Phi_B R^{-4}$	$-\mu_A^2 \alpha_B R^{-6}$
Quadrupol $\Phi_A$			$-\Phi_A \Phi_B R^{-5}$	$-\Phi_A^2 \alpha_B R^{-8}$
induzierter Dipol				$-\alpha_A \alpha_B R^{-6}$

## Induktionswechselwirkung

Bei der Betrachtung der elektrostatischen Wechselwirkungen wurde angenommen, daß sich die Ladungsverteilung der Moleküle im Cluster nicht von der der isolierten Moleküle unterscheidet. Unter dem Einfluß der Ladung oder des Dipols eines Moleküls kann sich jedoch die Ladungsverteilung in einem zweiten Molekül verändern, was zur Induktionswechselwirkung führt. Wird durch einen Pol (oder einen Multipol), der in einem Nachbarmolekül ein Dipolmoment  $\mu$  (das in Richtung des induzierenden Pols weist) induziert, ist die resultierende Anziehung proportional zu dem Produkt aus induzierendem Polmoment und induziertem Dipolmoment. Die Energie der Wechselwirkung eines Moleküls mit der Polarisierbarkeit  $\alpha_1$  mit einem zweiten Molekül mit dem Dipolmoment  $\mu_2$  berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$E_{pot,ind} = -\frac{2 \alpha_1 \mu_2^2}{R^6} \quad (3.4)$$

In einem ionisierten Cluster besteht die Wechselwirkung zwischen einer freien Ladung und einem polarisierbaren Molekül. Hier ist die durch die Induktionswechselwirkung bedingte Energie nach der folgenden Proportion zu bestimmen:

$$E_{pot,ind} \propto -\frac{\alpha_1 e_0^2}{2 R^4} \quad (3.5)$$

$\alpha_1$  ist die Polarisierbarkeit,  $e_0$  die Elementarladung und  $R$  der Abstand zwischen den beiden Molekülen.

## Dispersionswechselwirkung

Die Dispersionswechselwirkung existiert unabhängig von Ladungen oder permanenten Dipolmomenten und ist rein quantenmechanischer Natur. Eine genaue Erklärung ist daher klassisch schwer möglich. Als eine grobe Vorstellung kann man die Wechselwirkung jedoch als Anziehung zwischen einem momentanen Dipolmoment und einem induzierten Dipolmoment betrachten. Das momentane Dipolmoment entsteht durch eine „momentan polare“ Elektronenkonfiguration, diese induziert im zweiten Molekül ein Dipolmoment, so daß eine bindende Wechselwirkung entsteht, die unabhängig von der Orientierung ist. Für zwei sphärische Moleküle A und B kann man die potentielle Energie näherungsweise<sup>4</sup> mit dem folgenden Ausdruck 3.6 bestimmen [31].

$$E_{pot,dis} \propto -\frac{3}{2} \frac{IP_A IP_B}{IP_A + IP_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \quad (3.6)$$

$IP_A$  und  $IP_B$  sind die Ionisierungspotentialen der wechselwirkenden Moleküle A und B,  $\alpha_A$  und  $\alpha_B$  sind die Polarisierbarkeiten der Moleküle. Die Dispersionswechselwirkung bewirkt beispielsweise die Stabilität von Edelgas-Clustern. Sowohl in ionischen wie auch in neutralen Clustern aus polaren Molekülen spielt sie nur eine untergeordnete Rolle. Die homogenen Cluster der Aromaten sind hiervon wegen der großen Polarisierbarkeit der Aromaten eine Ausnahme.

## Wasserstoffbrücken-Bindung

Die Wasserstoff-Brückenbindung ist eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung bei der Wasserstoffatome beteiligt sind. Sie wird gebildet, wenn die Elektronegativität des Donors A im Verhältnis zum Wasserstoffatom so groß ist, das im Wasserstoffatom praktisch nur noch der nicht abgeschirmte Kern verbleibt. Der Akzeptor B kann mit dieser Donor A–H-Bindung wechselwirken, wenn er über freie Elektronenpaare oder polarisierbare  $\pi$ -Elektronen verfügt. Man unterteilt die Wasserstoff-Brückenbindungen in starke, mittlere und schwache Bindungen. Zwischen einigen in der vorliegenden Arbeit verwendeten Substanzen sind mittlere und schwache Wasserstoff-Brückenbindungen zu erwarten. Die Eigenschaften dieser Bindungen sind in der Tabelle 3.2 dargestellt.

Mittelstarke Wasserstoff-Brückenbindungen treten beispielsweise bei Alkoholen, Phenolen und Ethern, sowie in allen biologischen Systemen auf. Schwache Wasserstoff-Brückenbindungen findet man beispielsweise bei Clustern in Form von O–H– $\pi$ -Bindungen. Die Wasserstoff-Brückenbindungen

<sup>4</sup>„Näherungsweise“ bedeutet in diesem Fall, daß nur die Wechselwirkung zwischen dem momentanem Dipol und dem induziertem Dipol berücksichtigt wird.

**Tabelle 3.2:** Die Eigenschaften der mittelstarken und der schwachen Wasserstoff-Brückenbindungen nach [32]

	mittelstark	schwach
Art der Wechselwirkung	überwiegend elektrostatisch	elektrostatisch
H-B-Abstand in Å	1.5 bis 2.2	2.2 bis 3.2
A-B-Abstand in Å	2.5 bis 3.2	3.2 bis 4.0
Bindungswinkel in °	130 bis 180	90 bis 150
Bindungsenergie in eV	0.17 bis 0.65	< 0.17

sind gerichtet. Ihre Bildung beeinflusst daher stark die Struktur eines Clusters. In Clustern, die polare und aromatische Moleküle enthalten, wie z. B. Anisol-NH<sub>3</sub>, können Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem polaren Donator und dem Substituenten oder dem  $\pi$ -System des Aromaten gebildet werden. Sind mehrere polare (Solvens)Moleküle im Cluster enthalten, so treten auch Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den polaren Molekülen auf, die dann Subcluster bilden.

Die Wechselwirkungsenergie der Wasserstoff-Brückenbindung ist die Summe der Energien der elektrostatischen Wechselwirkung, der Pauli-Austauschwechselwirkung (Abstoßung der Elektronenhüllen), des Ladungstransfers, der Dispersionswechselwirkung und der Induktion. Die elektrostatische Wechselwirkung und der Ladungstransfer liefern dabei die wesentlichen bindenden Beiträge [33]. Die Wasserstoffbrücken-Bindung ist für die Sekundär- und Tertiärstruktur vieler großer Moleküle (z. B. Proteine) und Cluster verantwortlich.

### 3.2 Die Veränderung der Absorptionsfrequenzen durch die intermolekularen Wechselwirkungen

Allgemein ist die Absorptionsfrequenz eines elektronischen Übergangs von der Umgebung des absorbierenden Moleküls abhängig. Ein Beispiel ist die Veränderung der UV-Spektren eines Moleküls durch verschiedene Lösungsmittel. Verschieben sich die Absorptionsbanden, entspricht dies einer unterschiedlichen Stabilisierung der beteiligten Zustände durch das Lösungsmittel und damit einer Veränderung der Bindung zur Umgebung.

Im Cluster ist die Situation ähnlich, nur wird das absorbierende Molekül nicht von einem Lösungsmittel umgeben, sondern von den weiteren Bestandteilen des Clusters (Solvensmolekülen). Durch die Aggregation stellt man auch bei den Clustern eine Verschiebung der Absorptionsbanden fest.

Im Rahmen dieser Arbeit wird in einem aromatische Molekül, als Chromophor im Cluster, der HOMO-LUMO-Übergang<sup>5</sup> angeregt. Durch

<sup>5</sup>Mit der Bezeichnung „HOMO-LUMO-Übergang“ ist der elektronische Übergang vom höchsten besetzten Molekülorbital in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital und lowest unoccupied molecular orbital) gemeint.

die Wechselwirkung (siehe Gleichung 3.1) mit den anderen Molekülen des Clusters verändert sich die Absorptionsfrequenz dieses Überganges. Aus der Veränderung der Absorptionsfrequenz des Überganges erhält man daher qualitative Informationen über die Wechselwirkung und die Orientierung im Cluster. Die beobachtete Verschiebung spiegelt aber immer nur die Summe aller beteiligten Wechselwirkungen wieder. In dieser Arbeit werden die Verschiebungen der Absorptionsfrequenzen mit der REMPI-MS<sup>6</sup> untersucht (vergleiche Abschnitt 4.2).

Bei der Untersuchung von Clustern aus Aromaten und kleinen Molekülen oder Atomen werden Verschiebungen sowohl zu größeren („blue-shift“ oder Blau-Verschiebung), wie auch zu kleineren Absorptionsfrequenzen („red-shift“ oder Rot-Verschiebung) beobachtet. Eine Rot-Verschiebung entspricht einer Stabilisierung des  $S_1$ -Zustandes im Cluster gegenüber dem isolierten Aromaten, eine Blau-Verschiebung kennzeichnet eine Destabilisierung. Eine Rot-Verschiebung beobachtet man bei Clustern aus Aromaten und unpolaren Molekülen oder Atomen. Man erklärt sie durch die Dispersionswechselwirkung (siehe Abschnitt 3.1). Die Größe der Verschiebung ist proportional zur Polarisierbarkeit der Moleküle oder Atome. Sie kann in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten berechnet werden [34, 35]. Bei kleinen Aromaten-Edelgasclustern nimmt nach der Additivitätsregel [36] die Verschiebung der Absorptionslinien fast linear mit der Zahl der Edelgasatome zu.

Bei Clustern, die aus Aromaten und polaren Molekülen gebildet werden, findet man sowohl Rot-, als auch Blau-Verschiebungen [37]. Das Gesamtdipolmoment kann bei der elektronischen Anregung zu- oder abnehmen. Damit verändert sich auch die Wechselwirkungsenergie entsprechend und man beobachtet eine Rot- oder eine Blau-Verschiebung.

Verschiebung findet man auch bei Clustern, in denen eine Wasserstoff-Brückenbindung vorliegen. Blau-Verschiebungen werden dabei beispielsweise für Cluster mit Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Protonendonatormolekülen und dem  $\pi$ -System eines Aromaten beobachtet [38, 39]. Nach der Anregung ist diese Bindung geschwächt, da die Elektronenverteilung im  $\pi$ -System verändert wird. Die Blau-Verschiebung wird somit als Störung der Wasserstoff-Brückenbindung erklärt. Im Abschnitt 12.3 werden die Veränderungen der Absorptionsfrequenzen in Clustern mit Wasserstoff-Brückenbindungen ausführlicher diskutiert.

---

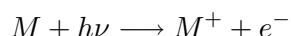
<sup>6</sup>REMPI-MS ist die Abkürzung für resonanzverstärkte Mehrphotonenionisations-Massenspektroskopie. Es wird die Ionenintensität einer ausgewählten Ionenmasse in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslasers registriert.



## Kapitel 4

# Resonante Mehrphotonenionisation

Die direkte Photoionisation eines Atoms, Moleküls oder Clusters  $M$  entspricht allgemein der folgenden Gleichung:



Die Mindestenergie  $h\nu$  der Photonen für diesen Prozeß wird *Ionisierungspotential* oder *Ionisierungsenergie* genannt. Während der Ionisierung können die Kerne in dem System nach der Born-Oppenheimer-Näherung als ruhend angesehen werden, so daß die elektronischen Übergänge vertikal bezüglich der Kernbewegung ablaufen. Die Intensität  $I$  der Übergänge wird durch die Franck-Condon-Faktoren beschrieben:

$$I \propto |\langle \Psi_{\nu''} | \Psi_{\nu'} \rangle|^2$$

Sie sind proportional zum Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungsfunktionen  $\Psi_{\nu''}$  des Ausgangszustandes und der bei dem vertikalen Übergang erreichten Schwingungsfunktion  $\Psi_{\nu'}$  des ionischen Zustandes.

Man unterscheidet das vertikale und das adiabatische Ionisierungspotential. Das adiabatische Ionisierungspotential ist die Energiedifferenz zwischen dem Schwingungsgrundzustand des Ausgangszustandes und dem Schwingungsgrundzustand des Kations. Es ist nur dann gleich dem vertikalen Ionisierungspotential, wenn die Potentialflächen des Ausgangszustandes und des Ions sehr ähnlich sind. Bei Clustern sind die Potentialflächen der beteiligten Zustände im allgemeinen unterschiedlich. Die Franck-Condon-Faktoren sind daher für den 0-0-Übergang meist sehr klein, so daß die vertikale Ionisierung zu einem schwingungsangeregten Ion führt.

Die Veränderung der Potentialflächen ergibt sich durch die starke Änderung der intermolekularen Bindung bei der Ionisierung. In einem van der

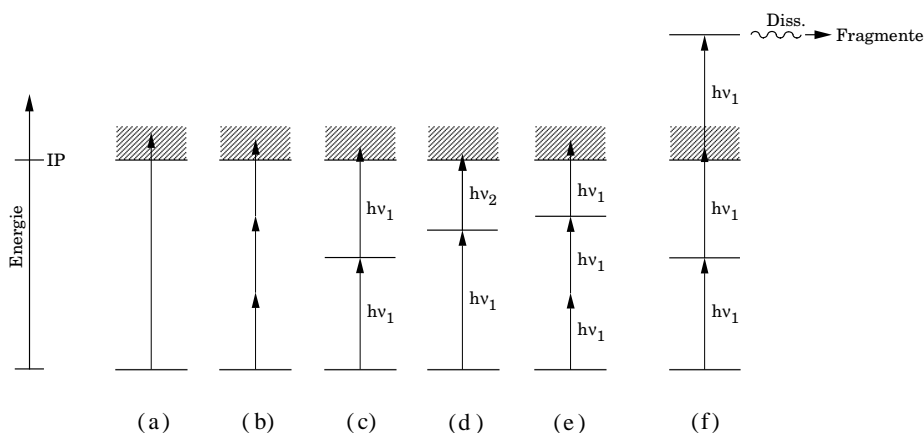
Waals-Cluster sind die intermolekularen Bindungen schwach (siehe vorhergehendes Kapitel). Im ionischen Zustand ist der Cluster stärker gebunden, da nun Monopol-Dipol- und Monopol-induzierte Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Damit wird der intermolekulare Abstand geringer und die Potentialflächen liegen möglicherweise nicht mehr übereinander. Bei Clustern, die Wasserstoff-Brückenbindungen enthalten, kann die Strukturveränderung nach der Ionisation noch stärker sein, da hier nicht nur eine Veränderung der Bindungsstärke, sondern auch eine Umorientierung der Moleküle im Cluster stattfindet. Die Wasserstoff-Brückenbindung wird im neutralen Cluster oft von einem Akzeptormolekül mit einem „elektronenreichen“  $\pi$ -System gebildet. Nach der Ionisierung des Akzeptormoleküls ist es positiv und kann nicht mehr als Akzeptor fungieren. Dieses führt zur Umorientierung des Donatormoleküls. Die Strukturveränderungen bei der Ionisierung führen oft zur Bildung von Clusterionen in hohen Schwingungszuständen und zur Dissoziation solcher Cluster.

## 4.1 Vergleich der Ionisierungsprozesse

Da im Clusterstrahl immer eine Mischung aus unterschiedlichen neutralen Clustern entsteht (siehe Kapitel 2.2), muß zur gezielten Untersuchung eines Clustertyps (beispielsweise mit der Photoelektronenspektroskopie) zuerst ein Clustertyp selektiv angeregt (und damit ausgewählt) werden, bevor er ionisiert werden darf. Das bedeutet, daß bei der Messung der Photoelektronen- und Massenspektren keine klassischen Ionisierungstechniken, wie die Einphotonenionisierung, angewendet werden dürfen, da so unselektiv alle Cluster im Strahl ionisiert werden würden. Aus diesem Grund wird bei dieser Arbeit die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (im Englischen: *Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation*, abgekürzt: REMPI) verwendet. Sie vereint die Selektion einzelner Cluster mit deren Ionisation. In der Abbildung 4.1 werden verschiedenen Photoionisationstechniken schematisch dargestellt, um die Unterschiede zu verdeutlichen:

Die Abbildung 4.1(a) zeigt die Einphotonenionisation: Mit einem Photon wird das Ionisierungspotential (IP) überschritten. Das Ionisierungspotential der hier untersuchten aromatischen Moleküle liegt im Bereich zwischen 8.2 eV und 8.9 eV. Als Lichtquellen für die Einphotonenionisierung kommen in diesem Energiebereich (Vakuum-UV-Strahlung) beispielsweise die He(I)-Lampe oder die Synchrotronstrahlung in Frage. Da die Ionisationswahrscheinlichkeit für die direkte Ionisierung von Molekülen und deren Clustern sehr ähnlich ist, ist die Ionisierung jedoch unselektiv: Alle im Strahl enthaltenen Moleküle und Cluster, deren Ionisierungsenergie überschritten ist, werden ionisiert.

Man kann die Ionisierungsenergie des Moleküls auch durch die Absorption von mehreren Photonen mit geringerer Energie überschreiten. Die Ab-



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung verschiedener Photoionisationstechniken

- (a) Einphotonenionisation
- (b) nichtresonante Dreiphotonenionisation
- (c) resonante Einfarben-Zweiphotonenionisation
- (d) resonante Zweifarben-Zweiphotonenionisation
- (e) resonante (2 + 1) Einfarben-Dreiphotonenionisation
- (f) Fragmentation nach einem Multiphotonenprozeß mit zu hoher Lichtintensität

bildung 4.1(b) zeigt als Beispiel eine nichtresonante Dreiphotonenionisierung. Das Molekül wird durch die ersten zwei Photonen in virtuelle Zwischenzustände angeregt und mit dem dritten Photon ionisiert. Hier können als Lichtquellen Farbstofflaser mit Frequenzverdoppelung verwendet werden. Die Multiphotonenionisation ist jedoch ein Prozeß mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit. Daher werden große Photonendichten benötigt. Die Ionisierung verläuft ebenfalls unselektiv. Allgemein sind Mehrphotonenprozesse jedoch sehr interessant, da sich ihre Auswahlregeln von der elektrischen Dipolauswahlregel für die Absorption eines einzelnen Photons unterscheiden; es können Zustände besetzt werden, die sonst nicht zugänglich sind.

Die Effizienz des Mehrphotonenprozesses steigt rapide an, wenn er über reale Zwischenzustände der Moleküle verläuft. Ein solcher resonanter Mehrphotonenprozeß ist in der Abbildung 4.1(c) dargestellt. Die Photonenenergie wird so gewählt, daß sie in Resonanz mit der Übergangsenergie zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand ist. Da die Ionisation aus dem resonanten Zwischenzustand wiederum unselektiv ist, spiegelt der Gesamtabsorptionsquerschnitt zweier Photonen die Resonanz des Zwischenschrittes wieder. Die Energie des Zwischenzustandes ist dabei für jedes Molekül und jeden (kleinen) Cluster unterschiedlich. Aus diesem Grund kann mit der resonanten Mehrphotonenionisation selektiv<sup>1</sup> eine Spezies im Mo-

<sup>1</sup>Die Selektivität der resonanten Mehrphotonenionisation ist so groß, daß beispielsweise Toluol und sein  $^{13}\text{C}_1$ -Isotopomer getrennt ionisiert werden können [40].

lekularstrahl ionisiert werden. Die resonante Zweiphotonenionisation wurde 1978 erstmals von Boesl, Neusser und Schlag zur selektiven Ionisierung bei der Massenspektroskopie angewendet [11]. Sie kann theoretisch durch einen Ratengleichungsansatz beschrieben werden. Die wesentlichen Parameter sind dabei die Lebensdauer des angeregten Zustandes und die Absorptionskoeffizienten der beiden Absorptionsschritte. Eine genaue Beschreibung dazu findet man in [41].

Durch die hohe Effizienz der resonanten Mehrphotonenionisation, kann man mit sehr geringen Laserintensitäten arbeiten. Dadurch kann beispielsweise in der resonanten Zweiphotonenionisation die Absorption eines dritten Photons verhindert und so die Fragmentation der gebildeten Ionen vermieden werden. Diese Art der Ionisierung wird daher auch als *soft ionization* bezeichnet. Die Ionenintensität ist proportional zum Quadrat der Laserintensität, solange keine Sättigungseffekte auftreten. Für die untersuchten kleinen Aromaten ist das der Fall, solange die Laserintensität kleiner als  $10^7 \text{ Wcm}^{-2}$  ist [42]. Die Anzahl der gebildeten Ionen  $N_i$  kann man bei diesen kleinen Laserintensitäten nach der folgenden Gleichung berechnen:

$$N_i = \frac{\tilde{n}}{n_0} N_0 \frac{1}{2} \langle \alpha_1 \rangle \langle \alpha_2 \rangle I^2 \tau^2 \quad (4.1)$$

Das Verhältnis  $\frac{\tilde{n}}{n_0}$  gibt an, wie viele Moleküle, die im Grundzustand vorliegen, am Absorptionsprozeß teilnehmen können,  $N_0$  ist die Gesamtzahl der Moleküle,  $\tau$  ist die Pulsdauer des Lasers mit der Intensität  $I$ . Der Absorptionskoeffizient  $\langle \alpha_1 \rangle$  für den ersten Absorptionsschritt ist meist eine Zehnerpotenz größer als der Koeffizient  $\langle \alpha_2 \rangle$  für den zweiten Schritt<sup>2</sup>. Tritt in einem Absorptionsschritt Sättigung auf, so ist die Anzahl der gebildeten Ionen nur noch linear proportional zur Laserintensität und dem Absorptionskoeffizient des nicht gesättigten Schrittes. Ist die Laserintensität größer als etwa  $10^8 \text{ Wcm}^{-2}$  so setzt Dissoziation in die Fragmente ein [12], wie in Abbildung 4.1(f) dargestellt ist. Man nennt diesen Prozeß auch *hard fragmentation*. Eine sehr ausführliche Behandlung der resonanten Mehrphotonenionisation findet man in [43] und [44].

Die in dieser Arbeit untersuchten kleinen, aromatischen Moleküle haben einen angeregten elektronischen Zustand ( $S_1$ ) dessen Energie größer ist, als die halbe Ionisierungsenergie. Daher können diese Moleküle mit zwei Photonen gleicher Energie ionisiert werden. Dieser Fall der resonanten Mehrphotonenionisierung wird als 1C-R2PI<sup>3</sup> bezeichnet. Die aromatischen Moleküle werden dabei oft in dem Schwingungszustand ionisiert, der bereits mit dem ersten Photon angeregt wurde. Dies besagt die sogenannte *propensity rule* ( $\Delta\nu = 0$  für den Ionisationsschritt). Diese Regel kann jedoch nicht ohne

<sup>2</sup>Eine Ausnahme ist Toluol [42]. Offensichtlich ist hier der Franck-Condon-Faktor für den Übergang in den ionischen Zustand günstiger.

<sup>3</sup>„1C-R2PI“ bedeutet resonante Einfarben-Zwei-Photonenionisation (**1**Color-**R**esonant **2**Photon **I**onization).

weiteres auf Cluster übertragen werden, da hier die Potentialflächen der beteiligten Zustände möglicherweise sehr unterschiedlich sind. Es muß daher bei Clustern mit einem anderen Verhalten gerechnet werden. Die Überschußenergie nach der Ionisierung beträgt:

$$E_{\text{Überschußenergie}} = 2 h\nu_1 - IP \quad (4.2)$$

Sie wird auf die innere Energie des Kations und die kinetische Energie des freigesetzten Elektrons verteilt. Über die Energieverteilung nach der Ionisierung ist insbesondere bei Clustern wenig bekannt. Sie kann nur durch die Messung der Photoelektronenspektren der Cluster ermittelt werden, wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Wenn man die Überschußenergie im Ion gezielt kontrollieren möchte, kann nicht mehr mit dem 1C-R2PI-Prozeß gearbeitet werden, sondern man muß zusätzlich die Energie des zweiten Photons verändern. Dazu sind zwei Laser notwendig, die Photonen unterschiedlicher Energie emittieren. Die sogenannte resonante Zweifarben-Zweiphotonenionisierung ist in Abbildung 4.1(d) dargestellt. Durch Variation der Energie des zweiten Photons lassen sich verschiedene Ionen- und Elektronenenergien realisieren. Man kann mit dieser Technik auch die Auftrittspotentiale von Ionen und die Schwellen für reaktive Prozesse bestimmen oder auch Moleküle ionisieren, bei denen die Energie des Zwischenzustandes größer ist, als die halbe Ionisierungsenergie.

Um Zwischenzustände mit größerer Energie durch einen Laser zu besetzen, kann mit geringerer Effizienz der Zwischenzustand über einen nichtresonanten Zweiphotonenprozeß angeregt werden. Dieses ist in der Abbildung 4.1(e) am Beispiel einer resonanten 2+1-Ionisation gezeigt. Mit einem solchen Prozeß wurde in dieser Arbeit Xenon zur Eichung des Spektrometers ionisiert.

## 4.2 REMPI-Massenspektroskopie

Wie oben erläutert wurde, läßt sich mit der resonanten Mehrphotonenionisation ein Molekülzustand selektiv anregen und ionisieren. Ist die Photonenenergie<sup>4</sup> dagegen nicht resonant mit einem Zwischenzustand, so findet praktisch keine Ionisierung statt. Durch die große Selektivität bei der Ionisierung läßt sich die resonante Mehrphotonenionisation zur Untersuchung der Zwischenzustände verwenden: Die Energie des ersten Photons wird verändert und man registriert massenselektiert die resultierende Ionenintensität. Man

<sup>4</sup>In dieser Arbeit werden die Photonenenergien und Schwingungsenergien in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und die Ionisierungsenergien in Elektronenvolt (eV) angegeben. Der Autor ist sich bewußt, daß dieses keine SI-Einheiten sind. Da diese Einheiten aber in vielen Veröffentlichungen verwendet werden, soll hier keine Verwirrung durch den Gebrauch anderer Einheiten geschaffen werden.  $1 \text{ kJ} = 5.03411 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-1} = 6.24151 \cdot 10^{21} \text{ eV}$  [45].

erhält ein Absorptionsspektrum für den Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand (in dieser Arbeit der  $S_0$ -Zustand des Aromaten) und dem elektronisch angeregten Zustand (hier der  $S_1$ -Zustand des Aromaten). Die Auflösung ist dabei oft nur durch die spektrale Auflösung des Lasers begrenzt. Diese Spektroskopieart wird REMPI-MS oder optische, bzw. zweidimensionale Massenspektroskopie genannt.

Die Interpretation der REMPI-MS-Spektren von Clustern ist komplizierter als die der isolierten Moleküle, da hier die Banden oft verbreitert sind und zusätzliche Banden auftreten können. Zusätzliche Banden entstehen durch die dissoziative Anregung von größeren Clustern. Die größeren Cluster besitzen oft ein geringeres Ionisierungspotential als die untersuchten kleinen Cluster. Werden die größeren Cluster zufällig elektronisch angeregt und ionisiert, enthalten deren Ionen so viel Überschussenergie, daß sie fragmentieren. Die entstehenden Fragmente können die gleiche Masse, wie der untersuchte Cluster haben und werden dann als zusätzliche Signale für diesen Cluster registriert. Die Absorptionsbanden können bei den Clustern auch noch durch die folgenden Faktoren verbreitert sein:

- Die Absorptionsbanden mehrerer Isomere eines Cluster, deren Absorptionsschwingungsfrequenzen sich nur wenig voneinander unterscheiden, können als eine breite Banden erscheinen.
- Die hohe Zustandsdichte der Cluster führt dazu, daß bei der Anregung oft mehrere Zustände gleichzeitig absorbieren.
- Unzureichende Kühlung der Cluster führt zu zusätzlichen Banden, den sogenannten „hot bands“. Sind die Cluster so warm, daß sie keine feste Struktur mehr haben, findet man ein nahezu konturloses Spektrum.

Die Zuordnung der Signale in den REMPI-MS-Spektren von Clustern gelingt daher oft nur durch den Vergleich mit berechneten Strukturen und Schwingungsfrequenzen.

## Kapitel 5

# Photoelektronenspektroskopie angeregter Zustände

Eine umfassende Beschreibung von Clustern erfordert neben der Untersuchung ihrer elektronisch angeregten Zustände mit der REMPI-Spektroskopie (Abschnitt 4.2) auch die Untersuchung der ionischen Clusterzustände mit der Photoelektronenspektroskopie, da nur so die Informationen über das bei der Ionisierung entstehende Clusterkation zu erhalten sind<sup>1</sup>.

Allgemein werden bei der Photoelektronenspektroskopie die Anzahl und die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen gemessen, die durch Photonen aus den verschiedenen Orbitalen des Moleküls entfernt werden. Die Ionisierungsenergie  $I_j$  für das Entfernen der Elektronen aus dem Zustand  $j$  ist dann die Energiedifferenz zwischen dem elektronischen Grundzustand des Moleküls und dem ionischen Endzustand. Die Ionisierungsenergie der einzelnen Zustände ist aus der Elektronenenergie  $E_{kin,j}$  und der Energie der Photonen ( $h\nu$ ) nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$I_j = h\nu - E_{kin,j}$$

In den Grenzen des Koopmanns'schen Theorems lassen sich diese Energien den Orbitalenergien des Moleküls zuordnen. Die Moleküle wurden in den frühen sechziger Jahren, als die Methode verbreitet angewendet wurde, meist in einem Einphotonenprozeß mit einer He(I)-Lampe<sup>2</sup> ionisiert. Seit dieser Zeit wurden die wichtigsten organischen Moleküle mit der Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie untersucht; die umfassenden Ergebnisse sind in verschiedenen Handbüchern [46, 47] zusammengefaßt.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln 2.2 und 4 beschrieben wurde, müssen Cluster zur Untersuchung in einem resonanten Zweiphotonen-Prozeß ionisiert werden, um einen einzelnen Clustertyp aus der Vielfalt

---

<sup>1</sup>Im Anhang B werden in der Abbildung B.1 die beiden Meßmethoden dieser Arbeit gegenübergestellt.

<sup>2</sup>Man nennt die Photoelektronenspektroskopie nach Ionisierung mit einem Vakuum-UV-Photon daher auch He(I)-Photoelektronenspektroskopie.

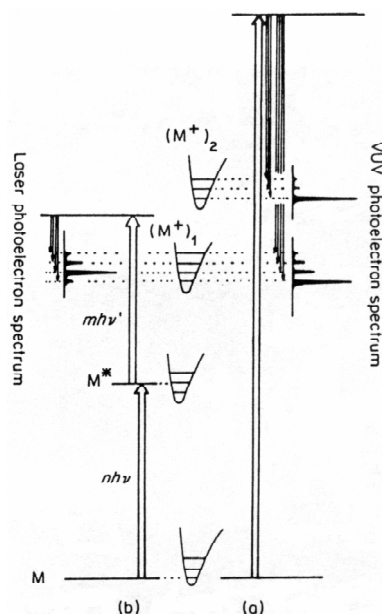
der im Strahl gebildeten Cluster auszuwählen. Im Unterschied zur klassischen Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie wird hier das Photoelektron nach einem resonanten Mehrphotonenprozeß emittiert. Dabei wird nicht mehr der Grundzustand des Moleküls ionisiert, sondern der angeregter Zwischenzustand, über den der Cluster ausgewählt wurde. Man nennt diese Variante der Photoelektronenspektroskopie daher auch die Photoelektronenspektroskopie von angeregten Zuständen (*photoelectron spectroscopy of excited states*) [16] oder „*Multiphoton Ionization Photoelectron Spectroscopy*“ (MPI-PES) [48]. In der vorliegenden Arbeit wird die Photoelektronenspektroskopie von angeregten Zuständen in Analogie zu den Bezeichnungen bei der REMPI-Massenspektroskopie als 1C-R2PI-Photoelektronenspektroskopie oder kurz als R2PI-PES bezeichnet. In den Abbildungen 5.1 und 5.3 werden die Einphotonen- und die R2PI-Photoelektronenspektroskopie miteinander verglichen. Die Abbildung 5.1 zeigt einen schematischen Vergleich, die Abbildung 5.3 zeigt anhand der Spektren des Stickstoffmonoxids die Unterschiede auf. Die Anregung von Zwischenzustände erweitert, zusätzlich zur Auswahlmöglichkeit eines Clustertyps, die Anwendungsmöglichkeiten der Photoelektronenspektroskopie. Die Methode wird unter anderem zur Klärung der folgenden Sachverhalte angewendet:

- Die Zuordnung von höher angeregten Zuständen und die Beschreibung ihrer elektronischen Struktur. Man kann auch Zustände untersuchen, die für ein Einphotonexperiment verboten sind.
- Die Bildung von spezifischen ionischen Zuständen und ihre Beschreibung.
- Die selektive Anregung von autoionisierenden Zuständen und die Untersuchung ihrer Ionisierung.
- Die Untersuchung von kurzlebigen Produkten, die durch Dissoziation von angeregten oder ionischen Zuständen entstehen.

Die MPI-PES verbessert auch die Auflösung bei den Photoelektronenspektren, da nur noch ein oder wenige Zustände zum Photoelektronensignal beitragen. Daneben führt die Ionisierung eines angeregten Zustandes auch oft zu günstigeren Franck-Condon-Faktoren um den schwingungslosen Grundzustand eines Ions zu populieren (vergleiche Kapitel 4).

Die Auflösung wird sowohl bei der klassischen Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie, wie auch bei der in dieser Arbeit verwendete R2PI-Photoelektronenspektroskopie durch den Elektronenenergieanalysator limitiert. Im Laufe der Zeit wurden die verschiedensten Analysatoren entwickelt, doch man findet nur sehr wenige Beispiele für eine bessere Energieauflösung als 10 meV ( $80 \text{ cm}^{-1}$ ) in der Literatur. Damit ist eine





**Abbildung 5.1:** Vergleich der Einphotonen-Photoelektronenspektroskopie (a) mit der 1C-R2PI-Photoelektronenspektroskopie (b). Die Abbildung zeigt die Zuordnung der Photoelektronenspektren zu den ionischen Zuständen und stellt die unterschiedliche Intensitätsverteilung in den Photoelektronenspektren in Abhängigkeit der ionisierten Zustände dar. Die Abbildung wurde aus [16] entnommen.

Messung der Photoelektronenspektren nicht mit einer für die Zuordnung von Rotationszuständen und intermolekularen Clustermoden ausreichenden Auflösung möglich. Als eine Methode zur Messung von Photoelektronenspektren mit sehr hoher Auflösung wurde von Müller-Dethlefs et al. [15] die ZEKE-Spektroskopie<sup>3</sup> entwickelt. Hier werden die Moleküle durch gepulste Feldionisation von hochliegenden ( $n=150-200$ ) Rydbergzuständen ionisiert. Die Auflösung wird dann nur noch durch den Anregungslaser begrenzt ( $> 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Meßverfahren wird in dieser Arbeit jedoch nicht angewendet, da die Gefahr besteht, daß durch die Unterschiede beim Ionisierungsverfahren die Photoelektronenspektren nicht mehr mit den REMPI-MS-Daten verglichen werden können<sup>4</sup>. Die Bestimmung des gesamten Photoelektronenspektrums eines Clusters ist mit diesem Verfahren

<sup>3</sup>High-Resolution Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy

<sup>4</sup>Beer, Buma und de Lange haben am Beispiel des HCl gezeigt, daß sich die Photoelektronenspektren bei den beiden Methoden stark unterscheiden [49]. In dieser Arbeit wird auch beschrieben, wie man die ZEKE-Spektroskopie mit einem „magnetic-bottle“-Spektrometer kombinieren kann, welches auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Allerdings wird der damit verbundene Intensitätsgewinn durch eine Verschlechterung der Auflösung auf etwa  $6 \text{ cm}^{-1}$  erkaufte.

auch sehr aufwendig, da für jeden Meßpunkt eine einzelne Flugzeitmessung durchgeführt werden muß, während bei der R2PI-PES mit *einem* Laserpuls bereits das ganze Photoelektronenspektrum vorliegt.

## Die Grundlagen der R2PI-Photoelektronenspektroskopie

Die R2PI-PES ergibt die folgenden Informationen über das untersuchte System. Man erhält

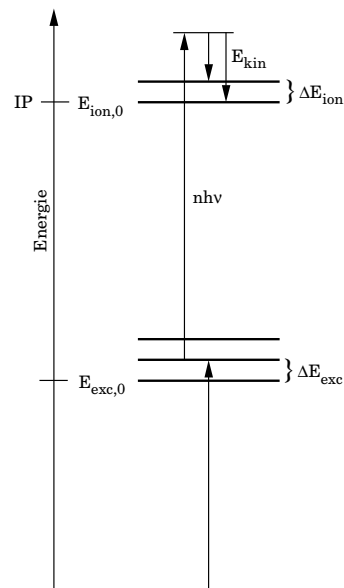
- die Energie und die Besetzung der ionischen Zustände,
- die Schwingungsstruktur des Ions und kann
- den ionisierten Teil des Clusters zuordnen und
- die Spin-Bahn-Koppelung zeigen.

Die Energie der ionischen Zustände ist über die **Energie** der Photoelektronen zugänglich. Die am Signalmaximum gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen ergibt sich dabei wie folgt:

$$E_{kin} = E_{exc} + nh\nu - E_{ion}$$

$E_{exc}$  ist die Energie des angeregten Zwischenzustandes über den die Ionisierung erfolgt,  $nh\nu$  beschreibt die Energie der  $n$  anregenden Photonen und  $E_{ion}$  die Energie des ionischen Zustandes. Die verschiedenen Größen sind zum besseren Verständnis in einem Energieniveaudiagramm in der Abbildung 5.2 dargestellt. Die Energie des Ions ist die Summe aus der Energie des Ionengrundzustandes  $E_{ion,0}$  und der Energie  $\Delta E_{ion}$  (Schwingungs- und Rotationszustände) des Ions. Für Moleküle könnten diese Informationen auch mit der klassischen Photoelektronenspektroskopie gewonnen werden, wenn die gleichen ionischen Zustände beteiligt sind (siehe auch Abbildung 5.1.). Für Cluster ist diese Informationen aufgrund der mangelnden Selektivität nicht aus der Einphotonenspektroskopie zugänglich. Bei der R2PI-PES kann zusätzlich die Innere Energie  $\Delta E_{exc}$  des Zwischenzustandes variiert werden.  $E_{exc}$  ist dann die Summe aus der Energie ( $E_{exc,0}$ ) des 0-0-Überganges zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand und der Inneren Energie  $\Delta E_{exc}$  des angeregten Zustandes. Aufgrund der Auswahlregeln werden die so angeregten Zustände selektiv ionisiert (siehe auch Abbildung 5.3). Zusammenfassend gesagt, kann man mit der R2PI-Photoelektronenspektroskopie neue Informationen über den Zwischenzustand des Moleküls gewinnen, wenn der ionische Zustand bekannt ist und neue Informationen über das Ion, wenn der Zwischenzustand bekannt ist.

Die **Besetzung der ionischen Zustände** und damit die Intensität des Photoelektronensignals hängt stark von dem angeregten Zustand ab, der zur



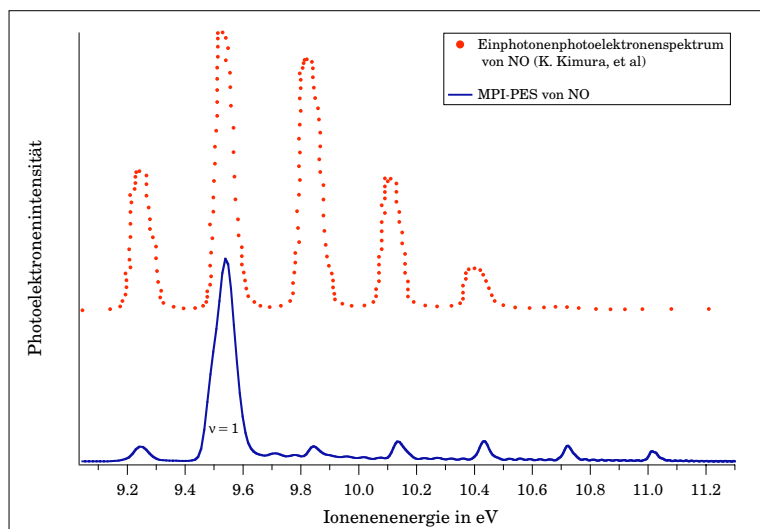
**Abbildung 5.2:** Schematisches Energieniveaudiagramm für die R2PI-PES.

Ionisierung ausgewählt wurde. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann man wie folgt formulieren:

$$P \propto \langle \Psi_{e''} | M | \Psi_{e'} \rangle | \langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle |^2 \quad (5.1)$$

$\Psi_{e''}$  und  $\Psi_{v''}$  sind die elektronische und die Schwingungswellenfunktion des Ausgangszustandes,  $\Psi_{e'}$  und  $\Psi_{v'}$  sind die Funktionen des Endzustandes. Der elektronische Anteil  $\langle \Psi_{e''} | M | \Psi_{e'} \rangle$  hängt vom resonant angeregten Zustand ab, auf den die elektronische Auswahlregel angewendet wird. Die Abbildung 5.3 zeigt die unterschiedliche Intensitätsverteilung im Photoelektronenspektrum nach der Ionisierung des Grundzustandes und eines angeregten Zustandes. Der Anteil der Schwingungswellenfunktion  $| \langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle |^2$  ist der Franck-Condon-Faktor, er beschreibt die Unterschiede der Gleichgewichtsgeometrie zwischen den Zuständen. Insgesamt unterscheiden sich die Ionisierungsquerschnitte von denen bei der Einphotonenspektroskopie.

Die **Schwingungsstruktur** des untersuchten Systems kann bei der Photoelektronenspektroskopie aus der Intensitätsverteilung der Photoelektronen erhalten werden. Die Intensität des Übergangs ist immer dann am größten, wenn die Kernpositionen des Zielzustandes dem des Ausgangszustandes gleichen. Der Übergang ist dabei ein vertikaler Prozeß (ein Franck-Condon-Übergang, siehe auch vorhergehenden Absatz). Wenn die Gleichgewichtsgeometrie des ionischen Zustandes gleich der des neutralen, angeregten Zustandes ist, dominiert der Übergang mit  $\Delta\nu = 0$  bei der Ionisierung. Unterscheidet sich die Geometrie des Ions erheblich vom neutralen Zustand, so zeigt das Photoelektronenspektrum eine auffällige Schwingungsprogression.

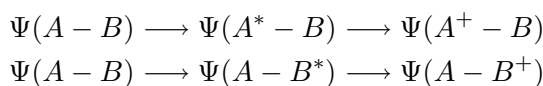


**Abbildung 5.3:** Vergleich der Photoelektronenspektren des Stickstoffmonoxids (NO) nach Einphotonenionisation und resonanter Mehrphotonenionisation.

Das Einphotonen-Photoelektronenspektrum wurde [47] entnommen. Das Spektrum nach resonanter Mehrphotonenionisierung wurde in einem (2+2)-Prozess über den  $A^2\Sigma^+(\nu=1)$ -Zwischenzustand vom Autor dieser Arbeit gemessen.

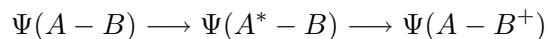
Bei einer direkten Ionisierung ist die Schwingungsstruktur im Photoelektronenspektrum charakteristisch für den resonant angeregten Zustand, aus dem die Ionisierung heraus erfolgt. Man kann daher auch kurzlebige Zwischenzustände nachweisen. Die Messung von Photoelektronenspektren von verschiedenen Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustandes ergibt Informationen über die Schwingungszustände des Ions und die Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustandes.

Bei der Untersuchung eines Clusters ist es für die Zuordnung der Signale wichtig zu wissen, welches der **ionisierte Teil des Cluster** ist. Für einen Cluster ( $A - B$ ) aus zwei Komponenten bestehen beispielsweise zwei Ionisierungsmöglichkeiten:



Der Cluster wird über den Teil des Clusters ionisiert, der vorher resonant angeregt wurde. Eine Ionisierung nach dem folgenden Schema findet nicht statt<sup>5</sup>:

<sup>5</sup>Allerdings berichtet de Lange über die Wechselwirkung zwischen hochangeregten Rydbergzuständen bei kleinen Molekülen [50]. Es findet hier eine Schwingungskoppelung zwi-



Diese selektive Ionisierung wurde von K. Kimura et al. am Beispiel des Argon-NO-Clusters gezeigt [51]. Für die vorliegende Arbeit ist es wichtig, daß man nicht nur einen Cluster selektiv im Strahl auswählen, sondern auch einen Clusterbestandteil selektiv ionisieren kann. Damit ist es möglich, den Einfluß der Aggregation auf ein Molekül zu untersuchen.

Auch die **Spin-Bahn-Aufspaltung** kann durch die MPI-Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Eisenatomen, die aus Eisenpentacarbonyl freigesetzt wurden. Nähere Informationen findet man unter [52]. Für die Untersuchung von Clustern ist aufgrund der Größe der Systeme diese Information weniger wichtig.

---

schen mehreren angeregten Zuständen statt, so daß ionische Zustände erreicht wurden, deren entsprechender Zwischenzustand nicht angeregt wurde. Über eine entsprechende Koppelung von Zuständen zwischen den verschiedenen Moleküle in einem Cluster ist bisher jedoch nichts bekannt.

