

Kapitel 3

Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Bildung von Clustern¹ 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

¹Im 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 Multipolen². Die Wechselwirkungsenergie kann durch eine Reihenentwicklung ausgedrückt werden³:

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

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

³Klassisch kann die potentielle Energie bei den Multipolwechselwirkungen entsprechend der Proportion 3.2 bestimmt werden, wenn der Abstand R der Dipole mit den Dipolmomenten μ_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 (μ und Φ) und Polarisierbarkeit (α)

	Monopol q_B	Dipol μ_B	Quadrupol Φ_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 μ_A		$-\mu_A \mu_B R^{-3}$	$-\mu_A \Phi_B R^{-4}$	$-\mu_A^2 \alpha_B R^{-6}$
Quadrupol Φ_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 μ (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 α_1 mit einem zweiten Molekül mit dem Dipolmoment μ_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:

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

α_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 näherungsweise⁴ 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, α_A und α_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 π -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– π -Bindungen. Die Wasserstoff-Brückenbindungen

⁴„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. Ansiol-NH₃, können Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem polaren Donator und dem Substituenten oder dem π -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-Übergang⁵ angeregt. Durch

⁵Mit 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-MS⁶ 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 π -System eines Aromaten beobachtet [38, 39]. Nach der Anregung ist diese Bindung geschwächt, da die Elektronenverteilung im π -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.

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