

## Teil III

# Ergebnisse und Diskussion



Bei Erweiterung des Wissens macht sich von Zeit zu Zeit eine Umordnung nötig; sie geschieht meist nach neueren Maximen, bleibt aber immer provisorisch.

*J. W. v. Goethe* [79]



## Kapitel 10

# Spektroskopische Untersuchung der isolierten Chromophore Anisol und Toluol

Für die Untersuchung von molekularen Aggregaten (Clustern) mit der MPI-Photoelektronenspektroskopie gibt es nur wenige Beispiele<sup>1</sup> [85–88]. Daher wurden in dieser Arbeit zuerst die sogenannten „schwach“ gestörten Systeme untersucht, da bei diesen die Photoelektronenspektren der Cluster noch direkt mit den Spektren der isolierten Aromaten (Chromophore) verglichen werden können. Zu den schwach gestörten Systemen gehören beispielsweise die Aromaten-Edelgascluster. Die Untersuchung der 1:1-Aggregate (Dimere) der Aromaten Toluol und Anisol mit den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon werden im folgenden Kapitel 11 beschrieben.

Ohne das Verständnis der Photoelektronenspektren der reinen Aromaten können die Spektren der Cluster jedoch nicht diskutiert werden. In diesem Kapitel werden daher zuerst die isolierten Chromophore Toluol und Anisol untersucht, um Referenzdaten für die Diskussion der Cluster zu erhalten.

Anschließend sollte der Einfluß von Solvensmolekülen ermittelt werden. Dazu wurden die Anisol-Cluster mit einem polaren Molekül (Kapitel 12) und einem unpolaren Molekül (Kapitel 13) untersucht. Im Kapitel 14 werden anschließend die Effekte bei der Clusterbildung aus zwei identischen Molekülen behandelt, die bei der Untersuchung der homogenen Anisol-Cluster auftraten.

---

<sup>1</sup>Über die Untersuchung der *intermolekularen* Moden von heterogenen Aromatenclustern mit der ZEKE-Spektroskopie findet man weitere Veröffentlichungen, beispielsweise [80–84].

## 10.1 Untersuchung des $D_0$ -Zustandes des Toluols

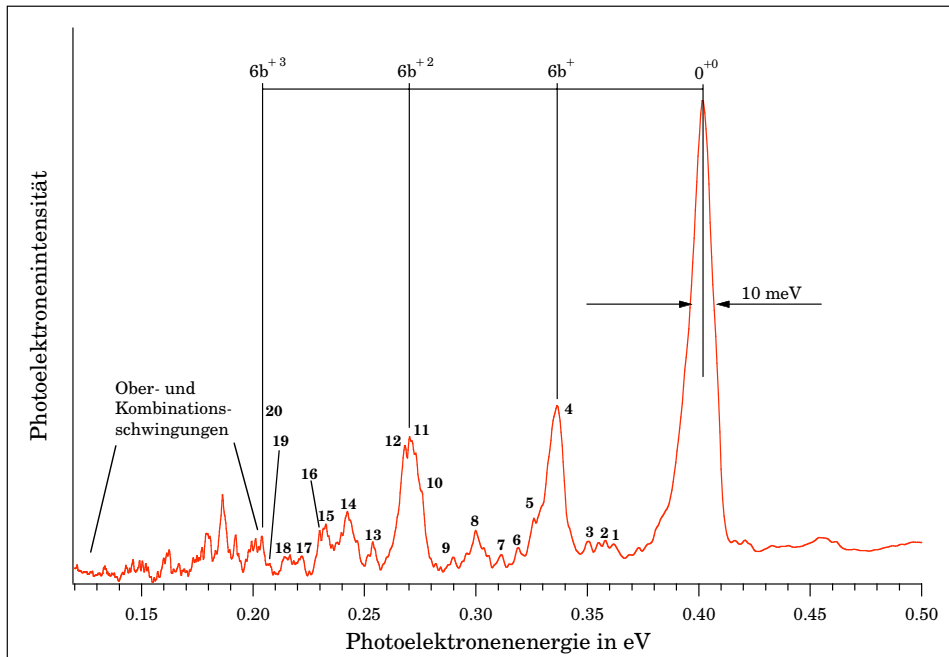
Die Abbildung 10.1 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum des Toluols und die Zuordnung der Schwingungsmoden des Ions. Im Toluol wurde der Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes ( $S_1$ ) ionisiert. Die Energieauflösung im Photoelektronenspektrum beträgt 10 meV (FWHM). Das Spektrum wurde, wie es im Abschnitt 8.2.5 beschrieben wird, kalibriert<sup>2</sup>. Die Form der Banden des Photoelektronenspektrums in Abbildung 10.1 ist nicht symmetrisch: Die Banden zeigen einen steilen Anstieg und einen weniger steilen Abfall. Dieser Verlauf zeigt eine ausreichende Kühlung der Rotationsfreiheitsgrade bei der Messung an. Der „flachere“ Abfall der Banden wird durch die Elektronen verursacht, deren „Startwinkel“ nach der Ionisierung in der Größenordnung des Grenzwinkel des Spektrometers liegen. Diese Elektronen sind sehr viel langsamer, als andere Elektronen mit gleicher Energie, aber kleinerem Startwinkel (siehe auch Abschnitt 8.2.2).

In der Abbildung 10.2 wird das He(I)-Spektrum des Toluols zum Vergleich gezeigt. Neben den Orbitalenergien können aus dem He(I)-Spektrum zwei Schwingungsprogressionen abgelesen werden. Eine genaue Analyse der Schwingungsmoden ist jedoch nicht möglich. Rabalais [90] ordnet die Progressionen nur allgemein zwei unterschiedlichen Schwingungstypen zu: Die niederfrequenter Progression gehört zu einer symmetrischen Schwingung, die stark vom Substituenten beeinflusst wird, die zweite Progression kann einer C-C-Valenzschwingung des Ringes zugeordnet werden.

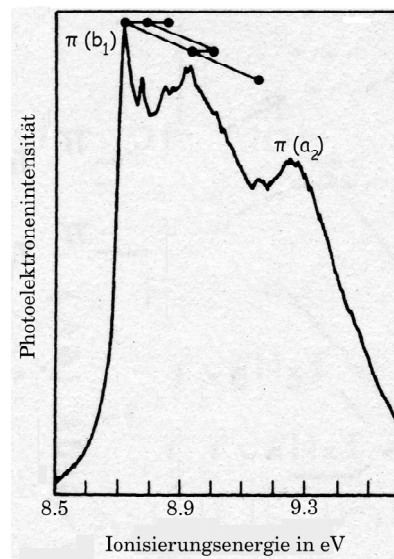
Das R2PI-Photoelektronenspektrum des Toluols in der Abbildung 10.1 ist im Unterschied zum He(I)-Photoelektronenspektrum viel detaillierter. Es wird durch drei intensive Signale dominiert. Das intensivste Signal wird mit der *propensity rule* (siehe Abschnitt 4.1) dem Schwingungsgrundzustand des Toluolkations zugeordnet, da die *propensity rule* voraussagt, daß bei Aromaten der Übergang mit  $\Delta\nu = 0$  vom angeregten in den ionischen Zustand bevorzugt sein sollte und im  $S_1$ -Zustand der Schwingungsgrundzustand angeregt wurde. Die weiteren intensiven Signale im Photoelektronenspektrum in der Abbildung 10.1 gehören zu einer Progression. Durch Vergleich mit den Arbeiten von Kimura et al. [89] und Reilly et al. [91] (s. unten) wurde die Progression der Gerüstschwingung  $6b^+$  zugeordnet<sup>3</sup>. Die weiteren Signale im Photoelektronenspektrum wurden durch den Vergleich der Schwingungsfrequenzen des Kations mit denen des Grundzustandes, des angeregten Zustandes und mit den Ergebnissen einer ab initio Berechnung zugeordnet.

<sup>2</sup>Kimura et al. bestimmten mit der Zweifarben-Threshold-Photoelektronenspektroskopie die Ionisierungsenergie von Toluol als 8.832 eV [89]. Es wurde wie in dieser Arbeit der  $S_1$ -Zustand ionisiert.

<sup>3</sup>In dieser Arbeit wird für die Zuordnung der Aromatenschwingungen die Wilson-Notierung [92] verwendet. Sie ist auf die Normalschwingungen des Benzols bezogen. Diese sind in der Abbildung C.1 im Anhang C dargestellt.



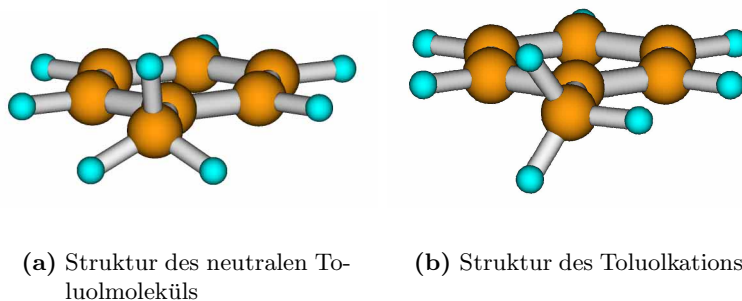
**Abbildung 10.1:** Das R2PI-PES des Toluols und die Zuordnung der Signale. Die Auflösung beträgt 10 meV (FWHM). Die numerierten Signale werden in der Tabelle 10.2 zugeordnet. Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.2 % Toluol und Argon mit 4 bar Staudruck durch eine  $100\ \mu\text{m}$  Düse. 1C-R2P-Ionisierung bei  $37477\ \text{cm}^{-1}$ . Mittelung über 200 Laserpulse und Glättung über jeweils drei Meßpunkte („binomial (Gaussian) smoothing“).



**Abbildung 10.2:** Das He(I)-Photoelektronenspektrum des Toluols. Teile der Abbildung wurden aus [90] entnommen.

Die Schwingungsmoden des neutralen und des ionischen Toluols wurden von M. Oppel berechnet [93] und durch den Autor der vorliegenden Arbeit zugeordnet. Für das neutrale Toluol wurden zur Berechnung der 6-31G\*-Basissatz und die Møller-Plesset-Störungsrechnung in zweiter Ordnung (MP2) [94] verwendet. Das Toluolkation wurde mit UHF/MP2 und dem 6-31G\*-Basissatz berechnet. Die Abbildung 10.3 zeigt die berechneten Strukturen des neutralen und des ionischen Toluols. Ein Vergleich der berechneten Schwingungsmoden des neutralen und des ionischen Toluols weist auf eine verstärkte Koppelung zwischen den Bewegungen der Methylgruppe und dem Ring im Kation hin. Diese ist aus den Veränderung der Strukturparameter leicht verständlich: Die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem Ring verkürzt sich bei der Ionisierung von 1.507 Å auf 1.487 Å. Daneben verändern sich die Bindungslängen im Ring. Diese sind im Ion nicht mehr gleich lang, sondern variieren zwischen 1.360 Å und 1.416 Å. Die Methylgruppe liegt nicht mehr in der Ebene des Ringes und ist zusätzlich gegen die  $c_{2v}$ -Achse des neutralen Moleküls verkippt. Die Bindungswinkel zwischen der Methylgruppe und dem Ring betragen 122.0° und 119.1° statt 120.8° in neutralen Toluol. Die zusätzliche Ladung ist im Ion nahezu gleichmäßig über die Kohlenstoffatome des Ringes verteilt. Während Toluol  $C_s$ -Symmetrie zeigt, besitzt das Kation durch die Verdrehung der Methylgruppe nur noch  $C_i$ -Symmetrie. Die berechnete Struktur des Kations steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Weisshaar et al. [95], die für das Ion ebenfalls die *eclipsed*-Anordnung, als energetisch günstigste Struktur angeben.

Um die berechneten Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes mit denen des berechneten ionischen Zustandes vergleichen zu können, wurden zunächst die Schwingungsmoden des Grundzustandes klassifiziert. Die Tabelle 10.1 zeigt die Schwingungsmoden des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes und deren Zuordnung. Einige Schwingungsmoden wur-



**Abbildung 10.3:** Die berechneten Strukturen des Toluolmoleküls und seines Kations



den nach der Auswertung der ab initio Rechnung im Vergleich zu der grundlegenden Arbeit von M. L. Josien et al. [96] neu zugeordnet.

**Tabelle 10.1:** Zuordnung der Schwingungen des Toluols im Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand

Diese Arbeit	Zuordnung <sup>a</sup>		Toluol ( $S_0$ ) in $\text{cm}^{-1}$		Toluol ( $S_1$ ) in $\text{cm}^{-1}$
	M. L. Josien [96]		Messwert <sup>b</sup>	Berechnung <sup>c</sup>	Messwert <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> ( $\tau$ )	-		-	57	55
10b (C-C- $\delta$ ) ( $A'$ )	10b		217	197	157
15 (C-C- $\delta$ ) ( $A''$ )	15		344	328	-
16a (C-C- $\delta$ ) ( $A''$ )	16a		408	379	-
16b (C-C- $\delta$ ) ( $A'$ )	-		-	430	-
4 (?) (C-C- $\delta$ ) ( $A'$ )	16b		464	479	320
6a (C-C- $\delta$ ) ( $A'$ )	6a		521	504	458
6b (C-C- $\delta$ ) ( $A''$ )	6b		623	606	528
11 (C-H- $\delta$ ) ( $A'$ )	4		695	690	-
1 (?) (C-C- $\nu$ , C-CH <sub>3</sub> - $\nu$ ) ( $A'$ )	11		728	772	-
10a (C-H- $\delta$ ) ( $A''$ )	-		-	795	-
17b (?) (C-H- $\delta$ ) ( $A'$ )	1		784	819	750
17a (C-H- $\delta$ ) ( $A''$ )	10a		843	842	-
5 (C-H- $\delta$ ) ( $A'$ )	17b		893	846	-
-	17a		964	-	-
12 (C-C- $\nu$ ) ( $A'$ )	5		978	975	-
CH <sub>3</sub> ( $r'$ ) ( $A''$ )	12 (C-C- $\nu$ )		1003	980	931
18a (C-H- $\delta$ ) ( $A'$ )	18a		1030	1020	962
CH <sub>3</sub> ( $r''$ ) ( $A'$ )	CH <sub>3</sub> ( $r'', r'$ )		1040 ( $A', A''$ )	1032	-
18b (C-H- $\delta$ ) ( $A''$ )	18b		1080	1085	-
9b (?) (C-H- $\delta$ ) ( $A''$ )	9b		1154	1157	-
9a (C-H- $\delta$ ) ( $A'$ )	9a		1175	1176	1021
13 (C-C- $\nu$ , C-CH <sub>3</sub> - $\nu$ ) ( $A'$ )	13		1208	1205	1194
3 (C-H- $\delta$ ) ( $A''$ )	3		1312	1304	-
14 (C-C- $\nu$ ) ( $A''$ )	-		-	1394	-
CH <sub>3</sub> ( $\delta_s$ ) ( $A'$ )	CH <sub>3</sub> ( $\delta_s$ )		1379	1398	-
19 b (?) (C-C- $\nu$ ) ( $A''$ )	19b		1460	1434	-
CH <sub>3</sub> ( $\delta_{a''}$ ) ( $A'$ )	CH <sub>3</sub> ( $\delta_{a''}, \delta_{a'}$ )		1460 ( $A', A''$ )	1475	-
CH <sub>3</sub> ( $\delta_{a'}$ ) ( $A''$ )	-		-	1485	-
19a (C-C- $\nu$ ) ( $A'$ )	14 + 19a		1494 ( $A'' + A'$ )	1485	-
8b (C-C- $\nu$ ) ( $A''$ )	8b		1586	1583	-
8a (C-C- $\nu$ ) ( $A'$ )	8a		1605	1605	-
CH <sub>3</sub> ( $\nu_s$ ) ( $A'$ )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_s$ )		2921	2952	-
CH <sub>3</sub> ( $\nu_{a'}$ ) ( $A''$ )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_{a'}$ )		2952	3043	-
CH <sub>3</sub> ( $\nu_{a''}$ ) ( $A'$ )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_{a''}$ )		2979	3028	-
-	20b		3029	-	-
-	7b (C-H- $\nu$ )		3039 ( $A''$ )	-	-
20a (C-H- $\nu$ ) ( $A'$ )	2		3055	3057	-
7b (C-H- $\nu$ ) ( $A'$ )	-		-	3058	-
7a (C-H- $\nu$ ) ( $A'$ )	20a		3063	3072	-
20b (C-H- $\nu$ ) ( $A''$ )	-		-	3080	-
2 (C-H- $\nu$ ) ( $A'$ )	7a		3087	3091	-

<sup>a</sup> Eine Darstellung der Schwingungsmoden findet man in der Abbildung C.2 im Anhang C.

<sup>b</sup> Die Zuordnung und Meßwerte wurden aus [96–98] entnommen.

<sup>c</sup> Die Ergebnisse der Berechnung (MP2/6-31G\*) [93] wurden mit dem Faktor 0.95 skaliert.

<sup>d</sup> Die Daten wurden aus [99–102] entnommen.

Bevor die Schwingungen des Toluolkations auf der Basis der Ergebnisse der ab initio Rechnung für das Kation zugeordnet werden können, müssen die berechneten Schwingungsenergien skaliert werden. Die Skalierung ist notwendig, um verschiedene Vereinfachungen, die bei der Berechnung gemacht wurden, zu kompensieren. So sind die Anharmonizitäten zu berücksichtigen und Basissatzüberlagerungsfehler und die Vernachlässigung der Korrelationsenergie zu korrigieren. Die Wahl des richtigen Skalierungsfaktors<sup>4</sup> ist bei der Berechnung von geladenen Molekülen schwierig. Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors kann eine Faustregel benutzt werden, die besagt, daß die Kraftkonstanten identischer Schwingungen im Kation etwa 95 % des Wertes des neutralen Moleküls betragen [104]. Man findet im Spektrum auch tatsächlich eine Absenkung der Schwingungsenergien im Ion in dieser Größenordnung.

Neben der Anwendung dieser Faustregel lassen sich einzelne Schwingungsbanden im Ion auch durch die Ionisierung der entsprechenden Schwingungsmoden des  $S_1$ -Zustandes zuordnen, die vorher mit einem Photon selektiv angeregt wurden. Entsprechend der *propensity rule* wird anschließend das angeregte Molekül bevorzugt in *diesem* Schwingungszustand ionisiert. Die Zuordnung des Signals **4** zur  $6b^+$ -Mode kann daher nach Arbeiten, in denen diese Methode angewendet wurde [86, 91], als gesichert gelten. Die Schwingungsfrequenz des Signals **4** in der Abbildung 10.1 liegt in der Mitte der Bandbreite der publizierten ionischen Schwingungsfrequenzen [89, 91, 105]. Geht man von dieser Zuordnung aus, kann man den Skalierungsfaktor durch den Vergleich mit der berechneten Schwingungsenergie für diese Mode bestimmen. Ist der Skalierungsfaktor für alle Schwingungsmoden des Ions gleich, so müssen die berechneten Schwingungsfrequenzen mit einem Faktor zwischen 0.78 und 0.91 skaliert werden. Dieses Intervall ergibt sich aus dem Meßfehler bei der Bestimmung der  $6b^+$ -Bande. Zur Skalierung der berechneten Schwingungsenergien des Kations wurde der Faktor 0.878 verwendet. Auf Basis der Ergebnisse der so skalierten ab initio Rechnung werden die weiteren Schwingungsmoden des Ions zugeordnet. Problematisch ist dieses Verfahren jedoch bei den Schwingungen mit größeren Schwingungsenergien, da sich hier die Unsicherheit bei der Wahl des Skalierungsfaktors am stärksten bemerkbar macht. Für diese Schwingungen kann die Zuordnung daher nicht zweifelsfrei sein.

Die Tabelle 10.2 stellt die Meßwerte für die Schwingungsenergien des Toluolkations dar, die mit den Werten des neutralen Toluols und dem Ergebnis der skalierten ab initio Rechnung verglichen werden. Die Tabelle zeigt für die niedrigen Schwingungsenergien eine gute Übereinstimmung. Für die größeren Schwingungsenergien ist die Unsicherheit bei der Zuordnung größer. Im

---

<sup>4</sup>Der Skalierungsfaktor hängt dabei unter anderem von der verwendeten Methode und den Basissätzen ab. Bei der Berechnung von neutralen Molekülen nach MP2/6-31G\* liegt der Skalierungsfaktor zwischen 0.9135 und 0.9646 [103]. Bei der Berechnung des neutralen Toluols wurden die berechneten Energien in dieser Arbeit mit dem Faktor 0.95 skaliert.

Bereich der C-C-Valenzschwingungen gibt die Rechnung die wahren Energien offensichtlich nicht richtig wieder. Vermutlich ist hier der gewählte Basissatz nicht ausreichend. Die Signale mit Schwingungsenergien größer als  $1600\text{ cm}^{-1}$  werden den Ober- und Kombinationsschwingungen zugeordnet. Eine detaillierte Zuordnung dieser Banden scheint durch die vorhandene Unsicherheit bei der Berechnung nicht sinnvoll. Die Verwendung der Wilson-Notation bei der Zuordnung der Ionensignale ist im Fall des Toluol-Kations nicht ganz korrekt, da dieses keine Symmetrie mehr besitzt. Die Verwendung der Notation ist so zu verstehen, daß die Schwingungen im Ion mit den entsprechenden Schwingungen im neutralen Molekül vergleichbar sind.

**Tabelle 10.2:** Die Zuordnung der Schwingungen des Toluolkations im Vergleich mit dem neutralen Molekül

Signal <sup>a</sup>	Toluol <sup>+</sup> ( $D_0$ )			Toluol ( $S_0$ )	
	Zuordnung	Messwert <sup>b</sup> in $\text{cm}^{-1}$	Berechnung <sup>c</sup> in $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Messwert <sup>d</sup> in $\text{cm}^{-1}$
1	15 <sup>+</sup>	334 ± 40	296	16a (C-C- $\delta$ )	408
2	4 <sup>+</sup>	385 ± 40	411	4 (C-C- $\delta$ )	464
3	6a <sup>+</sup>	418 ± 40	439	6a (C-C- $\delta$ )	521
4	6b <sup>+</sup>	527 ± 40	547	6b (C-C- $\delta$ )	623
5	11 <sup>+</sup>	614 ± 40	630	1 (C-C- $\nu$ )	728
6	1 <sup>+</sup> oder 10a <sup>+</sup>	670 ± 40	666	17b (C-H- $\delta$ )	784
7	17b <sup>+</sup> od. 10a <sup>+</sup> , 6a <sup>+2</sup>	723 ± 40	792	17a (C-H- $\delta$ ) od. -	843
8	5 <sup>+</sup> od. 12 <sup>+</sup> od. 17b <sup>+</sup>	821 ± 40	828	5 (C-H- $\delta$ )	893
9	17a <sup>+</sup> od. CH <sub>3</sub> ( $r'$ ) <sup>+</sup>	913 ± 40	893	12 (C-C- $\nu$ )	978
10	18b <sup>+</sup> od. 9a <sup>+</sup>	1006 ± 40	1011	18b (C-H- $\delta$ )	1080
11	6b <sup>+2</sup>	1054 ± 40	-	-	-
12	9a <sup>+</sup> od. 9b <sup>+</sup> od. 13 <sup>+</sup>	1069 ± 40	1058	9a (C-H- $\delta$ )	1175
13	19a/3/CH <sub>3</sub> ( $\delta$ )	1195 ± 40	1214	3 (C-H- $\delta$ )	1312
14	19b <sup>+</sup> od. 14 <sup>+</sup> od. CH <sub>3</sub> ( $\delta$ ) <sup>+</sup>	1290 ± 40	1304	CH <sub>3</sub> ( $\delta_s$ )	1379
15	CH <sub>3</sub> ( $\delta$ ) <sup>+</sup> od. 19b	1367 ± 40	1336	CH <sub>3</sub> ( $\delta_{a''}$ )	1460
16	?	1388 ± 40	-	19b (C-C- $\nu$ )	1460
17	?	1454 ± 40	-	19a (C-C- $\nu$ )	1494
18	8a <sup>+</sup>	1500 ± 40	1474	8b (C-C- $\nu$ )	1586
19	8b <sup>+</sup>	1554 ± 40	2129 (?)	8a (C-C- $\nu$ )	1605
20	6b <sup>+3</sup>	1576 ± 40	-	-	-

<sup>a</sup> Entspricht der Signalnummerierung in der Abbildung 10.1.

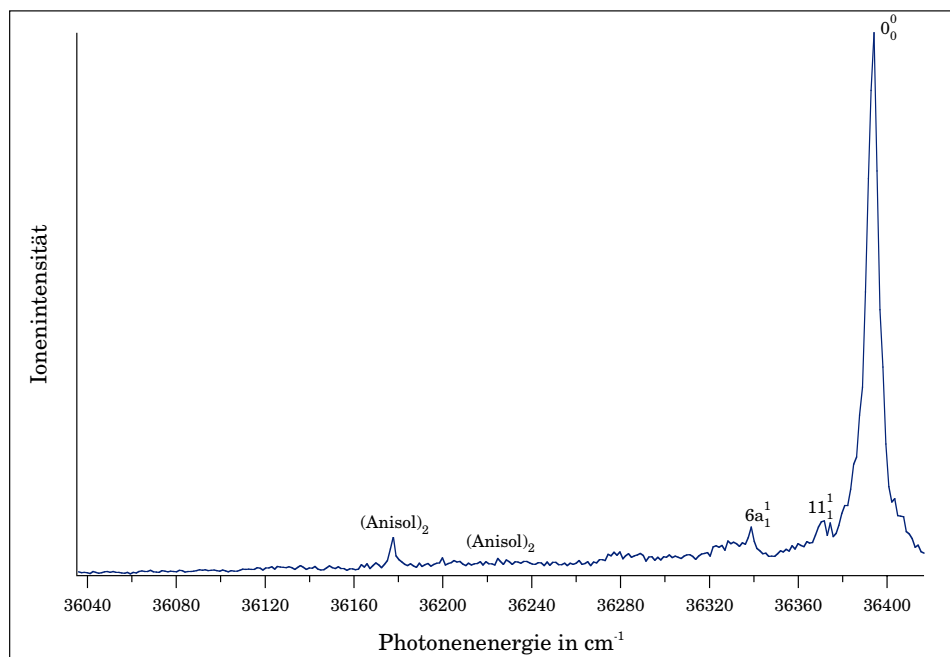
<sup>b</sup> Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung bei zwölf unterschiedlichen Messungen der R2PI-PES bei variierenden Messbedingungen.

<sup>c</sup> [93] skaliert mit dem Faktor 0.878

<sup>d</sup> Zuordnung und Meßwerte wurden aus [96–98] entnommen.

## 10.2 Untersuchung des $S_1$ - und des $D_0$ -Zustandes des Anisols

Die Abbildung 10.4 zeigt das Einfarben (1+1) REMPI-Spektrum des Anisols. Das Signal bei  $36394\text{ cm}^{-1}$  wurde dem Übergang in den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ -Zustand) zugeordnet (0-0-Übergang). Dieser Wert liegt im Bereich der Literaturan-



**Abbildung 10.4:** 1C2P-REMPI-Spektrum des Anisols.

Meßbedingungen: Koexpansion von Anisol und Helium bei 0.6 bar Staudruck durch eine  $70\ \mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 100 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von 0.01 nm. Zur Untersuchung wurden ein *bubble-Topf* (siehe Abschnitt 6.4) mit Anisol bei  $0^\circ\text{C}$  und Helium als seed-Gas verwendet, um die Bildung von Anisol-Edelgasclustern zu verhindern.

gaben [80, 106–108]. Abgesehen von zwei Signalen des homogene Anisol-Dimeren ist das Spektrum praktisch strukturlos. Die  $-23\ \text{cm}^{-1}$  und  $-55\ \text{cm}^{-1}$  gegen den Schwingungsgrundzustand verschobenen Signale werden in Übereinstimmung mit Balfour [106] *hot bands* zugeordnet. Im neutralen, wie im elektronisch angeregten Zustand ist das Anisol nach Seeman et al. planar und die Methoxygruppe ist im Gegensatz zur Methylgruppe des Toluols *eclipsed* angeordnet [108]. Dies steht in Übereinstimmung mit den ab initio Berechnungen des Anisols im Grundzustand [109].

Das Anisol wurde über den so bestimmten elektronischen Zwischenzustand resonant ionisiert. Es ergibt sich das in Abbildung 10.5 gezeigte R2PI-Photoelektronenspektrum. Die Energieauflösung der Signale im Spektrum beträgt 30 meV. Die Energieauflösung im Spektrums ist geringer als bei der Untersuchung des Toluols, da die Auflösung von der Elektronenenergie abhängt (siehe Abschnitt 8.2.2) und die Elektronenenergie bei der Einfarbphotoionisation des Anisols etwa doppelt so groß ist, wie beim Toluol. Das Spektrum wurde, wie im Abschnitt 8.2.5 beschrieben,

kalibriert<sup>5</sup>. Zum Vergleich wird in der Abbildung 10.6 das He(I)-Photoelektronenspektrum des Anisols gezeigt. Obwohl die Energieauflösung bei der Aufnahme dieses Spektrums besser ist als die Auflösung bei der Messung des R2PI-Photoelektronenspektrums, sind weniger Informationen aus dem Spektrum zu entnehmen. Man erkennt einen der Vorteile der MPI-Photoelektronenspektroskopie.

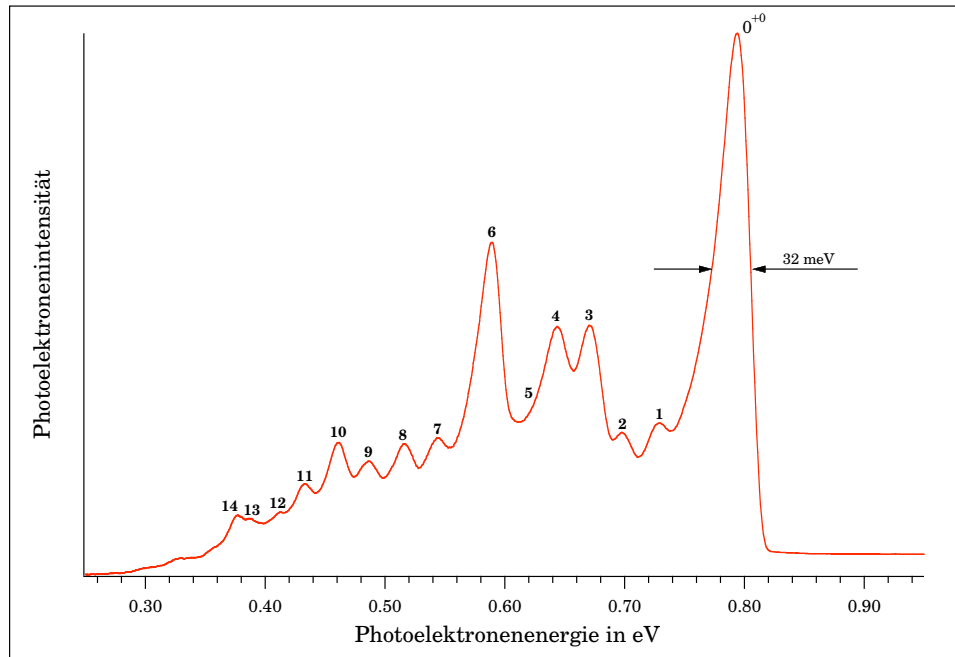
Die Struktur des Anisolkations ist nach der Berechnung von G. Cardini [109] der Struktur des neutralen Moleküls recht ähnlich. Die Methoxygruppe und der Ring liegen weiterhin in einer Ebene. Die C-C-Bindungslängen im Ring sind im Ion alternierend kleiner oder größer als im neutralen Anisol. Dies weist auf den „olefinischen Charakter“ des Ions hin. Signifikant ändert sich die Bindungslänge der Ring-Sauerstoff-Bindung. Sie verkürzt sich von 1.367 Å auf 1.309 Å. Gleichzeitig wird der Bindungswinkel zwischen den benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen um etwa 2° aufgeweitet. Dies ist ein Indiz für die stärkere „Beteiligung“ der Elektronen des Sauerstoffatoms am  $\pi$ -System des Ringes. Dafür spricht auch die Aufweitung der Bindung zur Methylgruppe um 0.04 Å.

Das intensivste Signal wird mittels der *propensity rule* als Schwingungsgrundzustand des Kations identifiziert. Die weiteren Signale werden Normal-schwingungen, Obertönen und Kombinationsschwingungen zugeordnet. Die Zuordnung beruht auf dem Vergleich mit den verfügbaren schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Anisols im Grundzustand [111–114], im elektronisch angeregten Zustand [106] und der Untersuchung des Anisolkations mit der ZEKE-Spektroskopie [80]. Schwingungsfrequenzen aus ab initio Rechnungen zum Vergleich mit den Meßergebnissen sind für das Ion zur Zeit noch nicht verfügbar. In der Tabelle 10.3 sind die Schwingungsenergien des neutralen, des elektronisch angeregten und des ionischen Anisols und ihre Zuordnung dargestellt.

Die Zuordnung der zwei Schwingungsmoden mit den niedrigsten Energien in der Tabelle 10.3 kann durch die Untersuchungen von K. Kimura, der mit ZEKE-Spektroskopie sehr ähnliche Werte erhielt [80], als gesichert gelten. Er konnte, wie beim Toluol erläutert, die Banden durch die selektive Anregung im  $S_1$ -Zustand zuordnen. Für Schwingungen mit größeren Energien war diese Methode jedoch nicht mehr anwendbar, da IVR<sup>6</sup> einsetzt. Bei den beiden Schwingungen mit der niedrigsten Energie sind keine konstanten Veränderungen der Schwingungsenergien gegenüber dem neutralen Molekül zu beobachten. Dieser Umstand erschwert die weitere Zuordnung. Die Schwingung bei 1000  $\text{cm}^{-1}$  könnte noch durch den Vergleich mit den ZEKE-Spektren als die Schwingungsmode 1<sup>+</sup> des aromatischen Gerüsts zugeordnet werden. Die O-CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung, die im neutralen Molekül

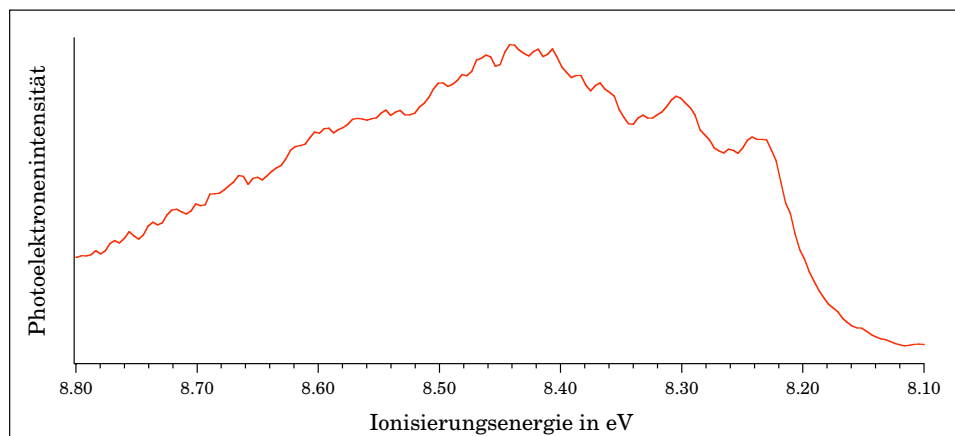
<sup>5</sup>Kimura et al. bestimmten mit der ZEKE-Spektroskopie über den  $S_1$ -Zustand für das Ionisierungspotential des Anisols einen Wert von 8.232 eV [80].

<sup>6</sup>IVR ist die Abkürzung für *Intramolecular vibrational energy redistribution*. Eine Übersicht hierzu findet man beispielsweise in [115].



**Abbildung 10.5:** Das R2PI-PES von Anisol. Die numerierten Signale werden in der Tabelle 10.5 zugeordnet. Die Auflösung beträgt 32 meV (FWHM).

Meßbedingungen: Koexpansion von Anisol (im bubble-Topf bei  $0^{\circ}\text{C}$ ) und Helium mit 1.3 bar Staudruck durch eine  $70\ \mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 5000 Laserpulse. 1C-R2P-Ionisierung bei  $36394\ \text{cm}^{-1}$ .



**Abbildung 10.6:** Das He(I)-Photoelektronenspektrum des Anisols nach [110].

Die Energieauflösung des Spektrometers beträgt 20 meV.

bei  $1039\text{ cm}^{-1}$  liegt, oder die 18a-Schwingung könnten jedoch auch zu dieser Bande beitragen. Die Zuordnung der dritten intensitätsstarken Bande zur  $7a^+$ - oder zur  $9a^+$ -Schwingung beruht auf dem Vergleich der Bandenlage und Intensität mit den Daten über den elektronisch angeregten Zustand.

Das neben dem Grundzustand intensitätsstärkste Signal im Photoelektronenspektrum ist die Bande bei  $1674\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande wird der C-C-Schwingung  $8a^+$  zugeordnet. Im neutralen Anisol hat die  $8a$ -Schwingung eine Frequenz von  $1588\text{ cm}^{-1}$ , im  $S_1$ -Zustand eine Frequenz von  $1567\text{ cm}^{-1}$ . Wie bei der  $6a$ -Schwingung ist auch bei der  $8a$ -Schwingung die Schwingungsfrequenz im elektronisch angeregten Zustand kleiner als im Molekülgrundzustand und vergrößert sich nach der Ionisierung wieder. Die Ursache für diese Beobachtung ist in der Wechselwirkung des aromatischen Systems mit dem Methoxysubstituenten zu suchen. Die positive Ladung nach der Ionisierung wird zu einem großen Teil durch Elektronendichte des freien Elektronenpaares des Sauerstoffs kompensiert. Die Ladung verstärkt die Wechselwirkung des  $\pi$ -Systems mit dem Sauerstoff, wie es auch aus der berechneten ionischen Struktur abzulesen ist. Chemisch würde man diese Wechselwirkung als ein verstärktes „Gewicht“ der Divinyl-Carbonyl-Grenzstruktur im Ion beschreiben. Diese Deutung erscheint sinnvoll, da auch im Phenol, dem einfacheren Analogon, das gleiche Verhalten im  $S_1$ - und  $D_0$ -Zustand beobachtet wird. Die Frequenzen der  $6a$ -Schwingung des Phenols verändern sich in den Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $D_0$  von  $527\text{ cm}^{-1}$  zu  $475\text{ cm}^{-1}$  und  $530\text{ cm}^{-1}$  [105,106]. Durch die Polarität des Systems erscheint diese Bande sehr intensiv. Die weiteren Signale wurden den C-H-Valenzschwingungen des Anisols zugeordnet. Weiterhin treten einige Ober- und Kombinationsschwingungen auf, deren Zuordnung in der Tabelle 10.3 gezeigt ist.

**Tabelle 10.3:** Die Schwingungsenergien des Anisol im  $S_0$ - und im  $S_1$ -Zustand und des Anisolkations ( $D_0$ ) und ihre Zuordnung

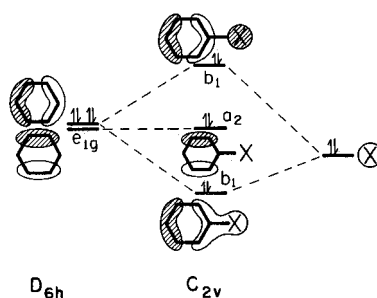
Signal <sup>†</sup>	Zuordnung	Anisol ( $S_0$ ) [114] in $\text{cm}^{-1}$	Anisol ( $S_1$ ) [106] in $\text{cm}^{-1}$	Anisol <sup>+</sup> ( $D_0$ ) in $\text{cm}^{-1}$	
1	6a	534	495	$543 \pm 40$	
2	12	788	788	$788 \pm 40$	
3	1 od. (O-CH <sub>3</sub> )- $\nu$	997 od. 1039	938	$1000 \pm 40$	
4	7a od. 9a	1253 od. 1169	1270 od. 993	$1219 \pm 40$	
5	(CH <sub>3</sub> )- $\delta_{as}$	1469	-	$1377 \pm 80$	S*
6	8a	1588	1567	$1674 \pm 40$	
7	1 <sup>2</sup> (?)	-	-	$2021 \pm 40$	
8	7a <sup>2</sup>	-	-	$2242 \pm 40$	
9	-	-	-	$2487 \pm 40$	
10	(CH <sub>3</sub> )- $\nu_s$	2834	-	$2696 \pm 40$	
11	(CH <sub>3</sub> )- $\nu_{as}$	3004	-	$2923 \pm 40$	
12	20a od. 20 b	3105	-	$3069 \pm 80$	S
13	-	-	-	$3272 \pm 80$	S
14	8a <sup>2</sup>	-	-	$3352 \pm 40$	

<sup>†</sup> Entspricht der Signalnummerierung im Spektrum der Abbildung 10.5.

\* „S“ bezeichnet eine Schulter im Photoelektronenspektrum.

### 10.3 Vergleich der untersuchten Chromophore

Die zur Clusterbildung verwendeten Aromaten Toluol und Anisol unterscheiden sich durch ihren Substituenten und damit in ihren Eigenschaften, wie Dipolmoment oder Ionisierungsenergie (siehe Tabelle 10.4). Den Einfluß des Substituenten auf das Ionisierungspotential kann man wie folgt erläutern: Bei der Ionisierung der Aromaten wird aus dem  $\pi_{b_1}$ -Orbital, dem höchsten besetzten Molekülorbital [90,116], ein Elektron entfernt. Dieses Orbital kann man als Überlagerung eines der  $e_{1g}$ -Orbitale des Benzols mit einem  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Orbital der Substituenten betrachten, wenn man die Molekülorbitale vereinfacht als Addition von heterologen Untereinheiten annimmt. Durch den Substituenten wird die Molekülsymmetrie erniedrigt und die zweifache Entartung des  $e_{1g}$ -Orbitals des Benzols aufgehoben. Durch die Störung der elektronischen Struktur kommt es zu einer Umverteilung aller Elektronen. Die Aufhebung der Entartung durch die Wechselwirkung wird schematisch in der Abbildung 10.7 am Beispiel des Anisols gezeigt.



**Abbildung 10.7:** Die Wechselwirkung zwischen dem  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbital des Benzols und einem  $\pi$ -Orbital des Methoxysubstituenten. Die Abbildung wurde aus [90] entnommen.

Die Energiedifferenz  $\Delta\pi$  zwischen den beiden Orbitalen ist ein direktes Maß für die induktive und konjugative Wechselwirkung des Aromaten mit dem Substituenten. Das  $\pi_{b_1}$ -Orbital, ist teilweise über den Substituenten delokalisiert und hat im Fall von Toluol einen beträchtlichen C-H- $\sigma$ -Charakter. Da bei der Ionisierung des Toluols sowohl eine Ringschwingung, wie auch eine vom Substituenten abhängige Schwingung angeregt werden, folgerte Rabalais aus He(I)-Photoelektronenspektren [90], daß die Elektronen aus einem über das ganze Molekül delokalisierten Orbital entfernt werden. Das  $\pi_{a_2}$ -Orbital hat dagegen an der Position des Substituenten einen „Knoten“ und bleibt in Energie und Position im Vergleich zum  $e_{1g}$ -Orbital des Benzols praktisch unverändert. Im He(I)-Photoelektronenspektrum des Toluols sind die besprochenen Valenzorbitale gut zu erkennen (siehe Abbildung 10.2). Die Energiedifferenz  $\Delta\pi$  zwischen den Orbitalen  $\pi_{b_1}$  und  $\pi_{a_2}$  beträgt bei Toluol 0.52 eV [90], bei Anisol 0.83 eV [116].



Die Tabelle 10.4 zeigt, daß die Eigenschaften der Aromaten stark durch den Einfluß der Substituenten beeinflusst werden. Die Absenkung  $\Delta\pi$  des ionisierten  $\pi$ -Orbitals ist im Anisolmolekül größer, was die stärkere Delokalisierung dieses Orbitals beschreibt. Daraus resultiert das geringere Ionisierungspotential des Anisols. Durch die stärkere Absenkung des Ionisierungspotentials im Vergleich zum elektronisch angeregten Zustand ist die Überschußenergie im Ion nach der 1C-R2P-Ionisierung beim Anisol etwa doppelt so groß wie beim Toluol.

**Tabelle 10.4:** Eigenschaften der Chromophore Toluol und Anisol

	Dipolmoment in D <sup>a</sup>	IP in eV <sup>b</sup>	$\Delta\pi$ in eV <sup>c</sup>
Toluol	0.36	8.832	0.52
Anisol	1.28	8.323	0.83

<sup>a</sup> [117]

<sup>b</sup> [80, 89]

<sup>c</sup> Die Werte wurden aus [90, 116] entnommen. Zur Erläuterung von  $\Delta\pi$  siehe Text.

Die Unterschiede in der  $\pi$ -Elektronenverteilung in den Aromaten bewirken auch die unterschiedliche Verschiebung der Schwingungsfrequenzen bei der Ionisierung der Aromaten. Während beim Toluolmolekül alle Schwingungen im Ion zu kleineren Energien als im neutralen Molekül verschoben sind, was der Erniedrigung der Kraftkonstante durch die Entfernung eines Elektrons entspricht, ist die Größe und die Richtung der Verschiebung im Anisolmolekül von der Art der Schwingung abhängig (siehe Abschnitt 10.2).

Eine genauere Untersuchung der Meßwerte zeigt, daß die Größe der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen durch die Ionisierung des Toluolmoleküls auch von der Art der Schwingung abhängt. Die Frequenzen der niederfrequenten *out of plane* Schwingungen im Ion betragen 80 % ( $6a^+$ ) und 85 % ( $6b^+$ ) der entsprechenden Schwingungen im neutralen Toluol. Für die anderen Deformationsschwingungen liegt die Verschiebung im Bereich von ungefähr 5 % (92 %-96% der Werte des neutralen Toluols). Qualitativ läßt sich dies durch ein einfaches Bild verstehen: Das Orbital, aus dem das Elektron entfernt wird, ist ober -und unterhalb der Ebene der C-C-Verbindungsachsen lokalisiert. Bei den *out of plane*-Schwingungen, die eine „Verdrehung“ der Ebene darstellen, wirkt sich die Schwächung dieser Barriere sehr viel stärker aus, als bei einer Bewegung in dieser Ebene, wie bei den C-C-Valenzschwingungen. Ein Vergleich der C-H-Deformationsschwingungen des Ringes und der Methylgruppe zeigt, daß die Verschiebung der Frequenzen dieser Schwingungen zwischen dem neutralen Toluol und dem Toluol-Kation praktisch identisch ist. Das bedeutet, daß sich das ionisierte Orbital über das gesamte Molekül erstreckt.



# Kapitel 11

## Untersuchung der Aromaten-Edelgascluster

### 11.1 Untersuchung der Toluol-Edelgascluster

#### 11.1.1 Einfluß der Aggregation auf den $S_1$ - und den $D_0$ -Zustand

Die Toluol-Edelgascluster entstehen bei der Koexpansion von Toluol mit einem Gasgemisch aus Helium und einem der Edelgase Argon, Krypton oder Xenon. Die Cluster wurden resonant mit zwei Photonen über den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes ( $S_1$ ) ionisiert. Die Anregungsenergie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges ist gegenüber dem isolierten Chromophor Toluol zu kleineren Anregungsenergien verschoben. Die Tabelle 11.1 zeigt die Energien der  $S_1$ -Zustände der Cluster zusammen mit der Verschiebung der Zustände gegenüber dem reinen Toluol. Zusätzlich sind in der Tabelle zum Vergleich die Werte von Dimicoli et al. für die Verschiebung aufgeführt [102]. Die REMPI-Spektren der Toluol-Edelgascluster werden hier nicht weiter diskutiert, da sie bereits detailliert beschrieben wurden (beispielsweise [102, 118, 119]).

Die Abbildung 11.1 zeigt die R2PI-Photoelektronenspektren<sup>1</sup> der Toluol-Edelgasdimere. Die vertikale Ionisierungsenergie ( $IP_{vert.}$ ) der Cluster wurde aus der Differenz der doppelten Photonenenergie ( $h\nu$ ) und der gemessenen Elektronenenergie nach Kalibrierung ( $E_{kin,cal.}$ ) der Spektren berechnet:

$$IP_{vert.} = 2 h\nu - E_{kin,cal.} \quad (11.1)$$

---

<sup>1</sup>Bei der Untersuchung des Toluol-Xenon-Dimeren überlagerte ein zusätzlicher Prozeß die Ionisierung des Clusters (siehe Abschnitt 11.1.2). Die *hier* wesentlichen Signale werden im Photoelektronenspektrum des Toluol-Xenon-Clusters durch Gaußfits hervorgehoben.

**Tabelle 11.1:** Die Ionisierungspotentiale und die Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges der Toluol-Edelgas-Cluster (1:1)

	Toluol	Toluol:Ar	Toluol:Kr	Toluol:Xe
$S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$	37485	37461	37447	37418
$\Delta S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$		-24	-38	-67
$\Delta S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$ *		-25.5	-39	-65
IP in eV	8.832 <sup>‡</sup>	8.812±0.005	8.805±0.005	8.792±0.005
$\Delta$ IP in $\text{cm}^{-1}$		-161	-215	-380
$\Delta$ IP in $\text{cm}^{-1}$ <sup>†</sup>		-166 ± 6	-	-

\* entnommen aus [102].

<sup>‡</sup> Kalibrierungswert

<sup>†</sup> aus einer ZEKE-Studie von Kimura et al. [120] entnommen.

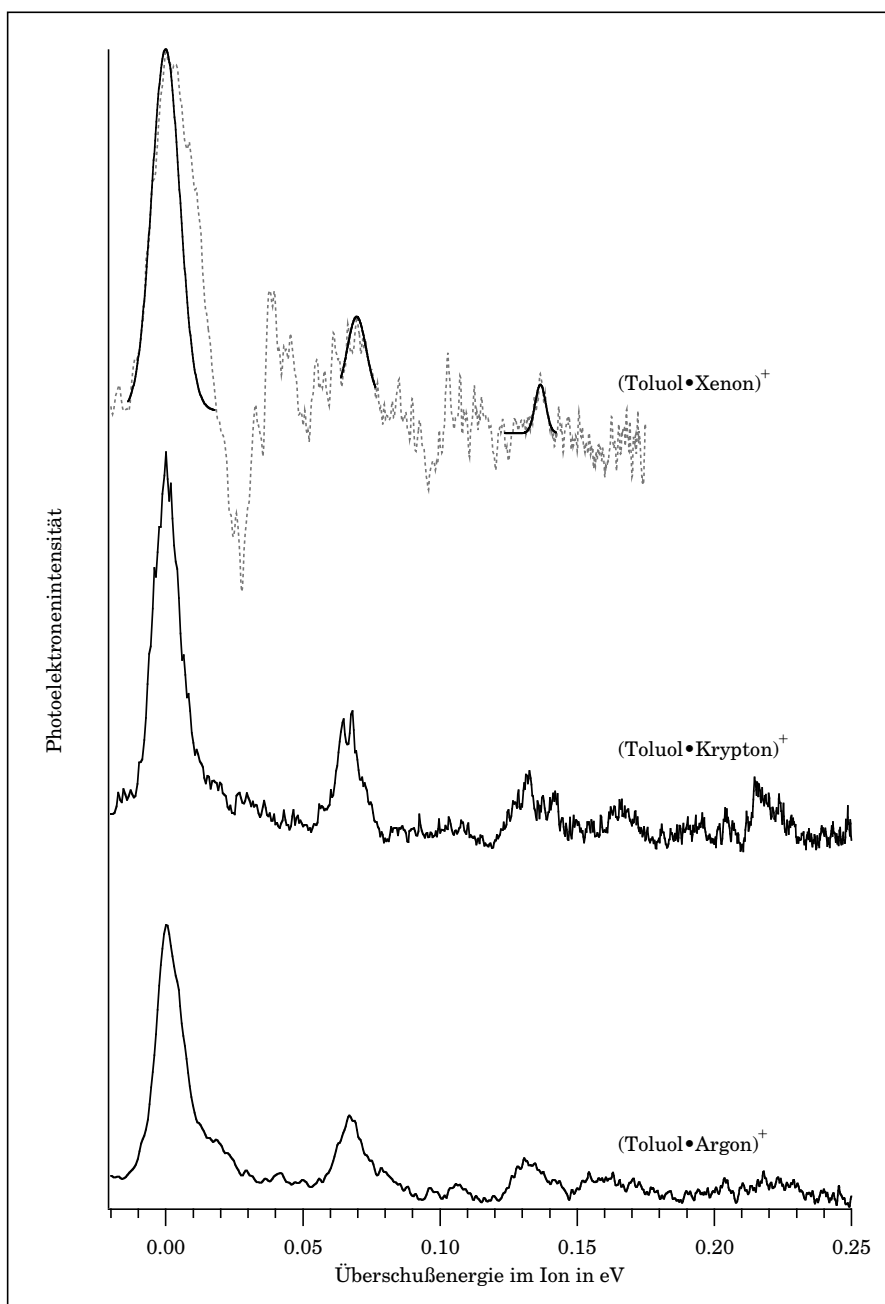
Die Ionisierungsenergien der Cluster sind zusammen mit den Differenzen zur Ionisierungsenergie des isolierten Toluols in der Tabelle 11.1 dargestellt. Der Meßfehler wurde, wie im Abschnitt 8.2.4 beschrieben, bestimmt. Die Tabelle zeigt außerdem den einzigen verfügbaren Vergleichswert für die Verschiebung des Ionisierungspotentials eines Toluol-Edelgasclusters.

Die Signalintensität im Photoelektronenspektrum der Cluster ist etwa zehn mal kleiner als die Intensität der Signale im Spektrums des reinen Toluols. Die Intensität der einzelnen Banden wird durch die Franck-Condon-Faktoren bestimmt. Die gegenüber dem reinen Toluol geringere Intensität ist durch die geringere Konzentration der Aggregate im Molekularstrahl zu erklären. Die Auflösung der Cluster-Spektren ist gleich der der Monomer-Spektren. Die intensivsten Signale der Photoelektronenspektren der Toluol-Edelgas-Cluster entsprechen denen des reinen Toluols und die Schwingungsstruktur der Clusterionen ist mit dem des Toluol-Ions vergleichbar. Eine genauere Untersuchung der Photoelektronenspektren der Cluster zeigt jedoch einige Unterschiede:

Im Vergleich zum Spektrum des reinen Toluols zeigen die Photoelektronenspektren des Toluol-Argon- und des Toluol-Krypton-Dimeren eine Verbreiterung der Signalebasis und eine zusätzliche Feinstruktur<sup>2</sup>. Die Signale dieser Struktur haben Abstände von etwa  $20 \text{ cm}^{-1}$  und  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Eine aus unzureichender Kühlung resultierende Verbreiterung der Signale ist durch die Signalform auszuschließen. Eine Verwechslung der Signalfinstruktur mit „Rauschen“, die bei der geringen Signalintensität nahe liegen würde, kann durch das reproduzierbare Auftreten dieser Struktur in allen Spektren ausgeschlossen werden. Die zusätzliche Feinstruktur muß daher durch eine Wechselwirkung entstehen, die nur im Cluster möglich ist.

Für einen Molekül-Atom-Cluster gibt es prinzipiell drei intermolekulare Schwingungsmoden; eine Valenzschwingung und zwei Deformations-

<sup>2</sup>Die Toluol-Xenon-Cluster werden hier nicht weiter diskutiert, da die Signale des Photoelektronenspektrums bis auf den Schwingungsgrundzustand nicht eindeutig zugeordnet werden können (siehe auch 11.1.2).



**Abbildung 11.1:** R2PI-Photoelektronenspektren der Toluol-Edelgascluster. Statt der Elektronenenergie wird in dieser Abbildung die Überschußenergie im Ion angegeben, damit die Spektren direkt miteinander verglichen werden können.

Meßbedingungen: 1C-R2P-Ionisierung (Tabelle 11.1)

Toluol-Argon-Dimer: 0.13 % Toluol und 25 % Argon werden mit Helium bei 0.8 bar Staudruck durch eine 100  $\mu\text{m}$  Düse expandiert.

Toluol-Krypton-Dimer: 0.12 % Toluol, 22 % Krypton, 100  $\mu\text{m}$  Düse, 0.8 bar Staudruck

Toluol-Xenon-Dimer: 0.10 % Toluol, 4.1 % Xenon, 70  $\mu\text{m}$  Düse, 1.4 bar Staudruck.

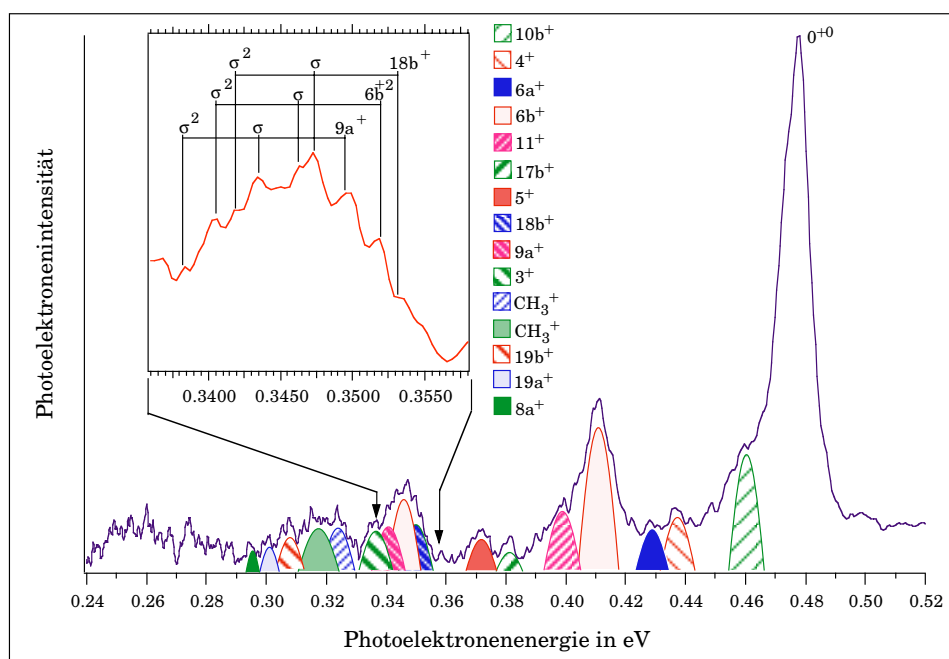
schwingungen (*in plane bending motion*) [118]. Dimicoli et al. [102] konnten für die Toluol-Edelgas-Cluster einige dieser Schwingungsmoden im  $S_1$ -Zustand bestimmen. Sie fand für die Valenzschwingung beim Toluol-Argon-Cluster einen Wert von  $43\text{ cm}^{-1}$ , beim Toluol-Krypton-Cluster einen Wert von  $42.5\text{ cm}^{-1}$  und bei Toluol-Xenon-Cluster  $36.5\text{ cm}^{-1}$ . Für die Biegeschwingungen konnte sie die Werte von  $20.5\text{ cm}^{-1}$  und  $18.5\text{ cm}^{-1}$  für den Toluol-Argon und den Toluol-Krypton-Cluster bestimmen. Diese Werte sollte man auch in dieser Größenordnung im Ion bestimmen können<sup>3</sup>. Der Abstand der zusätzlichen Signale im Photoelektronenspektrum der Cluster liegt in der Größenordnung dieser intermolekularen Schwingungen. Aus diesem Grund wird die Verbreiterung der Signalbasen und die Signalfineinstruktur in den R2PI-Photoelektronenspektren der Toluol-Edelgas-Cluster als Koppelung der Moden des Chromophors mit den intermolekularen Schwingungsmoden interpretiert<sup>4</sup>. Die Abbildung 11.2 zeigt als Beispiel das Photoelektronenspektrum des Toluol-Argon-Dimeren und die Zuordnung der Signale. Die Schwingungen mit einer Frequenz von etwa  $40\text{ cm}^{-1}$  werden der *intermolekularen* Valenzschwingung ( $\sigma$ ) zugeordnet. Man findet ausgeprägte Progressionen. In der Abbildung 11.2 wird am Beispiel der Bande zwischen  $0.335\text{ eV}$  und  $0.355\text{ eV}$  gezeigt, daß komplizierte Verschachtelungen der Banden entstehen können. Im Bereich der Obertöne und Kombinationschwingungen können die Signale aus diesem Grund nicht immer zweifelsfrei zugeordnet werden. Im Anhang D sind die Frequenzen aller Signale der R2PI-Photoelektronenspektren des Toluol-Argon- und des Toluol-Krypton-Dimeren aufgelistet und weitgehend zugeordnet. Die Schwingungsdifferenzen unter  $40\text{ cm}^{-1}$  wurden nicht zugeordnet, da sie innerhalb des Fehlerintervalls der Messung liegen. Eine Zuordnung als intermolekulare Deformationsschwingung erschien sinnvoll, kann jedoch mit Hilfe der verwendeten Apparatur nicht bewiesen werden.

In der Tabelle 11.2 werden die *intramolekularen* Schwingungen des Toluolkations, die in den Toluol-Argon- und Toluol-Krypton-Dimerkationen zugeordnet werden konnten, zusammengefaßt und mit den Schwingungen des reinen Toluolkations verglichen. Man erkennt, daß die intramolekularen Schwingungen des Toluolkations durch die Wechselwirkung mit den Edelgasatomen beeinflußt werden. Man findet bei den Toluol-Edelgas-Clusterkation sowohl Schwingungen, deren Energien größer sind als die des Toluolkations, als auch solche, deren Energien kleiner sind. Inner-

---

<sup>3</sup>In vergleichbaren Systemen werden die Schwingungsenergien der intermolekularen Moden nur um wenige Wellenzahlen verschoben [84]. Kimura et al. bestimmten mit der ZEKE-Spektroskopie für die intermolekulare Valenzschwingung im Toluol-Argon-Dimerkation einen Wert von  $49\text{ cm}^{-1}$  [121].

<sup>4</sup>Daneben sind als Ursache für die Feinstruktur auch die Torsionsschwingungen des Toluols, die im neutralen Toluol mit  $15\text{ cm}^{-1}$ ,  $55\text{ cm}^{-1}$  und  $77\text{ cm}^{-1}$  im vergleichbaren Energiebereich liegen, denkbar. Im Ion verschiebt sich die Schwingungsenergie jedoch nur um  $1\text{ cm}^{-1}$  bis  $2\text{ cm}^{-1}$  [95], so daß die Torsionsschwingung des Toluols als Ursache für die Feinstruktur mit dem Signalabstand von  $40\text{ cm}^{-1}$  nicht wahrscheinlich ist.



**Abbildung 11.2:** R2PI-Photoelektronenspektrum des Toluol-Argon-Dimeren und die Zuordnung der Schwingungsbanden. Die Vergrößerung zeigt exemplarisch die Koppelung der Banden des Chromophors mit der intermolekularen Valenzschwingung.

halb der Fehlergrenze kann man keine Unterschiede für die Verschiebung der Schwingungsenergien zwischen den Argon- und den Krypton-Clustern feststellen.

Eine Absenkung der Schwingungsenergien wird für die Schwingungen  $4^+$ ,  $6a^+$ ,  $6b^+$ ,  $18b^+$ ,  $9a^+$ ,  $19a^+$ ,  $19b^+$ ,  $8a^+$  und die Methyldeformationsschwingungen beobachten. Eine Verringerung der Schwingungsenergien entspricht einer Verringerung der Kraftkonstanten der Schwingung, da sich die Masse bei den betrachteten intramolekularen Schwingungen nicht verändert. Die Kraftkonstante verändert sich durch die Clusterbildung. Die Elektronendichte im Aromaten wird durch die Wechselwirkung mit dem Edelgasatom leicht modifiziert. Die Stärke der Absenkung der Schwingungsenergien im Cluster wird neben der Art der Schwingung auch durch den Aromaten bestimmt. Kimura et al. fanden beispielsweise für das Anilin-Argon-Dimer nur eine Verschiebung der Energien von wenigen Wellenzahlen [122]. Der Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht in der Stärke des Ladungstransfers durch den Substituenten. Im Vergleich zur Methylgruppe im Toluol, ist dieser bei der Aminogruppe wesentlich stärker, so daß die Ladungsverschiebungen durch die Clusterbildung im Aromaten besser verteilt werden können.

**Tabelle 11.2:** Zuordnung der Schwingungen des Toluolkations und der Toluol-Edelgasclusterkationen (1:1)

Zuordnung	Toluol <sup>+</sup>	(Toluol:Ar) <sup>+</sup>		(Toluol:Kr) <sup>+</sup>	
	Meßwert in cm <sup>-1</sup>	Meßwert in cm <sup>-1</sup>	Differenz in cm <sup>-1</sup>	Meßwert in cm <sup>-1</sup>	Differenz in cm <sup>-1</sup>
15 <sup>+</sup>	334 ± 40				
4 <sup>+</sup>	385 ± 40	325	-60	318	-67
6a <sup>+</sup>	418 ± 40	387	-31	396	-22
6b <sup>+</sup>	527 ± 40	491	-36	489	-38
11 <sup>+</sup>	614 ± 40	619	5	638	24
10a <sup>+</sup> oder 1 <sup>+</sup>	670 ± 40				
17b <sup>+</sup> od. 10a <sup>+</sup> , 6a <sup>+2</sup>	723 ± 40	767	44	760	37
5 <sup>+</sup> od. 12 <sup>+</sup> od. 17b <sup>+</sup>	821 ± 40	844	23	847	26
17a <sup>+</sup> od. CH <sub>3</sub> (r') <sup>+</sup>	913 ± 40	962	49	968	55
18b <sup>+</sup> od. 9a <sup>+</sup>	1006 ± 40	996	-10	993	-13
6b <sup>+2</sup>	1054 ± 40	1012	-40	1016	-38
9a <sup>+</sup> od. 9b <sup>+</sup> od. 13 <sup>+</sup>	1069 ± 40				
3 <sup>+</sup> od. CH <sub>3</sub> (δ) <sup>+</sup> od. 19a <sup>+</sup>	1195 ± 40	1178	-17	1164	-31
CH <sub>3</sub> (δ) <sup>+</sup> od. 9b <sup>+</sup> od. 14 <sup>+</sup>	1290 ± 40	1242	-48	1239	-51
CH <sub>3</sub> (δ) <sup>+</sup> od. 19b <sup>+</sup>	1367 ± 40	1308	-59		
19b?	1388 ± 40	1369	-19	1358	-30
19a?	1454 ± 40	1421	-33	1418	-36
8a <sup>+</sup>	1500 ± 40	1474	-26	1484	-16
8b <sup>+</sup>	1554 ± 40				
6b <sup>+3</sup>	1576 ± 40				

Eine Zunahme der Schwingungsenergien im Cluster findet man für die Schwingungen 11<sup>+</sup>, 17b<sup>+</sup>, 5<sup>+</sup> und 17a<sup>+</sup>. Alle diese Schwingungen gehören zur Gruppe der *out of plane*-C-H-Deformationsschwingungen. Eine Zunahme der Energien dieser Schwingungen erscheint zuerst überraschend. Sie wurde jedoch auch bei infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Aren-Komplexen, wie Dibenzolchrom [123] oder Ditoluolchrom(I)iodid [124] beobachtet. Die Zunahme der Kraftkonstanten für die Bewegungen der Wasserstoffatome aus der Ebene ergibt sich durch die Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte. Bei der *out of plane*-Bewegung überlappt das sp<sup>2</sup>-Orbital, das die C-H-Bindung bildet, teilweise mit dem  $\pi$ -Orbital und es erfolgt eine partielle Rehybridisierung [125]. Die *out of plane*-Bewegung erfolgt um so leichter, je leichter die Umwandlung der beteiligten Orbitale in ein sp<sup>3</sup>-Hybridorbital erfolgt. Die „Leichtigkeit“ der Umwandlung ist jedoch von der Elektronendichte im  $\pi$ -Orbital abhängig. Nimmt diese durch die Clusterbildung ab, so führt dies zu einem Anstieg der Frequenz der C-H-*out of plane*-Deformationsschwingung.

### 11.1.2 Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Toluol-Xenon-Dimers

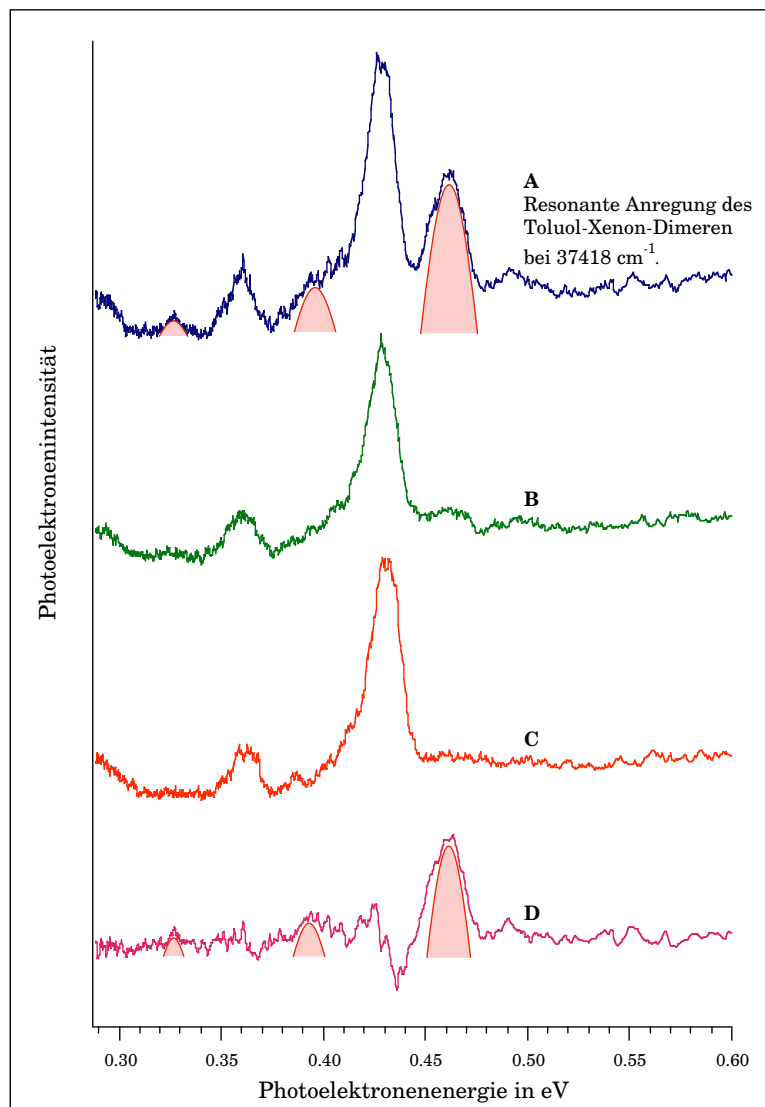
Die Abbildung 11.3 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum nach der Ionisierung des resonant angeregten Zwischenzustandes des Toluol-Xenon-Dimeren (Spektrum **A** in der Abbildung 11.3). Man erkennt neben dem Signal des Schwingungsgrundzustandes des Clusters (im Bereich zwischen



0.45 eV und 0.48 eV) weitere starke Banden. Um die Herkunft dieser Banden zur verstehen, wurde die Anregungsenergie geringfügig verändert. Bei der Messung des Spektrums **B** in der Abbildung 11.3 wurde die Photonenenergie drei Wellenzahlen gegenüber der Resonanz des Toluol-Xenon-Dimeren vergrößert, im Spektrum **C** um minus sieben Wellenzahlen verkleinert. Man erkennt, daß das Signal des Clusters verschwindet, die anderen Signale aber praktisch unverändert bleiben. Es erscheint daher legitim, ein Differenzspektrum zu bilden, um die Banden des Clusters zu bestimmen. Dieses Differenzspektrum ist als Spektrum **D** in der Abbildung 11.3 gezeigt. Aufgrund der Differenzbildung verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis sehr. Daher mußte im vorhergehenden Abschnitt auf eine genaue Diskussion der Schwingungsmoden dieses Clusters verzichtet werden.

Die Herkunft der zusätzlichen Signale im Photoelektronenspektrum des Toluol-Xenon-Dimers ist unklar. Eine Analyse der Elektronenenergie und der Signalintensitäten zeigt, daß die zusätzlichen Signale einem Toluol-Kation zugeordnet werden können. Die Anregungsenergie war bei der Untersuchung der Cluster jedoch zwischen  $60 \text{ cm}^{-1}$  bis  $70 \text{ cm}^{-1}$  geringer als die Anregungsenergie für den  $S_1$ -Zustandes des Toluols. Eine direkte Ionisierung des Toluols ist also nicht möglich. Als Quellen für die „Toluol-Elektronen“ wären neben dem Monomer, das durch die zu niedrige Anregungsenergie ausscheidet, das Toluol-Dimer und ein thermisch angeregtes Toluol-Monomer denkbar. Das Toluol-Dimer konnte als Ursache der zusätzlichen Signale durch die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Massen- und Photoelektronenspektren des Toluol-Argon-Dimeren ausgeschlossen werden. Das Dimer wird erst bei größeren Staudrücken gebildet und erzeugt nach der Ionisierung im Photoelektronenspektrum ein zusätzliches Signal bei etwa 0.49 eV, welches in den Spektren der Abbildung 11.3 auch sehr schwach zu erkennen ist. Eine Herkunft der zusätzlichen Signale aus thermisch angeregtem Toluol erscheint in dieser Intensität aufgrund der Expansionsbedingungen (siehe Bildunterschrift der Abbildung 11.1) unwahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden. Für diese Herkunft der zusätzlichen Signale könnte auch die Verbreiterung der Signale im Spektrum sprechen. Andererseits ist bekannt, daß die Lebensdauer von Xenon-Aromaten-Clustern etwa zehn mal kleiner ist, als die der vergleichbaren Argoncluster [36], so daß die größere Signalbreite auch andere Ursachen haben kann.

Berücksichtigt man, daß im Fall der Toluol-Argon- und Toluol-Krypton-Dimere keine zusätzlichen Signale auftreten, so ist die Ursache der nichtresonanten Banden im Photoelektronenspektrum des Toluol-Xenon-Dimeren in der Wechselwirkung mit dem Xenon-Atom zu suchen. Xenon nimmt aufgrund seiner Größe und seines niedrigen Ionisierungspotentials eine Sonderstellung bei der Edelgasen ein. So wirkt sich beispielsweise der „external heavy atom effect“ des Xenons auf die Rate des Singulett-Triplett-Überganges in dem Aromaten aus [36]. Aus Untersuchungen von gemischten



**Abbildung 11.3:** R2PI-Photoelektronenspektren des Toluol-Xenon-Dimeren und anderer Spezies.

Das Spektrum **A** zeigt das Photoelektronenspektrum an der Resonanz des Toluol-Xenon-Dimeren. Die Bereiche des Spektrums, die sicher zum Cluster gehören sind durch die „gefüllten Flächen“ hervorgehoben. Das Spektrum **B** stellt das Photoelektronenspektrum bei einer Verschiebung der Anregungsenergie um  $3 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Toluol-Xenon-Dimeren dar, Spektrum **C** wurde bei einer um  $-7 \text{ cm}^{-1}$  verschobenen Anregungsenergie aufgenommen. Spektrum **D** ist die Differenz aus Spektrum **A** und der Summe der Spektren **B** und **C**.

Xenon-Aromaten-Filmen ist bekannt, daß Xenon-Zustände mit denen der Aromaten wechselwirken können und die Photoelektronenspektren dieser Filme sich von denen anderer Edelgas-Aromaten-Filme unterscheiden [126]. Zur Beurteilung der Frage, ob verwandte Effekte die zusätzlichen Signale im Photoelektronenspektrum des Toluol-Xenon-Dimeren verursachen, reicht das vorhandene Datenmaterial jedoch bei weitem nicht aus.

## 11.2 Untersuchung der Anisol-Argon-Cluster

### 11.2.1 Einfluß der Aggregation auf den $S_1$ -Zustand

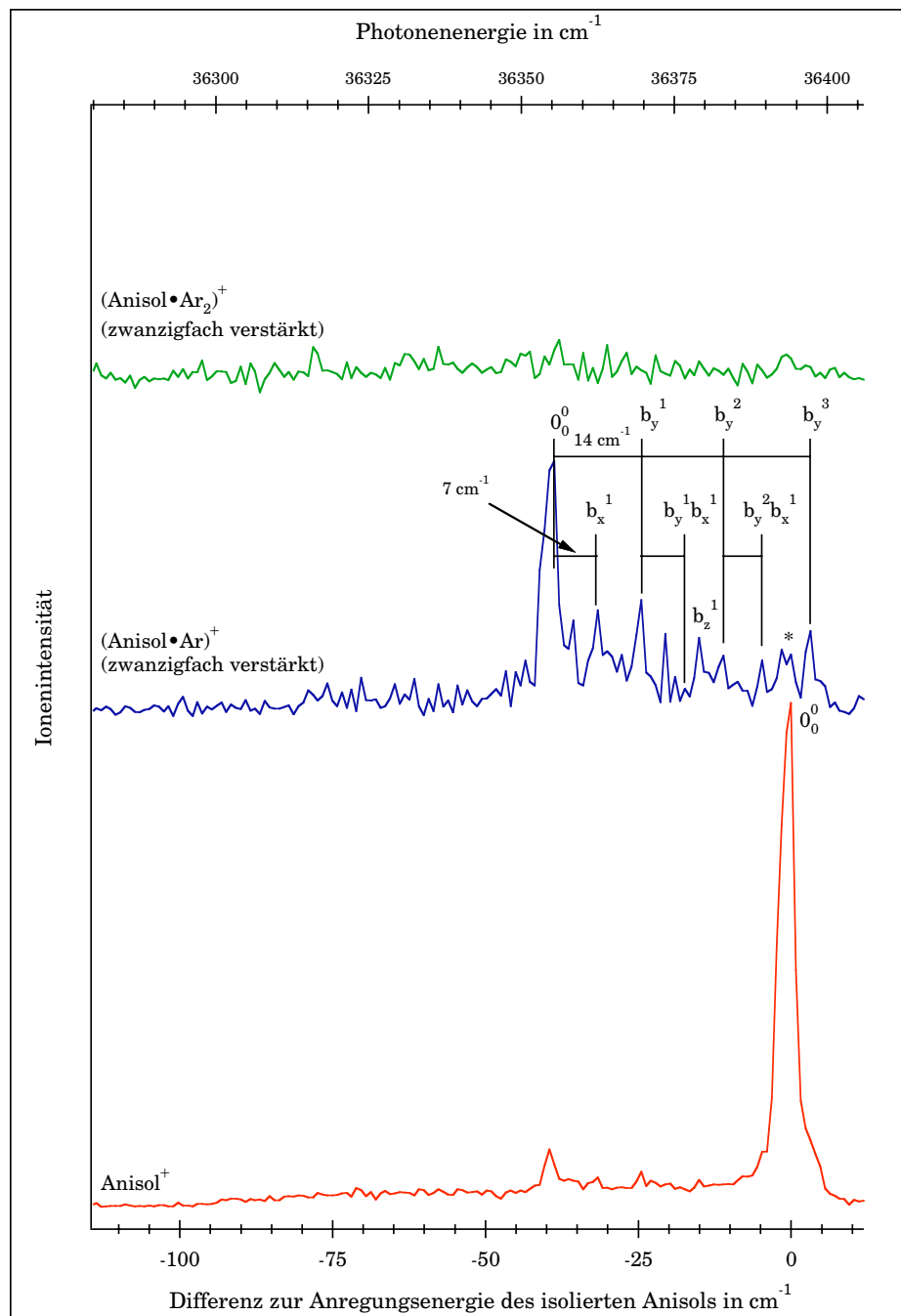
Die Abbildung 11.4 zeigt die 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Argon (1:1) und (1:2)-Cluster<sup>5</sup>. Die Expansionsbedingungen wurden so gewählt, daß möglichst keine größeren Cluster gebildet werden; im Spektrum tritt daher fast keine Ionenintensität für den (1:2)-Cluster auf. Das intensivste Signal im Spektrum des Anisol-Argon-Dimeren bei  $36355\text{ cm}^{-1}$  wurde dem schwingungslosen Übergang in den  $S_1$ -Zustand des Clusters zugeordnet. Dieser Wert entspricht einer Verschiebung der Energie des Übergangs von  $-39\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem isolierten Anisol.

Im Abstand von  $7\text{ cm}^{-1}$  und  $14\text{ cm}^{-1}$  vom Grundzustand des Dimeren sind zwei weitere intensive Signale zu beobachten. Für eine Anzahl von Clustern aus anderen aromatischen Molekülen und Argon wurde berichtet, daß die intermolekulare Deformationsschwingungen im Bereich von  $9\text{ cm}^{-1}$  bis  $16\text{ cm}^{-1}$  liegen [84, 127, 128]. Daher wurde das Signal der Schwingung mit einer Frequenz von  $7\text{ cm}^{-1}$  der intermolekulare Deformationsschwingung  $b_x$  entlang der Verbindungsachse zwischen dem Ring und dem Sauerstoffatom zugeordnet. Aufgrund der Intensität der Schwingung mit  $14\text{ cm}^{-1}$  wird diese nicht einem Oberton der  $b_x$ -Schwingung zugeordnet, sondern der Deformationsschwingung  $b_y$  orthogonal zur  $b_x$ -Schwingung. Dies erscheint durch den Vergleich mit den intermolekulare Deformationsschwingung des Thioanisol-Argon-Dimeren sinnvoll, für das sehr ähnliche Werte berichtet wurden [84]. Wie in der Abbildung 11.4 gezeigt wird, ist eine kurze Progression der  $b_y$ -Schwingung im REMPI-Spektrum zu finden.

Das Signal mit einer Differenz von  $24\text{ cm}^{-1}$  wurde der  $\sigma_z$ -Schwingung zugeordnet. Diese Zuordnung beruht auf einer Arbeit von C. Janes, die für einige Anisol-Cluster zeigen konnte, daß die größte intermolekulare Schwingung in diesen Clustern jeweils proportional zu  $\sqrt{1/\mu}$  ist [107]. Die reduzierte Masse  $\{\mu\}$  beträgt für das Anisol-Argon-Dimer  $29.2$ , der Proportionalitätsfaktor ist nach [107] etwa  $122.2\text{ cm}^{-1}$ . Damit ergibt sich für die intermolekulare Valenzschwingung ein Wert von etwa  $23\text{ cm}^{-1}$ , was mit den Meßergeb-

---

<sup>5</sup>In den folgenden Kapiteln werden die 1:1-Cluster wie beispielsweise Anisol-Argon als *Dimere* bezeichnet. Die 1:2-Cluster wie Anisol-(Argon)<sub>2</sub> werden als *Trimere* benannt. Anisol-(Argon)<sub>2</sub> ist dabei eine Summenformel und sagt nichts über die Anordnung im Cluster aus!



**Abbildung 11.4:** 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Argon-Cluster.

Die mit „\*“ gekennzeichnete Bande wird durch Anisol verursacht. Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.05 % Anisol, 15 % Argon und Helium mit 0.4 bar Staudruck durch eine  $50 \mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 200 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von  $0.006 \text{ nm}$ .

nissen gut übereinstimmt. Eine Zusammenfassung der Schwingungen und die Zuordnung der Signale des REMPI-Spektrums zeigt die Tabelle 11.3.

**Tabelle 11.3:** Die Energien der  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergänge des Anisols und des Anisol-Argon-Dimeren und die intermolekularen Schwingungsmoden des Clusters.

	$S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$	intermolekulare Schwingungen in $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
Anisol	36394			
Anisol:Ar (1:1)	36355	-39 <sup>a</sup>	7	$b_x^1$
			14	$b_y^1$
			21	$b_y^1 b_x^1$
			24	$\sigma_z^1$
			28	$b_y^2$
			34	$b_y^2 b_x^1$
			42	$b_y^3$

<sup>a</sup> Kimura et al. [80] bestimmten einen Wert von  $-36 \text{ cm}^{-1}$ .

Das REMPI-Spektrum des Anisols zeigt ebenfalls Banden an den Positionen der Signale des Anisol-Argon-Dimeren. Diese entstehen durch die intermolekulare Dissoziation der ionischen Aggregate. Die Überschußenergie in den Aggregaten beträgt  $6460 \text{ cm}^{-1}$  (siehe unten). Die Bindungsenergie in den neutralen Aggregaten kann mit etwa  $400 \text{ cm}^{-1}$  [118] abgeschätzt werden. Für die ionischen Aggregate sind noch tiefere Potentialminima infolge der Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung zu erwarten, aber auch diese werden durch die Überschußenergie im Ion sicher überschritten. Aus diesem Grund zerfällt das Anisol-Argon-Dimer bei der Ionisierung teilweise und man kann bei den Resonanzen des Dimeren auch Anisol-Ionen detektieren.

### 11.2.2 Einfluß der Aggregation auf den $D_0$ -Zustand

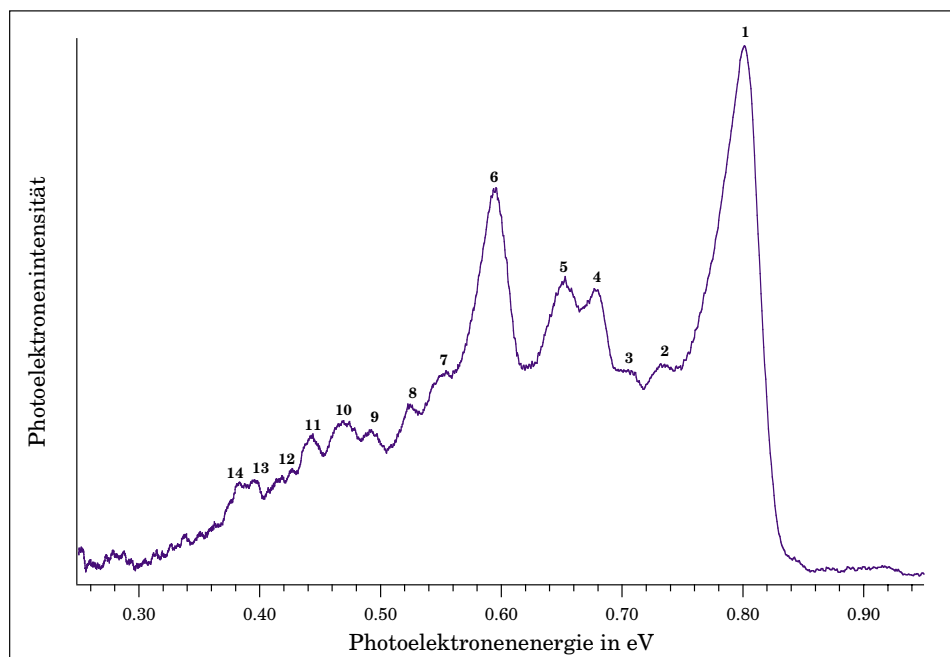
Die Abbildung 11.5 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Argon-Dimeren nach Ionisierung des schwingungslosen  $S_1$ -Zustandes bei  $36355 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ionisierungsenergie des Clusters wurde wie bei den Toluol-Edelgascluster bestimmt und ist zusammen mit der Verschiebung gegenüber dem Monomer in Tabelle 11.4 aufgeführt.

**Tabelle 11.4:** Die Ionisierungspotentiale und die Verschiebung der Energien des Anisol-Argon-Dimeren gegenüber Anisol

	$\Delta S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$	IP in eV	$\Delta$ IP in $\text{cm}^{-1}$
Anisol	-	8.232 <sup>‡</sup>	-
Anisol:Ar	-39	8.214 $\pm$ 0.005	-150 <sup>a</sup>

<sup>‡</sup> Kalibrierungswert

<sup>a</sup> Kimura et al. [80] fanden einen Wert von  $-196 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 11.5:** R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Argon-Dimeren.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.05 % Anisol, 15 % Argon und Helium mit 0.4 bar Staudruck durch eine 50  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 20000 Laserpulse und anschließender Basislinienkorrektur. 1C-R2P-Ionisierung bei 36355  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Signalintensität im MPI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Argon-Dimeren ist etwa 15 mal geringer als die des reinen Anisols. Die intensivsten Signale des Monomers sind auch im Spektrum des Dimeren zu beobachten. Die Auflösung des Clusterspektrums ist etwas geringer. Auf den niederenergetischen Signalen im Photoelektronenspektrum, deren Auflösung besser ist, da die absolute Auflösung von der Elektronenenergie abhängt (siehe Abschnitt 8.2.2), ist eine Feinstruktur erkennbar. Der Signalabstand bei der Feinstruktur liegt im Bereich von 25  $\text{cm}^{-1}$  und entsteht vermutlich durch die Aufspaltung der intramolekularen Moden des Anisols durch die intermolekulare Valenzschwingung des Clusters, die in diesem Bereich liegt (siehe oben). Eine genaue Zuordnung ist aufgrund der geringen Auflösung des Photoelektronenspektrums nicht möglich. Die Tabelle 11.5 zeigt die intramolekularen Schwingungen des Anisols im Anisol-Argon-Cluster. Die Schwingungen sind alle zu kleineren Energien verschoben. Die Verschiebung liegt im Bereich von etwa 15  $\text{cm}^{-1}$ . Nur einige C-H-Valenzschwingungen sind etwas stärker verschoben. Die Verschiebung der Schwingungen im Cluster ist sehr viel kleiner als die der Schwingungen im Toluol-Argon-Cluster.

Die Veränderung der Schwingungsenergien und der Übergangsenergie im Vergleich zu den Toluol-Edelgasclustern werden im nächsten Abschnitt besprochen.

**Tabelle 11.5:** Zuordnung der Schwingungen des Anisolkations und des Anisol-Argon-Dimerkations

Signal †	Zuordnung	Anisol <sup>+</sup> in cm <sup>-1</sup>	(Anisol:Ar) <sup>+</sup> Meßwert in cm <sup>-1</sup>	Differenz in cm <sup>-1</sup>
1	0 <sup>+</sup> 0			
2	6a <sup>+</sup>	543	532	-11
3	12 <sup>+</sup>	788	772	-16
4	1 <sup>+</sup> od. (O-CH <sub>3</sub> )-ν <sup>+</sup>	1000	990	-10
5	7a <sup>+</sup> od. 9a <sup>+</sup>	1219	1213	-6
6	8a <sup>+</sup>	1674	1666	-8
7	1 <sup>2+</sup>	2021	2009	-12
8	7a <sup>2+</sup>	2242	2215	-27
9		2487	2469	-18
10	(CH <sub>3</sub> )-ν <sub>s</sub> <sup>+</sup>	2696	2678	-18
11	(CH <sub>3</sub> )-ν <sub>as</sub> <sup>+</sup>	2923	2872	-51
12	20a <sup>+</sup> od. 20b <sup>+</sup>	3069	3038	-31
13		3272	3221	-51
14	8a <sup>+</sup> 2	3352	3339	-13

† Entspricht der Signalnummerierung im Spektrum der Abbildung 10.5.

### 11.3 Vergleich der Aromaten-Edelgascluster

Die Verschiebungen der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges und der Ionisierungspotentiale der Aromaten-Edelgascluster gegenüber den isolierten Chromophoren werden in der Abbildung 11.6 mit den Polarisierbarkeiten der Edelgase korreliert. Der Graph zeigt, daß die Absenkung der Energie des Überganges linear von der Polarisierbarkeit der Edelgase abhängt. Dies ist steht in Übereinstimmung mit Untersuchung an anderen Aromaten-Edelgas-Clustern von Jortner und anderen [36, 129]. Die Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$  0<sub>0</sub><sup>0</sup>-Überganges des Aggregates gegenüber dem isolierten Chromophor, entsteht durch die unterschiedlich starken Wechselwirkungen in den beiden beteiligten Zuständen. Die Verschiebung zeigt die relative Stabilisierung der Aggregate im  $S_1$ -Zustand. Es ist bekannt, daß bei den Aromaten-Edelgas-Clustern die zur intermolekularen Bindung führende Wechselwirkung überwiegend dispersiven Charakter (siehe auch Abschnitt 3.1) hat [35, 130]. Die Dispersionswechselwirkung ist linear proportional zur Polarisierbarkeit des Edelgases. Die Polarsierbarkeit ist daher die Größe, die die Bindungsstärke und damit die Absenkung der Zustände

wesentlich beeinflusst. Für die substituierte Aromaten gilt weiterhin die Gleichung<sup>6</sup>:

$$\Delta_S = \Delta_{ind} + \Delta_{dis} \quad (11.3)$$

$\Delta_{ind}$  beschreibt den Anteil der Dipol-induzierten Dipol-Wechselwirkung (DIDI)<sup>7</sup>,  $\Delta_{dis}$  den Anteil der Dispersionswechselwirkung. Toluol besitzt nur ein Dipolmoment von 0.36 D und damit ist der DIDI-Anteil  $\Delta_{ind}$  an der gesamten Wechselwirkungsenergie entsprechend klein<sup>8</sup>. Eine lineare Abhängigkeit des spektralen Shifts von der Polarisierbarkeit der Edelgase ist damit gut verständlich.

Die Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges des Anisol-Argon-Dimeren gegenüber dem reinen Anisol ist sehr viel größer, als die Verschiebung dieses Überganges im entsprechenden Toluol-Edelgas-Aggregat (siehe Abbildung 11.6). Anisol hat mit 1.28 D ein größeres Dipolmoment als Toluol mit 0.38 D [131]. Nach Gleichung 11.3 ergibt sich die Zunahme der Verschiebung des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges aus der Zunahme des Anteils der DIDI durch das größere Dipolmoment des Anisols, da die Stärke dieser Wechselwirkung durch das Dipolmoment des Aromaten bestimmt wird. Die Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges kann beim Vergleich von unterschiedlichen Aromatenclustern mit einem Edelgas als Maß für das Dipolmoment des Aromaten betrachtet werden.

Im  $S_1$ -Zustand sind die Aromaten-Edelgascluster insgesamt stabiler als im Grundzustand (man beobachtet eine Verschiebung des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges zu kleineren Energien), da die Dipolmomente der hier betrachteten Aromaten im  $S_1$ -Zustand zunehmen [131].

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß die Ionisierungspotentiale der Aromaten-Edelgas-Cluster geringer sind, als die Ionisierungspotentiale der isolierten Aromaten (siehe auch Tabelle 11.6). Die Verschiebung der Ionisierungsenergie der Cluster gegenüber dem isolierten Aromaten ist ein Maß für die intermolekulare Wechselwirkung. Die Verschiebung für das Toluol-Argon-Dimer beträgt beispielsweise  $-161 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem isolierten Toluol. Die Differenz zwischen den Verschiebungen der Ionisierungspotentiale und der Energien der angeregten Zustände ( $S_1$ ) beschreibt den

<sup>6</sup>Genauer betrachtet wird der spektrale Shift  $\Delta_S$  allerdings durch die Addition von drei Termen beschrieben [35]:

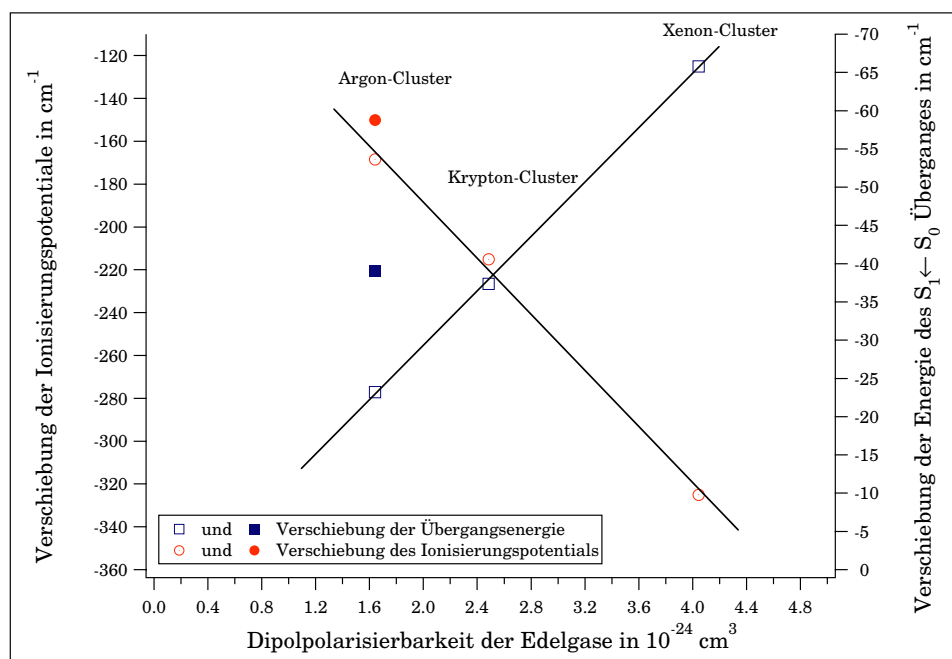
$$\Delta_S = \Delta_{S,\alpha} + \Delta_{S,t} + \Delta_{S,d} \quad (11.2)$$

Der Term  $\Delta_{S,\alpha}$  ist von der Polarisierbarkeit des Edelgases und des Aromaten im Grund- und im angeregten Zustand abhängig, der Term  $\Delta_{S,t}$  wird durch die Polarisierbarkeit und das Übergangsmoment des Edelgases und der Term  $\Delta_{S,d}$  durch die Wechselwirkung zwischen einem möglichen Dipol des Aromaten und einem durch diesen induzierten Dipol des Edelgases bestimmt (DIDI).

<sup>7</sup>DIDI ist die Abkürzung für **d**ipole **i**nduced **d**ipole **i**nteraction

<sup>8</sup>Der Anteil  $\Delta_{ind}$  an der gesamten Verschiebung beträgt beispielsweise für den Toluol-Argon-Cluster nur ein Prozent [35].





**Abbildung 11.6:** Korrelation zwischen der Dipol-Polarisierbarkeit der Edelgase und der Verschiebung der Energien des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges und der Ionisierungsenergien der Aromaten-Edelgascluster. Die „gefüllten“ Symbole bezeichnen die Anisol-Edelgascluster, die „leeren“ Symbole die Toluol-Edelgascluster.

Die Daten für die Edelgaspolarisierbarkeiten wurde aus [117] entnommen.

Unterschied zwischen den Bindungsenergien im  $S_1$ -Zustand und im Ion. Im Vergleich zum  $S_1$ -Zustand ist also beispielsweise das Argonatom im Toluol-Argon-Dimerkation etwa sieben mal fester gebunden. Die Aggregatbildung führt zu einer Verringerung der Bindungsenergien der  $\pi$ -Elektronen im Toluol durch den Einfluß der Edelgase. Die Gleichung 11.3 beschreibt auch in diesem Fall die Verschiebung gegenüber dem reinen Aromaten. Der Anteil  $\Delta_{ind}$  nimmt gegenüber der Verschiebung im  $S_1$ -Zustand jedoch deutlich zu, da im Ion die Monopol-induzierte Dipol-Wechselwirkung dominiert. Diese Wechselwirkung ist, wie in Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, größer als die im  $S_1$ -Zustand dominierende Dispersionswechselwirkung, was durch eine entsprechend stärkere Veränderung des Ionisationspotentials ausgedrückt wird. Die Abbildung 11.6 zeigt, daß der lineare Zusammenhang zwischen der Verschiebung des Ionisationspotentials und der Edelgaspolarisierbarkeit auch hier wieder auf die lineare Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von der Polarisierbarkeit der Edelgase zurückzuführen ist. Die folgenden Proportion beschreibt klassisch die Wechselwirkungsenergie zwischen einer La-

dung  $e_0$  (dem ionisierten Toluol im Cluster) und dem induzierten Dipol (im Edelgasatom im Cluster):

$$E_{pot,ind} \propto \frac{\alpha_{RG} e_0^2}{2 R^4} \quad (11.4)$$

$\alpha_{RG}$  ist die Polarisierbarkeit (des Edelgases),  $e_0$  die Elementarladung und  $R$  der Abstand zwischen Atom und Molekülkation. Man erkennt, daß auch bei dieser Wechselwirkung die Polarisierbarkeit der Edelgase die Wechselwirkungsenergie beeinflusst. Der Graph in der Abbildung 11.6 zeigt, daß die Verschiebung der Ionisierungspotentiale nicht genau auf der Geraden liegen. Diese Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Sie ließe sich aber auch dann verstehen, wenn dieses Verhalten keinen meßtechnischen Hintergrund haben sollte: Die Wechselwirkung im Ion wird genauer durch das Verhältnis aus Polarisierbarkeit und Abstand der Pole bestimmt. Über die Abstände im Cluster ist wenig bekannt<sup>9</sup>, man kann aber annehmen, daß die relativen Abstände auch durch die Größe der Edelgasatome bestimmt werden. Bildet man daher das Verhältnis aus Polarisierbarkeit und Atomradius (entnommen aus [132]), so ergeben sich für Argon und Krypton jeweils ein Verhältnis von etwa 0.8, während man für Xenon ein Verhältnis von 1.8 berechnen kann. Für die Xenon-Cluster ist also eine relativ größere Absenkung der Ionisierungsenergie zu erwarten.

**Tabelle 11.6:** Vergleich der Eigenschaften von Toluol und Anisol mit denen ihren Argon-Clustern

	Dipolmoment in D <sup>a</sup>	IP in eV <sup>b</sup>	$\Delta\pi$ in eV <sup>c</sup>	$\Delta_{Dimer}$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta IP_{Dimer}$ in $\text{cm}^{-1}$
Toluol	0.36	8.832	0.52	-24	-161
Anisol	1.28	8.323	0.83	-39	-150

<sup>a</sup> [117]

<sup>b</sup> [80, 89]

<sup>c</sup> [90, 116]

Die Verschiebung der Ionisierungsenergie ist für das Anisol-Argon-Dimer kleiner als für das Toluol-Argon-Dimer. Das bedeutet, daß der ionische Zustand des Anisols-Argon-Dimeren gegenüber dem Toluol-Argon-Dimerkation destabilisiert ist. Die Destabilisierung des ionischen Zustandes des Anisol-Argon-Dimeren ergibt sich durch den stärkeren Ladungstransfer des Substituenten. Durch ihn wird die Monopol-induzierte Dipol-Wechselwirkung im Ion verringert, da die positive Ladung nach der Ionisation teilweise durch den Ladungstransfer des Substituenten ausgeglichen wird. Der stärkere Ladungstransfer im Anisol-Argon-Cluster wird unter anderem durch den zusätzlichen positiven mesomeren Effekt des Methoxysubstituenten verursacht. Ähnliches kann auch in anderen Aromaten-Edelgasclustern

<sup>9</sup>Für den Argon-Toluol-Abstand berechnen Mons und Le Calvé 3.48 Å [118]

beobachtet werden. Beispielsweise beträgt beim Anilin-Argon-Dimer die Verschiebung des Ionisierungspotentials gegenüber dem reinen Aromaten nur  $-111 \text{ cm}^{-1}$  [122]. Entsprechend der Gleichung 11.3 wird das Anilin-Argon-Dimerkation gegenüber dem Toluol-Argon-Dimerkation durch den größeren Ladungstransfer des Substituenten (der Summand  $\Delta_{ind}$  ist größer) destabilisiert, was sich in der geringeren Verschiebung des Ionisierungspotentials ausdrückt.

Für das Ionisierungspotentials des Anisol-Argon-Dimeren ergibt sich eine Diskrepanz zwischen dem Literaturwert von Kimura et al. und dem mit dieser Apparatur bestimmten Wert (vergleiche Tabelle 11.4). In dieser Arbeit wurde als Differenz zum Ionisierungspotential des isolierten Anisols  $-150 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, Kimura et al. maßen  $-196 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert erscheint zu groß zu sein. Er übersteigt noch die Verschiebung bei dem Benzol-Argon-Dimeren ( $-172 \text{ cm}^{-1}$  [133]), obgleich im Benzol kein destabilisierender Substituenteneinfluß vorhanden ist. Kimura et al. [84] selbst bestimmten für den vergleichbaren Thioanisol-Argon-Cluster mit  $-117 \text{ cm}^{-1}$  ein Wert, der kleiner ist, als der hier bestimmte Wert für den Anisol-Argon-Cluster. Dieser Wert entspricht der hier vorgestellten Modellverstellung, da die Thiomethoxygruppe einen stärkeren Ladungstransfer als die Methoxygruppe verursacht. Auch im Vergleich mit anderen Aromaten, wie Anilin, die im Vergleich zum Anisol ein ähnliches Dipolmoment haben (Anilin hat ein Dipolmoment von 1.53 D), erscheint der in dieser Arbeit bestimmte Wert für die Ionisierungsenergie des Anisol-Argon-Cluster wahrscheinlicher als der Wert von Kimura et al.

Der Vergleich der intramolekularen Schwingungsfrequenzen in den verschiedenen Aromaten-Edelgas-Dimeren zeigt die unterschiedliche Beeinflussung der elektronischen Struktur durch das assoziierte Edelgas. Vergleicht man Aromaten-Edelgas-Cluster mit verschiedenen Aromatenkomponenten und dem gleichen Edelgas, so zeigt die Untersuchung der Schwingungsfrequenzen der Edelgasclusterkationen detailliert die Unterschiede zwischen den Aromaten auf, da das Edelgas wie ein Sonde für die elektronische Struktur des Aromaten wirkt. Die Betrachtung der intramolekularen Schwingungen ergibt Informationen über die Clusterstruktur, die die unterschiedlichen „elektronischen Verhältnisse“ widerspiegelt. Im Toluol-Cluster sind die intramolekularen Schwingungen viel stärker als im Anisol-Cluster gegenüber dem isolierten Chromophor verschoben. Daneben gibt es keine einheitliche Richtung für die Verschiebung. Das ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Wechselwirkung des Edelgases mit dem  $\pi$ -System des Aromaten im Toluol-Cluster. Diese Beobachtung wird auch durch die berechneten Strukturen dieser Aggregate gestützt. Man kann durch Franck-Condon-Simulationen zeigen [80, 120], daß im ionischen Anisol-Cluster das Argon stärker zum Substituenten hin verschoben ist als im Toluol-Argon-Cluster. Die elektronische Wechselwirkung des Argonatoms ist im Anisol-Cluster nicht nur auf

das Aromaten- $\pi$ -System beschränkt und die intramolekularen Schwingungen des Aromaten werden daher weniger stark beeinflusst.

## Kapitel 12

# Untersuchung der Anisol-Ammoniak-Cluster

Nachdem im vorhergehenden Kapitel am Beispiel der Aromaten-Edelgascluster der Einfluß der schwache Störung durch ein Atom auf die elektronisch angeregten und ionischen Zustände der Aromaten und deren Schwingungsstruktur gezeigt wurde, soll in diesem und den folgenden Kapiteln der Einfluß von Molekülen auf Aromaten bei der Clusterbildung untersucht werden. Im Vergleich zu den Atom-Molekül-Clustern treten bei der Clusterbildung mit Molekülen zusätzliche intermolekulare Wechselwirkungen auf. Die intermolekularen Wechselwirkungen hängt dabei von der Art des (Solvens)Moleküls ab. In den folgenden Kapiteln werden die Molekülcluster mit starker und schwacher intermolekularer Wechselwirkung getrennt diskutiert. In diesem Kapitel werden die Anisol-Ammoniak-Cluster untersucht. Ammoniak ist im vorliegenden System ein Protonendonator. Es sind daher intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen zu erwarten.

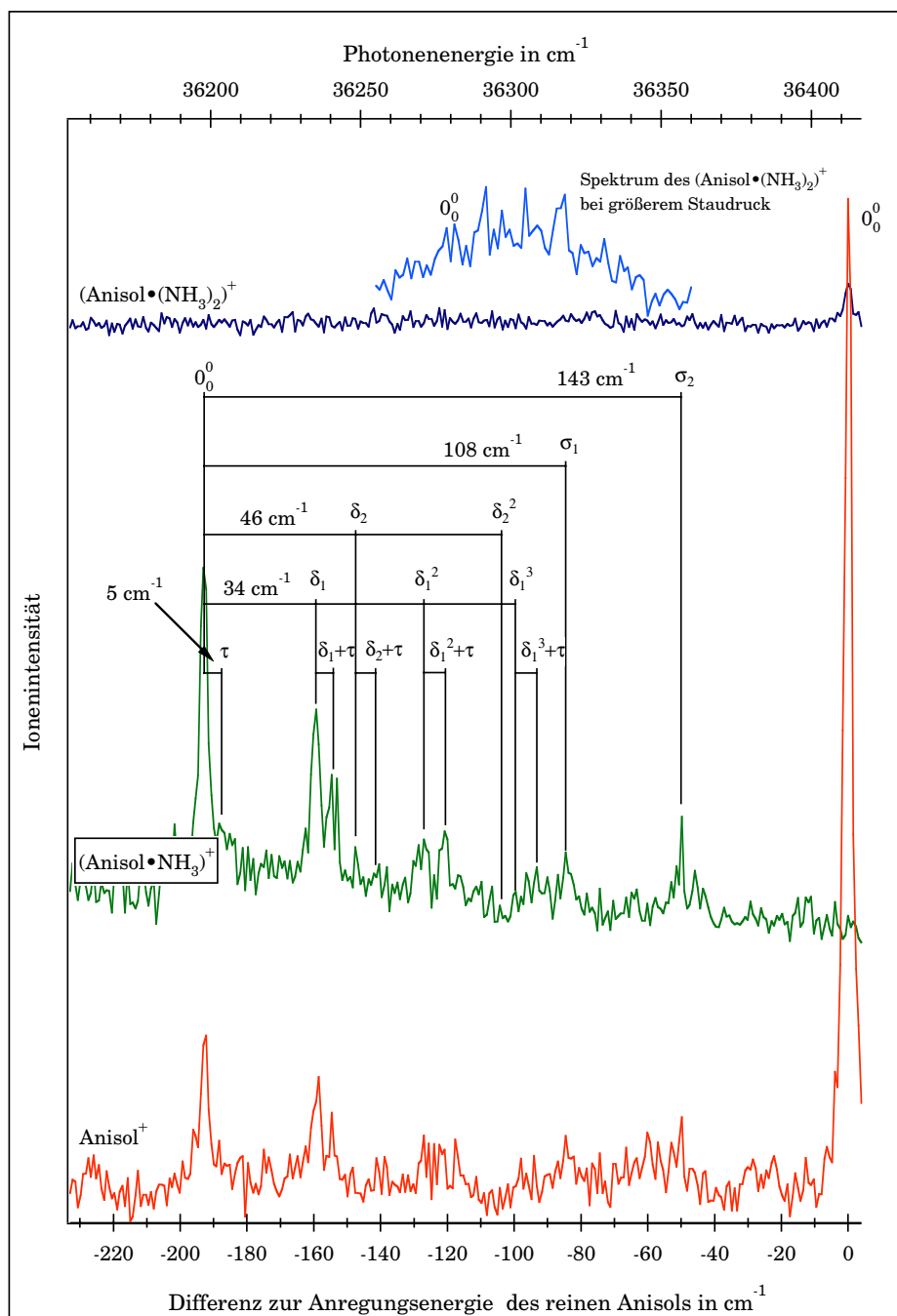
### 12.1 Untersuchung des $S_1$ -Zustandes

Im Anisol-Ammoniak-Cluster (1:1) erwartet man eine Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Ammoniak (Donator) und einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms im Anisol. Die beiden freien Elektronenpaare unterscheiden sich durch ihre räumliche Anordnung. Ein Elektronenpaar ist parallel zu den  $sp^2$ -Kohlenstofforbitalen des Ringes angeordnet und ist am  $\pi$ -Elektronensystem beteiligt. Aufgrund der Koppelung an das  $\pi$ -Elektronensystem nimmt die Akzeptorstärke dieses Elektronenpaares durch die Delokalisierung der Elektronen ab. Das andere freie Elektronenpaar ist senkrecht dazu orientiert und vom  $\pi$ -Elektronensystem entkoppelt. Die Akzeptorstärke des Anisolmoleküls hängt somit von der Struktur des Aggregates ab. Gleichzeitig wird durch die Delokalisierung der Elektronen, wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt wurde, das Verhalten des Aromaten bein-

flußt, so daß der Einfluß der Wasserstoff-Brückenbindung in diesem Experiment durch die Anregung und Ionisierung des Chromophors untersucht werden kann.

Die Abbildung 12.1 zeigt die 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Ammoniak (1:1)- und (1:2)-Cluster (Dimere und Trimere). Die Expansionsbedingungen wurden für die Messung der abgebildeten Spektren so gewählt, daß im Strahl bevorzugt Dimere gebildet werden. Das intensivste Signal im Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren bei  $36201\text{ cm}^{-1}$  wurde dem schwingungslosen Übergang in den elektronisch angeregten Zustand des Dimeren zugeordnet. Dieser Wert entspricht einer Verschiebung der Anregungsenergie von  $-193\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem Anisolmonomer. Für das Anisol-Ammoniak-Trimer (1:2) findet man ebenfalls resonante Übergänge, wenn größere Staudrücke bei der Messung verwendet werden, wodurch die Bildung größerer Cluster ermöglicht wird (siehe Einschub in der Abbildung 12.1). In der Tabelle 12.1 werden die Energien der  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergänge des Anisols und der Anisol-Ammoniak-Cluster miteinander verglichen.

Im abgebildeten Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren sind neben dem Signal des schwingungslosen Übergangs bei  $36201\text{ cm}^{-1}$  weitere intensive Signalgruppen zu finden. Diese Signale werden zwei Progressionen zugeordnet. Wie die Abbildung 12.1 zeigt, hat eine Progression einen Signalabstand von  $34\text{ cm}^{-1}$  und eine zweite einen Abstand von  $46\text{ cm}^{-1}$ . Jedes Signal dieser Progressionen ist zusätzlich durch eine Schwingung mit einer Energie von etwa fünf Wellenzahlen aufgespalten. Zwei weitere Signale, die  $108\text{ cm}^{-1}$  und  $143\text{ cm}^{-1}$  gegen den  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergang des Dimeren verschoben sind, konnten nicht ohne weiteres dem Dimeren zugeordnet werden, da hier keine Progressionen zu erkennen sind. Um *diese* Signale zuzuordnen, wurde eine ab initio Berechnung (MP2/6-31G\*) durchgeführt [134]. Die Abbildung 12.2 zeigt die Struktur des berechneten Anisol-Ammoniak-Dimeren. Das Ammoniakmolekül ist im Cluster nach den Ergebnissen der Berechnung so angeordnet, daß sich zwischen dem Sauerstoffatom des Anisols und einem Wasserstoffatom des Ammoniaks eine Wasserstoffbrücke bilden kann. Der NOH-Winkel beträgt  $165.2^\circ$ , der O-H-Abstand  $2.477\text{ \AA}$ . Dies sind typische Werte einer Wasserstoff-Brückenbindungen. Die Position des zweiten Wasserstoffatoms des Ammoniakmoleküls über dem Kohlenstoffring läßt zusätzlich eine  $\sigma$ - $\pi$ -Wasserstoff-Brückenbindung mit dem Aromaten vermuten. Ihre Bindungsenergie ist etwa halb so groß, wie die einer „normalen“ Wasserstoffbrücke des Ammoniakmoleküls mit beispielsweise Amininen [135]. Nach der berechneten Struktur wird eine der beiden Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem Ammoniakmolekül und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms gebildet, welches parallel zu den  $sp^2$ -Orbitalen des Aromaten liegt. Die Bindungsenergie dieser Wasserstoffbindung ist durch die Konjugation mit dem  $\pi$ -System geringer als bei der Wasserstoff-Brückenbindung, die mit dem dazu senkrecht stehenden freien Elektronenpaar möglich wäre [136]. Das Ammoniakmolekül nimmt aber vermutlich die in der Ab-



**Abbildung 12.1:** 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Ammoniak-Cluster.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.18 % Anisol, 1.25 % Ammoniak und Helium mit 1.8 bar (2.4 bar beim zweiten Trimerenspektrum) Staudruck durch eine  $50 \mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 200 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von  $0.006 \text{ nm}$ .

**Tabelle 12.1:** Die Energien der  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergänge des Anisols und der Anisol-Ammoniak-Cluster

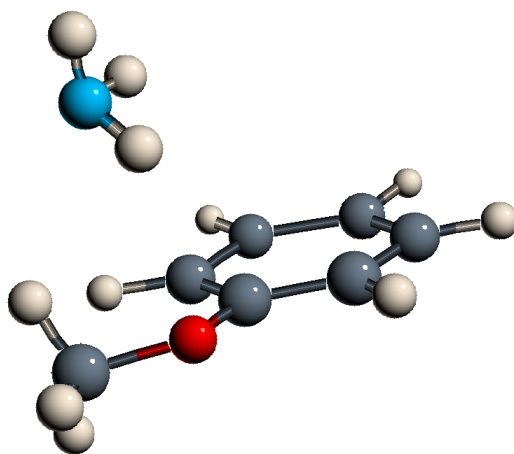
	$S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta S_1 \leftarrow S_0$ in $\text{cm}^{-1}$
Anisol	36394	
Anisol:NH <sub>3</sub> (1:1)	36201	-193
Anisol:NH <sub>3</sub> (1:2)	36278	-116

bildung 12.2 gezeigte Position ein, da so die Ausbildung der zusätzlichen schwachen Wasserstoff-Brückenbindung mit dem  $\pi$ -System des Aromaten möglich ist.

Eine Berechnung der Schwingungsenergien im Bereich des gemessenen REMPI-Spektrums ergibt sechs Schwingungen mit den Energien  $34 \text{ cm}^{-1}$ ,  $42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $107 \text{ cm}^{-1}$ ,  $117 \text{ cm}^{-1}$ ,  $144 \text{ cm}^{-1}$  und  $188 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte stimmen gut mit den gemessenen Energien überein. Die Meßwerte werden in der Tabelle 12.2 mit den berechneten Werten verglichen und zugeordnet. Die Zuordnung der Schwingungen als Deformationsschwingungen ( $\delta$ ) und Valenzschwingungen ( $\sigma$ ) erfolgt durch den Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden, die in den Abbildungen 12.3(a-d) gezeigt werden. Die ab initio Rechnung ergibt zwei Schwingungen ( $117 \text{ cm}^{-1}$  und  $188 \text{ cm}^{-1}$ ), die im Spektrum der Abbildung 12.1 nicht zu erkennen sind. Bei diesen Schwingungen des Clusters ist das Anisolmolekül praktisch nicht beteiligt, wie in den Abbildungen 12.3(e) und 12.3(f) gezeigt wird. Aus diesem Grund ist die bei diesen Schwingungen zu erwartende Veränderung des Dipolmoments klein und die Intensität im REMPI-Spektrum folglich gering. Hier ist aus den ab initio Rechnungen ersichtlich, wie mit zunehmender Schwingungsenergie die intermolekularen Moden in die energieärmsten intramolekularen Schwingungsmoden des Ammoniakmoleküls übergehen. Die Aufspaltung der intermolekularen Deformationsschwingungen durch eine weitere Schwingung mit einer Frequenz von  $5 \text{ cm}^{-1}$  bis  $6 \text{ cm}^{-1}$  entsteht vermutlich durch die Überlagerung der Deformationsschwingungen mit der Torsionsschwingung<sup>1</sup> ( $\tau$ ) der Methoxygruppe. Dabei ist die Bewegung des Ammoniakmoleküls durch die Wasserstoff-Brückenbindung an die Torsion im Aromaten gekoppelt.

<sup>1</sup>Der Literaturwert für die Torsionsschwingung  $\tau_2^2$  des Anisols beträgt im  $S_1$ -Zustand  $5.3 \text{ cm}^{-1}$  [106].





**Abbildung 12.2:** Berechnete Struktur des Anisol-Ammoniak-Dimeren nach [134].

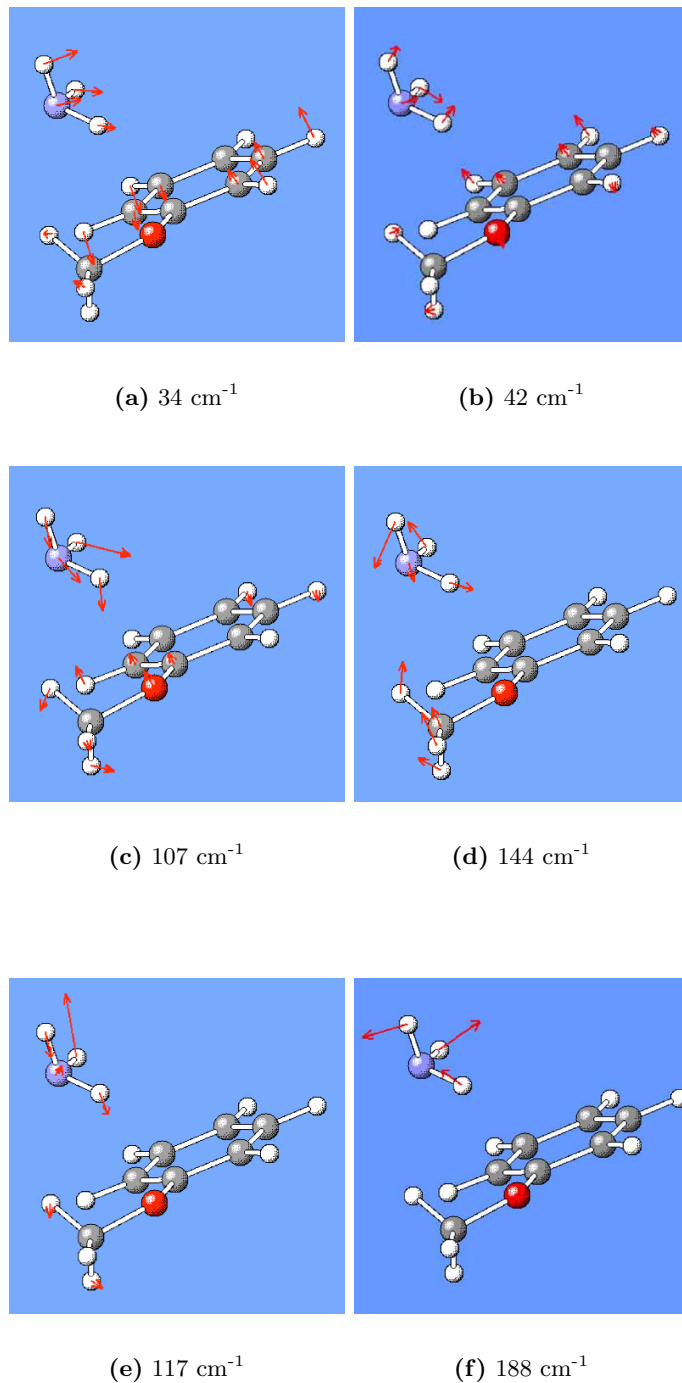
**Tabelle 12.2:** Die intermolekularen Schwingungsmoden der Anisol-Ammoniak-Cluster

Meßwert in $\text{cm}^{-1}$	Anisol:NH <sub>3</sub> (1:1)		Anisol:NH <sub>3</sub> (1:2)
	Berechnung <sup>‡</sup> in $\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	Meßwert in $\text{cm}^{-1}$
5	-	$\tau$	13
34	34	$\delta_1$	26
39	-	$\delta_1 + \tau$	40
46	42	$\delta_2$	
52	-	$\delta_2 + \tau$	
66	-	$\delta_1^2$	
72	-	$\delta_1^2 + \tau$	
89	-	$\delta_2^2$	
94	-	$\delta_1^3$	
100	-	$\delta_1^3 + \tau$	
108	107	$\sigma_1$	
143	144	$\sigma_2$	

<sup>‡</sup> [134]

## 12.2 Untersuchung des $D_0$ -Zustandes

Die Abbildung 12.4 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren nach der Ionisierung des schwingungslosen  $S_1$ -Zustandes. Die Abbildung zeigt eine breite Bande mit geringer Strukturierung. Das Photoelektronenspektrum unterscheidet sich deutlich von den Spektren des Anisolemoleküls und des Anisol-Argon-Dimeren. Im Bereich großer Elektronenenergie (kleiner Überschussenergie im Clusterkation) ist fast keine Schwingungsstruktur im Spektrum zu erkennen. Im Bereich kleiner Elek-



**Abbildung 12.3:** Darstellung der berechneten Schwingungsmoden des Anisol-Ammoniak-Dimers im Energiebereich des REMPI-Spektrums.

Die Schwingungsmoden (e) und (f) sind im REMPI-Spektrum nicht zu beobachten. Eine Erklärung ist die geringe Dipolmomentveränderung durch den kleinen Anteil des Aromaten an der Bewegung bei diesen Moden.

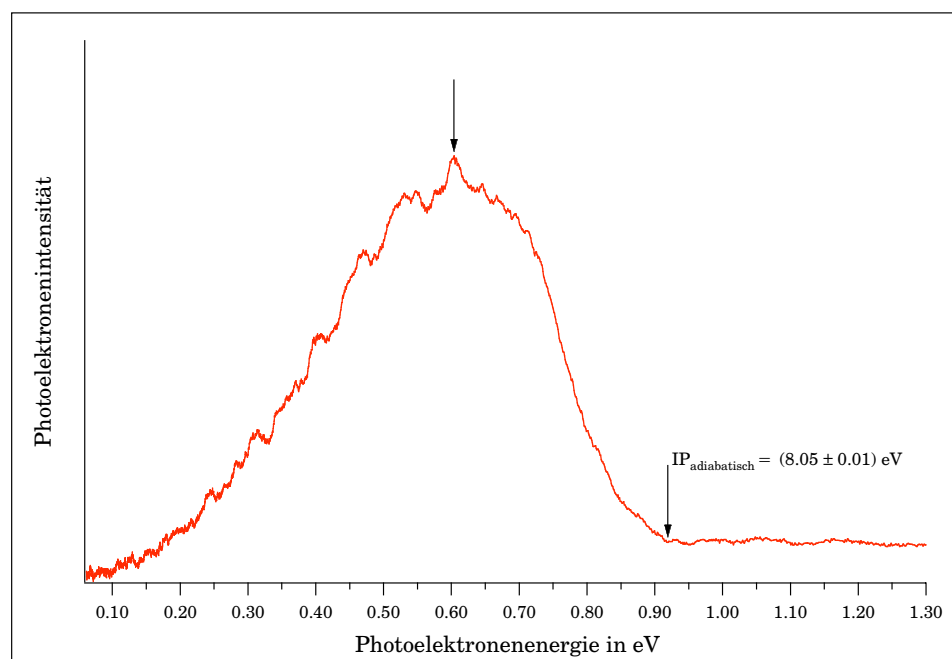
tronenenergien zeigt das Spektrum eine undeutliche Schwingungsstruktur. Eine eindeutige Zuordnung eines Signals als Schwingungsgrundzustand ist nicht möglich. Die Bestimmung des Ionisierungspotentials ist daher schwierig. Man kann aber den Einsatzpunkt der Bande als Punkt maximaler Photoelektronenenergie definieren und erhält damit einen Wert von  $IP_{\text{adiabatisch}} = (8.05 \pm 0.01) \text{ eV}^2$  für das adiabatische Ionisierungspotential. Das Bandenmaximum ist 306 meV gegen diesen Einsatzpunkt verschoben. Aufgrund der resonanten Anregung des schwingungslosen Überganges in den  $S_1$ -Zustand scheidet die IVR, die zu einer breiten Besetzung der zu ionisierenden Zustände führen würde, als Ursache für die veränderte Bandenform aus.

Eine vergleichbare Struktur des Photoelektronenspektrums wird auch für das Phenol-Ammoniak-Dimer berichtet [137]. Bei der zitierten Arbeit kann jedoch die Überlagerung des Dimer-Spektrums mit Elektronen aus größeren Clustern als Ursache für die Bandenform nicht ausgeschlossen werden. Daher wurden Photoelektronenausbeutespektren aufgenommen, um Beiträge von anderen Clustern zum Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren auszuschließen. Bei der Messung von Photoelektronenausbeutespektren wurden die Photoelektronenintensitäten aus verschiedenen Flugzeitbereichen (entspricht verschiedenen Elektronenenergien) in Abhängigkeit der Photonenenergie gemessen<sup>3</sup>. Sind im Photoelektronenspektrum der Abbildung 12.4 die Spektren verschiedener Cluster überlagert, sollten sich die Photoelektronenausbeutespektren der verschiedenen Flugzeitbereiche aufgrund der unterschiedlichen Ionisierungsenergie möglicherweise anderer Cluster unterscheiden. Die Abbildung 12.5 zeigt die normierten Ausbeutespektren von fünf verschiedenen Flugzeitbereichen im Vergleich zum REMPI-Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Alle Ausbeutespektren zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleichen Resonanzen. Eine Überlagerung der Photoelektronen verschiedener Cluster ist somit auszuschließen. Die Ursachen für die Bandenform und die geringe Strukturierung des Photoelektronenspektrums werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

---

<sup>2</sup>Der Meßfehler ist in diesem Fall größer als bei den anderen Spektren in dieser Arbeit, da der Einsatzpunkt der Bande nicht so genau bestimmt werden kann, wie ein Signalmaximum.

<sup>3</sup>Das Meßverfahren ist mit der REMPI-Spektroskopie zu vergleichen, wobei im Unterschied dazu nicht die Intensitäten unterschiedlicher Massen registriert werden, sondern die verschiedenen Elektronenenergien.



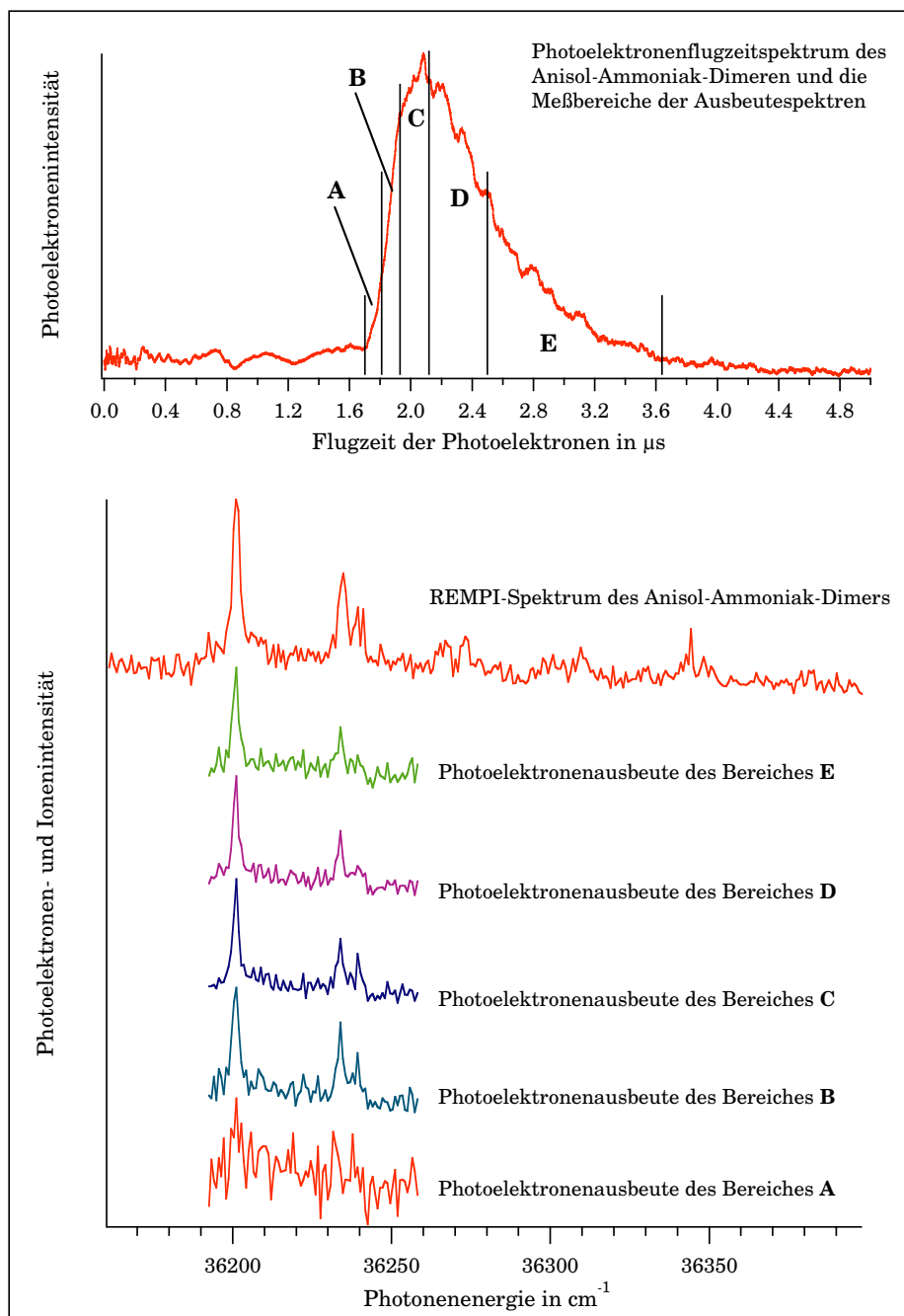
**Abbildung 12.4:** R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Die Pfeile markieren den Einsatzpunkt und das Intensitätsmaximum der Bande.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.18 % Anisol, 1.35 % Ammoniak und Helium mit 1.8 bar Staudruck durch eine 50  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 20000 Laserpulse und anschließende Basislinienkorrektur. 1C-R2P-Ionisierung bei 36201  $\text{cm}^{-1}$ .

### 12.3 Diskussion des Einflusses der Aggregation im Anisol-Ammoniak-Cluster

Die Untersuchung des elektronisch angeregten Zustandes des Anisol-Ammoniak-Dimeren im Abschnitt 12.1 zeigt, daß die Rot-Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges im Vergleich zum Anisol-Argon-Dimer sehr viel größer ist. Da in beiden Clustern der gleiche Chromophor angeregt wird, ist die größere Verschiebung des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges ein Maß für die Zunahme der Wechselwirkung im Cluster und der Stabilisierung des angeregten Zustandes durch das Solvensmolekül. Im Vergleich zu den Ammoniak-Clustern des Phenols (Die Verschiebung für das Phenol-Ammoniak-Dimer beträgt  $-642 \text{ cm}^{-1}$  [138]) ist die Verschiebung dagegen deutlich kleiner. Zum Verständnis der unterschiedlichen Verschiebungen muß man die einzeln Beiträge zur Wechselwirkung in den Clustern betrachten:

In den neutralen Anisol-Edelgas-Clustern wird die Wechselwirkungsenergie durch die Dispersionswechselwirkung und die Dipol-induzierter Dipol-



**Abbildung 12.5:** Vergleich des REMPI-Spektrums des Anisol-Ammoniak-Dimeren mit Photoelektronenausbeutespektren im Energiebereich des Photoelektronensignals des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Das obere Spektrum zeigt die verschiedenen Bereiche des Flugzeitspektrums bei denen die verschiedenen Ausbeutespektren aufgenommen wurden.

Wechselwirkung dominiert. Die Größe dieser Wechselwirkungsenergien wird durch die Polarisierbarkeit der Edelgase bestimmt (siehe Abschnitt 11.3). Die Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges ist im Vergleich zum isolierten Anisol zu kleineren Energien verschoben, da die Wechselwirkungsenergie im elektronisch angeregten Zustand zunimmt. Die stärkere Wechselwirkung im  $S_1$ -Zustand ist auf Zunahme des Dipolmomentes  $\mu$  des Anisols im  $S_1$ -Zustand zurückzuführen ( $\mu_{S_0} = 1.28$  D,  $\mu_{S_1} = 2.67$  D [131]).

Im Anisol-Ammoniak-Dimer nimmt die Dispersionswechselwirkung gegenüber dem Anisol-Argon-Dimeren zu, da die Polarisierbarkeit des Ammoniaks größer als die des Argons ist. Die Zunahme der Verschiebung kann damit alleine jedoch nicht erklärt werden, da die Polarisierbarkeit des Ammoniaks etwa der des Kryptons entspricht und im Abschnitt 11.1.1 gezeigt wurde, daß der Unterschied bei der Verschiebung zwischen Argon- und Krypton-Clustern wesentlich kleiner ist. Im Anisol-Ammoniak-Dimer gibt es neben der schwachen Dispersionswechselwirkung durch das polare Solvensmolekül (Ammoniak) weitere Wechselwirkungsmöglichkeiten. Die Polarität des Ammoniakmoleküls läßt die elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Cluster dominieren. Aufgrund der Zunahme des Dipolmomentes des Anisols im elektronisch angeregten Zustand ist im Anisol-Ammoniak-Dimer eine Rot-Verschiebung der Übergangsenergie durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu erwarten.

Der Einfluß der Wasserstoff-Brückenbindung auf die Veränderung der Energie des elektronischen Überganges ist dagegen nicht pauschal zu behandeln. Er ist von der Art des Überganges ( $\pi^* \leftarrow \pi$ - oder  $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang) und der Rolle des Bindungspartners (Donor oder Akzeptor) des angeregten Moleküls in der Wasserstoff-Brückenbindung abhängig. Für einen  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang, wie im Anisol-Ammoniak-Cluster, ist eine Rot-Verschiebung zu erwarten, wenn der Chromophor mit seinem Substituenten als Akzeptor-Molekül fungiert [139]. Die berechnete Struktur für den Anisol-Ammoniak-Cluster steht somit in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Zur Wasserstoff-Brückenbindung tragen neben der elektrostatischen Wechselwirkung auch noch weitere Effekte bei. Dazu gehören die Polarisierung des Protonenakzeptors durch das Proton, der Ladungsaustausch zwischen den Bindungspartnern und die repulsive Pauli-Austauschwechselwirkung. Im Anisol-Ammoniak-System ist besonders der Einfluß der Polarisierung interessant. Durch die Bindung einer Methylgruppe an das Sauerstoffatom wird die Wasserstoff-Brückenbindung und damit der Cluster durch die Zunahme der Polarisierung stabilisiert [140]. Man bezeichnet den großen Anteil der Polarisierung an der Stabilisierung in anderen Systemen auch als „Alkyl Substituent Effect“.

Im Phenol-Ammoniak-System ist die Verschiebung des elektronischen Überganges größer, da das Phenolmolekül durch die freie Hydroxy-Gruppe auch zusätzlich als Protonen-Donator wirken kann [136]. Dies führt unter

anderem zu einer größeren Verschiebung des Überganges (man vergleiche auch die Systeme Indol [135] und Benzoesäure [139]).

Da auch das REMPI-Spektrum des Anisolmonomers die Resonanzen des Anisol-Ammoniak-Dimeres zeigt, ist die maximale Überschußenergie in den Clusterkationen nach der Ionisierung größer als die Dissoziationsenergie und es kann intermolekulare Fragmentation eintreten.

Die Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges des Anisol-Ammoniak-Trimeren ist kleiner als die des Dimeren. Vergleiche mit anderen Aromaten-Ammoniak-Clustern legen die Vermutung nahe, daß sich im Trimer ein Ammoniak-Subcluster bildet. Das zweite Ammoniakmolekül besetzt daher keinen dem ersten Molekül äquivalenten Platz und es ist keine Additivität der Verschiebung zu erwarten. Die intermolekulare Schwingungsfrequenz des Anisol-Ammoniak-Trimers und die Intensitätsverteilung sind mit dem Phenol-Ammoniak-Trimer zu vergleichen. In beiden Aggregaten ist der Übergang in den schwingungslosen Zustand im Gegensatz zu den Dimeren nicht mehr die intensivste Bande. Dies zeigt eine Strukturveränderung der Trimere bereits beim Übergang in den  $S_1$ -Zustand an [141].

Im Abschnitt 12.2 wurde der ionische Zustand des Anisol-Ammoniak-Dimeren untersucht. Das R2PI-Photoelektronenspektrum unterscheidet sich deutlich von den vorher diskutierten Spektren der Aromaten-Edelgas-Cluster. Der intensivste Übergang liegt nicht mehr im Bereich des schwingungslosen Überganges und die Struktur der Photoelektronenbande ist erheblich „verschmiert“. Im Bereich geringer Ionenenergie ist das Spektrum quasi-kontinuierlich, für größere Ionenenergien kann man einzelne Schwingungsmoden erkennen. Im Abschnitt 12.2 wurde bereits gezeigt, daß die Bande nicht von Signalen aus anderen Clustern überlagert ist und auch IVR im elektronisch angeregten Zustand nicht zur Signalform beiträgt. Die Bandenform könnte weiterhin durch die folgenden Ursachen bestimmt werden:

- Eine geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes.
- Eine starke Geometrieänderung des Clusters durch die Ionisierung.
- Eine geringe Lebensdauer des ionischen Zustandes.

Die Untersuchung des angeregten Zustandes des Anisol-Ammoniak-Dimeren zeigt keine Auffälligkeiten. Eine geringe **Lebensdauer des angeregten Zustandes** oder eine Geometrieänderung beim Übergang müßte sich in der Veränderung der Bandenform oder der Intensitätsverteilung im REMPI-Spektrum zeigen. Im Vergleich zum Spektrum des Anisol-Argon-Dimeren (siehe Abbildung 11.4) findet man keine Auffälligkeiten. Auch im analogen Phenol-Ammoniak-System ist im Dimer über solche Prozesse nichts bekannt [141]. Eine verkürzte Lebensdauer des angeregten Zustandes scheidet als Ursache für die Bandenform des Photoelektronenspektrums somit aus.

Um den Einfluß von **Geometrieänderungen** im Ion beurteilen zu können, wurde die Struktur des Ions berechnet (UHF/6-31G(d))<sup>4</sup> [134]. Die Abbildung 12.6 zeigt eine starke Veränderung der Struktur des berechneten Anisol-Ammoniak-Dimerkations gegenüber dem neutralen Cluster. Das Ammoniakmolekül befindet sich im Kation nicht mehr über dem Aromaten wie im neutralen Cluster, sondern es ist seitlich gegenüber dem Sauerstoffatom angeordnet. Dabei ist das Stickstoffatom und nicht mehr die Wasserstoffatome hin zum Sauerstoffatom des Anisols orientiert. Es liegen keine Wasserstoff-Brückenbindungen vor. Der N-O-Abstand beträgt nur 2.191 Å. Im Vergleich zum isolierten Anisolkation nimmt die Ladungsdichte am Sauerstoffatom von -0.56 auf -0.66 im Clusterkation zu. Gegenüber dem neutralen Cluster findet somit eine Umpolung statt; der Aromat wirkt nicht mehr als Elektronendonator, sondern es wird Ladung vom Ammoniakmolekül zum Anisol-Sauerstoffatom transferiert.

Durch die erhebliche Geometrieänderung im Vergleich zum neutralen Cluster ist der Übergang in den Grundzustand bei der Ionisierung nicht mehr bevorzugt und die *propensity rule* wird nicht erfüllt. Der intensivste Übergang ist 306 meV gegen das „adiabatische“ Ionisierungspotential verschoben. Nach diesem Übergang in einen angeregten Zustand enthält das Ion also mindestens 2500 cm<sup>-1</sup> Schwingungsenergie.

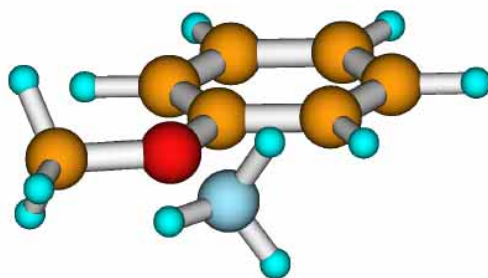
Angeregte Zustände relaxieren durch strahlungslose Übergänge, wie *internal conversion* oder IVR, oder sie dissoziieren (Man vergleiche die REMPI-Spektren des Anisols in der Abbildung 12.1.). Die Lebensdauer der angeregten Zustände ist daher mit 10<sup>-13</sup> s oder weniger zu veranschlagen. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation entspricht dies einer Linienbreite von mindestens 10 meV. Im Anisol-Ammoniak-Dimeren haben die intermolekularen Moden Energien von ca. 40 cm<sup>-1</sup> bis 150 cm<sup>-1</sup> (5 meV bis 20 meV). Eine **kurze Lebensdauer** der bei der Ionisierung populierten Zustände ist daher ausreichend, um das Photoelektronenspektrum im Bereich der intermolekularen Moden (kleine Schwingungsenergie im Ion) zu „verschmieren“. Die naheliegende Interpretation des Photoelektronenspektrums ist daher der Übergang von der nach der Ionisierung primär vorliegenden „Franck-Condon-Geometrie“ in die Geometrie des ionischen Clusters, welcher mit einer Umverteilung der intermolekularen Schwingungsenergie verbunden ist. Diese Interpretation steht in Übereinstimmung mit der Threshold-Photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von Indol-Clustern mit polaren Molekülen [135].

Folgt man dieser Interpretation, so sind die *intramolekularen* Schwingungen des Anisolmoleküls energetisch oberhalb der intermolekularen Moden lokalisiert. Als „Nullpunkt“ für die Schwingungen des Anisol-Kations im

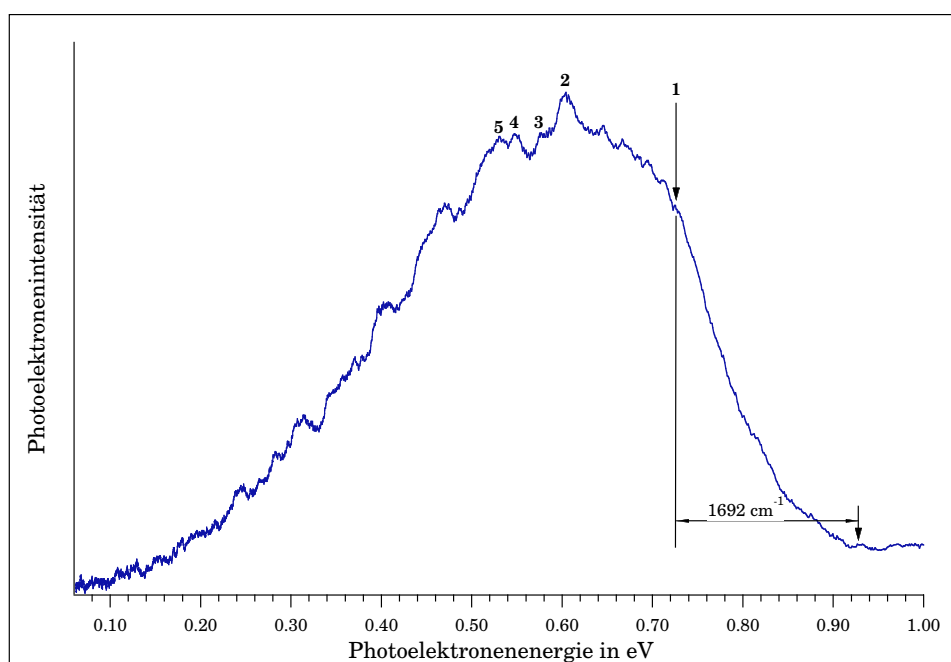
---

<sup>4</sup>Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen des Ions war aufgrund der Größe des Clusterkations bisher noch nicht möglich, da die Berechnung der Ionen als *open-shell*-Systeme wesentlich aufwendiger ist, als die Berechnung der neutralen Cluster.





**Abbildung 12.6:** Berechnete Struktur des Anisol-Ammoniak-Dimerkations nach [134].



**Abbildung 12.7:** R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Die Nummern bezeichnen einige der intramolekularen Anisolschwingungen.

Cluster könnte man das Signal **1** in der Abbildung 12.7 zuordnen. Ausgehend von diesem Signal findet man weitere Schwingungen. In der Tabelle 12.3 werden die Energien einiger dieser Schwingungen mit den Schwingungsenergien des Anisolsmoleküls und des Anisolkations verglichen. Die Energien der intramolekularen Schwingungen des Anisol-Ammoniak-Dimeren, an denen die C-O-Bindung beteiligt ist, ähneln dabei denen des neutralen Anisolsmoleküls. Das ist ein Hinweis auf einen Ladungstransfer zum Sauerstoffatom, der zu einer Verringerung der positiven Ladung im Anisolkation und der durch sie verursachten Veränderung der Schwingungsenergien führt. Diese Beobachtung stützt die berechnete Struktur für das Anisol-Ammoniak-Dimer.

**Tabelle 12.3:** Die intramolekularen Schwingungsenergien des Anisol-Ammoniak-Dimerkations, des Anisols im  $S_0$ -Zustand, des Anisolkations ( $D_0$ ) und ihre Zuordnung

Signal <sup>a</sup>	Zuordnung	Anisol:NH <sub>3</sub> ( $D_0$ ) in cm <sup>-1</sup>	Anisol ( $S_0$ ) <sup>b</sup> in cm <sup>-1</sup>	Anisol ( $D_0$ ) in cm <sup>-1</sup>
1	„intramolekularer Grundzustand“ <sup>c</sup>			
2	12	779 ± 80	788	788 ± 40
3	(O-CH <sub>3</sub> )- $\nu$	1084 ± 80	1039	1000 ± 40
4	(CH <sub>3</sub> )- $\delta_{as}$	1362 ± 80	1469	1377 ± 80
5	8a	1503 ± 80	1588	1674 ± 40

<sup>a</sup> Entspricht der Signalnummerierung im Spektrum der Abbildung 12.7.

<sup>b</sup> [114]

<sup>c</sup> 1692 cm<sup>-1</sup> gegen den Einsatzzpunkt des Photoelektronenspektrums verschoben.

Sind die Franck-Condon-Faktoren für den Übergang in den Schwingungsgrundzustand des Ions noch so groß, daß die gemessene minimale Photoelektronenenergie der wirklichen minimalen Elektronenergie am Ionisierungspotential entspricht, beträgt das Ionisierungspotential des Anisol-Ammoniak-Dimeren  $IP = (8.05 \pm 0.01 \text{ eV})$ . Gegenüber dem Ionisierungspotential des isolierten Anisols ist das eine Absenkung von  $\Delta IP = 0.18 \text{ eV}$  ( $1452 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Absenkung entspricht einer zusätzlichen Stabilisierungsenergie des Clusterkations im Bezug auf den neutralen Cluster. Die Stabilisierungsenergie überschreitet die des neutralen Clusters um ein Vielfaches, da im Ion zusätzlich die elektrostatische Monopol-Dipol-Wechselwirkung auftritt. Für das Anisol-Argon-Dimer wurde im Abschnitt 11.2.2 eine Verschiebung von  $\Delta IP = 0.02 \text{ eV}$  bestimmt. Dieser Wert ist rund zehn mal kleiner als die Verschiebung im Anisol-Ammoniak-Cluster. Eine allgemeine Erklärung dafür ist die unterschiedliche Abhängigkeit der Wechselwirkungen vom Abstand der Clusterbestandteile: Die Monopol-Dipol-Wechselwirkung ist proportional zu  $R^{-2}$  ( $R$  entspricht dem Abstand), während die Monopol-induzierte Dipol-Wechselwirkung proportional zu  $R^{-4}$  ist.

## Kapitel 13

# Untersuchung der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

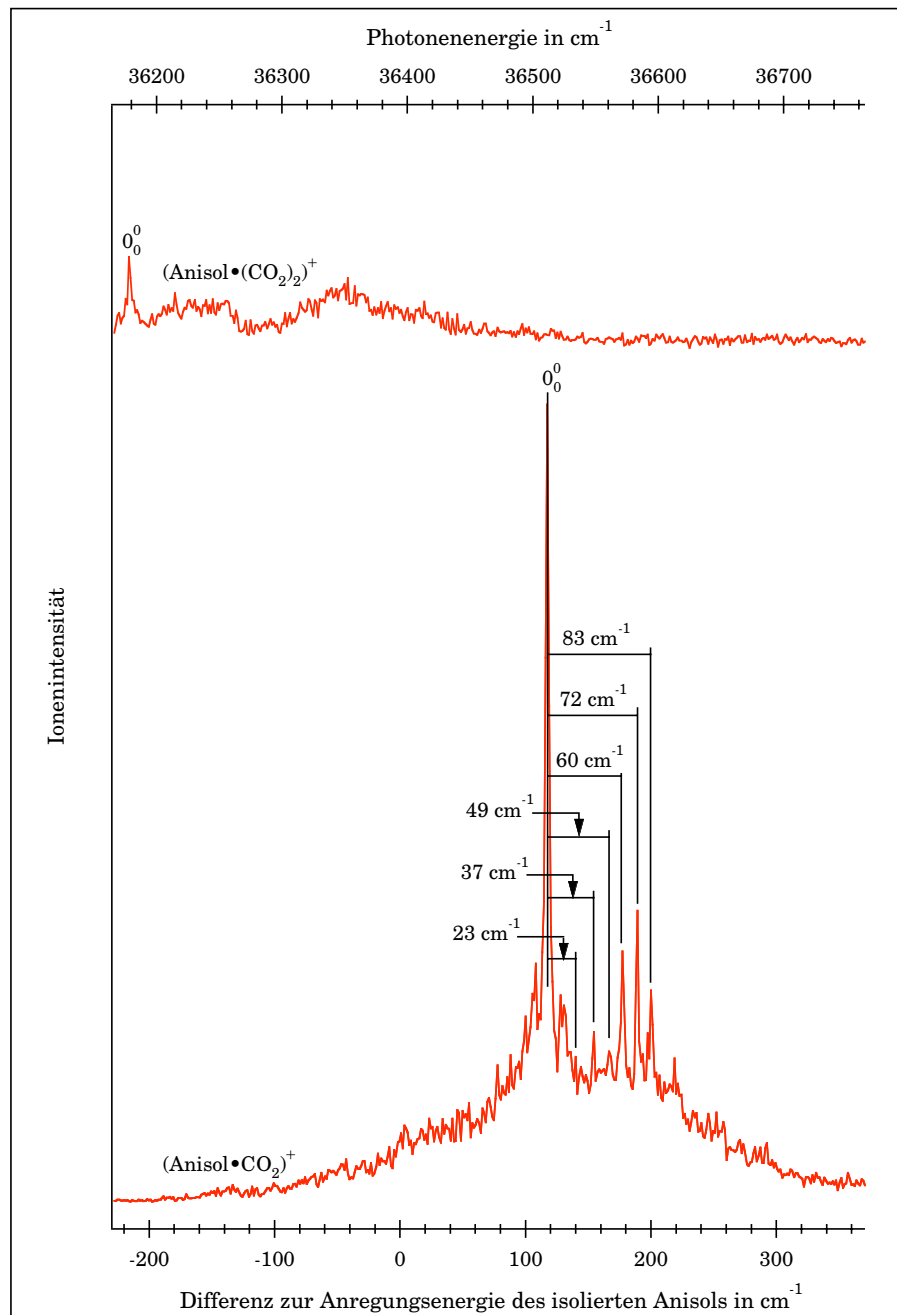
### 13.1 Der $S_1$ -Zustand der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

#### 13.1.1 Experimentelle Ergebnisse

Die Abbildung 13.1 stellt die REMPI-Spektren der Anisol-Kohlendioxid-Cluster dar. Der Übergang in den schwingungslosen, elektronisch angeregten Zustand des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren wurde dem intensivsten Signal bei  $36511\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Das Signal ist im Vergleich zum Übergang des isolierten Anisols um  $117\text{ cm}^{-1}$  zu größerer Energie hin verschoben. Neben diesem intensiven Signal sind sechs weitere intensitätsschwächere Signale im Spektrum zu erkennen, die vermutlich intermolekulare Schwingungsmoden zuzuordnen sind. Um diese Signale zuordnen zu können, werden die experimentellen Ergebnisse im nächsten Abschnitt mit den Ergebnissen einiger ab initio Rechnungen verglichen.

Der Übergang des Anisol-Kohlendioxid-Trimeren (1:2) wurde dem  $-216\text{ cm}^{-1}$  gegen den Übergang des isolierten Anisols verschobenen Signal bei  $36178\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Intermolekulare Schwingungen sind im Spektrum für dieses Aggregat nicht zu erkennen.

Die Verschiebungen der Übergangsenergien für die beiden Cluster zeigen, daß das Dimer im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem Grundzustand destabilisiert ist, da eine Blau-Verschiebung beobachtet wird. Es ist bekannt, daß bei unpolaren, nicht sphärischen Solvensmolekülen ein lokales Dipolmoment der theoretisch zu erwartenden Rot-Verschiebung der Übergangsenergie entgegen wirken kann. Zur genaueren Diskussion ist jedoch die Kenntnis der Clusterstruktur notwendig, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Für das Trimere wird dagegen eine Rot-Verschiebung beobachtet. Eine Diskussion dieser Beobachtungen erfolgt in Abschnitt 13.3.



**Abbildung 13.1:** 1C2P-REMPI-Spektren der Anisol-Kohlendioxid-Cluster.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.08 % Anisol, 5.26 % Kohlendioxid und Helium mit 1.0 bar Staudruck durch eine 50  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 120 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von 0.01 nm.

### 13.1.2 Bestimmung der Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren durch ab initio Rechnungen und die Simulation des Rotationsspektrums

Um die Signale des REMPI-Spektrums des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren zuordnen zu können, wurden von M. Oppel [142] und G. Cardini [143] ab initio Rechnungen durchgeführt. M. Oppel bestimmte die Clusterstruktur mit einer *HF*-Rechnung mit dem 6-31G\*-Basissatz und MP2-Störungsrechnung. Seine Berechnungen führten zur der in Abbildung 13.2(a) gezeigten Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren. G. Cardini verwendete zur Berechnung eine andere Methode und andere Basissätze. Mit einer *DFT*-Rechnung mit dem *b3lyp*-Funktional und dem 6-31G\*-Basissatz erhielt er die in der Abbildung 13.2(c) gezeigte Struktur. Es handelt sich, wie bei der von M. Oppel berechneten Struktur, um eine „on top“-Anordnung, d. h. das Kohlendioxidmolekül ist über dem Ring angeordnet<sup>1</sup>. Die Berechnung der Struktur des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren mit dem *b3lyp*-Funktional und dem 6-31++G\*-Basissatz führte dagegen zu einer planaren „side on“ Struktur, bei der beide Moleküle in einer Ebene liegen (siehe Abbildung 13.2(b)). Die Abstände<sup>2</sup> zwischen den Sauerstoffatomen des Kohlendioxidmoleküls und den Wasserstoffatomen des Aromaten und der Methylgruppe deuten auf „schwachen“ Wasserstoff-Brückenbindungen im Cluster hin (vergleiche Abschnitt 3.1).

Eine Zuordnung der Schwingungen im REMPI-Spektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren ist mit den berechneten Strukturen nun nicht möglich, da nicht bekannt ist, welche der drei berechneten Strukturen der realen Clusterstruktur am nächsten kommt. Energetisch sind die Strukturen sehr ähnlich, so daß dieses Kriterium nicht zur Entscheidung herangezogen werden kann. Ein Ausweg bietet die Untersuchung der Rotationsstruktur des elektronischen Überganges (Man vergleiche beispielsweise [38,144–146].). Mit Hilfe der berechneten Rotationskonstanten läßt sich das Rotationsspektrum für den elektronischen Übergang simulieren und mit dem gemessenen Spektrum vergleichen.

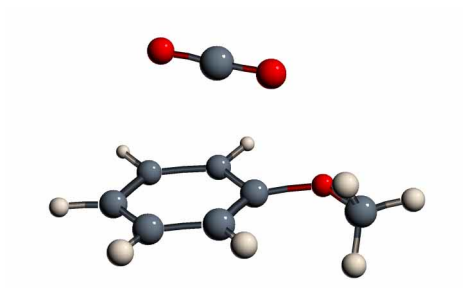
Für das isolierte Anisol ist bekannt, daß das Rotationsspektrum des elektronischen  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges die Form des *b*-Typs<sup>3</sup> zeigt [147]. Das bedeutet, daß das Übergangsmoment der elektronischen Anregung in der *b*-Drehachse, also der Achse mit dem zweitgrößten Trägheitsmoment des Moleküls liegt<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Im Gegensatz zu der von M. Oppel berechneten Struktur ist der Abstand zwischen dem Aromaten und dem Kohlendioxidmolekül jedoch geringer.

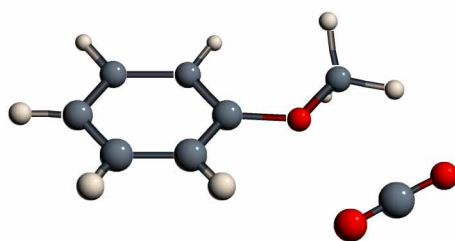
<sup>2</sup>Der Abstand O-H(Methyl) wird mit 2.716 Å und der CHO-Winkel zu 125.5° berechnet; der Abstand O-H (ortho-Wasserstoff des Aromaten) als 2.668 Å und der Winkel CHO zu 146.9°.

<sup>3</sup>Man vergleiche beispielsweise [45].

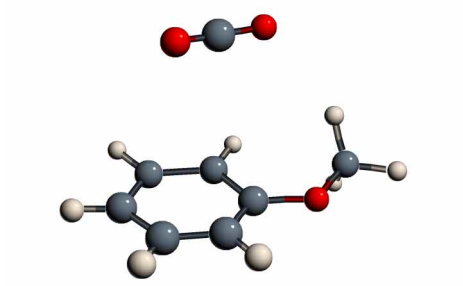
<sup>4</sup>Im Vergleich mit Phenol, das ein reines *b*-Typ-Rotationsspektrum zeigt [148], ist für das Anisol jedoch theoretisch eine Verdrehung der Trägheitsmomente um 9° in der



(a) Berechnete Struktur nach M. Ooppel mit dem 6-31G\*-Basissatz und MP2-Störungsrechnung [142].



(b) Berechnete Struktur nach G. Cardini [143] mit dem 6-31++G\*\*-Basissatz.



(c) Berechnete Struktur nach G. Cardini [143] mit dem 6-31G\*-Basissatz.

**Abbildung 13.2:** Berechnete Strukturen des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren.

Durch die Clusterbildung werden die Drehachsen des Clusters im Vergleich zum isolierten Anisol verschoben. Da die elektronische Anregung des Clusters aber weiterhin im Anisolvolumen stattfindet, bleibt die Position des Übergangsmoments im Cluster dagegen jedoch praktisch unverändert. In der Abbildung 13.3 sind die Lage der Drehachsen der berechneten Clusterstrukturen und des Übergangsmomentes ( $\mu$ ) skizziert. Entsprechend dieser Annahmen sollte der Cluster mit der von M. Oppel berechnete Struktur **(a)** ein Rotationsspektrum vom  $c$ -Typ zeigen, der Cluster in der „side on“-Anordnung **(b)** einen gemischten  $a$ - und  $b$ -Typ (jeweils 50 %) und der Cluster in der „on-top“-Anordnung **(c)** nach der Berechnung von G. Cardini einen  $b$ -Typ.

Die Rotationsspektren des elektronischen Übergangs wurden mit einem Programm von G. Pietraperzia und M. Becucci (Laboratorio Europeo di Spettroscopia Non-Lineari (*LENS*); Florenz, Italien) simuliert. Dazu wurden für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand jeweils nur die berechneten Rotationskonstanten des Grundzustandes verwendet (siehe Tabelle 13.1), da die Berechnung der Rotationskonstanten der elektronisch angeregten Zustände der Clusters nicht möglich war [142, 143]. Die Simulationen wurden bis  $J = 18$  durchgeführt<sup>5</sup>, als Rotationstemperatur wurde 5 K angenommen. Anschließend wurden die simulierten Rotationsspektren mit einer Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite von  $0.26 \text{ cm}^{-1}$ <sup>6</sup> gefaltet, um sie mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Die simulierten Rotationsspektren und das experimentell bestimmte Spektrum des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges bei der maximalen Laserauflösung sind in der Abbildung 13.4 gegenübergestellt.

**Tabelle 13.1:** Rotationskonstanten im elektronischen Grundzustand und der Typ des Rotationsspektrums

	Anisol in $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	Anisol CO <sub>2</sub> in $\text{cm}^{-1}$ <sup>b</sup>		
		Struktur <b>(a)</b>	Struktur <b>(b)</b>	Struktur <b>(c)</b>
A	0.16774	0.04086	0.07017	0.03716
B	0.05235	0.03628	0.01925	0.03348
C	0.04022	0.02489	0.01515	0.02250
	$b$ -Typ	$c$ -Typ	$a+b$ -Typ	$b$ -Typ

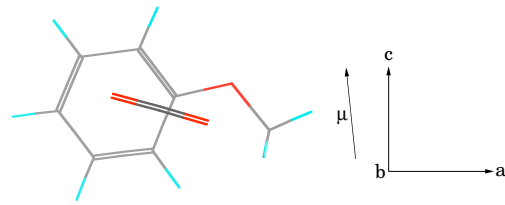
<sup>a</sup> [149]

<sup>b</sup> berechnete Werte [142, 143].

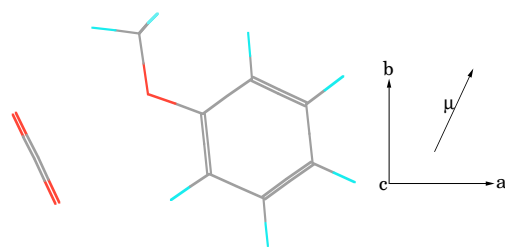
Ebene aufgrund der größeren Masse der Methylgruppe im Vergleich zum Hydroxyl-Wasserstoffatom zu erwarten. Das Rotationsspektrum des Anisols sollte daher einem  $b$ -Typ mit 14%-15%  $a$ -Typ-„Anteil“ entsprechen. Dieses Detail kann mit dem vorhandenen Lasersystem jedoch nicht aufgelöst werden.

<sup>5</sup>Bei dieser Quantenzahl wurde die maximale Linienanzahl des verwendeten Programmes erreicht.

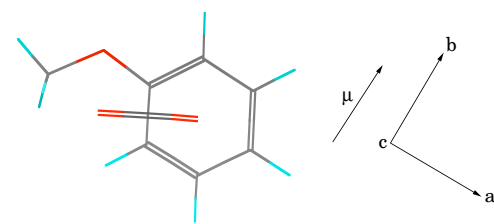
<sup>6</sup> $0.26 \text{ cm}^{-1}$  entspricht der Halbwertsbreite des verwendeten Lasersystems, wenn die Photonenenergie verdoppelt wird.



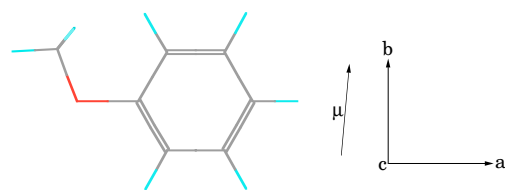
(a)



(b)



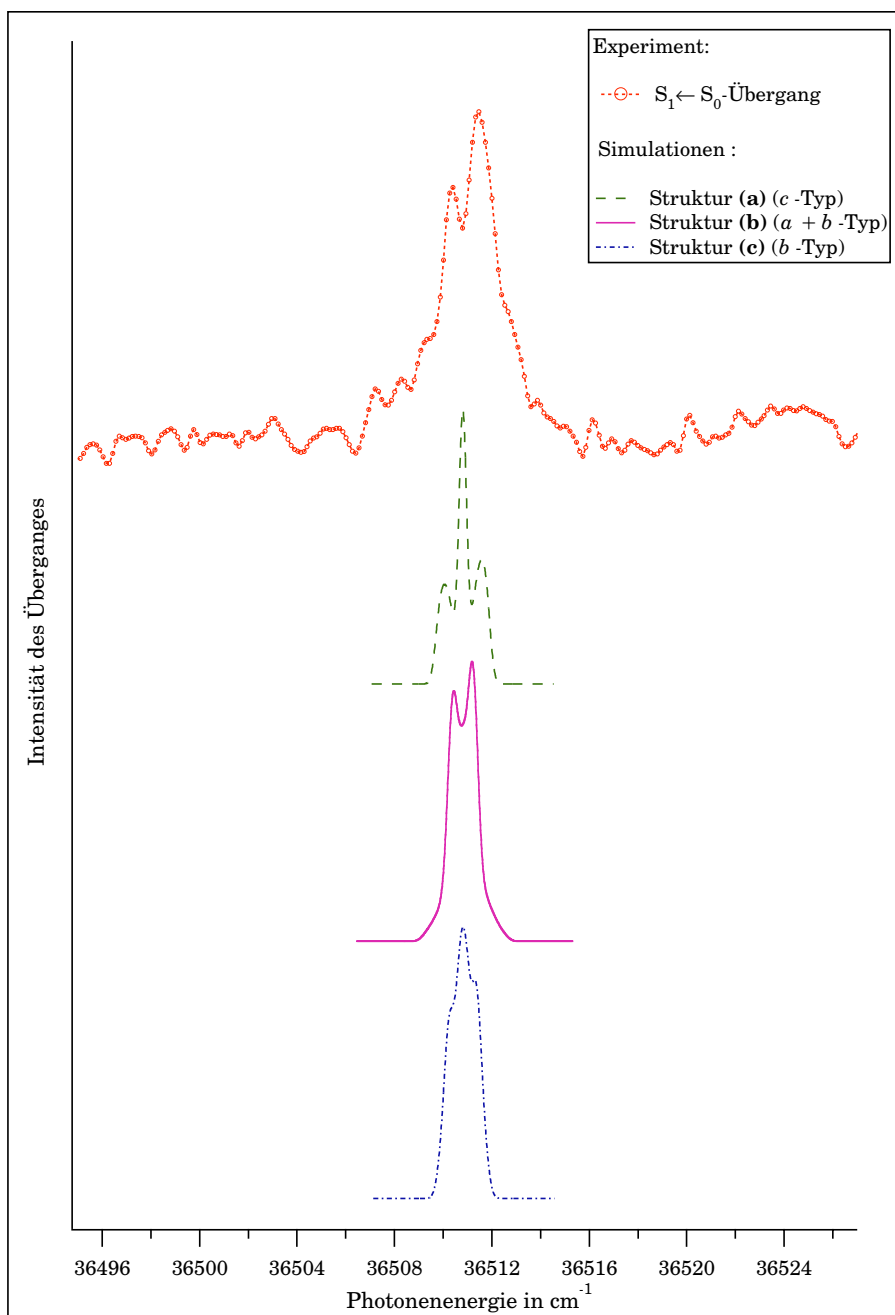
(c)



(d)

**Abbildung 13.3:** Die relative Lage des Übergangsmomentes  $\mu$  für den  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergang und der Drehachsen der berechneten Clusterstrukturen des Anisol-Kohlendioxid-Clusters (a, b, c) und des Anisols (d) .





**Abbildung 13.4:** Der experimentell bestimmte  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergang und die simulierten  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergänge des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.05 % Anisol, 5.00 % Kohlendioxid und Helium mit 1.4 bar Staudruck durch eine  $50 \mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 150 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von  $0.001 \text{ nm}$ .

Die Gegenüberstellung des gemessenen Spektrums und der simulierten Spektren zeigt klar, daß nur das Spektrum der Struktur **(b)**, also die „side on“-Anordnung eine Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Die anderen berechneten Strukturen zeigen ein deutlich abweichendes Spektrum. Die geringere Breite der simulierten Banden im Vergleich zum experimentell bestimmten Signal ist auf die Begrenzung auf  $J = 18$  durch das Programm zurückzuführen. Möglicherweise ist auch die Rotationstemperatur im gemessenen Spektrum etwas größer als bei der Simulation angenommen. Durch die kleinen Rotationskonstanten des Clusters (siehe Tabelle 13.1) und das vergleichsweise geringe Auflösungsvermögen des Lasers war es nicht möglich, die berechneten Rotationskonstanten an das experimentell bestimmte Spektrum anzupassen und so die Simulation zu verbessern. Es konnten daher keine zusätzlichen Informationen über die Clusterstruktur aus der Simulation gewonnen werden. Mit den Simulationen kann jedoch die angestrebte Zuordnung der berechneten Strukturen zu den experimentellen Ergebnissen erreicht werden: die Strukturen **(a)** und **(c)** sind als Clusterstrukturen für den Übergang bei  $36511 \text{ cm}^{-1}$  auszuschließen.

Nach der Bestimmung der Clusterstruktur können nun die gemessenen Signale im REMPI-Spektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren zugeordnet werden. Die Tabelle 13.2 zeigt die Zuordnung der Signale nach den Berechnungen von G. Cardini [143].

**Tabelle 13.2:** Zuordnung der intermolekularen Schwingungen des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren

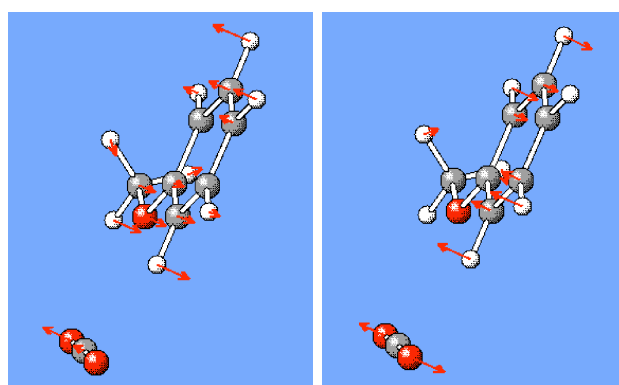
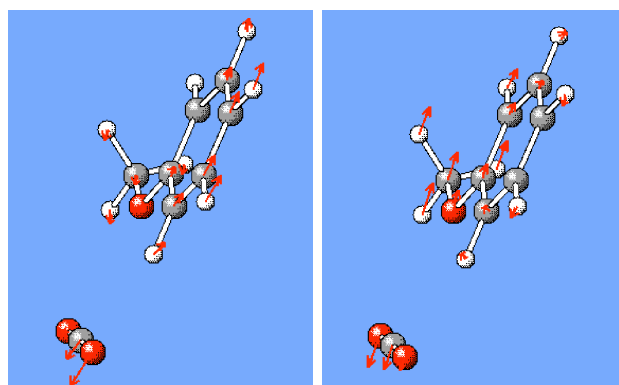
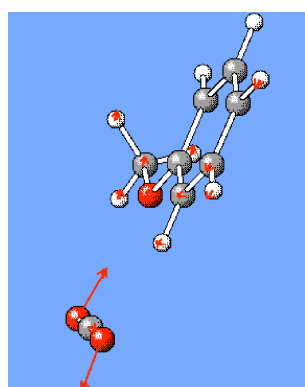
Meßwert in $\text{cm}^{-1}$	Berechneter Wert in $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>	Zuordnung
23	22	$\delta_{\text{out of plane, as}}$
37	31	$\delta_{\text{out of plane, sym}}$
49	46	$\delta_{\text{in plane, as}}$
60	59	$\delta_{\text{in plane, as}}$
72	-	?
83	83	$\delta_{\text{in plane, sym}}$

<sup>a</sup> [143]

Zum besseren Verständnis zeigt die Abbildung 13.5 die intermolekularen Schwingungen. Die Übereinstimmung der gemessenen Signale mit den berechneten Moden ist bis auf das Signal bei  $72 \text{ cm}^{-1}$  gut. Die Zuordnung dieses Signals ist vorläufig unklar (man vergleiche auch die Diskussion im Abschnitt 13.3).

## 13.2 Der ionische Zustand des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren

Die Abbildung 13.6 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum nach Ionisation des resonant angeregten schwingungslosen Zwischenzustandes ( $S_1$ ). Das

(a)  $22 \text{ cm}^{-1}$ (b)  $31 \text{ cm}^{-1}$ (c)  $46 \text{ cm}^{-1}$ (d)  $59 \text{ cm}^{-1}$ (e)  $83 \text{ cm}^{-1}$ 

**Abbildung 13.5:** Darstellung der berechneten intermolekularen Schwingungsmoden des Anisol-Kohlendioxid-Dimers.

Photoelektronenspektrum ist klar strukturiert. Die Form der Banden ist mit den Spektren des Anisol-Argon-Dimeren und des isolierten Anisols zu vergleichen. Die Bandenform unterscheidet sich deutlich von der des Spektrums des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Das Signal **1** in der Abbildung 13.6 wird dem Schwingungsgrundzustand des Ions zugeordnet. Das entsprechende Ionisierungspotential beträgt  $IP = (8.271 \pm 0.005 \text{ eV})$ . Im Spektrum sind weitere 18 Signale ionischer Schwingungsmoden zu identifizieren, die in der Tabelle 13.3 zugeordnet und mit dem isolierten Anisolkation verglichen werden. Die Zuordnung erfolgt durch den Vergleich der Bandenlage und -intensität in den Photoelektronenspektren des Clusters und des isolierten Anisols.

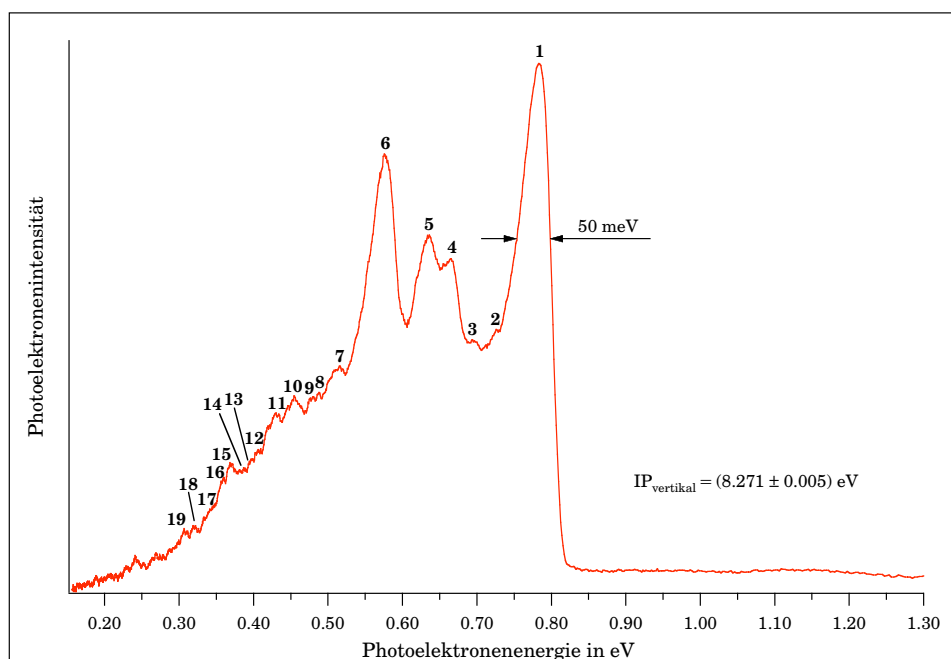
**Tabelle 13.3:** Zuordnung der Schwingungen des Anisol-Kohlendioxid-Dimerkations und Vergleich mit den Schwingungsenergien des isolierten Anisols

Signal <sup>a</sup>	(Anisol:CO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> in cm <sup>-1</sup>	Anisol <sup>+</sup> in cm <sup>-1</sup>	Differenz in cm <sup>-1</sup>	Zuordnung
2	499 ± 40	543	-44	6a <sup>+</sup>
3	710 ± 40	788	-78	12 <sup>+</sup>
4	950 ± 40	1000	-50	1 <sup>+</sup> od. (O-CH <sub>3</sub> )-ν <sup>+</sup>
5	1163 ± 40	1219	-56	7a <sup>+</sup> od. 9a <sup>+</sup>
6	1647 ± 40	1674	-27	8a <sup>+</sup>
7	2155 ± 40			
8	2368 ± 40			
9	2428 ± 40			
10	2633 ± 40	2696	-63	(CH <sub>3</sub> )-ν <sup>+</sup>
11	2834 ± 40	2923	-89	(CH <sub>3</sub> )-ν <sup>+</sup>
12	3018 ± 40	3069	-51	20a <sup>+</sup> od. 20b <sup>+</sup>
13	3084 ± 40			
14	3169 ± 40			
15	3299 ± 40			8a <sup>+2</sup>
16	3385 ± 40			
17	3464 ± 40			
18	3687 ± 40			
19	3791 ± 40			

<sup>a</sup> Entspricht der Nummerierung in der Abbildung 13.6.

### 13.3 Diskussion der Untersuchungen der Anisol-Kohlendioxid-Cluster

Die Verschiebungen der Energien der  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergänge der Anisol-Kohlendioxid-Dimeren und Trimeren zeigen, daß das Dimer im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem Grundzustand destabilisiert ist, da eine Blau-Verschiebung im REMPI-Spektrum beobachtet wird. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu allen bisherigen Beobachtungen an Anisol-Clustern. In diesen Clustern ist der elektronisch angeregte Zustand immer durch die Zunahme des Dipolmoments des Anisols im  $S_1$ -Zustand gegenüber dem Grundzustand stabilisiert. Es ist bekannt, daß bei unpolaren, nicht sphärischen Solvensmolekülen ein lokales Dipolmoment der theoretisch zu erwartenden Rot-



**Abbildung 13.6:** R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren. Die nummerierten Signale werden in der Tabelle 13.3 zugeordnet. Die Auflösung beträgt 50 meV. Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.08 % Anisol und 5 % Kohlendioxid in Helium mit 0.4 bar Staudruck durch eine 50  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 20000 Laserpulse. 1C-R2P-Ionisierung bei 36511  $\text{cm}^{-1}$ .

Verschiebung der Übergangsenergie entgegen wirken kann. Die Größenordnung der Destabilisierung spricht jedoch gegen diese Argumentation. Demgegenüber ist die Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Übergangs des Trimeren im Vergleich zum isolierten Anisol „Rot“-verschoben. Das bedeutet, daß im Cluster keine zwei äquivalenten Positionen für die beiden Kohlendioxidmoleküle besetzt werden. Daraus folgt, daß das Dimer eine Struktur besitzt, in der das Kohlendioxidmolekül eine singuläre Position besetzt. Ein zweites Kohlendioxidmolekül muß dann auf einer nichtäquivalenten Position angelagert werden.

Die berechnete Struktur für das Anisol-Kohlendioxid-Dimere, die nach der Simulation der Rotationskontur des elektronischen Übergangs als die wahrscheinlichste Struktur bestimmt wurde, zeigt in der Tat auch eine andere Anordnung des Solvensmoleküls, als alle bisher in dieser Arbeit untersuchten neutralen Cluster. Das Kohlendioxidmolekül ist seitlich am Aromaten gebunden. Anhand der Geometrie des Aggregates kann eine schwache Wasserstoff-Brückenbindung zwischen dem Anisilmolekül (Donor) und dem

Kohlendioxidmolekül (Akzeptor) vermutet werden. Auch die Verschiebung der Übergangsenergie im Vergleich zum isolierten Anisol stützt die Zuordnung zu dieser Struktur, da eine Destabilisierung eines Aggregates im elektronisch angeregten Zustand zu erwarten ist, wenn das angeregten Molekül als Donor für eine Wasserstoff-Brückenbindung fungiert [139]. Das Anisol-Kohlendioxid-Dimer liegt daher in der Struktur **(b)** vor, die auch als die energetisch günstigste Struktur berechnet wurde. Für diese Anordnung ist kein weiterer äquivalenter Bindungsplatz für ein zweites Kohlendioxidmolekül denkbar. Dies steht in Übereinstimmung mit der beobachteten Rot-Verschiebung der Übergangsenergie des Trimeren.

Die berechneten Frequenzen der intermolekularen Schwingungsmoden stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein. Eine Ausnahme ist das um  $72\text{ cm}^{-1}$  gegen den  $0_0^0$ -Übergang des Dimeren verschobene Signal. Die Berechnung der Schwingungsmoden ergibt in diesem Bereich keine Signale. Durch seine vergleichsweise große Intensität kann dieses Signal möglicherweise als Übergang eines zweiten Isomers interpretiert werden. Die berechnete „on top“-Struktur liegt nach G. Cardini energetisch  $96\text{ cm}^{-1}$  höher als die „side-on“-Struktur. Es ist möglich, daß das Signal bei  $72\text{ cm}^{-1}$  dem elektronischen  $0_0^0$ -Übergang des Isomer des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren in der „on top“-Struktur entspricht. Ein Nachweis durch ein verändertes Ionisierungspotential konnte jedoch aufgrund der geringe Intensität des Signals bisher nicht geführt werden. Es wäre auch möglich, ein Isomer durch seine Rotationskontur zu identifizieren. Für die berechnete „on top“-Struktur sollte diese einem *b*-Typ entsprechen. Eine genaue experimentelle Untersuchung dieses Signals war aber bisher noch nicht möglich.

Das R2PI-Photoelektronenspektrum zeigt einen steilen Anstieg der Bande und eine klare Schwingungsstruktur. Die Bandenform entspricht den Spektren des isolierten Anisols und des Anisol-Argon-Dimeren. Im Gegensatz zu dem im letzten Kapitel besprochenen Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren deutet dies auf eine geringe Geometrieänderung bei der Ionisierung hin. Offenbar zeigen die Photoelektronenspektren immer dann eine klare Struktur, wenn sich die Geometrie des Clusters bei der Ionisierung nicht wesentlich verändert: Der Anisol-Argon-Cluster hat aufgrund der geringen Störung durch das Edelgasatom sowohl im Grundzustand, wie im Ion eine „on-top“-Struktur und sein Photoelektronenspektrum ist gegenüber dem des isolierten Anisols praktisch unverändert. Der Anisol-Kohlendioxid-Cluster zeigt ein ähnlich strukturiertes Spektrum und seine ionische Struktur entspricht daher vermutlich auch weitgehend der Struktur des neutralen Clusters. Nur beim Anisol-Ammoniak-System unterscheiden sich die Strukturen des neutralen und des ionischen Dimeren, was sich im Photoelektronenspektrum in einer nahezu strukturlosen Bande äußert.

Die Ionisierungsenergie des Anisol-Kohlendioxid-Dimeren ist um  $-0.039\text{ eV}$  ( $-315\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber dem isolierten Anisol abgesenkt. Im Vergleich mit

dem zweiten untersuchten Molekülcluster, dem Anisol-Ammoniak-Dimeren ( $-1452\text{ cm}^{-1}$  Verschiebung) ist dies eine sehr geringe Verschiebung. Sie liegt eher in der Größenordnung der Verschiebung des Anisol-Atom-Clusters, dem Anisol-Argon-Dimeren ( $-150\text{ cm}^{-1}$ ). Als Ursache ist auch hier die intermolekulare Wechselwirkung im Ion zu betrachten. Im Anisol-Ammoniak-Clusterkation ist die Monopol-Dipol-Wechselwirkung die dominierende bindende Wechselwirkung. Im Anisol-Argon-Clusterkation ohne Dipolmoment des Solvensatoms ist nur die schwächere Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung möglich, im Anisol-Kohlendioxid-Clusterkation ist dazu noch die Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung denkbar, was sich in der geringeren Veränderung der Ionisierungspotentiale ausdrückt. Die Größe der Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung wird maßgeblich durch die Polarisierbarkeit des Solvensmoleküls bestimmt. Die Polarisierbarkeit des Kohlendioxidmoleküls beträgt etwa  $5/3$  der Polarisierbarkeit des Argons, die Verschiebung der Ionisierungsenergie ist jedoch doppelt so groß. Die größere Verschiebung für das Anisol-Kohlendioxid-Dimere wird vermutlich durch die zusätzliche Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung und die Beteiligung von Wasserstoff-Brückenbindungen im Ion verursacht. Durch die Ionisierung des Donormoleküls wird die bindende Wechselwirkung in diesen Bindungen verstärkt.

Die Veränderung der intramolekularen Schwingungsenergien im Vergleich zum reinen Anisolkation ist gering, sie beträgt zwischen  $-27\text{ cm}^{-1}$  und  $-89\text{ cm}^{-1}$ . Die geringe Veränderung der Schwingungsfrequenzen bei der Aggregation im Anisol-Kohlendioxid-Dimeren entsteht durch den geringen Einfluß des Kohlendioxidmoleküls auf die elektronischen Struktur des Anisolemoleküls im Cluster. Das Kohlendioxidmolekül kann aufgrund seiner Position im Cluster praktisch nicht mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten wechselwirken. Diese Elektronen besetzen jedoch das Grenzorbital, welches ionisiert wird. Dieses erklärt den geringen Einfluß des Solvensmoleküls auf das Grenzorbital des Chromophors.

Bezeichnenderweise ist bei Beteiligung der Wasserstoffatome der Methoxy-Gruppe an den Schwingungen die Veränderung der Schwingungsenergien gegenüber dem reinen Anisolkation am größten. Ist der Substituent nicht an der Schwingung beteiligt ( $8a^+$ -Schwingung) sind die Veränderungen klein. Dieses kann als Indiz für die Wasserstoff-Brückenbindungen im Ion mit dem Anisolemolekül als Donor gewertet werden. Die Unterschiede liegen jedoch im Bereich der Fehlergrenzen, so daß sich eine weitergehende Interpretation verbietet.





# Kapitel 14

## Untersuchung der homogenen Anisol-Cluster

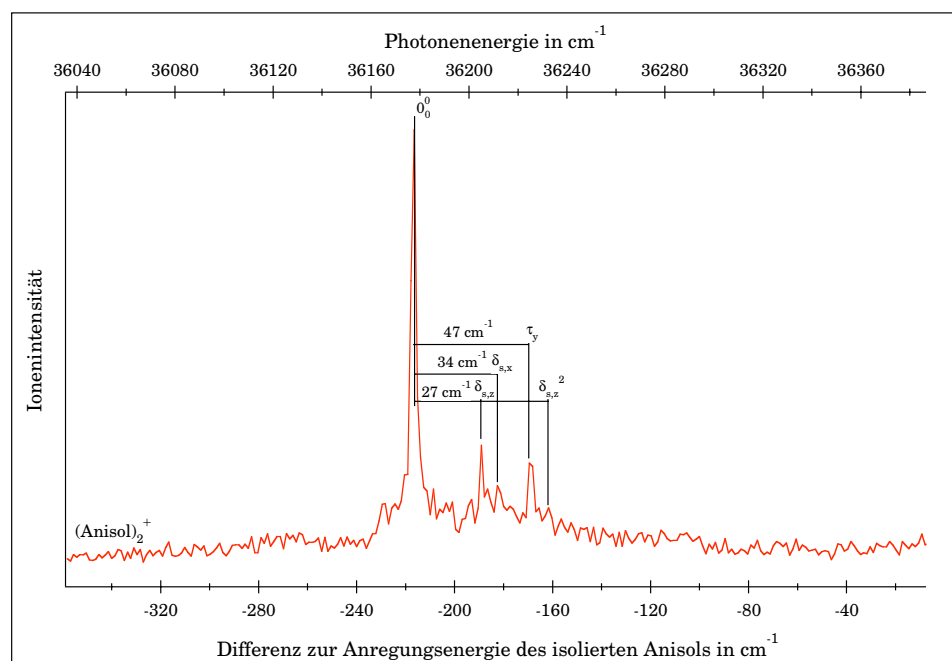
### 14.1 Der $S_1$ -Zustand des Anisol-Dimeren

In einem Cluster aus zwei identischen Chromophoren ist durch die Äquivalenz der beteiligten Zustände gegenüber den bisher betrachteten Aggregaten mit einer Veränderung der Spektren zu rechnen. Die elektronischen Zustände können durch die gegenseitige Wechselwirkung im Cluster symmetrisch aufgespalten sein. Der Einfluß der elektronischen Wechselwirkung auf den Übergang in den elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustand wird im Anhang A ausführlicher diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Anzahl der zu beobachtenden Übergänge im angeregten Zustand von der Anordnung der Chromophore im Cluster abhängt. Die Abbildung 14.1 zeigt das REMPI-Spektrum des homogenen Anisol-Dimeren. Man erkennt ein einzelnes intensives Signal. Dieses wird dem schwingungslose Übergang in den angeregten Zustand bei einer Photonenenergie von  $36178 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Dieses Signal ist  $-216 \text{ cm}^{-1}$  „Rot“ gegen den entsprechenden Übergang im isolierten Anisol verschoben. Einen vergleichbaren Wert für die Verschiebung konnte auch C. Janes mit  $-210.3 \text{ cm}^{-1}$  bestimmen [107].

Neben dem intensivsten Signal des schwingungslosen Überganges erkennt man im Spektrum vier weitere Signale, die durch intermolekulare Schwingungen entstehen. Sie werden in der Tabelle 14.1 zusammengefaßt und zugeordnet. Als Zuordnungshilfe wurden die berechneten und gemessenen Daten von Zehnacker et al. [147] verwendet, die den vergleichbaren Anisol-Benzol-Cluster mit der LIF-Spektroskopie<sup>1</sup> untersuchten. Dies erscheint zulässig, da die intermolekularen Moden bei Austausch eines Aromaten offensichtlich nur wenig verändert werden [147]. Die gemessenen intermolekularen Schwingungen werden Verschiebungen (*slipping modes*,  $\delta_s$ ) und einer Torsion ( $\tau_y$ )

---

<sup>1</sup>LIF ist die Abkürzung für Laser induzierte Fluoreszenz.



**Abbildung 14.1:** 1C2P-REMPI-Spektren des homogenen Anisol-Dimers.

Meßbedingungen: Koexpansion von Anisol (im *bubble-Topf* bei 0°C) und Helium bei 0.6 bar Staudruck durch eine 70  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 100 Laserpulse pro Meßpunkt bei einem Punktabstand von 0.01 nm.

der Aromaten gegeneinander zugeordnet, wobei die in der Abbildung 14.2 gezeigte Struktur angenommen wird.

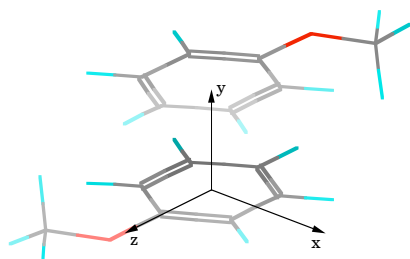
**Tabelle 14.1:** Zuordnung der intermolekularen Schwingungsfrequenzen des Anisol-Dimeren im  $S_1$ -Zustand

Intermolekulare Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$	27	34	47	54
Zuordnung <sup>a</sup>	$\delta_{s,z}$	$\delta_{s,x}$	$\tau_y$	$\delta_{s,z}^2$

<sup>a</sup> Zuordnung durch Vergleich mit den Werten für den Anisol-Benzol-Cluster nach [147].

Der Strukturvorschlag in Abbildung 14.2 für das Anisol-Dimer fußt auf den Berechnungen von Zehnacker et al. für das Anisol-Benzol-Dimere<sup>2</sup> [147] und den Überlegungen im Anhang A. Dort wird gezeigt, daß ein einzelnes Signal für den Übergang vom Grundzustand in den elektronischen angeregten Zustand zu erwarten ist, wenn der Winkel zwischen den Dipolen der

<sup>2</sup>Zehnacker et al. berechneten für das Anisol-Benzol-Dimer eine „Sandwich“-Struktur. Eine ebenfalls denkbare „T-shape“-Struktur, wie sie für das Benzol-Dimer berichtet wird, ist nach den Berechnungen von Zehnacker et al. weniger stabil, da hier wegen der fehlenden Überlappung der  $\pi$ -Systeme die Dispersionswechselwirkung stark zurückgeht.



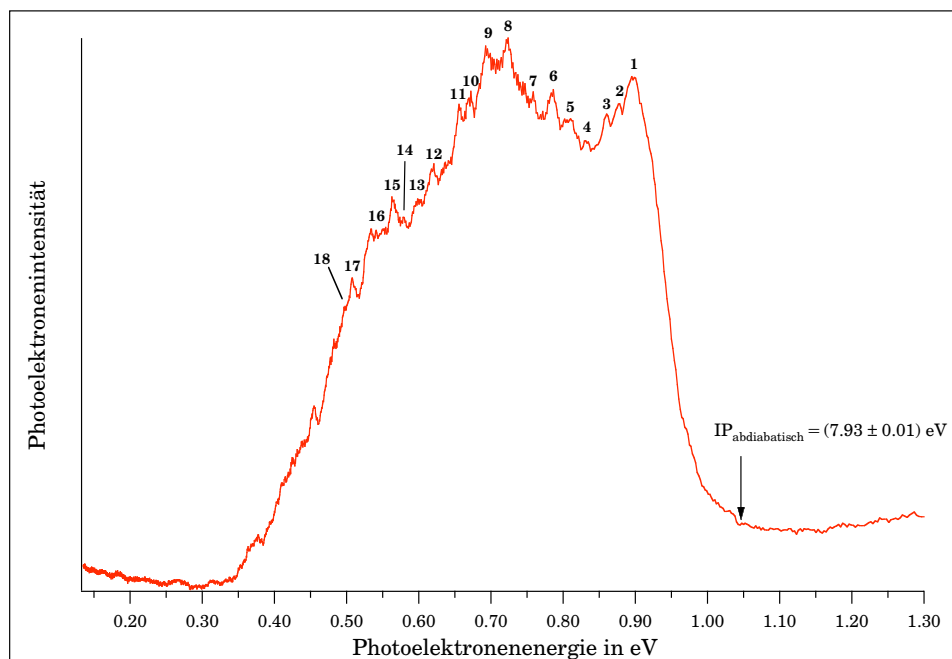
**Abbildung 14.2:** Strukturvorschlag für das Anisol-Dimeren nach den Überlegungen im Anhang A zur elektronischen Wechselwirkung im homogenen Dimeren und in Anlehnung an die Berechnungen der Struktur des Anisol-Benzol-Dimeren nach Zehnacker et al. [147].

beteiligten Aromaten  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  beträgt. Zusammen mit den Berechnungen wird daher für die Struktur des homogenen Anisol-Dimeren die in der Abbildung 14.2 gezeigte Struktur vorgeschlagen. Im elektronisch angeregten Zustand sind die beiden Ringe vermutlich in Analogie zu dem Anisol-Benzol-System [147] in Richtung der  $z$ -Achse leicht gegeneinander verschoben.

## 14.2 Der ionische Anisol-Dimer-Zustand

Die Abbildung 14.3 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Dimeren nach resonanter Zweiphotonenionisation über den schwingungslosen  $S_1$ -Zustand. Das Spektrum ist wie das Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren im Bereich geringer Schwingungsanregung des Ions wenig aufgelöst. Man kann jedoch einzelne Schwingungen erkennen, die den intramolekularen Schwingungsmoden zugeordnet werden. Diese werden in der Tabelle 14.2 zusammen mit den Zuordnungen dargestellt. Der Einsatzpunkt der Bande liegt bei  $(1.05 \pm 0.01)$  eV, dieses entspricht einem Ionisierungspotential von  $IP = (7.93 \pm 0.01)$  eV.

Für die Auswertung des in der Abbildung 14.3 gezeigten Photoelektronenspektrums ist es bemerkenswert, daß die Intensität der Signale **8** und **9** im Energiebereich um etwa 0.70 eV nach dem ersten intensiven Signal **1** erneut zunimmt. Dieses widerspricht der Erwartungen für einen Franck-Condon-Übergang. Die genaue Analyse der Abstände der Signale im Photoelektronenspektrum zueinander zeigt, daß die Signalabstände, ausgehend vom zweiten Intensitätsmaximum **9**, mit denen, ausgehend vom ersten intensiven Signal **1**, im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen. Eine erste Interpretation für die Zuordnung der Signale im Photoelektronenspektrum ist aus diesem Grund, daß das Photoelektronenspektrum eine Überlagerung der Spektren von zwei unterschiedlichen Clustern oder Clusterzustände ist. Diese beiden Zustände werden in der Tabelle 14.2 mit **A** und **B** gekennzeichnet. Die Meßergebnisse werden im nächsten Abschnitt diskutiert.



**Abbildung 14.3:** R2PI-Photoelektronenspektrum des homogenen Anisol-Dimeren.

Meßbedingungen: Koexpansion von Anisol (im *bubble*-Topf bei 0°C) und Helium bei 0.6 bar Staudruck durch eine 70  $\mu\text{m}$  Düse. Mittelung über 15000 Laserpulse. 1C-R2P-Ionisierung bei 36178  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabelle 14.2:** Zuordnung der intramolekularen Schwingungen des Anisol-Dimeren im  $D_0$ -Zustand

Signal <sup>a</sup>	Meßwert in $\text{cm}^{-1}$	A	B	Zuordnung
1	„intramolekularer Grundzustand“			
2	164 ± 80	164	-	
3	308 ± 80	308	-	
4	623 ± 80	623	-	6a <sup>+</sup>
5	778 ± 80	778	-	12 <sup>+</sup>
6	903 ± 80	903	-	
7	1024 ± 80	1024	-	(O-CH <sub>3</sub> )- $\nu^+$
8	1234 ± 80	1234	-	7a <sup>+</sup> oder 9a <sup>+</sup>
9	1630 ± 80	1630	0	8a <sup>+</sup> (A), „Grundzustand“ B
10	1827 ± 80	-	197	
11	1950 ± 80	-	320	
12	2241 ± 80	-	611	6a <sup>+</sup>
13	2421 ± 80	-	791	12 <sup>+</sup>
14	2576 ± 80	-	946	
15	2709 ± 80	-	1079	(O-CH <sub>3</sub> )- $\nu^+$
16	2884 ± 80	-	1254	7a <sup>+</sup> oder 9a <sup>+</sup>
17	3153 ± 80	-	1523	8a <sup>+</sup> (?)
18	3231 ± 80	-	1601	8a <sup>+</sup> (?)

<sup>a</sup> Entspricht der Signalnummerierung in der Abbildung 14.3.

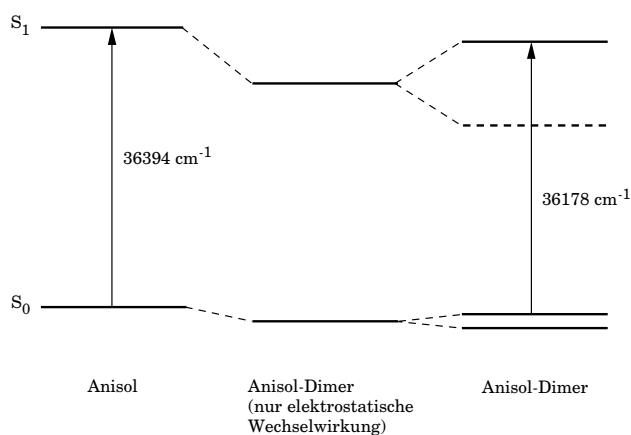
### 14.3 Diskussion der Untersuchungen des homogenen Anisol-Dimeren

Die Verschiebung der Energie des  $S_1 \leftarrow S_0$   $0_0^0$ -Überganges des homogenen Anisol-Dimeren gegenüber dem entsprechenden Übergang im isolierten Anisol beträgt  $-216 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist größer, als die zuvor für die Anisol-Ammoniak- und Anisol-Argon-Dimere bestimmten Werte. Die größere Verschiebung erscheint zunächst aufgrund der größeren Polarisierbarkeit und des größeren Dipolmoments des Anisilmoleküls im Vergleich zu den Solvensmolekülen der anderen Cluster plausibel.

Neben der Verschiebung der Übergangsenergie durch die elektrostatische Wechselwirkung, muß beim homogenen Anisol-Dimeren aber auch noch die elektronische Wechselwirkung betrachtet werden. Im Anhang A wird gezeigt, daß die Beobachtung eines einzelnen Signals für den Übergang in den angeregten Zustand nur möglich ist, wenn der Winkel zwischen den Dipolen  $0^\circ$  oder  $180^\circ$  beträgt. Liegen die beiden Chromophore im Cluster übereinander, wie es nach den Berechnungen für das Benzol-Anisol-Dimere zu erwarten ist [147], so müßte der Übergang allein aufgrund der elektronischen Wechselwirkung im Vergleich zum isolierten Chromophor zu größeren Energien verschoben sein. Man beobachtet jedoch eine Rot-Verschiebung des Übergangs von  $-216 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert setzt sich aus der oben besprochenen elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der elektronischen Wechselwirkung zusammen. In der Abbildung 14.4 ist der Übergang des Dimeren in den elektronisch angeregten Zustand schematisch dargestellt.

Der Grundzustand des Dimeren ist gegenüber dem Grundzustand des isolierten Chromophors durch die elektrostatische Wechselwirkung verschoben. Die Aufspaltung der Zustände ist dagegen gering. Der elektronisch angeregte Zustand ist durch die elektrostatische Wechselwirkung stärker abgesenkt, da das Dipolmoment des Anisols im angeregten Zustand stark zunimmt [131]. Dieser Zustand entspräche dem in der Abbildung 14.4 gezeigten Zustand „Anisol-Dimer (nur elektrostatische Wechselwirkung)“. Durch die elektronische Wechselwirkung wird nun der Zustand noch zusätzlich aufgespalten. Der Übergang in den energetisch tieferliegenden der beiden Zustände hat jedoch, wie im Anhang A gezeigt wird, keine Intensität, so daß nur der mit einem Pfeil in der Abbildung gekennzeichnete Übergang beobachtet werden kann. Die Energie dieses Übergangs ist nun insgesamt  $-216 \text{ cm}^{-1}$  gegen die Übergangsenergie im isolierten Zustand verschoben.

Welche beiden Clusterzustände werden nun im Ion besetzt? Das Photoelektronenspektrum zeigt einen breiten, unstrukturierten Anstieg der Bande, der mit etwa  $1200 \text{ cm}^{-1}$  aber schmaler ist, als der Anstieg der Bande im Spektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Die Schwingungsstruktur des Spektrums ist wesentlich ausgeprägter, als die des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Dieses deutet darauf hin, daß nach der Ionisierung des Anisol-



**Abbildung 14.4:** Schematische Darstellung der neutralen Zustände im isolierten Chromophor Anisol und im Anisol-Dimeren. Die Bezeichnung „Anisol-Dimer (nur elektrostatische Wechselwirkung)“ ist entsprechend dem Anhang A als Dimer ohne elektronische Wechselwirkung zu verstehen.

Dimeren keine oder nur eine geringe Geometrieänderung auftritt. In der ansteigenden Flanke sind vermutlich die intermolekularen Moden des Clusters verborgen, deren Frequenz bisher nicht aufgelöst werden kann. Das Signal **1** in der Abbildung 14.3 wird einem Signal zugeordnet, das dem Schwingungsgrundzustand eines Anisolkations im Dimeren entspricht. Ausgehend von diesem Signal, findet man die intramolekularen Schwingungsmoden des Anisol-Kations. Eine signifikante Verschiebung der Frequenzen gegenüber dem isolierten Anisolkation ist nicht zu beobachten.  $1630\text{ cm}^{-1}$  gegen das Signal **1** verschoben tritt das intensive Signal **9** auf, das durch die Überlagerung der  $8a^+$ -Mode des Zustandes **A** mit dem zweiten Clusterzustand **B** entsteht. Wie kommt es nun zu dieser Überlagerung?

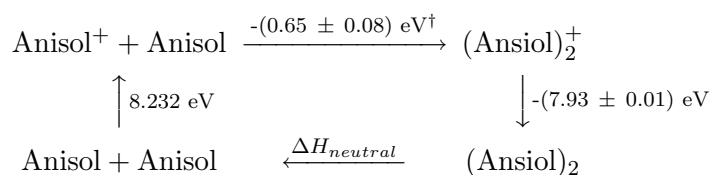
Zur Beantwortung dieser Frage muß man berücksichtigen, daß der resonant angeregte elektronische Zwischenzustand des Dimeren ionisiert wurde. Damit kann die gleichzeitige Ionisierung zweier Isomere, die sich in der Übergangsenergie<sup>3</sup> in den elektronischen Zwischenzustand unterscheiden, ausgeschlossen werden. Auch größere Cluster, die zufällig die gleiche Anregungsenergie haben könnten, konnten durch Photoelektronenausbeutespektren als Ursache ausgeschlossen werden. Es muß auch berücksichtigt werden, daß bei den bisher besprochenen Systemen eine vergleichbare Überlagerung nicht aufgetreten ist.

Im homogen ionischen Anisol-Dimeren wird der Grundzustand ähnlich wie der neutrale elektronisch angeregte  $S_1$ -Zustand durch die elektronische Wechselwirkung aufgespalten. Im Photoelektronenspektrum kann diese Auf-

<sup>3</sup>Im Grundzustand unterscheiden sich beispielsweise die Bindungsenergien der berechneten Isomere des Anisol-Benzol-Dimeren um  $90\text{ cm}^{-1}$  [147].

spaltung beobachtet werden. Das Signal **1** im Spektrum der Abbildung 14.3 entspricht dem „intramolekularen Grundzustand“ des ersten ionischen Zustandes, das Signal **9** dem zweiten Zustand, da im Ausgangszustand des Überganges ( $S_1$ -Zustand) nur einer der beiden aufgespaltenen Zustände besetzt werden kann (siehe Anhang A und Abschnitt 14.1). Die Energie der Schwingungsmoden des Dimerkations unterscheiden sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht von denen des ionischen Anisols. Dies zeigt, daß die Annahme eines schwach gestörten Systems im Anhang A gerechtfertigt ist.

Mit Hilfe eines Kreisprozesse lassen sich weitere Informationen über das homogene Anisol-Dimer gewinnen. Die Abbildung 14.5 zeigt den Kreisprozeß zur Berechnung der Bindungsenergie im neutralen Dimer. Die Bindungsenergie im Dimerkation kann zufolge der Arbeiten von M. Meot-Ner (Mautner) et al. <sup>4</sup> [150] gut abgeschätzt werden. Sie beträgt für homogene aromatische System im Mittel 15.18 kcal/mol. Daraus läßt sich eine Bindungsenergie von  $(0.65 \pm 0.08)$  eV für das ionische Anisol-Dimere ableiten, wenn als Fehler die Abweichungen vom Mittelwert der Bindungsenergien von den unterschiedlichen Aromatenionen angenommen wird<sup>5</sup>. Zusammen mit den gemessenen Ionisierungsenergien für das Anisol und das Anisol-Dimer ergibt sich damit eine Bindungsenergie von  $-\Delta H_{neutral}=(350 \pm 10)$  meV für das neutrale Anisol-Dimer.



**Abbildung 14.5:** Der Kreisprozeß zur Berechnung der Bindungsenergie im neutralen Anisol-Dimer.

<sup>†</sup>Die Bindungsenergie im Ion wurde nach [150] abgeschätzt.

Dieser Wert fügt sich in die Reihe der bisher bekannten Bindungswerte der neutralen Aromatendimere ein, wie die Tabelle 14.3 zeigt. Im Unterschied zu den anderen Systemen ist die Bindungsenergie für das Anisol-Dimere größer, da hier im Grundzustand noch zusätzlich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung auftritt. In den anderen Systemen mit Beteiligung von Benzol-Molekülen kann diese Wechselwirkung nicht auftreten.

Nach der Berechnung der Bindungsenergie des neutralen Dimeren läßt sich nun zusammen mit den Meßergebnissen ein komplettes Termschema

<sup>4</sup>Die Autoren bestimmten die Bindungsenergien in ionische Aromatendimeren aus Hochdruck-Massenspektren über einen van t'Hoff-Plott.

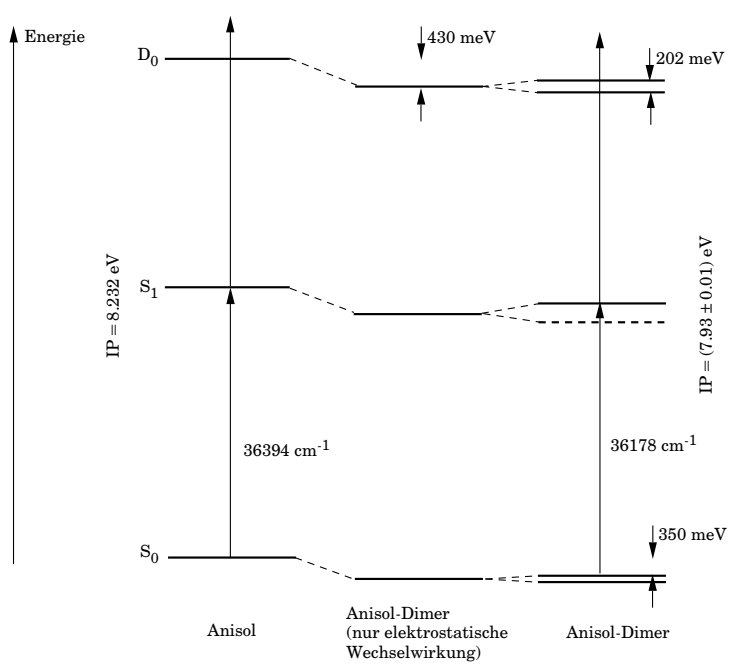
<sup>5</sup>Vergleichbare Werte für die Bindungsenergie ionischer homogener Aromatendimeren bestimmten auch Neusser und Krause [146].

**Tabelle 14.3:** Die Bindungsenergien in neutralen Aromatendimeren

System	Bindungsenergie in meV	Literatur
Benzol · Benzol	$70 \pm 10$	[146]
Benzol · Anisol	$170 \pm 20$	[147]
Benzol · Phenol	$\approx 174$	[151]
Toluol · Toluol	$150 \pm 10$	[146]
Anisol · Anisol	$350 \pm 10$	-

für das homogene Anisol-Dimer aufstellen, wie es in der Abbildung 14.6 gezeigt ist. Der ionische Zustand  $D_0$  wird im Cluster durch die elektrostatische Wechselwirkung im Cluster um etwa 10 kcal/mol (430 meV) abgesenkt [150]. Dieser Term ist in der Abbildung 14.6 für das Anisol-Dimere ohne elektronische Wechselwirkung eingezeichnet. Durch die elektronische Wechselwirkung im Dimeren wird dieser Term zusätzlich aufgespalten. Die im Photoelektronenspektrum bestimmte Aufspaltung beträgt 202 meV. Dieser Wert stimmt mit der von M. Meot-Ner (Mautner) et al. [150] experimentell bestimmten Absenkung der Terme durch die Delokalisierung der Elektronen von 6 kcal/mol bis 7 kcal/mol (260 meV bis 300 meV) in homogenen Toluol- und Dimethylbenzol-Clustern in der Größenordnung überein, ist jedoch geringer. Dies ist auf die Verschiebung der Schwerpunkte der aromatischen Systeme durch die Monopol-Dipol-Wechselwirkung im Anisol-Dimerkation zu erklären. Diese befinden sich nicht mehr auf einer Achse senkrecht zur Molekülebene. Man erwartet, daß sie gegeneinander in Richtung der z-Achse verschoben sind, was zu einer Verminderung des Überlappungsintegrals führt und damit zu einer Erniedrigung der Termabsenkung durch die Delokalisierung der Elektronen führt.





**Abbildung 14.6:** Schematische Darstellung der Zustände im isolierten Chromophor Anisol und im Anisol-Dimeren.



# Kapitel 15

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

1. Es wurde eine neuartige Apparatur zur Messung von „excited state“-Photoelektronenspektren und Photoionenspektren (REMPI) konstruiert, aufgebaut und zur Untersuchung verschiedener molekularer Aggregate (Cluster) angewendet. Die Apparatur besteht aus einem Nd-YAG-Laser gepumpten Farbstofflasersystem, einem Überschallmolekularstrahl zur Erzeugung der Aggregate und einem Flugzeitspektrometer. Dies ist eine Kombination aus einem „magnetic bottle“-Photoelektronen- und einem linearen TOF-Massenspektrometer. Für die Steuerung der Apparatur, die Datenaufnahme und die Datenauswertung wurden geeignete Computerprogramme erstellt. Testmessung mit dem Photoelektronenspektrometer ergaben typische Energieauflösungen von 10 meV bei einer Photoelektronenenergie von 0.5 eV. Die Massenauflösung  $R_{50\%}$  beträgt 300, die überwiegend durch das Lasersystem bestimmte Energieauflösung der REMPI-Spektren beträgt  $0.26 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1 \text{ cm}^{-1}$ .
2. Es wurden Massenspektren, Ionenausbeutespektren (REMPI), Photoelektronenausbeutespektren und „excited state“-Photoelektronenspektren von kleinen molekularen Aggregaten gemessen, die aus verschiedenen Aromaten (Toluol, Anisol) und Edelgasen (Argon, Krypton, Xenon), beziehungsweise aus Anisol und den Molekülen Ammoniak oder Kohlendioxid bestanden. Darüberhinaus wurde das homogene Anisol-Dimere eingehend untersucht. Dabei wurden die im folgenden genannten Ergebnisse erzielt.
3. Die REMPI-Experimente ergeben die Absorptionsspektren von größenselektierten Aggregaten. Aus diesen können die Verschiebung des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges im Aggregat gegenüber dem isolierten Aromaten und die intermolekularen Schwingungen entnommen werden. Darüberhinaus erhält man Hinweise auf das Fragmentationsverhalten

der ionischen Aggregate. In der vorliegenden Arbeit wurde die intermolekulare Fragmentierung durch geeignete Expansionsbedingungen, die die Bildung kleiner Aggregate bevorzugten, weitgehend vermieden. Die Verschiebung der Energie des 0-0-Überganges gegenüber der Energie der isolierten Aromaten ist in den Aromaten-Edelgas-Aggregaten linear von der Polarisierbarkeit der Edelgase abhängig, außerdem nimmt die Verschiebung mit steigendem Dipolmoment des Aromaten zu. Der schwingungslose  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang der Anisol-Ammoniak (1:1)-Aggregate ist zu kleineren Energien verschoben. Dagegen ist der Übergang des Anisol-Kohlendioxid (1:1)-Clusters zu größeren Energien verschoben. Dieses Ergebnis ist überraschend, da bisher bei analogen Clustern mit unpolaren Molekülen stets eine Verschiebung zu kleineren Energien beobachtet wurde. Offenbar spielt die Struktur der Aggregate eine bedeutsame Rolle. Die intermolekularen Schwingungen in den Spektren der 1:1-Cluster konnten unter Einbeziehung der Ergebnisse von ab initio Rechnungen vollständig zugeordnet werden. Die Schwingungsenergien stimmen gut mit den berechneten Werten überein und erlauben damit die Bestimmung der Clustergeometrie.

4. Die überraschende Verschiebung des  $S_1 \leftarrow S_0$ -Überganges im Anisol-Kohlendioxid (1:1)-Aggregat erforderte eine detaillierte Strukturbestimmung des Clusters. Dazu wurde der  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Aggregates mit der höchsten möglichen Laserauflösung untersucht. Die charakteristische Form der Einhüllenden der Rotationsfeinstruktur des elektronischen Überganges wurde mit den simulierten Banden von drei berechneten, energetisch nahe beieinanderliegenden Aggregatstrukturen verglichen und so die Struktur des Clusters bestimmt. Das Kohlendioxidmolekül liegt demnach nicht wie zu erwarten über dem aromatischen  $\pi$ -System, sondern ist in der Bindungsebene des Aromaten koordiniert, wobei zwei schwache Wasserstoff-Brücken zur Bindung beitragen. Es handelt sich um einen bisher in dieser Form nicht beobachteten, neuartigen Strukturtyp.
5. „Excited state“-Photoelektronenspektren von molekularen Aggregaten wurden bisher im Gegensatz zu ZEKE-Photoelektronenspektren kaum publiziert. Die „excited state“-Photoelektronenspektroskopie ergibt wesentlich detailliertere Spektren als die konventionelle He(I)-Photoelektronenspektroskopie. Von den oben genannten Clustern wurden die Ionisierungsenergien und die intramolekularen, teilweise auch die intermolekularen Schwingungen der ionischen Aggregate gemessen. Sie konnten weitgehend zugeordnet werden. Es wurde gezeigt, wie die Aggregation die intramolekularen Moden beeinflusst. Dieses war so mit der ZEKE-Spektroskopie bisher nicht möglich. Die Ionisierungsenergie der untersuchten Systeme wurde bis auf wenige Ausnahmen erstma-

---

lig bestimmt. Sie wird im Vergleich zu den isolierten Aromaten durch die Aggregation abgesenkt. Bei den Aromaten-Edelgas-Clustern ist die Absenkung linear zur Polarisierbarkeit der Edelgase. In den anderen Systemen wurde ein Einfluß der Clusterstruktur gezeigt; die „side on“-Koordination im Anisol-Kohlendioxid (1:1)-Cluster führt zu einer sehr geringen Verschiebung des Ionisierungspotentials gegenüber dem isolierten Aromaten. In der Struktur der Photoelektronenspektren zeigt sich auch die intermolekulare Dynamik im ionischen Cluster. Diese konnte exemplarisch am Anisol-Ammoniak-Cluster gezeigt werden, bei dem das Photoelektronenspektrum durch den Übergang der primär nach der Ionisation im Franck-Condon-Bereich erreichten Struktur in die energetisch stabilste Struktur stark verbreitert ist. Am Beispiel der Toluol-Edelgas-Aggregate wurde die Aufspaltung der intramolekularen Schwingungen durch die intermolekularen Schwingungen gezeigt. Abschließend sei angemerkt, daß aus den Photoelektronenspektren auch die Innere Energie der Clusterionen zugänglich wird.

6. Das Photoelektronenspektrum des Anisol-Dimeren zeigt eine besondere Struktur mit mehreren sehr intensiven Banden, die durch die Wechselwirkung von zwei gleichen Aromaten mit Dipolmoment erklärt wird. Es ist gelungen, mit Hilfe der Photoelektronenspektren sowohl die Clusterstruktur festzulegen, wie auch über einen Haber-Born-Kreisprozeß die intermolekularen Bindungsenergien zu berechnen.



# Kapitel 16

## Summary

The research presented in this thesis is focussed on the characterization of small clusters containing aromatic molecules using excited state photoelectron spectroscopy and REMPI spectroscopy.

To carry out this task a special experimental setup was constructed and built, which consists of a supersonic molecular beam, a Nd-YAG pumped dye laser and a time of flight spectrometer. The spectrometer is a combination of a magnetic bottle-type photoelectron spectrometer and a linear TOF mass spectrometer. The energy resolution of the photoelectron spectrometer was determined to be 10 meV at 0.5 eV electron energy. The  $R_{50\%}$  mass resolution is approx. 300. The laser system has limited the energy resolution which could be achieved in the REMPI spectra to  $0.26 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

The characterization was performed by measuring mass spectra, REMPI- and photoelectron efficiency spectra and excited state photoelectron spectra of the following systems. The clusters containing toluene and rare gases (Ar, Kr, Xe), anisole and argon, anisole and ammonia or anisole and carbondioxide. The homogeneous anisole dimers were also investigated.

REMPI spectra yielded in the absorption spectra of the clusters. The shift of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition energy with respect to the pure aromatic cluster compound and intermolecular vibrations were determined. The shifts of the transition energy of the aromatic molecule rare gas clusters are linearly proportional to the rare gas polarizabilities. They also increase with the dipole moment of the aromatic molecule. The transition energy of the anisole ammonia (1:1) and the anisole carbondioxide (1:1) clusters is shifted to smaller and bigger values respectively. This last shift is an unexpected result. Obviously the shift is influenced by the cluster structure. Considering the results of ab initio calculations all intermolecular vibrations of the (1:1) clusters could be assigned. The experimental vibrational energies are in a good agreement with the calculated values and it was therefore possible to determine the cluster structures.

The unexpected shift of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition energy of the anisole carbondioxid (1:1) cluster demand the investigation of the cluster structure in detail. This was done by a comparison of the rotational fine structure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition with the simulated spectra of three different calculated structures. The comparison led to the conclusion that in the structure of the (1:1) cluster, the carbondioxide molecule is not found to be on top of the aromatic ring but side on coordinated in plane of the ring. Two weak hydrogen bonds contribute to the intermolecular bond. For such kind of cluster systems this is a new type of structure which has never been observed before.

Up to now only a limited number of excited state photoelectron spectra of clusters were published. Ionization energies, intramolecular and some intermolecular vibrations of the above-mentioned systems were determined. The measurement of the intramolecular vibrations of clusters was not possible with the ZEKE photoelectron spectroscopy previously. Most of the vibrational modes were assigned. Almost all the ionization energies stated on this thesis were measured for the first time. Compared to the ionization energies of the pure aromatic molecules, the ionization energies of the clusters are shifted to smaller values. In the case of the aromatic molecule rare gas clusters the shift is linearly proportional to the rare gas polarizability. The shift of the other systems showed a reliance of the cluster structure. For example the new cluster structure of the anisole carbondioxide (1:1) cluster lead to a very small shift. The shape of the photoelectron spectra also show the intracuster dynamic. It has been shown exemplary for the anisole ammonia (1:1) cluster how the reorientation of the ion following the Franck Condon transition broadened the spectra. The coupling between the intra- and intermolecular vibrations is shown as an example for the toluene rare gas clusters. It should also be mentioned here, that it is possible to extract the excess energy of the cluster ion from the excited state photoelectron spectra.

In the photoelectron spectra of the anisole dimer a special structure with two maxima was observed. This is explained by the interaction of two identical molecules with dipole moments. It was possible to define the dimer structure and determine the intermolecular binding energies with the photoelectron spectrum and a cyclic process.