

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 Beispiele¹ [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.

¹Über die Untersuchung der *inter*molekularen 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, kalibriert². 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 $6b^+$ zugeordnet³. 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.

²Kimura 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.

³In 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.

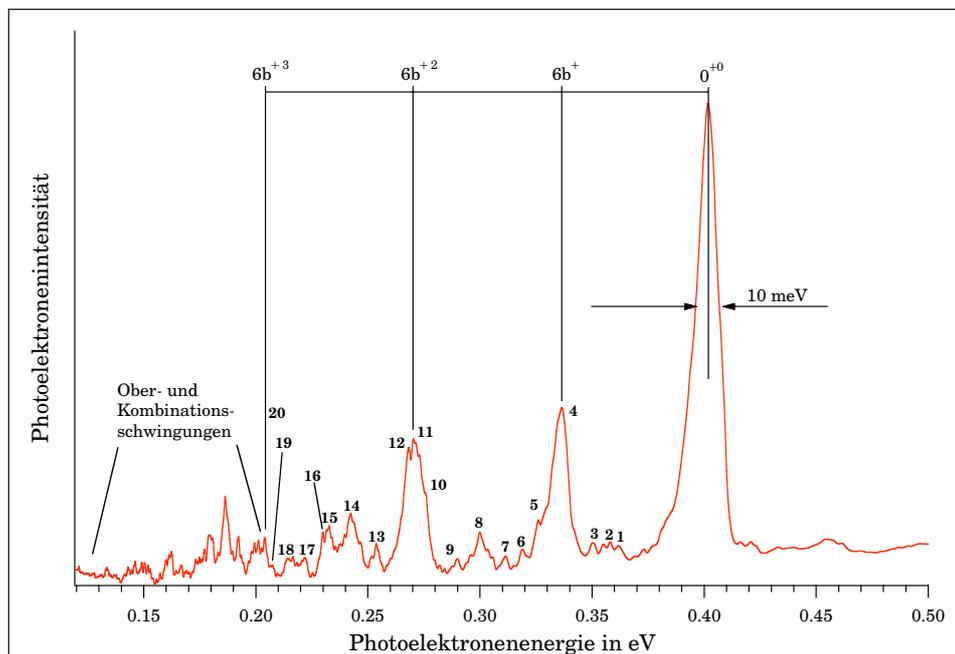


Abbildung 10.1: Das R2PI-PES des Toluols und die Zuordnung der Signale. Die Auflösung beträgt 10 meV (FWHM). Die nummerierten Signale werden in der Tabelle 10.2 zugeordnet. Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0.2 % Toluol und Argon mit 4 bar Staudruck durch eine 100 μm Düse. 1C-R2P-Ionisierung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

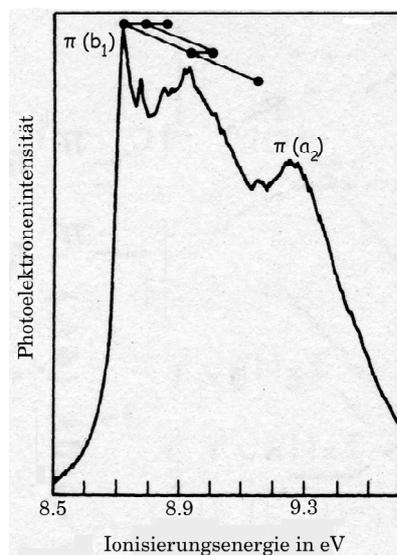


Abbildung 10.2: Das He(I)-Photoelektronenspektrum des Toluols. Teile der Abbildung wurden aus [90] entnommen.

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-

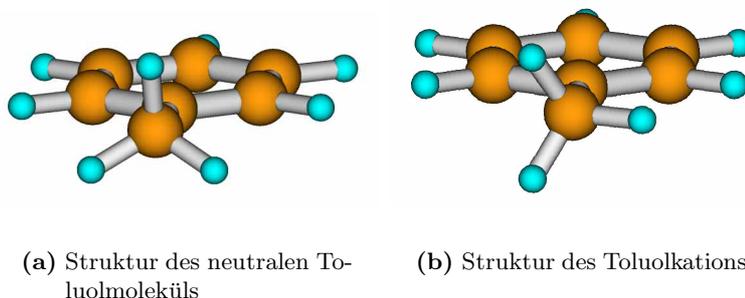


Abbildung 10.3: Die berechneten Strukturen des Toluolmoleküls und seines Kations

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

^a Eine Darstellung der Schwingungsmoden findet man in der Abbildung C.2 im Anhang C.

^b Die Zuordnung und Meßwerte wurden aus [96–98] entnommen.

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

^d 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 Skalierungsfaktors⁴ 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

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

^a Entspricht der Signalnummerierung in der Abbildung 10.1.

^b Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung bei zwölf unterschiedlichen Messungen der R2PI-PES bei variierenden Messbedingungen.

^c [93] skaliert mit dem Faktor 0.878

^d 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 Einfarbigen (1+1) REMPI-Spektrum des Anisols. Das Signal bei 36394 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-

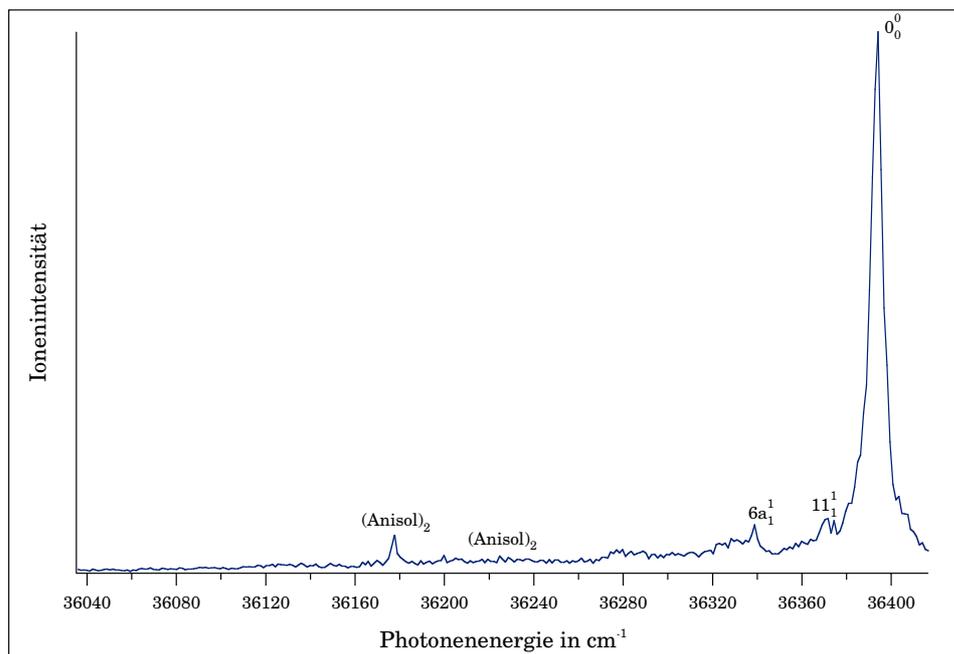


Abbildung 10.4: 1C2P-REMPI-Spektrum des Anisols.

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°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,

kalibriert⁵. 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 π -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 IVR⁶ 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 cm^{-1} könnte noch durch den Vergleich mit den ZEKE-Spektren als die Schwingungsmode 1⁺ des aromatischen Gerüsts zugeordnet werden. Die O-CH₃-Valenzschwingung, die im neutralen Molekül

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

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

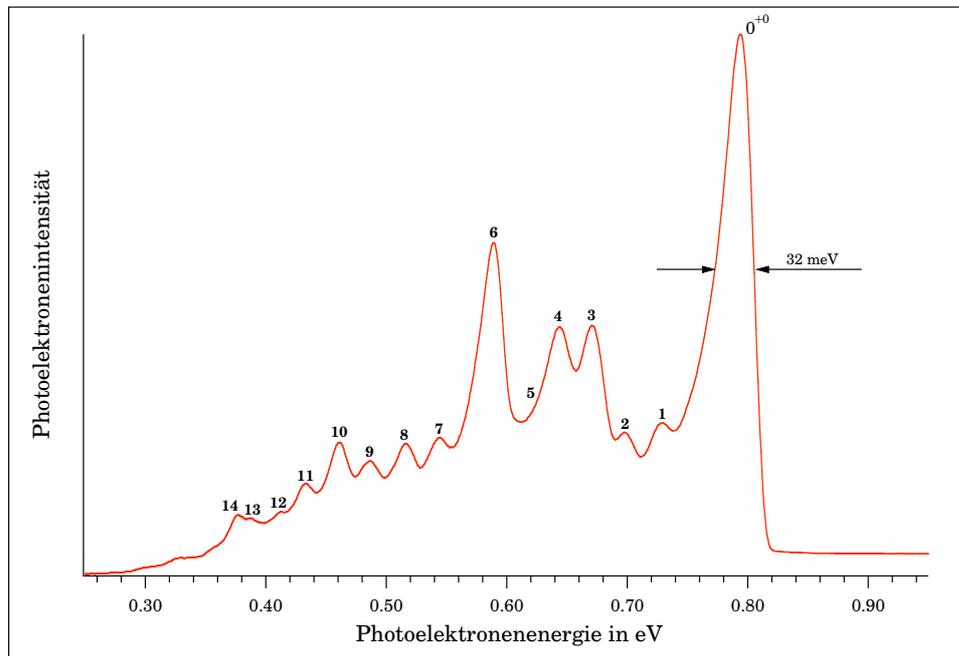


Abbildung 10.5: Das R2PI-PES von Anisol. Die numerierten Signale werden in der Tabelle 10.5 zugeordnet. Die Auflösung beträgt 32 meV (FWHM).

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

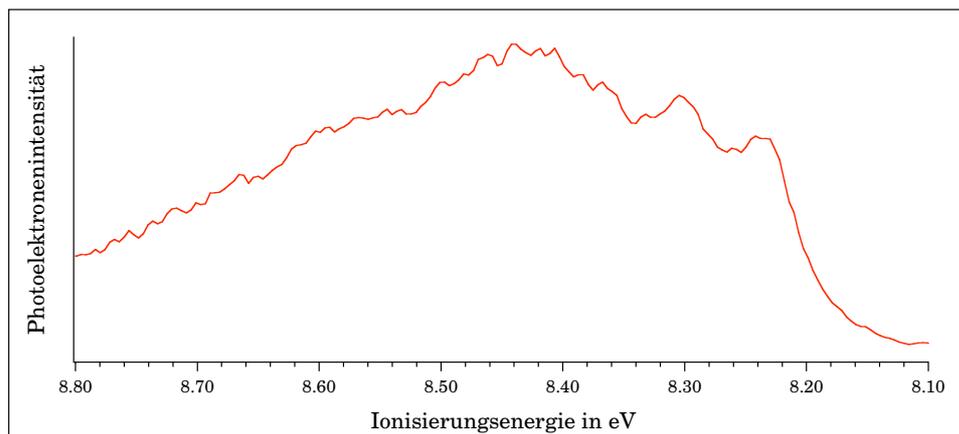


Abbildung 10.6: Das He(I)-Photoelektronenspektrum des Anisols nach [110].

Die Energieauflösung des Spektrometers beträgt 20 meV.

bei 1039 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 cm^{-1} . Diese Bande wird der C-C-Schwingung $8a^+$ zugeordnet. Im neutralen Anisol hat die $8a$ -Schwingung eine Frequenz von 1588 cm^{-1} , im S_1 -Zustand eine Frequenz von 1567 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 π -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 cm^{-1} zu 475 cm^{-1} und 530 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 [†]	Zuordnung	Anisol (S_0) [114] in cm^{-1}	Anisol (S_1) [106] in cm^{-1}	Anisol ⁺ (D_0) in cm^{-1}	
1	6a	534	495	543 ± 40	
2	12	788	788	788 ± 40	
3	1 od. (O-CH ₃)- ν	997 od. 1039	938	1000 ± 40	
4	7a od. 9a	1253 od. 1169	1270 od. 993	1219 ± 40	
5	(CH ₃)- δ_{as}	1469	-	1377 ± 80	S*
6	8a	1588	1567	1674 ± 40	
7	1 ² (?)	-	-	2021 ± 40	
8	7a ²	-	-	2242 ± 40	
9	-	-	-	2487 ± 40	
10	(CH ₃)- ν_s	2834	-	2696 ± 40	
11	(CH ₃)- ν_{as}	3004	-	2923 ± 40	
12	20a od. 20 b	3105	-	3069 ± 80	S
13	-	-	-	3272 ± 80	S
14	8a ²	-	-	3352 ± 40	

[†] 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 π_{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 σ - oder π -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.

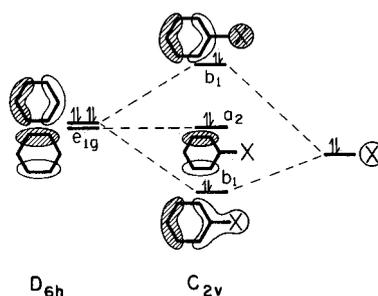


Abbildung 10.7: Die Wechselwirkung zwischen dem $1e_{1g}(\pi)$ -Orbital des Benzols und einem π -Orbital des Methoxysubstituenten. Die Abbildung wurde aus [90] entnommen.

Die Energiedifferenz $\Delta\pi$ zwischen den beiden Orbitalen ist ein direktes Maß für die induktive und konjugative Wechselwirkung des Aromaten mit dem Substituenten. Das π_{b_1} -Orbital, ist teilweise über den Substituenten delokalisiert und hat im Fall von Toluol einen beträchtlichen C-H- σ -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 π_{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 π_{b_1} und π_{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 π -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 ^a	IP in eV ^b	$\Delta\pi$ in eV ^c
Toluol	0.36	8.832	0.52
Anisol	1.28	8.323	0.83

^a [117]

^b [80, 89]

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

Die Unterschiede in der π -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.

