

# 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 $\text{cm}^{-1}$ †		-166 ± 6	-	-

\* entnommen aus [102].

‡ Kalibrierungswert

† aus einer ZEKE-Studie von Kimura et al. [120] entnommen.

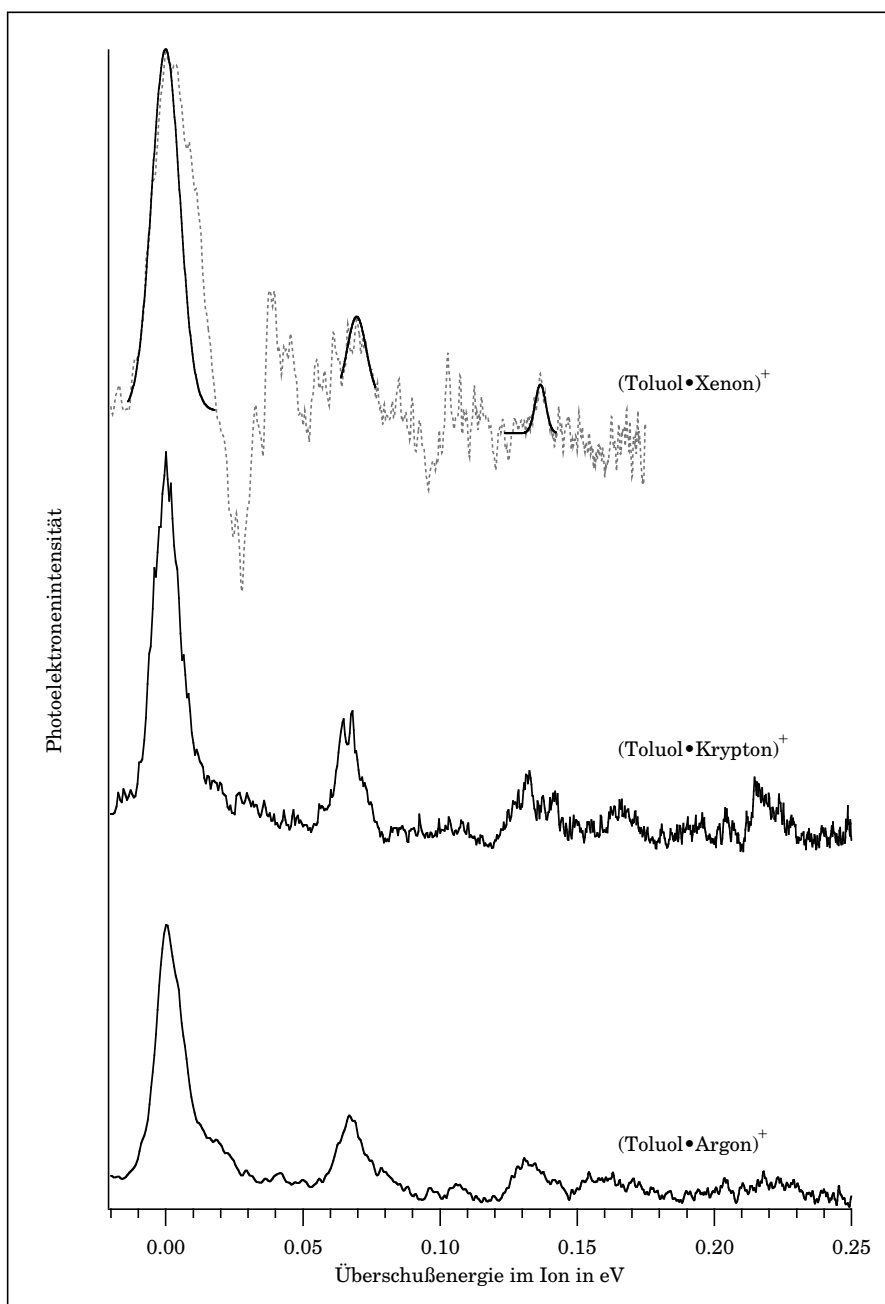
Die Ionisierungsenergien der Cluster sind zusammen mit den Differenzen zur Ionisierungsenergie des isolierten Toluols in der Tabelle 11.1 dargestellt. Der Meßfehler wurde, wie im Abschnitt 8.2.4 beschrieben, bestimmt. Die Tabelle zeigt außerdem den einzigen verfügbaren Vergleichswert für die Verschiebung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

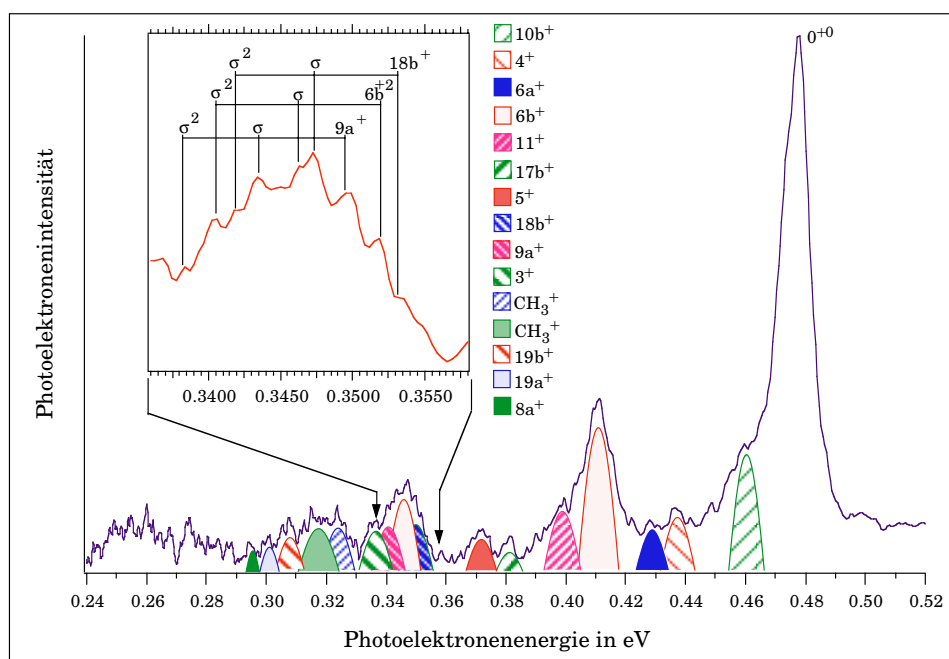
schwingungen (*in plane bending motion*) [118]. Dimicoli et al. [102] konnten für die Toluol-Edelgas-Cluster einige dieser Schwingungsmoden im  $S_1$ -Zustand bestimmen. Sie fand für die Valenzschwingung beim Toluol-Argon-Cluster einen Wert von  $43\text{ cm}^{-1}$ , beim Toluol-Krypton-Cluster einen 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.

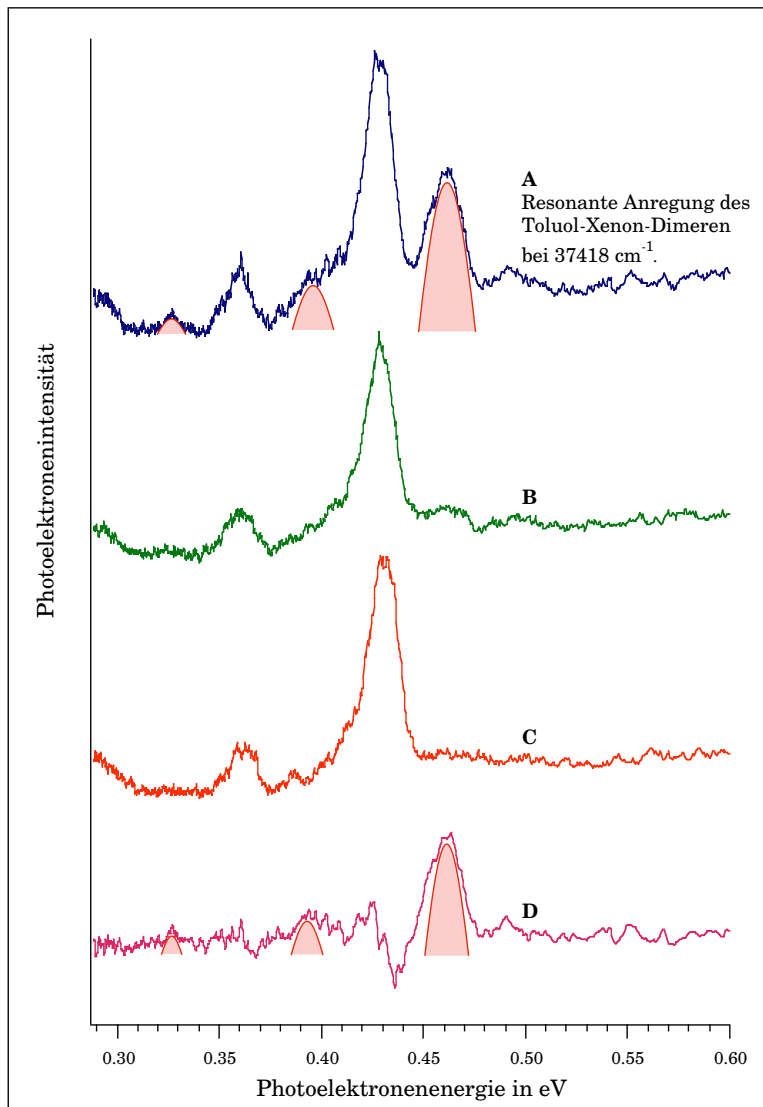
### 11.1.2 Schwierigkeiten bei der Untersuchung des Toluol-Xenon-Dimers

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

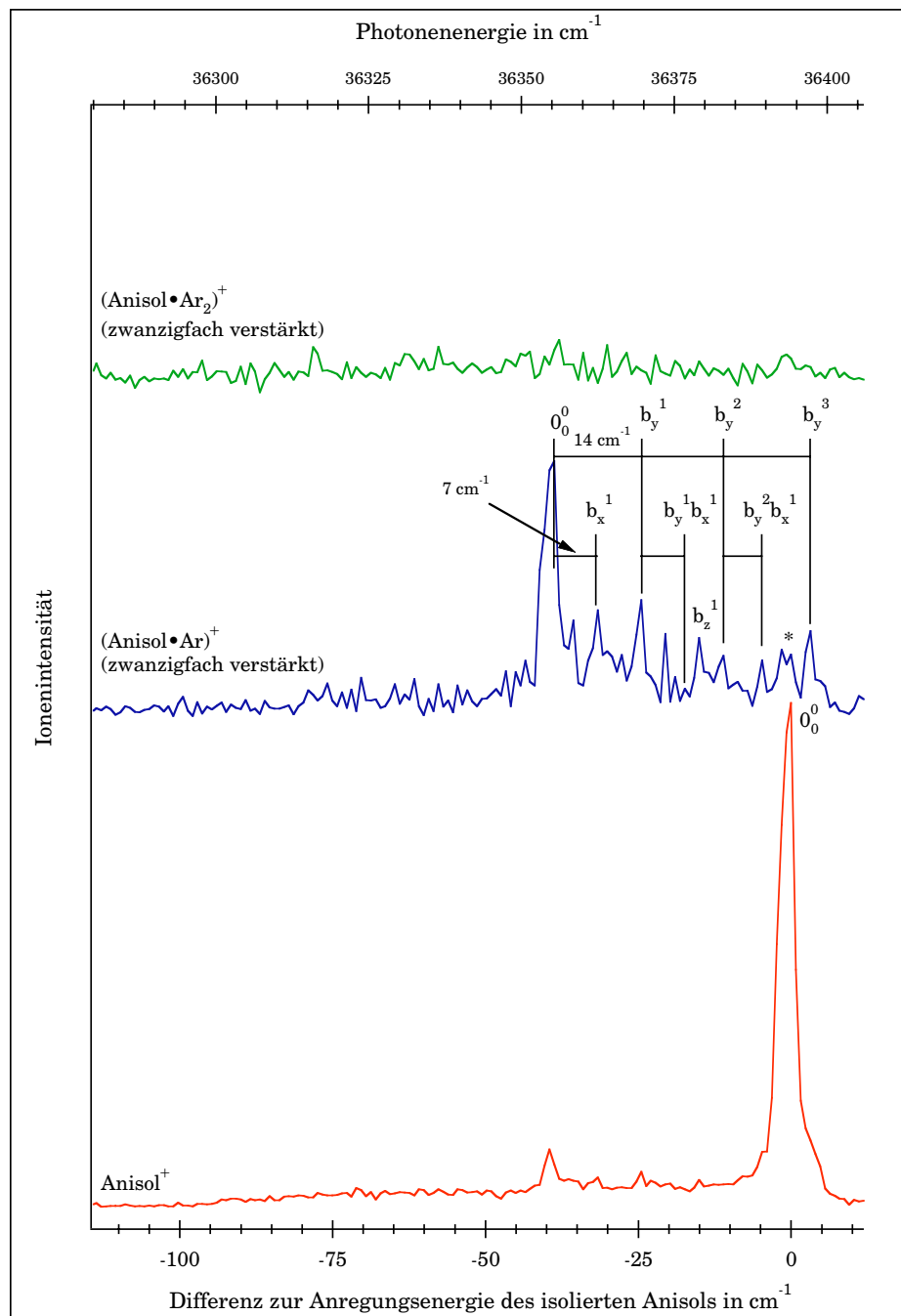
Die Abbildung 11.4 zeigt die 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Argon (1:1) und (1:2)-Cluster<sup>5</sup>. Die Expansionsbedingungen wurden so gewählt, daß möglichst keine größeren Cluster gebildet werden; im Spektrum tritt daher fast keine Ionenintensität für den (1:2)-Cluster auf. Das intensivste 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 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

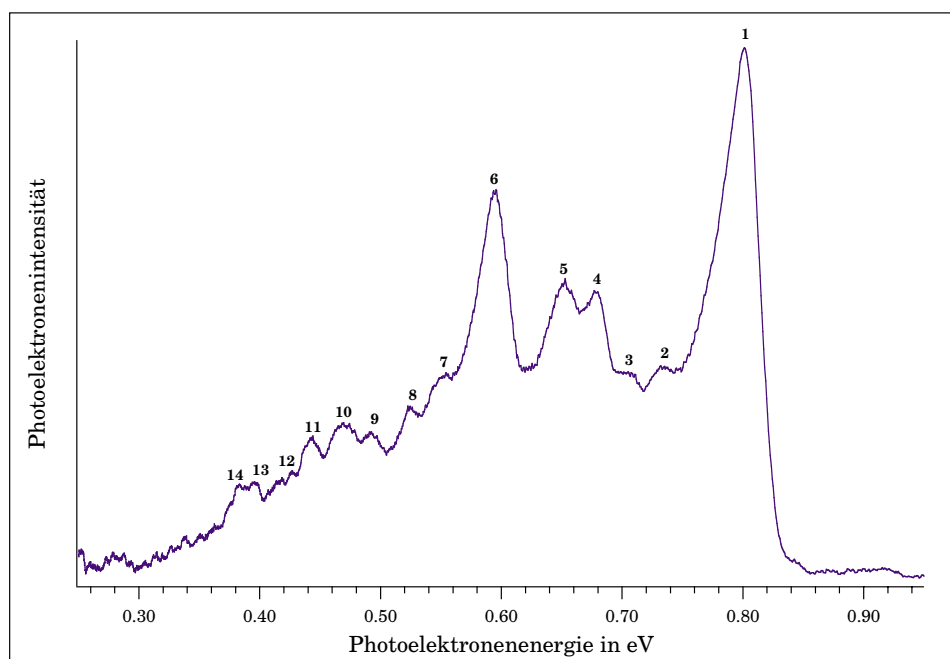
Die Abbildung 11.5 zeigt das R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Argon-Dimeren nach Ionisierung des schwingungslosen  $S_1$ -Zustandes bei  $36355 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ionisierungsenergie des Clusters wurde wie bei den Toluol-Edelgascluster bestimmt und ist zusammen mit der Verschiebung gegenüber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

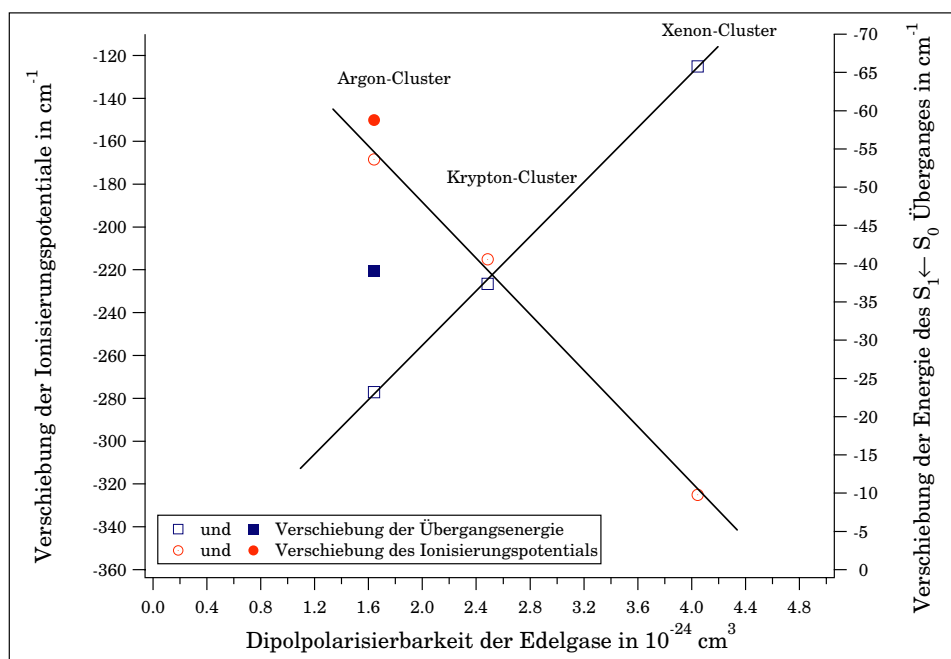
<sup>6</sup>Genauer betrachtet wird der spektrale Shift  $\Delta_S$  allerdings durch die Addition von drei Termen beschrieben [35]:

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

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.