

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 π -Elektronensystem beteiligt. Aufgrund der Koppelung an das π -Elektronensystem nimmt die Akzeptorstärke dieses Elektronenpaares durch die Delokalisierung der Elektronen ab. Das andere freie Elektronenpaar ist senkrecht dazu orientiert und vom π -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 cm^{-1} wurde dem schwingungslosen Übergang in den elektronisch angeregten Zustand des Dimeren zugeordnet. Dieser Wert entspricht einer Verschiebung der Anregungsenergie von -193 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 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 cm^{-1} und eine zweite einen Abstand von 46 cm^{-1} . Jedes Signal dieser Progressionen ist zusätzlich durch eine Schwingung mit einer Energie von etwa fünf Wellenzahlen aufgespalten. Zwei weitere Signale, die 108 cm^{-1} und 143 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° , der O-H-Abstand 2.477 \AA . Dies sind typische Werte einer Wasserstoff-Brückenbindungen. Die Position des zweiten Wasserstoffatoms des Ammoniakmoleküls über dem Kohlenstoffring läßt zusätzlich eine σ - π -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 π -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-

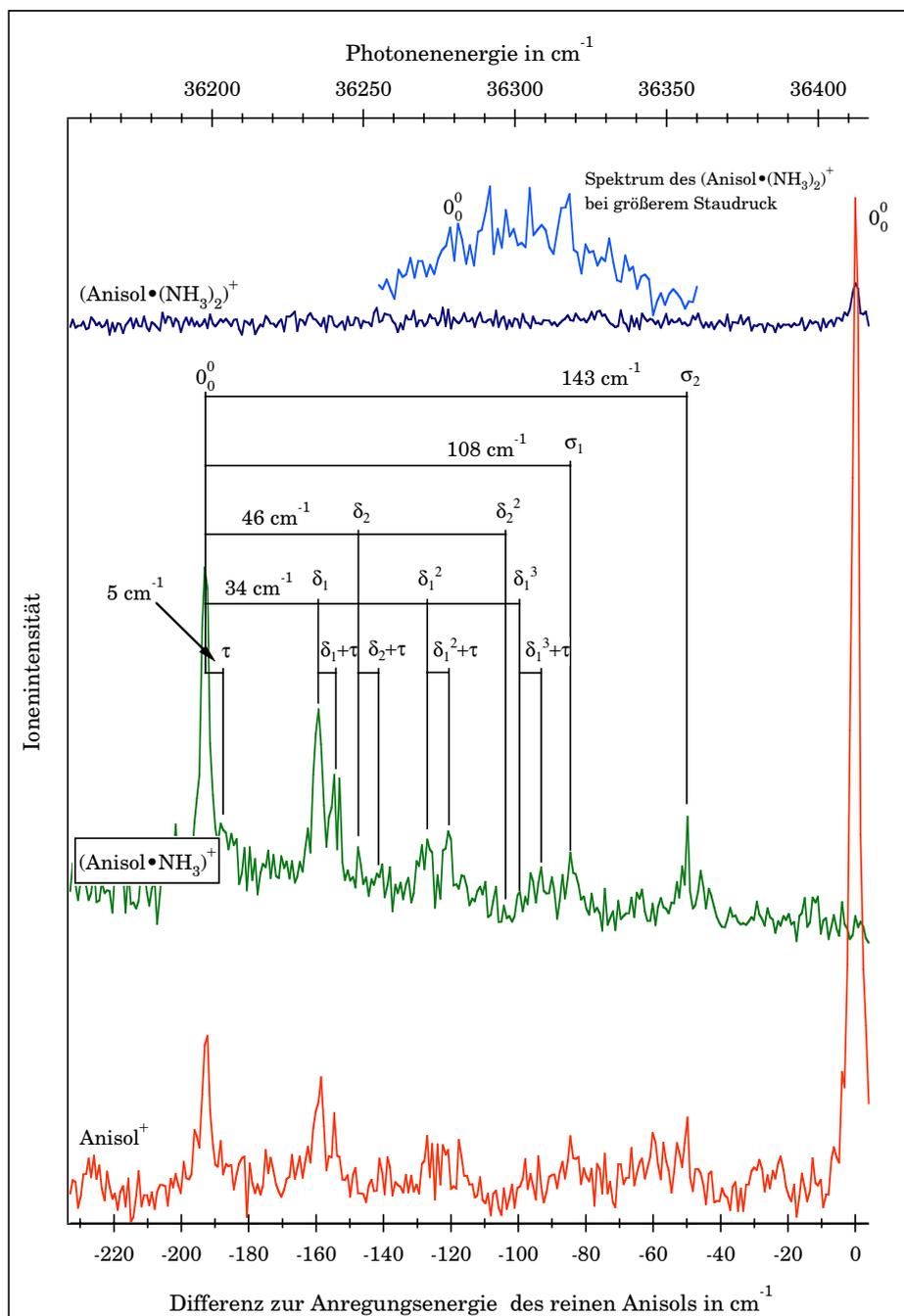


Abbildung 12.1: 1C2P-REMPI-Spektren des Anisols und der Anisol-Ammoniak-Cluster.

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

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

Eine Berechnung der Schwingungsenergien im Bereich des gemessenen REMPI-Spektrums ergibt sechs Schwingungen mit den Energien 34 cm^{-1} , 42 cm^{-1} , 107 cm^{-1} , 117 cm^{-1} , 144 cm^{-1} und 188 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 (δ) und Valenzschwingungen (σ) 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 cm^{-1} und 188 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 cm^{-1} bis 6 cm^{-1} entsteht vermutlich durch die Überlagerung der Deformationsschwingungen mit der Torsionsschwingung¹ (τ) der Methoxygruppe. Dabei ist die Bewegung des Ammoniakmoleküls durch die Wasserstoff-Brückenbindung an die Torsion im Aromaten gekoppelt.

¹Der Literaturwert für die Torsionsschwingung τ_2^2 des Anisols beträgt im S_1 -Zustand 5.3 cm^{-1} [106].

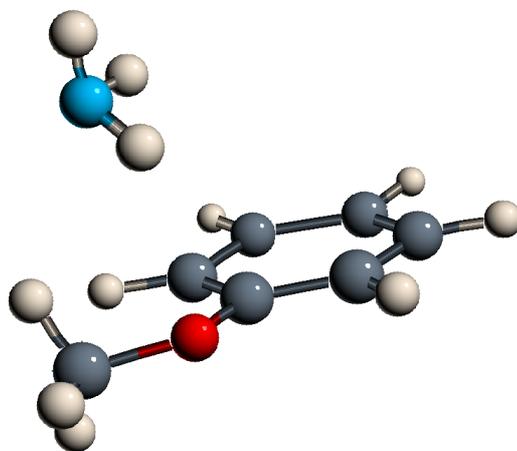


Abbildung 12.2: Berechnete Struktur des Anisol-Ammoniak-Dimeren nach [134].

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

Meßwert in cm^{-1}	Anisol:NH ₃ (1:1)		Anisol:NH ₃ (1:2)
	Berechnung [‡] in cm^{-1}	Zuordnung	Meßwert in cm^{-1}
5	-	τ	13
34	34	δ_1	26
39	-	$\delta_1 + \tau$	40
46	42	δ_2	
52	-	$\delta_2 + \tau$	
66	-	δ_1^2	
72	-	$\delta_1^2 + \tau$	
89	-	δ_2^2	
94	-	δ_1^3	
100	-	$\delta_1^3 + \tau$	
108	107	σ_1	
143	144	σ_2	

[‡] [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 Anisols 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-

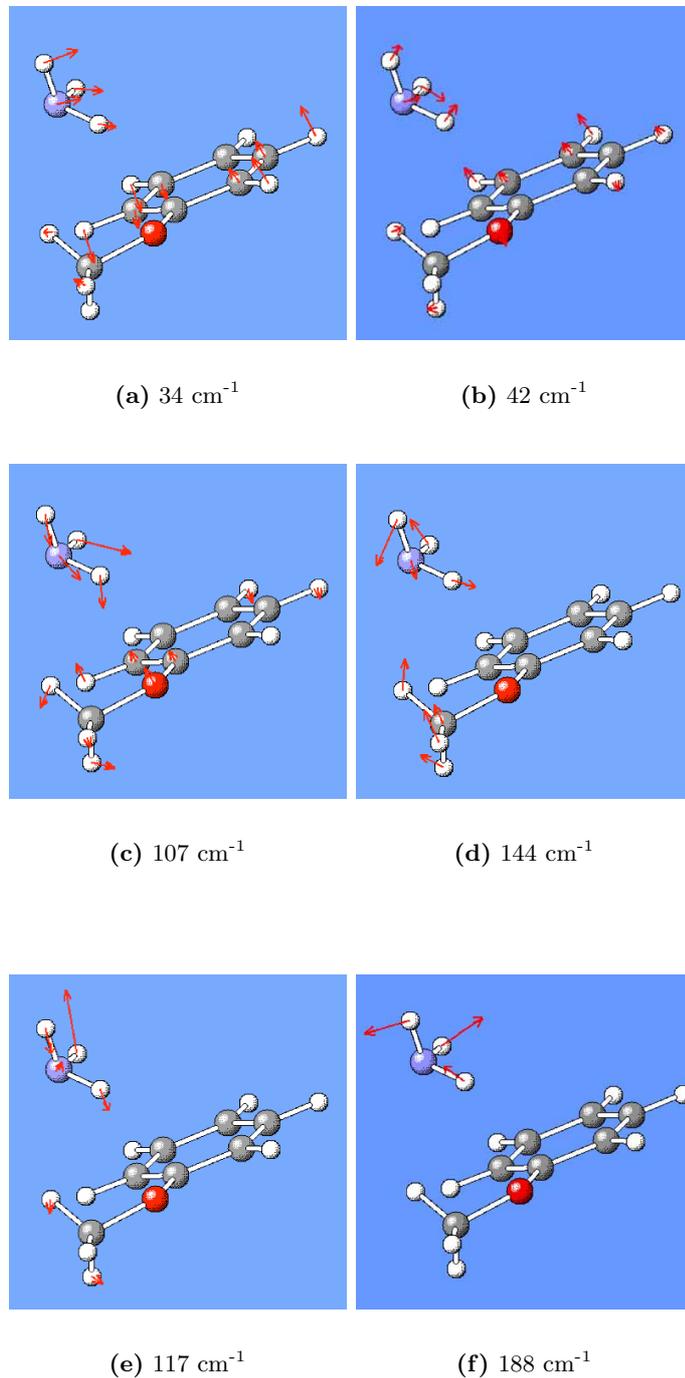


Abbildung 12.3: Darstellung der berechneten Schwingungsmoden des Anisol-Ammoniak-Dimers im Energiebereich des REMPI-Spektrums.

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 gemessen³. 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.

²Der 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.

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

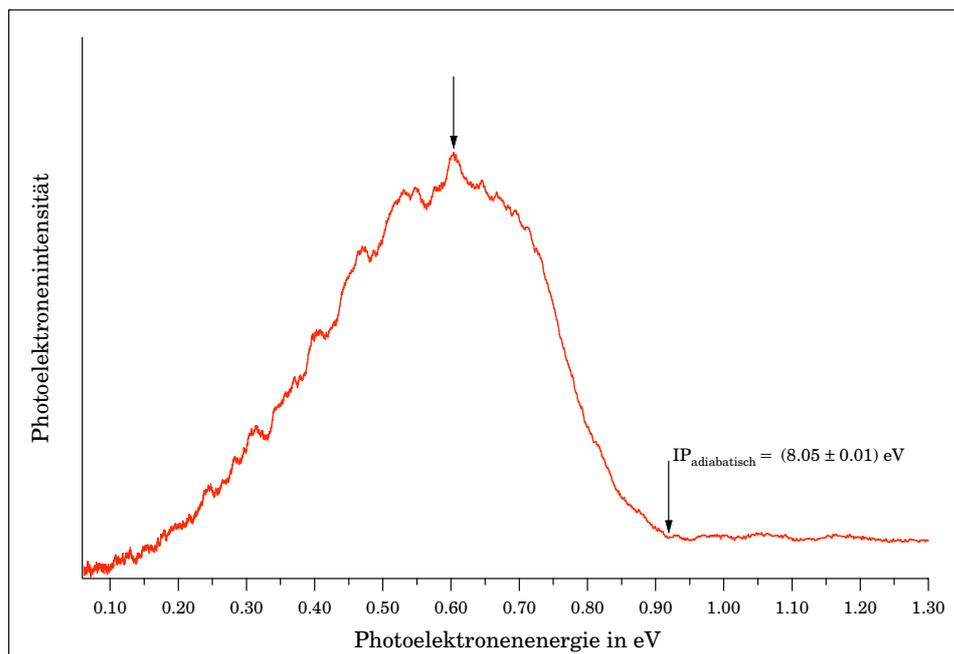


Abbildung 12.4: R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Die Pfeile markieren den Einsatzpunkt und das Intensitätsmaximum der Bande.

Meßbedingungen: Expansion eines Gemisches aus 0,18 % Anisol, 1,35 % Ammoniak und Helium mit 1,8 bar Staudruck durch eine 50 μm Düse. Mittelung über 20000 Laserpulse und anschließende Basislinienkorrektur. 1C-R2P-Ionisierung bei 36201 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 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-

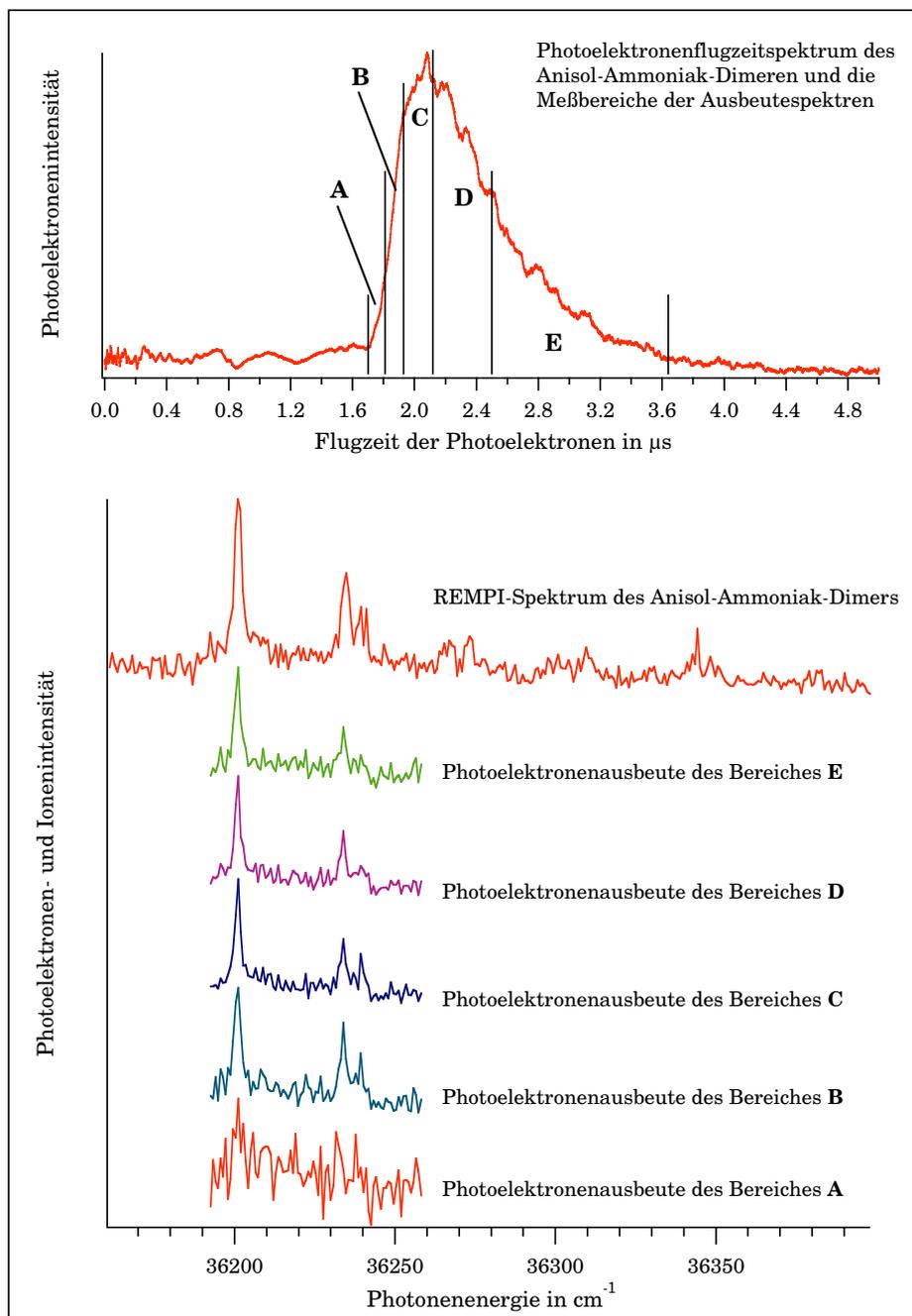


Abbildung 12.5: Vergleich des REMPI-Spektrums des Anisol-Ammoniak-Dimeren mit Photoelektronenausbeutespektren im Energiebereich des Photoelektronensignals des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Das obere Spektrum zeigt die verschiedenen Bereiche des Flugzeitspektrums bei denen die verschiedenen Ausbeutespektren 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 μ 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 Polarisaton des Protonenakzeptors durch das Proton, der Ladungsaustausch zwischen den Bindungspartnern und die repulsive Pauli-Austauschwechselwirkung. Im Anisol-Ammoniak-System ist besonders der Einfluß der Polarisaton interessant. Durch die Bindung einer Methylgruppe an das Sauerstoffatom wird die Wasserstoff-Brückenbindung und damit der Cluster durch die Zunahme der Polarisaton stabilisiert [140]. Man bezeichnet den großen Anteil der Polarisaton 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))⁴ [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⁻¹ 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 10⁻¹³ 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⁻¹ bis 150 cm⁻¹ (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

⁴Die 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.

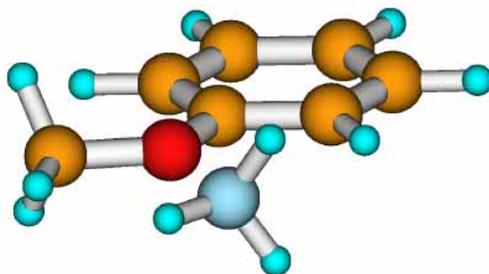


Abbildung 12.6: Berechnete Struktur des Anisol-Ammoniak-Dimerkations nach [134].

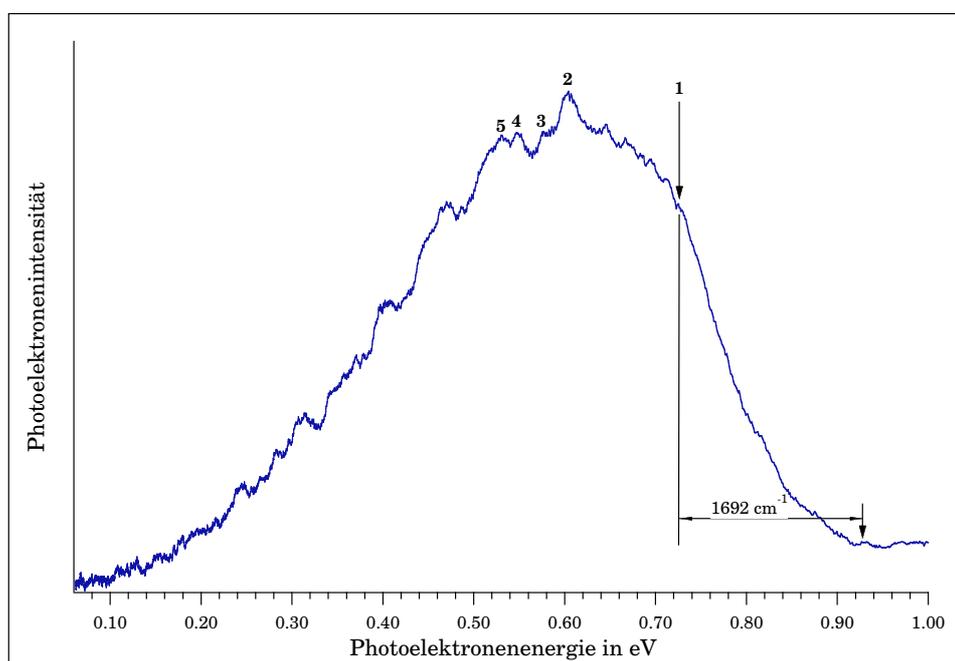


Abbildung 12.7: R2PI-Photoelektronenspektrum des Anisol-Ammoniak-Dimeren. Die Nummern bezeichnen einige der intramolekularen Anisolschwingungen.

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 Aniselmoleküls 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 Aniselmoleküls. 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 ^a	Zuordnung	Anisol:NH ₃ (D_0) in cm ⁻¹	Anisol (S_0) ^b in cm ⁻¹	Anisol (D_0) in cm ⁻¹
1	„intramolekularer Grundzustand“ ^c			
2	12	779 ± 80	788	788 ± 40
3	(O-CH ₃)- ν	1084 ± 80	1039	1000 ± 40
4	(CH ₃)- δ_{as}	1362 ± 80	1469	1377 ± 80
5	8a	1503 ± 80	1588	1674 ± 40

^a Entspricht der Signalnummerierung im Spektrum der Abbildung 12.7.

^b [114]

^c 1692 cm⁻¹ 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 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.