

Kapitel 14

Untersuchung der homogenen Anisol-Cluster

14.1 Der S_1 -Zustand des Anisol-Dimeren

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

Neben dem intensivsten Signal des schwingungslosen Überganges erkennt man im Spektrum vier weitere Signale, die durch intermolekulare Schwingungen entstehen. Sie werden in der Tabelle 14.1 zusammengefaßt und zugeordnet. Als Zuordnungshilfe wurden die berechneten und gemessenen Daten von Zehnacker et al. [147] verwendet, die den vergleichbaren Anisol-Benzol-Cluster mit der LIF-Spektroskopie¹ untersuchten. Dies erscheint zulässig, da die intermolekularen Moden bei Austausch eines Aromaten offensichtlich nur wenig verändert werden [147]. Die gemessenen intermolekularen Schwingungen werden Verschiebungen (*slipping modes*, δ_s) und einer Torsion (τ_y)

¹LIF ist die Abkürzung für Laser induzierte Fluoreszenz.

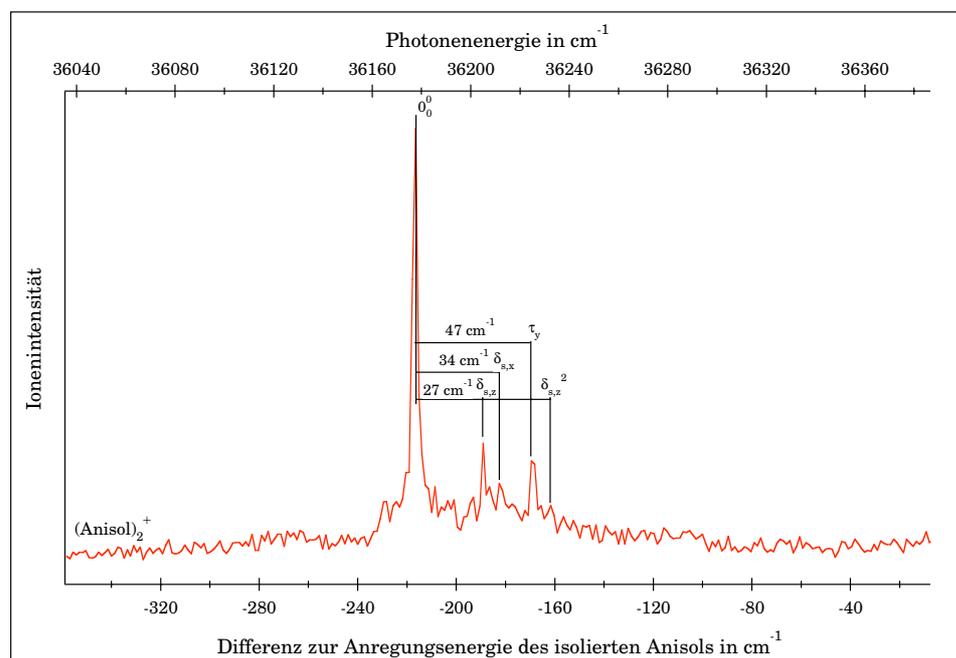


Abbildung 14.1: 1C2P-REMPI-Spektren des homogenen Anisol-Dimers.

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

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

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

Intermolekulare Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}	27	34	47	54
Zuordnung ^a	$\delta_{s,z}$	$\delta_{s,x}$	τ_y	$\delta_{s,z}^2$

^a Zuordnung durch Vergleich mit den Werten für den Anisol-Benzol-Cluster nach [147].

Der Strukturvorschlag in Abbildung 14.2 für das Anisol-Dimer fußt auf den Berechnungen von Zehnacker et al. für das Anisol-Benzol-Dimere² [147] und den Überlegungen im Anhang A. Dort wird gezeigt, daß ein einzelnes Signal für den Übergang vom Grundzustand in den elektronischen angeregten Zustand zu erwarten ist, wenn der Winkel zwischen den Dipolen der

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

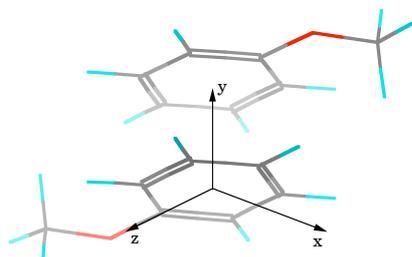


Abbildung 14.2: Strukturvorschlag für das Anisol-Dimeren nach den Überlegungen im Anhang A zur elektronischen Wechselwirkung im homogenen Dimeren und in Anlehnung an die Berechnungen der Struktur des Anisol-Benzol-Dimeren nach Zehnacker et al. [147].

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

14.2 Der ionische Anisol-Dimer-Zustand

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

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

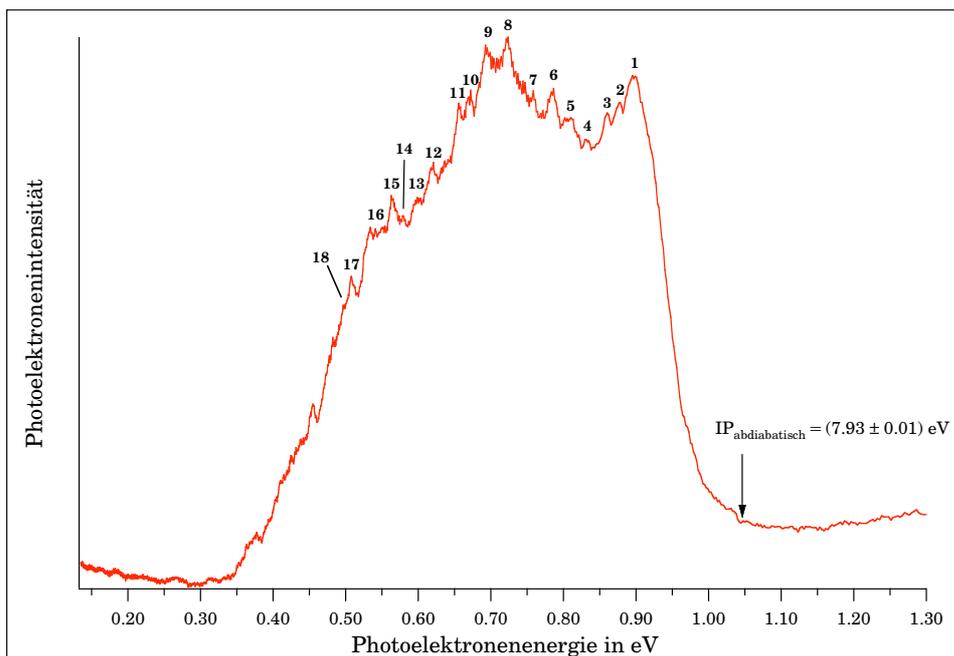


Abbildung 14.3: R2PI-Photoelektronenspektrum des homogenen Anisol-Dimeren.

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

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

Signal ^a	Meßwert in cm^{-1}	A	B	Zuordnung
1	„intramolekularer Grundzustand“			
2	164 ± 80	164	-	
3	308 ± 80	308	-	
4	623 ± 80	623	-	$6a^+$
5	778 ± 80	778	-	12^+
6	903 ± 80	903	-	
7	1024 ± 80	1024	-	$(\text{O-CH}_3)\text{-}\nu^+$
8	1234 ± 80	1234	-	$7a^+$ oder $9a^+$
9	1630 ± 80	1630	0	$8a^+$ (A), „Grundzustand“ B
10	1827 ± 80	-	197	
11	1950 ± 80	-	320	
12	2241 ± 80	-	611	$6a^+$
13	2421 ± 80	-	791	12^+
14	2576 ± 80	-	946	
15	2709 ± 80	-	1079	$(\text{O-CH}_3)\text{-}\nu^+$
16	2884 ± 80	-	1254	$7a^+$ oder $9a^+$
17	3153 ± 80	-	1523	$8a^+$ (?)
18	3231 ± 80	-	1601	$8a^+$ (?)

^a Entspricht der Signalnummerierung in der Abbildung 14.3.

14.3 Diskussion der Untersuchungen des homogenen Anisol-Dimeren

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

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

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

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

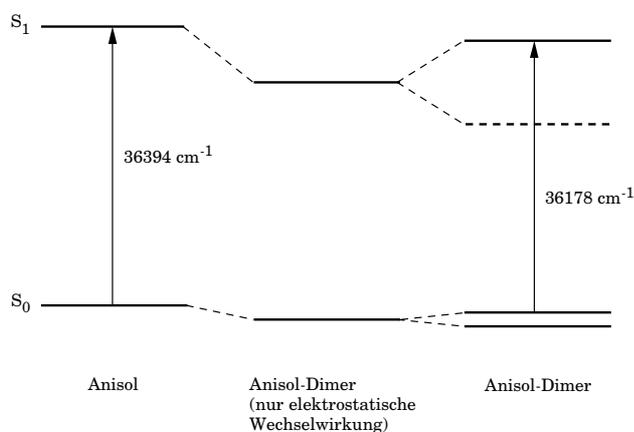


Abbildung 14.4: Schematische Darstellung der neutralen Zustände im isolierten Chromophor Anisol und im Anisol-Dimeren. Die Bezeichnung „Anisol-Dimer (nur elektrostatische Wechselwirkung)“ ist entsprechend dem Anhang A als Dimer ohne elektronische Wechselwirkung zu verstehen.

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

Zur Beantwortung dieser Frage muß man berücksichtigen, daß der resonant angeregte elektronische Zwischenzustand des Dimeren ionisiert wurde. Damit kann die gleichzeitige Ionisierung zweier Isomere, die sich in der Übergangsenergie³ in den elektronischen Zwischenzustand unterscheiden, ausgeschlossen werden. Auch größere Cluster, die zufällig die gleiche Anregungsenergie haben könnten, konnten durch Photoelektronenausbeutespektren als Ursache ausgeschlossen werden. Es muß auch berücksichtigt werden, daß bei den bisher besprochenen Systemen eine vergleichbare Überlagerung nicht aufgetreten ist.

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

³Im Grundzustand unterscheiden sich beispielsweise die Bindungsenergien der berechneten Isomere des Anisol-Benzol-Dimeren um 90 cm^{-1} [147].

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

Mit Hilfe eines Kreisprozesse lassen sich weitere Informationen über das homogene Anisol-Dimer gewinnen. Die Abbildung 14.5 zeigt den Kreisprozeß zur Berechnung der Bindungsenergie im neutralen Dimer. Die Bindungsenergie im Dimerkation kann zufolge der Arbeiten von M. Meot-Ner (Mautner) et al. ⁴ [150] gut abgeschätzt werden. Sie beträgt für homogene aromatische System im Mittel 15.18 kcal/mol. Daraus läßt sich eine Bindungsenergie von (0.65 ± 0.08) eV für das ionische Anisol-Dimere ableiten, wenn als Fehler die Abweichungen vom Mittelwert der Bindungsenergien von den unterschiedlichen Aromatenionen angenommen wird⁵. Zusammen mit den gemessenen Ionisierungsenergien für das Anisol und das Anisol-Dimer ergibt sich damit eine Bindungsenergie von $-\Delta H_{neutral}=(350 \pm 10)$ meV für das neutrale Anisol-Dimer.

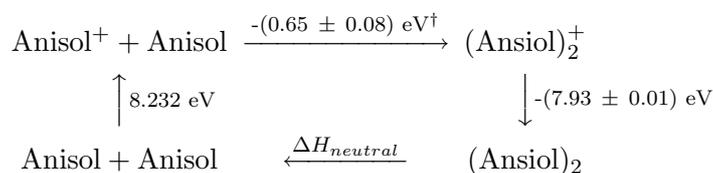


Abbildung 14.5: Der Kreisprozeß zur Berechnung der Bindungsenergie im neutralen Anisol-Dimer.

[†]Die Bindungsenergie im Ion wurde nach [150] abgeschätzt.

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

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

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

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

Tabelle 14.3: Die Bindungsenergien in neutralen Aromatendimeren

System	Bindungsenergie in meV	Literatur
Benzol · Benzol	70 ± 10	[146]
Benzol · Anisol	170 ± 20	[147]
Benzol · Phenol	≈ 174	[151]
Toluol · Toluol	150 ± 10	[146]
Anisol · Anisol	350 ± 10	-

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

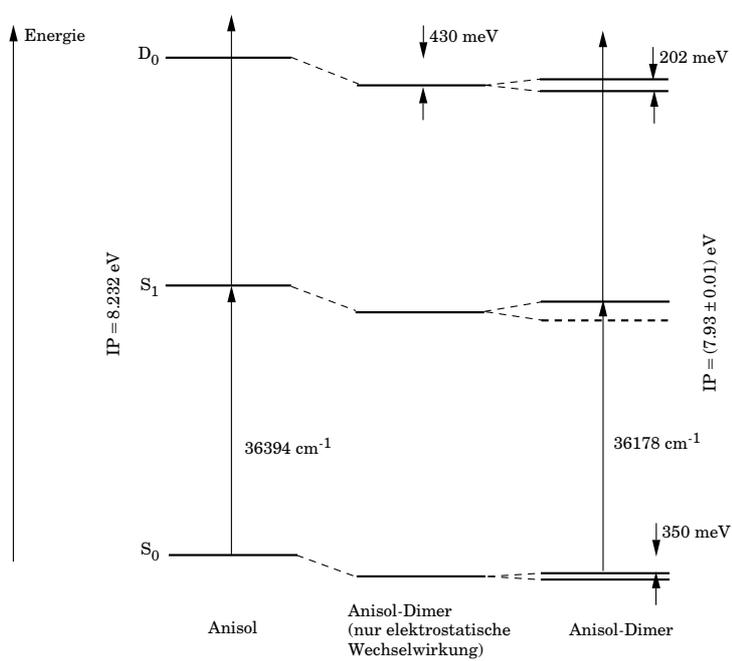


Abbildung 14.6: Schematische Darstellung der Zustände im isolierten Chromophor Anisol und im Anisol-Dimeren.

