

# Kapitel 15

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

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

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

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

---

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

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

