

Kapitel 2

Molekulare Aggregate

Allgemein versteht man unter *molekularen bzw. atomaren Aggregaten (Clustern)* eine isolierte Einheit schwach gebundener Moleküle oder Atome. Homogene Aggregate lassen sich nach Jortner [21] sowohl nach ihrer Größe, als auch nach der mittleren Bindungsenergie pro Molekül oder Atom klassifizieren. Hierbei wird zwischen Systemen mit schwacher und solchen mit starker Bindungsenergie (BE) unterschieden. Die erste Gruppe umfaßt die Kategorie der *van der Waals (vdW)-Aggregate* ($BE \leq 0.3$ eV), die aus Edelgasen oder Molekülen ohne permanentes Dipolmoment bestehen; außerdem enthält sie die *organischen molekularen Aggregate* ($BE \approx 0.3-1$ eV) aus polaren organischen Molekülen und die Gruppe der *wasserstoffbrückengebundenen Cluster* ($BE \approx 0.3-0.5$ eV), worunter Systeme wie $(HF)_n$, $(H_2O)_n$ zu verstehen sind.

Zu den Clustern mit starken Wechselwirkungen rechnet Jortner die *metallischen Cluster* ($BE \approx 0.5-3$ eV) wie z.B. Na_n , die *ionisch gebundenen Cluster* ($BE \approx 2-4$ eV) wie $NaCl_n$ und schließlich noch die *kovalent gebundenen Cluster* ($BE \approx 1-4$ eV) wie C_n . Der Begriff Cluster sollte nach Martin [22] für Aggregate reserviert bleiben, die im Gleichgewichtsfall nicht oder nur sehr wenig in der Gasphase vorliegen. Hierbei handelt es sich lediglich um ein Ordnungsschema für bekannte Systeme, dessen Einteilung mit fließenden Grenzen vorgenommen wurde.

Neben diesen bisher erwähnten homogenen Clustern sind die heterogenen oder gemischten Aggregate, die aus mehreren Komponenten aufgebaut sind, von großem Interesse. Ihre charakteristischen Eigenschaften sind die geringen Bindungsenergien, sowie der große Abstand zwischen den Molekülen [23].

Die heterogenen *van der Waals*-Cluster stellen ein interessantes Modellsystem zur Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen in Flüssigkeiten dar. Mit Hilfe von Untersuchungen der intermolekularen Wechselwirkungs- und Bindungskräfte in Clustern lassen sich Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse und die Nahstruktur von Flüssigkeiten gewinnen. Der Lösungsmiteleinfluß auf ein in einem Aggregat eingebauten Molekül kann in definierter Umgebung untersucht werden [24]. Da das Verhältnis von Oberflächenatomen oder -molekülen zu den Zentralatomen bzw. -molekülen groß ist, können an geeigneten Clustern auch Informationen über Oberflächenprozesse und katalytische Vorgänge gewonnen werden [25].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Teilgebiet der Clusterforschung, den chemischen Reaktionen in Clustern und Clusterionen [26]. Durch Variation der Größe und Art der Solvathülle ist ein mikroskopisches Studium der Selektivität von Reaktions- und Fragmentationskanälen als Funktion der Solvation möglich [27, 28, 29]. In einer strukturell und energetisch genau definierten Umgebung werden „Lösungsmittelleffekte“ untersucht werden.

2.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Im folgendem werden die intermolekularen Wechselwirkungskräfte beschrieben, die in molekularen Aggregaten und deren Ionen wirksam sind. Die Struktur und Stärke der intermolekularen Bindungen unterscheiden sich dabei im neutralen Grundzustand von denen im Zustand nach der Ionisation. Zur Aufklärung dynamischer Prozesse in ionischen Aggregaten ist die Strukturkenntnis des neutralen Precursor-Cluster hilfreich, da beide Potentialflächen über einen vertikalen Photoionisationsprozeß verbunden sind. Das bedeutet, daß durch Einsatz der resonanten Zweiphotonenspektroskopie qualitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse in molekularen Aggregaten gemacht werden können. Durch den Vergleich dieser Messungen mit *ab initio*-berechneten Clusterstrukturen, werden weitere Informationen über die Selektivität und den Mechanismus chemischer Reaktionen erhalten.

In molekularen Aggregaten wirken mehrere Arten unterschiedlich starker intermolekularer Kräfte. Diese werden grob in *attraktive* und *repulsive* Kräfte un-

terteilt (siehe Gl. 2.1). Die potentielle Energie eines Aggregates setzt sich im wesentlichen aus folgenden intermolekularen Beiträgen zusammen:

$$V = V_{\text{repulsiv}} + \underbrace{V_{\text{elektrostatisch}} + V_{\text{induktiv}} + V_{\text{dispersiv}} + V_{\text{charge-transfer}}}_{V_{\text{attraktiv}}} \quad (2.1)$$

Die potentielle Energie als Funktion des intermolekularen Bindungsabstandes r läßt sich mit Hilfe der empirischen Form des Lennard-Jones-Potentials (2.2) beschreiben. Dabei überlagern sich nach der Born-Oppenheimer-Näherung ein langreichweitiger anziehender Term und ein kurzreichweitiger abstoßender Term:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

hierbei entspricht ϵ der Potentialtopftiefe und σ dem Abstand, für den $V(r = \sigma) = 0$ ist. Der einzige repulsive Term wird bei kleinen intermolekularen Abständen dominant und beinhaltet die Elektronenaustauschabstoßung sowie die Kern-Kern-Abstoßung. Die attraktiven Kräfte (Gl. 2.1) beschreiben die langreichweitigen Wechselwirkungen der einzelnen Multipole der beteiligten Moleküle. Bei diesen attraktiven Termen der potentiellen Energie handelt es sich um:

Elektrostatische Kräfte: $V_{\text{elektrostatisch}}$ beschreibt die Wechselwirkungen von Teilchen mit statischer Ladungsverteilung. Hierbei kommen vorwiegend die Dipol-Dipolkräfte in neutralen und die Monopol-Dipolkräfte in ionischen Aggregaten zum Tragen. Quadrupolkräfte bestimmen nur in Ausnahmefällen die Aggregatstruktur.

Induktionskräfte: V_{induktiv} beschreibt die Interaktion eines statischen Multipols mit einem polarisierbaren Molekül, in welchem ein Dipolmoment induziert wird:

$$\mu_{\text{induziert}} = \alpha E \quad (2.3)$$

Die Polarisierbarkeit α enthält die Anziehungskraft der Kerne auf die Elektronen. Je geringer die Anziehungskräfte sind, desto polarisierbarer ist das Molekül. Die Stärke der attraktiven Interaktion hängt folglich sowohl vom

Betrag des Dipolmoments des polaren Moleküls, als auch von der Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls ab.

Dispersionskräfte: $V_{dispersiv}$ (London-Kräfte) bestimmen die anziehende Wechselwirkungen zwischen Atomen, bzw. Molekülen ohne permanentes Dipolmoment. Die Dispersionswechselwirkungen lassen sich ausschließlich quantenmechanisch erklären. Nach der Heisenbergschen Unschärferelation kann Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig exakt bestimmt werden. Es können nur einzelne Bereiche mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten festgelegt werden, in den sich die Elektronen statistisch und mit hoher Geschwindigkeit bewegen; dies führt zu zeitlichen Schwankungen der Ladungsverteilung in den Teilchen. Diese fluktuierenden Dipole können ein entsprechendes induziertes Dipolmoment in einem weiteren Teilchen erzeugen, so daß die Korrelation der Elektronenbewegung eine attraktive Wechselwirkung bewirkt. In neutralen Aggregaten mit unpolaren Molekülen oder Atomen (z.B. Edelgas-Dimeren) sind diese Londonschen Dispersionskräfte in reiner Form für die Bindung verantwortlich.

Ladungs-Transferwechselwirkungen: $V_{charge-transfer}$ tritt zusätzlich zu den bisher beschriebenen Kräften in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen auf. Hierbei erfolgt ein partieller Ladungstransfer vom HOMO des einen Teilchens in das LUMO des zweiten Teilchens; die so entstandenen geladenen Spezies ziehen sich dann gegenseitig an. Der Grundzustand des Systems wird durch die Beimischung des *charge transfer* (CT)-Zustandes stabilisiert.

Wasserstoffbrückenbindung: Die Wasserstoffbrückenbindung ist ein wichtiger in chemischen und biologischen Systemen häufig auftretender Bindungstyp. Die Wasserstoffbrücke ist z.B. verantwortlich für den hohen Siedepunkt und die verschiedenen Eisstrukturen des Wassers, sowie für die hohe Beweglichkeit von H^+ und OH^- in wäßriger Phase. Ebenso bestimmen Wasserstoffbrückenbindungen die Struktur vieler großer Moleküle (Proteine, Doppelhelix der DNA). Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke liegt mit etwa 2-25 kcal/mol (10-100 KJ/mol) zwischen den Energien der kovalenten chemischen Bindungen und den bereits beschriebenen vdW-artigen Wechselwirkungen. Wasserstoffbrücken sind gerichtete Bindungen und treten in

Systemen mit stark polarisierten X-H-Bindungen auf. Ganz allgemein bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *Wasserstoffdonatoren* und *-akzeptoren*. Dabei besitzen die Donatoren einen stark positivierten Wasserstoff, der an elektronegative Atome X gebundenen ist. Akzeptoren besitzen dagegen ein elektronegatives Atom Y mit freien, basischen Elektronenpaaren:



Als X- und Y-Atome führen insbesondere Fluor, Sauerstoff sowie Stickstoff zu relativ starken Wasserstoffbindungen. Hierbei weisen Wasserstoffbrücken Bindungsabstände auf, die kleiner als die vdW-Abstände der Moleküle sind.

Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke wird durch die elektrostatische Anziehung und den auftretenden Ladungstransfer beschrieben. Die aus der Überlappung der Molekülorbitale resultierende Abstoßung liefert einen weiteren wesentlichen Beitrag zur Bindungsenergie.

In dieser Arbeit wurden molekulare Aggregate von halogenierten Benzolen und Ammoniak untersucht. Hierbei sind Wasserstoffbrücken verantwortlich sowohl für die Bildung von Subclustern aus den polaren, protischen Solvatmolekülen Ammoniak, als auch für die Bindung der Solvatmoleküle an den Aromaten. In nucleophilen Substitutionsreaktionen werden die geeigneten Startstrukturen der Aggregate vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniak und den Fluorsubstituenten des aromatischen Chromophors ermöglicht.

2.2 Relaxationsprozesse

In allen Photoionisationsprozessen erfolgt die Anregung und Ionisation der Cluster nach dem Franck-Condon-Prinzip in einem vertikalen Übergang zwischen den beteiligten Potentialflächen. Die Änderung der Elektronenkoordinaten erfolgt wesentlich schneller als die Kernbewegung. Die elektronische Anregung bewirkt eine Veränderung der Elektronendichteverteilung im Molekül, so daß die Kerne in dem veränderten Kraftfeld anschließend relaxieren.

Bei der Ionisation schwach gebundener Cluster muß die Anregung intermolekularer Moden zwischen Solvatmolekülen und dem als Chromophor beteiligten Aromaten berücksichtigt werden. Nach der Ionisation des Aromaten bestimmen nicht mehr, wie im neutralen Grundzustand, die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Bindungsenergie, sondern monopolinduzierte Kräfte. Im Fall von wasserstoffbrückengebundenen Aggregaten führen diese veränderten intermolekularen Wechselwirkungen nicht nur zu veränderten Bindungslängen, sondern auch zu neuen Clusterstrukturen. Durch eine solche Umlagerung der Solvathülle tritt eine verstärkte Dissoziation der Aggregate auf.

Im folgenden werden die wesentlichen physikalischen Relaxationsprozesse beschrieben, die nach der Ionisation von Clustern ablaufen.

2.2.1 Die van der Waals-Fragmentation

Die Ionisation von schwach gebundenen *van der Waals* (vdW)-Clustern beinhaltet ein generelles Problem. Nach der Ionisation der molekularen Aggregate kann durch Kopplung der intramolekularen Moden des ionisierten Chromophors mit intermolekularen Moden des Clusters die *van der Waals*-Bindungsenergie der Cluster überschritten werden. Das anschließende Verdampfen von neutralen Clusteruntereinheiten wird als *van der Waals*-Fragmentation bezeichnet [30, 31].

Sie ist ein auf vdW-Cluster beschränkter Sonderfall der vibratorischen Prädissoziation, auch indirekte Dissoziation genannt, und ist in mehratomigen Molekülen weitverbreitet. Dagegen erfolgt eine direkte Dissoziation, wenn der Ionisationsprozess auf eine repulsive ionische Potentialfläche oder ins Dissoziationskontinuum eines gebundenen Zustandes führt.

2.2.2 Elektronentransfer-Reaktionen

Clusterinterne Reaktionen stellen eine weitere Relaxationsmöglichkeit nach Ionisation des Aromaten in Aggregaten dar. Hierbei ist die einfachste mögliche Reaktion der Elektronentransfer, der auch in organischen und biologischen Prozessen (Redox-Reaktionen) eine zentrale Rolle spielt [32].

Ein Elektronentransfer in einem ionischen Aggregat kann auftreten, wenn das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) eines Solvatmoleküls B energetisch

höher liegt als das einfach besetzte Orbital (SOMO) des Aromaten. Überlappen die beteiligten Orbitale, findet eine intermolekulare Ladungsverschiebung statt:



Wenn dabei der Endzustand $A + B_n^+$ energetisch oberhalb der Dissoziationsgrenze liegt, tritt ein *dissoziativer Elektronentransfer* (dET) auf und der Cluster zerfällt in die Komponenten A und B_n^+ . Thermodynamisch betrachtet muß die Freie Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers größer sein als die der vdW-Fragmentation.

In dieser Arbeit wurden die Solvatmoleküle (B) so gewählt, daß sie im verwendeten Anregungswellenlängenbereich durch die Absorption zweier Photonen der Energie $h\nu$ nicht ionisiert werden können. Wird B^+ detektiert, muß daher ein dissoziativer Elektronentransfer im Cluster stattgefunden haben. Folgende energetische Bedingung muß erfüllt sein:

$$IP(A) - B_E(A \cdot B_n)^+ > IP(B_n) \quad (2.6)$$

mit $IP(A)$ als Ionisationspotential des Aromaten, $B_E(A \cdot B_n)^+$ als Bindungsenergie des Clusterions und $IP(B_n)$ als Ionisationspotential der Solvatmoleküle. Diese Bedingung steht in Übereinstimmung mit der Stephenson'schen Regel, gemäß, der nach einem dET, das Fragment mit dem niedrigsten Ionisationspotential die positive Ladung trägt [33]. Mit zunehmender Aggregation nehmen die Ionisierungspotentiale der Aggregate deutlich ab. Dieser besonders bei Solvathüllen von $n = 1 - 5$ starke „size-effect“ sollte zu einer beobachtbaren Größenabhängigkeit des dET führen [34, 35].

2.2.3 Protonentransfer-Reaktionen

Die Ionisierung von neutralen Clustern kann mit einer starken Erhöhung der Acidität des Clusterions gegenüber dem neutralen Grundzustand verbunden sein. Dies kann einen *dissoziativen Protonentransfer* (dPT) zur Folge haben. Der dPT läßt sich schematisch folgendermaßen beschreiben:



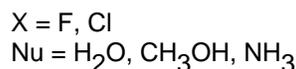
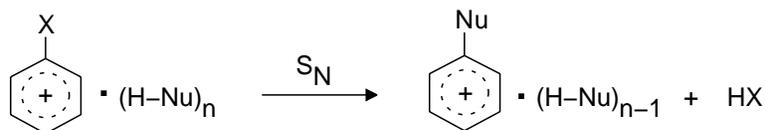
Die energetischen Bedingungen des dPT lassen sich anhand der *Protonenaffinitäten* (PA) der beteiligten Moleküle beschreiben:

$$PA(B_n) > PA(AH) - B_E(AH \cdot B_n H^+) \quad (2.8)$$

wobei $B_E(AH \cdot B_n H^+)$ die Bindungsenergie des Clusterions angibt. Protonentransferreaktionen und Säure-Base-Reaktionen hängen ebenfalls wie dissoziative Elektronentransferreaktionen von der Aggregationszahl der Solvatmoleküle ab [36, 37, 38].

2.2.4 Chemische Reaktionen

Neben den bisher betrachteten Folgeprozessen in ionisierten molekularen Aggregaten können mit nucleophilen Substitutionen auch „richtige“ chemische Reaktionen beobachtet werden [15, 1, 20]. Hierbei wurden bei halogenierten Aromaten ipso-Substitutionsreaktionen mit der Solvathülle unter Eliminierung von Halogenwasserstoff beobachtet:



Die Aufklärung solcher relativ komplizierter clusterinterner Prozesse bleibt weit weniger experimentell zugänglich als Ladungstransferprozesse. In der vorliegenden Arbeit sollen solche Substitutionsreaktionen in ionischen molekularen Aggregaten von Difluorbenzole und Ammoniak genauer untersucht werden.