

Laserspektroskopische Untersuchung
von Anisolen und
deren 1:1-Aggregaten
mit NH₃, N₂O, CO₂ und Ar

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diplom-Chemiker

Lars Hoffmann

aus Berlin

2006

1. Gutachter: Prof. Dr. Baumgärtel
2. Gutachter: Prof. Dr. Illenberger

Disputation am: 18. Juli 2006

Meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

Danksagung

Ich danke Herrn Professor Baumgärtel für die Betrauung mit dem vorliegenden Thema, für sein ständiges Interesse an der Arbeit und für seine unermüdliche Bereitschaft zur Diskussion. Herrn Professor Illenberger danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur der Arbeit.

Bei Frau Asnakech Gemechu und Frau Sabine Markwardt möchte ich mich für die herzliche Aufnahme im Arbeitsteam und die gute Hilfe bei der Einarbeitung bedanken. Außerdem bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die ständigen Diskussionen.

Dem gesamten technischen Personal des Instituts für physikalische Chemie gebührt großer Dank, worunter besonders Herr Biller hervorzuheben ist, der bei den kleineren und größeren Problemen der Technik stets zur Hilfe war.

Danken möchte ich auch meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während der gesamten Zeit und insbesondere fürs Lesen der Arbeit. Namentlich hervorheben möchte ich: Sarah Einenkel, Kathrin Holweger und Simon Zvonar.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir all die Jahre jederzeit und zu jedem Anlass zur Seite standen und stehen.

Folgende Tagungsbeiträge und Veröffentlichungen wurden während der Arbeit geleistet:

Tagungsvorträge

REMPI-spectra of anisole, deuterated anisoles and their amine-clusters. The influence of hydrogen bonding on the vibrational structure of anisole
104. Bunsentagung der Physikalischen Chemie 2005, Frankfurt

REMPI-spectra of anisole-h8, anisole-d3 and anisole-d8 and their clusters with ammonia. Comparison of hydrogen bonding and other intermolecular interactions
The 2005 Younger European Chemists' Conference, Brno (Tschechien)

Posterpräsentationen

REMPI-Spektren von Anisol und Anisol-Clustern mit CO₂, N₂O und NH₃. Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf die vibronische Struktur von Anisol
103. Bunsentagung der Physikalischen Chemie 2004, Dresden

Der elektronische Grundzustand (S₀) und der elektronisch angeregte Zustand (S₁) von Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8
69. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2005, Berlin

REMPI-spectra of anisole-h8, anisole-d3 and anisole-d8 and their clusters with ammonia. Comparison of hydrogen bonding and other intermolecular interactions
The 2005 Younger European Chemists' Conference, Brno (Tschechien)

Veröffentlichungen

L. J. H. Hoffmann, S. Marquardt, A. S. Gemechu, H. Baumgaertel:
The absorption spectra of anisole-h8, anisole-d3 and anisole-d8. The assignment of fundamental modes in the ¹S₀ and the ¹S₁ state;
Phys. Chem. Chem. Phys.; **2006**; 8, 20, 2360-2377

A. S. Gemechu, L. J. H. Hoffmann, S. Marquardt, C. G. Eisenhardt, H. Baumgaertel, R. Chelli, G. Cardini and S. Califano
The absorption spectrum of anisole and the anisole/CO₂ 1:1-cluster. The influence of intermolecular interaction on intramolecular vibrations;
Z. Phys. Chem.; **2004**; 218; 123-153

L. J. H. Hoffmann, H. Baumgaertel:
Anisole 1:1 clusters with NH₃, N₂O, CO₂ and Ar. The influence of intermolecular interaction on intramolecular vibrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*; in Vorbereitung

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | <i>Einleitung</i> | 1 |
| 2 | <i>Theoretische Grundlagen</i> | 5 |
| 2.1 | Seeded-beam-Technik | 6 |
| 2.1.1 | Adiabatische Expansion | 6 |
| 2.1.2 | Bildung der molekularen Aggregate | 13 |
| 2.2 | Intermolekulare Wechselwirkungen | 15 |
| 2.2.1 | Dispersionswechselwirkung | 17 |
| 2.2.2 | Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkung | 18 |
| 2.2.3 | Dipol-Dipol-Wechselwirkung | 19 |
| 2.2.4 | Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung | 19 |
| 2.2.5 | Wasserstoffbrückenbindungen | 20 |
| 2.2.6 | Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf das Absorptionsspektrum eines Chromophors | 22 |
| 2.3 | Photoionisation | 25 |
| 2.3.1 | Resonante Zweiphotonenionisation | 29 |
| 2.4 | Aspekte bei der Zuordnung von Schwingungen im S_0- und im S_1-Zustand | 35 |
| 2.4.1 | Symmetriebetrachtungen | 35 |
| 2.4.2 | Substituenteneinfluss bei Aromaten | 39 |
| 2.4.3 | Isotopeneinfluss | 41 |
| 2.4.4 | Obertöne, Kombinationsschwingungen und Progressionen | 44 |
| 2.4.5 | Quantenchemische Rechnungen und Schwingungsbilder | 44 |
| 3 | <i>Experimenteller Aufbau</i> | 45 |
| 3.1 | Erzeugung von Clustern | 47 |
| 3.2 | Vakuumsystem | 49 |
| 3.3 | Lasersystem | 51 |
| 3.3.1 | Kalibrierung | 55 |
| 3.4 | Spektrometer und Detektor | 57 |
| 3.4.1 | Flugzeitmassenspektrometer | 58 |
| 3.4.2 | Detektor | 63 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 3.5 | Steuerung und Ablauf der Versuche | 65 |
| 3.6 | Spezifikation der verwendeten Chemikalien | 67 |
| 3.7 | Übersicht der wichtigsten Parameter bei einer Messung | 69 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 71 |
| 4.1 | Eigenschaften des Anisols | 71 |
| 4.1.1 | Geometrie und Symmetrie von Anisol im S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand | 71 |
| 4.1.2 | Auswahlregeln aufgrund von Symmetriebetrachtungen | 74 |
| 4.2 | Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 | 77 |
| 4.2.1 | Der 0-0-Übergang | 77 |
| 4.2.2 | Die vibronische Struktur im elektronischen Grundzustand (1A_1) | 79 |
| 4.2.3 | Die vibronische Struktur im ersten elektronisch angeregten Zustand (1B_2) | 93 |
| 4.2.4 | Obertöne und Kombinationsschwingungen | 123 |
| 4.2.5 | Vergleich mit anderen monosubstituierten Benzolen | 126 |
| 4.2.6 | Zusammenfassung | 128 |
| 4.3 | Anisol-Ammoniak-Cluster | 131 |
| 4.3.1 | Einleitung | 131 |
| 4.3.2 | Geometrien, Energien und berechnete Schwingungsfrequenzen der Cluster im S_0 - und S_1 -Zustand | 132 |
| 4.3.3 | Massenspektren | 141 |
| 4.3.4 | 0-0-Übergang | 143 |
| 4.3.5 | Intermolekulare Schwingungen im S_1 -Zustand | 145 |
| 4.3.6 | Intramolekulare Schwingungen des Anisols im S_1 -Zustand | 153 |
| 4.3.7 | Diskussion der intermolekularen Wechselwirkungen im 1:1-System von Anisol/Ammoniak | 174 |
| 4.4 | Vergleich des NH_3-Systems mit Anisol-1:1-Clustern von Ar, CO_2 und N_2O | 181 |
| 4.4.1 | Geometrie und Gesamtstabilisierungsenergie | 182 |
| 4.4.2 | 0-0-Übergang | 184 |
| 4.4.3 | Intermolekulare Schwingungen | 187 |
| 4.4.4 | Intramolekulare Schwingungen | 188 |
| 5 | Zusammenfassung | 195 |
| 6 | Summary | 198 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 201 |

8 *Anhang* _____ **A1**

A Nummerierung der Konformere der untersuchten Cluster _____ **A1**

B Berechnete Geometrien _____ **A3**

B.1 Anisol-h8 im S₀-Zustand _____ A3

B.2 Anisol-h8 im S₁-Zustand _____ A5

B.3 Anisol-h8/NH₃ im S₀-Zustand _____ A7

B.4 Anisol-h8/NH₃ im S₁-Zustand _____ A9

C Schwingungsbilder _____ **A11**

C.1 Normalschwingungen des Benzols _____ A11

C.2 Schwingungsbilder von Anisol-h8 im S₁-Zustand _____ A12

C.3 Schwingungsbilder von Anisol-d3 im S₁-Zustand _____ A15

C.4 Schwingungsbilder von Anisol-d8 im S₁-Zustand _____ A18

C.5 Schwingungsbilder von Anisol-h8/NH₃ im S₁-Zustand _____ A21

C.6 Schwingungsbilder von Anisol-d3/ NH₃ im S₁-Zustand _____ A24

C.7 Schwingungsbilder von Anisol-d8/ NH₃ im S₁-Zustand _____ A27

C.8 Schwingungsbilder von Anisol-h8/ ND₃ im S₁-Zustand _____ A30

C.9 Schwingungsbilder von Anisol-h8/Ar im S₁-Zustand _____ A33

C.10 Schwingungsbilder von Anisol-h8/CO₂ im S₁-Zustand _____ A35

D REMPI-Spektren _____ **A37**

D.1 REMPI-Spektren von Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 _____ A37

D.2 REMPI-Spektren von Anisol-h8/ NH₃ _____ A39

D.3 REMPI-Spektren von Anisol-d3/ NH₃ _____ A43

D.4 REMPI-Spektren von Anisol-d8/NH₃ _____ A47

D.5 REMPI-Spektren von Anisol-h8/ND₃ _____ A51

D.6 REMPI-Spektren von Anisol-h8/Ar _____ A54

D.7 REMPI-Spektren von Anisol-h8/CO₂ _____ A58