

1 Einleitung

Ein seit Jahren stark expandierendes Gebiet der physikalischen Chemie befasst sich mit der Untersuchung von molekularen Aggregaten¹⁻¹⁷. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, einen tieferen Einblick in Kondensationsprozesse und Reaktionsmechanismen zu erhalten. Bestehen die Cluster nur aus zwei unterschiedlichen Molekülen (1:1-Aggregate), können besonders intermolekulare Wechselwirkungen und der Effekt der Solvatochromie untersucht werden.

Bei den intermolekularen Wechselwirkungen ist die Wasserstoffbrückenbindung hervorzuheben. Sie ist besonders bei der Ausbildung von biologischen Systemen, wie zum Beispiel der DNA-Doppelhelix oder auch den Enzymen und deren Aktivität, verantwortlich. Daher wurde sie im elektronischen Grundzustand intensiv erforscht^{2, 18-22}. Die Analyse der Wasserstoffbrückenbindung und anderer intermolekularer Wechselwirkungen in elektronisch angeregten Zuständen (z. B. dem S₁-Zustand) ist dagegen Gegenstand aktueller Forschungen^{3, 23}. Neben Wasserstoffbrücken tragen elektrostatische und induzierte elektrostatische Wechselwirkungen sowie die Dispersionswechselwirkung zur intermolekularen Bindung bei. Alle diese Arten der intermolekularen Wechselwirkung können in einem System gleichzeitig wirken. Es ist daher schwierig, gezielt über einzelne Wechselwirkungen Aussagen zu machen.

Als Untersuchungsobjekt derartiger zwischenmolekularer Wechselwirkungen bieten sich molekulare Aggregate von Aromaten an. Durch gezielte Substitutionen des Aromaten und Variation des Solvensmoleküls sollte es möglich sein, die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen systematisch zu untersuchen und die Beiträge einzelner Wechselwirkungen anzugeben.

Besonders Phenol und phenolhaltige Cluster wurden bisher für Wasserstoffbrückenbindungen untersucht^{2, 4, 6-8, 11, 13}. In ihnen fungiert Phenol ausschließlich als Protonendonator. Für eine differenzierte Untersuchung der Wasserstoffbrücke und weiterer Wechselwirkungen erscheint es daher sinnvoll, einen Chromophor zu verwenden, der bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke als Protonenakzeptor und nicht als Protonendonator fungiert. Aus diesem Grunde wurde Anisol als Chromophor ausgewählt. Durch die Methoxygruppe kann der Aromat (abgesehen von (C_{Aromat})-H-Atomen) nicht mehr als Protonendonator fungieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die intermolekulare Wechselwirkung im ersten elektronisch angeregten Zustand von Anisol-Aggregaten näher untersucht. Unter anderem interessiert, inwieweit die Wechselwirkung zu einer gezielten gegenseitigen Orientierung der beiden Moleküle im Cluster führt („site“-Spezifität). Von besonderem Interesse ist der Einfluss der zwischenmolekularen Wechselwirkungen auf die intramolekularen Schwingungen des Aromaten (Solvatochromie).

Letzteres setzt die detaillierte Untersuchung der Schwingungen des Anisols im S_1 -Zustand voraus. In der Literatur existieren jedoch zurzeit nur wenige Chromophore, für die alle Normalmoden vollständig zugeordnet wurden. So liegt nach unseren Erkenntnissen auch für Anisol keine vollständige Zuordnung vor. Nur wenige Schwingungen wurden bisher von Matsumoto²⁴ und Balfour²⁵ zugeordnet. Aus diesem Grund ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit die vollständige und detaillierte Zuordnung der Schwingungsmoden des isolierten Chromophors Anisol. Erreicht wird dies durch Analyse von deuterierten Anisolen. Damit sollte es bei den folgenden Clusteruntersuchungen möglich sein, einen eventuellen Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf intramolekulare Moden feststellen zu können.

Für die detaillierte Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen wurde Ammoniak als Partnermolekül ausgewählt, wobei das Solvensmolekül als Protonendonator und der Aromat als Protonenakzeptor fungiert. In diesem System soll untersucht werden, wo sich zwischen den beiden Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, ob sie einen Einfluss auf die intramolekularen Moden ausüben können und inwieweit andere intermolekulare Wechselwirkungen in diesem System eine Rolle spielen.

Mit dem gleichen Chromphor werden zum Vergleich die Van-der-Waals-Wechselwirkung und die elektrostatische Wechselwirkung untersucht. Als Solvensmolekül dienen dabei zum einen Argon und zum anderen Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid.

Die gewünschten molekularen Aggregate werden mit der seeded-beam-Technik erzeugt. Dabei kommt es durch die starke adiabatische Abkühlung zur Bildung der Cluster²⁶⁻³⁷. Dabei wird die spektroskopische Untersuchung durch die hohe Besetzungsdichte des schwingungslosen Grundzustandes vereinfacht.

Der Molekularstrahl besteht aus einem Konglomerat von Clustern unterschiedlicher Größe und Struktur. Da man aber gezielt Cluster bekannter Größe und Struktur untersuchen will, müssen Methoden eingesetzt werden, die größen- und struktureselektiv sind. Aus diesem Grunde wird die resonante Zwei-Photonenionisation (R2PI) in Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer eingesetzt³⁸⁻⁴⁷. Diese Kombination bietet die Möglichkeit, neben der hohen Nachweisempfindlichkeit, einzelne Cluster gezielt zu untersuchen. Die REMPI-Spektren ergeben dabei Absorptionsspektren der gröbenselektierten Aggregate.

Die präzise theoretische Charakterisierung intermolekularer Wechselwirkungen in derart großen Systemen (20 Atome) ist nicht trivial. Quantenchemische Rechnungen für den S_1 -Zustand mit den allgemein verfügbaren

Rechenprogrammen sind noch relativ ungenau und werden daher lediglich als Hilfestellung herangezogen.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit lassen sich zusammenfassend wie folgt darlegen: Zunächst wird zur Aufklärung der Schwingungsstruktur des Chromophors eine vollständige Analyse der intramolekularen Schwingungen von Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 im S_0 - und S_1 -Zustand durchgeführt. Die Struktur und die intermolekularen Schwingungen im 1:1-Komplex von Anisol mit Ammoniak, Argon, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid werden mit REMPI-Spektren und unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Modellrechnungen untersucht. Der Vergleich aller erzielten Resultate soll eine differenzierte Charakterisierung der intermolekularen Wechselwirkung auf die Schwingungsstruktur des Anisols, insbesondere im S_1 -Zustand, erlauben. Ebenso wurden Photoelektronenspektren der Ammoniaksysteme aufgenommen. Da ihre Analyse den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden, sind sie hier nicht dokumentiert.