

2 Theoretische Grundlagen

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den relevanten theoretischen Grundlagen der ausgeführten Experimente und den verwendeten Arbeitsmethoden. Dabei wird zunächst im Kapitel 2.1 auf die seeded-beam-Technik und die damit verbundene Bildung der molekularen Aggregate eingegangen. Im Anschluss werden im Kapitel 2.2 die einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen besprochen, die in den untersuchten 1:1-Aggregaten von Anisol vorherrschen. Des Weiteren wird die resonante Zweiphotonenionisation (Kapitel 2.3.1) als selektive Anregungstechnik besprochen. Sie wurde 1978 von Boesl, Neusser und Schlag für die selektive Ionisierung von Benzol verwendet⁴¹. Heutzutage verfügt man mit der resonanten Mehrphotonenionisation in Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer über eine empfindliche Methode zur Messung von Absorptionsspektren von kalten Molekülen und molekularen Aggregaten. Wird an Stelle des Massenspektrometers ein Elektronen-Flugzeitspektrometer benutzt (die verwendete Versuchsanordnung verfügt über beide Arten), erhält man Photoelektronenspektren und damit Ionisierungsenergien der untersuchten Systeme. Man erreicht mit diesen Messmethoden eine hohe Empfindlichkeit, da man über stabile Zwischenzustände (REMPI = resonance enhanced multiphotonen ionisation) mit hohen Anregungsquerschnitten ionisiert. Zum Schluss des Abschnitts (Kapitel 2.4) wird auf die unterschiedlichen Aspekte eingegangen, auf denen die getroffene Zuordnung der Schwingungen im S_0 -Zustand und im S_1 -Zustand basiert.

2.1 Seeded-beam-Technik

2.1.1 Adiabatische Expansion

Die Bildung der gewünschten Cluster wird durch Anwendung der seeded-beam-Technik erreicht. Dabei wird durch eine Düse (typische Durchmesser liegen zwischen 50 und 100 μm) ein Gemisch, das ein Edelgas („seed gas“, z. B. He, Ar) im hohem Überschuss und die Bestandteile des gewünschten Aggregats enthält, von einem hohen Vordruck in ein gutes Vakuum expandiert. Da der Gasfluss durch die Düse schnell ist, wird nahezu keine Energie an die Düsenwand übertragen, wodurch die Expansion adiabatisch erfolgt. Dadurch bleibt auch die Energie des Gases konstant und der Energieerhaltungssatz lautet ⁴⁸ :

$$U_0 + p_0V_0 + \frac{m}{2}v_0^2 = U_1 + p_1V_1 + \frac{m}{2}v_1^2 \quad (2-1)$$

Dabei stellt U die Innere Energie, pV die Kompressionsenergie und $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie der Strömung dar. Die Indizes 0 bzw. 1 beziehen sich auf die Größen vor der Expansion bzw. nach der Expansion. Da in der Staukammer die Ausbreitungsgeschwindigkeit Null ist ($v_0^2=0$) und der Druck nach der Expansion gegen Null geht ($p_1 \approx 0$) vereinfacht sich die Formel 2-1 zu:

$$U_0 + p_0V_0 = U_1 + \frac{m}{2}v_1^2 \quad (2-2)$$

Formel 2-2 zeigt, dass die Zunahme der kinetischen Energie des expandierenden Gasgemisches zur Abnahme der Inneren Energie des Gases führt. Aufgrund adiabatischer Abkühlung kann es bei zentralen Stößen nun zur Bildung schwach gebundener Aggregate (wie z. B. van-der-Waals-Aggregate) kommen. Aufgrund der Abkühlung befinden sich die meisten Aggregate im vibronischen Grundzustand. Dadurch erhält man relativ übersichtliche Spektren ^{26, 27, 29, 31, 34} .

Der prinzipielle Aufbau geht auf Untersuchungen von Kantrowitz und Grey²⁸ zurück und wird schematisch in Abbildung 2-1 gezeigt.

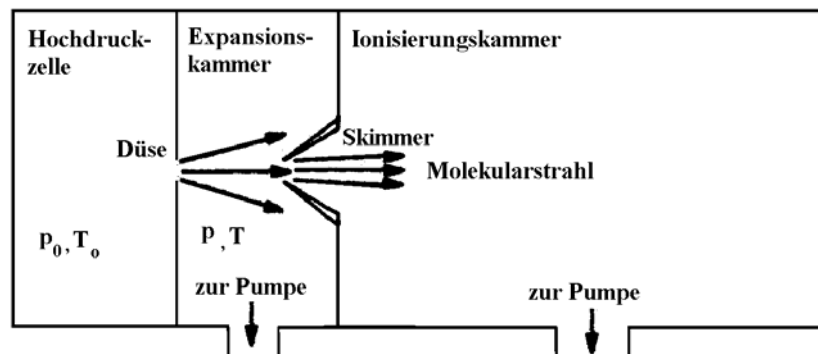


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Expansion eines Gases durch eine Düse und anschließender Abtrennung des kalten inneren Kernstrahls durch einen Skimmer.

Hierbei wird das unter Druck stehende Gas ($p_0 \sim 20 \text{ bar}$, $T_0 \sim 300\text{K}$) durch eine Düse ins Vakuum expandiert. Wenn der Düsendurchmesser d wesentlich größer ist als die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle im Vorratsbehälter, finden im Gasstrahl in und unmittelbar hinter der Düse zahlreiche Zusammenstöße statt³⁰. Da im inneren Kernbereich des Molekularstrahls vermehrt Zusammenstöße stattfinden (das bedeutet, die relative Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle untereinander ist klein), kühlt sich der innere Bereich stärker ab als die Randbereiche.

Mit fortschreitendem Abstand von der Düse bricht die Expansion in Form einer Schockwelle ab, wenn der dynamische Druck dem Hintergrunddruck in der Expansionskammer entspricht. Die äußeren Bereiche des Überschallstrahls können dabei die geordnete und gerichtete Bewegung des inneren Strahls beeinträchtigen, was die Erhöhung der Translationstemperatur bewirken würde. Aus diesem Grunde wird der ausgerichtete und kalte innere Bereich des Strahls durch einen so genannten Skimmer (speziell konstruierter Kollimator) abgetrennt

(siehe Abbildung 2-1). Nachdem der Molekularstrahl den Skimmer passiert hat, ist er streng ausgerichtet und weist eine enge Geschwindigkeitsverteilung auf, wie Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2 verdeutlichen ^{27, 30, 37}.

Für die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Temperaturerniedrigung und konstruktivem Aufbau (freie Weglänge $\lambda \ll$ Düsendurchmesser d und Staudruck p_0) wird der Knudsen-Koeffizient eingeführt. Er ergibt sich aus dem Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ und dem Düsendurchmesser d ⁴⁹:

$$K_n = \frac{\lambda}{d} \tag{2-3}$$

mit:

$$\lambda \approx \frac{E_{kin}}{\sigma * p_0} \tag{2-4}$$

Hierbei ist p_0 der Druck und σ der Stoßquerschnitt. Die kinetische Energie E_{kin} ist dabei gegeben durch die Beziehung:

$$E_{kin} = \frac{3}{2} kT \tag{2-5}$$

Die Temperatur des Molekularstrahls errechnet sich bei adiabatischer (also ohne Schockwellen und Wärmeleitung), isentropischer ($\Delta S=0$) Strömung^{28,50} wie folgt:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{(\gamma-1/\gamma)} = \left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)^{(1-\gamma)} = 1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \quad (2-6)$$

Hierbei sind T, p und ρ Temperatur, Druck und Dichte nach der Expansion. Der Index 0 bezieht sich auf die Größen vor der Expansion. γ bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v) und M die Machzahl (siehe auch weiter unten).

Das Ausmaß des Abkühlungseffektes hängt vom Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit u (entspricht v_1 in Gleichung 2-1 und 2-2) zur lokalen Schallgeschwindigkeit a ab. Dieses Verhältnis wird durch die Machzahl M ausgedrückt^{34,51}:

$$M = \frac{u}{a} \quad (2-7)$$

Die lokale Schallgeschwindigkeit a ergibt sich aus:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T_{trans}}{m}} \quad (2-8)$$

γ bezeichnet das Verhältnis der Wärmekapazitäten (c_p/c_v), k ist die Gaskonstante, T_{trans} die Translationstemperatur und m die Masse der Teilchen. Mit der lokalen Schallgeschwindigkeit sinkt also auch die Temperatur.

Durch die Zunahme der Geschwindigkeit nach der Expansion nimmt die Zahl der Stöße der Gasteilchen untereinander und mit dem Trägergas zu. Dies führt zur Angleichung der relativen Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitsverteilung kann durch die Maxwell-Verteilung mit der Strömungsgeschwindigkeit (u) beschrieben werden, wie Abbildung 2-2 graphisch darstellt.

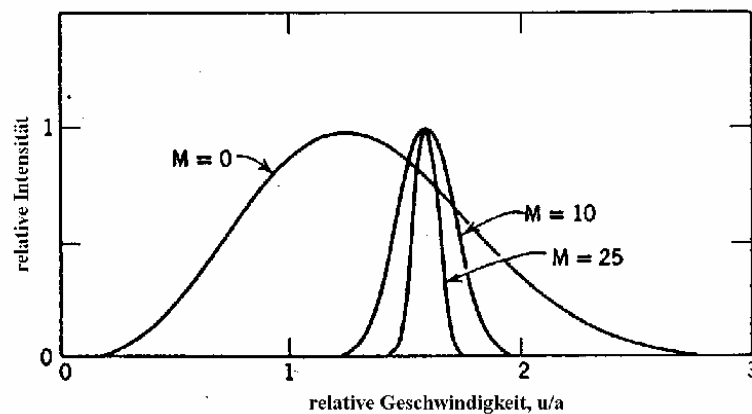


Abbildung 2-2: Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl für verschiedene Machzahlen für monoatomare Gase. Mach=0 entspricht einem effusiven Strahl mit Boltzmann-Verteilung. Die Halbwertsbreite entspricht dabei der Translationstemperatur $T_{\text{trans}}^{27,30}$.

Unter der Translationstemperatur kann man sich die Temperatur parallel zur Strömungsrichtung vorstellen. Sie ist ein Maß für die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit.

Da die Gasteilchen sich mit sehr großen Machzahlen bewegen, werden sie auch als Überschallstrahlen (supersonic beam) bezeichnet^{30, 32, 36}. Mit wachsendem Abstand von der Düse bewirken die Gasteilchenzusammenstöße, dass sowohl die Temperatur als auch die Schallgeschwindigkeit sinken. Die Stöße finden mit der Entfernung von der Düse immer seltener statt, weil sowohl die Gasdichte abnimmt, als auch eine wachsende Ausrichtung der Gasteilchen stattfindet, was Abbildung 2-3 schematisch zeigt.

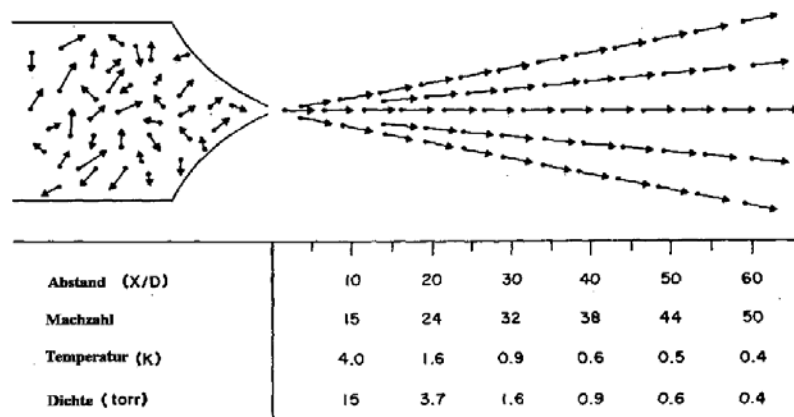


Abbildung 2-3: Schematisches Diagramm einer Gasentspannung durch eine Düse. X ist der Abstand von der Düse, D der Düsendurchmesser. An verschiedenen Punkten sind die Machzahl, die Temperatur und die Gasdichte angegeben. Die Geschwindigkeiten der Moleküle sind als Pfeile dargestellt. Durch die Expansion werden die Geschwindigkeiten in Größe und Richtung angeglichen³⁷.

Dadurch erreichen schließlich Temperatur, Schallgeschwindigkeit und Machzahl einen Endwert. Wenn das expandierende Gas als ein kontinuierliches Medium angesehen wird, ergibt sich nach Anderson et. al.³⁶ für die maximale Machzahl:

$$M_{\max} = c(p_0 d)^{0,4} \quad (2-9)$$

Hier hat c für Argon den Wert 133, wenn der Anfangsdruck p_0 in bar und der Düsendurchmesser d in cm angegeben wird. In der Praxis ist also, wie die Gleichungen 2-6 und 2-9 zeigen, die Pumpleistung der Expansionskammer die limitierende Größe.

Helium als Trägergas wird aus zwei Gründen verwendet: Zum einen bilden sich homonukleare und heteronukleare He-Cluster erst unter extremen Bedingungen^{30, 52, 53}. Zum anderen dient Helium nicht nur als Trägergas, sondern gleichzeitig als Kältebad (seed gas), da es sehr hohe Stoßzahlen erreichen kann^{28, 30, 49, 54}. In Zweier- und Dreierstößen unter Beteiligung von Helium wird innere Energie (Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie) der Moleküle und Cluster in Translationsenergie von Helium umgewandelt. Die Effizienz der Übertragung ist für die einzelnen Energien unterschiedlich und hängt vom Wirkungsquerschnitt ab:

$$\sigma_{\text{vib}} \ll \sigma_{\text{rot}} < \sigma_{\text{trans}} \quad (2-10)$$

Daraus ergibt sich für das Abkühlen der einzelnen Freiheitsgrade folgende Reihenfolge:

$$T_{\text{trans}} < T_{\text{rot}} \ll T_{\text{vib}} \quad (2-11)$$

Um eine gute Abkühlung der Rotationstemperatur und vor allem der Schwingungstemperatur zu erhalten, bedarf es daher vieler Zusammenstöße der Aromaten. Daher wird Helium in großem Überschuss zugegeben. Außerdem findet beim Zusammenstoß vom recht großen Aromatenmolekül mit dem kleinen Heliumatom eine größere Impulsübergabe statt, als wenn zwei Aromaten zusammenstoßen würden. Dadurch erhält das Heliumatom große kinetische Energie und kühlt sich dabei stark ab.

Im zentralen Bereich hinter der Düse liegt also eine nahezu eindimensionale enge relative Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vor (was gleichbedeutend mit einer niedrigen Temperatur ist ^{30, 33}), wobei die relative Geschwindigkeit der Moleküle untereinander sehr klein ist. Dadurch kommt es bei zentralen Stößen zur Aggregatbildung, was im Folgenden näher beschrieben wird.

2.1.2 Bildung der molekularen Aggregate

Durch die adiabatische Expansion sinkt die Temperatur so weit, dass die Bindungsenergie von schwach gebundenen Clustern (z. B. van-der-Waals-Aggregaten) unterschritten wird. Wenn es zu solchen Kondensationsprozessen kommt, bezeichnet man den Molekularstrahl als cluster beam ⁵⁵. Die Cluster können neben van-der-Waals-Wechselwirkungen auch durch andere intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert werden, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen. Eine Beschreibung der einzelnen intermolekularen Wechselwirkungen erfolgt im Kapitel 2.2.

Molekular kann man sich die Bildung von Clustern durch Dreierstöße vorstellen, wobei die frei werdende Bindungsenergie in Translationsenergie umgewandelt und damit die maximale Translationstemperatur beschränkt wird. Um diese Translationstemperaturerhöhung zu minimieren, wird Helium als Kältebad (seed gas) beigemischt, da es sich bei der Expansion stark abkühlt. Zusätzlich hat Helium den Vorteil, dass es nicht zur Bildung von Clustern neigt, weil es zur Bildung von Helium-Clustern nach Smalley et. al.³⁰ Viererstöße bedarf und Helium nur sehr schwache intermolekulare Wechselwirkungen eingeht.

Die gezielte Synthese von Aggregaten definierter Größe und Zusammensetzung ist nicht möglich. Man erhält stets ein Gemisch von Clustern verschiedener Größe und Zusammensetzung. Durch empirische Variation der Parameter Druck, Temperatur, Düsendurchmesser und Mischungsverhältnis der Proben wird der Anteil der gewünschten Aggregate in der Clusterverteilung optimiert. Allgemein gilt, dass die Clustergröße mit zunehmendem Staudruck und sinkender Temperatur steigt⁵⁶.

Bei heterogenen Clustern spielt das Mischungsverhältnis der Komponenten und deren Dipolmomente eine zusätzliche Rolle. Hat die eine Komponente ein hohes Dipolmoment, so muss dessen Anteil im Vergleich zu einer unpolaren Komponente reduziert werden, da sonst verstärkt homogene Cluster gebildet werden. Somit hat man es insgesamt immer mit einer Mischung von Clustern unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung und Struktur zu tun. Zur Untersuchung von speziellen Aggregaten ist deswegen eine Methode erforderlich, die sowohl größenselektiv als auch struktureselektiv ist. Dies wird durch die resonante Zweiphotonenionisation in Verbindung mit der Massenspektroskopie erreicht und im Kapitel 2.3.1 näher beschrieben.

2.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die Bildung der hier vorgestellten molekularen Aggregate beruht auf schwachen Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen. Da bei den einzelnen molekularen Aggregaten unterschiedliche Wechselwirkungen eine dominierende Rolle spielen, sollen sie in diesem Abschnitt näher erläutert werden. Bei dem Versuch der systematischen Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen im ersten elektronisch angeregten Zustand (S_1) wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde das System Anisol-Argon untersucht, wo im Wesentlichen van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Als Nächstes wurde das Anisol- CO_2 -System untersucht, in dem neben den van-der-Waals-Wechselwirkungen auch Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle spielen. Als System, in dem vor allem Dipol-Dipol-Kräfte von Bedeutung sind, wurde als Solvensmolekül das zu CO_2 isomorphe N_2O ausgewählt. Für die Untersuchung der Wechselwirkung aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen wurde schließlich Ammoniak verwendet, wobei das Solvensmolekül als Protonendonator und der Aromat als Protonenakzeptor fungiert.

Da die Wechselwirkungsenergie zwischen den Bestandteilen der molekularen Aggregate sehr gering ist, sind sie durch die thermische Bewegung bei Standardtemperatur sehr instabil und nicht beständig. Deswegen werden die molekularen Aggregate mit Hilfe der seeded-beam-Technik (siehe Kapitel 2.1) erzeugt.

Ganz allgemein kann festgehalten werden, dass die Wechselwirkungen immer auch durch die so genannten van-der-Waals-Kräfte verursacht werden. Diese Art der Bindung unterscheidet sich von einer „normalen“ kovalenten Bindung durch die Bindungsstärke und die Reichweite. So beträgt die Bindungsenergie einer kovalenten Bindung 4 eV und die Atome sind $1,5 \text{ \AA}$ voneinander entfernt, wogegen die Bindungsenergie einer „van-der-Waals-Bindung“ weniger als 0,3 eV und der Bindungsabstand bis circa $3,5 \text{ \AA}$ beträgt.

Die potentielle Energie V in Abhängigkeit vom Abstand r lässt sich für unpolare Systeme durch das Lennard-Jones-Potential beschreiben:

$$V(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{a}{r^6} \quad (2-12)$$

Dabei sind b und a Konstanten. Der erste Bruch beschreibt die abstoßende Wechselwirkung, der zweite die attraktive Wechselwirkung. Im allgemeinen Fall, d. h. wenn die benachbarten Moleküle elektronische Momente besitzen, lässt sich das attraktive Potential ($V_{\text{attraktiv}}$) in einzelne Teilbeträge aufteilen, wie Gleichung 2-13 beschreibt. Dabei stellt $V_{\text{dispersiv}}$ die Dispersionsenergie, V_{induktiv} die Induktionsenergie und $V_{\text{elektrostatisch}}$ die elektrostatische Wechselwirkungsenergie dar.

$$V_{\text{attraktiv}} = V_{\text{dispersiv}} + V_{\text{induktiv}} + V_{\text{elektrostatisch}} \quad (2-13)$$

In den folgenden Unterabschnitten werden nun die einzelnen Wechselwirkungen näher beschrieben.

2.2.1 Dispersionswechselwirkung

Beim Dispersionseffekt entstehen auch bei unpolaren Molekülen durch Schwankungen in der Ladungsdichte der Elektronenhülle kurzzeitige Dipole. Dies hat zur Folge, dass im Nachbarmolekül durch diesen momentanen Dipol ein gleichgerichteter Dipol induziert wird. Die Stärke der Dispersionswechselwirkung hängt von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab und wird durch die Gleichung 2-14 beschrieben:

$$V_{\text{dispersiv}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_{p_1} I_{p_2}}{I_{p_1} + I_{p_2}} \quad (2-14)$$

α_1 und α_2 sind hier die Polarisierbarkeiten, I_{p_1} und I_{p_2} die Ionisierungspotentiale der Moleküle. Die Gleichung 2-14 enthält nur den r^{-6} -Term für die Wechselwirkung zweier induzierter Dipole. Die höheren Terme der Dispersionsenergie, die proportional zu r^{-8} (induzierter-Dipol-induzierter-Quadrupol) bzw. r^{-10} (induzierter-Quadrupol-induzierter-Quadrupol) sind, werden nicht berücksichtigt.

2.2.2 Dipol-induzierter-Dipol-Wechselwirkung

Das induktive Potential beschreibt die Induktion eines Dipols eines polarisierbaren Moleküls durch Annäherung eines polaren Moleküls. Zwischen dem permanenten Dipol des ersten Moleküls und dem induzierten Dipol des zweiten Moleküls findet eine Wechselwirkung statt. Die Stärke der Wechselwirkung hängt zum einen vom Dipolmoment des ersten Moleküls ab, zum anderen von der Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls und wird durch Gleichung 2-15 beschrieben.

$$V_{\text{induktiv}} = -\frac{C}{r^6} \quad (2-15)$$

V_{induktiv} ist dabei das induktive Potential, r der Abstand und C ist gegeben durch die Beziehung:

$$C = \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \quad (2-16)$$

Hierbei ist μ_1 das permanente Dipol des ersten Moleküls und α_2 die Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls ist.

2.2.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Zu der elektrostatischen Wechselwirkung gehört neben der Wechselwirkung unter Beteiligung von Monopolen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Bei der letztgenannten Wechselwirkung findet eine Anziehung zwischen zwei permanenten Dipolen statt, wodurch eine Ausrichtung der Dipole geschieht und ein energieärmerer Zustand entsteht. Die Energie ist proportional r^{-3} .

2.2.4 Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung

Im System Anisol/CO₂ spielen vor allem Quadrupol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle. Das symmetrische Kohlenstoffdioxid besitzt kein permanentes Dipolmoment, verfügt aber über ein permanentes elektrisches Quadrupolmoment. Dieses Moment kann man sich vorstellen als zwei Rücken an Rücken aneinander liegende Dipole. Die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung kann bei kleinen Abständen wesentlich zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen beitragen und spielt besonders bei unpolaren Molekülen eine wichtige Rolle. Dabei reichen diese Wechselwirkungen nicht so weit wie die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

2.2.5 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen spielen vor allem in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. So sind sie für die Strukturbildung und Stabilität von Proteinen und DNA-Molekülen verantwortlich. Auch molekulare Aggregate können durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Anisol kann gegenüber geeigneten polaren Molekülen als Protonenakzeptor aufgrund der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoffatom und der π -Elektronen fungieren, wie z. B. im System Anisol-NH₃.

In Aggregaten mit Ammoniak oder dem unpolaren Kohlenstoffdioxid ist es nicht völlig ausgeschlossen, dass das Anisol durch die Protonen des Aromaten als sehr schwacher Protonendonator zur Ausbildung von sehr schwachen Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist.

Tabelle 2-1 beinhaltet die drei Klassifizierungen möglicher Wasserstoffbrückenbindungen nach Stärke, Länge und Bindungswinkel, wobei die Bindungsenergien im Bereich von 10 bis 100 kJ/mol liegen und damit stärker sind als eine van-der-Waals-Bindung, aber wesentlich schwächer als eine kovalente Bindung.

	stark	mittelstark	schwach
Wechselwirkung A-H---B	überwiegend kovalent	überwiegend elektrostatisch	elektrostatisch
H---B Abstand [Å]	1,2 - 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
Bindungswinkel [°]	175- 180	130 – 180	90 -150
Bindungsenergie [kJ/mol]	58-167	17-63	<17
rel. Schwingungsshift im IR-Spektrum	25 %	10-25 %	< 10 %

Tabelle 2-1: Eigenschaften und Einteilung der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen ¹⁹.

Die Wasserstoffbrücke wird meist als elektrostatische Wechselwirkung beschrieben. Dabei kommt es zur Wechselwirkung zwischen einem am elektronegativen Element kovalent gebundenen Wasserstoffatom (Protonendonator) und dem einsamen Elektronenpaar eines anderen elektronegativen Atoms (Protonenakzeptor) oder polarisierbarer π -Elektronen. Normalerweise kommen als elektronegative Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Halogenatome vor (starke Wasserstoffbrückenbindungen). Es existieren aber auch Wasserstoffbrückenbindungen, bei denen das Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist und als Protonendonator fungiert (schwache Wasserstoffbrückenbindung). Ebenfalls kann sich eine Brücke zwischen einem H-Atom und den π -Elektronen eines Aromaten ausbilden (dies ist z. B. im System Benzol-Ammoniak der Fall). Allgemein verursacht die Polarität der Bindung des Donators eine positive Partialladung des Wasserstoffs (Proton), während beim Akzeptoratom eine entsprechende negative Partialladung auftritt.

Neben dieser elektrostatischen Betrachtung wird in der Literatur vereinzelt^{57, 58} die Wasserstoffbrücke quantenchemisch beschrieben. Dabei spielen die Abstoßung bei kleinen Abständen und die Ausbildung einer 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung einen wesentlichen Beitrag. Wäre der zweite Beitrag nicht vorhanden, würden sich über H-Brücken verbundene Atome nicht so nahe kommen, wie es tatsächlich der Fall ist. Die quantenchemischen Abstoßungsterme würden schon bei wesentlich größeren Abständen den Ausschlag geben⁵⁷. Mit Hilfe der VB-Theorie kann man die H-Brücke durch die beiden folgenden Valenzstrukturen beschreiben:



Während die A-H-Bindung etwas geschwächt wird, entsteht gleichzeitig eine bindende Wechselwirkung zwischen dem H-Atom und dem B-Atom. Man bezeichnet eine solche Ladungsübertragung, die hier bindend wirkt, als „charge transfer“. Da die AH-Bindung relativ kurz ist während die HB-Bindung lang ist, sind die H-Brücken meist unsymmetrisch.

Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücke setzt sich also aus der elektrostatischen Anziehung und Abstoßung der effektiven Ladungen und der Abstoßung abgeschlossenschaliger Systeme bei kleinen Abständen zusammen. Zusätzlich kommt ein Beitrag als Folge der Ladungsübertragung hinzu. Er ist umso größer, je größer die Überlappung ist (Resonanzintegral) und je weniger Energie die Ladungsübertragung kostet.

2.2.6 Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf das Absorptionsspektrum eines Chromophors

Bei den hier untersuchten molekularen Aggregaten fungiert Anisol als Chromophor, welches angeregt wird. Durch den Einfluss eines „Solvensmoleküls“ (in unserem Beispiel Ammoniak, Argon, Kohlenstoffdioxid und Distickstoffmonoxid) kann das Absorptionsspektrum des reinen Chromophors verschoben werden. Dieser Effekt ist seit langem als Solvatochromie bekannt.

Diese Veränderung des Absorptionsspektrums des Chromophors spiegelt die Summe aller beteiligten Wechselwirkungen wieder. Sie ist also gleichbedeutend mit einer Stabilisierung oder Destabilisierung des Systems insgesamt beim Übergang vom S_0 -Zustand in den S_1 -Zustand. Dabei werden die beiden Zustände

unterschiedlich stark stabilisiert bzw. destabilisiert. Eine Rot-Verschiebung entspricht einer erhöhten Stabilisierung des S_1 -Zustandes gegenüber dem S_0 -Zustand im Vergleich zum isolierten Chromophor. Bei einer Blau-Verschiebung wird der S_0 -Zustand gegenüber dem S_1 -Zustand im Vergleich zum isolierten Chromophor stärker stabilisiert, was für das System insgesamt eine Destabilisierung beim Übergang bedeutet. Derartige Blauverschiebungen (hypsochrom) sind interessant, da in der Literatur nur sehr wenige hypsochrome Verschiebungen bekannt sind^{2, 59-61} und eine einheitliche Begründung zurzeit fehlt. Dies zeigt, wie wenig derartige Destabilisierungen derzeit erforscht sind.

Mit Hilfe der Veränderung des Absorptionsspektrums gewinnt man demzufolge Aussagen über die Wechselwirkung, die Orientierung der Moleküle im Cluster und die Stabilität des elektronischen Zustandes. In erster elektronischer Näherung handelt es sich um einen Übergang zwischen dem HOMO (highest occupied molecule orbital) zum LUMO (lowest unoccupied molecule orbital).

2.3 Photoionisation

Da die resonante Mehrphotonenionisierung ein Spezialfall der Photoionisation ist, soll im Folgenden zunächst ein allgemeiner Überblick über die Photoelektronenspektroskopie, die unterschiedlichen Ionisierungsarten und die theoretischen Hintergründe gegeben werden. Im Anschluss daran (Kapitel 2.3.1) wird genauer auf die Resonante-Mehr-Photonen-Ionisation (REMPI) eingegangen, die in dieser Arbeit verwendet wird.

Um die Ionisierungsenergie eines Moleküls oder Clusters für den elektronischen Grundzustand zu ermitteln, führt man eine direkte Photoionisation mit einem Photon hoher Energie durch, wobei ein Elektron aus dem Atomverband herausgeschlagen wird, wie in Gleichung 2-17 und 2-18 und Abbildung 2-5a dargestellt ist.

$$\Delta H_f(M) + h \cdot \nu - E_{kin}(e^-) = \Delta H_f(M^+) \quad (2-17)$$

$$\Delta H_f(M^+) - \Delta H_f(M) = h \cdot \nu - E_{kin}(e^-) = I \quad (2-18)$$

Die dafür benötigte Mindestenergie $h \cdot \nu$ (bei $E_{kin}=0$) ist die niedrigste Ionisierungsenergie der Moleküle. Dabei unterscheidet man die adiabatische und die vertikale Ionisierung. Bei der adiabatischen Ionisierung erfolgt der Übergang vom Schwingungs-Grundzustand des elektronischen Grundzustandes in den Schwingungs-Grundzustand des Kations. Dagegen erfolgt bei der vertikalen Ionisierung der Übergang in einen vibronisch angeregten Zustand des Kations. Abbildung 2-4 verdeutlicht dies.

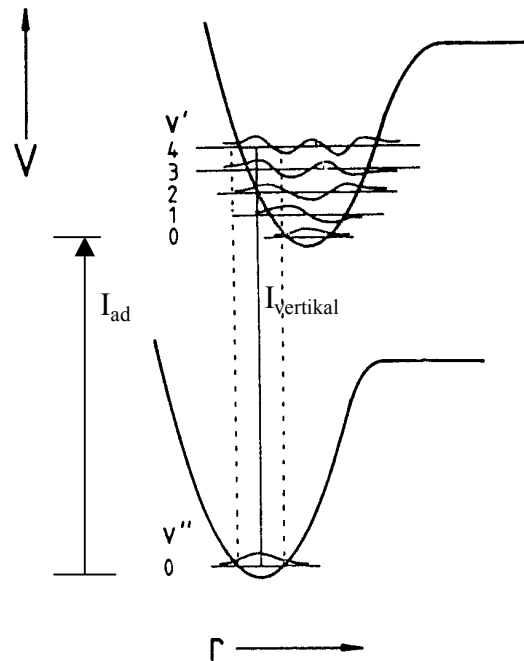


Abbildung 2-4: Frank-Condon-Prinzip mit vertikaler Anregung in den Schwingungszustand mit größter Wahrscheinlichkeit. I_{vertikal} stellt dabei die vertikale- und I_{ad} die adiabatische Ionisierungsenergie dar. Bei dem gestrichelten Bereich handelt es sich um den Frank-Condon-Bereich. Man beachte, dass die hier gezeigten Potentialkurven nicht für Cluster gelten, da im Cluster aufgrund der schwachen Bindung die Potentialkurve des ungeladenen Clusters wesentlich flacher verlaufen müsste. Die vom Verfasser modifizierte Abbildung wurde aus ⁶² entnommen.

Für Berechnungen kann man nach der Born-Oppenheimer-Näherung die Kerne im Vergleich zur Ionisation als ruhend betrachten, so dass das Frank-Condon-Prinzip der vertikalen Anregung gilt (siehe Abbildung 2-4). Danach ist die Intensität eines vibronischen Überganges proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmoments R_{ev} :

$$Intensität = |R_{ev}|^2 \quad (2-19)$$

Das Übergangsmoment R_{ev} (unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung) ist definiert als:

$$R_{ev} = R_e \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dr \quad (2-20)$$

mit der Größe R_e als elektronisches Übergangsmoment. Die Größe:

$$\int \Psi_v'^* \Psi_v'' dr \quad (2-21)$$

wird als vibratorisches Übergangsmoment bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie stark sich die Schwingungswellenfunktionen überlappen. Das Betragsquadrat dieser Größe stellt dabei den Frank-Condon-Faktor dar.

Da sich bei Molekülen die Geometrien des neutralen Moleküls und des Kations nur unwesentlich voneinander unterscheiden, erhält man noch relativ hohe Frank-Condon-Faktoren bei der adiabatischen Ionisierung. Bei Clustern verhält es sich anders. Die Ionisation der Cluster ist mit einer starken Änderung der intermolekularen Bindung verbunden, da die intermolekularen Wechselwirkungen nur sehr schwach sind. Im ionischen Cluster sind die Moleküle stärker gebunden und besitzen einen kleineren Bindungsabstand als im neutralen Cluster, da jetzt zusätzlich Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Dadurch sind die Frank-Condon-Faktoren bei adiabatischer Ionisierung für Cluster wesentlich kleiner als bei vertikaler Ionisierung.

Der Nachteil der direkten Photoionisation mit einem Photon ist die unselektive Ionisation, das heißt, alle Moleküle und Cluster, deren Ionisierungsenergien überschritten werden, werden auch ionisiert. Da die Ionisierungsenergie von Clustern mit zunehmender Größe erfahrungsgemäß abnimmt, werden bei der Einphotonenionisation eines Clusters, z. B. Dimere, alle größeren Cluster auch ionisiert. Da die dabei entstehenden größeren Clusterionen unter diesen Bedingungen erhebliche innere Energie besitzen, fragmentieren sie häufig in kleinere Clusterionen und neutrale Teilchen, was zur Verfälschung der Spektren führen kann.

2.3.1 Resonante Zweiphotonenionisation

Für die vorliegende Arbeit ist es von großer Bedeutung, aus dem Konglomerat, der im Molekularstrahl befindlichen Cluster, bestimmte Cluster selektiv anzuregen. Aus diesem Grunde bedient man sich der Mehrphotonenionisation. Dabei wird zwischen der nichtresonanten (Abbildung 2-5b) und der resonanten (Abbildung 2-5c) Mehrphotonenionisation unterschieden.

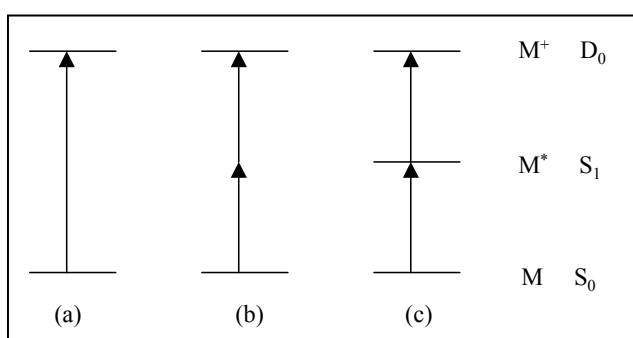


Abbildung 2-5: Unterschiedliche Methoden der Photoionisierung, wobei M der elektronische Grundzustand (bei dem hier verwendeten Aromaten ist dies ein S_0 -Zustand), M^* der elektronisch angeregte, resonante Zwischenzustand (S_1 bei den Aromaten) und M^+ für das Kation (D_0 bei den Aromaten) ist:

- (a) Einphotonenionisation
- (b) nichtresonante Zweiphotonenionisation
- (c) resonante Zweiphotonenionisation

Bei der erstgenannten Methode wird über virtuelle Zwischenzustände nicht resonant angeregt und unselektiv ionisiert. Bei der resonanten Mehrphotonenionisation (REMPI = resonance enhanced multiphoton ionisation) wird dagegen über resonante Zwischenzustände (und damit mit effektiverer

Übergangswahrscheinlichkeit) angeregt. Aus diesem Grunde wird die resonante Zweiphotonenionisations-Methode in dieser Arbeit verwendet, deren erste theoretische Behandlung auf Göppert-Mayer im Jahre 1931 zurückgeht⁴⁴. Seitdem findet man eine geradezu überwältigende Vielzahl an Literatur, die sich mit der resonanten Mehrphotonenionisation beschäftigt^{33, 38, 39, 42, 43, 45-47}.

Zur genaueren Beschreibung bedient man sich folgender Schreibweise:

$$(m+n)REMPI \quad (2-22)$$



Die Größe m gibt dabei die Anzahl der Photonen an, um in den resonanten Zwischenzustand zu gelangen und n die Anzahl der Photonen, die anschließend zur Ionisation führen. Da der resonante Zwischenzustand der hier verwendeten Aromaten oberhalb der halben Ionisierungsenergie liegt, genügt in dieser Arbeit zur Ionisation ein Zwei-Photonen-Prozeß (also eine (1+1)-REMPI-Methode), wobei die beiden Photonen die gleiche Energie besitzen und daher die Ionisierung one-colour-resonance-two-photonionisation (1C-R2PI) genannt wird.

Die gezielte Untersuchung eines definierten Clusters erfordert eine selektive Anregung. Da sich für jeden Cluster der angeregte Zustand energetisch unterscheidet, kann durch Variation der eingestrahnten Energie des Photons ein ausgewählter Cluster selektiv angeregt werden. So erhält man nur dann ein Signal, wenn die Energie des ersten Photons genau der Energiedifferenz zwischen dem

Grundzustand und einem Zustand im angeregten Molekül entspricht. Führt die Photonenenergie zu keinem resonanten Zwischenzustand, so erhält man kein Signal. Die Absorption des zweiten Photons führt dann zur Ionisation des Clusters aus dem angeregten Zustand heraus. Da die Absorption des ersten Photons selektiv erfolgt, aber die des zweiten Photons unselektiv, erhält man damit Aussagen über den resonanten Zwischenzustand.

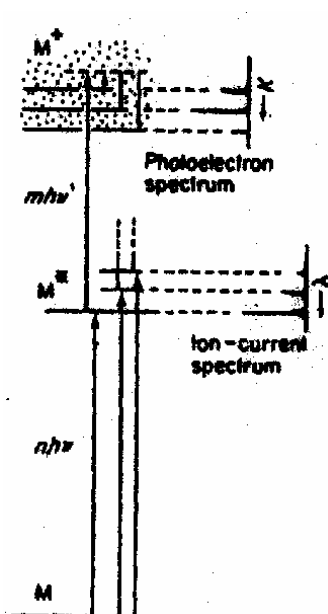


Abbildung 2-6: Schematisches Energiediagramm welches verdeutlicht, dass man mit REMPI-Spektren Aussagen über den angeregten Zustand erhält, während man mit der Photoelektronenspektroskopie die Ionisierungsenergie bestimmen kann und Aussagen über den ionischen Zustand treffen kann. Die Abbildung wurde aus ⁶³ entnommen.

Man kann daher mit REMPI-Messungen Aussagen über den angeregten Zustand gewinnen, nicht aber die Ionisierungsenergie von Clustern ermitteln. Dies gelingt nur über die Photoelektronenspektroskopie mit der man auch Aussagen über das

Kation gewinnt (siehe Abbildung 2-6) oder mit der 2C-REMPI (siehe Abbildung 2-7b).

Bei der 2-Farben-R2PI besitzen die beiden Photonen unterschiedliche Energien, wodurch sowohl der angeregte Zustand (durch das erste Photon) als auch der vibronische Zustand im Kation (durch das zweite Photon) gezielt angeregt werden kann. Das erste Photon besitzt dabei eine festgelegte Energie, um das Molekül in einen bestimmten elektronisch angeregten Zustand zu überführen. Die Energie des zweiten Photons wird jeweils verändert. Dazu wird die Wellenlänge des zweiten (Ionisierungs-) Lasers durchgestimmt. Es kommt dann zur Ionisation, wenn die Summe der beiden Photonenenergien die erste Ionisierungsenergie des Moleküls überschreitet (Abbildung 2-7b).

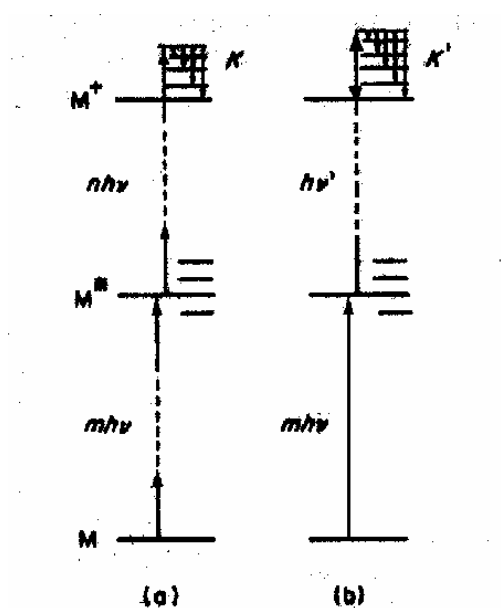


Abbildung 2-7: Schematisches Energiediagramm einer Zwei-Stufen-Multiphotonenionisation. Die Abbildung wurde aus ⁶³ entnommen und modifiziert.

- (a) 1C-(m+n)REMPI
- (b) 2C-(1+n) REMPI

Beim Durchstimmen der Energie bei der 1C-R2PI erhält man also Aussagen über den elektronisch angeregten S_1 -Zustand; das heißt, man misst Absorptionsspektren. Da dies in Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer größenselektiv erfolgt, ist die 1C-R2PI die geeignete Methode, um den S_1 -Zustand der hier verwendeten Aromaten-Cluster zu untersuchen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Auswertung von Clustern komplizierter erschwert als die von isolierten Molekülen. Grund hierfür ist die Fragmentierung von größeren Clustern, die im Allgemeinen eine kleinere Ionisierungsenergie besitzen als die kleineren Cluster. Die so entstehenden Fragmente können zu zusätzlichen Banden führen und Clustersignale verbreitern, wenn sie die gleichen Massen besitzen wie die zu untersuchenden Cluster. Eine Zuordnung von Signalen ist noch schwieriger, wenn es zur Bildung von Cluster-Konformeren einer Clustergröße kommt. Dann ist sowohl mit zahlreichen zusätzlichen Banden zu rechnen als auch mit einer Verbreiterung einzelner Signale, wenn die Banden der einzelnen Konformere eng beieinander liegen.

2.4 Aspekte bei der Zuordnung von Schwingungen im S₀- und im S₁-Zustand

2.4.1 Symmetriebetrachtungen

Mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen kann man Vorhersagen treffen, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht, wobei jedoch keine Aussage über die Intensitätsstärke möglich ist. Um in den ersten angeregten Zustand zu gelangen, wird in unserer REMPI-Methode ein Ein-Photonenprozess benutzt, so dass sich als grundsätzliche Auswahlregel die Polarisierbarkeit beim Übergang ändern muss. Somit finden die Auswahlregeln für die Vibrationsspektroskopie Anwendung, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Da bei der Anregung neben dem elektronischen Übergang auch Schwingungen angeregt werden (außer beim 0-0-Übergang), ist die Intensität des Überganges proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmomentes R_{ev} mit:

$$R_{ev} = \int \psi_{ev}^* \mu \psi_{ev}'' d\tau_{ev} \quad (2-25)$$

Ein Übergang ist dann erlaubt, wenn das Übergangsmoment ungleich Null ist:

$$|R_{ev}| \neq 0 \quad (2-26)$$

Aus Symmetriegründen ist dies gleichbedeutend mit:

$$\Gamma(\psi_{ev}') \times \Gamma(\mu) \times \Gamma(\psi_{ev}'') = A \quad (2-27)$$

Dabei stellt μ das Dipolmoment, A die totalsymmetrische Darstellung und $\Gamma(\psi_{ev})$ die irreduzible Darstellung der elektronischen und vibronischen Wellenfunktion dar, wobei die Indizes ' und '' für den oberen und unteren Zustand stehen. Da das Dipolmoment μ ein Vektor mit einer gegebenen Richtung darstellt, besitzt er die Symmetrieeigenschaft einer Translationsbewegung T in derselben Richtung und kann in die Komponenten entlang der kartesischen Koordinaten zerlegt werden. Nach Umformung der Gleichungen ergibt sich:

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_x) \quad \text{und /oder} \quad (2-28)$$

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_y) \quad \text{und /oder} \quad (2-29)$$

$$\Gamma(\psi'_{ev}) \times \Gamma(\psi''_{ev}) = \Gamma(T_z) \quad (2-30)$$

Hierbei gilt das Frank-Condon-Prinzip, welches besagt, dass sich die Elektronen wesentlich schneller bewegen als die Kerne. Das vibronische Übergangsmoment erhält man demnach aus dem Produkt von elektronischem Übergangsmoment und dem Überlappungsintegral der beteiligten Vibrationswellenfunktion:

$$R_{ev} = R_e \int \psi_v'^* \psi_v'' dQ \quad (2-31)$$

Nun kann man die elektronische Wellenfunktion von der vibratorischen Wellenfunktion separieren:

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_x) \quad \text{und /oder} \quad (2-32)$$

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_y) \quad \text{und /oder} \quad (2-33)$$

$$\Gamma(\psi'_e) \times \Gamma(\psi'_v) \times \Gamma(\psi''_e) \times \Gamma(\psi''_v) = \Gamma(T_z) \quad (2-34)$$

Wenn dabei im oberen oder unteren Zustand keine Schwingung angeregt wird (bei dem hier durchgeführten Experiment ist davon auszugehen, dass im unteren Zustand keine Schwingung angeregt wird; siehe Kapitel 2.1), gilt:

$$\Gamma(\psi''_v) = A \quad (2-35)$$

Ein Übergang ist also erlaubt, wenn die Auswahlregeln 2-32 bis 2-34 gelten. D. h. der vibronische Übergang ist symmetriee erlaubt, wenn die irreduzible Darstellung des Überganges die Symmetrieeigenschaft einer Translationskomponente aufweist (dies ist gleichbedeutend mit einer Polarisierbarkeit in Richtung der Translationskomponente).

Trotz dieser Regeln kann es vorkommen, dass erlaubte Übergänge nicht im Spektrum beobachtbar sind, oder dass symmetrieverbotene Übergänge beobachtbar sind. Eine Erklärung ist der sog. Herzberg-Teller-Effekt⁶⁴. Er bezieht sich darauf, dass das Frank-Condon-Prinzip bei Anregung einer nicht-totalsymmetrischen

Schwingung seine Gültigkeit verliert. Die Richtigkeit dieser Aussage kann anhand einer Taylor-Reihenentwicklung für das Übergangsmoment gezeigt werden (der Einfachheit halber wird die Reihenentwicklung nach dem zweiten Term abgebrochen):

$$R_e \cong (R_e)_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial R_e}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i \quad (2-36)$$

Der Index eq steht für die Gleichgewichtskonfiguration und Q ist die allgemeine Schwingungskordinate. Nach Einsetzen der Gleichung 2-36 in Gleichung 2-31 erhält man:

$$R_{ev} = (R_e)_{eq} + \int \psi_v^* \psi_v'' dQ_i + \sum_i \left(\frac{\partial R_e}{\partial Q_i} \right)_{eq} \int \psi_v^* Q_i \psi_v'' dQ_i \quad (2-37)$$

Der zweite Term mit $(\partial R_e / \partial Q_i)_{eq}$ zeigt, dass bei Anregung einer Schwingung mit der Koordinate Q_i sich R_e ändern kann, wodurch dieser Term ungleich Null wird. Da aber die Intensität proportional zu $|R_{ev}|^2$ ist, bewirkt gerade dieser Term die Intensität solcher vibronischer Übergänge.

2.4.2 Substituenteneinfluss bei Aromaten

Die Substitution eines Wasserstoffatoms (z. B. bei Benzol) durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe verändert sowohl das Kraftfeld als auch die reduzierte Masse. Auch kann die Substitution einen Einfluss auf die Symmetrie ausüben. Die Frequenzverschiebungen aufgrund derartiger Substitutionen sind relativ gering. Dies ist dokumentiert durch die zahlreichen experimentellen Daten von IR-Spektren von Molekülen im elektronischen Grundzustand ⁶⁵. Dagegen existiert wesentlich weniger Material über diesen Effekt im angeregten Zustand von Molekülen.

Der Einfluss der Substitution auf die Symmetrie und die Elektronenverteilung (Kraftfeld) im Molekül soll im Folgenden näher erläutert werden. Benzol gehört zur Symmetriegruppe D_{6h} . Durch die Einführung eines Substituenten (z. B.: OH, OCH₃, F, Cl, Br) reduziert sich die Symmetrie auf C_{2v} oder C_s . Dadurch können sich veränderte Auswahlregeln für die einzelnen Schwingungen des Ringes ergeben. Damit ist auch erklärbar, wieso einzelne Moden in den Spektren der einzelnen Verbindungen zu sehen sind oder nicht. So ist z. B. der reine elektronische Übergang (0-0-Übergang) im Benzol-Spektrum nicht zu sehen. In den Spektren der Moleküle mit C_{2v} -Geometrie ist dagegen der 0-0-Übergang erlaubt und weist meist eine beträchtliche Intensität auf.

In Bezug auf die Elektronenverteilung im Molekül sind zwei Effekte zu unterscheiden: Zum einen der induktive Effekt und zum anderen der mesomere Effekt. Beide Effekte treten meist gleichzeitig auf. Der induktive Effekt wirkt sich auf die σ -Bindungen aus und wird durch die Elektronegativität des Substituenten bestimmt. Ein elektronegativer Substituent wie Fluor weist einen -I-Effekt auf und zieht das bindende Elektronenpaar zu sich hin. Dabei entsteht eine Partialladung, wobei das konjugierte Gerüst nicht erweitert oder vermindert wird. Für die im

Kapitel 4.2 zu besprechenden Benzolderivate ergibt sich für die Stärke des –I-Effektes der Substituenten folgende Reihenfolge:



Neben dem induktiven Effekt verfügt ein Substituent auch über einen mesomeren Effekt. Dieser bezieht sich auf die π -Elektronen und kann damit das π -System beeinflussen. Dieser Effekt ist besonders wichtig für die Besprechung der Elektronenspektren, da das π -System für die Übergänge verantwortlich ist. Dabei kann der mesomere Effekt eines Substituenten als die Fähigkeit betrachtet werden, das Gebiet, über das die π -Elektronen des Moleküls delokalisiert sind, zu erweitern. Die Größe des Effektes hängt von der Energie und der Größe derjenigen Orbitale des Substituenten ab, die π -Symmetrie besitzen⁶⁶.

So ist z. B. der +M-Effekt von Fluor im Fluorbenzol gering. Da die freien Elektronenpaare des Fluors stark in relativ kompakten Atomorbitalen gebunden sind, findet keine entscheidende Überlappung mit dem Kohlenstoff-2p- π -Orbital statt. Dagegen wird das konjugierte π -Ringsystem durch eine OH-Gruppe oder OCH₃-Gruppe erweitert. Der +M-Effekt bewirkt deshalb eine Erhöhung der Elektronendichte im Ring.

2.4.3 Isotopeneinfluss

Einen wichtigen Faktor bei der Zuordnung der Schwingungen bieten die stattfindenden Frequenzverschiebungen aufgrund des Isotopeneinflusses. Die Frequenz ν einer Schwingung lässt sich klassisch nach der Formel 2-39 berechnen, wobei k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse ist.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-39)$$

Wird ein gegebenes Atom durch ein schwereres Isotop ersetzt, so ändert sich lediglich die reduzierte Masse. Die Kraftkonstante kann (für den gleichen elektronischen Zustand) dagegen als konstant betrachtet werden. Grund hierfür ist, dass die Stärke einer Bindung von dem Zusammenwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen Elektronen und Kernen abhängt. Da diese Interaktion unabhängig von der Neutronenanzahl ist, verändert sich bei einem Isotopenaustausch auch nicht die Kraftkonstante.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Anisole mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad verwendet. Zum einen wurde Anisol-d3 verwendet, bei dem nur die Methylgruppe deuteriert ist. Zum anderen wurde das volldeuterierte Anisol-d8 verwendet. Da sich bei einem H/D-Austausch die Massenzahl um 100 % vergrößert (von der Masse 1 für H zur Masse 2 für D), erwartet man im Vergleich zu anderen Isotopenverhältnissen einen relativ großen Effekt. Diese Isotopenverschiebung ist sehr hilfreich bei der Zuordnung der Signale im Spektrum und wird bei der Besprechung der einzelnen Schwingungen im Kapitel 4.2 einzeln diskutiert.

Betrachtet man einen elektronischen Übergang (bei Anisol hier vom S_0 - zum S_1 -Zustand), so ändert sich bei den Molekülen nun auch die Kraftkonstante. So stellten schon Sponer und Teller⁶⁷ für einen reinen elektronischen Übergang (ohne Schwingungsanregung) eine hypsochrome Verschiebung fest. Dies lässt sich damit erklären, dass die Nullpunktsenergie im elektronischen Grundzustand stärker erniedrigt wird, als es im angeregten Zustand der Fall ist. Dies ist dadurch bedingt, dass in elektronisch angeregten Zuständen mehr Konten vorliegen als im elektronischen Grundzustand. So kann man annehmen, dass auch der „durchschnittliche Wert der Kraftkonstante“ erniedrigt wird. Dies wird durch unsere Messungen bestätigt (siehe Kapitel 4.2).

Bei Verwendung der einzelnen deuterierten Anisole kann man allgemein Folgendes erwarten: Beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3 sollte man keinen Isotopeneffekt für die Schwingungen feststellen, die im aromatischen Ring lokalisiert sind (und nicht mit der Methoxygruppe koppeln). Dagegen geht man von starken Verschiebungen bei den Methylschwingungen aus. Beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d8 erwartet man nun starke Verschiebungen für die Aromatenschwingungen. Die Verschiebungen der Schwingungen der Methylgruppe beim Wechsel von Anisol-d3 zu Anisol-d8 sollten nahezu null sein.

Die Unterscheidung der Aromatenmoden in Skelettschwingungen und C-H- Schwingungen ist auch mit Hilfe des Isotopeneffektes möglich. Dabei wird das Verhältnis „f“ einer Frequenz zur neuen Frequenz durch den H/D-Austausch gebildet, wie Formel 2-40 verdeutlicht.

$$f = \frac{\text{Frequenz alt}}{\text{Frequenz neu durch Deuteriumaustausch}} \quad (2-40)$$

Die Frequenzen können dabei näherungsweise (unter der Annahme, dass die Kraftkonstante konstant bleibt) für einen elektronischen Zustand mit der Formel 2-39 ausgerechnet werden. Liegt der Quotient „f“ nun zwischen 1,3 und 1,4 so handelt es sich bei der entsprechenden Mode um eine C-H-Schwingung. Für Skelettmoden ergibt sich meist ein Wert von kleiner als 1,1. Dabei ist wieder darauf zu achten, dass sich der Quotient „f“ für den S₀- und den S₁-Zustand durch die unterschiedlichen Kraftkonstanten unterscheidet.

Dabei ist ein kritischer Umgang mit dem Frequenzverhältnis „f“ gefordert, weil in polyatomaren Molekülen, wie Anisol, oft eine Kopplung zweier oder mehrerer Moden auftritt (z. B. durch den Duschinsky Effekt bedingt). Geschieht dieses, ist es nicht mehr möglich eine bestimmte IR-Bande zu einer reinen C-H-Streckschwingung oder einer reinen aromatischen Gerüstschwingung zuzuordnen, da die Mode nun eine Kombination aus beiden ist. Auch zeigen die Schwingungsbilder, dass eine Kombination von Schwingungen manchmal nur in der undeuterten Verbindung auftritt und bisweilen nur im deuterierten Anisol oder auch in beiden.

2.4.4 Obertöne, Kombinationsschwingungen und Progressionen

Die Kopplung der Normalmoden zu Obertönen und Kombinationsschwingungen wird häufig in polyatomaren Molekülen festgestellt. Die Voraussetzung für eine starke Kopplung ist eine identische Symmetrie. Schwache Kopplungen können auch auftreten, wenn die beteiligten Schwingungen zumindest in der gleichen Ebene schwingen.

Die Analyse der Obertöne und Kombinationsschwingungen ist hilfreich bei der Zuordnung der Normalmoden in REMPI-Spektren. Wenn man sie bei den Frequenzen antrifft, bei denen sie theoretisch erscheinen sollten, kann dies als Bestätigung für die getroffene Zuordnung der Normalmoden dienen.

2.4.5 Quantenchemische Rechnungen und Schwingungsbilder

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen die Schwingungsbilder jeder einzelnen Schwingung und können gleichzeitig zur Identifizierung der Schwingungsmoden verwendet werden. Für den elektronischen Grundzustand stimmen dabei die skalierten berechneten Werte in der Größenordnung von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ mit den beobachteten Frequenzen überein. Da die Rechnungen für den angeregten Zustand nicht so präzise sind, erhält man hier eine Übereinstimmung in der Größenordnung von ca. $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Trotz dieser größeren Abweichung dienen sie bei kritischer Anwendung als gute Hilfestellung zur Identifizierung der Moden. Auch bieten die Schwingungsbilder eine gute Hilfe bei der Zuordnung der Schwingungen und zeigen mögliche Kopplungen der Schwingungen untereinander auf. Sämtliche Schwingungsbilder können dem Anhang C entnommen werden.