

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden laserspektroskopische Untersuchungen an kleinen aromatischen Aggregaten durchgeführt. Eine genaue Untersuchung der reinen Chromophore Anisol-h8, Anisol-d3 und Anisol-d8 diente als Grundlage für die Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen.

Dabei wurden erste Schritte unternommen, um ein tieferes Verständnis für den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung, insbesondere von Wasserstoffbrückenbindungen, auf die Schwingungsstruktur des Chromophors im ersten elektronisch angeregten Zustand zu erlangen. Als Untersuchungsobjekt für die Wasserstoffbrückenbindung dienten die einzelnen Isotopomere des Anisols mit Ammoniak. Zur systematischen Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung wurde ein Vergleich mit anderen intermolekularen Wechselwirkungen vorgenommen. Dabei wurden Anisol-Cluster mit Argon und Kohlenstoffdioxid herangezogen. Das System Anisol/Distickstoffmonoxid konnte aufgrund seiner Komplexität nur teilweise herangezogen werden. Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Das Anisol und seine molekularen Aggregate wurden mit der seeded-beam-Technik erzeugt und mit der Massenspektroskopie, der REMPI-Spektroskopie und der resonanten 2-Photonen-Elektronenspektroskopie untersucht.
2. Als Grundlage für die Lösung der wissenschaftlichen Fragestellung wurde zunächst detailliert Anisol im elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) und im ersten elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) untersucht. Dabei wurde besonders auf die beobachtete Verschiebung bei der elektronischen Anregung vom  $S_0$ -Zustand in den  $S_1$ -Zustand, die Geometrie und die Normalschwingungen eingegangen.

3. Es gelang erstmals eine vollständige Zuordnung aller 42 Normalmoden in den drei Anisolen:  $C_6H_5OCH_3$  (Anisol-h8),  $C_6H_5OCD_3$  (Anisol-d3) und  $C_6D_5OCD_3$  (Anisol-d8) im  $S_1$ -Zustand. Die bisherige Zuordnung von Normalschwingungen im  $S_0$ -Zustand konnte teilweise revidiert werden.
4. Die Zuordnung der Normalmoden basiert auf Vergleichen mit anderen Chromophoren und vor allem auf den Isotopeneffekten beim Wechsel von Anisol-h8 zu Anisol-d3 und Anisol-d8. Die im Spektrum getroffene Zuordnung von Kombinationsschwingungen und Obertönen konnte die getroffene Zuordnung der Normalmoden bekräftigen.
5. Es wurden REMPI-Spektren von allen drei Isotopomeren des Anisols mit Ammoniak aufgenommen. Alle intermolekularen Schwingungen konnten erstmals vollständig zugeordnet werden, ebenso wie nahezu alle intramolekularen Normalmoden des Anisols im Cluster.
6. Die intermolekularen Wechselwirkungen im System Anisol/Ammoniak konnten detailliert analysiert werden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass Anisol sowohl als Protonenakzeptor als auch als schwacher Protonendonator fungieren kann. Dabei stellte sich heraus, dass neben elektrostatischen Wechselwirkungen die N-H...O Wasserstoffbrückenbindung im System dominiert.
7. Anhand von Frequenzverschiebungen der Normalmoden von Anisol im Cluster konnte gezeigt werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen einen Einfluss auf intramolekulare Normalmoden ausüben können. Eine bemerkenswerte Erhöhung der Schwingungsfrequenz im Cluster gegenüber der im freien Chromophor wurde für die out-of-plane-C-H-Schwingungen und die Schwingungen der Ethergruppierung beobachtet. Dieses Ergebnis ist interessant, da in der Literatur bis jetzt derartige Beeinflussungen nur wenig erforscht sind.

8. Um die Wasserstoffbrückenbindung systematisch mit anderen intermolekularen Wechselwirkungen zu vergleichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit REMPI-Spektren von Anisol/Kohlenstoffdioxid aufgenommen. Hier herrscht vor allem die Quadrupol-Dipol-Wechselwirkung vor. Sie führt im Vergleich zur Wasserstoffbrückenbindung im Ammoniak-Cluster zu kleinen Verschiebungen der intramolekularen Moden. Dabei wurden einige Normalschwingungen sowie intermolekulare Schwingungen in beiden Systemen vergleichend untersucht und Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden vorherrschenden Wechselwirkungen aufgezeigt.
9. Ebenso wurden REMPI-Spektren von Anisol-Argon aufgenommen. Hier zeigte sich kein Einfluss der intermolekularen Wechselwirkung auf die intramolekularen Moden des Anisols.
10. Die REMPI-Spektren von Anisol/Distickstoffmonoxid zeigen drei Strukturen eines 1:1-Clusters. Sie konnten bisher nicht befriedigend analysiert werden.
11. Für alle Systeme, die in dieser Arbeit besprochen werden, wurden quantenchemische Modellrechnungen für den  $S_0$ -Zustand (B3LYP) und den  $S_1$ -Zustand (CIS) mit dem Paket GAUSSIAN 98 durchgeführt.
12. Es wurden auch Photoelektronenspektren der Systeme Anisol-h8/Ammoniak, Anisol-d3/Ammoniak und Anisol-d8/Ammoniak aufgenommen. Da sie aber den Umfang dieser Arbeit gesprengt hätten, sind sie nicht Bestandteil derselben.