

Technische Universität München  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Lehrstuhl I

**Selektive Ionisation von Wasserstoffbrücken-gebundenen  
Clustern und Molekülen: Bindungsenergien und  
Ladungstransfer**

Julian Erik Braun

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. St. Veprek

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. J. Neusser
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. A. Laubereau

Die Dissertation wurde am 11.12.2001 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 19.02.2002 angenommen.



---

# Vorwort

*“Die Lust zum Wissen wird bei dem Menschen zuerst dadurch angeregt, daß er bedeutende Phänomene gewahr wird, die seine Aufmerksamkeit an sich ziehen. Damit nun diese dauernd bleibe, so muß sich eine innigere Teilnahme finden, die uns nach und nach mit den Gegenständen bekannter macht. Alsdann bemerken wir erst eine große Mannigfaltigkeit, die uns als Menge entgegendringt. Wir sind genötigt zu sondern, zu unterscheiden und wieder zusammenzustellen, wodurch zuletzt eine Ordnung entsteht, die sich mit mehr oder weniger Zufriedenheit übersehen läßt.“*

JOHANN WOLFGANG V. GOETHE, FARBENLEHRE

Die Neugier ist einer der beim Menschen am stärksten ausgeprägten Triebe. In geschulter Form ist Neugier die wesentliche Antriebskraft für wissenschaftlichen Forscherdrang, neben dem Wunsch nach geistiger Bereicherung durch Begreifen der unserer Welt zugrundeliegenden Mechanismen und dem ganz pragmatischen Verlangen, physikalische Effekte für die Verbesserung unserer Lebensqualität dienstbar zu machen.

So gelang es Forschern im Verlauf der Geschichte, viele grundlegende physikalische Mechanismen zu entschlüsseln. Die Quantentheorie und die (Quanten)-Elektrodynamik liefern die Basis für das Verständnis des Aufbaus der Atome und Moleküle und der Licht-Materie Wechselwirkung. Dies gestattet uns, Licht als vielseitiges Werkzeug für die Untersuchung des mikroskopischen Aufbaus der Materie zu gebrauchen.

Der Aufbau des Atoms ist heute gut verstanden. Aber bereits die Verbindung von Atomen in Molekülen führt zu hochgradig komplexen Vielteilchensystemen, die sich lediglich durch Näherungen wie die Born-Oppenheimer Näherung oder Einschränkungen auf niedrig angeregte Zustände handhaben lassen. Die Kenntnis der grundlegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten alleine genügt hier nicht mehr, da die schierere Anzahl der möglichen Wechselwirkungen ab einer bestimmten Teilchenzahl *prinzipiell* nicht mehr überblickt werden kann: Das Ganze ist mehr als die Summe seiner Teile. Die Situation ist vergleichbar mit der eines Schachspiels, wo die vollständige Kenntnis der wenigen Grundregeln und des Spielstandes es dennoch nicht gestattet, den Spielverlauf vorherzusehen.

Diese zunehmende Komplexität bringt den Wissenschaftler gleich in mehrere Verlegenheiten:

- Einerseits werden die Forderungen nach technischer und kommerzieller Verwertbarkeit von Forschungsergebnissen zunehmend lauter, andererseits sind solche Resultate nur an zunehmend komplexen und sich einer exakten Beschreibbarkeit entziehenden Systemen, wie etwa Biomolekülen oder Nanopartikeln, zu erzielen.
- Die Akzeptanz von Forschung und Technik ist in der Bevölkerung gering wie nie zuvor. Dies ist auch kein Wunder: Wo es sogar schwerfällt, einem Wissenschaftler einer anderen Fachdisziplin die Inhalte der eigenen Forschungsarbeiten verständlich auseinanderzusetzen, ist es faktisch unmöglich, dem nicht wissenschaftlich ausgebildeten Menschen die Sinnhaftigkeit von zeitgenössischer Forschung zu vermitteln.

Für die Bewältigung dieser Probleme gibt es kein allgemeingültiges Patentrezept. Dennoch könnte sich die Situation wesentlich angenehmer darstellen, wenn man noch mehr interdisziplinär, oder wenigstens im eigenen Fachgebiet, zusammenarbeiten würde. Komplexe Fragestellungen lassen sich nur durch Kooperation bewältigen. Es ist auch dringend notwendig, die Attraktivität von Forschungseinrichtungen und Universitäten zu erhöhen, da sonst der wissenschaftliche Nachwuchs ausbleibt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Physikalische Beschreibung eines Moleküls . . . . .	5
2.1.1 Zustände eines Moleküls . . . . .	6
Elektronische Zustände . . . . .	6
Schwingungen . . . . .	7
Rotationen . . . . .	8
Idealisiertes Termschema . . . . .	8
2.2 Optische Übergänge . . . . .	9
2.2.1 Franck-Condon Faktor . . . . .	10
2.2.2 Auswahlregeln . . . . .	10
2.3 Numerische Rechnungen . . . . .	12
2.3.1 <i>ab initio</i> Verfahren . . . . .	13
Beschränkungen . . . . .	14
2.4 Intermolekulare Bindungen . . . . .	16
Van der Waals (vdW)-Bindung . . . . .	17
Wasserstoff-(H)-Brückenbindung . . . . .	19

---

2.5	Elektronentransfer . . . . .	21
2.5.1	Klassifizierung von Elektronentransfer-Prozessen . . . . .	21
2.5.2	Photoinduzierter Elektronentransfer . . . . .	22
	Energetik des Elektronentransfers . . . . .	23
2.5.3	<i>charge resonance</i> -Wechselwirkung und dissoziativer ET . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Methoden und Vorarbeiten</b>	<b>27</b>
3.1	Flugzeitmassenspektrometrie . . . . .	27
3.1.1	Lineare Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	28
3.1.2	Reflektrons . . . . .	29
3.2	Überschallexpansion . . . . .	30
3.3	Resonanzverstärkte Mehr-Photonen-Absorption . . . . .	30
	Ein-Farben Zwei-Photonen Ionisation . . . . .	31
	Zwei-Farben Zwei-Photonen Ionisation . . . . .	31
3.4	Bindungsenergien von Clustern . . . . .	32
3.4.1	<i>Breakdown</i> -Methode . . . . .	33
3.4.2	<i>Kinetic shift</i> . . . . .	34
3.5	Spektroskopie an Kationen . . . . .	34
3.5.1	Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	35
	Photoion-Photoelektron Koinzidenz (PIPECO) . . . . .	36
3.5.2	Schwellenionisations-Spektroskopie . . . . .	37
	Nachweis von Rydbergzuständen . . . . .	38
	Bestimmung von Serienlimits . . . . .	39
	Elektronennachweis: ZEKE-PFI Spektroskopie . . . . .	40
3.6	MATI-Spektroskopie . . . . .	40
3.6.1	Separation der Schwellenionen . . . . .	42
3.6.2	MATI-Spektroskopie an Molekülen und Clustern . . . . .	43

Monomere . . . . .	43
Cluster . . . . .	44
3.6.3 Bestimmung von Bindungsenergien mit MATI . . . . .	44
3.6.4 Zwischenzustands-Dynamik . . . . .	46
3.6.5 Feldinduzierte Rydberg - Rumpf Wechselwirkung . . . . .	47
<b>4 Experimenteller Aufbau</b>	<b>49</b>
4.1 Massenspektrometer . . . . .	49
4.1.1 Vakuumapparatur . . . . .	50
4.1.2 Probeneinlaßsystem . . . . .	51
4.1.3 Ionenbeschleunigung/Rydbergseparation . . . . .	52
4.1.4 Ionenreflektor . . . . .	52
4.1.5 Ionendetektor . . . . .	53
4.2 Lichtquellen . . . . .	54
4.2.1 Excimerlaser . . . . .	54
4.2.2 Farbstofflaser . . . . .	54
4.2.3 Frequenzverdopplung . . . . .	56
4.2.4 Neodym-YAG Laser . . . . .	56
4.2.5 Parametrische Lichtquelle . . . . .	57
4.3 Experimentsteuerung . . . . .	58
4.3.1 Komponenten der Steuerung und Auswertung . . . . .	58
4.3.2 Ansteuerung der Farbstofflaser . . . . .	60
4.3.3 Verarbeitung von Meßwerten . . . . .	60
4.3.4 Aufzeichnung von Massenspektren . . . . .	60
4.3.5 Zeitablaufsteuerung . . . . .	61
REMPI . . . . .	61
MATI . . . . .	63

4.4	Gesamtaufbau . . . . .	64
4.5	Spezielle Experimente . . . . .	66
4.5.1	„Screening“: Ionenstrom als Funktion von Masse und Frequenz . . . . .	66
4.5.2	Mehr-Laser-Experimente . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Indol: Monomer und Cluster</b>	<b>69</b>
5.1	Einleitung . . . . .	70
5.2	Experiment . . . . .	73
5.3	Indol Monomer . . . . .	75
5.3.1	Indol, $S_1$ -Zustand: REMPI . . . . .	75
5.3.2	Indol <sup>+</sup> : MATI . . . . .	77
5.4	Indol • Argon . . . . .	78
5.4.1	Indol • Argon, $S_1$ -Zustand: REMPI . . . . .	79
5.4.2	Indol <sup>+</sup> • Argon: MATI . . . . .	80
5.5	Indol • H <sub>2</sub> O . . . . .	83
5.5.1	Indol • H <sub>2</sub> O, $S_1$ -Zustand: REMPI . . . . .	84
5.5.2	Indol <sup>+</sup> • H <sub>2</sub> O: MATI . . . . .	86
	Intermolekulare Schwingungen . . . . .	86
	Dissoziationsenergie . . . . .	88
5.6	Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	90
5.6.1	Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , $S_1$ -Zustand: REMPI . . . . .	90
5.6.2	Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : MATI . . . . .	92
	Indol • C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	93
5.6.3	Dissoziationsenergie . . . . .	94
5.7	Vergleich von Indol • H <sub>2</sub> O und Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	96
5.8	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	98



<b>6</b>	<b>1-Naphthol: Monomer und Cluster</b>	<b>101</b>
6.1	Einleitung . . . . .	101
6.2	Experiment . . . . .	102
6.3	<i>trans</i> -1-Naphthol Monomer . . . . .	103
6.3.1	<i>trans</i> -1-Naphthol $S_1$ -Zustand: REMPI . . . . .	104
6.3.2	<i>trans</i> -1-Naphthol <sup>+</sup> : MATI . . . . .	105
6.3.3	Diskussion und Zuordnung von Schwingungsbanden . . . . .	106
	<i>ab initio</i> Berechnung . . . . .	106
	Methode der Zuordnung . . . . .	109
	Zuordnung der Banden in $S_1$ und $D_0$ des 1-Naphthol . . . . .	111
6.4	<i>trans</i> -1-Naphthol $\cdot H_2O$ . . . . .	113
6.4.1	<i>trans</i> -1-Naphthol $\cdot H_2O$ Zwischenzustand: REMPI . . . . .	116
	Intermolekulare Schwingungen . . . . .	119
6.4.2	( <i>trans</i> -1-Naphthol $\cdot H_2O$ ) <sup>+</sup> : MATI . . . . .	119
	Bindungsenergie . . . . .	121
6.5	1-Naphthol $\cdot H_2O$ : <i>ab initio</i> Strukturen und Energien . . . . .	122
6.5.1	Struktur des 1-Naphthol $\cdot H_2O$ Clusters . . . . .	122
6.5.2	Bindungsenergetik des 1-Naphthol $\cdot H_2O$ Clusters . . . . .	123
6.6	Bindungsenergie von Phenol $\cdot H_2O$ . . . . .	124
6.7	Diskussion der Wasserstoff-Brücken-Bindung . . . . .	126
6.7.1	-O-H $\cdots$ O Wasserstoffbrücke . . . . .	127
	Bindungsstärke im neutralen und im ionisierten Zustand . . . . .	129
6.7.2	Verschiedene Typen von Wasserstoffbrücken . . . . .	131
6.8	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	131

---

<b>7</b>	<b>Ladungstransfer in Ferrocen-Derivaten</b>	<b>133</b>
7.1	Ferrocen . . . . .	133
7.2	Ladungstransfer . . . . .	137
7.2.1	Voruntersuchungen an Ferrocen und an Ferrocenophanen . . . . .	139
	Absorptionsspektroskopie . . . . .	140
	Massenspektren und REMPI . . . . .	141
7.2.2	Ferrocen-Derivate mit Chromophor . . . . .	143
	Experimentelle Bedingungen . . . . .	145
	N-(Ferrocenylmethyl)anilin . . . . .	145
	2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan . . . . .	149
7.2.3	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	153
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen: <i>trans</i>-1-Naphthol und <i>trans</i>-1-Naphthol · H<sub>2</sub>O</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>185</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>189</b>
	<b>Eigene Veröffentlichungen</b>	<b>191</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Erscheinungsformen der mit unseren natürlichen Sinnen wahrnehmbaren makroskopischen Phänomene werden entscheidend durch die *intermolekularen Wechselwirkungen* auf mikroskopischer Ebene bestimmt. Diese Wechselwirkungen treten nicht nur zwischen geladenen, sondern auch zwischen neutralen Molekülen mit abgesättigten Elektronenschalen auf, da deren Ladungen eine räumliche Verteilung aufweisen und fluktuieren. Die resultierenden Kräfte sind zwar gegenüber der chemischen Bindung vergleichsweise schwach, dennoch sind sie etwa für die belebte Natur höchst maßgeblich: Sie spielen zum Beispiel eine wesentliche Rolle bei der Ausbildung der räumlichen Tertiärstruktur von Proteinen und Peptiden.

Ihre spezifische Struktur und damit ihre Funktion nehmen biologische Makromoleküle oft erst in wässriger Lösung bei der Interaktion mit den umgebenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen an. Dabei bilden sich *Wasserstoff-(H)-Brücken-Bindungen* zwischen dem Makromolekül und den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen, zwischen benachbarten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und über  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle auch zwischen verschiedenen Teilen des Makromoleküls aus. Durch dynamische Prozesse wie dem Austausch von Protonen und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen strebt das Gesamtsystem dabei dem Zustand minimaler freier Enthalpie mit einer ganz bestimmten Struktur des Biomoleküls zu. Eine der sich daraus ergebenden Fragen ist etwa, wieviele  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sich in der Nachbarschaft eines Enzyms befinden müssen, damit dieses seine typischen Eigenschaften annimmt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie ein System mit einer bestimmten Anzahl von Molekülen durch kollektive Effekte neue Eigenschaften hervorbringen kann. Das Wechselspiel der intermolekularen Kräfte im *mesoskopischen* Übergangsbereich zwischen isoliertem Molekül auf mikroskopischer und kondensierter Materie auf makroskopischer Ebene führt zu ganz

neuen, oft unerwarteten physikalischen Eigenschaften, die nicht statistisch herausgemittelt werden. Die Erforschung intermolekularer Bindungen wie der *Wasserstoff-Brücken-Bindung* und der *van der Waals Bindung* ist daher für ein umfassendes Verständnis mesoskopischer Systeme prioritär.

Während Aussagen über mikroskopische Wechselwirkungen in der kondensierten Phase allenfalls über Rückschlüsse aus thermodynamischen Mittelwerten erhalten werden können, lassen sich intermolekulare Kräfte unmittelbar, selektiv und ohne störende Einflüsse an *isolierten* Konglomeraten aus zwei oder mehr Atomen oder Molekülen, den sogenannten *Clustern*, untersuchen. Cluster können durch eine adiabatische Expansion erzeugt [1–3] und nach Ionisation in einem Massenspektrometer größenselektiert detektiert werden.

Wesentliche Fortschritte bei der Erforschung von Clustern wurden durch den Einsatz abstimmbarer Laser zur Anregung und Ionisation ermöglicht [4,5]. Mit frequenzscharfem Laserlicht lassen sich gezielt Eigenzustände von bestimmten Molekülen oder Clustern spezieller Größe in der Gasmischung anregen und in einem weiteren Schritt ionisieren (REMPI<sup>1</sup>) [6]. Dies ist möglich, da die Absorptionsspektren auch größerer Moleküle und Oligomere oft noch strukturiert sind. Durch Analyse der Spektren sowie mit zeitaufgelösten Messungen (Verzögerung zwischen den beiden Absorptionsschritten) können bei Vergleich mit theoretischen Vorhersagen beispielsweise Informationen über die Struktur (Anordnung der Moleküle), intermolekulare Dynamik (Potentialformen) und Kinetik (Zeitkonstanten von Reaktionen) gewonnen werden.

Nach der Photoionisation ist *a priori* nicht bekannt, in welchem Anregungszustand sich das erzeugte Kation befindet, da das emittierte Elektron einen unbestimmten Energiebetrag als kinetische Energie abführt. Für die Untersuchung kationischer Zustände wurden daher *Schwellenionisations-Methoden*, wie ZEKE<sup>2</sup> [7] oder die in dieser Arbeit erstmals erfolgreich zur Bestimmung von Bindungsenergien H-Brücken-gebundener Cluster angewendete MATI-Spektroskopie<sup>3</sup> [8] entwickelt. Diese Methoden machen sich die Existenz hochliegender Rydbergzustände an Molekülen und Clustern zunutze. Durch spektroskopische Studien an Kationen lassen sich nicht nur Informationen über Struktur, Dynamik oder Reaktivität der Kationen gewinnen, sondern auch präzise Aussagen über deren neutrale Vorläufer.

Für die theoretische Beschreibung solcher komplexen Systeme wie Cluster muß man ge-

---

<sup>1</sup>REMPI: Resonante Mehr-Photonen-Ionisation

<sup>2</sup>ZEKE: Zero Electron Kinetic Energy

<sup>3</sup>MATI: Mass Analyzed Threshold Ionization

eignete Näherungen vornehmen und Mittelwege finden, die statistische und physikalisch-mikroskopische Beschreibungen geschickt vereinen. Exemplarisch hierfür sind etwa die RRKM-Theorie [9] oder die Marcus'sche Theorie des Elektronentransfers in einer Lösungsumgebung [10]. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Grenze des auf mikroskopischer Ebene theoretisch Behandelbaren durch massiven Einsatz von Computern ein Stück weit zu größeren Systemen zu schieben. Ein Beispiel dafür sind die von vielen theoretisch arbeitenden Gruppen und auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendeten quantenchemischen *ab initio* Methoden [11].

Die hier untersuchten intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen chemische Reaktionen oft maßgeblich. Auf dieser Tatsache basiert die Funktionsweise einer Reihe von Katalysatoren im technischen Bereich und auch bei biologischen Vorgängen, wie etwa die eingangs erwähnten Enzyme. Einer der grundlegenden Elementarprozesse bei einer chemischen Reaktion ist ein Elektronentransfer (ET). ET-Prozesse treten in unterschiedlichen Zusammenhängen auf, wie etwa bei elektrochemischen Vorgängen, bei der Photosynthese, bei der Solvatisierung von Elektronen [12–15] oder nach lokaler Ionisation eines Moleküls [16]. Sie sind daher Gegenstand aktueller, interdisziplinärer Forschungsaktivitäten (wie etwa im SFB 377 „Photoionisation und Ladungstrennung in großen Molekülen, Clustern und kondensierter Phase“). Im Rahmen des SFB 377 wurde in der Arbeitsgruppe von Dr. Härter (Lehrstuhl für anorganische Chemie) die Synthese maßgeschneiderter metallorganischer Komplexe durchgeführt, an denen in unserem Labor ein *intramolekularer, dissoziativer Ladungstransfer* in der Gasphase nachgewiesen werden konnte.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

Im ersten allgemeinen Teil werden in Kap. 2 einige notwendige theoretische Grundlagen, in Kap. 3 für diese Arbeit wichtige Methoden und Vorarbeiten und in Kap. 4 der eingesetzte experimentelle Aufbau beschrieben.

Im zweiten Teil finden sich experimentelle Ergebnisse zu van der Waals- und H-Brücken gebundenen Heterodimeren, die mit REMPI, mit massenselektiver Schwellenionisation (MATTI) und durch Vergleich der Meßergebnisse mit Strukturen, Frequenzen und Energien aus *ab initio*-Rechnungen gefunden wurden. Kap. 5 befaßt sich mit dem Indol, das als Baustein der Aminosäure Tryptophan in Biomolekülen vorkommt. Indol bildet H-Brücken gebundene Komplexe mit diversen Molekülen wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$ . In Kap. 6 wird der *trans*-1-Naphthol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Cluster behandelt; an dieser Stelle werden auch verschiedene Typen von H-Brücken wie die  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  Brücke im *trans*-1-Naphthol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$  und Phenol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$ , die  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  Brücke in Indol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$  oder die  $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$  Brücke in Indol  $\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  diskutiert und miteinander verglichen.

Im dritten und letzten Teil wird eine neuartige Untersuchungsmethode für intramolekulare, dissoziative Elektronentransfer-Prozesse in der Gasphase präsentiert. Sie basiert auf speziellen metallorganischen Molekülen, in denen ein Ferrocenmolekül kovalent mit einem aromatischen Chromophor verknüpft ist. In Kap. 7 werden massenspektrometrische Experimente an mehreren dieser Moleküle beschrieben.

# Kapitel 2

## Grundlagen

*Dieses Kapitel gibt eine knappe Einführung in grundlegende theoretische Konzepte, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind. Die quantenmechanische Beschreibung eines Moleküls, dessen Zustände, sowie dessen Wechselwirkung mit Licht wird erörtert. Darauf baut eine kurze Beschreibung der Funktionsweise von quantenchemischen ab initio Rechenverfahren auf. Danach folgen Ausführungen zu den zur Clusterbildung führenden intermolekularen Bindungskräften. Dem schließt sich eine theoretische Beschreibung von Elektronentransfer-Prozessen an.*

### 2.1 Physikalische Beschreibung eines Moleküls

Ein Molekül ist ein quantenmechanisches Vielteilchen-System und kann in erster Näherung (spinfrei, nichtrelativistisch) durch die stationäre Schrödingergleichung beschrieben werden:

$$\hat{H}_{Mol} \Phi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E_k \Phi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.1)$$

Hierbei stellt  $\hat{H}_{Mol}$  den Gesamt-Hamiltonoperator eines aus  $n$  Teilchen (Elektronen und Kerne) bestehenden Moleküls dar. Jedes Molekül weist charakteristische Energie-Eigenwerte  $E_k$  auf [17]. Das Betragsquadrat der zugehörigen Wellenfunktion (WF) bzw. Amplitude  $\Phi_k$  ist bei Einnahme des  $k$ . Zustands die Wahrscheinlichkeit, die  $n$  Teilchen jeweils an den Orten  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  vorzufinden.

Bei Kenntnis von  $\hat{H}_{Mol}$  für ein bestimmtes Molekül lassen sich die WF analytisch nur für einfache Systeme bis zum  $H_2^+$  bestimmen. Bei komplexeren Systemen läßt sich die Schrödingergleichung nur noch numerisch lösen, dabei stößt man aber in der Praxis bereits bei wenigen Atomen an die Grenzen der Leistungsfähigkeit moderner Computer. Für

Systeme mit einer größeren Anzahl von Atomen existieren auf Näherungen basierende numerische Lösungsmethoden, die aufschlußreiche Ergebnisse liefern können (siehe auch Abschn. 2.3).

Erst vereinfachende Annahmen und Näherungen ermöglichen ein qualitatives Verständnis der physikalischen Vorgänge in Molekülen. Die wichtigste Näherung ist hierbei die *Born-Oppenheimer Näherung* (BO), die anschaulich mit den sehr unterschiedlichen Massen und damit Mobilitäten von Kernen und Elektronen begründet werden kann [18–21]. Unter der BO gelten Elektronen- und Kernbewegungen (z.B. Schwingungszustände) als voneinander unabhängig und können separat betrachtet werden. Erst im BO Bild ist es sinnvoll, von Schwingungszuständen zu sprechen. Der Hamilton-Operator  $\hat{H}_{Mol}$  des Moleküls zerfällt dann in zwei additive Terme:

$$\hat{H}_{Mol} \stackrel{\text{BO}}{=} \hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib}$$

Bei einem Molekül mit  $M$  Elektronen und  $N$  Atomkernen ( $n = M + N$ ) gilt demnach für die Gesamt-WF

$$\Phi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) \cdot \varphi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

mit der elektronischen WF  $\psi_k$  und der Kern-WF  $\varphi_k$ . Abhängigkeiten der elektronischen WF vom Schwingungszustand werden durch Kopplungen (z.B. *Herzberg-Teller Kopplung* [22,23]) eingeführt.

Die Voraussetzungen der BO Näherung sind nicht immer erfüllt, so etwa bei hoch liegenden Rydbergzuständen [24], oder angeregten, sich zeitlich schnell entwickelnden Systemen (z.B. im Falle konischer Durchschneidungen und bei Ausbildung chemischer Bindungen) [25–28].

## 2.1.1 Zustände eines Moleküls

### Elektronische Zustände

Nimmt man in einer weiteren Näherung an, daß sich jedes Elektron im gemittelten Potential aller anderen Teilchen bewegt, dann kann die Vielelektronen-WF  $\psi_k$  eines gegebenen Moleküls als Produkt (bzw. als Linearkombination von Produkten) von Einelektronen-WF  $\xi_j$  ( $j=1 \dots M$ ) dargestellt werden. Diese Einelektronen-WF werden *Molekül-Orbitale* (MO) genannt. Die Betragsquadrate der MO geben die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für die



jeweiligen Elektronen an<sup>1</sup>. Bezieht man den Elektronenspin mit ein, dann kann ein MO nach dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen, die sich in der Spinrichtungs-Quantenzahl unterscheiden, besetzt werden. MO, die sich über mehrere Atome erstrecken, stellen eine chemische Bindung dar [29].

In elektronisch angeregten Molekülen sind höherenergetische, normalerweise unbesetzte Orbitale besetzt, niederenergetische dafür unbesetzt. Dieser Anschauung liegt allerdings die Annahme zugrunde, daß Reorganisationseffekte nach Anregung in der Elektronenkonfiguration gering sind - streng genommen handelt es sich bei dem angeregten Molekül um ein anderes System mit neuen Orbitalen. Für elektronische Zustände eines Moleküls haben sich diverse Nomenklaturen eingebürgert, etwa die Platt-Konvention [30], die Angabe der Symmetrie oder die simple Durchnummerierung der Singulett- und Triplett-Zustände ( $S_0, S_1, S_2, \dots, S_n$ , und  $T_1, T_2, \dots$ ) mit steigender Energie.

**Rydbergzustände:** Eine wichtige Rolle für die in dieser Arbeit eingesetzte MATI-Spektroskopie spielen Rydbergzustände. Dies sind hochangeregte elektronische Zustände  $S_i$  mit  $i \gg 20$ , in denen sich ein Elektron schwach gebunden in großer (durchschnittlicher) Entfernung zum ionischen Rumpf des Moleküls aufhält. Aus großer Entfernung erscheint der ionische Rumpf als eine positive Punktladung, so daß die Wellenfunktionen der Rydbergzustände denen des Wasserstoffatoms gleichen. Die Energien  $E_i$  der Rydbergzustände konvergieren gegen die adiabatische Ionisationsenergie (AIE) und betragen:

$$E_i = \text{AIE} - R_\mu / (i - \delta)^2, \quad i \approx 20 \dots \infty, \quad R_\mu = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$$

$R_\mu$  ist die Rydbergkonstante und  $\mu$  die reduzierte Masse  $\mu = m_e m_{\text{core}} / (m_e + m_{\text{core}})$ , das ist näherungsweise die Masse des Rumpfes  $m_{\text{core}}$ :  $\mu \approx m_{\text{core}}$ .  $\delta$  ist der Quantendefekt, der für hochangeregte Rydbergzustände mit hohen Drehimpulsquantenzahlen näherungsweise 0 ist:  $\delta \approx 0$ . Für eine Zusammenfassung, siehe Ref. [31] und darin zitierte Arbeiten.

## Schwingungen

In der BO Näherung kann man molekulare Schwingungen als Oszillationen der einzelnen Kerne um ihre Ruheposition ansehen. Unter der Annahme harmonischer (parabolischer)

---

<sup>1</sup>Der Umkehrschluß gilt nicht: Regionen mit erhöhter Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind nicht notwendigerweise MO

Potentialformen und Kopplungen lediglich zwischen den nächsten Nachbarn läßt sich die Gesamtbewegung der  $N$  gekoppelten Kerne mathematisch in  $3N - 6$  voneinander jeweils unabhängige und nicht miteinander gekoppelte Normalschwingungen (Normalmoden) des Moleküls zerlegen [32, 33]. Demnach hat etwa das 12-atomige Benzol 30 Normalmoden (10 individuelle und 10 zweifach entartete). Reale Potentiale sind jedoch mehr oder weniger anharmonisch, was die Kopplung der Normalmoden und damit eine Umverteilung der Energie aus einer Mode in alle inneren Freiheitsgrade des Moleküls bewirkt. Liegen Schwingungsbanden zweier Normalmoden energetisch dicht beieinander, dann können die Schwingungs-WF abhängig vom Überlapp durch Anharmonizitäten koppeln, wenn sie dieselbe Symmetrie aufweisen. In Fall der Kopplung einer Grundschiwingung an Kombinationszustände derselben Symmetrie spricht man von einer Fermi-Resonanz [34], die zur Verschiebung und Aufspaltung eines Schwingungsenergieniveaus führt.

Zwei elektronische Zustände (z.B.  $S_1$  und  $S_2$ ) können über eine Schwingung aneinander koppeln. Eine solche Herzberg-Teller Kopplung [22, 23] hat Einfluß auf die energetische Lage und Übergangstärke (siehe Abschn. 2.2).

## Rotationen

Aufgrund der unterschiedlichen Zeitskala können die Rotationen des Moleküls wiederum getrennt von elektronischen und vibratorischen Zuständen behandelt werden. Ein Molekül in einem gegebenen Schwingungszustand kann verschiedene Rotationszustände einnehmen, deren Energien sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Aromaten nur um typischerweise  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden. Die Gesamtheit der vielen eng zusammenliegenden Rotations-Unterniveaus eines Schwingungszustandes kann daher nur mit sehr präzisen Meßmethoden in einzelne Linien aufgelöst werden [35–37]. Ansonsten führt die Überlagerung der Rotationsniveaus zu *Banden* mit einer Breite von einigen  $\text{cm}^{-1}$ .

Auch zwischen Rotationen und Schwingungen können Kopplungen auftreten, etwa die Coriolis-Kopplung (Kopplung von zwei Schwingungen über Rotation) oder die Zentrifugalverzerrung.

## Idealisiertes Termschema

Für aromatische Moleküle, wie sie als Gegenstand der Untersuchung im Zentrum dieser Arbeit stehen, ergibt sich qualitativ ein Energieeigenwertschema wie das in Abb. 2.1 dargestellte.

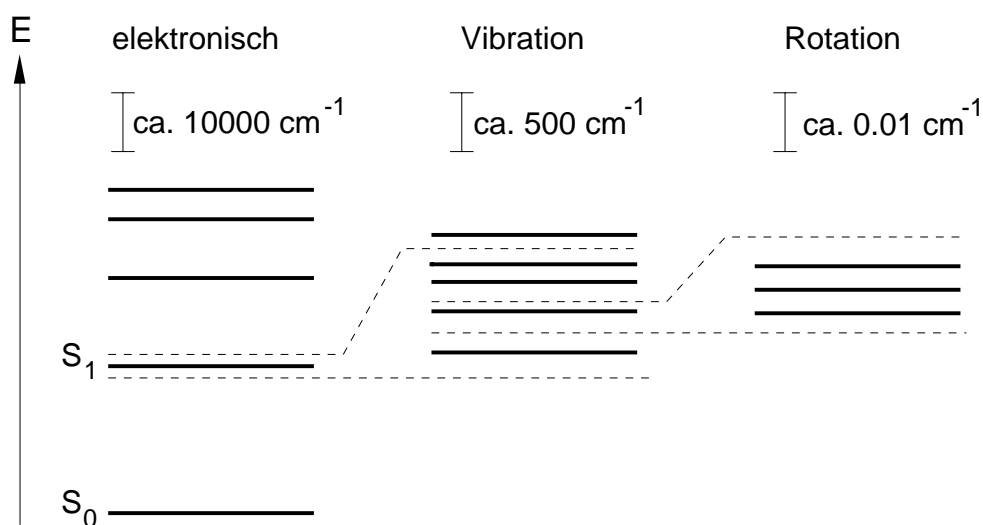


Abb. 2.1: Typisches, vereinfachtes Eigenwertschema eines aromatischen Moleküls.

Die untersten elektronischen Zustände liegen einige  $10000 \text{ cm}^{-1}$  auseinander. Niedrige Schwingungszustände wie *out of plane* Biegeschwingungen haben Energien von einigen  $100 \text{ cm}^{-1}$ , und Rotationszustände sind um Bruchteile von  $\text{cm}^{-1}$  getrennt.

## 2.2 Optische Übergänge

Bei optischer Anregung wird in der Regel ein äußeres „Leuchtelektron“ aus einem besetzten Molekülorbital (z.B. HOMO<sup>2</sup>) in ein höheres unbesetztes Orbital (z.B. LUMO<sup>3</sup>) angehoben. Je nach Charakter der involvierten Orbitaltypen spricht man von  $\pi^* \leftarrow \pi$ ,  $\pi^* \leftarrow n$ ,  $\pi^* \leftarrow \sigma$ , ... usw. Übergängen [38].

Der häufigste Übergangstyp, der durch ein oszillierendes elektrisches Feld induziert wird, ist der elektrische Dipolübergang. Die Feldstärken im anregenden elektromagnetischen (EM) Feld sind im Vergleich zu denen im Molekül normalerweise gering, und die Lage der Eigenzustände wird vom EM Feld nicht merklich beeinflusst. (Eine Ausnahme stellt der dynamische Stark-Effekt dar, bei dem die Eigenzustände durch intensives Laserlicht verschoben werden. Dies führt zu *dressed states* und wird beim kohärenten Populations-Transfer

<sup>2</sup>Highest Occupied Molecular Orbital

<sup>3</sup>Lowest Unoccupied Molecular Orbital

mit STIRAP<sup>4</sup> [39,40] ausgenutzt. STIRAP wird bei der kohärenten Ionendip-Spektroskopie angewendet. Siehe hierzu Ref. [41–46]). Im Falle schwacher Felder ist die (zeitabhängige) Störungstheorie erster Ordnung für dipolinduzierte Übergänge [47] anwendbar. Die Wahrscheinlichkeit  $W^{a,e}$  für einen Dipolübergang von einem Ausgangszustand  $|\Phi_a\rangle$  zu einem Endzustand  $|\Phi_e\rangle$  ist dann

$$W^{a,e} \sim |\langle \Phi_a | \hat{\mu} | \Phi_e \rangle|^2 \quad \text{a, e: Anfangs-, Endzustand}$$

mit dem *elektrischen Dipol-Operator*  $\hat{\mu} = \sum_{i=1}^n \hat{r}_i q_i$  eines aus  $n$  geladenen Komponenten bestehenden Systems.

### 2.2.1 Franck-Condon Faktor

Gemäß der BO-Näherung geht ein elektronischer Übergang so schnell vonstatten, daß die Kerne währenddessen nicht folgen und quasi an ihren Orten verharren. Dann gilt:

$$\langle \Phi_a | \hat{\mu} | \Phi_e \rangle = \langle \psi_a \cdot \varphi_a | \hat{\mu} | \psi_e \cdot \varphi_e \rangle = \langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_e \rangle \cdot \langle \varphi_a | \varphi_e \rangle$$

Das Betragsquadrat des Überlappintegrals  $\langle \varphi_a | \varphi_e \rangle$  der Schwingungswellenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand ist der *Franck-Condon* Faktor (FCF) [48, 49]. Es gilt  $W^{a,e} \sim \text{FCF}$ , d.h. Übergänge mit geringem Überlapp zwischen den beteiligten Schwingungszuständen finden selten statt. Besitzen die beiden elektronischen Zustände ein ähnliches Potential, so hat der FCF einen maximalen Wert für einen Übergang, bei dem sich der Schwingungszustand des Moleküls nicht ändert. Ändert sich hingegen die Potentialform, sind möglicherweise Übergänge zu höheren Quanten einer Schwingung bevorzugt. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 2.2 veranschaulicht: In dem dargestellten Fall einer geringen Verschiebung ist der Überlapp zwischen dem ersten Quant einer Schwingung im Grundzustand und dem zweiten Quant der gleichen Schwingung im elektronisch angeregten Zustand besonders groß.

### 2.2.2 Auswahlregeln

Ein Dipolübergang zwischen zwei elektronischen Zuständen  $|\psi_a\rangle$  und  $|\psi_e\rangle$  hat keine Übergangsstärke, wenn das elektronische Übergangs-Matrixelement  $\langle \psi_a | \hat{\mu} | \psi_e \rangle$  identisch mit

---

<sup>4</sup>Stimulated Raman Adiabatic Passage

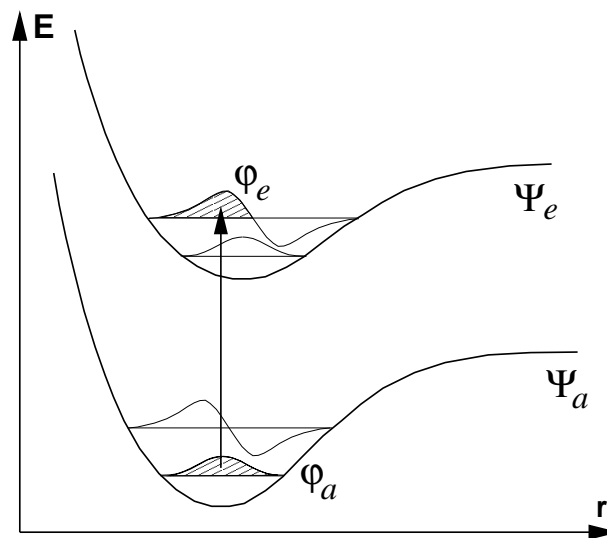


Abb. 2.2: Erläuterung des Franck-Condon Prinzips für einen elektronischen Übergang in einem Molekül. Genaueres, siehe Text.

Null ist. Die Bestimmung des Matrixelements entspricht der Berechnung eines bestimmten Integrals. Durch allgemeine Überlegungen zu den Symmetrien der Wellenfunktionen  $\psi_a$  und  $\psi_e$ , die auf dem geometrischen Aufbau des Moleküls beruhen, sowie auf der Tatsache, daß  $\psi$  beim Vertauschen zweier Elektronen das Vorzeichen wechselt, kann die Identität mit Null schon oftmals ohne explizites Ausführen der Integration festgestellt werden<sup>5</sup>. Bei vorgegebener Molekülstruktur kann man also allein durch Symmetriebetrachtungen feststellen, ob ein elektrischer Dipolübergang zwischen zwei Zuständen  $|\Phi_a\rangle$  und  $|\Phi_e\rangle$  „aus Symmetriegründen“ verboten ist.

Die Gruppentheorie ist ein geeignetes Werkzeug, die Verkettung von erlaubten Symmetrioperationen auf einer Wellenfunktion algebraisch zu systematisieren [50]. Ein Übergang ist „verboten“, wenn das Produkt  $\Gamma_{\Phi_a} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{\Phi_e}$  für keine einzige Komponente des Vektoroperators  $\hat{\mu}$  die irreduzible totalsymmetrische Darstellung der Punktgruppe enthält [51, 52].

Mit Hilfe der Gruppentheorie kann man nur Aussagen über ein prinzipielles Verbot eines Überganges erhalten, nicht aber über dessen Stärke. Das Verfahren ist außerdem nicht uneingeschränkt verlässlich, wie das Beispiel des „verbotenen“  $S_{1+\nu_6} \leftarrow S_0$ -Übergangs am Benzol zeigt, der aufgrund einer Schwingungsinduzierung (Herzberg-Teller Kopplung) sogar eine relativ hohe Übergangsstärke ( $f=0,01$ ) aufweist [37].

<sup>5</sup>Beispielsweise ist  $\int_{-x}^x \psi(x') dx'$  auf jeden Fall  $\equiv 0$ , falls  $\psi(x) = -\psi(-x)$

## 2.3 Numerische Rechnungen

Es wurde eine Reihe von numerischen Methoden zur Berechnung von Strukturen und Schwingungsfrequenzen von Molekülen entwickelt, die jeweils spezifische Vor- und Nachteile besitzen. Die einfachsten, sog. *Kraftfeldmethoden* [53] (etwa MMFF94 [54], TINKER, MOLPRO) basieren auf klassisch-mechanistischen Modellen unter Gebrauch von Datenbanken, die typische Bindungslängen und Kraftkonstanten in organischen Bausteinen enthalten. Damit lassen sich größere Moleküle mit bis zu etwa 1000 Atomen behandeln und beispielsweise Normalschwingungsfrequenzen, sowie Konformerstrukturen ermitteln.

Bezieht man vorgefertigte, empirische Molekülorbitale in die Rechnung mit ein, erhält man *semi-empirische Verfahren* [55] (etwa MNDO [56]), die für Systeme aus wenigen 100 Atomen beispielsweise Gleichgewichtsgeometrien liefern.

Die rein quantenmechanischen *Hartree-Fock (HF) Methoden* und die *Dichtefunktional Methoden* sind am aufwendigsten und auf Systeme anwendbar, die aus bis zu zwei Dutzend Atomen bestehen. Aufgrund der steigenden Rechenleistung von Computern gewinnen diese Verfahren zunehmend an Bedeutung. Sie benötigen keine empirische Datenbasis, weswegen sie auch als „*ab initio*“ Verfahren bezeichnet werden. (oft werden nur die HF-Methoden, nicht aber die Dichtefunktional-Methoden als *ab initio* Methoden bezeichnet, obwohl sie es im eigentlichen Sinne des Wortes sind).

Der Begriff *ab initio* suggeriert fälschlicherweise, daß ein mit den Gesetzen der Quantenphysik programmierter Computer in der Lage ist, ohne Vorgabe Lösungen einer Vielteilchengleichung (wie etwa für Molekülstrukturen) gleichsam zu „erzeugen“. Wie eingangs erwähnt, lassen sich die Differentialgleichungen eines quantenmechanischen Vielteilchenproblems jedoch nur in den einfachsten Spezialfällen (z.B. H<sub>2</sub>-Molekül) numerisch lösen.

Bei Systemen, die aus mehreren Teilchen bestehen, ist die Lösung praktisch nicht möglich, aber auch gar nicht notwendig. Oft genügt es, näherungsweise Lösungen für spezielle Probleme zu finden, wie etwa:

- Berechnung von Molekülorbitalen und Elektronendichteverteilungen aus *vorgegebenen* Molekül-Geometrien.
- Berechnung von Gesamtenergien bei fest vorgegebenen Molekülgeometrien (Reaktionskoordinaten).
- Optimierung einer vorgegebenen und plausiblen Molekül- oder Cluster-Geometrie durch wiederholte Berechnung und Minimierung der Energie.

- Ermittlung von Kraftkonstanten in einer vorgegebenen Geometrie, etwa für die Berechnung von Normalschwingungsfrequenzen.

Bei den in der vorliegenden Arbeit angewendeten Hartree-Fock Verfahren versucht man, die Schrödinger-Gleichung Glg. 2.1 unter der Annahme folgender Näherungen numerisch zu lösen:

- Born-Oppenheimer Näherung: Elektronen- und Kernkonfiguration sind separat zu behandelnde Probleme. Die Kernkoordinaten sind *vorgegeben*.
- Hartree-Fock Ansatz: Ein Elektron bewegt sich im Gesamtpotential aller anderen Teilchen: Die Gesamt-WF  $\psi$  ist dann das Produkt von Einelektronen-WF  $\xi_j$  ( $j=1 \dots M$ ) (bzw. eine antisymmetrisierte Linearkombination solcher Produkte). Dies vernachlässigt den Einfluß der Elektron-Elektron Wechselwirkung (Elektronen-Korrelation).
- Begrenzter Basissatz: Eine Einelektronen-WF wird als unendliche, möglichst schnell konvergierende Reihe von *Basisfunktionen* (siehe nächsten Abschnitt) dargestellt; die Reihe bricht jedoch nach wenigen Summanden ab.

### 2.3.1 *ab initio* Verfahren

Das den Hartree-Fock Verfahren zugrundeliegende „Self Consistent Field“ (SCF) Rechenverfahren soll im folgenden skizziert werden, ohne ins Detail zu gehen:

Zunächst wird in der zu lösenden, elektronischen Schrödinger-Gleichung  $\hat{H}_{el}\psi = E_{el}\psi$  ( $E$ : Energie *eines* Zustands, z.B. des Grundzustands) für  $\psi$  eine antisymmetrisierte Linearkombination (LK) von Produkten von Einelektronen-WF  $\xi_j$  ( $j=1 \dots M$ ) angesetzt, deren Vorzeichen bei Vertauschen zweier beliebiger Koordinaten wechselt, um dem Pauli-Prinzip Genüge zu tun. Diese LK wird als „Slater-Determinante“ bezeichnet.

Setzt man für je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin eine einzige Ortswellenfunktion an, gelangt man zum *Closed Shell* bzw. *Restricted Hartree-Fock* (RHF) Formalismus. Erhält jedes Elektron eine eigene, separat zu optimierende Ortswellenfunktion, spricht man vom *Open Shell* bzw. *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) Formalismus. Letzterer wird für Systeme mit ungeradzahlgiger Elektronenanzahl oder für angeregte Systeme angewendet.

Gesucht werden Funktionen  $\xi_j$ , für die die Gesamtenergie minimal wird. Diese aus einem Variationsprinzip erwachsene Forderung führt zu den *Hartree-Fock (HF) Gleichungen*, die man entweder direkt numerisch lösen kann, oder erst nach Parametrisierung der Einelektronen-WF  $\xi_j$  in Form einer LK von *Basisfunktionen*  $\chi$ :  $\xi_j = \sum_{\nu=1}^Q c_{\nu,j} \chi_{\nu}$ . Durch

die Parametrisierung reduziert sich das Problem auf die Ermittlung der Koeffizienten  $c_{\nu,j}$  der Summanden.

Die nach der Parametrisierung aus den HF Gleichungen hervorgehenden *Roothaan-Hall Gleichungen* dienen der iterativen Berechnung der Koeffizienten  $c_{j,\nu}$ . Dabei werden einmal errechnete Koeffizienten  $c_{\nu,j}$  als Ausgangsbasis für einen neuen Rechenschritt herangezogen, der verbesserte  $c'_{\nu,j}$  hervorbringt. Die Rechnung ist abgeschlossen, wenn sich die Koeffizienten nicht mehr ändern.

### Beschränkungen

Im allgemeinen werden *ab initio* Resultate besser, wenn man *i)* den Basissatz erweitert und *ii)* die Elektronenkorrelation in die Rechnung miteinbezieht. Aus den Rechenvorschriften lassen sich keine oberen Schranken für die Fehler extrahieren, weshalb die verlässlichste Methode zur Überprüfung der Resultate immer noch der Vergleich mit experimentellen Werten ist, sofern diese zur Verfügung stehen.

Der limitierende Faktor bei quantenchemischen Rechenverfahren ist stets die begrenzte Rechen- und Speicherkapazität der zur Verfügung stehenden Computer. Dies gilt auch für die schnellsten denkbaren Computer, da schon einfache Systeme *Billionen* von Basisoperationen erfordern können und der Rechenaufwand mit der vierten Potenz der Anzahl der Atome steigt [11].

Die Kunst besteht darin, geschickt den Nutzen gegen den Aufwand abzuwägen. Die Qualität des Resultats hängt daher sehr von der Erfahrung desjenigen ab, der *ab initio* Verfahren einsetzt. In einer theoretischen *ab initio* Studie sollten stets verschiedene Rechenmethoden angewendet und die Resultate miteinander verglichen werden. Stehen experimentelle Daten zur Verfügung, hat man den großen Vorteil, die Qualität der Rechnungen direkt überprüfen zu können.

**Basissätze:** Für die Einelektronen-WF  $\xi_j$  wird eine schnell konvergierende Reihendarstellung der Form  $\xi_j = \sum_{\nu=1}^Q c_{\nu,j} \chi_{\nu}$  gesucht, die also bereits für kleine  $Q$  die Einelektronen-WF genau genug beschreibt. Eine Möglichkeit wäre, die Einelektronen-WF aus den WF des Wasserstoffatoms zusammenzusetzen. Da aber bei dem iterativen Rechenverfahren wiederholt sehr viele Matrixelemente bzw. Integrale (einige  $10^6$  beim Benzol) berechnet werden müssen, hat es sich bewährt, stattdessen *Gauß-Funktionen*  $g(\alpha, \vec{r}) = x^u y^v z^w e^{-\alpha r^2}$  zu verwenden. Die Gaußfunktionen geben zwar besonders den langreichweitigen Anteil der Wasserstoffwellenfunktionen falsch wieder, was durch eine größere Anzahl von Basisfunk-



tionen kompensiert werden muß, sind jedoch numerisch wesentlich leichter handhabbar, wodurch insgesamt ein Vorteil erzielt wird. Man faßt dazu jeweils  $P$  „primitive“ Gauß-Funktionen mit festen, nicht veränderlichen Koeffizienten zu *einer* „kontrahierten“ Gauß-Funktion  $\chi_\nu = \sum_{p=1}^P d_{\nu,p} g_p$  zusammen. Diese „kontrahierten“ Gauß-Funktionen sind die eigentlichen Basisfunktionen, deren Koeffizienten im SCF-Verfahren errechnet werden.

Ein *minimaler* Basissatz<sup>6</sup> enthält pro Atom jeweils soviele Funktionen, wie zur Darstellung der jeweiligen Valenzorbitale pro Atom benötigt werden. Bei Kohlenstoff (C) sind dies fünf: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>.

*Split-Valence* Basissätze haben zwei (Double-Zeta) oder mehr (Triple-Zeta, usw.) Basisfunktionen pro Valenzorbital. Dies ermöglicht eine Variation der Orbital-Ausdehnung im Verlauf der Rechnung.

Eine Formvariation wird durch die *polarisierten* Basissätze ermöglicht, bei denen beispielsweise C-Atome Beimischungen von d-Orbitalen haben können.

*Diffuse Funktionen* sind weit ausgedehnte s- und p-Typ Funktionen. Um diffuse Funktionen wird ein Basissatz dann ergänzt, wenn Orbitale ein größeres Raumgebiet bei geringer Aufenthaltswahrscheinlichkeit einnehmen, wie beispielsweise bei Anionen oder bei der Wasserstoff-Brückenbindung.

Generell muß darauf geachtet werden, daß die Basissätze an das Problem angepaßt und „ausgeglichen“ sind, um Artefakte zu vermeiden. So würde eine asymmetrische Ladungsverteilung errechnet werden, wenn man beispielsweise beim Benzol nur einem einzelnen C-Atom Polarisationsfunktionen hinzufügen würde.

Für eine genauere Behandlung der Basissatzproblematik sei hier auf die Referenzen [11,57] verwiesen. Die Basissatz-Nomenklatur ist in Ref. [58] erläutert.

**Elektronen-Korrelation:** Selbst bei hypothetischer Verwendung eines vollständigen, d.h. *unendlichen* Basissatzes (sog. „Hartree-Fock Limit“) entspräche die errechnete Gesamtwellenfunktion noch immer nicht der Lösung der Schrödingergleichung Glg. 2.1. Die Hauptursache dafür ist die Vernachlässigung der Elektronen-Korrelation, insbesondere bei Elektronenpaaren mit antiparallelem Spin.

Auf zwei häufig benutzte Methoden zur Verbesserung der Resultate soll hier nur ansatzweise eingegangen werden. Für detaillierte Informationen wird auf die Referenzen [11,57] verwiesen.

---

<sup>6</sup>„minimal“ heißt hier nicht: „kleinstmöglicher“, sondern „kleinster sinnvoller“

- *Configuration Interaction*: Bei den *configuration interaction* (CI) Methoden wird für die Gesamt-WF nicht nur eine einzige Slater-Determinante, sondern eine Linearkombination mehrerer Determinanten angesetzt. Die Wellenfunktion ist eine Reihe, deren Summanden die Beimischungen verschiedener Anregungsstufen (Konfigurationen) darstellen:

$$\psi_{\text{CI}} = c_0\psi_{\text{HF}} + \sum_i c_i\psi_{\text{exc},i}$$

Die Reihe wird bei gewünschter Genauigkeit abgebrochen. Die Berücksichtigung aller einfach angeregten Orbitale führt zu CIS (single) Verfahren, die aller doppelt angeregten zu CID (double), bei einfach und doppelt angeregten zu CISD, usw. Es werden entweder die Koeffizienten  $c_i$  bestimmt, oder aber *alle* Basisfunktions-Koeffizienten, womit man zu anspruchsvollen *multi-configuration self-consistent field* (MCSCF) Verfahren gelangt. Einen Überblick über die zahlreichen Varianten geben die Referenzen [11, 57].

- *Møller-Plesset Störungstheorie (MP)*: Beim störungstheoretischen Ansatz wird davon ausgegangen, daß die Hartree-Fock Wellenfunktion  $\psi_{\text{HF}}$  bereits eine gute Näherung der wahren Wellenfunktion  $\psi$  darstellt. Der Hamiltonoperator besteht aus zwei Termen:

$$\hat{H}_{\text{Mol}} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$$

Wählt man für  $\hat{H}_0$  die Summe der Fock-Operatoren, d.h. Einteilchen-Operatoren, die bei der Aufstellung der Hartree-Fock Gleichungen auftreten (Siehe Ref. [11, 57]), gelangt man zur Møller-Plesset Störungstheorie [59]. Für  $\hat{H}_0$  geht die Lösung aus der Hartree-Fock SCF-Rechnung hervor, und  $\hat{V}$  stellt das als relativ zu  $\hat{H}_0$  klein angenommene Fluktuationpotential dar, das die paarweise Elektronenkorrelation erfaßt. Das Problem wird mit dem bekannten Formalismus der Störungstheorie [60, 61] behandelt.

Der Berechnungsaufwand steigt mit der fünften Potenz der Anzahl der Basisfunktionen, dennoch handelt es sich um ein vergleichsweise wirtschaftliches Verfahren zur Erfassung eines großen Anteils der Elektronenkorrelation. Der Erfolg von MP-Rechenverfahren hängt kritisch von der Gültigkeit der Annahme ab, daß die damit behandelte Störung vergleichsweise gering ist. Die Qualität kann auch in diesem Fall nur schwer überprüft werden, am besten anhand experimenteller Fakten.

## 2.4 Intermolekulare Bindungen

Zwischen Molekülen können auch dann elektrostatische Wechselwirkungen in Erscheinung treten, wenn sie elektrisch neutral sind und abgesättigte Elektronenkonfigurationen aufweisen. Ursache hierfür sind die heterogenen und räumlich ausgedehnten Ladungsverteilungen

der Moleküle. Die dabei auftretenden Kräfte sind zwar „Sekundär-Effekte“, dennoch beeinflussen sie das makroskopische physikalische Verhalten vieler Substanzen maßgeblich.

Die verschiedenen Beiträge von Wechselwirkungen, die alle gleichzeitig in einer bestimmten intermolekularen Bindung auftreten können, lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen:

- Elektrostatische Wechselwirkungen
  - Kräfte zwischen *permanenten* elektrischen Multipolen (Ladungen, Dipole, Quadrupole, etc.),
  - Kräfte zwischen *temporären* Multipolen, die zeitweise durch quantenphysikalische Fluktuationen der Ladungsdichten hervorgerufen werden (Dispersions-Wechselwirkung oder London-Kräfte),
  - Kräfte zwischen *induzierten* Multipolen, die durch Umverteilung von Ladung unter der Wirkung eines elektrischen Feldes entstehen.
- Quantenphysikalische Wechselwirkungen
  - Austausch-Wechselwirkung, basierend auf dem Pauli-Verbot für Fermionen, hauptsächlich für abstoßende Kräfte verantwortlich, wenn der Abstand der Bindungspartner geringer als die Summe der van der Waals Radien ist,
  - Resonanz-Wechselwirkung, die durch eine Aufspaltung zweier gekoppelter Zustände in einen bindenden und einen antibindenden Überlagerungszustand resultiert. Sie ist attraktiv, wenn nur der bindende Überlagerungszustand besetzt wird.

Verschiedene Arten von intermolekularen Bindungen werden meist phänomenologisch nach Kriterien wie beispielsweise Bindungsstärke oder involvierte chemische Gruppen klassifiziert. Bekannte Bindungstypen, wie sie auch in dieser Arbeit untersucht werden, sind *i*) die Van der Waals (vdW)-Bindung und *ii*) die Wasserstoff-(H)-Brückenbindung.

### Van der Waals (vdW)-Bindung

Zur Erklärung des Verhaltens realer Gase wurde 1873 von van der Waals die Annahme getroffen, daß zwischen beliebigen neutralen Atomen und Molekülen mit abgeschlossener Schale schwache, isotrope Kräfte wirken. Die Kräfte wirken bei kürzeren Distanzen stark abstoßend, was die Inkompressibilität von Flüssigkeiten erklärt, bei größeren Distanzen jedoch schwach anziehend. Die langreichweitige, anziehende Kraft resultiert aus den

kombinierten Wechselwirkungen (WW) der permanenten, induzierten und temporären Multipolmomente der Bindungspartner.

Für die potentielle Energie eines permanenten Dipols im Feld eines zweiten Dipols gilt:

$$V \sim \frac{1}{r^3}$$

Eine kubische Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Abstand der Bindungspartner gilt also beispielsweise für van der Waals (vdW)-gebundene Dimere im Molekularstrahl, wenn beide Clusterbestandteile ein permanentes Dipolmoment aufweisen. Allgemein hat ein Multipol der Ordnung  $2^n$  im Feld eines anderen Multipols der Ordnung  $2^m$  die potentielle Energie:

$$V \sim \frac{1}{r^{n+m+1}}$$

Bei der Beschreibung des *gemittelten* vdW-Potentials realer Gase im thermischen Gleichgewicht treten die gerade genannten Terme allerdings nicht in Erscheinung, da sie im Zeitmittel weitgehend eliminiert werden. Eine Rechnung [62, 63] zeigt, daß für die Dipol-Dipol-WW dann effektiv ein Potential von  $V \sim \frac{1}{r^6}$  verbleibt.

Weist einer der beiden Bindungspartner *kein* permanentes Dipolmoment auf, dann wird in diesem durch das permanente Dipolfeld des anderen Partners ein Dipolmoment induziert. Für diesen Fall gilt

$$V \sim \frac{\alpha}{r^6}.$$

mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$ .

Haben beide Bindungspartner kein permanentes Dipolmoment, dann wechselwirken die temporären, bei der Ladungsfluktuation entstehenden Dipolmomente (Dispersions-WW). Auch in diesem Fall ist eine  $r^{-6}$  Abhängigkeit gegeben. Diese ist beispielsweise die Ursache dafür, daß Edelgase zu Flüssigkeiten kondensieren können.

Die Stärke der vdW-Bindung ist in den beiden letztgenannten Fällen proportional zur Polarisierbarkeit der beteiligten Atome oder Moleküle. Die Bindungsenergie beträgt typischerweise zwischen 0,5 und 200 meV pro Bindungspaar. Das Potential der VdW-Bindung kann semiempirisch in einer sehr einfachen Näherung durch das bekannte Lennard-Jones-, bzw. 6-12-Potential beschrieben werden:

$$U(r) = \epsilon D_e \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{mit } \sigma = 2^{-\frac{1}{6}} r_e$$

Hier geht neben dem attraktiven  $r^{-6}$  Potential noch eine repulsive  $r^{-12}$  WW bei geringen Abständen mit ein (siehe Abb. 2.3).  $r_e$  ist der Gleichgewichtsabstand und  $D_e$  die Bindungsenergie.

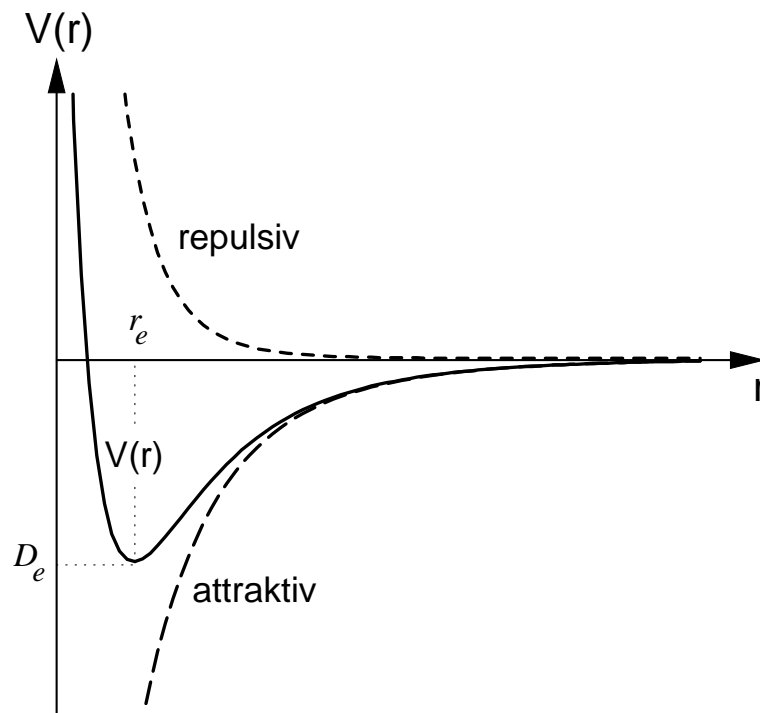


Abb. 2.3: Intermolekulares Potential zur Beschreibung von vdW-Kräften, bestehend aus einem attraktiven und einem repulsiven Anteil.  $D_e$ : Bindungsenergie,  $r_e$ : Gleichgewichtsabstand.

Für eine adäquatere Beschreibung des intermolekularen Potentials gibt es komplexere analytische Darstellungen, wie etwa das Morse-Potential, das Buckingham-Potential [63] oder das im folgenden dargestellte HFD-C-Potential [64]:

$$U(r) = \epsilon A r^\gamma e^{-\alpha r} - \left( \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) F(r)$$

$$\text{mit } F(r) = \begin{cases} e^{-\frac{D}{r}-1} & \text{für } r > D \\ F(r) = 1 & \text{für } r \leq D \end{cases}$$

wobei die Parameter  $A$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$  und  $D$  experimentell ermittelt werden.

### Wasserstoff-(H)-Brückenbindung

Die H-Brückenbindung  $X-H \cdots Y$  ist anders als die vdW-Kräfte nur an bestimmten Stellen eines Moleküls wirksam und daher gerichtet. Die H-Brückenbindung ist relativ kurzreichweitig, d.h. Abstand zwischen dem Proton H und dem Atom Y ist deutlich kleiner als die Summe der van der Waals Radien. X ist ein elektronegatives Atom (C, O, N, S oder ein Halogen) und Y weist ein freies Elektronenpaar oder ein  $\pi$ -Orbital einer ungesättigten Mehrfachbindung auf. Die Stärke der H-Brückenbindung hängt von Faktoren wie der

Elektronegativität von X oder dem Dipolmoment von Y ab und kann bis zu einer Größenordnung über der Stärke der vdW-Bindung liegen, mit Bindungsenergien von 100 meV bis zu 1 eV. Sie zählt damit zu den stärksten intermolekularen Bindungen.

Die H-Brückenbindung setzt sich aus mehreren der zu Beginn dieses Abschnitts diskutierten WW zusammen. Den dominierenden Beitrag zur intermolekularen Bindung liefern attraktive Coulomb-Kräfte zwischen den beiden Molekülen bei festgehaltener Ladungsverteilung (Ladungsverteilung der ungestörten Moleküle), sprich elektrostatische WW zwischen Ladungen, Dipolen, Quadrupolen, etc. Dies ist in Abb. 2.4 in einfacher Form für eine H-Brücke zwischen einer O–H Gruppe und einem Wassermolekül veranschaulicht.

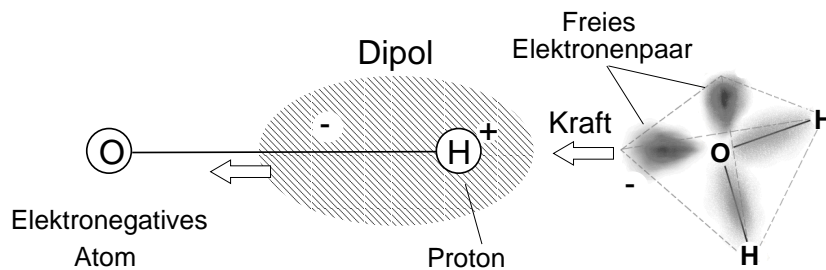


Abb. 2.4: Elektrostatische Wechselwirkung bei der Wasserstoff-Brücke  $\text{-O-H} \cdots \text{OH}_2$

Das elektronegative Atom (in Abb. 2.4 ein O-Atom) zieht negative Ladungsdichte vom H-Atom der O–H Gruppe ab. Dadurch entsteht eine positive Partiaalladung an der H-Position und ein permanenter elektrischer Dipol. Freie Elektronenpaare anderer Moleküle erfahren hierdurch eine Anziehung. Aus der vorgegebenen Anordnung der Multipole folgt die bevorzugte Richtung der H-Brücke.

Einen weiteren wesentlichen Beitrag zur H-Brückenbindung liefern Kräfte, die aus einer Umverteilung der Elektronendichte bei Annäherung der Moleküle resultieren. Dies führt *i*) zur induzierten Dipol-WW und *ii*) zur *charge resonance*-WW. Aus quantenmechanischer Sicht entspricht die induzierte Dipol-WW der Mischung von besetzten und unbesetzten MO eines ungestörten Moleküls im elektrischen Potential eines zweiten Moleküls (2. Ordnung Störungstheorie). Anschaulich kann ein Elektron dann einen größeren Raumbereich einnehmen, was gemäß der Unschärferelation zu einer Energieabsenkung führt. Bei der Ladungsresonanz-WW mischen besetzte und unbesetzte Orbitale verschiedener Moleküle. Ein Elektron eines Moleküls hat demnach eine gewisse (geringe) Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Bereich des anderen Moleküls. In dieser Sichtweise hat die H-Brückenbindung teilweise den Charakter einer chemischen Bindung.

Eine abstoßende Kraft kommt durch den Überlapp von besetzten Orbitalen der beiden Moleküle zustande, wenn deren Abstand zu gering wird.

## 2.5 Elektronentransfer

### 2.5.1 Klassifizierung von Elektronentransfer-Prozessen

Ein Elektronentransfer (ET) ist ein fundamentaler Prozeß, der vor oder während chemischer Reaktionen abläuft und durch Stöße oder elektronische Anregung initiiert wird. Einige Beispiele hierfür sind:

- Elektronenaustausch während der Bildung von Ionen in Lösung
- Ladungstransfer bei Stößen zwischen Neutralen und Ionen in der Gasphase
- *charge transfer to solvent*: Solvatisierung von Elektronen
- (Dissoziativer) Elektronentransfer nach lokaler Ionisation von Molekülen oder Clustern
- Ladungstrennung in Makromolekülen, etwa bei der Photosynthese
- Ladungsdichteverchiebung in Molekülen nach elektronischer Anregung
- Ladungswanderung in Festkörpern und Polymeren

Es existiert keine einheitliche, auf alle diese Fälle anwendbare theoretische Beschreibung, da das Gebiet viel zu umfangreich ist. Man unterscheidet daher von Fall zu Fall beispielsweise zwischen ET in kondensierter Phase, ET an Grenzschichten, ET in Makromolekülen, etc.

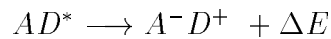
In der kondensierten Phase ist der ET einer der wichtigsten chemischen Elementarprozesse überhaupt. Eine für diesen speziellen Fall allgemein anerkannte Theorie, mit der sich ET-Raten abschätzen lassen, stammt von MARCUS [10,65]. Eine Darstellung aller wesentlichen Aspekte von ET-Prozessen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Hierfür sei auf die Referenzen [65–68] verwiesen. In den folgenden Abschnitten werden daher nur zwei ET-Prozesse erörtert, die sich in der Gasphase (Molekularstrahl) untersuchen lassen und für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wesentlich sind.

ET-Phänomene lassen sich dann praktisch in *i) intramolekularen* ET und *ii) intermolekularen* ET einteilen. Die Unterscheidung, ob in einem Molekül ein *intramolekularer* ET oder lediglich eine Ladungsdichteverchiebung (z.B. aufgrund einer veränderten Elektronenkonfiguration) vorliegt, ist nicht immer eindeutig zu treffen. In dieser Arbeit wird von einem ET nur dann die Rede sein, wenn eine vollständige *Ladungstrennung* stattfindet, etwa wenn der ET zur Dissoziation führt, die sich massenspektrometrisch anhand geladener Fragmente eindeutig nachweisen läßt.

## 2.5.2 Photoinduzierter Elektronentransfer

Bei diesem Prozeß geht ein Elektron von einem elektronisch angeregten Donor  $D^*$  zu einem Akzeptor  $A$  über. Donor und Akzeptor können unterschiedliche Moleküle, aber auch verschiedene, räumlich getrennte Teile ein- und desselben Moleküls sein. Im folgenden wird lediglich der Fall der unterschiedlichen Moleküle bzw. des Clusters  $A \cdot D$  behandelt.

Falls dies energetisch günstiger ist, entsteht aus einem lokal am Donor angeregten Cluster  $AD^*$  ein Ionenpaar  $A^-D^+$ .



Der Prozeß des photoinduzierten ET ist in Abb. 2.5.3 veranschaulicht. Welche Größen auf diesen Prozeß Einfluß haben, wird im folgenden erörtert.

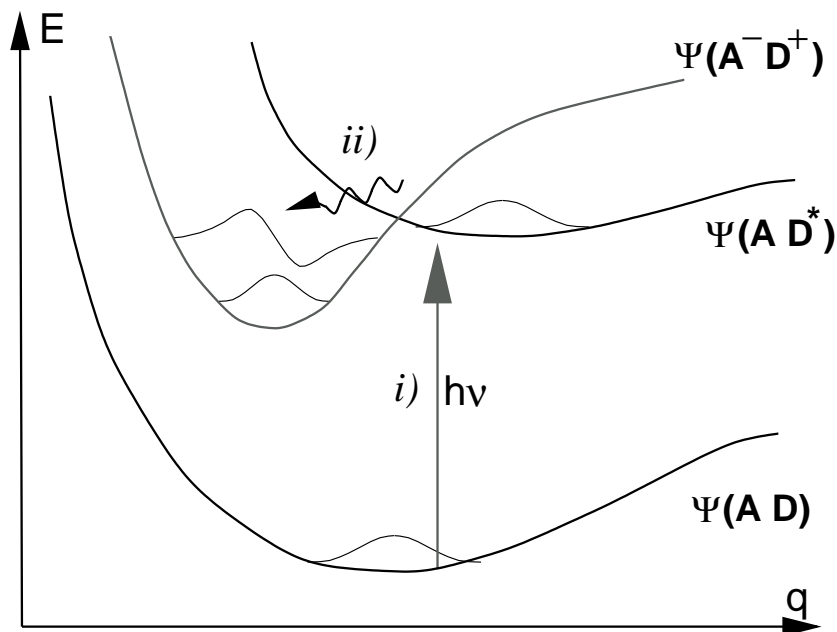


Abb. 2.5: Photoinduzierter Elektronentransfer. *i)* Anregung des AD-Komplexes. *ii)* Ladungstransfer führt auf eine energetisch günstigere Potentialfläche.

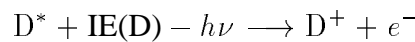
In dem dargestellten Fall nimmt der Komplex nach Anregung schließlich den energetisch günstigeren, ladungstrennten Zustand ein. Die Anregung des Donors wird hier durch ein Photon der Energie  $h\nu$  innerhalb eines Clusters  $A \cdot D$  vollzogen, prinzipiell ist jedoch eine Anregung des Donors noch vor der Clusterbildung denkbar (ET nach Stoßreaktion).



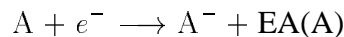
### Energetik des Elektronentransfers

Die Erzeugung des Ionenpaares  $A^-D^+$  in der Gasphase kann gedanklich in folgende Schritte unterteilt werden:

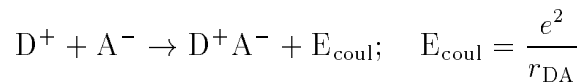
a) Ionisation des Donors  $D^*$  unter Aufbringung der Ionisationsenergie  $IE(D)$ . Da der Donor vorher bereits durch ein Photon der Energie  $h\nu$  elektronisch angeregt wurde, ist dies die zweite Schritt einer Zwei-Stufen-Ionisation.



b) Transfer des Elektrons zum Akzeptor, Bildung eines Anions unter Freisetzung der Elektronenaffinitäts-Energie  $EA(A)$ :



c) Freisetzung der Coulomb-Energie  $E_{\text{coul}}$  durch Annäherung der, bisher in Gedanken räumlich getrennten, funktionellen Gruppen  $D^+$  und  $A^-$  auf den intermolekularen Abstand  $r_{DA}$ :



Insgesamt beträgt also der freigesetzte Energieunterschied  $\Delta E$

$$\Delta E = E_{\text{coul}} + EA(A) - IE(D) + h\nu$$

Findet der Prozeß in Lösung statt, dann muß noch die Energie der Solvatisierung des Ionenpaares  $D^+A^-$  mit dem Dipolmoment  $r_{DA} \cdot q(e^-)$  berücksichtigt werden. Zudem wird die Coulombenergie durch die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des als Kontinuum betrachteten Lösungsmittels verändert ( $E_{\text{coul}} = e^2/\epsilon r_{DA}$ ).

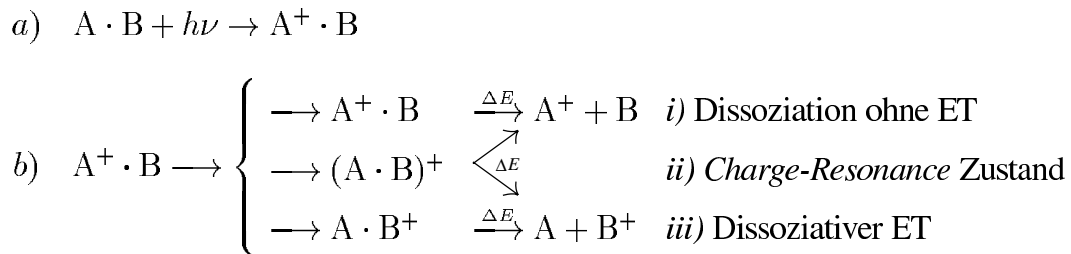
Die Wanderung eines Elektrons vom Donor  $D$  zum Akzeptor  $A$  kann stattfinden, wenn die Energiebilanz positiv ist. Die Transfer-Rate hängt dann vom Überlapp der Wellenfunktionen von  $A$  und  $D$  ab, der von Faktoren wie Abstand  $r_{DA}$  und angeregten Schwingungen beeinflusst wird. Eine genauere Beschreibung hierzu findet sich in Ref. [69].

Der photoinduzierte ET läßt sich z.B. über eine rotverschobene Fluoreszenz des energieärmeren Ionenpaar-Zustandes nachweisen, oder aber mithilfe der Photoelektronen-Spektroskopie [70–72] (Siehe auch Kap. 3.5.1).

### 2.5.3 charge resonance-Wechselwirkung und dissoziativer ET

In dieser Arbeit werden dissoziative ET-Prozesse mit den Methoden der Laser-Massenspektrometrie untersucht. Nach Photoionisation liegen die Moleküle oder Cluster als Kationen vor. Unter geeigneten Umständen, auf die im folgenden näher eingegangen wird, findet in einem kationischen Cluster ein intermolekularer ET statt.

Folgende Reaktionsgleichungen beschreiben die möglichen Prozesse in einem Cluster  $A \cdot B$  nach lokaler Ionisation des Moleküls A durch ein Photon  $h\nu$ :



Situation *b.i* ist der übliche Fall, bei dem der Cluster aus einem Chromophor A und einem Solvensatom oder -molekül B besteht. B hat eine deutlich höhere Ionisationsenergie als A. Ein ET findet in diesem Fall nicht statt. Durch Bestimmen der Energie  $\Delta E$ , bei der erstmals Fragmente  $A^+$  zu beobachten sind, läßt sich die ionische Bindungsenergie des Clusters  $A^+ \cdot B$  bestimmen (siehe hierzu Kap.3.4).

Fall *b.ii* ist zu beobachten, wenn die beiden Moleküle A und B ähnliche Ionisationsenergien aufweisen. Dies führt zu einer *charge resonance* (CR)-Wechselwirkung, d.h einer Delokalisierung eines Elektrons über beide Moleküle. Das Elektron hat dabei eine um so höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei dem Molekül mit der höheren IE, je größer die Differenz der IE der Moleküle A und B (bei gleichzeitig abnehmender CR-Wechselwirkung) ist. Die CR- Wechselwirkung ist bei Homodimeren maximal und kann zu beträchtlichen Bindungsenergien im kationischen Cluster führen. So beträgt etwa die Bindungsenergie des  $(C_6H_6)_2^+$  0,66 eV (Siehe z.B. Ref. [73, 74]).

Seien  $\Psi(A)$  und  $\Psi(B)$  jeweils die Gesamt-WF des Moleküls A und B, und  $\Psi(A^+)$  und  $\Psi(B^+)$  die WF der zugehörigen Kationen, dann kann man für die WF des Clusters-Kations in erster Näherung schreiben:

$$\Psi_+ = \alpha\Psi(A^+)\Psi(B) + \beta\Psi(A)\Psi(B^+)$$

und

$$\Psi_- = \alpha\Psi(A^+)\Psi(B) - \beta\Psi(A)\Psi(B^+)$$

mit  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ . Der bindende Zustand  $\Psi_+$  ist besetzt und hat eine niedrigere Energie als die einzelnen Zustände, d.h. die Ionisationsenergie für den Cluster  $A \cdot B$  ist abgesenkt. Der antibindende Zustand  $\Psi_-$  ist nicht besetzt, kann jedoch durch einen infrarot-induzierten und von einer Fragmentation gefolgt  $\Psi_- \leftarrow \Psi_+$  Übergang nachgewiesen werden [75]. Dabei findet eine Ladungstrennung statt, und das Elektron verbleibt mit der Wahrscheinlichkeit  $\alpha^2$  bei Molekül B.

Bei *b.iii* schließlich liegt die IE des Moleküls B unter der IE des Moleküls A. Die *charge resonance*-WW nimmt bei zunehmender Differenz der Ionisationsenergien ab und das Elektron ist stärker auf dem Molekül A mit der höheren IE lokalisiert. Für die Präparation eines ladungstrennten Ausgangszustands mit dem Elektron auf dem Molekül B muß man erreichen, daß Molekül A trotz seiner höheren IE *selektiv* (lokal) ionisiert wird. Dies kann durch resonante Zwei-Photonen-Absorption geschehen (siehe Kap. 3.3), wie in Abb. 2.6 gezeigt. Anschließend findet dann ein ET von B nach A statt. Massenspektrometrisch wird der ET durch die Detektion des aus der Dissoziation des ionisierten Clusters hervorgehenden Fragments  $B^+$  nachgewiesen [76, 77], wenn die kationische BE überschritten wird.

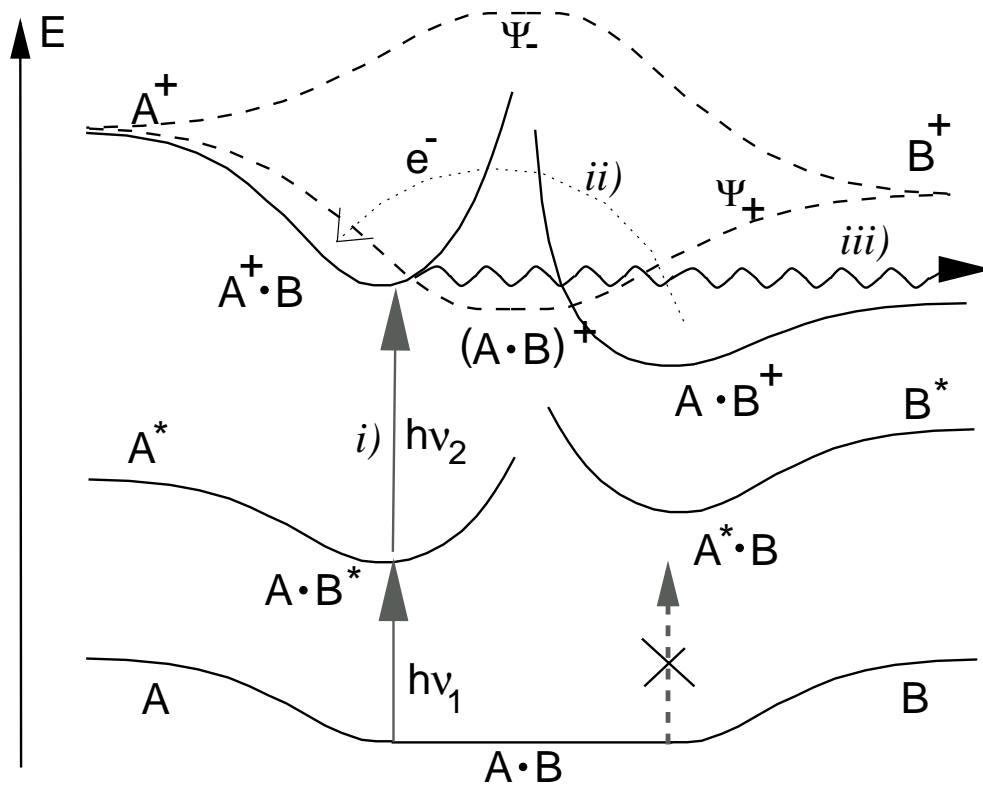


Abb. 2.6: Elektronentransfer in einem Cluster  $A \cdot B$  nach Zwei-Photonen-Ionisation. *i*) Lokale Ionisation des Clusters bei A. *ii*) Elektronentransfer von B zu A:  $A^+B \rightarrow AB^+$ . *iii*) Die Bindungsenergie von  $AB^+$  ist überschritten: Cluster dissoziiert unter Freisetzung von  $B^+$ .



# Kapitel 3

## Methoden und Vorarbeiten

*In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wesentlichen technischen Grundprinzipien erörtert und wichtige Vorarbeiten diskutiert.*

### 3.1 Flugzeitmassenspektrometrie

Ein Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS<sup>1</sup>) besteht im wesentlichen aus einer gepulsten Ionenquelle und einem Ionendetektor. Nach Beschleunigung der Ionen in einem elektrischen Potential emittiert die Ionenquelle Ionen unterschiedlicher Masse mit der gleichen kinetischen Energie. Diese haben dann unterschiedliche Geschwindigkeiten und treffen zu verschiedenen Zeiten am Detektor ein. Das Detektorsignal als Funktion der verstrichenen Zeit ab Freisetzung eines Ionenpulses ergibt ein komplettes Flugzeit-Massenspektrum.

Trotz des einfachen Prinzips sind TOF-MS allgemein nicht sehr verbreitet, da die Erzeugung von kurzen Ionenpulsen mit herkömmlichen Techniken wie Elektronen-Stoßionisation schwierig ist. Wird für die Ionisation jedoch fokussiertes, gepulstes Laserlicht mit wenigen Nanosekunden Pulsdauer eingesetzt, so erhält man räumlich und zeitlich gut definierte Pulse von Ionen benachbarter Masse. In der Laser-Massenspektrometrie ist die Flugzeitmethode daher Standard. (Für eine Übersicht, siehe Ref. [78])

---

<sup>1</sup>TOF-MS: time of flight mass spectrometer

### 3.1.1 Lineare Flugzeitmassenspektrometer

In Abb. 3.1 a) ist der einfachstmögliche Aufbau für ein TOF-MS skizziert: Ein lineares TOF-MS mit einer einzigen Beschleunigungszone. Die durch Photoionisation erzeugten Ionen mit der Masse  $m$  und Ladung  $q$  werden in einem elektrischen Feld zwischen zwei Elektroden mit dem Abstand  $s_1$  auf die Geschwindigkeit  $v = \sqrt{2qU_1s/m s_1}$  beschleunigt und treffen nach dem Durchqueren der feldfreien Driftstrecke  $d$  zur Zeit  $t = \alpha \sqrt{m}$  ( $\alpha = d\sqrt{s_1/2qU_1s}$ ) am Detektor  $D$  ein.

Weil die Ionisationszone nicht wirklich punktförmig ist, erhalten an verschiedenen Orten im elektrischen Potential erzeugte Ionen gleicher Masse leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten. Daher ist die Massenauflösung  $m/\Delta m$  des in Abb. 3.1 a) dargestellten Aufbaus auf typischerweise  $m/\Delta m \approx 50$  begrenzt, was jedoch für manche Experimente bereits ausreicht. Eine höhere Massenauflösung  $m/\Delta m$  von 100 bis 300 kann nach dem Vorschlag von Wiley und McLaren [79] durch eine zweizonige Beschleunigung erreicht werden, wie in Abb. 3.1 b) dargestellt.

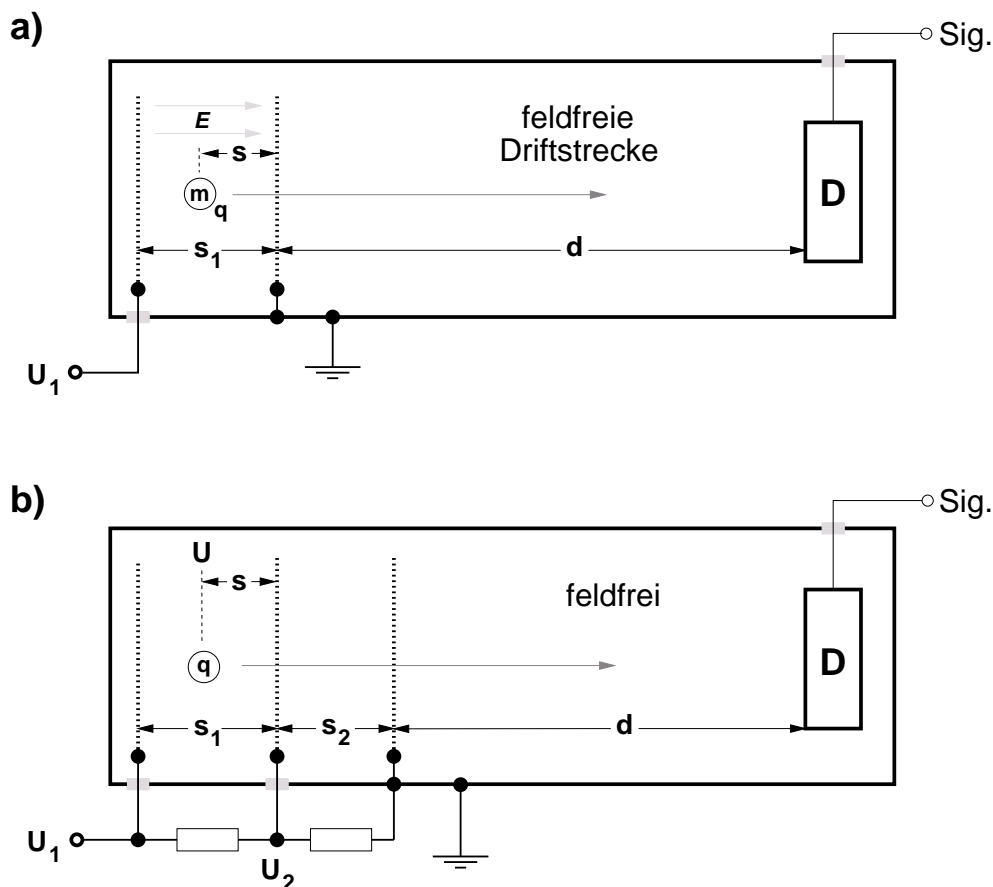


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau von linearen Flugzeit-Massenspektrometern

In der zweiten Zone erhalten zwar alle Ionen denselben zusätzlichen Betrag an Energie, bereits mit höherer Energie in diese Zone eintretende Ionen jedoch eine geringere zusätzliche Geschwindigkeit. Unterschiede in der Gesamtflugzeit können damit durch korrekte Wahl der Elektrodenabstände und Beschleunigungsspannungen weitgehend kompensiert werden.

### 3.1.2 Reflektrons

Eine alternative Technik, die Massenauflösung zu erhöhen, arbeitet mit weicher Reflexion der Ionen in einem elektrischen Feld (Mamyrin *et al.* [80, 81]). Ionen mit höherer kinetischer Energie tauchen tiefer in das reflektierende Feld ein, bevor sich ihre Flugrichtung umkehrt, und benötigen daher mehr Zeit, um die Strecke zum Detektor zurückzulegen (Siehe Abb. 3.2). Das reflektierende Potential ist meist in zwei Zonen unterteilt: Ein erstes, starkes Bremsfeld verlangsamt die Ionen in kurzer Zeit, während ein zweites, schwaches Reflektorfeld deren Flugrichtung umkehrt. Die Verweildauer im Reflektorfeld und damit die Zeitverzögerung für zu schnelle Ionen wird über das Verhältnis zwischen Brems- und Reflektorfeldstärke so gewählt, daß deren zu hohe Geschwindigkeit gerade kompensiert wird. Es wurden auf diese Weise Massenauflösungen  $m/\Delta m$  von 10000 erreicht [82, 83]. Abb. 3.2 stellt ein gewinkeltes Reflektron dar. Eine für die vorliegende Arbeit wichtige Variante ist das lineare Reflektron, bei dem ein ringförmiger Detektor koaxial zum Molekülstrahl ausgerichtet ist (siehe auch Kap. 4.1).

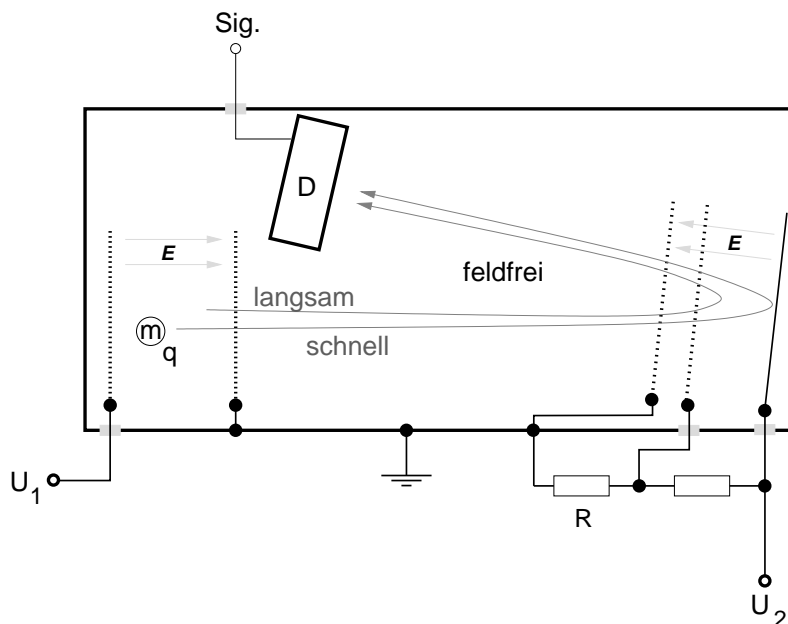


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau eines gewinkelten Reflektrons

## 3.2 Überschall-expansion

Um die zu untersuchende Substanz in die Ionisationszone einzubringen, nutzt man einen effusiven Molekülstrahl oder eine Überschall-expansion [2] ins Vakuum. Bei letzterer Methode werden die Probenmoleküle sowohl erheblich abgekühlt als auch Cluster diverser Größen produziert.

Vor der Überschall-expansion wird die Substanz einem Trägergas, das unter einem Druck von einigen bar steht, in Spuren beigefügt. Das Trägergas ist meist ein Edelgas. Um einen Gaspuls ins Vakuum freizusetzen, wird für einige ms ein feiner Expansionskanal ( $d = 0,2$  bis  $0,5$  mm) geöffnet. Das Gemisch expandiert adiabatisch, und die thermische Bewegung der Gaspartikel geht dabei in einen gerichteten, überschallschnellen Molekülstrahl (den „Jet“) über [1–3]. Für diesen Nichtgleichgewichtsvorgang kann man keine Temperatur im Sinne der thermostatischen Definition angeben, sondern lediglich Äquivalenztemperaturen bzw. Energien für jeweilige innere Freiheitsgrade der Probesubstanz. Die Äquivalenztemperaturen nach der Expansion ermittelt man durch Vergleich von simulierten Spektren mit Boltzmannverteilung mit gemessenen Spektren. Typische Werte für Äquivalenztemperaturen nach der Expansion sind  $0,1 \dots 1$  Kelvin für Translation,  $10 \dots 100$  Kelvin für Schwingungen und  $1,5 \dots 4$  Kelvin für Rotationen [84].

Die Vorgänge während der Expansion sind genauer in Ref [84–89] beschrieben und hängen von mehreren Bedingungen wie etwa Anfangsdruck, Düsenkanallänge, Gasgemisch, Bohrungsdurchmesser und Öffnungszeit ab. Es ist jedoch nicht genau bekannt, welche Parameter im jeweiligen Experiment besonders großen Einfluß haben. Auf bestimmte Verhalten hin optimierte Düsengeometrien wurden empirisch ermittelt. Ein erwünschtes Verhalten, wie etwa eine hohe Clusterproduktion, kann durch geringe Veränderungen an der Düse ungünstig beeinflusst werden, und man erhält gelegentlich schwierig zu reproduzierende Ergebnisse. Hier gibt es noch Spielraum für Verbesserungen, wie etwa den Einsatz von numerischen Simulationen, oder einer im laufenden Experiment variierbaren Düsengeometrie.

## 3.3 Resonanzverstärkte Mehr-Photonen-Absorption

Die Mehrzahl der Meßverfahren in der Laserspektroskopie und Laser-Massenspektrometrie basiert auf der resonanzverstärkten Mehr-Photonen-Absorption, wie sie in Abb. 3.3 für den häufigen Fall der Zwei-Photonen-Absorption dargestellt ist. Die Anregung des Moleküls in Zustände unter- oder oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie erfolgt hierbei nicht in ei-



nem, sondern in zwei Schritten unter zeitweiliger Population von realen Zwischenzuständen mit hinreichend langer Lebensdauer.

Da auch größere Moleküle oder Molekül-Dimere oft scharf strukturierte Absorptionsspektren aufweisen, kann mit dem ersten Absorptionsschritt durch Wahl der Lichtfrequenz eine ganz bestimmte Molekül- oder Clustersorte aus dem Molekülstrahl herausgegriffen und selektiv angeregt werden [6, 90, 91].

Wählt man die Photonenenergien derart, daß deren Summe etwas geringer als die niedrigste, adiabatische Ionisationsenergie (AIE) ist, so können hochliegende Rydbergzustände besetzt werden (Siehe Abschn. 3.5.2). Wird die AIE überschritten, entstehen letztlich Ionen, und man spricht von REMPI (Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization). REMPI ist eine Standardmethode zur Gewinnung von Zwischenzustandsspektren und ermöglicht eine hohe Ionenausbeute mit UV-Licht bei moderaten Intensitäten von  $10^6 - 10^8 \text{ W/cm}^2$ , wenn sich die Lebensdauern der Zwischenzustände im ns-Bereich bewegen [4, 5].

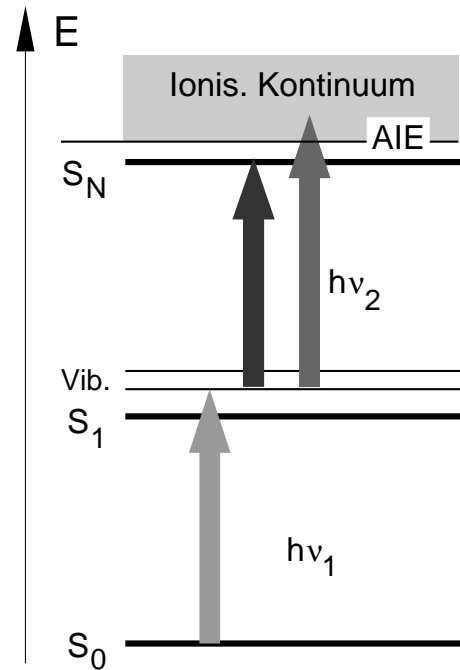


Abb. 3.3: Resonanzverstärkte Zwei-Photonen-Absorption bzw. Ionisation, schematisch

### Ein-Farben Zwei-Photonen Ionisation

Steht nur eine abstimmbare Lichtquelle zur Verfügung, dient diese gleichzeitig zur Anregung und Ionisation. Ionen werden praktisch nur dann produziert, wenn ein Übergang vom Grundzustand in einen angeregten Zustand induziert werden kann. Durch Messung des Ionenstroms als Funktion der Wellenlänge erhält man dann ein Zwischenzustandsspektrum, wobei sich die Ionisation auf Moleküle beschränkt, bei denen für den Ionisationsschritt weniger Energie als für den Anregungsschritt erforderlich ist.

### Zwei-Farben Zwei-Photonen Ionisation

Hierbei werden für Anregung und Ionisation jeweils eigene Lichtquellen genutzt, was für die Aufzeichnung von Zwischenzustandsspektren höherer Qualität, aber auch für diverse

Spektroskopiemethoden am Kation (siehe folgende Abschnitte) Voraussetzung ist. Zwei Farben werden außerdem für Zwischenzustandsspektren von Molekülen benötigt, bei denen der Ionisationsschritt mehr Energie als der Anregungsschritt erfordert.

**Photo-Ionisations-Effizienz (PIE):** Hierbei handelt es sich um eine Variante der Zwei-Farben Zwei-Photonen Ionisation, bei der nicht der anregende, sondern die ionisierende Lichtquelle ( $\nu_2$ ) durchgestimmt wird. Die Anregungswellenlänge ist hierbei auf einen Übergang im Molekül oder Cluster fixiert. Wird der resultierende Gesamt-Ionenstrom über die Frequenz  $\nu_2$  aufgetragen, so erhält man ein Photoionisations-Effizienz- (PIE) Spektrum, aus dem sich beispielsweise Bindungsenergien für Cluster bestimmen lassen (siehe folgenden Abschnitt).

### 3.4 Bindungsenergien von Clustern

Die Bindungsenergien (BE) von isolierten, d.h. nicht in Wechselwirkung mit anderen Systemen stehenden Clustern sind wesentliche Parameter bei der mikroskopischen Beschreibung von intermolekularen Wechselwirkungen.

Im folgenden soll das Prinzip der Messung der BE über ionische Cluster dargestellt werden. Die Energetik einer Dissoziationsreaktion eines Hetero-Dimers, welches aus zwei Molekülen A und B besteht, kann durch einfache Basisreaktionen beschrieben werden (Siehe auch Abb. 3.4):

$$D_0 = A.E. - IE(A) \quad (3.1)$$

$$E_0 = A.E. - IE(A \cdot B) \quad (3.2)$$

$D_0$  ist die Bindungsenergie des neutralen Dimers  $A \cdot B$ , und  $E_0$  die des geladenen Clusters  $(A \cdot B)^+$ .  $IE(A)$  und  $IE(A \cdot B)$  sind die jeweiligen Ionisationsenergien des Monomers A und des (Hetero)dimers  $A \cdot B$ , und A.E. ist die sogenannte *appearance energy*, also die Energie, bei der erstmals Fragmente des Dimer-Kations  $(A \cdot B)^+$  auftreten. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion, d.h. die Assoziationsreaktion des Radikalkations  $A^+$  und des neutralen Moleküls B gleich Null ist (Born-Haber-Kreisprozess [92]), können die Bindungsenergien  $E_0$  und  $D_0$  aus der gemessenen A.E., sowie der Ionisationsenergien  $IE(A)$  und  $IE(A \cdot B)$ , direkt berechnet werden.

Es sind diverse thermodynamische Methoden zur Bestimmung der BE wie etwa *high pressure mass spectrometry* (HPMS) [93], Infrarot-Absorptionsspektroskopie in Gasgemischen [94], oder bolometrische Methoden [95] bekannt. Bei diesen wird in einem Gasgemisch ein

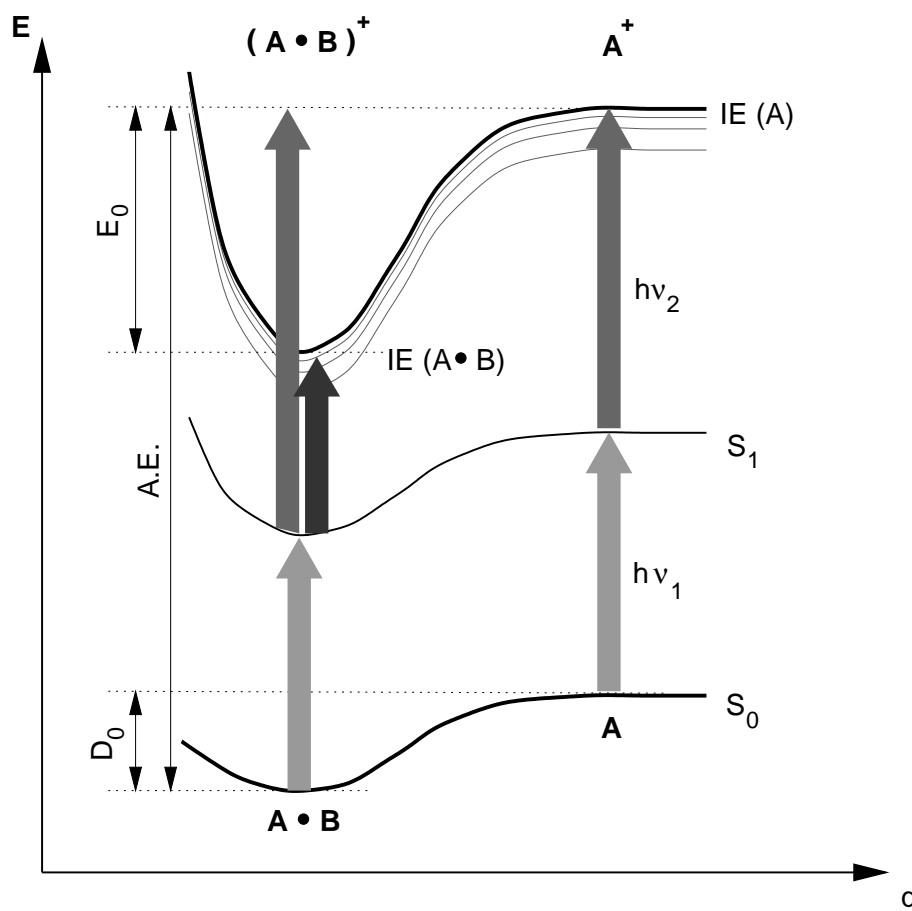


Abb. 3.4: Potentiale zweier Moleküle A und B, bzw. der Kationen  $A^+$  und  $B^+$ , im Abstand  $q$ .  $D_0$  ist die Bindungsenergie (BE) des neutralen Clusters  $A \cdot B$ ,  $E_0$  die BE des kationischen Clusters  $\{A \cdot B\}^+$ .  $IE(A)$  und  $IE(A \cdot B)$ : Ionisationsenergien des Monomers A und des (Hetero)dimers  $A \cdot B$ . A.E.: *appearance energy*. Details siehe Text.

thermisches Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren erzeugt, und dann das Konzentrationsverhältnis der beiden Spezies bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Diese Methoden sind entweder nur auf kleine Cluster anwendbar oder geben keine Auskunft über die Energetik einzelner, isolierter Cluster. In diesem Fall können spektroskopische Methoden, wie die im folgenden beschriebene *Breakdown*-Methode oder die in Abschn. 3.6 beschriebene MATI-Spektroskopie angewendet werden.

### 3.4.1 Breakdown-Methode

Die *Breakdown*-Methode [96, 97] arbeitet mit PIE-Spektroskopie und wurde erfolgreich zur Bestimmung einer Reihe von Dissoziationsenergien von neutralen und kationischen Dimeren angewendet [73, 96–101].

Nach Photoionisation eines Clusters  $A \cdot B$  wird die Energiedifferenz zwischen der Photonenenergie und der AIE des Clusters im Ion deponiert. Überschreitet diese Energiedifferenz die Bindungsenergie  $E_0$  im Cluster-Kation, so kommt es zur Dissoziation. Dieser Prozeß kann durch simultane Beobachtung des Ionenstroms auf der Clustermasse  $m(\{A \cdot B\}^+)$  („Mutter“-Masse) und der Masse des geladenen Fragments  $m(A^+)$  („Tochter“-Masse) nachgewiesen werden. Die Auftrittsenergie (*appearance energy*, A.E.) der Dissoziationsprodukte läßt sich aus dem *Breakdown-Graphen* ermitteln, wo der auf den Gesamtionenstrom normierte Ionenstrom auf dem Tochtermasse-Kanal als Funktion der Photonenenergie aufgetragen wird.

### 3.4.2 Kinetic shift

Bei der Bestimmung einer Bindungsenergie über den Nachweis eines Zerfallsprozesses muß beachtet werden, daß die ermittelte Auftrittsenergie (A.E.) von Fragmenten bei großen Molekülen und Clustern oft größer ist als die tatsächliche Dissoziationsschwelle. Die Ursache dieser *kinetic shift* (kinetische Verschiebung) ist, daß die Zerfallsrate von Clustern knapp oberhalb der Dissoziationsschwelle so gering sein kann, daß aufgrund der begrenzten Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors und innerhalb der begrenzten Beobachtungszeit kein Zerfall nachgewiesen wird. Der Einfluß der kinetischen Verschiebung kann durch Abschätzung typischer Zerfallsraten mit der RRKM-Theorie [9, 102–106] erfaßt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und untersuchten Systeme zeigte sich, daß ihr Einfluß insbesondere aufgrund der langen Beobachtungszeiten im Reflextron vernachlässigbar ist. So beträgt beispielsweise der von Kühlewind *et al.* bei  $C_6D_6^+$  bestimmte Wert der unimolekularen Zerfallsgeschwindigkeits-Konstante  $k(E) = 2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bis  $5,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  [107, 108]. Zerfälle können mit etwa 10 % Wahrscheinlichkeit aber noch bei Systemen mit Zerfallsgeschwindigkeits-Konstanten  $k(E) \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  in unserer Apparatur beobachtet werden.

## 3.5 Spektroskopie an Kationen

Bei vielen Prozessen, wie etwa chemischen Reaktionen in Festkörpern, Flüssigkeiten, Gasen oder Plasmen spielen Kationen eine Schlüsselrolle. Durch spektroskopische Studien an Kationen lassen sich nicht nur Informationen über Struktur, Dynamik oder Reaktivität der Kationen gewinnen, sondern indirekt auch wertvolle Aussagen über deren neutrale Vorläufer.

Spektroskopie an Kationen ist experimentell anspruchsvoll, da a priori nicht bekannt ist, in welchem Anregungszustand sich ein Molekül nach erfolgter Ionisation befindet. Das bei der Ionisation emittierte Elektron führt einen unbestimmten Energiebetrag als kinetische Energie ab, der zwischen Null und der Differenz zwischen Photonenenergie und der AIE des Moleküls liegen kann. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Energie des ionisierenden Photons steigt die Ionenausbeute stufenweise an, wobei jede Stufe einen weiteren Schwingungszustand im Kation repräsentiert (Siehe hierzu auch Abb. 3.8). Damit könnte aus der Position der Stufen Information über die Schwingungszustände des Kations gewonnen werden. In der Praxis aber ist diese Methode zur Spektroskopie insbesondere größerer Moleküle ungeeignet, da die Stufen unscharf sind und sich von statistischen Signalschwankungen nicht deutlich genug abheben. Deshalb basieren die Verfahren der Kationenspektroskopie auf anderen Grundprinzipien, von denen in den folgenden Abschnitten die zwei wesentlichen erläutert werden.

### 3.5.1 Photoelektronen-Spektroskopie

Eine Methode basiert auf der Ermittlung der kinetischen Energie des emittierten Elektrons, welche stets der Differenz zwischen der Energie des ionisierenden Photons und der Energie eines beliebigen kationischen Eigenzustands des Moleküls entsprechen muß, wie in Abb. 3.5 veranschaulicht (Hierbei wird angenommen, daß die Masse des emittierten Elektrons vernachlässigbar ist und daher praktisch keine kinetische Energie auf das Kation übertragen wird).

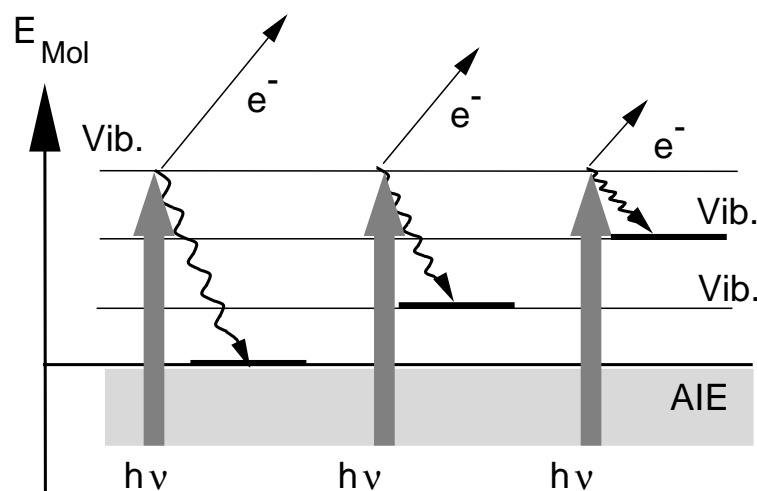


Abb. 3.5: Energiebilanz des Ionisationsprozesses

Aus der Energieverteilung der Elektronen aus einer größeren Anzahl von Ionisationsergebnissen läßt sich daher die Lage der Eigenzustände des Kations ermitteln. Dies ist das Grundprinzip der Photoelektronen-Spektroskopie (PES), das letztlich auf den Arbeiten von Einstein [109] zum Photoeffekt (1905) basiert. Die PES ist eine seit Jahrzehnten auf zahllose Substanzen erfolgreich angewendete Standardmethode (Siehe etwa Ref. [110] und darin zitierte Arbeiten).

Die Energie der bei der Ionisation isotrop emittierten Elektronen wird gewöhnlich über deren Flugzeit gemessen. Da vom Detektor nur ein kleiner Raumwinkelbereich abgedeckt wird, ist die Empfindlichkeit von PES Apparaturen gering. Unter Benutzung von Führungsfeldern (magnetische Flasche) kann diese erhöht werden, allerdings wieder unter Verlust von spektraler Auflösung. Da die leichten Elektronen empfindlich auf elektrische und magnetische Streufelder reagieren, ist die spektrale Auflösung bei PES typischerweise nicht besser als 20 ... 30 meV. Durch sehr hohen technischen Aufwand zur Abschirmung von Streufeldern konnte allerdings kürzlich von Lehrer *et al.* in einer linearen Flugzeitapparatur eine Auflösung von bis hinab zu 3 meV erreicht werden [111].

Für den Ionisationsschritt ist bei PES eine Abstimmbarkeit der Lichtquelle nicht erforderlich, weshalb diese Methode oft mit festfrequenten VUV Quellen wie Helium-Gasentladungslampen (He-I: 21.23 eV, He-II: 40 eV) kombiniert wird (Siehe z.B. [110]). Dabei werden die Moleküle direkt in einem Schritt ionisiert. Findet die Ionisation in mehreren Schritten statt (REMPI), dann können bei Verwendung ultrakurzer Laserpulse mit PES auch dynamische Vorgänge in bei der Anregung besetzten Zwischenzuständen untersucht werden. In solchen Experimenten wird der ionisierende Puls um eine definierte Zeit verzögert zum anregenden Puls eingestrahlt (*pump-probe*). Das PE-Spektrum in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung gibt Auskunft über die Entwicklung des Zwischenzustands (Siehe z.B. Ref. [112]).

### **Photoion-Photoelektron Koinzidenz (PIPECO)**

Eine Technik, die sich von der PES ableitet, ist die Photoion-Photoelektron Koinzidenz (PIPECO) [113–115]. Mit PIPECO können energiewahrgewählte Kationen erzeugt werden, womit diese Technik über die Spektroskopie hinausgeht. Wird ein Photoelektron detektiert, dann weiß man noch nicht, woher es stammt, außer das zugehörige Kation wird ebenfalls identifiziert. Ein Kation kann einem Elektron durch dessen gleichzeitiges Auftreten zugeordnet werden (Koinzidenz). Werden dabei Elektronen in einem bestimmten Energiefenster nachgewiesen, dann ist automatisch bekannt, in welchem Energiezustand sich die zugehörigen Kationen befinden. Auf diese Weise konnte PIPECO etwa zur Untersu-

chung des Zerfalls einer Reihe von Kationen angewendet werden [113, 116]. Der sichere Nachweis einer Koinzidenz erfordert, daß pro Laserpuls weniger als ein Elektron-Kation Paar erzeugt wird. Die Folge sind sehr hohe Integrationszeiten, insbesondere bei Lasersystemen mit begrenzten Pulsrepetitionraten. Zudem ist die Energieauflösung durch das Photoelektronen-Spektrometer begrenzt.

### 3.5.2 Schwellenionisations-Spektroskopie

Die zweite Methode, der sich unter dem Oberbegriff *Schwellenionisations-Spektroskopie* führen läßt, basiert auf der Existenz langlebiger Rydbergzustände<sup>2</sup>, das sind hochangeregte elektronische Zustände mit großen Hauptquantenzahlen  $n \gg 20$  und Drehimpulsquantenzahlen  $l \approx n$  [8, 117]. Hochliegende molekulare Rydbergzustände haben ähnliche Wellenfunktionen wie das Wasserstoff-Atom, und können gleichermaßen an Atomen [24, 118, 119], Molekülen [120–122] und Clustern [123] beobachtet werden (Siehe Abb. 3.6 rechts).

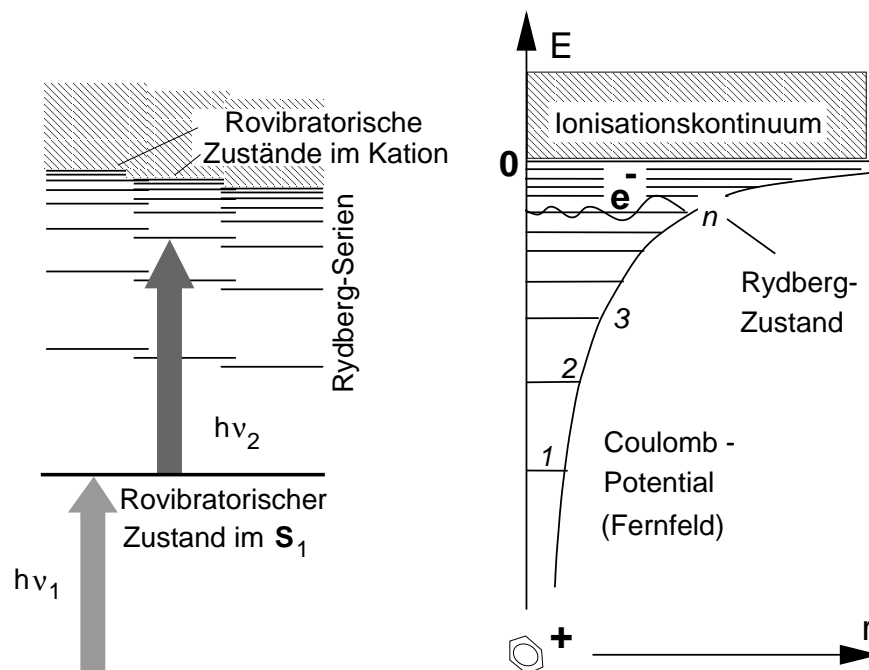


Abb. 3.6: Links: Anregung von Rydbergserien, die zu kationischen Rovibrationszuständen konvergieren. Rechts: Ein Rydbergzustand an einem Molekül. Erklärung siehe Text.

<sup>2</sup>Nach J. Rydberg, der 1889 eine Formel zur Berechnung von Emissionslinien hochangeregter Wasserstoff-Atome fand

Es gibt theoretisch unendlich viele Rydbergzustände, deren Dichte zur Ionisationsenergie hin zunimmt. Der mittlere Abstand des Rydbergelektrons zum Molekülrumpf wird mit steigender Hauptquantenzahl  $n$  beliebig groß, und der positiv geladene Rumpf eines Moleküls in einem Rydbergzustand ähnelt zunehmend dem entsprechenden Kation. Dies gilt insbesondere für die Vibrations- und Rotationseigenzustände des Molekülrumpfes, weil kaum noch Wechselwirkung zwischen dem weit entfernten Rydbergelektron und dem Molekülrumpf zu erwarten ist.

Von Rovibrationszuständen im  $S_1$  ausgehend, sind optische Übergänge in verschiedene hochliegende Rydbergzustände  $S_n$  ( $n \approx 30 \dots \infty$ ) möglich. Die Übergangsfrequenzen liegen mit steigendem  $n$  immer dichter beieinander, so daß im Spektrum für jeden Ausgangszustand einige zu ihren Grenzen hin konvergierende Rydbergserien erscheinen. Die Rydbergserien-Grenzen markieren die energetische Lage von rovibratorischen Eigenzuständen des Kations (Siehe Abb. 3.6 links). Aufgrund weicher Auswahlregeln (der Molekülrumpf kann seinen Rotationszustand bei der Besetzung eines Rydbergzustands ändern) ist mehr als eine Rydbergserie pro Ausgangszustand möglich. Bei der Schwellenionisations-Spektroskopie werden diese Seriengrenzen unter Ausnutzung der langen Lebensdauern der hohen Rydbergzustände ermittelt (siehe folgenden Abschnitt). Die beobachteten Lebensdauern der hochliegenden Rydbergzustände von vielen Mikrosekunden lassen sich durch hohe Drehimpulsquantenzahlen erklären, wie sie vermutlich durch Kopplungsprozesse während der Anregung ( $\{l, m_l\}$ -Mischen in apparativen elektrischen Streufeldern oder im Dipolfeld des ionischen Rumpfes) zustandekommen [124–129].

### Nachweis von Rydbergzuständen

Zur Detektion eines kationischen Eigenzustands müssen die hochangeregten Rydbergzustände nicht nur besetzt, sondern auch nachgewiesen werden. Dies geschieht durch Anlegen eines elektrischen Feldpulses nach der optischen Anregung, welcher die schwach gebundenen Rydbergelektronen vom Rumpf ablöst und das Molekül als Kation zurückläßt. Anschließend detektiert man entweder die aus dem Feldionisations-Prozeß entstandenen Elektronen oder aber die Ionen. Diese „gepulste Feldionisation“ (PFI<sup>3</sup>) ist in Abb. 3.7 veranschaulicht.

---

<sup>3</sup>PFI: Pulsed-Field Ionization



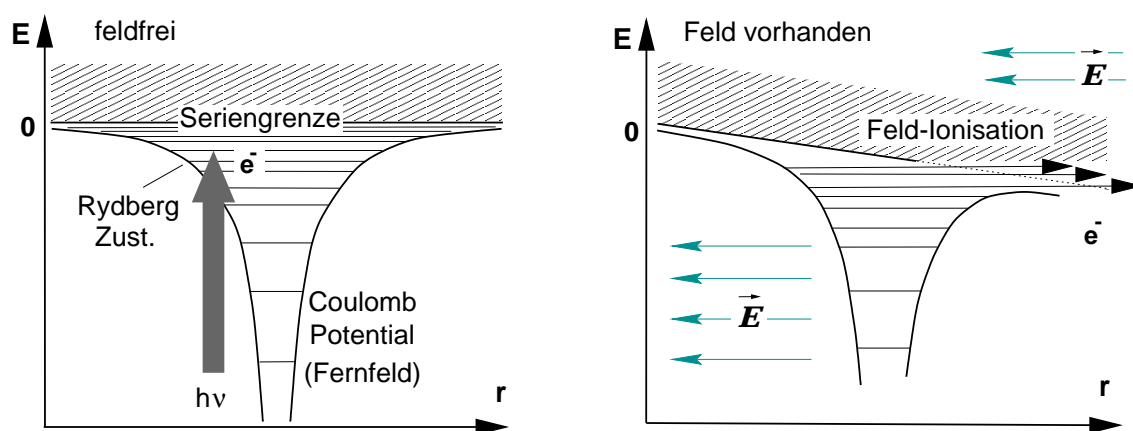


Abb. 3.7: Feldionisation hochliegender Rydbergzustände. Links: Feldfreie Anregung. Rechts: Ablösung des Rydberg-Elektrons

### Bestimmung von Serienlimits

Nachdem ein durch Zwei-Photonen-Absorption populierter Rydbergzustand mit PFI nachgewiesen wurde, ist noch nicht bekannt, welcher Rydbergserie dieser angehört hatte. Für die Kationenspektroskopie muß man daher noch die Serie, bzw. ihr Limit, identifizieren. Hierfür gibt es folgende Möglichkeiten:

- Detektion vieler Rydbergzustände einer Serie in einem großen Bereich von  $n$  ( $40 < n < 110$ ) und Extrapolation der Serie zum Limit unter Benutzung der Rydbergformel
- Ausschließliche Detektion von sehr hohen (nahe am Serienlimit liegenden,  $n > 100$ ) Rydbergzuständen

Ersteres ist Inhalt einer Reihe von Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe [31, 123, 130–132] und erfordert Lichtquellen mit hoher spektraler Auflösung, die geeignet sind, einzelne Rotationszustände zu selektieren. Dann gelingt die Auflösung einzelner Rydbergserien mit hoher Präzision, selbst oberhalb der niedrigsten Ionisationsenergie.

Das zweite Verfahren ist das in der Kationenspektroskopie üblicherweise angewendete. Bei Verwendung von Lasern mit typischen Bandbreiten von  $0,1$  bis  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  (Vibrationsauflösung) werden unzählige hohe Rydbergzustände ( $n > 50$ ) aus mehreren Serien gleichzeitig besetzt. Bei moderaten Feldstärken des ionisierenden Feldes werden aber nur solche Rydbergzustände ionisiert und nachgewiesen, die knapp (Abstand  $\Delta E$ ) unterhalb ihres eigenen Serienlimits liegen, gemäß der Relation  $\Delta E[\text{cm}^{-1}] = \alpha \sqrt{E[\text{V/cm}]}$ .  $\alpha$  ist dabei ein empirischer Parameter, der beim jeweiligen Experiment von Randbedingungen wie dem Anstieg

der Feldstärke pro Zeiteinheit abhängt und Werte zwischen 3.2 und 6.1 [24, 133] annimmt.

Alle Schwellenionisations-Methoden erfordern mindestens eine abstimmbare Lichtquelle. Erfolgt die Anregung mit zwei Photonen, dann muß eine Doppelresonanz-Bedingung erfüllt werden, um ein Signal zu erhalten, und zwei abstimmbare Lichtquellen sind erforderlich.

### Elektronennachweis: ZEKE-PFI Spektroskopie

Erstmals wurde die Technik der gepulsten Feldionisation zum Nachweis der Elektronen in hochliegenden Rydbergzuständen angewendet [7] (ZEKE-PFI<sup>4</sup>). Das Ionisationsfeld mit einer geringen Stärke von einigen V/cm wird etwa 1  $\mu$ s nach der Laseranregung angelegt. Prompt erzeugte Elektronen (Autoionisation) wurden zu diesem Zeitpunkt bereits durch allgegenwärtige Streufelder aus der Nachweiszone entfernt, so daß nur Rydbergmoleküle vorhanden sind. Die Ausbeute an Elektronen aus der Feldionisation als Funktion der Wellenlänge des ionisierenden Lasers ergibt ein Spektrum der kationischen Zustände.

ZEKE-PFI bietet eine erheblich gesteigerte spektrale Auflösung gegenüber der herkömmlichen Photoelektronen-Spektroskopie und wird häufig für die Spektroskopie des kationischen Grundzustands von Molekülen und Clustern (siehe z.B Ref. [134–136] und dort zitierte Arbeiten), und bei Photodetachment-Experimenten mit Anionen [111] eingesetzt.

## 3.6 MATI-Spektroskopie

Werden nach gepulster Feldionisation hoher Rydbergzustände nicht die Elektronen, sondern die Ionen in einem Massenspektrometer nachgewiesen, so gelangt man zu der von Zhu and Johnson eingeführten Methode der „Mass Analyzed Threshold Ionization (MATI) Spectroscopy“ [8]. Das Anregungsschema für MATI ist in Abb. 3.8 dargestellt. Die Wellenlänge des anregenden Lasers mit der Photonenenergie  $h\nu_1$  wird auf einen Übergang in einen vibronischen Zustand im  $S_1$  des neutralen Moleküls oder Clusters abgestimmt. Die Frequenz  $\nu_2$  des zweiten Lasers wird über ein Frequenzintervall abgestimmt, in dem Vibrationszustände des Kations liegen (Abb. 3.8 rechts). Wird der resultierende Gesamt-

---

<sup>4</sup>ZEKE: Zero Electron Kinetic Energy. Der Mechanismus war anfangs nicht bekannt. Die Idee war, die spektrale Auflösung bei der PES zu steigern und dabei die technischen Schwierigkeiten bei der Flugzeitmessung von Elektronen zu umgehen, durch Nachweis lediglich der besonders langsamen („stehenden“) Elektronen und Einsatz einer abstimmbaren Lichtquelle.

Ionenstrom über die Frequenz  $\nu_2$  aufgetragen, so erhält man ein PIE-Spektrum mit den eingangs erwähnten Stufen bei den jeweiligen Seriengrenzen bzw. kationischen Zuständen. (Abb. 3.8 links). Selektiert man die dort vorhandenen Rydbergmoleküle durch geeignete Verfahren (MATI-Methoden) wie in Kap. 3.6.1 und 4.3.5 beschrieben aus, so können diese exklusiv durch ein gepulstes Feld ionisiert und nachgewiesen (oder weiter untersucht) werden. Man erhält auf diese Weise ein untergrundfreies Spektrum mit Peaks bei den jeweiligen Limits der Rydbergserien.

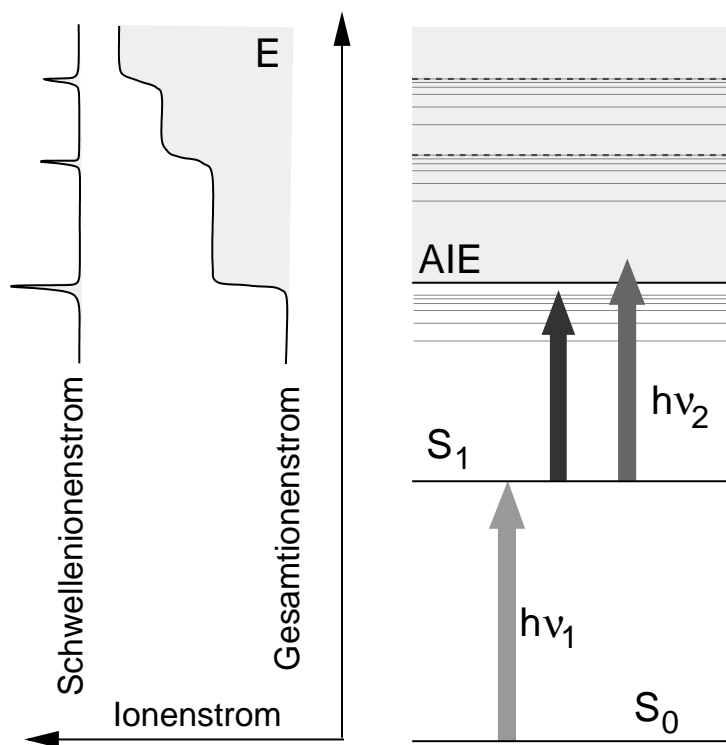


Abb. 3.8: Anregungs- und Energieschema MATI. Erklärung siehe Text.

Aufgrund der um vieles größeren Masse und daher geringeren Mobilität der Ionen im Vergleich zu Elektronen erfordert die Separation der neutralen Rydbergmoleküle von den oberhalb der AIE stets vorhandenen, direkt erzeugten (prompten) Ionen vergleichsweise hohe elektrische Felder mit Feldstärken im Bereich 1 V/cm, und auch lange Separationszeiten in der Größenordnung von  $10 \mu\text{s}$ . Die Konsequenzen daraus sind: *i)* Das Signal ist bei MATI Experimenten relativ gering, da bereits viele Rydbergzustände durch das beim Separationsprozeß benötigte elektrische Feld zerstört werden. *ii)* Die Position der Signalmaxima (Peaks) weicht deutlich (bis zu  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) von der Position der Serienlimits ab (Da dies jedoch alle Peaks gleichermaßen betrifft, können die Relativpositionen der Peaks dennoch zur genauen Ermittlung spektroskopischer Information wie Schwingungsfrequenzen herangezogen werden). *iii)* Die spektrale Auflösung bei MATI ist relativ gering, da das benötigte

starke Ionisationsfeld (Feldstärke bis zu 1000 V/cm) auch tiefliegende Rydbergzustände ionisiert, wodurch die Peaks breiter werden.

Den eben genannten Schwierigkeiten stehen folgende Vorteile gegenüber: *i)* Die Masse des Kations ist bekannt, das Urheber-Molekül des Signals ist somit in der Regel identifiziert. *ii)* Das Kation befindet sich in einem bekannten Zustand und kann als Gegenstand weiterer Untersuchungen dienen.

Daraus ergeben sich eine Reihe von speziellen Anwendungen, die teilweise über die Spektroskopie hinausgehen und noch nicht alle realisiert wurden. Diese sind (auszugsweise):

- Isolierung des kationischen Spektrums einer Molekülsorte aus überlagerten Spektren von Molekülen fremder Masse (Isotopomere, Cluster, Verunreinigungen)
- Bestimmung der Fragmentationsenergie von Cluster-Kationen durch Beobachtung der Dissoziationsschwelle
- Ermittlung von Produkten bimolekularer chemischer Reaktionen von Edukten mit definierter innerer Energie
- Messung von Zeitkonstanten für IVR und Dissoziation bei neutralen, angeregten Clustern
- Erforschung der Kopplung zwischen Rydbergelektron und Molekülumpf

### 3.6.1 Separation der Schwellenionen

Das Problem bei der MATI-Spektroskopie besteht im wesentlichen darin, die bei der Anregung erzeugten prompten Ionen von den Rydbergmolekülen zu trennen. Dies geschieht durch elektrische Felder, wobei stets ein Kompromiß zwischen Signalstärke (Schwellenionenstrom) und Trennschärfe gefunden werden muß.

*a)* In den ersten Experimenten führten Zhu *et al.* [8] folgende Trennmethode ein: Die Moleküle treten nach der Anregung durch ihre Eigenbewegung im Molekülstrahl in eine Zone ein, in der ein elektrisches Feld mit einer Stärke von etwa 1 V/cm herrscht. Die prompten Ionen werden dort abgebremst (oder beschleunigt), die neutralen Rydbergmoleküle bewegen sich unbeeinflusst weiter. Beide Sorten durchlaufen anschließend zu unterschiedlichen Zeiten weitere Zonen mit starken Feldern, in denen die Rydbergmoleküle jetzt auch ionisiert werden. Die prompten Ionen treffen später (oder früher) als die feldionisierten Rydbergmoleküle gleicher Masse am Detektor ein, wodurch die beiden Sorten voneinander unterschieden werden können.

In unserer Arbeitsgruppe wurden drei Separationstechniken entwickelt:

*b)* Bei der ersten dient der Reflektor des RETOF als Filter für Ionen mit (infolge eines Separationsprozesses) unterschiedlichen kinetischen Energien. Dies ist in Ref. [99, 117] ausführlich erläutert.

*c)* Bei der zweiten, in dieser Arbeit angewendeten Methode werden für die Trennung elektrische Felder zeitlich gesteuert an- oder abgeschaltet. Eine genaue Beschreibung des Prozesses findet sich in Kap. 4.3.5 und 4.3.5, und Ref. [100].

*d)* Als eine weitere Trennmethode im weitesten Sinne kann die von Grebner *et al.* gebaute Ionenfalle [137, 138] angesehen werden. Diese diente zur Speicherung von zustandsselektierten Ionen über Zeiträume von 100 ms, was beispielsweise die Untersuchung von langsamen Relaxationsprozessen ermöglicht.

### 3.6.2 MATI-Spektroskopie an Molekülen und Clustern

Seit Einführung der MATI-Spektroskopie liegt eine Vielzahl von Ergebnissen an Molekülen und Clustern vor. Diese sollen im folgenden kurz aufgelistet werden.

#### Monomere

Erstmalig wurde MATI von Zhu and Johnson am Pyrazin demonstriert [8]. Jouvét *et al.* nutzten *p*-difluorbenzol [139]<sup>5</sup> zur Demonstration der MATI-Trennung in einem einfachen TOF-MS. Krause *et al.* untersuchten Benzol [117, 140, 141], Zhang *et al.* studierten die Spektroskopie und Rydberg-Dynamik an Styrol [142]. Grebner *et al.* führten Untersuchungen von Dibenzo-*p*-dioxin, Dibenzo-*p*-dioxin [143], Fluorbenzol [144] und Dibenzofuran (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O)-durch. von Boogaarts *et al.* liegen Ergebnisse am 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan (DABCO) vor [145]. Des weiteren wurde MATI von Gerhards *et al.* auf zwei Dihydroxybenzole [146], von Tzeng *et al.* auf *p*-Fluoranilin [147] und von Huang *et al.* auf 4-Aminobenzonitril [148] angewendet. Lin *et al.* nutzten die Massenselektivität für Untersuchungen an <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl Isotopomeren von *p*-Chloroanilin [149], und *o*-Fluoranilin [150]. Kürzlich wurden von Softley und Mitarbeitern Ergebnisse am Wasser vorgestellt [151]. In der selben Arbeitsgruppe führten Merkt *et al.* MATI-Experimente an anderen kleinen Molekülen wie H<sub>2</sub> [152, 153], HD [154] oder N<sub>2</sub> [155] durch. Sato *et al.* untersuchten NO [156].

<sup>5</sup>Vorangestelltes *p*- steht für *para*-, *o*- für *ortho*-

## Cluster

Krause *et al.* verbesserten und nutzten in unserer Arbeitsgruppe das MATI-Prinzip erstmals zur Untersuchung der Fragmentation der van der Waals (vdW) Cluster Benzol·Ar und Benzol·Kr [117, 140, 141], sowie Benzol·N<sub>2</sub>, Benzol·Ar<sub>2</sub> und *p*-difluorbenzol·Ar [157]. Grebner *et al.* führten, ebenfalls in unserer Gruppe, in Folge Messungen an Dibenzo-*p*-dioxin·Ar, Dibenzo-*p*-dioxin·<sup>84</sup>Kr [143], Fluorbenzol·Ar [144] und Dibenzofuran (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O)·Ar durch. Knee und Mitarbeiter wendeten MATI auf Fluoren·Ar<sub>n</sub> [158], 9-Ethylfluoren·Ar<sub>n</sub> [159] und 9-Phenylfluoren·Ar<sub>n</sub> [160] Cluster an. Brutschy und Mitarbeiter ermittelten Daten an Fluorbenzol·Ar [161] und Chlorbenzol·Ar [162, 163]; außerdem wurde die Doppelresonanz-Charakteristik zum Nachweis des Zerfalls von *p*-Difluorbenzol·Ar Clustern im neutralen Zwischenzustand [164] ausgenutzt (Siehe hierzu auch Abschnitt 3.6.4).

Auch an zwei dimerischen Metallclustern führte MATI zu Ergebnissen: Al·Ar [165] und Ag<sub>2</sub> [166].

Von uns wurden eine Reihe van der Waals- und Wasserstoff-Brücken-gebundene Cluster untersucht (Indol·Argon, Indol·H<sub>2</sub>O, Indol·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> [167], 1-Naphthol·H<sub>2</sub>O, und Phenol·H<sub>2</sub>O [168]); die Ergebnisse hierzu sind Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Erstmals gelang dabei die präzise Bestimmung von Bindungsenergien (BE) Wasserstoff-Brücken-gebundener Systeme. Kürzlich wurde außerdem die BE des Phenol·CO Clusters von Haines *et al.* [169] bestimmt. Eine von Modifikation und Erweiterung der MATI-Methode, die sogenannte IR/PIRI Spektroskopie, wurde von Gerhards *et al.* an Phenol [170] und Indol·H<sub>2</sub>O [171] eingesetzt.

### 3.6.3 Bestimmung von Bindungsenergien mit MATI

Die MATI-Spektroskopie führt zu energiewahlgewählten Ionen und erlaubt damit die präzise Bestimmung von Bindungsenergien.

Die in Abschn. 3.4.1 beschriebene, auf PIE basierende *Breakdown*-Methode weist einige Nachteile auf, die mit MATI überwunden werden können: *i*) Speziell an Clustern lässt sich die Ionisationsenergie mit PIE oft nicht sicher ermitteln, da die Franck-Condon Faktoren für Übergänge in den schwingungslosen Kationengrundzustand zu klein sein können. Durch Auswertung spektroskopischer Information in einem MATI-Spektrum ist die Zuordnung meistens zweifelsfrei möglich. *ii*) Die Unterscheidung zwischen Monomer-Kationen aus direkter Ionisation und solcher, die bei der Dissoziation eines Cluster-Kations entstanden sind, ist bei PIE nicht immer möglich. Bei MATI hingegen werden die direkten Ionen

absepariert. *iii*) Die Dissoziationsschwelle ist bei PIE nicht klar bestimmbar, weil eine definierte Photonenenergie nicht eine definierte innere Energie des Kations impliziert (siehe Abschn. 3.6). Bei MATI weisen die Kationen eine bekannte innere Energie auf.

In Abb. 3.9 ist das Verfahren der BE-Bestimmung mit MATI veranschaulicht.

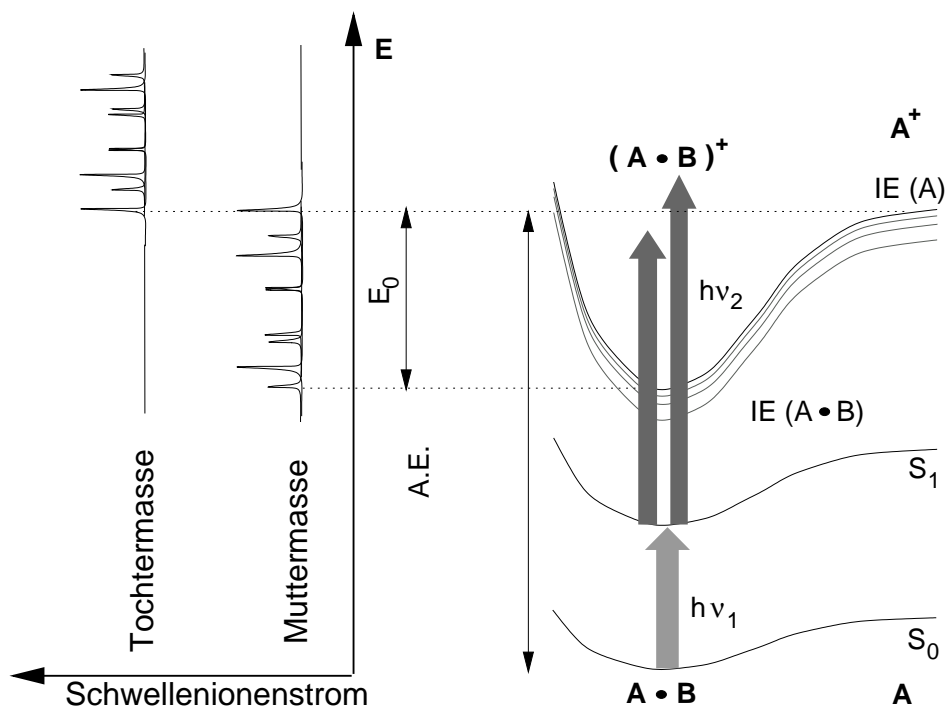


Abb. 3.9: Bestimmung der Bindungsenergie mit MATI. Bei Überschreiten der Dissoziationschwelle wechselt das Signal im Schwellenionenspektrum vom Clustermasse-Kanal zum Fragmentmasse-Kanal. Details siehe Text.

Nach Anregung beobachtet man das Schwellenionen-Signal als Funktion der inneren Energie gleichzeitig bei der Muttermasse und bei der Tochtermasse [117, 141]. Dabei findet man, daß bei jeder Anregungsenergie Schwellenionen immer nur in jeweils dem einen oder dem anderen Massekanal detektiert werden. Aufgrund der Dissoziation nach Anregung wechselt das Signal im Schwellenionenspektrum vom Clustermasse-Kanal zum Fragmentmasse-Kanal, sobald die Summe der Photonenenergien die *appearance*-Energie überschreitet. (Nur in einem kleinen Energiebereich von etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  treten Schwellenionen *simultan* sowohl bei der Mutter- als auch bei der Tochtermasse auf. Dies kommt durch eine feldinduzierte Kopplung zwischen Rydbergelektronen und Schwingungen des Molekülumpfes zustande, wie in Abschn. 3.6.5 weiter ausgeführt wird).

Bemerkenswert ist hierbei, daß ein in hohe Rydbergzustände angeregtes Dimer *unter Erhaltung der Rydbergzustände* in ein Monomer-Kation und ein neutrales Solvent-Molekül dissoziiert [117, 157].

Zur eindeutigen Bestimmung der Dissoziationsschwelle mithilfe der MATI-Technik ist es wichtig, daß ionische, intra- oder intermolekulare Vibrationszustände nahe der Schwelle existieren, damit überhaupt Schwellenionen in diesem Energiebereich generiert werden [172].

### 3.6.4 Zwischenzustands-Dynamik

MATI ist zwar primär eine Technik zur Untersuchung von Kationen, kann jedoch aufgrund der Doppelresonanzcharakteristik auch zur Untersuchung von dynamischen Prozessen im angeregten Zwischenzustand, wie etwa der Dissoziation von vdW-Clustern nach IVR, verwendet werden. Durch Ausnutzen der Doppelresonanzbedingung kann zwischen den aus

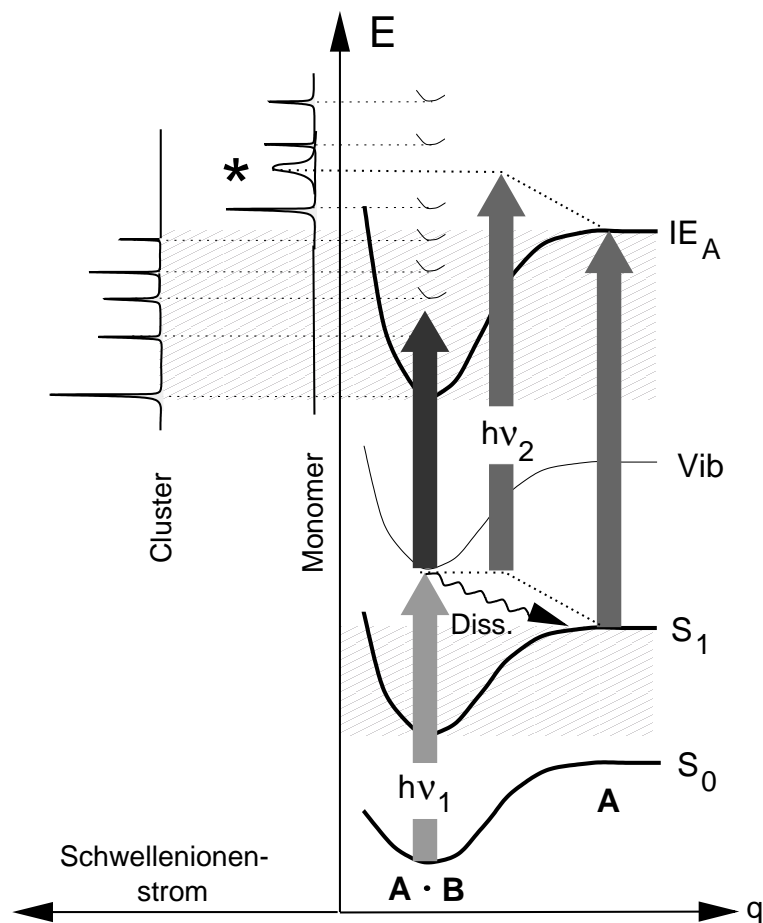


Abb. 3.10: Zerfall im Zwischenzustand: Anregung in dissoziativen Zwischenzustand mit  $h\nu_1$ . Nachweis des Fragments im Fragmentmasse-Kanal des MATI-Spektrums, gekennzeichnet mit einem „\*“



der Dissoziation stammenden und den bereits von Anfang an im Jet vorhandenen Monomeren unterschieden werden. Ergebnisse hierzu wurden erstmalig von Brutschy und Mitarbeitern an den Systemen Fluorbenzol·Ar [161] und *p*-Difluorbenzol·Ar [164] veröffentlicht. Hierbei wird ausgenutzt, daß bei einer Zwei-Photonen-Anregung beide Laser die richtige Frequenz haben müssen, damit Schwellenionen nachgewiesen werden können. Dies ist in Abb. 3.10 demonstriert. Nach Anregung einer „Skelett“-Schwingung des Chromophor-Moleküls im vdW-Cluster ( $h\nu_1$ ) verteilt sich die Energie zunächst unter den inneren Freiheitsgraden des Clusters. Ist der Energieüberschuß bezüglich des schwingungslosen  $S_1$  dabei größer als die Bindungsenergie des Clusters im  $S_1$ , führt dies schließlich zur Dissoziation des Clusters in seine neutralen Bestandteile. Am danach im  $S_1$  vorliegenden Chromophor-Molekül können durch den zweiten Laser ( $h\nu_2$ ) Rydbergzustände knapp unterhalb des AIE des Monomers angeregt werden. Das führt zu einem neuen Peak im Tochtermasse-Kanal (mit \* gekennzeichnet), dessen Intensität von der Zeitverzögerung zwischen erstem und zweiten Laser abhängt. Es ist also möglich zu unterscheiden, ob Monomere aus einer Dissoziation hervorgegangen sind oder direkt angeregt wurden.

### 3.6.5 Feldinduzierte Rydberg - Rumpf Wechselwirkung

Bei der Bestimmung von Bindungsenergien mittels MATI-Spektroskopie ermittelt man die Energie, ab der Schwellenionen aus dem Clustermassen-Kanal verschwinden (Fragmentationsenergie), bzw. ab der Schwellenionen im Fragmentmasse-Kanal auftauchen (*appearance energy*). Hierbei wurde festgestellt, daß die Spektren im Clustermasse-Kanal und dem Fragmentmasse-Kanal in einem kleinen Bereich von etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$  überlappen, sprich die *appearance energy* etwas kleiner als die Fragmentationsenergie ist. Es dissoziieren also bereits Cluster, obwohl die Gesamtenergie dafür nicht ausreicht, während andere stabil bleiben. Bei Messungen am Fluorbenzol·Ar Cluster in unserer Arbeitsgruppe fand man zudem, daß der gemessene Wert der *appearance energy* von der Feldstärke des ionisierenden Feldes abhängt. Wie in Ref. [172] erläutert, ist der Grund hierfür eine Kopplung nicht-dissoziativer an dissoziative Schwingungsmoden, wobei das Elektron eines hochliegenden Rydbergzustands Energie an den Cluster-Rumpf abgibt und dabei in einen tieferen Zustand wechselt. Der hohe Rydbergzustand gehört hierbei einer Serie an, welche zu einem Schwingungszustand *unterhalb* der feldfreien Dissoziationsschwelle konvergiert, der niedrigere Rydbergzustand einer Serie, die zu einem oberhalb der Dissoziationsschwelle liegenden Schwingungszustand konvergiert. Der Sachverhalt ist in Abb. 3.11 illustriert. Hierbei ist übrigens ebenfalls Voraussetzung, daß die Rydbergzustände die Dissoziation überleben, wie in Abschn. 3.4 und Ref. [141] erläutert. Die Feldstärkeabhängigkeit kommt

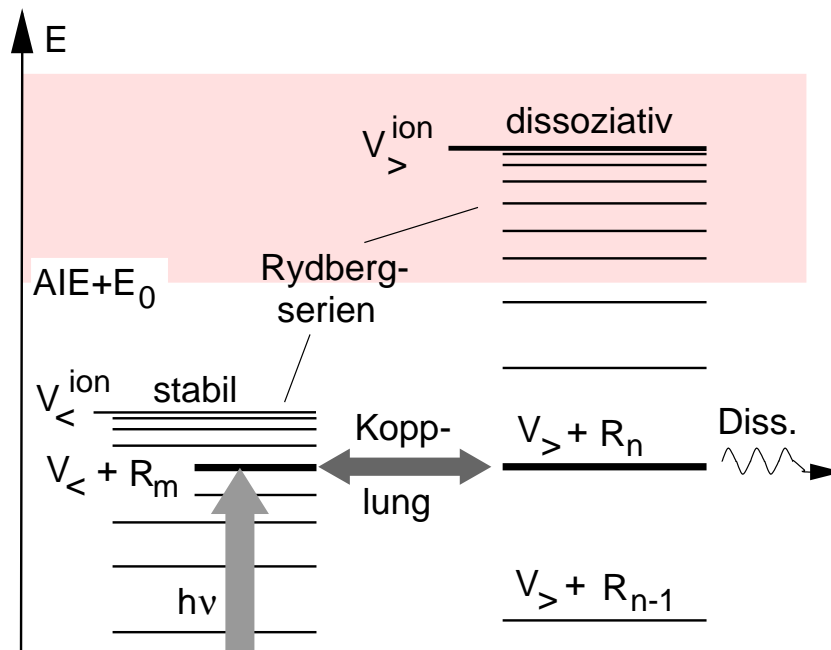


Abb. 3.11: Feldinduzierte Rydberg-Rumpf Kopplung. Vibration unterhalb ( $V_{<}$ ), bzw. oberhalb ( $V_{>}$ ) der Dissoz.energie

dadurch zustande, daß das ionisierende Feld umso tiefere Rydbergzustände des Fragments ionisiert, je stärker es ist. Die Kopplung ist schwach, weswegen nicht bei allen Cluster ausreichende Energie für den Zerfall in eine dissoziative Mode fließen kann, so daß nicht alle Cluster aufgrund der Kopplung dissoziieren.

# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

*Der in diesem Kapitel beschriebene Aufbau ist für diverse Experimente nutzbar und besteht im Kern aus einem linearen Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer, mehreren abstimmbaren gepulsten Lasern und einer Ansteuer- und Auswertelektronik.*

### 4.1 Massenspektrometer

Das lineare Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (ReTOF<sup>1</sup>) wurde von Krause [173] im Rahmen einer Diplomarbeit gebaut und später diversen Modifikationen unterworfen. Es basiert konzeptionell auf Arbeiten von Mamyrin [80, 81] und Della Negra [174] und ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt. Das Grundprinzip der Flugzeitmassenspektrometrie ist in Kapitel 3 erläutert. Das oft auch als „Jet“ bezeichnete Instrument besteht primär aus folgenden Komponenten:

- Vakuumapparatur
- Probeneinlaß-System (Düse)
- Rydbergseparator/Ionenbeschleuniger („Ionenoptik“)
- Ionenreflektor
- Ionendetektor

---

<sup>1</sup>Reflectron time-of-flight mass spectrometer

Sekundäre Bestandteile sind Spannungsversorgungen, Pumpensteuerungseinheiten, Druckmeßgeräte, sowie Anschlüsse für Kühlwasser, Gas und Abluft. Es folgt eine knappe Beschreibung des Geräts; weitere Ausführungen und Details zur Konstruktion finden sich in Ref. [173] und [74].

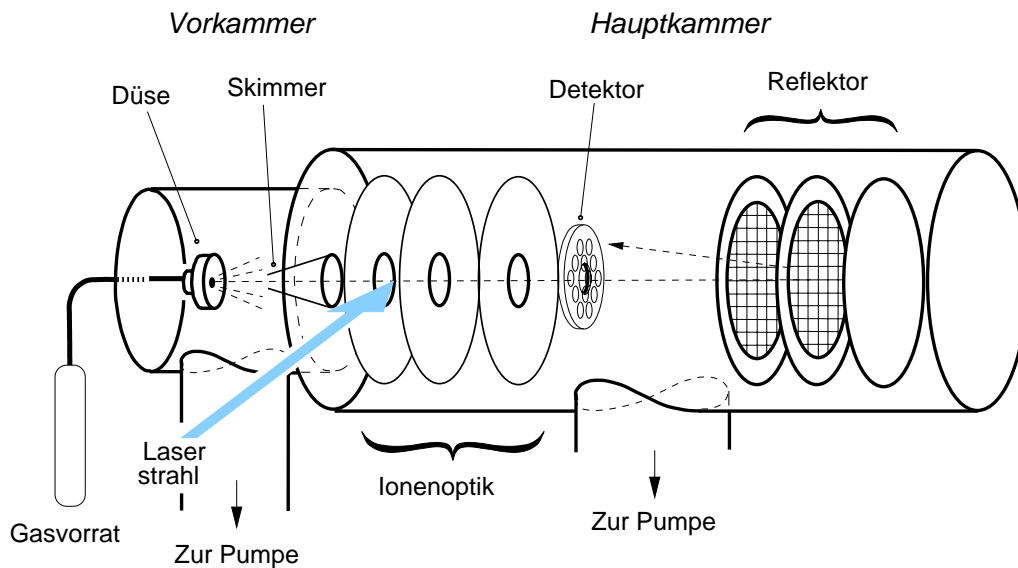


Abb. 4.1: Schematische Ansicht des linearen Reflektoren-Flugzeitmassenspektrometers

#### 4.1.1 Vakuumapparatur

Die in einem fahrbaren Metallgestell gelagerte Vakuumapparatur besteht aus dem Rezipienten (Vakuumkammer), der die Bestandteile des Massenspektrometers beinhaltet, sowie Vakuumpumpen und Druckmeßgeräte.

Der Rezipient hat optische Fenster für den Eintritt der Laserstrahlung, gasdichte mechanische Durchführungen für die Justierung der Ionenoptik, sowie elektrische Durchführungen für Spannungen und Signale. Er wird durch einen Zwischenflansch in Vorkammer und Hauptkammer unterteilt. Das Gasgemisch expandiert aus dem Probeneinlaßsystem (siehe Abschn. 4.1.2) in die Vorkammer. Der Zwischenflansch weist eine zentrale Bohrung auf, in die ein Skimmer (Hohlkegel mit einer Öffnung an der Spitze als Gasblende) eingesetzt ist. Der Skimmer läßt einen dünnen Molekülstrahl entlang der Längsachse des Rezipienten zur Hauptkammer passieren, während der größte Teil des Gases in der Vorkammer zurückgehalten und von dort abgepumpt wird. Das hat folgenden Nutzen: *i*) Die Licht-Materie Wechselwirkung findet in einer räumlich sehr begrenzten Region im Laserfokus

statt. Außerhalb dieser Region befindliche Moleküle würden zum Signal nicht beitragen, sondern lediglich den Hintergrunddruck in der Hauptkammer erhöhen, wo die Ionen größere Strecken stoßfrei driften müssen. *ii)* Die Moleküle im wenig divergenten geskimten Gasstrahl haben eine geringe Geschwindigkeit rechtwinklig zur Flugrichtung (parallel zum Laserlicht), wodurch die Dopplerverbreiterung reduziert wird.

Als Vorkammer dient ein Rohrkreuz, das an der einen Seite mit dem Zwischenflansch und an der gegenüberliegenden Seite mit einem flexiblen Membranfaltenbalg aus Edelstahl verbunden ist. Außerdem befindet sich eine Turbomolekularpumpe mit horizontal gelagertem Rotor (Pfeiffer/Balzers TPU330) am unteren, sowie ein Drucksensor am oberen Kreuzarm. Der Membranfaltenbalg wird seinerseits durch einen Flansch verschlossen, welcher die Düse mit ihren Anschlüssen trägt. Der Faltenbalg erlaubt eine Verkipfung und Verschiebung und damit eine Justage der Düse im Vakuum.

Die Hauptkammer, ein Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 150 cm, enthält die Ionenoptik, den Ionenreflektor und den Detektor. Vom Rohr führen an Ober- und Unterseite weitere Rohrstützen ab. Am zentralen unteren Stutzen ist eine zylindrische Turbomolekularpumpe mit vertikal gelagertem Rotor (Pfeiffer, Balzers TPU520) angeflanscht, während die anderen Öffnungen je nach Bedarf entweder mit Blindflanschen verschlossen oder mit Messgeräten verbunden sind.

Die am Zwischenflansch gehalterte Ionenoptik kann mit Hilfe zweier nach außen durchgeführter Mikrometerschrauben zur Justage etwas aus der Längsachse verkippt werden.

Der Ionenreflektor, der sich im Rohr frei verschieben läßt, war während aller für diese Arbeit durchgeführten Messungen etwa 60 cm von der Ionenoptik entfernt.

Zur Aufrechterhaltung eines Vakuums von typischerweise  $2 \dots 3 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Hauptkammer während der Messung und  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar in der übrigen Zeit werden Vor- und Hauptkammer permanent evakuiert. Hierzu dienen die bereits erwähnten Turbomolekularpumpen, denen noch je eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer, Balzers DUO 016B) mit einem Leerlauf-Enddruck von etwa  $10^{-3}$  mbar vorgeschaltet ist. Beide Turbopumpen können vom Rezipienten mit Schiebern abgeschottet werden.

### 4.1.2 Probeneinlaßsystem

Das Probeneinlaßsystem besteht im wesentlichen aus einer gepulst betriebenen Düse in der Vorkammer, die aus einem außen liegenden Druckgefäß mit Gasgemisch versorgt wird. Das Druckgefäß ist am bestehenden Gerät einfach als Welle Schlauch mit ca. 5 cm Durchmesser

ausgeführt. Es werden in der Regel inerte Edelgase mit einigen bar Überdruck verwendet, denen kleine Mengen (1 ··· 10 mbar) der untersuchten, ebenfalls gasförmigen Probensubstanz beigefügt sind. Ist die Probe nicht gasförmig, so wird sie in einer beheizten Kammer im Düsenkopf verflüchtigt und dort dem Gas beigemischt. Ein Wechsel der Probe ist in diesem Fall mit einem Ausbau der Düse nach Belüftung der Apparatur verbunden. Die bei allen Experimenten benutzte, von Grebner konstruierte Düse [175] muß bei Temperaturen über ca. 100° wassergekühlt werden und arbeitet bei Temperaturen bis zu etwa 150° Celsius. Sie basiert auf einer elektromagnetischen Kraftstoff-Einspritzdüse von Bosch und ist bei Grebner [175] ausführlich beschrieben.

### 4.1.3 Ionenbeschleunigung/Rydbergseparation

Der als „Ionenoptik“ bezeichnete Aufbau (siehe Abb. 4.2, Abschn. 4.3.5) besteht aus drei graphitbeschichteten Metallkreisscheiben mit zentralen Durchtrittsöffnungen für die Gaspartikel. Zwischen den Scheiben können (parallel zum Molekülstrahl) annähernd homogene elektrische Felder aufgebaut werden. Die Abstände zwischen den Scheiben betragen für die erste Zone 3 cm, für die zweite Zone 2 cm. Direkt hinter den auf Nylon-Gewindestangen gehaltenen Scheiben befindet sich der Ionendetektor mit Durchtrittskanal (siehe Abschn. 4.1.5). Die Gewindestangen fußen in einer dreipunktgelagerten Plattform. Zwei der Lagerpunkte sind, wie bereits erwähnt, von außen mit Mikrometerschrauben verstellbar, was eine Verkipfung des Aufbaus ermöglicht.

Je nach Betriebsmodus (REMPI oder MATI, siehe Abschn. 4.3.5) werden die Scheiben zu bestimmten Zeitpunkten relativ zum Eintreffen der Laserpulse auf unterschiedliche Potentiale gebracht. Die seitlich durch optische Fenster in den Rezipienten eingestrahlt Laserpulse kreuzen den Gasstrahl in der Wechselwirkungszone zwischen Scheibe 1 und 2. Moleküle, die sich dort befinden, werden durch Absorption von Photonen angeregt oder ionisiert.

### 4.1.4 Ionenreflektor

Die Funktionsweise des Ionenreflektors, sowie konstruktive Details sind bei Krause [173] beschrieben, deswegen wird an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick gegeben.

Zwischen einem geerdeten, ersten Metallnetz an der Vorderseite und der Rückwand auf einem Potential von +2 kV besteht ein homogenes elektrisches Feld. Ein zweites Metallnetz auf regulierbarem Potential befindet sich knapp hinter dem ersten Netz. Es teilt das Feld

in zwei Zonen mit unterschiedlichem Gradienten auf. Das stärkere „Bremsfeld“ in der ersten, nur wenige cm langen Zone bremst die Ionen in kurzer Zeit stark ab, reflektiert sie aber noch nicht. Erst das schwächere „Reflektorfeld“ in der zweiten, längeren Zone kehrt die Flugrichtung der Ionen um. Zur Optimierung der Massenauflösung wird das Potential am Zwischennetz über einem Spannungsteiler auf Werte zwischen 0 und 2 kV eingestellt. Hiermit reguliert man die Verweildauer und damit die Flugzeitdifferenz von Ionen mit unterschiedlicher kinetischer Energie im Reflektorfeld.

Beim Durchqueren des Reflektors passiert ein Ion insgesamt viermal ein Metallnetz. Hierdurch gelangt bei einem Abschattungsfaktor von  $x$  % pro Netz höchstens ein Bruchteil von  $(1 - x/100)^4$  der Ionen zum Detektor. In einer auf Signalgewinn optimierten Apparatur mit moderater Massenauflösung wäre daher möglicherweise der Einsatz eines linearen Wiley-McLaren Aufbaus (siehe Abschn. 3.1.1) vorteilhaft.

#### 4.1.5 Ionendetektor

Der Ionendetektor enthält zwei Multi-Channelplates (MCP, Galileo oder Hamamatsu), die in geringem Abstand parallel zueinander angeordnet sind. Die Ionensignale werden in den MCP über Sekundärelektronen-Vervielfachung in mikroskopisch feinen ( $10 \mu\text{m}$ ) Kanälen in einem beschichteten Glassubstrat verstärkt. Die MCP haben einen Durchmesser von 5 cm und eine Stärke von 0,5 mm. Zwischen Ober- und Unterseite der porösen Scheiben wird eine Potentialdifferenz von 1 ... 2 kV aufgebaut. Der bei Eintreffen der Ionen erzeugte Sekundärelektronen-Puls trifft auf eine Metallscheibe hinter der zweiten MCP, wo ein Spannungspuls proportional zur Anzahl der Ionen abgegriffen wird.

Die Besonderheit dieses Ionendetektors besteht darin, daß ein zentraler Kanal vorhanden ist, den die Ionen nach ihrer Erzeugung zunächst in Richtung Reflektor durchlaufen. Es werden hierfür MCP mit einer zentralen Bohrung (8 mm Durchmesser) benötigt. Dies sind kostenintensive Spezialanfertigungen (Physik Instrumente) mit langer Lieferzeit, weil die Öffnungen bereits bei der Herstellung der MCP vorgesehen werden. Im Verlauf dieser Arbeit wurde daher erstmals versucht, durch ein Laserschneidverfahren (A.L.L. Lasertechnik GmbH) Öffnungen in gewöhnliche Channelplates selbst einzubohren. Die so modifizierten Channelplates funktionieren einwandfrei, wobei allerdings ein anfangs hoher Störpegel (Ausgasung der Schnittflächen) erst nach mehreren Wochen auf ein akzeptabel geringes Niveau zurückging. Es empfiehlt sich daher, lasergebohrte Channelplates künftig vor ihrem Einsatz in einer separaten Vakuumkammer unter Spannung zu setzen und länger auszuheizen.

## 4.2 Lichtquellen

Als Lichtquellen stehen folgende Lasersysteme zur Verfügung:

- Excimerlaser (Pumplaser für Farbstofflaser)
- Zwei abstimmbare Farbstofflaser mit optionaler Frequenzverdopplung
- Neodym-YAG Laser mit Frequenzverdopplung und -verdreifachung
- Optisch-Parametrischer Oszillator/Verstärker

### 4.2.1 Excimerlaser

Der Excimerlaser „EMG 1003 i“ (Lambda Physik) wird in unserem Labor mit dem Lasermedium XeCl betrieben. Der Laser liefert dann bei üblichen 10 Hz Wiederholfrequenz breitbandige Lichtpulse mit einer Wellenlänge von 308 nm, einer Energie von 200 mJ und einer Dauer von etwa 17 ns (FWHM<sup>2</sup>). Das mit einem Strahlteiler aufgespaltene Lichtbündel des Lasers dient zum synchronen Pumpen der beiden Farbstofflaser (siehe folgende Abschnitte). In Excimerlasern geschieht die Anregung des Lasermediums durch eine großvolumige, mit einem Thyatron gezündete elektrische Entladung. Zwischen Anforderung und tatsächlicher Emission eines Laserpulses vergeht daher eine variable, im Laufe von Minuten sich leicht ändernde („Drift“) Zeitspanne von etwa 1,5  $\mu$ s bei Puls- zu Puls-Abweichungen von einigen ns („Jitter“). Aufgrund von Drift und Jitter kann man einen zweiten Laser nur mit aktiver Nachregelung und einer bleibenden Unsicherheit von einigen ns synchronisieren. Aus demselben Grund wird ein Referenzzeitpunkt für die Experimentsteuerung über eine Photodiode im Strahlweg des Excimerlasers ermittelt (Siehe hierzu auch Abschn. 4.3.5).

### 4.2.2 Farbstofflaser

Der gewöhnlich als Anregungslaser („Laser 1“) benutzte „LPD 3000“ (Lambda Physik) nutzt organische Farbstoffe mit breiten Fluoreszenzbanden als aktives Medium. Diese in einem Lösungsmittel (meist Methanol, seltener Propylencarbonat, Dioxan oder Dimethylsulfid) gelösten Farbstoffe werden im Betrieb in einem geschlossenen Kreislauf permanent

---

<sup>2</sup>FWHM: Full Width at Half Maximum



durch eine Quarzglasküvette gepumpt. Das Licht aus dem Excimerlaser wird mit einer Zylinderlinse in die Küvette fokussiert (transversales Pumpen), wo entlang der 20 mm langen Fokuslinie Lasertätigkeit auftritt. Eine Verstärkung des Laserlichts geschieht in einem Resonator, in dem ein verkipptes Reflexionsgitter zugleich als rückkoppelndes und wellenlängenselektives Element dient. Aus dem Resonator ausgekoppeltes Laserlicht durchläuft die Küvette an anderer Stelle entlang der Fokuslinie einer zweiten Linse, wo der Laserpuls verstärkt wird.

Der zweite, in der Regel als Ionisationslaser („Laser 2“) genutzte Farbstofflaser „FL 3002“ ist analog aufgebaut. Im Unterschied zum „LPD 3000“ besitzt er jedoch eine weitere Verstärkerstufe in einem zweiten Farbstoffkreislauf, wodurch höhere Laserintensitäten als beim „LPD 3000“ erreicht werden.

In Tabelle 4.1 finden sich die Bezeichnungen der von der Firma Radiant Dyes bezogenen Farbstoffe, sowie Wellenlängenbereiche und Lösungsmittel. Für häufig benötigte Wellenlängenbereiche standen bei den Lasern jeweils eigene Farbstoffkreisläufe bereit, so daß ein Umstieg auf einen anderen Farbstoff nicht notwendigerweise mit dem kompletten Austausch einer Farbstofflösung verbunden war.

Farbstoff	Wellenlängenbereich [nm]	Lösungsmittel
RDC 360 „neu“	338 ... 365	ME
TMI	350 ... 395	DX
PBBO	386 ... 430	PC
Coumarin 2	430 ... 480	ME
Coumarin 102	460 ... 510	ME
Coumarin 307	479 ... 555	ME
Coumarin 153	520 ... 600	ME
Rhodamin B	588 ... 644	ME
DCM	610 ... 690	PC / DMSO

Tabelle 4.1: Wellenlängenbereiche von Farbstoffen. Lösungsmittel: ME=Methanol, DX=Dioxan, PC=Propylencarbonat, DMSO=Dimethylsulfoxid

### 4.2.3 Frequenzverdopplung

Die Frequenz des im Farbstofflaser erzeugten Laserlichts wird in der Regel mit speziellen, optisch „nichtlinearen“ Kristallen verdoppelt, um eine für eine Anregung oder Ionisation der Moleküle ausreichende Photonenenergie zu erhalten. In diesen nichtlinearen Materialien haben die Terme höherer Ordnung in der Reihenentwicklung der Polarisierbarkeit  $\vec{P}$  als Funktion des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  (linear:  $\vec{P} = \epsilon\chi\vec{E}$ ) besonders große Werte. Wie durch eine einfache Rechnung gezeigt werden kann, entsteht dann bei größeren Feldstärken unter anderem Licht mit exakt der doppelten Frequenz. Eine maximale Konversionseffizienz von einigen Prozent wird durch sogenanntes „Phasematching“ erzielt, bei dem unter Ausnutzung von Doppelbrechung die Phasengeschwindigkeit der Fundamentalen an die der frequenzverdoppelten Lichtwelle angepaßt wird. Dazu muß der Laserstrahl das Kristallgefüge in einer bestimmten, von der Wellenlänge abhängigen Richtung durchlaufen. Bei Änderungen der Wellenlänge muß der Kristall also mechanisch nachgedreht werden.

Auf dem Markt befinden sich diverse Kristallsorten mit jeweils verschiedenen Schnittwinkeln. Ein Kristall ist dann jeweils zur Verdopplung eines bestimmten Wellenlängenbereiches geeignet: „BBO 1“<sup>3</sup>: 440. . .630 nm, „BBO 2“<sup>4</sup>: 410. . .442 nm, „KDP“<sup>5</sup>: 540. . .690 nm.

Der Phasematching-Winkel  $\alpha(\nu)$ , also der Stellwinkel für den Kristall, ist nicht nur eine Funktion der Wellenlänge  $\nu$ , sondern auch der Temperatur, weswegen  $\alpha(\nu)$  vor jedem Experiment neu ermittelt werden muß (Kristall-Kalibrierung).

Die frequenzverdoppelten Laserpulse haben typischerweise eine Energie von 10  $\mu\text{J}$  beim LPD 3000 bzw. 100  $\mu\text{J}$  beim FL 3002.

### 4.2.4 Neodym-YAG Laser

Als weitere Quelle intensiver Laserstrahlung steht ein blitzlampengepumpter, gütegeschalteter Festkörperlaser „PowerLight 8000“ der Firma Continuum zur Verfügung. Die in einem Oszillator/Verstärker - Aufbau mit Neodym-dotierten YAG Kristallstäben erzeugten Laserpulse haben sowohl radial zum Bündelquerschnitt als auch zeitlich ein nahezu gaußförmiges

<sup>3</sup> $\beta$ -Bariumborat, Typ 1-Phasematching,  $\Theta = 52^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$

<sup>4</sup> $\beta$ -Bariumborat, Typ 1-Phasematching,  $\Theta = 78^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$

<sup>5</sup>Kaliumdihydrogenphosphat, Typ 1-Phasematching,  $\Theta = 76^\circ$ ,  $\varphi = 45^\circ$

Intensitätsprofil. Die Pulse mit einer Wellenlänge von 1064 nm (Infrarot) haben bei der typischen Pulswiederholfrequenz von 10 Hz eine Dauer von 7 ns (FWHM) und eine Energie von etwa 1 J. Aufgrund der hohen Pulsenergie besteht Verletzungsgefahr. Deswegen sind Sicherheitsmaßnahmen (Schutzbrille, Strahlführungen, keine weiteren Personen im Labor) ernst zu nehmen und streng zu befolgen.

Zur Frequenzverdopplung und -verdreifachung sind nichtlineare Kristalle in den Laserkopf integriert. Bei optimaler Phasenanpassung liefern diese bei 532 nm Pulsenergien von 80 mJ, bei 355 nm sogar bis zu 400 mJ.

Das Licht des YAG wird entweder direkt in die Vakuumapparatur eingekoppelt oder als Pumplicht für ein OPO/OPG System (siehe folgenden Abschnitt) genutzt. Ist letzteres der Fall, kommt zusätzlich ein „Seed“-Laser zum Einsatz („(to) seed“: säen, Keim). Dies ist ein frequenzscharfer (einmodiger), diodengepumpter Nd-YAG Dauerstrichlaser in monolithischer Bauweise. Dessen Licht wird in den Oszillator des PowerLight 8000 eingekoppelt und erzwingt ein einmodiges und kontrolliertes Anschwingen der Laseroszillation. Die erzeugten Pulse sind dann besonders schmalbandig, sowie zeitlich und räumlich homogen.

### 4.2.5 Parametrische Lichtquelle

Hier wird das relativ neuartige, bisher für die Erzeugung schmalbandiger ns-Laserpulse technisch-kommerziell noch nicht genügend ausgereifte Verfahren der optisch-parametrischen Lichterzeugung angewendet. Dabei wird, ähnlich wie bei der Frequenzverdopplung (siehe Abschn. 4.2.3), Licht durch nichtlineare optische Prozesse generiert, allerdings nicht bei der doppelten, sondern bei einer Teilfrequenz des eingestrahlteten Pumplichtes. Ein Pumplichtphoton, das ein nichtlineares Medium durchquert, kann in zwei Photonen mit geringerer Energie aufgespalten werden. Diese „parametrische Fluoreszenz“ wird in einem Resonatoraufbau frequenzselektiv rückgekoppelt, wodurch schließlich Oszillation unter Erzeugung zweier Lichtwellen, genannt „Signal“ und „Idler“, einsetzt.

Diese vielversprechende Technologie konnte sich allerdings aufgrund folgender Schwierigkeiten mit unserem System („Mirage 500“, Continuum) in unserem Labor noch nicht etablieren: *i)* Die Oszillatorschwellen sind hoch und nahe an der Zerstörschwelle der optischen Komponenten. *ii)* Die Anforderungen an die Qualität des Pumplichts sind hoch. Es wird schmalbandiges Licht mit homogenem räumlichen und zeitlichen Intensitätsverlauf, zeitlich stabiler Bündel-Lage und geringen Puls- zu Puls-Schwankungen benötigt. *iii)* Die Präzision des mechanischen Aufbaus genügt nicht den Anforderungen.

Bei unserem System „Mirage 500“ dient die zweite Harmonische des YAG-Lasers (532 nm)

zum Pumpen eines optisch-parametrischen Oszillators (OPO) in „Grazing Incidence“ (Littman) Bauweise. Die dort in einem KTP-Kristall generierte „Signal“- (nah-infrarot) oder „Idler“-Strahlung (mittleres Infrarot) wird in eine Verstärkerstufe mit zwei BBO-Kristallen eingekoppelt, wo Differenzfrequenz-Mischung mit der dritten Harmonischen des YAG (355 nm) stattfindet. Unter Berücksichtigung aller Frequenz- und Kristallkombinationen lassen sich theoretisch einige 100 nm lange Wellenlängenabschnitte abdecken, die zusammengenommen zu einem Wellenlängenbereich von 420 nm bis 2500 nm überlappen.

Details zur parametrischen Lichtquelle finden sich in der Diplomarbeit von W. Auchter [176], die eine Projektstudie für eine an den „Mirage 500“ angegliederte, parametrische Infrarot-Lichtquelle beinhaltet.

## 4.3 Experimentsteuerung

### 4.3.1 Komponenten der Steuerung und Auswertung

Wesentliche Komponenten der Steuer- und Auswerteelektronik sind:

- Taktgeber („Master-Trigger“)
- Pulsverzögerungs-Einheiten („Delay-Generatoren“)
- Zeitfenster-Integrator („Gated Boxcar Integrator“)
- Digitales Speicher-Oszilloskop / Transientenrekorder
- Analog-Digital (AD) Konverter
- Digitalrechner für Steuerung und Meßwertaufnahme

**Taktgeber:** Der *Taktgeber* bzw. Master-Trigger sendet in regelmäßigen Zeitabständen, typischerweise mit 10 Hz, bei einigen Experimenten auch mit 25 Hz, TTL<sup>6</sup>-Pulse aus. Mit der Aussendung eines Pulses zur Zeit  $t_0$  beginnt ein *Meßzyklus*.

**Pulsverzögerungseinheiten (Delay-Generatoren):** Dies sind Schaltungen, die eingehende TTL-Pulse erst nach einer einstellbaren Verzögerungszeit wieder ausgeben. Zur Ver-

---

<sup>6</sup>TTL: Transistor-Transistor-Logik, logische „Ja/Nein“ Schaltpulse

wendung kommen ein „DG535“ (Stanford Research Systems), wie auch mehrere in der Elektronikwerkstatt angefertigte Schaltungen.

**Digitales Speicheroszilloskop / Transientenrekorder:** Diese dienen zur (digitalen) Aufzeichnung von Spannungsverläufen (Transienten) ab einem Startzeitpunkt. Beim Speicheroszilloskop wird der Signalverlauf auf einem Bildschirm dargestellt. Die Signalverläufe können ausgelesen werden, um sie in einem Rechner weiter zu verarbeiten. Es stehen ein digitales Speicheroszilloskop „9350A“ (LeCroy) und ein Transientenrekorder „TR8828C“ (LeCroy) zur Verfügung.

**Gated Boxcar-Integrator:** Dieses Gerät verstärkt und integriert einen Spannungsverlauf in einem Analogschaltkreis zwischen einer Startzeit  $t_0+t_a$  und einer Endzeit  $t_0+t_e$ .  $t_a$  und  $t_e$  sind bezüglich  $t_0$  frei wählbar. Das Resultat liegt bis zu Beginn eines neuen Meßzyklus als Gleichspannung vor. Das Integrationszeitfenster wird zu Kontrollzwecken in Form eines Rechteckpulses („Boxcar“) ausgegeben. Das Labor ist mit zwei „Gated Boxcar Integrator“ (Stanford Research Systems) ausgestattet.

**Analog-Digital (AD) und Digital-Analog (DA) Konverter:** Dabei handelt es sich um Schaltungen, die analoge Spannungen in computerlesbare Zahlenwerte (AD-Wandler) oder umgekehrt (DA-Wandler) konvertiert. AD- und DA-Wandler sind nebst einer Reihe von TTL-Kanälen auf einer Steckplatine für den PC untergebracht und stellen die Schnittstelle zwischen Rechner und Experiment dar.

**Rechner für Steuerung und Meßwertaufnahme:** Ein geeigneter Rechner muß über ausreichende Rechen- und Speicherkapazität verfügen, damit kein Betriebszustand auftreten kann, der den Rechner für eine zu lange Zeit blockiert (Totzeit). Ansonsten würden zu oft Meßwerte verloren gehen. Das bewährte, ältere „FORCE Target 32“ Rechnersystem mit dem Echtzeitbetriebssystem PDOS wurde gegen Ende dieser Arbeit um einen IBM-kompatiblen PC (Windows 95/98) mit der Steuer- und Auswertesoftware „LabView“ ergänzt.

Beide Rechnersysteme enthalten Steckkarten mit AD-/DA-Konvertern und Ein-/Ausgängen für TTL-Schaltpulse. In den Windows-PC ist zusätzlich eine GPIB<sup>7</sup>-Steckkarte für

---

<sup>7</sup>GPIB: General Purpose Interface Bus, Schnittstellenstandard

die Kommunikation mit externen Geräten integriert. Die Kommunikation mit dem Experiment geschieht beim FORCE/PDOS System über direktes Auslesen oder Beschreiben von Hardwareregistern der Steckkarten in der Programmiersprache „C“. Der Windows-PC wird komfortabler mit graphischen Ablaufdiagrammen in „Labview“ (National Instruments) programmiert, welches auf standardisierte Kartentreiber zurückgreift.

### 4.3.2 Ansteuerung der Farbstofflaser

Die Farbstofflaser „FL3002“ und „LPD3000“ (siehe Abschn. 4.2.2) können auf zweierlei Arten extern angesteuert werden. Bei der ersten Methode ist eine Eingabe von Start- und Endwellenlänge, sowie Schrittweite und Anzahl der Pulse pro Wellenlängenschritt am Eingabefeld des Lasers notwendig. Durch das Anlegen von TTL-Pulsen an einen entsprechenden Eingang des Lasers wird ein laser-interner Zähler inkrementiert und gegebenenfalls die Wellenlänge um die Schrittweite erhöht. Diese Methode wird bei der Ansteuerung über den „FORCE“-Rechner angewendet und macht eine zweifache Eingabe der Werte, sowohl in den Rechner als auch in den Laser, erforderlich. Die zweite Methode erlaubt das direkte Verstellen der Schrittmotoren der Laser über die GPIB-Schnittstelle. Diese läßt sich bequem aus „LabView“ ansteuern, was die Programmierung komplexer Meßabläufe wie etwa Mehrfachscans oder gleichzeitiges Verstellen beider Laser während einer Messung erlaubt.

### 4.3.3 Verarbeitung von Meßwerten

Einige ms nach Beginn eines Meßzyklus liegen die Meßwerte in Form von Gleichspannungen vor. Ein Verzögerungsglied stellt sicher, daß der Rechner nicht vorher die Anweisung erhält, die Meßwerte zu digitalisieren und in die entsprechenden Kanäle einzulesen. Für die Verarbeitung der Daten und die Ansteuerung der Laser ist dann die Zeitspanne bis zu Beginn eines neuen Meßzyklus (bei 25 Hz:  $\approx 30$  ms, bei 10 Hz:  $\approx 90$  ms) verfügbar.

### 4.3.4 Aufzeichnung von Massenspektren

Für das Aufzeichnen von Massenspektren wurde in dieser Arbeit der Transientenrekorder „TR8828C“ (LeCroy) eingesetzt, der über einen eigenen MSDOS-basierten 80386 PC angesteuert und ausgelesen wird. Die Laser wurden manuell auf die gewünschte Wellenlänge programmiert, und jeweils ca. 1000 bis 5000 Pulse wurden zu einem Massenspektrum aufsummiert. Eine leistungsfähigere Methode wurde gegen Ende der Arbeit entwickelt (Siehe Abschn. 4.5.1).

### 4.3.5 Zeitablaufsteuerung

Man unterscheidet zwischen *i*) dem Zeitpunkt  $t_0$  des Beginns eines Meßzyklus (der Mastertrigger gibt einen Startpuls aus) und *ii*) dem Zeitpunkt  $t_0'$  des Zündens des Excimerlasers, welcher aufgrund von Drift und Jitter (siehe Abschn. 4.2.1) nicht exakt vorhersagbar ist.  $t_0'$  wird in jedem Zyklus mit einer Photodiode bestimmt.

Zum Zeitpunkt  $t_0$  werden alle Integratoren gelöscht und ein Gaspuls aus der Düse freigesetzt. Nach der Zeitspanne  $\Delta t_D$  (Siehe Abb. 4.3), die von der Flugzeit der Gasmoleküle bis zur Wechselwirkungszone abhängt ( $500 \dots 900 \mu\text{s}$ ), wird ein Laserpuls vom Excimerlaser angefordert. Der Zeitpunkt des tatsächlichen Auftretens des Laserpulses  $t_0'$  dient als neuer Referenzzeitpunkt für die weitere Experimentsteuerung.

### REMPI

Bei der REMPI-Methode (siehe Kap. 3, Abschn. 3.3) wird ein Zwischenzustandsspektrum über die Menge der entstehenden Photoionen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lasers („Laser 1“) bestimmt. Dafür würde es im Prinzip genügen, Scheibe 1 der Ionenoptik (Siehe Abb. 4.2) statisch auf ein positives Potential von typischerweise  $U_1 = +1000 \text{ V}$  zu legen, während Scheibe 2 geerdet ist.

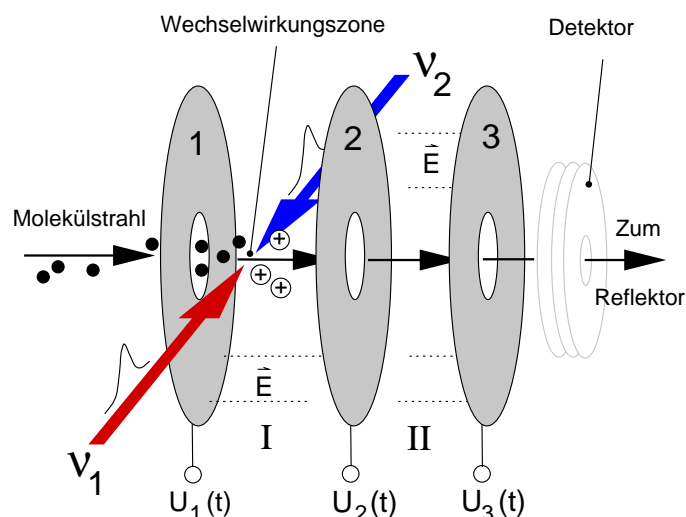


Abb. 4.2: Schematischer Aufbau der Ionenoptik

Alle in der Wechselwirkungszone entstehenden Ionen würden dann im Moment ihrer Entstehung durch die Öffnungen hindurch zum Ionenreflektor beschleunigt. In der Praxis er-

folgt die Anregung jedoch feldfrei, was insbesondere für die Ermittlung von Ionisations-schwellen wichtig ist (Siehe Abschn. 3.5.2).

Der zeitliche Ablauf eines Zyklus in einem REMPI-Experiment ist in Abb. 4.3 gezeigt. Während des Ionisationsvorganges befinden sich Scheibe 1 und Scheibe 2 auf Erdpotential. Erst nach Auftreten der Laserpulse zur Zeit  $t_0'$  wird Scheibe 1 über einen getriggerten schnellen Hochspannungs-Schalter („Pulser“) auf ein positives Potential (typ. 1000 V) gebracht. Die durch die Laserpulse erzeugte Ionenwolke wird dann beschleunigt; zugleich definiert der Triggerpuls auch den Startzeitpunkt für die Aufzeichnung des Flugzeit-Massenspektrums. Mit einem „Boxcar“-Integrator wird aus dem Massenspektrum ein Abschnitt herausgegriffen und integriert. Das ermittelte Integral steht in Form einer Gleichspannung bis zu Beginn des nächsten Meßzyklus zur Verfügung.

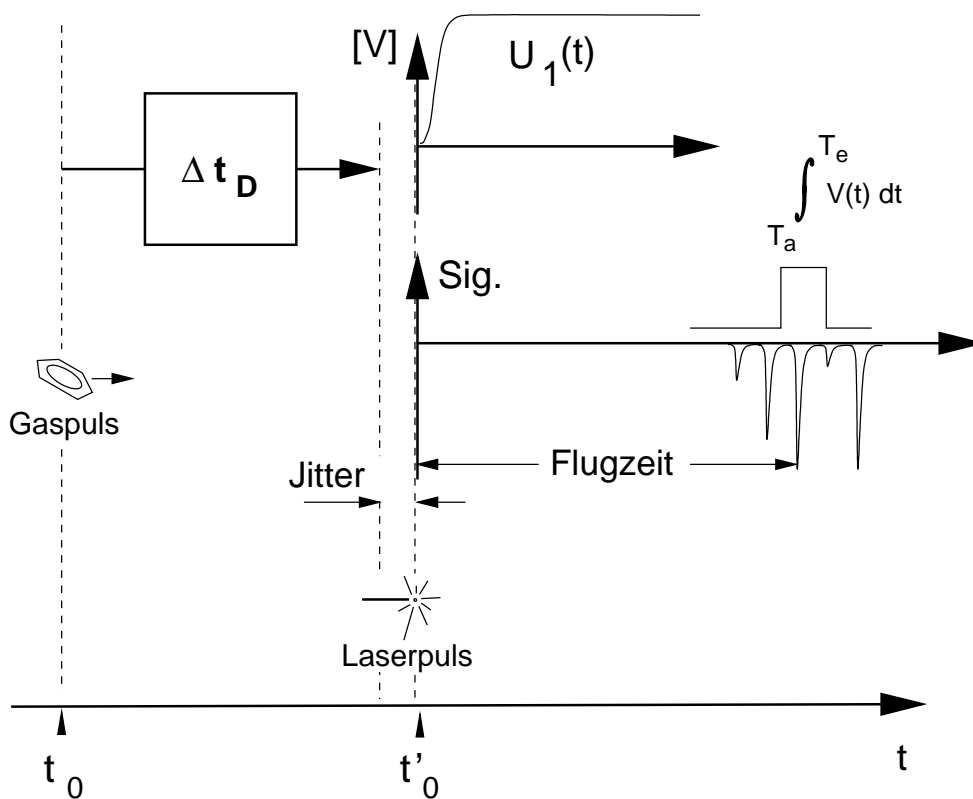


Abb. 4.3: Meßzyklus in einem REMPI-Experiment.  $t_0$ : Beginn des Meßzyklus, Düse wird geöffnet.  $t_0 + \Delta t_D$ : Laserpuls wird angefordert.  $t_0'$ : Laser zündet, Ionen werden ausgepulst und Massenspektrum wird aufgezeichnet

Anmerkung: Bei REMPI besteht die Option, für eine Steigerung der Massenauflösung die zweite, ungenutzte Zone der Ionenoptik für eine zweistufige Beschleunigung zu nutzen (Siehe auch Abschn. 3.1).



## MATI

Bei MATI wird ein Spektrum der Vibrationszustände im kationischen Grundzustand ermittelt, indem man die Menge der in hohe Rydbergzustände angeregten Moleküle als Funktion der Wellenlänge des ionisierenden Lasers („Laser 2“) aufzeichnet (Siehe Abschn. 3.6). Vor dem Nachweis der Rydberg-Moleküle müssen diese, von den in großer Zahl vorhandenen prompten Ionen, absepariert werden. Dies geschieht in einem zweizonigen Aufbau, wie in Abb. 4.4 dargestellt.

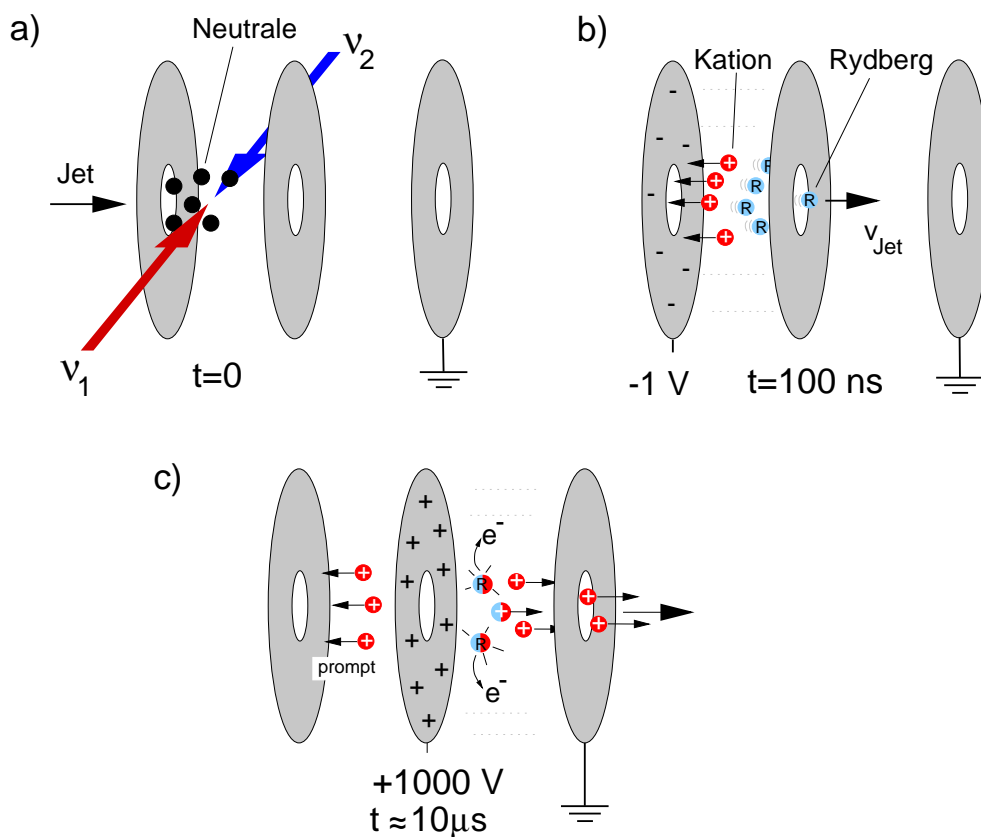


Abb. 4.4: Vorgänge in der Ionenoptik bei einem MATI Experiment (Abbildung nicht maßstabgetreu). Beschreibung siehe Text.

Nach der feldfreien Anregung (Abb. 4.4 a) bleibt Scheibe 2 auf Erdpotential, während Scheibe 1 auf eine geringe negative Spannung ( $U_1 \approx -2$  V) gebracht wird. Durch das resultierende elektrische Feld werden nur Ionen verzögert (Abb. 4.4 b); neutrale Rydbergmoleküle bleiben jedoch unbeeinflusst und bewegen sich mit der Geschwindigkeit des Molekülstrahls weiter. Sie treten, je nach Trägergas-Sorte, 15 bis 40  $\mu\text{s}$  später in Zone II ein, während die prompten Ionen zurückbleiben. Scheibe 2 wird dann über einen Pulser auf ein positives Potential von  $U_2 = +1000$  V gebracht (Abb. 4.4 c). Dadurch werden die

Rydbergmoleküle in Zone II feld-ionisiert und danach beschleunigt, während die zurückgefallenen prompten Ionen zerstreut werden. Der Schaltimpuls für die Hochspannung legt den Startzeitpunkt für die Aufnahme des Massenspektrums fest. Da die nachzuweisenden Schwellenionen hier einen etwas geringeren Gesamtweg als bei REMPI zurücklegen müssen, treffen sie etwa  $1,3 \mu\text{s}$  früher beim Detektor ein.

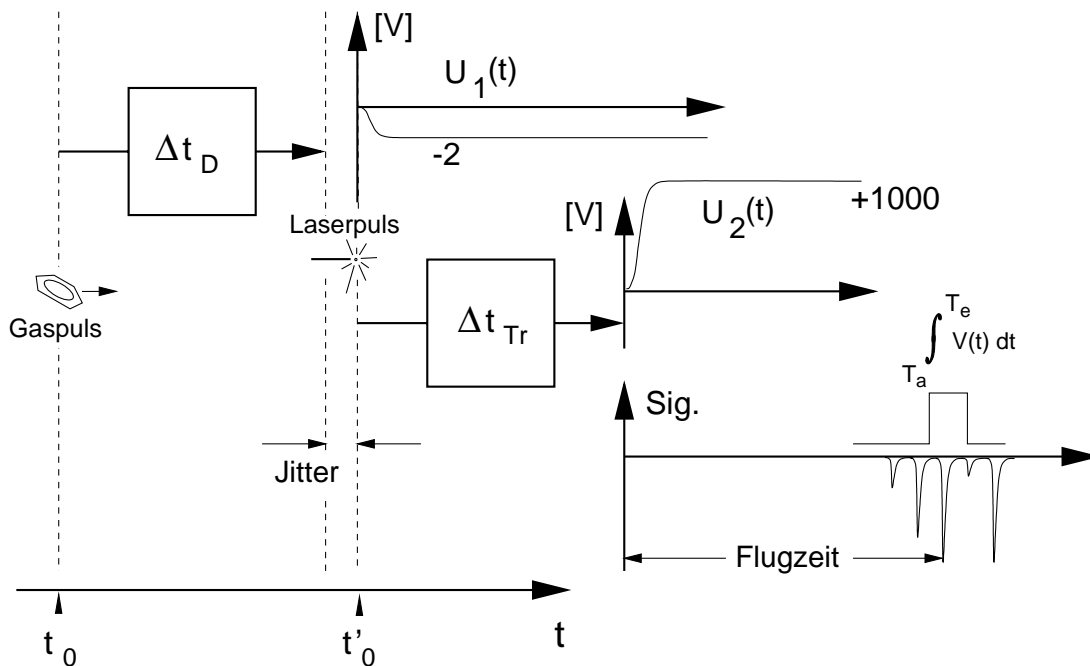


Abb. 4.5: Meßzyklus in einem MATI-Experiment.  $t_0'$ : Laser zündet und Trennfeld ( $U_1$ ) wird eingeschaltet.  $t_0' + \Delta t_{Tr}$ : Rydbergmoleküle werden aus Zone II ausgepult, Massenspektrum wird aufgezeichnet

## 4.4 Gesamtaufbau

In Abb. 4.6 ist die Kombination und Verschaltung der in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Komponenten zum Gesamtaufbau für die Durchführung von REMPI- und MATI-Experimenten mit zwei Lasern veranschaulicht. Die Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich in Abschn. 4.2.2 (Laser) und Abschn. 4.3.1 (Elektronik). Die Symbole sind in der Legende von Abb. 4.6 erläutert. Die Experimente werden in Abschn. 4.3.5 erklärt. Der chronologische Ablauf innerhalb eines Meßzyklus ergibt sich, wenn man vom *Master Trigger* ausgehend den Pfeilen folgt.

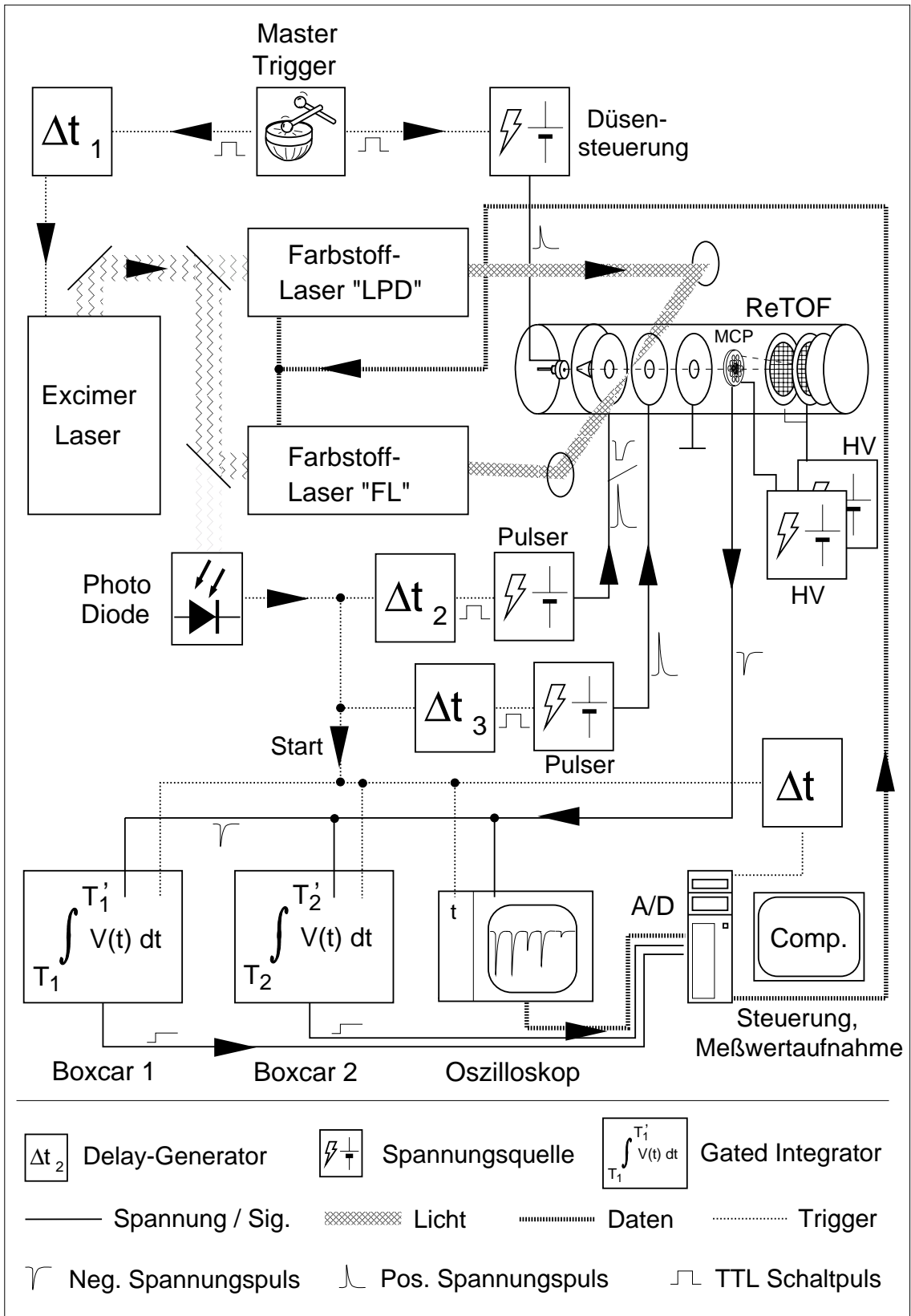


Abb. 4.6: Gesamtaufbau für REMPI- und MATI-Experimente mit zwei Lasern. Erklärung der Symbole in der Legende, Beschreibung der Elektronik in Abschn. 4.3.1, der Experimente in Abschn. 4.3.5.

## 4.5 Spezielle Experimente

Neben den bisher beschriebenen Zwei-Laser-Experimenten wurden einige spezielle, im folgenden knapp beschriebene Techniken erprobt und angewendet.

### 4.5.1 „Screening“: Ionenstrom als Funktion von Masse und Frequenz

Das digitale Speicheroszilloskop „9350A“ (LeCroy) bietet die Möglichkeit, im Laufe mehrerer Meßzyklen erhaltene Massenspektren in einem internen Speicher zu mitteln. Nach dem Erreichen einer bestimmten Anzahl von Laserpulsen wird das gemittelte Spektrum vom Steuerrechner ausgelesen. Anschließend führen ein oder beide Laser einen Wellenlängenschritt aus, und eine neue Mittelungssequenz beginnt.

Nach Beendigung der Messung, die nicht länger als die Aufzeichnung eines einzelnen REMPI-Spektrums dauert, liegen viele gemittelte Massenspektren vor, jeweils eines pro Wellenlängenschritt. Dies stellt eine umfangreiche Datenbasis dar, aus der sich *i)* Anregungsspektren bei beliebigen Massen gewinnen und *ii)* durch geeignete Visualisierung des gesamten Datensatzes beispielsweise Fragmente oder Metastabile finden lassen, die sonst übersehen werden. Das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 4.7 dargestellt, wo ein „Screening“ am Benzol-Molekül durchgeführt wurde.

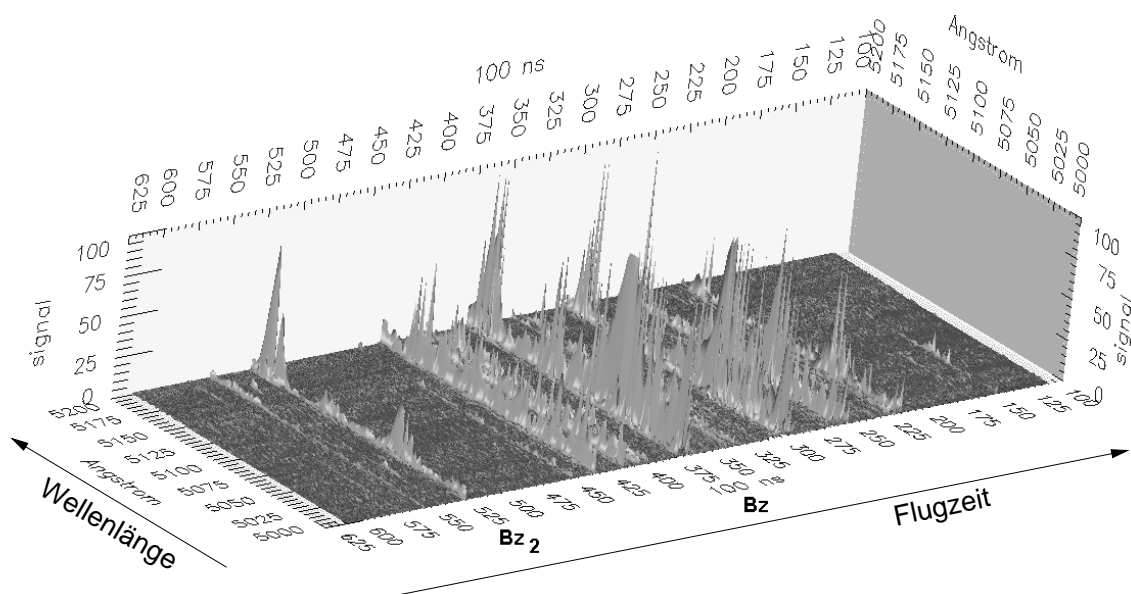


Abb. 4.7: „Screening“: Ionenstrom als Funktion von Flugzeit (Längsachse) und Anregungswellenlänge (Querachse) beim Benzol

Die Methode verspricht Zeitersparnis, dem steht allerdings ein erhöhter Aufwand bei der Verarbeitung der großen Datenmengen gegenüber.

### 4.5.2 Mehr-Laser-Experimente

Neben den beiden Excimer-gepumpten Farbstofflasern steht als dritte Lichtquelle der YAG-Laser bzw. eine vom YAG-Laser gepumpte parametrische Lichtquelle (OPO) zur Verfügung. Bei gleichzeitigem Einsatz von Excimer- und YAG-Laser müssen die Pulse des Excimerlasers und des YAG-Lasers synchronisiert werden. Hierzu wird jeweils etwas Licht von einem Farbstofflaser und vom YAG-Laser (bzw. OPO) möglichst nahe bei der Wechselwirkungszone auf eine schnelle Photodiode gelenkt und die Pulse auf dem Oszilloskop abgebildet. Am Delay-Generator, der den YAG-Laser kontrolliert, können die Laserpulse dann zum zeitlichen Überlapp gebracht werden, bzw. eine gewünschte Zeitverzögerung zwischen YAG- und Excimerpuls eingestellt werden. Aufgrund der „Drift“ des Excimerlasers (Siehe Abschn. 4.2.1) ist eine Kontrolle und Nachregelung der Zeitverzögerung in Abständen von einigen Minuten erforderlich. Das „Jittern“ des Excimerlasers bewegt sich noch innerhalb der zeitlichen Halbwertsbreite der Pulse, so daß ein teilweiser Überlapp der Pulse gewährleistet werden kann. Bei Mittelung über viele Meßzyklen erhält man eine effektive Pulsbreite, die der Faltung der Laserpulse mit der Verteilung des Jitterns entspricht.

Wenn für die Ansteuerung des YAG-Lasers der Delay-Generator „Stanford DG535“ zum Einsatz kommt, besteht die Option, die Zeitverzögerung im Laufe einer Messung über ein Labview-Programm zu variieren, da der Delay-Generator über eine GPIB-Schnittstelle verfügt. Das ermöglicht die Pump-Probe Spektroskopie dynamischer Vorgänge, deren Zeitskala im Bereich einiger 10 ns liegt.



# Kapitel 5

## Indol: Monomer und Cluster

Das Indol spielt in der Photophysik fluoreszierender Proteine eine wichtige Rolle, da dessen heterozyklisches Ringsystem in der Aminosäure Tryptophan als Chromophor fungiert. Das Tryptophan ist Baustein vieler lebender Organismen, so beispielsweise Bestandteil des Tabakmosaikvirus. Durch die Kopplung der  $\pi$ -Elektronensysteme im Indolmolekül ergibt sich eine komplizierte Elektronenstruktur, wobei die beiden niedrigsten angeregten elektronischen Zustände,  $^1L_b$  ( $S_1$ ) und  $^1L_a$  ( $S_2$ ), dicht beieinander liegen und mit langwelligem Ultraviolettlicht angeregt werden können. Indol hat interessante Eigenschaften: So zeigt es etwa in polaren Lösungsmitteln, die besonders den  $^1L_a$  Zustand beeinflussen, eine rotverschobene Fluoreszenz oder gibt nach elektronischer Anregung ein Elektron an das Lösungsmittel ab. Indol bildet sowohl van der Waals-Cluster mit Edelgasen und unpolaren Molekülen als auch lineare ( $\sigma$ ) Wasserstoff-Brücken-gebundene Komplexe mit diversen polaren Molekülen. In letzterem Fall dient das H-Atom am Stickstoff des Indols als Elektronenakzeptor für Elektronenpaare der Solvensmoleküle. Im Rahmen dieser Dissertation gelang erstmals die exakte Bestimmung der Bindungsenergien der isolierten Komplexe von Indol mit Argon,  $H_2O$  und  $C_6H_6$ . Besonders der  $Indol \cdot C_6H_6$  Cluster mit seiner  $N-H \cdots \pi$  Bindung ist als Modellsystem für die Biochemie von Interesse, denn dort spielt dieser Bindungstyp eine wichtige Rolle.

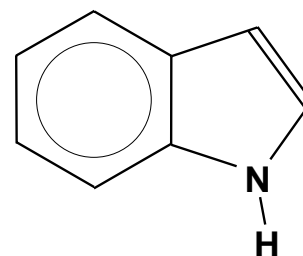


Abb. 5.1: Indol

## 5.1 Einleitung

Das Indol (Summenformel:  $C_8H_7N$ , Masse: 117 u) ist eine bei Zimmertemperatur kristalline weiße Substanz mit einem intensiven, charakteristischen Geruch. Ihr Schmelzpunkt beträgt etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Das Molekül verfügt aufgrund seiner zwei wechselwirkenden  $\pi$ -Systeme, jeweils ähnlich denen im Benzol und Pyrrol (siehe Abb. 5.1), über eine komplizierte elektronische Struktur, die auf Lösungsmiteleinflüsse reagiert. Dies gilt auch für das Tryptophan, womit sich mit spektroskopischen Methoden Rückschlüsse auf die Umgebung ziehen lassen, in der sich Tryptophan enthaltende Biomoleküle befinden. Eine weitere Besonderheit ist, daß Indol in polaren Lösungsmitteln (LM) nach optischer Anregung ein Elektron in das LM abgibt [177, 178].

Wegen seiner ungewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften ist Indol seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen. In frühen Arbeiten an gelöstem Indol [179, 180] wurden in Absorptions- und Fluoreszenzspektren geringer Auflösung zwei überlappende  $\pi^* \leftarrow \pi$  Übergänge im nahen UV nachgewiesen, welche man über die Polarisation als zwei verschiedene elektronische Übergänge -  ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$  und  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$  - identifizierte. Die Übergangsdipolmomente für  ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$  und  ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$  liegen in der Molekülebene und stehen senkrecht aufeinander [181–183]. Die Bezeichnungen  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  für die Zustände stammen von PLATT [30] und wurden von ihm mit dem „Perimeter“-Modell für kata-kondensierte<sup>1</sup> Aromaten eingeführt.

In der Gasphase ist der  ${}^1L_b$  Zustand, wie weiter unten diskutiert, der energetisch am tiefsten liegende angeregte elektronische Zustand ( ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ ,  $0_0^0$  bei  $35232\text{ cm}^{-1}$ ) und liegt  $0,4\text{ eV}$  unterhalb des  ${}^1L_a$ . Im Medium findet eine Wechselwirkung mit dem Molekül statt, wodurch sich die Absorptions- und Emissionseigenschaften ändern. In ausführlichen Experimenten mit mehreren Indolderivaten in diversen Lösungsmitteln (LM) unterschiedlicher Polarität [184–187] zeigten sich neben schwach strukturierten Absorptionsbanden, je nach Polarität des LM, wenig bis stark ( $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ ) rotverschobene diffuse Fluoreszenzbanden. Auch bei zunehmender Konzentration einer polaren Substanz in einer unpolaren Lösung nimmt die Rotverschiebung und die spektrale Breite der Fluoreszenz zu [184]. Die Lage und Breite der *Absorptionsbanden* wird von der Anwesenheit polarer Substanzen jedoch in allen Fällen anscheinend nicht beeinflusst. Für dieses Verhalten wurden im wesentlichen zwei, einander nicht generell ausschließende, Modelle aufgestellt (siehe Abb. 5.2, sowie [186, 187] und darin enthaltene Referenzen): *i*) Bildung eines Exciplex- oder Charge-

---

<sup>1</sup>sämtliche C-Atome befinden sich am Rand des Moleküls



Transfer (CT) Zustandes: Nach Anregung bildet sich ein durch intermolekulare Wechselwirkungen stabilisierter Exciplex <sup>2</sup> aus einem Indol und einem polaren Molekül mit 1:1 oder 2:1 Stöchiometrie. *ii*) Statistische Relaxation: Nach optischer Anregung lagern sich die LM-Dipole kollektiv aufgrund eines höheren Dipolmoments des angeregten Zustands um [184].

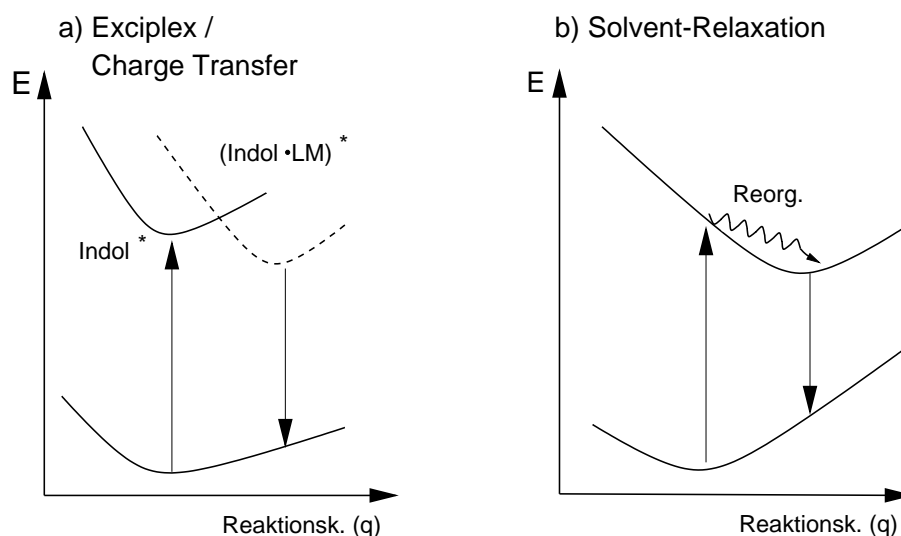


Abb. 5.2: a) Exciplexmodell: Ein nach Anregung stabiler  $(\text{Indol})_{1,2} \cdot \text{LM}$  Komplex entsteht. b) Relaxationsmodell: Die LM-Dipole reorganisieren sich aufgrund eines veränderten Dipolmoments.

Für die detaillierten Mechanismen, die zur Rotverschiebung der Fluoreszenz führen, sind verschiedene Hypothesen aufgestellt worden: *i*) Solvation von Rydbergzuständen: Der  $^1L_a$  Zustand hat Beimischungen von, am pyrrolartigen Teil des Indols lokalisierten, Orbitalen mit Rydbergcharakter [178, 188]. Deren Elektronen wechselwirken mit dem LM oder werden solvatisiert, unter Bildung eines abgesenkten, fluoreszierenden Zustandes. *ii*) Charge-Transfer (CT) Zustand: In polaren LM bildet sich aus dem ursprünglichen  $^1L_a$  Zustand ein neuer Zustand mit CT Charakter, stabilisiert durch Anwesenheit der LM-Moleküle [186]. *iii*) Inversion von  $^1L_a$  und  $^1L_b$ : Der  $^1L_a$  Zustand wird aufgrund eines um etwa 3 bis 6 Debye größeren Dipolmoments stärker stabilisiert als der  $^1L_b$ . Nach Anregung des  $^1L_b$  findet eine Umordnung der LM-Moleküle statt. Der  $^1L_a$  Zustand verschiebt sich unterhalb des  $^1L_b$  und fluoresziert. Dies ist die weithin akzeptierte Hypothese von LAMI und GLASSER [187]. Als bestimmende Parameter gelten hier die LM-Polarität und Viskosität.

<sup>2</sup>Kunstwort aus „Excited Complex“

Ergebnisse aus Fluoreszenz-Lebensdauer-messungen in Lösung [184, 189, 190], im Jet [191] sowie theoretische Überlegungen [192, 193] deuten jedoch darauf hin, daß die  $^1L_a / ^1L_b$  Inversion nicht alleine durch Wechselwirkung mit einem „kontinuierlichen“ polaren Medium ausgelöst wird. Die Fluoreszenz von Indol in unpolarem LM wird durch Zusetzen von Benzol gequencht [189]. Dies legt nahe, daß die Ausbildung einer lokalisierten Wasserstoff-Brücken-Bindung oder eine Ladungstransfer-Wechselwirkung [190, 194] ebenfalls eine Rolle spielt. Die Ursachen der rotverschobenen Fluoreszenz sind demnach nicht allgemein verstanden, sondern scheinen von Fall zu Fall unterschiedlich zu sein.

Aufschlußreich sind hier spektroskopische Untersuchungen von Indol-Molekülen oder Indol•LM Clustern in der Gasphase, oder von isolierten Molekülen und Clustern in einer Überschall-expansion. Ein wichtiger Schritt ist zunächst die eindeutige Identifikation von  $^1L_a$  Banden in höheraufgelösten Spektren. Ein erstes schwingungsaufgelöstes UV-Spektrum von Indoldampf in der Absorptionszelle findet sich bei HOLLAS [195]. In dieser Arbeit wurden jedoch nur  $^1L_b$  Banden zugeordnet. In zahlreichen weiteren Untersuchungen an Indol und alkylsubstituierten Indolen im gekühlten Molekularstrahl versuchte man, Übergänge mit  $^1L_a$  Charakter zu identifizieren (Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF): [181, 191, 194, 196–203], Mehr-Photonen-Ionisation: [204–208]). Zunächst wurden in LIF-Spektren bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  über dem Ursprung des  $^1L_b$  Zustandes bei  $35232\text{ cm}^{-1}$  ebenfalls *keine* eindeutigen Hinweise auf  $^1L_a$  Banden gefunden [181, 196]. Als Erklärung wurden von LAMI und GLASSER [187] strahlungslose Zerfallsmechanismen bei  $^1L_a$  Banden des isolierten Moleküls vorgeschlagen. Ergebnissen von HAGER *et al.* [204] an substituierten Indolen zufolge könnte eine schnelle Dissoziation der N-H Bindung für die Auslöschung von  $^1L_a$  Banden im Ein-Photonen-Spektrum des Indols verantwortlich gemacht werden, d.h. der  $^1L_a$  Zustand wäre beim isolierten Molekül dissoziativ, in Lösung jedoch stabil. Für dieses Bild sprechen auch Resultate anderer Forschergruppen [191, 199], die für eine Änderung der Fluoreszenzlebensdauern von  $^1L_b$  Banden an Clustern von diversen Indolderivaten mit polaren Molekülen eine Kopplung dieser  $^1L_b$  Banden mit dissoziativen  $^1L_a$  Zuständen verantwortlich machen. CABLE berichtete erstmals über Indizien für  $^1L_a \leftarrow S_0$  Übergänge in einem Zwei-Photonen-Spektrum (R(2+2)PI) [206] etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $^1L_b$  Ursprungs. Dies war durch Bestimmung der Verhältnisse der jeweiligen Bandenintensitäten bei unterschiedlicher Polarisierung (linear oder zirkular) gefunden worden. Ein ähnlicher Wert aus LM Absorptionsspektren war bereits von STRICKLAND *et al.* vorgeschlagen worden [185]. SAMMETH *et al.* nutzten Zwei-Photonen-induzierte Fluoreszenz im Jet und in der Gaszelle zur Assignierung von  $^1L_a$  Banden des Indols, beginnend  $455\text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $^1L_b$  Ursprungs. In der Gaszelle diente Stickstoff unter höherem Druck der Stabilisierung des  $^1L_a$  Zustands. Ähnliche Ergebnisse liegen für 3-Methylindol vor [201]. Das Vorhanden-

sein von  $^1L_a$  Banden widerspricht zunächst einem Zerfallsmechanismus [200] (Siehe auch Abb. 5.3, Abschnitt 5.3.1 (S.76)). Jüngeren Ergebnissen zufolge handelt es sich jedoch um  $^1L_b$  Banden, die ihren optischen  $^1L_a$  Charakter durch Herzberg-Teller Kopplung an den in dieser Region liegenden, unsichtbaren  $^1L_a$  Zustand erhalten [209].

Strukturdaten für das isolierte Molekül wurden in Mikrowellenexperimenten [210] und mittels hochaufgelöster Spektroskopie [183, 197] ermittelt. Eine Unterscheidung zwischen  $^1L_a$  und  $^1L_b$  Charakter einer Bande über die Orientierung des Dipolübergangsmoments im Indol aus rotationsaufgelösten Spektren [197] gelingt leider nicht, da die beiden (rechtwinklig zueinander orientierten) Übergangsdipolmomente des  $^1L_a$  und  $^1L_b$  ungünstigerweise einen Winkel von etwa  $45^\circ$  zur Hauptträgheitsachse des Moleküls einnehmen. Die Zuordnung des  $^1L_b$  Charakters für die niedrigste Bande des Indols konnte allerdings von WU und LEVY durch Untersuchung von Tryptamin (Indolderivat mit ähnlicher vibronischer Bandenstruktur wie Indol) bestätigt werden [211]. Für höhere vibronische Banden liegen keine rotationsaufgelösten Spektren vor. Resultate für das Kation Indol<sup>+</sup> sind noch spärlich, insbesondere für Wasserstoff-Brücken-gebundene Cluster waren die im Rahmen dieser Dissertation gefundenen Ergebnisse längere Zeit die einzigen. Erst jüngst wurde von HAINES *et al.* [169] die Bindungsenergie von Phenol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O bestimmt. Eine modifizierte Form der MATI-Spektroskopie wurde von Unterberg *et al.* [171] auf Indol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O angewendet.

## 5.2 Experiment

Für die während dieser Arbeit gewonnenen, weiter unten beschriebenen Resultate am Indol und an Indol-Heteroclustern wurden die experimentellen Randbedingungen wie folgt gewählt:

**Expansionsbedingungen:** Die Düse mit der Indol-Probe wurde bereits mehrere Stunden vor dem Experiment auf eine Temperatur von  $\approx 100^\circ$  C gebracht und in Betrieb genommen. Als Expansionsgas für das Monomer wie auch für die Cluster mit Argon, Wasser und Benzol kam Neon mit einem Überdruck von 2 bar zum Einsatz, da mit diesem Gas die stärksten Signale auf den Cluster-Massenkanälen erzeugt werden konnten. Für die Cluster mit Argon wurden 200 mbar Argon beigesetzt; für die Heterodimere mit Wasser oder Benzol wurden vor Befüllung mit dem Trägergas die entsprechenden Flüssigkeitsdämpfe mit etwa 20 mbar Druck in den Gasbehälter eingebracht. Einige der weiter unten beschriebenen Resultate konnten bei einer Pulsfrequenz von 25 Hertz erzielt werden (Zuvor wurden stets 10 Hz eingesetzt). Bei Änderung der Pulsfrequenz war jeweils eine erneute Optimierung nötig, da die Düsenparameter von der Pulsfrequenz abhängen.

**Signal-Parameter und Laseranregung:** Für das Aufzeichnen von MATI-Spektren geschieht die Anregung sowie Ionisation bzw. Erzeugung der Rydbergmoleküle in der ersten Zone (Trennzone), die Feldionisation nach Ablauf der Trennzeit in der zweiten Zone (Beschleunigungszone). Eine genaue Beschreibung der MATI-Methode findet sich in Kap. 4.3.5. Schaltet man die Trennspannung ab, so erhält man ein „gewöhnliches“ Zweifarbensignal, mit dem Unterschied daß die Extraktion aller Ionen nicht unmittelbar nach der Anregung, sondern erst nach Ablauf der Trennzeit und Drift in die zweite Zone stattfindet. In der Annahme, daß die Intensität des MATI-Signals mit dem Gesamt-Ionenstrom aus der zweiten Zone korreliert, wurde zunächst dieser in mehreren Durchgängen optimiert, und zwar anhand der Düsenparameter (Öffnungszeit und -dauer), der Düsenausrichtung, der Ionenoptikstellung, des Verhältnisses von Brems- zu Reflektorspannung, der *Separationszeit* (feldfreie Driftzeit) und der Position (Überlapp), sowie Schärfe der Laserfoci. Die Laserpulsleistung wurde nach dem Prinzip gewählt, maximales Signal bei minimaler Leistung zu erzielen. Der zur Anregung der Zwischenzustände dienende Farbstofflaser (Lambda Physik LPD 3000) und damit das Einfarbensignal wurde möglichst weit abgeschwächt, jedoch nur so weit, daß das Zweifarbensignal maximal um 20 % reduziert wurde. Dies kann im abwechselnden Betrieb mit einem oder beiden Lasern erreicht werden. Danach wurde dann auch der Ionisationslaser soweit wie möglich abgeschwächt, ohne das Zweifarbensignal zu stark zu reduzieren. Die Photonenenergie des Ionisationslasers lag dabei knapp über der Ionisationsschwelle. Nach Ermittlung der Flugzeiten für die gewünschten Spezies wird die Trennspannung zugeschaltet. Dann wird die Trennspannung in mehreren Probeläufen solange heruntergeregelt, daß die Trennung noch gut funktioniert. Voraussetzung für dieses „blinde“ Auffinden des MATI-Signals ist die Gültigkeit der Annahme, der Ionenstrom aus der zweiten Zone sei mit dem MATI-Signal korreliert. Das MATI-Signal selbst war bei den Clusterexperimenten mit Ionisationsenergien weit über dem IE so schwach (viele hundert Laserpulse pro nachgewiesenes Schwellenion), daß eine Optimierung direkt anhand des MATI-Signals nicht möglich gewesen wäre.

Damit sich die Parameter während einer längeren Meßphase nicht ändern, müssen wenigstens zwölf Stunden vor Beginn der Messung die Hochspannungen und auch die Boxcar-Integratoren in Betrieb genommen werden. Insbesondere die Reflektorspannung muß driftfrei sein. Für die MATI-Spektren an der Ionisationsschwelle wurden jeweils etwa drei, für Dissoziationsspektren mehrere Dutzend Aufzeichnungen vorgenommen und später addiert. Nach Aufnahme von ein bis zwei Spektren wurde der Gasvorrat überprüft und jeweils nach Abschalten der Trennspannung durch Nachregeln der Düsenparameter, der Trennzeit und vor allem der Position der Laserbündel das REMPI-Signal optimiert (Im Laufe eines Experiments wandern die Laserbündel, anscheinend durch Erwärmung der Umgebung und Dejustage der Laser, um mehrere mm ab).

## 5.3 Indol Monomer

Ein erstes Absorptions-Spektrum der Zwischenzustände von Indol in der Gasphase bei Zimmertemperatur stammt von HOLLAS [195]. LIF-Spektren für das Monomer finden sich in den Referenzen [181, 196, 212], REMPI- und Photo-Ionisations-Effizienz- (PIE) Spektren bei Ref. [198, 204, 207, 208, 213, 214]. Raman und Infrarot-Spektren wurden in Ref. [215] präsentiert. Aus Mikrowellendaten [210] wurden Rotationskonstanten im Grundzustand ermittelt, rotationsaufgelöste LIF-Spektren des Zwischenzustands von Indol sind in Ref. [183, 197] gezeigt. Zwei-Photonen-Spektren mit unterschiedlichen Polarisierungen sind in Ref. [200, 206] abgehandelt. ZEKE-PFI-Spektren des kationischen Grundzustands finden sich in Ref. [216]. Theoretische Arbeiten (*ab initio*) zum Indol finden sich unter Ref. [193, 217–222] (SLATER und CALLIS [220]:INDO/S, CIS/3-21G, MP2/6-31G\*, Geometrie, Potentialflächen und Elektronenverteilung im  $^1L_a$  - und  $^1L_b$  -Zustand; CALLIS *et al.* [221]: GAUSSIAN92, CIS/3-21G, HF/3-21G, MP2/6-31G\*, Schwingungsbanden  $^1L_a$  und  $^1L_b$ ; SERRANO-ANDRÉS und ROOS [193]: CASSCF/CASPT2, Modellierung von LM-Einflüssen, SOBOLEWSKI und DOMCKE [222]: CIS, CASSCF, CASPT2, Potentialflächen).

Im folgenden werden die eigenen, in dieser Arbeit mithilfe der Zwei-Photonen-Ionisation und der Schwellenionisations-Spektroskopie gewonnenen Ergebnisse erläutert.

### 5.3.1 Indol, $S_1$ -Zustand: REMPI

Zunächst wurde ein REMPI-Spektrum des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs des reinen Indols über einen Bereich von knapp  $1000 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Das Spektrum ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Übergang mit der niedrigsten Energie ist zugleich auch der intensivste und liegt bei einer Energie von  $35231,9 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Er läßt sich dem  $^1L_b, 0_0^0$  Übergang zuordnen. Der 1963 von HOLLAS [195] gefundene Wert von  $35233,2 \text{ cm}^{-1}$  stimmt bemerkenswert gut mit neueren Werten aus Messungen im Molekularstrahl überein ( $35232 \text{ cm}^{-1}$  [212],  $35239 \text{ cm}^{-1}$  [196],  $35233 \text{ cm}^{-1}$  [197],  $35233 \text{ cm}^{-1}$  [181],  $35232 \text{ cm}^{-1}$  [198]). Die Schwingungszuordnungen in Abb. 5.3 wurden bei BARSTIS *et al.* entnommen [207]. Die beiden Banden mit den Zuordnungen  $39_0^1 41_0^1$  (Bei Bickel [198] und Sammeth [200] als  $39_0^1 42_0^1$  bezeichnet) und  $28_0^1$  lassen sich gemäß SAMMETH *et al.* alternativ dem  $^1L_a 0_0^0$  Übergang zuordnen, der durch Kopplung an  $^1L_b$  Banden aufgespalten ist. Gemäß SLATER und CALLIS handelt es sich um  $^1L_b$  Zustände, die durch Herzberg-Teller Kopplung  $^1L_a$  Charakter erhalten und durch eine Fermiresonanz aufgespalten sind [209, 220, 223]. Die in Abb. 5.3 mit einem „\*“ gekennzeichneten Banden sind keine Übergänge im Indol, sondern stammen aus einem

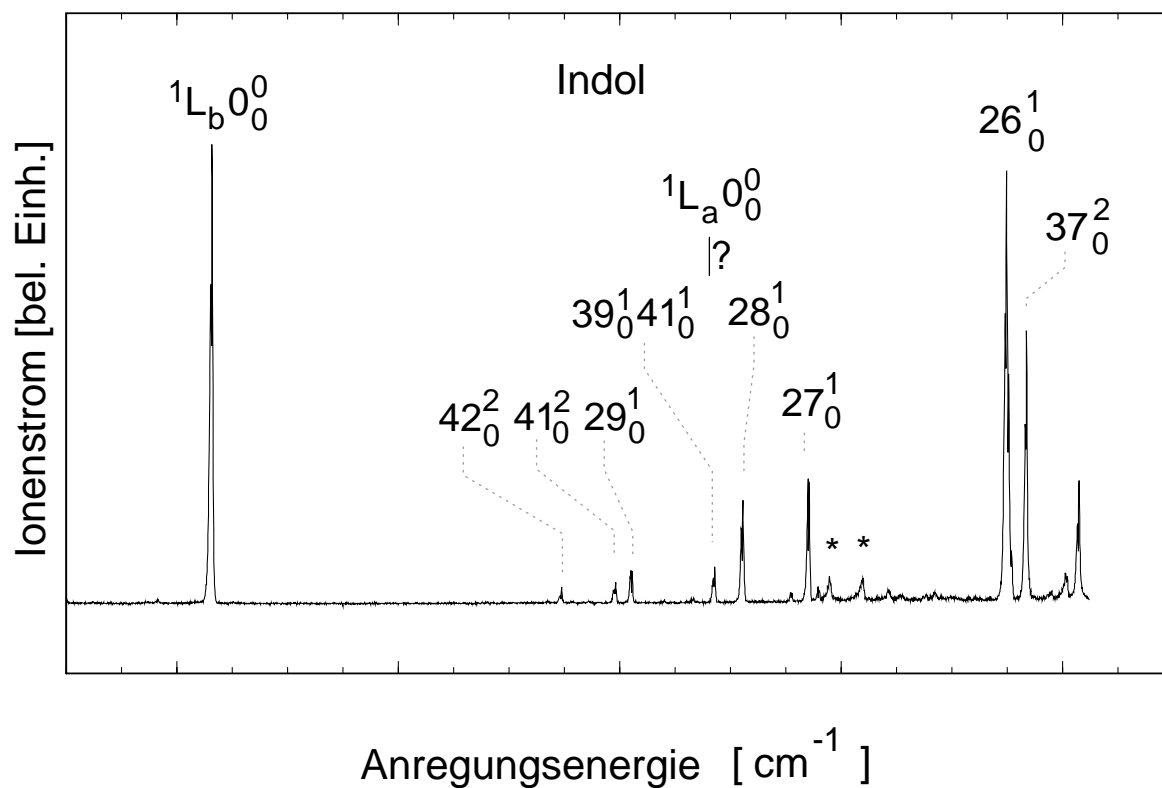


Abb. 5.3: REMPI-Spektrum des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs von Indol. Energie des  ${}^1L_b, 0_0^0$ :  $35231,9 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Bandenzuordnungen von BARSTIS *et al.* [207]. Indol $\cdot$ H<sub>2</sub>O Fragmente sind durch „\*“ gekennzeichnet.

Mode	Übergangs-Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Abstand zu ${}^1L_b, 0_0^0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	entspr. $\lambda_1$ [nm]
${}^1L_b, 0_0^0$	35231,9	0	$\frac{1}{2} \cdot 567,667$
$42_0^2$	35547,7	315,8	$\frac{1}{2} \cdot 562,624$
$41_0^2$	35596,5	364,6	$\frac{1}{2} \cdot 561,853$
$29_0^1$	35610,5	378,6	$\frac{1}{2} \cdot 561,632$
$39_0^1 42_0^1$	35686,1	454,2	$\frac{1}{2} \cdot 560,442$
$28_0^1$	35711,6	479,7	$\frac{1}{2} \cdot 560,042$
$27_0^1$	35770,4	538,5	$\frac{1}{2} \cdot 559,121$
$26_0^1$	35949,6	717,7	$\frac{1}{2} \cdot 556,334$
$37_0^2$	35967,7	735,8	$\frac{1}{2} \cdot 556,054$

Tabelle 5.1: Indol: Vibronische Banden im Zwischenzustand  ${}^1L_b (S_1)$ .

Zerfall des gleichzeitig im Jet gebildeten Indol<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O Heterodimer-Kations nach Zwei-Photonen-Ionisation. Die Positionen der Banden sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zu höheren Energien wird das Spektrum allmählich sehr dicht und einzelne Banden lassen sich ab etwa 1500 cm<sup>-1</sup> nicht mehr auflösen (Siehe z.B. Spektrum in Ref. [181, 196]).

### 5.3.2 Indol<sup>+</sup>: MATI

Nach Auswertung des Spektrums des Zwischenzustandes konnte das in Abb. 5.4 gezeigte Schwellenionenspektrum vom Indol-Monomer (117 u) aufgenommen werden.

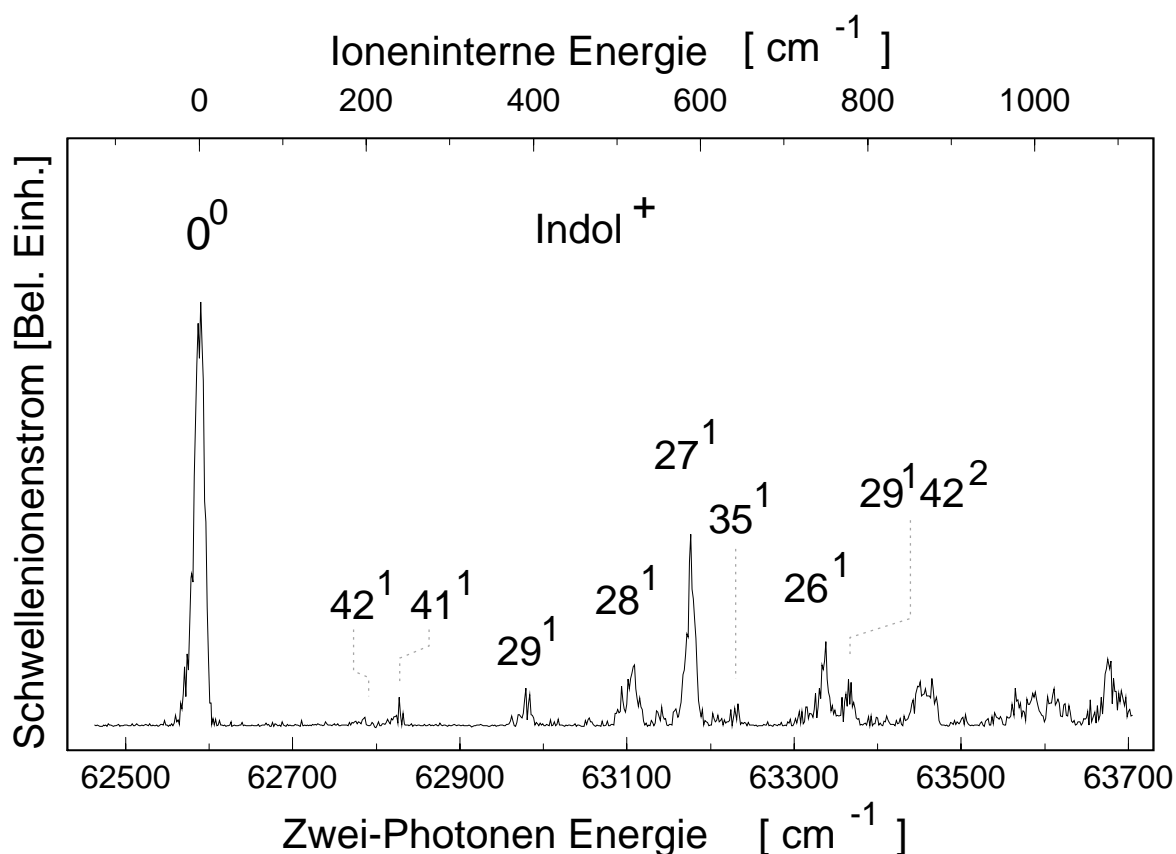


Abb. 5.4: MATI-Spektrum des Kations Indol<sup>+</sup>. 0<sup>0</sup> Peak bei 62591 cm<sup>-1</sup>. Bandenzuordnungen bei VONDRÁK *et al.* entnommen [216].

Die Frequenz des Anregungslasers war hierbei auf den <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, 0<sup>0</sup> Übergang bei 35231,9 cm<sup>-1</sup> fixiert, die Separationszeit lag bei 28 μs. Für das abgebildete Spektrum genügten 50 Mittelungen pro Frequenzintervall, da das Signal vergleichsweise intensiv war. Die in Abb. 5.4 vorgenommenen Bandenzuordnungen entstammen der ZEKE-PFI Arbeit von VONDRÁK *et al.* [216], in der auch mehrere, über höhere vibronische Zwischenzustände

aufgenommene, Spektren des Kations gezeigt werden. Die AIE des Moleküls ergibt sich aus der Position des  $0^0$  Peaks zu  $62591 \text{ cm}^{-1}$ , aus der ansteigenden Flanke (geschätztes Rydbergserienlimit) des  $0^0$  Peaks zu  $62603 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte stimmen gut mit dem Wert von  $62598 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  von HAGER *et al.* aus einem PIE-Spektrum [213] und dem ZEKE-Wert von  $62592 \text{ cm}^{-1}$  [216] überein. Die Peakpositionen relativ zum kationischen Ursprung (ioneninterne Energie) wie auch die absoluten Werte sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Mode	Zwei-Photonen-En. [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Abstand zu $D_0(0^0)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	entspr. $\lambda_2$ [nm]
$D_0(0^0)$	62591	0	365,51
$42^1$	62786	195	362,92
$41^1$	62827	236	362,38
$29^1$	62981	390	360,37
$28^1$	63109	518	358,72
$27^1$	63177	586	357,84
$35^1$	63233	642	357,13
$26^1$	63339	748	355,78
$29^1 42^2$	63367	776	355,43

Tabelle 5.2: Schwingungsbanden des Kations Indol<sup>+</sup>.  $\lambda_2$ : Wellenlänge d. Ionisationslasers bei Fixierung der Wellenlänge des Anregungslasers auf den  $^1L_b, 0_0^0$  Übergang ( $35231,9 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 5.4 Indol • Argon

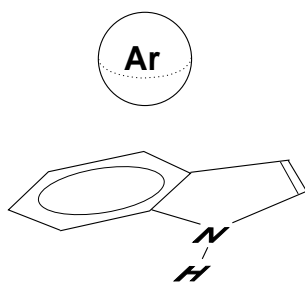


Abb. 5.5: Indol • Ar

Van der Waals Cluster von Indol mit Ar im Molekularstrahl wurden erstmals vom HAGER *et al.* mit LIF [196] und REMPI [213, 214] untersucht. Die mutmaßliche Struktur ist in Abb. 5.5 angedeutet. Das Argon-Atom befindet sich parallel zur Molekülebene etwa über dem Schwerpunkt des Indols [224]. Übergänge in den  $S_1$  des Indol • Ar<sub>2</sub> Trimers weisen eine gegenüber dem Heterodimer doppelt so große Rotverschiebung auf, was als ein Indiz für die in Abb. 5.5 abgebildete Struktur gelten kann. (In diesem Fall befände sich auf beiden Seiten der Molekülebene je ein Ar-Atom). Ähnliche Strukturen kennt man



von diversen anderen Aromat-Edelgas Clustern wie etwa Dibenzo-*p*-dioxin • Ar und Dibenzofuran • Ar [225], Benzol • Ar<sub>2</sub> [226] oder Fluoren • Ar<sub>2</sub>. Der Indol<sup>+</sup> • Ar Cluster (Kation) wurde mit ZEKE von VONDRÁK *et al.* untersucht.

#### 5.4.1 Indol • Argon, S<sub>1</sub>-Zustand: REMPI

Das Resultat eines REMPI-Experiments am Indol • Ar Cluster (Masse: 157 u) ist in Abb. 5.6 gezeigt. In der oberen Spur ist das Spektrum des Zwischenzustands des Clusters abgebildet. In der unteren Spur ist zum direkten Vergleich noch einmal das simultan aufgezeichnete Spektrum des Indol Monomers (117 u) zu sehen. Die mit <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> bezeichnete Bande des

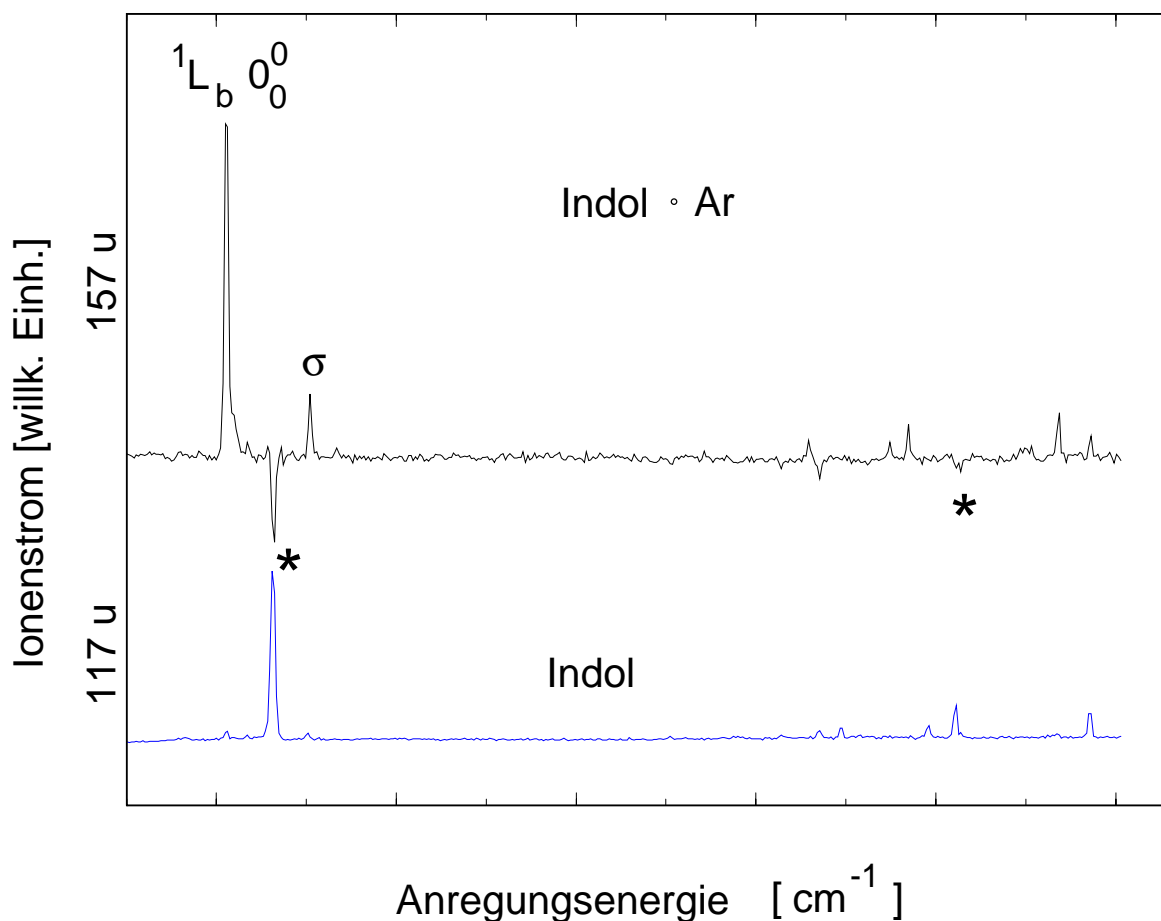


Abb. 5.6: REMPI-Spektrum des Zwischenzustands von Indol • Ar (obere Spur) und zum Vergleich Indol (untere Spur). Zuordnungen siehe Text.

Clusters liegt bei  $35205,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$  und ist somit gegenüber der entsprechenden Bande im Monomer um  $26,4 \text{ cm}^{-1}$  rotverschoben, dies stimmt gut mit dem in Ref. [196] gefundenen Wert von  $26 \text{ cm}^{-1}$  überein. Bei einer Anregungsenergie von  $35252,1 \text{ cm}^{-1}$  taucht

eine Bande auf, die im Monomer an der entsprechenden Position nicht erscheint. Es handelt sich um eine van der Waals Bande, die im Spektrum mit „ $\sigma$ “ gekennzeichnet ist, da es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine intermolekulare Streckschwingungsbande mit einer relativen Energie von  $46,6 \text{ cm}^{-1}$  bzgl. des  $0_0^0$  handelt. Dieser Wert ist vergleichbar mit vdW Streckmoden am Benzol  $\cdot$  Argon ( $40,1 \text{ cm}^{-1}$ ) [227] oder Paradifluorbenzol  $\cdot$  Ar ( $42 \text{ cm}^{-1}$ ) [228]. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 5.3 zusammengefaßt. Die in der Indol  $\cdot$  Ar Spur zu sehenden Einbrüche (mit einem „\*“ gekennzeichnet) treten bei denselben Frequenzpositionen wie starke Monomerbanden auf und sind auf eine Sättigung der Detektor-MCP durch die zahlreichen dort früher eintreffenden Indol<sup>+</sup>-Kationen zurückzuführen.

$^1L_b, 0_0^0$	$35205,5 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$
Rotverschiebung zu Monomer	$26,4 \text{ cm}^{-1} \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$
$\sigma$ Streckmode	$35252,1 \pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ ( $46,6 \text{ cm}^{-1}$ über $^1L_b, 0_0^0$ )

Tabelle 5.3: Zusammenfassung: Eckdaten für Indol  $\cdot$  Ar:  $^1L_b, 0_0^0$  Zwischenzustand.

### 5.4.2 Indol<sup>+</sup> $\cdot$ Argon: MATI

Zur Aufzeichnung des Indol<sup>+</sup>  $\cdot$  Ar MATI-Spektrums wurde der Anregungslaser auf den  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergang des Clusters bei  $35205,5 \text{ cm}^{-1}$  fixiert. Das MATI-Spektrum des Indol<sup>+</sup>  $\cdot$  Ar vdW Clusters, welches in der mittleren Spur von Abb. 5.7 dargestellt ist, wurde über Messung von Ionen der „Muttermasse“ bei 157 u aufgezeichnet. Simultan wurde auf der Masse des Monomers („Tochtermasse“) ein weiteres Spektrum aufgenommen, das in der oberen Spur zu sehen ist. Diese Indol<sup>+</sup>-Kationen gehen aus einer Dissoziation von kationischen Indol<sup>+</sup>  $\cdot$  Argon Clustern nach deren Ionisation oberhalb der Fragmentationsschwelle hervor. Zum direkten Vergleich ist in der untersten Spur noch einmal das MATI-Spektrum des Monomers (117 u) dargestellt.

Die AIE des Clusters liegt bei  $62505 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit gegenüber dem Ursprung des Monomers ( $62591 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $86 \text{ cm}^{-1}$  ins Rote verschoben. Um diesen Betrag ist demzufolge die Bindungsenergie im ionischen Cluster höher als im neutralen System. HAGER *et al.* fanden aus PIE-Spektren einen etwas kleineren Wert von  $62389 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wert von  $62504 \text{ cm}^{-1}$  von VONDRÁK *et al.* [216] (ZEKE-PFI) stimmt jedoch gut mit dem in unserer Messung gewonnenen überein. Bei der  $0^0$  Ursprungsbande des ionischen Clusters ist außerdem eine vdW-Schwingungsprogression zu beobachten, wobei es sich

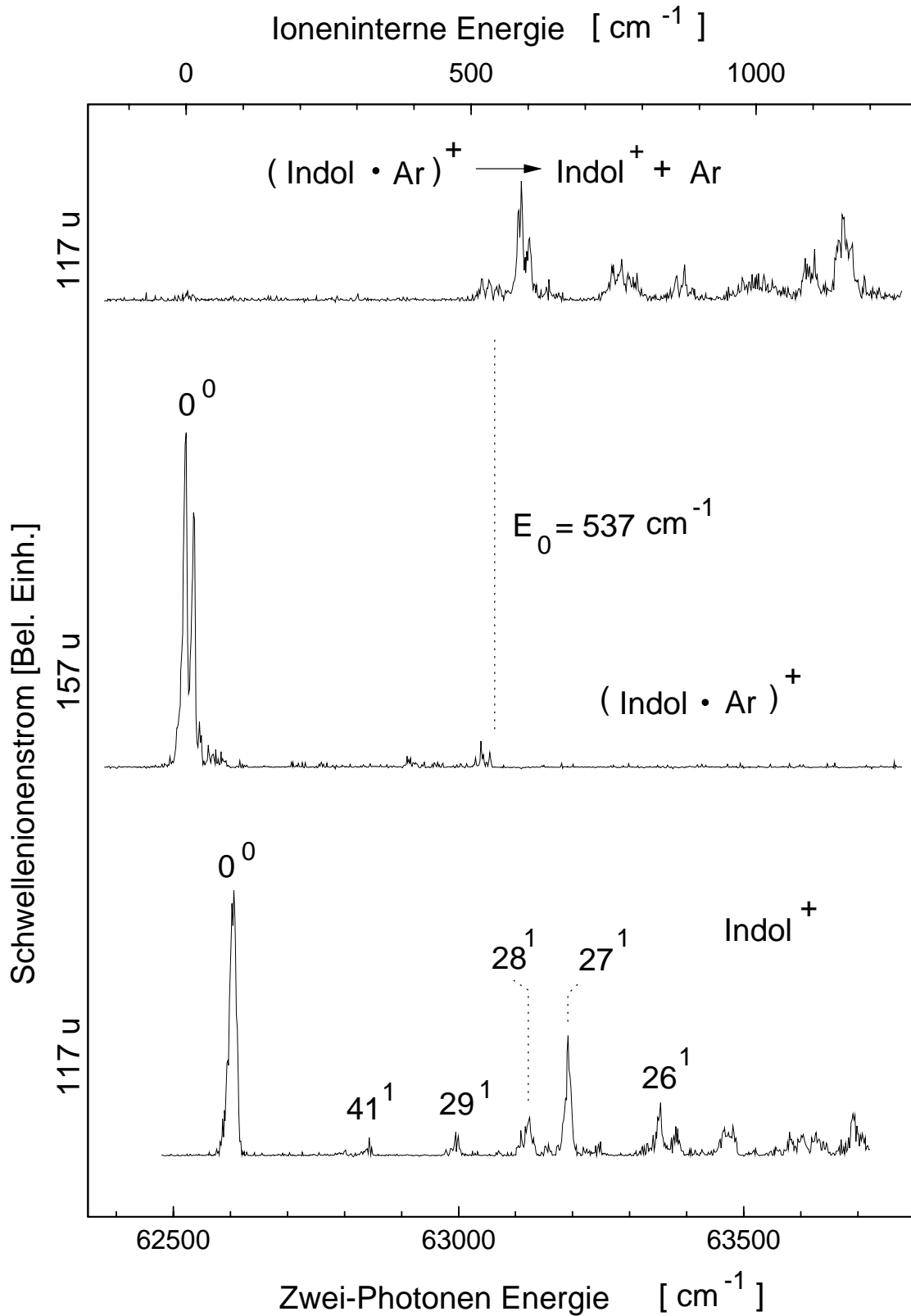


Abb. 5.7: MATI-Spektrum des Indol • Argon Clusters. Obere Spur: Spektrum von  $\text{Indol}^+ \cdot \text{Ar}$ , aufgezeichnet auf der Fragmentmasse (Tochtermasse). Mittlere Spur: Spektrum von  $\text{Indol}^+ \cdot \text{Ar}$  auf der Clustermasse (Muttermasse). Untere Spur: Monomer-Spektrum zum Vergleich.

gemäß KIMURA und Mitarbeitern [216] um eine Biegeschwingungs-Sequenz mit einem Abstand der Banden von  $\approx 14 \text{ cm}^{-1}$  handelt. Die vdW Schwingungsstruktur ist ähnlich zu Strukturen anderer ionischer Aromat-Argon Cluster [117, 144, 229–231].

Überschreitet die ioneninterne Energie den Wert von  $537 \text{ cm}^{-1}$ , so bricht das Signal im Muttermassenspektrum ab (Siehe Abb. 5.7, mittlere Spur). Der Grund dafür ist die vollständige Fragmentation des Clusters in ein Monomer-Kation und ein neutrales Argon-Atom oberhalb dieser Energie. Bei  $487 \text{ cm}^{-1}$ , also bereits etwas unterhalb der Fragmentationsenergie, setzt das Signal im Tochtermassenspektrum ein. Dies wird durch die aus der Fragmentation hervorgegangenen Monomer-Kationen verursacht. Erwähnenswert ist, daß demnach ein Großteil der Fragmente trotz des Clusterzerfalls in hohen Rydbergzuständen verbleiben muß, damit durch die gepulste Feldionisation ein Signal auf der Tochtermasse erzeugt werden kann. Im Falle des  $\text{Indol}^+ \cdot \text{Ar}$  Clusters ist das „Umschaltverhalten“ des Schwellenionensignals der Mutter- zur Tochtermasse bei der Fragmentationsenergie gut zu beobachten, da in diesem Energiebereich eine hinreichend dichte Schwingungsstruktur vorhanden ist.

GREBNER *et al.* zeigten, daß die Fragmentation unterhalb der eigentlichen Bindungsenergie durch eine feldinduzierte Kopplung von hochliegenden Rydbergzuständen an dissoziative Schwingungen des kationischen Cluster-Rumpfes bewirkt wird [172] (Siehe auch Kap.3.6.5). Der beobachtete Überlapp des Tochter- und des Muttermassenspektrums von  $\approx 50 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich daraus, daß in diesem Energiebereich einige Cluster dissoziieren, andere jedoch nicht. Die ionische Fragmentations- bzw. Bindungsenergie  $E_0$  ist damit unmittelbar über den Abbruch des Spektrums auf der Muttermasse bestimmt und beträgt  $537 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wert ist in Abb. 5.7 durch eine punktierte Linie angedeutet.

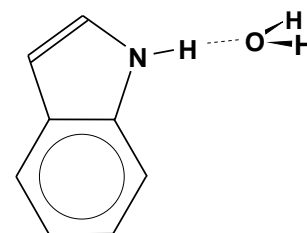
Aus den gefundenen Werten für die AIE von Monomer und Cluster sowie  $E_0$  kann man  $D_0$ , die Grundzustands-Bindungsenergie, errechnen (siehe Kap. 3.4).  $D_0 = \text{IE}_{\text{Indol} \cdot \text{Ar}} - \text{IE}_{\text{Indol}} + E_0 = 451 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wert stimmt relativ gut mit dem von OUTHOUSE *et al.* [224] bestimmten  $480 \text{ cm}^{-1}$  überein (OUTHOUSE *et al.* untersuchten Vibrations-Prädissoziationsmechanismen am  $\text{Indol} \cdot \text{Ar}$ ,  $\text{Ar}_2$  Cluster [224] im Zustand  $^1L_b$  mittels dispergierter Fluoreszenz und begleitenden RRKM-Rechnungen. Man fand, daß der Zerfallsraten bestimmende Faktor die vdW-Zustandsdichte ist). Für den angeregten Zustand  $^1L_b$  ergibt sich nach einer ähnlichen Rechnung ein Wert von  $477 \text{ cm}^{-1}$  für die Bindungsenergie. Die wichtigsten Werte sind noch einmal in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Indol <sup>+</sup> • Ar: 0 <sup>0</sup>	62505 ± 5 cm <sup>-1</sup>
Rotverschiebung der AIE gegenüber Monomer-Kation	86 ± 2 cm <sup>-1</sup>
β Biegemode	14 cm <sup>-1</sup>
Bindungsenergien	E <sub>0</sub> = 537 ± 5 cm <sup>-1</sup> ⇒ D <sub>0</sub> = 477 ± 5 cm <sup>-1</sup>

Tabelle 5.4: Zusammenfassung: Eckdaten für das Kation Indol<sup>+</sup> • Ar.

## 5.5 Indol • H<sub>2</sub>O

Erste Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren von in Wasser gelöstem Indol finden sich in Ref. [184, 186, 187]. Sie zeigen eine rotverschobene Fluoreszenz, was durch eine Absenkung des <sup>1</sup>L<sub>a</sub> Zustands im polaren LM erklärt wird. HAGER *et al.* führten erste REMPI- und PIE-Studien an Indol • H<sub>2</sub>O durch [213, 214]. Die mögliche Existenz zweier Cluster-Konformere wird in Ref. [202] anhand von LIF-Spektren diskutiert. Weitere Spektren von Zwischenzuständen des Indol • H<sub>2</sub>O finden sich in Ref. [203] (LIF), [232] (LIF an Indol • D<sub>2</sub>O), [208] (REMPI) und [233] (Dispergierte Fluoreszenz). In Ref. [205] wurde die ISC<sup>3</sup>-Rate bestimmt. Die in Abb. 5.8 skizzierte Struktur des Indol • H<sub>2</sub>O Clusters wurde zuerst in unserer Arbeitsgruppe von HELM *et al.* [234, 235], kurz darauf von PRATT und Mitarbeitern anhand rotationsaufgelöster Spektren des Zustands <sup>1</sup>L<sub>b</sub> ermittelt [236], und durch *ab initio* Rechnungen [178, 237, 238] bestätigt. Neuere Arbeiten am Indol • H<sub>2</sub>O wurden mit kombinierter UV/IR Anregung durchgeführt [239, 240]. Von uns wurden mit MATI erstmals spektroskopische Daten des kationischen Grundzustands von Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O ermittelt, sowie Bindungsenergien (BE) [167]. Mit der Breakdown-Technik von MONS *et al.* gemessene BE des Kations Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O stimmen mit unseren Werten überein. IR/PIRI, eine Infrarot-Depletion-Technik, wurde in Ref. [171] am Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O Kation kurze Zeit später angewendet, um die Verschiebung der N-H Streckschwingungsfrequenzen durch die Anlagerung des Wassermoleküls und die Kopplung von inter- mit intramolekularen Moden zu untersuchen.

Abb. 5.8: Indol • H<sub>2</sub>O

---

<sup>3</sup>ISC: Intersystem Crossing

### 5.5.1 Indol·H<sub>2</sub>O, S<sub>1</sub>-Zustand: REMPI

In dem mit resonanter Zwei-Photonen/Zwei-Farben-Ionisation gewonnenen Spektrum des Indol·H<sub>2</sub>O Clusters (135 u) in der oberen Spur von Abb. 5.9 sind Übergänge vom Grundzustand S<sub>0</sub> zu Vibrationszuständen im <sup>1</sup>L<sub>b</sub> sichtbar.

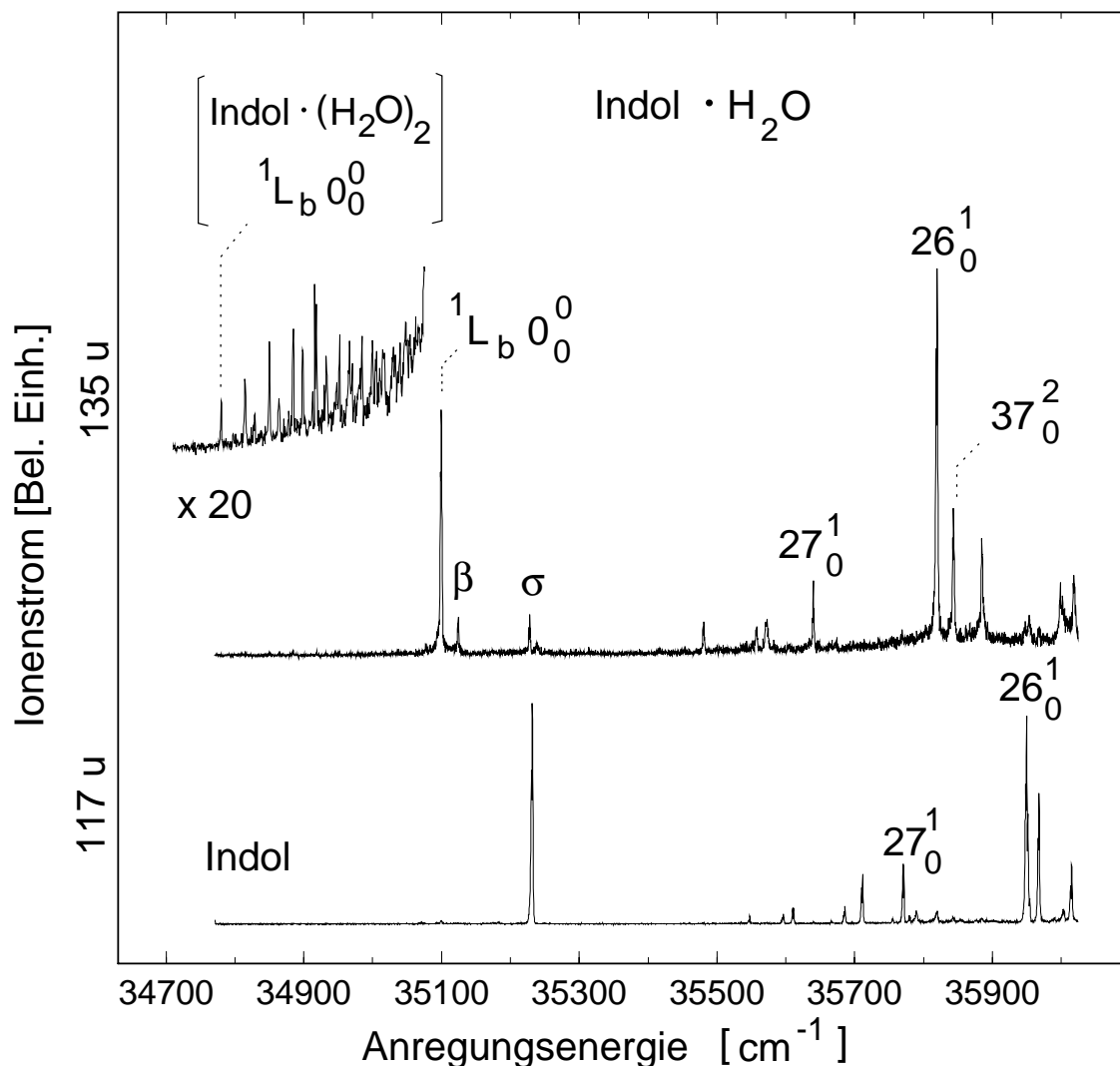


Abb. 5.9: REMPI-Spektrum des S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> Übergangs von Indol·H<sub>2</sub>O. Obere Spur: Indol·H<sub>2</sub>O. Untere Spur: Indol Monomer zum Vergleich. Inset in oberer Spur zeigt ein auf der Indol·H<sub>2</sub>O Masse aufgezeichnetes Spektrum bei höherer Laserintensität und Vergrößerung.

Zur Aufzeichnung dieses Spektrums wurde der Ionisationslaser auf eine Wellenlänge von 355 nm (28169 cm<sup>-1</sup>) abgestimmt, wodurch die IE des Clusters knapp überschritten wird. Der <sup>1</sup>L<sub>b</sub> ← S<sub>0</sub>,0<sub>0</sub> Übergang von Indol·H<sub>2</sub>O ist um 132 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem 0<sub>0</sub> Übergang des Monomers rotverschoben, dessen Spektrum in der unteren Spur von Abb. 5.9 gezeigt

ist. Die Zuordnungen wurden durch Vergleich der beiden Spektren getroffen; die Positionen der wichtigsten Banden finden sich in Tab. 5.5.

Mode	Übergangs-Energie [cm <sup>-1</sup> ]	Abstand zu 0 <sub>0</sub> <sup>0</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	entspr. λ <sub>1</sub> [nm]
Indol · H <sub>2</sub> O : 0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	35099	0	$\frac{1}{2} \cdot 569,81$
Indol · (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> : 0 <sub>0</sub> <sup>0</sup>	34648	-451	$\frac{1}{2} \cdot 577,23$
β	35124	25	$\frac{1}{2} \cdot 569,41$
σ	35227	128	$\frac{1}{2} \cdot 567,75$
0 <sub>0</sub> <sup>0</sup> 26 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	35819	720	$\frac{1}{2} \cdot 558,36$

Tabelle 5.5: Zusammenfassung: Eckdaten für den Zwischenzustand des Indol · H<sub>2</sub>O.

Ein rotationsaufgelöstes Spektrum der schwingungslosen <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> Bande des Clusters bei 35099 cm<sup>-1</sup> (35099,38 cm<sup>-1</sup> [235], 35104 cm<sup>-1</sup> [202, 203, 208]) findet sich bei HELM *et al.* [234, 235], sowie bei PRATT und Mitarbeitern [236]. Die Analyse dieser Spektren führt zu der in Abb. 5.8 gezeigten Struktur mit einer linearen σ-Wasserstoff-Brücke. Von PRATT, sowie aus *ab initio* Rechnungen [237, 238] wurde ein Abstand von 1,9 Å zwischen Schwerpunkt des H<sub>2</sub>O und H-Atom der N-H Gruppe des Indols ermittelt. Gemäß HELM *et al.* [234, 235] beträgt die *heavy atom distance* (N · · O-Abstand) 2,9 Å.

Als Besonderheiten finden sich im Spektrum des Clusters in Abb. 5.9 *i*) zwei schwache Banden, 25 cm<sup>-1</sup> (β) und 128 cm<sup>-1</sup> (σ) oberhalb des 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, bei denen es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um intermolekulare Schwingungen handelt, und *ii*) eine Vielzahl sehr schwacher, gegenüber dem <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> rotverschobener Banden. Diese sind in Abb. 5.9 links oben vergrößert dargestellt. Die bei der niedrigsten Energie liegende Bande ist um 452 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> rotverschoben und war ursprünglich dem <sup>1</sup>L<sub>a</sub> ← S<sub>0</sub>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> Übergang zugeordnet worden. Hierbei handelt es sich jedoch entweder um das Spektrum eines zweiten Konformers des Clusters, bei dem das π-System des Benzolrings des Indols als Protonenakzeptor fungiert (TUBERGEN und LEVY [202]), oder aber jüngeren Ergebnissen zufolge um das Spektrum des Indol · (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters, der unmittelbar nach Anregung fragmentiert und daher auf der Masse des Indol · H<sub>2</sub>O bei 135 u in Erscheinung tritt (SHORT und CALLIS [233], CARNEY *et al.* [239]). Letztere Interpretation ist gut fundiert und widerlegt zweifelsfrei die früheren Zuordnungen zu einem <sup>1</sup>L<sub>a</sub> Zustand oder einem zweiten Konformer.

### 5.5.2 Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O : MATI

Im folgenden wurden drei MATI-Spektren des kationischen Grundzustands von Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O aufgezeichnet, wobei der Anregungslaser jeweils auf Übergänge in verschiedene Schwingungszustände des S<sub>1</sub>-Zustands fixiert war: 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, 0<sub>0</sub><sup>0</sup> β<sub>0</sub><sup>1</sup> und 0<sub>0</sub><sup>0</sup> σ<sub>0</sub><sup>1</sup>. Die Spektren sind, in der genannten Reihenfolge, in der zweiten, dritten und untersten Spur von Abb. 5.10 dargestellt. In der obersten Spur ist das Spektrum des Monomers abgebildet; alle vier Spektren sind nicht in der absoluten Energieskala, sondern in einer gemeinsamen Skala der ioneninternen Energie gezeigt, um einen direkten Vergleich der Spektren zu ermöglichen. Der kationische Grundzustand 0<sup>0</sup> des Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O liegt bei einer Energie von 59433 ± 5 cm<sup>-1</sup>. Der Wert unterscheidet sich um 131 cm<sup>-1</sup> von der mittels PIE-Spektroskopie ermittelten AIE in Ref. [214].

Die AIE des Clusters ist um 3158 cm<sup>-1</sup> gegenüber der AIE des Monomers (62591 ± 5 cm<sup>-1</sup>) rotverschoben. Dies bedeutet, daß die Bindungsstärke der H-Brücke nach Ionisation erheblich zunimmt, ein Charakteristikum für H-Brücken, wie es in Kap. 6 ausführlicher diskutiert wird. Die Zuordnung des 0<sup>0</sup> und weiterer Banden des Clusters gelingt durch den direkten Vergleich mit dem MATI-Spektrum des Monomers, da sich dessen ungestörte Schwingungsbänder im Clusterspektrum eindeutig identifizieren lassen. Dies ist bemerkenswert, da man bei der hohen Bindungsstärke der Wasserstoff-Brücke eine nicht vernachlässigbare Störung der Eigenzustände des Moleküls erwarten kann.

#### Intermolekulare Schwingungen

Im MATI-Spektrum des Clusters sind besonders die, auf den dominierenden Gerüstmoden 0<sup>0</sup> und 27<sup>1</sup> aufbauenden, mit σ<sup>n</sup> (n=0,1,2,...) bezeichneten Progressionen auffällig. Die Progressionen gehen vermutlich auf eine intermolekulare Streckschwingung zurück, da die beobachtete Zunahme der Bindungsstärke der H-Brücke nach Ionisation eine Veränderung des Abstandes zwischen dem Wasser- und dem Indolmolekül bewirkt, und dadurch größere FC-Faktoren für Streckschwingungen mit Δv > 0 zustande kommen. Ähnliche Progressionen findet man etwa in den ZEKE-Spektren von Phenol · H<sub>2</sub>O (Ref. [241, 242]), oder dem MATI-Spektrum von 1-Naphthol · H<sub>2</sub>O (siehe Kap. 6). Der mittlere Abstand der Banden in der Progression beträgt 186 cm<sup>-1</sup>. Bei genauer Betrachtung findet man eine Anharmonizität; der Unterschied zwischen den Quanten der Streckschwingung beträgt (σ<sup>1</sup> - σ<sup>0</sup>) = 189 cm<sup>-1</sup>, (σ<sup>2</sup> - σ<sup>1</sup>) = 183 cm<sup>-1</sup> und (σ<sup>3</sup> - σ<sup>2</sup>) = 180 cm<sup>-1</sup>.

Außer der Streckschwingung können schwächere, mit β<sup>n</sup> (n=0,1,2,...) bezeichnete Progressionen mit Ursprung bei einer Reihe von Vibrationsbändern beobachtet werden. Die



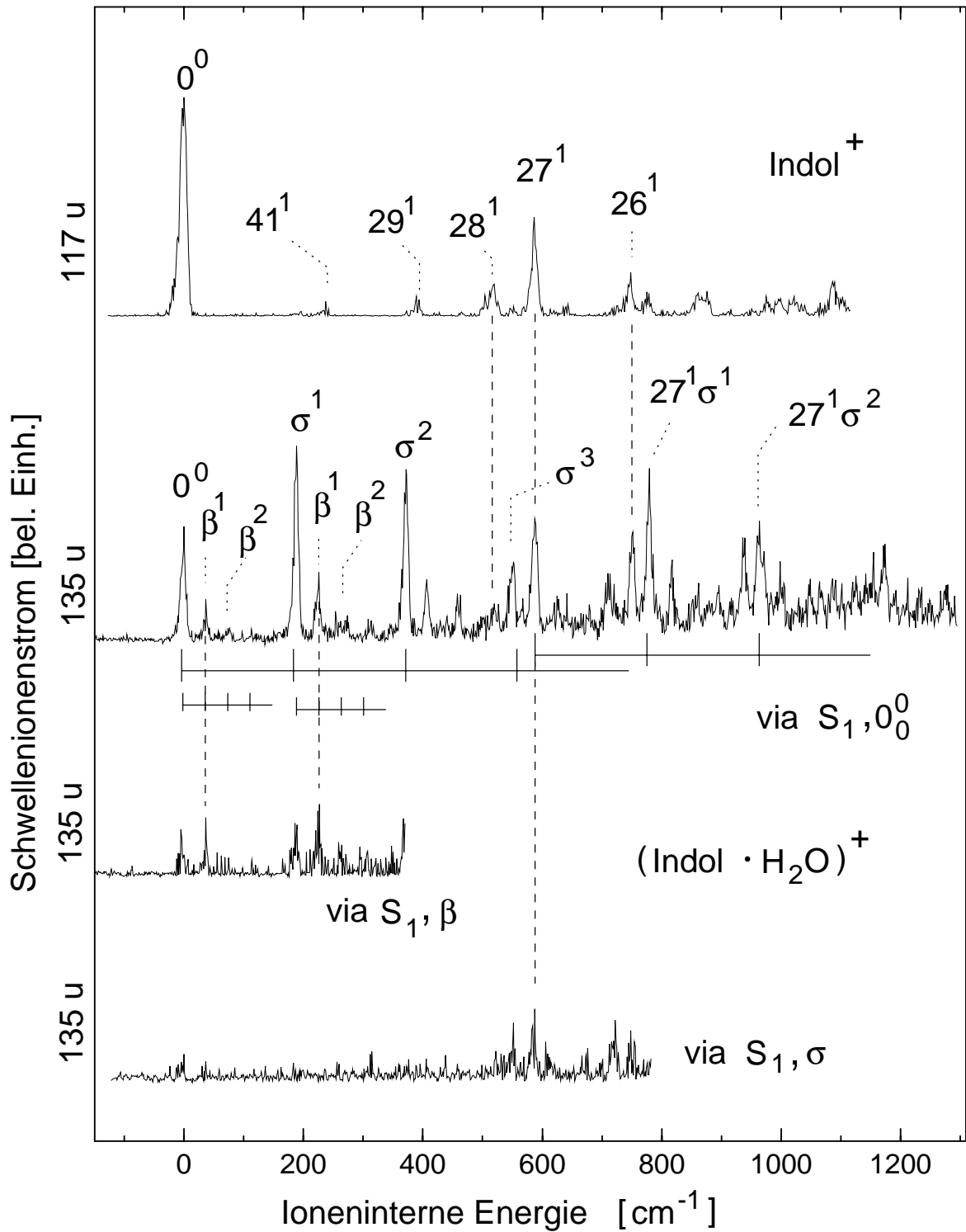


Abb. 5.10: MATI-Spektrum von Indol<sup>+</sup> (oberste Spur), gemessen nach Pumpen des schwingungslosen <sup>1</sup>L<sub>b</sub>, sowie drei MATI-Spektren von Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O, gemessen nach Anregung der Übergänge 0<sub>0</sub><sup>0</sup> (zweite Spur), 0<sub>0</sub><sup>0</sup> β<sub>0</sub><sup>1</sup> (dritte Spur), und 0<sub>0</sub><sup>0</sup> σ<sub>0</sub><sup>1</sup> (unterste Spur).

Quanten dieser nicht näher spezifizierten intermolekularen Schwingung haben einen mittleren Abstand von  $38 \text{ cm}^{-1}$ .

Die beiden unteren Spektren in Abb. 5.10 wurden jeweils durch Pumpen der  $0_0^0 \beta_0^1$  und  $0_0^0 \sigma_0^1$  Übergänge in den Zwischenzustand erhalten. Die Intensität dieser Übergänge (siehe Abb. 5.9) ist sehr gering, weshalb die MATI-Spektren einen hohen Rausch-Anteil aufweisen. Dennoch läßt sich gut erkennen, daß die  $\beta^1$ -Banden im über den  $0_0^0 \beta_0^1$  erhaltenen MATI-Spektrum (zweite Spur von unten) relativ stark zutage treten, was den Schluß nahelegt, daß es sich bei den jeweils mit „ $\beta$ “ bezeichneten Banden im Zwischenzustand und im Kation in der Tat um dieselbe Schwingung handelt. Im untersten MATI-Spektrum ist eine relative Verstärkung der „ $\sigma$ “-Banden allerdings nicht zu erkennen. Demnach handelt es sich bei der gleich bezeichneten Bande im Zwischenzustand um keine Streckschwingung. Eine fundierte Zuordnung kann letztlich nur durch Vergleich mit *ab initio* Rechnungen getroffen werden.

### Dissoziationsenergie

Die MATI-Spektren im linken Bereich von Abb. 5.11 wurden bis zu einer Überschußenergie von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des kationischen Grundzustands aufgezeichnet. Beide Spektren, sowohl das obere bei der Cluster- bzw. Muttermasse von 135 u, wie auch das untere bei der Fragment- bzw. Tochtermasse von 117 u, wurden simultan nach Anregung des schwingungslosen  $S_1 0_0^0$  Übergangs im Cluster aufgenommen. Das Spektrum auf der Muttermasse zeigt die bereits diskutierte Bandenstruktur, während auf dem Tochtermassenkanal erwartungsgemäß kein Signal zu finden ist, da keine Dissoziation stattfindet.

Neben den Spektren des kationischen Grundzustands bei niedrigen Exzessenergien wurden weitere MATI-Spektren in einem Bereich höherer ioneninterner Energie von 4400 bis  $5250 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Diese insgesamt vier Spektren sind im rechten Bereich von Abb. 5.11 zu sehen. Die beiden unteren wurden bei der Muttermasse, die beiden oberen bei der Tochtermasse aufgezeichnet. Bei den beiden oberen, wie auch bei den beiden unteren Spektren wurde in einem Fall über den schwingungslosen  $0_0^0$ , im anderen Fall über die  $26_0^1$  Bande angeregt (siehe Abb. 5.11). Bei den beiden Muttermassenspektren ist ein Abbruch des Signals bei derselben Gesamtenergie feststellbar, wobei diese über verschiedene Zwischenzustände erreicht wurde. Der Signalverlust bei der Muttermasse geht mit einem Anstieg des Signals bei beiden Tochtermassenspektren einher, womit eine Dissoziation des Clusters bei einer Überschußenergie von  $E_0 = 4790 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (Abbruch des Muttermassenspektrums) zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte. Wie im Falle des  $\text{Indol}^+ \cdot \text{Ar}$  Clusters existiert auch hier ein kleiner Energiebereich von etwa  $35 \text{ cm}^{-1}$ , in dem Signal sowohl auf der Mutter- als

auch auf der Tochtermasse auftritt. Die Ursache hierfür (Rydberg-Rumpf- Wechselwirkung) wird in Kap. 3.6.5 diskutiert.

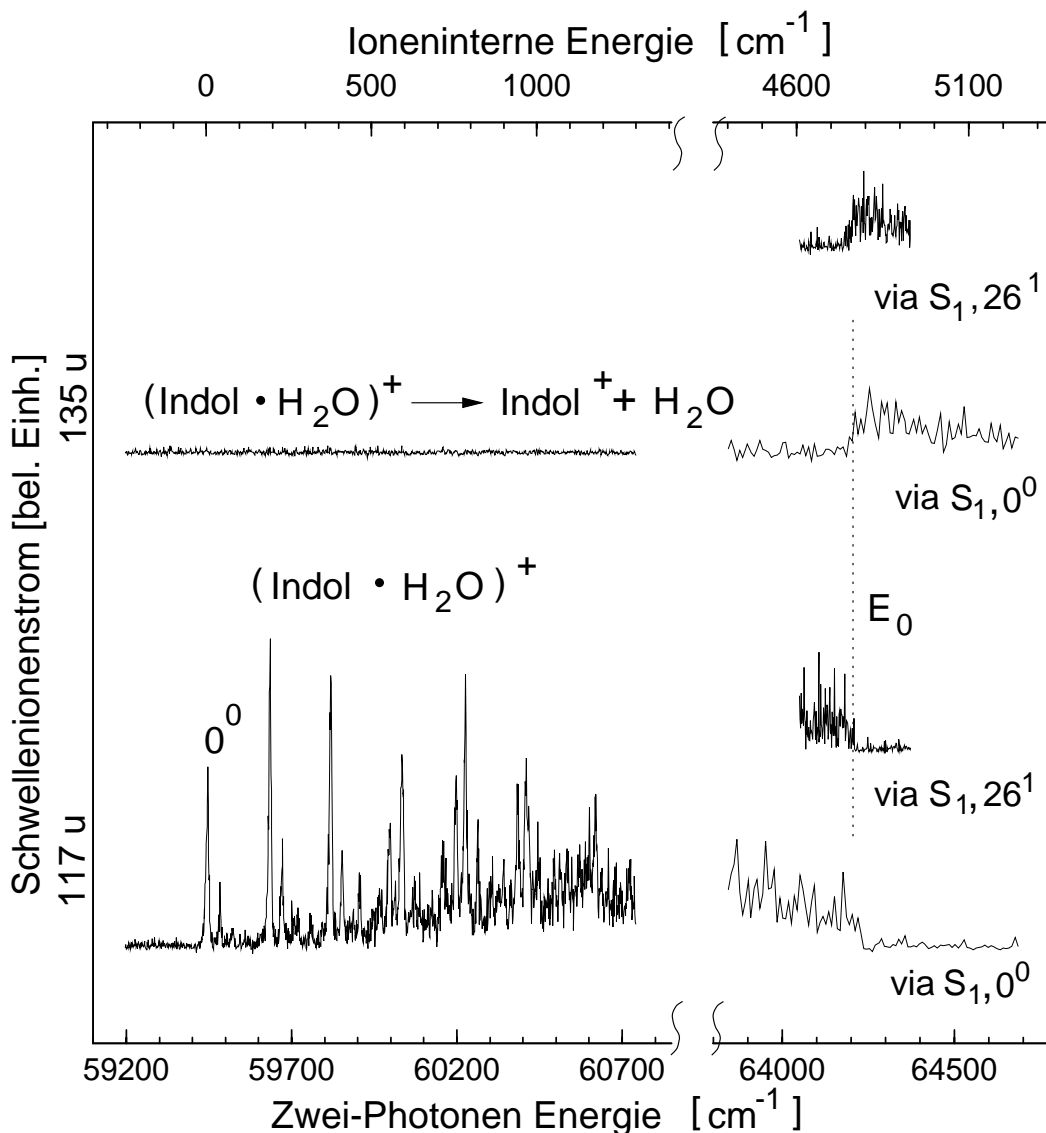


Abb. 5.11: Dissoziation des Kations Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O

Aus den gefundenen Werten für die AIE von Monomer und Cluster, sowie  $E_0$  lässt sich die Bindungsenergie im Grundzustand  $D_0$  ermitteln (siehe Kap. 3.4):  $D_0 = IE_{\text{Indol} \cdot \text{H}_2\text{O}} - IE_{\text{Indol}} + E_0 = 1632 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ . Die mit Breakdown-Spektroskopie von MONS *et al.* ermittelte BE von  $1693 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$  [243] stimmt gut mit unserem Wert überein. Der bemerkenswerte Unterschied zwischen der Grundzustands- und der ionischen Bindungsenergie weist auf den elektrostatischen Charakter der H-Brücken-Bindung hin. Eine genauere Diskussion hierzu, und ein Vergleich der N-H ··· O Bindung mit Bindungen vom Typ O-H ··· O findet sich in Kap. 6.7.

Die wichtigsten Werte für das  $\text{Indol}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind in Tab. 5.6 zusammengefaßt.

$\text{Indol}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} : 0^0$	$59433 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
Rotverschiebung der AIE gegenüber dem Monomer-Kation	$3158 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$
$\beta$ Mode	$38 \text{ cm}^{-1}$
$\sigma$ Mode	$186 \text{ cm}^{-1}$
Bindungsenergien	$E_0 = 4790 \pm 10 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow D_0 = 1632 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 5.6: Zusammenfassung: Eckdaten des Kations  $\text{Indol}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

## 5.6 Indol $\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_6$

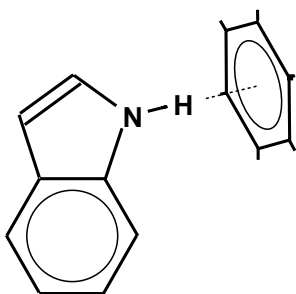


Abb. 5.12: Vermutliche Struktur des Clusters  $\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Der Bindungstyp der  $\text{N-H} \cdots \pi$  Wasserstoff-Brücke spielt in biologischen Systemen eine wichtige Rolle. Resultate einer Reihe von Untersuchungen sprechen für die Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke dieses Typs im  $\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  Cluster, mit einer Struktur wie in Abb. 5.12 angedeutet. Infrarot-Studien im Lösungsmittel, sowie IR-Studien an kristallinem Indol finden sich in Ref. [192, 215]. Fluoreszenz-Lebensdauer-messungen an Lösungen von Indol in Cyclohexan, denen Benzol zugesetzt wurde, werden in Ref. [189, 190] behandelt. Erste REMPI- und PIE-Spektren von isoliertem  $\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  im Jet werden in Ref. [214] diskutiert. Im

folgenden werden die eigenen Resultate zur Spektroskopie am kationischen Grundzustand sowie der Bestimmung der Dissoziationsenergie des  $\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  Clusters erörtert.

### 5.6.1 Indol $\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{S}_1$ -Zustand: REMPI

Das REMPI-Spektrum des Zwischenzustands von  $\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  (Masse=195 u) ist in der oberen Spur von Abb. 5.13 gezeigt. Zum Vergleich ist in der unteren Spur wieder das Spektrum des Monomers abgebildet. Die Struktur des Clusterspektrums ähnelt der des Monomers, mit den beiden dominierenden Banden  $0_0^0$  und  $26_0^1$ . Alle Banden im Clusterspektrum haben eine mittlere Breite (FWHM) von etwa  $5 \dots 6 \text{ cm}^{-1}$ , und sind damit etwa um den Faktor zwei gegenüber den Banden im Monomer verbreitert.

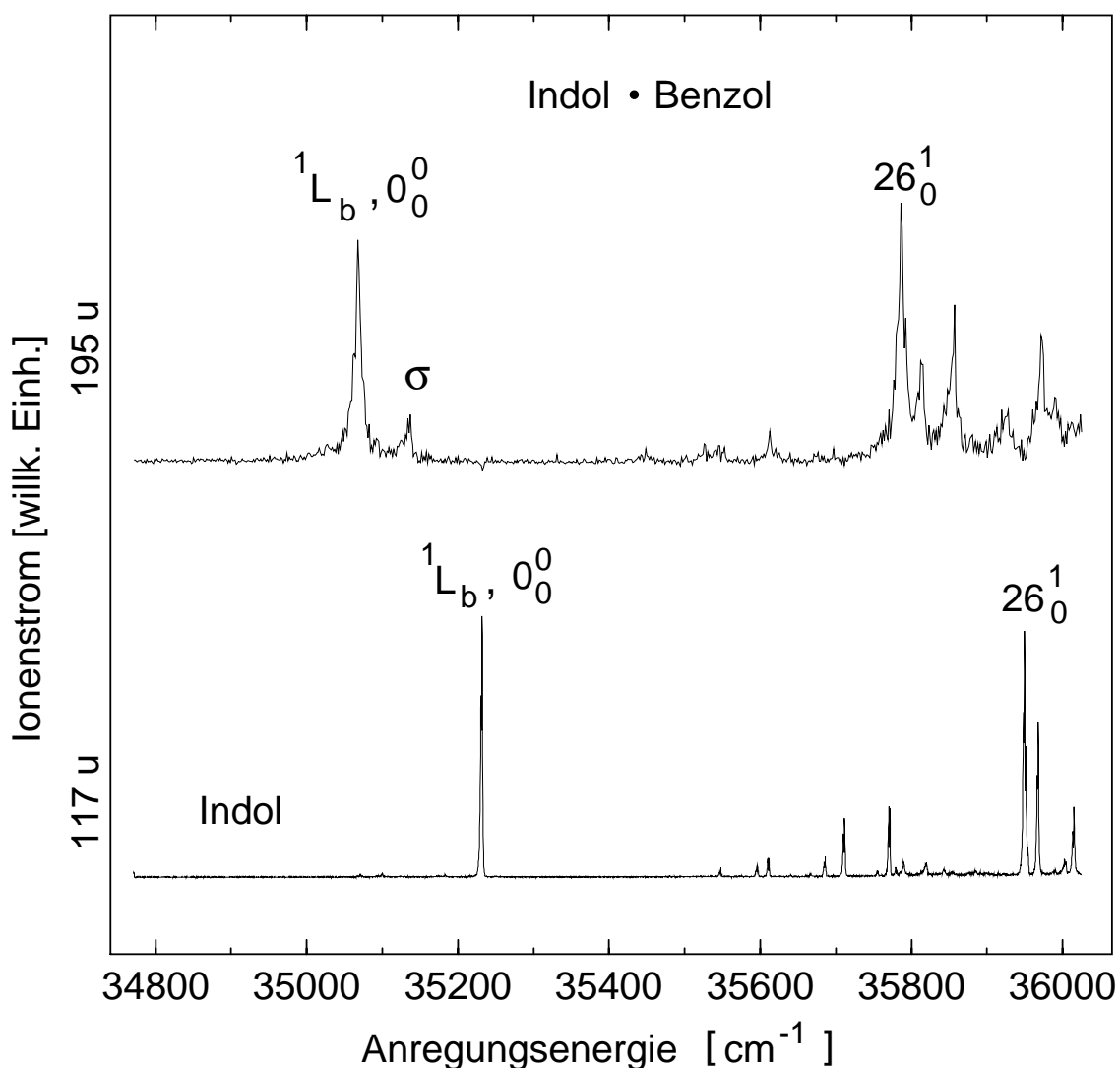


Abb. 5.13:  $S_1 \leftarrow S_0$  REMPI-Spektrum von Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (obere Spur) und von Indol (untere Spur).

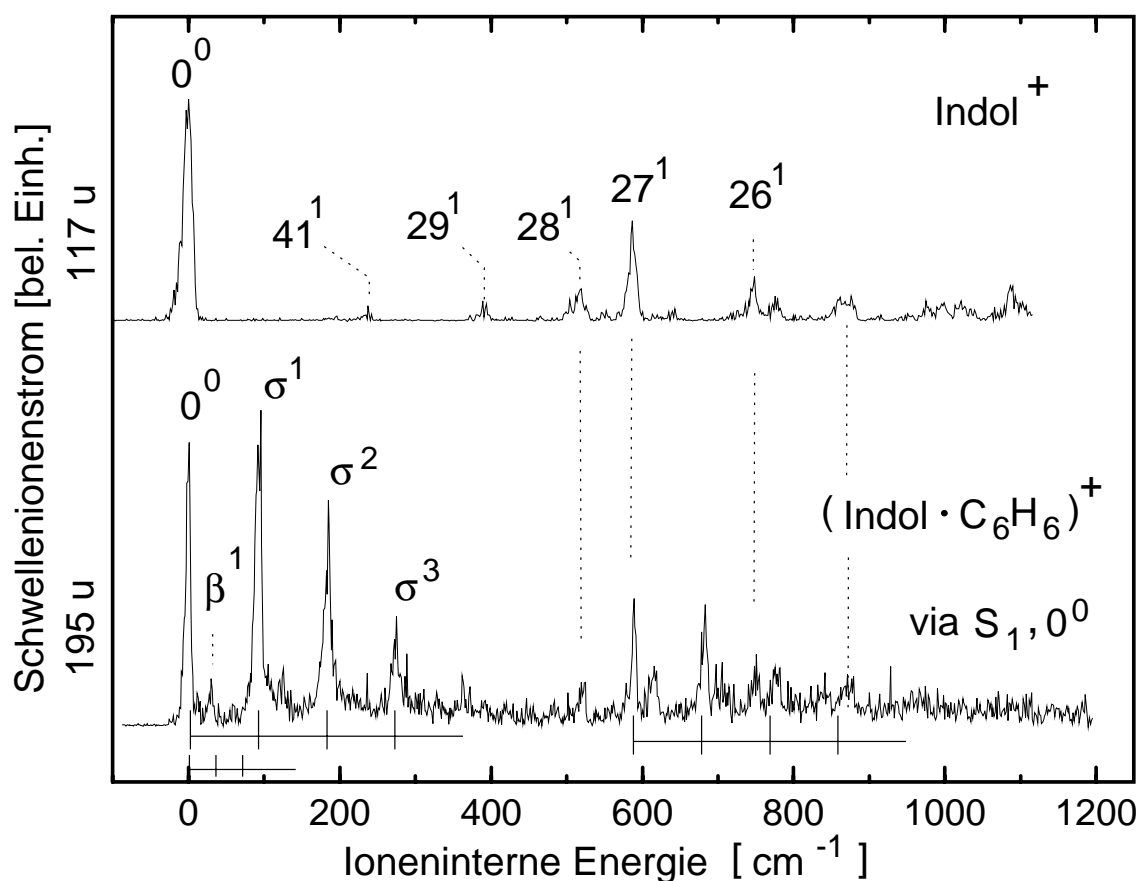
Dies ist wahrscheinlich auf die Anregung niederfrequenter intermolekularer Schwingungen zurückzuführen, die mit der zur Verfügung stehenden Laserbandbreite von  $0,3 \text{ cm}^{-1}$  nicht aufgelöst werden. Der schwingungslose  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergang im Cluster liegt bei einer Energie von  $35067 \text{ cm}^{-1}$ , ist also um  $165 \text{ cm}^{-1}$  ( $166 \text{ cm}^{-1}$  [214]) gegenüber dem  $0_0^0$  des Monomers ins Rote verschoben. Eine zusätzliche Bande, die im Monomer-Spektrum nicht auftaucht, erscheint  $69,5 \text{ cm}^{-1}$  oberhalb des  $0_0^0$  des Clusters und ist mit einem  $\sigma$  gekennzeichnet. Diese Bande ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine intermolekulare Streckschwingung zurückzuführen. In Tab. 5.7 sind die wichtigsten Daten zum Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  $S_1 \leftarrow S_0$  Spektrum aufgelistet.

Mode	Übergangsenergie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Abstand zu $0_0^0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	entspr. $\lambda_1$ [nm]
Indol $\cdot$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : $0_0^0$	35067	0	$\frac{1}{2} \cdot 570,34$
$\sigma_0^1$	35136,5	69,5	$\frac{1}{2} \cdot 569,21$
$0_0^0 26_0^1$	35786	719	$\frac{1}{2} \cdot 558,88$

Tabelle 5.7: Zusammenfassung: Eckdaten für den Zwischenzustand des Indol  $\cdot$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

### 5.6.2 Indol<sup>+</sup> $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: MATI

In der unteren Spur von Abb. 5.14 ist das MATI-Spektrum des kationischen Clusters Indol<sup>+</sup>  $\cdot$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> gezeigt.

Abb. 5.14: MATI-Spektrum von Indol (obere Spur) und Indol  $\cdot$  C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (untere Spur).

Das Spektrum mit der unerwartet klaren Bandenstruktur überraschte, da zuvor kein Spektrum des kationischen Grundzustands eines Clusters mit so großen Molekülen bekannt war. Dies wird von uns bereits als Indiz für eine relativ starke Bindung zwischen den Molekülen

gewertet, die die inneren Freiheitsgrade einschränkt und nur eine geringe Änderung der Gesamtgeometrie im Cluster bei der Ionisation zuläßt. Erfahrungsgemäß findet man keine Schwellenionen, wenn der Cluster beim Übergang vom elektronisch angeregten Zustand S<sub>1</sub> in den kationischen Grundzustand seine Geometrie (etwa durch Umlagerung des neutralen Clusterpartners) stark ändert. Eine eindeutige Identifikation des kationischen Grundzustands 0<sup>0</sup> ist auch hier durch den Vergleich mit dem Indol<sup>+</sup> Spektrum, gezeigt in der oberen Spur von Abb. 5.14, möglich. Die AIE des Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Clusters beträgt 59833 cm<sup>-1</sup> und ist um 2785 ± 5 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem 0<sup>0</sup> des Monomers ins Rote verschoben. HAGER *et al.* [214] ermittelten aus PIE-Spektren eine etwas geringere Rotverschiebung von 2632 ± 15 cm<sup>-1</sup>.

Ähnlich wie beim Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O treten lange Progressionen, bezeichnet mit  $\sigma$ , zutage. Der Abstand der Banden beträgt 95 cm<sup>-1</sup>, etwa die Hälfte des Abstands der Progressionsbanden im Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O. Dies wird in Abschn.5.7 diskutiert.

### Indol • C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Es wurden ebenfalls REMPI- und MATI-Spektren am Cluster mit perdeuteriertem Benzol als Clusterpartner durchgeführt. Das MATI-Spektrum ist zusammen mit dem MATI-Spektrum des nicht deuterierten Clusters in Abb. 5.15 gezeigt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte für die AIE und die Dissoziationsenergie kein Unterschied zu den Ergebnissen für den Cluster Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> festgestellt werden. Dies bedeutet, daß die Ionisation lokal am Indol und nicht am Benzol stattfindet, da bei Molekülen stets eine Verschiebung der AIE nach Isotopensubstitution beobachtet wird, nicht jedoch hier. Die durch Isotopeneffekte verursachte Veränderung der Nullpunktsschwingungsenergie der intermolekularen Streck-schwingung ist zu gering, um mit unserer Meßgenauigkeit nachgewiesen werden zu können.

Bei genauerem Vergleich der Spektren des kationischen Grundzustands von Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (obere Spur von Abb. 5.15) und Indol • C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (untere Spur von Abb. 5.15) ist ein klarer Unterschied bei den Schwingungsenergien der mit  $\sigma^n$  (n=1,2,...) bezeichneten Progressionen erkennbar. Die Schwingungsenergien sind beim schwereren C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Clusterpartner etwas geringer. Beschreibt man das Dimer als zweiatomiges Molekül, das Streck-schwingungen ausführt (Siehe Abb. 5.16), dann erwartet man aufgrund der Unterschiede in der reduzierten Masse  $\mu$  des Clusters bei Austausch des C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> durch das C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> eine Verringerung der Streck-schwingungsfrequenz auf 95,7 %. Der am dritten und vierten Quant gemessene, tatsächliche Unterschied beträgt jeweils 96,5 %, was als Bestätigung der Zuordnung zu einer Streck-schwingung gelten kann.

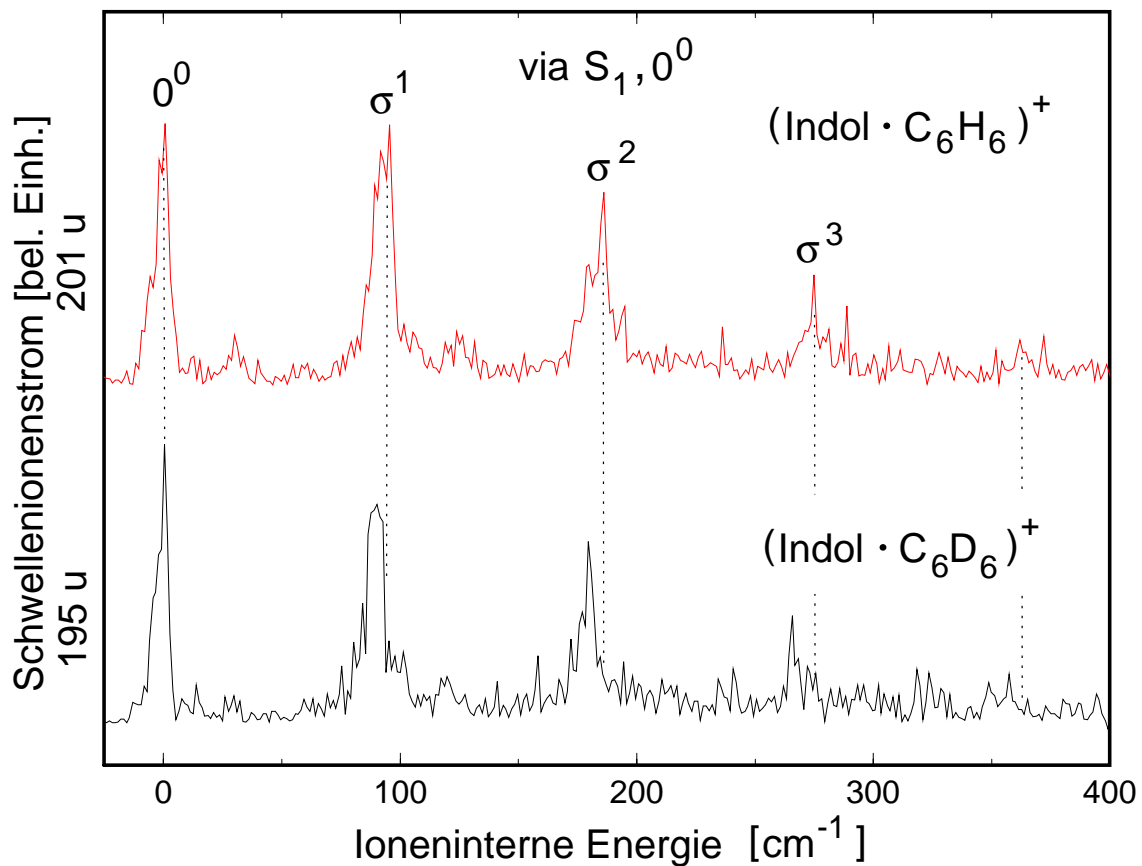


Abb. 5.15: Vergleich der Spektren des kationischen Grundzustands von Indol<sup>+</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (obere Spur) und Indol<sup>+</sup> · C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (untere Spur).

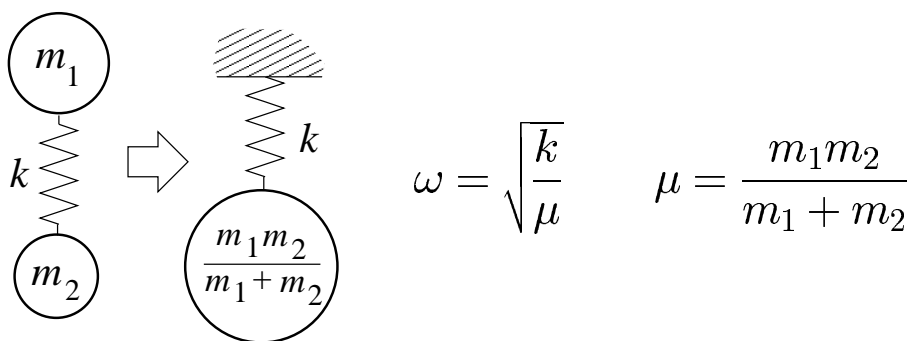


Abb. 5.16: Streckschwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls.  $k$ : Kraftkonstante,  $\mu$ : Reduzierte Masse.

### 5.6.3 Dissoziationsenergie

In Abb. 5.17 sind die auf der Tochtermasse von 117 u (obere Spur) und der Muttermasse von 195 u (untere Spur) aufgezeichneten MATI-Spektren abgebildet. Ab einer im Ion



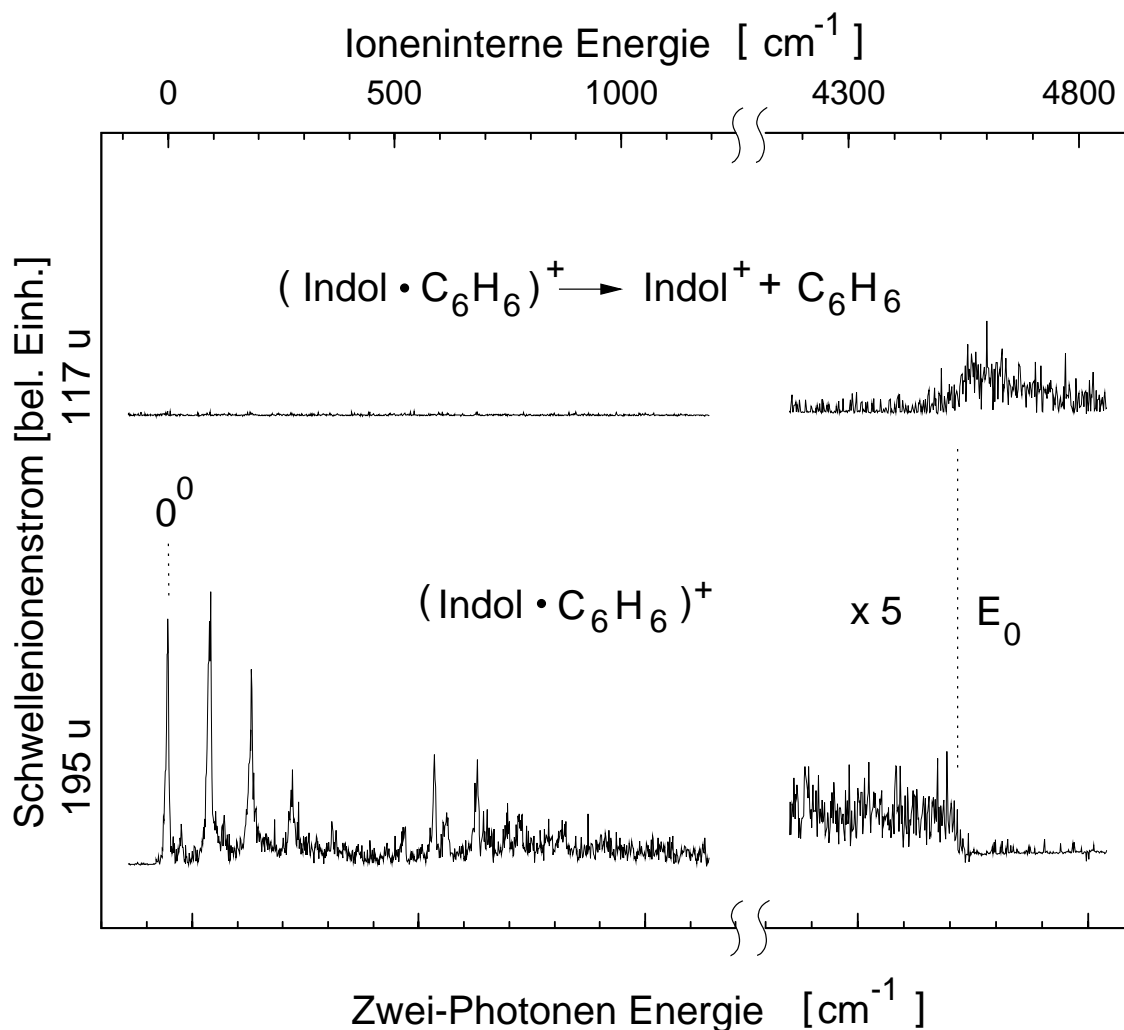


Abb. 5.17: Dissoziation von Indol<sup>+</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Die Dissoziationsenergie E<sub>0</sub> beträgt 4581 ± 10 cm<sup>-1</sup>.

deponierten Energie von 4581 ± 10 cm<sup>-1</sup> dissoziiert das Cluster-Ion, was sich durch das Verschwinden des Schwellenionensignals auf der Clustermasse bemerkbar macht. Knapp unterhalb dieser Energie lassen sich die geladenen Indol-Fragmente nachweisen; dies äußert sich in einem Anstieg des MATI-Signals auf der Tochtermasse. Die Bindungsenergie im Ion beträgt 4581 ± 10 cm<sup>-1</sup>. Daraus ergibt sich für die Bindungsenergie im Grundzustand (siehe Kap. 3.4):  $D_0 = IE_{\text{Indol} \cdot \text{C}_6\text{H}_6} - IE_{\text{Indol}} + E_0 = 1823 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ .

In Tab. 5.8 sind abschließend die wichtigsten Resultate für das Kation Indol<sup>+</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zusammengefaßt.

Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : 0 <sup>0</sup>	59833 ± 5 cm <sup>-1</sup>
Rotverschiebung der AIE gegenüber dem Monomer-Kation	2785 ± 5 cm <sup>-1</sup>
σ Mode	95 cm <sup>-1</sup>
Bindungsenergien	E <sub>0</sub> = 4581 ± 10 cm <sup>-1</sup> ⇒ D <sub>0</sub> = 1823 ± 15 cm <sup>-1</sup>

Tabelle 5.8: Zusammenfassung: Eckdaten des Kations Indol<sup>+</sup> • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

## 5.7 Vergleich von Indol • H<sub>2</sub>O und Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Die gefundene Grundzustands-BE im Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ist etwas größer als die im Indol • H<sub>2</sub>O Cluster, und deutlich größer als die BE von van der Waals-gebundenen Homo- und Heterodimeren von Benzol, Paradifluorbenzol und Toluol, über die experimentelle [100, 101, 244–247] und zum Teil theoretische [245, 248, 249] Resultate vorliegen. So beträgt die BE des gut untersuchten Benzol-Dimers nach neueren *ab initio*-Resultaten in den beiden Konformeren („Sandwich“ und „T-shaped“) jeweils nur etwa 800 cm<sup>-1</sup> [248]. Mittels Breakdown-Spektroskopie wurden für das Benzol-Dimer BE von 566 ± 80 cm<sup>-1</sup>, für das Benzol-Paradifluorbenzol und das Benzol-Toluol Heterodimer jeweils BE von 645 ± 120 cm<sup>-1</sup> ermittelt [250].

Die viel größere Bindungsenergie des Indol • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> von ≈ 1800 cm<sup>-1</sup> kann also nicht auf eine reine van der Waals Wechselwirkung zurückzuführen sein, selbst wenn die vergleichsweise größere Ausdehnung des Indol-Moleküls in Betracht gezogen wird. Plausibler ist daher eine Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen dem am Stickstoff des Indols gebundenen H-Atom, und dem π-Elektronensystem des Benzols.

Für diese Annahme sprechen auch weitere Indizien, wie *i*) eine mehr als doppelt so hohe kationische BE verglichen mit der im Grundzustand, was auf den hohen Anteil elektrostatischer Wechselwirkung in einer H-Brücke zurückgeführt werden kann, und *ii*) das Vorhandensein ausgeprägter Schwingungsprogressionen, ähnlich denen am Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O, die durch eine Veränderung der Bindungslänge der H-Brücke nach Ionisation verursacht werden können.

Eine Gegenüberstellung der beiden MATI-Spektren von Indol<sup>+</sup> • H<sub>2</sub>O und Indol<sup>+</sup> • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, zusammen mit dem Spektrum des Monomer-Kations, führt den um etwa den Faktor zwei unterschiedlichen Abstand zwischen den Banden der intermolekularen Schwingungsprogressionen vor Augen.

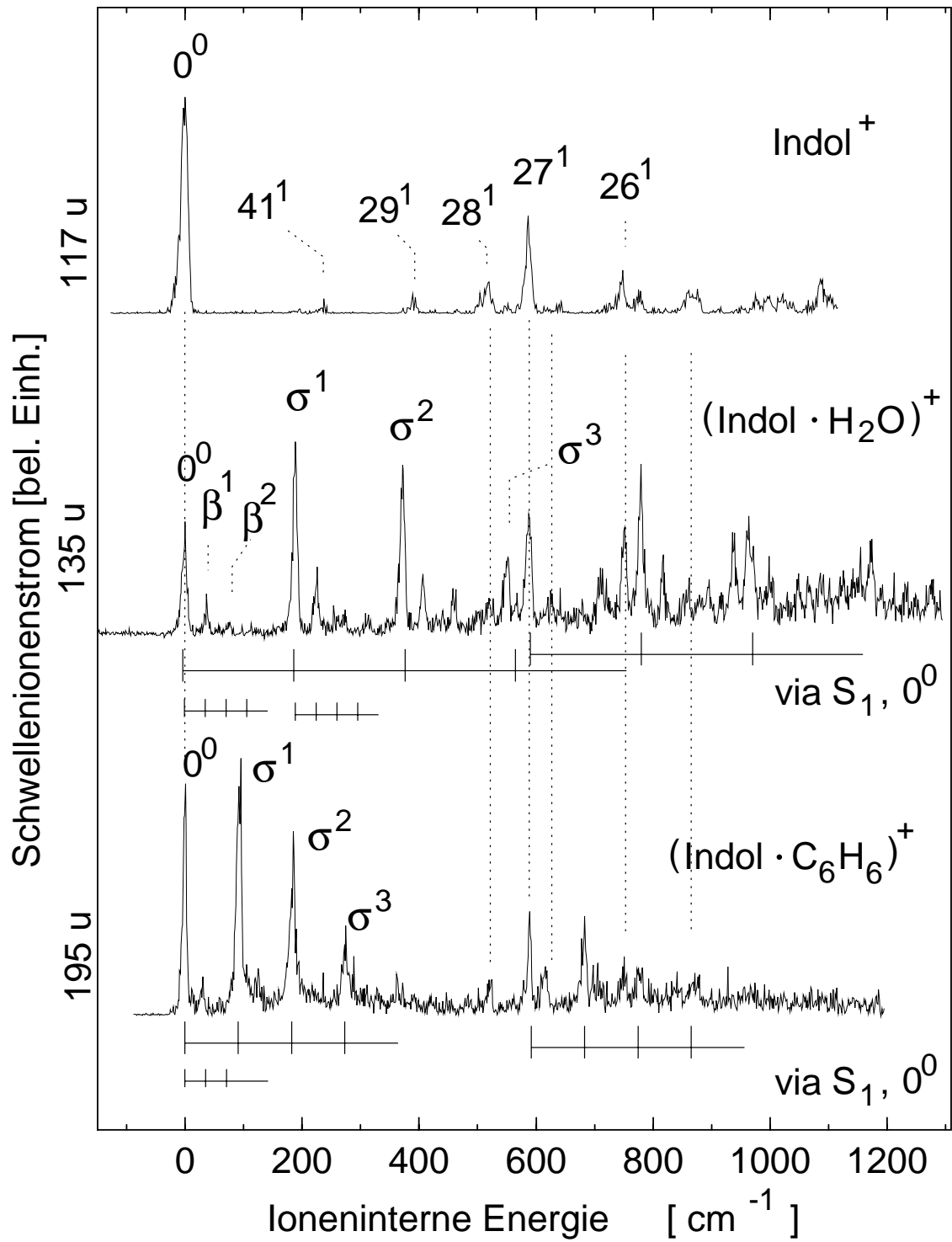


Abb. 5.18: Gegenüberstellung: Indol<sup>+</sup> (obere Spur), Indol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O (mittlere Spur), Indol<sup>+</sup> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (untere Spur)

Nähert man den Cluster als zweiatomiges Molekül an (siehe Abschn. 5.6.2), und nimmt man sowohl für die N–H··· $\pi$  als auch die N–H···O Bindung in erster Ordnung die gleiche Stärke (gleiche Kraftkonstante  $k$ ) an, so läßt sich die Frequenzänderung einer Streck-schwingung bei Änderung der Masse eines Molekülbestandteils einfach berechnen. Wird das leichtere Wasser durch das schwerere Benzol ersetzt, ergibt sich eine Änderung der Streck-schwingungsfrequenz um den Faktor 1,73 ( $\sqrt{\mu_{\text{Indol}\cdot\text{C}_6\text{H}_6}/\mu_{\text{Indol}\cdot\text{H}_2\text{O}}} \approx 1,73$  mit der reduzierten Masse  $\mu$ ). Dies kommt dem beobachteten Faktor 2 nahe und kann als weiterer Hinweis auf eine lineare N–H··· $\pi$  Wasserstoff-Brücke gewertet werden.

## 5.8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang erstmalig die Aufzeichnung von MATI-Spektren von Wasserstoff-Brücken-gebundenen Clustern, darunter ein N–H··· $\pi$  gebundenes System mit biologischem Prototypcharakter. Ebenfalls konnten die Bindungsenergien der Wasserstoff-Brücken präzise bestimmt werden. Anhand vieler Indizien können Strukturen für die untersuchten Cluster plausibilisiert werden.

Eine Vielzahl von auf diesen Ergebnissen aufbauenden Experimenten sind denkbar: Pump-Probe Femtosekunden-Spektroskopie an Indol und Derivaten im Jet wäre geeignet, die Lebensdauer von  $^1L_a$  Zuständen in isolierten Molekülen zu bestimmen, bzw. solche Zustände überhaupt nachzuweisen, die aufgrund von interner Konversion oder einer N–H Bindungsspaltung extrem kurzlebig sind und mit herkömmlichen Methoden bisher nicht direkt beobachtet werden konnten.

Rotationsaufgelöste Zwei-Photonen-Spektroskopie an den Fermidublett Banden 454 und 479  $\text{cm}^{-1}$  oberhalb des  $^1L_b$  Ursprungs des Indols könnte beitragen, noch offene Fragen zur Herzberg-Teller Kopplung dieser Zustände an den  $^1L_a$  Ursprung im Indol-Monomer zu beantworten.

Die eindeutige Identifikation von  $^1L_a$  -Zuständen, oder die Dynamik zur Kopplung von  $^1L_a$  - an  $^1L_b$  Zustände könnte an methylsubstituierten Indolen auch mit rotationsaufgelöster REMPI-Spektroskopie gelingen.

Die Absenkung des  $^1L_a$  Zustands durch Anlagerung polarer Moleküle hängt von der ursprünglichen Lage des  $^1L_a$  Zustandes ab, die beispielsweise durch Alkylsubstitution am Pyrrolring beeinflusst wird, sowie von der Art der intermolekularen Wechselwirkung. Der mikroskopische Mechanismus ist nicht hinreichend verstanden. Die Bestimmung der Parameter der intermolekularen Wechselwirkung, wie etwa der Bindungsenergie, in einer Reihe

von Clustern von Indolen mit Solvens-Molekülen bei begleitender *ab initio* Rechnung kann helfen, diesen Mechanismus aufzuklären.

Ebenfalls von Interesse ist die Untersuchung eines Indol-Moleküls, an das mehrere Wassermoleküle angelagert wurden. Hier könnte einerseits etwa die Struktur des Indol  $\cdot (H_2O)_2$  Clusters ermittelt werden, andererseits die in Lösung bekannte Solvatisierung von Elektronen nach optischer Anregung erforscht werden.



# Kapitel 6

## 1-Naphthol: Monomer und Cluster

Am *trans*-Rotamer des 1-Naphthol sowie am Wasserstoff-Brücken-gebundenen Cluster *trans*-1-Naphthol·H<sub>2</sub>O wurden der Zwischenzustand *S*<sub>1</sub> mit REMPI, und der kationische Grundzustand *D*<sub>0</sub> mit MATI spektroskopisch untersucht. Ab initio-Rechnungen ermöglichen die Zuordnung von Schwingungen im Molekül und im Cluster, die Darstellung des elektronischen Aufbaus und die Veranschaulichung intermolekularer Wechselwirkungen. Die Wirkung der Hydroxylgruppe auf die Elektronenkonfiguration und der Einfluß der Ausdehnung des aromatischen Ringsystems auf die Wasserstoff-Brücke wird diskutiert. Ein Vergleich unterschiedlicher Typen von Wasserstoff-Brücken-Bindungen gliedert sich an.

### 6.1 Einleitung

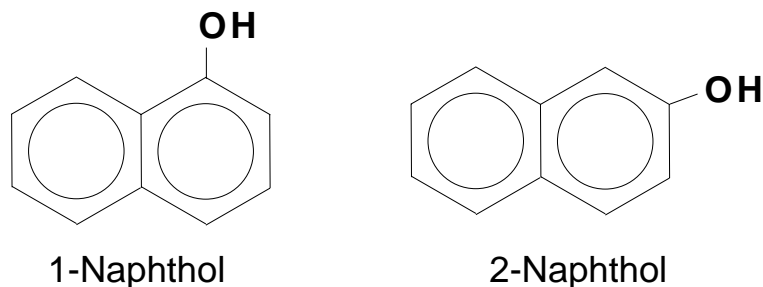


Abb. 6.1: Mögliche Isomere des Hydroxynaphthalins bzw. Naphthols.

Naphthol geht aus Naphthalin nach Substitution eines H-Atoms durch eine Hydroxylgruppe hervor. Je nach Stellung der OH-Gruppe unterscheidet man zwischen den beiden möglichen Isomeren 1-Naphthol und 2-Naphthol (siehe Abb. 6.1). Die Summenformel ist C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O, die

Masse beträgt 144 u. Naphthol-Moleküle sind im Grundzustand und im niedrigsten elektronisch angeregten Zustand planar und weisen  $C_S$  Symmetrie auf. Der niedrigste elektronisch angeregte Zustand ist  ${}^1L_b$  ( $S_1$ ) mit der Symmetrie  $A'$ . Das Naphthol besitzt 51 Normal-schwingungsmoden, die sich in 35 *in plane* Schwingungen der Symmetrie  $A'$  und 16 *out of plane* Schwingungen der Symmetrie  $A''$  einteilen lassen. Sowohl die Übergänge  $A' \leftarrow A'$  als auch  $A'' \leftarrow A'$  sind erlaubt, d.h. es sind keine elektronischen Auswahlregeln für elektrische Dipol-Übergänge wirksam, woraus eine vergleichsweise dichte Bandenstruktur in den Spektren resultiert.

Eine Besonderheit von Naphthol ist, daß dessen Bereitschaft, ein Proton von der Hydroxylgruppe an eine Lösungsumgebung abzugeben, im elektronisch angeregten Zustand ( $S_1$ ) wesentlich höher ist als im Grundzustand [251, 252]. Der Säurecharakter kann also durch optische Anregung verstärkt werden. Beim 1-Naphthol ist dieser Effekt am deutlichsten; der  $pK_s$ -Wert als Maßzahl für die Bereitschaft Protonen abzuspalten, beträgt im Grundzustand 9,4, im  $S_1$  jedoch 0,5<sup>1</sup>. Eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten zu Naphtholen befaßt sich daher mit dem Protonentransfer [251–261] von Naphthol in protonenaffinen Solvensumgebungen. Insbesondere Heterocluster aus 1-Naphthol mit Wasser oder  $NH_3$  sind geeignet, Protonentransfer-Vorgänge mit spektroskopischen Methoden mikroskopisch zu untersuchen.

Der genaue Mechanismus, der zur Verstärkung des Säurecharakters im angeregten Zustand führt, ist noch nicht vollständig verstanden. Zudem sind in der Literatur teilweise widersprüchliche Bandenzuordnungen zu finden. Mit Resultaten aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten REMPI- und MATI-Experimenten an 1-Naphthol und 1-Naphthol  $\cdot H_2O$  und begleitenden *ab initio*-Rechnungen konnte ein Beitrag zur Klärung dieser Fragen geleistet werden. Insbesondere werden erstmals Spektren des kationischen Grundzustands des 1-Naphthol  $\cdot H_2O$ -Clusters gezeigt und diskutiert.

## 6.2 Experiment

Für die in den nachfolgenden Abschnitten besprochenen REMPI- und MATI-Messungen an 1-Naphthol und an 1-Naphthol  $\cdot H_2O$  wurden die experimentellen Bedingungen wie folgt gewählt: Die Düse mit der Probe wurde bereits mehrere Stunden vor dem Experiment auf eine Temperatur von  $\approx 120^\circ C$  gebracht und in Betrieb genommen. Als Expansionsgas wur-

---

<sup>1</sup>Je geringer der Wert, desto höher die Bereitschaft, Protonen abzugeben



de Neon mit einem Druck von 3 bar verwendet, dem bei den Clusterexperimenten zusätzlich 25 mbar Wasserdampf beigesetzt war. REMPI-Spektren von Monomer und Cluster, sowie MATI-Spektren des Monomers wurden jeweils in einem Durchgang mit einer Mittelung über 10 Pulse pro Frequenzschritt aufgezeichnet. Bei 1-Naphthol liegen die Wellenlängen für Anregungs- und Ionisationslaser nahe beieinander. Daher kann der Ionisationslaser alleine bei einer MATI-Messung ein Untergrundsignal produzieren, was durch eine höhere Trennspannung kompensiert werden muß. Für die MATI-Resultate am Cluster wurden wegen der daraus resultierenden geringen Signalintensität bis zu 8 Spektren summiert, jeweils mit Mittelungen über 40 Pulse pro Frequenzschritt.

Um die Dissoziationsschwelle von 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O nachzuweisen, ist für den Ionisations-schritt eine höhere Photonenenergie notwendig als für den Anregungsschritt. Der resultierende hohe Untergrund an prompten Ionen verhinderte die Bestimmung der Dissoziations-energie.

### 6.3 *trans*-1-Naphthol Monomer

Erste niederaufgelöste Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 1-Naphthol in Lösungsmitteln finden sich bei FÖRSTER [251] und bei WELLER [252]. Von HOLLAS und THAKUR wurden Absorptionsspektren von 1-Naphthol in der Gasphase aufgenommen [262], wobei die spektrale Auflösung der Messungen für eine Rotationscontour-Analyse und Ermittlung des Trägheitstensors ausreichte. Erste LIF- und REMPI-Spektren finden sich bei CHESHOVSKY und LEUTWYLER [253].

HOLLAS & BIN HUSSEIN fanden Hinweise auf die Existenz zweier Rotationskonformere (Rotamere) bei Raumtemperatur [263], deren Absorptionsmaxima sich um 274 cm<sup>-1</sup> unterscheiden. Die Existenz der zwei Rotamere wurde von LAKSHMINARAYAN & KNEE durch Experimente im gekühlten Molekularstrahl (Fluoreszenz, dispergierte Fluoreszenz) [264] bestätigt. Bei den beiden Strukturen (siehe Abb. 6.2) ist die OH-Gruppe bezüglich der aromatischen Basisstruktur unterschiedlich orientiert. Die vibronische Bandenstruktur der beiden Rotamere ist nahezu identisch. Die Lage des S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub> Zustands relativ zum S<sub>0</sub> Zustand jeweils des *cis*- und *trans*- Rotamers wurde von LAKSHMINARAYAN, SMITH, & KNEE [265] mit REMPI und ZEKE ermittelt. Die relative Energie des *cis*- zum *trans*- Rotamer im Grundzustand ließ sich allerdings bisher nicht genau bestimmen. Der plausibelste Wert hierfür wurde über Messung der Absorptionsquerschnitte in der Gasphase bei Raumtemperatur bestimmt [263, 265]. Dabei war eine Boltzmannverteilung und ein identischer Absorptionsquerschnitt für die beiden Rotamere vorausgesetzt worden.

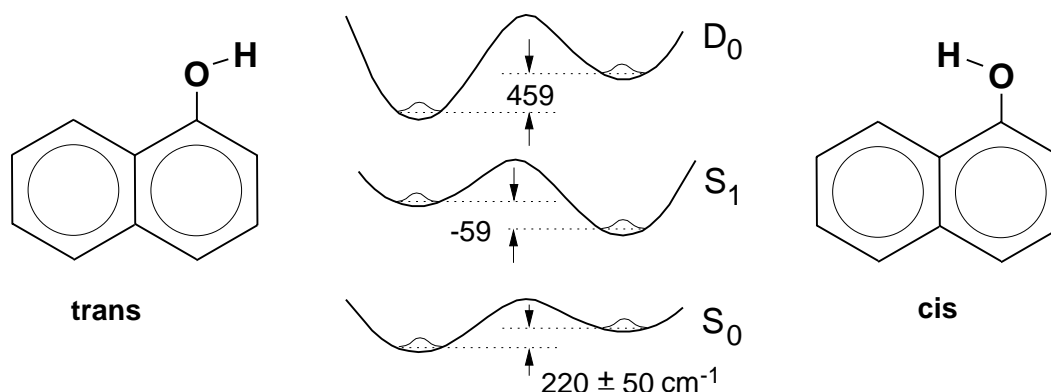


Abb. 6.2: *trans*- und *cis*- Konfiguration am 1-Naphthol. Werte zur Energetik stammen aus Ref. [265] und [263].

Der *trans*- Zustand ist den Ergebnissen zufolge im Grundzustand energetisch bevorzugt und liegt  $220 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$  unter dem Grundzustand des *cis*-Rotamers (Abb. 6.2). *Ab initio* Rechnungen in Ref. [266] liefern einen zu hohen Wert von über  $900 \text{ cm}^{-1}$ . In eigenen Experimenten (siehe folgende Abschnitte) war das *cis*- Rotamer im Molekularstrahl vermutlich aufgrund der effizienten Kühlung praktisch *nicht* nachzuweisen.

(Dispergierte) Fluoreszenzspektren finden sich bei Lakshminarayan & Knee [264], und bei KNOCHENMUSS, MUIÑO, & WICKLEDER [267]. In Ref. [264] werden Schwingungszuordnungen für Grundzustand  $S_0$  und Zwischenzustand  ${}^1L_b$  ( $S_1$ ) angegeben, teilweise basierend auf Infrarot- und Ramanspektren. Diese Zuordnungen sollen in den folgenden Abschnitten mit eigenen Messungen und *ab initio* Berechnungen verglichen und ggf. korrigiert werden.

JOHNSON *et al.* bestimmten die Orientierungen der Übergangsmomente und die Strukturen der *cis*- und *trans*- Rotamere von jeweils 1- und 2-Naphthol [266]. HUMPHREY & PRATT charakterisierten die Übergänge  $34_0^1$  und  $46_0^1$  im *trans*-1-Naphthol [268] und postulierten eine Kopplung der Mode 46 an den  $S_2$  Zustand (Modenbezeichnung gemäß der Mulliken-Konvention [269], siehe Abschn. 6.3.3 und Abb. 6.3).

In den folgenden Abschnitten werden Bandenzuordnungen für den  $S_1$  und erstmals für den kationischen Grundzustand  $D_0$  des 1-Naphthol durchgeführt.

### 6.3.1 *trans*-1-Naphthol $S_1$ -Zustand: REMPI

Zunächst wurde ein REMPI-Spektrum des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs des reinen 1-Naphthols über einen Bereich von knapp  $800 \text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet. Das Spektrum ist in Abb. 6.3 dargestellt.

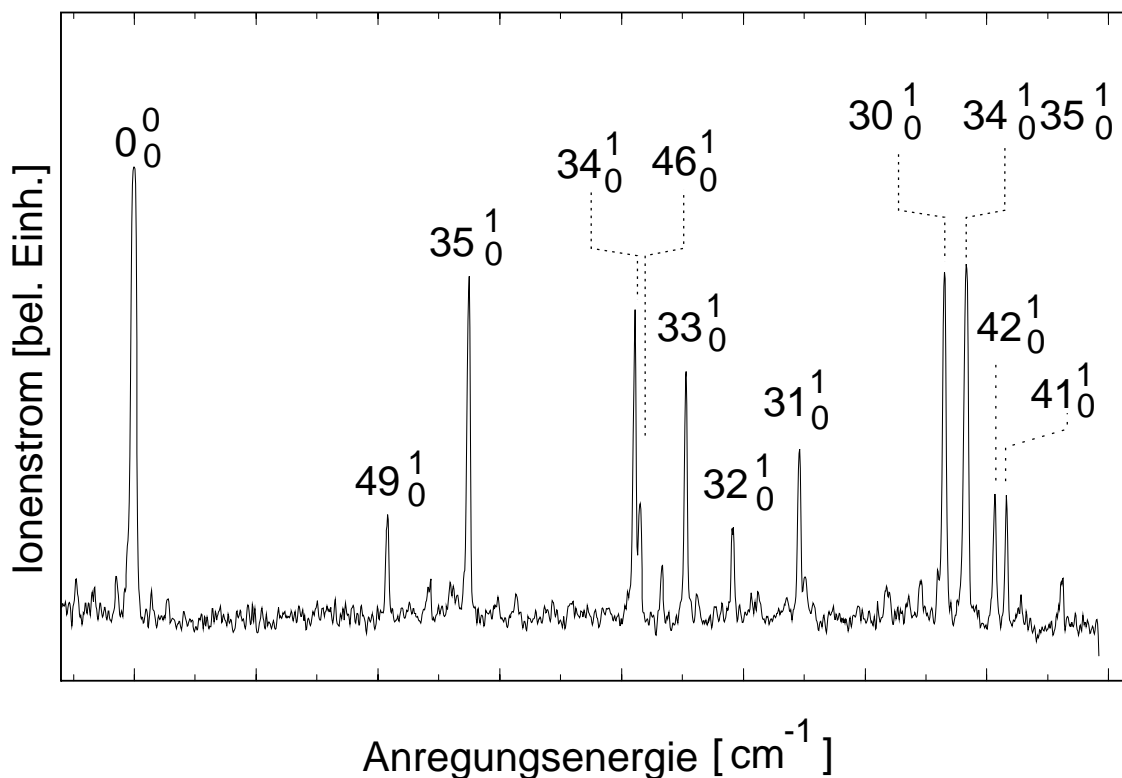


Abb. 6.3: REMPI-Spektrum des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs in *trans* 1-Naphthol. Zuordnungen, siehe Text.

Der dem *trans*-Naphthol zugeordnete  $S_1 \leftarrow S_0, 0_0^0$  Ursprung liegt bei einer Energie von  $31456 \text{ cm}^{-1}$ , was gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt ( $31457,6 \text{ cm}^{-1}$  [253],  $31456,6 \text{ cm}^{-1}$  [262]). Für die Diskussion der Bandenzuordnung wird auf Abschn. 6.3.3 verwiesen, da hierzu auch Daten des kationischen Grundzustands notwendig sind. Die Frequenzpositionen der Banden sind in Tab. 6.1 aufgelistet.

Es konnte kein Hinweis auf *cis*- Banden gefunden werden, was von uns auf die Expansionsbedingungen in der Düse zurückgeführt wird. Vermutlich aufgrund der guten Kühlung werden kaum Naphthol-Moleküle im energetisch benachteiligten *cis*-Zustand produziert.

### 6.3.2 *trans*-1-Naphthol<sup>+</sup>: MATI

Es wurden fünf MATI-Spektren über verschiedene Zwischenzustände aufgenommen, wobei im ersten Schritt jeweils die Übergänge  $0_0^1$ ,  $49_0^1$ ,  $35_0^1$ ,  $34_0^1$  und  $33_0^1$  angeregt wurden. Die Spektren sind in Abb. 6.4 gezeigt. Die Energie des kationischen Grundzustands ( $0^0$ )

Mode	Übergangs-Energie [cm <sup>-1</sup> ]	$\cong \lambda_1$ [nm]	E <sub>exp</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>th</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
<sup>1</sup> L <sub>b</sub>	31456	$\frac{1}{2} \cdot 635,81$	0	0
49 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31665	$\frac{1}{2} \cdot 631,61$	209	200
35 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31731	$\frac{1}{2} \cdot 630,30$	275	273
34 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31867	$\frac{1}{2} \cdot 627,61$	411	443
46 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31871	$\frac{1}{2} \cdot 627,53$	415	390
33 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31910	$\frac{1}{2} \cdot 626,76$	454	449
32 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	31948	$\frac{1}{2} \cdot 626,02$	492	497
31 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	32002	$\frac{1}{2} \cdot 624,96$	546	530
30 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	32122	$\frac{1}{2} \cdot 622,63$	666	676
34 <sub>0</sub> <sup>1</sup> 35 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	32140	$\frac{1}{2} \cdot 622,28$	684	716
42 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	32163	$\frac{1}{2} \cdot 621,83$	707	685
41 <sub>0</sub> <sup>1</sup>	32172	$\frac{1}{2} \cdot 621,66$	716	699

Tabelle 6.1: Schwingungsbanden des *trans*-1-Naphthol im S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub>-Spektrum. Spalten (v.l.n.r.): Zugeordneter Übergang, Übergangsenergie, Wellenlänge λ<sub>1</sub> des Anregungslasers, gemessene Schwingungsenergie E<sub>exp</sub>, und skalierte *ab initio* Werte E<sub>th</sub>.

und damit die AIE des Moleküls ergibt sich aus der im nächsten Abschnitt diskutierten, spektroskopischen Zuordnung zu  $62640 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Dies stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem ZEKE-Wert ( $62637 \text{ cm}^{-1}$ ) in Ref. [265] überein. Die Peakpositionen von Schwingungsbanden relativ zum kationischen Ursprung 0<sup>0</sup> sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

### 6.3.3 Diskussion und Zuordnung von Schwingungsbanden

#### *ab initio* Berechnung

Eine detaillierte Beschreibung aller Rechnungen findet sich in der Diplomarbeit von T. MEHNERT [57], daher folgt hier nur eine knappe Zusammenfassung.

Bei den *ab-initio* Berechnungen wurden jeweils die Geometrien und die Normalschwingungsfrequenzen des *trans*-1-Naphthol im Grundzustand S<sub>0</sub>, im ersten elektronisch ange-

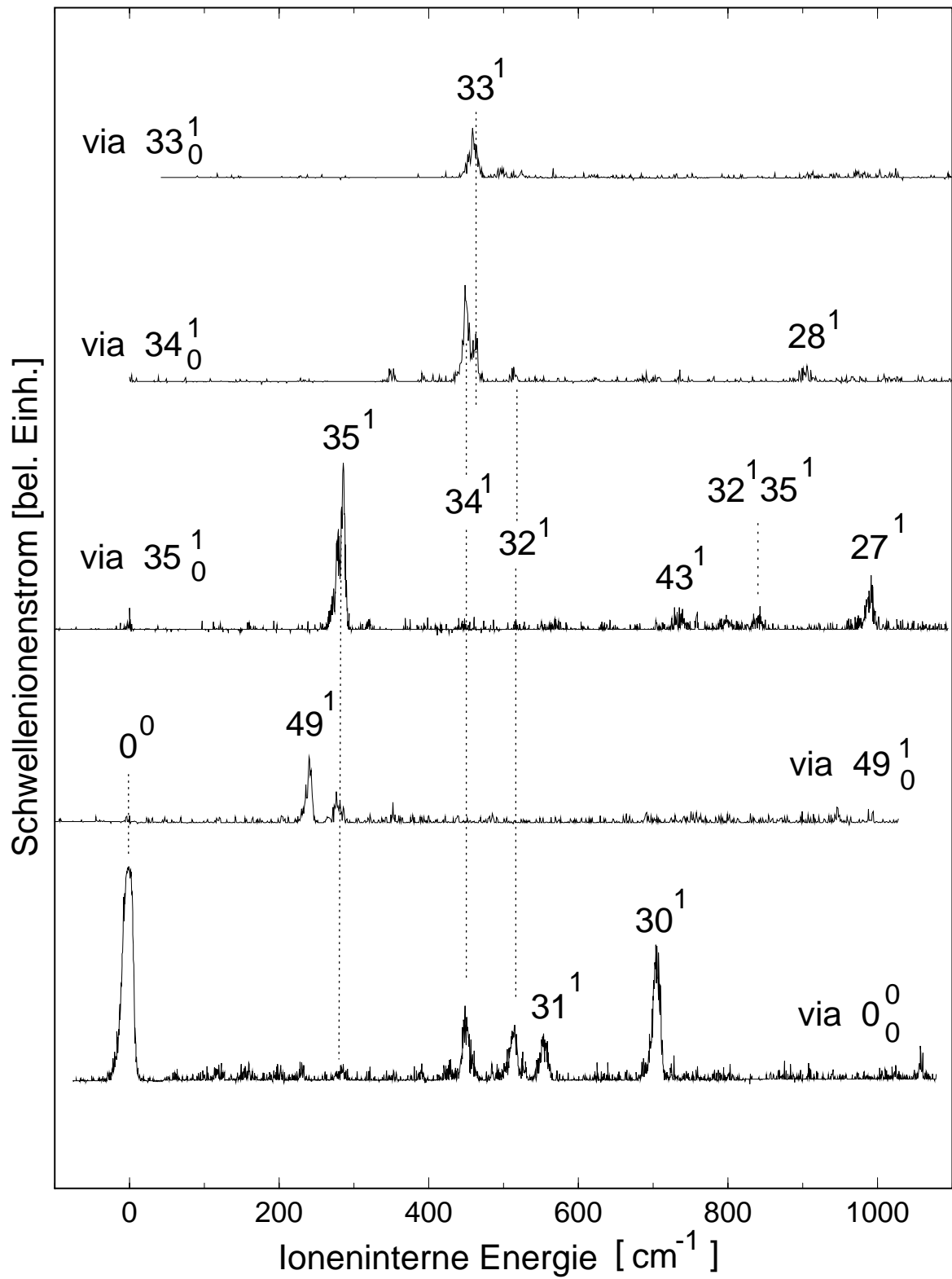


Abb. 6.4: MATI-Spektrum des kationischen Grundzustands  $D_0$  von *trans* 1-Naphthol<sup>+</sup> mit Schwingungsstruktur. Zuordnungen werden im Text diskutiert.

Mode	Zwei-Photonen-Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{exp}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{th}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$D_0 (0^0)$	62640	0	0
$49^1$	62877	237	231
$35^1$	62922	282	296
$34^1$	63085	445	454
$33^1$	63100	460	465
$32^1$	63150	510	525
$31^1$	63190	550	574
$30^1$	63340	700	707
$43^1$	63370	730	727
$32^1 35^1$	63475	835	821
$28^1$	63540	900	885
$27^1$	63628	988	1009

Tabelle 6.2: Schwingungsbanden des Kations *trans*-1-Naphthol<sup>+</sup>. Spalten (v.l.n.r.): Zugeordneter Übergang, Zwei-Photonen-Energie, gemessene Schwingungsenergie  $E_{\text{exp}}$  relativ zu  $D_0$ , und skalierte *ab initio* Werte  $E_{\text{th}}$ .

regten Zustand  $S_1$  und im kationischen Grundzustand  $D_0$  ermittelt. Bei der Geometrie-  
 rechnung am 1-Naphthol  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  Cluster wurde zunächst die Geometrie des  $\text{H}_2\text{O}$  und des  
 1-Naphthol Moleküls jeweils für sich, danach die Geometrie des Clusters mit starren Mo-  
 lekülen und schließlich als zeitaufwendigster Schritt eine vollständige Optimierung durch-  
 geführt. Für die Berechnungen kam das Programmpaket *Gaussian 94* zum Einsatz [270].  
 Zur Ermittlung der Normalschwingungsfrequenzen wurde eine harmonische Schwingungs-  
 analyse an den stationären Punkten der Potentialenergiefläche durchgeführt. Hierfür werden  
 die zweiten Ableitungen der Energie als Funktion der Kernkoordinaten benötigt, welche  
 nach jedem Schritt der Geometrieoptimierung erneut ermittelt wurden, um Sattelpunkte der  
 Potentialflächen zu identifizieren und zu vermeiden. Aufgrund systematischer Fehler der  
 Rechnungen fallen die Schwingungsenergien im allgemeinen um 10 bis 20 % zu hoch aus.  
 Dies kann durch Multiplikation mit einem *Skalierungsfaktor*  $k=0,85 \dots 0,95$  kompensiert  
 werden.  $k$  kann jeweils durch eine eindeutige Zuordnung bestimmt werden.

Aufgrund des großen Rechenaufwands waren die Frequenzberechnungen auf Hartree-Fock

(HF) Niveau beschränkt. Es wurde der korrelations-konsistente cc-pVDZ Basissatz verwendet, der an den C- und O-Atomen um diffuse Funktionen des 6-31+G Basissatzes erweitert wurde (im folgenden „cc-pVDZ+“ genannt) [11, 57]. Für die Berechnung der Frequenzen im  $S_1$ -Zustand kam das CIS-Verfahren (configuration interaction, single) zur Anwendung, das eine zu HF-Verfahren vergleichbare Qualität liefert (Siehe auch Kap. 2.3 und Ref. [57]).

Die Berechnung der Energien der elektronischen Zustände und der Elektronenkonfigurationen auf Basis der zuvor ermittelten Geometrien erfolgte auf höherem Niveau (MP2, Møller Plesset Störungstheorie erster Ordnung) unter Verwendung der Basissätze 6-311G(d,p) und 6-311G(df,p).

Die errechneten Schwingungsfrequenzen in den Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$ , und  $D_0$  dienen den in den folgenden Abschnitten diskutierten Bandenzuordnungen und sind in Anhang A aufgelistet: für das Naphthol in den Tabellen A.1, A.2 und A.3, für den Naphthol-Wasser-Cluster in den Tabellen A.4, A.5 und A.6.

Für die Bezeichnung der Schwingungen gelte die Mulliken-Konvention [269], wobei die x-Achse senkrecht zur Molekülebene, die y-Achse entlang der kurzen *in plane* und die z-Achse entlang der langen *in plane* Molekülachse orientiert sei (siehe Abb. 6.5). Jeweils beginnend bei der höchsten Energie werden zunächst alle *in plane* Schwingungen durchnummeriert (1 bis 35), danach alle verbliebenen *out of plane* Schwingungen.

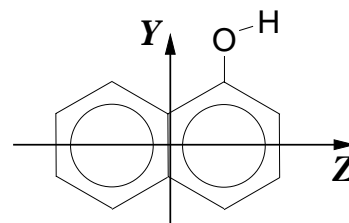


Abb. 6.5: Achsen

### Methode der Zuordnung

Um die Zugehörigkeit von Banden in den gemessenen Spektren des Zwischenzustands  $S_1$  und des kationischen Grundzustands  $D_0$  zu Schwingungsmoden zu ermitteln, standen neben Schwingungsfrequenzen aus der *ab initio* Berechnung auch die Fluoreszenzspektren (Anregungsspektren und dispergierte Fluoreszenz) aus der Literatur [263–265, 267, 268] zur Verfügung.

Eine Zuordnung wird als sicher gewertet, wenn *i*) gleichzeitig eine Schwingung  $X$  im  $S_1$  einer *ab initio* Mode  $X^{\text{Th}}$  und eine Bande  $\tilde{X}$  im  $D_0$  einer *ab initio* Mode  $\tilde{X}^{\text{Th}}$  zugeordnet werden können, *ii*) die *ab initio* Moden  $X^{\text{Th}}$  und  $\tilde{X}^{\text{Th}}$  ein sehr ähnliches Auslenkungsmuster aufweisen und *iii*) zusätzlich die kationische Bande  $\tilde{X}$  besondere Intensität aufweist, falls bei Aufnahme des kationischen Spektrums mit dem ersten Photon der Übergang  $X_0^1$  angeregt wird (Franck-Condon-Prinzip, siehe Kap. 2.2.1).

Voraussetzung für die Gültigkeit der angegebenen Zuordnungen ist also eine „Propensity“ Regel, derzufolge die Schwingungsenergie einer Mode nach Änderung des elektronischen Zustands durch Photonen-Absorption im wesentlichen in einer Mode mit einem ähnlichen Auslenkungsmuster verbleibt. Dies soll auch für den Ionisationsschritt gelten. Diese Regel beruht auf der Annahme eines großen Franck-Condon-Faktors für gleichartige Schwingungen, bzw. von geringen Unterschieden der elektronischen Potentialform in den elektronischen Zuständen  $S_0$ ,  $S_1$  und  $D_0$ .

Die *ab initio* Rechnungen zeigen allerdings, daß Normalschwingungen mit bestimmten Auslenkungsmustern, die im Zwischenzustand bei einer bestimmten Energie beobachtbar sind, im Kation bei einer deutlich anderen Energie auftreten können, so daß man eine Korrelation zwischen zwei Moden in verschiedenen elektronischen Zuständen nicht aus der Energieposition ableiten darf. Die Moden wurden im  $S_1$  und  $D_0$  außerdem jeweils unabhängig gemäß der Mulliken-Konvention (sortiert nach Energie) zugeordnet - aus gleichen Modenbezeichnungen kann daher nicht auf eine Ähnlichkeit der Auslenkungsmuster geschlossen werden. Die „Propensity“ Regel mußte deshalb durch paarweisen Vergleich aller Auslenkungsmuster von Normalschwingungen in den verschiedenen elektronischen Zuständen ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $D_0$ ) überprüft werden. So gefundene Korrelationen zweier Moden werden in den Tabellen A.1 und A.4 (Anhang A) durch eine Verknüpfung dieser Moden mit einer Linie angedeutet.

Das Ergebnis gleicher Auslenkungen entspricht einer groben Bestimmung von optimalen Überlappintegralen, wie in Abb. 6.6 für einige *in plane* Schwingungen veranschaulicht ist. Wie hier zu sehen ist, entspricht etwa die Mode  $\nu_{33}$  im  $S_0$  der Mode  $\nu_{34}$  im  $S_1$ . In manchen Fällen lassen sich Auslenkungsmuster des einen elektronischen Zustands auch in mehreren Moden des anderen elektronischen Zustands wiedererkennen, was zu mehrfachen Verknüpfungen der Schwingungen in Tab. A.1 und A.4 führt. Der Vergleich der Auslenkungsmuster war für den  $S_0$ -, den  $S_1$ - und den  $D_0$ -Zustand jeweils nur für die niedrigsten Schwingungsbanden sinnvoll, da *i*) keine Messwerte für höhere Energien vorliegen und *ii*) die Auslenkungsmuster bei höheren Energien immer unterschiedlicher werden und sich nicht mehr eindeutig verknüpfen lassen.

In manchen Fällen gibt es sogar Moden, die etwa nur im  $S_1$  vorkommen, und für die es im  $D_0$  kein Pendant gibt, wie das Beispiel der  $\nu_{44}$  Mode im  $S_1$  zeigt (Siehe Tab. A.1, Anhang A). Diese Schwingung weist eine starke Auslenkung im O-H Teil des Moleküls auf. Möglicherweise wirken sich Änderungen der Elektronendichte bei elektronischer Anregung oder Ionisation besonders auf diese Stelle im Molekül aus (Siehe auch Abschn. 6.7).



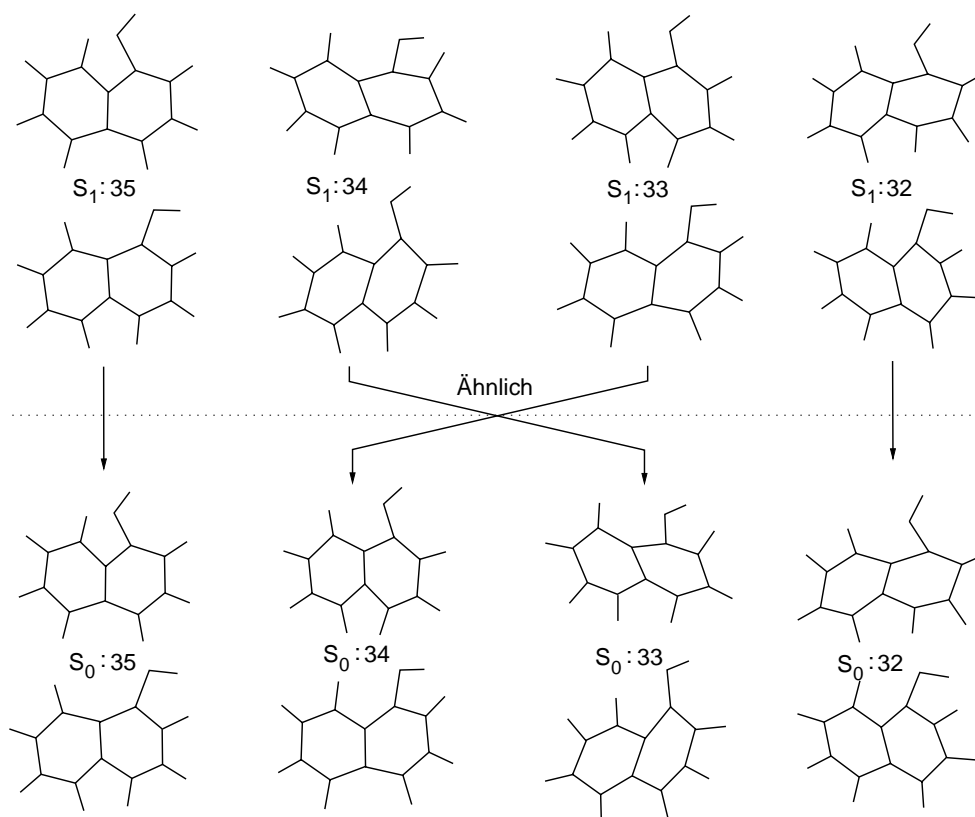


Abb. 6.6: *in plane* Moden  $\nu_{32}$  bis  $\nu_{35}$ , jeweils in  $S_0$  (untere Hälfte) und  $S_1$  (obere Hälfte). Die Normalschwingungen sind jeweils in den beiden Positionen extremer Auslenkung „eingefroren“. Im  $S_1$  und  $D_0$  ähnliche Auslenkungsmuster sind durch Pfeile verknüpft.

### Zuordnung der Banden in $S_1$ und $D_0$ des 1-Naphthol

Im folgenden werden die Zuordnungen im Detail diskutiert. Die Schwingungen sind nach ihrer bereits getroffenen Zuordnung aufgeführt. Experimentelle Energiewerte tragen den Index *exp*, theoretische Werte den Index *th*.

- $S_1:49$  ( $209 \text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ) und  $D_0:49$  ( $237 \text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ): Die Zuordnungen gelingen widerspruchsfrei und stimmen mit der von LAKSHMINARAYAN & KNEE (L&K) [264] für den Zwischenzustand überein.
- $S_1:35$  ( $275 \text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ) und  $D_0:35$  ( $282 \text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ): Die Banden lassen sich zweifelsfrei zuordnen. Die Bande im  $S_1$  war von L&K [264] dem  $48_0^1$  Übergang zugeordnet worden. Die Mode  $S_1:48$  hat den *ab initio* Resultaten zufolge allerdings einen starken Anteil einer O-H Streck-/Biegeschwingungskombination (Siehe Abb. 6.7). Die entsprechende Mode im kationischen Grundzustand ( $D_0:45$ ) hat eine mehr als doppelt so hohe Schwingungsenergie von etwa  $600 \text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ . Im MATI-Spektrum wird bei An-

regung über die fragliche Bande im Zwischenzustand eine solche Mode jedoch nicht beobachtet, weswegen die Zuordnung von L&K korrigiert werden muß.

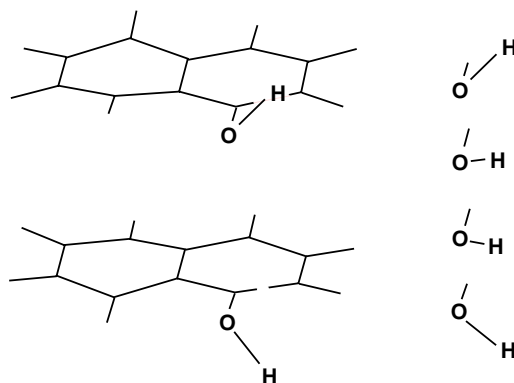


Abb. 6.7: Mode  $\nu_{48}$  des 1-Naphthol im  $S_1$  bei  $260\text{ cm}^{-1}$  (*ab initio*). Diese Mode hat starke Beteiligung einer Kombination aus O-H Streck- und Biegeschwingung.

- $S_1:34$  ( $411\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ) und  $D_0:34$  ( $445\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ): Prinzipiell könnte man hier andere Paare von Schwingungen zuordnen:  $S_1:33$  ( $449\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ) -  $D_0:33$  ( $465\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ) bzw.  $S_1:45$  ( $443\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ) -  $D_0:46$  ( $502\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ). Aus dem rotationsaufgelösten Spektrum der Bande von HUMPHREY & PRATT (H&P) [268] im  $S_1$  ergibt sich, daß es sich um eine *in plane* Mode handelt. Daher scheidet das Paar  $S_1:45$  -  $D_0:46$  aus der obigen Auswahl aus. Für das Paar  $S_1:33$  -  $D_0:33$  findet sich eine andere, weniger von den theoretischen Ergebnissen abweichende Zuordnung (siehe übernächsten Punkt). Die Zuordnung deckt sich zudem mit der Zuordnung von L&K [264]. H&P postulierten für die Mode  $S_1:33$  eine Kopplung an den  $S_2$ -Zustand, die bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Vermutlich deswegen weicht das theoretische Resultat von  $443\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$  deutlich vom experimentellen Ergebnis ( $411\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ) ab.
- $S_1:46$  ( $415\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ): Die Bande  $46_0^1$  ist nur  $4\text{ cm}^{-1}$  von der Bande  $34_0^1$  getrennt. Gemäß H&P [268] handelt es sich hierbei um eine *out of plane* Mode. Als Zuordnung bieten sich  $S_1:45$  und  $S_1:46$  an, wobei  $S_1:46$  etwas besser mit dem experimentellen Wert übereinstimmt. Bei KNOCHENMUSS, MUIÑO, & WICKLEDER (K,M&W) [267] findet sich ein über diese Mode gepumptes dispergiertes Fluoreszenz-Spektrum, welches die Zuordnung erhärtet.
- $S_1:33$  ( $454\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ,  $449\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ) und  $D_0:33$  ( $460\text{ cm}^{-1}_{\text{exp}}$ ,  $465\text{ cm}^{-1}_{\text{th}}$ ): Die Zuordnung des Bandepaares ergibt sich aus der guten Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte für  $S_1$  und  $D_0$ . Die Bande war von L&K dem Übergang  $46_0^1$  zugeordnet worden.

- Restliche Banden: Für diese konnte die „Propensity“-Regel nicht mehr angewendet werden, da keine MATI-Spektren über andere Schwingungen als die oben diskutierten im Zwischenzustand aufgenommen wurden. Den verbleibenden Banden wurden jeweils die am besten passenden Werte zugeordnet. Übergänge zu *in plane* Schwingungen weisen gewöhnlich eine höhere Intensität auf [264], so daß bevorzugt Moden dieser Symmetrie zugeordnet wurden.

## 6.4 *trans*-1-Naphthol • H<sub>2</sub>O

In diesem Abschnitt wird der Wasserstoff-Brücken-gebundene *trans*-1-Naphthol-Wasser Cluster (Abb. 6.8) behandelt. Wie aus *ab initio*-Studien gefolgert wird, steht bei diesem die Ebene des Wassermoleküls senkrecht auf der Ebene des Naphthols; das als Protonenakzeptor fungierende Wassermolekül ist dabei etwa 2 Å von der Hydroxylgruppe entfernt und um ca. 30 ° gegen die O-H ··· O Verbindungsachse gekippt (Eine genauere Diskussion der Struktur wird in Abschn. 6.5.1 vorgenommen).

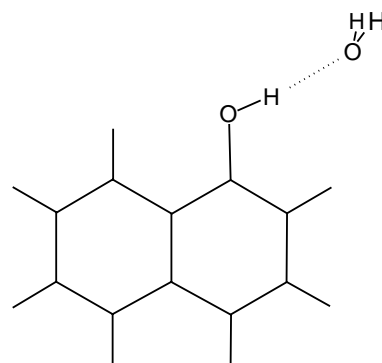


Abb. 6.8: 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O

In einer Vielzahl von Experimenten an Naphthol in diversen Lösungsmitteln (LM) oder Naphthol-(LM)<sub>n</sub> Heteroclustern stand die Untersuchung des Protonentransfers im Zentrum. Erste Arbeiten von Förster [251] und Weller [252] an Naphtholen und Naphthalinderivaten gehen auf das Jahr 1950 zurück. Es wurde beobachtet, daß sich das Absorptions- (A) und Fluoreszenz- (F) Spektrum von Naphtholen in wässrigen Lösungen bei einem bestimmten p<sub>H</sub>-Wert der Lösung ändert: Das Spektrum des nach Protonenabspaltung zurückbleibenden Naphtholat-Ions ist gegenüber dem des Naphthols um etwa 8000 cm<sup>-1</sup> rotverschoben und verbreitert. Weil Naphthol im angeregten Zustand eine stärkere Säure ist, tritt die Veränderung am A-Spektrum bei einem anderen p<sub>H</sub>-Wert der Lösung auf als am F-Spektrum. Bei steigenden p<sub>H</sub>-Werten der Lösung können folgende Situationen auftreten: *i*) Weder im S<sub>0</sub> noch im S<sub>1</sub> wird ein Proton abgespalten. *ii*) Im Grundzustand wird kein Proton abgespalten, im S<sub>1</sub> schon: Nur das F-Spektrum ändert sich. *iii*) Bereits im Grundzustand wird ein Proton abgespalten: Auch das A-Spektrum ändert sich jetzt.

Zur genaueren Untersuchung dieses hochinteressanten Sachverhalts wurde in Folge eine Vielzahl von Experimenten an Naphthol, in Lösung und im Molekularstrahl, durchgeführt. In Ref. [271] und [254] wurden Ratenkonstanten für die Protonenabspaltung in Lösung be-

stimmt. In einer größeren Anzahl von Arbeiten von LEUTWYLER und Mitarbeitern wurden Heterocluster von Naphthol mit Wasser, Ammoniak und anderen kleinen organischen Molekülen im Jet abgehandelt [253, 255, 256, 258, 272–274]. Über die Rotverschiebung der Fluoreszenz konnte in Abhängigkeit von der Sorte und insbesondere der Anzahl der Solvensmoleküle ein Protonentransfer in isolierten Clustern nachgewiesen werden. So scheint ein Protonentransfer in eine Wasserumgebung erst ab einer Anzahl von etwa 30 Wassermolekülen in der Solvenshülle stattzufinden [258]. Dieser kollektive Effekt ist noch nicht völlig verstanden. In Ref. [267] finden sich neben der in Abschn. 6.3 erwähnten spektroskopischen Untersuchung des Monomers auch molekulardynamische Rechnungen zu Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O Clustern. In Ref. [275] wurde neben der Anzahl der Solvensmoleküle im Cluster der Einfluß der Temperatur auf den Protonentransfer erforscht. ZEWAIL und Mitarbeiter führten Femtosekunden-Pump/Probe-Experimente an Clustern von Naphthol mit Wasser, NH<sub>3</sub> und Piperidin durch [260]. Protonentransfer am Naphthol  $\cdot$  (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> wurde für n > 2 beobachtet, allerdings nicht am Naphthol  $\cdot$  (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> für n ≤ 21. Eine Untersuchung in Argonmatrix (Ref. [257]) ergibt eine Zeitskala von etwa 23 ps für den Protonentransfer von Naphthol zu NH<sub>3</sub>.

Die Struktur des 1-Naphthol  $\cdot$  (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Clusters im Grundzustand wurde von FELKER und Mitarbeitern mittels Rotations-Kohärenz-Spektroskopie ermittelt [276]. Ein erstes REMPI-Spektrum von 1-Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O findet sich in Ref. [258]. MATSUMOTO *et al.* präsentierten Fluoreszenz-Spektren (S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub>) von *cis*- und *trans* 1-Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O<sub>n</sub> Clustern für n=1 bis 5 [277]. Ionisationsschwellen und *ab initio* Geometrieberechnungen für 1-Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O werden in Ref. [259] gezeigt. Eine detaillierte spektroskopische Untersuchung mit begleitender *ab initio* Berechnung für 2-Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O bzw.  $\cdot$  D<sub>2</sub>O wurde in Ref. [272] veröffentlicht.

Die Bindungsenergie von 1-Naphthol mit Wasser, Methanol und NH<sub>3</sub> im Grundzustand wurde von BÜRGI *et al.* in einem *pump/dump/probe* Dreilaser-Experiment (ns) bestimmt [273]. Mithilfe der in der vorliegenden Arbeit ermittelten AIE des Clusters kann daraus die ionische Bindungsenergie abgeleitet werden (Siehe Abschnitt 6.4.2). Infrarot (IR) Dip-Spektren in Ref. [278] zeigen OH-Schwingungen des Naphthols sowie von Naphthol  $\cdot$  (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n ≤ 3) Clustern im Grundzustand, im Energiebereich 3000 bis 3800 cm<sup>-1</sup>. Die Resultate können zur Skalierung der eigenen *ab initio* Berechnungen herangezogen werden. Eine vergleichbare Arbeit für das 2-Naphthol findet sich in Ref. [277]. Eine umfangreiche Studie des 1-Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O und 1-Naphthol  $\cdot$  D<sub>2</sub>O Clusters mit REMPI- und dispergierten Fluoreszenz-Spektren, sowie *ab initio* Berechnungen auf Hartree-Fock Niveau stellt die Arbeit von KNOCHENMUSS *et al.* dar [274].

In einer bemerkenswerten Arbeit von KIM, LEE, & FELKER (Ref. [279]) wurden die, der IR-Spektroskopie üblicherweise nicht zugänglichen, intermolekularen Schwingungen des 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O Clusters im elektronischen Grundzustand mit nichtlinearer Ramanspektroskopie beobachtet.

Das System Naphthol-Wasser weist 60 Normalmoden auf, das sind neun mehr als beim Monomer. Bei den zusätzlichen Moden handelt es sich um sechs intermolekulare Schwingungen, plus der drei intramolekularen Schwingungen des Wassermoleküls. Die sechs intermolekularen Moden sind in Abb. 6.9 veranschaulicht. Bei den drei Rotationsschwingungen  $\rho_x$ ,  $\rho_y$  (Torsion) und  $\rho_z$  führt das Wassermolekül gehinderte Rotationsbewegungen im angedeuteten Koordinatensystem aus. Des weiteren sind die drei Translationsschwingungen  $\sigma$  (Streckschwingung),  $\beta_{ip}$  (*in plane* Biegeschwingung) und  $\beta_{oop}$  (*out of plane* Biegeschwingung) dargestellt. Der Index der Rotationsschwingungen bezeichnet jeweils die Rotationsachse, deren Bezeichnung an das Mulliken-Koordinatensystem (siehe auch Abb. 6.5) angelehnt ist.

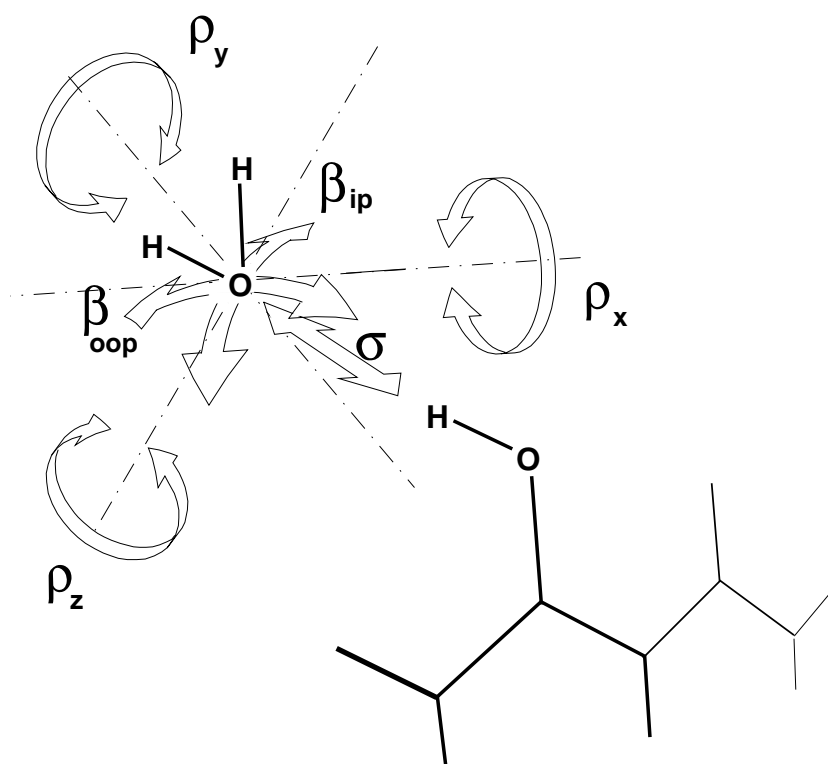


Abb. 6.9: Intermolekulare Schwingungsmoden am 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O.  $\beta_{ip}$ : (*in plane* Biegeschwingung,  $\beta_{oop}$ : (*out of plane* Biegeschwingung,  $\sigma$ : Streckschwingung,  $\rho_x$ ,  $\rho_y$  und  $\rho_z$ : Rotationsschwingungen.

### 6.4.1 *trans*-1-Naphthol · H<sub>2</sub>O Zwischenzustand: REMPI

Das S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> REMPI-Spektrum des *trans*-1-Naphthol · H<sub>2</sub>O Clusters ergibt sich aus einer Addition mehrerer Messungen und ist in der unteren Spur von Abb. 6.10 abgebildet. Der 0<sub>0</sub><sup>0</sup> Übergang liegt bei einer Energie von 31313,5 cm<sup>-1</sup> (31314 cm<sup>-1</sup> [278], 31312 cm<sup>-1</sup> [273], 31310 cm<sup>-1</sup> [259], 31311,5 cm<sup>-1</sup> [258]). Der S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> 0<sub>0</sub><sup>0</sup> Ursprung ist somit um 142,5 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem des Monomers rotverschoben.

Die Zuordnungen der S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> Banden im Cluster wurden mit dem gleichen Verfahren wie beim Monomer vorgenommen (siehe Abschn. 6.3.3). Beim Cluster wurden jedoch nur drei MATI-Spektren aufgezeichnet (siehe weiter unten), so daß die „Propensity“-Regel zwischen S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub> nur für diese drei Banden ausgenützt werden kann. Die Zuordnung weiterer Banden gelingt jedoch mithilfe der dispergierten Fluoreszenz-Spektren aus der Publikation von KNOCHENMUSS *et al.* [274], aus denen Franck-Condon Faktoren für S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> Übergänge abzulesen sind.

Eine exzellente Bestätigung der vorgenommenen Zuordnungen ergibt sich nach der Überprüfung der Konsistenz von Monomer- und Clusterspektrum. Hierzu werden die Korrelationen der Auslenkungsmuster der Normalmoden von Monomer und Cluster aus den *ab initio* Resultaten ermittelt, ähnlich wie das schon bei der qualitativen Bestimmung der FC-Faktoren für Übergänge vom S<sub>1</sub> in den D<sub>0</sub> geschah. Das Resultat ist in Abb. 6.11 gezeigt.

Das Monomerspektrum ist zum Vergleich dem Clusterspektrum in der oberen Spur von Abb. 6.10 gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, sind die beiden Spektren ähnlich: Die Bandenpositionen ändern sich wenig. Die Zuordnungen der beiden Spektren wurden unabhängig voneinander getroffen, dennoch ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Von den experimentell beobachteten Banden ist die Bande 46<sub>0</sub><sup>1</sup> am stärksten durch die Anlagerung des Wassermoleküls betroffen. Diese Bande war von KNOCHENMUSS *et al.* [274] dem Übergang 49<sub>0</sub><sup>1</sup>35<sub>0</sub><sup>1</sup> (Kombination) zugeordnet worden. Interessanterweise läßt sich für diese Bande kein guter Überlapp von Auslenkungsmustern finden (Siehe Abb. 6.11, gestrichelte Verbindung). Es handelt sich bei dieser Bande im Monomer bei 414 cm<sup>-1</sup> im S<sub>1</sub>-Zustand genau um jene, für die HUMPHREY & PRATT mittels rotationsaufgelöster Spektroskopie eine Kopplung an den S<sub>2</sub> Zustand ermittelten [268] (Siehe Abschn. 6.3 und auch Ref. [274]). Offenbar hat die intermolekulare Bindung einen starken Einfluß auf diese Kopplung.

In Tab. 6.3 sind die ermittelten Banden mit ihren Positionen aufgelistet.

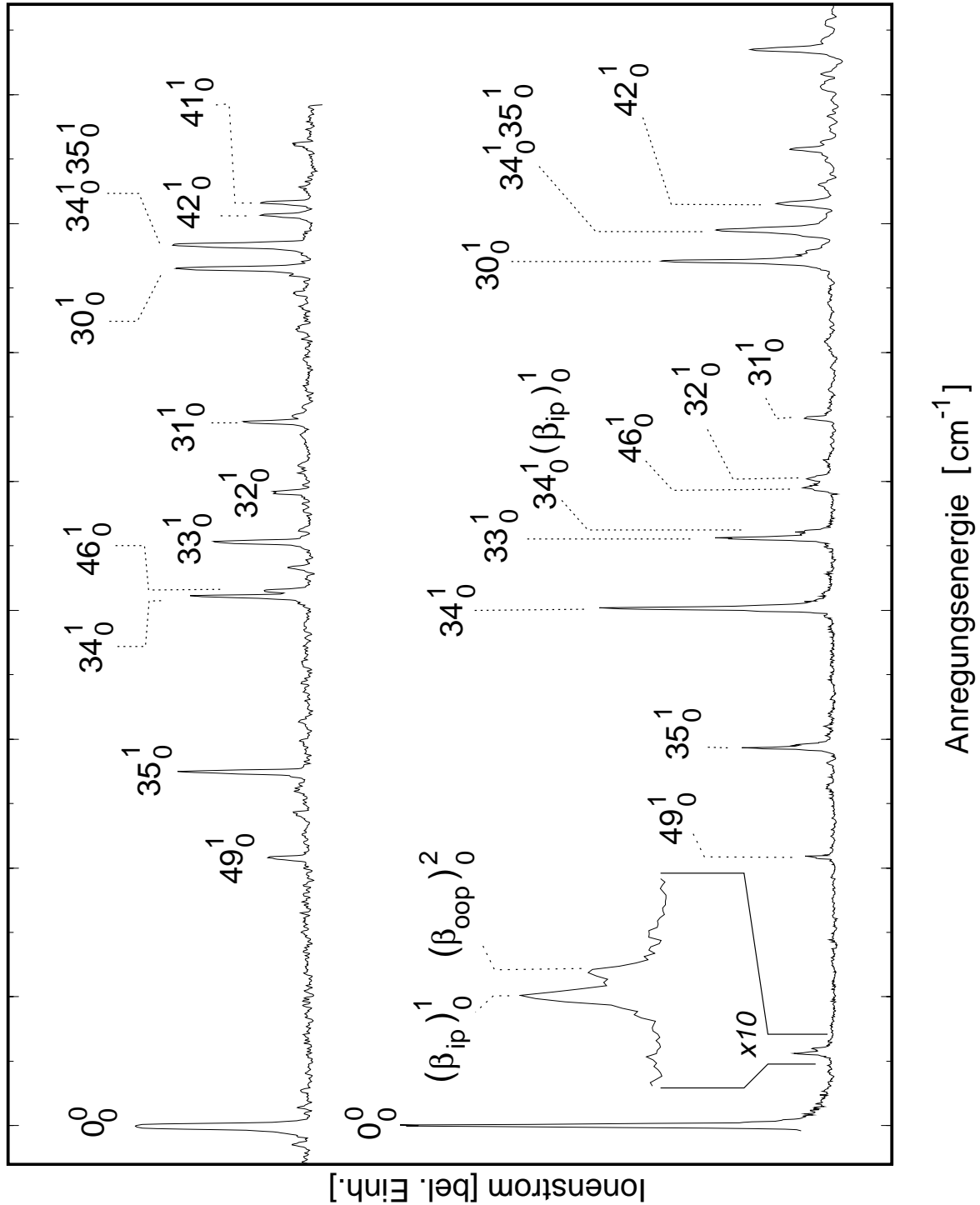


Abb. 6.10: REMPI-Spektrum des Zwischenzustands  $S_1$  von *trans* 1-Naphthol•H<sub>2</sub>O (untere Spur) und zum Vergleich das Spektrum des Monomers in der oberen Spur. Darstellung der beiden Spektren auf einer gemeinsamen, relativen Energieskala. Zuordnungen siehe Text.

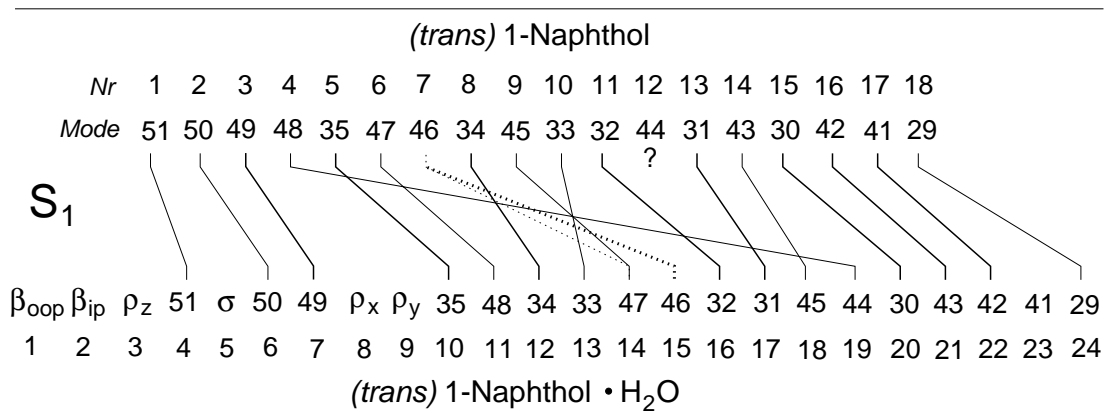


Abb. 6.11: Korrelation der Schwingungsmoden im  $S_1$  zwischen Monomer und Cluster, basierend auf den *ab initio* Ergebnissen. Experimentell verifizierte Zuordnungen sind stärker gezeichnet.

Mode	Üb.-En. [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\cong \lambda_1$ [nm]	$E_{\text{exp}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_{\text{th}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
${}^1L_b 0_0^0$	31313,5	$\frac{1}{2} \cdot 638,7$	0	0
$(\beta_{ip})_0^1$	31369,5	$\frac{1}{2} \cdot 637,56$	56	52
$(\beta_{oop})_0^2$	31373,5	$\frac{1}{2} \cdot 637,48$	60	53,4
$49_0^1$	31522,5	$\frac{1}{2} \cdot 634,47$	209	208
$35_0^1$	31606,5	$\frac{1}{2} \cdot 632,78$	293	294
$34_0^1$	31715,5	$\frac{1}{2} \cdot 630,61$	402	450
$33_0^1$	31769,5	$\frac{1}{2} \cdot 629,53$	456	457
$34_0^1(\beta_{ip})_0^1$	31774,5	$\frac{1}{2} \cdot 629,44$	461	457
$46_0^1$	31808,5	$\frac{1}{2} \cdot 628,76$	495	489
$32_0^1$	31815,5	$\frac{1}{2} \cdot 628,62$	502	508
$31_0^1$	31862,5	$\frac{1}{2} \cdot 627,70$	549	540
$30_0^1$	31984,5	$\frac{1}{2} \cdot 625,30$	671	685
$34_0^1 35_0^1$	32008,5	$\frac{1}{2} \cdot 624,83$	695	744
$42_0^1$	32029,5	$\frac{1}{2} \cdot 624,42$	716	707

Tabelle 6.3: Schwingungsbanden des *trans*-1-Naphthol•H<sub>2</sub>O Clusters im  $S_1$ . Spalten (v.l.n.r.): Zugeordneter Übergang, Übergangs-Energie, Wellenlänge  $\lambda_1$  des Anregungslasers, gemessene Schwingungsenergie  $E_{\text{exp}}$ , und skalierte *ab initio* Werte  $E_{\text{th}}$ .



### Intermolekulare Schwingungen

In der Ausschnittvergrößerung des Energiebereiches um 50 cm<sup>-1</sup> im unteren Spektrum in Abb. 6.10 können zwei Banden bei 56,2 cm<sup>-1</sup> und 59,9 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden. Bei der ersten handelt es sich um das erste Quant der intermolekularen *in plane* Biegeschwingung ( $(\beta_{ip})_0^1$ ), bei der anderen um das zweite Quant der *out of plane* Biegeschwingung ( $(\beta_{oop})_0^2$ ). KNOCHENMUSS *et al.* [274] konnten in diesem Bereich die beiden Banden aufgrund einer geringeren spektralen Auflösung gerade nicht trennen, fanden jedoch Hinweise auf das Vorhandensein von zwei Banden.

Die *in plane* Biegeschwingung tritt, in Kombination mit dem 34<sub>0</sub><sup>1</sup> Übergang ( $34_0^1(\beta_{ip})_0^1$ ), ein zweites mal dicht beim Übergang 33<sub>0</sub><sup>1</sup> in Erscheinung. Hinweise auf andere intermolekulare Schwingungen können im Spektrum nicht gefunden werden.

#### 6.4.2 (*trans*-1-Naphthol · H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>: MATI

Es wurden drei MATI-Spektren aufgenommen, wobei im Anregungsschritt jeweils über die Banden 0<sub>0</sub><sup>1</sup>, 35<sub>0</sub><sup>1</sup> und 34<sub>0</sub><sup>1</sup> gepumpt wurde. Die drei Spektren sind in Abb. 6.12 auf einer gemeinsamen Skala der ioneninternen Energie gezeigt, was einen direkten Vergleich der Spektren ermöglicht.

Der kationische Grundzustand D<sub>0</sub> läßt sich eindeutig identifizieren; die AIE liegt bei 59138 ± 10 cm<sup>-1</sup> und ist damit gegenüber dem D<sub>0</sub> des Monomers um 3502 cm<sup>-1</sup> ins Rote verschoben. Der bisher genaueste Wert von 59000 ± 200 cm<sup>-1</sup> wurde von KIM *et al.* [259] ermittelt.

Auffällig sind die auf intramolekularen Moden aufbauenden Streckschwingungsprogressionen, deren Banden mit  $\sigma^n$  (n=0,1,2,...) bezeichnet sind. Ähnlich wie bei anderen wasserstoffbrückengebundenen Systemen bewirkt die Zunahme der intermolekularen Bindungsstärke im Fall von linearen ( $\sigma$ -) Wasserstoff-Brücken-Bindungen nach Ionisation eine Veränderung des intermolekularen Abstandes und damit größere FC-Faktoren für Übergänge mit  $\Delta v > 0$  (Siehe hierzu auch Kap. 5.5.2).

Die meisten Banden ließen sich anhand der *ab initio* Resultate gut zuordnen. Im Falle der Banden 35<sup>1</sup> und 34<sup>1</sup> wurde die „Propensity“-Regel ausgenutzt, in anderen Fällen wiesen Streckschwingungsprogressionen auf die Position der Ursprungsbande hin. Bemerkenswert ist der starke Unterschied der MATI-Spektren des Monomer- und des Cluster-Kations. Dies steht beispielsweise völlig im Gegensatz zum Indol · H<sub>2</sub>O Cluster (Siehe Kap. 5.5.2). Anscheinend wird das Chromophorsystem ( $\pi$ -System) des Naphthols durch die Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke stärker beeinflusst als das des Indols.

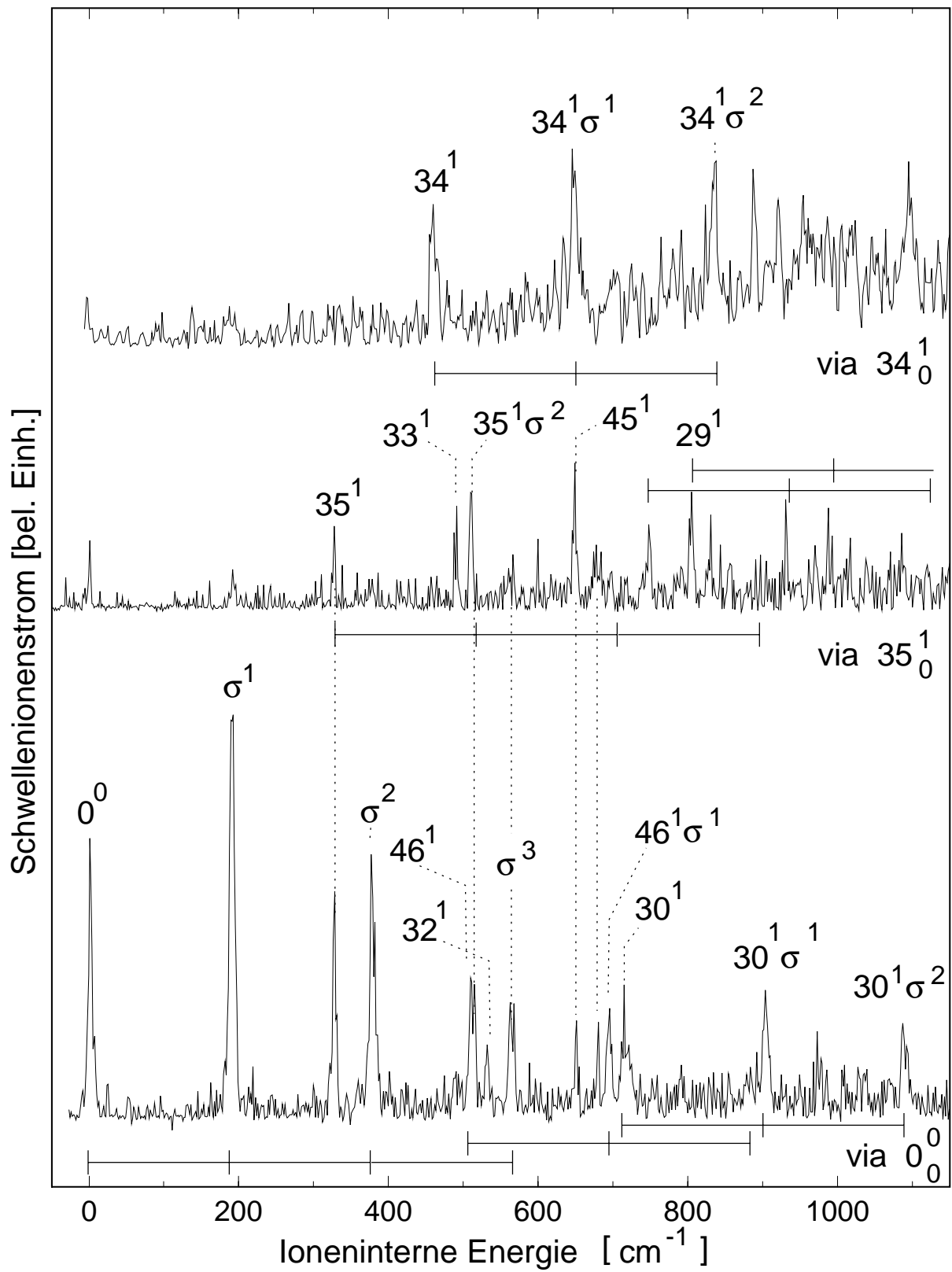


Abb. 6.12: MATI-Spektrum von *trans*-1-Naphthol · H<sub>2</sub>O. Zuordnungen siehe Text.

Die Bandenpositionen mit den zugeordneten Schwingungsmoden sind in Tab. 6.4 zusammengefaßt.

Mode	Zwei-Photonen-Energie [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>exp</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>th</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
D <sub>0</sub> (0 <sup>0</sup> )	59130	0	0
σ <sup>1</sup>	59328	190	173
35 <sup>1</sup>	59465	327	319
34 <sup>1</sup>	59597	459	464
33 <sup>1</sup>	59628	490	469
46 <sup>1</sup>	59648	510	509
32 <sup>1</sup>	59670	532	540
45 <sup>1</sup>	59789	651	666
30 <sup>1</sup>	59852	714	709
29 <sup>1</sup>	59942	804	794

Tabelle 6.4: Schwingungsbanden des Kations (*trans*-1-Naphthol•H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>. Spalten (v.l.n.r.): Zugeordneter Übergang, Zwei-Photonen-Energie, gemessene Schwingungsenergie E<sub>exp</sub>, und skalierte *ab initio* Werte E<sub>th</sub>.

### Bindungsenergie

Eine direkte Bestimmung der Dissoziationsenergie des Cluster-Kations wie im Fall von (Indol•H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> gelang hier nicht, dennoch können aufgrund der Kenntnis der AIE des Clusters die Bindungsenergien (BE) in den Zuständen S<sub>0</sub> und D<sub>0</sub> berechnet werden, wenn man die Ergebnisse von BÜRGI *et al.* [273] über die BE des 1-Naphthol•H<sub>2</sub>O Clusters im Grundzustand S<sub>0</sub> von 2035 ± 69 cm<sup>-1</sup> verwendet. Daraus errechnet sich die Bindungsenergie im Kation (E<sub>0</sub>) zu E<sub>0</sub> = BE(S<sub>0</sub>) + IE(1-Naphthol) - IE(1-Naphthol•H<sub>2</sub>O) = 5547 ± 75 cm<sup>-1</sup>. (siehe Kap. 3.4) Dieser Wert ist deutlich größer als der am Indol•H<sub>2</sub>O-Kation gemessene Wert von 4790 ± 10 cm<sup>-1</sup>, dasselbe gilt für die Grundzustands-Bindungsenergie. Dies bedeutet, daß die O-H···O-Bindung stärker ist als die N-H···O-Bindung. Eine genaue Diskussion der Bindungstypen und -Stärken findet sich in Abschn. 6.7.

Die wichtigsten Werte für das (1-Naphthol•H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup> sind in Tab. 6.5 zusammengefaßt.

$(1\text{-Naphthol}\cdot\text{H}_2\text{O})^+ : 0^0$	$59138 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$
Rotverschiebung der IE gegenüber Monomer-Kation	$3502 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$
$\sigma$ Mode	$190 \text{ cm}^{-1}$
Bindungsenergien	$E_0 = 5547 \pm 75 \text{ cm}^{-1} \Leftarrow D_0 = 2035 \pm 69 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 6.5: Zusammenfassung: Eckdaten des Kations  $(1\text{-Naphthol}\cdot\text{H}_2\text{O})^+$ .

## 6.5 1-Naphthol $\cdot\text{H}_2\text{O}$ : *ab initio* Strukturen und Energien

In diesem Abschnitt werden knapp die wichtigsten *ab initio*-Resultate zusammengefasst. Für detaillierte Ausführungen wird auf die Diplomarbeit von MEHNERT [57] verwiesen.

### 6.5.1 Struktur des 1-Naphthol $\cdot\text{H}_2\text{O}$ Clusters

Im folgenden werden die mithilfe der eigenen *ab initio*-Berechnungen erhaltenen Strukturdaten des *trans*-1-Naphthol $\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Clusters mit Werten aus der Literatur verglichen. Da zu diesem System nur wenige Daten zu finden sind, wird die Struktur außerdem mit der des Phenol $\cdot\text{H}_2\text{O}$ -Clusters verglichen, für den sowohl theoretische als auch experimentelle Resultate vorliegen. Eine Zusammenstellung der Werte findet sich in Tab. 6.6. Die Bedeutung der Geometrieparameter  $d$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  ist in Abb. 6.13 veranschaulicht.

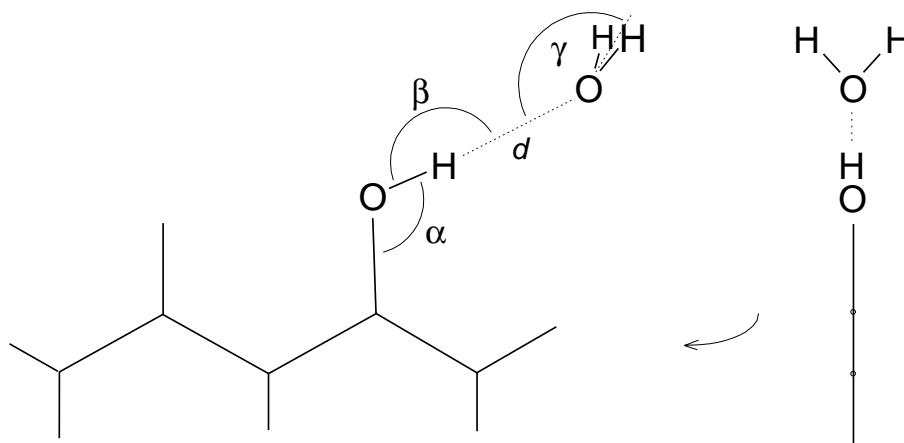


Abb. 6.13: Geometrieparameter

Cluster	Zustand	$d$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
1-Naphthol • H <sub>2</sub> O	S <sub>0</sub>	1,994 <sup>†</sup> ; 1,78 <sup>[278]</sup>	111,3 <sup>†</sup>	174,1 <sup>†</sup>	148 <sup>†</sup>
	S <sub>1</sub>	1,968 <sup>†</sup>	112,1 <sup>†</sup>	174,3 <sup>†</sup>	147,9 <sup>†</sup>
	D <sub>0</sub>	1,719 <sup>†</sup>	115,5 <sup>†</sup>	178 <sup>†</sup>	155,7 <sup>†</sup>
Phenol • H <sub>2</sub> O	S <sub>0</sub>	1,853 <sup>[280]</sup>	108,9 <sup>[280]</sup>	175,1 <sup>[281]</sup>	149,2 <sup>[281]</sup>
		1,862 <sup>[282]</sup> ; 1,819 <sup>[283]</sup>	109,1 <sup>[282]</sup>	175,2 <sup>[280]</sup>	144,5 <sup>[284]</sup>
<i>1,99</i> <sup>[284]</sup>		<i>108,8</i> <sup>[284]</sup>	<i>170,1</i> <sup>[284]</sup>		
	S <sub>1</sub>	<i>1,95</i> <sup>[284]</sup>	-	-	<i>145,6</i> <sup>[284]</sup>

Tabelle 6.6: Strukturdaten für *trans*-1-Naphthol • H<sub>2</sub>O und Phenol • H<sub>2</sub>O aus der Literatur. Experimentelle Werte sind *kursiv* hervorgehoben. †: Werte aus dieser Arbeit.

Es ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung der theoretischen Werte untereinander, sowie der theoretischen mit den experimentell am Phenol • H<sub>2</sub>O gewonnenen Werten. Der Unterschied der Strukturdaten zwischen Phenol • H<sub>2</sub>O und 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O liegt innerhalb der Streuung der unterschiedlichen Werte und ist damit zu gering, als daß man daraus Rückschlüsse ziehen könnte. Gemäß Ref. [272] beeinflusst die Erweiterung des Ringsystems (vom Phenol zum Naphthol) die Wasserstoff-Brücke nur wenig. In Abschn. 6.7 werden die experimentell bestimmten Bindungsenergien der beiden Systeme verglichen; hier ist ein Unterschied feststellbar.

Interessant ist der Unterschied in der Bindungslänge  $d$  der Wasserstoff-Brücke zwischen dem neutralen 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O-Cluster und dem Kation (1-Naphthol • H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>. Der Grund dafür ist eine stärkere Bindung im ionischen Zustand, die auch zu einer höheren kationischen Bindungsenergie und zur Anregung von Streck-schwingungen bei der Ionisation führt. Die Ursache für die höhere Bindungsstärke im Ion wird in Abschn. 6.7 diskutiert.

### 6.5.2 Bindungsenergetik des 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O Clusters

Zur Bestimmung der AIE des 1-Naphthol-Moleküls und des 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O-Clusters, sowie der Grundzustands-Bindungsenergie D<sub>0</sub> und der kationischen Bindungsenergie E<sub>0</sub> des Clusters, wurden eine Reihe von *ab initio*-Berechnungen durchgeführt. Hierbei kam das MP2-Verfahren (Møller-Plesset Störungstheorie, siehe Kap. 2.3) unter Verwendung der Basissätze 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311G(2df,2p) zum Einsatz.

Die Resultate für die Ionisationsenergien sind in Tab. 6.7 aufgelistet. Zum Vergleich ebenfalls aufgeführt sind die experimentellen Ergebnisse. Hierbei fällt die relativ gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentellen Daten auf

System	Ionisationsenergie [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	Experiment	Theorie	Abweichung
1-Naphthol	62640	64839	2192 (3,4 %)
1-Naphthol $\cdot$ H <sub>2</sub> O	59130	61323	2194 (3,7 %)

Tabelle 6.7: Vergleich von theoretischen und experimentellen Ionisationsenergien.

In Tab. 6.8 sind die berechneten Bindungsenergien den experimentell ermittelten gegenübergestellt. Das theoretische Ergebnis für den Grundzustand weicht um fast 26 % von dem experimentellen ab, was jedoch für ein *ab initio*-Resultat immer noch relativ genau ist. Die Genauigkeit für das Kation ist höher; das liegt vermutlich daran, daß der Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem Naphthol-Kation und dem Wasser-Dipol größeren Anteil an der Gesamtwechselwirkung hat. Die elektrostatische Wechselwirkung wird in *ab initio*-Berechnungen gut erfaßt.

Elektron. Zustand von 1-Naphthol $\cdot$ H <sub>2</sub> O	Bindungsenergie [ $\text{cm}^{-1}$ ]		
	Experiment	Theorie	Abweichung
S <sub>0</sub>	2035 ± 69	1619	416 (25,7 %)
D <sub>0</sub>	5547 ± 75	4932	621 (11,2 %)

Tabelle 6.8: Vergleich von theoretischen und experimentellen Bindungsenergien im Grundzustand S<sub>0</sub> und im kationischen Grundzustand D<sub>0</sub>.

## 6.6 Bindungsenergie von Phenol $\cdot$ H<sub>2</sub>O

Um den Einfluß der Größe des aromatischen Ringsystems auf die Bindungsenergie zu untersuchen, wurde diese nicht nur beim Naphthol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O, sondern auch beim Phenol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O bestimmt. Das Phenol-Molekül weist im Gegensatz zum Naphthol lediglich *einen* aromatischen Ring auf. Die Struktur des Phenol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O-Clusters ist in Abb. 6.14 angedeutet. Es wurde zunächst ein MATI-Spektrum des Phenol  $\cdot$  H<sub>2</sub>O-Clusters auf der Masse 112 u

aufgezeichnet, wobei der Anregungslaser auf den vibrationslosen Zwischenzustand  $S_1$  des Clusters bei  $35996 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  abgestimmt war. Das MATI-Spektrum ist auf der linken Seite von Abb. 6.15 abgebildet. Die dort angegebenen Bandenzuordnungen wurden aus Ref. [285, 286] entnommen. Der kationische Grundzustand  $0^0$  und damit die AIE liegt bei  $64024 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .

Neben dem Spektrum des kationischen Grundzustands bei niedrigen Excessenergien wurden zwei weitere MATI-Spektren in einem Bereich höherer ioneninterner Energie von 6300 bis 6700  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Diese beiden Spektren sind im rechten Bereich von Abb. 6.15 zu sehen. Das untere Spektrum wurde auf der Muttermasse (112 u), das obere auf Tochtermasse (94 u) aufgezeichnet. Beim Spektrum auf der Muttermasse ist bei Überschreitung der kationischen Bindungsenergie ein Signalverlust zu verzeichnen, der mit einem Anstieg des Signals beim Tochtermassenspektrum einhergeht. Obwohl das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in diesen Spektren gering ist, konnte die Dissoziation des Clusters bei einer Überschussenergie von  $E_0 = 6520 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden.

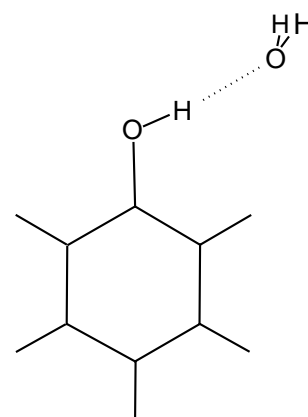


Abb. 6.14: Phenol · H<sub>2</sub>O

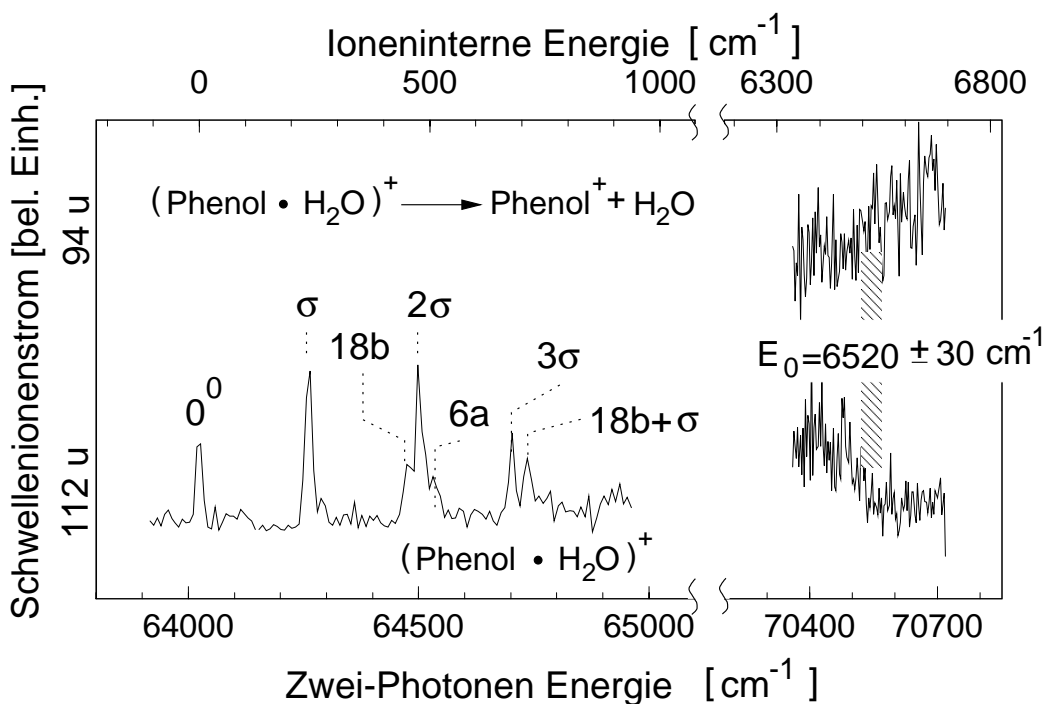


Abb. 6.15: Dissoziation von Phenol<sup>+</sup> · H<sub>2</sub>O bei einer Excess-Energie von  $6520 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ .

Aus den bekannten Werten für die AIE von Monomer und Cluster, sowie  $E_0$  lässt sich die Bindungsenergie im Grundzustand  $D_0$  ermitteln (siehe Kap. 3.4):  $D_0 = IE_{\text{Phenol}\cdot\text{H}_2\text{O}} - IE_{\text{Phenol}} + E_0 = 1916 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ .

## 6.7 Diskussion der Wasserstoff-Brücken-Bindung

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit untersuchten unterschiedlichen Typen der Wasserstoff-(H)-Brücken-Bindung miteinander verglichen. Ebenso werden die Ursachen des Anstiegs der Bindungsstärke von H-Brücken nach Ionisation diskutiert. In Kap. 5 wurden H-Brücken vom Typ  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  und  $\text{N-H}\cdots\pi$  untersucht und charakterisiert, in diesem Kapitel zwei H-Brücken vom Typ  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  mit jeweils unterschiedlichen Größen des aromatischen Ringsystems des Protonen-Donor-Moleküls. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, sind wesentliche Charakteristika der H-Brücke: *i*) Die hohe Grundzustands-BE, *ii*) Der starke Anstieg der BE nach Ionisation und *iii*) typische intermolekulare Streckschwingungs-Progressionen in den Spektren des kationischen Grundzustands der H-Brücken-gebundenen Cluster. In Tab. 6.9 sind diese wesentlichen Parameter der von uns untersuchten Cluster noch einmal zusammengefasst. (In den  $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren waren Streckschwingungsbanden oft gar nicht oder nicht eindeutig auszumachen).

	$\sigma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$D_0$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Indol $\cdot$ $\text{H}_2\text{O}$	189	4790	1632
Indol $\cdot$ $\text{C}_6\text{H}_6$	95	4581	1823
Phenol $\cdot$ $\text{H}_2\text{O}$	240	6520	1916
1-Naphthol $\cdot$ $\text{H}_2\text{O}$	190	5547	2035

Tabelle 6.9: Intermolekulare Streckschwingungsfrequenzen im Kation  $\sigma$ , kationische ( $E_0$ ) und neutrale ( $D_0$ ) Bindungsenergien H-Brücken-gebundener Cluster.

In den beiden ersten Fällen (Indol  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  und Indol  $\cdot$   $\text{C}_6\text{H}_6$ ) wurde das neutrale Solvens-Molekül variiert, in den beiden anderen Fällen (Phenol  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  und 1-Naphthol  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$ ) die Struktur des Solvatmoleküls, nicht jedoch der Typ der H-Brücke.



## 6.7.1 -O-H ··· O Wasserstoffbrücke

Anhand der in *ab initio*-Berechnungen ermittelten Elektronendichteverteilungen am Naphthol und am Naphthol·H<sub>2</sub>O kann die induzierte Dipol-Wechselwirkung (siehe Kap. 2.4), die einen wichtigen Beitrag zur H-Brücke liefert, veranschaulicht werden. Hierzu werden die Elektronendichten des Wasser-Moleküls und des Naphthol-Moleküls von der Elektronendichte des Clusters subtrahiert.

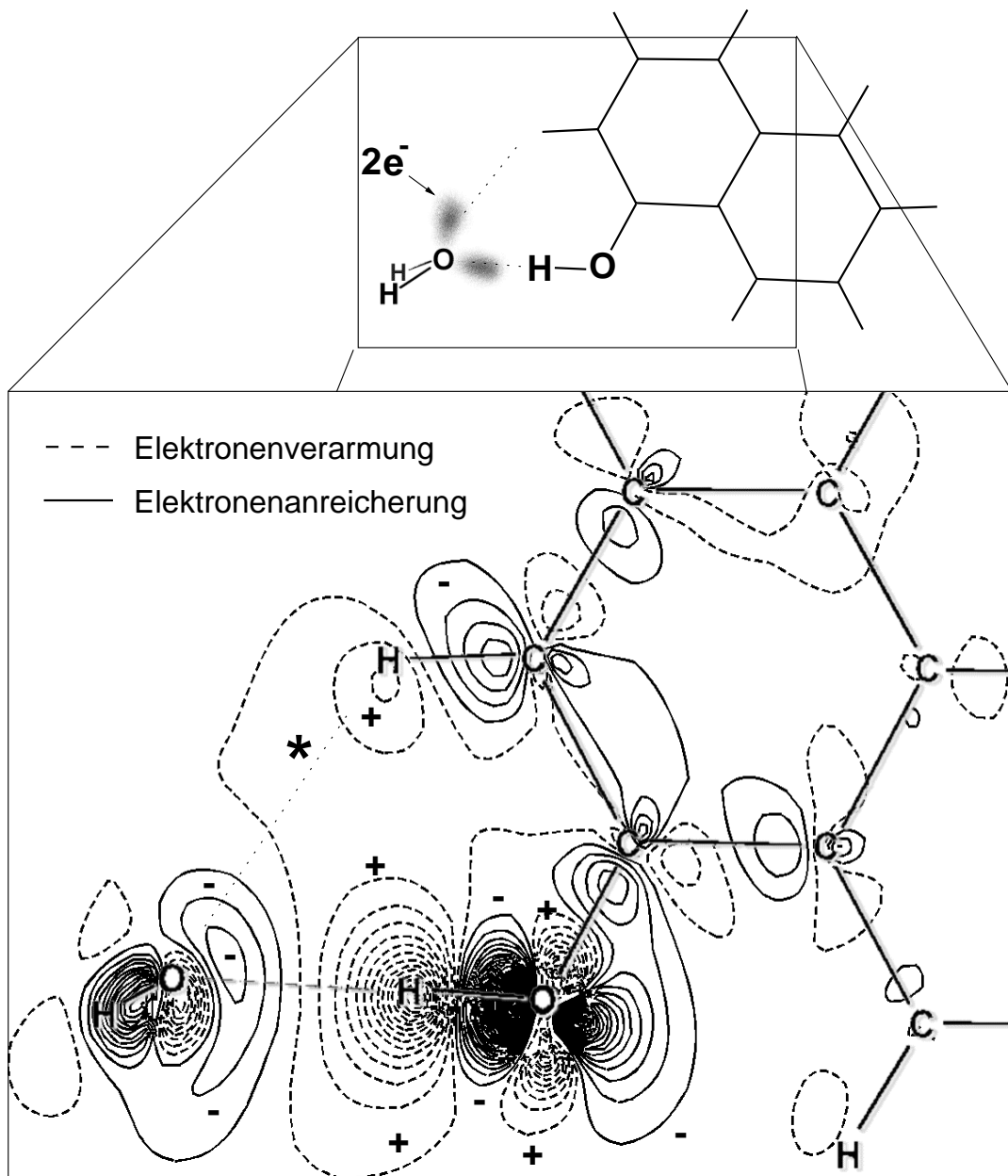


Abb. 6.16: Bei der Ausbildung der H-Brücke induzierte Ladungsverschiebung im 1-Naphthol·H<sub>2</sub>O-Cluster

Dabei werden die aufgrund des Clusterprozesses hervorgerufenen Änderungen an den Geometrien der einzelnen Moleküle vernachlässigt, um sicherzustellen, daß alle Kernpositionen übereinstimmen und die Elektronen auf inneren Schalen eliminiert werden. Die Elektronendichten der einzelnen Moleküle werden daher bei festgehaltenen Geometrien berechnet, wie sie sich im Cluster einstellen. Auf diese Weise erhält man die durch die Ausbildung der H-Brücke induzierte *Änderung* der Elektronendichte. (Würde man diese Dichtedifferenz über den gesamten Raum integrieren, erhielte man Null).

In Abb. 6.16 ist die Differenzdichte entlang der Molekülebene für den Naphthol • H<sub>2</sub>O-Clusters gezeigt. Die Differenzdichte ist in Form eines Höhenliniendiagramms<sup>2</sup> dargestellt. Gestrichelte Linien sind „Mulden“, also elektronenarme, positiv geladene Gebiete, durchgehende Linien zeigen „Hügel“, also elektronenreiche, negativ geladene Gebiete an.

Nicht sichtbar sind in dieser Darstellung die elektrostatischen Wechselwirkungen der *permanenten* Dipole, da hier nur die Veränderung der Ladungsverteilung durch die Ausbildung der H-Brücke erfaßt wird. Auch der Effekt der veränderten O–H Bindungslänge kann so nicht dargestellt werden.

In dieser Darstellung gut sichtbar ist jedoch, daß nicht nur zwischen einem freien Elektronenpaar des Wassers und der Hydroxylgruppe, sondern auch zwischen dem zweiten freien Elektronenpaar des Wassers und einem H-Atom des Naphtholrings eine Wechselwirkung induziert wird. Diese Wechselwirkung ist in Abb. 6.16 durch ein „\*“ gekennzeichnet und liefert ebenfalls einen Beitrag zur Bindungsenergie.

Die Bindungsenergie des 1-Naphthol • H<sub>2</sub>O im Grundzustand ist um etwa 120 cm<sup>-1</sup> größer als die des Phenol • H<sub>2</sub>O-Clusters (siehe Tab. 6.9). Da sich, wie in Abschn. 6.5.1 festgestellt wurde, die beiden Cluster im Bereich der Hydroxylgruppe in ihrer Geometrie nicht sichtbar unterscheiden, muß die Bindungsenergie-Differenz auf die unterschiedliche Elektronenstruktur der aromatischen Ringsysteme der beiden Solvat-Moleküle zurückzuführen sein. Die Elektronen können sich in dem ausgedehnteren  $\pi$ -System des Naphthols leichter umverteilen, da dieses eine höhere Polarisierbarkeit aufweist, so daß sich die durch „\*“ gekennzeichnete, *induzierte* Wechselwirkung stärker ausprägen kann. (Zum Vergleich: Die Polarisierbarkeit von Benzol beträgt  $1,0 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>, die von Naphthalin  $1,65 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup> [287]). Interessant wäre hier der Vergleich mit dem *cis*-1-Naphthol, bei dem die Hydroxylgruppe entgegengesetzt orientiert ist.

---

<sup>2</sup>Die Elektronendichte-Differenz ist entlang einer Linie konstant

### Bindungsstärke im neutralen und im ionisierten Zustand

Wir fanden bei allen hier untersuchten H-Brücken-gebundenen Clustern einen Anstieg der Bindungsenergie nach Ionisation um einen Faktor 2,5 bis 3,5. Dies kann durch die zusätzliche Monopol-Dipol-Wechselwirkung im Ion erklärt werden, wobei der Chromophor den positiv geladenen Monopol und das Solvensmolekül den (statischen) Dipol darstellt. Nimmt man vereinfachend an, daß sich die positive Ladung nach der Ionisation im Zentrum des Chromophors befindet, kann der zusätzliche Bindungsenergie-Beitrag einfach über die potentielle Energie eines Dipols im Feld einer Punktladung abgeschätzt werden (siehe Kap. 2.4). Für das Naphthol führt diese Abschätzung zu einer Zunahme der BE um  $1360\text{ cm}^{-1}$ , für das kleinere Phenol sogar um  $1780\text{ cm}^{-1}$ , da in letzterem Fall das Zentrum der Ladung näher beim Wasser liegt. Dieses einfache Modell vermag qualitativ zu erklären, warum die ionische BE  $D_0$  beim Phenol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $6520\text{ cm}^{-1}$ ) größer als beim 1-Naphthol  $\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $5547\text{ cm}^{-1}$ ) ist. Der experimentell ermittelte Unterschied ist jedoch deutlich größer, außerdem beträgt die Differenz zwischen  $E_0$  und  $D_0$  ebenfalls deutlich mehr, nämlich  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Daher ist dieses Modell für eine quantitative Aussage zu einfach.

Zur Erläuterung dieses Sachverhalts wurde die Veränderung der Elektronenverteilung im Naphthol-Molekül durch die Ionisation berechnet. Dazu wurde die Elektronendichte des neutralen Moleküls von der des Kations (bei identischen Geometrien) subtrahiert.

Die resultierende Ladungsverteilung entlang zweier Schnittebenen durch das Naphthol ist in Abb. 6.17 gezeigt. In Abb. 6.17 a) fällt die Schnittebene mit der Molekülebene zusammen, in Abb. 6.17 b) wurde die Schnittebene um  $0,8\text{ \AA}$  parallel versetzt, um die Veränderung durch die Ionisation oberhalb (bzw. unterhalb) der Molekülebene sichtbar zu machen. Bei genauer Betrachtung kann folgendes festgestellt werden: *i)* Die Elektronendichte nimmt nach Ionisation in der Nähe der C-Atome und entlang der C-H Bindungen zu. Insbesondere am O-Atom ist eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte zu verzeichnen. Die Atomkerne scheinen die nach der Ionisation verbleibenden Elektronen stärker an sich zu binden. *ii)* Die Elektronendichte ober- bzw. unterhalb der Molekülebene nimmt ab.

Dies erklärt, warum das einfache Modell des Dipols im Feld einer Punktladung die höhere Bindungsenergie im Kation nur ungenügend beschreibt. Insbesondere am O-Atom, das nah beim Wasser-Molekül liegt, nimmt die negative Ladung zu. Dies bewirkt u.a. einen kürzeren Abstand zwischen O-Atom und H-Atom in der Hydroxylgruppe (Siehe Tab. 6.6) und die Ausbildung zusätzlicher attraktiver Multipole. Es ist außerdem zu vermuten, daß durch die erhöhte Elektronendichte auch vermehrt Multipole *induziert* werden.

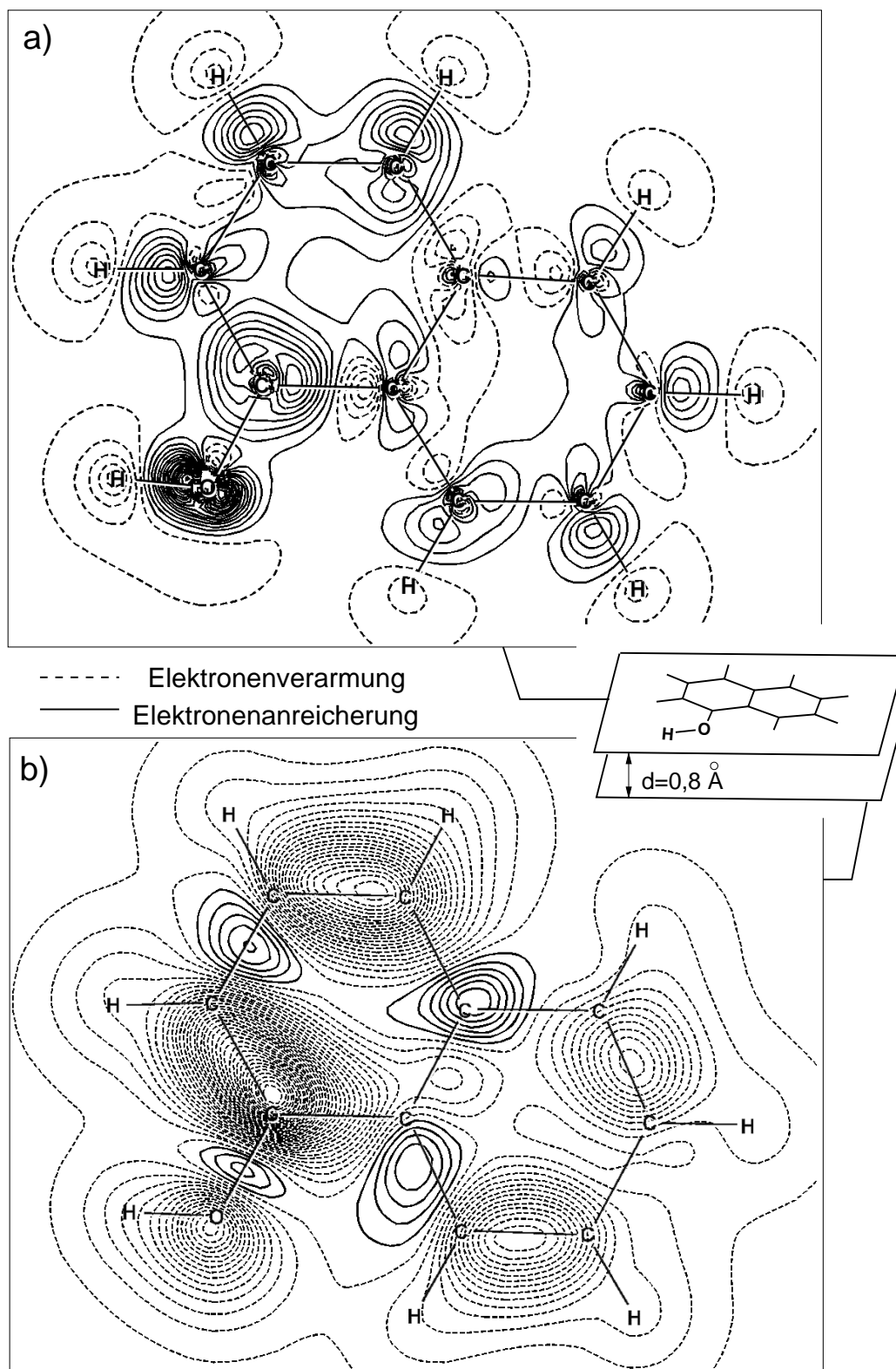


Abb. 6.17: Elektronendichte-Differenz zwischen 1-Naphthol und 1-Naphthol<sup>+</sup> in der Molekülebene (oben) und einer Ebene 0,8 Å parallel zum Molekül (unten).

### 6.7.2 Verschiedene Typen von Wasserstoffbrücken

Wie aus Tab. 6.9 zu erkennen ist, sind die Werte für die Bindungsenergien der H-Brücke des Typs N–H···O deutlich geringer als für den Typ O–H···O. Dies liegt an der geringeren Elektronegativität des N-Atoms im Vergleich zum O-Atom, so daß weniger Ladung vom Proton der N–H Gruppe abgezogen wird, der Wert des statischen Dipolmoments also geringer ist. Zusätzlich ist zu vermuten, daß auch die induzierte Wechselwirkung zwischen dem zweiten Elektronenpaar des Wassers und einem Wasserstoffatom des Ringsystems geringer ausfällt, da das Wassermolekül beim Indol·H<sub>2</sub>O nahezu senkrecht vom Indol absteht. Experimente an Indolderivaten, Chinolinen, oder Pyrazinen wären in diesem Zusammenhang von größtem Interesse.

Erstaunlich sind die sehr hohen Bindungsenergien bei der am Indol·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> beobachteten N–H··· $\pi$  H-Brücke, da Benzol kein statisches Dipolmoment aufweist. Die Bindung kann in diesem Fall demnach nur durch insbesondere im ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystem des Benzols induzierte Dipolmomente stabilisiert werden. Weitere Experimente mit heterozyklischen Aromaten als Solvensmolekül, bei denen das aromatische Elektronengefüge verändert ist, könnten helfen, diese interessanten Fragen zu klären.

## 6.8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zum erstenmal erfolgreich ein MATI-Spektrum des

1-Naphthol·H<sub>2</sub>O Clusters aufgenommen. Die Kenntnis der AIE und intermolekularer Schwingungsfrequenzen im Cluster-Kation ist eine Grundlage für die im folgenden Kapitel geführte Diskussion verschiedener Typen von Wasserstoff-Brücken-Bindungen und der Einflüsse etwa der Molekülgeometrie auf diesen Typ der intermolekularen Bindung.

Es zeigte sich, daß durch einen Vergleich experimenteller Daten mit Resultaten aus *ab initio* Berechnungen Erkenntnisse gewonnen werden können, die sich auf andere Weise nicht erhalten lassen. Es gelang die Zuordnung von Schwingungsmoden zu Übergängen in den S<sub>1</sub> ← S<sub>0</sub> REMPI-Spektren und den D<sub>0</sub> ← S<sub>1</sub> MATI-Spektren des *trans*-1-Naphthol Monomers und des *trans*-1-Naphthol·H<sub>2</sub>O Clusters. Die Mode 46 reagiert im angeregten Zustand empfindlich auf externe Einflüsse. In der Literatur wurde eine Kopplung dieser Mode an den S<sub>2</sub> Zustand postuliert, sowie eine maßgebliche Beteiligung dieser Mode am *Excited State Proton Transfer* (ESPT). Eine rotationsaufgelöste Messung des 46<sub>0</sub><sup>1</sup> Überganges im 1-Naphthol·H<sub>2</sub>O Cluster könnte den Einfluß einer Solvensumgebung auf diese Mode auf-

decken. Erst diese eindeutige Zuordnung erlaubt eine genauere Verfolgung von Störungseinflüssen oder Kopplungen bestimmter Moden wie der 46, beispielsweise an den  $S_2$ , unter dem Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen. Dies ist insbesondere für das Verständnis des Mechanismus des ESPT interessant, wie er im 1-Naphthol zu beobachten ist. Weitere *ab initio* Rechnungen auf höherem Niveau werden die Analyse externer Einflüsse auf den elektronischen Aufbau des 1-Naphthol -Moleküls und damit auf den mikroskopischen Mechanismus des ESPT erlauben.

Interessant wäre auch die Frage, ob sich in Zwei-Photonen Absorptionsspektren von Naphthol weitere gestörte Banden finden lassen, die bei Ein-Photonen-Anregung nicht sichtbar sind.

# Kapitel 7

## Ladungstransfer in Ferrocen-Derivaten

*Metallorganische Verbindungen, wie das Ferrocen (siehe Abb. 7.1) und davon abgeleitete Moleküle sind Bindeglieder zwischen anorganischer und organischer Chemie und haben besondere chemische und physikalische Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit wurden an maßgeschneiderten, Ferrocen enthaltenden Substanzen (Derivate) Ladungstransfer-Vorgänge untersucht. Ferrocen-Kationen zeigten einen dissoziativen Ladungstransfer in speziellen, lokal ionisierbaren Derivat-Molekülen in der Gasphase an. Ein isoliertes Ferrocen-Kation kann nicht direkt durch Mehr-Photonen-Ionisation von Ferrocen mit Nanosekunden-Laserpulsen dargestellt werden, wohl aber durch Fragmentation eines Ferrocen enthaltenden Derivat-Kations nach intramolekularem Ladungstransfer.*

### 7.1 Ferrocen

Die metall-organische Verbindung [bis(cyclopentadienyl)]Eisen(II) mit dem Trivialnamen „Ferrocen“ (Summenformel  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{Fe}(\text{cp})_2$ ) wurde erstmals 1951 synthetisiert [288] und ist eine durch die koordinative Absättigung des Eisens chemisch sehr stabile Verbindung mit einer „Doppelkegel“ bzw. „Sandwich“-Struktur. Bei dieser sind zwei aromatische Cyclopentadienyl (cp) -Liganden um ein zentrales Eisen-Atom angeordnet (Siehe Abb. 7.1). Die orangerote Substanz hat bei  $100^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von 2,6 hPa, einen Siedepunkt von  $249^\circ\text{C}$  und zersetzt sich oberhalb von  $465^\circ\text{C}$ .

Ferrocen ist die Basis für eine Klasse von Molekülen, den „Metallo-cenen“, in denen Übergangmetalle wie etwa Vanadium, Nickel oder Kobalt den Platz des

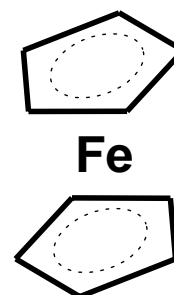


Abb. 7.1: Ferrocen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$

Eisenatoms einnehmen können. Metallocene dienen als Ausgangsmoleküle für die Synthese von Substanzen mit ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, und es wurden eine Vielzahl von Verfahren für den Einbau der Metallocene in komplexere Molekülstrukturen bis hin zu Polymeren entwickelt. Diese Stoffe finden vielfältige Anwendung, etwa als Katalysatoren, optisch nichtlineare Medien oder Bausteine der molekularen Elektronik (siehe Ref. [289, 290] und dort zitierte Arbeiten). In speziellen, zur Untersuchung von Charge-Transfer (CT) Prozessen maßgeschneiderten Ferrocen-Derivaten fungiert das Eisen als Elektronen-Donor [289, 290]. Die Bedeutsamkeit der Metallocene wurde mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt, der 1973 an E. O. FISCHER und G. WILKINSON für ihre Arbeiten (Strukturaufklärung und Synthese) an Übergangsmetall-Cyclopentadienylkomplexen verliehen wurde [291].

Absorptionsspektren von Ferrocen in Lösung, in Glasmatrizen, in der Gasphase und auch im Jet (Referenzen [292–299]) zeigen lediglich breite, unstrukturierte Absorptionsbanden. Der Grund dafür ist vermutlich, daß das Ferrocen eine große Zahl von inneren Freiheitsgraden (57 Normalmoden) sowie von dicht liegenden elektronischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität aufweist. Die zahlreichen dicht liegenden Zustände koppeln aneinander, was zu einer kurzen Lebensdauer und Verbreiterung derselben führt. Die Absorptionsbanden wurden, basierend auf einfachen Molekülorbital-Modellen, d-d Übergängen im Eisenatom, Metall-zu-Ligand (ML) oder Ligand-zu-Metall (LM) Charge Transfer (CT) -Übergängen sowie elektronischen Übergängen innerhalb der cp-Ringe zugeordnet.

In einer Reihe von teils frühen Experimenten wurde Ferrocen mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) [300–305], Photoelektronen-Spektroskopie (PES) [297, 303, 306–309], Photoionisations-Effizienz-Spektroskopie (PIE) [310–312] und Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR) [313, 313, 314] untersucht. Die gefundenen Werte für die Ionisationsenergie und Auftretspotentiale von Fragmenten (*appearance energies*) sind neben den Dissoziationsenergien in Tab. 7.1 zusammengefaßt. Der Mittelwert der Ionisationsenergien für das Ferrocen in Tab. 7.1 beträgt 6,86 eV.

Mit verschiedenen Meßverfahren (siehe Tab. 7.1 und dort zitierte Arbeiten) wurde die für die Dissoziation eines Ferrocen-Moleküls in ein neutrales Eisen-Atom und zwei cp-Radikale aufzuwendende Energie zu  $E_{\text{diss}} \approx 6,4$  eV (Mittelwert) bestimmt. Für die Abtrennung des ersten der beiden cp-Ringe ist eine Energie von etwa 3,9 eV (Mittelwert) erforderlich, für den verbliebenen Ring demnach nur noch 2,5 eV.

Eine neue Klasse von Experimenten beinhaltet die Mehr-Photonen-Anregung: ENGELKING, sowie LEUTWYLER *et al.* fanden bei Versuchen in einer Ionisationszelle [294, 321] und im Jet [295] lediglich Eisenlinien im optischen Spektrum. Außerdem wies man im

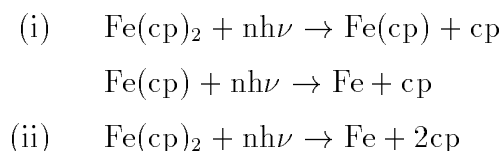


Dissoziationsenergie [eV]	Fe(cp) <sub>2</sub> →Fe+2 cp	6,03±0,9 <sup>[315]</sup> ; 6,16 <sup>[316]</sup> ; 6,4 <sup>[317]</sup> ; 6,51 <sup>[302]</sup> 6,95 <sup>[318]</sup>
	Fe(cp) <sub>2</sub> →Fe(cp)+cp	3,7 <sup>[314]</sup> ; 3,95 <sup>[319]</sup> ; 4 <sup>[320, 321]</sup>
Ionisationsenergie [eV]	Fe(cp) <sub>2</sub>	6,82 <sup>[313]</sup> ; 6,61 <sup>[311]</sup> ; 6,9 <sup>[311]</sup> ; 6,747 <sup>[310]</sup> ; 6,9 <sup>[305]</sup> 6,72 <sup>[307]</sup> ; 6,75 <sup>[303]</sup> ; 6,78 <sup>[304]</sup> ; 6,9 <sup>[322]</sup> ; 7,15 <sup>[302]</sup> 6,97 <sup>[323]</sup> ; 6,99 <sup>[324]</sup> ; 6,86 <sup>[309]</sup> ; 6,88 <sup>[308, 325]</sup> 6,99 <sup>[318]</sup>
	Fe	7,87
Auftrittspotential [eV]	Fe(cp) <sup>+</sup>	13,3 <sup>[311]</sup> ; 13,9 <sup>[305]</sup> ; 12,8 <sup>[301]</sup> ; 13,78 <sup>[302]</sup> ; 11,6 <sup>[318]</sup> 13,162 <sup>[310]</sup> ; 13,93 <sup>[303]</sup> ; 12,95 <sup>[322]</sup> ; 14,38 <sup>[300]</sup>
	(cp) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13,5 <sup>[311]</sup> ; 13,96 <sup>[303]</sup>
	Fe <sup>+</sup>	14,3 <sup>[311]</sup> ; 12,0 <sup>[305]</sup> ; 14,4 <sup>[302]</sup> ; 15,64 <sup>[318]</sup> 13,506 <sup>[310]</sup> ; 14,0 <sup>[303]</sup> ; 14,1 <sup>[322]</sup> ; 17,1 <sup>[300]</sup>

Tabelle 7.1: Werte für Dissoziations- und Ionisationsenergien, sowie Auftrittspotentiale von Ferrocen und dessen Bestandteilen aus der Literatur.

Massenspektrum keine Fe(cp)<sub>2</sub><sup>+</sup> oder Fe(cp)<sup>+</sup>-Ionen nach. Dies ist auch das Resultat der eigenen Messungen, die in Abschnitt 7.2.1 diskutiert werden. Demnach dissoziiert das neutrale Molekül nach optischer Anregung unter Freisetzung von Eisen entweder *i*) schnell entlang einer repulsiven Potentialfläche, oder *ii*) nach *internal conversion* (IC) in den Grundzustand mit statistischer Umverteilung der Energie in innere Freiheitsgrade (Schwingungen) [326]. Für letzteren Mechanismus spricht, daß das Ferrocen in Lösung photochemisch stabil ist, wo Lösungsmittelmoleküle die Schwingungsenergie des Moleküls schnell genug, also vor dessen Dissoziation, aufnehmen können. NAGANO *et al.* bestimmten mittels PES den Anregungszustand des Eisens in Abhängigkeit der Energie der zur Dissoziation führenden Photonen [297] und folgerten, daß IC und daran anschließend Abspaltung der cp-Liganden stattfindet. Im Unterschied hierzu postulierten LIOU *et al.* einen Mechanismus mit direkter, schneller Dissoziation, wenn die im Molekül deponierte Energie ausreicht (ca. 8 eV) [296, 327].

Ob das Molekül entweder (i) schrittweise oder (ii) schlagartig dissoziiert, hängt davon ab, wieviel Energie im Molekül deponiert werden kann, bevor es zerfällt, also von der Photodichte und -energie:



RAY *et al.* maßen die Geschwindigkeitsverteilungen von Fragmenten nach EI und Lichtabsorption und schlossen ebenfalls auf einen IC-Mechanismus [328], fanden jedoch *gleichzeitig* Hinweise auf eine direkte Dissoziation.

In von CLARA *et al.* in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten „Pump-Probe“ Experimenten mit Sub-Pikosekunden Zeitauflösung wurden durch Zwei-Photonen Ionisation entstandene Ferrocen-Kationen nachgewiesen. Zwischen der Absorption des ersten und des zweiten Photons steht zu wenig Zeit für dynamische Prozesse zur Verfügung, so daß die Dissoziation überspielt wird [329, 330]. Von uns nicht reproduziert werden konnten die Resultate von OPITZ *et al.* [331] die mit ns-Laserpulsen bei 351 nm erzeugte Ferrocen-Kationen beobachteten. Dies führen wir auf den hohen Photonenfluß und die Molekülkonzentration in deren Experiment zurück, was möglicherweise eine Ionisation des Ferrocens durch Stöße mit geladenen Fragmenten verursachte.

Zusammenfassend können also folgende Aussagen getroffen werden:

- Nach Absorption von sichtbarem bzw. UV-Licht auf der Nanosekunden-Zeitskala findet Dissoziation vorrangig vor Ionisation statt.
- Ferrocen läßt sich nur durch Ein-Photonen-Absorption mit Photonen hoher Energie (VUV), oder durch resonanzverstärkte Mehr-Photonen Absorption mit ultrakurzen Laserpulsen ionisieren.
- Die Dissoziation entlang einer repulsiven Potentialfläche konkurriert mit einem IC Mechanismus, der zur Pyrolyse des „heißen“ Grundzustands führt. Beide Prozesse finden statt, wobei es von den Photonenenergien und -dichten abhängt, welcher der Prozesse dominiert [296, 297, 327, 328].

Die Tatsache, daß Ferrocen und auch das einfach verbrückte Ferrocen-Derivat [3]-Ferrocenophan (siehe Abschn. 7.2.1) nach optischer Anregung dissoziiert, dient als Grundlage für die im folgenden beschriebenen Experimente zum Ladungstransfer.

## 7.2 Ladungstransfer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente an mehreren maßgeschneiderten Ferrocen-Derivaten im Überschall-Molekularstrahl durchgeführt, mit dem Ziel, intramolekularen dissoziativen Ladungstransfer nachzuweisen. Die dafür synthetisierten Derivate [16, 332–334] bestehen aus zwei funktionellen Gruppen. Eine Gruppe ist ein (aromatischer) Chromophor, der sich durch selektive Photonenabsorption *lokal* ionisieren läßt und dessen Ionisationsenergie größer ist als die der Ferrocen-Gruppe, die als Sonde für den Nachweis eines Elektronentransfers dient.

Damit sich ein Ferrocen-Derivat zur Untersuchung von Ladungstransfer-Prozessen im Molekularstrahl eignet, muß einige Kriterien erfüllen: *i)* Das Derivat muß einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen, bei einer Temperatur die mit der beheizbaren Düse erreichbar ist, und bei der sich die Derivat-Moleküle noch nicht oder kaum thermisch zersetzen. *ii)* Die Untereinheiten „Sonde“ (Ferrocen, Ferrocenophan) und „Chromophor“ sollten bei unterschiedlichen Wellenlängen Absorptionsmaxima aufweisen, um die direkte Dissoziation der Derivatmoleküle durch Absorption von Licht im Ferrocenteil bei Anregung des Chromphors zu vermeiden.

In der Arbeitsgruppe von HÄRTER gelang die Synthese von zwei Derivaten mit gewünschten Eigenschaften (Siehe hierzu die Doktorarbeiten von M. Stöckl [332] und K. Latzl [333]). Die mit den Verbindungen

- N-(Ferrocenylmethyl)anilin
- 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan

gewonnenen Ergebnisse werden in Abschnitt 7.2.2 erläutert.

Die Funktionsweise ist in Abb. 7.2 veranschaulicht:

1. Der Chromophor *C* wird durch Absorption von Photonen bestimmter Energie lokal ionisiert.
2. Das Ferrocen (Sonde *S*) gibt ein Elektron an den Chromophor *C* ab. Dies ist für das Gesamtmolekül energetisch günstiger.
3. Die bei dem Elektronentransfer freiwerdende Energie und/oder weitere Photonenabsorption führt zu einer chemischen Reaktion mit Bindungsbruch bzw. Fragmentation. Das intakte Ferrocen (*S*) oder ein Ferrocen enthaltendes Fragment ist positiv geladen und kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

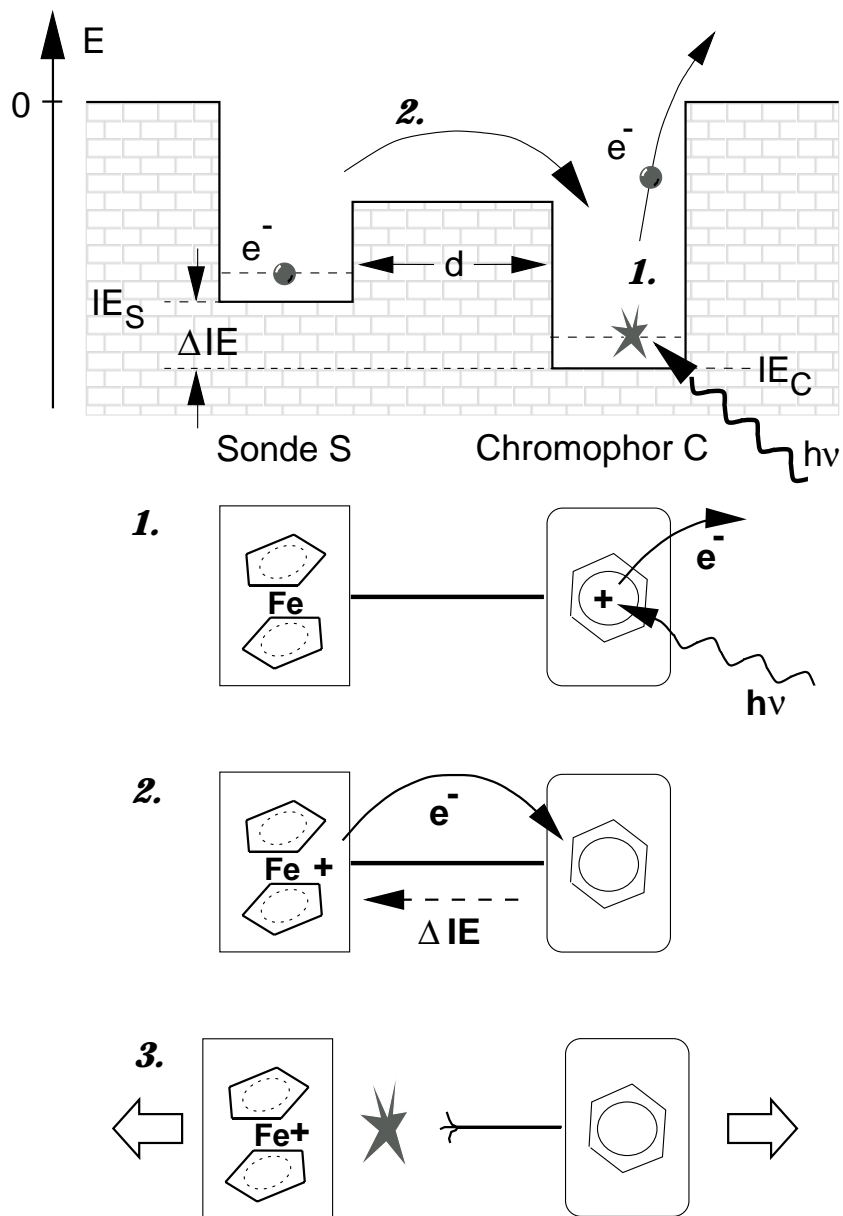


Abb. 7.2: Oben: Energetische Darstellung der lokalen Ionisationsenergie. Unten: Elektronentransfer in Ferrocen-Derivaten. 1. Chromophor C wird nach Lichtabsorption lokal ionisiert. 2. Elektron wandert von Sonde S zum Chromophor C. 3. Der Energieüberschuß führt zum Bindungsbruch. Das Ferrocen-Kation, oder ein Ferrocen enthaltendes Fragment, wird im Massenspektrum nachgewiesen.

In dem beschriebenen Prozeß ist wesentlich, daß das Ferrocen nur durch einen Ladungstransfer, nicht aber direkt durch optische Anregung ionisiert werden kann, da es in letzterem Fall noch vor Ionisation sofort dissoziiert. Auf diesem Weg können also keine  $Fe(cp)_2^+$  Ionen erzeugt werden, sondern ausschließlich über den Ladungstransfer.

### 7.2.1 Voruntersuchungen an Ferrocen und an Ferrocenophanen

Ferrocen sowie [3]-Ferrocenophan sind Untereinheiten in den komplexeren Ferrocen-Derivaten mit Chromophor. In einer Reihe von Experimenten wurde überprüft, ob sie sich als „Sonde“ für den Nachweis des intramolekularen Ladungstransfers eignen, d.h. ob sie unter den gegebenen Versuchsbedingungen nach optischer Anregung dissoziieren. Außerdem wurden Absorptionsspektren aufgezeichnet.

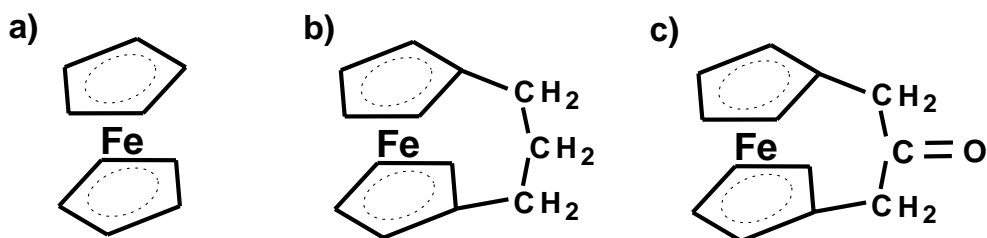


Abb. 7.3: a) [3]-Ferrocen. b) [3]-Ferrocenophan. c) [3]-Ferrocenophan-2-on.

[3]-Ferrocenophan (bzw. 1,1'-(1,3-Propandiyl)ferrocen) ist eine Untereinheit des Derivats 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan (Siehe Abschn. 7.2.2) und ist in Abb. 7.3 b neben dem Ferrocen (Abb. 7.3 a) abgebildet. Bei [3]-Ferrocenophan sind die cp-Ringe des Ferrocens über eine Propylengruppe verknüpft. Absorptions- und NMR-Spektren dieses und anderer verbrückter Ferrocene finden sich in Ref. [335]. Von CLARA *et al.* wurden in unserer Arbeitsgruppe Messungen zur Fragmentationsdynamik dieser Substanz mit Sub-ps Pump-Probe Spektroskopie vorgenommen [329, 330], die zeigten, daß sich [3]-Ferrocenophan durch Zwei-Photonen-Absorption mit ultrakurzen UV-Laserpulsen ionisieren läßt.

Die Ionisationsenergie von [3]-Ferrocenophan wurde von VONDRAK [336] und AL-SAEED *et al.* [337] mit VUV Photoelektronen Spektroskopie (HeI) bestimmt. Es ergab sich eine vertikale IE von 6,66 eV, was dem Wert für Ferrocen (6,9 eV) nahe kommt.

Das Ferrocen und die Ferrocenophane sind vergleichsweise flüchtige Substanzen und weisen daher bei Temperaturen um die 100 °C sowohl für die im folgenden beschriebenen Experimente im Molekularstrahl als auch in der Absorptionzelle einen ausreichenden Dampfdruck auf.

### Absorptionsspektroskopie

Für eine Messung von Absorptionsspektren in der Gasphase wurde die von SUSSMANN aufgebaute Multipasszelle mit konkaven Endspiegeln modifiziert [338, 339]. Der Aufbau ist in Abb. 7.4 skizziert. Ein Laserstrahl durchläuft mehrmals eine die Probensubstanz enthaltende, beheizte Zelle mit einer Länge von 50 cm, die auf konstanter Temperatur und konstantem Druck gehalten wird. Bei bis zu 40 Durchläufen wurden Absorptionswege von bis zu 20 m erzielt. Ein Teil des Laserbündels wurde zu Normierungszwecken vor der Absorptionszelle auf eine separate Photodiode ausgekoppelt.

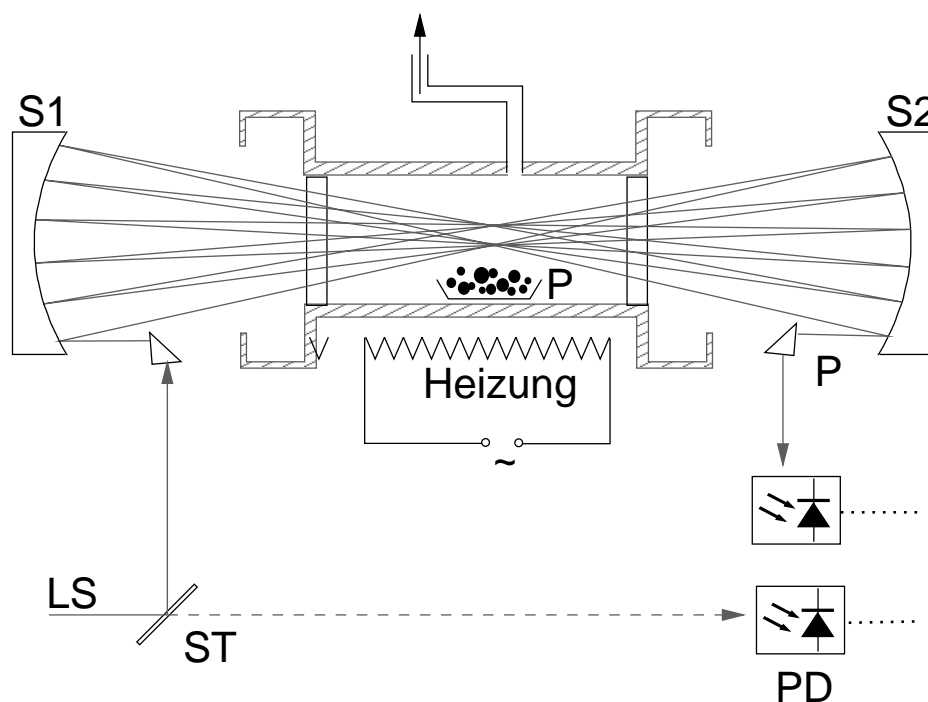


Abb. 7.4: Multipasszelle für Absorptionsspektroskopie. (ST: Strahlteiler, PD: Photodiode, S1, S2: Spiegel, P: Probe, LS: Laserstrahl).

Für die Aufzeichnung von Absorptionsspektren wurde der Laser jeweils über die Wellenlängenbereiche 255 bis 270 nm (CT-Bande), 315 bis 335 nm (CT-Bande) und 435 bis 470 nm (d-d Bande) [335, 340] abgestimmt. Es wurden Spektren sowohl für Ferrocen als auch für [3]-Ferrocenophan aufgenommen. In keinem der Spektren war eine Struktur erkennbar. Stellvertretend für alle Spektren ist daher in Abb. 7.5 nur ein Absorptionsspektrum von Ferrocen zusammen mit einem zuvor in der Zelle aufgenommenen strukturierten Spektrum von Benzol im Wellenlängenbereich 255 bis 270 nm dargestellt.

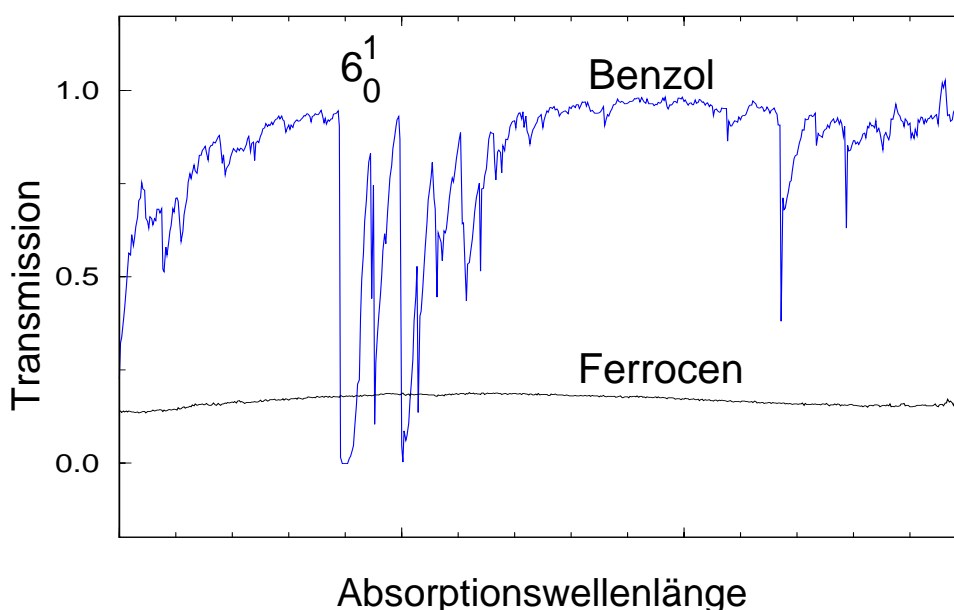


Abb. 7.5: Absorptionsspektrum von Ferrocen in der Multipasszelle im Wellenlängenbereich 255 bis 270 nm im Vergleich mit einem Benzolspektrum. Das Ferrocen-Spektrum weist keine Struktur auf.

### Massenspektren und REMPI

**Ferrocen:** Zunächst wurden am Ferrocen Zwei-Photonen-Massenspektren bei verschiedenen Wellenlängen von 250 bis 285 nm aufgezeichnet. In diesem Bereich findet sich im Absorptionsspektrum von Ferrocen eine zu kürzeren Wellenlängen hin ansteigende Absorptionsschulter ohne Struktur, die auf *charge transfer* Übergänge innerhalb des Ferrocens zurückzuführen ist [340]. Die Massenspektren sind gestaffelt in Abb. 7.6 gezeigt. Auffällig sind in allen Massenspektren starke Signale bei der Masse 56 u, die von Eisenionen stammen. Der Massebereich 53 .. 58 u des bei 250 nm aufgenommenen Massenspektrums ist innerhalb von Abb. 7.6 gesondert und vergrößert abgebildet. Hier ist neben dem  $^{56}\text{Fe}$  Signal auch das schwächere Signal des  $^{54}\text{Fe}$  Isotops zu erkennen.

Ein bei der Masse 56 u aufgezeichnetes REMPI-Anregungsspektrum im Wellenlängenbereich 447,3...448,2 nm zeigt die  $e^5D \leftarrow a^5D$  ( $J'=J''$ ) Multiplett-Struktur des Eisen-Atoms (Siehe Abb. 7.7). Dadurch konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß die Linien im Massenspektrum bei 56 u von Eisen-Kationen stammen.

Es wurden weitere Massenspektren bei anderen Wellenlängen und Photonenströmen aufgenommen. Dabei konnten ebenfalls ausschließlich Eisenkationen nachgewiesen werden, jedoch keine Kationen auf der Muttermasse des Ferrocens (186 u).

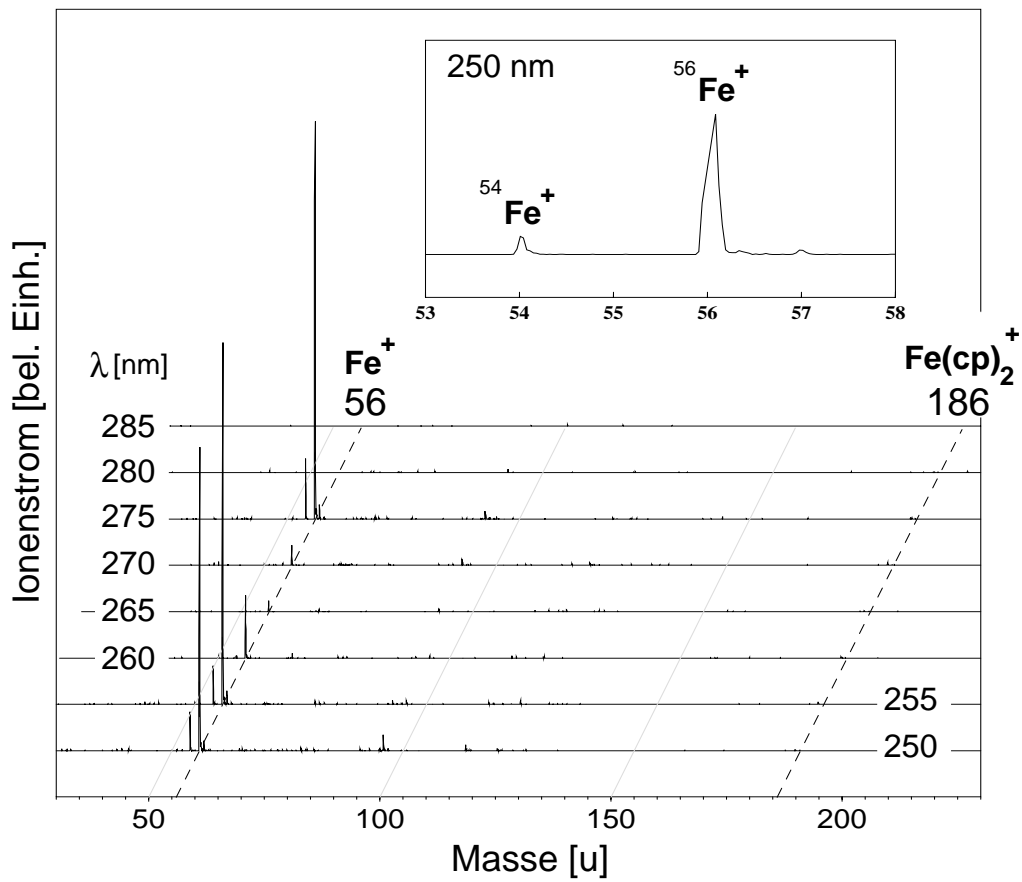


Abb. 7.6: Massenspektren von Ferrocen, aufgenommen bei verschiedenen Wellenlängen. Es sind lediglich Signale auf der Eisenmasse (56 u), nicht jedoch auf der Ferrocenmasse (u=186) zu finden.

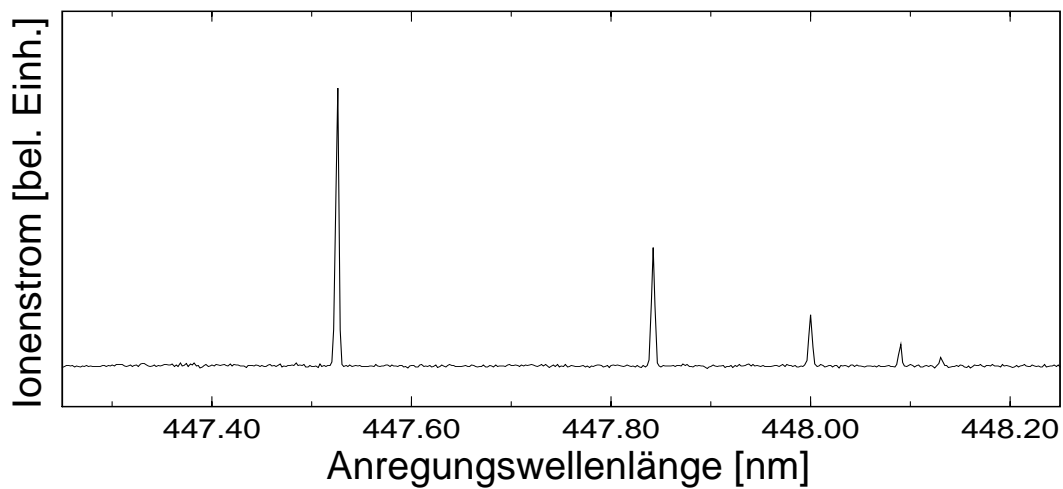


Abb. 7.7: REMPI-Spektrum von Ferrocen im Bereich 447,3...448,2 nm, gemessen auf der Eisenmasse (56 u). Die fünf Linien gehören zum  $e^5 D \leftarrow a^5 D$  Multiplett mit  $J'=J''$  im Eisen-Atom.



**Ferrocenophane:** Es liegt nahe anzunehmen, daß die Verbrückung der beiden Cyclopentadienyl-Ringe in Ferrocenophan einen stabilisierenden, die Dissoziation verhindernden Effekt hat. Dies würde zum Auftauchen von Mutterionen im Massenspektrum führen und damit die Verwendung von verbrückten Ferrocen-Derivaten zum Nachweis eines Elektronentransfers ausschließen. Um dies zu überprüfen, wurden auch bei Ferrocenophan Massenspektren aufgezeichnet.

Neben dem [3]-Ferrocenophan wurde noch das in Abb. 7.3 c gezeigte, bei der Synthese von komplexeren Ferrocen-Derivaten vorkommende Zwischenprodukt [3]-Ferrocenophan-2-on (Ref. [341]) untersucht, um den Einfluß einer chemischen Bindung an der Brücke zu ermitteln.

Das gefundene Massenspektrum für die beiden Ferrocenophane ist identisch mit dem von Ferrocen. Bei allen Derivaten waren lediglich Eisensignale zu finden. Damit ist klar, daß die Verbrückung die Ferrocenophane nicht gegen Dissoziation nach optischer Anregung stabilisieren.

### 7.2.2 Ferrocen-Derivate mit Chromophor

Die beiden Derivate mit Chromophor sind in Abb. 7.8 gezeigt, links das *N*-(Ferrocenylmethyl)anilin und rechts die verbrückte Variante 2-(*N*-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan.

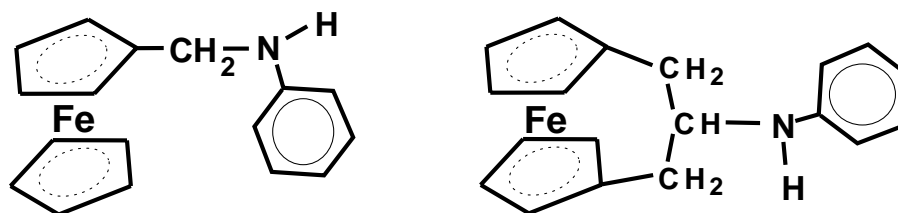


Abb. 7.8: Strukturformeln der Ferrocen-Derivate mit Anilin-Chromophor.  
Links: *N*-(Ferrocenylmethyl)anilin. Rechts: 2-(*N*-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan.

Das Derivat *N*-(Ferrocenylmethyl)anilin (Abb. 7.8 links) besteht aus einem als Elektronen-Donor dienenden Ferrocen-Molekül, das über eine Methylengruppe mit einem Anilin-artigen Chromophor verknüpft ist. Die Methylengruppe ist an einen cp-Ring gebunden. Das Chromophormolekül kann durch Zwei-Photonen-Absorption ionisiert werden. Die Molmasse des Derivats beträgt 291 u. Massenspektren finden sich in Ref. [342], Anleitungen für die Synthese sowie spektroskopische Eckdaten in der Publikation [16] des Autors.

Im Unterschied dazu ist beim 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan (Abb. 7.8 rechts) der Chromophor nicht an ein Ferrocen, sondern an die „Brücke“ eines Ferrocenophan-Moleküls gebunden. Der Abstand zwischen dem Chromophor und dem Elektronen-Donor ist in diesem Fall größer. Die Masse des verbrückten Derivats beträgt 317 u. Synthesevorschriften finden sich in Ref. [16].

Das Absorptionsspektrum von Ferrocen [292, 293, 335, 343] und Anilin [343] in Lösung ist schematisch in Abb. 7.9 dargestellt. Bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm ( $\approx 33500 \text{ cm}^{-1}$ ) weist Ferrocen ein Absorptionsminimum auf, das zwischen den diffusen *charge transfer* Banden zu kleineren, und den d-d Banden zu größeren Wellenlängen hin liegt. Das Spektrum von Ferrocenophan [335] ist dem des Ferrocens sehr ähnlich, so daß das Gesagte für beide Derivate gilt.

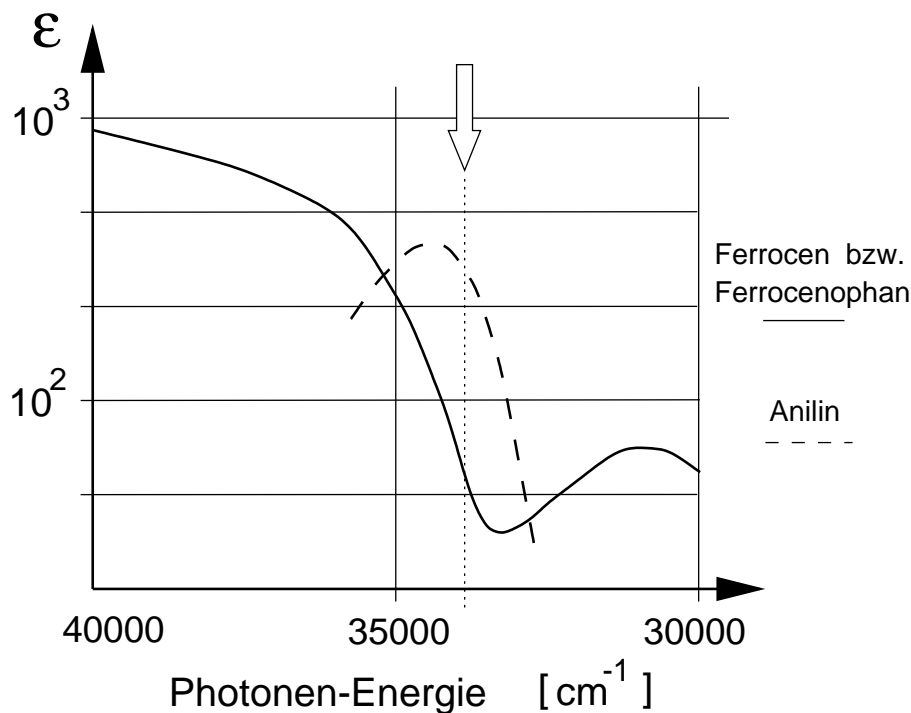


Abb. 7.9: Absorptionsspektren von Anilin (gestrichelte Linie) und Ferrocen bzw. Ferrocenophan (durchgezogene Linie) im Lösungsmittel, schematisch. Der  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergang im Anilin ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Das Absorptionsminimum der Ferrocene stimmt relativ gut mit dem Absorptionsmaximum des  $S_1 \leftarrow S_0$  Übergangs von Anilin bei 293 nm ( $34040 \text{ cm}^{-1}$ ) überein, so daß die Lichtabsorption bei dieser Wellenlänge bei der Mehrzahl der Derivat-Moleküle lokal im Anilinteil stattfinden sollte.

Die Ionisationsenergie des Anilins beträgt 7,72 eV ( $62282 \text{ cm}^{-1}$ ), und ist damit um 0,86 eV

größer als die des Ferrocens (6,86 eV) und um 1,06 eV größer als die des Ferrocenophans (6,86 eV).

### Experimentelle Bedingungen

Die schwerer flüchtigen Derivate mit Chromophor wurden bis zur maximal erreichbaren Temperatur von 160 °C aufgeheizt und mit Argon unter 3 bar bei einer Pulsfrequenz von 10 Hz ins Vakuum entspannt. Nach Beendigung eines Experiments wurde die verbliebene Substanz wieder aus der Probenkammer der Düse entfernt und in der Arbeitsgruppe von HÄRTER mit NMR and Elektronenstoß-Massenspektrometrie untersucht. Auf diese Weise sollten Produkte einer möglicherweise stattfindenden thermischen Dissoziation aufgespürt werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Derivate im Rahmen der Nachweisgenauigkeit stabil sind.

Um festzustellen, ob genügend Moleküle in die Gasphase gelangten, wurden Massenspektren bei maximaler Laserleistung und Fokussierung der Laserbündel aufgezeichnet. Der hohe Photonenfluß führte dann immer zur Dissoziation der Moleküle mit anschließender Mehr-Photonen-Ionisation der freigesetzten Eisenatome. Die Intensität des Ionenstroms auf der Eisenmasse konnte dann als Indikator für in die Gasphase gelangte Moleküle herangezogen werden.

### N-(Ferrocenylmethyl)anilin

In Abb. 7.10 ist eine Serie von Massenspektren gezeigt, die bei Anregungswellenlängen von 250 bis 285 nm des ersten Lasers aufgenommen wurden. Die Wellenlänge des zweiten Lasers (Ionisationslaser) war fest auf 350 nm eingestellt. Es tritt eine Vielzahl von Linien in Erscheinung, die alle zugeordnet werden können. Das stärkste Signal tritt auf der Masse von Anilin (93 u) auf, und ist auf eine geringfügige thermische Zersetzung des Derivats zurückzuführen. Zersetzungsprodukte konnten im Anschluss an das Experiment zwar nicht nachgewiesen werden, jedoch reichen bereits geringste Spuren von Anilin aus, die mit den von Härter verwendeten analytischen Methoden nicht nachgewiesen werden können, um ein sehr starkes R2PI Signal zu verursachen. Die Zuordnung wurde durch Vergleich eines auf der Masse 93 u aufgenommenen Spektrums des Derivats mit einem Anilinspektrum bestätigt. Die Vielzahl der anderen Linien stammt entweder *i*) von Fremdstoffen aus zuvor durchgeführten Experimenten mit Indol (117 u), Azaindol (118 u), und Benzol (78 u), die aufgrund der sehr hohen Temperatur von 160 °C aus Kunststoffteilen der Düse ausgasen, oder *ii*) von Fragmenten des Anilins, oder *iii*) von Clustern des Anilins, Indols und

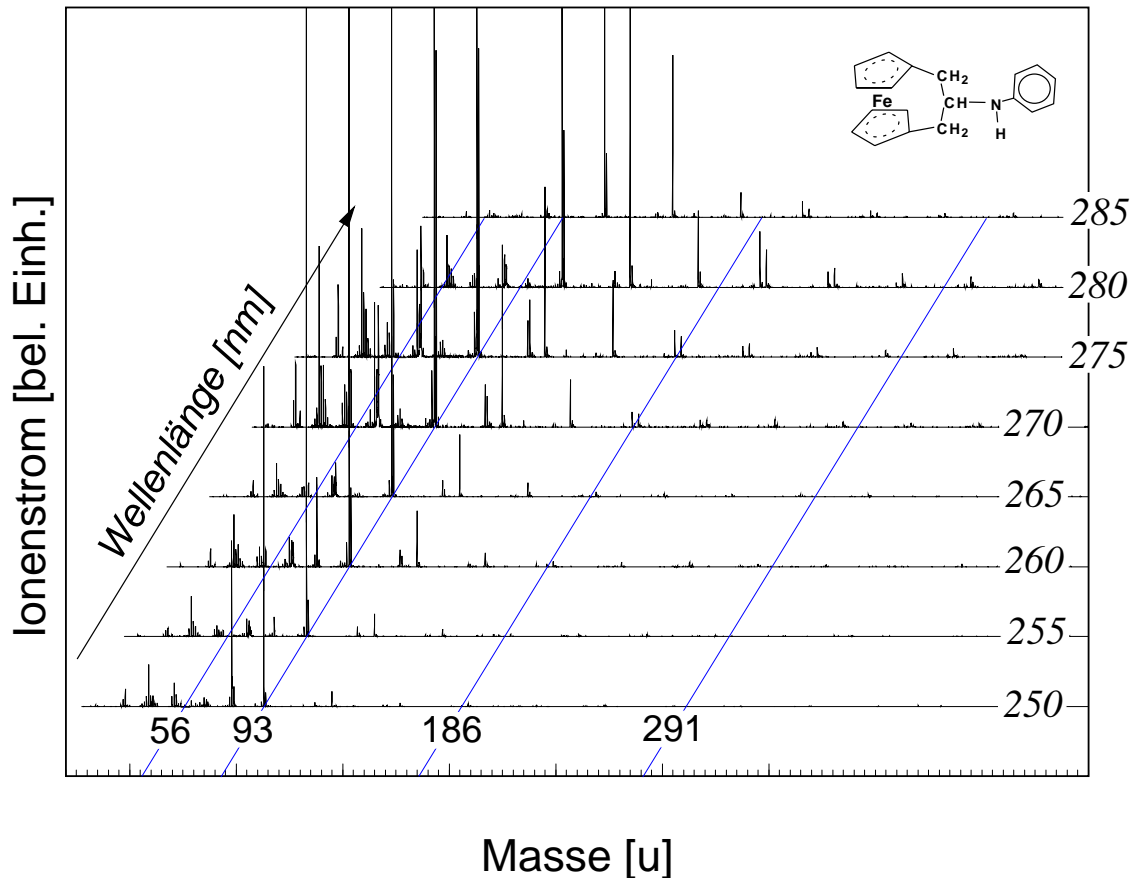


Abb. 7.10: Massenspektren von N-(Ferrocenylmethyl)anilin, für diverse Anregungswellenlängen  $\lambda_1=250 \dots 285$  nm, und der Ionisationswellenlänge  $\lambda_2=350$  nm. Zur Zuordnung der Signale siehe Text.

Azaindols mit Methanol, das zum Reinigen der Düse verwendet wurde. Die Signale der Fremdstoffe können auch durch längere Reinigungsprozeduren an den Düsentteilen mit verschiedenen Lösungsmitteln und anschließendem Ausheizen nicht eliminiert werden. Dies ist ein Beleg für die hohe Empfindlichkeit der REMPI-Nachweismethode für Anilin.

Das bei der Anregungswellenlänge von 275 nm aufgenommene Massenspektrum ist gesondert in Abb. 7.11 zu sehen. Der dominante Anilinpeak bei 93 u ( $\text{An}^+$ ) ist hier um den Faktor 50 gestaucht dargestellt. Die Peaks wurden folgendermaßen zugeordnet: 117 u: Indol,  $\text{I}^+$ ; 118 u: Azaindol,  $\text{AI}^+$ ; 125 u: Anilin • Methanol,  $(\text{An} \cdot \text{MeOH})^+$ ; 157 u: Anilin • Methanol<sub>2</sub>,  $(\text{An} \cdot \text{MeOH})_2^+$ ; 186 u: Ferrocen,  $\text{Fe}(\text{cp})_2^+$ ; 189 u: Anilin • Methanol<sub>3</sub>,  $(\text{An} \cdot \text{MeOH})_3^+$ ; höhere Massen:  $(\text{An} \cdot \text{MeOH})_n^+$ ,  $n > 3$ . Die Zuordnungen für Indol, Anilin und Azaindol wurden anhand ihrer Signatur in testweise bei diesen Massen aufgenommenen REMPI-Spektren überprüft.

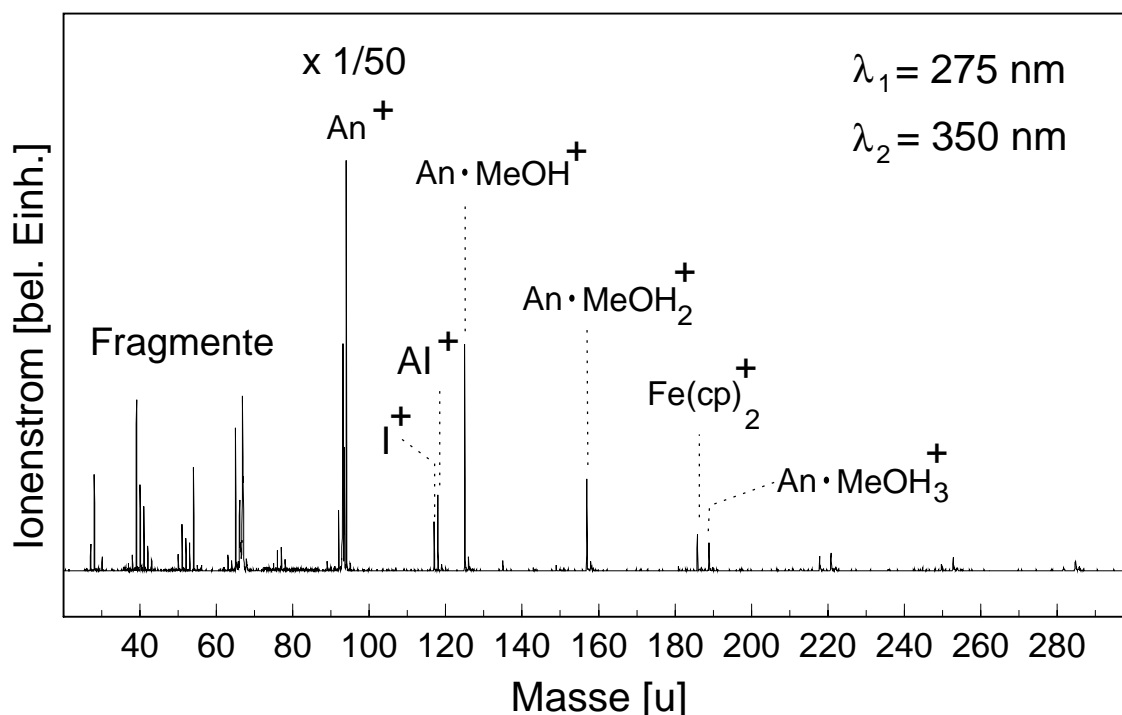


Abb. 7.11: Massenspektrum von N-(Ferrocenylmethyl)anilin, aufgenommen bei  $\lambda_1=275$  nm,  $\lambda_2=350$  nm. Zur Zuordnung der Signale (hauptsächlich von Fremdstoffen) siehe Text.

Zwei Besonderheiten können festgestellt werden: *i*) Es treten *keine* (oder nur sehr schwache) Signale auf der Eisenmasse (56 u) auf, und *ii*) es treten *deutliche* Signale bei der Masse des Ferrocens (186 u) auf, insbesondere bei Anregungswellenlängen von 275 und 280 nm. Ausschnitte der Massenspektren im Bereich der Massen des Eisens und des Ferrocens sind in Abb. 7.12 dargestellt. Bei dem Signal auf der Masse 186 u handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit tatsächlich um Ferrocen, da keine anderen, plausiblen Kombinationen von Elementen im Molekularstrahl angegeben werden können, die eine Masse von 186 u ergeben.

Neben Massenspektren wurden auch REMPI-Spektren bei den Massen des Anilins und des Ferrocens aufgezeichnet. Diese beiden Spektren sind auf der rechten Seite von Abb. 7.12 abgebildet. Die beiden REMPI-Spektren weisen Ähnlichkeiten in ihrer Grobstruktur auf.

**Diskussion:** Wie bereits festgestellt wurde, kann Ferrocen bei den gegebenen experimentellen Randbedingungen mit ns-Laserpulsen nicht durch optische Anregung, sondern nur durch einen Ladungstransfer ionisiert werden. Das Vorhandensein von Ferrocen-Kationen läßt zwei Schlüsse zu: *i*) Die Ferrocen-Kationen stammen aus einer Fragmentation des Derivats nach intramolekularem Ladungstransfer. Der Mechanismus wurde in Abschnitt

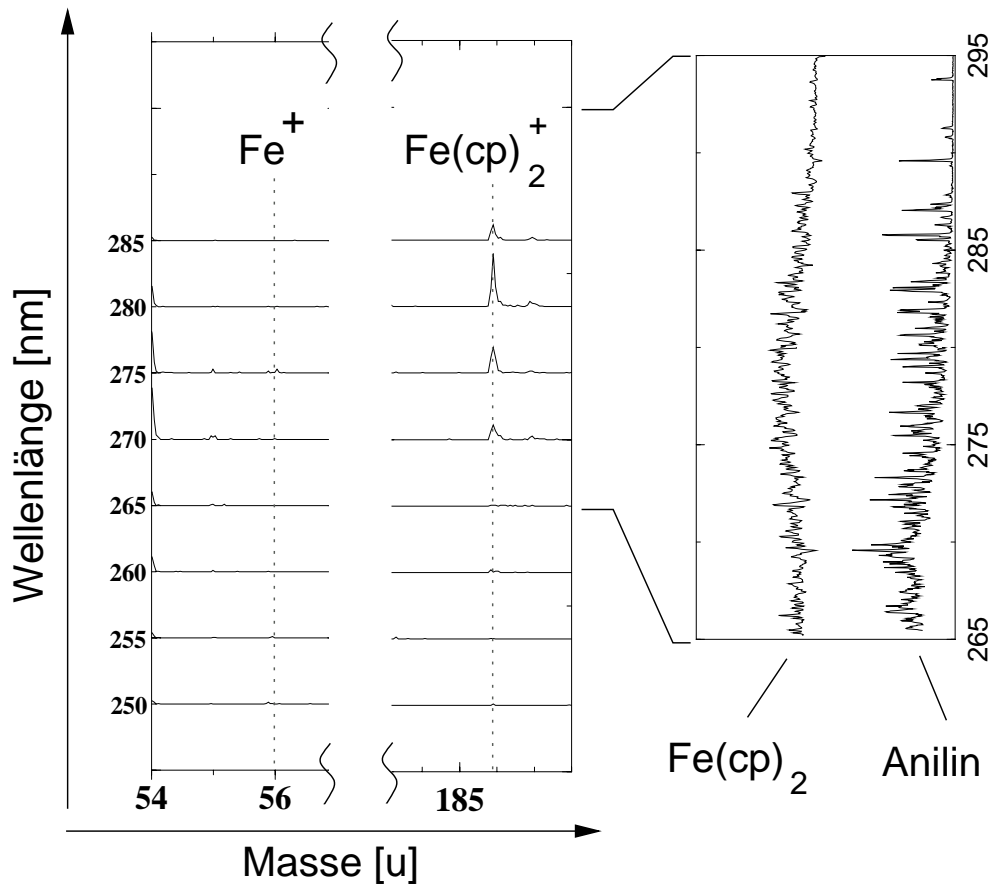


Abb. 7.12: Links: Massenspektren von N-(Ferrocenylmethyl)anilin bei den Massen 56 u (Eisen) und 186 u (Ferrocen), bei diversen Anregungswellenlängen. Rechts: REMPI-Spektren bei der Masse 186 u (Ferrocen) im Vergleich mit einem REMPI-Spektrum von Anilin.

7.2 beschrieben. *ii*) Neutrale Ferrocenmoleküle werden durch Stöße mit Anilinkationen ionisiert (*Intermolekularer Ladungstransfer*). Wie aus den Massenspektren ersichtlich, sind Anilin-Kationen in großer Zahl vorhanden. Die Anilin-Moleküle könnten nur aus einer (thermischen) Zersetzung des Derivats stammen, bei der möglicherweise auch Ferrocen freigesetzt wird. Dagegen spricht allerdings, daß in den Massenspektren des Derivats dann Eisensignale auch bei geringerer Laserleistung auftreten müßten. Dies wurde jedoch nicht beobachtet.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde ein Vergleichsexperiment durchgeführt. In diesem wurden pures Ferrocen und Anilin gemeinsam in den Molekularstrahl eingebracht. Laserleistungen und -wellenlängen waren die gleichen wie bei den Versuchen mit dem Derivat. Das Vorhandensein der jeweiligen Moleküle im Jet läßt sich einfach überprüfen: Im Fall des Anilins durch direkten Nachweis, im Fall des Ferrocens durch den Nachweis von Eisenkationen. Als Resultat fanden sich jedoch im Massenspektrum nach Ionisation des Anilins

keine Signale bei der Ferrocenmasse, jedoch „Ferrocen-typische“ Signale auf der Eisenmasse. Ferrocen war nicht durch einen Stoßprozeß mit Anilinkationen ionisiert worden.

Damit kann der intermolekulare Ladungstransfer ausgeschlossen werden und es wird der Schluß gezogen, daß das Ferrocensignal bei 186 u durch einen *intramolekularen Elektronentransfer* nach Anregung und Ionisation des Ferrocen-Derivates auf der Anilinseite verursacht wird. Ein weiteres Indiz hierfür ist die grobe Übereinstimmung der REMPI-Spektren des reinen Anilins und des Derivats auf der Fragmentmasse in Abb. 7.12. Das Spektrum auf der Ferrocenmasse ist ein Photodissoziationsspektrum des Derivats. Dies erklärt die nur grobe Übereinstimmung mit dem Anilinspektrum, da aufgrund von Kopplungseffekten eine Verbreiterung und Verschiebung der Absorptionsbanden des Derivats verglichen mit denen des reinen Anilins zu erwarten ist.

Die Anregung langlebiger, lokaler Anilin-zustände mit ns-Laserpulsen ist möglich, wenn die *zero-order* Zustände des Anilins nur schwach an die breiten, kurzlebigen *zero-order* Zustände des Ferrocens gekoppelt sind. Dann entwickeln sich die Zustände hinreichend langsam zu Eigenzuständen des Gesamtmoleküls weiter, so daß ein zweites Photon noch vor Erreichen eines Endzustandes absorbiert, und das Anilin lokal ionisiert werden kann. Ein im Ferrocenteil absorbiertes Photon hingegen führt trotz der schwachen Kopplung zur schnellen Dissoziation des Moleküls.

In Abb. 7.13 ist der wahrscheinliche Ablauf der Fragmentation dargestellt. Nach der lokalen Ionisation und dem Ladungstransfer ist eine Überschußenergie von etwa 1 eV vorhanden. Durch Absorption weiterer kann dieser Energie noch erhöht werden. Daraufhin findet eine Umordnung des Moleküls statt, in deren Verlauf als wesentlicher Schritt ein Wasserstoff-Atom vom Anilinteil zum Ferrocenteil übertragen wird. Das Derivat wird in ein neutrales N-Phenylimin und ein Kation des Ferrocens gespalten. Das neutrale Fragment taucht im Massenspektrum nicht auf, wohl aber das Ferrocen-Kation. Dieser Zerfallsweg wurde in durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) erzeugten Massenspektren bei unserem Derivat zwar nicht gefunden [342], jedoch in sehr ähnlicher Weise bei anderen Ferrocenylmethylaminen und bei Ferrocenylmethanol [342, 344]. Der Vergleich mit EI-Spektren ist ohnehin nur bedingt aussagekräftig, da der Anregungsmechanismus dort nicht lokal ist.

### 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan

Es wurden unter ähnlichen Versuchsbedingungen auch beim *verbrückten* Derivat 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan Massenspektren aufgenommen. Diese sind für verschiedene Wellenlängen des Anregungslasers in Abb. 7.14 gestaffelt dargestellt. Die Wellenlänge

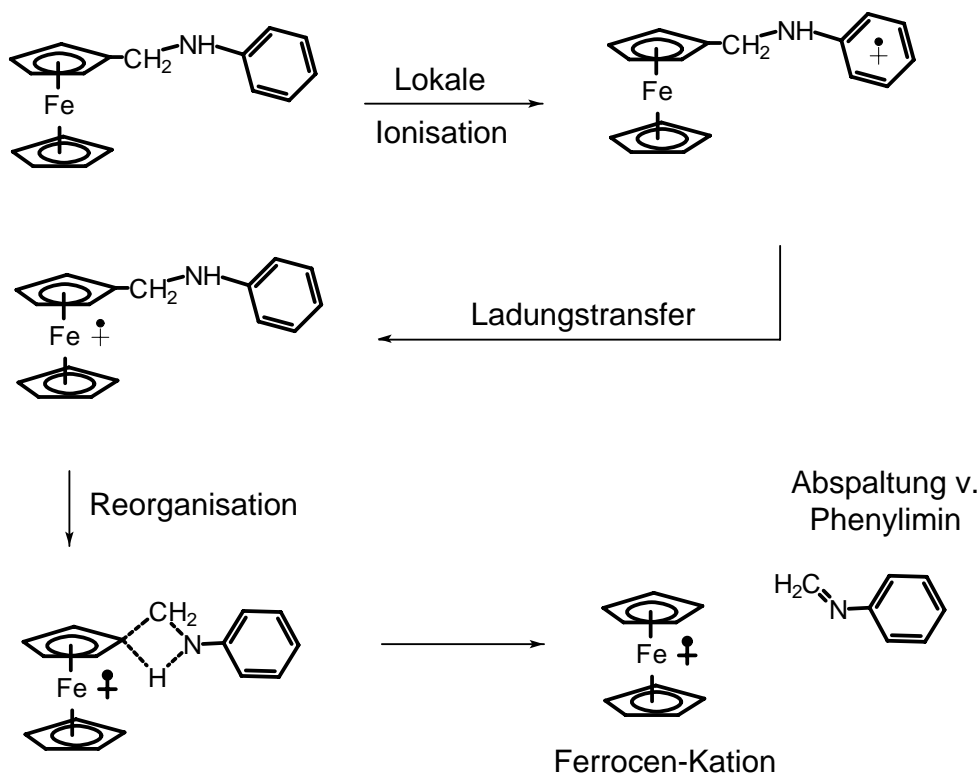


Abb. 7.13: Fragmentation von N-(Ferrocenylmethyl)anilin.

des Anregungslasers betrug jeweils 260, 265, 270 und 275 nm. Der Ionisationslaser war auch bei diesem Experiment auf eine Wellenlänge von 350 nm eingestellt. Zusätzlich wurden zwei Massenspektren bei der Anregungswellenlänge von 271,9 nm aufgezeichnet, bei der ein starker Übergang im Eisenatom auftritt. Bei starker Fokussierung des Anregungslasers dissoziiert das Derivat, und das freigesetzte Eisen wird bei einer nachfolgenden Mehr-Photonen-Anregung ionisiert. Hiermit konnte nachgewiesen werden, daß genügend Derivat-Moleküle in die Gasphase gelangt waren.

Insgesamt waren in diesem Fall aber alle Signale deutlich schwächer als beim N-(Ferrocenylmethyl)anilin, was am niedrigeren Dampfdruck der Substanz liegt.

Es treten auch hier wieder Signale auf der Anilinmasse (93 u) auf, sowie schwache Signale von Verunreinigungen bei 78 u (Benzol) und 117 u (Indol). Zusätzlich finden sich schwache Signale auf der Masse 205 u, und deutliche Signale bei 220 u, jedoch kein Signal auf der Masse des Ferrocens (186 u). Die Signalintensität bei 220 u korreliert mit der des Anilins. Ein solches Verhalten wurde auch bei dem unverbrückten Derivat im Falle der Fragmente Ferrocen und Anilin beobachtet. Das Signal bei 220 u wird wahrscheinlich von einem Ferrocen enthaltenden Fragment hervorgerufen, das nach Ladungstransfer entsteht. Ein



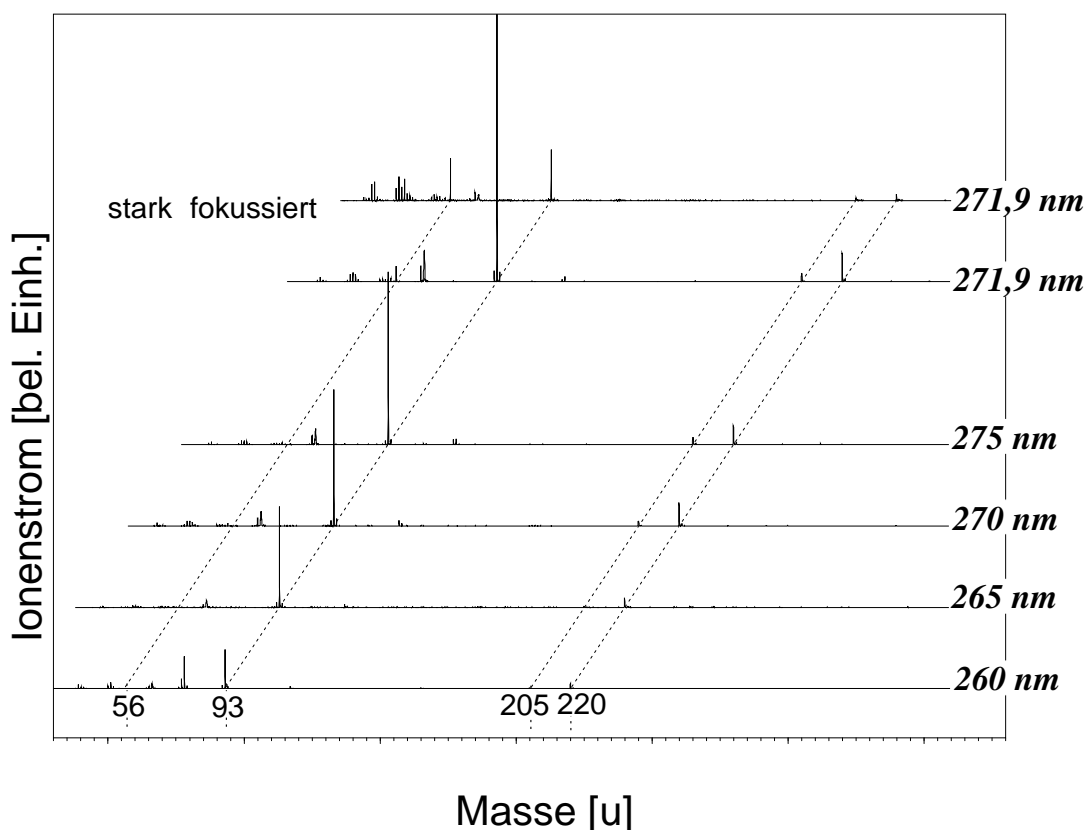


Abb. 7.14: Massenspektren von 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan bei diversen Anregungswellenlängen.

möglicher Mechanismus für dessen Entstehung wird in Abb. 7.15 vorgeschlagen.

Nach der Ionisierung des Anilin-Chromophors findet wieder ein Elektronen-Transfer statt, der eine Reihe von Folgereaktionen auslöst. Nach Aufnahme eines Wasserstoff-Atoms, vermutlich aus der Alkylbrücke, wird ein neutrales Anilin-Molekül abgespalten. Das resultierende Ferrocenophan-ähnliche Kation „A“ könnte sich in Folge in das Molekül „B“ umordnen, das als stabile Substanz bekannt ist [341]. Es wird im Massenspektrum jedoch kein zugehöriger Peak der Masse 224 u gefunden. Alternative und weniger naheliegende Fragmentationsmechanismen mit Eliminierung von 4 Wasserstoff-Atomen, die auf Fragmente der Masse 220 u führen, sind in Abb. 7.15, *iv* dargestellt. Die Formierung eines Alkyn-Rests und eines Fulven-Liganden wie in Fragment „C“ sind Prozesse, wie sie in der Ferrocenylcarbenium-Chemie häufig vorkommen [345]. Von EI-Massenspektren des [3]-Ferrocenophans ist zudem bekannt, daß die Ringverbrückung bevorzugt zwischen dem ersten und zweiten Kohlenstoffatom der Brücke, nicht jedoch zwischen cp-Ligand und erstem Kohlenstoffatom gespalten wird [346]. Alternativ zu Struktur „C“ ist noch eine Struktur „D“ mit einem Aryn-Liganden vorstellbar. Eine solche Ring-Erweiterung von fünfzähligen

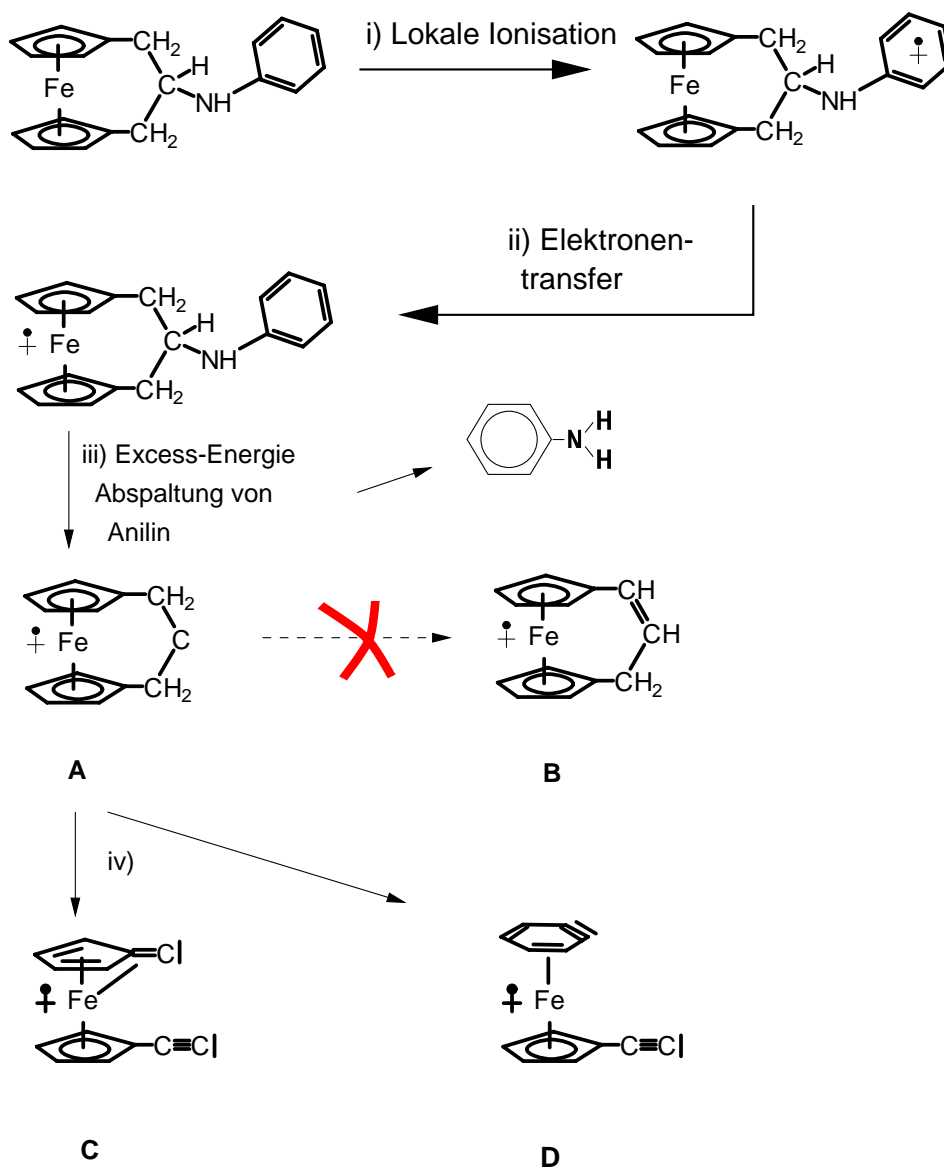


Abb. 7.15: Fragmentationspfade von 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan nach Ladungstransfer.

cp- zu sechszähligen Benzol-Liganden wird in Massenspektren von Ferrocenen oft beobachtet [346].

Thermochemische Schätzungen zur Energiebilanz für die Strukturen „C“ und „D“ lassen vermuten, daß die Bildung dieser Strukturen geringfügig endotherm ist. Zusätzliche Energie kann jedoch durch die Absorption weiterer Photonen in den Fragmenten bereitgestellt werden, vergleichbar zum „Ladder switching“-Prozeß in Benzol-Kationen [347, 348], wenn die Fragmentationsdauer deutlich geringer als die Laserpulsdauer ist. Dies setzt auch vor-

aus, daß die Rate des Ladungstransfers als primärer Schritt deutlich höher als  $10^8 \text{ s}^{-1}$  ist (bei Laserpulsdauern in der Größenordnung von 10 ns).

### 7.2.3 Zusammenfassung und Ausblick

Intramolekulare Elektronentransfer (ET)-Prozesse zählen zu den fundamentalen Elementarreaktionen der Chemie. Wie hier gezeigt werden konnte, sind spezielle metallorganische Moleküle, in denen ein Ferrocenmolekül kovalent mit einem aromatischen Chromophor verknüpft ist, für die Untersuchung des dissoziativen intramolekularen ET an *isolierten* Molekülen gut geeignet. Diese Moleküle wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Härter am Lehrstuhl für anorganische Chemie im Rahmen des Sonderforschungsbereiches SFB 377 synthetisiert.

Die von uns entwickelte Methode basiert darauf, daß ein Ferrocen-Molekül nicht durch Mehr-Photonen-Absorption mit Nanosekunden-Laserpulsen ionisiert werden kann, da dieses unmittelbar nach elektronischer Anregung in neutrale Fragmente dissoziiert. Das Ferrocen kann jedoch im Verlauf eines Ladungstransfers ein Elektron abgeben. Ein nach Dissoziation eines Ferrocen-Derivats freigesetztes geladenes Ferrocen-haltiges Fragment ist daher ein eindeutiger Indikator dafür, daß ein ET stattgefunden hat.

Die Rate des Ladungstransfers wird von Faktoren wie Abstand und Potentialdifferenz zwischen Akzeptor und Donor bestimmt. Beide Faktoren sind variierbar: *i*) durch Veränderung der (lokalen) IE des Chromophors, *ii*) durch Veränderung des Absorptionsmaximums des Chromophors, *iii*) durch Veränderung des Abstandes und *iv*) der Potentialbarriere zwischen Akzeptor und Donor.

Zukünftige *Pump-Probe* Experimente mit sub-ps Spektroskopie an diversen Derivaten könnten Aufschluß über die Abhängigkeiten der Ladungstransferrate von den genannten Faktoren geben.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie die *van der Waals*-Kraft und die *Wasserstoff-(H)-Brücken-Bindung* beeinflussen viele Abläufe auf mikroskopischer Ebene, etwa in der Molekularbiologie. Von nicht geringerer Bedeutung für die belebte Natur sind außerdem *Elektronentransfer-Reaktionen*, die zu den fundamentalen Elementarreaktionen der Chemie gezählt werden. In der vorliegenden Arbeit werden daher zwei Themenkomplexe behandelt: Das erste Themengebiet, auf dem das Schwergewicht liegt, befaßt sich mit der spektroskopischen Untersuchung diverser Typen von Wasserstoff-(H)-Brücken, wie die O–H···O, die N–H···O, und die N–H··· $\pi$  Brücke in isolierten Heterodimeren aus organischen Molekülen wie Indol, Phenol, oder Naphthol mit Wasser oder Benzol. Der zweite Bereich behandelt intramolekulare, zur Fragmentation führende Elektronentransfer-Vorgänge nach lokaler Anregung und Ionisation von Ferrocenderivaten in der Gasphase.

Obwohl diverse experimentelle und theoretische Methoden zur Bestimmung von Bindungsenergien bekannt sind, sind in der Literatur bisher praktisch keine Resultate zu isolierten H-Brücken-gebundenen Heterodimeren mit aromatischen Molekülen als Bestandteil zu finden. Diese Bindungsenergien sind deshalb von besonderem Interesse, da H-Brücken-Bindungen zwischen organischen Molekülen eine wesentliche Rolle bei einer Vielzahl von Naturphänomenen spielen. Im Verlauf dieser Arbeit gelang mithilfe der *mass analyzed threshold ionization* (MATI) Spektroskopie erstmals die präzise Bestimmung der Bindungsenergien sowohl des neutralen als auch des kationischen Grundzustands der H-Brücken-gebundenen Systeme Indol·H<sub>2</sub>O und Indol·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und des van der Waals-gebundenen Clusters Indol·Ar.

Es konnten folgende charakteristische Merkmale gezeigt werden, die verschiedene Typen von H-Brücken aufweisen: *i*) eine hohe Grundzustands-Bindungsenergie im Bereich von 1500 bis 2000 cm<sup>-1</sup>, was deutlich mehr ist als bei van der Waals-gebundenen Homo- und

Heterodimeren kleiner aromatischer Moleküle, *ii*) einen starken Anstieg der BE nach Ionisation um den Faktor 2,5 bis 4 und *iii*) typische intermolekulare Streckschwingungsprogressionen in den Spektren des kationischen Grundzustands der H-Brücken-gebundenen Cluster.

Insbesondere das MATI-Spektrum des Indol $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Clusters mit seiner unerwartet klaren Bandenstruktur überraschte, da zuvor kein Spektrum des kationischen Grundzustands eines Clusters mit so großen Molekülen bekannt war. Aus dem Vergleich der MATI-Spektren von Indol $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und Indol $\cdot$ C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> konnten Rückschlüsse auf die Struktur des Indol $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Clusters gezogen werden: In diesem System liegt eine aus molekularbiologischer Sicht interessante N–H $\cdots\pi$  Bindung vor, bei der die N–H Gruppe im Pyrrolring des Indols als Protonendonator und das  $\pi$ -System des Benzols als Protonenakzeptor fungiert. Dieses Ergebnis wird auch durch das Auftreten der typischen Merkmale einer H-Brücke untermauert.

Außer den Indol enthaltenden Heterodimeren wurden auch Cluster wie Phenol $\cdot$ H<sub>2</sub>O und 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O mit dem Bindungstyp der O–H $\cdots$ O Brücke untersucht: Eine Besonderheit von Naphthol ist, daß dessen Säurecharakter durch einen optisch induzierten Übergang in den S<sub>1</sub> deutlich verstärkt werden kann, was dieses Molekül in Hinblick auf die spektroskopische Untersuchung des *excited state proton transfer* (ESPT) besonders interessant macht. Es gelang zum erstenmal, Spektren des kationischen Grundzustands des 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O Clusters aufzunehmen. Dies ermöglichte einerseits die Bestimmung der kationischen Bindungsenergie von 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O mithilfe des aus der Literatur bekannten Wertes der Grundzustands-Bindungsenergie, andererseits die eindeutige Zuordnung von Banden in den Zwischenzustands- und MATI-Spektren des 1-Naphthol Monomers und des 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O Clusters. Von wesentlicher Bedeutung waren dabei die für das 1-Naphthol und das 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O durchgeführten *ab initio* Struktur- und Frequenzberechnungen. Durch Vergleich der Monomer- mit den Clusterspektren konnte der Einfluß der H-Brücken-Bindung auf eine intramolekulare Normalschwingung belegt werden, die durch eine Kopplung an den S<sub>2</sub>-Zustand vermutlich für den ESPT eine wichtige Rolle spielt.

Der Vergleich der Bindungsenergien des neutralen und des kationischen Grundzustands der Cluster Phenol $\cdot$ H<sub>2</sub>O und 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O läßt Rückschlüsse auf den Einfluß der Molekülform auf diesen Typ der intermolekularen Bindung zu. So ist zu beobachten, daß die Bindungsenergie des 1-Naphthol $\cdot$ H<sub>2</sub>O im Grundzustand um etwa 120 cm<sup>-1</sup> größer ist als die des Phenol $\cdot$ H<sub>2</sub>O-Clusters, im Kation dafür um etwa 1000 cm<sup>-1</sup> geringer. Da sich die beiden Moleküle lediglich in der Anzahl der aromatischen Ringe unterscheiden (Phenol: Ein Ring, Naphthol: Zwei Ringe), die OH-Gruppe aber identisch ist, muß die Ursache dafür die größere Polarisierbarkeit des Zwei-Ring  $\pi$ -Systems sein.

Für die zukünftige Erforschung von H-Brücken-gebundenen Systemen bietet die MATI-Spektroskopie noch viele Möglichkeiten. Interessant wäre beispielsweise die systematische Untersuchung von

- Molekülen mit einer anderen Position oder Stellung der Hydroxylgruppe,
- Systemen mit mehr als einer Hydroxyl- oder N–H -Gruppe,
- Aromaten mit einer größeren Anzahl oder anderen Anordnung von Ringen,
- Aromaten mit heterozyklischen  $\pi$ -Systemen,
- Clustern mit anderen Solvens-Molekülen wie  $\text{NH}_3$ , Methanol, Formaldehyd oder Aceton,
- Oligomeren mit mehr als einem Solvens-Molekül.

Viele MATI-Experimente scheiterten bisher an der zu geringen Intensität des Schwellenionenstroms, insbesondere bei hohen Exzess-Energien. Dies wird im wesentlichen auf die für die Abtrennung der prompten Ionen notwendigen, relativ starken elektrischen Trennfelder von 1...2 V bei gleichzeitig langen Separationszeiten von 10 bis 50  $\mu\text{s}$  zurückgeführt. Alle bisher entwickelten MATI-Trennmethode basieren darauf, daß die prompten Ionen in schwachen elektrischen Feldern eine von den Rydbergmolekülen verschiedene kinetische Energie erhalten (oder sogar vollständig abgebremst werden), damit die beiden Spezies nach Feldionisation und Beschleunigung in die Flugstrecke beispielsweise anhand ihrer geringen Flugzeitdifferenz unterschieden werden können. In zukünftigen Entwicklungen sollte ein Ansatz verfolgt werden, der auf einer Analyse von *absoluten* Energiedifferenzen beruht. Hierzu werden die prompten Ionen durch einen kurzen und schwachen Feldimpuls *seitwärts* aus der Flugbahn abgelenkt, während die neutralen Rydbergmoleküle ihre Flugrichtung beibehalten. Der resultierende Winkelunterschied könnte durch eine abbildende Ionenoptik verstärkt und mit einem ortsauflösenden Detektor nachgewiesen werden. Einfache Abschätzungen ergeben, daß Trennzeiten von unter einer  $\mu\text{s}$  bei Feldstärken von 0,1 V/cm noch zu einer ausreichenden Trennung führen könnten. Neben einer drastisch gesteigerten Nachweiswahrscheinlichkeit wäre bei dieser Methode auch eine wesentliche Verbesserung der spektralen Auflösung zu erwarten.

Neben der Energetik und Dynamik von H-Brücken war in dieser Arbeit die Untersuchung von Elektronentransfer-(ET)-Prozessen der zweite große Themenbereich. Bisher existieren kaum Methoden für die Untersuchung des dissoziativen intramolekularen ET in der Gasphase. Für diesen Zweck werden Moleküle benötigt, die *i*) intakt in die Gasphase überführt werden können, *ii*) lokal, d.h. an einer spezifischen Stelle (Chromophor) des Moleküls

photoionisiert werden können, *iii*) eine Elektronendonator-Gruppe enthalten und *iv*) nach erfolgtem ET fragmentieren, damit dieser massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, weist eine Klasse spezieller metallorganischer Moleküle, in denen ein Ferrocenmolekül als Donor kovalent mit einem aromatischen Chromophor verknüpft ist, die gewünschten Eigenschaften auf.

Die von uns entwickelte Nachweismethode für einen intramolekularen ET wurde an einer Reihe von Ferrocenderivaten erprobt und basiert darauf, daß ein Ferrocen-Molekül nicht mit Nanosekunden-Laserpulsen durch Mehr-Photonen-Absorption ionisiert werden kann, da dieses unmittelbar nach elektronischer Anregung im ersten Absorptionsschritt in neutrale Fragmente dissoziiert. Eine intakte Ionisation ist aber im Verlauf eines Ladungstransfers, also durch Abgabe eines Elektrons an den Chromophor, ohne vorherige Anregung möglich. Ein nach Dissoziation des Derivats freigesetztes geladenes Ferrocen-haltiges Fragment ist daher ein eindeutiger Indikator für einen vorher erfolgten ET.

Die untersuchten Moleküle N-(Ferrocenylmethyl)anilin und 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan wurden lokal an der Anilin- bzw. Phenylgruppe photoionisiert. Aufgrund der niedrigeren Ionisationsenergie des Ferrocens erfolgte daraufhin ein Elektronentransfer vom Ferrocen zum Chromophor unter Freisetzung von Energie. Die dadurch schließlich hervorgerufene Fragmentation konnte detektiert werden.

Da wegen ihrer Bedeutung in der Chemie eine Vielfalt von Synthesvorschriften für Ferrocenderivate bekannt sind, lassen sich die Parameter variieren, die den ET beeinflussen, wie etwa die Ionisationsenergie des Chromophors, der Abstand zwischen Ferrocen und Chromophor und die elektronischen Eigenschaften der Brücke zwischen Donor und Akzeptor. Dies kann für eine systematische Untersuchung von intramolekularen ET-Prozessen ausgenutzt werden.



## Anhang A

### Tabellen: *trans*-1-Naphthol und *trans*-1-Naphthol • H<sub>2</sub>O

Auf den folgenden Seiten sind die *ab initio* Resultate für das Monomer *trans*-1-Naphthol und den Cluster *trans*-1-Naphthol • H<sub>2</sub>O in Tabellenform zusammengefaßt. Jeweils bei Monomer und Cluster wurden die Auslenkungsmuster der Schwingungsmoden im S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub> bis zu einer Energie von etwa 800 cm<sup>-1</sup> paarweise miteinander verglichen. Bei hinreichender Übereinstimmung wurden die Moden durch Linien miteinander verknüpft. Die Zuordnungen werden in Kap. 6 diskutiert.

Grundzust.: S <sub>0</sub> k=0.95				Zwischenzustand: S <sub>1</sub> k=0.91				Kation: D <sub>0</sub> k=0.95			
Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
1	51	A''	154 (146)	1	51	A''	117 (105)	1	51	A''	125 (118)
2	50	A''	189 (180)	2	50	A''	167 (150)	2	50	A''	179 (170)
3	49	A''	284 (270)	3	49	A''	221 (200)	3	49	A''	243 (231)
4	35	A'	305 (290)	4	48	A''	288 (260)	4	35	A'	311 (296)
5	48	A''	345 (328)	5	35	A'	300 (273)	5	48	A''	425 (403)
6	47	A''	467 (444)	6	47	A''	317 (289)	6	47	A''	460 (437)
7	34	A'	500 (475)	7	46	A''	433 (390)	7	34	A'	478 (454)
8	46	A''	514 (488)	8	34	A'	486 (443)	8	33	A'	489 (465)
9	33	A'	518 (492)	9	45	A''	486 (443)	9	46	A''	529 (502)
10	32	A'	567 (539)	10	33	A'	493 (449)	10	32	A'	553 (525)
11	31	A'	617 (586)	11	32	A'	546 (497)	11	31	A'	604 (574)
12	45	A''	634 (602)	12	44	A''	558 (508)	12	45	A''	625 (594)
13	44	A''	704 (669)	13	31	A'	583 (530)	13	44	A''	697 (662)
14	30	A'	769 (731)	14	43	A''	603 (549)	14	30	A'	744 (707)
15	43	A''	807 (767)	15	30	A'	743 (676)	15	43	A''	765 (727)
16	29	A'	847 (805)	16	42	A''	752 (685)	16	42	A''	813 (773)
17	42	A''	855 (812)	17	41	A''	768 (699)	17	29	A'	835 (793)

Tabelle A.1: Naphthol, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 1. bis 17. Mode

Nr.	Kation: D <sub>0</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
18	41	A''	848 (806)
19	40	A''	931 (884)
20	28	A'	932 (885)
21	39	A''	944 (897)
22	38	A''	1041 (989)
23	37	A''	1062 (1009)
24	27	A'	1062 (1009)
25	36	A''	1077 (1023)
26	26	A'	1131 (1074)
27	25	A'	1154 (1096)
28	24	A'	1193 (1133)
29	23	A'	1247 (1185)
30	22	A'	1269 (1206)
31	21	A'	1277 (1213)
32	20	A'	1315 (1249)
33	19	A'	1369 (1301)
34	18	A'	1434 (1362)

Nr.	Zwischenzustand: S <sub>1</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
18	29	A'	853 (776)
19	40	A''	856 (779)
20	39	A''	906 (824)
21	28	A'	908 (826)
22	38	A''	943 (858)
23	37	A''	1005 (915)
24	36	A''	1027 (935)
25	27	A'	1042 (949)
26	26	A''	1081 (984)
27	25	A'	1132 (1030)
28	24	A'	1152 (1048)
29	23	'	1232 (1121)
30	22	A'	1245 (1133)
31	21	A'	1270 (1155)
32	20	A'	1304 (1187)
33	19	A'	1335 (1215)
34	18	A'	1417 (1289)

Nr.	Grundzust.: S <sub>0</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
18	41	A''	877 (833)
19	28	A'	949 (902)
20	40	A''	953 (905)
21	39	A''	972 (923)
22	38	A''	1078 (1024)
23	27	A'	1079 (1025)
24	37	A''	1088 (1034)
25	36	A''	1103 (1048)
26	26	A'	1128 (1072)
27	25	A'	1174 (1115)
28	24	A'	1200 (1140)
29	23	A'	1251 (1188)
30	22	A'	1269 (1206)
31	21	A'	1290 (1226)
32	20	A'	1330 (1264)
33	19	A'	1358 (1290)
34	18	A'	1394 (1324)

 Tabelle A.2: Naphthol, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 18. bis 34. Mode

Nr.	Kation: D <sub>0</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
35	17	A'	1471 (1397)
36	16	A'	1518 (1442)
37	15	A'	1546 (1469)
38	14	A'	1572 (1493)
39	13	A'	1580 (1501)
40	12	A'	1617 (1536)
41	11	A'	1666 (1583)
42	10	A'	1685 (1601)
43	9	A'	1736 (1649)
44	8	A'	3359 (3191)
45	7	A'	3361 (3193)
46	6	A'	3370 (3201)
47	5	A'	3372 (3203)
48	4	A'	3382 (3213)
49	3	A'	3384 (3215)
50	2	A'	3394 (3224)
51	1	A'	4062 (3859)

Nr.	Zwischenzustand: S <sub>1</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
35	17	A'	1444 (1314)
36	16	A'	1471 (1339)
37	15	A'	1484 (1318)
38	14	A'	1527 (1389)
39	13	A'	1557 (1417)
40	12	A'	1575 (1434)
41	11	A'	1615 (1470)
42	10	A'	1671 (1520)
43	9	A'	1708 (1554)
44	8	A'	3339 (3038)
45	7	A'	3343 (3042)
46	6	A'	3351 (3050)
47	5	A'	3354 (3052)
48	4	A'	3373 (3069)
49	3	A'	3376 (3072)
50	2	A'	3389 (3084)
51	1	A'	4155 (3781)

Nr.	Grundzust.: S <sub>0</sub>		
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
35	17	A'	1469 (1396)
36	16	A'	1502 (1427)
37	15	A'	1534 (1457)
38	14	A'	1595 (1515)
39	13	A'	1609 (1592)
40	12	A'	1673 (1589)
41	11	A'	1778 (1689)
42	10	A'	1788 (1699)
43	9	A'	1835 (1743)
44	8	A'	3325 (3159)
45	7	A'	3334 (3167)
46	6	A'	3343 (3176)
47	5	A'	3349 (3182)
48	4	A'	3362 (3194)
49	3	A'	3365 (3197)
50	2	A'	3389 (3220)
51	1	A'	4165 (3957)

Tabelle A.3: Naphthol, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 35. bis 51. Mode

Grundzust.: S <sub>0</sub> k=0,9				Zwischenzust.: S <sub>1</sub> k=0,92				Kation: D <sub>0</sub> k=0,95			
Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Nr.	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
1	$\beta_{oop}$		29 (26,1)	1	$\beta_{oop}$		29 (26,7)	1	$\beta_{oop}$		54 (51,3)
2	$\beta_{ip}$		51 (45,9)	2	$\beta_{ip}$		56 (52)	2	$\beta_{ip}$		77 (73)
3	$\rho_z$		93 (83,7)	3	$\rho_z$		102 (94)	3	51	A''	124 (118)
4	$\sigma$		127 (114)	4	51	A''	125 (115)	4	$\rho_z$		160 (152)
5	51	A''	155 (140)	5	$\sigma$		132 (121)	5	$\sigma$		182 (173)
6	50	A''	190 (171)	6	50	A''	170 (156)	6	50	A''	185 (176)
7	$\rho_x$		214 (193)	7	49	A''	226 (208)	7	49	A''	246 (234)
8	$\rho_y$		234 (211)	8	$\rho_x$		233 (214)	8	35	A'	336 (319)
9	49	A''	294 (265)	9	$\rho_y$		242 (223)	9	$\rho_x$		370 (352)
10	35	A'	324 (292)	10	35	A'	320 (294)	10	$\rho_y$		393 (373)
11	48	A''	469 (422)	11	48	A''	322 (296)	11	48	A''	427 (406)
12	34	A'	505 (455)	12	34	A'	489 (450)	12	47	A''	471 (447)
13	47	A''	518 (466)	13	33	A'	497 (457)	13	34	A'	488 (464)
14	33	A'	519 (467)	14	47	A''	497 (457)	14	33	A'	494 (469)
15	32	A'	573 (516)	15	46	A''	531 (489)	15	46	A''	536 (509)
16	31	A'	619 (557)	16	32	A'	552 (508)	16	32	A'	568 (540)
17	46	A''	638 (574)	17	31	A'	587 (540)	17	31	A'	609 (579)
18	45	A''	706 (635)	18	45	A''	628 (578)	18	45	A''	701 (666)
19	44	A''	733 (660)	19	44	A''	716 (659)	19	30	A'	746 (709)
20	30	A'	771 (694)	20	30	A'	745 (685)	20	44	A''	764 (726)

 Tabelle A.4: Naphthol · H<sub>2</sub>O, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 1. bis 20. Mode

Nr.	Mode	Kation: D <sub>0</sub>	
		Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
21	43	A''	809 (769)
22	29	A'	836 (794)
23	42	A''	859 (816)
24	41	A''	932 (885)
25	28	A'	934 (887)
26	40	A''	937 (890)
27	39	A''	1032 (980)
28	38	A''	1053 (1000)
29	27	A'	1062 (1009)
30	37	A''	1063 (1010)
31	36	A''	1078 (1024)
32	26	A'	1131 (1074)
33	25	A'	1157 (1099)
34	24	A'	1196 (1136)
35	23	A'	1244 (1182)
36	22	A'	1262 (1199)
37	21	A'	1299 (1234)
38	20	A'	1345 (1278)
39	19	A'	1377 (1308)
40	18	A'	1427 (1356)

Nr.	Mode	Zwischenzust.: S <sub>1</sub>	
		Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
21	43	A''	759 (698)
22	42	A''	769 (707)
23	41	A''	781 (719)
24	29	A'	855 (787)
25	40	A''	869 (799)
26	28	A'	911 (838)
27	39	A''	917 (844)
28	38	A''	944 (868)
29	37	A''	1007 (926)
30	36	A''	1028 (946)
31	27	A'	1055 (971)
32	26	A'	1083 (996)
33	25	A'	1135 (1044)
34	24	A'	1153 (1061)
35	23	A'	1233 (1134)
36	22	A'	1246 (1146)
37	21	A'	1284 (1181)
38	20	A'	1316 (1211)
39	19	A'	1346 (1238)
40	18	A'	1422 (1308)

Nr.	Mode	Grundzust.: S <sub>0</sub>	
		Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
21	43	A''	812 (731)
22	29	A'	848 (763)
23	42	A''	864 (778)
24	41	A''	886 (797)
25	28	A'	951 (856)
26	40	A''	963 (867)
27	39	A''	977 (879)
28	38	A''	1079 (971)
29	27	A'	1079 (971)
30	37	A''	1087 (978)
31	36	A''	1102 (992)
32	26	A'	1129 (1016)
33	25	A'	1177 (1059)
34	24	A'	1203 (1083)
35	23	A'	1253 (1128)
36	22	A'	1272 (1145)
37	21	A'	1292 (1163)
38	20	A'	1350 (1215)
39	19	A'	1379 (1241)
40	18	A'	1397 (1257)

Tabelle A.5: Naphthol · H<sub>2</sub>O, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 21. bis 40. Mode

Nr.	Grundzust.: S <sub>0</sub>		Zwischenzust.: S <sub>1</sub>		Kation: D <sub>0</sub>	
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
41	17	A'	1476 (1328)	17	A'	1481 (1407)
42	16	A'	1504 (1354)	16	A'	1532 (1455)
43	15	A'	1536 (1382)	15	A'	1548 (1471)
44	14	A'	1597 (1437)	14	A'	1585 (1506)
45	13	A'	1612 (1451)	13	A'	1596 (1516)
46	12	A'	1675 (1508)	12	A'	1625 (1544)
47	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1758 (1582)	11	A'	1662 (1579)
48	11	A'	1776 (1598)	10	A'	1688 (1604)
49	10	A'	1787 (1608)	9	A'	1739 (1652)
50	9	A'	1833 (1650)	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1776 (1687)
51	8	A'	3331 (2998)	8	A'	3358 (3190)
52	7	A'	3334 (3001)	7	A'	3365 (3197)
53	6	A'	3345 (3011)	6	A'	3369 (3201)
54	5	A'	3349 (3014)	5	A'	3376 (3207)
55	4	A'	3360 (3024)	4	A'	3381 (3212)
56	3	A'	3363 (3027)	3	A'	3387 (3218)
57	2	A'	3389 (3050)	2	A'	3394 (3224)
58	1	A'	4054 (3649)	1	A'	3607 (3427)
59	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4118 (3706)	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4084 (3880)
60	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4217 (3795)	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4174 (3965)

Nr.	Grundzust.: S <sub>0</sub>		Zwischenzust.: S <sub>1</sub>		Kation: D <sub>0</sub>	
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
41	17	A'	1451 (1335)	17	A'	1481 (1407)
42	16	A'	1486 (1367)	16	A'	1532 (1455)
43	15	A'	1494 (1374)	15	A'	1548 (1471)
44	14	A'	1532 (1409)	14	A'	1585 (1506)
45	13	A'	1565 (1440)	13	A'	1596 (1516)
46	12	A'	1579 (1453)	12	A'	1625 (1544)
47	11	A'	1617 (1488)	11	A'	1662 (1579)
48	10	A'	1681 (1547)	10	A'	1688 (1604)
49	9	A'	1714 (1577)	9	A'	1739 (1652)
50	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1759 (1618)	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1776 (1687)
51	8	A'	3337 (3070)	8	A'	3358 (3190)
52	7	A'	3345 (3077)	7	A'	3365 (3197)
53	6	A'	3348 (3080)	6	A'	3369 (3201)
54	5	A'	3358 (3089)	5	A'	3376 (3207)
55	4	A'	3368 (3099)	4	A'	3381 (3212)
56	3	A'	3376 (3106)	3	A'	3387 (3218)
57	2	A'	3389 (3118)	2	A'	3394 (3224)
58	1	A'	4030 (3708)	1	A'	3607 (3427)
59	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4117 (3788)	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4084 (3880)
60	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4215 (3878)	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4174 (3965)

Nr.	Grundzust.: S <sub>0</sub>		Zwischenzust.: S <sub>1</sub>		Kation: D <sub>0</sub>	
	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]	Mode	Symm.	ab initio [cm <sup>-1</sup> ]
41	17	A'	1476 (1328)	17	A'	1481 (1407)
42	16	A'	1504 (1354)	16	A'	1532 (1455)
43	15	A'	1536 (1382)	15	A'	1548 (1471)
44	14	A'	1597 (1437)	14	A'	1585 (1506)
45	13	A'	1612 (1451)	13	A'	1596 (1516)
46	12	A'	1675 (1508)	12	A'	1625 (1544)
47	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1758 (1582)	11	A'	1662 (1579)
48	11	A'	1776 (1598)	10	A'	1688 (1604)
49	10	A'	1787 (1608)	9	A'	1739 (1652)
50	9	A'	1833 (1650)	$\beta$ (H <sub>2</sub> O)		1776 (1687)
51	8	A'	3331 (2998)	8	A'	3358 (3190)
52	7	A'	3334 (3001)	7	A'	3365 (3197)
53	6	A'	3345 (3011)	6	A'	3369 (3201)
54	5	A'	3349 (3014)	5	A'	3376 (3207)
55	4	A'	3360 (3024)	4	A'	3381 (3212)
56	3	A'	3363 (3027)	3	A'	3387 (3218)
57	2	A'	3389 (3050)	2	A'	3394 (3224)
58	1	A'	4054 (3649)	1	A'	3607 (3427)
59	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4118 (3706)	$\sigma_S$ (H <sub>2</sub> O)		4084 (3880)
60	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4217 (3795)	$\sigma_A$ (H <sub>2</sub> O)		4174 (3965)

 Tabelle A.6: Naphthol • H<sub>2</sub>O, *ab initio* Resultate in S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> und D<sub>0</sub>, 41. bis 60. Mode





# Literaturverzeichnis

- [1] D. H. Levy, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 197 (1980).
- [2] D. H. Levy, *Science* **214**, 263 (1981).
- [3] G. Scoles, *Atomic and molecular beam methods* (Oxford University Press, Oxford, 1988).
- [4] H. J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **79**, 141 (1987).
- [5] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules, Quantum Electronics, Principles and Applications* (Academic Press, New York, 1984).
- [6] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1546 (1978).
- [7] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 291 (1984).
- [8] L. Zhu, P.M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **94**, 5769 (1991).
- [9] R.A. Marcus, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 209 (1988).
- [10] *Electron Transfer Reactions*, R. A. Marcus, in *Chemische Elementarprozesse*, Ed: H. Hartmann, (Springer-Verlag, New York, 1968) S. 348.
- [11] J. Frisch, AE. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* (Gaussian Inc., Pittsburgh, 1995).
- [12] E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962).
- [13] J. M. Wiesenfeld, E. P. Ippen, *Chem. Phys. Lett.* **73**, 47 (1980).
- [14] R. Laenen, T. Roth, A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 50 (2000).
- [15] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 479 (2000).
- [16] J. E. Braun, H. J. Neusser, P. Härter, M. Stöckl, *J. Phys. Chem.* **104**, 2013 (2000).

- [17] L.D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik, Quantenmechanik*
- [18] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [19] J. M. Hollas; *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1992, S. 20.
- [20] F. Schwabl; *Quantenmechanik*, Springer, Berlin, 1990, S. 245.
- [21] A. Messiah; *Quantenmechanik*, de Gruyter, Berlin, 1990, S.273.
- [22] S. H. Kable, J. W. Thoman, S. Beames, A. E. W. Knight, *J. Phys. Chem.* **91**, 1004 (1987).
- [23] B. Sharf, *J. Chem. Phys.* **55**, 1381 (1971).
- [24] Th. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge Monographs, Cambridge, 1994).
- [25] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 88 (1932).
- [26] C. N. Zener, *Proc. R. Soc. London A* **137**, 696 (1932).
- [27] W. Domcke, L. Seidner, G. Stock, *Conical intersections and femtosecond dynamics, in Ultrafast Phenomena XI*
- [28] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast dynamics of the chemical bond* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [29] T. L. Brown, H. E. LeMay Jr.; *Chemie*, VCH, Weinheim, 1988, S. 213.
- [30] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **17**, 484 (1949).
- [31] K. Siglow, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, 2000.
- [32] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
- [33] H. C. Allen Jr., P. C. Cross, *Molecular Vib-Rotors* (John Wiley and Sons, New York).
- [34] G. Herzberg; *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.
- [35] R. Wallenstein, T. W. Hänsch, *Opt. Comm.* **14**, 353 (1975).
- [36] J. Helmcke, S. A. Lee, J. L. Hall, *Applied Optics* **21**, 1686 (1982).
- [37] E. Riedle, Th. Knittel, Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **91**, 4555 (1989).
- [38] J. M. Hollas; *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

- [39] U. Gaubatz, P. Rudecki, S. Schiemann, K. Bergmann, J. Chem. Phys. **92**, 5363 (1990).
- [40] B.W. Shore, K. Bergmann, J. Oreg, Z. Phys. D **23**, 33 (1992).
- [41] R. Sußmann, R. Neuhauser, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **103**, 3315 (1995).
- [42] R. Neuhauser, R. Sußmann, H. J. Neusser, Phys. Rev. Lett. **74**, 3141 (1995).
- [43] R. Neuhauser, R. Sußmann, H. J. Neusser, EQEC '94, Amsterdam 1613 (1994).
- [44] J. Braun, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1995).
- [45] R. Sußmann, R. Neuhauser, H. J. Neusser, J. Chem. Phys **103**, 3315 (1995).
- [46] R. Neuhauser, Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1997).
- [47] F. Schwabl; *Quantenmechanik*, Springer 1990, S. 262.
- [48] J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1925).
- [49] E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858 (1925).
- [50] D. Wald, *Gruppentheorie für Chemiker* (VCH, Weinheim).
- [51] K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln* (Springer, Berlin, 1974).
- [52] F. F. Seelig; *Quantentheorie der Moleküle*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1974.
- [53] W. J. Hehre, A. J. Shusterman, J. E. Nelson; *The Molecular Modelling Workbook for Organic Chemistry*, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 1998.
- [54] M. Clark, R. D. Cramer, N. van Opdench; J. Computational Chem., **10**, 982 (1989).
- [55] J. J. P. Stewart; J. Computer Aided Molecular Design, **4**, 1 (1990).
- [56] M. J. S. Dewar, W. Thiel; J. Am. Chem. Soc., **99**, 4899 (1977).
- [57] Th. Mehnert, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (2000).
- [58] *Gaussian 94 User's Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh.
- [59] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **40**, 618 (1934).
- [60] S. Gasiorowics; *Quantenphysik*, Oldenbourg 1981, S. 255.
- [61] F. Schwabl; *Quantenmechanik*, Springer 1990, S. 179.

- [62] Atkins; *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim.
- [63] G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, *Intermolecular forces* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [64] R. A. Azis, H. H. Chen, *J. Chem. Phys.* **67**, 5719 (1977).
- [65] H. Heitele, *Angew. Chem.* **105**, 378 (1993).
- [66] P. F. Barbara, Th. J. Meyer, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **100**, 13148 (1996).
- [67] G. J. Kavarnos; *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, 1993.
- [68] *Electron Transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems*, Adv. in Chemistry Series 228; Ed: J. R. Bolton, N. Mataga, G. McLendon; Am. Chem. Soc., Washington DC, 1991.
- [69] A. Tramer, V. Brenner, P. Millie, F. Piuze, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2808 (1998).
- [70] G. Markovich, O. Cheshnovsky, *J. Phys. Chem.* **98**, 3550 (1994).
- [71] T. Chakraborty, E. C. Lim, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 137 (1994).
- [72] T. Chakraborty, S. Sun, E. C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10050 (1994).
- [73] H. Krause, B. Ernstberger, H.J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 411 (1991).
- [74] H. Krause, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1993).
- [75] M. Matsumoto, Y. Inokuchi, K. Ohashi, N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* 4574 (1997).
- [76] K. Rademann, B. Brutschy and H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **80**, 129 (1983).
- [77] C. E. H. Dessent, M. A. Johnson, I. Becker, O. Cheshnovsky, *Electron Transfer and Charge Separation in Clusters* (John Wiley and Sons, Inc., Advances in Chemical Physics, V. 106, Electron Transfer from Isolated Molecules to Biomolecules, Part One, Ed.: J. Jortner, M. Bixon, 1999).
- [78] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, *Mass Spectrom. Rev.* **15**, 139 (1996).
- [79] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).
- [80] B. A. Mamyurin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP* **37**, 45 (1973).
- [81] B. A. Mamyurin, D. V. Shmikk, *Sov. Phys. JETP* **49**, 762 (1979).

- [82] T. Bergmann, T. P. Martin, H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 792 (1989).
- [83] K. Walter, U. Boesl, E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **71**, 309 (1986).
- [84] W. Demtröder, H.-J. Foth, *Phys. Bl.* **43**, 7 (1987).
- [85] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, *Z. Physik* **146**, 333 (1956).
- [86] J.B. Anderson, *Molecular Beams in Low Density Gas Dynamics* (P. P. Wegener, Dekker, New York, 1974).
- [87] H. C. W. Beijerinck, N. F. Verster, *Physica* **111 C**, 327 (1981).
- [88] D. Bahatt, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie, Y. Magen, *J. Phys. Chem.* **91**, 2460 (1987).
- [89] D. H. Levy, *Spektrum der Wissenschaft* 74 (1984).
- [90] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys.* **55**, 193 (1981).
- [91] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5058 (1981).
- [92] G. M. Barrow, G. W. Herzog, *Physikalische Chemie* (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1984).
- [93] P. R. Kemper, P. Weis, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **160**, 17 (1997).
- [94] S. S. Hunnicutt, T. M. Branch, J. B. Everhart, D. S. Dudis, *J. Phys. Chem.* **100**, 2083 (1996).
- [95] L. Oudejans, R. E. Miller, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7582 (1997).
- [96] J. R. Grover, E. A. Walters, J. K. Newman, M. G. White, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7329 (1985).
- [97] C. Lifshitz, N. Ohmichi, *J. Phys. Chem.* **93**, 6329 (1989).
- [98] N. Ohmichi, Y. Malinovich, J. P. Ziesel, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem.* **93**, 2491 (1989).
- [99] H. J. Neusser, H. Krause, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **131**, 211 (1994).
- [100] B. Ernstberger, H. Krause, A. Kiermeier, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **92**, 5285 (1990).
- [101] B. Ernstberger, H. Krause, H. J. Neusser, *Z. Phys. D* **20**, 189 (1991).
- [102] O. K. Rice, H.C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617 (1927).
- [103] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **32**, 225 (1928).

- [104] W. Forst, Chem. Rev. **71**, 339 (1971).
- [105] L. S. Kassel, J. Phys. Chem. **32**, 1065 (1928).
- [106] R. A. Marcus, O. K. Rice, J. Phys. Colloid. Chem. **55**, 894 (1951).
- [107] H. Kühlewind, A. Kiermeier, H. J. Neusser, E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **87**, 6488 (1987).
- [108] A. Kiermeier, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1988).
- [109] A. Einstein, Ann. Phys. **17**, 1 (1905).
- [110] K. Kimura, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **100**, 273 (1999).
- [111] F. Lehrer, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1997).
- [112] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni, D. M. Neumark, Science **276**, 1675 (1997).
- [113] T. Baer, *Gas Phase Ion Chemistry* Ed.: M. T. Bowers, Academic Press, New York, (1979).
- [114] P. B. Armentrout, T. Baer, J. Phys. Chem. **100**, 12866 (1996).
- [115] P.-M. Guyon, T. Baer in *High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies*, Ed.: I. Powis, T. Baer, C. Y. Ng; Wiley Series in Ion Chemistry and Physics, Wiley, Chichester, 1995.
- [116] B. Brehm, E. von Puttkamer, Z. Naturforsch. **22a**, 8 (1967).
- [117] H. Krause, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **97**, 5923 (1992).
- [118] C. Fabre, S. Haroche, *Spectroscopy of one- and two-electron Rydberg atoms* (R. F. Stebbings, F. B. Dunning: Rydberg states of atoms and molecules, Cambridge University Press, 1983).
- [119] C. Bordas, P. F. Brevet, M. Broyer, J. Chevalere, P. Labastie, J. P. Petto, Phys. Rev. Lett. **60**, 917 (1988).
- [120] D. Bahatt, U. Even, R. D. Levine, J. Chem. Phys. **98**, 1744 (1993).
- [121] R. G. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, J. Chem. Phys. **106**, 896 (1997).
- [122] J. D. Hofstein, J. G. Goode, Ph. M. Johnson, Chem. Phys. Lett. **301**, 121 (2000).
- [123] K. Siglow, H. J. Neusser, Faraday Discuss. **115**, 245 (2000).

- [124] M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **99**, 7466 (1995).
- [125] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **98**, 4520 (1993).
- [126] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **99**, 5800 (1993).
- [127] F. Merkt, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **101**, 3495 (1994).
- [128] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **102**, 5636 (1995).
- [129] M. J. J. Vrakking, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **102**, 8818 (1995).
- [130] H. J. Neusser, K. Siglow, *Chem. Rev.* **100**, 3921 (2000).
- [131] R. Neuhauser, K. Siglow, H. J. Neusser, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5089 (1998).
- [132] K. Siglow, R. Neuhauser, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 19 (1998).
- [133] F. Merkt, R. J. Rednall, S. R. Mackenzie, T. P. Softley, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3526 (1996).
- [134] K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, T. G. Wright, *Chem. Rev.* **94**, 1845 (1994).
- [135] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, E. R. Grant, H. Wang, B. V. McKoy, *Adv. Chem. Phys.* **90**, 1 (1995).
- [136] K. Müller-Dethlefs, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **75**, 35 (1995).
- [137] Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **137**, L1 (1994).
- [138] Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **185..187**, 532 (1999).
- [139] C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard-Barra, D. Solgadi, *Chem. Phys. Lett.* **198**, 419 (1992).
- [140] H. Krause, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 603 (1993).
- [141] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **99**, 6278 (1993).
- [142] Xu Zhang, J. M. Smith, J.L. Knee, *J. Chem. Phys.* **99**, 3133 (1993).
- [143] Th.L. Grebner, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 578 (1995).
- [144] Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **159**, 137 (1996).
- [145] M. G. H. Boogaarts, I. Holleman, R. T. Jongma, D. H. Parker, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **104**, 4357 (1996).
- [146] M. Gerhards, C. Unterberg, S. Schumm, *J. Chem. Phys.* **111**, 7966 (1999).

- [147] W. B. Tzeng, J. L. Lin, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8612 (1999).
- [148] L. C. L. Huang, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys.* **261**, 449 (2000).
- [149] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* **113**, 4109 (2000).
- [150] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3759 (2000).
- [151] H. Dickinson, S. R. Mackenzie, T. P. Softley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 4669 (2000).
- [152] F. Merkt, S. R. Mackenzie, T. P. Softley, *J. Chem. Phys.* **99**, 4213 (1993).
- [153] S. R. Mackenzie, T. P. Softley, *J. Chem. Phys.* **101**, 10609 (1994).
- [154] F. Merkt, H. Xu, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **104**, 950 (1996).
- [155] F. Merkt, S.R. Mackenzie, T.P. Softley, *J. Chem. Phys.* **103**, 4509 (1995).
- [156] S. Sato, K. Kimura, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 155 (1996).
- [157] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Photochem. Photobiol. A* **80**, 73 (1994).
- [158] X. Zhang, J. D. Pitts, R. Nadarajah, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **107**, 8239 (1997).
- [159] J. D. Pitts, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **110**, 3389 (1999).
- [160] J. D. Pitts, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **109**, 7113 (1998).
- [161] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **107**, 6156 (1997).
- [162] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem.* **100**, 19758 (1996).
- [163] G. Lembach, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* 421 (1997).
- [164] G. Lembach and B. Brutschy, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6068 (1998).
- [165] K. F. Willey, C. S. Yeh, M. A. Duncan, *Chem. Phys. Lett.* **211**, 156 (1993).
- [166] G.I. Nemeth, H. Ungar, C. Yeretjian, H.L. Selzle, E.W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 1 (1994).
- [167] J. E. Braun, Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **102**, 3273 (1998).
- [168] J. E. Braun, T. Mehnert, H. J. Neusser, *Int. J. Mass. Spectrom.* **203**, 1 (2000).
- [169] S. R. Haines, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **111**, 1947 (1999).
- [170] M. Gerhards, M. Schiwiek, C. Unterberg, K. Kleinermanns, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 515 (1998).



- [171] C. Unterberg, A. Jansen, M. Gerhards, *J. Chem. Phys.* **113**, 7945 (2000).
- [172] Th. L. Grebner, P. von Unold, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **101**, 158 (1997).
- [173] H. Krause, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1988).
- [174] S. Della Negra, Y. Le Beyec, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **61**, 21 (1984).
- [175] Th. L. Grebner, Dissertation, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1996).
- [176] W. Auchter, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1997).
- [177] L. I. Grossweiner, H. I. Joschek, *Adv. Chem. Ser.* **50**, 279 (1965).
- [178] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 130 (2000).
- [179] G. Weber, *Biochem. J.* **75**, 335 (1960).
- [180] H. Zimmermann, N. Joop, *Z. Elektrochem.* **65**, 61 (1961).
- [181] R. Bersohn, U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **80**, 1050 (1983).
- [182] B. Albinsson, B. Norden, *J. Phys. Chem* **96**, 6204 (1992).
- [183] G. Berden, W. L. Meerts, E. Jalviste, *J. Chem. Phys.* **103**, 9596 (1995).
- [184] N. Mataga, Y. Torihashi, K. Ezumi, *Theoret. chim. Acta* **2**, 158 (1964).
- [185] E. H. Strickland, J. Horwitz, C. Billups, *Biochemistry* **9**, 4914 (1970).
- [186] S. R. Meech, D. Phillips, A. G. Lee, *Chem. Phys.* **80**, 317 (1983).
- [187] H. Lami, N. Glasser, *J. Chem. Phys.* **84**, 597 (1986).
- [188] H. Lami, *J. Chem. Phys.* **67**, 3274 (1977).
- [189] A. Suwaiyan, U. K. A. Klein, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 244 (1989).
- [190] C. Rivarola, S. G. Bertolotti, C. D. Borsarelli, J. J. Cosa, C. M. Previtali, M. G. Neumann, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 131 (1996).
- [191] D. R. Demmer, G. W. Leach, E. A. Outhouse, J. W. Hager, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **94**, 582 (1990).
- [192] B. Barraza, M. Campos-Vallette, K. Figueroa, V. Manríquez, V. Vargas C., *Spectrochim. Acta* **46A**, 1375 (1990).

- [193] L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 185 (1996).
- [194] K. W. Short, P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **113**, 5235 (2000).
- [195] J. M. Hollas, *Spectrochim. Acta* **19**, 753 (1963).
- [196] J. Hager, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **87**, 2121 (1983).
- [197] L. A. Philips, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **85**, 1327 (1986).
- [198] G. A. Bickel, D. R. Demmer, E. A. Outhouse, S. C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **91**, 6013 (1989).
- [199] C. K. Teh, A. Gharavi, M. Sulkes, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 460 (1990).
- [200] D. M. Sammeth, S. Yan, L. H. Spangler, P. R. Callis, *J. Phys. Chem.* **94**, 7340 (1990).
- [201] D. M. Sammeth, S. S. Siewert, L. H. Spangler, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **193**, 532 (1992).
- [202] M. J. Tubergen, D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **95**, 2175 (1991).
- [203] S. Arnold, M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **96**, 4769 (1992).
- [204] J. W. Hager, D. R. Demmer, S. C. Wallace, *J. Phys. Chem.* **91**, 1375 (1987).
- [205] R. J. Lipert, G. Bermudez, S. D. Colson, *J. Phys. Chem.* **92**, 3801 (1988).
- [206] J. R. Cable, *J. Chem. Phys.* **92**, 1627 (1990).
- [207] T. L. O. Barstis, L. I. Grace, T. M. Dunn, D. M. Lubman, *J. Phys. Chem.* **97**, 5820 (1993).
- [208] Y. Huang, M. Sulkes, *J. Phys. Chem.* **100**, 16479 (1996).
- [209] B. J. Fender, D. M. Sammeth, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **239**, 31 (1995).
- [210] W. Caminati, S. di Bernardo, *J. Mol. Struct.* **240**, 253 (1990).
- [211] Y. R. Wu, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **91**, 5278 (1989).
- [212] Y. Nibu, H. Abe, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **87**, 3898 (1983).
- [213] J. Hager, M. Ivanco, M. A. Smith, S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 503 (1985).
- [214] J. Hager, M. Ivanco, M. A. Smith, S. C. Wallace, *Chem. Phys.* **105**, 397 (1986).
- [215] A. Suwaiyan, R. Zwarich, *Spectrochim. Acta* **42A**, 1017 (1986).
- [216] T. Vondrák, S. Sato, K. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **101**, 2384 (1997).

- [217] J. Catalán, P. Perez, A. U. Acuña, *J. Molec. Struct.* **142**, 179 (1986).
- [218] P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **95**, 4230 (1991).
- [219] J. T. Vivian, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 153 (1994).
- [220] L. S. Slater, P. R. Callis, *J. Phys. Chem.* **99**, 8572 (1995).
- [221] P. R. Callis, J. T. Vivian, L. S. Slater, *Chem. Phys. Lett.* **244**, 53 (1995).
- [222] A.L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 293 (2000).
- [223] B. Fender, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **262**, 343 (1996).
- [224] E. A. Outhouse, G. A. Bickel, D. R. Demmer, S. C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **95**, 6261 (1991).
- [225] Th. L. Grebner, R. Stumpf, and H. J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **167/168**, 649 (1997).
- [226] Th. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **94**, 7689 (1991).
- [227] Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, *Z. Phys. D* **20**, 43 (1991).
- [228] R. Sußmann, R. Neuhauser, H.J. Neusser, *Can. J. Phys.* **72**, 1179 (1994).
- [229] Xu Zhang, J. M. Smith, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **97**, 2843 (1992).
- [230] M. Takahashi, H. Ozeki, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **96**, 6399 (1992).
- [231] M. C. R. Cockett, K. Okuyama, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **97**, 4679 (1992).
- [232] P. L. Muiño, P. R. Callis, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 156 (1994).
- [233] K. W. Short, P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **108**, 10189 (1998).
- [234] R. M. Helm, M. Clara, Th. L. Grebner, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem.* **102**, 3268 (1998).
- [235] R. M. Helm, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München (1998).
- [236] T. M. Korter, D. W. Pratt, J. Küpper, *J. Phys. Chem. A* **102**, 7211 (1998).
- [237] W. Fang, *J. Chem. Phys.* **111**, 5361 (1999).
- [238] T. van Mourik, S. L. Price, D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 253 (2000).
- [239] J. R. Carney, F. C. Hagemester, T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **108**, 3379 (1998).

- [240] J. R. Carney, T. S. Zwier, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9943 (1999).
- [241] O. Dopfer, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technische Universität München (1994).
- [242] O. Dopfer, G. Reiser, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, *J. Chem. Phys.* **101**, 974 (1994).
- [243] M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, F. Piuze, V. Brenner, P. Millié, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9958 (1999).
- [244] I. Nishiyama, I. Hanazaki, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 99 (1985).
- [245] A. de Meijere, F. Huisken, *J. Chem. Phys.* **92**, 5826 (1990).
- [246] M. Meot-Ner, P. Hamlet, E. P. Hunter, F. H. Field, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5466 (1978).
- [247] A. Kiermeier, B. Ernstberger, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **92**, 3785 (1988).
- [248] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **93**, 5893 (1990).
- [249] B. W. van de Waal, *Chem. Phys. Lett.* **123**, 69 (1986).
- [250] M. J. J. Vrakking, D. M. Villeneuve, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **105**, 5647 (1996).
- [251] Th. Förster, *Z. Elektrochem.* **54**, 531 (1950).
- [252] A. Weller, *Z. Elektrochem.* **56**, 662 (1952).
- [253] O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 1 (1985).
- [254] S. P. Webb, L. A. Philips, S. W. Yeh, L. M. Tolbert, J. H. Clark, *J. Phys. Chem.* **90**, 5154 (1986).
- [255] O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **88**, 4127 (1988).
- [256] R. Knochenmuß, O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 317 (1988).
- [257] G. A. Brucker, D. F. Kelley, *Chem. Phys.* **136**, 213 (1989).
- [258] R. Knochenmuß, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **91**, 1268 (1989).
- [259] S. K. Kim, S. Li, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **95**, 3119 (1991).
- [260] S. K. Kim, J. J. Breen, D. M. Willberg, L. W. Peng, A. Heikal, J. A. Syage, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.* **99**, 7421 (1995).

- [261] K. M. Solntsev, D. Huppert, N. Agmon, *J. Phys. Chem. A* **102**, 9599 (1998).
- [262] J. M. Hollas, S. N. Thakur, *Mol. Phys.* **27**, 1001 (1974).
- [263] J. Michael Hollas, M. Z. bin Hussein, *J. Mol. Spectrosc.* **127**, 497 (1988).
- [264] C. Lakshminarayan, J. L. Knee, *J. Phys. Chem.* **94**, 2637 (1990).
- [265] C. Lakshminarayan, J. M. Smith, J. L. Knee, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 656 (1991).
- [266] J. R. Johnson, K. D. Jordan, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, *J. Chem. Phys.* **93**, 2258 (1990).
- [267] R. Knochenmuß, P. L. Muiño, C. Wickleder, *J. Phys. Chem.* **100**, 11218 (1996).
- [268] S. J. Humphrey, D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **257**, 169 (1996).
- [269] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955).
- [270] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh (1995).
- [271] C. M. Harris, B. K. Selinger, *J. Phys. Chem.* **84**, 1366 (1980).
- [272] M. Schütz, T. Bürgi, S. Leutwyler, T. Fischer, *J. Chem. Phys.* **99**, 1469 (1993).
- [273] T. Bürgi, T. Droz, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 291 (1995).
- [274] R. Knochenmuß, V. Karbach, C. Wickleder, S. Graf, S. Leutwyler, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1935 (1998).
- [275] R. D. Knochenmuß, D. E. Smith, *J. Chem. Phys.* **101**, 7327 (1994).
- [276] L. L. Connell, S. M. Ohline, P. W. Joireman, T. C. Corcoran, P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **94**, 4668 (1991).
- [277] Y. Matsumoto, T. Ebata, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **109**, 6303 (1998).
- [278] R. Yoshino, K. Hashimoto, T. Omi, Sh. Ishiuchi, M. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6227 (1998).
- [279] W. Kim, S. Lee, P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **112**, 4527 (2000).

- [280] S. Y. Re, Y. Osamura, J. Phys. Chem. A **102**, 3798 (1998).
- [281] M. Schütz, Th. Bürgi, S. Leutwyler, Th. Fischer, J. Chem. Phys. **98**, 3763 (1993).
- [282] M. Sodupe, A. Oliva, J. Bertran, J. Phys. Chem. A **101**, 9152 (1997).
- [283] H. Watanabe, S. Iwata, J. Chem. Phys. **105**, 420 (1996).
- [284] G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, J. Chem. Phys. **104**, 972 (1996).
- [285] G. Reiser, O. Dopfer, R. Lindner, G. Henri, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, S. D. Colson, Chem. Phys. Lett. **181**, 1 (1991).
- [286] O. Dopfer, G. Reiser, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96**, 1259 (1992).
- [287] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 67<sup>th</sup> Edition, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, (1986 - 1987).
- [288] T. J. Kealey, P. L. Pauson, Nature **168**, 1039 (1951).
- [289] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes* (VCH, Weinheim, 1995).
- [290] Didier Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry* (VCH, Weinheim).
- [291] E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, *ibid.* **86**, 651 (1974).
- [292] A. T. Armstrong, F. Smith, E. Elder, S. P. McGlynn, J. Chem. Phys. **46**, 4321 (1967).
- [293] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3603 (1971).
- [294] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, Chem. Phys. Lett. **74**, 11 (1980).
- [295] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, J. Phys. Chem. **85**, 3026 (1981).
- [296] H. T. Liou, P. C. Engelking, Y. Ono, J. T. Moseley, J. Phys. Chem. **90**, 2892 (1986).
- [297] Y. Nagano, Y. Achiba, K. Kimura, J. Phys. Chem. **90**, 1288 (1986).
- [298] F. R. Blackburn, D. L. Snavely, I. Oref, Chem. Phys. Lett. **178**, 538 (1991).
- [299] T. Van Marter, C. Olsen, D. L. Snavely, J. Phys. Chem. **98**, 5404 (1994).
- [300] L. Friedman, A. P. Irsa, G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3689 (1955).
- [301] S. Pignataro, F. P. Lossing, J. Organometal. Chem. **10**, 531 (1967).
- [302] J. Müller, L. D'Or, J. Organometal. Chem. **10**, 313 (1967).

- [303] G. D. Flesch, G. A. Junk, H. J. Svec, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1102 (1972).
- [304] V. K. Adamchuk, A. B. Dmitriev, G. V. Prudnikova, L. S. Sorokin, *Opt. Spectrosc.* **33**, 191 (1972).
- [305] G. M. Begun, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **58**, 2271 (1973).
- [306] S. Evans, A. F. Orchard, D. W. Turner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **7**, 261 (1971).
- [307] J. W. Rabalais, L. O. Werme, T. Bergmark, L. Karlsson, M. Hussain, K. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **57**, 1185 (1972).
- [308] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **68**, 1847 (1972).
- [309] C. Cauletti, J. C. Green, M. R. Kelly, P. Powell, J. van Tilborg, J. Robbins, J. Smart, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **19**, 327 (1980).
- [310] R. Bär, Th. Heinis, Ch. Nager, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* **91**, 440 (1982).
- [311] S. Barfuß, K.-H. Emerich, W. Hirschwald, P. A. Dowben, N. M. Boag, *J. Org. Chem.* **391**, 209 (1990).
- [312] S.-J. Han, M.C. Yang, C.H. Hwang, D.H. Woo, J.R. Hahn, H.Kang, Y. Chung, *Int. J. Mass. Spec.* **181**, 59 (1998).
- [313] M. F. Ryan, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8611 (1992).
- [314] J. D. Faulk, R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8596 (1992).
- [315] H. A. Skinner, *Adv. Organomet. Chem.* **2**, 49 (1964).
- [316] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **71**, 71 (1977).
- [317] G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1970 (1954).
- [318] J. Opitz, P. Härter, *Int. J. Mass. Spec. Ion. Proc.* **121**, 183 (1992).
- [319] K. E. Lewis, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4650 (1984).
- [320] E. Hedaya, *Acc. Chem. Res.* **2**, 367 (1969).
- [321] P. C. Engelking, *Chem. Phys. Lett.* **74**, 207 (1980).
- [322] J.-P. Puttemans, A. Hanson, *Ing. Chim.* **53**, 17 (1971).
- [323] G. Huttner, E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.* **8**, 299 (1967).

- [324] A. Foffani, S. Pignataro, G. Distefano, G. Innorta, *J. Organometal. Chem.* **7**, 473 (1967).
- [325] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, G. H. King, A. F. Orchard, *J. Chem. Soc. Faraday trans. 2* **70**, 356 (1974).
- [326] C. S. Parmenter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **75**, 7 (1983).
- [327] H.T. Liou, Y. Ono, P.C. Engelking, J.T. Moseley, *J. Phys. Chem.* **90**, 2888 (1986).
- [328] U. Ray, H. Q. Hui, Z. Zhang, W. Schwarz, M. Vernon, *J. Chem. Phys.* **90**, 4248 (1989).
- [329] M. Clara, J. Braun, Th. Hellerer, H.J. Neusser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* (2000).
- [330] M. Clara, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (2000).
- [331] J. Opitz, D. Bruch, G. von Büнау, *Organic Mass Spectrom.* **28**, 405 (1993).
- [332] M. Stöckl, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1999).
- [333] K. Latzel, Dissertation, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1998).
- [334] J.T.Pennie, T.I. Bieber, *Tet. Lett.* **34**, 3535 (1972).
- [335] M. Rosenblum et al., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 316 (1963).
- [336] T. Vondrák, *Polyhedron* **4**, 1271 (1985).
- [337] A. M. Al-Saeed, E. A. Seddon, K. R. Seddon, A. A. Shimran, S. Tompkins, M. C. Grossel, J. P. Knychala, *J. Organometal. Chem.* **347**, C25 (1988).
- [338] R. Sußmann, Th. Weber, E. Riedle, H. J. Neusser, *Opt. Commun.* **88**, 408 (1992).
- [339] R. Sußmann, Diplomarbeit, Fachbereich für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München (1991).
- [340] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, California).
- [341] A. Sonoda, I. Moritani, *J. Organomet. Chem.* **26**, 133 (1971).
- [342] A. L. J. Beckwith, G. G. Vickery, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **18**, 1818 (1975).



- [343] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Atlas of Organic Compounds Part II, Second Edition* (VCH, Weinheim, 1992).
- [344] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, *Mass spectrometry of organic compounds* (Holden-Day, 1967).
- [345] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie* (Teubner, Stuttgart, 1988).
- [346] M. Cais, M. S. Lupin, *Advan. Organomet. Chem.* **8**, 211 (1970).
- [347] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **72**, 4327 (1980).
- [348] W. Dietz, H. J. Neusser, U. Boesl, E. W. Schlag, S. H. Lin, *Chem. Phys.* **66**, 105 (1982).



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieschema eines Moleküls . . . . .	9
2.2	Franck-Condon Faktor, anschaulich . . . . .	11
2.3	van der Waals-Potential . . . . .	19
2.4	Wasserstoff-Brücke: Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	20
2.5	Photoinduzierter Elektronentransfer . . . . .	22
2.6	Elektronentransfer, Zwei-Photonen-Ionisation . . . . .	25
3.1	Schematischer Aufbau von linearen Flugzeit-Massenspektrometern . . . . .	28
3.2	Schematischer Aufbau eines Reflektrons . . . . .	29
3.3	Resonanzverstärkte Zwei-Photonen-Absorption, schematisch . . . . .	31
3.4	Bindungsenergetik eines Clusters . . . . .	33
3.5	Energiebilanz des Ionisationsprozesses . . . . .	35
3.6	Rydbergzustand und Rydbergserien . . . . .	37
3.7	Feldionisation hochliegender Rydbergzustände . . . . .	39
3.8	MATI: Anregungs-Schema . . . . .	41
3.9	Bindungsenergie-Bestimmung mit MATI . . . . .	45
3.10	Zerfall im Zwischenzustand: Nachweis mit MATI . . . . .	46
3.11	Feldinduzierte Rydberg-Rumpf Kopplung . . . . .	48
4.1	Lineares ReTOF, schematisch . . . . .	50
4.2	Ionenoptik, schematisch . . . . .	61

4.3	Zeitablauf: Meßzyklus im REMPI-Experiment . . . . .	62
4.4	Ionenoptik, Vorgänge bei MATI Experiment . . . . .	63
4.5	Zeitablauf: Meßzyklus im MATI-Experiment . . . . .	64
4.6	Gesamtaufbau . . . . .	65
4.7	„Screening“: Ionenstrom als Funktion von Laserfrequenz und Flugzeit . . . . .	66
5.1	Indol, Strukturformel . . . . .	69
5.2	Indol: Einfluß des LM auf $^1L_a$ und $^1L_b$ . . . . .	71
5.3	Indol: $S_1 \leftarrow S_0$ Spektrum, REMPI . . . . .	76
5.4	Indol <sup>+</sup> : MATI . . . . .	77
5.5	Indol • Ar, Strukturformel . . . . .	78
5.6	Indol • Argon: $S_1 \leftarrow S_0$ Spektrum, REMPI . . . . .	79
5.7	Indol <sup>+</sup> • Argon: MATI . . . . .	81
5.8	Indol • H <sub>2</sub> O, Strukturformel . . . . .	83
5.9	Indol • H <sub>2</sub> O, $S_1 \leftarrow S_0$ Spektrum, REMPI . . . . .	84
5.10	Indol <sup>+</sup> • H <sub>2</sub> O: MATI-Spektren via $0_0^0$ , $\sigma_0^1$ , $\beta_0^1$ . . . . .	87
5.11	Indol <sup>+</sup> • H <sub>2</sub> O: Dissoziation des Kations . . . . .	89
5.12	Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , vermutete Struktur . . . . .	90
5.13	Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : $S_1 \leftarrow S_0$ Spektrum, REMPI . . . . .	91
5.14	Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : MATI-Spektrum . . . . .	92
5.15	Vergleich von Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> und Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	94
5.16	Zweiatomiges Molekül, Reduzierte Masse . . . . .	94
5.17	Dissoziation von Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	95
5.18	Gegenüberstellung: Indol <sup>+</sup> , Indol <sup>+</sup> • H <sub>2</sub> O, Indol <sup>+</sup> • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	97
6.1	Naphthol-Isomere . . . . .	101
6.2	<i>cis</i> - und <i>trans</i> - Konfiguration am 1-Naphthol . . . . .	104

6.3	<i>trans</i> 1-Naphthol: REMPI-Spektrum . . . . .	105
6.4	<i>trans</i> 1-Naphthol <sup>+</sup> : MATI-Spektrum . . . . .	107
6.5	Achsenbezeichnung für Bandenzuordnung . . . . .	109
6.6	<i>in plane</i> Moden $\nu_{32}$ bis $\nu_{35}$ in $S_0$ und $S_1$ . . . . .	111
6.7	Mode $\nu_{48}$ des 1-Naphthol im $S_1$ . . . . .	112
6.8	1-Naphthol • H <sub>2</sub> O: Struktur . . . . .	113
6.9	1-Naphthol • H <sub>2</sub> O: Intermolekulare Schwingungsmoden . . . . .	115
6.10	<i>trans</i> 1-Naphthol • H <sub>2</sub> O: REMPI-Spektrum . . . . .	117
6.11	Schwingungsmoden-Korrelation ( $S_1$ ) zw. Monomer und Cluster . . . . .	118
6.12	<i>trans</i> 1-Naphthol • H <sub>2</sub> O: MATI-Spektrum . . . . .	120
6.13	Geometrieparameter . . . . .	122
6.14	Phenol • H <sub>2</sub> O . . . . .	125
6.15	Phenol <sup>+</sup> • H <sub>2</sub> O: Dissoziation . . . . .	125
6.16	Induzierte Ladungsverschiebung im 1-Naphthol • H <sub>2</sub> O . . . . .	127
6.17	Elektronendichte-Differenz im 1-Naphthol -Kation . . . . .	130
7.1	Ferrocen, Strukturformel einfach . . . . .	133
7.2	Elektronentransfer in Ferrocen-Derivaten . . . . .	138
7.3	[3]-Ferrocenophan und Keton: Struktur . . . . .	139
7.4	Multipasszelle zur Absorptionsspektroskopie . . . . .	140
7.5	Ferrocen: Absorptionsspektrum . . . . .	141
7.6	Ferrocen: Massenspektren . . . . .	142
7.7	Ferrocen: REMPI-Spektrum im Bereich 447,3..448,2 nm . . . . .	142
7.8	Strukturformeln: Ferrocen-Derivate mit Anilin-Chromophor . . . . .	143
7.9	Absorptionsspektren von Anilin und Ferrocenen im Vergleich, schematisch	144
7.10	N-(Ferrocenylmethyl)anilin: Massenspektren bei diversen Anregungswellenlängen $\lambda_1$ . . . . .	146

---

7.11 N-(Ferrocenylmethyl)anilin: Massenspektrum bei $\lambda_1=275$ nm, $\lambda_2=350$ nm	147
7.12 N-(Ferrocenylmethyl)anilin: Massenspektren bei 56 u und bei 186 u, REMPI-Spektren bei 93 u und 186 u . . . . .	148
7.13 Fragmentation von N-(Ferrocenylmethyl)anilin . . . . .	150
7.14 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan: Massenspektren . . . . .	151
7.15 Fragmentation von 2-(N-Phenyl)amino-[3]-Ferrocenophan . . . . .	152

# Tabellenverzeichnis

4.1	Wellenlängenbereiche Farbstoffe . . . . .	55
5.1	Indol: Schwingungsbanden im ${}^1L_b$ ( $S_1$ ) . . . . .	76
5.2	Indol $^+$ : Schwingungsbanden . . . . .	78
5.3	Indol • Ar: Zwischenzustand Zusammenfassung . . . . .	80
5.4	Indol $^+$ • Ar: Zusammenfassung . . . . .	83
5.5	Indol • H <sub>2</sub> O: Zwischenzustand, Zusammenfassung . . . . .	85
5.6	Indol $^+$ • H <sub>2</sub> O: Zusammenfassung . . . . .	90
5.7	Indol • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : Zwischenzustand, Zusammenfassung . . . . .	92
5.8	Indol $^+$ • C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> : Zusammenfassung . . . . .	96
6.1	<i>trans</i> -1-Naphthol: Schwingungsbanden im $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum . . . . .	106
6.2	<i>trans</i> -1-Naphthol $^+$ : Schwingungsbanden . . . . .	108
6.3	<i>trans</i> -1-Naphthol • H <sub>2</sub> O: Schwingungsbanden im $S_1$ . . . . .	118
6.4	<i>trans</i> -1-Naphthol $^+$ : Schwingungsbanden . . . . .	121
6.5	(1-Naphthol • H <sub>2</sub> O) $^+$ : Zusammenfassung . . . . .	122
6.6	Strukturdaten für <i>trans</i> -1-Naphthol • H <sub>2</sub> O . . . . .	123
6.7	Ionisationsenergie: Vergleich Theorie/Experiment . . . . .	124
6.8	Bindungsenergie: Vergleich Theorie/Experiment . . . . .	124
6.9	Vergleich H-Brücken-geb. Cluster . . . . .	126
7.1	Ferrocen: Energien für Dissoziation, Ionisation und Fragmentation . . . . .	135

A.1	Naphthol, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 1. bis 17. Mode . . . . .	160
A.2	Naphthol, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 18. bis 34. Mode . . . . .	161
A.3	Naphthol, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 35. bis 51. Mode . . . . .	162
A.4	Naphthol $\cdot$ H <sub>2</sub> O, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 1. bis 20. Mode . . .	163
A.5	Naphthol $\cdot$ H <sub>2</sub> O, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 21. bis 40. Mode . .	164
A.6	Naphthol $\cdot$ H <sub>2</sub> O, <i>ab initio</i> Resultate in $S_0$ , $S_1$ und $D_0$ , 41. bis 60. Mode . .	165



# Eigene Veröffentlichungen

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstanden folgende Publikationen:

- 1. „*Vibrational overtones in the electronic ground state of the benzene •Ar complex: A combined experimental and theoretical analysis*“; R. Neuhauser, J. Braun, H. J. Neusser; J. Chem. Phys. **108**, 8408 (1998).
- 2. „*Van Der Waals versus Hydrogen-Bonding in Complexes of Indole with Ar, Water and Benzene with Mass-Analyzed Pulsed Field Threshold Ionization*“; J. E. Braun, Th. L. Grebner, H. J. Neusser; J. Phys. Chem. A **102**, 3273 (1998).
- 3. „*Binding energy of van der Waals- and hydrogen-bonded clusters by threshold ionization techniques*“; J. E. Braun, Th. Mehnert, H. J. Neusser; Int. J. Mass Spectrom. **203**, 1 (2000).
- 4. „*Dissociative Intramolecular Charge Transfer after Local Two-Photon Ionization of Ferrocene Derivatives with Aromatic Chromophores*“; J. E. Braun, H. J. Neusser, P. Härter, M. Stöckl; J. Phys. Chem. A **104**, 2013 (2000).
- 5. „*Femtosecond laser mass spectroscopy of ferrocenes: Photochemical stabilization by bridged cyclopentadienyl rings ?*“; M. Clara, J. E. Braun, Th. Hellerer, H. J. Neusser; Int. J. Mass. Spectrom. **203**, 71 (2000).
- 6. „*Threshold Photoionization in Time-of-Flight Mass Spectrometry*“; J. E. Braun, H. J. Neusser; Mass Spectrom. Rev. *in press* (2002).



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. Neusser für die sehr engagierte Betreuung und das rege Interesse am Fortgang meiner Arbeit, sowie für die unzähligen Gespräche auch über nicht fachbezogene Themen. Ich konnte von ihm viel lernen.

Herrn Dr. Thomas Grebner möchte ich für die Einarbeitung in das Themengebiet und die zahlreichen Anregungen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. W. Schlag, der mir vor Augen führte, wie wichtig Kooperationsbereitschaft und Sozialkompetenz besonders in Führungspositionen sind, danke ich für die Aufnahme an das Institut und die Bereitstellung der Infrastruktur.

Meinen Kollegen Dr. Roland Helm, Dr. Martin Clara, Dr. Klaus Siglow und deren Vorgängern danke ich für die angenehme und unverkrampfte Arbeitsatmosphäre.

Den Herren Dipl. Phys. Thomas Mehnert und Dipl. Phys. Wolfgang Auchter danke ich für die Mitarbeit im Labor und die Bereitstellung von Ergebnissen, die sich auch in dieser Arbeit niederschlagen.

Dr. Härter, Dr. Klaus Latzel und Dr. Marco Stöckl sei für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Synthese der Ferrocen-Derivate gedankt.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Selzle, der mir oft bei Problemen mit UNIX und GAUSSIAN 94 weiterhalf.

Es sollen an dieser Stelle auch nicht die Praktikanten vergessen werden, die mir bei der Suche nach Molekülen halfen und oft wertvolle Arbeit leisteten.

Zu guter Letzt danke ich besonders meiner Freundin Katharina, die nicht nur diese Arbeit nach Fehlern durchsucht hat, sondern stets Geduld mit mir hatte, mit mir mitgelitten hat und mir Kraft in schwierigen Phasen gegeben hat.