

Technische Universität München
Department Chemie
Lehrstuhl für Physikalische und Theoretische Chemie I

**Massenselektive Laserspektroskopie
an negativ geladenen Molekülen und Komplexen**
Elektronenaffinitäten, Stabilisierungsenergien und Energiezustände

Martin Tschurl

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. Ulrich K. Heiz

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. Ulrich Boesl -von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. Steffen J. Glaser
3. Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauf

Die Dissertation wurde am 08.11.2006 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.01.2007 angenommen.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mit zu der Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich:

- Herrn Prof. Dr. Ulrich Boesl –von Grafenstein für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und für die exzellente Betreuung bei dieser Doktorarbeit. Am meisten danke ich ihm für die lehrreichen und spannenden Jahre der Forschung, die er mir ermöglicht hatte.
- Dr. Christoph Ueberfluß, meinem „Lehrmeister“ an der Apparatur.
- Alexander Bornschlegl für die unzähligen Diskussionen und forschersichen Anregungen, mit denen er mich unterstützte. Außerdem danke ich natürlich den ganzen verbleibenden Kollegen der AG Boesl für die tolle Zusammenarbeit und das gute, positive Klima.
- Dr. Stefan Gilb für viele hilfreiche Hinweise und Ratschläge, sowie dessen Unterstützung beim Zustandekommen des „Phenanthren“-Kapitels durch die *ab-initio* Berechnungen.
- Der ganzen Arbeitsgruppe um Prof. Heiz, sowie Prof. Heiz persönlich für die gute Atmosphäre am Institut.
- Der elektronischen Werkstatt der Fakultät Chemie und hier insbesondere Max Wiedemann, Holger Heidenreich und Arnulf Müller für deren Hilfsbereitschaft und fachliche Kompetenz bei allen elektronischen Problemen.
- Der gesamten mechanischen Werkstatt der Fakultät bei der flinken und sauberen Erledigung sämtlicher Aufträge.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Methodik	7
2.1 Der Photodetachmentprozess.....	7
2.1.1 Die Elektronenaffinität.....	7
2.1.2 Auswahlregeln beim Photodetachment.....	10
2.1.3 Schwellengesetze.....	12
2.1.4 Spektroskopie unter Ausnutzung des Photodetachments.....	14
2.2 Durchstimmbare IR-Laser.....	17
3 Experimenteller Aufbau	21
3.1 Ionenquelle.....	22
3.2 Anionen-TOF-MS.....	26
3.3 TOF-Spektrometer für Elektronen.....	29
3.4 Lasersysteme.....	30
3.5 Messtechniken.....	34
3.5.1 Aufnahme von Photodetachment-Photoelektronenspektren.....	34
3.5.2 Aufnahme von IR-Dissoziationsspektren.....	35
3.5.3 Aufnahme von Photodetachmentspektren.....	38
4 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs)	41
4.1 Chrysen.....	44
4.1.1 Photodetachment bei 800 nm und 532 nm.....	46
4.1.2 Photodetachment bei 355 nm und 266 nm.....	48
4.1.3 Die Anionenresonanz.....	50
4.2 Phenanthren.....	56
4.2.1 Experimentelle Ergebnisse.....	58
4.2.2 Berechnungen.....	63
4.3 Elektronenaffinitäten von PAKs.....	68
4.4 Das Reduktionspotential und die Elektronenaffinität.....	70
4.5 Zusammenfassung und Ausblick.....	74
5 Der OCIO·H₂O Komplex	77

6	Spektroskopie am Cl·C₆H₆-Komplex	85
6.1	Massenspektrometrie.....	86
6.2	Photodetachment-Photoelektronen- und Photodetachment-Spektroskopie des Cl·C ₆ H ₆ -Komplexes.....	88
6.3	IR-Spektroskopie des Benzol-Chlor-Komplexes.....	91
6.4	Betrachtung der Schwingungsspektroskopie des Benzols.....	93
6.5	Existierende theoretische Betrachtungen zum Cl·C ₆ H ₆ -Cluster.....	96
6.6	Interpretation des IR-Spektrums des Chlorid-Benzol-Komplexes.....	100
6.7	Stabilitäten von neutralem und anionischem Komplex.....	107
7	Cl·NH₃-Cluster	109
7.1	Massenspektren.....	111
7.2	Photodetachmentspektroskopie von Cl·NH ₃	112
7.3	IR-Spektroskopie von NH ₃	113
7.4	Mögliche Strukturen des Cl ⁻ ·NH ₃ -Komplexes.....	115
7.5	Das IR-Spektrum des Chlorid-Ammoniak-Komplexes.....	116
7.6	Strukturen des Cl ⁻ ·(NH ₃) ₂ -Komplexes.....	127
7.7	Das IR-Spektrum von Cl ⁻ ·(NH ₃) ₂	129
7.8	Der Zerfallsprozess von Cl ⁻ ·(NH ₃) ₂ nach der Absorption eines IR-Photons.....	131
7.9	Interpretation des IR-Spektrums von Cl ⁻ ·(NH ₃) ₂	135
7.10	Das IR-Spektrum von Cl ⁻ ·(NH ₃) ₃	137
7.11	Das IR-Spektrum von Cl ⁻ ·(NH ₃) ₄	139
7.12	Vergleich der IR-Spektren von Cl ⁻ ·(NH ₃) _n ; n = 1-4.....	140
8	Zusammenfassung und Ausblick	145
9	Literaturverzeichnis	151
10	Abkürzungen	165

1. Einleitung

Eine der wichtigsten Größen, die man aus Untersuchungen von Anionen erhält, ist die Elektronenaffinität. Sie ist definiert als der Energiegewinn bei der Anlagerung eines Elektrons und gibt Auskunft darüber, wie stark das Elektron im Anion gebunden ist. So bilden Moleküle mit großen Elektronenaffinitäten sehr stabile Anionen, während eine sehr geringe oder gar negative Elektronenaffinität bedeutet, dass das isolierte Anion dieser Spezies nur wenig oder gar nicht stabil ist. In der Massenspektrometrie bedeutet dies, dass Moleküle mit einer negativen Elektronenaffinität im „negative ion mode“ nicht auf ihrer Muttermasse detektiert werden können und somit ihr Nachweis, sofern möglich, über Fragmente erfolgen muss.

Aber nicht nur für den massenspektrometrischen Nachweis spielt die Elektronenaffinität eine entscheidende Rolle. Da sie generell Auskunft über die Fähigkeit einer Substanz ein Elektron aufzunehmen gibt, ist sie eine der fundamentalen Größen bei allen Prozessen, bei denen ein Elektronentransfer stattfindet.

Ein Beispiel hierfür ist die Karzinogenität von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In einem der dafür verantwortlichen Reaktionsmechanismen findet ein Elektronentransfer von der DNA der Zelle auf den aromatischen Kohlenwasserstoff statt¹. Eine Korrelation der Karzinogenität des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit seiner Elektronenaffinität wäre also durchaus zu erwarten.

Ein weiteres Beispiel, bei dem der Elektronentransfer von Bedeutung ist, stellen Charge-transfer Komplexe dar. Hier wird eine Bindung durch eine (partielle) Ladungsübertragung von einem Donor- auf ein Akzeptormolekül ausgebildet. Die

¹ M.B.C. Leao, A.C.Pavao, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, E.P. Bulnes, „A multivariate model of chemical carcinogenesis“, J. Mol. Structure 719 (2005) 129.

Stabilität des Komplexes wird hier vor allem durch das Ionisationspotential des Elektronendonors und die Elektronenaffinität des Akzeptors bestimmt².

Neben den zwei hier angeführten Beispielen stellt der Elektronentransfer eine der wichtigsten und zugleich fundamentalsten Reaktionen im Bereich der Chemie dar. So findet bei Redoxreaktionen im Allgemeinen im ersten Reaktionsschritt eine Elektronenübertragung auf die zu reduzierende Spezies statt. Die Kenntnis der Elektronenaffinität ermöglicht es hierbei, Voraussagen über Molekülstabilitäten und Reaktivitäten zu machen, wie zum Beispiel bei der S_N2 -Reaktion³.

Da nur Substanzen mit einer positiven Elektronenaffinität ein stabiles Anion bilden, kann das Studium von Molekülen, die eine negative Elektronenaffinität besitzen, zumeist nur über Umwege verlaufen. Eine Möglichkeit hierzu stellt das Studium kleiner schwach gebundener molekularer Komplexe des Moleküls z.B. mit Wassermolekülen dar. Durch die zusätzlichen Solventmoleküle - hier also Wasser - wird eine negative Ladung stabilisiert, was positive Elektronenaffinitäten der Komplexe zur Folge hat. Diese können gemessen und letztendlich zur Bestimmung der Elektronenaffinität des „nackten“ Moleküls mittels Extrapolation herangezogen werden.

Das Studium der Wasserkomplexe ermöglicht aber auch Einblicke in die Natur der Solvation. Die experimentellen Daten kleiner Komplexe können hierbei sehr gut mit *ab-initio* Berechnungen verglichen werden. So können den aus den Experimenten erhaltenen Stabilitäten berechnete Strukturen zugeordnet werden. Letztendlich erhofft man sich durch das Studium dieser Komplexe, Effekte in Lösungen besser vorhersagen und modellieren zu können⁴.

Aber nicht nur Wasser kann hierbei als Lösungsmittelmolekül verwendet werden. Die Solvation in nichtwässrigen Medien ist noch wesentlich schlechter untersucht. Hier sind Stabilitäten anionischer Komplexe und mikroskopische Lösungsmittelleffekte noch weitgehend ungeklärt und somit oft Gegenstand der aktuellen Forschung.

² R.S. Mulliken, W. B. Person, „Donor-acceptor complexes“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 13 (1969) 107.

³ R.A. Marcus, „Theory of rates of S_N2 reactions and relation to those of outer sphere bond rupture electron transfers“, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 4072.

⁴ W.H. Robertson, M.A. Johnson, „Molecular aspects of halide ion hydration: The cluster approach“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 173.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden liefern gerade in ihrer Kombination eine Fülle von neuen Einblicken über das Verhalten von Anionen.

Während die Anionenmassenspektrometrie zum einen schon durch das alleinige Auftreten eines Muttermolekülpeaks im Spektrum einen Hinweis auf eine positive Elektronenaffinität einer Substanz liefert, ermöglicht die Massenselektion das größenabhängige Studium von schwach gebundenen molekularen Komplexen. Da hier alle negativ geladenen Moleküle und molekularen Systeme in der isolierten Gasphase vorliegen, spielen unerwünschte Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel keine Rolle.

Die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie liefert einen konkreten Wert für die Elektronenaffinität. Mittels eines festfrequenten Laserstrahls wird das „zusätzliche“ Elektron des Anions wieder abgelöst und dessen kinetische Energie in einem Elektronenflugzeitspektrometer bestimmt. Da das neutrale Molekül oder der neutrale Komplex auch in verschiedenen Zuständen zurückbleiben kann, erhält man so auch Informationen über die neutrale Spezies ausgehend von stabilen anionischen Geometrien.

Die Photodetachmentspektroskopie ermöglicht eine genauere Analyse des Austrittsverhaltens des Elektrons nahe an der Schwellenenergie. Dies gelingt mittels Durchstimmen der Laserwellenlänge in sehr kleinen Schritten und dem Aufzeichnen des Gesamtstroms der neutralen Spezies oder der Elektronen, die durch das Photodetachment erzeugt werden. Die Form der so entstehenden Kurve liefert zusätzliche Informationen über involvierte Prozesse. So kann ermittelt werden, ob der aus der Anionengeometrie entstehende neutrale Zustand eines Komplexes bindend oder nicht bindend ist.

Mit IR-Dissoziationspektroskopie erhält man schließlich Schwingungsfrequenzen der anionischen Komplexe. Durch das Bestrahlen eines schwachgebundenen molekularen Komplexes mit IR-Laserlicht und einer dadurch erzielten Anregung einer Schwingung mit genügend hoher Energie wird dieser Komplex zur Dissoziation gebracht. Durch Auftragen des Stroms der neutralen oder anionischen Fragmente gegen die Frequenz des IR-Laserlichts erhält man so ein IR-Spektrum, das genaue Informationen über den anionischen Komplex liefert.

Durch die Kombination dieser vier Methoden erhält man somit detaillierte Einblicke in anionische Zustände von Molekülen oder molekularen Komplexen und deren neutrale Zustände, die nach Ablösen eines Elektrons entstehen.

In der vorliegenden Arbeit wird diese Kombination spektroskopischer Methoden auf fünf verschiedene molekulare Systeme angewandt. Angefangen von aromatischen Systemen mit Bedeutung zum Beispiel in der Karzinogenese bis zu chlorhaltigen Verbindungen, die in Atmosphärenchemie und Erforschung von Solvationsphänomenen eine wichtige Rolle spielen.

Das Kapitel „Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe“ beschäftigt sich mit zwei Systemen, die sich in ihren Eigenschaften als Anion sehr stark unterscheiden.

Chrysenanionen tauchen im Massenspektrum als intensiver, fragmentfreier Muttermolekülpeak auf und können daher direkt untersucht werden. Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie erlaubt die Bestimmung der Elektronenaffinität des Moleküls. Im Spektrum auftauchende Banden lassen auf Geometrieänderungen zwischen anionischem und neutralem Zustand schließen. Der in der UV-Spektroskopie des neutralen Moleküls unzugängliche Triplettzustand, ein spin-verbote Übergang, ist deutlich sichtbar und vermessbar. Auch taucht bei einer Anregungswellenlänge eine neue Struktur im Spektrum auf, die nur durch einen höheren elektronischen Zustand des Anions erklärt werden kann. Mögliche Relaxationsprozesse dieses Zustandes werden vorgeschlagen.

Phenanthren zeigt keinen Muttermolekülpeak im Anionenmassenspektrum. Dies deutet bereits auf eine negative Elektronenaffinität dieses Moleküls hin. Durch die oben erwähnte Methode über die Bestimmung der Elektronenaffinitäten von kleinen Wasserclustern kann schließlich auf die Elektronenaffinität von Phenanthren selbst extrapoliert werden. Die experimentellen Spektren der Phenanthren-Wasser-Komplexe werden durch *ab-initio* Berechnungen erweitert und liefern Einblicke zu molekularen Strukturen, die bei Mikrosolvatation involviert sind.

Abschließend zu diesem Kapitel wird ein möglicher Zusammenhang zwischen der Elektronenaffinität polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit zwei makroskopischen Größen überprüft: dem Reduktionspotential und der Karzinogenität.

Der OCIO-Wasser-Komplex ist ein molekulares System von atmosphärenchemischem Interesse. OCIO könnte über die Isomerisierung zu ClOO zum Ozonabbau beitragen. Diese Reaktion wird aber durch ihre hohe Barriere stark behindert. Allerdings existieren Prognosen, dass diese Barriere durch die chemische Umgebung – zum Beispiel ein oder mehrere schwach gebundene Wassermoleküle – deutlich abgesenkt wird. Die Photodetachment-Photoelektronenspektren von OCIO und seines Wasserkomplexes weisen auf einen dissoziativen Zustand des Anions hin, zeigen gemeinsame Schwingungsstrukturen und liefern Daten zur Stabilisierung der negativen Ladung durch das Wassermolekül. Weitere Informationen liefern der Vergleich mit thermodynamischen Messungen aus der Literatur und *ab-initio* Berechnungen des neutralen Komplexes.

Der Chlor-Benzol-Komplex ist ein Beispiel, bei dem das Solventmolekül nicht Wasser ist. Hier wird erstmals die Leistungsfähigkeit aller drei spektroskopischer Methoden in ihrer Kombination deutlich. Photodetachment-Photoelektronenspektren und Photo-Detachmentspektrum weisen auf einen dissoziativen neutralen Zustand hin, unterstützt durch *ab-initio* Berechnungen anderer Autoren. Dies ermöglicht es, aus der Elektronenaffinität des Benzolkomplexes auf die Stabilität des Anions zu schließen. Diese wiederum ist wichtig für Durchführung und Interpretation des IR-Dissoziationsspektrums. Das IR-Spektrum selbst liefert Schwingungsfrequenzen des anionischen Komplexes und damit notwendige Informationen zur Bestimmung der Komplexstruktur.

Bei den Chlorid-Ammoniak-Komplexen lassen die Photodetachmentspektren ebenfalls vermuten, dass beim Ablösen des Elektrons ein nicht bindender neutraler Zustand des Komplexes erreicht wird. Vergleicht man bereits bekannte, aus *ab-initio* Berechnungen gewonnene Strukturen, fällt auf, dass sich die stabilste anionische Geometrie stark von der der neutralen Spezies unterscheidet. Dies unterstützt die obige Vermutung eines Detachment-Prozesses in einen dissoziativen neutralen

Zustand. Bindungsenergien des anionischen Komplexes können daher direkt aus dem Photodetachmentspektrum erhalten werden. Da das IR-Dissoziationsspektrum des kleinsten Chlorid-Ammoniak-Komplexes sogar eine Aufspaltung der Schwingungsbanden in Rotationszweige erkennen lässt, können bekannte Rotationskonstanten des Komplexes bestätigt, beziehungsweise deren Änderung bei Schwingungsanregung erkannt werden. Auch werden in diesem Kapitel die IR-Dissoziationsspektren von Chlorid-Ammoniak-Komplexen bis zu einer Größe von vier NH_3 -Molekülen pro Chloridion gezeigt. Die Bandenverschiebungen, die durch Anlagerung jeweils eines zusätzlichen Ammoniakmoleküls verursacht werden, lassen Vergleiche mit der kondensierten Phase und damit Rückschlüsse auf Strukturen im Mikrosolvatationsbereich zu.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse werden erst durch Einsatz einer experimentellen Anordnung möglich, die in dieser Konstellation sonst nirgends zur Verfügung steht. Vor allem das Einbinden der IR-Dissoziationsspektroskopie in die Anionen-Massenspektrometrie- und Anionen-Laserspektroskopie-Apparatur war Teil der vorliegenden Arbeit. Intensive abstimmbare und zugleich schmalbandige IR-Strahlung zu erhalten ist nach wie vor eine Herausforderung. Einen einigermaßen effizienten Prozess stellt dabei das Differenzfrequenzmischen dar, bei dem zwei Laserstrahlen in einem Kristall zeitlich und räumlich zur Deckung gebracht werden. Zwar erhält man auch mit dieser Methode vergleichsweise bescheidene Pulsenergien, allerdings kann durch eine gute Überlagerung des Laserstrahls mit dem Ionenstrahl dieses Manko größtenteils kompensiert werden. Bei der technischen Realisierung der IR-Dissoziationsspektroskopie wurde vor allem darauf Wert gelegt, die anderen Arten der Spektroskopie unverändert durchführen zu können. Durch diese neue apparative Konstellation wird erreicht, dass apparatespezifische Effekte, wie beispielsweise die Bildung von Isomeren, beim Vergleich zwischen den Methoden keine Rolle spielen. Damit kann das Potential der sich ergänzenden spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden, so wie sie hier eingesetzt wurden, bestmöglich ausgeschöpft werden.

2. Grundlagen und Methodik

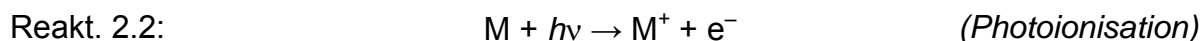
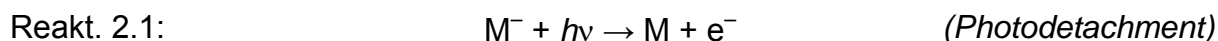
Da in der folgenden Arbeit vor allem zwei unterschiedliche spektroskopische Methoden – die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie und die IR-Dissoziationsspektroskopie – verwendet werden, ist auch dieses Kapitel in zwei Teile geteilt. Im ersten wollen wir kurz auf den Photodetachmentprozess, auf Auswahlregeln, auf die Schwellengesetze und auf spektroskopische Methoden, welche auf diesem Phänomen basieren, eingehen.

Der zweite Teil hingegen beschäftigt sich mit der IR-Dissoziationsspektroskopie. Da die Methode im Teil „Experimenteller Aufbau“ genauer beschrieben ist, wollen wir uns an dieser Stelle nur einem der Hauptpunkte bei dieser Art von Spektroskopie widmen: der Lichtquelle.

2.1 Der Photodetachmentprozess

2.1.1 Die Elektronenaffinität

Bei der Ablösung eines Elektrons von einem Anion spricht man im Allgemeinen von „Detachment“. Wird dieser Prozess von Photonen initiiert, nennt man dies „Photodetachment“. Das Photodetachment ist analog zur Photoionisation zu sehen (Reaktion 2.1 und 2.2).



Die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Anion zu entfernen, entspricht der Elektronenaffinität (EA) einer Substanz. Häufiger wird

allerdings die äquivalente Definition über die freiwerdende Energie bei der Elektronenanlagerung benutzt (siehe dazu die IUPAC-Definition: [1]).

Photodetachment und Photoionisation unterscheiden sich in wesentlichen Punkten: Zum einen ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem Neutramolekül zu entfernen (das Ionisationspotential; IP) in fast allen Fällen deutlich größer als die Elektronenaffinität derselben Spezies. Zum anderen wird bei der Photoionisation ein Kation (M^+) gebildet, während beim Photodetachmentprozess ein Neutramolekül (M) entsteht.

Das neutrale Molekül kann – wie auch das Kation bei der Photoionisation – in verschiedenen Zuständen zurückbleiben, falls diese durch die verwendete Photonenenergie erreicht werden können. Diese höherenergetischen Zustände bewirken eine geringere kinetische Energie des abgelösten Elektrons ($E_{kin,e}$). Über den Energieerhaltungssatz ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$h\nu = E_{Bind} + E_{kin,e} \quad \text{Gl. 2.1}$$

ν entspricht hierbei der Frequenz des Photons, welches den Detachmentprozess initiiert. E_{Bind} ist die Bindungsenergie des Elektrons und liefert Informationen über die Zustände, in denen das neutrale Molekül zurückbleibt.

Durch das Vorhandensein mehrerer Zustände des Neutramoleküls, können nun drei verschiedene „Elektronenaffinitäten“ unterschieden werden. Sie hängen zum Teil von der verwendeten Methode ab und sind in Abbildung 2.1 illustriert.

Die adiabatische Elektronenaffinität (AEA) entspricht dem 0-0-Übergang zwischen Anion und neutralem Molekül. Startet man vom schwingungslosen anionischen Grundzustand aus, stellt die adiabatische Elektronenaffinität somit den Übergang geringster Energie dar. Der vom selben Zustand ausgehende Übergang mit größter Übergangswahrscheinlichkeit ist nach dem Franck-Condon-Prinzip der vertikale. Er wird auch als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. Der Wert der VDE ist immer größer oder gleich dem der AEA.

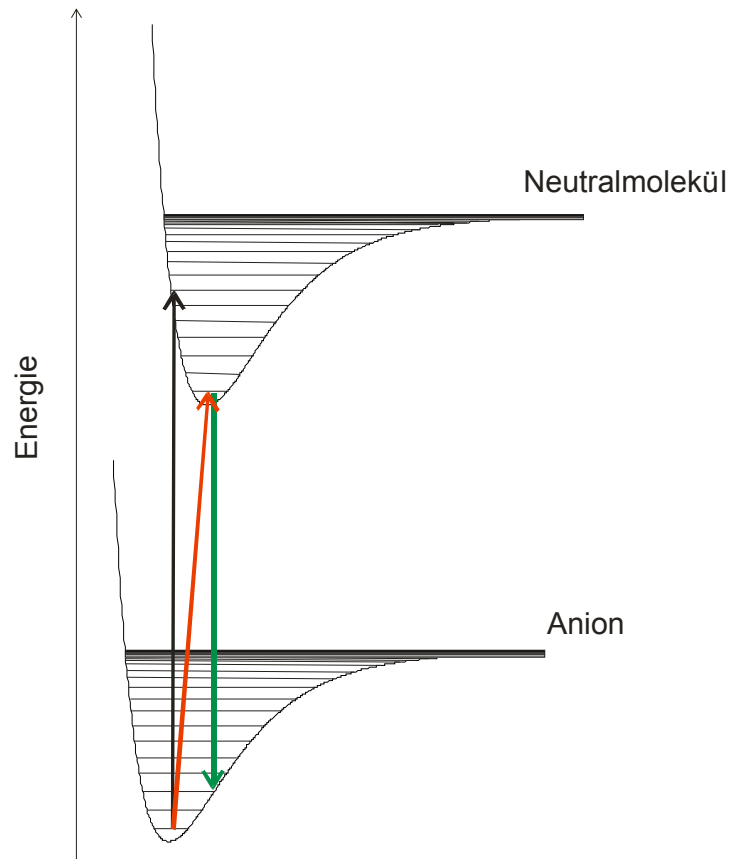


Abb. 2.1: Adiabatische Elektronenaffinität (AEA), vertikale Elektronenaffinität (VEA) und vertikale Detachmentenergie (VDE). Der 0-0-Übergang entspricht der adiabatischen Elektronenaffinität (rote Linie), während die schwarze Linie die vertikale Detachmentenergie beschreibt. Die grüne Linie entspricht dem Übergang, bei dem man die adiabatische Elektronenaffinität erhält.

Bei der Anlagerung eines Elektrons an ein Neutramolekül ist der vertikale Übergang ein anderer, als der beim Ablösen des Elektrons. Dies wird auch gut aus Abbildung 1 ersichtlich. Man bezeichnet diesen Übergang als vertikale Elektronenaffinität (VEA). Der Wert der VEA ist immer kleiner oder gleich dem der adiabatischen Elektronenaffinität.

Die vertikalen Übergänge entsprechen jeweils der AEA, falls die Geometrie der zwei beteiligten Zustände (Anion und Neutramolekül) sich nicht stark voneinander unterscheiden. In diesem Falle ist der adiabatische Übergang auch der intensivste.

2.1.2 Auswahlregeln beim Photodetachment

Ob ein Zustand überhaupt erreicht werden kann, kann aus den Auswahlregeln für den Photoionisationsprozess – dieser ist ja analog zu dem Photodetachmentprozess zu sehen – entnommen werden [2,3]. Hier soll nur eine kurze Beschreibung der Auswahlregeln gegeben werden, da eine zu detaillierte Abhandlung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Es werden daher im Folgenden mehrere Vereinfachungen getroffen. Diese Vereinfachungen spiegeln zwar nicht alle Effekte der beim Photodetachment involvierten Prozesse wider, liefern aber trotzdem einen guten Überblick über das mögliche Auftreten von Banden in einem Spektrum. So werden die folgenden Überlegungen alle unter Annahme der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung getroffen. Dies ermöglicht es, die Kern- und Elektronenwellenfunktionen separat zu betrachten. Auf mögliche Kopplungen zwischen diesen Wellenfunktionen wird aber nicht weiter eingegangen. Auch werden die Rotationsanteile beim Übergang nicht diskutiert, da die Rotationsstruktur in den meisten Spektren nicht mehr aufgelöst werden kann. Eine weitere Vereinfachung besteht darin, die Spin-Bahn-Wechselwirkung zu vernachlässigen. Daher braucht der Operator, der diesen Effekt beschreibt nicht diskutiert werden. Somit wirkt auf die Spinwellenfunktionen kein Operator, und es muss nur der Überlap der entsprechenden Wellenfunktionen betrachtet werden. Mit diesen Vereinfachungen erhält man folgenden Ausdruck für das Übergangsdipolmoment (\vec{M}):

$$\vec{M} = \left\langle \psi_e'(r; R) \left| \sum_i \hat{\mu}_e \right| \psi_e''(r; R) \right\rangle \left\langle \psi_v'(R) \left| \psi_v''(R) \right\rangle \left\langle \psi_s' \left| \psi_s'' \right\rangle \right. \quad \text{Gl. 2.2}$$

Doppelt gestrichene Wellenfunktionen zeigen dabei an, dass es sich um den Grundzustand (hier: das Anion) handelt, während ein Strich die Wellenfunktionen des angeregten Zustands (hier: das neutrale Molekül und das auslaufende Elektron) bezeichnen. Die Indizes v , e und s stehen für den vibronischen, elektronischen und Spin-Anteil der Wellenfunktion. R und r drücken die Koordinaten für die Kern- beziehungsweise die Elektronenbewegung aus. $\hat{\mu}_e$ ist der Übergangsdipoloperator für den elektronischen Übergang und stellt einen Vektor dar. $\hat{\mu}_e$ ist aber auch ein

Ein-Elektronenoperator, weshalb noch über alle Elektronen (i) summiert werden muss.

Durch diese (einfache) Betrachtung können nun die Auswahlregeln abgeleitet werden. Es gilt für den elektronischen Fall, dass beim Photodetachment eines einzigen Elektrons der Übergang in jeden elektronischen Zustand des Neutralmoleküls symmetrie-erlaubt ist. Allerdings muss die Voraussetzung gegeben sein, dass dabei kein zweites Elektron (Zweielektronenanregung) in einen höheren Zustand promoviert wird. Eine einfache Erklärung dieser Auswahlregel, kann über die Drehimpulserhaltung gegeben werden. Bei Atomen gilt, dass sich der Bahndrehimpuls eines Elektron ändern ($\Delta l = \pm 1$) muss. Da das Elektron jeglichen Drehimpuls mitnehmen kann, können so alle (elektronischen) Zustände der neutralen Spezies erreicht werden. Der Drehimpuls des Anions und der des Neutralatoms bestimmen daher auch den Bahndrehimpuls des auslaufenden Elektrons (s-Welle ($l = 0$); p-Welle ($l = 1$); usw.). Bei Molekülen gelten zwar dieselben Auswahlregeln, allerdings stellen Molekülorbitale selbst Mischungen von verschiedenen Atomorbitalen dar. Die Symmetrien der Molekülzustände und des Photons bestimmen hier die Symmetrie des auslaufenden Elektrons.

Wie weiter oben schon erwähnt, gilt diese Auswahlregel nicht bei einer Zweielektronenanregung. Um diesen Vorgang beschreiben zu können, müssten die Elektronenkorrelationen berücksichtigt werden. Dies verkompliziert wiederum die Auswahlregeln. Da eine solche Zweielektronenanregung aber in der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet werden konnte, wird auf die dadurch veränderten Auswahlregeln nicht weiter eingegangen.

Die Spin-Auswahlregeln können sehr leicht aus Gleichung 2.2 abgeleitet werden. Da Spinfunktionen für Systeme mit unterschiedlichen Spins zueinander orthogonal sind, gilt, dass der Spin des Anions gleich dem des neutralen Moleküls plus dem des Elektrons sein muss ($\Delta S = 0!$). Für die Einstellung des Spins auf der Beobachtungsachse (M_s) gilt hierbei:

$$M_{s,\text{Anion}} = M_{s,\text{Neutrales}} + m_{s,\text{Elektron}} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die meisten Anionen liegen im Grundzustand als Dublett vor. Sofort wird aus Gleichung 2.3 ersichtlich, dass in diesem Fall ein Detachment sowohl in den Triplett- als auch in den Singlett-Zustand des Neutralmoleküls erfolgen kann.

Da das Detachment in alle elektronischen Übergänge des Neutralmoleküls erlaubt ist, hängen die erreichbaren Schwingungszustände rein vom Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen ab (siehe Gleichung 2.2). Es wird von null verschieden, falls die Verknüpfung beider Zustände der totalsymmetrischen Darstellung angehört. Das Detachment startet zumeist vom schwingungslosen anionischen Grundzustand aus (vor allem bei ausreichend guter Kühlung der Anionen). Da dieser Schwingungszustand immer der totalsymmetrischen Darstellung angehört, sind folglich alle beobachtbaren Schwingungen im Neutralmolekül auch totalsymmetrisch. Dies trifft sowohl auf Moden zu, die von Haus aus diese Symmetrie besitzen, als auch auf die zweiten Harmonischen von Moden anderer Symmetrie. Die Schwingungsauswahlregeln ausgehend von einem schwingungslosen Anionenzustand lassen sich somit einfach zusammenfassen:

$$\Delta v = \begin{cases} 0; 1; 2; \dots & \text{für totalsymmetrische Schwingungen} \\ 0; 2; 4; \dots & \text{für alle Schwingungen} \end{cases} \quad \text{Gl. 2.4}$$

2.1.3 Schwellengesetze

Um den Wechselwirkungsquerschnitt bei der Bildung eines Produkts nahe der Schwellenenergie und dessen Energieabhängigkeit beschreiben zu können, wurden von Wigner Schwellengesetze abgeleitet [4].

Die Energieabhängigkeit des Photodetachmentprozesses nahe der Detachmentsschwelle (E_{th}) kann über den Drehimpuls (l) des auslaufenden Elektrons und die Photonenenergie (E) des Detachmentlasers beschrieben werden (vergleiche auch [5]):

$$\sigma \propto (E - E_{th})^{l+\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Das Verhalten des Detachmentquerschnitts (σ) mit der Anregungsenergie ist somit stark vom Drehimpuls des Elektrons abhängig. Für s- ($l = 0$) und p-Wellendetachment ($l = 1$) erhält man somit einen völlig unterschiedlichen Verlauf des Wechselwirkungsquerschnitts mit steigender Energie (siehe Abbildung 2.2).

Das Gesetz ist allerdings nur in Schwellennähe gültig. Auch konnten Hotop et al. [8] Abweichungen von dem Kurvenverlauf beobachten, welche auf die Polarisierbarkeit und das permanente Quadrupolmoment des Neutralatoms zurückzuführen sind, ganz im Einklang mit O'Malleys Theorie [9].

Bei Molekülen ist der Zusammenhang aber komplizierter. Am Beispiel des OH- und des OD-Moleküls konnten wiederum Hotop et al. [10] einen $(E - E_{th})^{1/4}$ -Zusammenhang erkennen. Sie argumentierten, dass das Anstiegsverhalten des Photodetachmentquerschnitts eines Moleküls nach der Photonenenergie zwischen E^0 (eine Stufenfunktion) und $E^{1/2}$ (falls das Neutalmolekül kein permanentes Dipolmoment besitzt) liegen müsste.

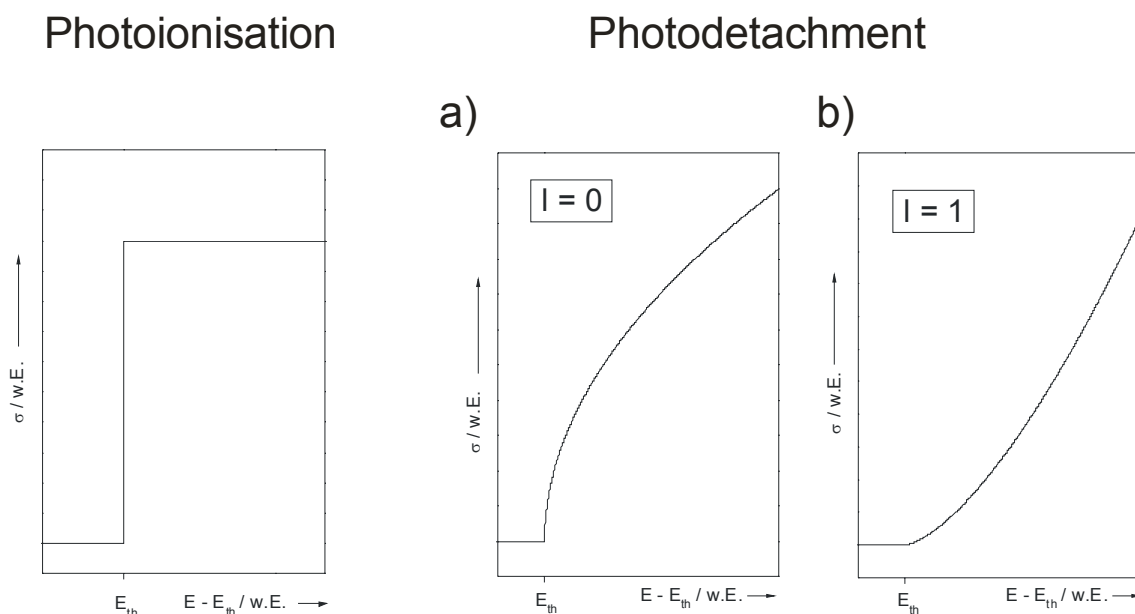


Abbildung 2.2: s- und p-Wellendetachment im Vergleich mit dem Photoionisationsprozess nach Wigner [4]. Während man bei der Photoionisation eine Stufe an der Schwellenenergie (E_{th}) findet, ist der Verlauf des Wechselwirkungsquerschnitts (σ) mit der Überschussenergie ($E - E_{th}$) beim Photodetachment abhängig vom Drehimpuls des auslaufenden Elektrons (l). Dieser Anstieg ist zwar bei s-Wellendetachment (in a) zu sehen) auf Grund der Wurzelfunktion ($(E - E_{th})^{1/2}$) noch sehr steil, bei p-Wellendetachment (in b)) ist dieser aber bereits deutlich länger gezogen, da $(E - E_{th})^{3/2}$ gilt.

Bei Molekülen ist der Zusammenhang aber komplizierter. Am Beispiel des OH- und des OD-Moleküls konnten wiederum Hotop et al. [10] einen $(E-E_{\text{th}})^{1/4}$ -Zusammenhang erkennen. Sie argumentierten, dass das Anstiegsverhalten des Photodetachmentquerschnitts eines Moleküls nach der Photonenenergie zwischen E^0 (eine Stufenfunktion) und $E^{1/2}$ (falls das Neutalmolekül kein permanentes Dipolmoment besitzt) liegen müsste.

Das Studium des Schwellenverhaltens von Molekülen beim Photodetachmentprozess wird zudem noch durch die deutlich gestiegene Anzahl möglicher Energiezustände verkompliziert. Moleküle besitzen zu den elektronischen noch Schwingungs- und vor allem Rotationszustände, welche alle zu einem Photodetachment-Spektrum (siehe weiter unten) beitragen können und jeweils separate Schwellen darstellen. Das wirkliche Schwellengesetz scheint sich auch in Abhängig von der Molekülrotation (J) zu verändern [10].

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass das Schwellengesetz bei Atomen sehr gut studiert ist, während es bei Molekülen noch viele offene Fragen gibt.

2.1.4 Spektroskopie unter Ausnutzung des Photodetachments

Spektroskopie, welche auf dem Photodetachmentprozess beruht, hat in erster Linie die Bestimmung der Elektronenaffinität zum Ziel.

Die genaueste Methode zu deren Bestimmung stellt bei Atomen die Photodetachment-Spektroskopie (PD-Spektroskopie) dar. Sie beruht auf der Messung des Detachmentquerschnitts bei unterschiedlichen Wellenlängen des Detachmentlasers. Unter der Annahme der Gültigkeit, der im vorangegangenen Kapitel besprochenen Schwellengesetze, kann so mittels einer Ausgleichsfunktion die Schwellenenergie und somit die Elektronenaffinität der Spezies sehr genau erhalten werden (auf $0,4 \text{ cm}^{-1}$ genau – siehe beispielsweise [11]). Bei Systemen mit mehreren Atomen (meist reichen bereits schon einige wenige) versagt jedoch diese Methode, da sämtliche Zustände (anionische oder auch die der neutralen Spezies) zu dem Spektrum beitragen. Jeder dieser Zustände führt dann zu einem Anstieg gemäß dem Schwellengesetz. Ist dann die Zustandsdichte zu hoch, überlagern die

unterschiedlichen Anstiege des Detachmentquerschnitts und es kann der Schwellenwert mathematisch nicht mehr bestimmt werden.

Die genaueste Methode für etwas größere Systeme (wie zum Beispiel Moleküle und Cluster) stellt die Anionen-ZEKE-Spektroskopie (siehe beispielsweise [12-14]) dar. Bei ihr werden nur Elektronen erfasst, welche kaum kinetische Energie besitzen (ZEKE = Zero Electron Kinetic Energy); ergo Elektronen, welche exakt an der Detachmentschwelle gebildet werden. Auch hier wird, wie bei der Photodetachment-Spektroskopie der Detachmentlaser durchgestimmt. Nur wenn man einen Zustand trifft, tritt bei dessen Schwellenenergie im Spektrum ein Signal auf. Dies führt zu einem Linienspektrum und nicht mehr zu einem Stufenspektrum wie in Abbildung 2.2. So können nachfolgende Zustände von den vorangegangenen gut separiert werden.

Zwar kann man mit der Anionen-ZEKE-Spektroskopie sehr gute Auflösungen (einige cm^{-1}) erzielen, aber die Methode ist sehr zeitaufwendig. Auch das System spielt eine wichtige Rolle: Klarerweise muss es bei den Zuständen zu s-Wellen-Detachment kommen, da bei p-Wellendetachment das Signal an der Schwelle verschwindend klein ist. Der resultierende Neutralzustand muss außerdem bindend sein, da sonst keine scharfe Struktur entsteht. Am besten eignen sich Systeme, bei denen die Anionengeometrie nur wenig von der der neutralen Spezies abweicht, da in diesem Fall die Franck-Condon-Faktoren sehr groß sind und so einen guten Detachmentquerschnitt gewährleisten.

Zudem sind zusätzlich noch die apparativen Anforderungen vergleichsweise hoch: Da sämtliche kinetische Elektronen nicht erfasst werden, wird nur ein sehr geringer Teil des Gesamtelektronenstroms aufgezeichnet. Dies ist der Grund, weshalb Anionen-ZEKE-Messungen sehr lange dauern. Durch die Dauer der Messung muss zudem noch das Anionensignal über mehrere Stunden stabil sein.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde von Neumark et al. [15] kürzlich eine Methode entwickelt, welche eine ähnliche Auflösung bei einem deutlich reduzierten Aufwand ermöglichen soll: „Slow Electron Velocity-map Imaging (SEVI)“. Hierbei werden mittels eines ortsauflösenden Detektors bei Detachmentenergien knapp über

der Schwellenenergie verschiedene Zustände zusätzlich über den Auftreffort der Elektronen am Detektor separiert. Die erreichbare Auflösung liegt zwar theoretisch bei der der Anionen-ZEKE-Spektroskopie (besser als 2 cm^{-1} bei einer Überschussenergie der Elektronen von 10 meV [15]), aber bei einem Vergleich zwischen Anionen-ZEKE- und SEVI-Spektroskopie an dem I^-CO_2 -Komplex schnitt erstere trotzdem besser ab [15]. Die Stärke letzterer Methode liegt aber vor allem in der deutlich kürzeren Zeit der Datenaufnahme: So konnte das Spektrum des I^-CO_2 -Komplexes in einer Zeit von zwei Stunden aufgenommen werden – mit der Anionen-ZEKE-Spektroskopie hätte dies viele Stunden, eventuell mehrere Tage gedauert [15].

Die robusteste Methode ist die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) und bringt vor allem bei der Spektroskopie von großen Molekülen Vorteile. Bei dieser Art von Messung wird eine Detachmentwellenlänge gewählt, welche deutlich über der adiabatischen Elektronenaffinität der Spezies liegt. Die so entstehenden kinetischen Elektronen können anschließend dank ihrer unterschiedlichen Energie separiert, detektiert und gemäß Gleichung 2.1 verschiedenen Neutralzuständen zugeordnet werden. Zwar liegt die Auflösung bei dieser Methode bestenfalls in einem Bereich von 3-10 meV (meistens sogar deutlich schlechter), die Messung wird aber nicht so stark von Signalschwankungen beeinflusst wie bei der ZEKE-Spektroskopie. In Abbildung 3 ist nochmals das Detektionsprinzip der Elektronen bei den letzten drei beschriebenen Methoden skizziert ([15]).

Während die PD-PES zwar die am wenigsten gut aufgelösten Spektren liefert, können mit ihr aber mit nur einer Messung die Elektronen aller drei dazugehörigen Neutralzustände erreicht werden. Bei SEVI benötigt man hingegen schon zwei Spektren. Am Aufwendigsten gestaltet sich die Anionen-ZEKE-Spektroskopie, welche aber auch die höchste Auflösung der drei Methoden erreicht: Da der Detektionsbereich sehr gering ist, können die Zustände nur mittels eines Scan über einen großen Bereich gefunden werden.

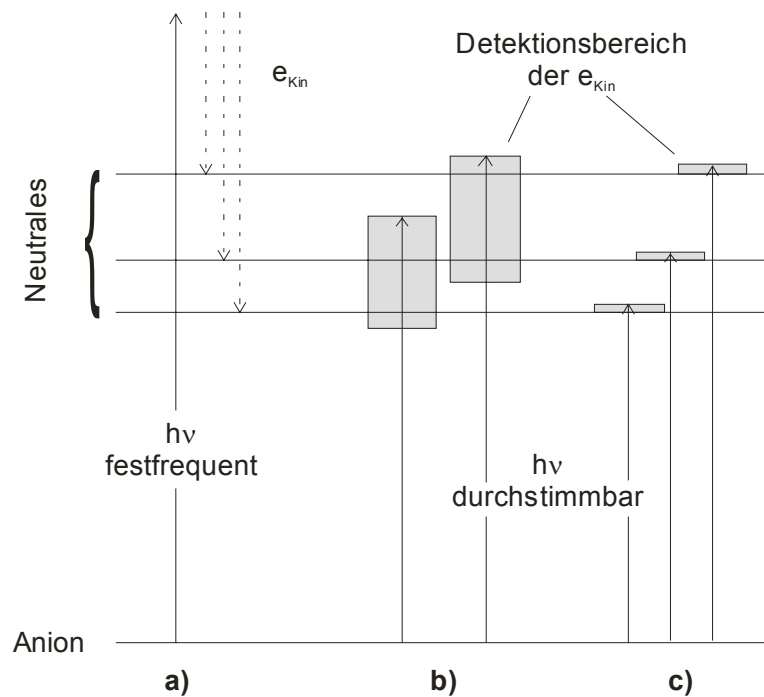


Abb. 2.3: Detektionsbereich von PD-PES a), SEVI b) und Anionen-ZEKE-Spektroskopie. Bei der PD-PES können mittels einer Messung bei fixer Wellenlänge alle Zustände erreicht werden. Mittels SEVI benötigt man für die gleichen Zustände zwei Messungen, während bei der Anionen-ZEKE-Spektroskopie über den ganzen Bereich, in dem die Zustände liegen, gescannt werden muss. e_{Kin} : kinetische Elektronen (aus: [15]).

2.2 Durchstimmbare IR-Laser

Da in der Ionenquelle nur ein Teil der Moleküle ionisiert wird, ist die Dichte der Anionen nach der Massenselektion deutlich geringer als die der neutralen Spezies beim Einlass ins Massenspektrometer. Diese vergleichsweise geringe Ionendichte der jeweiligen Spezies bedingt den Einsatz intensiver Lichtquellen – Laser. Bei der IR-Dissoziationsspektroskopie verhält sich die Situation nicht anders: Auch hier werden hohe Photonendichten benötigt.

Laser, welche durchstimmbare im IR-Bereich emittieren, sind mittlerweile zwar schon kommerziell erhältlich, aber wegen ihrer noch immer etwas komplizierten Handhabbarkeit – vor allem dadurch bedingt, dass IR-Strahlung nicht sichtbar ist – nicht sehr weit verbreitet. In diesem Kapitel soll deshalb auf vier Methoden zur Erzeugung von durchstimmbarer IR-Strahlung eingegangen werden.

Die leistungsstärkste Anwendung stellt ohne Zweifel der Freie Elektronen Laser (FEL) dar (für eine Übersicht siehe [16]). Hier werden Elektronen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und passieren anschließend ein Magnetfeld, welches den Elektronenstrahl auf eine sinusförmige Bahn ablenkt. Die Frequenz der dabei entstehenden elektromagnetischen Strahlung kann über das Magnetfeld abgestimmt werden.

Der FEL liefert hochenergetische (der Rekord liegt im Dauerstrichbetrieb bei 1,7 kW bei 3 μm [17]), kohärente Strahlung über einen sehr großen Wellenlängenbereich (von einigen mm bis in den sichtbaren Bereich). Der Nachteil eines FELs besteht im großen Aufwand seines Betriebs: typischerweise füllen FELs ganze Hallen.

„Tischexperimente“ zur Erzeugung von Laserlicht im MIR-Bereich stellen OPOs (Optisch Parametrische Oszillatoren) dar. Durch einen nichtlinearen optischen Prozess [18] entstehen aus einer Pumpwelle (p) jeweils eine Signal- (s) und eine Idlerwelle (i). Auf Grund der Energieerhaltung gilt für ihre Frequenzen (ν) beziehungsweise ihre Wellenlängen (λ) folgender mathematischer Zusammenhang:

$$h\nu_p = h\nu_s + h\nu_i; \text{ bzw.: } \frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Die Idlerwelle hat definitionsgemäß eine größere Wellenlänge als die Signalwelle. Der nichtlinear optische Prozess verläuft dabei nur effizient, wenn eine Phasenbeziehung zwischen den drei Wellen besteht. Dies wird oft in doppelt brechenden Kristallen realisiert, wobei die unterschiedlichen Brechungsindizes von ordentlicher und außerordentlicher optischer Achse ausgenutzt werden. Bei einem definierten Einfallswinkel des Pumpstrahls auf den Kristall erhält man somit ein bestimmtes Paar von Signal- und Idlerwellen. Die Einstellung dieser Wellenlängen erfolgt dabei durch Drehen des Kristalls.

Pumpt man nun einen OPO mit der Fundamentalen eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm), erhält man Idlerwellenlängen zwischen 2130 nm (4700 cm^{-1}) und 4000 nm (2500 cm^{-1}).

Die im Folgenden vorgestellten beiden Methoden arbeiten mit Frequenzumwandlung von durchstimmbarer Laserstrahlung. Die erste Methode, auf die wir nur kurz

eingehen wollen, basiert auf der stimulierten Ramanstreuung: Über die Stokeslinien einer Substanz kann eine bestimmte Rotverschiebung des eingestrahlten Laserlichts bewirkt werden. Da es sich um einen stimulierten Prozess handelt, ist dieser genügend effizient. Für eine genauere Ausführung sei an dieser Stelle aber auf den Artikel von Grasiuk und Zubarev [19] verwiesen.

Die zweite Möglichkeit, mittels Frequenzkonversion durchstimmbare Laserstrahlung im nahen und mittleren IR-Bereich zu erhalten, wurde auch in dieser Arbeit angewandt: das Differenzfrequenzmischen (DFG; Difference Frequency Generation). Bei dieser Art der Frequenzumwandlung werden zwei Strahlen in ein doppeltbrechendes Medium (wiederum meist ein Kristall) gebracht. Falls diese räumlich wie auch zeitlich überlagern, kann unter Ausnutzung eines nichtlinear-optischen Prozesses die Differenzfrequenz (sprich: eine größere Wellenlänge) erhalten werden. Es gilt dann Gleichung 2.7:

$$\frac{1}{\lambda_{Diff}} = \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Wird nun eine der beiden Pumpwellenlängen (λ_1 oder λ_2) verändert, erhält man ebenfalls eine andere Wellenlänge (λ_{Diff}). In der Praxis wird dies meist realisiert, indem man einen Farbstofflaser als Lichtquelle mit variabler Wellenlänge und die Fundamentale eines Nd:YAG-Lasers verwendet. Mit dieser Anordnung ist es möglich, Wellenlängen von 1,5 μm (6700 cm^{-1}) bis 5,2 μm (1920 cm^{-1}) zu erhalten. Allerdings muss bemerkt werden, dass die leistungslimitierende Komponente der DFG die Farbstofflaserleistung darstellt. Die Effizienz der Farbstoffe nimmt zu größeren Wellenlängen hin leider stark ab: So liegt die Effizienz von DCM in Methanol (Emission um 630 nm; Differenzfrequenz um 6500 cm^{-1}) noch bei rund dreißig Prozent. Mit Styryl 11 in Methanol (Emission um 800 nm; Differenzfrequenz um 3100 cm^{-1}) beträgt diese schon nur noch maximal zwölf Prozent. Farbstoffe, welche noch weiter im Roten emittieren, weisen dann nur noch Emissionen unter zehn Prozent auf. Die Intensität der mittels Differenzfrequenzmischung generierten Pulse wird somit zu kleineren Wellenzahlen auch immer geringer.

Wie weiter oben schon erwähnt wird der DFG-Prozess meist in doppeltbrechenden Kristallen verwirklicht. Als Kristalle wären vor allem Lithiumniobat (LiNbO_3) und Kaliumtitanylphosphat (KTiOPO_4 ; KTP) zu nennen. LiNbO_3 zeichnet sich hierbei durch eine etwas höhere Konversionseffizienz als KTP aus. KTP hingegen ist dafür frei von Wassereinschlüssen. Bei Lithiumniobat entsteht durch diese ein „Wasserloch“ im Frequenzbereich um 3510 cm^{-1} , da durch die im Kristall eingeschlossenen H_2O -Moleküle die erzeugte IR-Strahlung absorbiert wird. Da der auch von uns verwendete Lithiumniobatkristall zudem hygroskopisch ist, wird er in einem Ofen auf 373 K geheizt. Die Heizung besitzt zudem noch den Vorteil, dass es im Kristall zu keinen oder nur sehr geringen Temperaturschwankungen kommt, welche den DFG-Prozess stören könnten.

Natürlich muss bei der DFG wiederum die Phasenbeziehung berücksichtigt und daher auch der Kristallwinkel mit der Wellenlänge synchronisiert werden.

3. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel sollen nun die Apparatur, die wichtigsten Lasersysteme und die Techniken, welche für diese Arbeit verwendet wurden, vorgestellt werden.

Die Apparatur lässt sich grob in drei Teile gliedern:

- die Ionenquelle
- das Anionen-TOF-MS (TOF: Time Of Flight, Flugzeit; MS: MassenSpektrometer)
- und das TOF-Spektrometer für Elektronen

In Abbildung 3.1 ist eine vereinfachte Skizze der Apparatur vorgestellt.

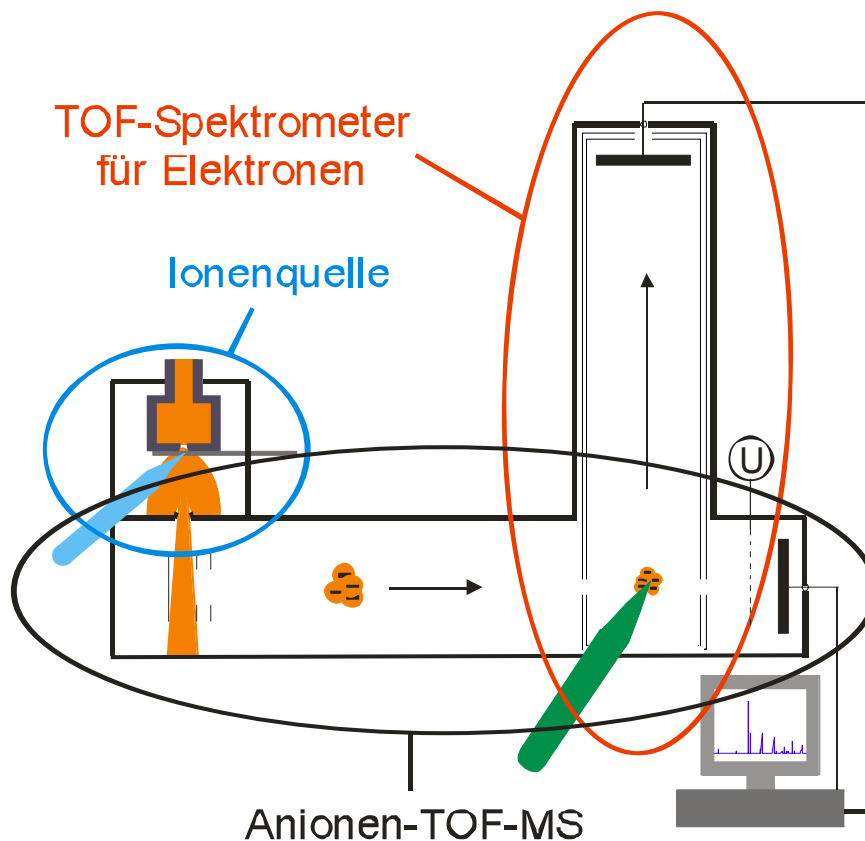


Abb. 3.1: Stark vereinfachte Darstellung der verwendeten Apparatur. Das Experiment setzt sich grob aus drei Teilen zusammen: der Ionenquelle, dem Anionen-TOF-MS und dem Flugzeitspektrometer für Elektronen.

Die Ionenquelle hat die Aufgabe, die gewünschte anionische Spezies zu erzeugen. Im Anionen-TOF-MS werden dann sämtliche Anionen massenselektiert. Dies ermöglicht zum einen die Analyse der gebildeten Ionen und bewirkt zum anderen, dass die nachfolgende Spektroskopie an der gewünschten isolierten Spezies stattfindet. Matrixinterferenzen werden dadurch ausgeschaltet. Das TOF-Spektrometer für Elektronen wird für die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) benötigt. Die kinetischen Elektronen sollen nach ihrer Flugzeit separiert und detektiert werden.

Wie alle Flugzeitmassenspektrometer arbeitet die ganze Apparatur nur unter Vakuum. Der Druck sollte am Ort der Ionenerzeugung möglichst hoch sein, um viel Probenmoleküle in das MS einzutragen. Andererseits muss dafür gesorgt sein, dass die Drücke im restlichen Teil der Apparatur so gering wie möglich sind. Der beste Druck soll an den Detektoren herrschen und dort, falls sich diese im Betrieb befinden, $6,5 \cdot 10^{-6}$ mbar nicht übersteigen.

Auch typisch für ein TOF-MS ist, dass die Apparatur gepulst betrieben wird. So arbeiten alle verwendeten Laser, sowie das Magnetventil und die Abzugsplatten des Massenspektrometers mit zwanzig Hertz.

Im Folgenden soll nun auf die drei Bereiche des Experimentes genauer eingegangen werden.

3.1 Ionenquelle

Die Ionenquelle dient zur Anionenerzeugung und Kühlung der inneren Freiheitsgrade der zu untersuchenden Spezies. Die Probenzuführung sowie die Bildung der Ionen kann gut anhand Abbildung 3.2 erläutert werden.

Während die Zuführung von gasförmigen Proben direkt aus einer Gasflasche erfolgen kann, muss man bei Flüssigkeiten und Feststoffen auf einen genügend hohen Dampfdruck der Substanzen hoffen. In diesem Falle wird die Probe über ein T-Stück an die Inertgasversorgung angeschlossen. Die Probenmoleküle werden dann zusammen mit dem Gasstrom zum Einlassventil geführt. Oft empfiehlt es sich, vor allem bei Substanzen mit niedrigeren Dampfdrücken wie etwa Chrysen (siehe Kapitel: „Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie polyzyklischer aroma-

tischer Kohlenwasserstoffe (PAKs“), die Probe direkt in das Ventil zu geben und dieses zu heizen.

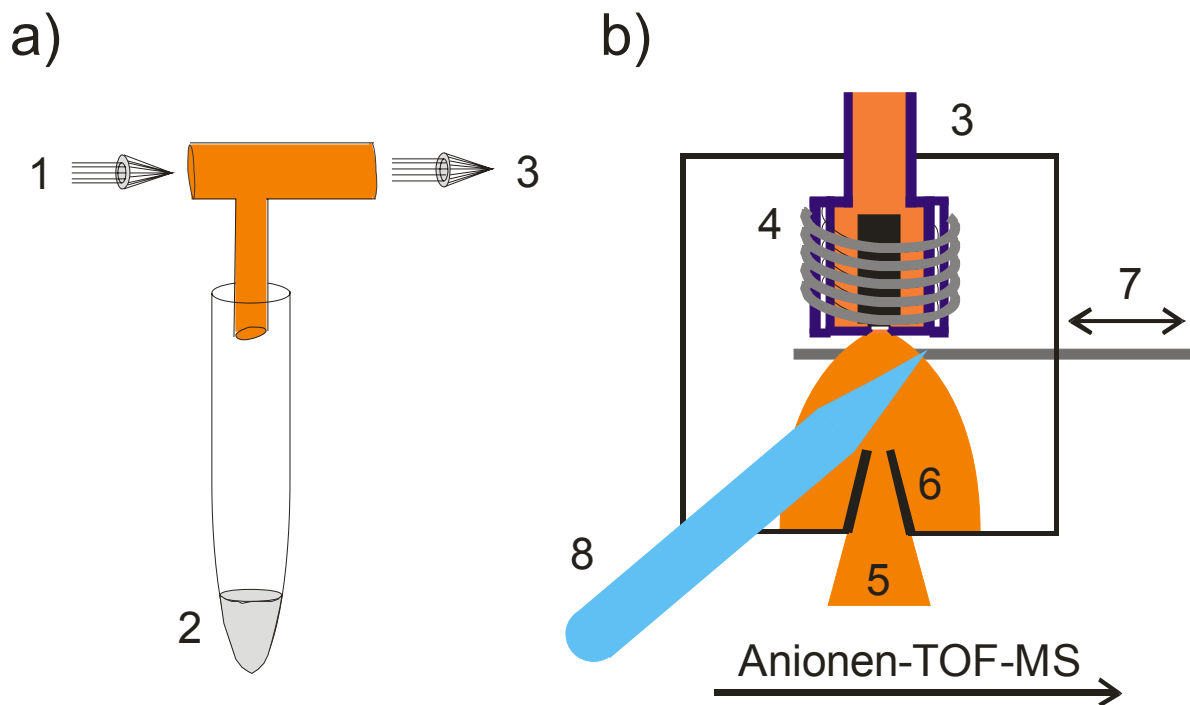


Abb. 3.2: Apparative Realisation der Probenezufuhr a) und Anionenerzeugung b). Das aus einer Flasche (1) ausströmende Gas passiert über ein T-Stück einen Glasbehälter, der eine flüssige Probe (2) enthält. Über ihren Dampfdruck wird diese Substanz anschließend dem gepulsten Magnetventil (3) zugeführt. Das Ventil ist zudem noch über eine Temperatursteuerung und einen Widerstandsdraht heizbar (4). Durch die kurze Öffnungsdauer des Ventils wird ein Überschallstrahl (5) erzeugt, welcher danach einen Skimmer (6) passiert. Die Anionenbildung erfolgt durch Elektronen, die aus einem bewegten Metalldraht (7) von einem fokussierten Laserstrahl (8) herausgeschlagen werden. Diese Photoelektronen lagern sich dann an die Probenmoleküle an.

Das Ventil ist ein schnell arbeitendes Magnetventil (General Valve, Series 9). Eine mögliche Heizung erfolgt über einen Widerstandsdraht, der über eine am Lehrstuhl gefertigte Temperatursteuerung (mit einem PT100-Draht zur Temperaturerfassung) geregelt wird. So können Temperaturen bis zu 473 K erreicht werden. Dieser Wert stellt das Limit für das Magnetventil da, weil ab dieser Temperatur die Isolierung des Spulenkörpers schmelzen würde.

Um einen guten Überschallstrahl („jet“; siehe weiter unten) zu erhalten, muss an dem Ventil mindestens Atmosphärendruck anliegen. Deswegen werden bei fast allen Substanzen Expansionsgase verwendet, mit denen die Probenmoleküle verdünnt werden. Das Ventil kann mit verschiedenen Öffnungsgrößen betrieben werden,

wobei für diese Arbeit immer eine Düse mit einem Durchmesser von 200 μm verwendet wurde. Die Öffnungszeit des Ventils wird nun so eingestellt, dass der Druck in der Ionenquelle zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und maximal $2 \cdot 10^{-3}$ mbar liegt. Während bei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bereits ein Massenspektrum von gut ionisierenden Substanzen erhalten werden kann, ist bei Drücken größer als $2 \cdot 10^{-3}$ mbar die Gefahr gegeben, dass die Gaslast für die Vakuumpumpen zu groß ist. Als Pumpen fungieren in der Ionenquelle zwei Turbomolekularpumpen (Saugvermögen: 360 l/s und 210 l/s).

Dank der großen Druckdifferenz, der kurzen Öffnungsdauer der Düse und des geringen Durchmessers der Öffnung (200 μm) entsteht ein Überschallstrahl im Massenspektrometer. Die Moleküle werden in diesem durch Stöße miteinander in ihren inneren Freiheitsgraden gekühlt (für eine genauere Beschreibung des Überschallstrahls siehe: [20]). Durch die Kühlung können auch schwach gebundene van-der-Waals Komplexe entstehen. Bei deren Bildung sind aber mindestens Dreierstöße von Nöten.

Um die „heißeren“ Bereiche des Überschallstrahls auszublenden und einen geringeren Druck im Anionen-Massenspektrometer zu erhalten, schält ein Skimmer den Kernbereich des Überschallstrahls von den Aussenbereichen ab.

Die Anionenerzeugung erfolgt über die Anlagerung von langsamen Elektronen an die Probenmoleküle im Überschallstrahl. Diese Elektronen werden mittels eines fokussierten Lasers aus einem Metalldraht herausgeschlagen. Der Metalldraht muss dabei bewegt werden, da durch den Laserstrahl nicht nur Elektronen aus dem Metall herausgelöst werden sondern auch noch das Metall selbst abgetragen wird. Da durch die Bewegung des Drahtes der Beschuss von ein und derselben Stelle und somit Oberflächenveränderungen des Metalls vermieden werden, werden konstante Bedingungen für die Elektronenerzeugung über viele Stunden erreicht.

Die kinetische Energie des schnellsten Elektrons ($E_{\text{kin},e}$) kann mittels der Austrittsarbeit des Metalls (W_{Met}) und der Photonenenergie ($h\nu$) errechnet werden:

$$E_{\text{kin},e} = h\nu - W_{\text{Met}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Falls die Photonenenergie sich unter der Austrittsarbeit des Metalls befindet, kann nur ein Zweiphotonenprozess zur Elektronenemission führen und man muss formal

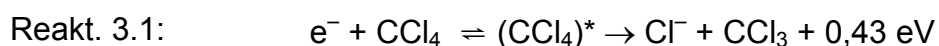
in Gleichung 3.1 den doppelten Wert für die Frequenz (ν) einsetzen. Damit die Gültigkeit von Gleichung 3.1 erhalten bleibt, müssen hierbei aber Störungen der Elektronengeschwindigkeiten wie Raumladungseffekte oder Mikroplasmen vermieden werden.

Die Geschwindigkeit der Elektronen konnte bereits von Ueberfluß [21] untersucht werden. Es zeigte sich bei Nitrobenzol, dass ab einer errechneten kinetischen Energie des schnellsten Elektrons von $1,2 \pm 0,1$ eV NO_2 -Fragmente im Massenspektrum auftauchen. Den limitierenden Faktor der Genauigkeit dieses Wertes stellt dabei die Austrittsarbeit des Metalls dar. (In diesem Falle die von Hafnium, welche auf einen Wert von $3,9 \pm 0,1$ eV bestimmt werden konnte [22]). Der von Ueberfluß gefundene Wert für das Auftreten von NO_2^- -Fragmenten bei der Elektronenanlagerung von Nitrobenzol ist konsistent mit dem, welcher von Laramee et al. [23] (ϵ_{max} für NO_2^- bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 1,2 eV) mittels Elektronenanlagerungsspektroskopie (Electron Attachment Spectroscopy; EAS) gefunden wurde.

Bei der EAS werden monochromatische Elektronen an die zu untersuchenden Moleküle angelagert und der Verlauf des Massenspektrums beobachtet. Es wäre daher zu erwarten, dass diese Methode zu analogen Ergebnissen führt, wie unsere Art der Anionenbildung. Trotz der Gemeinsamkeiten zeigen sich aber interessanterweise bei einigen Substanzen Abweichungen in den Ergebnissen:

So findet man mittels EAS keinen Muttermolekülpeak bei CCl_4 . Sogar bei Elektronen mit fast null kinetischer Energie findet vollständig dissoziative Elektronenanlagerung (Dissociative Electron Attachment; DEA) statt (vergleiche beispielsweise [23]). Von Ueberfluß [21] hingegen wurde das Anion des unfragmentierten Moleküls im Massenspektrum sichtbar, wenn auch dessen Peak nur geringe Intensität besaß. Die Erklärung dieser Diskrepanz könnte in der Art der Probeneinbringung liegen: Während bei der EAS die Substanz meistens effusiv in die Ionenquelle gelangt, wird in unserem Fall ein Überschallstrahl verwendet.

Von Š. Matejčík et al. [25] wurde für die Elektronenanlagerung an Tetrachlorkohlenstoff folgende Reaktion abgeleitet:



Die Reaktion erfolgt dabei über ein temporäres negatives Muttermolekülion (Temporary Negativ Ion; TNI), welches schnell in einem exothermen Prozess fragmentiert. Es wäre in unserem Falle denkbar, dass die Stöße im Jet zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch Kühlung der inneren Freiheitsgrade führen, welche die Fragmentation unterdrückt. Die Lebensdauer des Muttermolekülions konnte bereits von Kalamarides et al. [26] auf zwischen zehn und dreißig Pikosekunden bestimmt werden (wovon allerdings keine Temperaturangabe für die Moleküle zu finden war). Laut den Untersuchungen von Ueberfluß [21] ist im Photodetachment-Photoelektronenspektrum ein langer Anstieg zu erkennen. Dies würde gut durch eine stark verlängerte C-Cl-Bindung im Anion zu erklären sein.

Selbiges trifft wahrscheinlich auch bei CCl_3F zu. Das TNI dieser Substanz hat laut Kalamarides et al. [26] zwar eine deutlich geringere Lebensdauer, konnte aber ebenfalls von Ueberfluß mittels PD-PES untersucht werden [21]. Das Spektrum zeigt einen noch langsameren Anstieg, als das von CCl_4 .

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie von 0,8 eV verwendet (Laserwellenlänge: vierte Harmonische eines Nd:YAGs (266 nm); Metall: Hafniumdraht).

3.2 Anionen-TOF-MS

Nachdem die in der Ionenquelle gebildeten Anionen den Skimmer passiert haben, gelangen sie in die Ionenoptik des Anionen-TOF-MS. Das Massenspektrometer hat eine Gesamtlänge über einen Meter und man erreicht mit ihm eine Massenauflösung von 500.

Die Beschleunigung der Anionen erfolgt orthogonal zum Einlassstrahl über einen Repeller und eine Anordnung von fünf Blenden (siehe Abbildung 3.3).

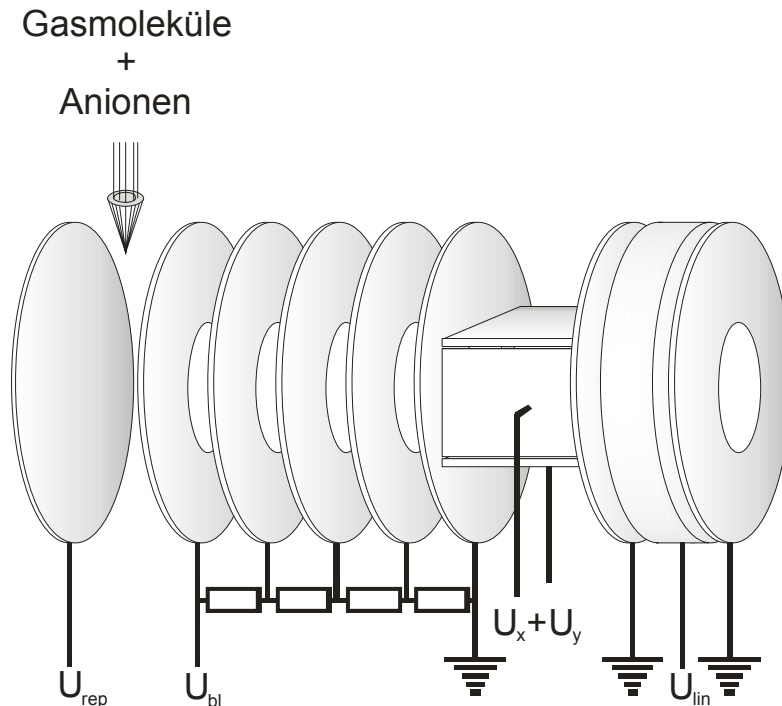


Abb. 3.3: Ionenoptik des Anionen-TOF-MS in der Beschleunigungsregion. Am Repeller (U_{rep}) und der ersten Blende (U_{bl}) können jeweils separat Spannungen angelegt werden. An der Blende wird durch eine Widerstandskette die Spannung an den übrigen Platten hinabgestuft. Am Ende der Beschleunigungsstrecke befinden sich noch Ablenkplatten (U_x+U_y) sowie eine Einzellinse (U_{lin}).

Die fünf Blenden sind über Widerstände miteinander verbunden. Dies bewirkt einen kontinuierlichen Spannungsabfall an jeder Blende. Die letzte Blende liegt auf Masse. Da am Repeller ein höheres negatives Potential angelegt wird, als an der ersten Blende, werden die Anionen in Richtung erster Blende beschleunigt. Durch die endliche Größe der Ionenwolke bedingt, werden Ionen, welche sich näher am Repeller befinden stärker beschleunigt, als Ionen, die von diesem weiter entfernt starten. Allerdings ist von letzteren die Flugstrecke zum Detektor geringer. Somit gibt es einen Ort im Massenspektrometer, an dem die Wolke von Ionen mit demselben Masse-zu-Ladungsverhältnis die höchste Dichte erreicht. Dieser Ort wird Ortsfokus genannt. Bei der in Abbildung 3.3 dargestellten Ionenoptik der Beschleunigungsregion wird der Ortsfokus über das Verhältnis der Spannungen zwischen erster Blende und Repeller festgelegt. Man wählt den Ortsfokus üblicherweise so, dass er an dem Punkt liegt, bei dem die Spektroskopie stattfindet und nicht am Detektor. Als Ablenkspannungen haben sich hier -1200 V am Repeller und -1080 V an der ersten Blende bewährt. Da die Spannungen gepulst angelegt

werden, werden zwischen den Spannungsversorgungen und den jeweiligen Elementen noch Hochspannungspulser geschaltet.

Am Ende der Beschleunigungsstrecke befinden sich x,y-Ablenkplatten sowie eine Einzellinse. Während erstere so eingestellt werden, dass eventuelle Abweichungen des Ionenstrahls korrigiert werden, soll die Einzellinse auf die Divergenz des Ionenstrahls Einfluss nehmen.

Die Ionenoptik der Beschleunigungsregion des Flugzeitmassenspektrometers wird mit einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 170 l/s gepumpt.

Nach der Einzellinse beginnt die feldfreie Driftstrecke an deren Ende sich wiederum eine Einzellinse befindet. Der Massenfilter danach ermöglicht es, nur einen gewissen Massenbereich passieren zu lassen. Er besteht aus zwei horizontal zum Ionenstrahl stehenden Platten. Während eine dieser Platten auf Masse liegt, kann auf der anderen eine positive Spannung angelegt werden. Ein Hochspannungspulser schaltet diese Spannung ab einem einstellbaren Triggerpuls ab und lässt so die so selektierten Anionen passieren. Ab Spannungen von 700 V können bei kleinen Massen (um die 50 amu) Massendifferenzen von eins abgetrennt werden. Um Felddurchgriffe in die Driftstrecke der Anionen zu vermeiden, sind jeweils vor und hinter dem Massenfilter zwei Blenden angebracht, die auf Masse liegen. Auch an diesem Punkt gewährleistet eine Turbomolekularpumpe (210 l/s Saugvermögen) das benötigte Vakuum.

Nach dem Massenfilter passieren die Anionen einen Hochvakuumschieber, der es ermöglicht, den vorderen Teil der Apparatur getrennt von der Detektorregion zu belüften. Danach folgt das TOF-Spektrometer für Elektronen, welches im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Hinter diesem Elektronenspektrometer befindet sich nach einem Netz, welches auf Masse liegt, ein Reflektorgitter, an das eine negative Spannung angelegt werden kann. Es dient zum Abbremsen oder gar zum Reflektieren der Anionen.

Am Ende des Anionen-TOF-MS wird der Ionenstrom mittels eines Detektors aufgezeichnet. Er besteht aus zwei Multi-Channel-Plates (MCPs). Die Vorderseite der ersten Platte liegt auf Masse. Durch die, auf den Detektor treffenden Teilchen werden Elektronenlawinen erzeugt. Bei einem Potential von +2000 V über den gesamten Detektor werden die so entstandenen Elektronen beschleunigt, sodass sie

weitere Elektronenlawinen in den MCPs erzeugen. Dies gewährleistet eine gute Verstärkung (um das 10^3 -fache pro MCP) des Detektors.

Durch diese Anordnung liegt aber die Abschlussplatte des Detektors auf einer relativ hohen Spannung (hier eben +2000 V). Das Signal wird daher mittels eines Kondensators von dieser Spannung entkoppelt und kann auf einem Oszilloskop (hier ein LeCroy 9361) dargestellt werden.

3.3. TOF-Spektrometer für Elektronen

Den letzten Teil der Apparatur bildet das Elektronenspektrometer. Es ist in Abbildung 3.4 skizziert.

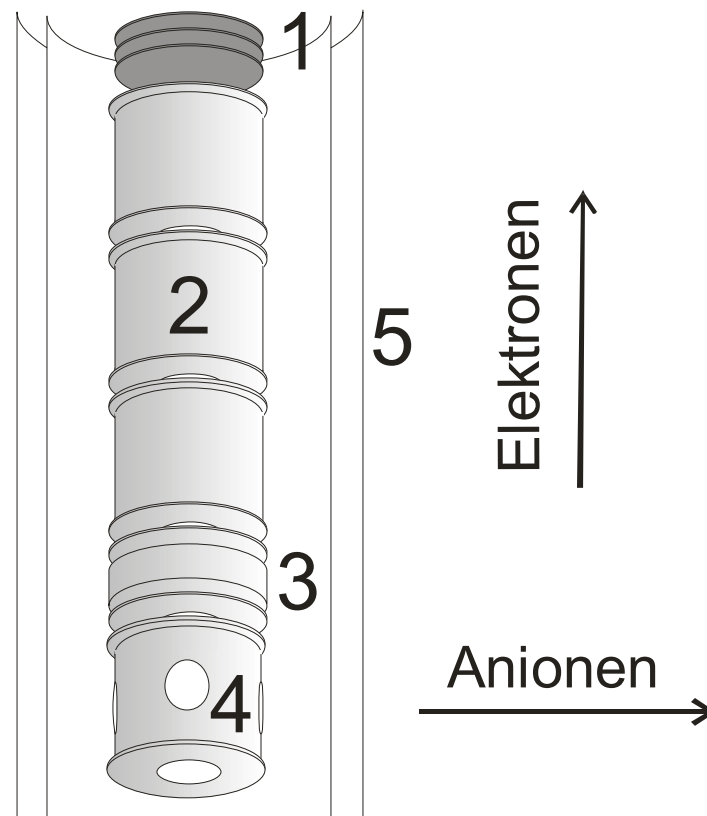


Abb. 3.4: Flugzeitspektrometer für Elektronen. Das Flugrohr besteht aus einem Detektor (1) zur Aufzeichnung der Elektronen und aus zwei Einzelzylindern (2 und 3). Die Wechselwirkung zwischen Anionen und Laserstrahl findet in einem Zylinder (4) statt, der auf Masse liegt. Die Elektronen fliegen durch das Rohr, welches mittels eines doppelwandigen μ -Metallzylinders magnetisch abgeschirmt ist. Um Kontaktspannungen gering zu halten, sind alle Elemente vergoldet, bis auf den Detektor und das μ -Metall.

Es besteht aus vergoldeten Metallzylindern, die zugleich auch ein Linsensystem darstellen. Der erste Zylinder besitzt vier Löcher: ein Eintritts- und ein Austrittsloch für den Anionenstrahl sowie Löcher, um den Laserstrahl durch die Wechselwirkungszone führen zu können. Dieser Zylinder kann auch wahlweise gegen die „ZEKE-Box“ (genaueres siehe [27]) ausgetauscht werden. Ebenso wie diese Box dient auch das weitere Linsensystem, bestehend aus zwei Einzellinsen, zum Manipulieren der Elektronenflugbahnen. In dieser Arbeit soll aber auf diese Komponenten nicht weiter eingegangen werden, da bei der PD-PES alle Elemente des Flugrohrs (bis auf den Detektor) auf Masse gelegt werden, um eine feldfreie Driftstrecke für die Elektronen zu gewährleisten. Dies wird auch durch die Vergoldung der Elemente des Flugrohrs bewirkt, um Kontaktspannungen möglichst gering zu halten.

Da Elektronen eine sehr geringe Masse besitzen, reichen schon sehr geringe Felder, um deren Flugbahn zu beeinflussen. Daher ist auch eine magnetische Abschirmung von Nöten. Sie wird durch einen doppelwandigen μ -Metallzylinder realisiert. Zudem befindet sich am oberen Ende des Flugrohrs noch ein Deckel aus μ -Metall. Der doppelwandige Zylinder ist zudem noch von der äußeren Seite beheizbar, um Moleküle von den Goldflächen des Flugrohrs desorbieren zu können. Durch das Ausheizen wird ein besseres Vakuum im Elektronenflugrohr erreicht.

Am oberen Ende des Rohrs, vor dem Deckel aus μ -Metall, befindet sich der Elektronendetektor. Er ist baugleich zum Anionendetektor, besteht aber aus drei MCP, um eine höhere Verstärkung zu ermöglichen. Das vom Detektor erhaltene Signal kann dann an einem Oszilloskop (hier: LeCroy 7200) ausgelesen werden.

Eine Kryopumpe sorgt für Drücke während der Messung von kleiner $1 \cdot 10^7$ mbar.

3.4 Lasersysteme

Während bei der PD-PES mit einer festen Frequenz des eingestrahlten Lasers gearbeitet wird, finden bei der Photodetachmentspektroskopie und der IR-Dissoziationsspektroskopie durchstimmbare Lasersysteme ihren Einsatz.

Als festfrequente Systeme wurden in dieser Arbeit Nd:YAG Laser verwendet. Durch Frequenzkonversion konnten wahlweise alle Harmonischen bis zur vierten Harmonischen erzeugt werden. Da die zeitliche Auflösung der Elektronenpulse eine wichtige Rolle bei den PD-PES Messungen spielen (siehe: [21]), wurde mit einem Continuum Infinity Nd:YAG-Laser mit seinen besonders kurzen Pulsen von 3 ns gearbeitet.

Für die Elektronenerzeugung aus dem Metalldraht kam ebenfalls ein Nd:YAG Laser (hier: Lumonics HY 1200) mit dessen vierter Harmonischen zum Einsatz.

Für Wellenlängen abseits der Fundamentalen und Harmonischen eines Nd:YAG Lasers, sowie für durchstimmbares Licht im UV und VIS kam ein Farbstofflaser (Lamda Physics FL2002) zum Einsatz. Als Pumplaser diente hierbei ein Nd:YAG Laser der Firma Spectra Physics (GCR 4). Abstimmbare Wellenlängen im UV wurden mittels Frequenzverdopplung (durch einen Betabariumborat (BBO) Kristall) des Farbstofflaserstrahls erhalten. Die Regelung des Kristallwinkels mit der Wellenlänge erfolgt über die Analyse eines Prismenrückreflexes des UV-Strahls durch eine Quadrantenphotodiode und einer rückgekoppelten Schrittmotorsteuerung (näheres siehe [28]).

Laserstrahlung im nahen und mittleren Infrarot wurde durch Differenzfrequenzmischen realisiert. Dazu wurde der Strahl des Farbstofflasers räumlich und zeitlich mit dem Strahl der Fundamentalen eines Nd:YAG Lasers (hier: Lumonics HY 750) in einem Lithiumniobat-Kristall überlagert. Die gesamte Differenzfrequenzmischeinheit (alle optischen und mechanischen Elemente sowie der Kristall mit Ofen) stammte von der Firma Sirah. Der genaue Aufbau beim Differenzfrequenzmischen ist in Abbildung 3.5 dargestellt:

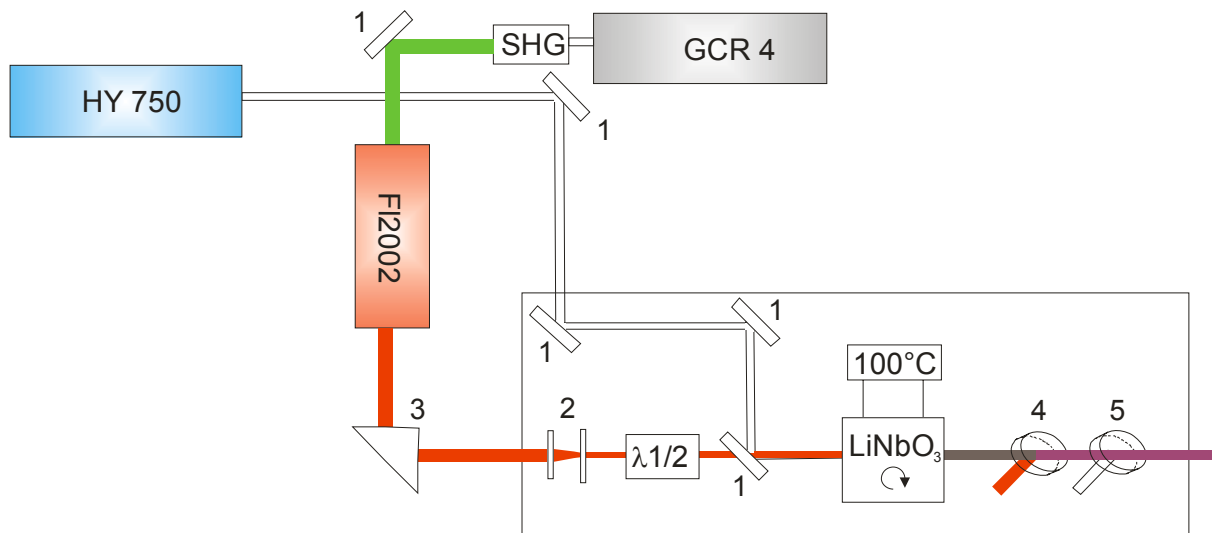


Abb. 3.5: Aufbau beim Differenzfrequenzmischen. Der Strahl eines Nd:YAG Lasers (GCR 4) wird frequenzverdoppelt (SHG) und pumpt mit dieser Wellenlänge einen Farbstofflaser (FL2002). Die Fundamentale eines anderen Nd:YAG Lasers (HY 750) wird in einem drehbaren auf 373 K (100°C) geheizten Litiumniobat Kristall (LiNbO_3) überlagert. Nach dem Kristall wird ein Großteil des verbleibenden Farbstofflaserstrahls (3) und der Harmonischen des Nd:YAG Lasers (4) vom IR-Strahl ausgespiegelt. 1: Spiegel; 2: Teleskop; 3: Prisma; $\lambda/2$: Fresnel-Rhombus.

Die zweite Harmonische des GCR-Lasers pumpt hier den Farbstofflaser mit ca. 180 mJ pro Puls (Repetitionrate: zwanzig Hertz). Um IR-Strahlung im Bereich von 2900 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} zu erhalten, wurde als Farbstoff Styryl 11 in Methanol verwendet (Emission: 810 nm bis 770 nm). Da der Farbstoff eine maximale Effizienz von zwölf Prozent besitzt, erhält man somit Pulsenergien kleiner als 36 mJ. Der Farbstofflaserstrahl wird durch ein Prisma in die Differenzfrequenzmischeinheit gelenkt. Die Fundamentale des HY 750 wird durch Veränderung des Q-switch delay und Regulierung der Blitzlampenspannung am Verstärker des Lasers auf 100 mJ Pulsenergie eingestellt (Wiederholrate: ebenfalls zwanzig Hertz). Der Strahl wird anschließend über mehrere Spiegel in die Mischeinheit gelenkt. Dort wird dieser über einen Einkoppelspiegel mit dem durch ein Teleskop verkleinerten Strahl des Farbstofflasers räumlich überlagert. Die zeitliche Überlagerung geschieht über Delaygeneratoren, welche den Trigger an den Blitzlampen bei konstanten Q-switch delay verzögern können.

Ist nun diese Überlagerung gegeben, muss noch beachtet werden, dass die beiden Laserstrahlen beim Differenzfrequenzmischen senkrecht zueinander polarisiert sein

müssen. Um die Polarisation des Farbstofflaserstrahls ändern zu können, befinden sich in der Mischeinheit ein Fresnel-Rhombus.

Die Abstimmung der Wellenlänge wird nun über das Gitter des Farbstofflasers realisiert. Der Winkel des Lithiumniobat Kristalls muss hierbei mit der Wellenlänge des Farbstofflasers synchronisiert werden, da gemäß der Phasenanpassung konstruktive Interferenz der IR-Strahlung im Kristall gegeben sein muss.

Abschließend wird der noch verbliebene Farbstofflaserstrahl und der Strahl der Fundamentalen des Nd:YAG jeweils separat ausgespiegelt.

Die so erhaltenen IR-Pulse besitzen typischerweise Energien größer als 0,5 mJ bei der Wahl von Styryl 11 in Methanol als Farbstoff.

Die Bandbreite der IR-Laserstrahlung errechnet sich aus der Faltung der Bandbreiten der beiden verwendeten Laser, nach:

$$\Delta \bar{\nu}_{IR} = \sqrt{(\Delta \bar{\nu}_{Nd:YAG})^2 + (\Delta \bar{\nu}_{FL2002})^2} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Während die spektrale Bandbreite des Farbstofflasers ($\Delta \bar{\nu}_{FL2002}$) zwar in diesem Bereich (um die 800 nm) mit $0,3 \text{ cm}^{-1}$ ziemlich groß ausfällt, dominiert trotz allem die Bandbreite des HY 750 ($\Delta \bar{\nu}_{Nd:YAG}$) mit rund 1 cm^{-1} . Aus der Faltung erhält man schließlich eine spektrale Breite des IR-Laserstrahls ($\Delta \bar{\nu}_{IR}$), welche wenig größer als die des Nd:YAG Lasers ist, nämlich 1 cm^{-1} .

Abschließend soll noch angemerkt werden, dass – egal welche Art der Spektroskopie betrieben wurde – der Laserstrahl mittels einer Sammellinse der Brennweite 1000 mm in die Wechselwirkungszone des Massenspektrometers fokussiert wurde. Da der Ortsfokus des Massenspektrometers so gewählt wird, dass er ebenfalls an diesem Ort liegt, wird gewährleistet, dass möglichst viele Anionen zur selben Zeit und am selben Ort mit möglichst vielen Photonen wechselwirken können.

3.5 Messtechniken

Bei der Aufnahme sämtlicher Spektren muss gewährleistet sein, dass der Laserpuls die gewünschte Spezies trifft. Da bei allen drei spektroskopischen Methoden (PD-PES, Photodetachment- und IR-Dissoziationsspektroskopie) neutrale Moleküle gebildet werden, empfiehlt es sich, die Spannung am Reflektorgitter so zu wählen, dass keine Ionen mehr den Detektor erreichen. Die zeitliche Verzögerung des Laserpulses, sowie die Strahlage relativ zum Ionenstrom kann dann auf maximales Neutralensignal optimiert werden.

3.5.1 Aufnahme von Photodetachment-Photoelektronenspektren

Nachdem die optimale zeitliche Einstellung des Laserpulses gefunden worden ist, wird die Spannung am Reflektorgitter abgeschaltet. Dadurch werden eventuelle Hintergrundelektronen, welche von den reflektierten Anionen stammen könnten, vermieden.

Als Startzeit der Messung wird das Signal einer Silizium-PIN-Photodiode (BPX 65) gewählt, auf die der Detachmentlaser nach Verlassen der Apparatur trifft.

Das Elektronensignal wird flugzeitaufgelöst erfasst und an einen Computer weitergegeben. Ein PD-PES Spektrum besteht typischerweise aus mindestens 70000 Laserschüssen. Die x-Achse eines solchen Flugzeitspektrums kann dann nach Gleichung 2.1 in Bindungsenergien umgerechnet werden. Die Intensität (y-Achse) des Elektronenstroms muss hingegen abeltransformiert werden, da sich die Umrechnung von Flugzeit in Bindungsenergie nicht linear verläuft. Diese Transformation verstärkt aber auch die Intensität der langsamen Elektronen. Bei einem hohen Rauschpegel, wie er beispielsweise bei Messungen mit Detachmentwellenlängen im UV auftritt – hier werden durch Streulicht des Detachmentlaser Elektronen aus den Metalloberflächen herausgeschlagen – ist dies zu beachten und gegebenenfalls auch ein Spektrum der „Hintergrundelektronen“ aufzunehmen, um Hintergrund von wirklichem Signal differenzieren zu können.

Um Unsicherheiten der Messmethode (beispielsweise der genaue zeitliche Nullpunkt der Messung) zu minimieren, muss nach der eigentlichen Messung immer ein

Referenzspektrum aufgezeichnet werden. Dabei sollte vor allem darauf geachtet werden, dass die Laserleistung bei Aufzeichnung der Referenz nicht verändert werden darf, da dies wiederum den zeitlichen Nullpunkt der Messung verschieben könnte.

Als Referenz für Messungen mit Detachmentwellenlängen im IR bis hin zum nahen UV (bis 355 nm) wurde für diese Arbeit, falls nicht anders erwähnt, ein O₂-Spektrum aufgenommen (auf Grund der vielen gut auflösbaren Linien des Moleküls). Bei Messungen mit einer Detachmentwellenlänge von 266 nm (vierte Harmonische des Nd:YAG Lasers) wurde allerdings ein Chlorspektrum als Referenz verwendet, da sich wegen dessen hoher Elektronenaffinität sein PD-PES Spektrum im Messbereich mit besserer Auflösung befindet.

PD-PES Spektren werden in dieser Arbeit der Übersichtlichkeit wegen immer geglättet dargestellt.

3.5.2 Aufnahme von IR-Dissoziationsspektren

Da es sich bei der IR-Dissoziation um einen Einphotonenprozess handelt und eine Sättigung der Absorption nicht stattfindet, kann linear über die Laserleistung normiert werden. Die Aufzeichnung der Laserleistung erfolgt über die Integration des Signals eines pyroelektrischen Detektors, auf den der IR-Strahl trifft, nachdem er die Apparatur verlassen hat. Die Integration erfolgt mittels eines am Lehrstuhl gefertigten Box-Car Integrators.

Die Wellenlänge der IR-Strahlung wurde über Gleichung 2.7 erhalten, indem jeweils die Vakuumwellenlängen der beiden auf den Kristall treffenden Laserstrahlen verwendet wurden. Die Vakuumwellenlänge des Farbstofflaserstrahls wurde über den gesamten Bereich mittels eines „Wavemeters“ (Coherent WaveMaster) kalibriert. Das gleiche Instrument wurde auch bei der Wellenlängenkalibration des GCR-Lasers verwendet, nur musste hier der Umweg über die verdoppelte Vakuumwellenlänge gewählt werden (ermittelter Wert für die vakuumkorrigierte Fundmentale: 1064,404 nm).

Belässt man die Spannung am Reflektorgitter so, dass keine Ionen den Detektor erreichen, kann man das Neutralensignal sichtbar machen. In Abbildung 3.6 ist so ein Neutralensignal von $\text{I}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei einer Dissoziationswellenlänge von 3407 cm^{-1} dargestellt.

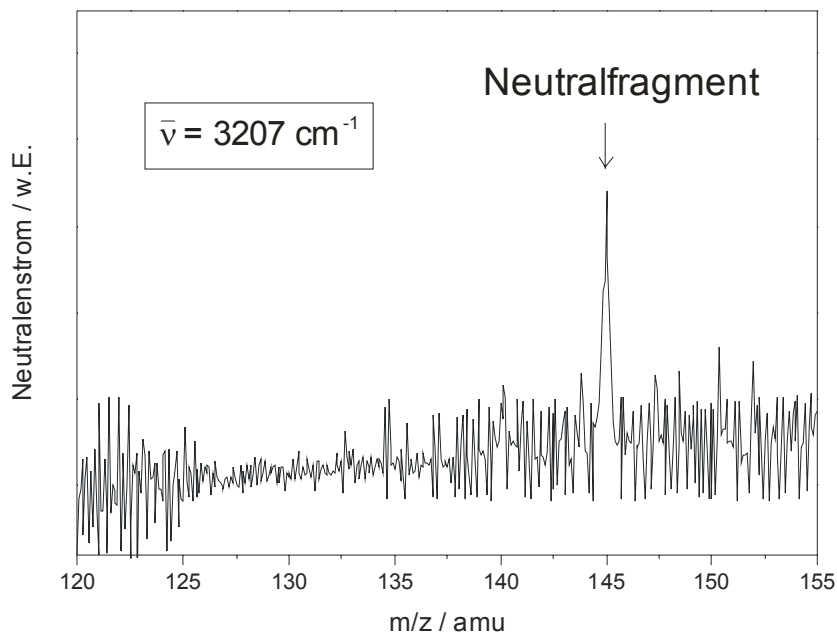


Abb. 3.6.: Neutralensignal von $\text{I}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei einer Wellenlänge von 3407 cm^{-1} dissoziiert der Komplex in Iodid-Ionen und Wassermoleküle. Über die Aufzeichnung des (hier sehr geringen) Neutralensignals gegen die Laserwellenlänge kann so ein Spektrum erhalten werden. Sämtliche Anionen werden in diesem Fall von der negativen Spannung am Reflektorgitter abgehalten den Detektor zu erreichen.

Durch Auftragen des integrierten neutralen Teilchenstroms gegen die IR-Wellenlänge kann so ein Spektrum erhalten werden. Die Integration erfolgte mittels eines SRS Gated Integrator & Boxcar Averager Modell SR250.

Ein Nachteil dieser Methode besteht allerdings darin, dass nicht auf das Anionensignal normiert werden kann. Dieses Defizit kann aber leicht ausgeglichen werden, indem man die Spannung, die am Reflektorgitter angelegt wird, verringert. Man wählt diese nun so, dass die Muttermoleküle soweit abgebremst werden, dass sie zwar vom Neutralensignal separiert werden, aber trotzdem noch den Detektor erreichen. Dies ist in Abbildung 3.7 am Beispiel von $\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3$ gezeigt.

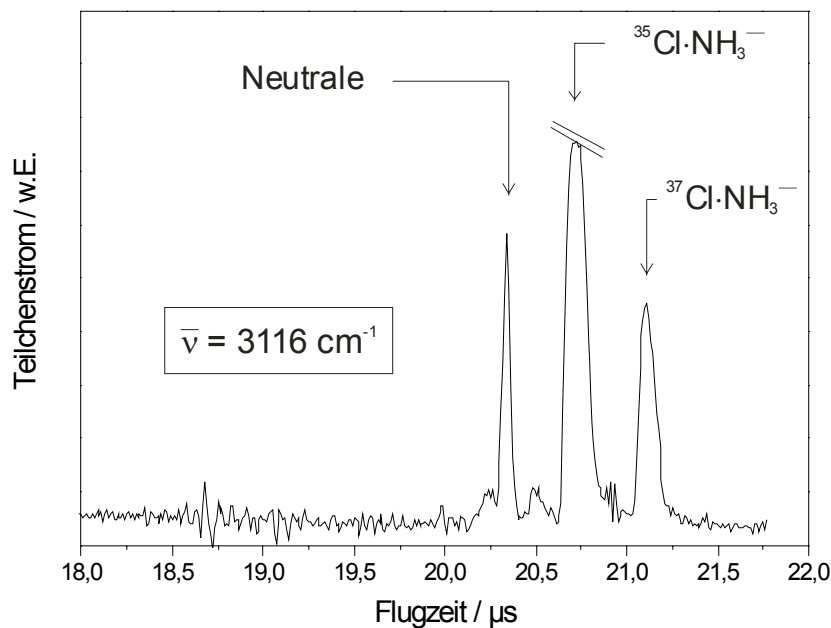


Abb. 3.7: Parallele Aufzeichnung von Neutralen- und Anionensignal am Beispiel von $\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3$.

Da der Komplex bei einer Anregung mit 3116 cm^{-1} dissoziiert, entstehen NH_3 und Cl^- Teilchen. Bei einer genügend großen Gegenspannung werden die Muttermoleküle so stark abgebremst, dass sie vom Neutralensignal vollständig separiert werden. Zu beachten ist außerdem noch, dass nur ein Teil der Anionen den Detektor erreicht, da Anionen mit niedrigeren kinetischen Energien bereits reflektiert werden. (Spannungen: Ionenquelle: Repeller: -1203V , erste Blende: -1082V ; Detektor: Reflektorgitter: -1192V).

Hier kann nun separat über das Anionen- und Neutralensignal integriert werden. Zu beachten ist aber, dass die Muttermoleküle bereits so stark abgebremst werden, dass Anionen mit niederen kinetischen Energien reflektiert werden. Je nachdem, an welchen Ort die Anionen beschleunigt werden, besitzen sie mehr oder weniger kinetische Energie. Anionen näher an der ersten Blende werden weniger stark beschleunigt und können somit die Spannung am Reflektorgitter nicht passieren. Da durch diese Methode nur ein prozentueller Anteil der Muttermolekülanionen den Detektor erreicht und somit die Empfindlichkeit reduziert ist, werden nur Messpunkte für ein Spektrum verwendet, bei denen sich das Muttermolekülsignal in einem gewissen Bereich befindet. Um die Reproduzierbarkeit zu testen, wurden die Intensitäten der Übergänge an unterschiedlichen Messtagen miteinander verglichen. Es wurde gefunden, dass deren maximale Abweichung weniger als fünf Prozent

betrug. Die normierte Intensität des Übergangs (I) kann nun nach Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$I = \frac{I_{Neu}}{I_{Las} * I_{An}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Diese Beziehung ist gültig, da sich die Laserleistung (I_{Las}) vor und nach der Dissoziation wegen der sehr geringen Absorption nur unsignifikant ändert. Gleiches gilt für die Intensität des Anionenstroms (I_{An}): Da der Anionenstrom nur unmerklich durch die Dissoziation an Teilchen verarmt, kann dessen Intensität als konstant angenommen werden.

Die Aufzeichnung über das anionische Fragment verläuft ähnlich: In diesem Falle wird das Fragmentanion, welches weniger kinetische Energie besitzt als das Muttermolekülanion, soweit abgebremst, dass es von der Mutterspezies separiert werden kann. In Kapitel 7 wird diese Art der Aufzeichnung anhand des $\text{Cl}^-(\text{NH}_3)_2^-$ -Komplexes näher erläutert. In diesem Falle kam auch dem Massensfilter eine wichtige Bedeutung zu, da mit ihm verhindert werden konnte, dass das ^{37}Cl -Isotopomer den Detektor erreicht und somit das anionische Fragment überlagert.

Die IR-Dissoziationsspektren besitzen eine spektrale Auflösung, die rein durch die Laserbandbreite (hier: 1 cm^{-1}) bestimmt ist. Je nach Intensität des Anionensignals und der Dissoziationseffizienz tragen achzig bis dreihundert Laserschüsse pro Wellenlänge zu einem Messpunkt im Spektrum bei. Als Schrittweite des Spektrums wurde in dieser Arbeit immer die spektrale Bandbreite des Farbstofflasers gewählt.

3.5.3 Aufnahme von Photodetachmentspektren

Da beim Photodetachmentprozess neben einem Elektron auch noch das Neutalmolekül zurückbleibt, kann die Art der Aufzeichnung der Spektren analog zur IR-Dissoziationsspektroskopie über den Neutralenstrom erfolgen. Alternativ dazu kann aber auch der Elektronenstrom beobachtet werden, welcher entsteht, wenn die abgelösten Elektronen mittels Abzugsspannung auf den Elektronendetektor gelenkt werden.

Da die in dieser Arbeit dargestellten Spektren alle im UV aufgenommen wurden, wurde immer die Aufzeichnung über das Neutralensignal verwendet, da der Elektronenstrom in diesem Wellenlängenbereich einen höheren Rauschpegel als der Neutralenstrom besitzt.

Die Pulsenergie der verwendeten UV-Laserstrahlung wurde mittels einer Silizium-PIN-Photodiode (BPX 65) erfasst. Anschließend wurde das Signal der Photodiode integriert, um einen relativen Wert für die Pulsenergien zu erhalten. Die Integration erfolgt dabei wieder mit einem Box-Car Integrator (SRS, SR250; siehe weiter oben im Text). Die Kalibration der Wellenlänge erfolgte über die Argonlinien einer optogalvanischen Zelle (OGZ), welche im sichtbaren Wellenlängenbereich liegen. Die Umrechnung in Vakuumwellenlängen wurde nach [27] vorgenommen. Pro Wellenlänge wurden jeweils zweihundert Laserschüsse mit einem Anionenstrom im gültigen Bereich aufgenommen.

4. Photodetachment-Photoelektronen-spektroskopie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs)

PAKs sind ubiquitär vorkommende Substanzen. Zum einen finden sie sich in fossilen Brennstoffen, wie Erdöl und Kohle wieder, zum anderen entstehen sie auch bei der Pyrolyse von organischem Material [29,30]. Der Hauptteil der entstehenden PAKs ist anthropogenen Ursprungs, weshalb ihnen eine wichtige Rolle als Schadstoff zukommt. Die biologische Aktivität dieser Substanzklasse ist daher oft gut bekannt [31]. Sie variiert von unschädlich bis hoch karzinogen. Daher spielt die Analytik dieser Substanzklasse in der Umwelt eine wichtige Rolle.

Dank ihrer Allgegenwärtigkeit wurden viele dieser PAKs jahrelang untersucht und viele ihrer spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften ermittelt [32,33]. Während der letzten Jahrzehnte rückten vor allem die linearen Polyazene in den Blick der Wissenschaftler, da sie ein geeignetes Modellsystem für organische Flüssigkristalle darstellen [34,35].

Neben ihrer terrestrischen Bedeutung fand man polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe auch im interstellaren Medium [36-38]. Es wird vermutet, dass sie in allen Objekten auftreten, die mit Staub oder Gas in Verbindung gebracht werden können. So schätzten auch Snow und Witt [39], dass die Gesamtmenge an interstellarem Kohlenstoff, der in PAKs gebunden ist, zwischen zehn und dreißig Prozent beträgt. PAKs zeigen eine starke Absorption im UV und Emission im IR. Um daher die Strahlungsverhältnisse im interstellaren Medium aufklären zu können, muss man PAKs berücksichtigen. Ihnen wird unter anderem zugeschrieben, verantwortlich für diffuse interstellare- und unidentifizierte IR-Banden zu sein [36-38].

Dank der kosmischen Strahlung liegen in kosmischen Wolken je nach Bedingung Kationen und neutrale Moleküle, aber auch Anionen vor (siehe zum Beispiel [40]). Um eine Aussage über die Stabilitätsverhältnisse möglicher gebildeter Anionen zu erhalten, wird ihre Elektronenaffinität benötigt.

Sie spielt aber auch in anderen Gebieten der Forschung eine wichtige Rolle. So wurde bereits von Mulliken [41] festgestellt, dass für Charge-transfer Phänomene das Ionisationspotential des Elektronendonors und die Elektronenaffinität des Elektronenakzeptors Aussagen über die Komplexstabilität liefern. Weiter ermöglicht die Kenntnis der EA der beteiligten Moleküle eine Aussage darüber, ob ein Molekül als Donor oder Akzeptor vorliegen wird.

Die Charge-transfer Wechselwirkung wiederum scheint in der Karzinogenese eine wichtige Rolle zu spielen. Um die Metabolisierung eines Karzinogens zu beschreiben, wird von Leão et al. ein Zusammenhang mit dessen Elektronenaffinität vermutet [42]. Verschiedene Ansätze in theoretischen Modellierungen ergeben, dass Stoffe, die als karzinogen klassifiziert werden können nicht zwangsläufig ähnliche Struktur besitzen [42,43]. Im Allgemeinen sind oder werden karzinogene Substanzen zu Metaboliten in elektrophilen Umgebungen und können dann mit DNA-Molekülen Reaktionen eingehen, in denen sie als Elektronenakzeptoren fungieren. Dass die einfache Erklärung über „bay-regions“ (cis-butadien-Untereinheiten [44], als blaue Kreise in Abbildung 4.1 dargestellt) zwar eine grobe Einteilung der PAKs ermöglicht, aber nicht ausreichend ist, wird aus Tabelle 4.1 deutlich. Der TEF ist der Toxizitätsäquivalentfaktor [45] und gibt die Karzinogenität des PAK bezogen auf Benzo[a]pyren wieder (je höher der Faktor, desto krebserregender der aromatische Kohlenwasserstoff; $TEF_{\text{Benzo[a]pyrene}}=1$).

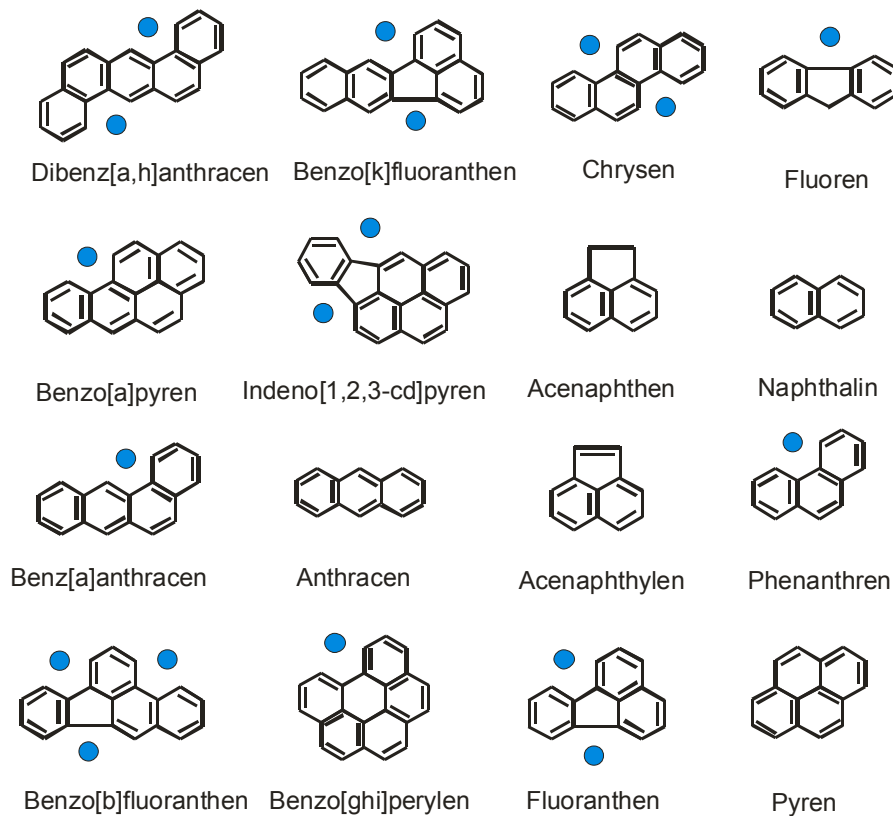


Abb. 4.1: Struktur der für die Umweltanalytik sechzehn wichtigsten PAKs. Ein Punkt markiert die „bay-regions“.

Tab. 4.1: Die sechzehn umweltrelevantesten PAKs mit ihrer Toxizität und Anzahl an „bay-regions“. TEF = Toxizitätsäquivalentfaktor (Quelle: [45]).

PAK	TEF	Anzahl der bay-regions
Dibenz[a,h]anthracen	5	2
Benzo[a]pyren	1	1
Benz[a]anthracen	0,1	1
Benzo[b]fluoranthen	0,1	3
Benzo[k]fluoranthen	0,1	2
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,1	2
Anthracen	0,01	0
Benzo[ghi]perylene	0,01	1
Chrysen	0,01	2
Acenaphthen	0,001	0
Acenaphthylen	0,001	0
Fluoranthen	0,001	2
Fluoren	0,001	1
Naphthalin	0,001	0
Phenanthren	0,001	1
Pyren	0,001	0

Vergleicht man nun zum Beispiel Phenanthren mit Anthracen, so sieht man, dass letzteres eine höhere krebserregende Wirkung aufweist, obwohl Phenanthren im Gegensatz zu Anthracen eine bay-region besitzt.

In den folgenden zwei Kapiteln wird nun auf die Bestimmung der Elektronenaffinität und die spektralen Eigenschaften von zwei der sechzehn PAKs eingegangen. Während sich der erste Teil mit Chrysen beschäftigt, werden im zweiten Messungen am Phenanthren vorgestellt.

4.1 Chrysen

Chrysen ist, wie in Abbildung 4.1 ersichtlich, ein Kohlenwasserstoff, der sich aus vier annellierten Benzolringen zusammensetzt. Es besitzt eine molekulare Masse von 228 amu. Da Chrysen einen einigermaßen hohen Dampfdruck bei 443 K besitzt, wurde die Düse des Einlasssystems auf diese Temperatur erhitzt und die Substanz als Feststoff direkt in das Ventil zugegeben. Mittels N_2 bei 3 bar als Expansionsgas wurden die Moleküle im Überschallstrahl ins Vakuumsystem des Massenspektrometers expandiert. Das daraus resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

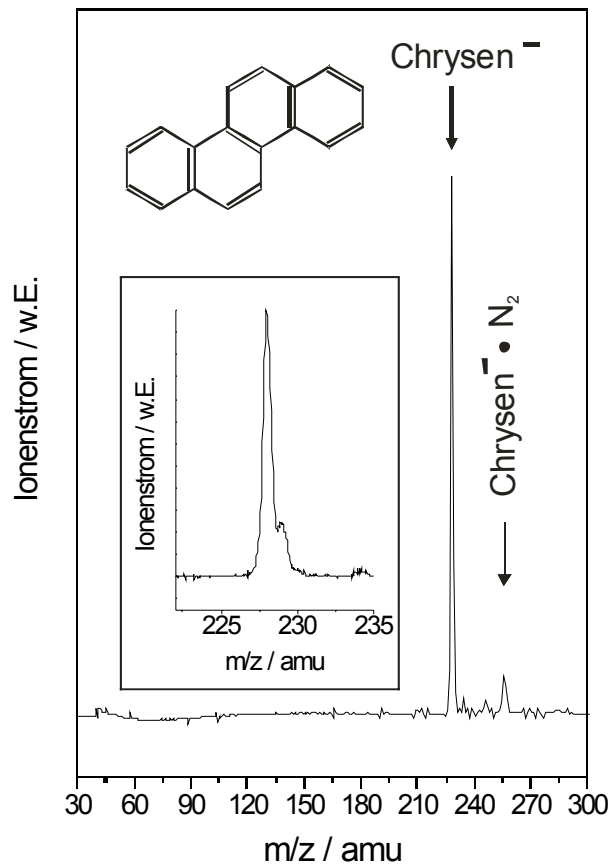


Abb. 4.2: Massenspektrum des Chrysen-Anions. Das in die Abbildung eingefügte Bild zeigt einen zweiten Peak bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 229 amu, der dem $^{13}\text{C}_1$ -Isotopomer zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist noch ein schwach gebundener molekularer Komplex zwischen Chrysen und N_2 zu sehen, der auf gute Kühlungsbedingungen im Jet schließen lässt.

Das Spektrum wird von einem Chrysen-Anionenpeak dominiert und es sind keinerlei Fragmente zu sehen. Dies legt nahe, dass die Elektronenaffinität von Chrysen positiv ist, ansonsten könnte sich kein stabiles Anion des Moleküls bilden. Der zweite Peak, welcher im in die Abbildung eingefügten Bild zu sehen ist und eine Masse höher liegt als Chrysen, kann dessen $^{13}\text{C}_1$ -Isotopomer zugeordnet werden. Seine Intensität relativ zur Muttermasse entspricht auch der natürlichen Häufigkeitsverteilung des ^{13}C -Isotops. Des Weiteren tritt auch ein schwach gebundener anionischer van-der-Waals Komplex zwischen einem Stickstoffmolekül des Expansionsgases und des Chrysen auf. Dies lässt auf gute Kühlungsbedingungen der Schwingungen im Überschallstrahl schließen. Ein schwingungsmäßig angeregter Komplex würde durch Umverteilung der Schwingungsenergie die schwachen intermolekularen

Bindungsverhältnisse übersteigen und dissoziieren. Auch das Fehlen von Hotbands (siehe Abbildung 4.3) liefert ein weiteres Indiz für eine gute Kühlung.

Im Folgenden wollen wir mehrere Photodetachment-Photoelektronenspektren des Chrysens zeigen, wobei unterschiedlichen Wellenlängen für den Photodetachmentprozess verwendet wurden.

4.1.1 Photodetachment bei 800 nm und 532 nm

Für das in Abbildung 4.3 gezeigte Spektrum bei 800 nm wurde Styryl 11 als Farbstoff für den Farbstofflaser verwendet. Als Pulsenergien wurden dabei jeweils 3 mJ gewählt. Die beiden Spektren (wie auch das Spektrum bei 355 nm in Abbildung 4.4) wurden mittels eines Referenzspektrums von molekularem Sauerstoff kalibriert.

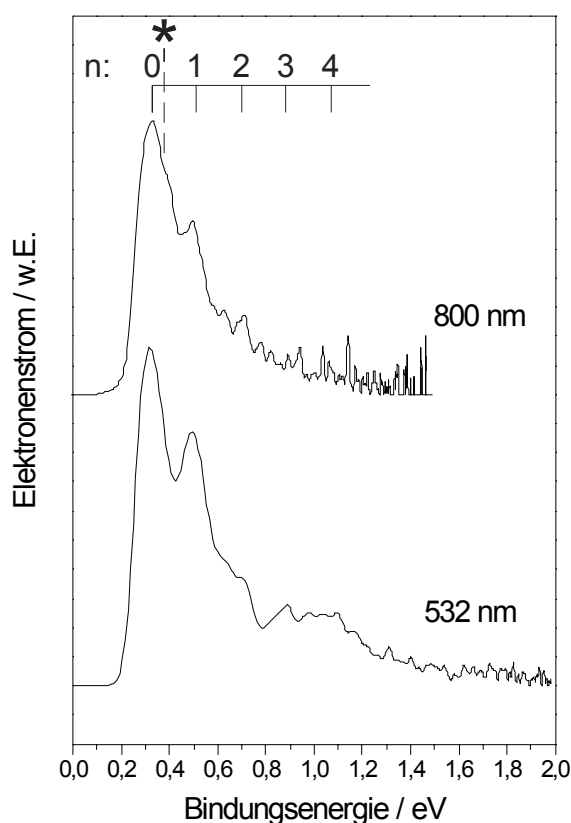


Abb. 4.3: PD-PES Spektren von Chrysen bei 800 nm und 532 nm. Beide Spektren zeigen eine Progression einer symmetrischen Schwingungsmode des aromatischen Ringsystems. Der erste Peak entspricht der vertikalen Detachmentenergie, die in diesem Falle zugleich die adiabatische Elektronenaffinität ist. Das Spektrum bei 800 nm zeigt zusätzlich noch eine Schulter im ersten Peak (*), der einer niederfrequenten Schwingung zugeordnet werden könnte.

Der intensivste Peak der beiden PD-PES Spektren tritt bei $0,32 \pm 0,01$ eV auf und entspricht der vertikalen Detachmentenergie von Chrysen. Da dieser Übergang zugleich dem Peak mit niedrigster Bindungsenergie im Spektrum entspricht, kann daraus geschlossen werden, dass sich Chrysen in der anionischen Geometrie nicht sehr stark von der im Neutralzustand unterscheidet. Daher entspricht hier der vertikale Übergang beim Detachmentprozess auch dem adiabatischen. Die adiabatische Elektronenaffinität von Chrysen ist somit auch gleich seiner vertikalen Detachmentenergie.

Die Elektronenaffinität von Chrysen wurde erstmals von Wentworth und Becker mittels Electron Capture Detection (ECD) [46] ermittelt. Durch diese Methode erhält man aber nur einen indirekten Zugang zur Elektronenaffinität. Die Werte die für Chrysen mittels ECD erhalten wurden [46-48], bewegen sich in derselben Größenordnung, liegen aber etwas höher als der von uns ermittelte Wert von $0,32 \pm 0,01$ eV. Diese Diskrepanz zwischen PD-PES und ECD kann auch bei anderen PAKs gefunden werden und ist zum Zweck der Anschaulichkeit nochmals in Tabelle 4.2 wiedergegeben. (Ein ausführlicherer Vergleich wird zusätzlich noch im folgenden Kapitel über Phenanthren geführt.)

Tab. 4.2: Vergleich der Elektronenaffinitäten, ermittelt durch Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) und Electron Capture Detection (ECD): Die ECD-Werte liegen üblicherweise über denen, die durch PD-PES ermittelt wurden. [*]: diese Arbeit.

Substanz	EA _(PD-PES) / eV	EA _(ECD) / eV [48]
Naphthalin	$-0,200 \pm 0,050$ [49]	$0,15 \pm 0,05$
Anthracen	$0,5300 \pm 0,050$ [50]	$0,66 \pm 0,08$
Pyren	$0,406 \pm 0,010$ [51]	$0,56 \pm 0,06$
Chrysen	$0,32 \pm 0,01$ [*]	$0,42 \pm 0,04$

Die Spektren in Abbildung 4.3 zeigen die Progression einer Schwingung der Energie $0,18 \pm 0,01$ eV (1450 ± 80 cm⁻¹). Laut theoretischen Betrachtungen [52] existieren in diesem Bereich fünf mögliche Schwingungen mit a_g-Symmetrie. Zwei davon wurden auch experimentell mittels Raman-Spektroskopie [52] (1431 cm⁻¹ and 1382 cm⁻¹) an pulverförmigem Chrysen und durch Fluoreszenzmessungen in einer Shpolskii-Matrix [53] (1439 cm⁻¹ and 1385 cm⁻¹) bestätigt. Eine dieser Schwingungen konnte

zusätzlich noch durch Phosphoreszenzmessungen in einer Shpolskii-Matrix beobachtet werden [54]. Im 800 nm-Spektrum tritt zusätzlich noch eine Schulter im ersten Peak auf (gekennzeichnet mit *). Dieser Übergang könnte von einer zweiten Schwingung stammen. Diese Schwingung hätte eine Energie von $0,06 \pm 0,01$ eV (480 ± 80 cm⁻¹) und wäre höchst wahrscheinlich auch einer totalsymmetrischen Mode zuzuordnen, die ebenfalls mittels Phosphoreszenzmessungen in einer Shpolskii-Matrix [54] gefunden wurde.

Analog zu anderen PAKs [50,51,55] sind diese zwei Schwingung symmetrischen „in-plane breathing“ Moden zuzuordnen. Die signifikante Progression einer dieser zwei Schwingungen legt nahe, dass das „zusätzliche“ Elektron, das während des Photodetachmentprozesses abgelöst wird mehr oder weniger vollständig über das aromatische Ringsystem delocalisiert ist. Die zuvor schon erwähnten geringen Geometrieänderungen des anionischen Zustands relativ zum neutralen Molekül finden daher vor allem in der horizontalen Spiegelebene des Moleküls statt.

4.1.2 Photodetachment bei 355 nm und 266 nm

Die Progression der Schwingung ist auch noch im Spektrum, welches mit einer Wellenlänge des Detachmentlasers von 355 nm aufgenommen wurde, zu sehen (Abbildung 4.4). Die Auflösung dieser Progression ist natürlich schlechter als in den anderen zwei Spektren, weil das abgelöste Elektron höhere Überschussenergie besitzt. In dem Spektrum, welches bei 266 nm gemessen wurde (hier wurde zur Kalibration ein CI-PD-PES Spektrum aufgenommen), wird die Auflösung des S₀-Zustands folglich noch schlechter und einzelne Schwingungen können nicht mehr unterschieden werden.

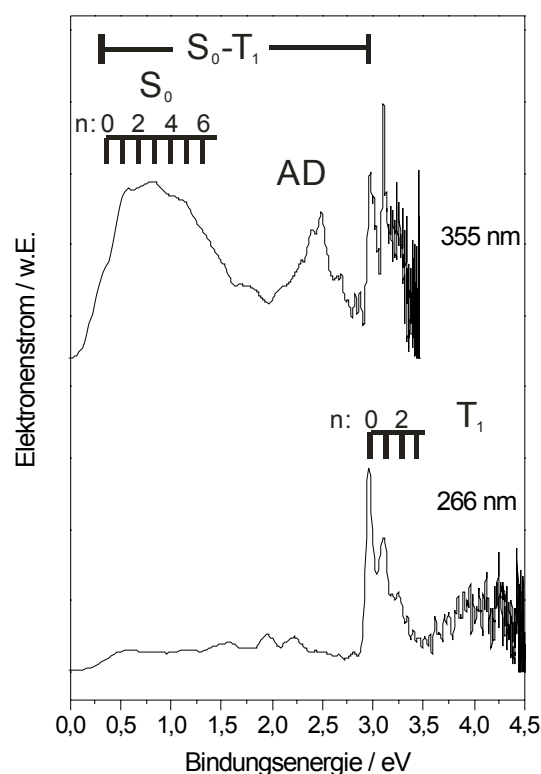


Abb. 4.4: PD-PES Spektren vom Chrysen bei 355 nm und 266 nm. Hierbei wird ein zweiter elektronischer Zustand mit einer weiteren Progression sichtbar. Dieser Zustand kann dem ersten elektronisch angeregten Triplettzustand von neutralem Chrysen zugeordnet werden. Das mit 355 nm aufgenommene Spektrum zeigt eine weitere Struktur bei 2,5 eV, welche mit AD (für Autodetachment) gekennzeichnet ist.

Die höhere Photonenenergie macht es allerdings nun möglich, höherenergetische Zustände des Neutalmoleküls zu erreichen. So kann in beiden Spektren ein zweiter Zustand bei $2,64 \pm 0,01$ eV (21290 ± 80 cm⁻¹) oberhalb des Singlettzustandes beobachtet werden. Er kann dem ersten angeregten Triplettzustand von neutralem Chrysen zugeordnet werden und stimmt gut mit dem von Murrov et al. [56] beobachteten Wert von Chrysen in einer CCl₄-Lösung (239 kJ/mol = $2,48$ eV = 20000 cm⁻¹) überein, falls eine Rotverschiebung von 1300 cm⁻¹ durch das Lösungsmittel in Betracht gezogen wird. Im Triplettzustand wird wiederum eine Progression der Energie $0,15 \pm 0,01$ eV (1210 ± 80 cm⁻¹) sichtbar, die höchstwahrscheinlich einer Schwingung mit a_g-Symmetrie, welche mittels CARS-Spektroskopie gefunden wurde [52], entspricht (1240 cm⁻¹).

Im Spektrum, welches mit einer Detachmentlaserwellenlänge von 355 nm aufgenommen wurde, taucht eine weitere Bande auf, die keinem neutralen Zustand zugeordnet werden kann. Die Bindungsenergie dieser Bande ist kleiner als die des T_1 -Zustandes, der der niedrigste angeregte elektronische Zustand von Chrysen ist. Das Auftreten dieser Bande in einem relativ kleinen Wellenlängenbereich des Detachmentlasers (nur bei 355 nm und nicht mehr bei 266 nm) ist ein starker Hinweis auf einen angeregten Anionenzustand. Auf diese so genannte Anionenresonanz wird im Folgenden näher eingegangen.

4.1.3 Die Anionenresonanz

Das Schema, welches beim Detachment mit unterschiedlichen Wellenlängen erfolgt, ist in Abbildung 4.5 anschaulich dargestellt.

Während bei einer Anregung mit 532 nm und 266 nm Chrysen in einem S_0 oder S_0 und T_1 Zustand des Neutramoleküls landet, wird bei 355 nm eine Absorption in einen angeregten Anionen-Zustand A^{-**} möglich. Autodetachment, welches von diesem Zustand ausgehend stattfindet, wird dann von anderen Franck-Condon Faktoren bestimmt, als beim „direkten“ Photodetachmentschritt. Diese veränderten Franck-Condon Faktoren können dann zu einer Verstärkung von speziellen Schwingungen des Neutramoleküls führen, die dann auch im PD-PES Spektrum auftauchen.

Interessanterweise ist allerdings die Energie dieser Bande bei 2,5 eV für eine einzelne Mode oder auch für eine Kombinationsschwingung zu groß. Wahrscheinlicher erscheint ein Detachmentprozess in einen hochangeregten Schwingungszustand des Neutramoleküls. Eine Anregung in einen solchen Zustand ist aber für einen einfachen Photodetachment-Prozess sehr unwahrscheinlich. Wir schlagen daher einen möglichen Relaxationsprozess über einen „internal conversion“ (IC) Schritt zwischen zwei angeregten Anionenzuständen (A^{-*} und A^{-**}) vor.

Photodetachmentschemata

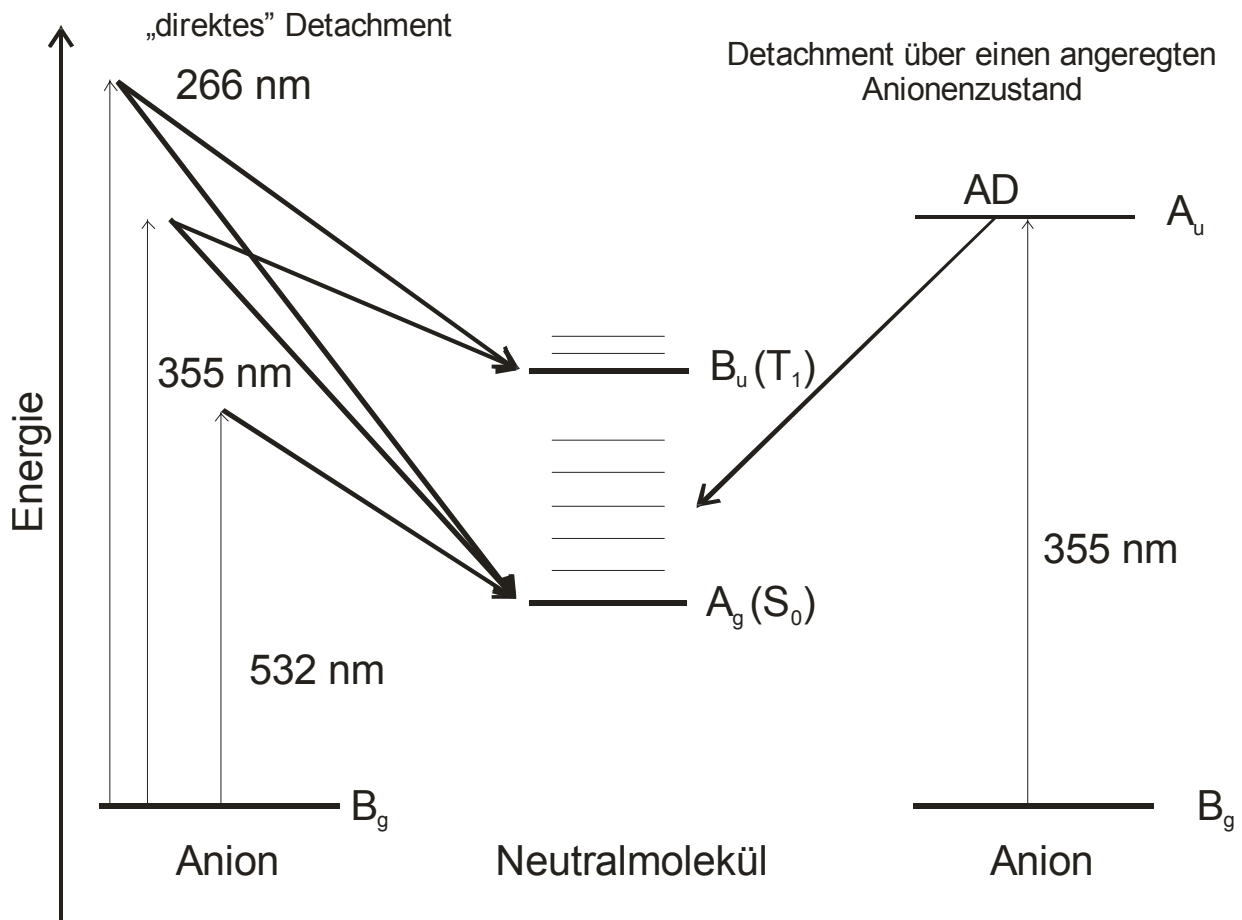


Abb. 4.5: Schematisches Anregungsschema des Chrysen-Anions. Bei einer Detachmentwellenlänge von 532 nm erhält man neutrale Chrysenmoleküle im Singlettzustand. Bei einer Anregung mit 266 nm kann das neutrale Molekül entweder im S_0 - (A_g -Symmetrie) oder T_1 -Zustand (B_u -Symmetrie) gebildet werden. Bei 355 nm ist zusätzlich noch eine Anregung in einen höher liegenden elektronischen Anionenzustand möglich. Von diesem Zustand findet ein Autodetachment-Prozess (AD) statt, wobei das neutrale Molekül wiederum im S_0 -Zustand endet. Allerdings werden durch veränderte Franck-Condon Faktoren völlig andere Schwingungszustände erreicht. A_u und B_g sind die Symmetrien der beteiligten Anionenzustände.

Die hohe Schwingungsanregung im A_u^* -Zustand bleibt nach dem Photodetachmentschritt im neutralen Molekül erhalten. Dieser mögliche Relaxationsweg ist in Abbildung 4.6 skizziert.

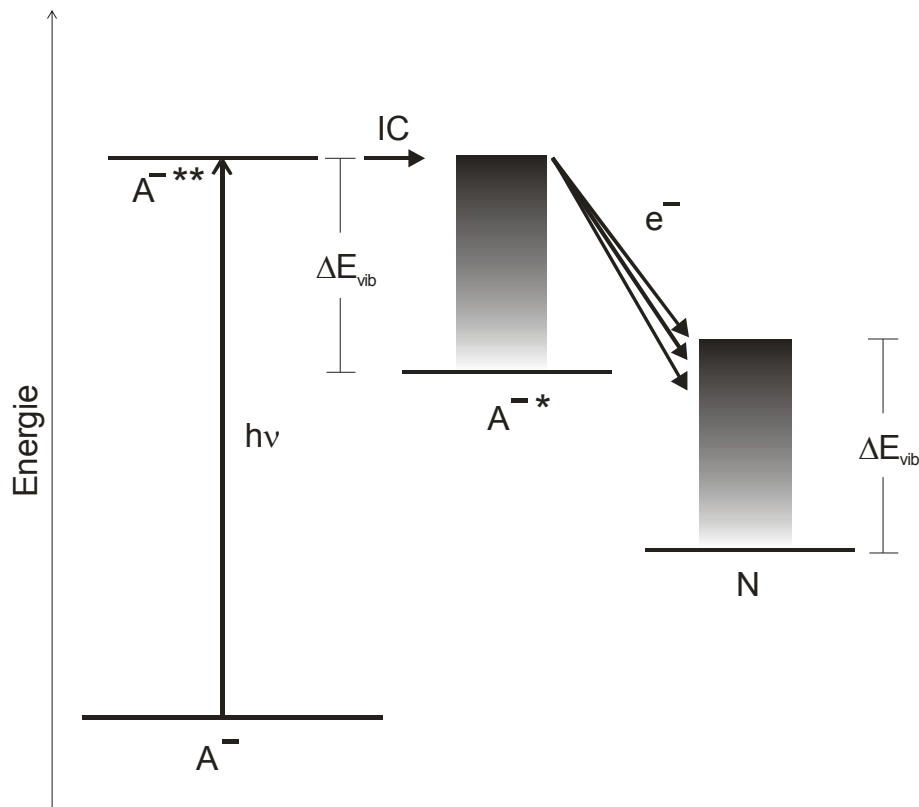


Abb. 4.6: Möglicher Relaxationsweg bei einer resonanten Anregung mit 355 nm. Das Anion (A^-) wird in einen höherenergetischen elektronischen Anionenzustand (A^{-**}) angeregt. Ein Interkonversionsschritt (IC) in einen niederenergetischeren anionischen Zustand (A^{-*}) führt zu Autodetachment, wodurch ein vibratorisch heißes Neutalmolekül (N) zurückbleibt. Die dabei überschüssige Schwingungsenergie ist mit ΔE_{vib} bezeichnet.

Ein solcher Mechanismus ist durchaus wahrscheinlich, da die Anzahl und Dichte der möglichen Anionenzustände mit der Größe der PAKs wächst. Von Bauschlicher Jr. [57] wurden die Anionenzustände einiger PAKs in der Gasphase und in Lösung berechnet. Hierbei wurde ein angeregter Anionenzustand des Chrysens bei einer Energie von 3,34 eV gefunden, der auch zuvor experimentell von Shida [58] beobachtet werden konnte. Ein weiterer Zustand, welcher noch nicht experimentell bestätigt werden konnte, sollte laut der Berechnungen bei 3,54 eV liegen. Die Unsicherheit der Berechnungen wird hierbei von Bauschlicher Jr. auf weniger als 0,3 eV geschätzt. Zieht man also diese Unsicherheit mit in Betracht, werden beide Zustände bei der von uns gefundenen Anionenresonanz (welche mit $A^{-**} \leftarrow A^-$ in der Abbildung bezeichnet wird) bei 355 nm (3,49 eV) erreichbar. Die Zustände besitzen beide A_u Symmetrie und sind daher mögliche Endzustände eines

optischen Übergangs ausgehend vom Anionengrundzustand. Da dieser B_g -Symmetrie besitzt wäre ein solcher Übergang symmetrieeerlaubt.

Falls die von uns oben eingeführte Annahme eines Interkonversionsschrittes in einen zweiten angeregten Anionenzustand (in Abbildung 4.6 mit A^{-*} bezeichnet) zutrifft, können weitere Informationen aus dem PD-PES Spektrum gewonnen werden: Die überschüssige Schwingungsenergie (ΔE_{vib}), die aus dem Interkonversionsprozess stammt, bleibt nach dem Autodetachmentschritt im neutralen Chrysen weitgehend erhalten und liefert uns somit Informationen über die Energielücke der beiden involvierten Anionenzustände (A^{-**} und A^{-*}). ΔE_{vib} gibt uns einen genauen Wert für diese Energielücke, falls der optische Übergang $A^{-**} \leftarrow A^-$ in einen nicht oder nur wenig schwingungsangeregten Anionenzustand erfolgt – ansonsten stellt ΔE_{vib} lediglich eine Obergrenze der Energiedifferenz der beiden Anionenzustände dar. Das Spektrum, welches bei 355 nm aufgenommen wurde (Abbildung 4), liefert einen Wert für ΔE_{vib} von rund 2 eV (Bindungsenergie – EA: 2,5 eV – 0,3 eV = 2,2 eV).

Laut der Messungen von Shida [58] und der Berechnungen von Bauschlicher Jr. [57] existieren zumindest drei Zustände mit A_u Symmetrie unterhalb der bereits oben erwähnten Energieniveaus bei 3,34 eV oder 3,54 eV Energie. Deren Existenz unterstützt den von uns vorgeschlagenen Relaxationsprozess einer resonanten Anregung in einen höheren Anionenzustand mit nachfolgender Interkonversion in einen zweiten, tieferliegenden und anschließendem Autodetachment zu einem vibronisch hoch angeregten neutralen Molekül im Grundzustand.

Betrachtet man die Struktur der bei der resonanten Anregung mit 355 nm entstehenden Bande genauer (Der Ausschnitt dieses Teiles des Spektrums ist nochmals mit gespreizter Skalierung in Abbildung 4.7 dargestellt.), wird eine gut aufgelöste Schwingungsunterstruktur beobachtet. Die Frequenz dieser Schwingung beträgt $0,10 \pm 0,01$ eV (810 ± 80 cm^{-1}). Die gleiche Frequenz kann ebenfalls bei einer Schwingung mit a_g Symmetrie des neutralen Chrysens bei Raman [59] (770 cm^{-1}), Fluoreszenz [53] (771 cm^{-1}) und Phosphoreszenz Spektren [54] (776 cm^{-1}) gefunden werden.

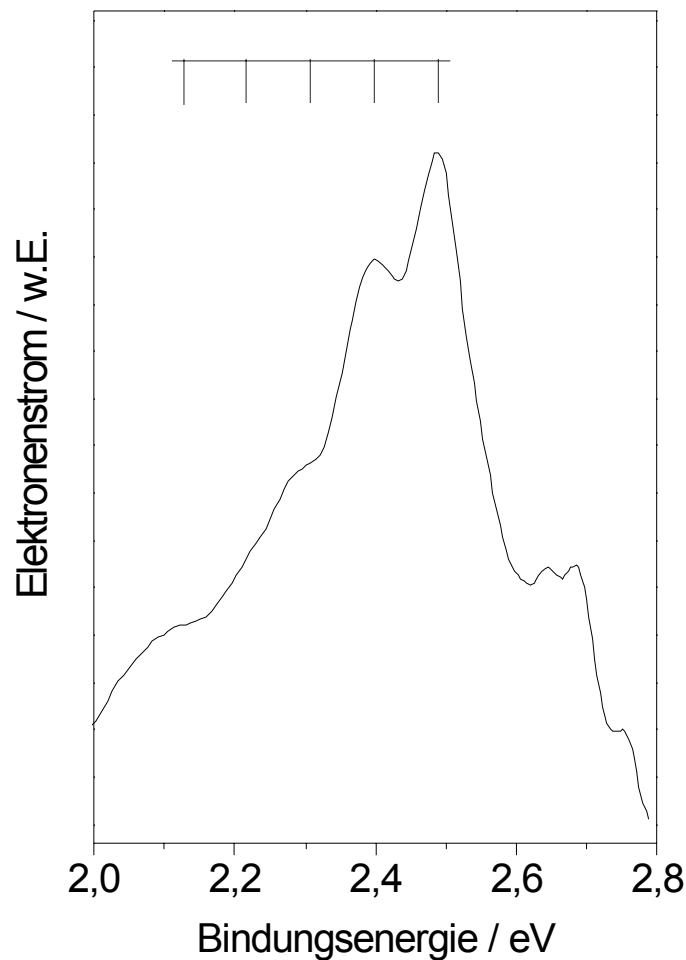


Abb. 4.7: Die zusätzlich im 355 nm Spektrum (siehe Abbildung 4) auftretende Bande bei 2,5 eV Bindungsenergie in vergrößerter Darstellung. Das Spektrum zeigt die Progression einer Schwingung an der niederenergetischen Seite des Bandenmaximums.

Das Auftreten dieser neuen Schwingung in unserem Spektrum kann möglicherweise über eine Änderung der Franck-Condon Faktoren während des Interkonversionsprozesses erklärt werden und ermöglicht es eventuell, Rückschlüsse über die involvierten Anionenzustände zu erhalten. Allerdings werden weitere Experimente von Nöten sein, um den von uns vorgeschlagenen Relaxationsprozess verifizieren zu können.

Es sollte aber darüber hinaus noch erwähnt werden, dass ähnliche Strukturen auch in den Spektren anderer PAKs [51,55,60] auftreten. So wurde eine ähnliche Bande im PD-PES Spektrum von C_{60} [61] gefunden. Eventuell erfolgt auch hier der Relaxationsprozess über den von uns vorgeschlagenen Mechanismus. Gerade bei

einem so großen Molekül wie dem C_{60}^- wäre die Zustandsdichte des Anions groß genug, um einen Interkonversionsprozess sehr wahrscheinlich werden zu lassen.

Alle Ergebnisse der Spektroskopie des Chrysens sind nochmals der Übersichtlichkeit wegen in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tab. 4.3: Zusammenfassung aller Ergebnisse des Chrysens. EBE: Elektronenbindungsenergie; S_0 and T_1 : Zustände des neutralen Chrysens; S_0 (vib \gg 1): vibratorisch hochangeregter Zustand im Neutralelmolekül; A^- : Grundzustand des Anions; A^{-*} : niedrig liegender elektronisch angeregter Anionenzustand; A^{-**} : angeregter Zustand des Anions mit einer höheren Energie; ΔE_{vib} : verbleibende Schwingungsenergie im S_0 (vib \gg 1) Zustand. ΔE_{vib} : Obergrenze der $A^{-**} - A^{-*}$ Energielücke (siehe Abbildung 6). Die Genauigkeit aller Werte ist besser als $\pm 80 \text{ cm}^{-1}$ ($= \pm 0,01 \text{ eV}$).

Zustand	Zuordnung	EBE / eV	ΔE / eV	$\bar{\nu}$ / cm^{-1}
	EA	0,32	---	
S_0	a_g – Mode	0,38	0,06 ^{a)}	480
	a_g – Mode	0,50	0,18 ^{a)}	1450
	Bandenmaximum	2,49	---	
S_0 (vib \gg 1)	ΔE_{vib}	---	$\leq 2,2^{\text{b)}}$	≤ 17700
	a_g – Mode	2,39	0,10 ^{c)}	810
	T_1	2,96	---	
T_1	$T_1 - S_0$	---	2,64	21290
	a_g – Mode	3,11	0,15 ^{d)}	1210
A^{-**}	$A^{-**} - A^-$	---	$\leq 3,49$	≤ 28270
A^{-*}	$A^{-*} - A^-$	---	$\leq 1,3^{\text{e)}}$	≤ 10500

^{a)} EBE – EBE(EA).

^{b)} EBE(Bandenmaximum) – EBE(EA).

^{c)} EBE(Bandenmaximum) – EBE.

^{d)} EBE – EBE(T_1).

^{e)} $\Delta E(A^{-**} - A^-) - \Delta E_{\text{vib}}$.

4.2 Phenanthren

Phenanthren ist der einfachste nicht-lineare PAK. Es besteht, wie auch Anthracen, aus drei annellierten Benzolringen und hat eine molekulare Masse von 178 amu. Da Phenanthren einen höheren Dampfdruck als Chrysen besitzt, wurde hier die Düse nur auf 413 K geheizt. Die Substanz wurde als Feststoff wiederum direkt in das Magnetventil gegeben. In dem in Abbildung 4.8 dargestellten Massenspektrum wurde Stickstoff als Expansionsgas bei 7 bar verwendet und es wurden Spuren von Wasser zu Phenanthren zugegeben.

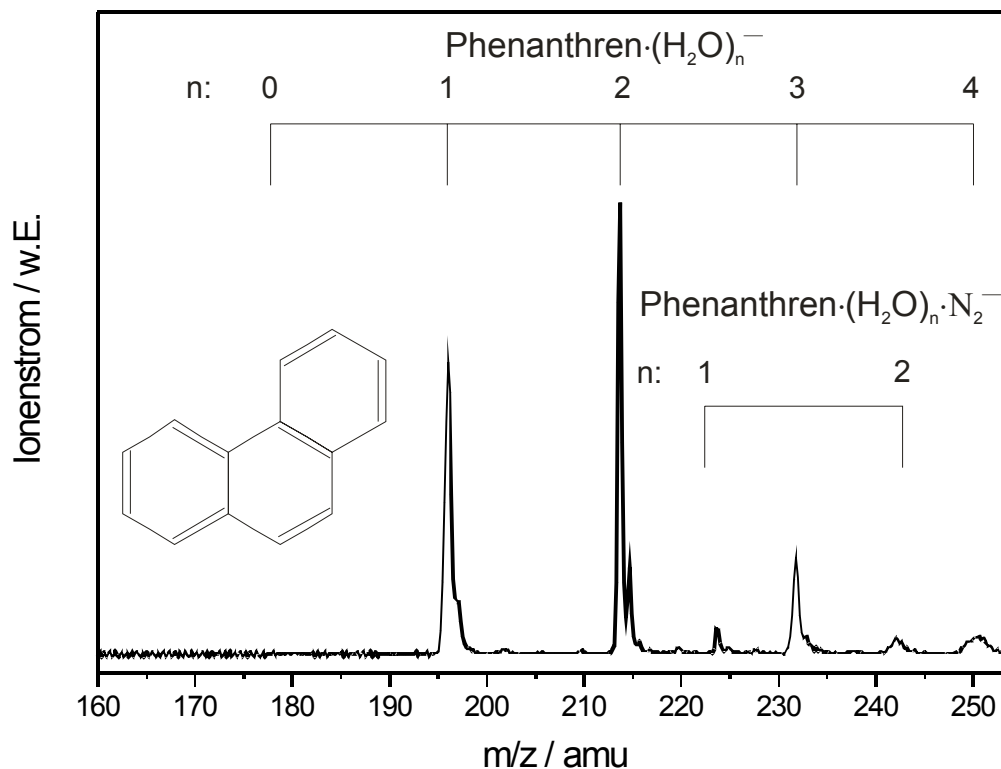


Abb. 4.8: Anionenmassenspektrum von Phenanthren. Im Spektrum sind zwei Serien zu erkennen: Zum einen anionische Komplexe aus einem Phenanthrenmolekül und weiteren angelagerten Wassermolekülen, zum anderen dieselben Komplexe mit einem zusätzlichen Stickstoffmolekül. Phenanthren, allerdings, kann auf seiner Muttermasse nicht beobachtet werden.

Im Massenspektrum sind nun zwei Serien zu erkennen. Die erste Serie besteht aus einem Phenanthrenmolekül mit einer unterschiedlichen Anzahl an angelagerten Wassermolekülen. Das Phenanthren-Anion taucht allerdings nicht im

Massenspektrum auf. Die zweite Serie besteht aus diesen Phenanthren-Wasser Komplexen mit einem zusätzlichen Stickstoffmolekül (N_2), welches vom Hintergrundgas stammt. Komplexe mit Stickstoff besitzen meist nur schwache Bindungsenergien und ihr Auftreten im Massenspektrum liefert einen Hinweis auf gute Kühlungsbedingungen im Jet. Das Fehlen eines Peak auf der Phenanthrenmasse kann auf zweierlei Ursachen zurückzuführen sein:

- a) Die Bildung eines stabilen Phenanthren-Anions geht mit großen Geometrieunterschieden einher. Sein Auftreten im Massenspektrum wäre dann sehr unwahrscheinlich.
- b) Phenanthren hat entweder eine sehr kleine oder keine positive Elektronenaffinität. Somit wäre ein Anion nicht stabil und könnte nicht in einem Anionenmassenspektrometer nachgewiesen werden.

Auf diese zwei Fälle soll später nochmals genauer eingegangen werden. Es soll an dieser Stelle nur auf die im vorhergehenden Kapitel diskutierten Geometrieunterschiede zwischen neutralem und anionischem Chrysen hingewiesen werden: Wie bei anderen PAKs [50,51] unterscheidet sich auch bei Chrysen die anionische Geometrie nur wenig von der des Neutralen. Das Anion ist daher ohne weiteres durch Anlagerung eines Elektrons zugänglich. Ein solches Verhalten wäre auf Grund der Ähnlichkeit (konjugiertes π -System; relativ großes Molekül) der beiden Systeme auch bei Phenanthren zu erwarten.

Da das Phenanthren-Anion nicht im Massenspektrum auftaucht, wird eine direkte Bestimmung der EA mittels PD-PES unmöglich. Die Aussage, dass somit Punkt b) zutrifft (die geringe bis negative Elektronenaffinität), ist dadurch nicht ohne weiteres zu untermauern. Es besteht allerdings die Möglichkeit, aus den PD-PES Spektren der Wasserkomplexe mit dem PAK etwas über die Stabilität des isolierten Phenanthren-Anions zu lernen. Da es sich aber hierbei um eine indirekte Methode handelt, wurden zusätzlich theoretische Berechnungen zu Hilfe genommen um einerseits die Bestimmungsmethode untermauern zu können und andererseits etwas über die Mikrosolvatation von Phenanthren zu erfahren. Das Kapitel wird somit in zwei Teile gegliedert. Der erste beschäftigt sich mit den Erkenntnissen, die aus den

experimentellen Daten gewonnen wurden, während der zweite sich den Berechnungen widmet.

4.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden PD-PES Spektren der ersten drei Wasserkomplexe des Phenanthren-Anions aufgenommen. Die geringe Intensität höherer Wassercluster, wie auch die der molekularen Komplexe mit angelagerten N_2 Molekülen machte leider eine Messung dieser Spezies nicht möglich.

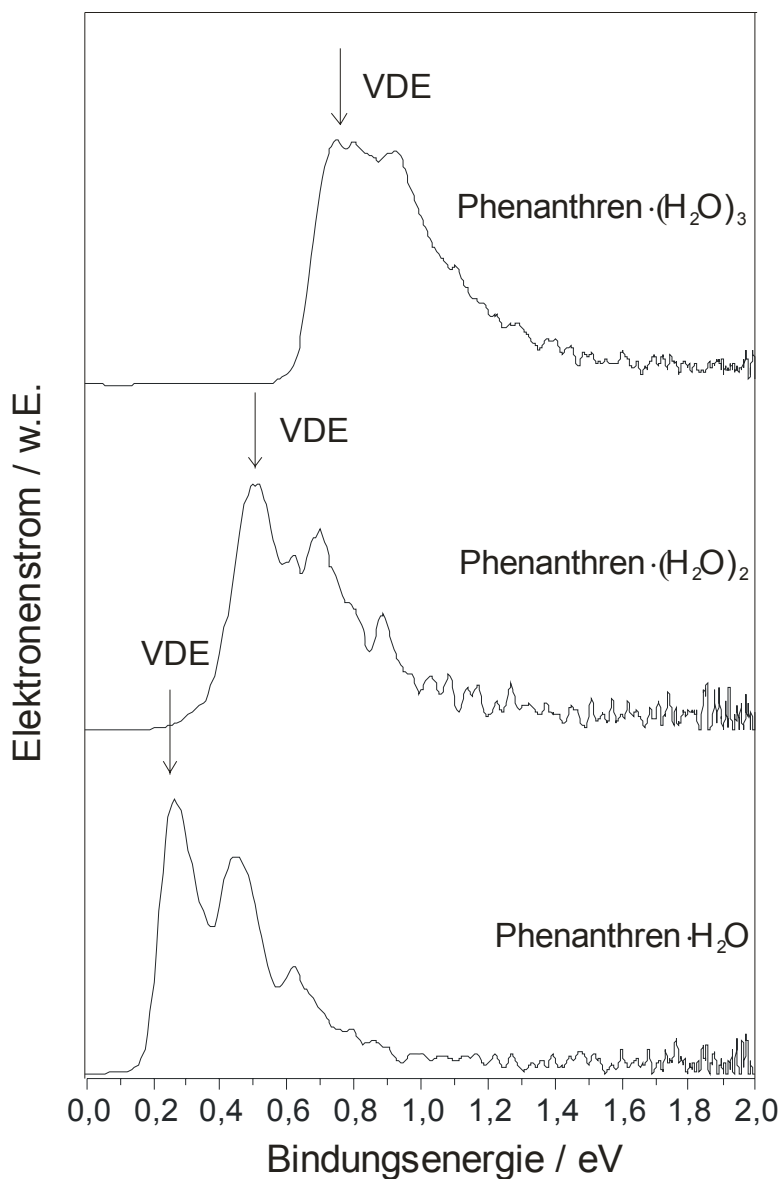


Abb. 4.9: PD-PES Spektren der Phenanthren-Wasser Komplexe bei 532 nm. Alle drei Spektren zeigen eine ähnliche Struktur, sind aber zueinander verschoben. VDE: vertikale Detachmentenergie.

Tab. 4.4: Vertikale Detachmentenergien (VDEs) der drei Komplexe.

Komplex	VDE / eV	Verschiebung / eV
Phenanthren·H ₂ O	0,27 ± 0,02	
Phenanthren·(H ₂ O) ₂	0,51 ± 0,02	0,24 ± 0,02
Phenanthren·(H ₂ O) ₃	0,74 ± 0,02	0,23 ± 0,02

Die Spektren aller drei Komplexe, gemessen mit einer Wellenlänge des Detachmentlasers von 532 nm sind in Abbildung 4.9 zu sehen. Sie zeigen alle eine ähnliche Schwingungsstruktur, sind aber relativ zueinander verschoben. Die vertikale Detachmentenergie (VDE) der Komplexe nimmt mit der Anzahl der angelagerten Wassermoleküle zu (siehe dazu auch Tabelle 4.4). Diese Zunahme resultiert aus einer erhöhten Stabilisierung der negativen Ladung durch die Wassermoleküle. Auf Grund der ähnlichen Schwingungsstruktur aller drei Spektren werden diese nun anhand des Spektrums des ersten Wasserkomplexes interpretiert, welches nochmals genauer in Abbildung 4.10 dargestellt ist.

Es ist die gut aufgelöste Progression einer Schwingung mit einer Energie von $0,18 \pm 0,02$ eV (1450 ± 160 cm⁻¹) zu erkennen. Diese Progression ist höchstwahrscheinlich einer von zwei möglichen totalsymmetrischen Schwingungen (1443 cm⁻¹ und 1431 cm⁻¹) zuzuordnen, welche auch mittels Raman Spektroskopie an einem Phenanthren Einkristall gefunden wurde [62]. Dies deutet darauf hin, dass die Elektronendichte des „zusätzlichen“ Elektrons vor allem am aromatischen Ringsystem lokalisiert ist und das Wassermolekül lediglich stabilisierend auf die negative Ladung wirkt. Darüber hinaus ähnelt das Spektrum auch dem des Chrysens (siehe vorheriges Kapitel) und kann daher analog interpretiert werden: Durch die Anlagerung eines Elektrons an das aromatische System kommt es zu einer leichten Schwächung der C-C Bindungen, was eine schwache Vergrößerung des Ringsystems verursacht.

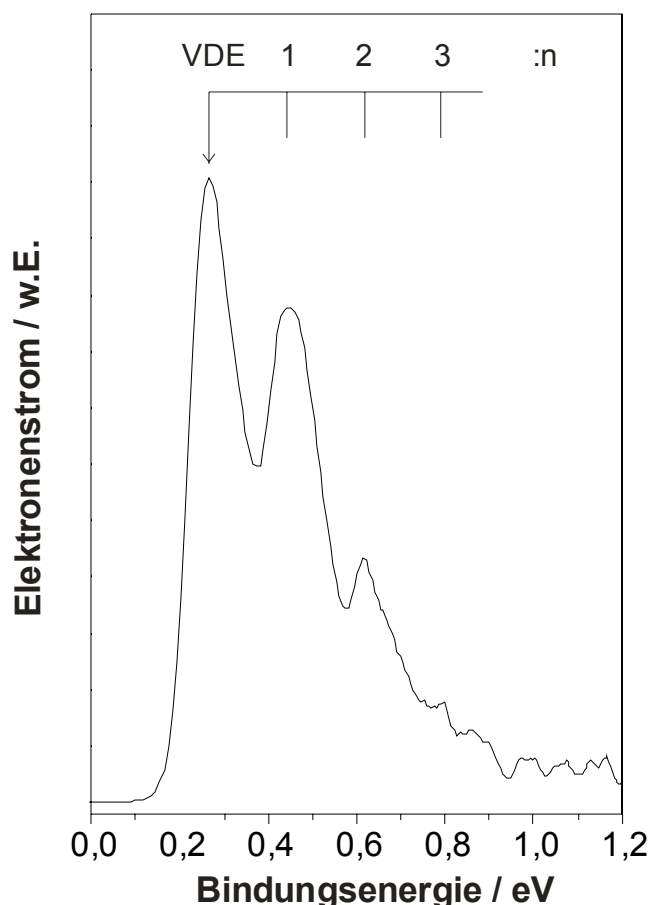


Abb. 4.10: PD-PES Spektrum des Phenanthren-Wasser Komplexes bei 532 nm. Das Spektrum zeigt eine signifikante Progression einer Schwingung, welche einer symmetrischen C-C Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Die Änderungen der Geometrie finden daher bevorzugt in der Spiegelebene des Moleküls statt, welche die meisten C Atome schneidet ($\sigma_v'(yz)$). Auch bei dem Phenanthren-Wasser Spektrum entspricht der erste Peak der vertikalen Detachmentenergie (VDE) und deutet auf nur kleine Änderungen zwischen der neutralen Geometrie und der des Anionenzustandes hin. Allerdings ist hier mit der Aussage, dass die VDE gleich der adiabatischen Elektronenaffinität ist, Vorsicht geboten. Falls nämlich die resultierende neutrale Geometrie nur ein lokales, aber kein globales Minimum darstellt, wäre das energetisch stabilste Isomer nur über starke Änderungen der Geometrie (zum Beispiel eine Wanderung des H₂O-Moleküls über das aromatische Ringsystem) zugänglich, was wiederum zu sehr kleinen Franck-Condon Faktoren und damit einer geringen Übergangswahrscheinlichkeit führen würde. Die VDE entspricht in diesem Falle aber zumindest der adiabatischen Elektronenaffinität eines (wenn auch nicht unbedingt des stabilsten) Isomers des

Neutralzustandes. Die Franck-Condon Faktoren der C-C „breathing“ Schwingung werden aber nach wie vor bevorzugt, falls man eine leichte Vergrößerung des Ringsystems in der Anionengeometrie im Vergleich zum Neutralzustand annimmt. Der aromatische Kohlenwasserstoff befindet sich somit in seiner optimalen Geometrie, während die lokalen Minima der Neutralengeometrie nur von der Andockstelle des Wassermoleküls an das aromatische Ringsystems abhängen.

Ähnliche Schwingungsprogressionen werden auch bei Spektren von anderen PAKs gefunden, wobei es hier keinen Unterschied macht, ob der PAK alleine [50,51,55] oder mit einem angelagerten Wassermolekül [49,50,63] gemessen wurde.

Betrachtet man nun die Spektren der anderen Komplexe in Abbildung 4.9, erkennt man ebenfalls, dass die Schwingungsstruktur erhalten bleibt, auch wenn deren Auflösung mit der Anzahl an angelagerten Wassermolekülen abnimmt. Eine Erklärung dazu könnte in der steigenden Anzahl möglicher Isomere liegen, die im Überschallstrahl entstehen und zu dem Spektrum beitragen.

Um nun auf die Elektronenaffinität des Phenanthrens schließen zu können, wollen wir uns einer von Schiedt et al. [49] eingeführten Extrapolationsmethode bedienen. Sie basiert auf der Annahme, dass ein Zusammenhang zwischen der VDE der Wassercluster und der Anzahl angelagerter Wassermoleküle besteht. Des Weiteren wird dieser Zusammenhang als linear angenommen. Allerdings wird das Ausmaß der Stabilisierung der negativen Ladung bei jedem weiteren Wassermolekül, welches an das aromatische Ringsystem anlagert, geringer. Das bedeutet, dass der größte Stabilisierungsbeitrag beim Anlagern des ersten Wassermoleküls an Phenanthren passiert und bei höheren Wasserclustern die VDE zu einem bestimmten Wert konvergieren sollte – ansonsten wäre die Elektronenaffinität von Phenanthren in wässriger Lösung unendlich groß. Ein solches Verhalten konnte auch bei den Wasserclustern des Naphthalins gezeigt werden [63].

Da aber eine Messung von Wasserclustern des Phenanthrens mit mehr als vier angelagerten Wassermolekülen an der geringen Signalintensität scheiterte, stehen uns für die Extrapolation nur drei Punkte zu Verfügung. Das Verwenden eines Polynoms ist daher nicht möglich und es wird im Folgenden eine lineare Näherung

verwendet. Da aber der besagte Stabilisierungseffekt bei der Anlagerung des ersten Wassermoleküls am Größten ist, muss der ermittelte Achsenabschnitt noch um -50 meV korrigiert werden. Dieser Wert wurde von Schiedt et al. (siehe ebenfalls [49]) mittels Untersuchungen an Bithiophen und Azulen und deren Wassercluster ermittelt. Diese Art der Extrapolation eignet sich vor allem für niedere Wasserkomplexe und basiert auf der Bildung von einseitigen Wassersubclustern („one-sided subcluster“) – Clustern, bei denen sich jedes der H₂O Moleküle auf derselben Seite des aromatischen Ringsystems befindet und an ein weiteres bindet. Diese Bildung geht mit der Tatsache einher, dass die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen energetisch günstiger ist, als die Wechselwirkung eines Wasserstoffatoms mit der negativen Ladung am Aromaten. Dies wird auch mittels theoretischer Betrachtungen beobachtet, die weiter unten vorgestellt werden. Durch diese Art der Komplexbildung ist die Stabilisierung des Komplexes, die jedes weitere Wassermolekül zur negativen Ladung beiträgt, ungefähr konstant, nachdem sich der erste Wasserkomplex gebildet hat. Jedes neu dazukommende Wassermolekül bindet in erster Linie stark mit einem Wasserstoffatom an das Sauerstoffatom eines, schon an das aromatische Ringsystem andockende Wassermolekül und schwach mit dem seinem zweiten H-Atom an den aromatischen Kohlenwasserstoff.

Das Ergebnis der linearen Extrapolation ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

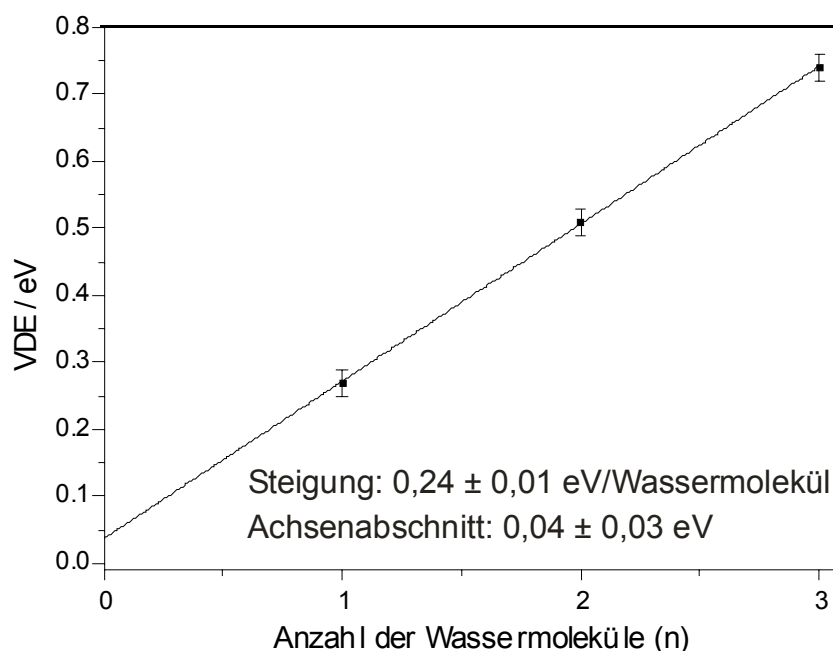


Abb. 4.11: Auftragung der VDEs der Phenanthren $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster gegen deren Anzahl an Wassermolekülen (n ; $n=1-3$). Mittels einer linearen Regression kann der Achsenabschnitt ermittelt werden; die Steigung der Gerade ist ebenfalls in der Abbildung wiedergeben.

Der ermittelte Achsenabschnitt der linearen Regression ist zwar positiv ($0,04 \pm 0,03$ eV), allerdings wird nach der Korrektur von -50 meV ein leicht negativer Wert von $-0,01 \pm 0,04$ eV für die Elektronenaffinität von Phenanthren erhalten.

4.2.2 Berechnungen

In diesem Abschnitt soll nun auf theoretische Betrachtungen des Phenanthren-Anions und dessen Wasserkomplexe eingegangen werden. Zum einem soll ermittelt werden, ob die Mikrosolvatation wirklich über die oben beschriebene Bildung von „one-sided subcluster“ einhergeht. Zum anderen soll auch mittels der Berechnungen überprüft werden, ob die Elektronenaffinität von Phenanthren im Negativen landet. Des Weiteren erhält man noch zusätzlich Informationen über die Geometrien und Geometrieunterschiede der neutralen und anionischen Phenanthren-Wasser Komplexe.

Bei den Berechnungen ist als aller erstes zu beachten, dass man bei der PD-PES vom Grundzustand des Anions startet. Die Potentialflächen der anionischen Phenanthren-Wasser-Komplexe liegen energetisch deutlich tiefer als die der

neutralen. Dies ist durch die Tatsache bedingt, dass eine Monopol-Dipol Wechselwirkung deutlich stärker ist, als eine Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol. Die VDEs der Komplexe sind dadurch vor allem von der Anionengeometrie abhängig und dessen Optimierung somit der entscheidende Schritt.

Alle Berechnungen wurden mittels Gaussian 03 package [64] durchgeführt. Da bei Anionen das zusätzliche Elektron am Molekül relativ schwach gebunden ist, werden bei den Berechnungen große Basissätze mit diffusen Funktionen benötigt. Daher ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Methode der Wahl [65]. Alle in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden mittels dieser Methode zusammen mit dem B3LYP-Funktional [66,67] und der 6-31++G**-Basis erhalten. Es konnte so bereits gezeigt werden [68,69], dass sehr gute Ergebnisse in relativ kurzer Zeit auch für derartig gebundene Cluster erhalten werden konnten. Alle weiter unten gezeigten Strukturen sind geometrioptimiert und stellen Minima in Potentialfläche dar. Die VDEs der unterschiedlichen Spezies wurden berechnet, indem die Gesamtenergie des Anions von der Energie der neutralen Spezies in der Geometrie des Anions, welche mittels „single point“-Berechnungen erhalten wurde, subtrahiert wurde. Um einen Vergleich mit den experimentellen Daten zu erhalten, wurde die neutrale Spezies ausgehend von der anionischen Minimumstruktur geometrioptimiert und deren Energie berechnet. Die Elektronenaffinität der Komplexe wurde anschließend aus der Differenz der Gesamtenergie aus neutraler und anionischer Spezies erhalten. Allerdings wurde kein Versuch unternommen, das globale Minimum der neutralen Form zu erhalten, da starke Geometrieunterschiede schlechte Franck-Condon-Faktoren zu Folge hätten. Ein Detachment in eine solche neutrale Geometrie wäre somit sehr unwahrscheinlich und würde nicht zum Spektrum beitragen. Ein Vergleich der berechneten Elektronenaffinitäten mit dem Experiment wäre daher nicht möglich. Die hier berechneten Elektronenaffinitäten entsprechen daher nicht den adiabatischen EAs der jeweiligen Komplexe. In weiterer Folge wollen wir von verschiedenen Isomeren der Komplexe sprechen. Ein Isomer stellt dabei eine bestimmte Anordnung der Wassermoleküle am aromatischen Grundgerüst dar. Somit können aber auch die berechneten Elektronenaffinitäten den adiabatischen EAs der jeweiligen Isomere zugeordnet werden.

Das Isomer niederster Energie, welches für den kleinsten Phenanthren-Wasser-Komplex gefunden wurde, ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

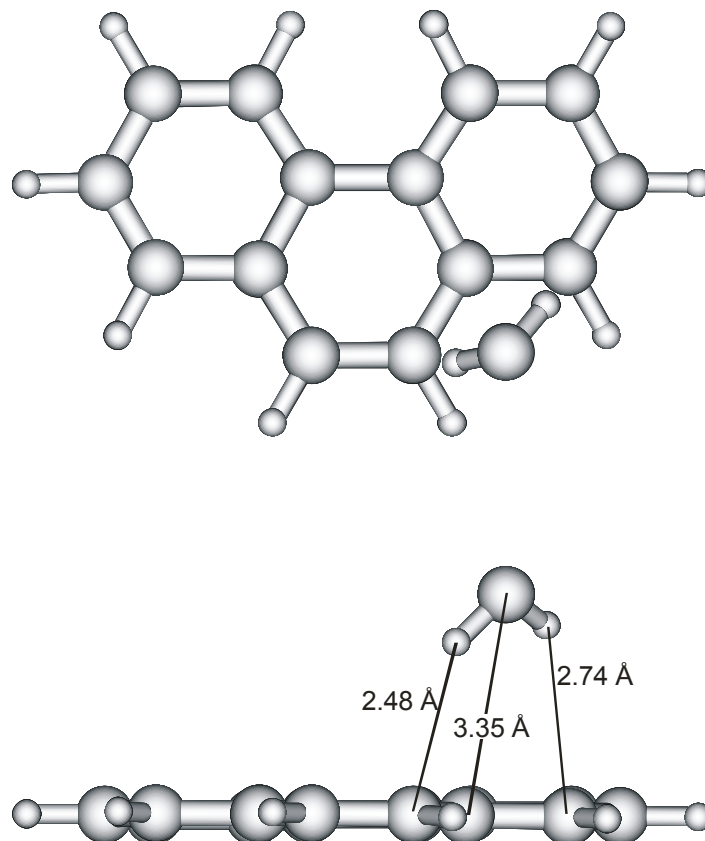


Abb. 4.12: Niederenergetisches Isomer des anionischen Phenanthren(H_2O)-Komplexes. Das H_2O -Molekül liegt geneigt auf dem Phenanthrenmolekül. Zudem findet eine leichte Verzerrung des Ringsystems statt, wodurch dieses leicht von seiner Planarität abweicht.

Es muss allerdings hinzugefügt werden, dass ebenfalls lokale Minima für andere Anordnungen des Wassermoleküls zum Phenanthrengerüst gefunden wurden. Die Energieunterschiede zur in Abbildung 4.12 gezeigten Geometrie fallen dabei sehr gering aus und betragen bei den verschiedenen Isomeren zumeist deutlich weniger als $2,3 \text{ kcal/mol}$ ($0,1 \text{ eV}$; 800 cm^{-1}). Es ist daher durchaus denkbar, dass sich mehrere Isomere im Überschallstrahl bilden und zu dem Spektrum beitragen. Diese unterschiedlichen Spezies können allerdings mit der Methode der PD-PES nicht aufgelöst werden.

Die Geometrie des Clusters spiegelt gut die Ergebnisse aus dem Experiment wieder: Die Elektronendichte der negativen Ladung ist am aromatischen Ringsystem konzentriert und über den ganzen PAK verschmiert. Die Neutralengeometrie unterscheidet sich auch nur relativ wenig von der des anionischen Komplexes. Das Wassermolekül ist schwächer im Neutralzustand gebunden und auch das Phenanthrenmolekül verändert sich nur geringfügig.

Das Ringsystem im Anion ist im Vergleich zum Neutralen etwas geweitet und seine Planarität wird leicht gestört.

Alle berechneten Elektronenaffinitäten sind in Tabelle 4.5 aufgelistet und den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Tab. 4.5: Vergleich der Elektronenaffinitäten (EA) und vertikalen Detachmentenergien (VDE) aus Experiment (Exp.) und Berechnung (ber.). Die Elektronenaffinitäten und VDEs mit Nullpunktskorrektur sind in Klammern aufgeführt. Alleine die Werte für die adiabatischen Elektronenaffinitäten stimmen gut mit den experimentell erhaltenen überein.

Spezies	VDE (ber.) ¹ / eV	EA (ber.) ¹ / eV	VDE (Exp.) / eV
Phenanthren·H ₂ O	0,119 (0,281)	-0,034 (0,128)	-0,01 ± 0,04 ²
Phenanthren·(H ₂ O)	0,430 (0,558)	0,255 (0,383)	0,27 ± 0,02
Phenanthren·(H ₂ O) ₂	0,679 (0,797)	0,475 (0,592)	0,51 ± 0,02

¹: Werte wurden mittels DFT B3LYP/6-31++G** erhalten

²: Wert aus der Extrapolation; siehe vorhergehenden Abschnitt

Die berechneten Elektronenaffinitäten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten. Beachtet man allerdings bei den Berechnungen die Korrektur der Nullpunktsschwingung (ZPE) werden die Werte (in Klammern) systematisch zu groß. Dieses Verhalten konnte aber bereits von Dessent [70] am Beispiel von Anthracen beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür könnte in den unterschiedlichen Skalierungsfaktoren für Schwingungsenergien zwischen Anion und

Neutralem liegen, wobei im Gegensatz zu Neutramolekülen die Faktoren für Anionen weitgehend unbekannt sind.

Bei den möglichen Isomeren des anionischen Komplexes bestehend aus Phenanthren und zwei Wassermolekülen, findet man, dass das Isomer, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden H_2O -Molekülen ausbildet um 3,2 kcal/mol ($0,14 \text{ eV}$; 1100 cm^{-1}) energetisch tiefer liegt, als jenes, bei dem beide Wassermoleküle an den gegenüberliegenden Seiten des aromatischen Ringsystems angeordnet sind. Beide Isomere sind in Abbildung 4.13 wiedergegeben.

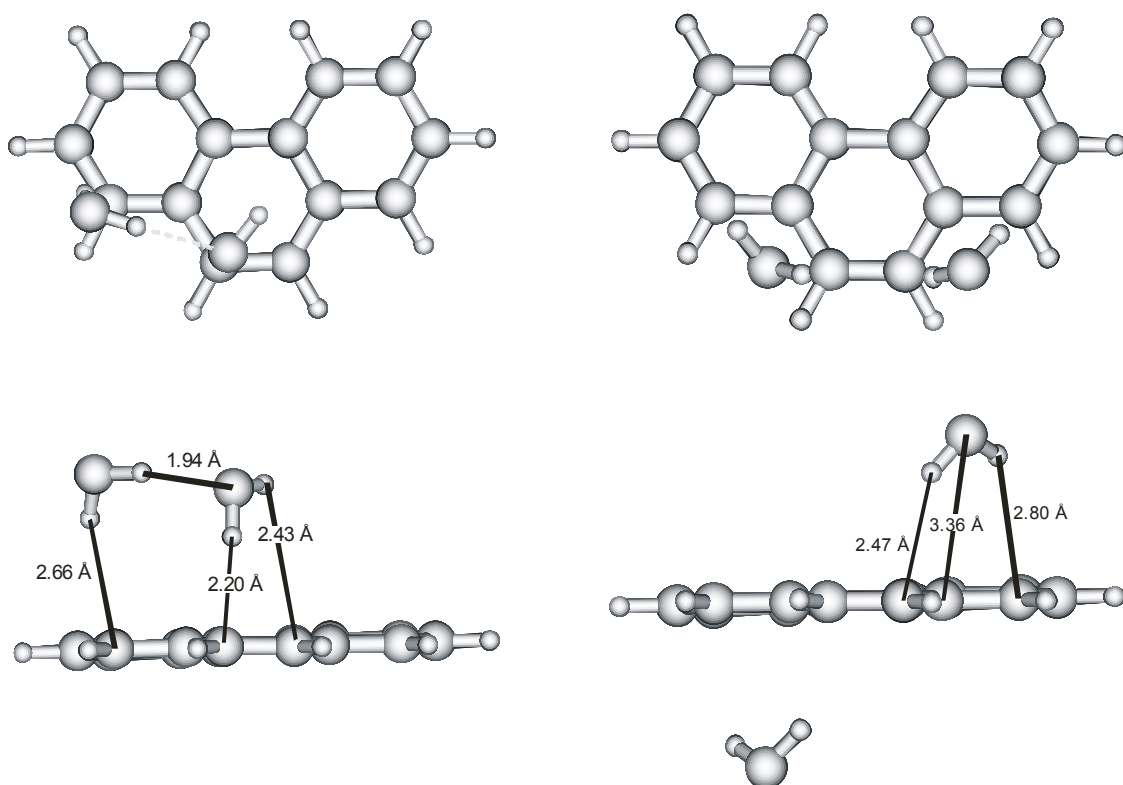


Abb. 4.13: Zwei Isomere des Phenanthren- $(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplexes. Das Isomer mit einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen den H_2O -Molekülen ist um 3,2 kcal/mol energetisch tiefer liegend als jenes, bei dem die Wassermoleküle sich an gegenüberliegenden Seiten des Phenanthrens befinden.

Die Berechnungen verfestigen somit die Annahme, dass die Mikrosolvatation von Phenanthren-Anionen über die Bildung „one-sided subcluster“ der Wassermoleküle erfolgt. Aus den Berechnungen kann auch geschlossen werden, dass es auf Grund des großen Energieunterschiedes der Isomere in den kalten Bedingungen des Überschallstrahls hauptsächlich zur Bildung der Komplexe kommt, an denen sich

beide Wassermoleküle aneinander anlagern. Der Anteil an Isomeren, bei denen sich die H₂O-Moleküle auf den zwei gegenüberliegenden Seiten des aromatischen Ringsystems befinden, ist vernachlässigbar gering und daher tragen solche Komplexe auch nicht zum Spektrum bei. Die berechnete Elektronenaffinität für den stabileren Komplex stimmt auch hier wieder gut mit der experimentell gefundenen überein (siehe Tabelle 4.5). Motiviert durch die Zuverlässigkeit der berechneten EA wurde schließlich auch noch die von Phenanthren allein ermittelt. Auch dieser Wert (-0,03 eV) stimmt gut mit dem aus der Extrapolationsmethode erhaltenen überein. Er liegt im Negativen und somit muss das Fehlen eines Muttermolekülpeaks von anionischem Phenanthren im Massenspektrum auf seine geringe oder gar negative Elektronenaffinität zurückzuführen sein. Die Berechnungen erlauben darüber hinaus noch, die oben genannte zweite Möglichkeit auszuschließen: Die Geometrieunterschiede zwischen Anion und Neutramolekül sind bei Phenanthren sehr gering und ähneln denen von Chrysen (wie schon weiter oben spekuliert wurde).

4.3 Elektronenaffinitäten von PAKs

Dieses Kapitel soll Bezug nehmen auf einen von Chen und Chen [71] veröffentlichten Artikel, worin der Versuch unternommen wurde, die Diskrepanz zwischen Elektronenaffinitäten, die mittels Electron Capture Detection (ECD) und solchen, die mittels anderer Methoden (Electron Transmission Spectroscopy – ETS, Electron Transfer Equilibria – ETE und auch PD-PES) bestimmt wurden, zu erklären. Die ECD Daten weichen zumeist (wie schon bei Chrysen bemerkt wurde) meist zu höheren Werten ab. Positive Werte [48,71] erhält man daher mittels dieser Methode bei Naphthalin ($0,15 \pm 0,05$ eV) und auch Phenanthren ($0,31 \pm 0,02$ eV). Von Chen und Chen wurde daher vorgeschlagen, Elektronenaffinitäten, die mittels PD-PES erhalten wurden, als nicht korrekt und meist falsch zugeordnet einzustufen. Eine andere Zuordnung der Schwingungsbanden scheint aber nicht plausibel: Der Peak bei niederster Bindungsenergie muss dem 0-0 Übergang entsprechen (siehe z.B. Chrysen); auf Grund seiner Intensität – es ist auch der Peak höchster Intensität – ist ein Hotband auszuschließen.

Eine Fehlzuzuordnung wurde auch beim Spektrum von O_2 von Chen und Chen angenommen, welches bei uns zumeist als Referenz für Messungen mit Wellenlängen des Detachmentlasers im Sichtbaren und IR fungiert. Allerdings konnten Ervin et al. [72] zeigen, dass ihr Spektrum, in welchem sogar die Spin-Bahn Komponente des Sauerstoffmoleküls aufgelöst werden konnte, sehr gut mit ihren Berechnungen übereinstimmt. Außerdem schlugen diese Autoren vor, Daten, welche mittels ECD ermittelt wurden mit großer Vorsicht zu behandeln (siehe auch [72]).

Im Falle des Naphthalins wurde von Chen und Chen verschwiegen, dass mit der unabhängigen (und im Vergleich zur ECD auch direkten) Methode ETS der gleiche Werte für die Elektronenaffinität [73] erhalten wird, wie mit der Extrapolationsmethode [21].

Obwohl das Fehlen eines Muttermolekülpeaks im Massenspektrum zwar noch kein Beweis für eine negative Elektronenaffinität des Moleküls ist, gilt für den umgekehrten Fall das Gegenteil: Ein Muttermolekülpeak im Massenspektrum kann nur auftreten, falls die Spezies eine positive Elektronenaffinität besitzt. Klärungsbedarf besteht lediglich darin, ob der Peak bei dem m/z -Verhältnis auch dem Muttermolekül zuzuordnen ist und nicht durch etwaige Clusterbildung von Fragmenten im Massenspektrum auftritt. Im Falle von Naphthalin konnten Publikationen von Dougherty und Weisenberger [74] und Von Ardenne et al. [75] gefunden werden, die das Auftreten eines Peaks bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 128 amu beschreiben. Betrachtet man aber diesen vermeintlichen Muttermolekülpeak von Dougherty und Weisenberger genauer, findet man, dass dieser Peak sehr geringe Intensität aufweist und ebenfalls mit gleicher Intensität bei Anthracen zu finden ist. Selbiges findet man bei dem Peak, der eine Masse höher als Naphthalin liegt. Ob die Masse 128 nun wirklich dem Naphthalin-Anion zuzuordnen ist und nicht eher von etwaigen Clusterionen stammt, ist somit in Frage zu stellen.

Die Spektren von von Ardenne et al. hingegen zeichnen ein komplett anderes Bild: Obwohl von ihnen berichtet wurde, Peaks bei der Masse von Naphthalin und auch Phenanthren gefunden zu haben, wurden – unserer Meinung nach – diese Peaks irrtümlich ihren anionischen Muttermassen zugeordnet. Während nämlich Anthracen,

Tetracen, Coronen und Pyren intensive Peaks bei ihren Muttermassen zeigen, ist dieser Peak bei Fluoren, Naphthalin und Phenanthren nur von sehr geringer Intensität und der H-Verlustpeak dominiert. Der kleine Peak bei den zuletzt genannten Molekülen ist daher eher dem ^{13}C -Isotopomer des H-Verlustpeaks zuzuordnen, vor allem, da seine Intensität gut mit der natürlichen Häufigkeit von ^{13}C korrespondiert. Daher ergeben auch die Massenspektren ein Bild, welches mit unserer Interpretation gut einhergeht: Bei Molekülen mit einer positiven Elektronenaffinität wie Anthracen [50], Coronen [60], Pyren [51] und Tetracen [73,76] ist ein intensiver Muttermolekülpeak des Anions zu sehen. Bei Molekülen mit negativer oder nur sehr geringer positiver Elektronenaffinität, wie Naphthalin [49,63,73] und Phenanthren (und höchstwahrscheinlich auch Fluoren) hingegen dominiert der H-Verlustpeak und der Muttermolekülpeak tritt nicht im Spektrum auf.

4.4 Das Reduktionspotential und die Elektronenaffinität

Da bei der elektrochemischen Reduktion einer Substanz ein Elektron von der reduzierenden Elektrode auf ein Molekül übertragen wird, liegt es nahe, dass die Elektronenaffinität des Moleküls in irgendeiner Form mit dem Reduktionspotential (oder genauer: dem Halbstufenreduktionspotential; $E_{1/2}$) der Substanz korreliert. Ein solcher Zusammenhang wurde schon von Matsen [77] vorgeschlagen. Der Prozess der Reduktion kann in folgende Einzelschritte unterteilt werden:

An der Elektrode kommt es zu einem Elektronentransfer auf das Molekül A. Die freie Enthalpie der Elektronenanlagerung ($\Delta G_a^0(A)$) kann bei dem Elektronentransfer von einem freien Elektron (e) auf ein isoliertes Molekül A in sehr guter Näherung mit dem negativen Wert der Elektronenaffinität dieser Substanz ($EA(A)$) beschrieben werden.

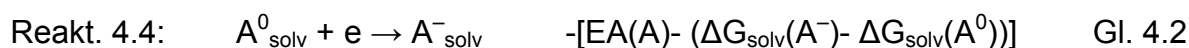


Das hochgestellte Zeichen von den bei der Reaktion beteiligten Molekülen gibt ihren Ladungszustand wieder. Da es sich bei einer Reduktion aber um einen Vorgang in

Lösung handelt, ist natürlich auch noch die freie Solvatationsenthalpie des Anions ($\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^-)$) und die des Neutramoleküls ($\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^0)$) zu beachten.



Man erhält somit für den gesamten Reduktionsprozess:



Da die Solvatationsenergie von Neutramolekülen meist um Größenordnungen kleiner ist, als die von Anionen, kann diese bei Differenzbildung der freien Solvatationsenergien ($\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A})$) vernachlässigt werden:

$$\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}) = \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^-) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^0) \approx \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^-) \quad \text{Gl. 4.3}$$

Da eine elektrochemische Messung immer mit einer Referenzelektrode durchgeführt wird, geht ihr Potential (E_{ref}) auch in die Gleichung mit ein. Des Weiteren muss noch beachtet werden, dass die freien Enthalpien über folgenden Zusammenhang mit $E_{1/2}$ korreliert sind:

$$E_{1/2} = -zF\Delta G^0 \quad \text{Gl. 4.4}$$

z gibt die Zahl der an dem Prozess beteiligten Elektronen wieder (hier: $z = 1$) und F ist die Faradaykonstante. Letztere fällt weg, wenn man die Solvatationsenergien und die EA in eV angibt. Man erhält daher für das Reduktionspotential vereinfacht:

$$E_{1/2} \approx \text{EA}(\text{A}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{A}^-) - E_{\text{ref}} \quad \text{Gl. 4.5}$$

Ist die Solvatationsenergie des Anions für alle aromatischen Kohlenwasserstoffe gleich, resultiert aus einer Auftragung des Halbstufenreduktionspotentials gegen die Elektronenaffinität eine Steigung von eins. Ein solches Verhalten wurde von Chen et al. [48,71] für verschiedene PAKs mit den aus ECD-Daten stammenden Elektronenaffinitäten und Reduktionspotentialen ermittelt, die aus einer Dioxan-

Wasser Lösung [78] gefunden wurden. Crocker et al. [76] hingegen fanden mit denselben Reduktionspotentialen und ihren aus ETE-Messungen stammenden Elektronenaffinitäten eine Steigung kleiner als eins (0,72). Gemäß ihren Ergebnissen ist ein lineares Verhalten mit einer Steigung kleiner als eins für Fälle zu erwarten, bei denen ein Ansteigen der Elektronenaffinität mit einer steigenden Delokalisierung der negativen Ladung einhergeht. Die Solvataion des Anions wird nämlich durch ein höheres Maß an Delokalisierung exothermer. Ein solches Verhalten konnte beispielsweise bei substituierten Chinonen und Nitrobenzolen gefunden werden [79,80]. Bei diesen Substanzen führen elektronnegative Substituenten, die eine Ladungsdelokalisation begünstigen, zu Steigungen deutlich kleiner als eins.

Wir wollen nun dieses Verhalten mit den neu bestimmten EAs von Chrysen und Phenanthren nochmals überprüfen und dabei Werte aus ECD-Daten aus den bereits vorher besprochenen Gründen ausklammern. Die Halbstufenreduktionspotentiale sowie die Elektronenaffinitäten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 4.6 zu finden. Die Auftragung Halbstufenreduktionspotential gegen Elektronenaffinität ist in Abbildung 4.14 zu sehen.

Tab. 4.6: Elektronenaffinitäten und Halbstufenreduktionspotentiale verschiedenster PAKs. Bei den Werten für Elektronenaffinitäten wurden ECD-Daten nicht berücksichtigt. Die Reduktionspotentiale wurden gegen eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) und in einer 75%igen wässrigen Dioxan Lösung gemessen. (Ausnahme: Der Wert für Benzol wurde in reinem Dioxan bestimmt.)

Substanz	VDE (EA) / eV	E _{1/2} / V
Benzol	-1,12 ± 0,030 [73]	-3,42 ± 0,05 [81]
Naphthalin	-0,200 ± 0,050 [49]	-2,50 ± 0,05 [78]
Phenanthren	-0,01 ± 0,04	-2,46 ± 0,05 [78]
Chrysen	0,32 ± 0,01	-2,30 ± 0,05 [78]
Pyren	0,406 ± 0,005 [51]	-2,11 ± 0,05 [78]
Coronen	0,47 ± 0,09 [60]	-2,04 ± 0,05 [78]
Anthracen	0,530 ± 0,005 [50]	-1,96 ± 0,05 [78]
Benzo[a]pyren	0,79 ± 0,04 [76]	-1,85 ± 0,05 [78]
Perylen	0,973 ± 0,005 [82]	-1,67 ± 0,05 [78]
Tetracen	1,04 ± 0,04 [76]	-1,58 ± 0,05 [78]

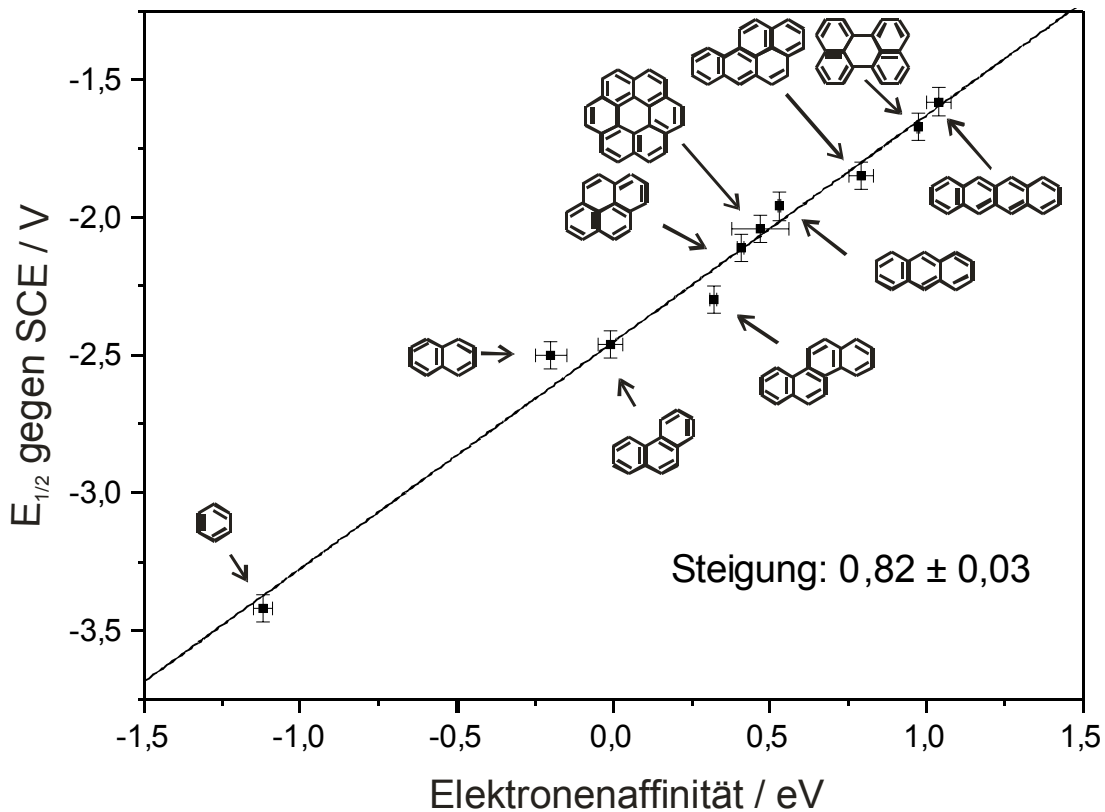


Abb. 4.14: Plot der Elektronenaffinität gegen das Halbstufenreduktionspotential für unterschiedliche PAKs. Trotz einer gewissen Streuung ist ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung kleiner als eins zu erkennen.

Klar zu erkennen ist, dass ein linearer Zusammenhang besteht, trotz einer gewissen Streuung. Die Steigung der ermittelten Gerade ist kleiner als eins ($0,82 \pm 0,03$) und auch deutlich näher an dem von Crocker et al. [76] ermittelten Wert von 0,72. Es muss aber angemerkt werden, dass diese Beziehung etwas mit Vorsicht zu genießen ist. Zwar existieren viele Werte für die Reduktionspotentiale der PAKs, viele von ihnen wurden aber nicht unter gleichen Bedingungen ermittelt. Hier konnten zwar fast alle Potentiale aus einer Referenz entnommen werden, allerdings war es bei Benzol auf Grund dessen niedrigen Reduktionspotentials nicht möglich, dieses in einer 75%igen wässrigen Dioxan Lösung zu bestimmen. Stattdessen musste reines (wasserfreies) Dioxan verwendet werden. Dieser Unterschied in der Zusammensetzung des Lösungsmittels könnte somit auch etwas die freie Solvatationsenergie von anionischem Benzol verändern.

Trotz alledem sei noch bemerkt, dass diese Tendenz ausgezeichnet für Phenanthren übereinstimmt und somit einen weiteren Hinweis auf eine negative (oder zumindest nur geringe positive) Elektronenaffinität darstellt.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnten in dieser Arbeit zwei polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht werden, dessen Elektronenaffinitäten zuvor nur durch zweifelhafte Daten der ECD-Messungen bestimmt wurden. Bei Chrysen kann die EA direkt bestimmt werden. Es zeigt sich im Massenspektrum ein intensiver Muttermolekülpeak. Fragmente treten mit unserer Methode der Elektronenanlagerung nicht auf. Man erhält durch die Wahl unterschiedlicher Wellenlängen des Detachmentlasers verschiedene Auskünfte über das System. So konnte – wie schon erwähnt – die Elektronenaffinität des Moleküls direkt bestimmt werden und es zeigte sich im Singlettzustand des neutralen Moleküls eine signifikante Progression einer totalsymmetrischen „breathing mode“. Bei 355 nm wurde ein angeregter Anionenzustand gefunden, der unter Autodetachment in einem vibratorisch heißen S_0 -Zustand des Chrysens landet. Zur Erklärung wurde ein möglicher Relaxationsmechanismus im Anion vorgestellt. Schließlich wurde zusätzlich noch der erste angeregte Triplettzustand von neutralem Chrysen sichtbar.

Bei Phenanthren verhält sich die Situation anders: Es konnte kein Muttermolekülpeak im Massenspektrum gefunden werden. Dies lieferte schon den ersten Hinweis auf eine nur sehr geringe oder gar negative Elektronenaffinität dieses Moleküls. Durch Messung der PD-PES Spektren der ersten Wassercluster dieses Moleküls konnte mittels einer Extrapolationsmethode für kleine Cluster, welche mittels Kalibration von Schied et al. [49] eingeführt wurde, ein Wert um null für die EA erhalten werden. Zusätzlich konnte (unterstützt durch theoretische Berechnungen) gezeigt werden, dass es bei der Mikrosolvatation von Phenanthren zur Ausbildung von so genannten „one-sided subclustern“ kommt.

Des Weiteren wurde noch ein möglicher Zusammenhang zwischen den Halbstufenreduktionspotential und der Elektronenaffinität untersucht. Es zeigt sich hierbei ein linearer Zusammenhang mit einer Steigung von $0,82 \pm 0,03$. Der für

Phenanthren ermittelte Wert für die Elektronenaffinität weicht ebenfalls nicht von dieser Tendenz ab.

Für Phenanthren weisen also alles in allem vier verschiedene Ansätze (Korrelation mit dem Reduktionpotential, theoretische Berechnungen, Extrapolation der VDEs kleiner Wassercluster und die Massenspektren) auf eine negative Elektronenaffinität hin.

Auf den am Anfang in diesem Kapitel über PAKs bereits erwähnten Zusammenhang der Elektronenaffinität mit der Karzinogenität des aromatischen Kohlenwasserstoffs soll hier nochmals kurz eingegangen werden. In Tabelle 4.7 sind die TEF-Werte (siehe [45]) der Aromaten ihrer Elektronenaffinität gegenübergestellt. PAKs, bei denen kein verllässlicher Wert für ihre Elektronenaffinität besteht, sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

Tab. 4.7: Einige umweltrelevante PAKs und ihre Toxizität im Vergleich mit ihrer Elektronenaffinität. TEF = Toxizitätsäquivalentfaktor (Quelle: [45])

PAK	TEF	EA / eV
Benzo[a]pyren	1	0,79 ± 0,04 [76]
Anthracen	0,01	0,530 ± 0,005 [50]
Chrysen	0,01	0,32 ± 0,01
Naphthalin	0,001	-0,200 ± 0,050 [49]
Phenanthren	0,001	-0,01 ± 0,04
Pyren	0,001	0,406 ± 0,005 [51]

Es scheint eine klare Übereinstimmung zu bestehen: PAKs mit größerer Elektronenaffinität zeigen auch einen höheren TEF-Wert. Die einzige Ausnahme ist Pyren. Aber hier ist zu bemerken, dass das rein thermodynamische Modell des Elektronentransfers an seine Grenzen zu stoßen scheint, da es strukturelle Eigenschaften der PAKs vollkommen vernachlässigt (das Gegenteil ist bei dem Erklärungsversuch über „bay-regions“ der Fall): Bei einem der möglichen Reaktionsmechanismen des Aromaten mit der DNA kommt es zu einer Epoxidbildung des PAKs und nach anschließender Hydrolyse zu einem Dialkohol. Dieser bildet wiederum ein Epoxid (dieses ist in einer „bay-region“ besonders reaktiv) aus, welches mit der DNA einer Zelle reagiert (siehe [44]). Dieser

Reaktionsmechanismus ist nur bei Substanzen möglich, bei denen ein Benzolring mindestens vier H-Atome besitzt – folglich nicht bei Pyren.

Die Tabelle erfasst leider noch ziemlich wenig PAKs – lediglich sechs der sechzehn umweltrelevanten – weshalb leider derartige Ideen noch sehr spekulativ ausfallen. Die Bestimmung der Elektronenaffinität weiterer PAKs könnte daher unter anderem auch aus dem Gesichtspunkt motiviert sein, den Vorgang der Karzinogenese genauer verstehen zu können.

Abschließend soll noch kurz auf einen anderen interessanten PAK eingegangen werden: Pentacen. Dünne Schichten aus Pentacen, ein elektronisch halbleitendes Material, sind auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften bei der Herstellung von organischen Feldeffekt-Transistoren (siehe zum Beispiel [83]) interessant. Dies würde PD-PES Untersuchungen an verschiedenen großen Pentacenclustern reizvoll machen.

5. Der OCIO·H₂O Komplex

Chloroxiden kommt beim Abbau von stratosphärischem Ozon eine wichtige Rolle zu. Es wird vorgeschlagen [84-86], dass der Zyklus des Abbaus mit der Bildung von einem schwach gebundenen Komplex aus Chlor mit Sauerstoffmolekülen (ClOO) einhergeht. ClOO stellt dabei ein kurzlebiges, reaktives Intermediat dar. Es wurde zusätzlich noch gefunden, dass das kovalent gebundene Isomer OCIO längerlebig ist und zu ClOO photoisomerisiert werden kann [87,88]. Die Barriere für diesen Prozess scheint abhängig von der chemischen Umgebung des Moleküls zu sein. So wurde in der Gasphase ein Wert von 15 kcal/mol (5200 cm⁻¹; 0,65 eV) [89] ermittelt, während in einer wässrigen Lösung die Isomerisierungsbarriere nur noch 12 kcal/mol (4200 cm⁻¹; 0,52 eV) [90] beträgt. Durch die Isomerisierung nimmt somit auch OCIO beim Ozonabbau in der Stratosphäre teil. Da die Solvatation des OCIO zu einer deutlichen Erniedrigung der Isomerisierungsbarriere führt, ist das Studium seiner Wassercluster auch von atmosphären-chemischen Interesse.

OCIO ist bereits mittels PD-PES [91,92,93] und Anionen-ZEKE Spektroskopie [93] studiert worden. Auch das schwach gebundene Isomer ClOO [93] konnte mittels letzterer Methode untersucht werden. Komplexe hingegen sind wenig untersucht. Für den OCIO·H₂O-Komplex existieren nur Ergebnisse aus der Matrix-isolationsspektroskopie [94] und aus theoretischen Berechnungen [95].

Chloroxide wurden in unserem Falle mittels Oxidation von Kaliumchlorat durch Schwefel- und Oxalsäure nach [96] erzeugt. Die Reaktion lief dabei bei ca. 340 K ab und wurde wegen der Explosionsgefahr von Chloroxiden in einem Stahlbehälter durchgeführt (siehe dazu [93]). Um das dadurch entstandene Gas dem Massenspektrometer zuzuführen, wurde Stickstoff mit einem Druck von 6 bar als Expansionsgas verwendet. Des Weiteren wurde ein Tropfen Wasser direkt in die Düse zugegeben, um die Bildung von Wasserclustern zu gewährleisten. Nach etwa

einer Stunde konnte das schon bekannte Massenspektrum [93] mit leichten Veränderungen erhalten werden, welches in Abbildung 5.1 dargestellt ist.

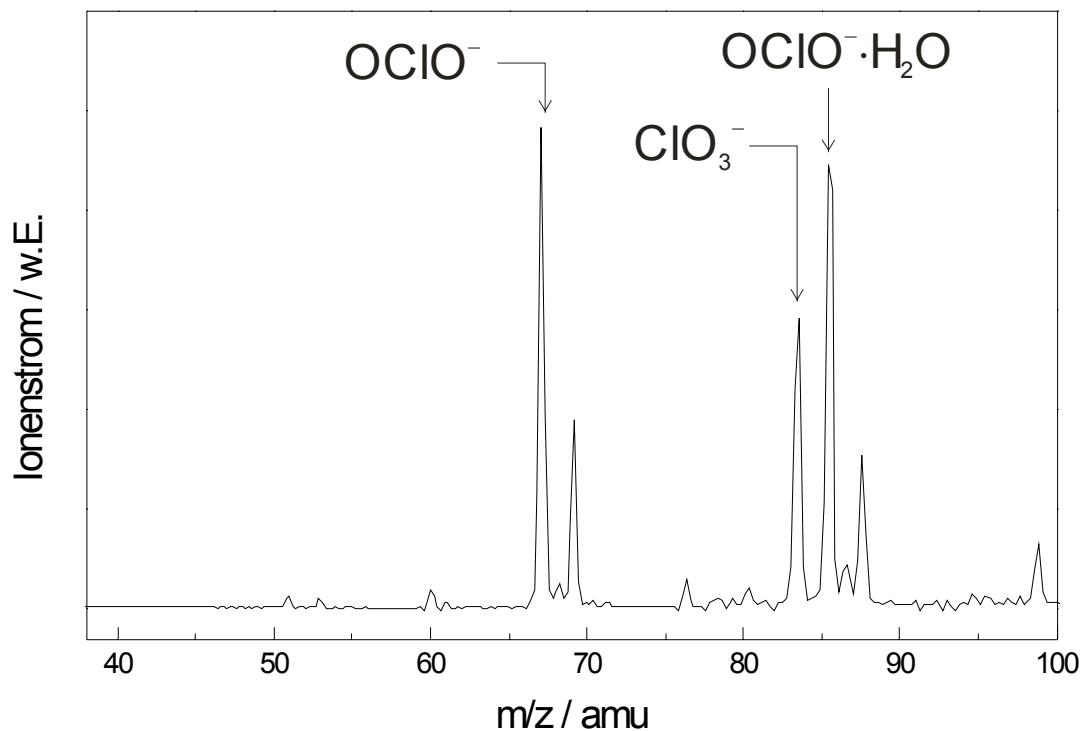


Abb. 5.1: Massenspektrum der Chloroxide etwa eine Stunde nach ihrer Erzeugung. Neben der schon aus [93] bekannten Spezies verschiedenster Chloroxide ist zusätzlich ein intensiver Peak der Masse 85 amu zu erkennen. Dieser Peak setzt sich auch OCIO·H₂O⁻ und der isobaren Interferenz des ³⁷Cl-Isotopomer von ClO₃⁻ zusammen.

In diesem Spektrum tritt ein intensiver Peak von OCIO·H₂O⁻ auf. Allerdings ist seine tatsächliche Intensität etwas geringer, als die Peakintensität bei Masse 85, da das ³⁷Cl-Isotopomer des Chlorat-Anions auch bei diesem m/z-Wert auftritt. Der OCIO·H₂O⁻-Komplex erscheint zwar auch im Massenspektrum von Distelrath und Boesl [93], allerdings ist dessen Intensität deutlich geringer und nur anhand seines ³⁷Cl-Isotopomers zu erkennen. Deren Massenspektrum wird ganz am Anfang der Chloroxidbildung auch in unserem Experiment reproduziert. Nach weiteren Stunden erhält man für kurze Zeit (ca. eine halbe Stunde lang) das in Abbildung 5.2 dargestellte Spektrum, bevor das Chloroxidsignal endgültig einbricht.

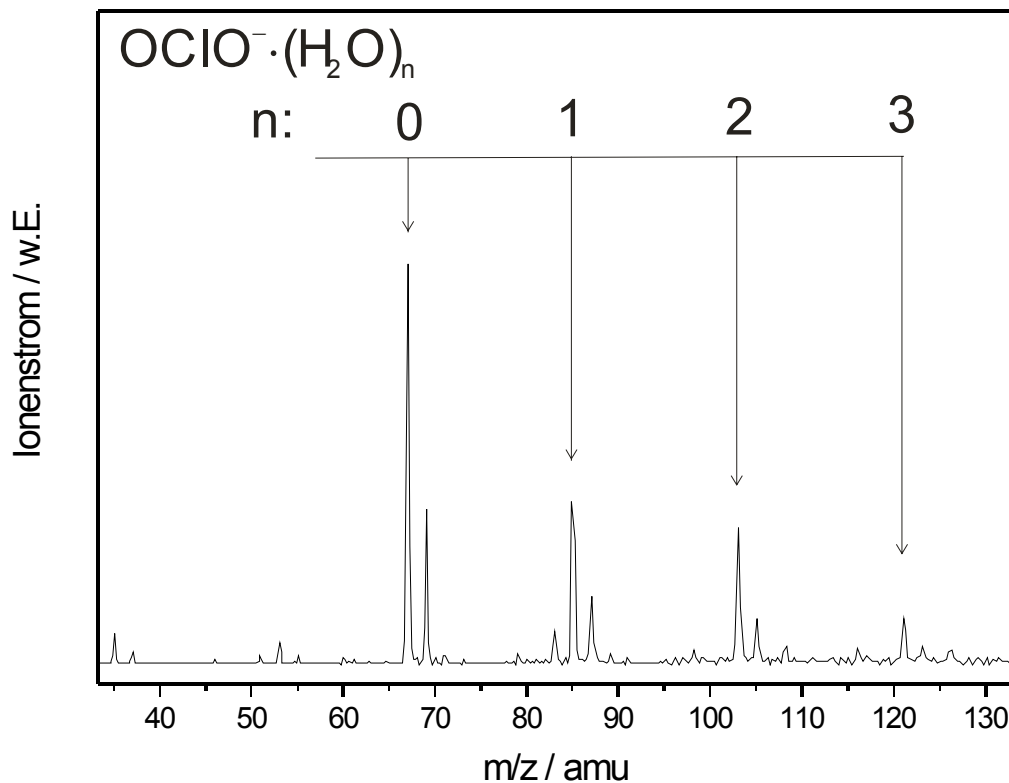


Abb. 5.2: Massenspektrum der Chloroxide mehrere Stunden nach ihrer Erzeugung. Es sind vor allem noch OCIO⁻ und dessen Wassercluster zu erkennen.

In Abbildung 5.2 sind vor allem OCIO⁻ und dessen Wassercluster zu erkennen, ClO₃⁻ hingegen fehlt fast vollständig. Dies bedeutet aber, dass zur Bildung der jeweiligen Spezies beim Elektronenattachementprozess die OCIO-Konzentration eine maßgebliche Rolle spielt. So scheinen bei einer höheren Konzentration von OCIO mehr Fragmentationsprozesse aufzutreten. (ClO₃ muss beispielsweise aus einem Prozess stammen, bei dem ein Sauerstoffatom mit OCIO reagiert.)

Leider war es im Gegensatz zum OCIO·H₂O-Komplex nicht möglich, Spektren der höheren Wassercluster aufzunehmen, da der Zeitraum ihres Auftretens zu kurz war. Das Spektrum des ersten Wasserkomplexes ist aber in Abbildung 5.3 dargestellt.

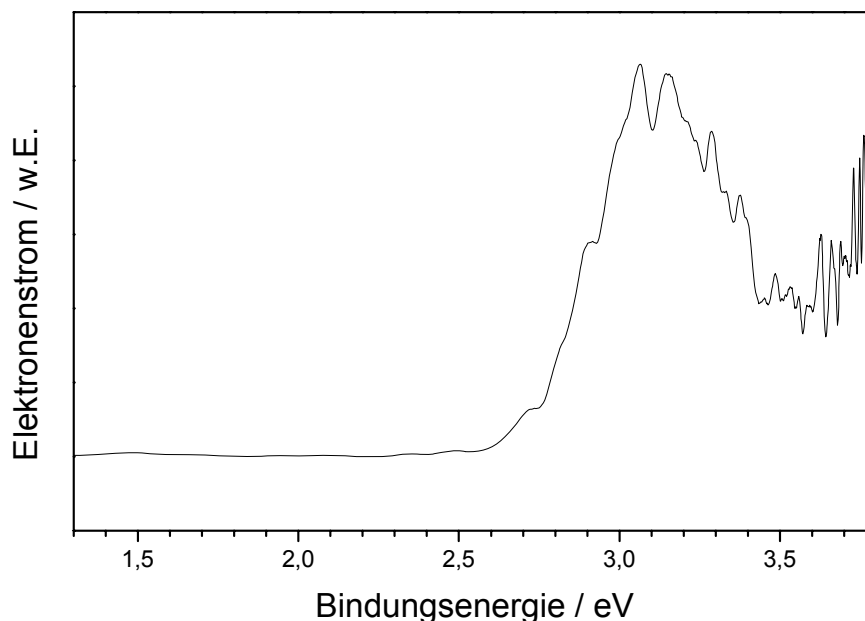


Abb. 5.3: PD-PES Spektrum des OCIO·H₂O Komplexes bei einer Detachmentwellenlänge von 302,5 nm. Eine Schwingungsstruktur ist zu erkennen. Die Lage des Spektrums weist darauf hin, dass sich tatsächlich um den OCIO·H₂O-Komplex und nicht um eine andere strukturisomere Form handelt.

Deutlich zu erkennen ist, dass das Spektrum in einem Bereich zwischen 2,5 und 3,5 eV Bindungsenergie auftritt. Obwohl wir bisher immer von einem OCIO⁻·H₂O gesprochen haben, liefert eigentlich erst das Spektrum letzte Gewissheit. Obwohl die Anionenerzeugung schon einen klaren Hinweis auf das Isomer OCIO⁻·H₂O liefert, wäre es durchaus denkbar, dass es sich bei dem Peak bei Masse 85 um andere Cluster, beispielsweise Cl⁻·O₂·H₂O handelt. Für Cluster des Chlors wäre aber in diesem Fall die Elektronenaffinität zu niedrig ($EA_{Cl} = 3,613577 \pm 0,000044$ [97]). Die assoziierten Moleküle (hier: H₂O und O₂) hätten zudem noch einen zusätzlichen, stabilisierenden Effekt vor allem für das Anion, was einen noch größeren Wert für die Elektronenaffinität des Clusters zu Folge hätte.

Zusätzlich muss noch überprüft werden, ob das PD-PES-Spektrum von Anionen der Masse 85 nicht von ³⁷ClO₃ stammt. Da aber auf der Masse von ³⁵ClO₃ bei 302,5 nm (4,10 eV) durch Photodetachment kein Neutralensignal zu sehen war, entspricht die dem OCIO⁻·H₂O Komplex überlagernden Spezies wahrscheinlich dem Chloration, welches eine viel höhere Elektronenaffinität besitzt ($4,25 \pm 0,10$ eV [91]).

Um das Spektrum leichter interpretieren zu können, wollen wir es dem Spektrum von OCIO (welches hier auch gleichzeitig als Referenz diente) gegenüberstellen (siehe Abbildung 5.4).

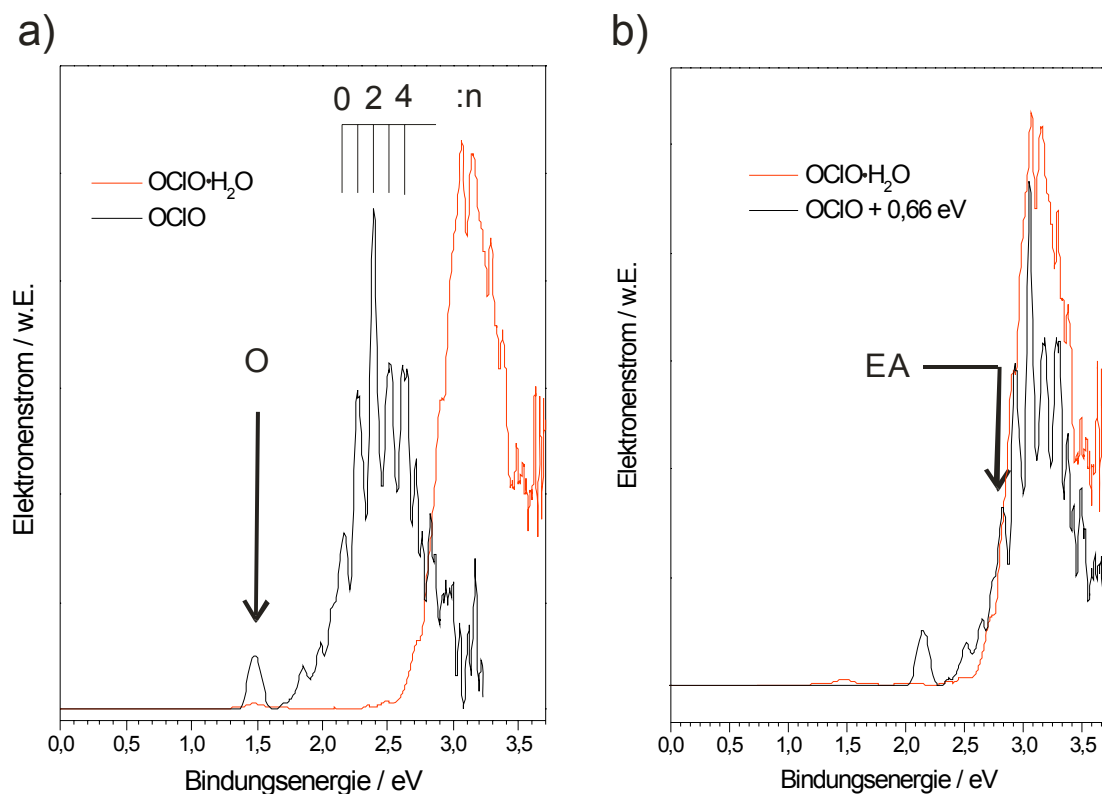


Abb. 5.4: PD-PES Spektrum des OCIO·H₂O Komplexes bei 302,5 nm im Vergleich mit OCIO. In a) sind beide Spektren in einer Abbildung dargestellt. Gut zu erkennen ist die Progression der ν_1 -Mode von OCIO. Der Peak bei $1,46 \pm 0,04$ eV, der ebenfalls, wenn auch mit geringerer Intensität bei OCIO·H₂O auftritt, stammt von atomarem Sauerstoff. In b) wurde das OCIO-Spektrum um +0,66 eV verschoben. Gut zu erkennen ist, dass die Schwingungsstruktur zwar schlecht aufgelöst ist, aber erhalten bleibt.

In beiden Spektren taucht ein Peak bei $1,46 \pm 0,04$ eV auf. Dieser Wert entspricht der Elektronenaffinität von atomarem Sauerstoff [98] und ist somit dem Detachment dieser Spezies zuzuordnen. Wie von Wang und Wang [91] schon für OCIO bei ihren Spektren mit 355 nm und 266 nm Detachmentwellenlänge beschrieben wurde, resultiert dieser Peak aus einem Zwei-Photonenprozess. Bei der Absorption des ersten Photons wird OCIO⁻ in einen dissoziativen Zustand, welcher über der Detachmentschwelle des Moleküls liegt, angeregt. Dabei bilden sich neutrale ClO-Moleküle (eine ClO-Struktur ist in den Spektren nicht zu erkennen) und negativ geladene Sauerstoffatome, bei denen durch Absorption eines zweiten Photons

Photodetachment erfolgt. Wie aus dem Spektrum zu erkennen ist, tritt dieser Zerfallskanal ebenfalls beim Wasserkomplex auf, ist hier aber deutlich schwächer.

Die Progression der symmetrischen Streckenschwingungsmode (ν_1) von OCIO bleibt im Komplex mit einem H₂O-Molekül erhalten. Ihre Frequenz hat im Rahmen unserer Genauigkeit denselben Wert ($0,12 \pm 0,02$ eV; 970 ± 160 cm⁻¹) wie bei OCIO. Dies ist auch konsistent mit früheren Werten von OCIO [91,92,93,94]. Dass die Frequenz der ν_1 -Schwingung im Wasserkomplex bezogen auf das „nackte“ Molekül nicht stark verschoben ist, wurde auch mittels Matrixisolationsspektroskopie [94] gefunden und stimmt mit *ab-initio* Berechnungen von Aloisio und Francisco [95] überein. Das Auftreten der Streckschwingungsprogression bedeutet, dass die negative Ladung vor allem am OCIO konzentriert ist. Es kann daraus auch geschlossen werden, dass die O-Cl-Bindungen im Anion geschwächt und somit auch verlängert sind. Die Struktur im Spektrum des Wasserkomplexes ist allerdings nicht so stark ausgeprägt und der 0-0 Übergang nur noch als Schulter zu erkennen. Durch Verschiebung des OCIO-Spektrums um 0,66 eV zu höherer Bindungsenergie, lassen sich beide Spektren zur Überlagerung bringen. Somit kann auf eine adiabatische Elektronenaffinität von $2,81 \pm 0,02$ eV ($2,15$ eV [91-93] + 0,66 eV; 22700 ± 160 cm⁻¹) geschlossen werden. Der Wert für die Verschiebung ist vergleichsweise groß (siehe zum Beispiel Halogen·H₂O-Komplexe in [99]) und damit die Stabilisierung des Anions relativ stark.

Ähnliches konnte auch von Blades et al. [100] gefunden werden. Sie fanden für die Hydratation von OCIO⁻ mit einem Wassermolekül einen Wert für die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta G^{\circ}_{0,1}$) bei 293 K von -9,0 kcal/mol (0,39 eV; 3100 cm⁻¹). Für den Wert der Hydratationsenthalpie ($\Delta H^{\circ}_{0,1}$) konnten Blades et al. [100] aber lediglich eine Abschätzung geben, da ihre Apparatur nur bei Raumtemperatur arbeitete. Die Entropieänderung bei der Anlagerung eines Wassermoleküls ($\Delta S_{0,1}$) der Reaktion für einfachgeladene nichtzyklische Anionen haben sie auf einen Wert von ungefähr 24 cal/(K·mol) geschätzt. Man erhält somit bei Raumtemperatur einen Wert für $T\Delta S_{0,1}$ von ca. 7 kcal/mol. Subtrahiert man dies nun von $\Delta G^{\circ}_{0,1}$, so erhält man einen Wert für die Reaktionsenthalpie der Anlagerung von Wasser an OCIO⁻ bei Standardbedingungen von -16 kcal/mol (-0,69 eV). Dieser Wert ist relativ hoch im Vergleich zu anderen Substanzen (siehe ebenfalls [100]).

Die Dissoziationsenergie des neutralen Wasserclusters ($D_0(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O})$) wurde von Aloisio und Francisco [95] auf 2,0 kcal/mol (0,09 eV) berechnet. Mittels dieses Wertes und des in Abbildung 5.5 dargestellten Zyklus, kann nun auf die Bindungsverhältnisse im Anion geschlossen werden.

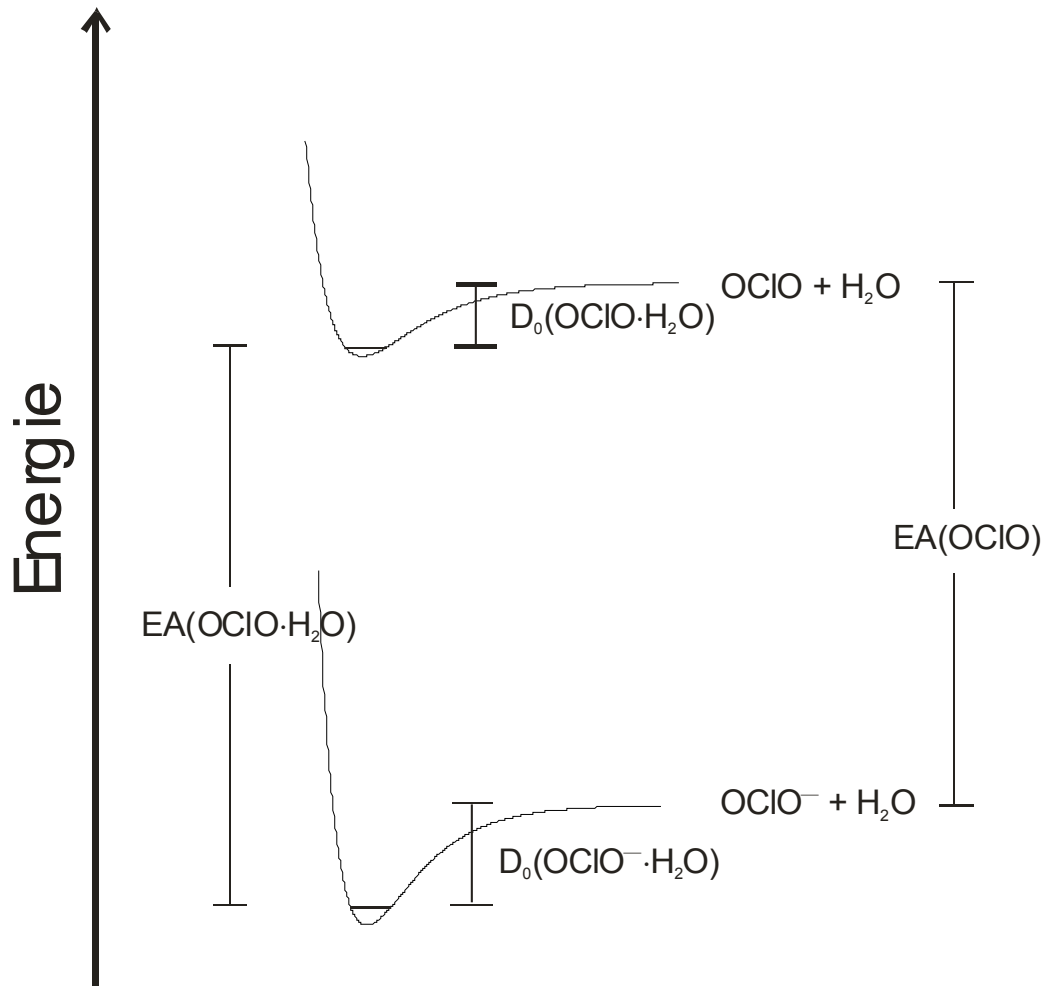


Abb. 5.5: Nicht-maßstabsgetreues Potentialschema des OCIO·H₂O Komplexes. Da die Elektronenaffinität von OCIO ($EA(\text{OCIO})$) bekannt ist und die des Wasserkomplexes ($EA(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O})$) bestimmt werden konnte, kann durch die Kenntnis der Bindungsverhältnisse im Anion ($D_0(\text{OCIO}^-\cdot\text{H}_2\text{O})$) auf die des Neutralen ($D_0(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O})$) geschlossen werden.

Leicht ersichtlich aus der Abbildung ist folgender Zusammenhang:

$$EA(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O}) = EA(\text{OCIO}) + D_0(\text{OCIO}^-\cdot\text{H}_2\text{O}) - D_0(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O}) \quad \text{Gl. 5.1}$$

Hierbei entspricht $EA(\text{OCIO})$ der Elektronenaffinität des OCIO und $EA(\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O})$ der seines Wasserkomplexes. $D_0(\text{OCIO}^-\cdot\text{H}_2\text{O})$ ist die Bindungsenergie des Clusters

im anionischen Zustand und $D_0(\text{OCIO}^- \cdot \text{H}_2\text{O})$ die des Neutralkomplexes. Die Verschiebung der Elektronenaffinität wird als (ΔEA) bezeichnet und entspricht der Differenz aus der EA des OCIO-Wasserclusters und der des reinen OCIOs. Nach dem Umformen erhält man:

$$D_0(\text{OCIO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}) = D_0(\text{OCIO} \cdot \text{H}_2\text{O}) + \Delta\text{EA} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Man erhält somit für den anionischen Komplex eine Stabilisierung von 0,75 eV (0,09 + 0,66; 17,3 kcal/mol). Dieser Wert ist allerdings auf die Genauigkeit der mit benutzten Berechnungen [95] beschränkt. Leider existieren von $\text{OCIO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ keinerlei Berechnungen.

Alle experimentell ermittelten Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst:

Tab. 5.1: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den PD-PES Daten für OCIO·H₂O im Vergleich mit OCIO. ν_{st} bezeichnet die symmetrische Streckschwingung des OCIOs. ΔEA stellt den Unterschied zwischen der adiabatischen Elektronenaffinität (EA) des OCIO-Wasserkomplexes und des OCIO-Moleküls dar ($\Delta\text{EA} = \text{EA}(\text{OCIO} \cdot \text{H}_2\text{O}) - \text{EA}(\text{OCIO})$).

	EA / eV	$\nu_{\text{st}} / \text{cm}^{-1}$	VDE / eV	$\Delta\text{EA} / \text{eV}$	$\Delta\text{EA} / \text{kcal/mol}$
OCIO	2,15 ± 0,02	970 ± 160	2,39 ± 0,02	---	---
OCIO·H₂O	2,81 ± 0,02	970 ± 160	3,06 ± 0,02	0,66 ± 0,02	15,2 ± 0,5

6. Spektroskopie am Cl·C₆H₆-Komplex

Die Reaktion von Chlor mit Benzol weist schon eine sehr lange Geschichte auf. Bereits 1903 erkannte A. Sator [101], dass bei der Reaktion von chlorhaltigen Reagenzien mit flüssigem Benzol als Endprodukt 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexan entsteht. Die Reaktion fand dabei allerdings nur unter Zugabe von Katalysatoren oder Lichteinwirkung (Photolyse) statt. Folglich läuft der Mechanismus wahrscheinlich über die Bildung von Chlorradikalen ab, die anschließend mit Benzol reagieren.

Die erste quantitative Beschreibung wurde von Noyes et al. [102,103] geliefert. Sie untersuchten die Reaktion zwischen Chlorgas und Benzol unter UV-Bestrahlung in der Gasphase. Durch die Wahl verschiedener Gasdrücke wurde die Kinetik bestimmt. Ferner zogen sie aus den Ergebnissen Schlüsse über den Reaktionsmechanismus. Zum einen vermuteten Sie, dass die Reaktion über einen kurzen Kettenmechanismus funktioniert, zum anderen, dass die Addition des Chlorradikals an das Benzolmolekül dominiert, während die Substitutionsreaktion eine untergeordnete Bedeutung besitzt. Mittlerweile ist die Kinetik dieser Reaktionen auch mittels theoretischer Betrachtungen untersucht [104].

Bereits früher wurde von G.A. Russell [105,106] festgestellt, dass der erste Reaktionsschritt über einen schwach gebundenen Komplex abläuft, wobei sich das Chlorradikal an das π -System des Benzols anlagert. Mittlerweile existieren auch DFT Untersuchungen [107] zu diesem System, die zeigen, dass das globale Minimum des Benzol·Cl-Komplexes ein η_1 - π -Komplex ist. (Hierbei bindet das Chlorradikal zwar an das π -System des Benzols, aber nur an einem Kohlenstoffatom (η_1 -Komplex).)

Die Form und Stabilität des neutralen C₆H₆-Cl-Komplexes wird vor allem deshalb untersucht, um mögliche Reaktionsmechanismen aufzuklären. Das Studium des

anionischen Komplexes hingegen zielt darauf ab, nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen negativ geladenen Ionen und neutralen Molekülen beschreiben zu können.

Benzol ist hierbei dank seiner hohen Symmetrie und relativ geringen Molmasse (78 amu) ein sehr geeignetes Modellsystem, um π -Systeme zu studieren.

Während Loh et al. [108] IR-Dissoziationsspektroskopie an Cl⁻·C₆H₆ durchführten und ihre Daten mit *ab-initio* Rechnungen verglichen, konnte Ueberfluß [21] den Komplex bereits mittels PD-PES untersuchen.

Wir wollen in diesem Kapitel zeigen, dass diese Experimente erfolgreich reproduziert werden konnten. Darüber hinaus konnten zusätzliche Erkenntnisse gewonnen werden, da sich einerseits beim IR-Spektrum (dieser Komplex diente gleichzeitig als Testsystem für unsere Methode) manche Schwingungsübergänge klarer vom Rauschen abheben als bei Loh et al.. Zusätzlich konnte von uns noch ein PD- und ein PD-PES-Spektrum erhalten werden.

6.1 Massenspektrometrie

Ein entscheidender Schritt für die Gasphasenspektroskopie ist es, genügend Anionen der gewünschten Spezies zu erhalten. Eine auf Cl⁻·C₆H₆ optimierte Ionenerzeugung ermöglichte in dieser Arbeit die Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des IR-Spektrums. Der Chlor-Benzol-Komplex tritt in geringen Mengen bereits bei einer relativ einfachen Methode im Massenspektrum auf: Als Chlorlieferant verwendet man hierbei CCl₄, welches unter dissoziativem Elektronenattachment fast vollständig zu Cl⁻ fragmentiert.

Von Tetrachlorkohlenstoff reichen schon Spuren, da durch die hohe Elektronenaffinität des Chlors die Ionenerzeugung im Massenspektrometer sehr empfindlich auf diese Spezies reagiert.

Benzol hingegen muss in größerer Menge zugegeben werden. Bedingt durch seine negative Elektronenaffinität (siehe auch: PD-PES von PAKs) kann es isoliert kein

stabiles Anion bilden und kann deshalb nur als Chlor-Benzol-Cluster im Massenspektrum erscheinen. Um diesen Prozess ausreichend wahrscheinlich zu gestalten, müssen daher genügend Benzolmoleküle im Jet vorhanden sein. Der Komplex bildet sich, indem man Benzol, wie auch Tetrachlorkohlenstoff, auf der Hochdruckseite über ein angeschlossenes Glasgefäß zuführt (siehe auch apparativer Teil). Die Ionendichte bei dieser Art der Benzolzuführung ist aber relativ gering (siehe auch: [21]). Eine deutliche Verbesserung brachte das Heizen der Düse auf 343 K. Ein starker Anstieg der Konzentration des Komplexes konnte schließlich beobachtet werden, als ein Tropfen Benzol in die Düse gegeben wurde. Durch das Heizen auf 343 K, also nahe dem Siedepunkt von Benzol, wird gewährleistet, dass genügend Substanz in das Massenspektrometer geführt wird. Die Auswirkungen auf das Massenspektrum sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

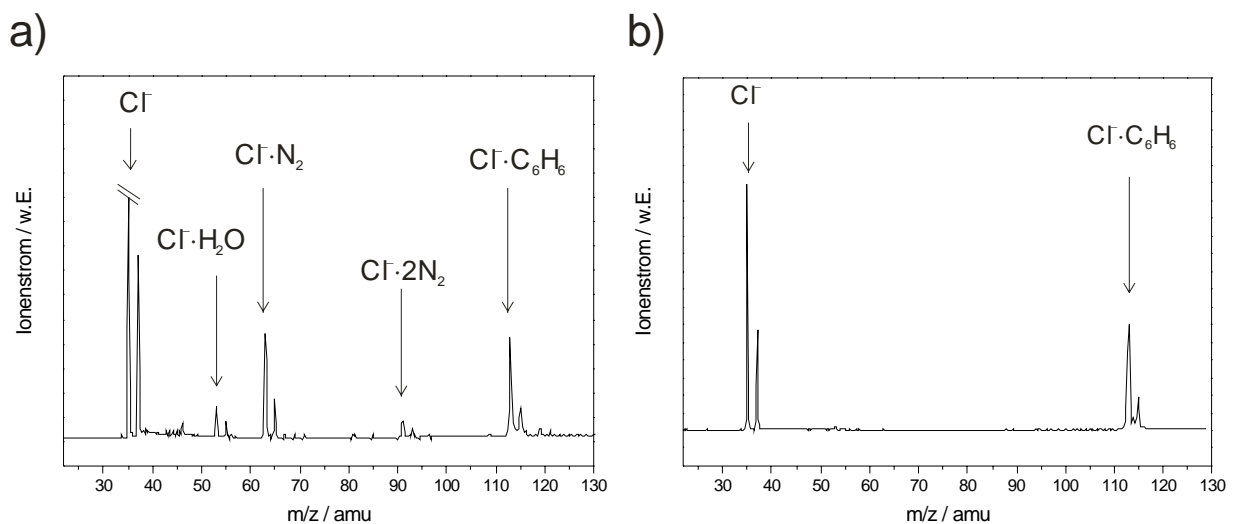


Abb. 6.1: Massenspektren des Chlor-Benzolkomplexes. Bei a) ist das Massenspektrum dargestellt, welches bei einer auf 343 K geheizten Düse zu sehen ist. Zusätzlich zur Heizung wurde bei b) ein Tropfen Benzol in die Düse gegeben. Während in a) noch andere Cluster im Massenspektrum zu sehen sind, ist deren Intensität im Vergleich zum Benzol-Chlor-Komplex in b) vernachlässigbar klein. Zudem ist Spektrum a) in doppelter Vergrößerung zu Spektrum b) dargestellt. Somit konnte die Ausbeute des Cl⁻·C₆H₆-Komplexes durch Zugabe des Tropfen Benzols auf das doppelte gesteigert werden.

Während in a) noch andere Cluster des Chlors zu sehen sind, ist Spektrum b) dominiert von den Chloridionenpeaks und dem Cl⁻·C₆H₆-Komplex. Ansonsten ist in diesem Spektrum nur noch andeutungsweise Cl⁻·H₂O-Cluster zu sehen (bei m/z von 53 amu). Im Vergleich zu a) ist außerdem die Skalierung der y-Achse deutlich

größer, was leicht an dem vollständigen Vorhandensein ³⁵Cl⁻ Peaks zu erkennen ist. Die anderen Cluster des Chlors in Abbildung a) stammen von Wasserresten im Benzol (Cl⁻·H₂O) oder sind Komplexe von Chlor und Stickstoff. Letzterer fungierte bei 3 bar für beide Spektren als Expansionsgas.

6.2 Photodetachment-Photoelektronen- und Photodetachment-Spektroskopie des Cl·C₆H₆-Komplexes

In Abbildung 6.2 ist das PD-PES Spektrum des Benzol-Chlor-Clusters im Vergleich zu dem des Chlors alleine dargestellt.

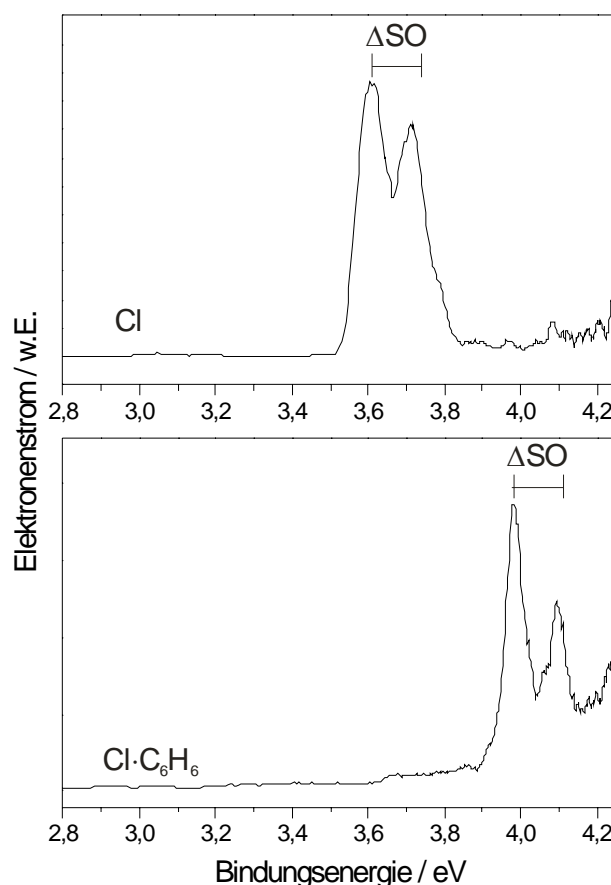


Abb. 6.2: PD-PES Spektren von Cl und Cl-Benzol bei einer Detachmentwellenlänge von 266 nm. Das PD-PES Spektrum des Clusters ist, wie auch seine Elektronenaffinität, zu höheren Energien verschoben. Die Struktur des Chlors – sprich seine Spin-Bahn Aufspaltung (Δ SO) – bleibt auch im Komplex erhalten.

Im Photodetachment-Photoelektronenspektrum ist deutlich die zu erwartende Verschiebung der Elektronenaffinität (EA) zu erkennen. Der Wert der EA beträgt für den Benzol-Chlor-Komplex $3,98 \pm 0,02$ eV (32100 ± 160 cm⁻¹) und man erhält somit eine Verschiebung von $0,37 \pm 0,02$ eV ($3,98 - 3,61$ eV; 2980 ± 160 cm⁻¹). Ansonsten ähneln sich die zwei Spektren sehr: So ist die Spin-Bahn Aufspaltung (ΔSO) von Chlor auch im Spektrum des Clusters zu erkennen. Sie beträgt in beiden Fällen $0,11 \pm 0,02$ eV (890 ± 160 cm⁻¹). Der steile Anstieg nach 4,2 eV Bindungsenergie wird von Rauschelektronen verursacht, die von den Goldoberflächen des Elektronenflugrohrs stammen. Die Elektronen werden durch Streulicht des Detachmentlaserstrahls aus dem Metall herausgeschlagen. Das Rauschen wird zusätzlich noch durch die Abeltransformation bei der Konvertierung von Flugzeitspektrum in PD-PES Spektrum betont. Klar ersichtlich ist auch, dass der Rauschpegel beim Cluster im Gegensatz zu Chlor alleine deutlich höher liegt und zum anderen, dass nur zwei Peaks des PD-PES Spektrums von dem Chlorcluster stammen. Das verstärkte Rauschen liegt darin, dass einerseits mehr freie Chloridionen als deren Cluster vorhanden sind (siehe Massenspektrum; Abbildung 6.1) und andererseits das Chlor einen besseren Detachmentquerschnitt als der Cluster aufweist, da es sich hierbei um ein Atom handelt (durch das Fehlen von Franck-Condon Faktoren). Daher stehen bei dem Cl·C₆H₆-Komplex einer gleichen Anzahl von Rauschelektronen viel weniger Elektronen des Clusters gegenüber.

Auf Grund des hohen Rauschpegels der Elektronen wurde auch beim Photodetachmentspektrum die Aufzeichnung über das Neutralensignal gewählt. Bei dem in Abbildung 6.3 dargestellten Spektrum ist zu beachten, dass nicht auf das Anionensignal normiert wurde. Dies erklärt auch die relativ hohen Schwankungen. So sind beispielsweise die periodischen wiederkehrenden Einbrüche des Neutralensignals der Anionenerzeugung zuzuordnen. Sie entstehen, wenn der Metalldraht die Richtung wechselt. In diesem Falle trifft der Laserstrahl mehrfach den Metalldraht an derselben Stelle, so dass der Draht hier stärker abgenutzt wird und somit die Anionenerzeugung nicht mehr so effizient ist.

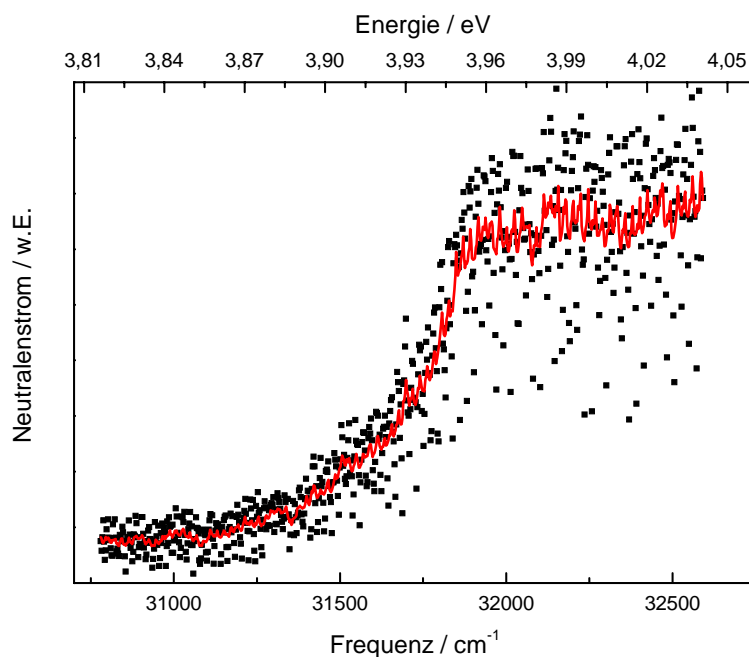


Abb. 6.3: PD-Spektrum des Cl-Benzol-Komplexes. Es ist ein deutlicher Anstieg des Neutralensignals zu erkennen. Die Form der Kurve ist allerdings weder typisch für s- oder p-Wellendetachment, da der Anstieg über einen zu großen Bereich erfolgt. Das erste Plateau wird bei 32020 cm^{-1} erreicht. Die durchgezogene Linie entspricht einer Glättung zwischen sieben Punkten.

Das Photodetachmentspektrum zeigt trotz starker Streuung einen starken Anstieg des Neutralensignals im Bereich zwischen 31100 cm^{-1} und 32020 cm^{-1} . Die Elektronenaffinität des Clusters kann also zwischen diesen Werten eingegrenzt werden. Eine genauere Bestimmung ist nicht möglich, da die Form der Kurve keineswegs typisch für s- oder p-Wellendetachment ist, da der Anstieg viel zu lange ausfällt. Außerdem erstreckt sich der Anstieg über einen sehr großen Energiebereich (920 cm^{-1} ; $0,11 \text{ eV}$). Dies könnte damit zusammenhängen, dass der Komplex beim Photodetachmentprozess in einem nicht-stabilen Neutralzustand landet. Ein Punkt, der später noch diskutiert wird. Allerdings beginnt der Anstieg des Neutralensignals bereits weit vor der mittels PD-PES Spektroskopie gefundenen Elektronenaffinität (PD: $31100 \text{ cm}^{-1} = 3,86 \text{ eV}$; PD-PES: $3,98 \pm 0,02 \text{ eV}$). Fehler in der Kalibrierung der Spektren sind dabei auszuschließen, da zum einen im PD-PES Spektrum die Spin-Bahn Aufspaltung des Chlors auch im Cluster wiedergefunden wird – wie weiter unten noch besprochen wird, ist das Chloratom nur schwach durch das Benzolmolekül gestört – zum anderen wird bei dem PD-Spektrum die Laserwellenlänge mittels optogalvanischer Zelle (OGZ) kalibriert, welche sehr

genaue und zuverlässige Werte für die Wellenlängen liefert. Diese Diskrepanz der Werte ist somit nicht einfach zu erklären. Vergleicht man wiederum das Maximum des Anstieges des Neutralensignals, so ist dieser Wert ($32020 \text{ cm}^{-1} = 3,97 \text{ eV}$) in guter Übereinstimmung mit der EA aus dem PD-PES Spektrum.

Alle ermittelten Werte dieses Kapitels sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tab. 6.1: Ergebnisse aus den PD-PES und PD-Spektren des Cl-Benzol-Clusters. ΔEA ist die Differenz der Elektronenaffinität aus dem PD-PES Spektrum ($EA_{\text{PD-PES}}$) des Benzolkomplexes und der des Chlors. Der Wert der Elektronenaffinität aus dem PD-Spektrum (EA_{PD}) kann auf einen gewissen Bereich eingegrenzt werden. Die Obergrenze ist in sehr guter Übereinstimmung mit der EA aus den PD-PES Messungen; ΔSO : Spin-Bahn Aufspaltung des Chlors im Cluster.

	$EA_{\text{PD-PES}} / \text{eV}$	$EA_{\text{PD}} / \text{eV}$	$\Delta EA / \text{eV}$	$\Delta SO / \text{eV}$
ClC₆H₆	$3,98 \pm 0,02$	$3,86 < EA_{\text{PD}} < 3,97$	$0,37 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$

6.3 IR-Spektroskopie des Benzol-Chlor-Komplexes

Isoliertes Benzol zeigt eine sehr starke Absorption bei 3000 cm^{-1} (vergleiche beispielsweise [109]). Viele spektroskopische Effekte, wie Fermi-Resonanzen, Rotations-Schwingungskopplungen und strahlungslose Übergänge tauchen auch bei Benzol auf. Benzol zeichnet sich durch eine besondere Symmetrie (D_{6h}) aus. Dies hat zur Folge, dass manche Schwingungsübergänge sowohl IR als auch Raman inaktiv sind. Deren Frequenz kann nur über indirekte Methoden erhalten werden.

Beim Chlorid-Benzol-Komplex stellt das Chloridion für das Benzol eine Störung dar. So ist die Symmetrie des Komplexes entscheidend erniedrigt (C_{2v} ; siehe weiter unten) und auch das Übergangsdipolmoment bei der Anregung vieler Schwingungen verändert sich. Zwar wären bei C_{2v} Symmetrie alle Schwingungen IR erlaubt, die Intensität der vormals verbotenen IR-Übergänge hängt aber stark davon ab, in welchem Ausmaß die Mode von Benzol durch Cl^- gestört ist.

Hier ist zu bedenken, dass die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Benzol viel schwächer als die einer kovalenten Bindung ist.

Ein weiterer Effekt der relativ schwachen Bindung des Chloridions an das Benzol ist, dass bei einer Schwingungsanregung des Benzols mittels eines IR-Photons, die Dissoziationsenergie des Komplexes überschritten werden kann. In diesem Fall zerfällt der Komplex in ein Neutralfragment (hier: Benzol) und einem anionischen Rest (hier: Cl⁻). Die Messung der IR-Absorption des Clusters kann somit über die Fragmente erfolgen (Dissoziationsspektroskopie). Wie eingangs schon erwähnt, konnten Loh et al. bereits ein IR-Spektrum erhalten. Hierbei erfolgte der Nachweis über die Chloridionen nach Massenseparation durch ein Quadrupol-MS [108]. Unser IR-Spektrum, welches in Abbildung 4 dargestellt ist, wurde hingegen über das Neutralensignal ermittelt. Zu diesem Zeitpunkt konnte allerdings noch nicht auf Anionen und Laserleistung normiert werden. Da sich aber das Anionensignal als äußerst konstant herausstellte und die Laserleistung über den Scanbereich nur wenig variierte, stellt das fehlende Normierungsverfahren für die Aussagekraft der Spektren kein Problem dar.

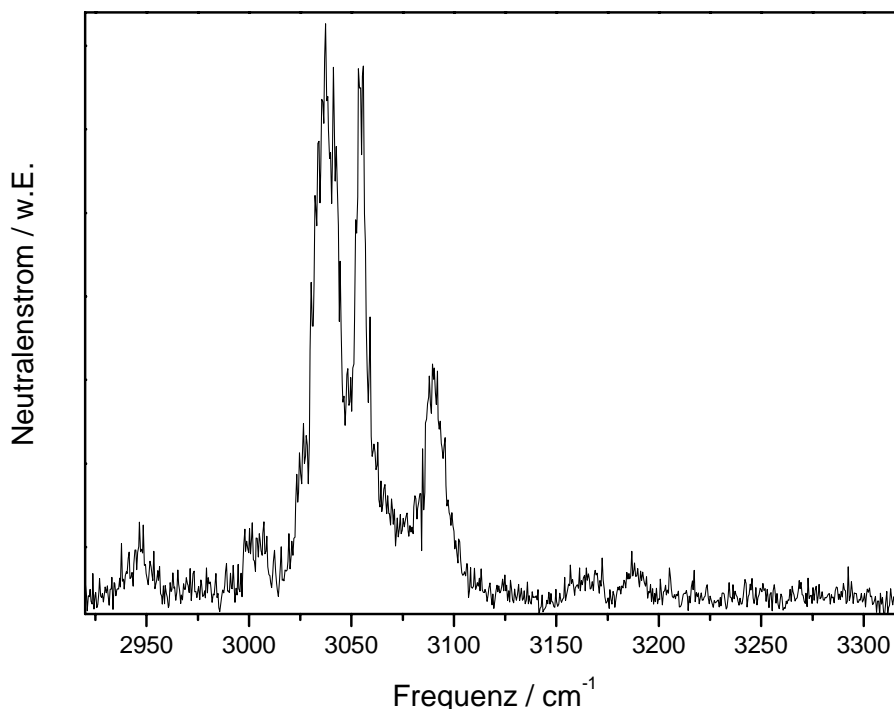


Abb. 6.4: IR-Spektrum des Cl⁻-Benzol-Komplexes. Das Signal wurde über das Neutralfragment aufgezeichnet. Mehrere Peaks unterschiedlicher Intensität sind zu erkennen.

Im Spektrum sind mehrere Peaks zu erkennen, die verschiedenen Schwingungsübergängen zuzuordnen sind. Das Spektrum wird von einem Dublett um 3050 cm⁻¹ dominiert. Auffällig dabei ist, dass der Übergang bei 3038 cm⁻¹ viel breiter ausfällt als der bei 3055 cm⁻¹. Ein relativ intensiver dritter Peak ist noch bei 3090 cm⁻¹ zu finden. Seine Breite entspricht der des Peaks bei 3038 cm⁻¹. Weniger intensive Übergänge treten auch noch bei 2947 cm⁻¹, 3003 cm⁻¹, 3164 cm⁻¹ und 3190 cm⁻¹ auf.

Um das Spektrum zu interpretieren, wollen wir uns zuerst mit den Schwingungen des reinen Benzols vertraut machen. Anschließend werden wir uns den Erkenntnissen von Loh et al. [108] bedienen, welche durch theoretischen Betrachtungen gewonnen wurden, um Rückschlüsse auf die involvierten Übergänge im Spektrum zu erhalten. Im selben Abschnitt wird noch ein Vergleich unseres Spektrums mit dem von Loh et al. gegeben. Den Abschluss bildet dann eine Diskussion über die Stabilität des anionischen Komplexes und die der neutralen Spezies.

6.4 Betrachtung der Schwingungsspektroskopie des Benzols

Benzol besitzt 30 Normalschwingungen, von denen zehn zweifach entartet sind. Man erhält daher einen Satz aus zwanzig möglichen Frequenzen, von denen vier C-H-Streckschwingungen zuzuordnen sind. Zwei dieser Frequenzen rühren von Moden, welche zweifach entartet sind. Man erhält somit sechs C-H-Streckschwingungen. Diese sind in Abbildung 6.5 mit ihrer Symmetrie dargestellt. Die Nummerierung der Moden erfolgt hier nach Wilson [109,110].

Betrachtet man die Charaktertafel für D_{6h} – die Punktgruppe, der Benzol zuzurechnen ist – so erkennt man, dass für diesen Satz von Schwingungen nur die der Symmetrie e_{1u} IR aktiv sind. Da die zwei in Frage kommenden Moden entartet sind, wäre im IR Spektrum in diesem Bereich nur eine Schwingungsbande zu erwarten. Anders verhält es sich beim Ramanspektrum: Laut der Auswahlregeln sind sowohl die totalsymmetrische (a_{1g}) Schwingung, wie die zweifach entartete ν₇-Mode der Symmetrie (e_{2g}) erlaubt. Alle Frequenzen dieser Schwingungen sind somit experimentell zugänglich.

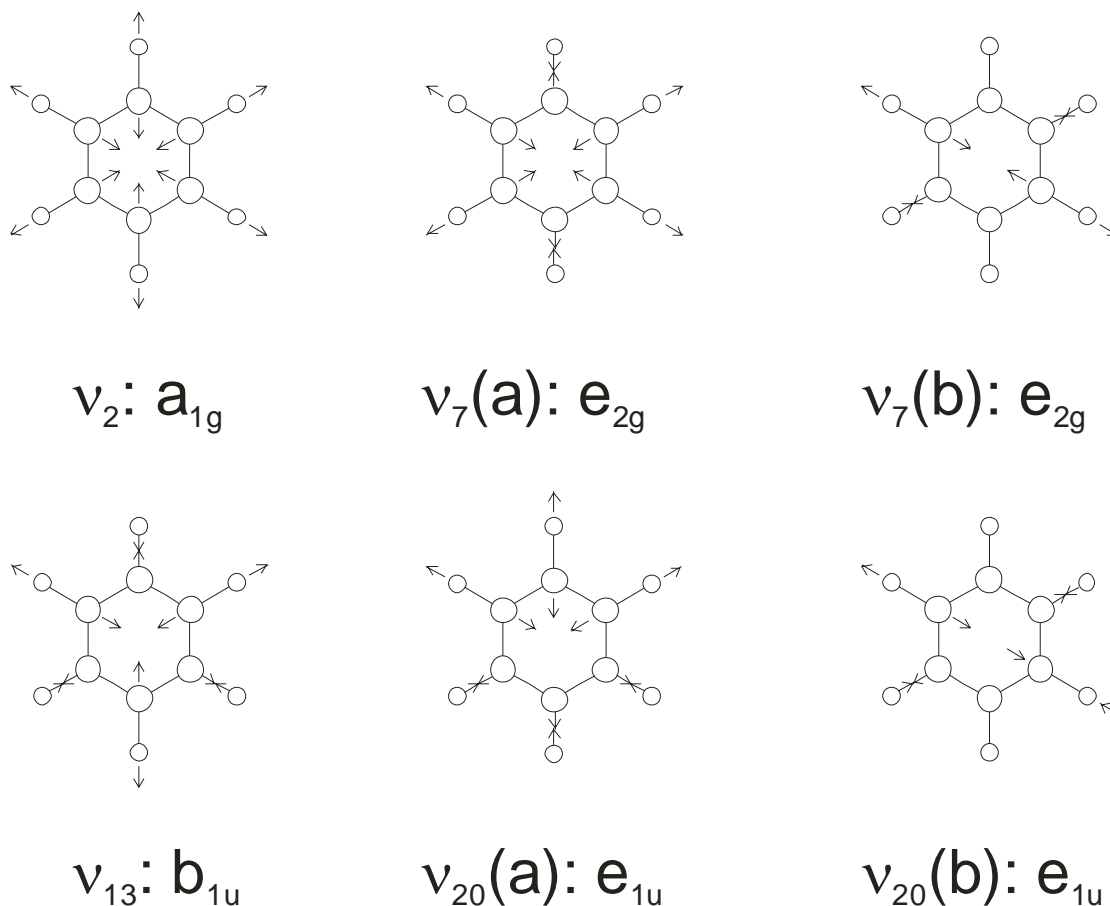


Abb. 6.5: C-H-Streckschwingungen des Benzols. Unter jeder Graphik ist die Nummerierung der Mode nach Wilson [109,110] und deren Symmetrie gegeben.

Dies trifft nicht auf die b_{1u} -Mode zu: Sie ist weder Raman noch IR erlaubt und kann nur über indirekten Weg erhalten werden. In der Literatur findet man für ihre Frequenz des Öfteren einen Wert von 3057 cm^{-1} , welcher durch Anwendung spezieller Produktregeln erhalten wurde. Diese Produktregeln (siehe beispielsweise [109]) basieren auf einer berechenbaren Isotopieverschiebung von Schwingungen. Im Falle von Benzol wurde der Wert für die b_{1u} -Mode durch Messung von symmetrischen $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$ [111] ermittelt. Da aber die Produktregeln normalerweise nur bei symmetrischen Schwingungen gute Werte liefern und ganz ihre Gültigkeit verlieren, falls Fermi-Resonanzen im Spiel sind, ist dieser Wert für die Frequenz der Schwingung mit großen Unsicherheiten behaftet. Zudem ist gerade bei der ν_{13} -Mode von Benzol aus Berechnungen [112] ermittelt worden, dass eine starke Kopplung mit der Kombinationsschwingung $\nu_8 + \nu_{19}$ erfolgt. Bei Untersuchungen des $\text{C}_6\text{H}_6\cdot\text{C}_6\text{D}_6$ -Komplexes ordneten Erlekm et al. [113] einen Peak in ihrem IR-ion-dip-Spektrum

der durch das Perdeuterobenzol gestörten b_{1u} -Mode von Benzol zu. Da die Störung bei diesem Komplex sehr gering ausfällt – die anderen IR- Banden sind höchstens um 4 cm^{-1} gegenüber reinem Benzol verschoben – schätzten sie einen Wert für die Frequenz der ungestörten Schwingung von 3015 cm^{-1} ab, mit einer Unsicherheit von $+2\text{ cm}^{-1}$ und -5 cm^{-1} .

Fermi-Resonanzen spielen aber auch bei der ν_2 - und ν_{20} -Mode eine wichtige Rolle. Die ν_2 -Mode koppelt mit der zweiten Harmonischen der ν_8 -C-C-Streckschwingung. Die Frequenz der ν_2 -Mode konnte sehr genau mittels hochauflösender Ramanspektroskopie auf $3073,942\text{ cm}^{-1}$ von Hollinger und Welsh bestimmt werden [114].

Bei der IR-aktiven ν_{20} fallen gleich mehrere Kombinationsschwingungen in den Bereich ihrer Frequenz. Pliva und Pine [115] konnten erstmals die vier Übergänge der Fermitetrade – ein Bandensystem aus mehreren miteinander wechselwirkenden Moden, welche zu vier beobachtbaren Übergängen im IR-Spektrum führen (siehe Abbildung 6.6) – mittels hochauflösender IR-Spektroskopie bestimmen. Dieses Ergebnis wurde kurz darauf auch von Page et al. [116] durch IR/UV-Doppelresonanzexperimente bestätigt. Da es sehr wahrscheinlich erscheint, dass diese vier Banden auch zu unserem Spektrum beitragen könnten, ist das Kopplungsschema in Abbildung 6 dargestellt. Die Fundamentale der ν_{20} -Mode (Symmetrie: e_{1u}) teilt dabei ihre Intensität mit e_{1u} -symmetrischen Anteilen der Kombinationsschwingungen $\nu_8 + \nu_{19}$, $\nu_1 + \nu_6 + \nu_{19}$ und $\nu_3 + \nu_6 + \nu_{15}$ mittels anharmonischer Resonanzen. Die Frequenz der ungestörten ν_{20} -Mode wurde dabei auf 3064 cm^{-1} bestimmt [17].

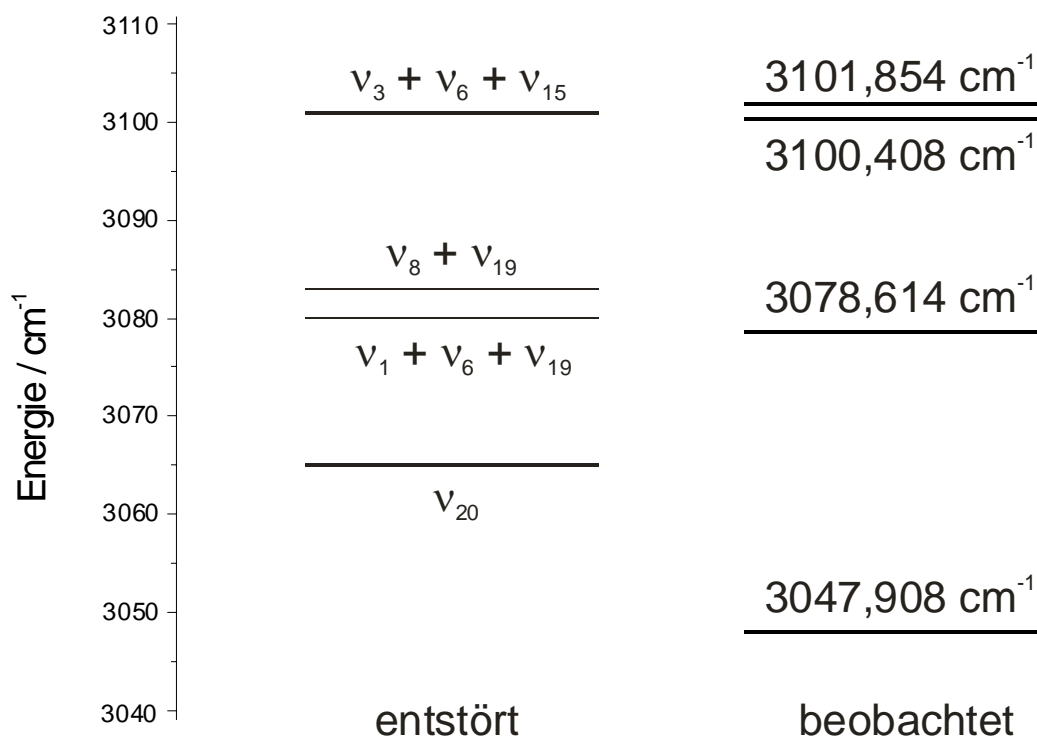


Abb. 6.6: Fermitetraede der IR-aktiven C-H-Streckschwingung des Benzols. Experimentell sind vier Banden zu beobachten (links dargestellt; Werte und Schema aus [115] und [116]). Sie können dabei verschiedenen anharmonischen Resonanzen zugeordnet werden. Die Frequenzen der gestörten Schwingungen sind rechts in der Abbildung zu sehen.

6.5 Existierende theoretische Betrachtungen zum Cl·C₆H₆-Cluster [108]

Für die Struktur des anionischen Benzol-Chlor-Komplexes kommen zwei Strukturen als globales Minimum in Betracht: ein gegabelter Komplex, bei dem das Chloridion mit zwei benachbarten H-Atomen des Benzolrings wechselwirken, und ein linearer Komplex, bei dem das Chloridion an einem H-Atom angelagert ist. In beiden Fällen befindet sich das negativ geladene Chloratom in der Ebene des Benzolrings (Abbildung 6.7).

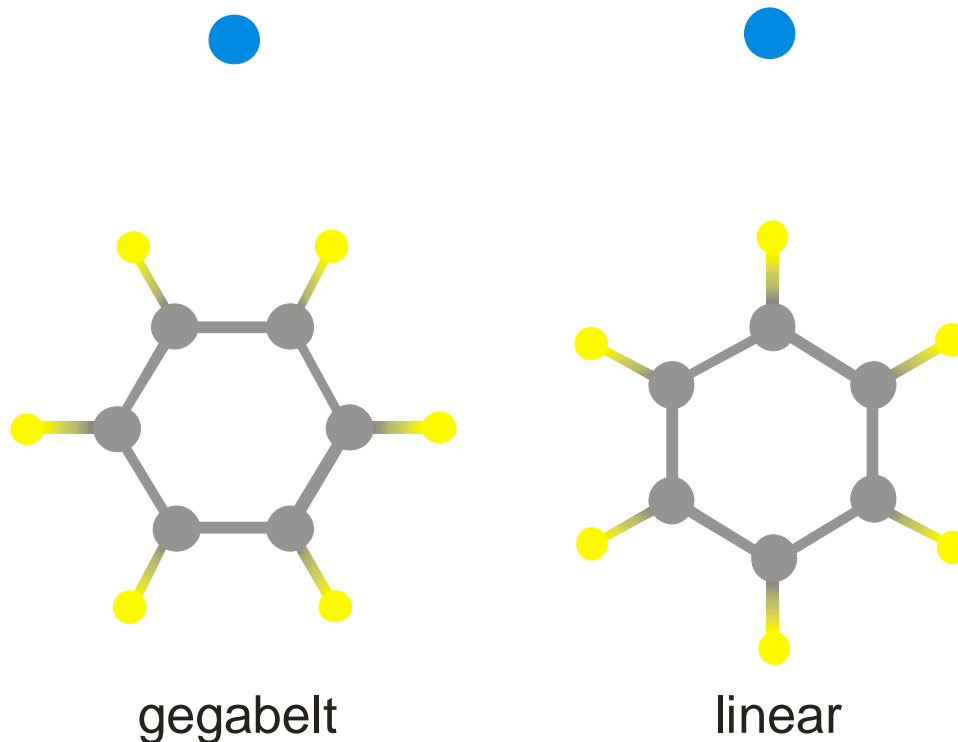


Abb. 6.7: Mögliche Strukturen des Cl[·]C₆H₆-Komplexes. Nach neueren theoretischen Untersuchungen [108] liegt der gegabelte Komplex um ca. 0,5 kcal/mol (0,02 eV) tiefer in Energie als der lineare.

Während von Hiraoka et al. [117] der lineare Komplex als der stabilste vorgeschlagen wird, zeigen neuere Berechnungen mit einem größeren Basissatz [108], dass der gegabelte energetisch bevorzugt sein sollte. Die Energiedifferenz ist allerdings sehr gering: 0,4 kcal/mol (0,022 eV) ohne und 0,5 kcal/mol (0,017 eV) mit Nullpunkts- (ZPE) und Basissatz-Superpositionsfehlerkorrektur (BSSE). Da die Barriere zwischen den beiden Isomeren daher ebenfalls sehr gering ist, wäre ein Beitrag beider Spezies zum IR-Spektrum denkbar. Betrachtet man die Geometrie beider Konformationen, erkennt man, dass im linearen Fall die Elektronendichte der negativen Ladung hauptsächlich durch ein Wasserstoffatom stabilisiert wird, während für dies bei der gegabelten Struktur zwei H-Atome zu Verfügung stehen. Dies sollte zu einer sehr starken Rotverschiebung einer Schwingungsfrequenz im linearen Cluster führen. Im gegabelten Fall wäre diese Verschiebung sehr viel geringer. In Tabelle 2 sind sowohl die berechneten Schwingungsfrequenzen beider Komplexe, als auch die von Benzol dargestellt. Als Faktor wurde hier ein Wert von 0,95 angenommen, da mit diesem Wert im Falle von Benzol die berechneten Frequenzen am besten mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

Tab. 6.2: Theoretische Schwingungsfrequenzen von Benzol und dessen Cl-Cluster. Die berechneten Schwingungsfrequenzen ($\bar{\nu}_{\text{berech}}$) von Benzol sind den experimentellen ($\bar{\nu}_{\text{exp.}}$) gegenübergestellt. Mittels eines Skalierungsfaktors, der typischerweise 0,95 beträgt, werden die skalierten Frequenzen ($\bar{\nu}_{\text{norm.}}$) der Komplexe erhalten. int: intermolekulare; Str.: Streckschwingung; Biege.: Biegeschwingung; geb.: gebunden.; Cl-geb. C-H Str.: Streckschwingung des H-Atoms, welches an das Chloridion bindet; *: ungestörter Wert.

Mode	$\bar{\nu}_{\text{berech.}} / \text{cm}^{-1}$ [108]	Beschreibung	$\bar{\nu}_{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{norm.}} / \text{cm}^{-1}$
Benzol				<i>Faktor: 0,95</i>
$\nu_2(\text{a}_{1g})$	3233		3073,94 [114]	3071
$\nu_{20}(\text{e}_{1u})$	3223		3064* [116]	3062
$\nu_7(\text{e}_{2g})$	3207		3056,7 [114]	3047
$\nu_{13}(\text{b}_{1u})$	3196		3015 [113]	3036
Gegabelt				
$\nu_2(\text{a}_1)$	3212	C-H Str.		3051
$\nu_{20}(\text{b}_2)$	3206	C-H Str.		3046
$\nu_{20}(\text{a}_1)$	3205	C-H Str.		3045
$\nu_7(\text{b}_2)$	3194	C-H Str.		3034
$\nu_7(\text{a}_1)$	3185	C-H Str.		3026
$\nu_{13}(\text{b}_2)$	3173	C-H Str.		3014
$\nu_s(\text{a}_1)$	103	int. Str.		98
$\nu_b(\text{b}_1)$	65	int. „out-of-plane“ Biege.		62
$\nu_{\text{coq}}(\text{b}_2)$	44	int. „in-plane“ Biege.		42
Linear				
$\nu_2(\text{a}_1)$	3215	freie C-H Str.		3054
$\nu_{20}(\text{b}_2)$	3211	C-H Str.		3050
$\nu_{20}(\text{a}_1)$	3201	C-H Str.		3041
$\nu_7(\text{b}_2)$	3187	C-H Str.		3028
$\nu_7(\text{a}_1)$	3175	C-H Str.		3016
$\nu_{\text{Hb}}(\text{a}_1)$	3092	Cl-geb. C-H Str.		2937
$\nu_s(\text{a}_1)$	106	int. Str.		101
$\nu_b(\text{b}_1)$	63	int. „out-of-plane“ Biege.		60
$\nu_{\text{coq}}(\text{b}_2)$	11	int. „in-plane“ Biege.		10

Da die Symmetrie des Benzolmoleküls im Chlorkomplex deutlich erniedrigt wurde (von D_{6h} zu C_{2v}), wird die Entartung aller C-H-Streckschwingungen aufgehoben und sie spalten auf. Die Genauigkeit der Rechnungen kann anhand von Benzol abgeschätzt werden. So unterscheiden sich die ermittelten Werte nach der

Skalierung alle um weniger als 10 cm⁻¹ von den experimentell gefundenen (bis auf den Wert der b_{1u}-Mode, der durch spektroskopische Methoden direkt nicht zugänglich ist). Anzumerken ist, dass bei der ν₂₀-Mode der ungestörte Wert verglichen wurde, da die Berechnungen keinerlei Fermiinteraktionen in Betracht ziehen.

Die Absorptionsbande mit niedrigster Frequenz im C-H-Streckschwingungsbereich wird für die Chlorid-Benzol-Komplexe auf 2940 cm⁻¹ berechnet. Sie entspricht der Cl⁻-H-C-Schwingung des linearen Isomers. Diese Bande ist, wie oben schon beschrieben, sehr stark rotverschoben und äußerst intensiv – mehr als fünfmal so intensiv wie die stärkste Absorption des gegabelten Komplexes [108]. Im Spektrum erscheint diese Bande bei 2947 cm⁻¹ und kann diesem Übergang zugeordnet werden. Allerdings ist ihre Intensität im Spektrum sehr gering. Daraus muss geschlossen werden, dass nur Spuren dieses Komplexes gebildet wurden. Obwohl die Energiedifferenz der beiden Komplexe nur sehr gering ist, scheinen die Temperaturen im Jet kalt genug zu sein (geschätzt aus dem Isomerenverhältnis über die berechneten und beobachteten Intensitäten: ca. 50 K), um die Bildung dieses Isomeres fast gänzlich zu unterdrücken. Die weiteren Banden des linearen Clusters sind von noch geringerer Intensität und können somit nicht zum Spektrum beitragen. Dies erlaubt es, das Spektrum nur anhand des gegabelten Komplexes zuzuordnen, obwohl einige Banden der linearen Form auch im Frequenzbereich des gegabelten Komplexes liegen.

Abschließend ist noch zu bemerken, dass bei diesen Berechnungen weder Fermi-Resonanzen noch Anharmonizitäten berücksichtigt wurden. (Als Lektüre zur Berechnung von Übergängen, die durch Fermi-Wechselwirkungen gestört sind, empfiehlt sich hierzu die Abhandlung von Goodman et al. [118].) Die beobachtbaren Frequenzen können daher zum einen noch zusätzliche Aufspaltungen zeigen und zum anderen noch weiter verschoben sein. (Die e_{1u}-Mode von Benzol beispielsweise verschiebt sich durch die weiter oben beschriebene Fermi-Resonanz um 17 cm⁻¹.)

6.6 Interpretation des IR-Spektrums des Chlorid-Benzol-Komplexes

Im vorangegangenen Abschnitt konnte schon die Bande bei 2947 cm⁻¹ der einer Schwingung des linearen Komplexes zugeordnet werden. Zwar liegt dieser Komplex nur in Spuren vor, doch dieser ist im Gegensatz zu den anderen Übergängen intensiv genug, um noch beobachtet werden zu können. In weiterer Folge wollen wir nun versuchen, auch eine Erklärung für die anderen Banden zu finden.

Um einen Vergleich für die möglichen Verschiebungen der Banden zu erhalten, ist das Spektrum in Abbildung 6.8 in einem kleineren Frequenzbereich dargestellt.

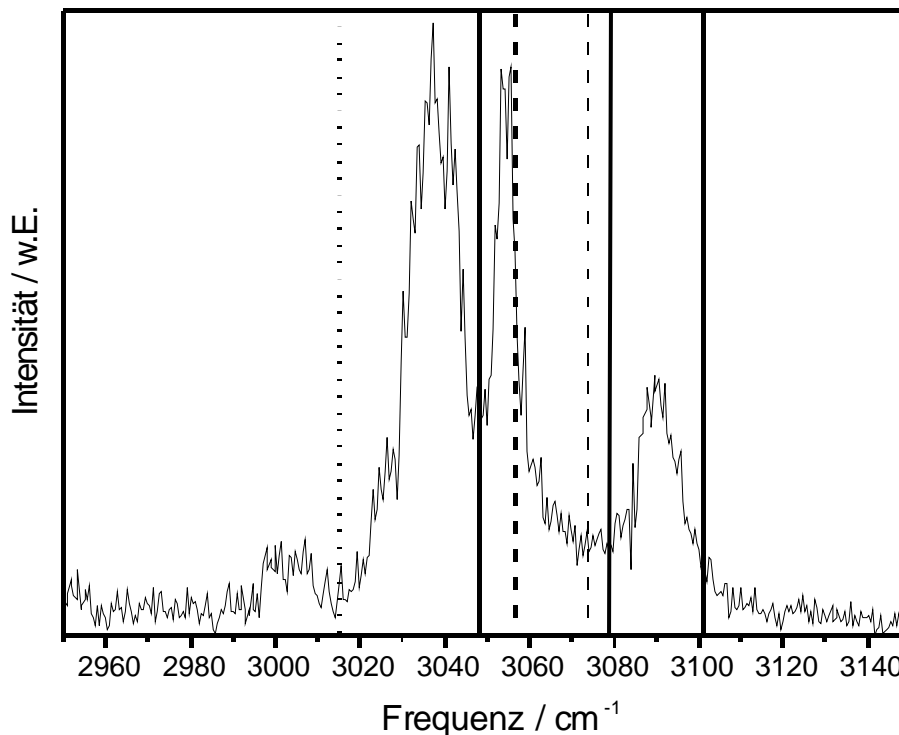


Abb. 6.8: Spektrum des Cl⁻·C₆H₆-Clusters mit der Lage der Benzolschwingungsbanden. Durchgezogene Linien: IR-aktive Schwingungen; strichlierte Linien: Schwingungen, mit Ramanaktivität; gepunktete Linie: indirekt ermittelte Schwingungsfrequenz.

Man erkennt, dass jede Bande rotverschoben ist. Zudem ist die Verschiebung größer, als der Abstand zwischen den einzelnen Banden des Benzols. Die Analyse des Spektrums wird dadurch komplizierter, dass entartete Schwingungen aufspalten können.

Wenden wir uns zunächst also wieder den Berechnungen von Loh et al. [108] zu, welche nochmals in Tabelle 6.3, aber diesmal mit ihrer Verschiebung und ihrer Intensität dargestellt sind.

Tab. 6.3: Berechnete [108] und skalierte Schwingungsfrequenzen mit ihrer Intensität (Int) des gegabelten Cl⁻-C₆H₆-Komplexes. Zusätzlich ist die Frequenzverschiebung ($\Delta\bar{V}$) der Banden im Cluster zu der von reinem Benzol dargestellt.

Mode	$\bar{V}_{\text{norm.}} / \text{cm}^{-1}$	Int / km/mol	$\Delta\bar{V} / \text{cm}^{-1}$
$\nu_2(\text{a}_1)$	3051	75	-20
$\nu_{20}(\text{b}_2)$	3046	34	-16
$\nu_{20}(\text{a}_1)$	3045	0,1	-17
$\nu_7(\text{b}_2)$	3034	32	-12
$\nu_7(\text{a}_1)$	3026	25	-21
$\nu_{13}(\text{b}_2)$	3014	0,1	-22
$\nu_s(\text{a}_1)$	98	33	---
$\nu_b(\text{b}_1)$	62	0,2	---
$\nu_{\text{cog}}(\text{b}_2)$	42	3,5	---

$$\Delta\bar{V} = \bar{V}_{\text{Cluster}} - \bar{V}_{\text{Benzol}}$$

Die totalsymmetrische ν_2 -Mode des Benzols ist die einzige C-H-Streckschwingung, die nicht entartet ist. Sie kann daher nicht durch eine Störung (welche Cl⁻ für Benzol darstellt) aufspalten. Sie ist, wie fast alle ungestörten C-H-Normalschwingungen um zirka 20 cm⁻¹ ins Rote verschoben. Die ν_{20} -Mode spaltet erwartungsgemäß auf, wenn auch diese Aufspaltung sehr gering ausfällt (1 cm⁻¹). Zudem ist eine der so entstehenden neuen Schwingungen von sehr geringer Intensität. Bei der ν_7 -Mode hingegen ist diese Aufspaltung viel stärker ausgeprägt und es sollten beide Übergänge laut den Berechnungen ähnlich intensiv sein. Auch der Übergang in die ν_{13} -Mode wird IR-erlaubt, allerdings mit sehr geringer Intensität.

Zuerst wollen wir uns der Bande bei 3055 cm⁻¹ widmen. Sie ist mit 6 cm⁻¹ sehr schmal und daher wahrscheinlich auf nur einen Schwingungsübergang zurückzuführen. Vergleicht man die absolute Lage der in Frage kommenden Übergänge, sowie ihre Aufspaltungen und Intensitäten, so kommt praktisch nur die ν_2 -Mode für diese Bande in Betracht: Sie kann, wie oben schon erwähnt, nicht

aufspalten, stellt den intensivsten Übergang dar und weicht nur um 4 cm⁻¹ vom berechneten Wert ab.

Der Peak bei 3090 cm⁻¹ liegt sehr nahe an einem der IR-erlaubten Übergänge von Benzol. Er kann als ein Teil der Fermitetraade interpretiert werden und besteht wahrscheinlich aus zwei aufgespalteten Übergängen (siehe Abbildung 6.6). Auf die Veränderungen in der Fermitetraade von Benzol im Cl·C₆H₆-Komplex wird an späterer Stelle nochmals genau eingegangen.

Die Schulter bei 3026 cm⁻¹ kann eindeutig einer der aufgespalteten Übergänge der ehemals entarteten ν_7 -Mode zugeordnet werden. Sie weist keine starken Fermi-Wechselwirkungen auf und kann daher anscheinend über die Berechnungen von Loh et al. [108] ziemlich genau bestimmt werden. Die berechnete Frequenz weicht nach der Skalierung nicht vom experimentellen Wert ab. Daher wird auch von uns angenommen, dass die zweite, aus der Aufspaltung der ν_7 -Mode entstehende Bande ebenfalls gut durch die Berechnungen beschrieben wird. Betrachtet man das Spektrum nun wieder, fällt auf, dass für den Peak um 3040 cm⁻¹ noch keine Erklärung gefunden werden kann.

Da uns allerdings noch eine Schwingung „fehlt“, wollen wir uns nun wieder der Fermitetraade zuwenden. Die experimentell zu beobachtenden Frequenzen und Übergänge der ν_{20} -Mode werden durch die Berechnungen von Loh et al. [108] nur sehr schlecht beschrieben, da weder Potentialanharmonizitäten noch Fermikopplungen berücksichtigt wurden. Da diese aber eine dominante Rolle bei der ν_{20} -Mode spielen (allein schon am Peak bei 3090 cm⁻¹ zu erkennen), wollen wir eine neue Interpretation liefern: Die Breite des noch nicht erklärten Bereichs im Spektrum beträgt >10 cm⁻¹. Nimmt man eine konstante Peakbreite an, dann muss man diesen Bereich insgesamt zwei Übergängen zuordnen. Da die e_{1u} -Mode von Benzol zweifach entartet ist, wird diese Entartung im Cl·C₆H₆-Komplex aufgehoben. Diese Aufspaltung ist schon in den Berechnungen zu erkennen. Die theoretischen Intensitätsverhältnisse dieses Übergangs spiegeln allerdings nicht das Experiment wieder, da Fermi-Wechselwirkungen und somit auch ein „intensity borrowing“ nicht berücksichtigt wurden. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Loh et al. [108] nehmen wir an, dass die Aufspaltung zu ähnlich intensiven Übergängen führt, wie

das auch bei dem C₆H₆-C₆D₆-Komplex [113] der Fall ist. Die dritte Bande der Fermitetrade kann allerdings nicht mehr zugeordnet werden, auch wenn sie für den erhöhten Signalpegel um 3071 cm⁻¹ verantwortlich sein dürfte. In Tabelle 6.4 ist schließlich das Ergebnis der Simulation, welche in Abbildung 6.9 graphisch dargestellt ist, in Zahlen wiedergegeben. Die Peaks wurden erhalten, indem Gaußfunktionen der Breite 6 cm⁻¹ angenommen wurden.

Tab. 6.4: Intensitäten (Int) und Frequenzen ($\bar{\nu}$) der Simulation und deren Verschiebung zu den Benzolfrequenzen ($\Delta\bar{\nu}$; $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_{\text{Benzol}}$). Die Frequenzen der ν_2 - und der ν_7 -Moden wurden von den Berechnungen übernommen. Die Intensitäten ihrer Übergänge entsprechen auch den Werten der Berechnungen. Die Werte der Peaks, welche der Fermitetrade zuzuordnen sind, wurden so gewählt, dass das Spektrum vervollständigt werden konnte. Die Breite aller Peaks entspricht 6 cm⁻¹.

Beschreibung	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Int / km/mol	$\bar{\nu}_{\text{Benz.}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
Fermitetrade	3093	23	3101,854	-9
Fermitetrade	3088	22	3100,408	-12
ν_2	3055	75	3073,942	-19
Fermitetrade	3043	53	3047,908	-5
Fermitetrade	3037	53		-11
ν_7	3033	30	3056,7	-24
ν_7	3026	20		-31

Vergleicht man alle einzelnen Schwingungen mit denen von Benzol, fällt auf, dass die die ν_7 -Mode im Mittel am stärksten rotverschoben ist (um rund 27 cm⁻¹). Es folgt mit 19 cm⁻¹ die totalsymmetrische ν_2 -Mode. Letztendlich am wenigsten rotverschoben sind die Übergänge der ehemaligen Fermitetrade; im Mittel um nur rund 9 cm⁻¹.

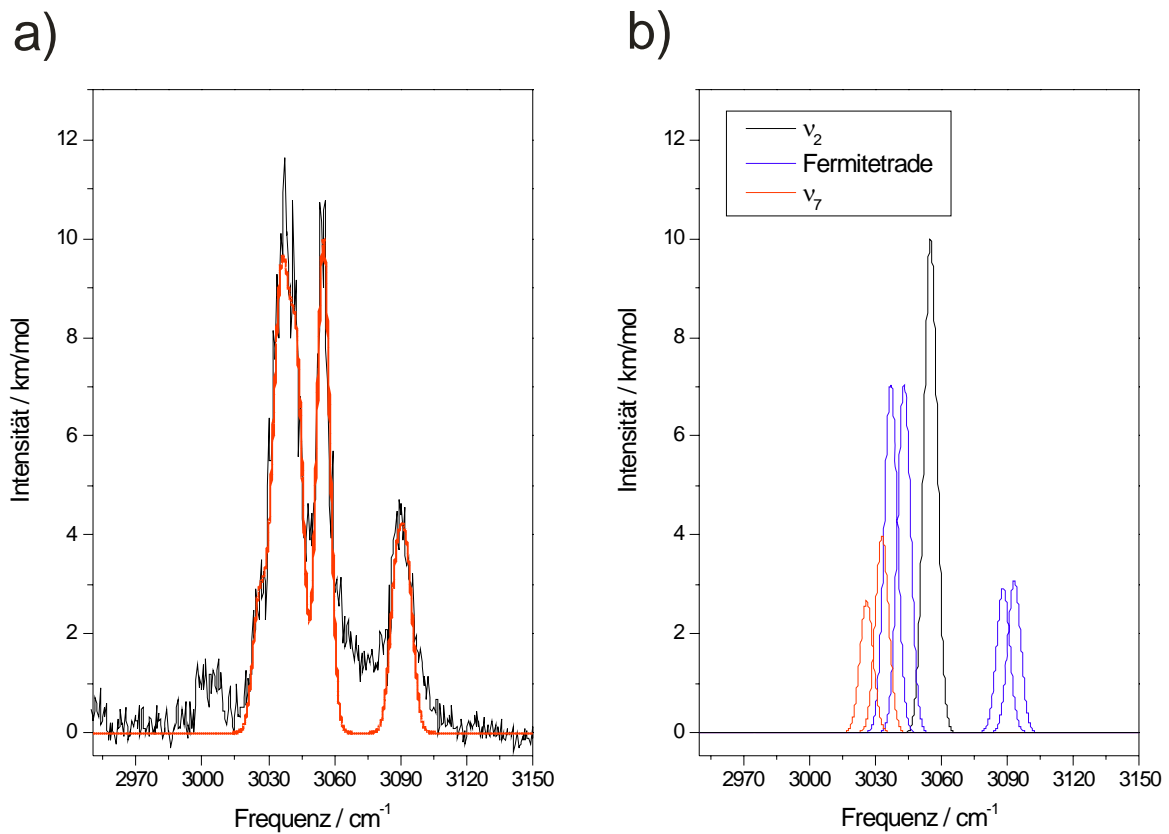


Abb. 6.9: Graphische Darstellung der Simulation. In a) ist die Summe der einzelnen Übergänge (rote Linie) im Vergleich zu dem experimentell ermittelten Spektrum (schwarze Linie) gegenübergestellt. In b) sind die einzelnen Banden aufgeführt.

Abschließend sei zur Simulation noch bemerkt, dass sie lediglich einen Lösungsvorschlag zur Interpretation des Spektrums geben soll und nicht der Weisheit letzter Schluss darstellt. Vergleicht man die Spektren des Bromid- und Iodidbenzolkomplexes [108] mit dem Cl⁻·C₆H₆-Cluster, erkennt man, dass hier die Berechnungen viel besser das experimentell ermittelte Spektrum widerspiegeln. Allerdings ist auch hier wieder zu beachten, dass die Fermi-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt wurden und daher die berechnete Frequenz der ν_{20} -Mode mit großen Unsicherheiten behaftet sein sollte.

Nun wollen wir uns noch den verbliebenen aber leider auch sehr intensitätsschwachen Peaks zuwenden. Über ihren Ursprung kann bedingt durch das schlechte Signal-Rauschverhältnis nur spekuliert werden. Der Peak um 3003 cm⁻¹ könnte die verschobene und die durch das Cl⁻ IR-erlaubt gewordene b_{1u} -Schwingung von Benzol sein, aber auch ein Hotband wäre denkbar. Gerade die b_{1u} -Schwingung wird beim C₆H₆·C₆D₆-Komplex sichtbar [113]. Das C₆D₆-Molekül stellt zwar hier für das

Benzol eine deutlich schwächere Störung dar, als das Chloridion, allerdings auch eine andere: Während sich das Chloridion in der Ebene vom Benzolmolekül befindet, liegt das C₆D₆ bei dem C₆H₆-C₆D₆-Komplexes über dem π -System des Benzolmolekül. Ein alternativer Erklärungsversuch wäre, dass es sich bei dem Peak um ein Hotband handelt. Bei einer Temperatur von 50 K sollte eine Schwingung der Frequenz 40 cm⁻¹ zu zirka dreißig Prozent angeregt sein. Dies würde ungefähr die Intensitäten der Übergänge widerspiegeln. Zudem beträgt die Distanz zum Bandenzentrum der intensivsten Peaks ungefähr 40 cm⁻¹. Dies wäre den Berechnungen von Loh et al. [108] zufolge möglich, wenn bei den Komplexen eine intermolekulare Biegeschwingung vor der IR-Anregung bereits thermisch angeregt wäre. Betrachtet man dieses Bandensystem genauer, so scheint es zweigeteilt zu sein, liegt allerdings sehr nah an der Signal-zu-Rauschgrenze. Durch diese Zweiteilung wäre auch eine Kombination beider diskutierter Möglichkeiten denkbar: Zum einen könnte diese Bande von der b_{1u}-Mode stammen, zum anderen aber auch von Hotbands überlagert werden.

Die verbleibenden kleinen Peaks im Bereich über 3150 cm⁻¹, welche in Abbildung 6.4 zu sehen sind, lassen sich am ehesten als Kombinationsschwingungen einer Fundamentalen des Benzols und einer intermolekularen Schwingung deuten. Die beiden Peaks könnten dem Dublett um 3047 cm⁻¹ und der Anregung einer intermolekularen Streckerschwingung entsprechen. Die Distanz von Bandenzentrum zu Bandenzentrum ist allerdings den Berechnungen folgend zu groß (130 cm⁻¹ im Vergleich zu 98 cm⁻¹). Zudem entspricht der Abstand der Banden (26 cm⁻¹) nicht ganz der des Dubletts (17 cm⁻¹). Dies könnte allerdings ebenfalls an dem sehr schlechten Signal-zu-Rauschverhältnis dieser Übergänge liegen, die diese kleinen Banden sehr breit erscheinen lassen. Nicht zuletzt dadurch wird eine genauere Aufklärung ihrer möglichen Ursachen vereitelt.

Abschließend wollen wir noch unser Spektrum mit dem von Loh et al. [108] vergleichen.

Dessen Übergänge sind den unseren in Tabelle 6.5 gegenübergestellt. Zusätzlich ist in dieser Tabelle nochmals eine Zuordnung aller Banden gegeben. Übergänge, deren Ursprung noch nicht gesichert ist, sind mit einem Fragezeichen (?) versehen.

Tab. 6.5: IR-Übergänge von Cl·C₆H₆ und deren Zuordnung. Zuordnungen, bei denen noch Klärungsbedarf besteht, sind mit (?) gekennzeichnet. Zusätzlich sind unsere Werte aus dem Spektrum in Abbildung 4 noch denen von Loh et al. gegenübergestellt. Die Blauverschiebung ihrer Werte ist zwar konsistent mit Überlegungen aus der Dopplerverschiebung, das Ausmaß dieser Verschiebung ist allerdings zu hoch. int: intermolekulare; Streck.: Streckschwingung; Biege.: Biegeschwingung; Cl-geb. C-H Str.: Streckschwingung des H-Atoms, welches an das Chloridion bindet; Fermi: geht eine Fermi-Wechselwirkung ein.

$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	$\bar{\nu}$ Loh et al. [108] / cm ⁻¹	Komplex	Zuordnung
2947 ± 5	2920	linear	Cl-geb. C-H Streck.
3003 ± 6	2990	gegabelt	hotband; int. in-plane Biege. (?)
3027 ± 5	----	gegabelt	ν_7 -Mode
3038 ± 5	3032	gegabelt	mehrere C-H-Streck.
3055 ± 2	3047	gegabelt	ν_2 -Mode
3090 ± 6	3080	gegabelt	Kombinationsbande; Fermi
3164 ± 8	----	gegabelt	ν_b + C-H Streck. (?)
3190 ± 8	3187	gegabelt	ν_b + C-H Streck. (?)

Da bei Loh et al. die Dissoziation mit einem Laserstrahl gegen die Ionenflugrichtung initiiert wird, wäre auf Grund des Dopplereffektes eine Blauverschiebung ihrer Banden zu erwarten. Dies wird auch deutlich aus Tabelle 6.5 sichtbar, allerdings bewegt sich das Ausmaß der Verschiebung deutlich über einem Wert, den die Dopplerverschiebung beschreiben könnte (0,5 cm⁻¹ Dopplerverschiebung entspricht einer kinetischen Energie der Ionen von 1,4 keV). Da Loh et al. leider keine Unsicherheiten ihrer Übergänge angeben, kann aber auch nicht verglichen werden, inwieweit die Fehlerbalken überlagern.

Klar ersichtlich aus Tabelle 6.5 wird allerdings, dass sämtliche Banden wiedergefunden werden konnten. Durch ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis konnten in der vorliegenden Arbeit einige Übergänge (wie beispielsweise die Schulter bei 3027 cm⁻¹) aufgelöst werden. Durch eine geringere Peakbreite des Übergangs bei 3055 cm⁻¹ wurde auch seine Zuordnung vereinfacht.

6.7 Stabilitäten von neutralem und anionischem Komplex

In der Einleitung dieses Kapitels wurde ausführlich auf die Reaktion zwischen Chlorradikalen und Benzol eingegangen. Die Ergebnisse der Berechnungen [108,117] zeigen allerdings, dass es bei den stabilen Anionengeometrien immer zu Bindungen des Cl-Atoms an die Wasserstoffatome des Benzols kommt. Die Anordnung des Chlorids über dem Benzolring wurden durch Berechnungen als abstoßend bestimmt [108]. Im neutralen Zustand sind allerdings genau die Isomere einer solchen Geometrie stabil [107]. Diejenigen unserer spektroskopischen Methoden, die den Neutralzustand untersuchen (PD-PES und PD-Spektroskopie), starten von der Anionengeometrie aus. Auf Grund der großen Geometrieunterschiede zwischen anionischem und neutralem Komplex erscheint es als sehr unwahrscheinlich (bedingt durch sehr kleine Franck-Condon Faktoren), dass die stabilste Neutralengeometrie mit unseren Methoden untersucht werden kann. Es besteht allerdings die Möglichkeit, dass beim Photodetachmentprozess zumindest ein lokales Minimum des neutralen Komplexes erreicht wird. Allerdings wurde bereits bei der Darstellung des PD-Spektrums vermutet, dass der neutrale Zustand, welcher nach dem Photodetachment erreicht wird, dissoziativ ist. Aus der Analyse aller drei spektroskopischer Methoden (PD-PES, PD-Spektroskopie und IR-Dissoziationsspektroskopie) wollen wir nun zeigen, dass eine Cl-H-Anordnung im neutralen Komplex nicht stabil ist.

Aus der IR-Spektroskopie erhalten wir die Information, dass fast ausschließlich die gegabelte Struktur des Cl⁻·C₆H₆-Clusters in unserer Ionenquelle gebildet wird. Die Dissoziationsschwelle dieses Komplexes liegt bei $3027 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (0,38 eV). Auch die Verschiebung der Elektronenaffinität, welche aus dem PD-PES Spektrum ermittelt werden konnte, liefert mit $0,37 \pm 0,02 \text{ eV}$ ($2980 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$) denselben Wert. Das PD-PES-Spektrum ähnelt darüber hinaus noch stark dem Spektrum von atomarem Chlor: Während die Spin-Bahn Aufspaltung des Chloratoms deutlich zu sehen ist, fehlen spektrale Charakteristika, welche einen Hinweis auf Benzol liefern könnten, gänzlich. Auch die Berechnungen von Loh et al. [108] liegen mit einer Stabilität von 0,79 kcal/mol (0,34 eV) in derselben Größenordnung. Für den zu geringen Wert ist laut der Autoren möglicherweise eine unzureichende Beschreibung der Korrelationsenergie verantwortlich.

Wir können mit hoher Wahrscheinlichkeit folgern, dass der neutrale Chlor-Benzol Komplex somit nur stabil ist, falls das Chlorradikal über dem Benzolring angesiedelt ist. Befindet sich das Chlorradikal hingegen in der Ringebene, ist der Zustand dissoziativ. Beim Anionenkomplex verhält es sich dagegen genau umgekehrt: Während die Anordnung des Chlorids über dem aromatischen System repulsiven Charakter besitzt, befindet sich seine stabilste Anordnung in der Ringebene des Benzols. Der Beitrag der Stabilisierung beträgt hier (genauer gesagt: beim gegabelten Komplex) $0,37 \pm 0,02$ eV (2980 ± 160 cm⁻¹).

7. Cl·NH₃-Cluster

Chlorid ist das irdisch am häufigsten vorkommende Anion. Selbst in den oberen Schichten nicht-saliner Böden stellt es mit fünfundsiebzig Prozent den größten Anteil an Anionen dar [119]. Chlorid findet man in allen biologischen Medien und es spielt auch eine wichtige Rolle bei vielen Prozessen im menschlichen Körper [120]. Aber auch anderen Halogenidionen kommt eine große Bedeutung in biologischen Medien und daher wässrigen Lösungen zu. Kleine Komplexe bestehend aus einem Halogenidion und einem oder mehreren Wassermoleküle sind daher schon relativ gut untersucht [121-126] worden. Dabei konnte sowohl durch theoretische Betrachtungen sowie durch experimentelle Untersuchungen gezeigt werden, dass die Mikrosolvatation eines Halogenids stark von dessen Größe beeinflusst wird.

Wie schon bei dem Kapitel über Phenanthren (Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs)) diskutiert wurde, hängt die Art der Komplexbildung stark von der Stärke der möglichen Wechselwirkungen ab. Es konkurriert hierbei die Energie, welche bei einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen frei wird, mit der Monopol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Solventmolekül. Ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Wassermolekülen energetisch bevorzugt, kommt es zu der Ausbildung eines Netzwerkes bestehend aus Wassermolekülen („one-sided subclustern“), an deren Oberfläche das Ion eingebunden ist. Diese Art der Komplexbildung wird vor allem bei größeren Anionen, wie auch zum Beispiel bei Phenanthren, gefunden. Auch bei den größeren Halogeniden (ab Chlorid) kann man dies beobachten. Fluorid hingegen ist schon so klein, dass bei der Anlagerung des zweiten Wassermoleküls die Stabilisierung der negativen Ladung durch die Bindung des zweiten Wassermoleküls zum Ion einen größeren Energiegewinn darstellt, als die Bildung einer Wasser-Wasser-Bindung. Mit anderen Worten ist der (OH₂)-F⁻-(H₂O)-Komplex gegenüber dem F⁻-(H₂O)-(H₂O)-Komplex energetisch

bevorzugt. Daher resultiert in diesem Falle eine Komplexbildung, bei denen das Ion durch die Solvatationsmoleküle umgeben ist („interior solvation“).

Die Untersuchung weiterer, nicht alleine auf Wasser basierender Lösungsmittel ermöglicht es, die Phänomene der Mikrosolvatation und der Wasserstoffbrückenbindungen weiter zu erforschen. Dabei ist gerade die Art der Solvatation interessant: Überwiegen die Wechselwirkungen der Solventmoleküle untereinander oder ist die Komplexbildung durch die Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittelmolekül bestimmt?

Ammoniak eignet sich hierbei sehr gut als Studienobjekt. NH₃ entsteht unter anderem beim Abbau von Proteinen im Körper. Es ist ein sehr gut wasserlösliches Gas mit einem deutlich geringeren Dipolmoment als das H₂O-Molekül. Zwar stellen Chloridionen in reinem Ammoniak ein sehr seltenes System dar, aber das Studium dieser Mikrosolvatation ermöglicht es, die Bindungsverhältnisse von ammoniakalischen Lösungen zu studieren, welche auch von biologischer Relevanz sind. Ein weiterer Vorteil des Studiums von Komplexen mit Ammoniak liegt in dessen Struktur: Durch seine drei Wasserstoffatome kann Ammoniak verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Sein im Vergleich zu Wasser viel geringeres Dipolmoment wirft sofort die Frage auf, ob bei der Mikrosolvatation der Chloridionen die Interaktion zwischen den Ammoniakmolekülen überwiegt, oder ob schon bei diesem großen Halogenid „interior solvation“ erfolgt.

Halogen-Ammoniak-Komplexe wurden daher auch schon in der Vergangenheit erforscht. Als einer der ersten untersuchten Markovich et al. [127] den Cl·NH₃-Cluster mittels PD-PES und führten zusätzlich dazu noch *ab-initio* Berechnungen durch, um das von ihnen erhaltene Spektrum erklären zu können. Weiser et al. [128] untersuchten denselben Komplex mittels IR-Spektroskopie und versuchten, ihre Ergebnisse mittels MP2-Berechnungen zu vergleichen.

Frischkorn et al. [129] hingegen studierten auch höhere Ammoniakcluster, allerdings von Iod (beziehungsweise Iodid). Neben herkömmlicher PD-PES fand in ihrem Experiment auch ein Femtosekundenlaser seinen Einsatz, um zusätzlich auch zeitaufgelöste Spektroskopie an diesem System durchzuführen.

Experimentelle Daten zu größeren Clustern der anderen Halogenidionen fehlen. Alleine von $F^-(NH_3)_n$; $n = 1-3$ existieren zumindest *ab-initio* Berechnungen [130]. Ziel der folgenden Kapitel ist es, die Mikrosolvatation von Chloridionen in Ammoniak zu studieren. Während für die $Cl^-(NH_3)_n$; $n = 1-4$ -Komplexe vor allem eine spezielle Form der IR-Spektroskopie zum Einsatz kam, wurde für den kleinsten Komplex auch noch ein PD-Spektrum aufgenommen.

7.1 Massenspektren

Um die Cluster von Cl^- und NH_3 zu erhalten, wurde Ammoniak und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) zusammen der Ionenquelle des Massenspektrometers zugeführt. CCl_4 bildet mittels dissoziativer Elektronenanlagerung sehr effizient Chloridionen, weshalb nur Spuren dieses Gases ausreichen, um genügend Cl^- zu erhalten. Um eine sehr gute Komplexierung des Chlorids und NH_3 und somit auch das Auftreten größerer Cluster zu ermöglichen, wurde wasserfreier Ammoniak mit 2 bar Druck verwendet. Das Massenspektrum mittels dieser Darstellungsmethode ist in Abbildung 7.1 zu erkennen.

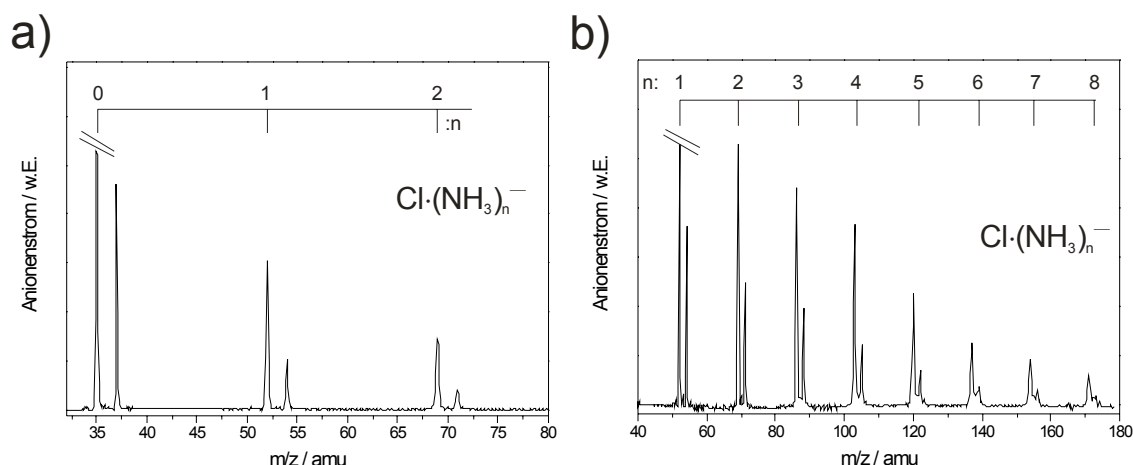


Abb. 7.1: Massenspektren der $Cl^-(NH_3)_n$ -Komplexe. Als Chloridquelle fungierte bei diesen Massenspektren CCl_4 , welches nur in Spuren dem wasserfreien Ammoniak (Druck: 2 bar) zugeführt wurde. Während in a) die Skalierung so gewählt wurde, dass die niederen Massen zu sehen sind, wurde in b) vor allem auf die Darstellung der höheren Massen geachtet.

In Abbildung 7.1a) sind die Einstellungen der Skalierung so gewählt, dass man vor allem die niederen Massen gut erkennt. Dies soll den Vergleich der Ionenstromintensitäten auch mit den größeren Clustern ermöglichen, welche in Abbildung 7.1b) zu sehen sind. Während der Ionenstrom des Cl⁻·NH₃ Komplexes noch sehr intensiv ist, treten Cluster mit mehr Ammoniakmolekülen schon in deutlich geringerem Maße auf. Zwar sind im Massenspektrum Cl⁻·(NH₃)_n-Komplexe bis zu einer Anzahl von acht Ammoniakmolekülen zu erkennen, allerdings ist deren Intensität ab fünf NH₃-Molekülen schon sehr gering. Spektroskopie wurde daher nur an den ersten vier Chlorid-Ammoniak-Clustern durchgeführt.

7.2 Photodetachmentspektroskopie von Cl·NH₃

Von Markovich et al. [127] konnte bereits mittels Photodetachment-Photoelektronenspektrum eine vertikale Detachmentenergie von 4,0 eV des Cl·NH₃-Komplexes bestimmt werden. Die Unsicherheit des Wertes wurde an einer anderen Stelle auf ungefähr 0,15 eV geschätzt. Die Verschiebung der Elektronenaffinität von Chlor alleine zu dessen Ammoniak-Komplex würde in diesem Fall zirka 0,4 eV (3200 cm⁻¹) betragen. Um die Detachmentschwelle besser bestimmen zu können, wurde von uns ein PD-Spektrum aufgenommen. Es wurde hierbei der Neutralenstrom aufgezeichnet und anschließend auf Laserleistung und Anionenstrom normiert.

Im Spektrum in Abbildung 7.2 ist ein sehr langsamer Anstieg zu erkennen. Er startet bei ungefähr 3,92 eV (31600 cm⁻¹) und erstreckt sich bis über 4,00 eV (32300 cm⁻¹). Dieser lange Anstieg könnte (wie auch bei dem Benzol·Chlor-Komplex) auf einen Übergang in einen dissoziativen Neutralzustand hindeuten. Dies ist durchaus konsistent mit *ab-initio* Berechnungen [127]: Hier wird im Anion eine Geometrie favorisiert, bei der ein H-Atom des Ammoniaks an das Cl-Anion bindet, während im Neutralzustand die optimierte Geometrie eine Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Chloratom aufweist.

Bei einem Detachment in einen dissoziativen Neutralzustand würde die ganze Verschiebung der Elektronenaffinität des Komplexes relativ zu der von Chlor alleine von der erhöhten Stabilität des anionischen Clusters herrühren. Man kann mit dem

von uns gefundenen Wert in diesem Falle eine Abschätzung der Dissoziationsenergie geben. Sie liegt in einem Bereich von 0,31 eV (3,92 eV – 3,61 eV; 2500 cm⁻¹) und 0,39 eV (4,00 eV – 3,61 eV; 3150 cm⁻¹).

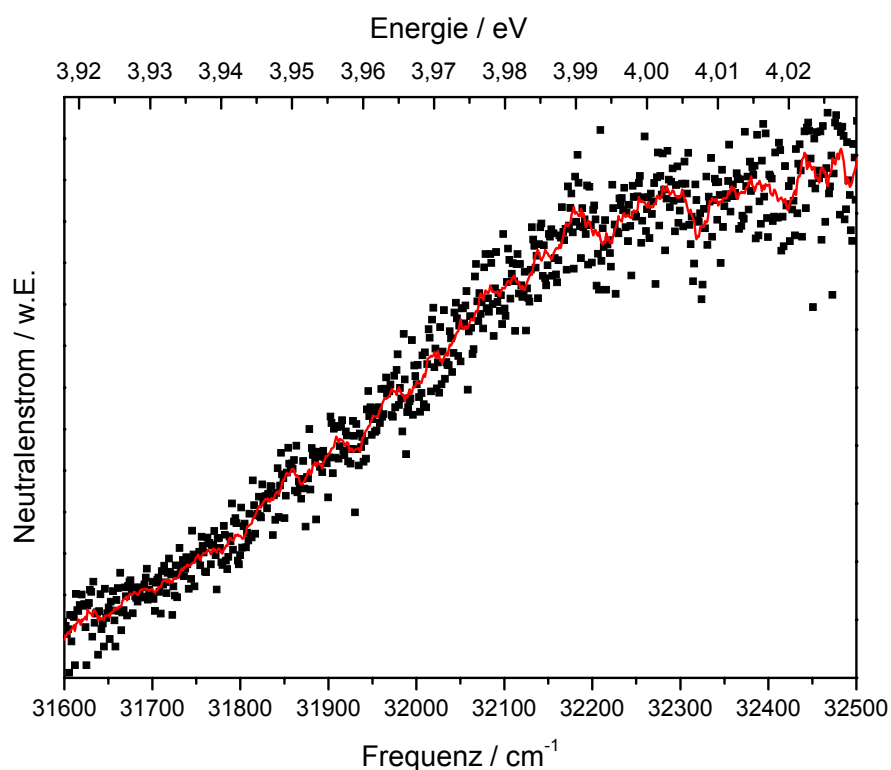


Abb. 7.2: PD-Spektrum von Cl·NH₃. Das Neutralensignal wurde hier auf Laserleistung und Anionenstrom normiert. In dem Spektrum ist ein langer Anstieg zu erkennen.

7.3 IR-Spektroskopie von NH₃

Das Chloridion stellt für die IR-Spektroskopie des NH₃-Moleküls vor allem eine Störung dar. Zwar fällt diese durch die negative Ladung relativ stark aus, trotzdem sollte das IR-Spektrum die Charakteristika von NH₃ beibehalten. Eine kurze Beschreibung der Banden im N-H-Streckschwingungsbereich soll uns daher später die Interpretation der Spektren der Chlorid-Ammoniak-Komplexe erleichtern.

Ammoniak ist ein gewinkeltes Molekül und gehört der Punktgruppe C_{3v} an. Es besitzt in Summe sechs Normalschwingungen, von denen drei N-H-Streckschwingungen

zuzuordnen sind. Alle diese Streckschwingungen sind IR-erlaubt; zwei davon sind entartet. Die Frequenz und Nummerierung der Moden wird mit ihrer Beschreibung in Tabelle 7.1 vorgestellt. Die N-H-Streckschwingungen sind in Abbildung 7.3 skizziert, wobei Atombewegungen, welche sehr gering ausfallen (zum Beispiel die des Stickstoffs) aus Einfachheitsgründen weggelassen wurden.

Tab. 7.1: Schwingungen und deren Bezeichnung von NH₃. a₁ und e: Symmetrien der Moden.

Mode	$\bar{\nu}$ [131] / cm ⁻¹	Bezeichnung der Schwingung
$\nu_1(a_1)$	3337	symmetrische N-H-Streckschwingung
$\nu_2(a_1)$	950	symmetrische Deformationsschwingung („umbrella-mode“)
$\nu_3(e)$	3448	antisymmetrische N-H-Streckschwingung
$\nu_4(e)$	1627	antisymmetrische Deformationsschwingung

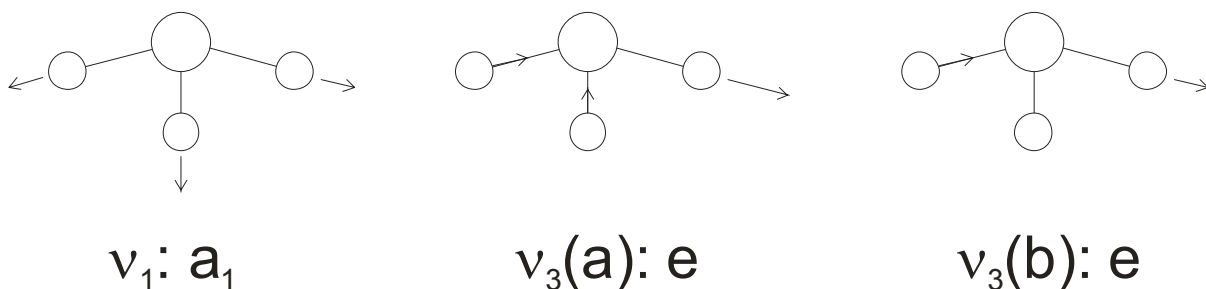


Abb. 7.3: Vereinfachte graphische Darstellung der N-H-Streckschwingungen. Die ν_3 -Mode ist zweifach entartet. Man kann ihr daher zwei Schwingungsformen zuordnen, welche mit (a) und (b) gekennzeichnet sind. a₁ und e: Symmetrien der Moden.

Der Frequenzbereich, in dem die N-H-Streckschwingungen liegen, ist dabei für Differenzfrequenzmischung (siehe Kapitel: „Grundlagen und Methodik“) zugänglich. Das Spektrum des NH₃-Moleküls im 3 μm Bereich ist allerdings durch eine Fermiresonanz verkompliziert. Bei 3250 cm⁻¹ findet man ein Bandensystem, welches mit der Rotationsstruktur der ν_1 -Mode überlagert [132]. Dieses Bandensystem kann der zweiten Harmonischen der ν_4 -Mode zugeordnet werden. Bedingt durch die Ähnlichkeit der Frequenz und der gleichen Symmetrie, koppelt der Oberton der ν_4 -Mode mit der Fundamentalen der symmetrischen N-H-Streckschwingung. Der Fermiresonanzparameter ist bei dieser Kopplung mäßig groß [132]. Das

Bandensystem der $2\nu_4$ -Mode tritt daher verhältnismäßig stark auf, auch wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für diesen Oberton ohne Fermiresonanz sehr gering wäre.

7.4 Mögliche Strukturen des Cl⁻·NH₃-Komplexes

Der größte Teil der Elektronendichte des Ammoniakmoleküls ist am Stickstoffatom lokalisiert, während die Wasserstoffe leicht positiv geladen sind. Daraus resultiert auch das Dipolmoment des Moleküls. Bedingt durch die negative Ladung des Chloridions kann es auf Grund der Monopol-Dipol-Wechselwirkung, in welcher die Komplexbildung begründet liegt, nur zu einer Anbindung des Ions an ein oder mehr Wasserstoffatome kommen. Eine mögliche Struktur, bei dem eine Anlagerung des Chlorids an das Stickstoffatom erfolgt, sollte nicht stabil sein. Daraus ergeben sich drei mögliche Isomere, welche in Abbildung 7.4 dargestellt sind.

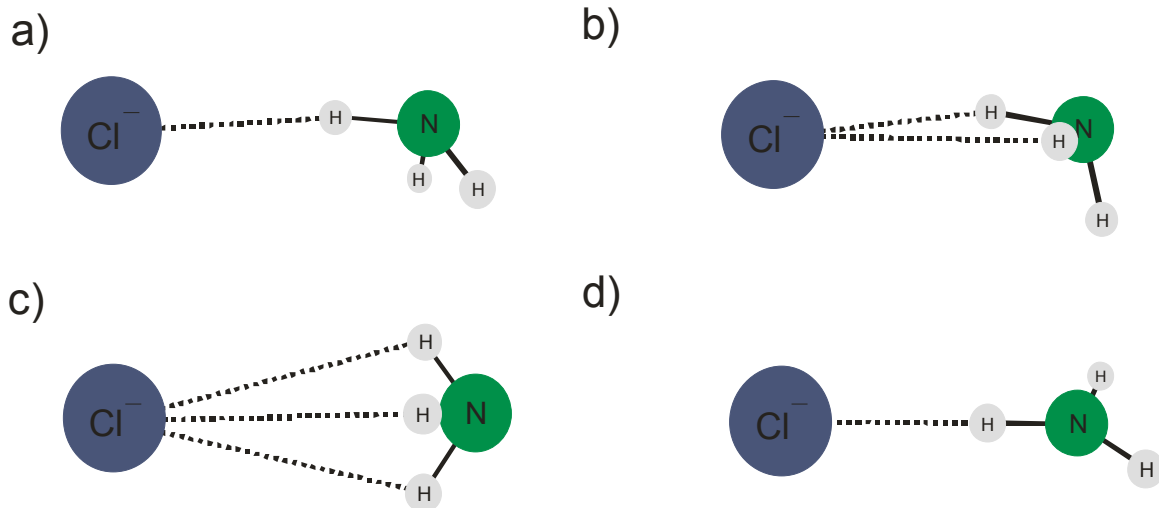


Abb. 7.4: Mögliche Strukturen des Chlorid-Ammoniak-Komplexes. Das negativ geladene Chlorid bindet hierbei wahlweise an einen oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls. Zusätzlich dazu wurde noch die mögliche planare Konformation des NH₃-Moleküls im Komplex d) berücksichtigt. Die Stabilität der Komplexe, welche mittels *ab-initio* Berechnungen [128] bestimmt wurde, nimmt von a) nach d) ab.

Weiser et al. [128] konnten mittels Berechnungen die Stabilitäten der unterschiedlichen Komplexe ermitteln. Das globale Minimum der Energie stellt dabei das Isomer dar, welches nur eine H-Cl-Bindung enthält. Dies stimmt auch gut mit den Ergebnissen von Markovich et al. [127] überein. Das erste lokale Minimum der Energie ist bei der Anordnung zu finden, bei der zwei Wasserstoffatome mit dem Chloridion in Kontakt stehen. Die Energie dieses Komplexes wurde hierbei auf 1,66 kcal/mol (0,072 eV; 580 cm⁻¹) relativ zur globalen Minimumstruktur errechnet. Energetisch noch höher (2,12 kcal/mol; 0,092 eV; 740 cm⁻¹) liegt das Isomer, bei dem das Chloridion an alle drei Wasserstoffatome von NH₃ anlagert.

Zusätzlich zu diesen drei Isomeren wurde noch eine Struktur berechnet, die einen planaren Zustand des NH₃-Moleküls beinhaltet. Dieser Zustand beschreibt die Inversionsbarriere und liegt 5,72 kcal/mol (0,248 eV; 2000 cm⁻¹) über dem globalen Minimum.

7.5 Das IR-Spektrum des Chlorid-Ammoniak-Komplexes

Ein Dissoziationsspektrum des Komplexes (siehe: „Experimenteller Aufbau“) im N-H-Streckschwingungsbereich konnte bereits von Weiser et al. [128] aufgenommen werden. Zusätzlich dazu wurden von ihnen noch theoretische Berechnungen durchgeführt, welche bereits im Abschnitt zuvor bei der Diskussion über die Komplexstabilitäten erwähnt wurden. Wir wollen uns dieser Berechnungen bedienen, um unsere Spektren erklären zu können. Natürlich wird aber auch unser Spektrum mit dem von Weiser et al. verglichen.

Das auf Anionensignal und Laserleistung normierte IR-Dissoziationsspektrum des Chlorid-Ammoniak-Komplexes, welches durch Aufzeichnen des Neutralteilchenstroms erhalten wurde, ist in Abbildung 7.5 zu sehen.

Das Spektrum ist dominiert von einem Dublett um 3121 cm⁻¹, welches bei höherer Energie noch eine breite Schulter besitzt. Weitere Übergänge befinden sich bei 3211 cm⁻¹, 3299 cm⁻¹ und 3341 cm⁻¹. Im Vergleich zu dem Spektrum von Weiser et al. [128] fällt auf, dass deutlich mehr Banden aufgelöst werden können. Vor allem das Dublett verschwindet bei ihnen unter einer großen Bande, die 100 cm⁻¹

überstreicht. Im Gegensatz dazu ist ihr Peak bei 3341 cm⁻¹ wie auch bei uns, zweigeteilt. Die Energiedifferenz beider Dublett-Komponenten beträgt in unserem Spektrum ungefähr 9 cm⁻¹. Selbiger Abstand wird auch bei der Aufspaltung des Dubletts bei 3121 cm⁻¹ gefunden.

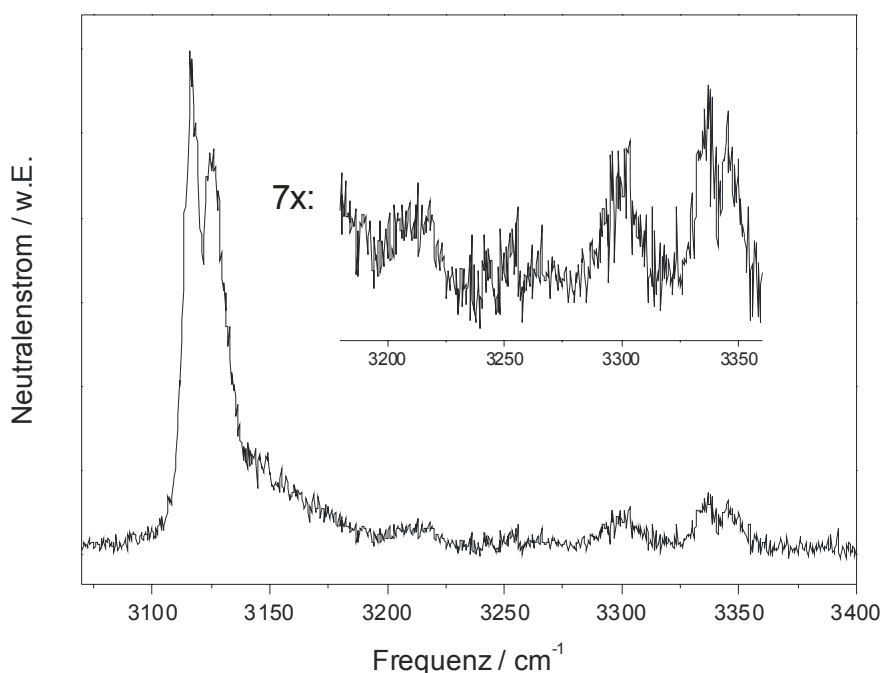


Abb. 7.5: IR-Spektrum des Cl⁻·NH₃-Komplexes. Die Aufzeichnung des Spektrums erfolgte über den Neutralenstrom. Das Signal wurde dabei auf Anionenstrom und Laserleistung normiert. Deutlich sind mehrere Banden zu erkennen.

Wir wollen uns nun den Berechnungen von Weiser et al. [128] zuwenden, um sie mit unserem Spektrum zu vergleichen. Wie schon bei den möglichen Strukturen des Cl⁻·NH₃-Komplexes diskutiert wurde, ist das Isomer mit nur einer H-Cl⁻-Bindung gemäß den Berechnungen das stabilste. Das Isomer, bei dem zwei Wasserstoffatome an das Chlorid angrenzen, stellt zwar das zweit stabilste dar, liegt aber bereits mit 0,072 eV energetisch deutlich höher. Falls diese Energiewerte zutreffen, wurden selbst bei Raumtemperatur kaum fünf Prozent aller Komplexe in dieser Form vor vorliegen; bei Überschallstrahlbedingungen (um die 50 K) wäre dieses Isomer gar nicht mehr nachweisbar. Daher sollte das Spektrum ausschließlich von einer Substanz herrühren. Der stabilste Komplex hat C_s-Symmetrie und seine

berechneten Schwingungsfrequenzen sind zusammen mit den Symmetrien der Moden und den verschiedenen Rotationskonstanten in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Tab. 7.2: Berechnete Schwingungsfrequenzen, Rotationskonstanten und die Symmetrie der Moden für Ammoniak und das stabilste Isomer des Cl⁻·NH₃-Komplexes [128]. A,B,C: Rotationskonstanten; a',a'': Symmetrie der Moden; Int: Intensität; $\bar{\nu}_{\text{skal.}}$: Frequenzen aus den Berechnungen [128]; skaliert (Faktor: 0,94); $\Delta\bar{\nu}$: Differenz zwischen dem berechneten Frequenzwert der Mode in NH₃ und dem im Cluster (-: Rotverschiebung).

Spezies	Mode / Rotationskonstante	$\bar{\nu}$ [128] / cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\text{skal.}}$ / cm ⁻¹	Int / km/mol	$\Delta\bar{\nu}$ / cm ⁻¹
NH ₃	v ₁ (a ₁)	3534	3322	3	---
	v ₂ (a ₁)	1027	965	144	---
	v ₃ (e)	3665	3445	18	---
	v ₄ (e)	1669	1569	30	---
Cl ⁻ ·NH ₃	A	8,800	---	---	---
	B	0,136	---	---	---
	C	0,135	---	---	---
	v ₁ (a')	3555	3342	27	-103
	v ₂ (a')	3317	3118	558	-204
	v ₃ (a')	1656	1557	17	-12
	v ₄ (a')	1175	1105	84	140
	v ₅ (a')	365	343	54	---
	v ₆ (a')	168	158	24	---
	v ₇ (a'')	3629	3411	0,3	-34
v ₈ (a'')	1699	1597	0,9	28	
v ₉ (a'')	285	268	17	---	

Um eine bessere Vorstellung von den N-H-Streckschwingungen des Komplexes zu erhalten, sind diese vereinfacht in Abbildung 7.6 dargestellt.

Die Berechnungen spiegeln auch das quantitativ gut wieder, was man schon allein aus Symmetrieüberlegungen erwarten würde: Die entarteten Moden von Ammoniak spalten beide in Schwingungen der Symmetrie a' und a'' (gemäß der Korrelation zwischen den Gruppen C_{3v} und C_s) auf. Alle Schwingungen sind rotverschoben, bis auf je eine der antisymmetrischen („umbrella-mode“) und der symmetrischen Deformationsschwingung. Letztere (v₄) wird zudem noch prozentuell gesehen am stärksten beeinflusst.

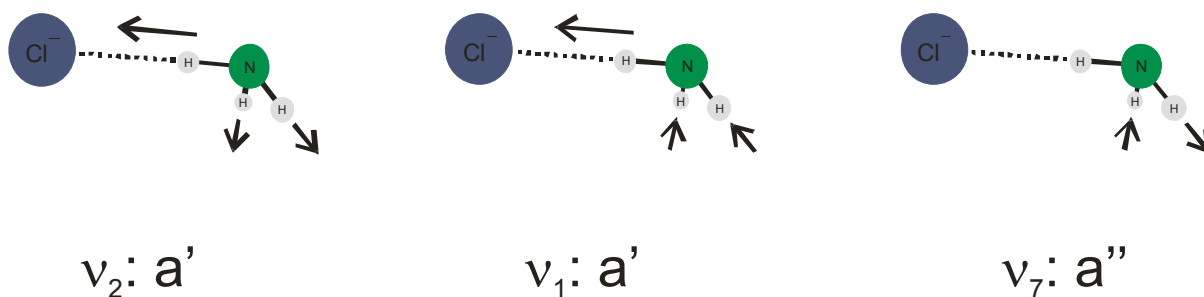


Abb. 7.6: Vereinfachte graphische Darstellung der N-H-Streckschwingungen des Cl⁻·NH₃-Komplexes. Die zweifach entartete v_3 -Mode von NH₃ spaltet in zwei Moden unterschiedlicher Symmetrie auf: in eine der totalsymmetrischen Darstellung (a') und in eine der Symmetrie a'' .

Dies ist auch schon durch die erhöhte Inversionsbarriere des Komplexes im Vergleich zu Ammoniak zu erwarten (siehe [128]). Am stärksten rotverschoben ist die symmetrische Streckschwingung des Ammoniaks. Das Chlorid bewirkt zudem noch eine wesentlich stärkere Dipolmomentänderung während der Schwingung, weshalb die Intensität der IR-Bande viel intensiver ausfällt, als im Ammoniakmolekül selbst. Auch relativ stark rotverschoben ist die v_1 -Mode mit a' -Symmetrie, welche einer der ehemaligen asymmetrischen N-H-Streckschwingungen von NH₃ entspricht (vergleiche: Abbildung 3 und Abbildung 6). Die zweite dieser vormals entarteten Schwingungen hat nun a'' -Symmetrie und ist im Gegensatz dazu kaum beeinflusst.

Auch die entartete v_4 -Mode von Ammoniak wird durch die Reduktion der Symmetrie aufgehoben. Es entsteht ebenfalls eine stark beeinflusste Mode mit a' -Symmetrie und eine Schwingung mit a'' -Symmetrie, welche weniger rotverschoben ist. Wie schon weiter oben beschrieben, kann man im IR-Spektrum des Ammoniakmoleküls eine Fermiresonanz zwischen der v_1 - und der zweiten Harmonischen der v_4 -Mode beobachten. Ähnliche Resonanzen wären daher auch im Chlorid-Komplex zu erwarten. Berechnet man die zweiten Harmonischen der v_3 - und v_8 -Mode so liegen deren Werte im Bereich der Fundamentalen der v_1 - und v_2 -Mode – wenn näherungsweise ein harmonisches Potential angenommen wird. Alle diese Schwingungen, sowohl die zweiten Harmonischen als auch die der Fundamentalen, gehören der totalsymmetrischen Darstellung an und können somit untereinander wechselwirken. Die Kombination aus v_3 - und v_8 -Mode ($v_3+v_8(a'')$) hingegen ist mit über 250 cm^{-1} von der fundamentalen Mode selber Symmetrie ($v_7(a'')$) energetisch relativ weit entfernt, wodurch eine mögliche Wechselwirkung zwischen diesen

Schwingungen sehr schwach sein dürfte. Das Energieschema der Moden, welches aus den Berechnungen erhalten wurde, ist graphisch in Abbildung 7.7 dargestellt.

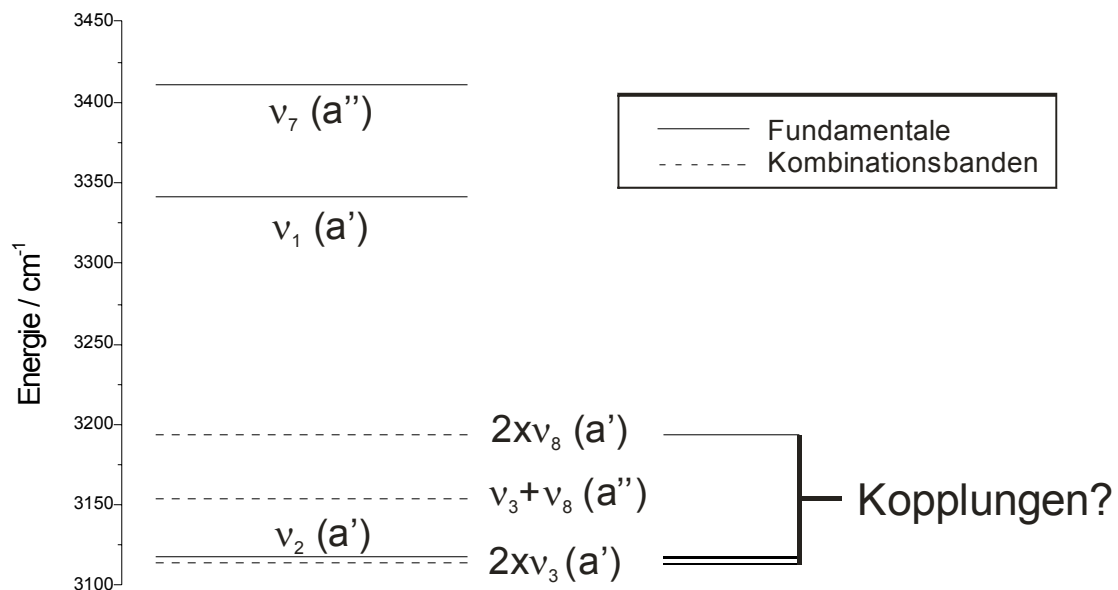


Abb. 7.7: Graphische Darstellung des Energieschemas von Cl·NH₃ im N-H-Streckschwingungsbereich. Während die Moden der Symmetrie a'' energetisch zu weit von einander entfernt sind, ist eine Kopplung der a'-Schwingungen durchaus denkbar. Gerade bei der zweiten harmonischen der ν_3 aber auch bei der ν_8 -Mode wäre eine mögliche Resonanz mit der ν_2 -Streckschwingung denkbar. (berechnete) Werte aus [128].

Stellt man nun die berechneten Werte von Weiser et al. [128] unserem Spektrum gegenüber, so erhält man eine ziemlich gute Übereinstimmung der Frequenzen nach der Skalierung (Abbildung 7.8).

Vor allem die Frequenzwerte für die ν_1 - und die ν_2 -Mode stimmen sehr gut überein. Die letzte der möglichen N-H-Streckschwingungen, die ν_7 -Mode taucht allerdings nicht mehr auf. Es ist dabei aber zu bemerken, dass die Laserleistung in diesem Bereich schon deutlich nachlässt, da bei etwas höheren Frequenzen (3500 cm⁻¹) bereits das „Wasserloch“ (siehe „Grundlagen und Methodik“) der Differenzfrequenzmischeinheit erreicht ist. Die Frequenzen der Obertonschwingungen der ehemaligen ν_4 -Mode von Ammoniak, welche auch in Abbildung 8 dargestellt sind, sind etwas mit Vorsicht zu betrachten. Zwar stimmt der Peak bei 3211 cm⁻¹ in dem Spektrum relativ gut mit $2x\nu_8$ aus den Berechnungen überein (3194 cm⁻¹; ein harmonisches Potential angenommen), allerdings weicht bereits bei den

Berechnungen für das NH₃-Molekül die Frequenz der ν_4 -Mode nach der Skalierung um fast 60 cm^{-1} vom experimentell beobachteten Wert ab. Selbiges gilt auch für den Oberton der ν_3 -Mode, welcher in dem System um 3121 cm^{-1} vorhanden sein und Fermiikopplung mit der ν_1 -Mode eingehen könnte.

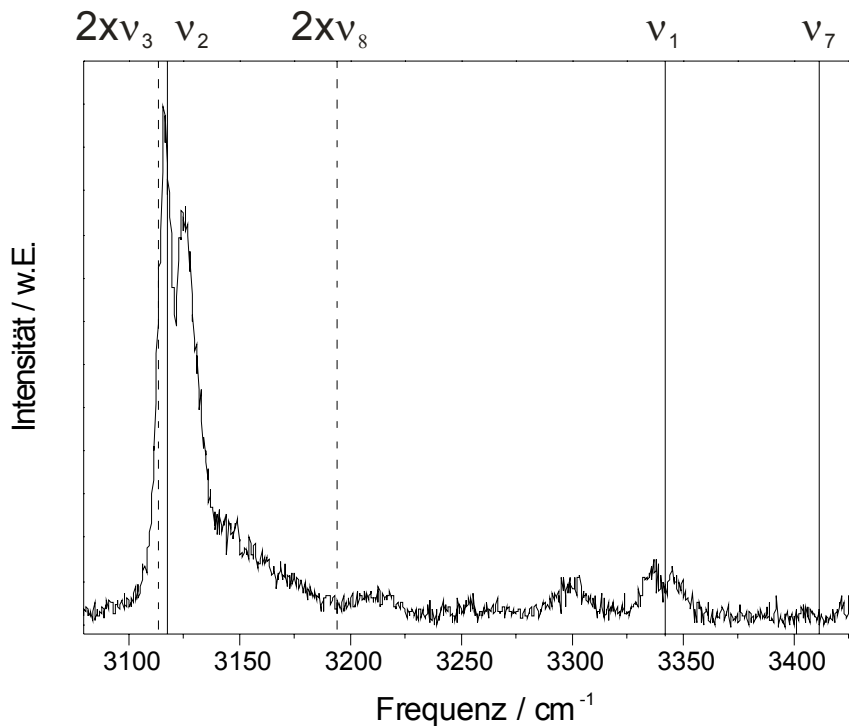


Abb. 7.8: Berechnete Schwingungsübergänge im Vergleich mit dem experimentell ermittelten Spektrum. Die strichlierten Linien markieren die ungestörten Übergänge der zweiten Harmonischen, welche eventuell Fermiwechselwirkungen eingehen. Die durchgezogenen Linien hingegen stellen die Fundamentalen der N-H-Streckschwingungen dar.

Nimmt man nun die Verschiebung der Banden als korrekt an, würde man für beide Obertöne eine ganz andere Zuordnung finden. Der zweite Oberton der ν_3 -Mode hätte dann eine Frequenz von 3230 cm^{-1} ($2 \cdot (1627 - 12) = 3230$) und der der ν_8 -Mode eine Frequenz von 3310 cm^{-1} ($2 \cdot (1627 + 28) = 3310$). Die Banden würden in diesem Falle zu ganz anderen Schwingungen zugeordnet werden.

Nun wollen wir uns nochmals dem Dublett bei 3221 cm^{-1} zuwenden. Wie schon eingangs erwähnt findet sich die Aufspaltung dieses Dubletts, welches wir der ν_2 -Mode zuordnen wollen, auch bei der ν_1 -Schwingung (bei 3341 cm^{-1}). Da die Aufspaltung mit 9 cm^{-1} sehr gering ausfällt ist es nahe liegend, sie auf Rotationsübergänge zurückzuführen. Wie die Berechnungen von Weiser et al. [128]

bereits zeigen, ist der stabilste Komplex in sehr guter Näherung ein prolater Kreisel, da die Rotationskonstanten B und C fast identisch sind. Die Dipolmomentänderung liegt bei den N-H-Streckschwingungen in der Cl⁻-N-H-Ebene und somit würde es sich bei den Schwingungsübergängen um Parallelbanden handeln (siehe beispielsweise [133]). In diesem Fall lauten die Auswahlregeln:

$$\Delta v = \pm 1; \quad \Delta J = 0, \pm 1; \quad \Delta K = 0 \quad \text{Gl. 7.1}$$

Es ist daher eine Bandenstruktur der Form PQR zu erwarten. Bedenkt man allerdings, dass der Komplex auch näherungsweise einem linearen Molekül entspricht (A ist sehr groß im Vergleich zu B und C), wird ein Q-Zweig mit nur sehr geringer Intensität erwartet – bei einem gänzlich linearen Molekül würde in einer Parallelbande der Q-Zweig völlig verschwinden. Dies ist auch in unserem Spektrum zu erkennen: Bedingt durch seine geringe Intensität und der zu geringen Auflösung unseres Lasersystems (1 cm⁻¹; siehe „Experimenteller Aufbau“) bezogen auf die Größe der Rotationskonstanten B und C (0,136 cm⁻¹ und 0,135 cm⁻¹; siehe [128]), kann der Q-Zweig nicht im Spektrum beobachtet werden. Der P-Zweig der Bande ist höher als der R-Zweig, welcher dafür länger ausläuft. Dies deutet auf eine Verkleinerung des Trägheitsmomentes (und somit eine Vergrößerung der Rotationskonstante) während der Schwingung hin. Mit einem am Institut entwickelten Simulationsprogramm (ASYM) wurde versucht, die theoretischen Rotationszweige zu finden, die das experimentelle Spektrum wiedergeben. Dazu wurden die Rotationskonstanten und die Temperatur variiert. Da zu viele Parameter (sechs Rotationskonstanten und die Temperatur) für die Simulation von nur zwei Banden existieren, werden als Ausgangspunkt die von Weiser et al. [128] berechneten Rotationskonstanten für den nicht-schwingenden Zustand herangezogen. Mit diesen Rotationskonstanten ist eine gute Übereinstimmung mit dem P-Zweig gegeben. Für die Rotationskonstanten des R-Zweig hingegen, existieren keinerlei Berechnungen. Wie weiter oben schon erwähnt, sprechen die Bandenform des R-Zweiges und das Intensitätsverhältnis der beiden Dublett Komponenten für eine Vergrößerung von B und/oder C während der Schwingung. Da die Geometrie des Clusters aber auch während der Schwingung der eines nahezu prolateren Kreisels entspricht, sollten die Rotationskonstanten B und C sehr ähnliche Werte besitzen und sich daher im selben Maße verändern. Dies wurde auch bei der Simulation berücksichtigt.

Da es sich bei dem Schwingungsübergang um eine Parallelbande handelt, ist die Bestimmung der Rotationskonstante A sehr schwierig. Da der Q-Zweig zudem noch im Spektrum nicht aufgelöst werden kann, wird bei der Variation von A bei der Simulation kaum eine Veränderung der Bandenform beobachtet. Daher wurde der Wert für A auch während der Schwingung nicht verändert.

Abbildung 7.9 zeigt nun das Verhalten der Bandenformen bei unterschiedlichen Werten von B und C und bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu dem experimentell erhaltenen Spektrum. Um der Auflösung des Lasersystems Rechnung zu tragen, wurden die erhaltenen Übergänge durch Gausspeaks gefaltet. Eine gute Übereinstimmung wurde dabei nur erhalten, wenn man für diese Peaks eine etwas größere Breite (2 cm^{-1}) als die des Lasersystems (1 cm^{-1} ; siehe „Experimenteller Aufbau“) annimmt.

Die Simulationen, welche ganz oben in dieser Abbildung 7.9 (Zeile a)) dargestellt sind, wurden erhalten, indem die Rotationskonstanten aus den Berechnungen von Weiser et al. [128] auch im schwingenden Fall beibehalten wurden. Klar zu erkennen ist, dass nur durch Variation der Temperatur bei der Simulation das experimentell ermittelte Spektrum nicht erhalten werden kann. Bei 80 K jedoch scheint noch die beste Übereinstimmung von der Bandenform gegeben, obwohl die Intensitätsverteilung der beiden Dublett Komponenten nicht übereinstimmt. Da dies klar für eine Vergrößerung der Rotationskonstanten während der Schwingung hindeutet (wie oben schon erwähnt), wurden in Zeile b) von Abbildung 7.9 die Konstanten B und C für den schwingenden Fall bei 80 K variiert. Man findet, dass die Rotationskonstanten nur in einem sehr kleinen Bereich ($0,002 \text{ cm}^{-1}$) das experimentelle Spektrum gut beschreiben können. Um noch das Temperaturverhalten bei den so gefundenen Rotationskonstanten zu überprüfen, wurden die Simulationen für die gefundenen Rotationskonstanten noch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Zeile c) in Abbildung 7.9).

Die Werte, welche aus dieser Simulation erhalten wurden, sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Das Strichspektrum der Simulation und das gefaltete simulierte Spektrum mit bester Übereinstimmung im Vergleich zum experimentell erhaltenen sind im Vergleich mit diesem in Abbildung 7.10 dargestellt.

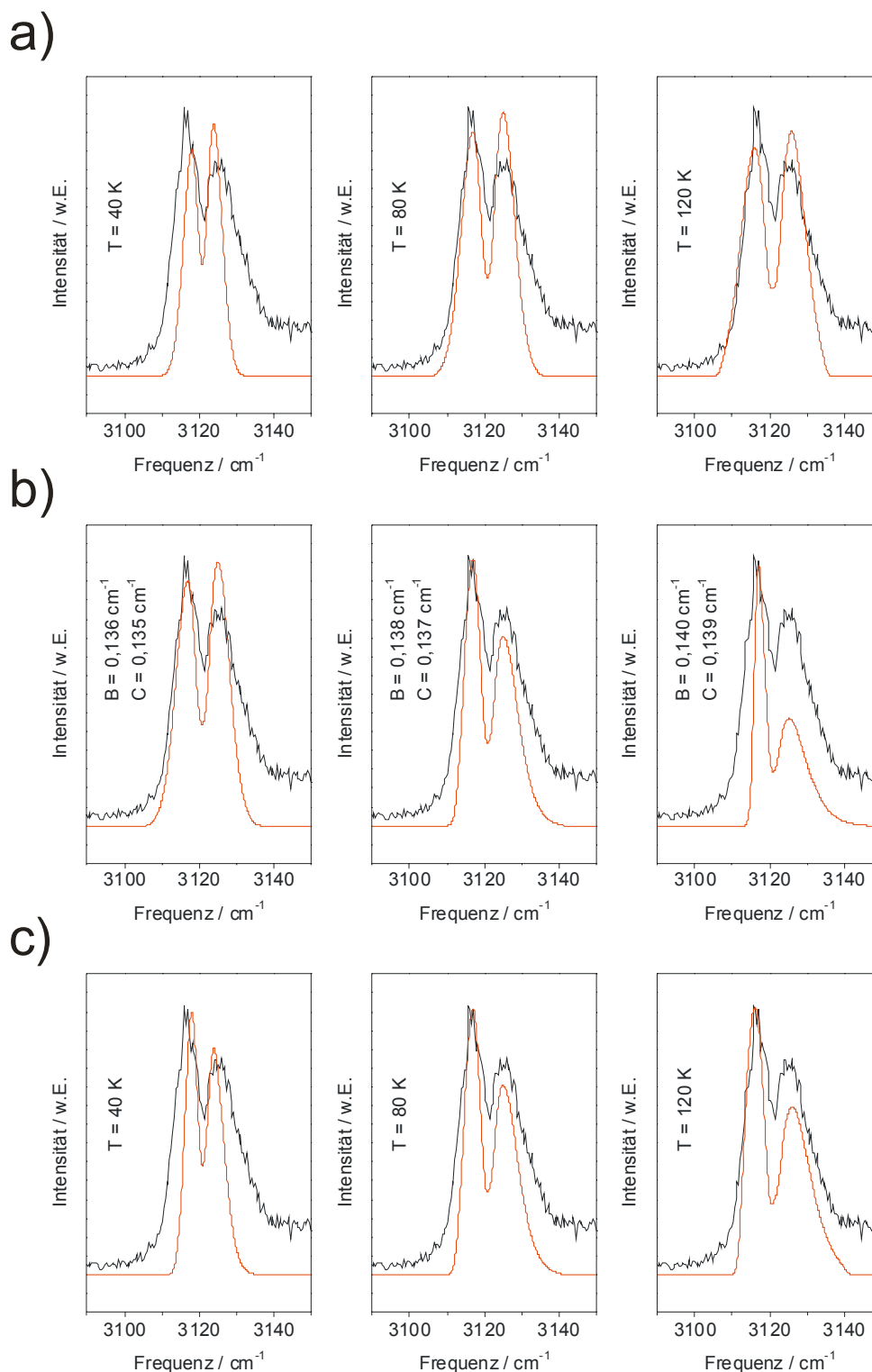


Abb. 7.9: Mittels ASYM simulierte Spektren und deren Vergleich mit dem experimentellen Spektrum. Für den nicht-schwingenden Fall wurden immer die berechneten Rotationskonstanten von Weiser et al. [128] verwendet. Die Spektren aus Zeile a) wurden erhalten, indem die Rotationskonstanten bei dem Schwingungsübergang nicht verändert wurden. Zeile b) zeigt die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum bei verschiedenen Rotationskonstanten im schwingenden Fall bei 80 K. Als letztes wurde noch die Temperatur des Spektrums mit den Rotationskonstanten, welche bei b) die beste Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum lieferte, verändert (c). Rote Linie: Simulation; Linienbreite für die Faltung: 2 cm^{-1} .

Tab. 7.3: Rotationskonstanten und die Temperatur für die Simulation der Rotationsstruktur.
 A,B,C: Rotationskonstanten; $\nu = 0$: Werte im Schwingungsgrundzustand; $\nu = 1$: Werte, wenn die Schwingung einfach angeregt ist.

Werte:	A / cm ⁻¹	B / cm ⁻¹	C / cm ⁻¹	T / K
$\nu = 0$	8,8	0,136	0,135	80 ± 40
$\nu = 1$	8,8	0,138 ± 0,02	0,137 ± 0,02	

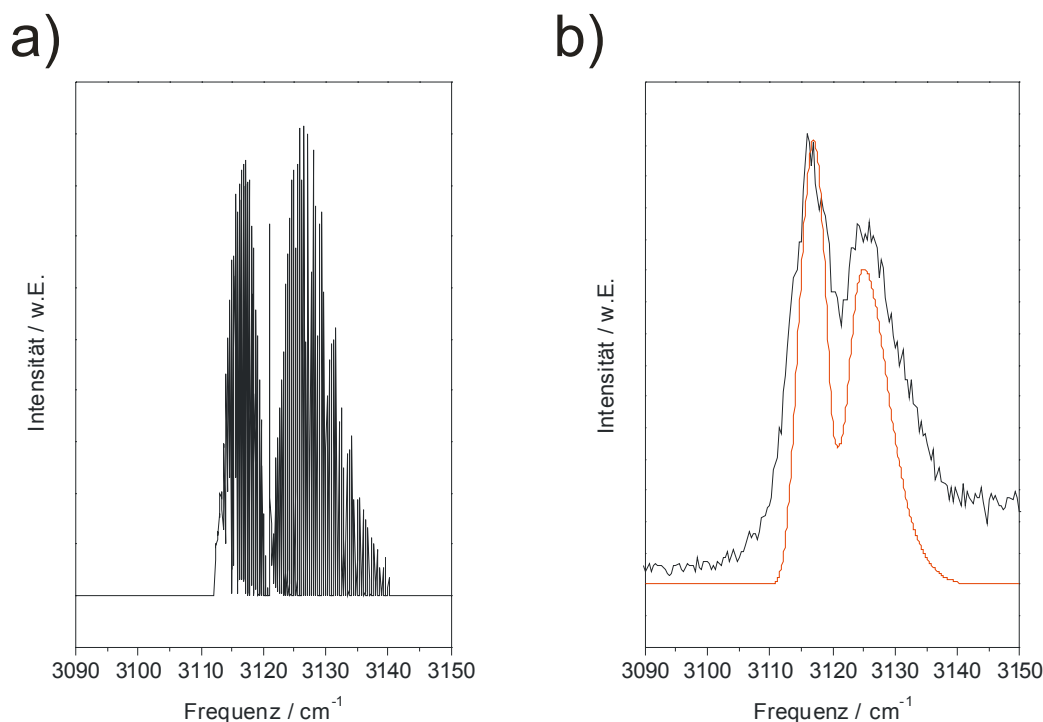


Abb. 7.10: Simulation der Rotationsniveaus mit ASYM und nach Faltung Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Spektrum. a) simuliertes Strichspektrum; b) simuliertes und gefaltetes Spektrum (rote Linie) und im Vergleich zu dem experimentell erhaltenen Spektrum. Die Simulation stimmt gut mit dem experimentellen Spektrum überein. Linienbreite für die Faltung: 2 cm⁻¹.

Die Werte allerdings sind, wie schon erwähnt, von der Richtigkeit der Berechnungen abhängig. Die Simulation wird nicht nur auf Grund der mangelhaften Auflösung des Spektrums gegenüber der Anzahl an Parametern erschwert, sondern auch noch dadurch, dass unter der Rotationsstruktur eine Bande zu liegen scheint, welcher wir uns nun genauer widmen wollen. Um den Ursprung dieser zu erkunden, haben wir drei verschiedene Spektren untereinander gelegt (siehe Abbildung 7.11).

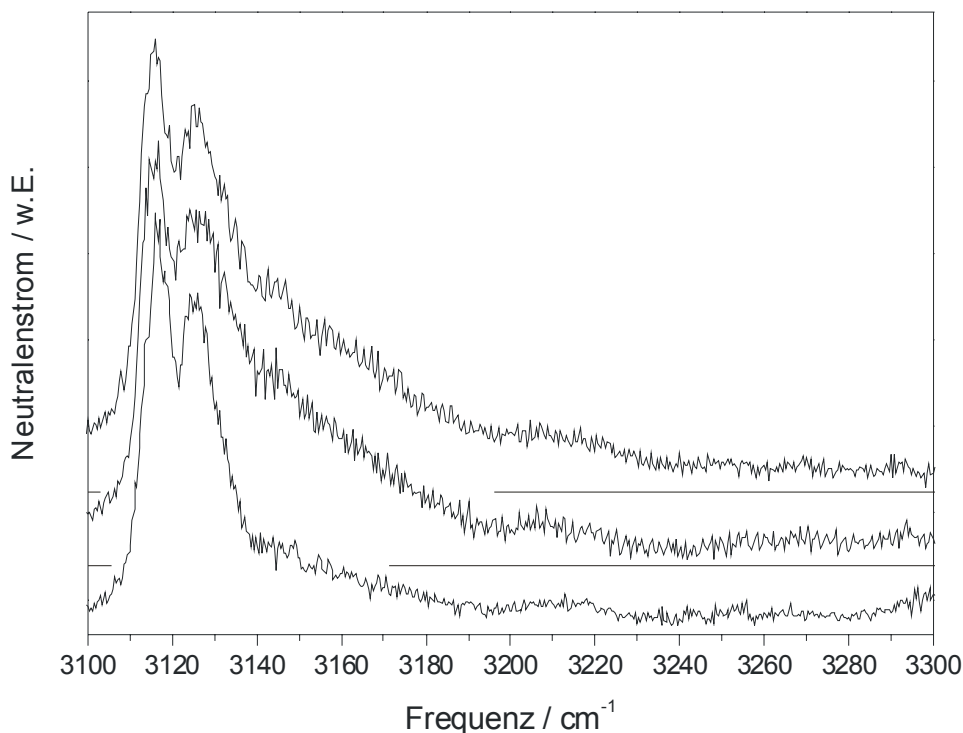


Abb. 7.11: Drei Spektren, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeiten. Alle Banden werden in allen Spektren wieder gefunden und auch ihre Intensitäten sind sehr gut reproduzierbar, bis auf den „Untergrund“ unter der ν_2 -Mode.

Gut sichtbar ist, dass sämtliche Banden in diesem Frequenzbereich in allen drei Spektren auftauchen. Zudem sind die Intensitäten der Übergänge ebenfalls sehr gut reproduzierbar. Lediglich die Bande, die als Flanke auf der hochenergetischen Seite der ν_2 -Bande auftritt, variiert in ihrer Intensität. Der einzige Parameter, welcher sich zwischen den einzelnen Spektren geändert haben kann, ist die Temperatur des Überschallstrahls und somit auch die der Komplexe. Die Intensität dieser „zusätzlichen“ Bande unter der ν_2 -Mode muss also temperaturabhängig sein. Wir führen auch die schlechte Auflösung des Spektrums von Weiser et al. [128] auf diese Bande zurück. Die Suche nach ihrem Ursprung gestaltet sich aber wiederum auf Grund der schlechten Auflösung als schwierig. So wäre es denkbar, dass ein mögliches Isomer der Komplexe doch energetisch deutlich tiefer liegt, als von Weiser et al. [128] berechnet. Eine andere Möglichkeit wäre, dass Hotbands von van-der-Waals-Moden bereits im Anion existieren. Endet die Anregung der N-H-Streckschwingung wiederum in einer angeregten van-der-Waals-Mode, so könnte die

Blauverschiebung der Bande im Vergleich zu ν_2 -Mode erklärt werden. In beiden Fällen verhielte sich die Intensität dieser Bande temperaturabhängig. Um das Phänomen genauer zu untersuchen, wurde noch versucht die Temperatur des Überschallstrahls durch die Wahl einer größeren Düsenöffnung und unterschiedlicher Gasdrücke zu erhöhen. Bei diesen Experimenten konnte jedoch kein starker Unterschied in den jeweiligen Spektren beobachtet werden.

Zusammenfassend sind nochmals alle Banden und deren Zuordnung in Tabelle 7.4 wiedergegeben.

Tab. 7.4: Zusammenfassung aller gefundenen Banden und deren Zuordnung. I_{rel} : Die Höhe des Bandenmaximums bezogen auf den stärksten Übergang. Die Unsicherheiten der Bandenhöhe betragen 5%. Spekulative Zuordnungen sind mit einem (?) versehen. var.: Intensität variiert bei den unterschiedlichen Messungen. $\Delta \bar{\nu}$: Differenz der Frequenz zwischen der Mode von NH₃ (Art der Mode in Klammer) und der im Komplex; Bei der Berechnung der zweiten Harmonischen wurde ein harmonisches Potential angenommen; -: Rotverschiebung.

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	Zuordnung	$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3116 ± 1	100%	ν_2 -Mode; P-Zweig	3121 ± 1 cm ⁻¹ : ν_2 -Mode
3125 ± 1	90%	ν_2 -Mode; R-Zweig	
3150 ± 15	var.	anderes Isomer (?)	
3211 ± 6	6%	2x ν_3 -Mode / 2x ν_8 -Mode (?)	-22 ± 6 (ν_4)
3299 ± 5	8%	2x ν_8 -Mode (?)	23 ± 5 (ν_4)
3337 ± 3	10%	ν_1 -Mode; P-Zweig	3341 ± 2 cm ⁻¹ : ν_1 -Mode
3346 ± 3	8%	ν_1 -Mode; R-Zweig	

7.6 Strukturen des Cl⁻·(NH₃)₂-Komplexes

Durch das zweite Ammoniakmolekül steigt die Anzahl möglicher Isomere deutlich an. Zuerst stellt sich die Frage, ob der Komplex vor allem durch die intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Ammoniakmolekülen stabilisiert wird, oder ob die Dipol-Monopol-Wechselwirkung überwiegt. Während sich im ersten Fall ein Netzwerk aus NH₃-Molekülen ausbildet, an deren Rand sich das Chloridion befindet, findet im

zweiten Fall „interior solvation“ statt, wobei das Chloridion von Ammoniakmolekülen umgeben ist (quasi gelöst).

Berechnungen von Wild und Lenzer [130] an Fluorid-Ammoniak-Komplexen zeigen, dass es bei diesem System wahrscheinlich „interior solvation“ erfolgt. Frischkorn et al. [129] hingegen folgern aus einer Energieabschätzung, dass sich bei den niederen Iodid-Ammoniak-Komplexen ein NH₃-Netzwerk ausbildet. Da die Größe des Chloridions genau zwischen diesen beiden Halogeniden liegt, kann man aus diesen Erkenntnissen keine Auskunft über dessen Solvation mit NH₃-Molekülen gewinnen. Wir wollen uns aber der Methode von Frischkorn et al. [129] bedienen und die Werte des Cl⁻·NH₃-Komplexes denen des Cl⁻·H₂O-Clusters gegenüberstellen und wiederum diese mit den Iodid-Systemen vergleichen. In Tabelle 7.5 ist nun die maximale Verschiebung der Elektronenaffinität der oben erwähnten Systeme der Dissoziationsenergie der Solventdimere gegenüber gestellt.

Tab. 7.5.: Vergleich zwischen Cl⁻·NH₃, Cl⁻·H₂O, I⁻·NH₃ und I⁻·H₂O. ΔVDE beschreibt die Differenz der vertikalen Detachmentenergie zwischen dem Komplex und dem „nacktem“ Halogen. D₀ (Dimer) entspricht der Dissoziationsenergie des Dimers der Solventmoleküle.

	Cl ⁻ ·H ₂ O	I ⁻ ·H ₂ O	Cl ⁻ ·NH ₃	I ⁻ ·NH ₃
ΔVDE / meV	760 [134]	450 [134]	≤ 390	260 [129]
D₀ (Dimer) / meV	150 [135]		79 [136]	

Anzumerken ist bei dieser Tabelle, dass für ΔVDE des Iodid-Wasserkomplexes bewusst der Wert 450 meV von Markovich et al. [134] gewählt wurde, statt des viel genaueren von Bäßmann et al. [137]. Dieser Wert kann nämlich besser mit dem des Chlor-Wasser-Clusters verglichen werden, da hier auch dieselbe Methode verwendet wurde. Folgt man nun der Argumentation von Frischkorn et al., so erkennt man, dass die Dissoziationsenergie des Ammoniakdimers halb so groß wie die des Wassers ist. Da auch die Stabilisierung (ΔVDE) der Komplexe im Falle des gleichen Halogenids nur halb so groß im Falle von Ammoniak im Vergleich zu Wasser ist, kann geschlossen werden, dass die Struktur eine ähnliche ist. Da bei den Wasser-Komplexen aus Tabelle 5, bei denen ja die Solvationsart bekannt ist [138], die Solventmolekül-Solventmolekül-Wechselwirkung den größten Stabilitätsgewinn der Cluster bewirkt, kann man dies also auch bei den Ammoniak-Komplexen vermuten.

Die beiden Arten der Solvatation sind in Abbildung 7.12 schematisch anhand zweier Beispiele demonstriert. Bei a) kommt es zur Ausbildung von Ringstrukturen, da die Stabilität des Komplexes zum einen von der N-H-H-Wasserstoffbrückenbindung herrührt und zum anderen durch eine Cl⁻-H-N-Bindung beider Ammoniakmoleküle gegeben ist. Laut der Energiebetrachtungen ist dieser Komplex wahrscheinlich der stabilere. In b) überwiegt die Monopol-Dipol-Wechselwirkung und beide Ammoniakmoleküle docken an unterschiedliche Stellen an das Chloridion an, ohne dass die Solventmoleküle miteinander Wechselwirkungen eingehen („interior solvation“).

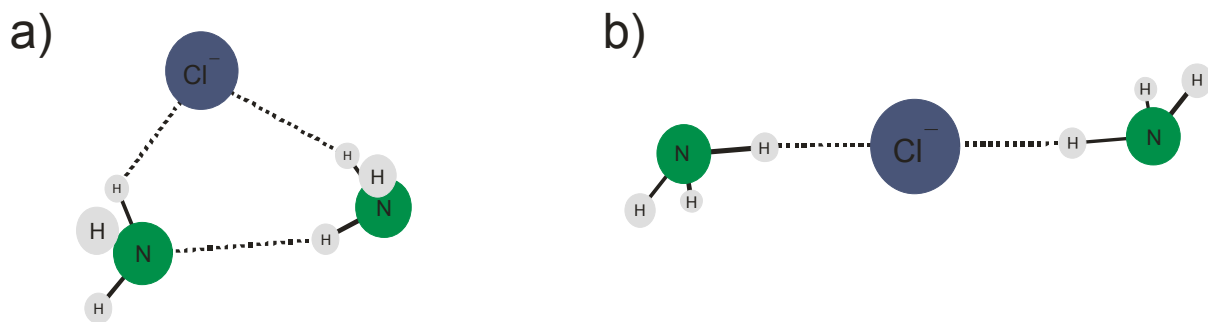


Abb. 7.12: Schematische Darstellung der zwei möglichen Solvatationsarten. Bei a) dominiert die Wechselwirkung zwischen zwei Ammoniakmolekülen die Solvatation, während bei b) die Monopol-Dipol-Wechselwirkung überwiegt. Folglich kommt es bei a) zur Ausbildung von Ringstrukturen, bei b) dagegen erfolgt eine Einbettung des Chloridions zwischen die Ammoniakmoleküle („interior solvation“).

7.7 Das IR-Spektrum von Cl⁻·(NH₃)₂

Das zweite NH₃-Molekül in diesem Komplex sollte vor allem die Störung, welche das Chloridion auf das erste Ammoniakmolekül ausübt, verringern. So stehen nun zwei Lösungsmittelmoleküle zur Verfügung, um die negative Ladung zu stabilisieren. Daher sollte das Spektrum die Charakteristika des Cl⁻·NH₃-Komplexes beibehalten, wenn auch in weniger ausgeprägter Form. Die Anzahl der Schwingungsübergänge im N-H-Streckschwingungsbereich steigt allerdings drastisch an. Es sind daher deutlich mehr Banden zu erwarten. Betrachtet man nun das Spektrum, welches in Abbildung 7.13 dargestellt ist, so erkennt man, dass trotz der zu erwartenden Bandenvielfalt noch deutlich einige Übergänge aufgelöst werden können.

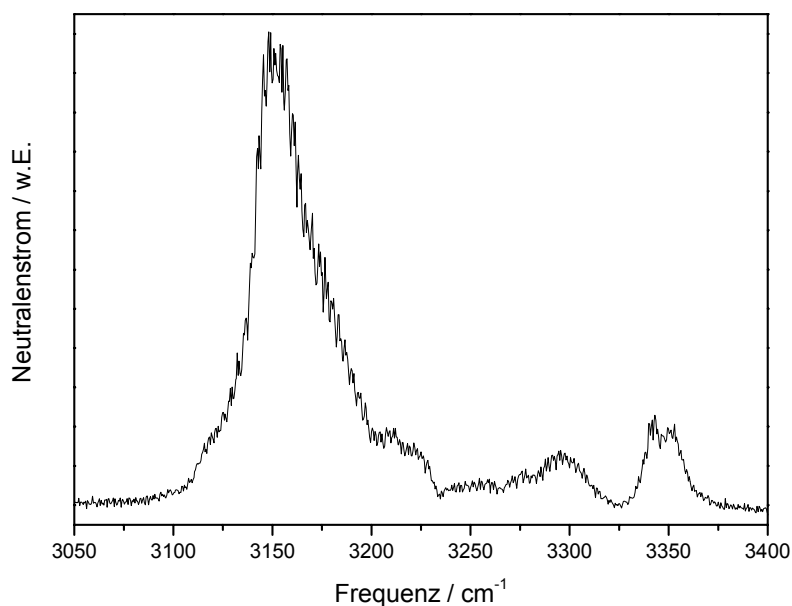


Abb. 7.13: IR-Spektrum des Cl⁻(NH₃)₂-Komplexes. Das Spektrum ähnelt dem, des Cl⁻·NH₃-Komplexes. Die einzelnen Rotationszweige können zwar nicht mehr aufgelöst werden, aber einzelne Schwingungsbanden sind trotzdem noch zu erkennen.

Wie erwartet, ähnelt das Spektrum von Cl⁻·(NH₃)₂ sehr stark dem des Cl⁻·NH₃-Komplexes: Eine gegenüber NH₃ stark rotverschobene Bande dominiert das Spektrum. Das Ausmaß ihrer Verschiebung ist aber nun deutlich geringer als bei Cl⁻·NH₃. Die Auflösung verschiedener Rotationszweige kann bei diesem Schwingungsübergang nicht mehr beobachtet werden. Zudem ist der Peak noch zu höherer Energie hin etwas verbreitert, was eventuell auf einen zweiten Übergang zurückzuführen sein könnte. An beiden Seiten dieses Peaks kann man noch zwei Schultern erkennen, welche deutlich weniger intensiv ausfallen.

Ein weiterer Peak ist nach einigen sehr schwachen Übergängen wieder bei zirka 3300 cm⁻¹ zu erkennen, gefolgt von einer Bande bei ungefähr 3350 cm⁻¹. Diese Bande ist insofern äußerst interessant, als dass sie wiederum aufgespaltet ist. Der Wert dieser Aufspaltung beträgt – wie bei dem Cl⁻·NH₃-Komplex – um 9 cm⁻¹.

7.8 Der Zerfallsprozess von Cl⁻·(NH₃)₂ nach der Absorption eines IR-Photons

Bevor wir uns nun dem Spektrum genauer zuwenden, wollen wir die Fragmentationsprozesse studieren, welche bei der Dissoziationsspektroskopie eine Rolle spielen können. Da die Bindung der Wasserstoffatome an das Stickstoffatom im Ammoniakmolekül eine kovalente Bindung darstellt, erscheint es nicht wahrscheinlich, dass diese bei den verwendeten Photonenenergien gespalten werden können. Vielmehr dissoziiert der Komplex entweder unter Abgabe beider oder zumindest eines Ammoniakmoleküls. Die möglichen Zerfallskanäle sind in Abbildung 7.14 schematisch dargestellt.

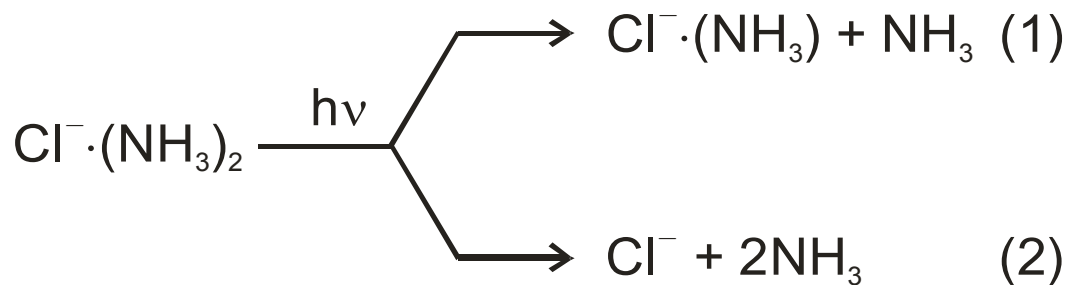


Abb. 7.14: Mögliche Zerfallskanäle des Cl⁻·(NH₃)₂-Komplexes. Während bei Reaktionsweg (1) nur ein Ammoniakmolekül vom Komplex dissoziiert, sind es bei Reaktion (2) gleich beide.

Zwar ist es äußerst wahrscheinlich, dass nur ein Ammoniakmolekül vom Komplex dissoziiert, aber dieses Beispiel soll zeigen, dass auch eine Analyse des Zerfallsweges mit unserer Methode möglich ist. Es ist also nicht immer ein sekundärer Massenanalysator oder ein Reflektron-TOF-MS dafür notwendig. (Die Massenauflösung ist mit unserer Methode natürlich deutlich schlechter.)

Der Zerfallsweg kann über das anionische Fragment bestimmt werden: Entsteht der Cl⁻·NH₃-Komplex nach der Absorption eines IR-Photons handelt es sich um den Zerfallsweg (1). Bei dem zweiten Zerfallskanal ((2)) hingegen müssten Chloridionen nachweisbar werden. Abbildung 7.15 illustriert zum einen das Schema des Nachweises der Fragmente und liefert uns noch dazu den Zerfallsmechanismus.

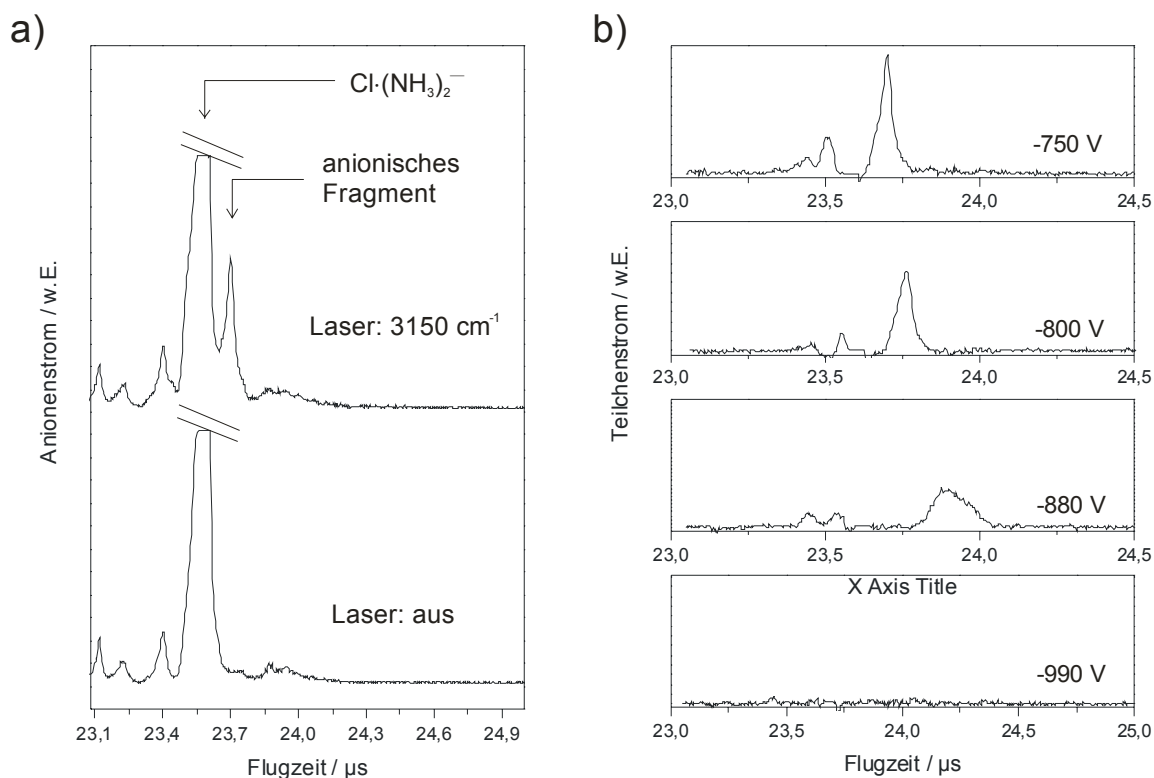


Abb. 7.15: Analyse des Zerfallsweges des Cl⁻(NH₃)₂-Komplexes nach IR-Einstrahlung. a): Das bei der Dissoziation des Komplexes mittels IR-Photonen entstehende anionische Fragment hat zwar dieselbe Geschwindigkeit wie die anionischen Mutterkomplexe ($E_{\text{kin}} \approx 1140 \text{ eV}^*$), aber bedingt durch die geringere Masse, weniger kinetische Energie. Bei angeschalteter Gegenspannung (hier: -750 V) wird das Fragmentanion soweit gegenüber dem Mutterkomplex abgebremst, dass beide am Detektor aufgelöst werden können. b): Hier wurde das Massenspektrum ohne Lasereinstrahlung (unten in a)) von dem mit angeschalteten IR-Laser (oben in a)) subtrahiert. Führt man das bei verschiedenen Gegenspannungen durch, erkennt man einen Peak, der bei höheren Spannungen bei immer größeren Flugzeiten auftritt, bis er schließlich bei -990 V verschwindet. (Die zwei kleinen Peaks vor dem Fragment rühren wahrscheinlich von Elektronen her, die von den anionischen und neutralen Fragmenten aus dem Gitter mit Gegenspannung geschlagen werden.) *: E_{kin} ergibt sich aus dem Mittelpotential zwischen Repeller (1203 V) und erster Blende (1083 V).

Bei der Fragmentation des Cl⁻(NH₃)₂-Komplexes entsteht neben einem Neutralfragment noch ein negativ geladenes Fragment. Da der Kinetic Energy Release (KER) der Fragmente im Vergleich zu den hohen kinetischen Energien der Müttermolekülonen ($E_{\text{kin}} \approx 1140 \text{ eV}$; errechnet aus dem Mittelpotential zwischen Repeller (1203 V) und erster Blende (1083)) vernachlässigbar gering ist, besitzen alle drei Spezies dieselbe Geschwindigkeit. Ihre kinetische Energie variiert jedoch, da sie unterschiedliche Massen besitzen. Legt man nun ein Gegenfeld an, werden die anionischen Fragmente deutlich stärker als die Muttermoleküle abgebremst. Ab

einer gewissen Gegenspannung lassen sich dann die Fragmente vom Mutterkomplex am Detektor separieren. Schaltet man nun den Dissoziationslaser aus, muss der Fragmentpeak verschwinden (Abbildung 7.15 a)). Stimmt man nun die Gegenspannung durch und subtrahiert die Massenspektren mit aktiviertem Dissoziationslaser von denen ohne Lasereinstrahlung, erhält man einen Peak, der bei negativeren Spannungen zu längeren Flugzeiten verschoben wird. Schließlich können bei zu hoher Gegenspannung die Fragmentionen das Gitter nicht mehr passieren und werden reflektiert (Abbildung 7.15 b)). Die kinetische Energie der Fragmente in Elektronenvolt entspricht nun der Abbremsspannung in Volt, bei denen die Fragmente gerade nicht mehr das Gitter passieren (Grenzspannung). Bei -880 V ist nur noch ein sehr breiter Peak deutlich geringerer Intensität sichtbar. Letzteres deutet darauf hin, dass ein Teil der Fragmente bereits am Gitter reflektiert wird. Man erhält die Masse des Fragment nun mittels:

$$\frac{E_{\text{Fragment}}}{E_{\text{Mutter}}} = \frac{m_{\text{Fragment}}}{m_{\text{Mutter}}} = \frac{U_{\text{Fragment}}}{U_{\text{Mutter}}} \quad \text{Gl. 7.2}$$

Der Index zeigt hierbei an, ob es sich um die Energie (E), Masse (m) oder Grenzspannung (U) des Fragments ($_{\text{Fragment}}$) oder des Mutterkomplexes ($_{\text{Mutter}}$) handelt. Durch Umformen erhält man nun:

$$m_{\text{Fragment}} = m_{\text{Mutter}} * \frac{U_{\text{Fragment}}}{U_{\text{Mutter}}} \quad \text{Gl. 7.3}$$

Setzt man nun für die Grenzspannung des Fragments -880 V und die der Anionen -1140 V ein, erhält man bei einer Masse des Mutterkomplexes von 69 amu ($2*17+35 = 69$) eine Masse des Fragments von rund 53 amu ($69*-800/-1140 = 53$). Es handelt sich also, wie erwartet, um das $\text{Cl}^{\cdot}(\text{NH}_3)$ -Fragment (Masse: 52 amu; $17+35$) und somit um den Zerfallsprozess (1). Zugleich erkennt man hier auch die Grenzen der Methode: Die Massenauflösung ist sehr schlecht, da bereits schon die Muttermoleküle eine gewisse Verteilung der kinetischen Energie aufweisen, was die

Bestimmung der Grenzspannung der Fragmente sehr erschwert. Eine Unsicherheit der Masse von fünf Prozent ist daher nicht zu vermeiden.

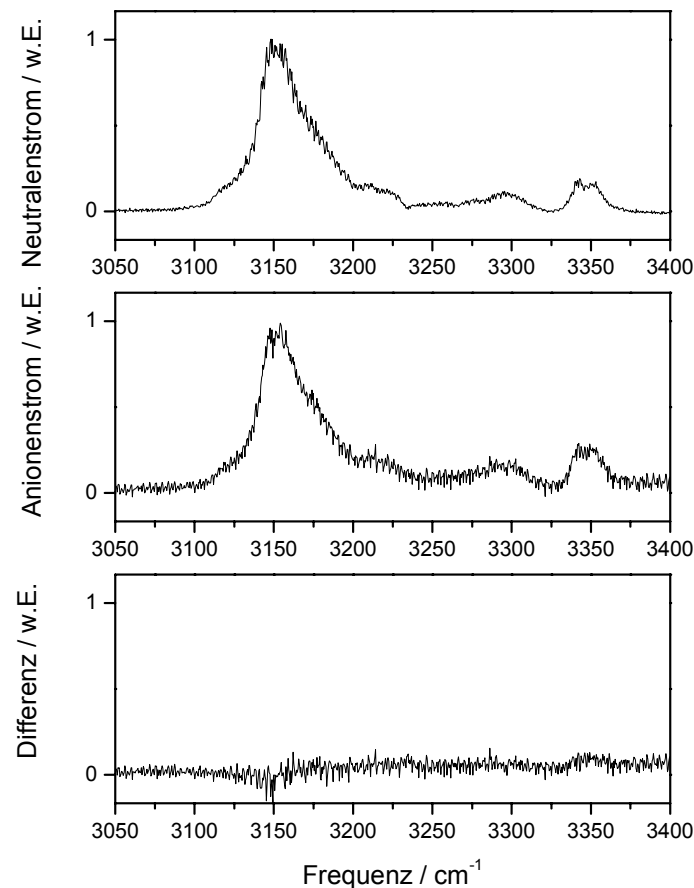


Abb. 7.16: Ermittlung des Zerfallsweges gegen die Wellenlänge. Nachdem der Zerfallskanal bei einer Wellenlänge ermittelt werden konnte, wurde über das anionische Fragment (mittleres Bild) ebenfalls ein Scan aufgenommen. Die Intensitäten wurden, wie auch bei dem Scan über das Neutralfragment (oben im Bild), aufeinander normiert. Anschließend wurden die beiden Spektren voneinander subtrahiert (unterstes Bild).

Zu Überprüfen bleibt auch noch, ob sich der Zerfallskanal mit der Wellenlänge ändert oder ob nach der Absorption und anschließender Dissoziation nochmals ein Photon von dem Cl⁻(NH₃)-Fragment absorbiert wird, so dass sich auch ein zweites Neutralfragment bilden kann. Letzterer Prozess ist zwar deutlich unwahrscheinlicher als die Fragmentation des Cl⁻(NH₃)₂-Komplexes, aber prinzipiell dadurch möglich, dass es mehrere IR-Frequenzen gibt, bei denen beide Spezies absorbieren und dissoziieren. Dies würde die Intensitäten des IR-Spektrums leicht verfälschen, da bei bestimmten Frequenzen ein Mehr an Neutralteilchen detektiert werden würde. Es wurde daher auch ein Wellenlängenspektrum über das anionische Fragment

aufgenommen. Da bei 3150 cm^{-1} kein Chloridfragment nachgewiesen werden konnte, wurde nun bei dieser Wellenlänge das Spektrum, welches durch Aufzeichnen des Neutralenstroms erhalten wurde mit dem, welches über den Nachweis des anionischen Fragments aufgezeichnet wurde, zur Deckung gebracht. Subtrahiert man beide Spektren voneinander, erhält man die Intensitäten der durch Zweiphotonenabsorption erzeugten Neutralen.

In Abbildung 7.16 ist deutlich zu erkennen, dass der Scan über das anionische Fragment ein gleiches Spektrum ergibt, wie der Scan über den Neutralenstrom. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist allerdings bei letzterem klar besser. Nach der Subtraktion erhält man auch eine Linie, die im Bereich der Unsicherheit der Messung nicht von null abweicht. Somit herrscht über dem ganzen Frequenzbereich der Zerfallsprozess (1) vor und auch eine Zweiphotonenabsorption ist nicht nachweisbar.

7.9 Interpretation des IR-Spektrums von $\text{Cl}^{-}\cdot(\text{NH}_3)_2$

Als erstes wollen wir uns der Bande um 3350 cm^{-1} widmen. Wie weiter oben schon erwähnt ist sie aufgespaltet. Die Aufspaltung beträgt hierbei ungefähr 9 cm^{-1} . Dieser Wert ähnelt sehr stark dem des $\text{Cl}^{-}\cdot\text{NH}_3$ -Komplexes und auch die Form der Banden ist vergleichbar. Anhand dieser Information wollen wir die Struktur des Chlorid-Komplexes mit zwei Ammoniakmolekülen überdenken. Wie schon bei dem $\text{Cl}^{-}\cdot\text{NH}_3$ -Komplex erwähnt wurde, ist diese Bandenform (PQR-Struktur) typisch für eine Parallelbande eines prolaten symmetrischen Kreiselmoleküls. Die Intensität des Q-Zweiges wird immer geringer, je mehr sich das Molekül der Struktur eines linearen nähert. Da in unserem Falle wiederum der Komplex in sehr guter Näherung durch ein lineares Molekül beschrieben werden kann, ist hier der Q-Zweig mit unserer Auflösung nicht mehr nachweisbar. Unserer Interpretation nach handelt es sich daher um einen Komplex mit „interior solvation“: Nur in diesem Falle können die Stickstoffatome mit dem Chlorid und den zwei Wasserstoffatomen so angeordnet sein, dass die Rotationsstruktur des Spektrums der eines linearen Moleküls sehr nahe kommt.

Die intensivste Bande bei 3150 cm^{-1} entspricht hier der analogen ν_2 -Mode des $\text{Cl}^{-}\cdot\text{NH}_3$ -Komplexes. Da nun die Störung der Schwingung geringer ausfällt, bedingt

durch das zweite NH₃-Molekül, kommt es zu einer Rotverschiebung der Bande im Vergleich zum Komplex mit nur einem Ammoniakmolekül. Die Bande zeigt keine auflösbare Rotationsstruktur mehr. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in dieses System eine zweite Schwingung fällt, welche aber nicht aufgelöst werden kann. Dafür würde auch die asymmetrische Verbreiterung dieses Überganges sprechen. Zudem wurde auch von Wild und Lenzer [130] mittels *ab-initio* Berechnungen für den F⁻·(NH₃)₂-Komplex ein ähnliches IR-Spektrum ermittelt (vier N-H-Streckschwingungen, wovon zwei sehr stark rotverschoben sind). Bei diesem Komplex ist zwar ein anderes Halogenid beteiligt, aber trotzdem soll ein Vergleich gewagt werden. Die Art des Halogenids äußert sich nämlich vor allem in der Verschiebung der Schwingungen und in der Struktur der Komplexe. Da wir aber vorhin schon aus der Rotationsstruktur der Bande um 3350 cm⁻¹ geschlossen haben, dass es sich bei dem Chlorid-Komplex, genau wie bei dem Fluorid-Komplex um „interior solvation“ handelt, sind die möglichen Isomere der beiden Halogenidkomplexe ähnlich. Daher sollte die Verschiebung der Schwingungen zwar quantitativ anders sein (sie ist beim Fluorid-Komplex deutlich größer), die Anzahl der zu erwarteten Schwingungen ist aber dieselbe. Natürlich könnte man auch den Umkehrschluss wagen: Weil das berechnete Spektrum des Fluorid-Komplexes qualitativ dem des Chloridkomplexes sehr ähnlich ist, sollte sich auch die Struktur der Komplexe gleichen.

Die zwei Banden bei 3210 cm⁻¹ und 3295 cm⁻¹ wollen wir wieder als den zweiten Harmonischen der aufgespalteten antisymmetrischen Deformationsschwingung von NH₃ zuordnen. Diese Banden sind im Vergleich zum Monoammoniak-Komplex kaum verschoben.

Die Schulter auf der niederenergetischen Seite des Übergangs bei 3120 cm⁻¹ könnte von einer heißen Bande stammen. So wurde wiederum bei dem Fluorid-Komplex gefunden, dass sehr niederfrequente intermolekulare Twisting- und Rocking-Moden existieren. Hotbands könnten auch für die nur schwach intensiven Übergänge bei 3250 cm⁻¹ und 3282 cm⁻¹ verantwortlich sein.

Ein alternativer Erklärungsversuch für diese Banden wäre, dass sie von anderen Isomeren stammen könnten. Beim F⁻·(NH₃)₂-Komplex konnten noch zwei Isomere gefunden werden, welche energetisch weniger als 0,1 kcal/mol (0,004 eV; 35 cm⁻¹) von der globalen Minimumstruktur entfernt liegen [130]. Es wäre also denkbar, dass

ähnliche Energieverhältnisse auch bei den Geometrien der Cl⁻·(NH₃)₂-Komplexe vorherrschen.

Tabelle 7.6 fasst nochmals die Peaks, deren genaue Position und deren mögliche Zuordnung zusammen.

Tab. 7.6: Übergänge des Cl⁻·(NH₃)₂-Komplexes und deren mögliche Zuordnung. I_{rel}: Die Höhe des Bandenmaximums bezogen auf den stärksten Übergang. Die Unsicherheiten der Bandenhöhen betragen 5%. Spekulative Zuordnungen sind mit einem (?) versehen.

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I _{rel}	Zuordnung	$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3121 ± 8	15%	hotband / anderes Isomer (?)	---
3151 ± 6	100%	N-H-Streckschwingung	30 ± 6
3168 ± 20	60%	N-H-Streckschwingung. (?)	---
3212 ± 8	15%	N-H-Biegeschwingung	1 ± 8
3250 ± 12	7%	hotband / anderes Isomer (?)	---
3284 ± 14	7%	hotband / anderes Isomer (?)	---
3296 ± 6	10%	N-H-Biegeschwingung	-3 ± 6
3342 ± 3	17%	P-Zweig	3346 cm ⁻¹ ; N-H-Streckschwingung
3351 ± 3	16%	R-Zweig	

$$\Delta \bar{\nu} : \Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_2) - \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3)$$

7.10 Das IR-Spektrum von Cl⁻·(NH₃)₃

Da es für den Cl⁻·(NH₃)₃-Komplex sehr schwierig ist, eine Interpretation des Spektrums bei unserer Auflösung ohne die Zuhilfenahme theoretischer Berechnungen zu erreichen, sollen in diesem Abschnitt erstmal nur die Übergänge vorgestellt werden, ohne eine Zuordnung zu versuchen.

Das IR-Spektrum dieses Komplexes ist in Abbildung 7.17 dargestellt.

Deutlich ist zu erkennen, dass ab diesem Komplex im Vergleich zu den kleineren Ammoniakclustern das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich schlechter wird. Dies liegt vor allem an der geringeren Intensität der anionischen Primärkomplexe. Trotz alledem sind im Spektrum in Abbildung 7.17 klar drei Übergänge zu erkennen. Der intensivste liegt wiederum bei der niedrigsten Photonenenergie (3172 cm⁻¹). Die Form des Peaks ist sehr symmetrisch. An der Flanke zu höheren Energien

(3224 cm⁻¹) taucht ein zweiter Peak auf. Weitere Übergänge im Frequenzbereich dieses Überganges und des nächsten lassen sich höchstens erahnen. Bei 3353 cm⁻¹ ist die letzte Bande zu finden. Auch sie ist sehr symmetrisch und zeigt keinerlei Rotationsauflösung. Tabelle 7.7 fasst die Frequenzen der Übergänge mit ihren relativen Intensitäten zusammen. Zudem ist noch die Verschiebung der Banden zu dem Cl⁻·(NH₃)₂ aufgeführt.

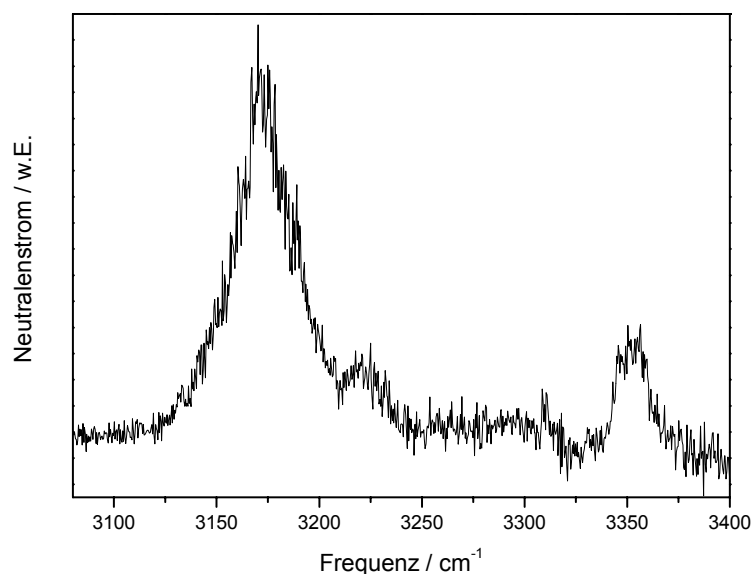


Abb. 7.17: IR-Spektrum des Cl⁻·(NH₃)₃-Komplexes. Deutlich zu erkennen ist, dass hier das Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu den kleineren Komplexen deutlich schlechter geworden ist. Mittlerweile sind daher nur noch drei Peaks klar erkennbar.

Tab. 7.7: Übergänge des Cl⁻·(NH₃)₃-Komplexes. I_{rel} : Die Höhe des Bandenmaximums bezogen auf den stärksten Übergang. Die Unsicherheiten der Intensitäten beträgt 5%.

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3171 ± 5	100%	20 ± 5
3223 ± 15	25%	8 ± 15
3353 ± 7	33%	7 ± 7

$$\Delta \bar{\nu} : \Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_3) - \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_2)$$

7.11 Das IR-Spektrum von Cl⁻·(NH₃)₄

Der letzte Komplex, dessen IR-Spektrum ermittelt werden konnte, ist der, bei dem an dem Chloridion vier Ammoniakmoleküle angelagert sind. Bei dem in Abbildung 7.18 dargestellten Spektrum erkennt man, dass diesmal vier Übergänge deutlich unterschieden werden können.

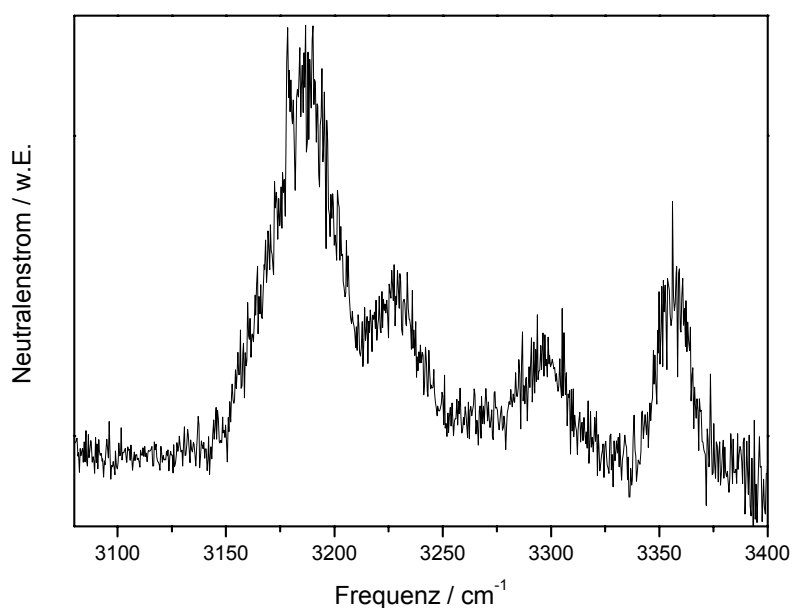


Abb. 7.18: IR-Spektrum des Cl⁻·(NH₃)₄-Clusters. Hier sind klar voneinander getrennt vier Übergänge zu erkennen.

Tab. 7.8: Übergänge des Cl⁻·(NH₃)₄-Komplexes. I_{rel} : Die Höhe des Bandenmaximums bezogen auf den stärksten Übergang. Die Unsicherheiten der Bandenhöhe beträgt 5%.

$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	I_{rel}	$\Delta \bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3186 ± 7	100%	-15 ± 7
3228 ± 10	45%	-5 ± 10
3296 ± 10	30%	---
3357 ± 7	40%	-3 ± 7

$$\Delta \bar{\nu}: \quad \Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_3) - \bar{\nu}(\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_4)$$

Bei dem Übergang mit höchster Intensität handelt es sich wiederum um den bei geringster Photonenenergie (3186 cm⁻¹). Der Peak bei nächst höherer Energie liegt wieder in der Flanke des intensivsten Peaks bei 3228 cm⁻¹. Ein weiterer Übergang geringerer Intensität ist bei 3296 cm⁻¹ zu erkennen. Die letzte erkennbare Bande liegt schließlich bei 3357 cm⁻¹. Alle Peaks sind sehr symmetrisch und auch ungefähr gleich breit (zirka 18 cm⁻¹). In Tabelle 7.8 sind wiederum alle erkennbaren Peaks mit ihrer Intensität aufgeführt.

7.12 Vergleich der IR-Spektren von Cl⁻·(NH₃)_n; n = 1-4

Abschließend zu unseren Untersuchungen an den Ammoniakclustern von Chlorid wollen wir nochmals alle IR-Spektren miteinander vergleichen. Aus diesem Grund sind die Spektren aller Komplexe in Abbildung 7.19 übereinander gestellt.

Man erkennt als erstes, dass die intensivste Bande immer stärker ins Blaue verschoben wird, je größer die Komplexe werden. Das Ausmaß der Blauverschiebung nimmt dabei zu größeren Clustern hin ab. Die anfänglich noch sichtbare Rotationsstruktur dieser Bande verschwindet bereits bei dem zweiten Komplex. Zudem nimmt die Intensität dieser Bande relativ zu der der anderen Übergänge mit steigender Komplexgröße ab.

Der zweite deutlich erkennbare Übergang hingegen ändert sich mit der Komplexgröße kaum; nur eine schwache Blauverschiebung ist erkennbar. Auch die nächste Bande verschiebt sich nur wenig mit steigender Komplexgröße. Sie ist der einzige Übergang der immer rotverschobener wird. Da sich diese und die bereits davor diskutierte Bande also immer näher kommen, ist dies ein guter Hinweis, dass man beide Banden – wie auch schon zuvor spekuliert – der zweiten Harmonischen der nun zwar aufgespalteten, aber im Ammoniak entarteten ν_4 -Mode zuordnen kann. Die Bande bei höchster Frequenz wird ebenfalls blau verschoben, wenn auch deutlich geringer als die Bande bei niedrigster Energie. Bei ihr ist sogar noch bei dem Komplex mit zwei Ammoniakmolekülen eine Rotationsstruktur sichtbar.

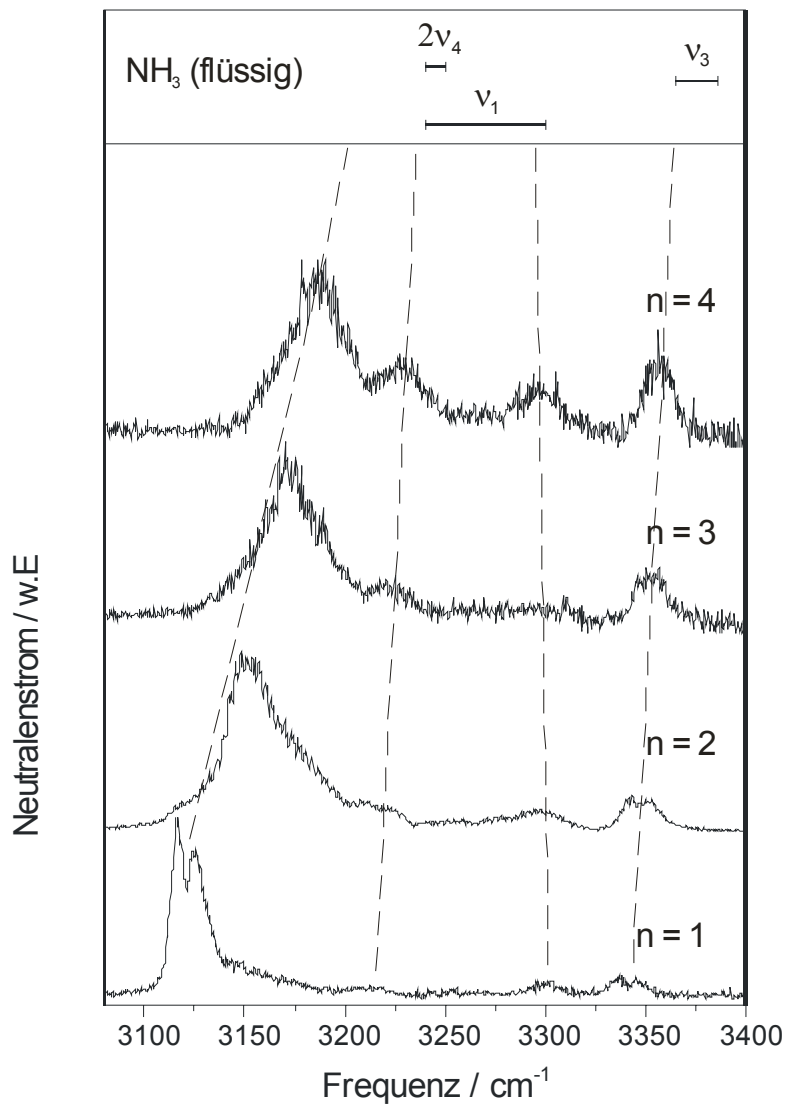


Abb. 7.19: Vergleich aller $\text{Cl}^-(\text{NH}_3)_n$ -Spektren miteinander. Gut zu erkennen ist, dass sich die intensivste Bande immer mehr ins Blaue verschiebt, je mehr NH_3 -Moleküle an das Chloridion angelagert werden. Die zuerst nur wenig intensiven Banden treten mit steigender Clustergröße immer besser hervor, während die intensivste Bande immer kleiner im Spektrum erscheint. Die Verschiebung der Banden könnte über das Spektrum von flüssigem NH_3 (Werte aus: [139,140,141] erklärt werden: Je mehr Ammoniakmoleküle an das Chloridion angelagert werden, desto ähnlicher wird das IR-Spektrum dem von flüssigem Ammoniak.

Oben in Abbildung 7.19 sind die IR-Übergänge von flüssigem Ammoniak im N-H-Streckschwingungsbereich schematisch dargestellt. Da die Werte für die Banden aus den einzelnen Arbeiten [139,140,141] zum Teil stark voneinander abweichen, sind nur Bereiche für die einzelnen Übergänge eingezeichnet. Alle Werte aus den einzelnen Veröffentlichungen fallen in diese Bereiche.

Die Banden der IR-Dissoziationsspektren werden scheinbar dem IR-Spektrum von flüssigem Ammoniak immer ähnlicher, je mehr NH₃-Moleküle an das Chloridion angelagert werden:

Die ehemalige ν_3 -Mode von NH₃ wird immer rotverschobener und intensiver. Im IR-Spektrum von flüssigem Ammoniak ist diese Bande die intensivste im N-H-Streckschwingungsbereich und man findet sie bei noch etwas größeren Frequenzen als beim Cl⁻·(NH₃)₄-Komplex.

Die Übergänge der zweiten Harmonischen der ehemaligen ν_4 -Mode landen auch im Bereich dieses Übergangs von flüssigem Ammoniak. Nimmt man allerdings den Mittelpunkt der nun aufgespalteten Banden, liegt dieser etwas mehr im Blauen als die Bande von flüssigem NH₃.

Bei der ehemaligen ν_1 -Mode ist hingegen nur das Intensitätsverhältnis gut übereinstimmend. Je mehr NH₃-Moleküle der Komplex besitzt, desto weniger intensiv wird der Übergang. Im IR-Spektrum von flüssigem Ammoniak wird die Intensität der Bande, welche auf die Anregung der ν_1 -Mode zurückzuführen ist, mit sehr schwach [139,141] bis mittelmäßig stark [140,141] angegeben.

Die Bandenverschiebung bei der Anlagerung weiterer Ammoniakmoleküle soll für beide N-H-Streckschwingungen nochmals genauer untersucht werden:

Trägt man nun die Verschiebung der N-H-Streckschwingungsbanden ($\Delta \bar{\nu}$) gegen die Anzahl an angelagerten Ammoniakmolekülen auf, erhält man den in Abbildung 7.20 dargestellten Verlauf. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Verschiebung der Bande mit folgender Gleichung ermittelt wurde:

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{Komplex}} - \bar{\nu}_{\text{Ammoniak}} \quad \text{Gl. 7.4}$$

Hierbei entspricht $\bar{\nu}_{\text{Ammoniak}}$ der Frequenz der ungestörten Mode von NH₃ (Wert aus [131]) und $\bar{\nu}_{\text{Komplex}}$ der Frequenz dieser Mode im jeweiligen Chlorid-Ammoniak-Komplex.

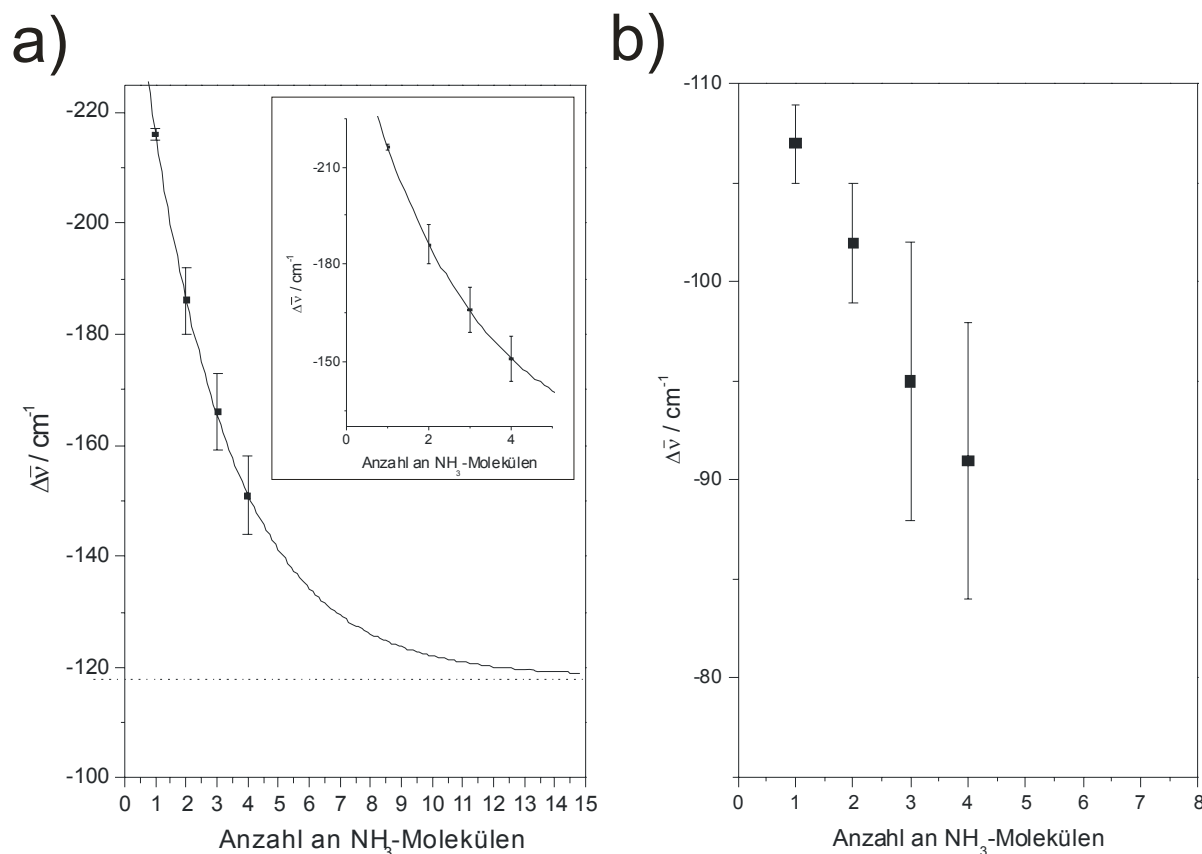


Abb. 7.20: Verschiebung der N-H-Streckschwingungsbanden gegen die Anzahl an angelagerten Ammoniakmolekülen. Die Verschiebung wurde mittels Gleichung 4 berechnet. Während bei der Bande um 3150 cm⁻¹ (a)) dank der starken Verschiebung ein drastischer Abfall zu bemerken ist, ist dieser bei der Bande um 3350 cm⁻¹ (b)) nicht so stark ausgeprägt. Der Abfall in a) scheint exponentiell zu verlaufen, wie auch die Ausgleichskurve zeigt. Sie konvergiert gegen einen Wert von 118 cm⁻¹.

Bei der Schwingung um 3150 cm⁻¹ ist ein deutlicher Abfall zu erkennen, während dieser bei dem Übergang bei 3350 cm⁻¹ nicht so stark ausgeprägt ist. Dies liegt daran, dass die niederfrequenter Mode im Cl·NH₃ von Haus aus stärker verschoben ist und daher auch der Rückgang der Verschiebung bei der Anlagerung weiterer NH₃-Moleküle größer ausfällt.

Nähert man diesen Abfall mit einer Exponentialfunktion an, erkennt man, dass alle experimentell bestimmten Werte auf einer Kurve liegen. Des Weiteren nähert sich die Funktion dem Grenzwert von 118 cm⁻¹. Subtrahiert man nun diesen Wert von dem der ν_1 -Mode von gasförmigem Ammoniak, erhält man einen Wert von 3219 cm⁻¹ (3337 cm⁻¹ [131] – 118 cm⁻¹). Dieser Wert ist etwas geringer als der für die ν_1 -Mode von flüssigem Ammoniak, liegt aber zumindest in derselben Größenordnung. Warum allerdings die Verschiebung der Frequenzen gerade einem exponentiellen

Zusammenhang folgt, oder ob diese Tendenz hier rein zufällig auftritt, muss noch anhand anderer Substanzen oder größerer Komplexe getestet werden.

Die Annäherung der IR-Dissoziationsspektren bei Komplexen mit einer größeren Anzahl an NH₃-Molekülen zu dem IR-Spektrum von flüssigem Ammoniak vernachlässigt allerdings den Einfluss des Chloridions. Als Vergleichsspektrum sollte daher ein IR-Spektrum von Chloridionen gelöst in NH₃ dienen. Diese Spektren [142] sind allerdings denen von reinem flüssigen Ammoniak sehr ähnlich, besitzen aber eine noch schlechtere Auflösung als diese. Man muss bedenken, dass diese Spektren eine Überlagerung aus drei Einzelspektren darstellen können. So erhält man wahrscheinlich neben dem IR-Spektrum von in Ammoniak gelösten Chloridionen noch das von dem Gegenion und auch noch das von flüssigem Ammoniak selbst.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Kombination der drei spektroskopischen Methoden, Photodetachment-spektroskopie, Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie und IR-Dissoziationsspektroskopie, wurde in dieser Arbeit erstmals realisiert. Sie lieferte umfassende Einblicke in das Verhalten anionischer Moleküle und molekularer Komplexe und der entsprechenden neutralen Systeme. So konnten Stabilisierungsenergien der anionischen und neutralen Molekülsysteme, Elektronenaffinitäten, Schwingungsfrequenzen, teilweise sogar Rotationskonstanten und elektronische Zustände untersucht werden. Da alle Methoden mit derselben Apparatur durchgeführt wurden, liefern die erhaltenen Spektren in optimaler Weise sich ergänzende Informationen. Die vorliegende Arbeit gliedert sich grob in vier Kapitel: Bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen stand vor allem auf Grund der biologischen und chemischen Relevanz die Bestimmung der Elektronenaffinitäten (EAs) im Vordergrund. Der OCIO·H₂O Komplex ist von atmosphärenchemischem Interesse, da OCIO zu reaktiverem ClOO photoisomerisieren kann. In diesem Kapitel standen vor allem Komplexstabilitäten im Vordergrund. Die Kapitel über den Benzol-Chlor-Komplex sowie über die Cl·NH₃-Cluster demonstrieren besonders gut das Zusammenspiel der verschiedenen Methoden und ermöglichten Einblicke in das Verständnis der Mikrosolvatation. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel sind im Folgenden nochmals zusammengefasst.

Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie

polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs)

In diesem Kapitel wurden zwei polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht, welche bis dato nicht mit direkten Methoden zur Bestimmung der Elektronenaffinität studiert worden sind: Chrysen und Phenanthren. Neben den

spektroskopischen Ergebnissen, welche bei diesen beiden Molekülen erhalten werden konnten, wurden noch mögliche Korrelationen zwischen der Elektronenaffinität und makroskopischen Größen überprüft.

Chrysen wurde mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie bei verschiedenen Detachmentwellenlängen untersucht. Die adiabatische Elektronenaffinität dieses Moleküls konnte so auf einen Wert von $0,32 \pm 0,01$ eV bestimmt werden. Im S_0 -Zustand des neutralen Chrysenmoleküls trat die Progression einer Schwingung auf. Die Zuordnung dieser Schwingung, sowie die Struktur des Spektrums, ermöglichten einen Vergleich zwischen der Geometrie des Anions und der des neutralen Moleküls. Zusätzlich zum elektronischen Grundzustand von neutralem Chrysen konnte der erste Triplettzustand untersucht werden. Die Energielücke zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen konnte auf einen Wert von $2,64 \pm 0,01$ eV bestimmt werden. Im Triplettzustand war es zudem möglich, eine Schwingungsstruktur aufzulösen. Des Weiteren wurde bei einer Detachmentwellenlänge von 355 nm ein resonanter Anionenzustand gefunden. Autodetachment ausgehend von diesem Zustand endet in einem vibratorisch heißen neutralen Molekül. Um das Erreichen eines solchen heißen Zustands erklären zu können, wurde ein spezieller Relaxationsmechanismus vorgeschlagen.

Phenanthren wurde ebenfalls mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Da im Massenspektrum aber kein Muttermolekülpeak des Phenanthrenanions auftrat, war es hier nicht möglich, Spektroskopie an diesem Molekül direkt durchzuführen. Das Fehlen eines Muttermolekülpeaks lieferte aber einen ersten Hinweis auf eine mögliche negative Elektronenaffinität von Phenanthren. Durch das Studium der ersten drei Wassercluster konnten Einblicke in die Mikrosolvatation gewonnen werden. Die vertikalen Detachmentenergien der Phenanthren-Wassercluster ermöglichten zudem, auf die Elektronenaffinität von Phenanthren selbst zu schließen. Diese konnte durch ein Extrapolationsverfahren auf einen Wert von $-0,01 \pm 0,04$ eV bestimmt werden. Um das Extrapolationsverfahren zu unterstützen und nähere Einblicke in die Mikrosolvatation von anionischem Phenanthren zu erhalten, wurden *ab-initio* Berechnungen durchgeführt.

Abschließend zu diesem Kapitel wurde der oben angesprochene Vergleich der Elektronenaffinitäten mit makroskopischen Größen überprüft. Hierzu wurden auch Werte anderer PAKs in die Untersuchung mit aufgenommen. Hierbei zeigte sich, dass abgesehen von einer geringen Streuung, bei der Auftragung des Reduktionspotentials der Stoffe gegen deren Elektronenaffinität ein linearer Verlauf resultiert. Auch die Karzinogenität der PAKs zeigt potentiell den Trend, dass ein höherer Wert der Elektronenaffinität ein größeres krebserregendes Potential des Moleküls zur Folge hat.

Der $\text{OCIO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Komplex

Das Spektrum des Komplexes zeigt starke Ähnlichkeiten mit dem von OCIO, mit welchem es auch verglichen wurde. Die Schwingungsprogression der ν_1 -Mode ist, wenn auch etwas verschmiert, im Wasserkomplex sichtbar. Die Dissoziation des Anions in Sauerstoffanionen und ClO findet genau wie bei OCIO^- auch beim Wasserkomplex statt, wenngleich dieser Prozess beim Komplex etwas weniger effizient verläuft. Die Elektronenaffinität des Komplexes ist im Vergleich zu OCIO um 0,66 eV (5300 cm^{-1}) zu höherer Energie verschoben und beträgt $2,81 \pm 0,02 \text{ eV}$ ($22700 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$). Diese Verschiebung fällt sehr hoch aus, was auf eine starke Bindung des Wassermoleküls im Anion schließen lässt. Die genaue Bindungsenergie wurde schließlich noch unter Zuhilfenahme eines bereits existierenden Wertes für die Bindungsenergie des neutralen Komplexes, welcher aus *ab-initio* Berechnungen stammt, auf 0,75 eV berechnet.

Spektroskopie am Benzol-Chlor-Komplex

Beim Benzol-Chlor-Komplex wurden drei verschiedene spektroskopische Methoden eingesetzt, um den Komplex genau charakterisieren zu können.

Die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie bei einer Detachmentwellenlänge von 266 nm lieferte hierbei einen Wert für die vertikale Detachmentenergie des Komplexes. Sie konnte dabei auf einen Wert von $3,98 \pm 0,02 \text{ eV}$ ($32100 \pm 160 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt werden. Das Spektrum des Komplexes wird von der Spin-Bahn-Aufspaltung des Chloratoms dominiert und spektrale Charakteristika des Benzols sind nicht zu finden.

Die Photodetachmentspektroskopie ermöglichte eine genauere Aussage über die Bindungsverhältnisse. Der lange Anstieg des Neutralenstroms mit steigender Photonenenergie im Spektrum wurde als Detachment in einen dissoziativen neutralen Zustand interpretiert. Bereits existierende *ab-initio* Berechnungen stehen in gutem Einklang mit dieser Schlussfolgerung. Bedingt durch diesen Sachverhalt konnte die Bindungsenergie des anionischen Komplexes direkt aus der Verschiebung des Photodetachment-Photoelektronenspektrums des Komplexes zu dem von Chlor alleine auf $0,37 \pm 0,02$ eV (2980 ± 160 cm⁻¹) bestimmt werden.

Mit der IR-Dissoziationsspektroskopie gelang es schließlich, die Moden im C-H-Streckschwingungsbereich des Benzol-Chlorid-Clusters zu untersuchen. Da die Symmetrie von Benzol durch das Chloridion im Komplex entscheidend erniedrigt ist, spalten viele Banden auf und der Übergang in ehemals verbotene Moden wird erlaubt. Trotz der so entstandenen Bandenvielfalt konnten fast alle Moden den gefundenen Übergängen zugeordnet werden.

Cl·NH₃-Cluster

Der kleinste Ammoniak-Chlorid-Komplex wurde mit Photodetachmentspektroskopie untersucht. Analog zum Benzol-Chlorid-Cluster zeigt sich im Spektrum ein sehr langer Anstieg ohne jegliche Stufen. Auch hier konnte auf ein Detachment in einen dissoziativen neutralen Zustand geschlossen werden. Die *ab-initio* Berechnungen anderer Gruppen unterstützen wiederum diese Annahme. Der Anstieg des Photodetachmentspektrums erstreckt sich über einen Bereich von 3,92 eV (31600 cm⁻¹) bis 4,00 eV (32300 cm⁻¹). Die Bindungsenergie des Anions konnte somit auf einen Wert zwischen 0,31 eV (2500 cm⁻¹) und 0,39 eV (3150 cm⁻¹) eingegrenzt werden.

Die IR-Dissoziationsspektren des ersten Chlorid-Ammoniak-Komplexes zeigen eine stark rotverschobene Bande, welche darauf hindeutet, dass im Komplex das Chloridion nur an ein Wasserstoffatom von NH₃ bindet. Durch die Aufspaltung der N-H-Streckschwingungen in die Rotationszweige war es möglich, die Änderung der Rotationskonstanten des Komplexes bei Anregung dieser Schwingung abzuschätzen. Weniger intensive Übergänge konnten der zweiten Harmonischen der ehemals entarteten ν_4 -Mode von Ammoniak zugeordnet werden.

Beim Komplex des Chloridions mit zwei Ammoniakmolekülen konnte zum einen ein IR-Dissoziationsspektrum erhalten werden und zum anderen der Dissoziationskanal des Clusters bei IR-Anregung aufgeklärt werden.

Während beim $\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_3)_2$ Cluster noch eine direkte Zuordnung der Banden gelang, war dies bei den Komplexen mit drei und vier Ammoniakmolekülen nicht mehr so ohne weiteres möglich. Hier half ein Vergleich aller Spektren miteinander, bei dem sich zeigte, dass die N-H-Streckschwingungen mit steigender Komplexgröße immer weniger rotverschoben werden. Bei den zweiten Harmonischen der ehemaligen ν_4 -Mode von Ammoniak zeigte sich hingegen, dass die Aufspaltung der formal entarteten Mode immer geringer wird, je mehr Ammoniakmoleküle an das Chloridion angelagert sind. Inspiriert durch diese Verschiebung wurden diese Spektren dem von flüssigem Ammoniak gegenübergestellt.

Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt die Vielfalt von Erkenntnissen, die mit der hier eingesetzten kombinierten Spektroskopie erhalten werden können. Somit erschließt sich ein großes Betätigungsfeld für weitere Untersuchungen.

So könnte man nun offene Fragen zu Halogen-Ammoniak-Clustern, die von anderen Arbeitsgruppen aufgeworfen wurden, beantworten. Zum Beispiel existieren für kleine $\text{F}^- \cdot \text{NH}_3$ -Cluster nur Daten aus *ab-initio* Berechnungen. Es werden bei diesem System sogar IR-Spektren postuliert, allerdings scheint der kleinste Komplex zu stark gebunden zu sein, um durch ein IR-Photon dissoziieren zu können. Hier würden Photodetachment-Photoelektronen- sowie Photodetachmentspektren genaue Auskunft über die vorherrschenden Bindungsverhältnisse liefern. So könnte es durchaus sein, dass zwar der kleinste Komplex nicht, höhere Komplexe aber sehr wohl dissoziieren.

Die $\text{I}^- \cdot \text{NH}_3$ -Cluster hingegen wurden nur mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie untersucht, allerdings mittels Femtosekunden Pump-Probe Spektroskopie. Die Bindungsverhältnisse sollten im Iodidkomplex schwächer sein als die im Chloridkomplex. Die IR-Dissoziationsspektroskopie könnte hier wertvolle Einblicke in die involvierten Komplexgeometrien liefern.

Der $\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex ist ein molekulares System, das eine direkte Anknüpfung an die vorliegende Arbeit darstellt. Schwach gebundene Wasser-Komplexe sind auf Grund ihrer biologischen Relevanz seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen. Das Studium dieses $\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes könnte einen ersten Beitrag zum Verständnis der Solvatation von Anionen in ammoniakalischen Lösungen liefern.

Ein anderes wichtiges Thema mit Bedeutung für die Chemie an Oberflächen stellt die Untersuchung von Metallclustern und Metall-Molekül-Komplexen dar. Reine Metallcluster sind zwar mittels Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie schon relativ gut untersucht worden, nicht aber Metallcluster mit molekularen Adsorbaten. Solche Systeme könnten nun zusätzlich mittels IR-Dissoziationspektroskopie studiert werden, um die Auswirkung des anionischen Metallclusters auf das adsorbierte Molekül genauer zu erforschen. Die IR-Spektroskopie verspricht hier sehr gute Ergebnisse, da die Schwingungen der Metallkomplexe viel niederfrequenter sind, als die des Adsorbats*. Damit müssten die IR-Spektren von größeren Komplexen auch noch scharfe Strukturen zeigen und könnten zur Aufklärung der Struktur der Adsorbatmoleküle am Cluster beitragen. Solche Strukturen sind von großer Wichtigkeit, um Phänomene von auf Oberflächen deponierten Clustern besser verstehen zu können.

Ein weiteres interessantes Forschungsgebiet stellen die Elektronenaffinitäten vieler noch nicht untersuchter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe dar. Die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie bietet sich hier als optimale spektroskopische Methode an. Die genaue Bestimmung der Elektronenaffinität dieser Stoffe würde helfen, die Korrelation dieser Größe mit dem Reduktionspotential sowie der Karzinogenität aromatischer Kohlenwasserstoffe besser aufzuklären.

* Der Frequenzbereich des Differenzfrequenzmischsystems liegt zwischen $6000 \text{ cm}^{-1} - 2000 \text{ cm}^{-1}$. Metall-Metallschwingungen sind aber deutlich niederfrequenter (meist kleiner als 1000 cm^{-1})!

9. Literaturverzeichnis

- [1] A.D. McNaught, A. Wilkinson, „Compendium of Chemical Terminology”, 2. Auflage, Blackwell Science, 1997.
- [2] J.M. Hollas, „High Resolution Spectroscopy”, 2. Auflage, Wiley, Chichester, 1998.
- [3] J.W. Rabalais, „Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy”, Wiley, New York, 1977.
- [4] E.P. Wigner, „Behavior of cross sections near thresholds”, Phys. Rev. 73(9) (1948) 1002.
- [5] H. Hotop, W.C. Lineberger, „Binding energies in atomic negative ions: II“, J. Phys. Chem. Rev. Data 14(3) (1985) 731.
- [6] L.M. Branscomb, D.S. Burch, S.J. Smith, S. Geltman, „Photodetachment cross section and the electron affinity of atomic oxygen”, Phys. Rev. 111 (1958) 504.
- [7] H. Hotop, W.C. Lineberger, „Dye-laser photodetachment studies of Au^- , Pt^- , PtN^- , and Ag^- “, J. Chem. Phys. 58 (1973) 2379.
- [8] H. Hotop, T.A. Patterson, W.C. Lineberger, „High-resolution photodetachment study of Se^- ions”, Phys. Rev. A 8 (1973) 762.
- [9] T.F. O'Malley, „Effect of long-range final-state forces on the negative-ion photodetachment cross section near threshold”, Phys. Rev. 137(6A) (1965) 1668.
- [10] H. Hotop, T.A. Patterson, W.C. Lineberger, „High-resolution photodetachment study of OH^- and OD^- in the threshold region 7000-6450 Å”, J. Chem. Phys. 60(5) (1974) 1806.
- [11] U. Berzinsh, M. Gustafsson, D. Hanstorp, A. Klinkmüller, U. Ljungblad, A.M. Mårtensson-Pendrill, „Isotope shift in the electron affinity of chlorine”, Phys. Rev. A 51 (1995) 231.

- [12] T.N. Kitsopoulos, I.M. Waller, J.G. Loeser, D.M. Neumark, „High resolution threshold photodetachment spectroscopy of negative ions”, Chem. Phys. Lett. 159(4) (1989) 300.
- [13] C. Bäßmann, U. Boesl, D. Yang, G. Drechsler, E.W. Schlag, „Mass selective anion-ZEKE spectroscopy of the iodine-water cluster”, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 159 (1996) 153.
- [14] G.F. Gantefor, D.M. Cox, A. Kaldor, „High resolution photodetachment spectroscopy of jet-cooled metal cluster anions: Au_2^- and Ag_3^- ”, J. Chem. Phys. 93 (1990) 8395.
- [15] A. Osterwalder, M.J. Nee, J. Zhou, D.M. Neumark, „High resolution photodetachment spectroscopy of negative ions via slow photoelectron imaging”, J. Chem. Phys. 121(13) (2004) 6317.
- [16] P.G. O’Shea, H.P. Freund, „Free-Electron Lasers: Status and Applications”, Science 292(5523) (2001) 1853.
- [17] G. R. Neil, C.L. Bohn, S.V. Benson, G. Biallas, D. Douglas, H.F. Dylla, R. Evans, J. Fugitt, A. Grippo, J. Gubeli, R. Hill, K. Jordan, G.A. Krafft, R. Li, L. Merminga, P. Piot, J. Preble, M. Shinn, T. Siggins, R. Walker, B. Yunn, „Sustained kilowatt lasing in a free-electron laser with same-cell energy recovery”, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 662.
- [18] D. Meschede, „Optik, Licht und Laser”, 2. Auflage, B.G. Teuber Verlag, Wiesbaden, 2005.
- [19] A.Z. Grasiuk, I.G. Zubarev, „High-power tunable IR Raman lasers”, Appl. Phys. 17 (1978) 211.
- [20] R.E. Smalley, L. Wharton, D.H. Levy, „Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets”, Acc. of Chem. Res. 10(4) (1977) 139.
- [21] C. Ueberfluß, „Anionen - Massenspektrometrie und - Photoelektronenspektroskopie umweltrelevanter Molekülsysteme: Chlor- und Nitroverbindungen, Aromate und deren molekulare Cluster“, Dissertation 2004.
- [22] D.E. Eastman, „Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals”, Phys. Rev. B 2(1) (1970) 1.

- [23] J.A. Laramee, C.A. Kocher, M.L. Deinzer, „Application of a trochoidal electron monochromator/mass spectrometer system to the study of environmental chemicals”, *Analytical chemistry* 64(20) (1992) 2316.
- [24] E. Illenberger, J. Momigny, „Gaseous Molecular Ions”, Steinkopff: Darmstadt/Springer: New York, 1992.
- [25] Š. Matejíček, V. Foltin, M. Stano, J.D. Skalný, „Temperature dependencies in dissociative electron attachment to CCl_4 , CCl_2F_2 , CHCl_3 and CHBr_3 ”, *Int. J. of Mass Spectrom.* 223–224 (2003) 9.
- [26] A. Kalamarides, R.W. Marawar, M.A. Durham, B.G. Lindsay, K.A. Smith, F.B. Dunning, „Use of Rydberg atoms to probe negative ion lifetimes”, *J. Chem. Phys.* 93(6) (1990) 4043.
- [27] V. Distelrath, „Untersuchung atmosphärenchemisch-relevanter Systeme mittels Anionen-Massenspektrometrie und Anionen-Photoelektronenspektroskopie“, Dissertation 2000.
- [28] A. Bornschlegl, „Anregung von Stickoxiden mit polarisiertem Laserlicht: Verhalten im Flugzeitmassenspektrometer“, Diplomarbeit 2004.
- [29] S.J. Harris, A.M. Weiner, „Surface growth of soot particles in premixed ethylene/air flames”, *Combust. Sci. Technol.* 31 (1983) 155.
- [30] M. Frenklach, J. Warnatz, „Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame”, *Combust. Sci. Technol.* 51 (1987) 265.
- [31] R.G. Harvey, „Ed. Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis”, American Chemical Society, Washington DC, 1985.
- [32] M.L. Lee, M.V. Novotny, K.D. Bartle, „Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds”, Academic Press, New York, 1981.
- [33] Y. Yürüm, „Ed. New Trends in Coal Science”, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988, Vol. 244.
- [34] E.A. Silinsch, „Organic Molecular Crystals“, Springer-Verlag, Berlin, 1980.

- [35] A. Devos, M. Lannoo, „Electron-phonon coupling for aromatic molecular crystals: Possible consequences for their superconductivity”, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 8236.
- [36] F. Salama, C. Joblin, L.J. Allamandola, „Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. II. The phenanthrene cation ($C_{14}H_{10}^+$) and its 1-methyl derivative”, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10252.
- [37] D.K. Bohme, „PAH and Fullerene Ions and Ion/Molecule Reactions in Interstellar and Circumstellar Chemistry“, *Chem. Rev.* 92(7) (1992) 1487.
- [38] T. Henning, F. Salama, „Carbon - Carbon in the Universe“, *Science* 282 (1998) 2204.
- [39] T.P. Snow, A.N. Witt, „The Interstellar Carbon Budget and the Role of Carbon in Dust and Large Molecules”, *Science* 270 (1995) 145.
- [40] K.G. Rowlings, A.J. Adamson, D.C.B. Whittet, „Infrared and visual interstellar absorption features towards heavily reddened field stars”, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 341 (2003) 1121.
- [41] R.S. Mulliken, W. B. Person, „Donor-Acceptor Complexes“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 13 (1962) 107.
- [42] M.B.C. Leão, A.C. Pavão, V.A.A. Espinoza, C.A. Taft, E.P. Bulnes, „A multivariate model of chemical carcinogenesis”, *J. Mol. Structure* 539 (2001) 297.
- [43] A.C. Pavão, C.A. Taft, T.C.F. Guimarães, M.B.C. Leão, J.R. Mohallem, W.A. Lester Jr, „Interdisciplinary applications of Pauling's metallic orbital and unsynchronized resonance to problems of modern physical chemistry: Conductivity, magnetism, molecular stability, superconductivity, catalysis, photoconductivity, and chemical reactions“, *Chem. Phys. A* 105 (2001) 5.
- [44] M. Zander, „Polyzyklische Aromaten“, B.G. Teubner, Stuttgart, 1995.
- [45] I.C.T. Nisbet, P.A. LaGoy, „Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)“, *Reg. Toxicol. Pharmacol* 16(3) (1992) 290.
- [46] W.E. Wentworth, R.S. Becker, „Potential Method for Determination of Electron Affinities of Molecules - Application to some Aromatic Hydrocarbons”, *J. Am. Chem. Soc.* 84(22) (1962) 4263.

- [47] R.S. Becker, E. Chen, „Extension of Electron Affinities and Ionization Potentials of Aromatic Hydrocarbons”, J. Chem. Phys. 45(7) (1966) 2403.
- [48] R.S. Ruoff, K.M. Kadish, P. Boulas, E.C.M. Chen, „The Relationship between the Electron-Affinities and Half-Wave Reduction Potentials of Fullerenes, Aromatic-Hydrocarbons, and Metal-Complexes”, J. Phys. Chem. 99(21) (1995) 8843.
- [49] J. Schiedt, W.J. Knott, K. Le Barbu, E.W. Schlag, R. Weinkauff, „Microsolvation of similar-sized aromatic molecules: Photoelectron spectroscopy of bithiophene-, azulene-, and naphthalene-water anion clusters”, J. Chem. Phys. 113(21) (2000) 9470.
- [50] J. Schiedt, R. Weinkauff, „Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: Anthracene and the anthracene-H₂O cluster”, Chem. Phys. Lett. 266(1-2) (1997) 201.
- [51] N. Ando, S. Kokubo, M. Mitsui, A. Nakajima, „Photoelectron spectroscopy of pyrene cluster anions, (pyrene)_n⁻ (n=1-20)”, Chem. Phys. Lett. 389(4-6) (2004) 279.
- [52] C. Jung, A. Lau, H.J. Weigmann, W. Werncke, M. Pfeiffer, „Interpretation of Resonance Raman and Shpol'skii Spectra with calculated molecular Geometries, vibrational Frequencies and relative Intensities - Chrysene in its lowest excited Singlet and Triplet-State“, Chem. Phys. 72(3) (1982) 327.
- [53] A. Olszowski, Z. Kubiak, „Investigations of highly-resolved electronic-spectra of Chrysene in crystalline matrices at 77 degrees K. 2. Study of quasilinear structure of spectrum in region of S₁ (¹B_u) reversible S₀ (¹A_g) electronic-transitions”, Bull. Acad. Polon. Sci. (Ser. Math. Astron. Phys.) 23(8) (1975) 921.
- [54] A. Olszowski, Z. Kubiak, „Investigations of highly-resolved electronic-spectra of Chrysene in crystalline matrices, at 77 degrees K. 1. Analysis of phosphorescence spectrum T₁ ³B_u -> S₀ ¹A_g”, Bull. Acad. Polon. Sci. (Ser. Math. Astron. Phys.) 23(5) (1975) 641.
- [55] J.K. Song, N.K. Lee, J.H. Kim, S.Y. Han, S.K. Kim, „Anion clusters of anthracene, An_n⁻ (n=1-16)”, J. Chem. Phys. 119(6) (2003) 3071.
- [56] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, „Handbook of Photochemistry”, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.

- [57] C.W. Bauschlicher Jr., „Time-dependent density functional theory for polycyclic aromatic hydrocarbon anions: What is the best approach”, *Chem. Phys. Lett.* 409(4-6) (2005) 235.
- [58] T. Shida, „Electronic Absorption Spectra of Radical Ions”, *Physical Science Data* 34, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [59] B. Schrader, W. Meier, „Laser-Mikro-Anordnungen für die Raman-Spektroskopie von Flüssigkeiten und Kristallpulvern“, *Z. Naturforsch.* 21 (1966) 480.
- [60] M.A. Duncan, A.M. Knight, Y. Negishi, S. Nagao, Y. Nakamura, A. Kato, A. Nakajima, K. Kaya, „Production of jet-cooled coronene and coronene cluster anions and their study with photoelectron spectroscopy”, *Chem. Phys. Lett.* 309(1-2) (1999) 49.
- [61] X.B. Wang, C.F. Ding, L.S. Wang, „High resolution photoelectron spectroscopy of C_{60}^{-} ”, *J. Chem. Phys.* 110(17) (1999) 8217.
- [62] A. Bree, F.G. Solven, V.V.B. Vilkos, „Vibrational Analysis for Phenanthrene”, *J. Mol. Spectrosc.* 44(2) (1972) 298.
- [63] S. A. Lyapustina, S. K. Xu, J. M. Nilles, K. H. Bowen, „Solvent-induced stabilization of the naphthalene anion by water molecules: A negative cluster ion photoelectron spectroscopic study“, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 6643.
- [64] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M.

- Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [65] N. Treitel, R. Shenhar, I. Aprahamian, T. Sheradsky, M. Rabinovitz, „Calculations of PAH anions: When are diffuse functions necessary?“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6(6) (2004) 1113.
- [66] A.D. Becke, „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior“, *Phys. Rev. A* 38(6) (1988) 3098.
- [67] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density“, *Phys. Rev. B* 37(2) (1988) 785.
- [68] A. Dkhissi, L. Adamowicz, G. Maes, „Density functional theory study of the hydrogen-bonded pyridine-H₂O complex: A comparison with RHF and MP2 methods and with experimental data“, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 2112.
- [69] K.S. Kim, J.Y. Lee, H.S. Choi, J. Kim, J.H. Jang, “Quantum mechanical probabilistic structure of the benzene-water complex“, *Chem. Phys. Lett.* 265(3-5) (1997) 497.
- [70] C.E.H. Dessent, “A density functional theory study of the anthracene anion“, *Chem. Phys. Lett.* 330(1-2) (2000) 180.
- [71] E.S. Chen, E.C.M. Chen, „Electron-capture detector and multiple negative ions of aromatic hydrocarbons“, *J. Chromatogr. A.* 952(1-2) (2002) 173.
- [72] K.M. Ervin, I. Anusiewicz, P. Skurski, J. Simons, W.C. Lineberger, „The Only Stable State of O₂⁻ Is the X ²Π_g Ground State and It (Still!) Has an Adiabatic Electron Detachment Energy of 0.45 eV“, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 8521.
- [73] P.D. Burrow, J.A. Michejda, K.D. Jordan, „Electron transmission study of the temporary negative-ion states of selected benzenoid and conjugated aromatic-hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* 86(1) (1987) 9.
- [74] R.C. Dougherty, C.R. Weisenberger, „Negative ion mass spectra of benzene, naphthalene, and anthracene. A new technique for obtaining relatively intense and reproducible negative ion mass spectra“, *J. Am. Chem. Soc.* 90(23) (1968) 6570.

- [75] M. Von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmler, „Elektronenanlagerungs-Massenspektrogramme kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe“, *Angew. Chem.* 73(4) (1961) 136.
- [76] L. Crocker, T. Wang, P. Kebarle, „Electron-Affinities of Some Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons, Obtained from Electron-Transfer Equilibria“, *J. Am. Chem. Soc.* 115(17) (1993) 7818.
- [77] F.A. Matsen, „Electron Affinities, Methyl Affinities, and Ionization Energies of Condensed Ring Aromatic Hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* 24(2) (1956) 602.
- [78] A. Streitwieser Jr., „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists“, John Wiley & Sons; New York, 1966, Kapitel 7.
- [79] T. Heinis, S. Chowdhury, S.L. Scott, P. Kebarle, „Electron-Affinities of Benzo-Quinones, Naphtho-Quinones, and Anthraquinones Determined from Gas-Phase Equilibria Measurements“, *J. Am. Chem. Soc.* 110(2) (1988) 400.
- [80] H. Shalev, D.H. Evans, „Solvation of Anion Radicals: Gas-Phase vs Solution“, *J. Am. Chem. Soc.* 111(7) (1989) 266.
- [81] M. Mortensen, J. Heinze, „Die elektrochemische Reduktion von Benzol - erste direkte Bestimmung des Redoxpotentials“, *Angew. Chemie* 96(1) (1984) 64.
- [82] J. Schiedt, R. Weinkauff, „Photodetachment photoelectron spectroscopy of perylene and CS₂: two extreme cases“, *Chem. Phys. Lett.* 274(1-3) (1997) 18.
- [83] P.T. Herwig, K. Müllen, „Soluble pentacene precursor: Synthesis, solid-state conversion into pentacene and application in a field-effect transistor“, *Adv. Materials* 11(6) (1999) 480.
- [84] L.T. Molina, M.J. Molina, „Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical“, *J. Phys. Chem.* 91(2) (1987) 433.
- [85] S.P. Sander, R.R. Friedl, Y.L. Yung, „Rate of formation of the ClO dimer in the polar stratosphere: implications for ozone loss“, *Science* 245 (1989) 1095.
- [86] M.B. McElroy, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, J.A. Logan, „Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine“, *Nature* 321 (1986) 759.

- [87] A. Arkell, I. Schwager, „Matrix Infrared Study of the ClOO Radical”, J. Am. Chem. Soc. 89(24) (1967) 5999.
- [88] V. Vaida, S. Solomon, E.C. Richard, E. Rühl, A. Jefferson, „Photoisomerization of OCIO: a possible mechanism for polar ozone depletion”, Nature 342 (1989) 405.
- [89] C. Paillard, G. Dupre, A. Al Aiteh, S. Youssefi-Stitou, „Influence of chemical kinetics on detonation structure: the case of chlorine dioxide”, Ann. Phys. (Paris) 14(6) (1989) 641.
- [90] V. Vaida, K. Goudjil, J.D. Simon, B.N. Flanders, „Comparisons Between the Reactivity of Chlorine Dioxide in the Gas Phase and Water Solution”, J. Mol. Liq. 61(1-3) (1994) 133.
- [91] X.B. Wang, L.S. Wang, „The electronic structure and electron affinities of higher chlorine oxide radicals ClO_x (x=2–4) from photoelectron spectroscopy of ClO_x⁻ anions” J. Chem. Phys. 113(24) (2000) 10928.
- [92] M.K. Gilles, M.L. Polak, W.C. Lineberger, „Photoelectron spectroscopy of the halogen oxide anions FO⁻, ClO⁻, BrO⁻, IO⁻, OClO⁻, and OIO⁻”, J. Chem. Phys. 96(11) (1992) 8012.
- [93] V. Distelrath, U. Boesl, „Mass selective gas phase study of ClO, OCIO, ClOO and ClAr by anion-ZEKE-photoelectron spectroscopy”, Faraday Disc. Chem. Soc. 115 (2000) 161.
- [94] K. Johnsson, A. Engdahl, P. Ouis, B. Nelander, „A Matrix Isolation Study of the Water Complexes of Cl₂, ClOCl, OCIO, and HOCl and Their Photochemistry”, J. Phys. Chem. 96(14) (1992) 5778.
- [95] S. Aloisio, J.S. Francisco, „ A density functional study of H₂O-OCIO, (H₂O)₂-OCIO and H₂O-ClOO complexes”, Chem. Phys. 254(1) (2000) 1.
- [96] G. Brauer, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960.
- [97] U. Berzinsh, M. Gustafsson, D. Hanstorp, A. Klinkmüller, U. Ljungblad, A.M. Mårtensson-Pendrill, „Isotope shift in the electron-affinity of chlorine”, Phys. Rev. A 51(1) (1995) 231.

- [98] H. Hotop, W.C. Lineberger, „Binding-Energies in Atomic Negative-Ions: II“, J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (1985) 731.
- [99] G. Markovich, S. Pollack, R. Giniger, O. Cheshnovsky, „Photoelectron spectroscopy of Cl^- , Br^- , and I^- solvated in water clusters“, J. Chem. Phys. 101(11) (1994) 9344.
- [100] A.T. Blades, J.S. Klassen, P. Kebarle, „Free Energies of Hydration in the Gas Phase of the Anions of Some Oxo Acids of C, N, S, P, Cl, and I“, J. Am. Chem. Soc. 117(42) (1995) 10563.
- [101] A. Slator, „Chemical dynamics of the effect of chlorine on benzol under the influence of differing catalysts and of light“, Z. Physik. Chem. 45(5) (1903) 513.
- [102] C.E. Lane Jr., W.A. Noyes Jr., „Photochemical Studies. XIII. The Photochemical Reaction between Chlorine and Benzene in the Gaseous Phase“, J. Am. Chem. Soc. 54(1) (1932) 161.
- [103] H.P. Smith, W.A. Noyes Jr., E.J. Hart, „Photochemical Studies. XVI. A Further Study of the Chlorination of Benzene“, J. Am. Chem. Soc. 55(11) (1933) 4444.
- [104] O. Sokolov, M.D. Hurley, T.J. Wallington, E. W. Kaiser, J. Platz, O. J. Nielsen, F. Berho, M.T. Rayez, R. Lesclaux, „Kinetics and Mechanism of the Gas-Phase Reaction of Cl Atoms with Benzene“, J. Phys. Chem. A 102(52) (1998) 10671.
- [105] G.A. Russell, „Solvent Effects in the Reactions of Free Radicals and Atoms“, J. Am. Chem. Soc. 79(11) (1957) 2977.
- [106] G.A. Russell, „Solvent Effects in the Reactions of Free Radicals and Atoms. II. Effects of Solvents on the Position of Attack of Chlorine Atoms upon 2,3-Dimethylbutane, Isobutane and 2-Deuterio-2-methylpropane“, J. Am. Chem. Soc. 80(18) (1958) 4987.
- [107] M.L. Tsao, C.M. Hadad, M.S. Platz, „Computational Study of the Halogen Atom-Benzene Complexes“, J. Am. Chem. Soc. 125(27) (2003) 8390.
- [108] Z.M. Loh, R.L. Wilson, D.A. Wild, E.J. Bieske, A. Zehnacker, „ Cl^- - C_6H_6 , Br^- - C_6H_6 , and I^- - C_6H_6 anion complexes: Infrared spectra and ab initio calculations“, J. Chem. Phys. 119(18) (2003) 9559.

- [109] E.B. Wilson Jr., J.C. Decius, „P.C. Cross, „Molecular Vibrations”, Dover Publications Inc., New York, 1955.
- [110] E.B. Wilson Jr., „The normal modes and frequencies of vibration of the regular plane hexagon model of the benzene molecule”, *Phys. Rev.* 45(10) (1934) 706.
- [111] S. Brodersen, A. Langseth, „The infrared spectra of benzene, sym-benzene-d₃, and benzene-d₆”, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.* 1 (1956) 1.
- [112] A. Miani, E. Cané, P. Palmieri, A. Trombetti, N.C. Handy, „Experimental and theoretical anharmonicity for benzene using density functional theory”, *J. Chem. Phys.* 112(1) (2000) 248.
- [113] U. Erlekam, M. Frankowski, G. Meijer, G. von Helden, „An experimental value for the B_{1u} C–H stretch mode in benzene”, *J. Chem. Phys.* 124(17) (2006) 171101.
- [114] A.B. Hollinger, H.L. Welsh, „High-Resolution Rotation-Vibration Raman-Spectra of Benzene. I. Totally Symmetric Bands of C₆H₆”, *Can. J. Phys.* 56(7) (1978) 974.
- [115] J. Pliva, A.S. Pine, „Analysis of the 3- μ m Bands of Benzene”, *J. Mol. Spectrosc.* 126 (1987) 82.
- [116] R.H. Page, Y.R. Shen, Y.T. Lee, „Infrared-ultraviolet double-resonance studies of benzene molecules in a supersonic beam”, *J. Chem. Phys.* 88(9) (1988) 5362.
- [117] K. Hiraoka, S. Mizuse, S. Yamabe, „Determination of the Stabilities and Structures of X⁻(C₆H₆) Clusters (X=Cl, Br and I)”, *Chem. Phys. Lett.* 147(2-3) (1988) 174.
- [118] L. Goodman, A. G. Ozkabak, S. N. Thakur, „ A Benchmark Vibrational Potential Surface: Ground-State Benzene”, *J. Phys. Chem.* 95(23) (1991) 9044.
- [119] R. Brinkmann, „Lehrbuch der allgemeinen Geologie“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1964.
- [120] R.F. Schmidt, G. Thews, F. Lang, „Physiologie des Menschen“, Springer-Verlag, Heidelberg, 2000.
- [121] J.H. Choi, K.T. Kuwata, Y.B. Cao, M. Okumura, „Vibrational spectroscopy of the Cl⁻(H₂O)_n anionic clusters, n=1-5”, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 503.

[122] S.S. Xantheas, „Quantitative description of hydrogen bonding in chloride-water clusters”, J. Phys. Chem. 100 (1996) 9703.

[122] P. Ayotte, C.G. Bailey, G.H. Weddle, M.A. Johnson, „Vibrational spectroscopy of small Br-center $\text{dot}(\text{H}_2\text{O})_n$ and I-center $\text{dot}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters: Infrared characterization of the ionic hydrogen bond“, J. Phys. Chem. A 102(2) (1998) 3067.

[123] M.S. Johnson, K.T. Kuwata, C. Wong, M. Okumura, „Vibrational spectrum of $\Gamma(\text{H}_2\text{O})$ ”, Chem. Phys. Lett. 260(5-6) (1996) 551.

[124] P. Ayotte, G.H. Weddle, J. Kim, M.A. Johnson, „Mass-selected "matrix isolation" infrared spectroscopy of the $\Gamma\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ complex: making and breaking the inter-water hydrogen-bond”, Chem. Phys. 239(1-3) (1998) 485.

[125] P. Ayotte, G.H. Weddle, J. Kim, J. Kelley, M.A. Johnson, „A cluster study of anionic hydration: Spectroscopic characterization of the I-center $\text{dot} W_n$, $1 \leq n \leq 3$, supramolecular complexes at the primary steps of salvation”, J. Phys. Chem. A 103(4) (1999) 3.

[126] O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, J.M. Lisy, S.J. Xantheas, „Microscopic hydration of the fluoride anion“, J. Chem. Phys. 110(1) (1999) 5.

[127] G. Markovich, O. Cheshnovsky, U. Kaldor, „Charge transfer excitations in the photoelectron spectrum of Cl^-NH_3 : Experiment and calculation”, J. Chem. Phys. 99(8) (1993) 6201.

[128] P.S. Weiser, D.A. Wild, P.P. Wolyneec, E.J. Bieske, „Infrared and ab Initio Study of the Chloride-Ammonia Anion Complex”, J. Phys. Chem. A 104(12) (2000) 2562.

[129] C. Frischkorn, M.T. Zanni, A.V. Davism, D.M. Neumark, „Electron solvation dynamics in $\Gamma(\text{NH}_3)_n$ clusters”, Faraday Discuss. 115 (2000) 49.

[130] D.A. Wild, T. Lenzer, „Ab initio study of the fluoride–ammonia clusters: $\text{F}^-(\text{NH}_3)_n$, $n = 1-3$ “, Phys. Chem. Chem. Phys. 6(22) (2004) 5122.

[131] D.C. McKean, P.N. Schatz, „Absolute Infrared Intensities of Vibration Bands in Ammonia and Phosphine”, J. Chem. Phys. 24(2) (1956) 316.

- [132] W.S. Benedict, E.K Plyler, E.D. Tidwell, „Vibration-Rotation Bands of Ammonia. IV. The Stretching Fundamentals and Associated Bands near 3μ ”, J. Chem. Phys. 32(1) (1960) 32.
- [133] G. Herzberg, „Molecular spectra and molecular structure 2: Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules”, Van Nostrand Verlag, Princeton, 1949.
- [134] G. Markovich, S. Pollack, R. Giniger, O. Cheshnovsky, “Photoelectron spectroscopy of Cl^- , Br^- , and I^- solvated in water clusters”, J. Chem. Phys. 101 (1994) 9344.
- [135] R.S. Fellers, C. Leforestier, L.B. Braly, M.G. Brown, R.J. Saykally, „Spectroscopic Determination of the Water Pair Potential”, Science 284 (1999) 945.
- [136] E.H.T. Olthof, A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, „Structure, internal mobility, and spectrum of the ammonia dimer: Calculation of the vibration-rotation-tunneling states”, J. Chem. Phys. 101(10) (1994) 8430.
- [137] C. Bäßmann, U. Boesl, D. Yang, G. Drechsler, E.W. Schlag, „Mass selective anion-ZEKE spectroscopy of the iodine-water cluster”, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. 159 (1996) 153.
- [138] P. Ayotte, S.B. Nielsen, G.H. Weddle, M.A. Johnson, S.S. Xantheas, „Spectroscopic Observation of Ion-Induced Water Dimer Dissociation in the $\text{X}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Clusters”, J. Phys. Chem. A. 103(50) (1999) 10665.
- [139] J. Corset, J. Guillermet, J. Lascombe, „Spectres infrarouges de l'ammoniac a l'etat liquide et en solution dans le tetrachlorure de carbone a differents taux de deuterium”, Bull. Soc. Chim. Franc. 4 (1966) 1231.
- [140] C.W. Robertson, D. Williams, „Optical constants of liquid ammonia in the infrared”, J. Opt. Soc. Am. 63(2) (1973) 188.
- [141] A. Bromberg, S. Kimel, „IR-spectrum of liquid and crystalline ammonia”, A. Ron, Chem. Phys. Lett. 46(2) (1977) 262.
- [142] J. Corset, P.V. Houg, J. Lascombe, „ Etude par spectroscopie infrarouge des solutions concentrées de sels d'ammonium dans l'ammoniac liquide et de l'ammoniacate solide $\text{ClNH}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ”, Spectrochim. Acta A 24(12) (1968) 2045.

10. Abkürzungen

AEA	adiabatische Elektronenaffinität
DFG	difference frequency generation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EA	Elektronenaffinität
EAS	electron attachment spectroscopy
ECD	electron capture detection
ETE	electron transfer equilibria
ETS	electron transmission spectroscopy
IP	Ionisationspotential
MCP	multi channel plate
MIR	mittleres Infrarot
MS	Massenspektrometer
OGZ	optogalvanische Zelle
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PD	Photodetachment
PD-PES	Photodetachment- Photoelektronenspektroskopie
SEVI	slow electron velocity map imaging
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TOF	time of flight
VDE	vertikale Detachmentenergie
ZEKE	zero electron kinetic energy