

LASERSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
AROMATEN UND IHREN EDELGAS-CLUSTERN
MITTELS DER REMPI- UND MATI-SPEKTROSKOPIE

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität Kiel

vorgelegt von

Angela-Kristina Gaber

aus Uelzen / Niedersachsen

Kiel 2007

Kurzzusammenfassung

Bei der REMPI-Spektroskopie und der (1+1')-MATI-Spektroskopie handelt es sich um sehr präzise Methoden zur Untersuchung des ersten elektronisch angeregten Zustandes und des ionischen Grundzustandes von Molekülen, sowie von schwach gebundenen Komplexen, wie etwa von van-der-Waals Molekülen. Die Ionisationsenergie, die zu den wichtigsten thermodynamischen Größen überhaupt zählt, kann mit diesem Verfahren sehr akkurat gemessen werden. Die MATI-Spektroskopie erlaubt zudem die Bestimmung der Bindungsenergien von Clustern.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit die Konstitutionsisomere des Dichlorbenzols, sowie ihre Argon-Komplexe untersucht. Es konnte der Einfluss der relativen Position der Chlor-Substituenten auf die elektronische Anregungsenergie, die Ionisationsenergie und die Änderungen der Geometrie in Folge dieser elektronischen Übergänge aufgeklärt werden. Des Weiteren wurde auch der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Bindungsenergien der Argon van-der-Waals-Moleküle untersucht. Es existierten zuvor noch keine schwingungsaufgelösten Untersuchungen zum ionischen Grundzustand der drei Dichlorbenzol-Isomere, sowie der Argon-Komplexe.

Die Ionisationsenergien wurden für das *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol zu $73237 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,0802 \pm 0,0007 \text{ eV}$), $73776 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,1471 \pm 0,0008 \text{ eV}$) und $72191 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($8,9505 \pm 0,0008 \text{ eV}$) bestimmt. Der sich ergebende Trend in der Größe der Ionisationsenergien (*para* < *meta* < *ortho*) scheint für alle halogen-substituierten Aromaten gültig zu sein. Es wurde weiterhin bei allen drei Isomeren eine Änderung der Geometrie in Folge der Ionisation in Richtung der *7a*-Schwingung gefunden. Hierbei handelt es sich um eine Ring-Atmungs-Schwingung mit gleichzeitiger Beteiligung der Cl-C-Bindung.

Die Bindungsenergien der Argon Komplexe im elektronischen Grundzustand wurden mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen auf MP2-Niveau mit aug-cc-pVDZ-Basissatz und anschließender Basissatzkorrektur berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon Cluster größer sind als für Benzol-Argon und für Chlorbenzol-Argon. Innerhalb der Dichlorbenzole steigt die Bindungsenergie wie folgt: $BE(pDCB) 412 \text{ cm}^{-1} < BE(mDCB) 433 \text{ cm}^{-1} < BE(oDCB) 451 \text{ cm}^{-1}$. Experimentell konnten die Bindungsenergien im Grundzustand für alle drei Dichlorbenzol-Argon Komplexe zu $BE(S_0) = 426 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Es wurde außerdem der Pyrazin-Argon Komplex untersucht. Die Bindungsenergie im S_0 -Zustand konnte hier experimentell mit Hilfe der MATI-Spektroskopie und der Breakdown-Technik zu $347 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem theoretisch bestimmten Wert von 325 cm^{-1} überein.

Abstract

REMPI- and MATI-Spectroscopy are powerful tools for the examinations of the first electronically excited state and the ionic ground state of molecules and weakly-bound complexes like van der Waals clusters. The MATI-spectroscopy allows the determination of the ionization energy, which is known as one of the most important molecular properties, with high accuracy. The MATI-spectroscopy also allows the determination of the binding energies of clusters.

In this work the constitution isomers of dichlorobenzene, as well as the corresponding argon-complexes were investigated. The influence of the relative positions of the two chlorine atoms at the aromatic ring at the electronically excitation energy, the ionization energy and the changes of geometries could be determined. For the three isomers no vibrational resolved spectra of the ionic ground state have been available until now, as well as for the argon complexes.

The ionization energies were determined for the *o*-, *m*- and *p*-dichlorobenzene to $73237 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($(9.0802 \pm 0.0007 \text{ eV})$), $73776 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($(9.1471 \pm 0.0008 \text{ eV})$) und $72191 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($(8.9505 \pm 0.0008 \text{ eV})$). The most precise values until now show a trend for the ionization energies to *para* < *meta* < *ortho*, which is found to be a general trend for the magnitude of ionization energies of halogen substituted aromats. Besides, for all three isomers a change of geometry along the $7a$ vibration is detected. This is a breathing-mode with simultaneous involvement of the C-Cl-bonds.

The binding energies of the argon complexes are calculated at MP2-level with aug-cc-pVDZ basis set and performed counterpoise correction for removing the basis set superposition error. It could be shown that the binding energies of all the dichlorobenzene-argon complexes in the electronic ground state are greater than for benzene-argon and chlorobenzene-argon. Within the dichlorobenzenes the binding energies are determined to $BE(pDCB) 412 \text{ cm}^{-1}$, $BE(mDCB) 433 \text{ cm}^{-1}$ and $BE(oDCB) 451 \text{ cm}^{-1}$. The experimental investigations show that the binding energies of all three dichlorobenzene argon complexes are about $BE(S_0) = 426 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$.

In addition, the pyrazine-argon complex was investigated. The binding energy in the S_0 -state could be determined by MATI-spectroscopy and breakdown-technique to $347 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. This value fits very well with the calculated result of $BE(S_0) = 325 \text{ cm}^{-1}$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen der Methoden	5
2.1	Molekülzustände und optische Übergänge	5
2.1.1	Schrödinger-Gleichung	5
2.1.2	Born-Oppenheimer-Näherung	6
2.1.3	Molekülzustände	7
2.1.4	Übergangswahrscheinlichkeit und Franck-Condon-Prinzip	9
2.1.5	Morse-Potential	11
2.2	Symmetrie und Auswahlregeln	13
2.2.1	Einteilung der Moleküle in Punktgruppen	13
2.2.2	Auswahlregeln	15
2.2.3	Störungen	17
2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen	19
2.3.1	Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen	20
2.3.2	Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen	21
2.3.3	Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol	22
2.3.4	Wechselwirkung zwischen einem Ion und einem induzierten Dipol	22
2.3.5	Veränderung der Absorptionsfrequenzen durch intermolekulare Wechselwirkungen	23
2.4	Adiabatische Expansion und Clusterbildung	24
2.4.1	Theorie der Adiabatischen Expansion	25
2.4.2	Clusterbildung	28
3	Photoionisations-Spektroskopie	31
3.1	Grundlagen	31
3.2	Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI)	33
3.3	Photo Ionization Efficiency (PIE)	33

3.4	ZEKE-Spektroskopie	34
3.4.1	Definition und Lebensdauer der Rydberg-Zustände	36
3.4.2	Feldionisation der Rydberg-Zustände	37
3.5	MATI-Spektroskopie	39
4	Experiment	43
4.1	Aufbau des MATI-Spektrometers	43
4.1.1	Lasersystem	45
4.2	Rechnungen	48
4.2.1	Optimierung und Frequenzrechnung der Monomere	48
4.2.2	Berechnung der van-der-Waals-Bindungsenergie	49
5	Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole	51
5.1	Motivation	51
5.2	REMPI-Messungen der drei Dichlorbenzole	53
5.2.1	REMPI-Spektrum von <i>o</i> -Dichlorbenzol	54
5.2.2	REMPI-Spektrum von <i>m</i> -Dichlorbenzol	57
5.2.3	REMPI-Spektrum von <i>p</i> -Dichlorbenzol	59
5.3	MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole	61
5.3.1	MATI-Spektren von <i>o</i> -Dichlorbenzol	61
5.3.2	MATI-Spektren von <i>m</i> -Dichlorbenzol	75
5.3.3	MATI-Spektren von <i>p</i> -Dichlorbenzol	81
5.4	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	90
5.4.1	Geometrie-Berechnungen	90
5.4.2	Überlappungsintegral zwischen dem Eigenvektor der Schwingun- gen und dem Atomic Displacement Vector	92
5.5	Diskussion der Ergebnisse	95
5.5.1	Einfluss der Chlor-Position auf die Normalschwingungen	95
5.5.2	Einfluss der Halogen-Substitution auf die Anregungs- und Ionisa- tionsenergie	96
6	Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle	99
6.1	Motivation zur Untersuchung der van-der-Waals Moleküle bestehend aus Dichlorbenzol und einem Argon Edelgas-Atom	99
6.2	REMPI-Spektroskopische Untersuchungen	104

6.3	MATI-Spektren der Dichlorbenzol Argon van-der-Waals-Moleküle zur Abschätzung der Bindungsenergie	108
6.3.1	<i>o</i> -Dichlorbenzol-Argon	108
6.3.2	<i>m</i> -Dichlorbenzol-Argon	111
6.3.3	<i>p</i> -Dichlorbenzol-Argon	113
6.4	Theoretische Berechnungen zur Bindungsenergie	115
6.4.1	Bindungsenergie von Benzol-Argon	115
6.4.2	Bindungsenergie von Chlorbenzol-Argon	117
6.4.3	Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle	118
6.5	Diskussion der Ergebnisse	122
7	Ergebnisse zum Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül	127
7.1	Motivation zur Messung des Pyrazin-Argon van-der-Waals Moleküls	127
7.2	Experimentelle Untersuchungen	128
7.2.1	REMPL-Spektroskopie	128
7.2.2	MATI-Spektren	132
7.2.3	Breakdown-Spektrum	135
7.3	Theoretische Berechnung der Bindungsenergie	137
7.4	Diskussion der Ergebnisse	138
8	Zusammenfassung der Ergebnisse	141
	Literaturverzeichnis	144

1 Einführung und Problemstellung

Die detaillierte Kenntnis der Struktur von Molekülen, sowie ihrer Elektronenverteilung ist notwendig, um chemisches und auch biologisches Verhalten verstehen zu können [1]. Dazu gehört im Besonderen die Kenntnis der Ionisationsenergie von Molekülen. Diese gehört zu den wichtigsten thermodynamischen Größen überhaupt [2] und ermöglicht mit Hilfe von Kreisprozessen andere Molekülparameter, wie etwa die Bindungsenergien im Molekül, abzuleiten.

Die Kombination von experimentellen Methoden und theoretischen Verfahren, die auf einer Näherung der Schrödinger-Gleichung basieren, ermöglichen es, sich ein genaues Bild von der Struktur und den Prozessen bei elektronischer- oder Schwingungsanregung eines Moleküls zu machen.

Für die Untersuchung von kationischen Zuständen war lange Zeit das Auflösungsvermögen der limitierende Faktor. So war bei der in den sechziger Jahren entwickelten Photoelektronen (PE)-Spektroskopie die Auflösung durch die Messung der kinetischen Energie der freigesetzten Elektronen experimentell beschränkt [3] [4] [5]. Ein Meilenstein war die Entwicklung der (PFI-)ZEKE-Spektroskopie, bei der man Elektronen ohne kinetische Energie, sowie Rydberg-Elektronen nachweist [6] [7]. Die Rydberg-Elektronen erhält man, wenn man ein Elektron mit einer um einen geringen Teil kleineren Energie anregt, als zur Ionisation nötig ist. Das Elektron wird so in einen Quantenzustand mit hoher Hauptquantenzahl n angehoben, einen so genannten Rydberg-Zustand. Dieser Rydberg-Zustand liegt direkt unterhalb eines elektronischen vibronischen Zustandes und zeichnet sich durch eine sehr hohe Lebensdauer im Bereich mehrerer μs aus [8]. Das hochangeregte Elektron umkreist hier das Molekül wie ein unbeteiligter Zuschauer. Durch Feldionisation wird das Elektron herausgelöst und kann anschließend nachgewiesen werden [9]. Die MATI-Spektroskopie weist statt den ZEKE-Elektronen die Molekül-Radikalkationen massenspektroskopisch nach [10]. Damit erlaubt sie zusätzlich eine Massenzuordnung der ionisierten Moleküle und somit die Untersuchung von Isotopomeren oder auch von Komplexen und dessen Molekül-Fragmenten.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden der erste elektronisch angeregte Zwischenzustand und der kationische Grundzustand der drei Konstitutionsisomere des Dichlorbenzols un-

1 Einführung und Problemstellung

tersucht. Es handelt sich bei den Dichlorbenzolen um starke Umweltgifte [11], die in der chemischen Industrie als Zwischenprodukte zum Einsatz kommen, sowie bei Verbrennungsprozessen entstehen. Die toxischen Eigenschaften der drei Isomere unterscheiden sich voneinander. Eine einfache Unterscheidung der Isomere ist daher von Interesse [12] [13]. Auch interessiert die Frage, wie die relative Position der Chlor-Atome am aromatischen Ring die Elektronenverteilung und somit andere (physikalische) Eigenschaften, wie etwa die elektronische Anregungsenergie und die Ionisationsenergie beeinflusst. Aber auch die Aufklärung der Änderung der Geometrie in Folge der elektronischen Anregung und der Ionisation ist von Interesse.

Die Schwingungsspektren der Isomere im S_1 -Zustand waren bereits bekannt [14] [13] [12] [15] [16] [17], doch wurden die Schwingungsbanden für das *ortho* und das *meta* Isomer erstmalig detailliert zugeordnet. Weiterhin wurde der Einfluss der Chlor-Isotope auf die Anregungsenergie und die Lage der Schwingungsbanden im S_1 -Zustand untersucht. Natürlich vorkommendes Chlor ist ein Gemisch der zwei stabilen Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl .

Der kationische Grundzustand der Dichlorbenzole wurde bisher nicht spektroskopisch untersucht. Es existierten lediglich einige Messungen zu höheren kationischen Zuständen des *para*-Dichlorbenzols [18] [19].

Die Ionisationsenergien der drei Isotopomere wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig mit großer Genauigkeit bestimmt. Die Schwingungszustände im Kation konnten durch Vergleich mit ab-initio-Rechnungen auf DFT-Niveau zugeordnet werden.

Neben diesen Untersuchungen wurden auch van-der-Waals Moleküle, bestehend aus den Dichlorbenzolen und Argon-Edelgasatomen, mit Hilfe der REMPI- und MATI-Spektroskopie detailliert untersucht. Bei van-der-Waals Molekülen handelt es sich um äußerst schwach gebundene Aggregate, deren Zusammenhalt nicht durch eine kovalente Bindung, sondern durch eine van-der-Waals Bindung zustande kommt. Diese beruht zu einem großen Teil auf der Dispersionswechselwirkung. Da es sich hierbei um sehr schwache Wechselwirkungen handelt, können viele van-der-Waals Moleküle nur unter besonderen experimentellen Umständen gemessen werden [20].

Die gewünschten van-der-Waals Moleküle wurden mit Hilfe der seeded-beam-Technik erzeugt. Dabei kommt es durch starke adiabatische Abkühlung zur Bildung von Clustern [21]. Die im Molekularstrahl erzeugten Aggregate besitzen unterschiedliche Größe und Struktur. Mit Hilfe der REMPI- bzw. MATI-Technik und eines Flugzeitmassenspektrometers war so die gezielte Untersuchung der 1:1 Aggregate möglich. Die MATI-Technik erlaubt neben der Messung der van-der-Waals Moden auch eine Abschätzung der Bindungsenergie der van-der-Waals Moleküle im kationischen Grundzustand. Die

Dissoziation des Clusters¹ kann mit Hilfe der MATI-Technik als Funktion seiner inneren Energie bei simultaner Beobachtung der Rydberg-Ionen und der Fragment-Ionen Masse betrachtet werden. Für eine genaue Bestimmung der Dissoziationsenergie ist allerdings wichtig, dass sich eine ausreichend große Anzahl an Schwingungsbanden im Bereich der Dissoziationsenergie befindet.

Für die Dichlorbenzol-Argon Komplexe wurde der Einfluss des Substitutionsmusters am aromatischen System auf die Bindungsenergien der van-der-Waals-Moleküle untersucht. Bisherige Analysen ergaben nur, dass der Einfluss der Substituenten klein sein müsse [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29]. Die experimentellen Untersuchungen wurden durch quantenmechanische Rechnungen auf MP2-Niveau mit durchgeführter Basissatzkorrektur (CP-Methode) [30] unterstützt. Diese erlaubt eine sehr genaue Abschätzung der Größe der Bindungsenergie, wie schon für andere van-der-Waals Moleküle gezeigt wurde [24] [31].

Es wurde außerdem der Pyrazin-Argon-Komplex spektroskopisch und theoretisch untersucht. Bei Pyrazin handelt es sich um einen π -elektronenarmen Heteroaromaten (ein Azabenzol). Auch hier erfolgt die van-der-Waals Bindung über den aromatischen Ring. Am Beispiel des Pyrazin-Argon Komplexes konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass die Dichte der Schwingungsbanden im Bereich der Dissoziationsgrenze nicht ausreichend ist und dass die Dissoziationsgrenze des Clusters nur mit Hilfe eines Zweifarben-Experimentes erreicht werden kann, dass die Bindungsenergie des Clusters auch mit Hilfe der Breakdown-Technik bestimmt werden kann. Es war somit möglich den Einfluss der zweifachen Stickstoff-Substitution am aromatischen Ring auf die Größe der Bindungsenergie im S_0 -, S_1 - und D_0 -Zustand zu ermitteln.

¹Bei den hier untersuchten Komplexen handelt es sich eigentlich nicht um Cluster, da diese nach ihrer Definition aus mindestens drei Teilchen bestehen (Mikrocluster: $n = 3-12$). Im üblichen Sprachgebrauch wird dieser Begriff allerdings auch häufig für van-der-Waals Moleküle verwendet.

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen vorgestellt werden, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind. An gegebener Stelle wird dabei stets auf ausführliche oder weiterführende Literatur verwiesen. Im Folgenden werden zunächst die quantenmechanischen Grundlagen zum Beschreiben eines Moleküls erklärt. Im Weiteren werden die Auswahlregeln vorgestellt, die für Moleküle bei elektronischer Schwingungsanregung gelten, aber auch Abweichungen von diesen werden erläutert.

Im zweiten Teil werden die intermolekularen Wechselwirkungen vorgestellt, die bei der Clusterbildung von Bedeutung sind. Außerdem wird auf die Erzeugung der Cluster im Molekularstrahl eingegangen.

2.1 Molekülzustände und optische Übergänge

2.1.1 Schrödinger-Gleichung

Nach der Quantentheorie kann ein Molekül aus K Kernen (Masse m_k , Ladung $z_k \cdot e$) und N Elektronen (Masse m , Ladung $-e$) mit der Gesamtenergie E mit Hilfe der Schrödinger Gleichung beschrieben werden:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

wobei sich der Hamilton-Operator \hat{H} aus der Summe der kinetischen Energien aller Elektronen und Kerne \hat{T} , sowie der potentiellen Energie $V(\vec{r}, \vec{R})$ zusammensetzt:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^K \frac{1}{m_k} \nabla_k^2 + V(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.2)$$

Hierbei werden die Elektronenkoordinaten \vec{r}_i durch kleine Buchstaben, die Kernkoordinaten durch große \vec{R}_k angegeben. Die potentielle Energie $V(\vec{r}, \vec{R})$ setzt sich aus der Summe der Coulomb-Abstufung der Kerne, der Anziehung zwischen den Elektronen und Kernen, sowie der gegenseitigen Elektronenabstufung zusammen. Damit sind alle

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

Wechselwirkungen vernachlässigt, die mit dem Kern- bzw. dem Elektronenspin zusammenhängen. Diese Vereinfachung ist aber zulässig, da es sich hierbei um äußerst geringe Wechselwirkungen handelt. Man kann sie aber mit Hilfe eines relativistischen Ansatzes berechnen. Die Elektronenspin-Wellenfunktion Ψ_s ist für die Auswahlregeln von Molekül-Übergängen von großer Bedeutung (siehe Kapitel 2.2.2).

Die hier aufgestellte Schrödinger-Gleichung ist so selbst für das kleinste Molekül, nämlich das H_2^+ nicht exakt lösbar. Deshalb ist man gezwungen, das Molekül-Modell mit Hilfe sinnvoller Näherungen zu vereinfachen.

2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Die Born-Oppenheimer-Näherung beruht auf der Erkenntnis, dass man die Bewegung der Kerne von der Elektronen trennen kann. Die Begründung hierfür ist, dass sich die Kerne eines schwingenden Moleküls sehr viel langsamer bewegen als die Elektronen, weshalb diese sich praktisch „instantan“ auf die jeweilige Kernkonfiguration \vec{R} einstellen. Damit hängt die Elektronenverteilung nur von der Lage der Kerne, nicht aber von deren Geschwindigkeit ab. Die Elektronenhülle folgt also praktisch adiabatisch der sich bei Schwingungen ändernden Kernkonfiguration. Daher bezeichnet man diese Näherung auch als adiabatisch.

Die Gesamtwellenfunktion eines Molekülzustandes $|e, \nu\rangle$ kann als Lösung der Schrödinger Gleichung in der Born-Oppenheimer-Näherung als Produkt aus der Elektronenwellenfunktion $\Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$ und der Schwingungswellenfunktion $\Psi_n(\vec{R})$ geschrieben werden:

$$\Psi_{n,i}(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{el}(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \Psi_n(\vec{R}). \quad (2.3)$$

Dieses Produkt drückt aus, dass in der Born-Oppenheimer-Näherung alle Wechselwirkungen zwischen der Elektronenbewegung und der Kernbewegung vernachlässigt werden. Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich die Schrödinger-Gleichung lösen. Man erhält für Moleküle im elektronischen Grundzustand zumeist gute Ergebnisse.

Kann man die Kern- und die Elektronenbewegung nicht mehr trennen, so bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen. Dieses trifft häufig für angeregte Zustände zu. In diesen Fällen kann man das Molekül nicht mehr beschreiben als ein Kerngerüst, welches im Potential der Kerne und der zeitlich gemittelten Elektronenverteilung schwingt.

Das genaue Vorgehen, wie man für Mehrelektronen-Moleküle in akzeptabler Zeit die Schrödinger Gleichung löst, soll nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Ausführliche Erklärungen des Hartree-Fock-Verfahrens, der Berechnung der Energie nach der self-consistent-field-Methode (SCF), den DFT-, MP2-, CI und CASSCF-Verfahren finden sich in der Literatur, z.B. bei [32], [33].

2.1.3 Molekülzustände

Die adiabatische Näherung schafft die Grundlage, dass man die elektronische Energie $E_n^{el}(\vec{R})$ als potentielle Energie der Elektronen auffassen darf, die durch eine Hyperflä- che im Raum der Kernkoordinaten $R = R_1, R_2, \dots, R_N$ dargestellt werden kann. Diese Energie bestimmt das Potential, in dem die Kernbewegung abläuft.

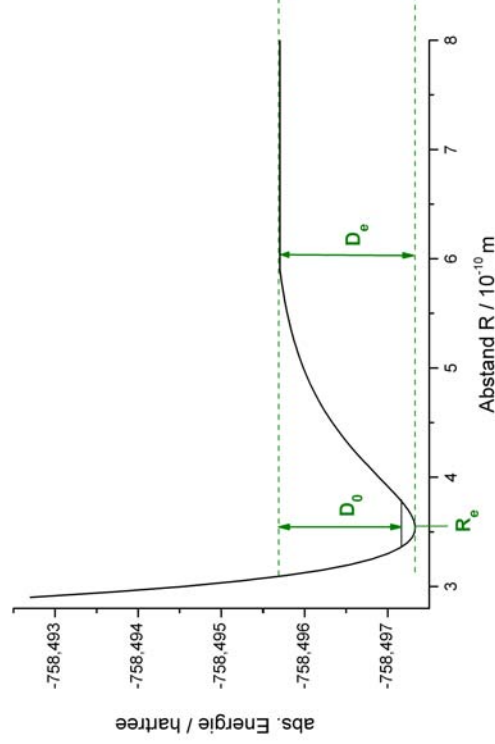


Abbildung 2.1: Zwei-dimensionales Potential der van-der-Waals Bindung für Benzol-Argon. Berechnet auf MP2-Niveau mit Basissatz aug-cc-pVdZ.

Die Anzahl der Dimensionen der Potentialhyperfläche entspricht dabei der Anzahl der Normalschwingungen des Moleküls. Da ein Molekül $3N - 5$ (linear) bzw. $3N - 6$ (nicht-linear) Normalschwingungen besitzt, kann eine solche Potentialhyperfläche zumeist nicht graphisch dargestellt werden¹. Man hilft sich dadurch, dass man entweder Schnitte durch diese Fläche darstellt oder dass man ein Höhenliniendiagramm zeichnet. Beim ersten Verfahren erhält man eine Potentialkurve, die nur von einer Variablen abhängt, während alle anderen Parameter konstant gehalten werden. In Abb. 2.1 ist ein Schnitt durch die Potentialfläche für das Benzol-Argon van-der-Waals Molekül gezeigt. Hier wurde der Bindungsabstand zwischen dem aromatischen Ring des Benzols und dem Argon-Atom variiert. Man erkennt, dass sich der Gleichgewichtsabstand bei $3,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$ befindet. Außerdem kann die Dissoziationsenergie D_e direkt aus der Höhe des Potentials abgelesen werden. Eine genauere Beschreibung der Auswertung der van-der-Waals Moleküle findet

¹Nur bei zweiatomigen Molekülen ist eine graphische Darstellung möglich, da diese nur eine Normalschwingung aufweisen.

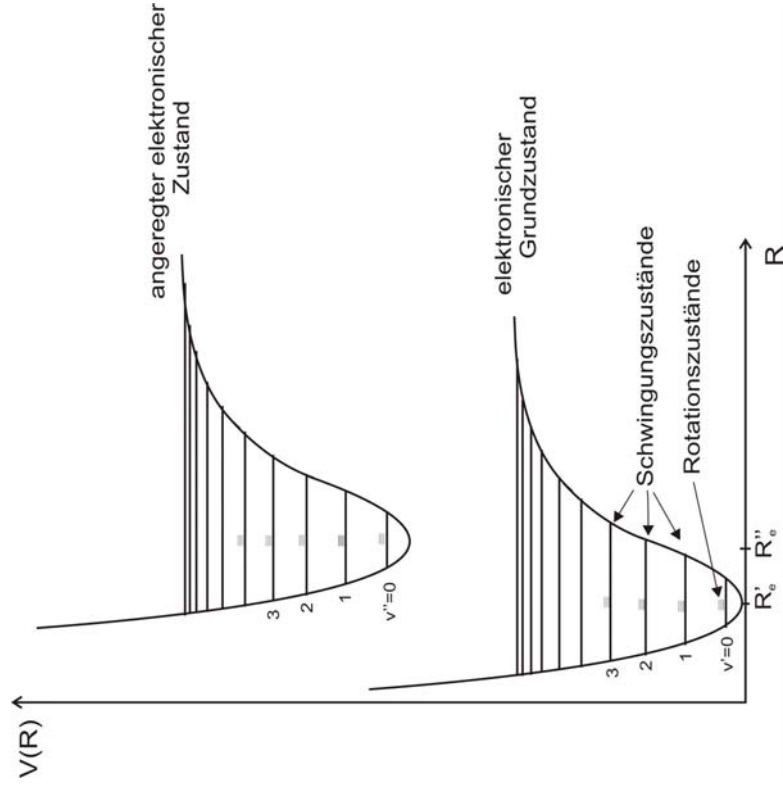


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls.

sich in Kapitel 6.4.

Zu jedem elektronischen Zustand gehört eine Vielzahl an Schwingungszuständen und zu jedem Schwingungszustand wiederum eine große Zahl an Rotationszuständen. In Abb. 2.2 sind schematisch für ein Molekül Potentialschalen des elektronischen Grundzustands und des ersten elektronisch angeregten Zustandes zusammen mit den Schwingungs- und Rotationszuständen dargestellt. Moleküle können durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, deren Energie genau dem Abstand zwischen zwei Energieniveaus entspricht, in einen anderen Zustand übergehen. Für die eingestrahlte Strahlung muss also gelten:

$$h \cdot \nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (2.4)$$

mit $\varepsilon_{1,2}$ der Energie der entsprechenden Energieniveaus. Die zur Anregung nötigen Energien liegen bei:

- der Rotation: im Mikrowellenbereich ($\tilde{\nu} = 1 - 100 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ m}$),
- der Schwingung: im Infraroten ($\tilde{\nu} = 100 - 10\,000 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 10^{-4} - 10^{-6} \text{ m}$),

- elektronischer Anregung: im ultravioletten bis sichtbaren Bereich elektromagnetischer Strahlung ($\tilde{\nu} = 10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ m}$).

2.1.4 Übergangswahrscheinlichkeit und Franck-Condon-Prinzip

Nach Gleichung 2.4 sollte es immer dann zu einem Übergang kommen, wenn die Energie der eingestrahlten Strahlung gleich dem Abstand zweier Energieniveaus ist. Tatsächlich beobachtet man allerdings nicht alle theoretisch möglichen Übergänge mit gleicher Intensität. Welche Linien in einem Spektrum mit welcher Intensität auftauchen, ist im Wesentlichen von zwei Faktoren abhängig:

- der Übergangswahrscheinlichkeit. Diese gibt an, wie wahrscheinlich ein möglicher Übergang auf Grund der Auswahlregeln ist, welche wiederum auf Symmetriebedingungen beruhen.
- der Besetzungsdichte. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist abhängig von der Besetzung der beiden an einem Übergang beteiligten Zustände.

Halbklassisch lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen zunächst einmal mittels der Einstein-Koeffizienten beschreiben.

Einstein-Koeffizient

Für ein Molekül mit den Energieniveaus E_1 und E_2 , dass sich in einem elektromagnetischen Strahlungsfeld mit der spektralen Energiedichte $\rho(\nu)$ befindet, ist die Wahrscheinlichkeit $\left(\frac{dN_2}{dt}\right)$ ein Photon zu absorbieren und aus dem Zustand $|1\rangle$ in den Zustand $|2\rangle$ überzugehen, proportional zur Anzahl der Moleküle im unteren Zustand N_1 und zur Zahl der Photonen, die das Molekül mit der richtigen Frequenz treffen. Diese ist wiederum proportional zur spektralen Strahlungsdichte $\rho(\nu)$. Damit ergibt sich für die Absorption folgendes Ratengesetz:

$$\left(\frac{dN_2}{dt}\right) = B_{12} \cdot \rho(\nu) \cdot N_1. \quad (2.5)$$

B_{12} wird als Einstein-Koeffizient der Absorption bezeichnet und ist abhängig vom Übergang $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ des Moleküls. Für die Emission gilt entsprechend:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right) = B_{21} \cdot \rho(\nu) \cdot N_2, \quad (2.6)$$

wobei die Einstein-Koeffizienten B_{12} und B_{21} gleich sind.

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

Damit ein elektronischer Übergang stattfinden kann, muss zumindest temporär ein Dipolmoment vorhanden sein, welches mit der elektromagnetischen Strahlung wechselwirkt. Dieses bei einem Übergang auftretende Dipolmoment bezeichnet man als Übergangsdipolmoment D . Es ist durch folgenden Ausdruck definiert:

$$D_{12} \propto \int \Psi_2^* \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_1 d\tau, \quad (2.7)$$

mit $\hat{\mu}$ dem Dipol-Operator, Ψ_2^* der elektronischen Wellenfunktion des oberen Zustandes und Ψ_1 der des unteren Zustandes. Mit Hilfe des Übergangsdipolmoments lassen sich sehr einfach Auswahlregeln für erlaubte Übergänge bestimmen. Hierbei gilt, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist. Ein erlaubter Übergang muss somit ein Übergangsdipolmoment von ungleich Null aufweisen. Je verschiedener sein Wert von Null ist, desto intensiver erscheint der Übergang im Spektrum.

Der Einstein-Koeffizient B_{12} ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ($B_{12} \propto D_{12}^2$), so dass man aus seiner Größe direkt auf die Intensität der Linien im Spektrum schließen kann.

Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip ermöglicht die Berechnung von Schwingungsintensitäten bei Übergängen zwischen Schwingungsniveaus in verschiedenen elektronischen Zuständen. Es beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung. Das Übergangsdipolmoment lautet unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung auf die Gesamtwellenfunktion $\Psi_{e'sv}$ für einen Schwingungsübergang zwischen zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen $m(v'', J'') \rightarrow k(v', J')$:

$$D_{e's'v'', e's'v'} \propto \int \Psi_{s'}^* \cdot \Psi_{s''} d\tau_s \cdot \int \Psi_{e'}^* \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_{e''} d^3r \cdot \int \Psi_{v'}^* \cdot \Psi_{v''} d\tau_R \quad (2.8)$$

mit Ψ_s der Spinwellenfunktion, Ψ_e der elektronischen Wellenfunktion und Ψ_v der Kern- bzw. Schwingungswellenfunktion.

Man erkennt in Gleichung 2.8 sofort, dass die Schwingungswellenfunktion nicht dem Dipoloperator unterworfen wird. Dieses liegt an der konsequenten Anwendung des Franck-Condon-Prinzips, welches besagt, dass der elektronische Übergang so schnell von stattem geht, dass sich die Kernkoordinaten eines schwingenden Moleküls währenddessen nicht merklich ändern. Die Schwingungsanregung erfolgt somit vertikal aus dem Besetzungsmaximum des unteren Schwingungsniveaus in ein Schwingungsniveau in einem höheren

elektronischen Zustand. Das Quadrat dieses Integrals bezeichnet man auch als Franck-Condon-Faktor (FCF). Es ist ein Maß für den Überlapp der beiden Schwingungswellenfunktionen:

$$\text{FCF} = |\Psi_{v'}^* \cdot \Psi_{v''}|^2. \quad (2.9)$$

Das Franck-Condon-Prinzip hat wesentliche Folgen für die Intensität von Fundamentalmoden und Progressionsbanden im Spektrum. Das unterste Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes ist das zumeist am stärksten besetzte, so dass Übergänge zumeist aus diesem Niveau erfolgen. Ändert sich nun während der elektronischen Anregung die Geometrie des Moleküls kaum, so findet man den vertikalen Übergang in den Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustandes mit größter Intensität im Spektrum. Man bezeichnet dieses auch als „Propensity Rule“² [34] [35].

Kommt es dagegen zu Geometrieänderungen entlang der betrachteten Schwingungs-mode, so treten im Spektrum vermehrt Schwingungsbanden mit größerer Schwingungsquantenzahl auf, d.h. $\Delta v > 0$ (Für eine Verdeutlichung dieses Prinzips bitte Abb. 2.3 betrachten.). Man bezeichnet diese auch als Schwingungsprogressionen. Damit ist das Auftreten von Progressionen im Spektrum ein Hinweis für eine Geometrieänderung entlang der betrachteten Mode.

2.1.5 Morse-Potential

Die in den Abbildungen 2.1 und 2.2 gezeigten Potentialkurven kann man mit Hilfe eines anharmonischen Oszillators beschreiben. Die Form des Potentials ist maßgeblich für die Größe der Dissoziationsenergie, den Gleichgewichtsabstand der Bindung und auch für die Abstände von Obertönen der Schwingung. Daher soll im Folgenden am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls das anharmonische Potential näher erläutert werden. Für einen Schnitt durch ein $(3N - 5)$ bzw. $(3N - 6)$ dimensionelles Potential gilt dann entsprechendes.

Bei sehr kleinen Abständen der beiden Atome stoßen sich deren Elektronenhüllen gegenseitig ab (bedingt durch Pauli-Repulsion der Elektronen mit gleichen Spin), was einen steilen Anstieg der potentiellen Energie zur Folge hat. Bei sehr großen Abständen dagegen wird die Rückstellkraft kleiner und geht schließlich gegen Null. Als Folge dissoziiert das Molekül. Die empirisch gefundene Beziehung des Morse-Potentials beschreibt diesen Verlauf sehr gut:

$$V_{pot} = D_e [1 - e^{-\beta \cdot (R_e - R)}], \quad (2.10)$$

²Dieses bedeutet auf Deutsch soviel wie „Vorzugsregel“, damit soll zum Ausdruck gebracht werden, dass im Idealfall, d.h. ohne Geometrieänderung im elektronisch angeregten Zustand, $\Delta v = 0$ gilt.

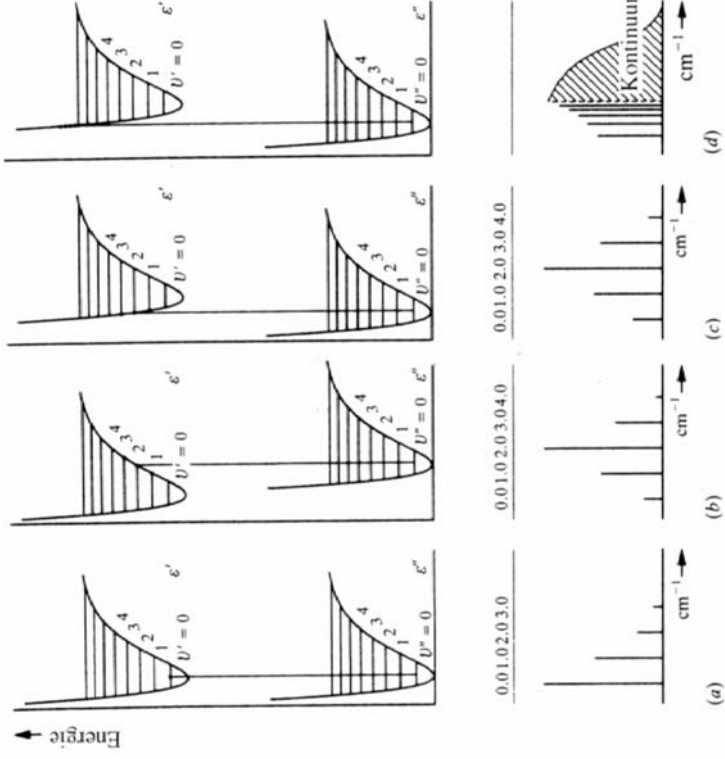


Abbildung 2.3: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips für (a) gleiche Kernabstände im oberen und unteren Zustand, (b) kleineren und (c) größeren Kernabstand im oberen Niveau, sowie für deutlich größeren Kernabstand (d). Die Abb. wurde [36] entnommen.

wobei D_e die Tiefe der Potentialmulde angibt und β ein Maß für die Krümmung des Potentials ist. Der Gleichgewichtsabstand R_e befindet sich bei der minimalen potentiellen Energie des Systems. Die erlaubten Energieniveaus des Systems ergeben sich zu:

$$\varepsilon_{vib} = \tilde{\omega}_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \tilde{\omega}_e \chi_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{mit } v = 0, 1, 2, \dots \text{ in } \text{cm}^{-1}. \quad (2.11)$$

Hierbei handelt es sich bei v um die Schwingungsquantenzahl, bei $\tilde{\omega}_e$ um die Schwingungsfrequenz und bei χ_e um die Anharmonizitätskonstante. Letztere trägt der Tatsache Rechnung, dass die Schwingungsniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl immer enger aneinander rücken.

Die Beschreibung der Schwingungsenergien mit Hilfe eines harmonischen Oszillators dagegen berücksichtigt nicht, dass die Abstände der Energieniveaus mit steigender Schwingungsquantenzahl immer kleiner werden, da das harmonische Potential nicht gegen die tatsächliche Dissoziationsenergie strebt, sondern gegen unendlich.

Die wesentliche Folge aus der Energiequantelung ist, dass das Molekül auch bei $v = 0$

noch Energie besitzt, nämlich die so genannte Nullpunktschwingungsenergie. Daher ist die experimentell bestimmte Dissoziationsenergie D_0 nicht gleich der Tiefe des Potentials, sondern entspricht der Energie bei einem Übergang aus dem untersten Schwingungsniveau bei $\varepsilon_{vib,0} = \frac{1}{2}\tilde{\omega}_e + \frac{1}{2}\tilde{\omega}_e\chi_e$. Die Tiefe des Potentials ergibt sich somit zu:

$$D_e = D_0 + \varepsilon_{vib,0}. \quad (2.12)$$

Der Zusammenhang zwischen der Schwingungsenergie und der Kraftkonstante k der an der Schwingung beteiligten Bindung zeigt eine proportionale Abhängigkeit beider Größen:

$$\tilde{\omega}_e = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (2.13)$$

Eine stärkere Bindung führt somit zu einer höheren Schwingungsenergie. Die reduzierte Masse μ bewirkt dagegen genau Gegenteiliges. Die Isotopensubstitution mit einem schwereren Isotop sorgt für einen Rotshift der Schwingungsfrequenz des schwereren Isotomers.

2.2 Symmetrie und Auswahlregeln

Die Vielzahl an unterschiedlichen Molekülen lässt sich hinsichtlich ihrer räumlichen Symmetrie in definierte Klassen einteilen. Dieses hat wesentliche Vereinfachungen für die Bestimmung der möglichen Energiezustände und vor allem der „erlaubten“ bzw. „verbotenen“ Übergänge zwischen den Energieniveaus bei Absorption bzw. Emission zur Folge. Aber auch physikalische Eigenschaften lassen sich direkt aus der Kenntnis der Punktgruppe eines Moleküls ableiten. So weisen etwa nur Moleküle der Punktgruppen C_{nv} und C_2 ein permanentes Dipolmoment auf.

Die Einteilung der Moleküle in Punktgruppen entsprechend der Gruppentheorie erfolgt dabei nach den möglichen Symmetrie-Operationen an dem Molekül. Hierbei ist der Begriff Symmetrie-Operation wie folgt definiert:

Unter einer Symmetrie-Operation versteht man eine Abbildung, bei der das starre Gerüst des Kerns in sich selbst übergeht.

Allgemein unterscheidet man die in Tabelle 2.1 aufgeführten Symmetrie-Operationen.

2.2.1 Einteilung der Moleküle in Punktgruppen

Die Punktgruppe eines Moleküls besteht aus allen für dieses Molekül möglichen Symmetrie-Operationen. Die Klassifizierung der Moleküle erfolgt mittels der Schönflies-Nomen-

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

Symmetrie-Element	Symmetrie-Operation / Beschreibung
$\sigma_{h/v}$ Spiegelachse	horizontale/vertikale Spiegelung; enthält die Symmetrieebene die Hauptachse C_n höchster Zähligkeit n , so bezeichnet man sie als vertikal, Symmetrieebenen senkrecht zu C_n werden horizontale Spiegelachsen genannt.
C_n Drehachse	Drehung um eine n -zählige Achse C_n .
S_n Drehspiegelachse	Drehspiegelung; Drehung C_n und anschl. Spiegelung senkrecht zu dieser Achse.
i Inversionszentrum	Inversion bzw. Punktspiegelung am Inversionszentrum.
I, E Identität	Es handelt sich hierbei um ein neutrales Element.

Tabelle 2.1: Übersicht der Symmetrie-Operationen.

klatur. In der Tabelle 2.2 sind die molekularen Punktgruppen nach Schönflies zusammengefasst. Dabei „steigt“ von oben nach unten die Symmetrie der Moleküle. Die geringste Symmetrie besitzen Moleküle der Punktgruppe C_1 , die kein echtes Symmetrie-Element besitzen.

Das Molekül p -Dichlorbenzol besitzt D_{2h} -Symmetrie (Abb. 2.4). Die C_2 -Achse liegt in der y -Achse des Moleküls. Daneben besitzt das Molekül eine senkrecht zur C_2 -Achse stehende horizontale Spiegelebene σ_h und zwei vertikale Spiegelebenen σ_v , außerdem findet man in der Mitte des aromatischen Ringes ein Inversionszentrum i . Durch Bindung eines Argon-Atoms über das aromatische π -System erniedrigt sich die Punktgruppe zu C_{2v} . Das p -Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Molekül besitzt als Symmetrie-Elemente nur eine C_2 -Achse senkrecht zur Ebene des p -Dichlorbenzols und zwei vertikale Spiegelebenen σ_v .

Elektronische Zustände und Normalmoden lassen sich ebenfalls den Symmetrie-Gruppen eines Moleküls zuordnen und in so genannte Symmetrie-Rassen einteilen. Man kennzeichnet hierbei Schwingungen normalerweise mit Kleinbuchstaben, während für elektronische Zustände Großbuchstaben verwendet werden. Bei den Symmetrie-Operationen muss die Gesamtenergie eines Zustandes und natürlich auch die Elektronendichteverteilung konstant bleiben. Damit darf sich auch das Vorzeichen der Wellenfunktion nicht ändern.

Gruppen-Symbol	Sym.-Element
C_n	1 C_n -Achse
C_{nv}	1 C_n -Achse + n σ_v -Ebenen
C_{nh}	1 C_n -Achse + n σ_h -Ebenen, für gerade n zusätzl. i
D_n	1 C_n -Achse + n C_2 -Achsen senkrecht zur C_n -Achse
D_{nd}	wie D_n + zusätzl. n C_2 -Achsen
D_{nh}	wie D_n + zusätzl. 1 σ_h -Ebene
S_n	1 S_n -Achse
T_d	alle Sym.-Elemente des regulären Tetraeders
O_h	alle Sym.-Elemente des Oktaeders bzw. Würfels
I_h	alle Sym.-Elemente des Ikosaeders

Tabelle 2.2: Schönflies-Nomenklatur der Punktgruppen.

2.2.2 Auswahlregeln

Betrachtet man einen elektronischen Übergang mit gleichzeitiger Schwingungsanregung, so ist (nach Gleichung 2.8) dessen Intensität proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments $D_{e's'v'e''s''v''}$. Für einen erlaubten Übergang darf also keines der Integrale Null werden. Ein Übergang ist somit immer dann verboten, wenn eines der Integrale nicht die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Punktgruppe enthält.

Spinauswahlregel

Die Spinauswahlregel ergibt sich aus dem ersten Integral der Gleichung 2.8 $\int \Psi_s^* \cdot \Psi_{s''} d\tau_s$. Analog zum Hamilton-Operator operiert der Dipolmoment-Operator $\hat{\mu}$ nicht auf der Spinwellenfunktion Ψ_s . Damit ergibt sich mit Hilfe der Orthonormierungsbedingung, die für alle Wellenfunktionen gilt, die Spinauswahlregel. Diese schreibt vor, dass sich bei einem elektronischen Übergang der Spin der Wellenfunktion nicht ändern darf. Häufig schreibt man stattdessen, dass die Multiplizität M des Zustandes gleich bleiben muss:

$$\Delta M = 0 \text{ mit } M = 2S + 1. \quad (2.14)$$

Bahnauswahlregel

Die Auswahlregel bezüglich der Bahndrehimpulse der Elektronen erhält man aus dem zweiten Integral der Gleichung 2.8. Auch hier gilt, dass ein elektronischer Übergang

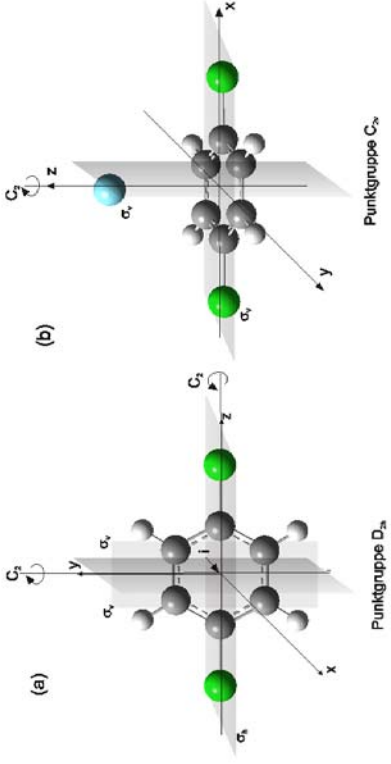


Abbildung 2.4: Darstellung der Symmetrie-Elemente von (a) *p*-Dichlorbenzol und (b) seinem Argon-Cluster.

verboten ist, wenn das Integral $\int \Psi_e^* \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_{e'} d^3r$ nicht die totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Punktgruppe enthält.

Dieses soll einmal am Beispiel der elektronischen Anregung des *p*-Dichlorbenzols aus dem elektronischen Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand erläutert werden. Der elektronische Grundzustand besitzt ausschließlich gepaarte Elektronen und hat somit 1A_1 -Symmetrie. Seine Elektronenkonfiguration lautet für die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO's) und die tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO's) $(b_{2u})^2 (b_{1g})^2 (b_{2g})^2 (a_u)^0 (b_{3u})^0 (a_g)^0$. Bei elektronischer Anregung in den S_1 -Zustand geht ein Elektron aus dem tiefsten besetzten Molekülorbital in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital über, so dass dieser Zustand insgesamt ${}^1B_{2u}$ -Symmetrie besitzt. Das Molekül gehört zur Punktgruppe D_{2h} und der Dipol-Operator transformiert zu b_{1g}, b_{2g}, b_{3g} . Damit ergibt sich für das Integral:

$$\int \Psi_{e'}^* ({}^1B_{2u}) \cdot \begin{bmatrix} b_{1u} \\ b_{2u} \\ b_{3u} \end{bmatrix} \cdot \Psi_{e'} ({}^1A_g) \cdot d^3r = b_{2g} + a_g + b_{1g}. \quad (2.15)$$

Damit ist dieser elektronische Übergang erlaubt.

Laporte-Auswahlregel Hierbei handelt es sich um einen Spezialfall der Bahnauswahlregel. Für Moleküle mit einem Inversionszentrum muss sich bei einem elektronischen Übergang die Parität ändern, d.h. ein Übergang ist erlaubt, wenn gilt:

$$g \leftrightarrow u.$$

Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip wurde bereits in Abschnitt 2.1.4 besprochen. Demnach ist bei einem elektronischen Übergang die Anregung in ein bestimmtes Schwingungsniveau erlaubt, wenn beide Schwingungs-Zustände gleiche Symmetrie besitzen.

2.2.3 Störungen

Häufig treten im elektronischen Spektrum zusätzliche Schwingungsbanden auf. Prominentester Vertreter dieser „verbotenen“ Banden ist wohl die elektronische Anregung des Benzol-Moleküls in den S_1 -Zustand. Dieser Übergang sollte nach der Bahnauswahlregel verboten sein. Trotzdem beobachtet man die $6a^1$ (6_0^1)-Schwingungsmode bei $38611,3\text{ cm}^{-1}$ im REMPI-Spektrum [37], [38], [39].

Die Ursachen für die Lockerung des Verbots sollen hier kurz angesprochen werden. Wegen der Komplexität des Themas wird aber auch auf einschlägige Lehrbücher und Artikel verwiesen.

Herzberg-Teller-Kopplung

Kommt es während der elektronischen Anregung zu großen Geometrieänderungen im Molekül, so kann die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr angewandt werden. In diesem Fall ist die Separation der Wellenfunktion Ψ_{ev} in einen Schwingungs- und einen elektronischen Anteil nicht möglich. Man spricht in diesem Fall von vibronischen Zuständen $|ev\rangle$. Das hat weitreichende Folgen für die Symmetrie-Auswahlregeln. Für das Übergangsdipolmoment kann nicht länger Gleichung 2.8 angewandt werden. Es lautet stattdessen:

$$D_{es'',es'} \propto \int \Psi_{ev'}^* \cdot \hat{\mu} \cdot \Psi_{ev''} d\tau. \quad (2.16)$$

Damit ist ein Übergang erlaubt, wenn das Produkt der vibronischen Zustände und des Dipoloperators eine totalsymmetrische Darstellung der jeweiligen Molekül-Punktgruppe ergeben.

Vibronische Kopplung

Unter vibronischer Kopplung bei Molekülen versteht man im eigentlichen Sinn das Kopeln von Schwingungsniveaus verschiedener elektronischer Zustände. Ursache ist auch hier ein Zusammenbruch der Born-Oppenheimer-Näherung. Es kommt zur Kopplung des primär angeregten Schwingungsniveaus in einem elektronisch angeregten Zustand

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

an (mehrere) Schwingungsniveaus eines tieferen elektronischen Zustandes. Die Schwingungsenergie kann in einem solchen Fall sehr schnell statistisch auf alle erreichbaren Schwingungsmoden übertragen werden. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als IVR³. Abhängig von der Dichte der Schwingungsniveaus im unteren elektronischen Zustand, mit denen die Kopplung stattfindet, beobachtet man im Spektrum aufgelöste Banden, die aus der Kopplung mit einzelnen Schwingungsniveaus resultieren, oder man beobachtet bei großer Dichte der Schwingungsbanden ein quasi kontinuierliches Spektrum in diesem Bereich.

Auch hier ist auf Grund der Symmetrie-Auswahlregeln gleiche Symmetrie der vibronischen Zustände Voraussetzung für die Kopplung der beteiligten Schwingungsniveaus.

Fermi-Resonanz

Hierbei handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen Schwingungsniveaus, die energetisch eng beieinander liegen. Voraussetzung ist allerdings, dass beide Niveaus (nach der strengen Symmetrierauswahlregel) die gleiche Symmetrie besitzen. Die Wechselwirkung zwischen den zwei Niveaus ist besonders stark, wenn es sich hierbei um einen Oberton und eine Fundamentalmode einer anderen Schwingung handelt. Man bezeichnet diese Wechselwirkung als Fermi-Resonanz. Sie kann zu einer erheblichen Energieverschiebung der beiden sich störenden Übergänge führen.

Ein Beispiel für ein Fermi-Resonanz-Paar sind die Fundamentalmode $6b^1$ und die Kombinationsbande $16a^116b^1$ von Chlorbenzol [40] [41]. Im REMPI-Spektrum des ersten elektronisch angeregten Zustandes beobachtet man einen Doppel-Peak bei ungefähr 522 cm^{-1} . Die untere Bande bei 521 cm^{-1} wurde der $6b^1$ zugeordnet, während es sich bei der oberen Bande bei 525 cm^{-1} um die ebenfalls b_2 -symmetrische $16a^116b^1$ Kombinationsbande handelt. Auffällig ist die große Intensität dieser zweiten Bande, verursacht durch Leihen von Intensität bei der $6b^1$ -Schwingung.

Die MATI-Spektren via beider Zustände zeigen bedingt durch die Kopplung große Ähnlichkeit (siehe Abb.2.5). Für den kationischen Zustand wird auf Grund der stark veränderten Schwingungsfrequenzen aber keine Kopplung mehr beobachtet.

³IVR ist die englische Abkürzung für **I**nternal **V**ibronal **R**edistribution.

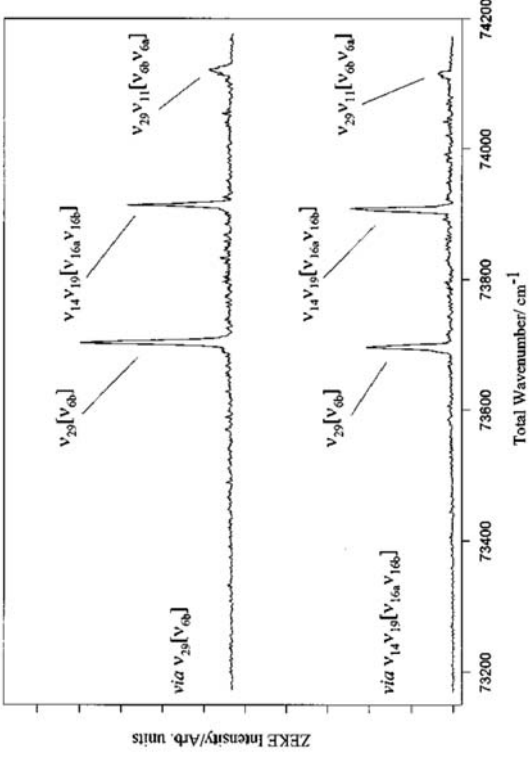


Abbildung 2.5: ZEKE-Spektren des Fermi-Resonanz-Paares der Schwingung $6b^1$ und der Kombinationsbande $16a^116b^1$ von Chlorbenzol, welche beide b_2 -Symmetrie besitzen. Die Abb. wurde der Veröffentlichung von [40] entnommen.

2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen

In der hier vorgestellten Arbeit wurden auch van-der-Waals Moleküle bestehend aus einem Aromaten und einem Argon-Edelgasatom untersucht. Die Bildung von Clustern⁴ oder von van-der-Waals Molekülen im Cluster Beam beruht auf der Wechselwirkung intermolekularer Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen. Die Kräfte, die den Zusammenhalt bewirken, sind zumeist van-der-Waals Kräfte oder Wasserstoff-Brücken. Auf Ersteres soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Als van-der-Waals Wechselwirkung bezeichnet man allgemein schwache, nicht kovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen. Sie unterscheiden sich von chemischen Bindungen durch folgende Eigenschaften [42] [32]:

- Die Potentialmulden sind sehr flach. Die sich daraus ergebenden Bindungsenergien sind zumeist sehr niedrig ($< 0,3 \text{ eV}$). Im Gegensatz dazu beträgt die typische Bindungsenergie einer chemischen Bindung etwa 4 eV . Daraus folgt unmittelbar, dass die Bindung relativ leicht durch Schwingungsanregung aufgebrochen werden kann. Aus diesem Grund sind viele van-der-Waals Cluster und Moleküle nur bei

⁴Der Begriff Cluster ist definiert als eine Ansammlung von Atomen oder Molekülen, deren Zahl N zwischen $N = 3$ und $N = 50.000$ liegt. Als Mikrocluster bezeichnet man Cluster mit $N = 2$ bis $N = 10 - 13$. Ihre Eigenschaften lassen sich mit Hilfe von Molekülmodellen erklären.

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

tiefen Temperaturen stabil.

- Die Gleichgewichtsabstände zwischen den Cluster-Bestandteilen sind sehr groß. Sie betragen etwa 3,0 - 3,6 Å, während die typischen Werte für Gleichgewichtsabstände bei kovalenter Bindung zwischen 1,0 und 2,8 Å liegen.
- Ein Molekül oder Atom im Cluster kann mit beliebig vielen anderen Teilchen des Clusters in Wechselwirkung treten, solange dieses sterisch möglich ist.
- Das Wechselwirkungspotential der van-der-Waals Bindung nimmt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Damit handelt es sich um Wechselwirkungen mit sehr kurzer Reichweite.

Die van-der-Waals Wechselwirkungen stellen den attraktiven Bereich des Lennard-Jones-Potentials dar:

$$V(r) = 4 \cdot \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (2.17)$$

wobei ϵ die Tiefe des Potentials angibt und r_0 den Punkt, für den das Potential Null wird, also $r_0 = r$ ist. Man bezeichnet r_0 auch als van-der-Waals-Radius.

Häufig fasst man unter dem Begriff der van-der-Waals-Kräfte alle schwachen intermolekularen Kräfte zusammen. Hierbei handelt es sich um die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen (auch Keesom-Wechselwirkungen), ind.Dipol/Dipol-Wechselwirkung (Debye-Wechselwirkung) und der London'schen Dispersionswechselwirkung. Letztere wird häufig auch als van-der-Waals-Kraft im eigentlichen Sinne bezeichnet. Sie ist (bei unpolaren Teilchen) von den drei genannten Kräften zumeist die dominierende Wechselwirkung und beschreibt Kräfte zwischen zwei induzierten Dipolen.

2.3.1 Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen

Diese Wechselwirkung ist rein quantenmechanischer Natur und existiert unabhängig von Ladung und permanenten Dipolmomenten. Eine genaue Erklärung ist klassisch kaum möglich, grob kann man sich diese bei allen Teilchen vorkommende Wechselwirkung allerdings wie folgt erklären:

Ein unpolares Molekül besitzt im zeitlichen Mittel kein Dipolmoment, jedoch kommt es hier durch Fluktuationen in der Elektronendichteverteilung zur Ausbildung eines momentanen, kurzlebigen Dipolmoments $\mu_1(t)$. Nähert sich nun ein zweites Atom/Molekül dem Teilchen, so induziert das momentane Dipolmoment $\mu_1(t)$ ein Dipolmoment $\mu_{2,ind} = \alpha_2 \cdot \mu_1(t)$. Dieses wiederum bewirkt ebenfalls ein zeitlich gemitteltes Dipolmoment $\mu_{1,ind}$

2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen

Wechselwirkung	r	q	μ	α	T	typische Energien [kJ/mol]
Ion - Ion (Coulomb)	-1	2				250
Ion - Dipol	-2	2	2		-1	15
Ion - ind. Dipol	-2	2		1		
Dipol - Dipol	-6 ^a		4		-1	0,6
Dipol - ind. Dipol	-6			2		
ind. Dipol - ind. Dipol	-6			2		2
H-Bindung			gerichtet			10-20

Tabelle 2.3: Übersicht über die attraktiven Wechselwirkungen und ihre Abhängigkeiten von Abstand r , Ladung q , Dipolmoment μ , Polarisierbarkeit α und Temperatur T [43], [44], sowie typische Energiewerte der einzelnen Wechselwirkungen. Die GröÙe der typischen Wechselwirkungsenergien bezieht sich auf einen Abstand der Wechselwirkungspartner von 50 pm und wurde [45] entnommen.

^aAbhängigkeit der Wechselwirkung zwischen rotierenden, polaren Molekülen.

im ersten Teilchen. Das Dipolmoment des zweiten Moleküls folgt den ständigen Richtungsänderungen des ersten Moleküls. Beide Dipolmomente sind also korreliert. Folge ist eine stets anziehende Wechselwirkung zwischen den beiden induzierten Dipolen, die man als Dispersions- oder London'sche Wechselwirkung bezeichnet. Die resultierende Wechselwirkungsenergie ergibt sich dann zu:

$$V_{ind}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \cdot \frac{IE_1 \cdot IE_2}{IE_1 + IE_2}. \quad (2.18)$$

Die Stärke der Wechselwirkung ist somit abhängig von der Polarisierbarkeit α_1 , α_2 der beiden beteiligten Teilchen, da diese entscheidet, wie leicht das fluktuierende Dipolmoment entstehen kann. Außerdem gehen die Ionisationsenergien I_1 und I_2 in die Größe des Potentials ein. Die Reichweite des Dispersionspotentials ist gegeben durch den r^{-6} -Term. Höhere Terme (r^{-8} und r^{-10}) würden noch zusätzlich induzierte Dipol-induzierte Quadrupol-Wechselwirkung und induzierte Quadrupol-induzierte Quadrupol-Wechselwirkungen berücksichtigen.

2.3.2 Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen

Die Dipol/Dipol-Wechselwirkung gehört zu den elektrostatischen Wechselwirkungen. Man bezeichnet sie auch als Keesom-Wechselwirkung.

Nähern sich zwei polare Moleküle, so kommt es zu einer Wechselwirkung ihrer Dipole.

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

Es erfolgt hierbei eine Ausrichtung der Dipole, so dass diese in einen energieärmeren Zustand übergehen. Das Potential für zwei frei-rotierende Dipole ist gegeben durch:

$$V_{Dipol-Dipol} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad (2.19)$$

Auch diese Wechselwirkung ist also stets anziehend und nimmt mit der sechsten Potenz des Abstandes ab. Auffällig ist aber hier die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkung. Diese ist leicht einsichtig, da eine höhere Temperatur eine höhere thermische Energie der Teilchen bewirkt, was dem ordnenden Einfluss der Dipole entgegenwirkt. Handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen zwei ruhenden Dipolen, so ergibt sich in diesem Fall eine Abhängigkeit vom Abstand r von $\frac{1}{r^3}$.

2.3.3 Wechselwirkung zwischen einem Dipol und einem induzierten Dipol

Unter dem Einfluss eines permanenten Dipolmoments eines Moleküls kann sich die Ladungsverteilung in einem unpolaren Molekül ändern, was zur Induktions-Wechselwirkung führt.

Nähert sich ein Dipol einem polarisierbaren Molekül oder Atom, so kommt es dort zur Ausbildung eines induzierten Dipolmoments $\mu_{2,ind}$. Das durch Induktionswechselwirkung verursachte Potential bezeichnet man auch als Debye-Wechselwirkung. Die Stärke der Wechselwirkung ist proportional zum Produkt der Stärke des Dipolmoments des ersten Teilchens μ_1 und der Polarisierbarkeit des zweiten Moleküls α_2 . Damit ist das induktive Potential gegeben durch:

$$V_{ind} = -\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad (2.20)$$

Auch hier zeigt sich eine Abnahme des Potentials mit der sechsten Potenz des Abstandes. Diese Wechselwirkungen sind im Allgemeinen deutlich kleiner als die vorher erläuterten Dispersions-Wechselwirkungen und die Dipol/Dipol-Wechselwirkungen.

2.3.4 Wechselwirkung zwischen einem Ion und einem induzierten Dipol

Analog zu der vorher erwähnten Dipol/ind. Dipol-Wechselwirkung erzeugt auch ein geladenes Teilchen bei einem polarisierbaren zweiten Teilchen ein induziertes Dipolmoment. Die Größe des Dipolmoments ist hierbei abhängig von der Polarisierbarkeit des unpolaren Teilchens α_2 . Das mittlere Wechselwirkungs-Potential ist in diesem Fall gegeben

durch:

$$V_{\text{Ion-ind.Dipol}} = -\frac{q_1^2 \cdot \alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^4} \quad (2.21)$$

In diesem Fall findet man eine Abhängigkeit zur vierten Potenz des Abstandes r .

2.3.5 Veränderung der Absorptionsfrequenzen durch intermolekulare Wechselwirkungen

In der UV-Spektroskopie in Lösung ist das Phänomen bekannt, dass die Absorptionsfrequenz elektronischer Übergänge von der Umgebung des absorbierenden Moleküls abhängig ist. Die aufgenommenen UV-Spektren sind abhängig von der Wahl des verwendeten Lösungsmittels. Grund ist eine unterschiedliche Stabilisierung der am Übergang beteiligten Zustände durch das Lösungsmittel.

Ähnliches trifft auch für Cluster und van-der-Waals Moleküle zu. Das Chromophor ist von einem oder von mehreren anderen Teilchen umgeben, welche mit dem Chromophor wechselwirken. Die Größe der Wechselwirkung ist dabei sowohl von der Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung, als auch von der Art und der Anzahl der Teilchen im Cluster abhängig. Auch hier erfolgt durch Aggregation eine Verschiebung der Absorptionsbanden, also eine Verschiebung der am Übergang beteiligten elektronischen Zustände.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden van-der-Waals Moleküle untersucht. Hierbei wechselwirkt ein Chromophor mit einem Edelgas-Atom. Die van-der-Waals Moleküle sind somit ein Bindeglied zwischen isolierten Molekülen und Clustern, mit deren Hilfe sich wiederum Eigenschaften der kondensierten Materie ableiten lassen. Der Vorteil der Untersuchung von van-der-Waals Molekülen ist, dass man nur zwei miteinander agierende Teilchen betrachtet - also die Einfachheit des Systems.

Bei den Chromophoren wurde die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO⁵ ins LUMO⁶ mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie analysiert und weiterhin wurde mit Hilfe der MATI-Spektroskopie die Entfernung des Elektrons aus dem LUMO untersucht. Aus der Änderung der Absorptionsbanden für die schwingungslose Anregung in den jeweiligen Grundzustand des elektronischen Zustandes ist es möglich qualitative Aussagen über die Wechselwirkungen und die Orientierung im Cluster zu treffen. Dabei handelt es sich um die Summe aller Wechselwirkungen.

Man kann bei den Wechselwirkungen sowohl einen Rotshift, als auch einen Blaushift der Banden beobachten. Ersterer tritt auf, wenn die van-der-Waals Moleküle im oberen

⁵Englische Bezeichnung für das höchste besetzte Molekülorbital: **Highest Occupied Molecular Orbital**.

⁶Bezeichnet das tiefste unbesetzte Molekülorbital: **Lowest Unoccupied Molecular Orbital**.

Zustand stärker stabilisiert sind als die isolierten Moleküle. Eine Destabilisierung der van-der-Waals Moleküle bei der elektronischen Anregung spiegelt sich dagegen in einem Blaushift wider.

Bei van-der-Waals Molekülen handelt es sich um durch Dispersions-Wechselwirkung stabilisierte Aggregate. Eine Übersicht über die bisher vermessenen Moleküle mit einem Argon Edelgas-Atom als Aggregat findet sich in der Auswertung in Tab. 6.1. Zusammenfassend lässt sich aber bereits jetzt feststellen, dass man hierbei stets einen Rotshift für die elektronische Anregungsenergie und die Ionisationsenergie der van-der-Waals Moleküle beobachtet. Bei der Anregung in den S_1 -Zustand ist dieser wenig stark ausgeprägt und beträgt für die untersuchten Argon van-der-Waals Moleküle zwischen 23 cm^{-1} und 49 cm^{-1} für Toluol [46] und Dibenzo-*p*-dioxin [47]. Hier basiert die van-der-Waals Bindung analog zum elektronischen Grundzustand auf der Wechselwirkung zwischen zwei induzierten Dipolen. Im kationischen Grundzustand liegt eine Bindung zwischen einem Ion und einem induzierten Dipol vor. Die Stabilisierung des van-der-Waals Kations im Vergleich zum Monomer ist hier größer und somit der Rotshift sehr viel stärker ausgeprägt. Die Abnahme der Ionisationsenergie liegt allgemein in der Größenordnung von 161 cm^{-1} (Toluol-Argon) [46] bis 224 cm^{-1} (*p*-Difluorbenzol-Argon) [35]. Bei der Untersuchung von van-der-Waals Molekülen mit Krypton oder Xenon statt Argon beobachtet man insgesamt größere Verschiebungen zu kleineren Energien, da die stärker polarisierbaren Edelgas-Moleküle eine stärkere Bindung knüpfen können [48] [22] [47] [49] [50] [51] [52]. Aber auch einzelne Schwingungsbanden können eine Verschiebung ihrer Frequenzen aufweisen. Dieses zeigt eine Stärkung bzw. Schwächung der bei der Mode beteiligten Bindungen an. Allerdings sind hier die Verschiebungen sehr viel weniger ausgeprägt und liegen nur in der Größenordnung einiger weniger Wellenzahlen [53].

Mit Hilfe der MATT-Spektroskopie können auch Aussagen über die Stärke der Wechselwirkungen und über die Tiefe des Potentials gemacht werden. So kann die Bindungsenergie der van-der-Waals Moleküle und somit die Tiefe des Potentials abgeschätzt werden (siehe Kapitel 6).

2.4 Adiabatische Expansion und Clusterbildung

Mit der Molekülspektroskopie im kalten Molekularstrahl bietet sich die Möglichkeit zum einen extrem kalte Moleküle, zum anderen schwachgebundene Komplexe, wie etwa van-der-Waals Moleküle und Cluster zu untersuchen. Die adiabatische Abkühlung bewirkt eine starke Reduktion der Besetzung höherer Schwingungs- und Rotations-Niveaus. Die Spektren, der so untersuchten Moleküle, enthalten daher kaum „heiße Banden“, was diese

deutlich übersichtlicher macht und eine Zuordnung stark vereinfacht. Durch Anregung mit schmalbandigen Lasern kann man die schmale Energieverteilung des Grundzustandes auch in den S_1 - und den D_0 -Zustand übertragen, so dass man auch dort sehr gut aufgelöste Spektren erhält.

2.4.1 Theorie der Adiabatischen Expansion

Die Methode zur Erzeugung eines intensiven kalten Molekularstrahls durch adiabatische Expansion wird zumeist auf ein Experiment von Krantrawtz und Grey zurückgeführt [54].

Expandiert man ein Gas aus einem Vorratsbehälter mit konstant hohem Druck p_0 über eine Düse (typische Düsendurchmesser 50-100 μm) ins Vakuum, so tritt adiabatische Abkühlung ein, wenn der Düsendurchmesser sehr viel kleiner als die mittlere freie Weglänge des Gases ist, so dass die Gasteilchen während der Expansion sehr viele Stöße erleiden [55]. Die Expansionsenergie wird hierbei in eine gerichtete Strömungsenergie umgewandelt. Folge ist eine enge Geschwindigkeitsverteilung um die Flussgeschwindigkeit $v_{||}$.

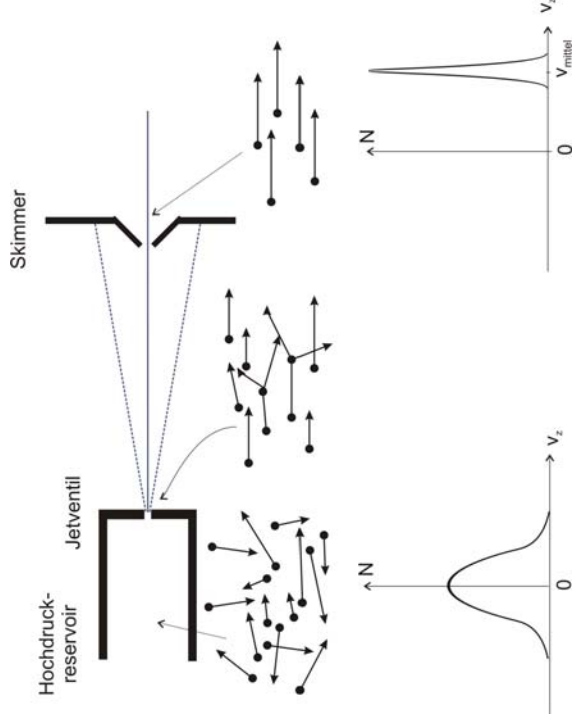


Abbildung 2.6: Mikroskopische Betrachtung zur Erzeugung einer kleinen Relativgeschwindigkeit bei der Adiabatischen Expansion im Überschallgasstrahl. Die Abbildung wurde [56] entnommen.

Man spricht hierbei von adiabatischer Abkühlung, weil die Expansion ins Vakuum so schnell von statten geht, dass die Gasteilchen nur vernachlässigbar wenig Energie mit

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

der Düsenwand austauschen. Die Energie des Gases bleibt also konstant.

Die Energie eines Gases setzt sich zusammen aus seiner inneren Energie U , der Kompressionsenergie $p \cdot V$ und der Strömungsenergie $\frac{1}{2}mv^2$. Da ja die Energie während der adiabatischen Expansion konstant bleibt, kann man für die Gesamtenergie vor und nach der Expansion schreiben:

$$U_0 + p_0V + \frac{1}{2}mv_0^2 = U + pV + \frac{1}{2}mv^2. \quad (2.22)$$

Diese Gleichung lässt sich vereinfachen, wenn man annimmt, dass im Reservoir die Strömungsgeschwindigkeit annähernd Null beträgt ($v_0 = 0$) und nach erfolgter Expansion der Druck im Vakuum gegen Null geht ($p = 0$). Man erhält so:

$$U_0 + p_0V = U + \frac{1}{2}mv^2. \quad (2.23)$$

Hieraus wird deutlich, dass man also immer dann einen kalten Molekularstrahl erhält, wenn nach der Expansion die kinetische Energie der Strömung auf Kosten der inneren Energie U groß ist, wenn also möglichst viel innere Energie in Strömungsenergie umgewandelt worden ist. Im Idealfall sollte die innere Energie der Gasteilchen gegen Null gehen und somit auch ihre Temperatur. Dieses wird allerdings experimentell nicht erreicht.

Betrachtet man die Molekularstrahlexpansion auf atomarer Ebene, so kommt es während der Expansion zu Stößen. Dabei stoßen schnellere Atome die vor sich fliegenden langsameren Teilchen und übertragen so Translationsenergie. Dieser Vorgang wiederholt sich zwischen den Teilchen so lange, bis alle Teilchen in etwa die gleiche Relativgeschwindigkeit v_{\parallel} besitzen, und wegen der abnehmenden Dichte im Molekularstrahl keine weiteren Stöße mehr vorkommen. Die zentralen Stöße führen so zu einer engen Verteilung der Relativgeschwindigkeit um die Strömungsgeschwindigkeit.

Nicht-zentrale Stöße hingegen bewirken, dass beide Stoßpartner abgelenkt werden und somit den Skimmer nicht mehr passieren können. Der Skimmer sorgt also für eine Verringerung der transversalen Geschwindigkeitsverteilung (v_{\perp}). Dieses bezeichnet man auch als geometrische Kühlung.

Für die Spektroskopie sind besonders die Kühlung der inneren Freiheitsgrade, also der Rotations- und Schwingungsenergie, von besonderer Bedeutung. Dieses geschieht ebenfalls durch Stöße. Hierbei sind die Wirkungsquerschnitte für den Energietransfer entscheidend für die Effektivität der Kühlung. Allerdings ist die Energieübertragung durch Stöße nur für kleine Energiebeiträge effektiv ⁷. Die Übertragung der quantisierten

⁷Die Übertragung von Rotations- und Schwingungsenergie kann nur gequantelt erfolgen, während Translationsenergie in beliebig großen Portionen übertragen werden kann.

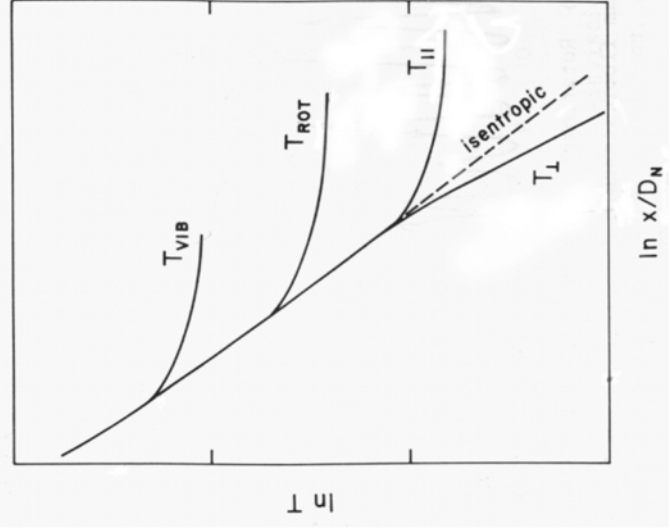


Abbildung 2.7: Verlauf der Schwingungs- T_{vib} , Rotations- T_{rot} und Translationstemperatur $T_{||/\perp}$ in Abhängigkeit vom Düsenabstand. Die Abbildung wurde [57] entnommen.

Schwingungs- und Rotationsenergie ist somit sehr viel unwahrscheinlicher als die Übertragung von Translationsenergie. Daher sind die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{rot-trans}$ und $\sigma_{vib-trans}$ kleiner als für elastische Stöße und es erfolgt keine vollständige Abkühlung der beiden Freiheitsgrade während der kurzen Expansionsphase. Die Abb. 2.7 zeigt den Temperatur-Verlauf für die verschiedenen Freiheitsgrade während der Expansion in Abhängigkeit zum Düsenabstand. Man erkennt, dass die Vibrationsenergie nur im Bereich direkt hinter der Düse, wo eine große Zahl an Stößen stattfindet, effektiv gekühlt wird. Die Translationstemperatur parallel zur Flussrichtung ($||$) bleibt erst in der stoßfreien Zone konstant und die Translationstemperatur senkrecht zur Flussrichtung (\perp) sinkt beständig.

Um große Moleküle mit vielen inneren Freiheitsgraden zu kühlen, verdünnt man diese mit Edelgasen, zumeist Helium, Neon oder Argon. Die Trägergas-Atome erreichen auf Grund ihres geringen Molekulargewichtes hohe Teilchen-/ Strömungsgeschwindigkeiten. Durch Stöße mit den gelösten Molekülen werden diese in der adiabatischen Expansion beschleunigt und gekühlt. Man bezeichnet dieses Verfahren als „seeded-beam“-Technik. Durch die Stöße wird die Translations-, Rotations- und Vibrationsenergie der gelösten Moleküle in Translationsenergie der Trägergas-Atome umgewandelt. Da die Wirkungs-

2 Theoretische Grundlagen der Methoden

querschnitte der Energieübertragung allerdings unterschiedlich groß sind, befinden sich nach der Expansion die Zustände nicht mehr im thermischen Gleichgewicht.

Die Moleküle besitzen nach erfolgter Expansion eine Translations-, Rotations- und Vibrationstemperatur. Diese kann man der Größe nach wie folgt ordnen:

$$T_{trans||} < T_{rot} << T_{vib}. \quad (2.24)$$

Sie liegen etwa in der Größenordnung $T_{trans} \approx 1K$, $T_{rot} \approx 5 - 10K$ und $T_{vib} \approx 50 - 100K$ [55].

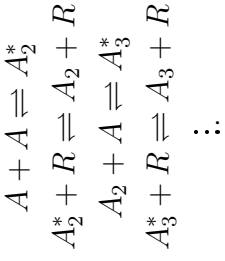
Sind die Unterschiede der Molekulargewichte der Trägergas-Atome und der zu untersuchenden organischen Moleküle sehr groß, so reicht die Zahl der Stöße während der Expansion nicht aus, um die Probenmoleküle auf die gleiche Geschwindigkeit zu beschleunigen wie das Trägergas. Man erhält eine Differenz der Geschwindigkeiten, was man als „velocity slip“ bezeichnet. Hierdurch wird die Kühlleistung herabgesetzt.

2.4.2 Clusterbildung

Im zentralen Bereich hinter der Düse liegt eine nahezu eindimensionale, enge Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vor, wodurch die relative Geschwindigkeit der Moleküle zueinander sehr gering ist, was gleichbedeutend ist mit einer tiefen Temperatur im Molekularstrahl. Kommt es zur Ausbildung von Clustern im Molekularstrahl, so bezeichnet man diesen als „cluster beam“ [58]. Zur Clusterbildung kommt es immer dann, wenn die Abkühlung im Molekularstrahl ausreichend ist, um schwach gebundene Aggregate mit van-der-Waals Bindung oder Wasserstoffbrücken Bindung zu stabilisieren. Durch die bei der Bindung frei werdende Energie, wird der Molekularstrahl aufgeheizt, so dass die minimal erreichbare Temperatur begrenzt ist. Man arbeitet daher mit der bereits erläuterten „seeded-beam“-Technik. In den für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurde Argon als „Seed“-Gas verwendet. In der Literatur wird vielfach der Einsatz von (zusätzlichem) Helium als „Seed“-Gas beschrieben [59] [60] [53], [61] [52] [48]. Das „Seed“-Gas kühlt bei der Expansion stark ab und wirkt so als Kältebad für die anderen Teilchen. Helium ist zum einen auf Grund seines kleinen Molekulargewichts und der damit verbundenen hohen Geschwindigkeit bei der Überschallexpansion sehr gut geeignet. Zum anderen neigt es nicht zur Clusterbildung, da hierfür ein Vierstoß notwendig wäre, um die Überschussenergie abzuführen [62].

Damit es zur Clusterbildung kommt, müssen die Bindungspartner auf geeignete Weise miteinander stoßen. Die freierwende Bindungsenergie sorgt für eine Besetzung hoher Schwingungs-Rotations-Zustände und damit zur Bildung von Cluster-Molekülen in angeregten Zuständen. Diese Energie kann in Form von Translationsenergie durch Stoß

mit einem dritten Stofspartner wieder abgegeben werden und so der Cluster stabilisiert werden. Andernfalls zerfällt der gebildete Cluster gleich wieder. Auf molekularer Ebene kann die Clusterbildung aus der Substanz A in Anwesenheit des „Seed“-Gases R wie folgt beschrieben werden:



Durch weitere Stoßprozesse kann es auch zur Bildung größerer Aggregate kommen.

Zur Clusterbildung kommt es in der Anfangsphase der adiabatischen Expansion. Sie ist abhängig vom Vordruck p_0 und der Temperatur im Reservoir T_0 . Es konnte gezeigt werden, dass die Clustergröße mit steigendem p_0 und T_0 zunimmt [63]. Eine gezielte Synthese der gewünschten Clustergröße ist allerdings nicht möglich. Man findet stets ein Gemisch der unterschiedlichen Cluster. Durch empirische Variation der verschiedenen Parameter Druck, Temperatur, Ventillöffnungsdauer, Düsendurchmesser und Mischungsverhältnis kann die Clusterverteilung optimiert werden. Die Effektivität zur Bildung von Zweier-Clustern kann gesteigert werden, indem man den Vordruck reduziert, was zu kleineren Endgeschwindigkeiten im Strahl führt, aber auch eine geringere Kühlleistung zur Folge hat.

3 Photoionisations-Spektroskopie

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die Grundlagen und die Entwicklung der spektroskopischen Methoden gegeben werden. Die Entwicklung durchstimmbarer Laser war Voraussetzung für die moderne Spektroskopie, wie etwa die REMPI-Spektroskopie zur Untersuchung angeregter elektronischer Zustände oder die ZEKE- und MATI-Spektroskopie zur hochaufgelösten Untersuchung kationischer Zustände.

3.1 Grundlagen

Die Photoionisations-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Photonen und Atomen oder Molekülen. So schlagen hochenergetische Photonen aus einem Atom/Molekül Elektronen heraus, wenn ihre Energie größer ist als die Ionisationsenergie des Atoms/Moleküls:



Die Energie der herausgeschlagenen Elektronen ist auf Grund der Energiequantelung nur abhängig von der eingestrahnten Frequenz der Photonen, nicht aber von deren Intensität [64]. Somit ergibt sich die kinetische Energie der Elektronen aus der Differenz der eingestrahnten Energie der Photonen $h\nu$ und der Ionisationsenergie des herausgeschlagenen Elektrons IE (vgl. Photoelektrischer Effekt):

$$h\nu = E_{kin} + IE. \quad (3.2)$$

Die Energie, die zum Herausschlagen eines Elektrons nötig ist, kann nach Koopmanns Theorem der negativen Orbitalenergie gleichgesetzt werden, aus dem das Elektron stammt. Damit ist eine Analyse der (ro)vibronischen Zustände möglich.

Allgemein unterscheidet man bei den Photoionisations-Methoden, ob eine Lichtquelle mit fester Frequenz oder eine durchstimmbare Lichtquelle zum Einsatz kommt. Abb. 3.1 gibt einen Überblick über die im Folgenden beschriebenen Photoionisations-Techniken. Erfolgt die Ionisation mit einer fest-frequenten Lichtquelle, so verwendet man häufig Helium-Lampen, deren Photonenenergie mit 21,2 eV weit oberhalb der Ionisationsenergien der meisten Moleküle mit 7 bis 14 eV liegt. Als durchstimmbare Lichtquellen dienen

3 Photoionisations-Spektroskopie

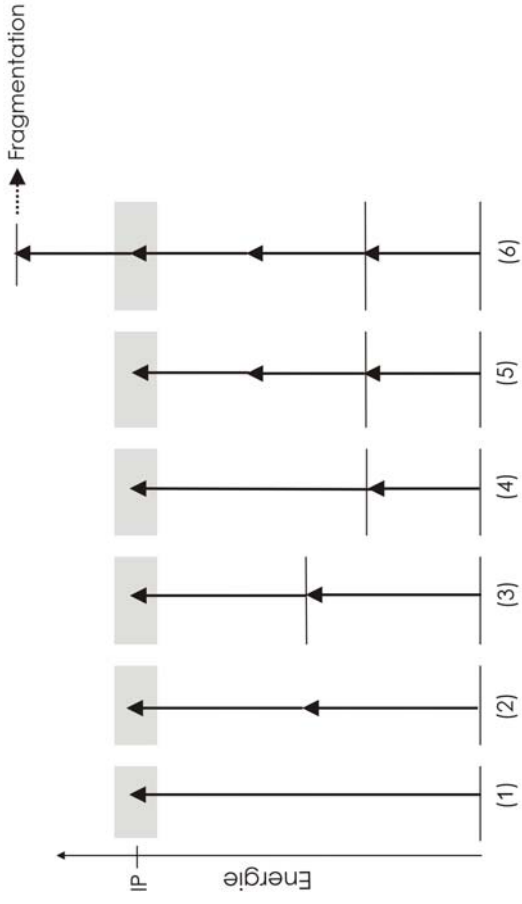


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Photoionisations-Techniken: (1) $1p$ -Anregung, (2) $1c2p$ -(1+1)-(REMPI), (3) $1c2p$ -MuPI, (4) $2p2c$ -(1+1)-REMPI, (5) $1c3p$ -(1+2)-REMPI und (6) anschließende Fragmentierung durch Absorption eines weiteren Photons.

in erster Linie Laser. Hierbei kann weiterhin unterschieden werden, ob die Ionisation mit nur einem Photon erfolgt oder ob mehrere Photonen eingestrahlt werden. Bei der Zweiphotonen-Anregung differenziert man noch, ob es sich um eine Anregung über einen realen Zwischenzustand handelt oder um einen virtuellen Zustand, dessen Lebensdauer durch die Strahlungsdauer des Lasers begrenzt ist. Findet die Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand statt, so spricht man von Multiphotonen Ionisation (MuPI). Der Nachteil dieses Verfahrens, dass von Johnson entwickelt wurde, ist die geringe Übergangswahrscheinlichkeit bei der Anregung [65] [66]. Scannt man den ersten Laser durch, so steigen die Übergangswahrscheinlichkeit und die Signalintensität sprunghaft an, wenn die eingestrahlte Wellenlänge des Lasers resonant mit einem realen vibronischen Zustand ist. Man bezeichnet dieses Ionisationsverfahren als REMPI-Spektroskopie¹ [67].

¹Abkürzung für **R**esonance **E**nhanced **M**ulti **P**hoton **I**onization, was auf Deutsch resonanzverstärkte Multiphotonen Ionisation bedeutet.

3.2 Resonance Enhanced Multi Photon Ionization (REMPI)

Die REMPI-Spektroskopie erlaubt die Untersuchung elektronisch angeregter Zustände. Hierbei kommen in der Regel durchstimmbare Laser zum Einsatz. In Abb. 3.1 (3) - (5) sind unterschiedliche REMPI-Varianten dargestellt. Man unterscheidet zunächst zwischen der Einfarben- (1c) und der Zweifarben- (2c) Anregung. Welches Verfahren man benutzt, ist abhängig von den Abständen der Energieniveaus. Liegt der untersuchte Zwischenzustand unterhalb der halben Ionisationsenergie, so ist eine Ionisation mit zwei Photonen (2p) nur mit Hilfe eines Zweifarben-Prozesses möglich (Abb. 3.1(4)).

Bei der REMPI-Spektroskopie handelt es sich insgesamt um eine sehr weiche Ionisationsmethode, da man zum einen mit geringen Laserleistungen arbeiten kann, und man zum anderen die Überschussenergie minimieren kann. Der gewünschte Fragmentierungsgrad ist so über die Überschussenergie einstellbar [68] [69].

Zudem ermöglicht die REMPI-Spektroskopie eine ionen- und isotopenselektive Anregung der untersuchten Moleküle, sowie eine Charakterisierung von Molekülen in Substanzgemischen, da die Lage der Schwingungsniveaus in einem elektronischen Zustand jeweils spezifisch für ein bestimmtes Molekül ist [17] [70] [71] [72] [73].

3.3 Photo Ionization Effizienz (PIE)

Die Entwicklung der Photo-Ionisations-Effizienz-Spektroskopie geht auf Watanabe zurück [74]. Hierbei wird eine durchstimmbare Lichtquelle, heute auch zumeist ein Laser, im Bereich der Ionisationsgrenze und darüber in seiner Wellenlänge durchgestimmt. Erreicht der Laser die Ionisationsgrenze des Moleküls, so steigt der gemessene Ionenstrom sprunghaft an. Aber auch beim Erreichen von vibronischen Zuständen oberhalb der Ionisationsenergie kommt es zu sprunghaften Anstiegen des Signals, da die Wahrscheinlichkeit Ionen zu erzeugen zunimmt. Mit steigender Anzahl an Stufen werden diese allerdings immer kleiner, zudem wird das Spektrum zunehmend überlagert von Autoionisationsresonanzen.

Kombiniert man dieses Verfahren mit der REMPI-Spektroskopie, indem man über verschiedene Schwingungszustände im S_1 -Zustand anregt, so beobachtet man nach der Vorzugsregel (siehe Kapitel 2.1.4) stets den vertikalen Übergang als stärkste Treppstufe.

Allerdings ist bei diesem Verfahren die erreichbare Auflösung zur Untersuchung der

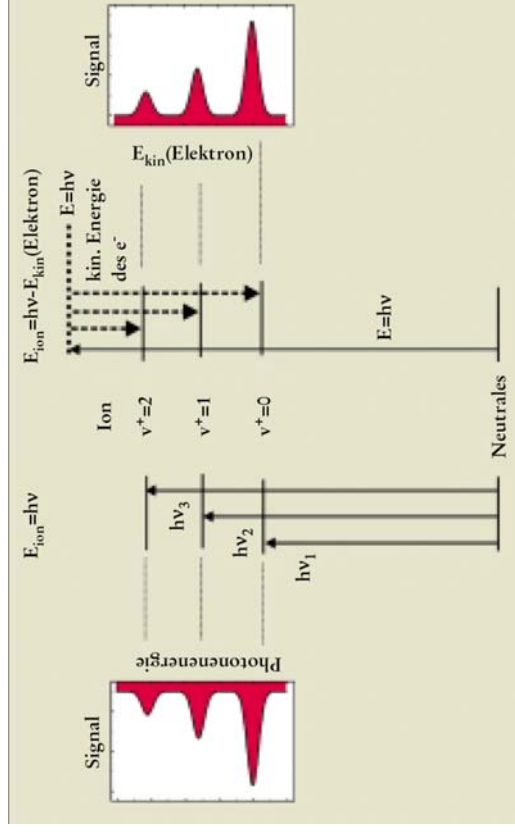


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konzepte der Photoelektronen-Spektroskopie (rechts) und der TPE- bzw. ZEKE-Spektroskopie (links). Die Abb. wurde [75] entnommen.

Schwingungszustände im Kation begrenzt. Sie liegt bei etwa 25 cm^{-1} .

3.4 ZEKE-Spektroskopie

Nach der von Einstein gefundenen Beziehung aus Gleichung 3.2 und nach Koopmanns Theorem kann die Orbitalenergie direkt aus der kinetischen Energie der herausgeschlagenen Elektronen bestimmt werden. Die in den sechziger Jahren entwickelte Photoelektronen-Spektroskopie (PES) verwendet hochenergetische Photonen um Elektronen herauszuschlagen und so aus der kinetischen Energie der Photoelektronen die Orbitalenergien zu ermitteln [4]. Die Auflösung dieser Methode ist allerdings limitiert, da die exakte Bestimmung der kinetischen Energie von leichten Teilchen nicht trivial ist. Experimentell einfacher ist es, Elektronen ohne kinetische Energie zu erzeugen, so genannte Schwellenelektronen, und diese anschließend nachzuweisen. Dieses Prinzip wurde mit der Entwicklung der TPE-Spektroskopie² begründet. Abb. 3.2 stellt dieses Prinzip schematisch dar und vergleicht es mit der PE-Spektroskopie.

Die Schwellenelektronen werden nur dann gebildet, wenn die durchstimmbare Lichtquelle in Resonanz mit einem Energieniveau des Ions ist. In diesem Fall entspricht die eingestrahelte Energie direkt der Orbitalenergie des herausgeschlagenen Elektrons. Die Detektion der Schwellenelektronen erfolgt nach dem Prinzip der Raumwinkeldiskriminie-

²Abkürzung für Threshold Photo Electron Spektroskopie.

zung (vgl. Abb. 3.3): Die Schwellenelektronen werden mit Hilfe eines schwachen elektrischen Feldes durch eine Lochblende zum Detektor hin geführt [7]. Kinetische Elektronen besitzen dagegen noch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Abzugsrichtung, da sie in alle Raumrichtungen emittiert werden, so dass sie die Lochblende nicht passieren können. Am Detektor werden somit nur die Schwellenelektronen nachgewiesen. Das Problem bei dieser Technik besteht allerdings darin, dass die kinetischen Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Lochöffnung, sowie Streufelder, die Auflösung reduzieren.

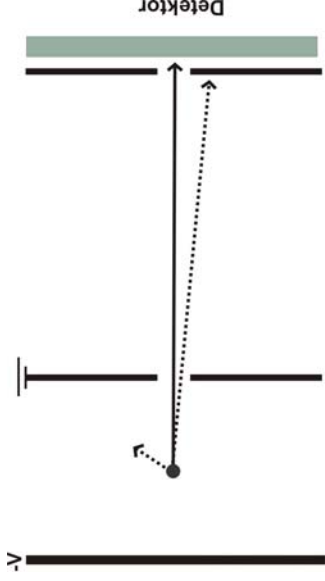


Abbildung 3.3: Prinzip der Raumwinkeldiskriminierung zur Trennung von kinetischen Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Feldrichtung von Schwellenelektronen.

Die Entwicklung der ZEKE-Spektroskopie³ löste dieses Problem [6]. Hierbei werden die Schwellenelektronen unter feldfreien Bedingungen erzeugt. Anschließend wird nach einer Wartezeit von einigen Mikrosekunden ein elektrisches Feld angelegt. Während dieser Wartezeit breiten sich die kinetischen Elektronen kugelsymmetrisch um den Entstehungspunkt aus, während die Elektronen ohne kinetische Energie an diesem Ort bleiben. Als Folge werden beide Elektronenarten voneinander räumlich getrennt. Zwar gelangen auch so die kinetischen Elektronen mit einer Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Lochöffnung an den Detektor, doch zeitlich verschieden zu den Schwellenelektronen. Damit ist es möglich, die Schwellenelektronen hintergrundfrei nachzuweisen. Mit diesem Verfahren war es sofort möglich, rotationsaufgelöste Spektren von NO aufzunehmen [6] [7].

Es stellte sich allerdings heraus, dass die mit Hilfe dieses Messprinzips bestimmten Ionisationsenergien um einen kleinen Betrag zu gering waren und zwar abhängig von der Stärke des angelegten gepulsten Feldes. Reiser et al. [9] konnten 1988 zeigen, dass es sich bei den nachgewiesenen Elektronen nicht um Schwellenelektronen, da diese durch

³Abkürzung für **Z**ero **K**inetic **E**lectron-Spektroskopie.

3 Photoionisations-Spektroskopie

permanente, sehr schwache Felder abgezogen werden, sondern um Elektronen handelte, die durch Feldionisation der in sehr hohe Rydberg-Zustände (knapp unterhalb eines elektronischen Zustandes) angeregten Moleküle erzeugt werden.

Es existieren somit zwei Möglichkeiten Elektronen zu erzeugen, die zum ZEKE-Signal beitragen [34]: Die freien ZEKE-Elektronen, also die Schwellenelektronen, welche unter Verwendung des Raumwinkelprinzips nachgewiesen werden, und Elektronen aus langlebigen Rydberg-Niveaus mit hoher Hauptquantenzahl, die sehr nahe der Ionisationsenergie liegen. Diese Rydberg-Elektronen stellen zumeist den Hauptbeitrag zum ZEKE-Signal dar. Man bezeichnet die Methode daher auch als ZEKE-Pulsed-Field-Ionization (PFI) Spektroskopie. Der Zusatz hat sich jedoch nicht durchgesetzt, so dass man normalerweise ZEKE-Spektroskopie mit der Detektion von Rydberg-Elektronen gleichgesetzt.

Die Auflösung der ZEKE-Spektroskopie ist zumeist durch die Bandbreite der verwendeten Farbstofflaser begrenzt und beträgt etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.1 Definition und Lebensdauer der Rydberg-Zustände

Rydberg-Zustände lassen sich gut klassisch beschreiben [76]. Es handelt sich hierbei um wasserstoffähnliche, elektronische Zustände, deren Hauptquantenzahl n größer ist als notwendig, um die Valenzschale damit zu beschreiben. Besonders interessant ist die Größe der Orbitale der Rydberg-Zustände, welche mit n^2 skaliert. Für die Hauptquantenzahl $n = 100$ beträgt der Erwartungswert für den mittleren Abstand zwischen Rydberg-Elektron und Rumpf 500 nm , dazu im Vergleich liegen die mittleren Abstände der Elektronen im Molekül bei etwa $0,2 \text{ nm}$ [75]. Das führt dazu, dass Elektronen in hochangeregten Rydberg-Orbitalen den Atom-/Molekülumpf inklusive der Valenzelektronen nur noch als positive Punktladung wahrnehmen. Das Elektron umkreist wie ein unbeteiligter Zuschauer den Rumpf auf einer ekliptischen Bahn, wie sie im Bohr-Sommerfeld-Modell beschrieben wird.

Analog werden auch die Energieniveaus des Rumpfes nicht von dem weit entfernten Rydberg-Elektron beeinflusst und entsprechen so den Niveaus des Kations.

Die Rydberg-Zustände bilden Serien, die zur Ionisationsenergie bzw. zu jedem Rotations- und Schwingungszustand konvergieren. Für ein Molekül ergeben sich die Energien der Rydberg-Energieniveaus zu:

$$E_{n,l} = IE - \frac{R}{(n - \mu)^2} \quad (3.3)$$

mit R der Rydberg-Konstanten und μ dem Quantendefekt. Die Differenz $n - \mu$ wird auch als effektive Hauptquantenzahl bezeichnet. Der Quantendefekt ist ein Korrekturterm, der

die Abweichung vom kugelsymmetrischen Coulomb-Potential der Elektronen im Bohr-Sommerfeld-Modell angibt. Für Moleküle ist er abhängig vom Bahndrehimpuls l und seiner Projektion m_l . Aus der Gleichung wird deutlich, dass mit zunehmendem n der Abstand der Rydberg-Zustände immer kleiner wird.

Rydberg-Zustände mit $n \leq 150$ wechselwirken stark mit dem Molekülrümpf, so dass sie über strahlungslose Prozesse schnell deaktiviert werden, etwa durch Prädissoziation, sowie Rotations- und Schwingungsautoionisation. Höhere Rydberg-Zustände dagegen besitzen Lebensdauern von bis zu $10 \mu\text{s}$, was durch PFI nachgewiesen werden konnte [9] [77] [78]. Des Weiteren skalieren die Lebensdauern mit $\tau \propto n^5$.

Die durch optische Anregung besetzten Rydberg-Zustände haben eine hohe Hauptquantenzahl n und eine kleine Bahndrehimpuls-Quantenzahl l . Damit solche Rydberg-Zustände mit $n \geq 150$ zerfallen, müssen sie mit dem ionischen Rumpf wechselwirken. Die Wahrscheinlichkeit, das Rydberg-Elektron nahe des Rumpfes zu finden, skaliert aber mit $1/n^3$ und somit auch die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall. Die Abhängigkeit der Lebensdauer der Rydberg-Elektronen ergibt sich als Folge zu $\tau \propto n^3$, so dass sie eine Lebensdauer im ns -Bereich besitzen sollten.

Es existieren verschiedene Theorien die extreme Lebensdauer der Rydberg-Zustände zu erklären. Chupka [79] war der erste, der darauf hinwies, dass eine Mischung des Drehimpulses l und seiner Projektion m_l zu einer Erhöhung der Lebensdauer führt, die mit $\tau \propto n^5$ beschrieben werden kann. Diese Zustände können nicht infolge optischer Anregung besetzt werden. Möglich ist ein Übergang in diese Zustände durch intermolekulare Effekte, wie die Anregung durch externe schwache Störfelder, sowie Wechselwirkung mit benachbarten Ionen. Schwächere Störfelder bewirken eine Mischung der l -Quantenzahlen. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass bei Rydberg-Molekülen mit $n = 100$ auf Grund der großen Orbitale die zur l - bzw. m_l -Mischung führende Wechselwirkung einsetzt, wenn der Abstand zu einem Ion höchstens $50 \mu\text{m}$ beträgt [75]. Das sich zeitlich durch die benachbarten Ionen ändernde Feld bewirkt eine Erhöhung der m_l -Quantenzahl. Da allgemein $m_l \leq l$ gilt, können Rydberg-Elektronen mit hoher m_l -Quantenzahl auch nicht mehr in niedrige l -Zustände zurückkehren und sind somit bei hohen l/m_l -Werten gefangen. Dieses führt zu der experimentell beobachtbaren n^5 -Abhängigkeit der Lebensdauern.

3.4.2 Feldionisation der Rydberg-Zustände

Die durch Feldionisation erzeugten Elektronen aus den magischen Rydberg-Zuständen sind für den Hauptbeitrag der Signale im ZEKE-Spektrum verantwortlich. Das dahinter

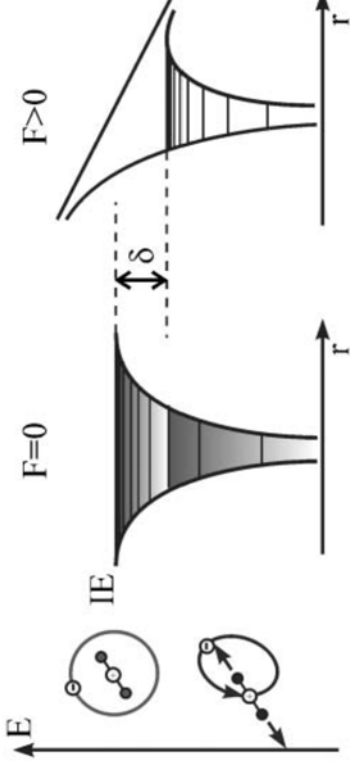


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des „magischen Bereichs“ langlebiger ZEKE-Zustände (links) und der Pulsfeldionisation (rechts). Die gebundenen Rydberg-Zustände können unter feldfreien Bedingungen als kugelsymmetrisches Coulomb-Potential dargestellt werden, das für eine unendliche Anzahl an Zuständen gegen die Ionisationsgrenze konvergiert. In Gegenwart eines elektrischen Feldes wird die Kugelsymmetrie aufgehoben und es bildet sich ein Sattelpunkt aus. Zustände oberhalb des Sattelpunkts sind nicht mehr gebunden. Die Ionisationsgrenze wird um den Betrag δ abgesenkt, welcher abhängig von der angelegten Feldstärke ist. Die Abb. wurde [34] entnommen.

stehende Prinzip wird in Abb. 3.4 schematisch verdeutlicht: Unter feldfreien Bedingungen (links) ist das eindimensionale Coulomb-Potential kugelsymmetrisch. Die gebundenen Zustände sind in der Abb. 3.4 als Linien dargestellt, die zur Ionisationsschwelle hin konvergieren. Durch das Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes wird die Kugelsymmetrie aufgehoben. Es kommt zu einer Verschiebung der Energieniveaus, was als Stark-Effekt bezeichnet wird. Dabei bildet sich ein Sattelpunkt aus. Alle Zustände, die oberhalb dieses Sattelpunktes liegen, sind nicht mehr gebunden. Die Ionisationsschwelle wird also abgesenkt. Die Asymmetrie des Potentials nimmt dabei mit zunehmender Feldstärke zu, so dass sich die Ionisationsgrenze weiter absenkt.

Die Absenkung der Ionisationsenergie bei der ZEKE- und der MATI-Spektroskopie wird berücksichtigt, indem zu dem experimentell ermittelten Wert der folgende Korrekturterm addiert wird:

$$E = 4\sqrt{F} \tag{3.4}$$

mit E der Energie in Wellenzahlen und F der angelegten Feldstärke in V/cm zur Feldionisation [79], [80].

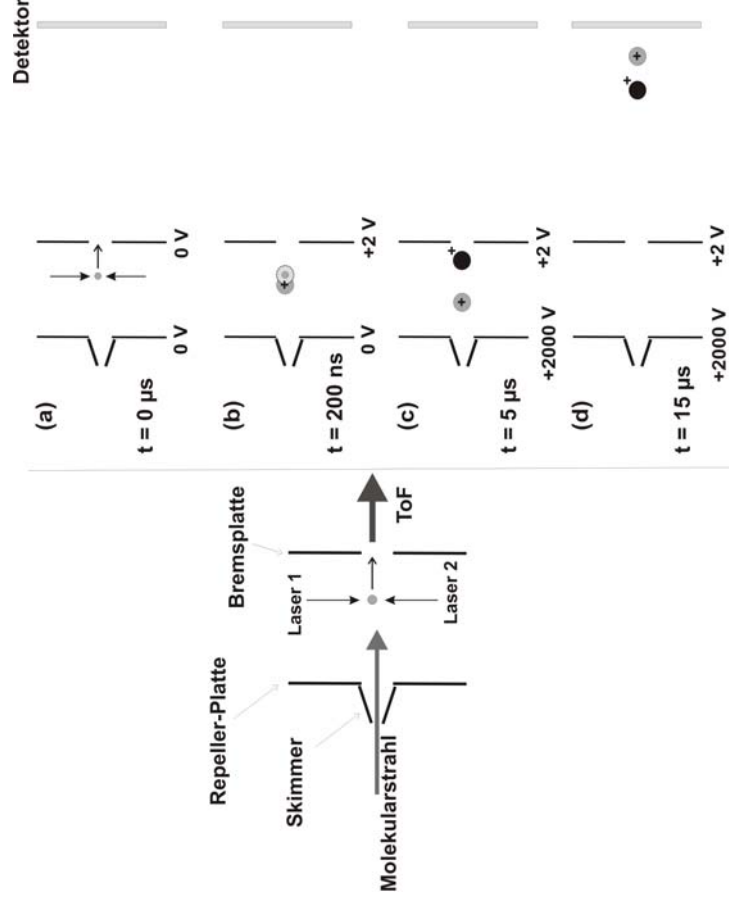


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau eines MATI-Spektrometers mit einer einstufigen Ionenquelle

3.5 MATI-Spektroskopie

Die MATI-Spektroskopie arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die ZEKE-Spektroskopie mit dem Unterschied, dass hier die Rydberg-Ionen und nicht die Elektronen nachgewiesen werden. Damit erhält man eine zusätzliche Massenauflösung der Spektren, so dass man auch Isotopomere nebeneinander untersuchen kann, ohne diese trennen zu müssen. Daneben erlaubt dieses Verfahren auch die Untersuchung von van-der-Waals Molekülen oder Wasserstoffbrücken-Clustern. Es stellte sich als besonders geeignet heraus zur Untersuchung von zerfallenden Systemen, wie etwa Molekülclustern [26] [81] [82].

Die MATI-Spektroskopie wurde 1991 von Johnson [10] entwickelt. Es existieren verschiedene Möglichkeiten, ein solches Gerät zu realisieren. Im Folgenden werden zwei übliche Aufbauten kurz skizziert. Daneben sind allerdings noch weitere Geräteaufbauten möglich, so kann der Abzug der Ionen beispielsweise auch vertikal zur Flugrichtung des Jets erfolgen [23] [83].

Prinzipiell besteht ein MATI-Spektrometer aus einem (Re)ToF-Massenspektrometer. Schematisch ist der einfachste Aufbau eines MATI-Systems mit einer einstufigen Ionenquelle in Abb. 3.5 dargestellt. Die zu untersuchenden Probenmoleküle gelangen über

3 Photoionisations-Spektroskopie

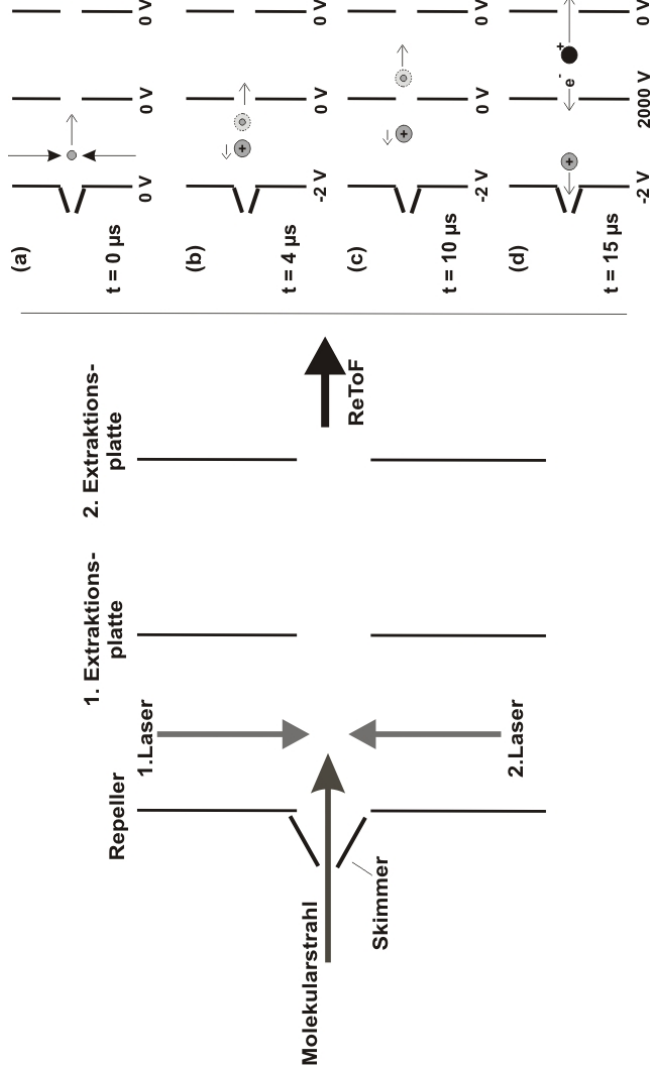


Abbildung 3.6: Prinzipieller Aufbau eines MATI-Spektrometers mit einer zweistufigen Ionenquelle.

ein Jetventil und einen nachfolgenden Skimmer in die Ionisationsquelle. Die so in ihren Freiheitsgraden gekühlten Moleküle werden mit einem ersten Laser resonant in einen elektronischen Zwischenzustand angeregt. Ein zweiter Laser, welcher in seiner Wellenlänge variiert werden kann, wird entgegengesetzt zum ersten Laser eingestrahlt. Dieser regt Elektronen in langlebige Rydberg-Zustände an (a). Dabei entstehen stets auch einige prompte Ionen. Die Rydberg-Moleküle und die prompten Ionen werden zunächst räumlich getrennt. Dieses erfolgt durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes, des so genannten „spoiling fields“ (b). Dieses bremst die prompten Ionen ab, während die Rydberg-Moleküle mit ihrer Initialgeschwindigkeit aus der Überschallexpansion weiterfliegen. Nach etwa $5 \mu s$ wird ein Hochspannungspuls angelegt, welcher die Rydberg-Moleküle feldionisiert und gleichzeitig Richtung Flugrohr/Detektor beschleunigt (c), wo diese nachgewiesen werden. Die prompten Ionen werden in der Ionenquelle länger beschleunigt und erhalten somit eine größere kinetische Energie. Sie überholen daher im Flugrohr die MATI-Ionen und gelangen vor ihnen an den Detektor (d). Man beobachtet sie somit bei einer kürzeren Flugzeit, sprich kleineren Massen.

Ein weiterer möglicher Aufbau eines MATI-Spektrometers besteht aus einer zweistufigen Ionenquelle (Abb. 3.6). Die zwischen Repeller-Platte und 1. Beschleunigungsplatte erzeugten prompten Ionen und Rydberg-Neutralen (a) werden durch Anlegen einer klei-

nen Spannung an die Repeller-Platte räumlich getrennt (b). Die prompten Ionen werden durch das „spoiling field“ abgebremst, während die Rydberg-Moleküle mit ihrer konstanter Driftgeschwindigkeit in die zweite Stufe der Ionenquelle fliegen (c). Dort wird ein Hochspannungsfeld angelegt, das die Rydberg-Moleküle feldionisiert und in Richtung Flugrohr beschleunigt, wo diese nachgewiesen werden (d).

Das von Johnson [10] beschriebene Gerät arbeitete nach der „slicing-Methode“. Die hierbei verwendete Ionenquelle besteht aus drei Regionen mit Feldstärken zwischen 0,8 V/cm und -60 V/cm. Analog zum vorher beschriebenen Aufbau werden die prompten Ionen und die Rydberg-Neutralen zunächst räumlich durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes getrennt. In der zweiten Stufe wird ein elektrisches Feld angelegt, welches nur die obersten Zustände des Rydberg-Bandes feldionisiert. Die übrigen Rydberg-Neutralen werden dann anschließend in der dritten Stufe ionisiert. Mit Hilfe dieser Methode wird die Auflösung verbessert, da nur ein kleiner Bereich des Rydberg-Bandes ionisiert wird. Allerdings verringert sich damit auch die Anzahl der nachzuweisenden Ionen.

Neben der hier dargestellten (1+1')-MATI-Spektroskopie, kann man auch mit Hilfe von durchstimmbaren Laserquellen in Vakuum-UV-Bereich über einen Ein-Photon-Prozess die Moleküle in hohe Rydberg-Zustände anregen [84], [85]. Dieses Verfahren ist als VUV-MATI bekannt. Da hierbei die Anregung nicht über einen Zwischenzustand erfolgt, hat man nicht die Möglichkeit, über die Symmetrie des Zwischenzustandes die Auswahlregeln zu beeinflussen. Andererseits ist man mit dieser Methode nicht darauf angewiesen, dass das zu untersuchende Molekül geeignete Zwischenzustände besitzt. Damit können mit dieser Methode vom Prinzip alle Moleküle spektroskopiert werden.

4 Experiment

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse wurden an zwei bestehenden Systemen aufgenommen, die im Detail bereits beschrieben wurden.

Die Aufnahme der REMPI-Messungen wurde zum Teil an einem Bruker Flugzeitmassenspektrometer mit dreistufig auskorrigierten Reflektoren vorgenommen. Als Lasersystem diente hierbei ein mit einem Nd-YAG-Laser gepumpter MOPO¹ und ein Farbstoff-Laser, welcher ebenfalls mit einem Nd-YAG-Laser gepumpt wurde. Das Gerät wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit [16], sowie der Dissertation von Z. Altug [86] ausführlich beschrieben.

Weiterhin wurden REMPI- und MATI-Messungen an einem von F. Gunzer [87] [88] [89] im Rahmen seiner Dissertation aufgebauten Gerät durchgeführt, welches von M. Riese [90] weiter modifiziert wurde. Im Folgenden soll nur dieses zweite Gerät auf Grund seiner größeren Relevanz für die erhaltenen Messergebnisse beschrieben werden.

4.1 Aufbau des MATI-Spektrometers

Das MATI-Gerät setzt sich zusammen aus einer einstufigen Ionenquelle und einem Standard Flugzeitmassenspektrometer mit einem in zweiter Ordnung auskorrigierten Reflektoren². Eine Darstellung des schematischen Experimentaufbaus befindet sich in Abb. 4.1. Das Funktionsprinzip des hier verwendeten Aufbaus wurde bereits in Abb. 3.5 erläutert.

Die Apparatur des MATI-Experiments besteht aus zwei Kammern, die über einen Skimmer mit einem Durchmesser von $650 \mu\text{m}$ miteinander verbunden sind. Der Proben-einlass wird von einer 2000 l/s Turbomolekularpumpe von Pfeiffer evakuiert. Der Druck in diesem vorderen Bereich liegt bei $4 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, im Betrieb beträgt er etwa $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Die Ionenquelle und das Flugrohr werden ebenfalls von einer Pfeiffer Turbomolekularpumpe (1000 l/s) evakuiert, die für einen Druck von $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ im hinteren

¹Abkürzung für **Master Oszillator Power Oszillator**. Hierbei handelt es sich um keinen echten Laser, sondern er funktioniert nach dem Prinzip eines optisch parametrischen Oszillators.

²Man bezeichnet es daher auch als ReToF-MS. Abkürzung für **Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer**.

4 Experiment

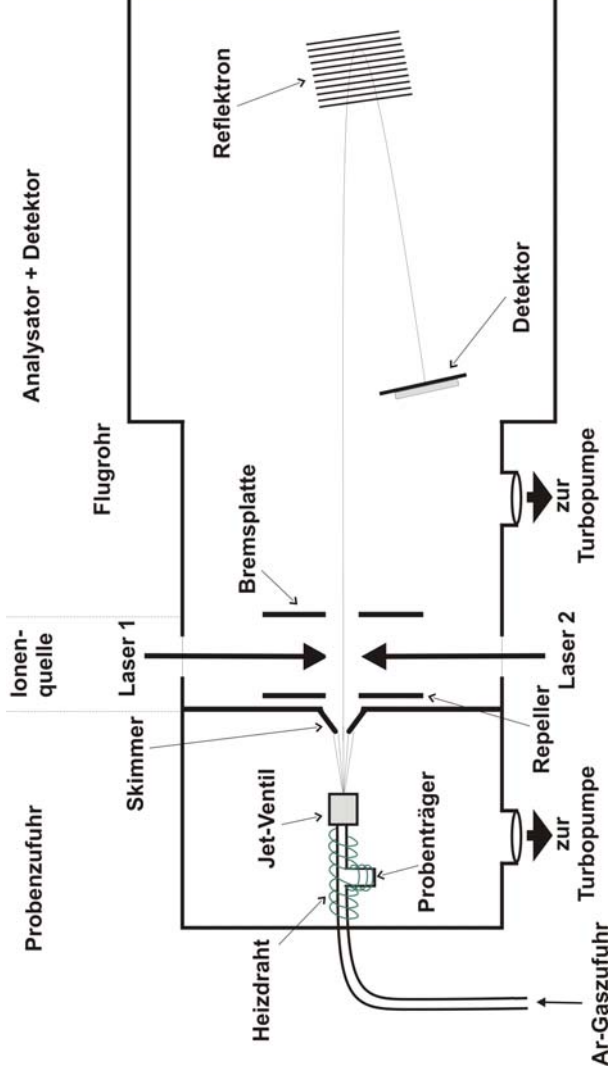


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau de MATI-Gerätes.

Bereich des Geräts sorgt.

Die zu untersuchenden Probenmoleküle befinden sich in einem kleinen Probenträger direkt unterhalb der Argon-Trägergas-Zuführung. Dieser Probenträger, wie auch die Zuführung, können über einen Heizdraht geheizt werden, um auch schwerflüchtige Substanzen untersuchen zu können. Die Probenmoleküle werden von den Argon-Atomen mit in Richtung des General Valve Jet Ventils transportiert. Der Argon-Hintergrunddruck beträgt 2 bar . Mit Hilfe einer Überschallexpansion werden die Probenmoleküle in ihren Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden gekühlt. Über einen Skimmer, der sich etwa 5 cm hinter dem Ventil befindet, werden die schlecht gekühlten Randbereiche des Molekularstrahls abgeschält. In der Ionenquelle werden die beiden Farbstofflaser unter feldfreien Bedingungen quer zum Molekularstrahl eingestrahlt. Zur Aufnahme der MATI-Spektren wird nach 100 ns an die Bremsplatte eine Spannung von $1\text{-}2 \text{ V/cm}$ angelegt. Durch das elektrische Feld werden die prompten Ionen abgebremst und so von den Rydberg-Neutralen räumlich getrennt, welche mit ihrer Initialgeschwindigkeit aus der Überschallexpansion weiterfliegen. Nach $5 \mu\text{s}$ wird dann mit Hilfe eines Behlke HS 56-01 Fast Transistors ein Hochspannungspuls von etwa $1800 - 2000 \text{ V}$ an die Repellerplatte angelegt. Dieser feldionisiert die Rydberg-Neutralen und beschleunigt die Ionen in Richtung des Flugrohres. Die Trennung der Ionen entsprechend ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses erfolgt im 80 cm langen Flugrohr mit einem zweistufig auskorrigierten Reflektoren. Das Reflektoren besteht aus insgesamt elf Ringelektroden, wobei beide Stufen

separat einstellbar sind. Es reflektiert die Ionen in einem Winkel von 3° in Richtung zweier nacheinander geschalteter MCP-Detektoren³. Das Signal wird über ein Le Croy Digital Oszilloskop gemessen und sichtbar gemacht, außerdem überträgt es die Daten an einen PC für die weitere Auswertung der Messergebnisse.

4.1.1 Lasersystem

Die ersten REMPI-Messungen wurden, wie bereits in der Einführung zum Kapitel erwähnt, an dem Bruker-ReToF-Massenspektrometer durchgeführt. Die hierbei zur Verfügung stehenden Lasersysteme (ein Farbstofflaser und ein MOPO) wurden durch jeweils einen Nd-YAG-Laser gepumpt. Der sich dabei ergebende zeitliche Jitter zwischen den zwei Lasern betrug etwa 5 ns . Dieses hatte gravierenden Einfluss auf die Signalintensität bei der Aufnahme von Zwei-Farben-Spektren.

Der Clou des MATI-Experiments ist die Tatsache, dass beide Farbstofflaser mit ein und demselben Nd-YAG-Laser⁴ gepumpt werden [90]. Damit gibt es keinen störenden Jitter zwischen beiden Laserpulsen, der bei der Zwei-Farben-Anregung für die starken Intensitätsverluste des Ionensignals verantwortlich ist.

Um den Unterschied für die Messergebnisse zu verdeutlichen, sind in Abb. 4.2 die aufgenommenen REMPI-Spektren für *o*-Dichlorbenzol im Zwei-Farben-Bereich dargestellt und zwar einmal bei Verwendung von zwei Lasern mit verschiedenen Pumplasern (wie es beim Experiment-Aufbau des Bruker-ReToF-Massenspektrometers vorhanden ist) und einmal bei Einsatz von nur einem Pumplaser (dieser Aufbau ist beim MATI-Experiment realisiert).

Die $7a^1$ -Schwingungsmode befindet sich bei 440 cm^{-1} am Ende des Ein-Farben-Bereichs. Energetisch tiefer liegende Banden, wie etwa die $16b^1$ können bei Zwei-Photonen-Anregung nicht mehr mit nur einem Laser ionisiert werden. Verwendet man zur Aufnahme dieses Bereichs zwei Laser, (a) die einen Jitter zueinander besitzen, so ergeben sich dramatische Intensitätsverluste. Schwache Schwingungsbanden, wie etwa die $10b^1$ oder die $16b^1$ können nicht mehr detektiert werden und auch für intensive Banden beobachtet man drastische Intensitätsabnahmen. Der 0_0^0 -Übergang etwa stellt eigentlich einen der stärksten Übergänge im Spektrum dar. Bei Verwendung von MOPO und Farbstoff-Laser, beide durch einen eigenen Pumplaser gepumpt, beobachtet man nur noch ein Siebtel der tatsächlichen Intensität des Übergangs. Das in (a) gezeigte Spektrum wurde unter diesen Bedingungen am Bruker-ReToF aufgenommen.

³Abkürzung für **M**ulti **C**hannel **P**lates.

⁴Abkürzung für **N**eodym-**Y**trium-**A**luminium-**G**ranat-Laser.

4 Experiment

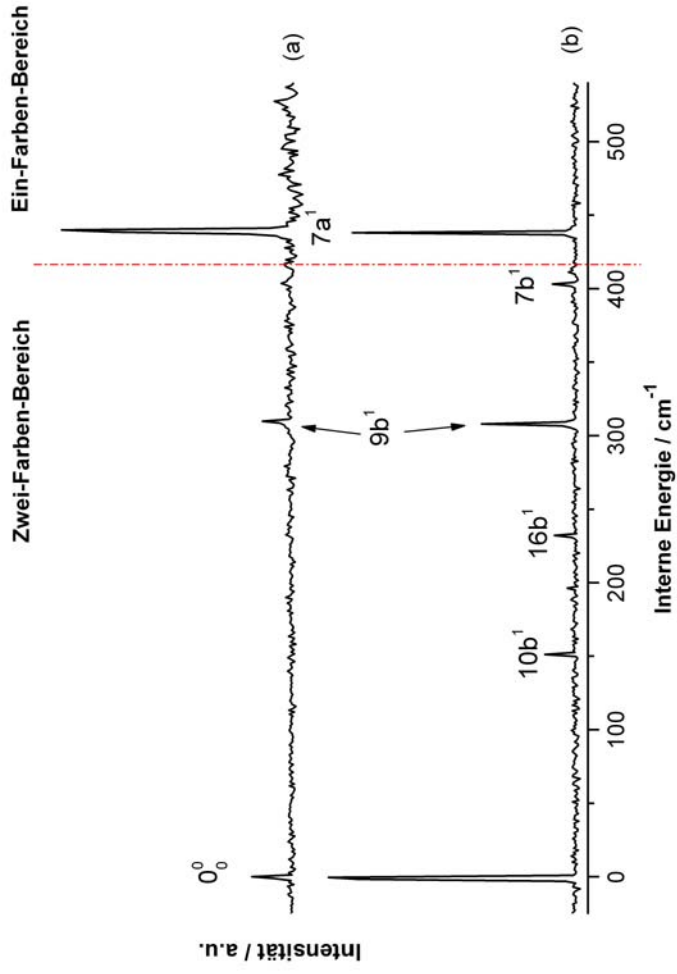


Abbildung 4.2: Vergleich des Zwei-Farben-Bereichs der aufgenommenen REMPI-Spektren von *o*-Dichlorbenzol, wobei die Anregung und Ionisation im Fall (a) mit MOPO und Farbstofflaser, die von unterschiedlichen PumpLasern gepumpt werden, und im Fall (b) mit zwei Farbstofflasern (LDL und FL 3002) erfolgte, die von einem gemeinsamen Nd-YAG-Laser gepumpt werden.

Die enormen Intensitätsverluste sind auf die kurze Lebensdauer der Zwischenzustände zurückzuführen. Shimoda et al. [91] haben mit Hilfe von Fluoreszenz-Messungen die Lebensdauern des elektronisch angeregten Zustandes und einzelner Schwingungen innerhalb dieses Zustandes bestimmt. Die Lebensdauer des reinen elektronisch angeregten Zustandes liegt bei 1,3 ns, 1,4 ns und 1,7 ns für das *meta*-, *ortho*- und *para*-Isomer. Die beträchtlichen Intensitätsverluste bei einem Jitter von 5 ns werden daraus sofort ersichtlich. Es ergibt sich damit auch unmittelbar die Notwendigkeit, diesen Jitter möglichst zu eliminieren.

Nd-YAG-Pumplaser

Bei dem verwendeten Pumplaser zum Betreiben der zwei Farbstofflaser handelt es sich um einen Nd-YAG-Laser der Firma Lumonics (Modell Hy-1200). Das System besitzt drei

Blitzlampen, wobei Oszillator und Vorverstärker in einer Kammer untergebracht sind und mit einer Blitzlampe gepumpt werden, während der Verstärker in einer weiteren Kammer durch zwei Blitzlampen gepumpt wird. Hierbei wird an die Blitzlampe des Oszillators/Vorverstärkers eine Spannung von konstant 950 V angelegt, während die an die Blitzlampen des Amplifiers angelegte Spannung zwischen 300 und 850 V variiert werden kann, abhängig vom Alter der Blitzlampen und der benötigten Leistung des Systems.

Die Verkürzung der Pulsbreite auf etwa 5 – 10 ns erfolgt über das Dazuschalten einer Pockels-Zelle. Die Fundamentele des Nd-YAG-Lasers wird mit Hilfe eines SHG-Kristall frequenzverdoppelt und anschließend mit einem THG-Kristalls frequenzverdreifacht.

Die Separation der Wellenlängen erfolgt mittels dichroidischer Trennung, wobei zunächst die 355 nm-Wellenlänge ausgekoppelt wird und anschließend die 532 nm-Wellenlänge, während das restliche IR in einem Beamdump aufgefangen wird. Die Leistung beträgt bei Pumpen mit 300 V Amplifier-Spannung: auf der „355“ etwa 78 mJ und auf der „532“ etwa 62 mJ.

Es ist sowohl möglich, mit diesem Aufbau beide Farbstofflaser mit der 355 nm-Wellenlänge zu pumpen, als auch einen mit der 355 nm- und den anderen mit der 532 nm-Wellenlänge. Dieses ist abhängig davon, mit welcher Wellenlänge die eingesetzten Farbstoffe der Farbstofflaser gepumpt werden müssen.

Farbstofflaser

Farbstofflaser sind im sichtbaren bis ultravioletten Bereich die dominierenden Vertreter für durchstimmbare Laser. Durch den Einsatz verschiedener Farbstoffe und evtl. anschließender Frequenzverdopplung lässt sich ein großer Bereich des Spektrums abdecken. Es wurde am MATI-Gerät mit einem LDL-Laser der Firma Spectra Physics und einem FL-3002-Farbstofflaser von Continuum gearbeitet. In beiden Fällen wurde die erhaltene Laserstrahlung mit Hilfe eines BBO1-Kristalls⁵ anschließend frequenzverdoppelt.

Schematisch lässt sich der Aufbau eines Farbstofflasers wie folgt beschreiben: Ein Teil des Pumpstrahls aus dem Nd-YAG-Laser wird über einen Strahlteiler in die erste Küvette gelenkt. Aus dem erhaltenen Fluoreszenzlicht wird über ein Gitter und einen halbdurchlässigen Spiegel die gewünschte Wellenlänge ausgelektiert (Oszillator). Die Anordnung zwischen Gitter und Farbstoffküvette wird beim LDL-Laser als *Near-Grating-Incidence* (nahe streifender Abfall) bezeichnet. Beim FL-3002 sind diese Elemente in der *Littrow*-Anordnung aufgebaut. Der Oszillator-Strahl wird anschließend in der gleichen Küvette

⁵Abk. für Bariumborat-Kristall, $\beta - BaB_2O_4$.

durch weiteren Pumplaserstrahl vorverstärkt (Preamplifier) und in einer zweiten Küvette nachverstärkt (Amplifier).

4.2 Rechnungen

Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit Hilfe des Gaussian 03 Programms durchgeführt [92]. Die Berechnungen der CASSCF-Rechnungen, sowie der Bindungsenergien der van-der-Waals Moleküle erfolgte auf dem Cluster-Rechner Dirac.

4.2.1 Optimierung und Frequenzrechnung der Monomere

Es wurden für alle untersuchten Moleküle Geometrie-Optimierungen des elektronischen Grundzustandes, des ersten elektronisch angeregten Zustandes und des kationischen Grundzustandes durchgeführt. Diese Optimierungen erfolgten mittels Rechnungen auf unterschiedlichen Niveaus.

Der elektronischen Grundzustand wurde auf Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Niveau mit dem Becke 3LYP Funktional und Pople's Basissatz 6-311++G(d,p) optimiert. Daneben wurden auch Optimierungen auf MP2 (Möller-Plesset Störungstheorie 2. Ordnung) Niveau mit Dunning's aug-cc-pVdZ Basissatz und auf CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) Niveau mit 6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.

Der erste angeregte Zustand wurde mit CIS (Single Excitation Configuration Interaction) und CASSCF optimiert. Als Basissatz wurde dabei jeweils Pople's 6-311++G(d,p) verwendet.

Der kationische Grundzustand wurde ausschließlich auf DFT-Niveau optimiert.

Für die Geometrieoptimierungen der Grundzustände erwies sich die Dichte-Funktional Theorie als äußerst leistungsstark, so dass im kationischen Grundzustand auf weitere Optimierungen mit MP2 verzichtet wurde.

Auf jede durchgeführte Geometrieoptimierung folgte eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen auf dem entsprechenden Niveau. Das Finden eines lokalen Minimums konnte dadurch verifiziert werden, dass nur reale Schwingungsfrequenzen auftraten. Das Auftauchen einer Imaginärfrequenz dagegen kennzeichnet einen Sattelpunkt in der Potential-Energie-Kurve.

Es wurden für den elektronisch angeregten Zustand die Schwingungsfrequenzen für die unterschiedlichen gemessenen Chlor-Isotopomere berechnet, so dass die sich ergebende Verschiebung einzelner Schwingungsfrequenzen für die zwei verschiedenen Chlor-Isotopomere abschätzen ließ. Die Berechnung der auftretenden Shifts war für die Zuordnung der REMPI-Spektren von großer Bedeutung. Die Verschiebung einzelner Schwingungsfrequenzen ist dabei abhängig von der Beteiligung der Chlor-Atome an der jeweiligen Schwingungsmode und liegt in der Größenordnung von wenigen Wellenzahlen.

Weiterhin wurde mit Hilfe eines selbst geschriebenen Programms (siehe Anhang ab Seite 159) das Überlappungsintegral zwischen der sich bei einer elektronischen Anregung ergebenden Geometrieänderung und den Eigenvektoren der angeregten Schwingungsmoden berechnet. Kwon et al. [93] hatten für die Isomere des Trifluorbenzols gezeigt, dass sich daraus das Auftreten von Oberton-Progressionen einzelner Schwingungsmoden bei der VUV-MATI erklären lässt.

Außerdem wurde die Besetzung der Orbitale nach elektronischer Anregung und im Kation mit Hilfe einer NBO-Analyse⁶ visualisiert. Es konnte so gezeigt werden, welche Orbitale an einem elektronischen Übergang beteiligt sind.

4.2.2 Berechnung der van-der-Waals-Bindungsenergie

Da es sich bei van-der-Waals-Wechselwirkungen um äußerst schwache Wechselwirkungen handelt, muss man, um diese qualitativ und quantitativ beschreiben zu können, eine Rechenmethode verwenden, die auch induzierte Dipol-Wechselwirkungen berücksichtigt. Damit verbietet sich die Verwendung von DFT-Methoden. Stattdessen wird zumindest MP2-Niveau benötigt, noch besser geeignet wären entweder Rechnungen MP4-Niveau oder Coupled Cluster-Methoden [94]. Außerdem ist es wichtig, genügend große Basissätze zu verwenden, um die Polarisierbarkeit der van-der-Waals-Komponenten richtig zu beschreiben. Dieses wird auch deutlich aus Gleichung 2.18, nach der die Stärke der Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen abhängig ist vom Quadrat der Polarisierbarkeit.

Als Drittes muss noch beachtet werden, dass Basissatz konsistente Berechnungen durchgeführt werden, d.h. dass alle berechneten Werte um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) korrigiert werden müssen [95]. Das Problem bei der Berechnung von Clustern liegt darin, dass man eine Gesamtwellenfunktion zur Beschreibung des gesamten Systems verwendet. Dieses stellt eine wesentliche Fehlerquelle dar. Daher ist es nötig, die Ergebnisse um diese Überschätzung auf Grund des Basissatzes zu korrigieren.

⁶Abkürzung für Natural Bond Orbital Analyse

4 Experiment

Geeignet dafür ist die Methode von Boys und Bernardi [30], die auch als Counterpoise-Methode bezeichnet wird. Hierzu muss im Gaussian Input die Anzahl der tatsächlichen Moleküle, ihr jeweiliger Spin und ihre jeweilige Ladung eingetragen werden. Außerdem muss angegeben werden, welche Atome zu welchem Fragment gehören.

Als sehr geeignet hat sich die Berechnung von Bindungsenergien auf MP2-Niveau mit Dunning cc-pVDZ-Basisatz mit zusätzlichen diffusen Orbitalen herausgestellt. Hier kommt es zu einer zufälligen Kompensation von Basissatz- und Korrelationsfehlern, so dass experimentelle Ergebnisse hiermit sehr akkurat wiedergegeben werden können [24].

Die so ermittelte Potentialtiefe der van-der-Waals Bindung entspricht allerdings noch nicht dem experimentell zugänglichen Wert der Bindungsenergie. Hierfür muss noch die Nullpunktsschwingungsenergie des van-der-Waals Moleküls und des dazugehörigen Monomers berücksichtigt werden. Des Weiteren konnte von Moulds et al. [31] gezeigt werden, dass es notwendig ist, die berechneten Nullpunktseenergien mit einem Faktor zu skalieren, da die mit Hilfe von MP2/aug-cc-pVdZ berechneten Energien den realen Wert überschätzen. Es wird hier für eine Korrektur der Nullpunktseenergien ein Faktor von 0,9676 verwendet [96].

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

5.1 Motivation

Chlorsubstituierte Aromaten sind durchweg starke Umweltgifte [11]. Dichlorbenzole entstehen bei Verbrennungsprozessen, außerdem handelt es sich bei allen drei Isomeren um Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Da die toxischen Eigenschaften der drei Isomere verschieden sind, ist es von immensen Interesse, diese leicht unterscheiden zu können [12] [13].

In zahlreichen Untersuchungen und Veröffentlichungen wurde bereits gezeigt, dass sich die REMPI-Spektroskopie sehr gut als „online-monitoring“ Verfahren eignet, um instantan Messungen an Schadstoffen durchführen zu können, wie es etwa bei der Untersuchung von Verbrennungsprozessen von großer Bedeutung ist [97]. Dabei zeichnet sich die REMPI-Spektroskopie durch ihre Empfindlichkeit und Schnelligkeit aus, da mit jedem Laserschuss ein komplettes Massenspektrum detektiert wird [69] [73] [98]. Ein weiterer Vorteil ist, dass kein zeitaufwendiges Auftrennen von Substanzgemischen notwendig ist, da auch isomere Verbindungen nebeneinander nachgewiesen werden können. Grund hierfür ist, dass ein REMPI-Spektrum wie ein Fingerabdruck für ein bestimmtes Molekül spezifisch ist [70].

Weickhardt et al. [13] hatten gezeigt, dass mittels REMPI-Spektroskopie die drei Isomere des Dichlorbenzols nebeneinander nachgewiesen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit war von Interesse, wie sich die elektronische Struktur und Geometrie im ersten elektronisch angeregten Zustand und auch im kationischen Grundzustand für die drei Isomere unterscheiden. Dazu wurden die Anregungsenergie in den S_1 -Zustand, sowie die Ionisationsenergie und die Schwingungsspektren der beiden untersuchten Zustände aufgenommen. Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es den Einfluss des

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Substitutionsmusters der Chlor-Atome auf die Lage der Anregungsenergie, der Ionisationsenergie und der Schwingungen im S_1 und D_0 Zustand zu ermitteln. Insbesondere die mit Hilfe der MATI-Spektroskopie sehr genau bestimmte Ionisationsenergie, gehört zu den wichtigsten thermodynamischen Größen überhaupt, da mit ihrer Kenntnis und mit Hilfe von Kreisprozessen zahlreiche anderen Größen zugänglich sind [2].

Substituiert man die Wasserstoff-Atome des Benzol-Moleküls durch andere Atome, so wird hierdurch die Elektronenverteilung des aromatischen Ringes beeinflusst. Dieses kann zu Änderungen der elektronischen Struktur, der Anregungsenergie, der Ionisationsenergie und der Geometrie des Moleküls führen. Bei zweifach substituierten Benzol-Derivaten bewirken die verschiedenen Substitutionsmuster unterschiedliche molekulare Eigenschaften und Reaktivitäten der Spezies [99] [100].

Bei Chlor-Atomen handelt es sich allgemein um Substituenten mit einem positiven mesomeren Effekt ($+M$) und negativen induktiven Effekt ($-I$). Das bedeutet, dass die Chlor-Atome zum einen durch ihre freien Elektronenpaare in der Lage sind Elektronendichte in den aromatischen Ring zu schieben, zum anderen aber auch Elektronendichte aus dem Ring auf Grund ihrer relativ hohen Elektronegativität abzuziehen. Diese beiden Effekte wirken also gegeneinander.

Es existieren bereits Untersuchungen über den Einfluss anderer Substituenten am aromatischen Ring auf die Lage der elektronischen Zustände und der Schwingungszustände darin. So wurden die Isomere des Difluorbenzols bereits mit Hilfe von REMPI und MATI untersucht [93] [101] [102]. Vor kurzem wurden die Ergebnisse der MATI-Experimente an den Isomeren von Fluortoluol [103] [104] [105], Fluoramin [106] [107] [108] [109] und Methylanilin [2] publiziert. Die dort gefundenen Resultate werden mit den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen verglichen.

Daneben wurde der Einfluss der zwei Chlor-Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl auf die Lage der vibronischen Zustände untersucht. Für das p -Dichlorbenzol haben bereits Rohlfing et al. [12] den auftretenden Shift der Schwingungsmoden im S_1 -Zustand detektiert. Abhängig von der Beteiligung der Chlor-Atome an der Schwingung des Moleküls konnte eine Verschiebung der Frequenzen der angeregten Schwingungsmoden von einigen Wellenzahlen detektiert werden. Der Shift stellte sich dabei als sehr hilfreich für die Zuordnung der beobachteten Schwingungen heraus. Auch für Chlorbenzol [40] und p -Chlortoluol [110] wurde die Verschiebung einzelner Schwingungsbanden im S_1 -Zustand detektiert. Im kationischen Zustand treten diese Verschiebungen auch auf, allerdings ist die Halbwertsbreite der Banden mit etwa 13 cm^{-1} so groß, dass der Shift nicht mehr in diesem Maße signifikant für die Zuordnung der Schwingungen eingesetzt werden kann.

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte neben der Zuordnung nach Herz-

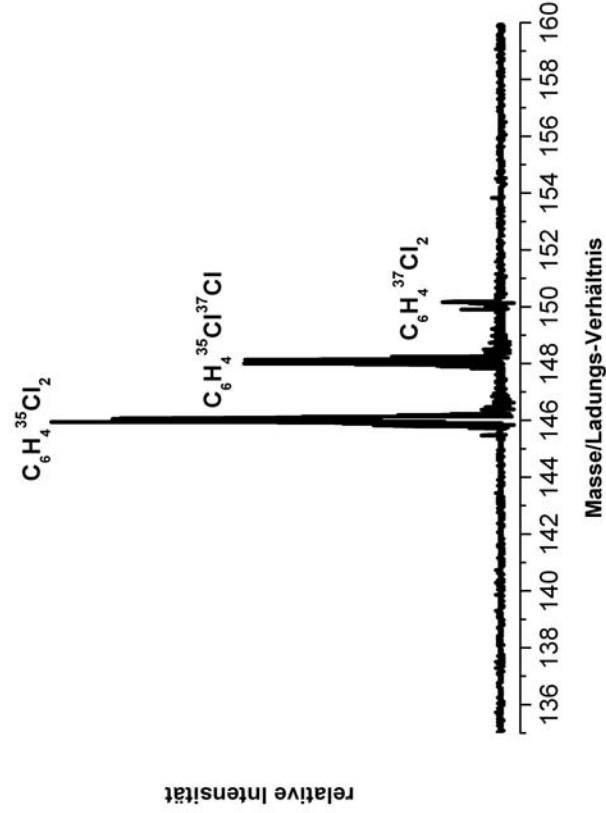


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von *o*-Dichlorbenzol im Bereich des Molekülpeaks.

berg [111], die für alle Moleküle möglich ist, vor allem nach der Wilson-Nomenklatur [112], außerdem wurden die Nomenklatur von Lord [113] für die Bezeichnung der Indizes verwendet. Bei der Wilson-Nomenklatur wird das Aussehen der Normalmoden mit dem der Benzol-Schwingungen verglichen. (Im Anhang befindet sich auf Seite 157 eine Abbildung der 30 Normalmoden des Benzols.) Diese Art der Bezeichnung hat den Vorteil, dass der geübte Spektroskopiker sich sofort die Form der Schwingung vorstellen kann.

Allerdings bewirkt die Substitution zweier Wasserstoff-Atome des Benzols durch Chlor-Atome, dass sich das Aussehen einzelner Normalschwingungsmoden stark verändert. Dieses wiederum führt zu einer teilweise drastischen Verschiebung der Schwingungsfrequenzen.

5.2 REMPI-Messungen der drei Dichlorbenzole

Da Chlor aus den zwei Isotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl besteht, beobachtet man im Massenspektrum der Dichlorbenzole ein Peak-Pattern von $^{35}\text{Cl}_2$, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ - und $^{37}\text{Cl}_2$ -Dichlorbenzole-Molekülen entsprechend der drei natürlich vorkommenden Chlor-Isotopomere (siehe Abb. 5.1). Ihre Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse 146 : 148 : 150 sind gegeben durch das

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

theoretische Intensitäts-Verhältnis 9, 3 : 6, 1 : 1, 0. Das Masse-Signal des schwersten Isotomers konnte nur äußerst schwach im Massenspektrum detektiert werden. Es wurden daher nur REMPI-Spektren und anschließend MATI-Spektren über die beiden leichteren Isotopomere aufgenommen.

Die Bestimmung und Zuordnung der Schwingungszustände im S_1 -Zustand ist hier bei Voraussetzung gewesen für die Aufnahme von $(1+1')$ -MATI-Spektren über diese Schwingungszustände.

5.2.1 REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol

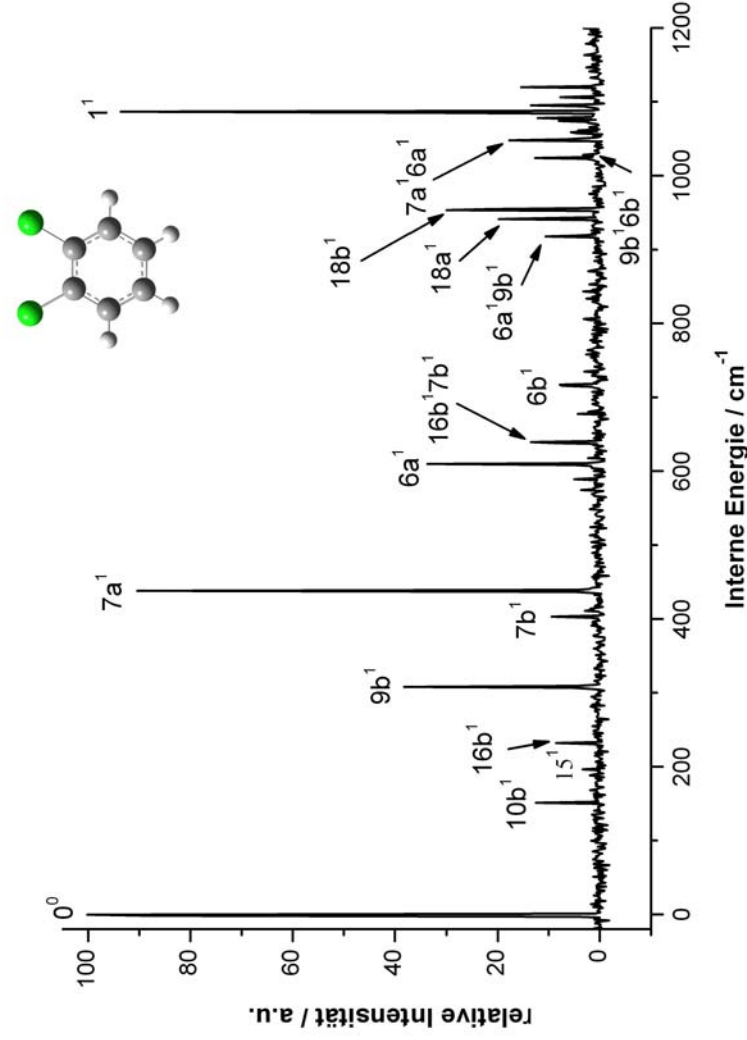


Abbildung 5.2: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol.

Das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol ist in Abb. 5.2.1 gezeigt. Hierbei wurde der erste Laser im Bereich von 265 bis 277 nm durchgestimmt, während der zweite Laser konstant auf 260 nm eingestellt wurde.

o-Dichlorbenzol gehört zur Punktgruppe C_{2v} . Die Anregung eines Elektrons in den

5.2 REMPI-Messungen der drei Dichlorbenzole

		<i>o</i> -Dichlorbenzol Monomer				Argon Komplex				
Bezeichnung		Sym.	Energie	beob. Shift	berechn. Shift	rel. Int.			Energie	rel. Int.
Wilson	Herzberg									
0^0	0^0	a_1	0	0,0	0,0	100			0	100
b_x^1									11	7
b_x^2									22	6
b_x^3									34	5
s_z^1									45	10
$10b^1$	20^1	b_1	149	0,0	0,1	13			160	6
15^1	11^1	a_1	197	2,2	2,8	4			198	3
$16b^1$	19^1	b_1	233	0,0	0,2	9			241	5
$9b^1$	30^1	b_2	309	2,7	2,8	38			308	8
$7b^1$	29^1	b_2	404	1,3	1,4	9				
$7a^1$	10^1	a_1	437	2,4	2,4	90			440	50
$7a^1 b_x^3$									478	4
$7a^1 s_z^1$									486	8
			560	0,0		5				
			580	0,0		7				
$6a^1$	9^1	a_1	610	1,4	1,3	34			614	5
$7b^1 16b^1$	$29^1 19^1$	a_2	640	0,3	0,2	14				
$6b^1$	28^1	b_2	718	1,4	1,5	8				
$6a^1 9b^1$	$9^1 30^1$	b_2	919	2,8	4,1	11			925	11
$18a^1$	26^1	b_2	940	0,0	0,0	20			948	15
$18b^1$	8^1	a_1	954	0,0	0,0	30				
$9b^1 6b^1$	$30^1 28^1$	a_1	1025	4,2	4,3	13				
$6a^1 7a^1$	$9^1 10^1$	a_1	1048	4,1	3,8	18			1052	4
			1058	0,0		7			1063	5
$16a^2 7a^1$	$15^2 10^1$	a_1	1079	2,8	2,7	13				
1^1	7^1	a_1	1088	1,2	0,7	94			1091	6
			1094	1,6		14				
			1106	0,0		8				

Tabelle 5.1: Zuordnung und relative Intensitäten der beobachteten Schwingungsmoden im REMPI-Spektrum von *o*-Dichlorbenzol und von *o*-Dichlorbenzol-Argon.

ersten elektronisch angeregten Zustand entspricht dem $S_1 \leftarrow S_0$ (${}^1A_1 \leftarrow {}^1A_1$) Übergang. Da man davon ausgehen kann, dass sich der Hauptteil der Moleküle im Schwingungsgrundzustand befinden, sind nach Franck-Condon nur totalsymmetrische Moden (a_1 -symmetrisch) im REMPI-Spektrum erlaubt. Bei Herzberg-Teller-Kopplung werden zusätzlich, da der Dipol-Operator nach a_1 , b_1 und b_2 transformiert, noch b_1 und b_2 sym-

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

metrische Moden beobachtet.

Der elektronische Ursprung wurde für die beiden untersuchten Isotomere mittels Zwei-Farben-REMPI zu $36238 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Innerhalb der Messgenauigkeit konnte keine Verschiebung des elektronischen Ursprungs auf Grund der Substitution durch das schwerere ^{37}Cl -Isotop festgestellt werden. Der ermittelte Wert stimmt relativ gut mit den Werten von Anno et al. [14] und Shimoda et al. [91] überein, die den 0-0-Übergang bei 36323 cm^{-1} und 36245 cm^{-1} beobachtet haben. Der von Weickardt et al. [13] gemessene Wert von 36217 cm^{-1} weicht etwas stärker ab, aber wie man bei den anderen zwei Isomeren feststellen wird, ist da die Diskrepanz entsprechend.

Das aufgenommene REMPI-Spektrum im Bereich bis 1200 cm^{-1} wird von totalsymmetrischen Schwingungen dominiert. Neben dem elektronischen Ursprung werden die $7a^1$ -Mode bei 437 cm^{-1} und die 1^1 bei 1088 cm^{-1} mit sehr großer Intensität beobachtet. Man findet mit der $10b^1$ und der $16b^1$ noch b_1 symmetrische Schwingungsmoden im Spektrum, sowie außerdem zahlreiche b_2 symmetrische Schwingungsmoden. Vor allem die Intensität der b_2 symmetrischen Schwingungsmoden ist auffällig. Diese kann durch Herzberg-Teller Kopplung erklärt werden. Möglich wäre allerdings auch eine Abnahme der Symmetrie im S_1 -Zustand zu C_s . In diesem Fall besäßen die ehemals b_2 symmetrischen Schwingungsmoden a^1 -Symmetrie und wären Franck-Condon erlaubt. Wie bei einer detaillierten Ausführung der Rechnungen aber noch gezeigt wird, gibt es dabei keine Andeutung für die gerade spekulierte Symmetrieabnahme (siehe Kapitel 5.4).

Im Gegensatz zum elektronischen Übergang beobachtet man bei einigen Schwingungen eine Verschiebung der Frequenzen um einige Wellenzahlen. Der gemessene Shift ist abhängig von der Stärke der Beteiligung der Chlor-Atome an der angeregten Schwingung. Diese Verschiebung ist somit für die angeregte Schwingung spezifisch und erleichtert die Zuordnung der beobachteten Moden im REMPI-Spektrum. Einen ausgeprägten Shift von $2,4 \text{ cm}^{-1}$ zeigt etwa die $7a^1$ -Mode. Es handelt sich hierbei um die erste detaillierte Zuordnung der Schwingungsfrequenzen im S_1 -Zustand. In Tabelle 5.1 ist eine Zusammenfassung der zugeordneten Schwingungsfrequenzen dargestellt. Die Zuordnung erfolgte dabei mit Hilfe der durchgeführten Rechnungen auf CIS und CASSCF Niveau, sowie mit Hilfe des detektierten Shifts einzelner Schwingungsfrequenzen. Dieser ist, wie bereits erläutert, abhängig von der Stärke der Beteiligung der Chlor-Atome an der jeweiligen Schwingung. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

5.2.2 REMPI-Spektrum von *m*-Dichlorbenzol

Genau wie das *ortho*-Isomer gehört auch *m*-Dichlorbenzol zur Punktgruppe C_{2v} . Die Anregung in den ersten elektronisch angeregten Zustand entspricht einem ${}^1B_2(S_1) \leftarrow {}^1A_1(S_0)$ -Übergang. Entsprechend sind auch hier nur Schwingungen mit a_1 Symmetrie Frank-Condon erlaubt. Durch Herzberg-Teller-Kopplung können zusätzlich noch Moden mit a_2 und b_2 Symmetrie im Spektrum auftauchen.

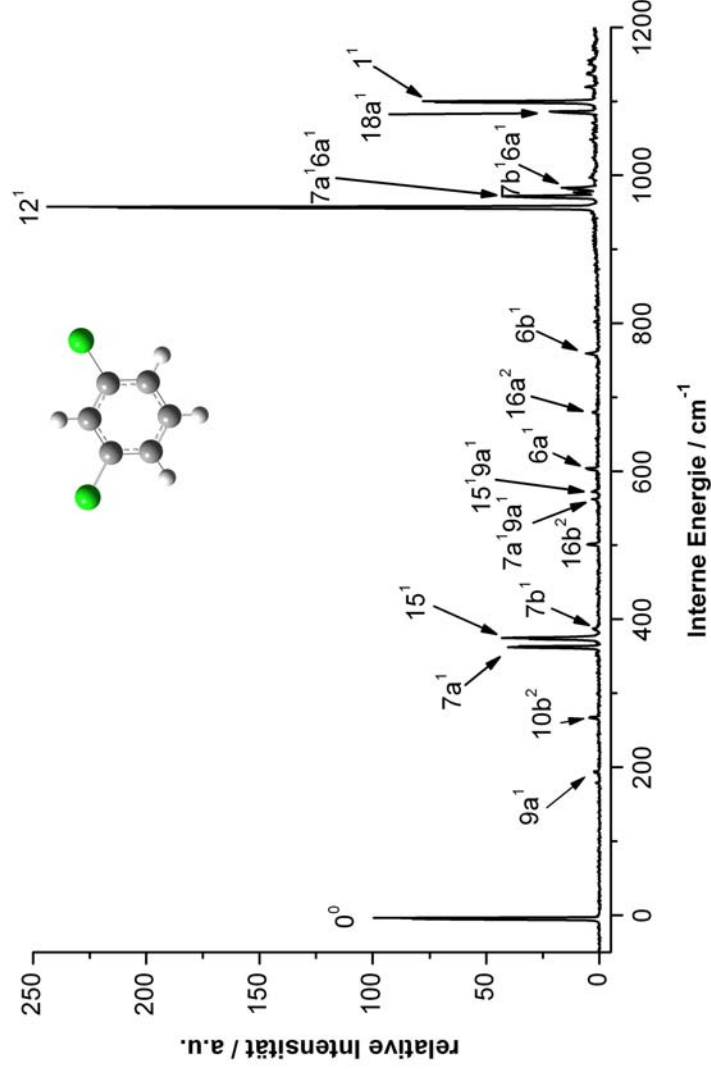


Abbildung 5.3: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von *m*-Dichlorbenzol.

Das $(1+1')$ -REMPI-Spektrum über die ersten 1200 cm^{-1} von *m*-Dichlorbenzol ist in Abb. 5.3 gezeigt. Der elektronische Ursprung wurde bei $36193 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ detektiert. Dieser Wert stimmt perfekt mit dem Wert von Shimoda et al. [91] überein, die ebenfalls einen Wert von 36193 cm^{-1} mit Hilfe von Fluoreszenz-Spektroskopie gemessen haben. Das Ergebnis weicht wiederum etwas von dem von Weickhardt et al. [13] ab, die den 0-0-Übergang bei 36174 cm^{-1} beobachtet haben.

Das aufgenommene REMPI-Spektrum zeigt im Bereich bis 1200 cm^{-1} nur relativ wenige intensive Übergänge. Es wird dominiert von der totalsymmetrischen Schwingungsmoden 12^1 . Hierbei handelt es sich um die dreieckige C-C-C-Knickschwingung des

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

		<i>m</i> -Dichlorbenzol Monomer				Argon Komplex	
Bezeichnung	Sym.	Energie	beob.	berechn.	rel.	Energie	rel.
Wilson Herzberg			Shift	Shift	Int.		Int.
0 ⁰	<i>a</i> ₁	0	0,0	0,0	100	0	100
<i>b</i> _x ²						23	10
<i>b</i> _x ³						36	6
<i>s</i> _z						43	11
9 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	201	1,3	2,1	5		
10 <i>b</i> ²	<i>a</i> ₁	270	0,3	0,5	5		
7 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	365	3,3	3,8	41	368	8
15 ¹	<i>b</i> ₂	378	1,9	1,8	43	380	17
7 <i>b</i> ¹	<i>b</i> ₂	390	0,6	1,6	3		
16 <i>b</i> ²	<i>a</i> ₁	504	0,0	0,2	5		
7 <i>a</i> ¹ 9 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	565	4,2	3,3	1		
15 ¹ 9 <i>a</i> ¹	<i>b</i> ₁	575	1,9	1,6	1		
6 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	607	1,1	1,0	3		
16 <i>a</i> ²	<i>a</i> ₁	680	0,0	0,2	2		
6 <i>b</i> ¹	<i>b</i> ₂	762	0,8	1,8	3		
12 ¹	<i>a</i> ₁	961	0,0	0,0	100		
7 <i>a</i> ¹ 6 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	975	4,1	4,4	18		
7 <i>b</i> ¹ 6 <i>a</i> ¹	<i>b</i> ₂	986	5,0	4,0	7		
18 <i>a</i> ¹	<i>a</i> ₁	1090	0,0	0,0	9		
1 ¹	<i>a</i> ₁	1103	0,7	0,6	32		
9 <i>b</i> ¹	<i>b</i> ₂	1124	0,0	0,0	3		
		1140	1,4		2		
		1106	1,4		2		

Tabelle 5.2: Zuordnung und relative Intensitäten der beobachteten Schwingungsmoden im REMPI-Spektrum von *m*-Dichlorbenzol und von dem *m*-Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Molekül.

aromatischen Ringes.

Neben totalsymmetrischen Moden werden auch b_2 symmetrische Schwingungen beobachtet. Die 15^1 -Schwingungsmode bei 378 cm^{-1} zeigt besonders starke Intensität. Ihr gemessener Chlor-Isotopen-Shift beträgt $1,9\text{ cm}^{-1}$, was sehr gut mit dem berechneten Wert von $1,8\text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt. Einen signifikanten Chlor-Isotopen-Shift zeigt auch die $7a^1$ -Mode bei 365 cm^{-1} mit $3,3\text{ cm}^{-1}$ (berechneter Shift $3,8\text{ cm}^{-1}$). Diese Normalschwingung ist auch an zwei Kombinationsbanden mit entsprechend großem Shift beteiligt. Insbesondere die $7a^16a^1$ Kombinationsbande besitzt mit 18 % relativ große Intensität. Dieses ist bemerkenswert, da die $6a^1$ Fundamentalmode selbst nur äußerst schwach im REMPI-Spektrum bei 607 cm^{-1} beobachtet wird.

5.2.3 REMPI-Spektrum von *p*-Dichlorbenzol

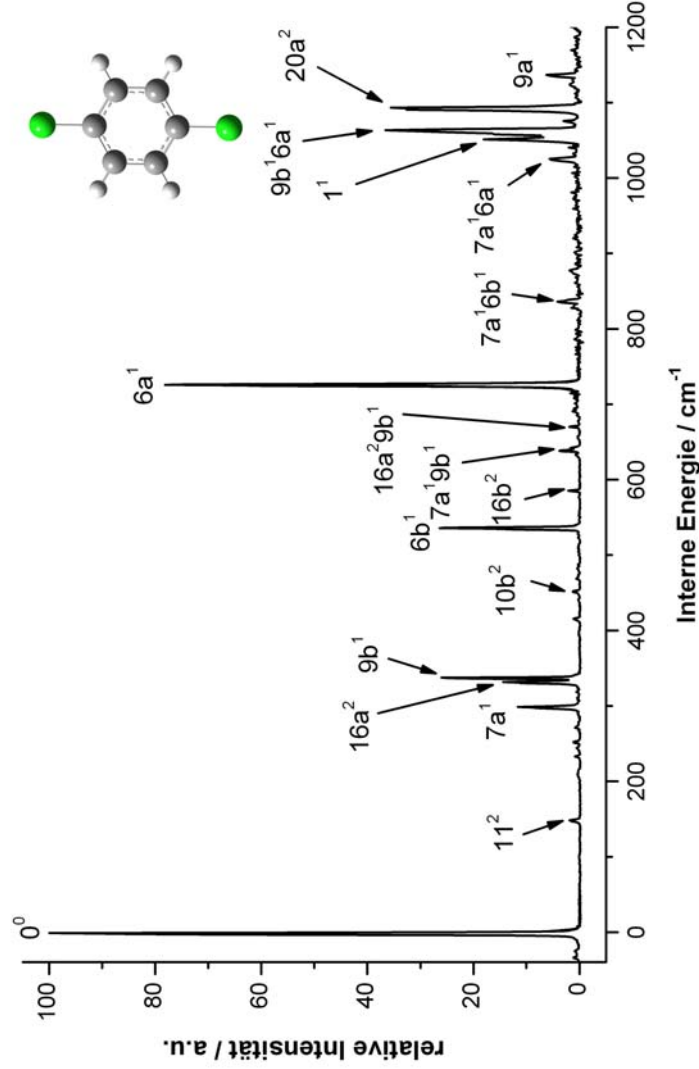


Abbildung 5.4: $(1+1')$ -REMPI-Spektrum von *p*-Dichlorbenzol.

p-Dichlorbenzol gehört im Gegensatz zu den anderen beiden Isomeren zu der höher symmetrischen Punktgruppe D_{2h} . Der betrachtete elektronische Übergang entspricht

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

einer ${}^1B_{2u}(S_1) \leftarrow {}^1A_1(S_0)$ Anregung. Damit sind nach Franck-Condon nur a_g symmetrische Schwingungen erlaubt.

Für die Aufnahme des $(1+1')$ -REMPI-Spektrums wurde der erste Laser im Bereich von 280 bis 270 nm gescannt, während der zweite Laser konstant bei 265 nm gehalten wurde. Der elektronische Ursprung wird bei $35752 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Dieser Wert stimmt perfekt mit dem von Shimoda et al. [91] bestimmten Ergebnis von 35752 cm^{-1} überein, genauso wie mit dem von Anno et al. [14] ermittelten Wert von 35750 cm^{-1} . Er weicht leicht von dem Ergebnis von Sands et al. [15], sowie dem von Rohlffing et al. [12] ab, die beide den Ursprung zu 35746 cm^{-1} bestimmten. Der von Weickhardt et al. [13] ermittelte Wert von 35731 cm^{-1} weicht, analog den vorherigen Messergebnissen, relativ deutlich ab.

		<i>p</i> -Dichlorbenzol Monomer				Argon Komplex	
Bezeichnung	Sym.	Energie	beob.	berechn.	rel.	Energie	rel.
Wilson Herzberg			Shift	Shift	Int.		Int.
0^0	a_g	0	0,0	0,0	100	0	100
s_z							
11^2	a_g	150	1,2	1,1	3		
$7a^1$	a_g	298	3,3	3,8	15	300	20
$16a^2$	a_g	332	0,0	0,0	19	332	3
$9b^1$	b_{3g}	337	0,8	0,9	34	338	10
$10b^2$	a_g	451	0,0	0,3	2		
$6b^1$	b_{3g}	536	0,0	0,1	35	506	4
$16b^2$	a_g	585	0,0	0,2	3	536	10
$7a^19b^1$	b_{3g}	638	4,0	4,1	5	638	5
						692	9
$16a^29b^1$	b_{3g}	670	0,7	0,9	3		
$6a^1$	a_g	726	0,7	0,9	78	725	15
$7a^16b^1$	b_{3g}	836	3,8	3,3	4		
$7a^16a^1$	a_g	1028	4,5	4,0	6		
1^1	a_g	1054	1,1	0,8	18		
$9b^16a^1$	b_{3g}	1065	2,4	1,8	36		
$20a^2$	a_g	1093	5,5	7,0	35		
$9a^1$	a_g	1139	0,1	0,0	6		

Tabelle 5.3: Zuordnung und relative Intensitäten der beobachteten Schwingungsmoden im REMPI-Spektrum von *p*-Dichlorbenzol und von *p*-Dichlorbenzol-Argon.

Der erste elektronisch angeregte Zustand dieses Isomers wurde bereits detailliert von Rohlfing et al. [12], sowie von Sands et al. [15] untersucht. Die meisten Zuordnungen wurden im Rahmen dieser Arbeit unterstützt. Das REMPI-Spektrum wird dominiert von totalsymmetrischen Schwingungsmoden. Besonders intensiv werden der elektronische Ursprung und die $6a^1$ -Normalschwingung bei 726 cm^{-1} beobachtet. Daneben besitzen aber auch b_{3g} symmetrische Moden relativ große Intensität, wie etwa die $9b^1$ bei 337 cm^{-1} . Einen sehr großen detektierten Isotopenshift zeigt wie bei m -Dichlorbenzol die $7a^1$ -Mode bei 298 cm^{-1} , die allerdings im REMPI-Spektrum des *para*-Isomers nur mit mittlerer Intensität beobachtet wird. Die größte Verschiebung zeigt jedoch der erste Oberton der $20a$ mit $5,5\text{ cm}^{-1}$. Bei dieser Normalschwingung handelt es sich um eine ehemalige C-H-Streckschwingung des Benzols, die durch die Substitution mit zwei Chlor-Atomen dramatisch ihre Frequenz verringert hat.

Die Peaks bei 638 cm^{-1} und bei 836 cm^{-1} wurden hier das erste Mal den Kombinationsbanden $7a^19b^1$ und $7a^16b^1$ zugeordnet. Die Zuordnung der ersten Bande konnte auch mittels MATI-Spektroskopie über diesen Schwingungszustand bestätigt werden.

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

5.3.1 MATI-Spektren von *o*-Dichlorbenzol

Um ein detailliertes Bild des kationischen Grundzustandes zu erhalten, wurden MATI-Spektren bei Anregung nahezu aller Schwingungszustände im Bereich bis knapp 1000 cm^{-1} des S_1 -Zustandes aufgenommen. Eine Zusammenfassung der beobachteten Schwingungsfrequenzen im Kation ist in Tabelle 5.4 dargestellt. Insgesamt war es hiermit erstmalig möglich, zum einen die Ionisationsenergie mit hoher Genauigkeit zu messen, zum anderen eine Vielzahl von Schwingungen zu detektieren und über ihre Intensitäten und Frequenzen Aussagen über eine mögliche Geometrieänderung während der Ionisation zu machen.

Es wurden dabei stets die beiden Isotopomere $^{35}\text{Cl}_2$ und $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ detektiert, um eine mögliche Verschiebung von Schwingungsfrequenzen und vor allem auch der Ionisationsenergie zu detektieren. Man beobachtet im kationischen Zustand in Abhängigkeit vom Einfluss der Chlor-Atome an der jeweiligen molekularen Schwingung eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen der Isotope. Allerdings ist die Halbwertsbreite der aufgenommenen MATI-Peaks mit 13 cm^{-1} so groß, dass eine genaue Ermittlung der Verschiebung analog zum S_1 -Zustand nicht möglich ist. Des Weiteren war auch für die Zuordnung der Schwingungsbanden der Shift nicht so aussagekräftig im Vergleich mit den im Folgen-

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

den beschriebenen Möglichkeiten: So erfolgte die Zuordnung der Schwingungen durch Vergleich der MATI-Spektren bei Aufnahme über die verschiedenen Zwischenzustände, sowie durch Vergleich mit den Ergebnissen der durchgeführten Rechnungen. In Tabelle 5.5 sind die 30 Normalmoden des *ortho*-Isomers mit ihren berechneten Schwingungsfrequenzen im S_0 -, S_1 - und im D_0 -Zustand dargestellt und den gemessenen Schwingungsfrequenzen gegenübergestellt.

MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung

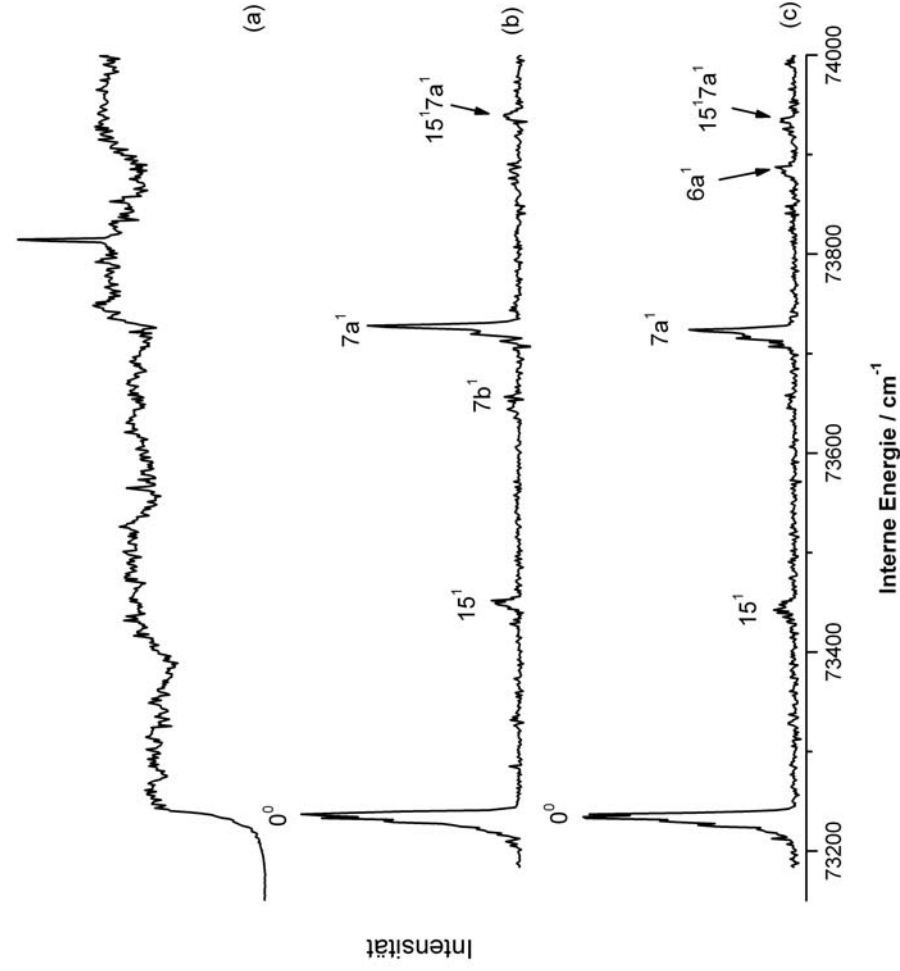


Abbildung 5.5: PIE-Spektrum (a) und MATI-Spektren via des schwingungslosen S_1 -Zustandes (b) des $^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomers und (c) des $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Isotopomers von *o*-Dichlorbenzol zur Bestimmung der Ionisationsenergie.

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

		Zwischenzustände im S_1 -Zustand										
Mode	0^0	$10b^1$ (20 ¹)	$16b^1$ (19 ¹)	$9b^1$ (30 ¹)	$7b^1$ (29 ¹)	$7a^1$ (10 ¹)	$6a^1$ (9 ¹)	$16b^17b^1$ (19 ² 29 ¹)	$6b^1$ (28 ¹)	$18a^1$ (26 ¹)	$18b^1$ (8 ¹)	1^1 (7 ¹)
0^0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$10b^1$	196											
15^1	212				208							210
$9b^1$				298								
β				318								
$7b^1$	410			412	408	413		410				
$16b^1$		418										
$7a^1$	489			478		489	489			488		492
$9b^115^1$				497								
$\beta15^1$				510								
				529						584		
$6a^1$	650					649	653			633		
$10b^17a^1$		686										
$7a^115^1$	704											
$6b^1$												738
$9b^17a^1$				787								
$\beta7a^1$				809								
$16b^17b^1$	831							828				
$7a^2$	981				898							
$18b^1$						980						
1^1									1134	989	990	1134
$6a^17a^1$									1140	1133		1186
$9a^1$												1205
$18b^115^1$												1278
$18a^1$										1358		
1^17a^1										1391	1391	1630

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) und ihrer Bezeichnung im ionischen Grundzustand D_0 von *o*-Dichlorbenzol bei Anregung über verschiedene Schwingungen im S_1 -Zustand.

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Bezeichnung		Sym.	S ₀		S ₁		D ₀		
Wilson	Herzberg		Exp.	DFT	Exp.	CASSCF	CIS	Exp.	DFT
15	11	a ₁	203	202	197	195	203	210	213
7a	10	a ₁	480	477	437	444	445	489	489
6a	9	a ₁	660	671	610	602	619	653	651
18b	8	a ₁	1041	1056	954	915	995	990	995
1	7	a ₁	1130	1139	1088	1069	1125	1134	1118
9a	6	a ₁	1162	1186		1159	1176	1186	1190
14	5	a ₁	1276	1309		1719	1709		1316
19a	4	a ₁	1468	1488		1399	1446		1441
8a	3	a ₁	1575	1608		1512	1567		1523
20a	2	a ₁	3070	3190		3128	3134		3205
2	1	a ₁	3070	3206		3147	3155		3217
10a	16	a ₂	154	134		76	82		93
16a	15	a ₂	504	523		304	307		658
4	14	a ₂	695	727		457	364		658
17a	13	a ₂	855	868		558	668		859
5	12	a ₂	975	988		662	840		991
10b	20	b ₁	241	233	149	148	101	196	214
16b	19	b ₁	435	449	233	277	276	418	425
11	18	b ₁	752	761		520	612		763
17b	17	b ₁	934	955		609	744		975
9b	30	b ₂	334	338	309	313	314	298	312
7b	29	b ₂	429	427	404	403	407	408	410
6b	28	b ₂	740	746	718	708	726	738	736
12	27	b ₂	1038	1041		980	1041		1059
18a	26	b ₂	1130	1150	940	1047	1100	1391	1402
3	25	b ₂	1252	1277		1217	1229		1203
19b	24	b ₂	1438	1461		1389	1424		1402
8b	23	b ₂	1575	1615		1529	1514		1515
13	22	b ₂	3070	3177		3115	3121		3196
20b	21	b ₂	3070	3202		3142	3130		3215

Tabelle 5.5: Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) für den elektronischen Grundzustand, den ersten elektronisch angeregten Zustand und den ionischen Grundzustand von *o*-Dichlorbenzol. Die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen für den elektronischen Grundzustand wurden im Scheerer et. al. [114] entnommen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen im S₁- und D₀-Zustand wurden mit einem Faktor von 0,98 bzw. 0,95 skaliert.

Die Bestimmung der adiabatischen Ionisationsenergie erfolgte zunächst grob mittels der Photo-Ionisations-Effizienz (PIE) Spektroskopie. Das dabei erhaltene Spektrum ist in Abb. 5.5 (a) dargestellt. Die Ionisationsenergie konnte mit diesem Verfahren zu $73229 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. In dem Spektrum kann man außerdem sehr schwach die zu den einzelnen Schwingungsbanden gehörenden Stufen der 15^1 und der $7a^1$ erkennen. Bei dem Peak bei 73814 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um einen intensiven Einfarben-REMPI-Übergang des Ionisationslasers bei 1340 cm^{-1} , möglich ist allerdings auch eine Autoionisationsresonanz. Dieser Bereich ist allerdings vorher nicht REMPI-spektroskopisch untersucht worden. Insgesamt lässt sich mit diesem Verfahren jedoch nur die Ionisationsgrenze relativ genau ermitteln.

Das MATI-Spektrum via des untersten Niveaus des ersten elektronisch angeregten Zustandes (S_1) ist in Abb. 5.5 (b) dargestellt. Der 0^0 -Übergang in den ${}^2B_1(D_0)$ -Zustand wird mit besonderer Intensität beobachtet. Die Ionisationsenergie ergibt sich hieraus zu $73237 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,0802 \pm 0,0007 \text{ eV}$). Analog zur Anregungsenergie in den S_1 -Zustand konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Verschiebung der Ionisationsenergie für die beiden untersuchten Isotopomere festgestellt werden (Abb. 5.5 (c)). Es handelt sich bei den hier bestimmten Werten um die bisher genauesten Ergebnisse der Ionisationsenergie. Frühere Messungen ergaben für die Ionisationsenergie von *o*-Dichlorbenzol $9,06$ bis $9,24 \text{ eV}$ [115] [116] [117] [118] [119]. Der 1962 von Watanabe et al. [115] mittels Photo-Elektronen-Spektroskopie veröffentlichte Wert von $9,07 \pm 0,01 \text{ eV}$ stimmt am besten mit dem hier ermittelten Ergebnis überein. Die Genauigkeit des Ergebnisses konnte mittels der MATI-Spektroskopie um eine Dekade erhöht werden. Von Watanabe wurden auch die weiteren Isomere untersucht. Hier sind die Abweichungen der bestimmten Ionisationsenergien sehr viel größer, so dass der Wert für das *ortho*-Isomer wohl eher zufällig so gut übereinstimmt.

Ein erster Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der $7a$ -Mode findet sich bereits im MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung. Dieses ist noch einmal in Abb. 5.6 in relativen internen Energien dargestellt. Zur Ermittlung des Schwingungsspektrums im kationischen Grundzustand wird von der gemessenen Gesamtenergie die Ionisationsenergie abgezogen. Neben dem schwingungslosen Übergang wird in erster Linie die $7a^1$ -Schwingung mit großer Intensität beobachtet. Daneben werden noch die totalsymmetrische Mode 15^1 , sowie die Kombinationsbande 15^17a^1 und der erste Oberton der $7a$ beobachtet. Die große Beteiligung der $7a$ Normalmode ist auffällig und als ein erster Hinweis auf eine mögliche Geometrieänderung bei der Ionisation in Richtung dieser Schwingung zu werten.

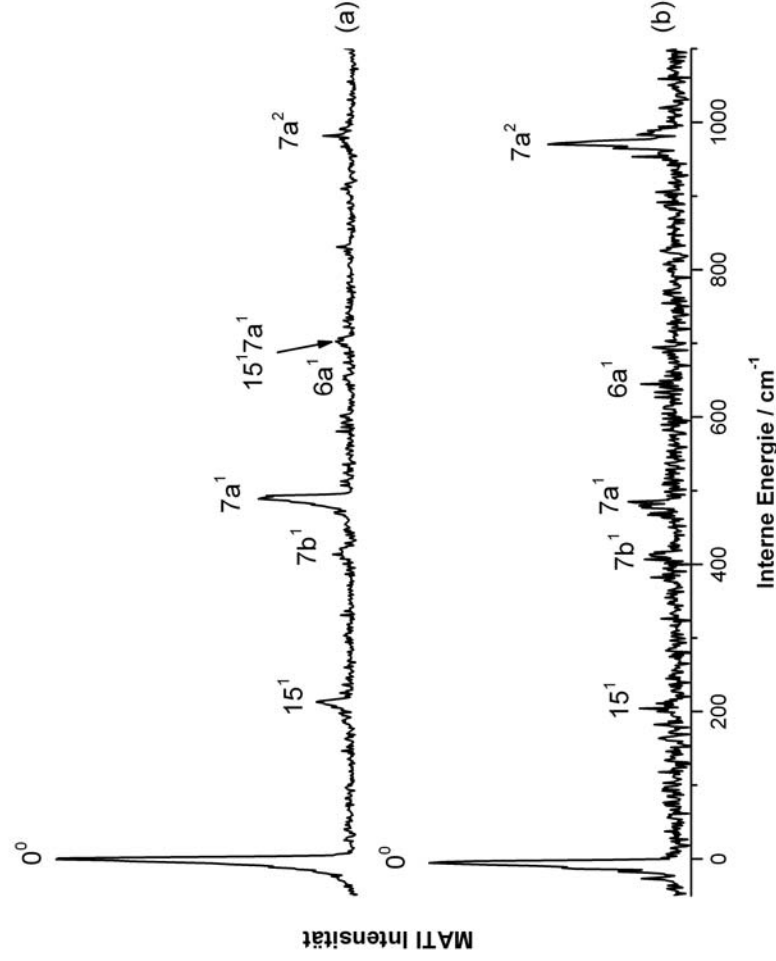
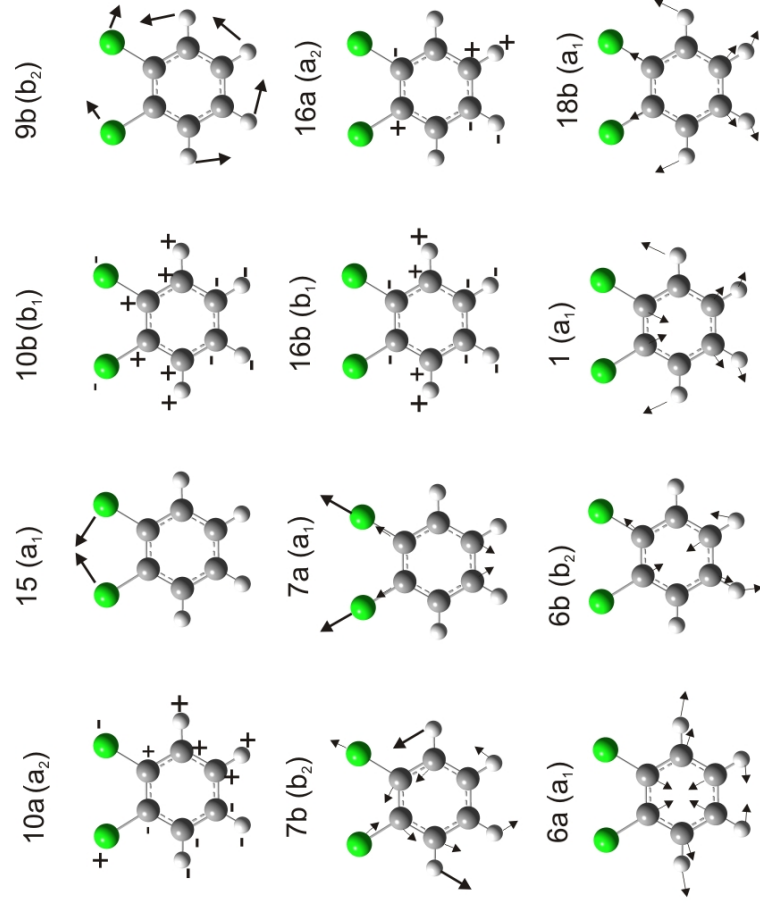


Abbildung 5.6: MATI Spektren von *o*-Dichlorbenzol (a) via des schwingungslosen S_1 -Zustandes und (b) via der $7a^1$ Mode im S_1 -Zustand.

Bei der $7a$ Mode handelt es sich um die ehemalige C-H-Streckschwingung des Benzols, die dort bei etwa 3000 cm^{-1} liegt. Die Substitution zweier Chlor-Atome bewirkt eine dramatische Freqenzerniedrigung auf etwa 400 cm^{-1} im *o*-Dichlorbenzol, des Weiteren ändert sich auch das Aussehen dieser Schwingung im Vergleich zum Benzol stark. Die relativ große Masse der Chlor-Atome führt zu einer starken Kopplung zwischen der Bewegung der Chlor-Atome und der Schwingung des Benzolrings [12]. Bei der $7a$ -Mode wird daher im *o*-Dichlorbenzol neben der C-Cl-Streckschwingung gleichzeitig eine Atmungsschwingung des Benzol-Rings beobachtet. In Abb. 5.7 ist die Schwingung noch einmal graphisch dargestellt.

Neben den totalsymmetrischen Moden wird nur eine b_2 symmetrische Schwingung bei 410 cm^{-1} , nämlich die $7b^1$ -Mode, beobachtet. Diese ist weder Franck-Condon noch Herzberg-Teller erlaubt, so dass ihre Aktivität nur durch vibronische Kopplung an einen höheren ionischen Zustand mit 2A_2 -Symmetrie erklärt werden kann.

Abbildung 5.7: Darstellung ausgewählter Normalmoden von *o*-Dichlorbenzol.

MATI über die $7a^1$ -Schwingung

Das aufgenommene MATI-Spektrum bei Anregung über $7a^1$ -Mode im S_1 -Zustand wird dominiert vom elektronischen Ursprung und dem ersten Oberton der $7a$. Die Anregung in die $7a^1$ wird dagegen nur sehr schwach beobachtet. Die bekannte Vorzugsregel ist hier also nicht erfüllt (siehe Abschnitt 2.1.4). Die Verschiebung des Franck-Condon-Überlapps zu Obertönen ist ein deutlicher Hinweis auf eine Geometrieänderung während der Ionisation in Richtung der aktivierten Mode. Eine mögliche Geometrieänderung wird auch von den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen unterstützt und dort noch ausführlich besprochen (siehe Abschnitt 5.4.2).

Insgesamt hat das Spektrum sonst große Ähnlichkeit mit dem MATI-Spektrum über den Schwingungsgrundzustand, nur dass die Intensitäten der $7a^1$ und der $7a^2$ ausgetauscht sind. Auch hier wird im Übrigen sehr schwach die b_2 symmetrische Mode $7b^1$ -Mode beobachtet.

MATI über die $6a^1$ und die 1^1 Schwingungen

Die MATI-Spektren, die man bei Anregung über die totalsymmetrischen Schwingungsmoden $6a^1$ und 1^1 im elektronisch angeregten Zustand erhält, sind in Abb. 5.8 dargestellt. Die 1^1 Mode ist eine der dominierenden Schwingungsbanden im REMPI-Spektrum. Sie entspricht der totalsymmetrischen „Breathing Mode“. Bei der $6a$ handelt es sich um die symmetrische Knickschwingung des aromatischen Rings (vgl. auch Abb. 5.7).

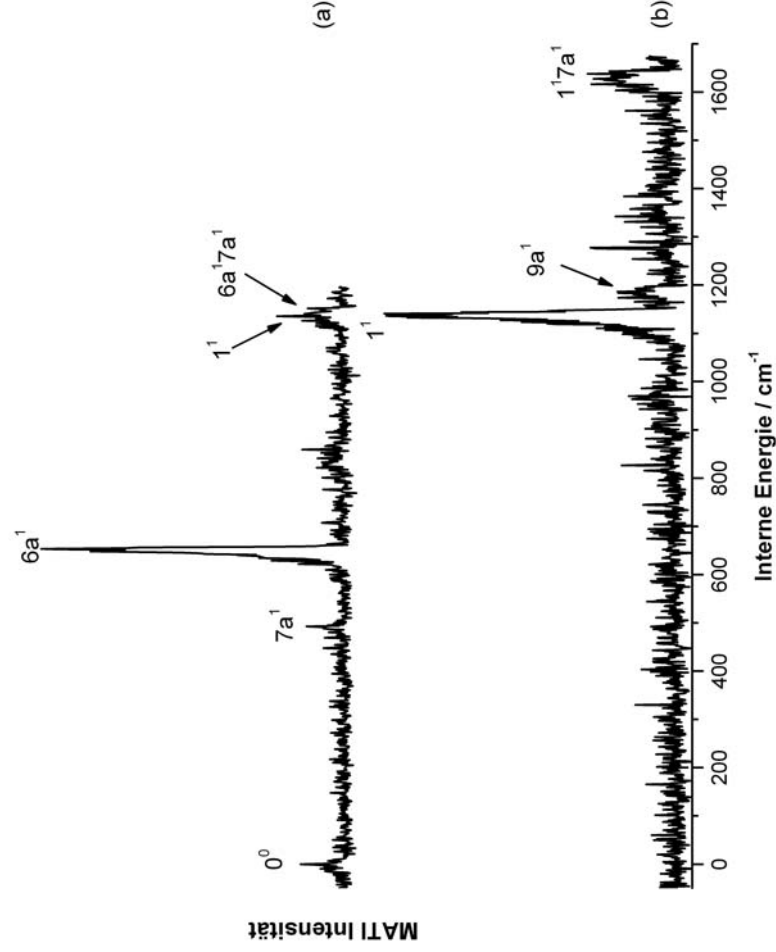


Abbildung 5.8: MATI Spektren von *o*-Dichlorbenzol bei Anregung (a) der $6a^1$ -Mode und (b) der 1^1 Mode.

Die MATI-Spektren werden jeweils dominiert vom vertikalen Übergang in die Schwingungsmoden, aus der die Anregung erfolgte. Die „Propensity-Rule“ ist hier somit jeweils erfüllt. Man beobachtet über die $6a^1$ Schwingung nur sehr schwache Banden der Anregung in den kationischen Grundzustand, in die $7a^1$ und in die 1^1 . Letztere Bande ist auf Grund ihrer geringen Intensität nur sehr schlecht aufgelöst, sie besitzt allerdings eine relativ große Halbwertsbreite mit etwa 17 cm^{-1} . Es kann daher vermutet werden, dass sich unter diesem Peak zwei Schwingungen verstecken, nämlich neben der 1^1 auch die

Kombinationsbande $6a^17a^1$.

Im MATI-Spektrum über die 1^1 -Schwingungsmode wird auf der höherenergetischen Seite bei 1186 cm^{-1} noch die $9a^1$ Schwingung beobachtet. Die Zuordnung dieser Schwingungsmoden erfolgt durch Vergleich mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen, welche die $9a^1$ bei 1186 cm^{-1} vorhersagen.

Die Zuordnung der $6a^1$ und der 1^1 Schwingungen im S_1 -Zustand konnte so mit Hilfe der MATI-Spektren über diese Zustände überprüft werden. Die Ergebnisse der Rechnungen zu den Schwingungsfrequenzen im Kation stimmen sehr gut mit den gemessenen Werten überein, so wird die $6a^1$ -Mode bei 653 cm^{-1} beobachtet, was sehr gut mit den vorhergesagten 651 cm^{-1} übereinstimmt. Auch für die 1^1 -Normalmode passen der experimentell ermittelte Wert von 1133 cm^{-1} und die theoretisch berechnete Frequenz von 1118 cm^{-1} gut überein.

MATI-Spektren über die b_2 symmetrischen Moden $9b^1$, $7b^1$ und $6b^1$

Bei der $9b$ und der $7b$ handelt es sich um unsymmetrische Ringschwingungen, die beide große Ähnlichkeit aufweisen, wie in Abb. 5.7 dargestellt ist. Im Benzol-Molekül bezeichnet die $7b$ Mode eine unsymmetrische C-H-Streckschwingung. Durch die Substitution mit zwei Chlor-Atomen ändert sich das Aussehen dieser Schwingung dramatisch, was eine drastische Abnahme der Schwingungsfrequenz von etwa 3000 cm^{-1} bei Benzol auf ungefähr 400 cm^{-1} im *o*-Dichlorbenzol bewirkt. Die relativ große Masse der Chlor-Atome bewirkt eine starke Kopplung zwischen der Schwingung des Benzolrings und der Bewegung der Chlor-Atome [12]. Diese Kopplung ist verantwortlich für die große Ähnlichkeit beider Schwingungsmoden, die sich allerdings in der Beteiligung der Chlor-Atome unterscheiden. Die Beteiligung der Chlor-Atome an der jeweiligen Schwingung des Kerngerüsts spiegelt sich in der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen der beiden untersuchten Isotopomere wieder. Die größere Anregung der C-Cl-Bindung wird für die $9b$ Schwingung beobachtet. Der hierfür kalkulierte Shift beträgt $2,8\text{ cm}^{-1}$, im Vergleich zu $1,4\text{ cm}^{-1}$ für die $7b$ Mode. Auch hiermit wird deutlich, dass sich das Aussehen der Normalmoden stark von dem bei Benzol beschriebenen unterscheidet und keine starre Trennung zwischen Ringschwingungen und C-Cl-Streckschwingungen möglich ist.

Beobachtung eines Doppelpeaks im MATI-Spektrum über die $9b^1$ Mode Das MATI-Spektrum über die b_2 symmetrische $9b^1$ (Abb. 5.9(a)) zeigt mehrere Besonderheiten. Der dominierende Peak im Spektrum bei 298 cm^{-1} wird der vertikalen Anregung in die $9b^1$ Mode zugeordnet, welche zu 312 cm^{-1} kalkuliert wurde. Auf der niedrigerenergetischen Seite dieses Peaks befindet sich ein weiterer Peak bei 318 cm^{-1} . Dieser soll hier mit

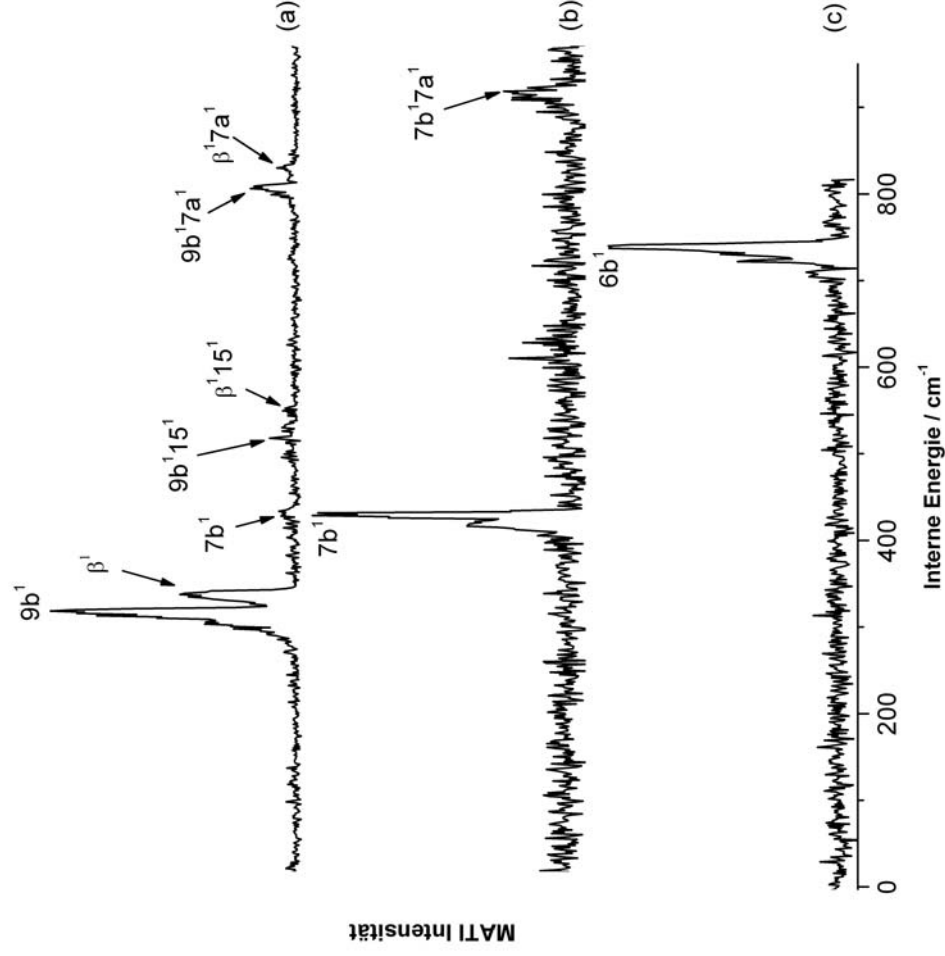


Abbildung 5.9: MATI-Spektren von *o*-Dichlorbenzol bei Anregung über die b_2 symmetrischen Schwingungsmoden (a) $9b^1$, (b) $7b^1$ und (c) $6b^1$.

β bezeichnet werden, da er bisher nicht zugeordnet werden konnte. Das Doppelpattern mit der dominierenden $9b^1$ Schwingungsmode und der 20 cm^{-1} dazu blauverschobenen β Mode findet sich auch bei 787 cm^{-1} und 809 cm^{-1} als Kombinationsbanden mit der $7a^1$ und sehr schwach auch bei 510 cm^{-1} und 529 cm^{-1} als Kombinationsbanden mit der 15^1 .

Auf Grund der relativ großen Intensität des β -Peaks erscheint es wahrscheinlich, dass es sich hierbei um eine b_2 symmetrische Schwingungsmode oder auch Kombinationsbande handelt. Nach Franck-Condon sollten Übergänge in Zustände anderer Symmetrie ja höchstens mit weitaus geringerer Intensität im Spektrum auftauchen. Möglich wäre auch ein „Doublett-Splitting“ der aktivierten $9b^1$ -Mode, was in zwei getrennten Peaks resultie-

ren würde. Solch ein „Splitting“ wurde im ZEKE-Spektrum von *p*-Aminobenzoesäure beobachtet [120]. Die Amino-Inversionsschwingung zeigte ein Aufspalten des Hauptpeaks von 37 cm^{-1} , deren Auftreten und Größe sich die Autoren allerdings nicht erklären konnten. Auch Riese [90] fand in seinen Untersuchungen des schwingungsaufgelösten kationischen Zustandes von Pyridin ein Doppel-Pattern beim Aktivieren der $6b^1$. Hier konnte allerdings gezeigt werden, dass es sich um eine gleichzeitige Anregung der $6a^1$ -Schwingungsmode handelt. In dem entsprechenden MATI-Spektrum über die $6a^1$ Mode wurden die Peaks ebenfalls beobachtet. Die Intensitätsverteilung der beiden Peaks im MATI-Spektrum über die $6b^1$ ist dem hier beobachteten Verhältnis sehr ähnlich. Allerdings erscheint eine gleichzeitige Aktivierung der $9a^1$ -Mode nicht möglich, da diese sich nach den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen bei 1190 cm^{-1} befinden soll. Des Weiteren befinden sich aber auch keine weiteren b_2 symmetrischen Schwingungsmode in der relevanten energetischen Position.

Eine weitere mögliche Erklärung wäre ein Doppelminimum der $9b^1$ im elektronisch angeregten Zustand. Dieses würde bei entsprechender Barrierengröße ein solches Aufspalten verursachen [121] [122]. Allerdings müssten in diesem Fall die durchgeführten Rechnungen zum S_1 -Zustand auf eine solche Potentialform der Schwingung hinweisen, etwa durch das Auftreten einer negativen Schwingungsfrequenz entlang dieser Mode. Dieses kann nicht festgestellt werden.

Die MATI-Spektren über die $7b^1$ und die $6b^1$ Mode zeigen jeweils als dominierende Bande im Spektrum den vertikalen Übergang in die zuvor aktivierte Mode (Abb. 5.9 (b) und (c)). Die $7b^1$ Schwingungsmode wird bei 408 cm^{-1} im kationischen Zustand beobachtet. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der berechneten Schwingungsfrequenz von 410 cm^{-1} überein. Auch für die $6b^1$ stimmen der experimentell bestimmte Wert von 738 cm^{-1} und der berechnete Wert der Schwingungsfrequenz von 736 cm^{-1} perfekt überein, so dass die im S_1 -Zustand getroffenen Bezeichnungen der beiden Moden mit Hilfe der hier gezeigten MATI-Spektren bestätigt werden konnte.

MATI-Spektren über die b_1 symmetrischen $10b^1$ und $16b^1$ Moden

Bei der $10b$ Schwingung handelt es sich um eine C-H-out-of-plane Schwingung, die einer Pendelbewegung des Moleküls ähnelt (vgl. Abb. 5.7). Das MATI-Spektrum bei Anregung dieser Schwingungsmode ist in Abb. 5.10 (a) dargestellt. Der vertikale Übergang in die $10b^1$ wird mit großer Intensität bei 196 cm^{-1} beobachtet, die durchgeführten Rechnungen hatten ihn bei 214 cm^{-1} vorhergesagt. Die Zuordnung der Normalschwingung im S_1 -Zustand konnte somit erfolgreich überprüft werden. Man findet im Spektrum noch eine

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Kombinationsbande der $10b^1$ mit der $7a^1$, sowie mit geringer Intensität die ebenfalls b_1 symmetrische $16b^1$ Schwingung.

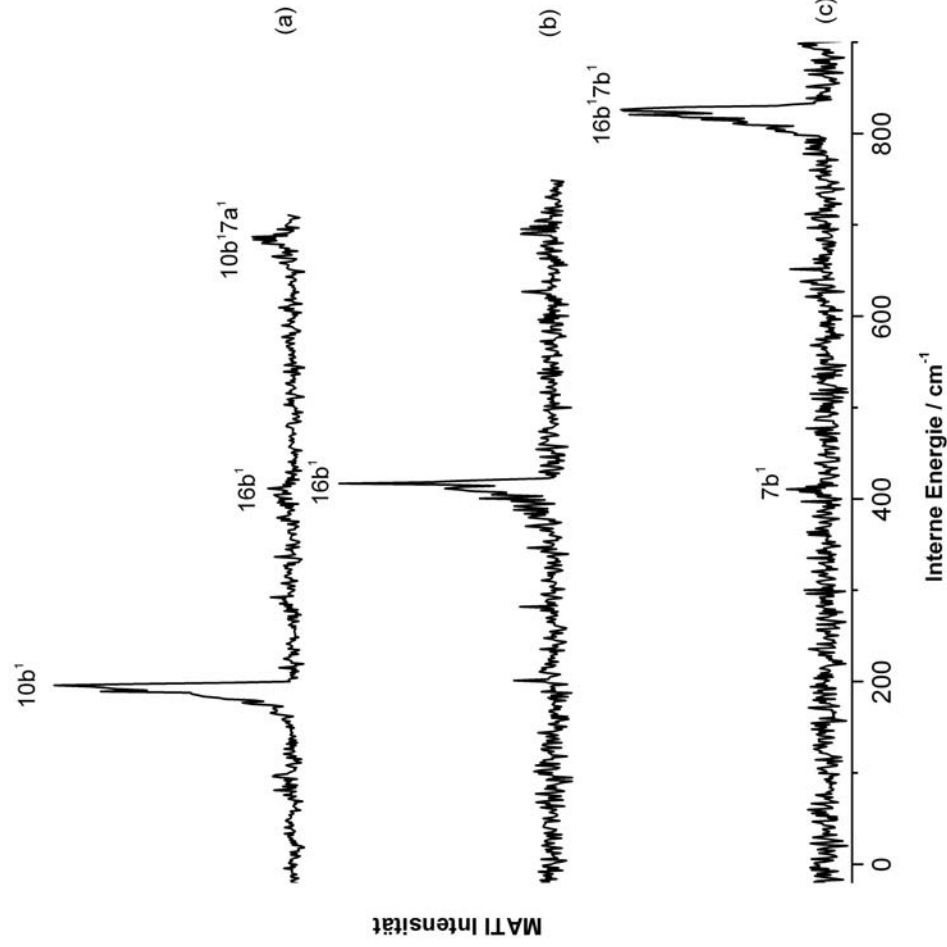


Abbildung 5.10: MATI Spektren von *o*-Dichlorbenzol über (a) die $10b^1$, (b) über die $16b^1$ und (c) über die $16b^17b^1$.

Bei der $16b$ -Mode handelt es sich ebenfalls um eine out-of-plane-Schwingung, wo bei hier die Chlor-Atome in Ruhe verbleiben und die Kohlenstoff-Atome gegeneinander schwingen. Das erhaltene MATI-Spektrum bei Aktivierung der $16b^1$ im S_1 -Zustand ist in Abb. 5.10 (b) dargestellt. Auffällig ist der beobachtete Frequenzanstieg im Vergleich zum elektronisch angeregten Zustand von vorher 233 cm^{-1} auf 418 cm^{-1} . Die Rechnungen sagen einen entsprechenden Anstieg der Schwingungsfrequenz für die $16b^1$ von 277 cm^{-1} auf 425 cm^{-1} voraus. Damit konnte auch diese Zuordnung im angeregten Zustand bestätigt werden. Die starke Veränderung der Schwingungsfrequenz der $16b$ out-of-plane

Mode spiegelt die geometrischen Veränderungen bei der elektronischen Anregung und schließlich bei der Ionisation wider. Die Frequenz-Erniedrigung im S_1 -Zustand resultiert aus einer Schwächung der zentralen C-C-Bindungen, nämlich der $C_2 - C_3$ -Bindung und der $C_3 - C_4$ -Bindung (die Bezeichnung der Atome ist in Abb. 5.4 in Kapitel 5.4 dargestellt.). Im kationischen Grundzustand verringern sich genau diese beiden Bindungen wieder stark in ihrer Länge, was den Frequenzanstieg erklärt.

MATI-Spektrum über die Kombinationsbande $16b^17b^1$

Mit Hilfe des MATI Spektrums über den beobachteten Peak bei 640 cm^{-1} im elektronisch angeregten Zustand konnte dieser der Kombinationsbande $16b^17b^1$ zugeordnet werden. Das aufgenommene Spektrum (Abb. 5.10 (c)) zeigt den dominierenden Übergang bei 828 cm^{-1} . Daneben wird nur ein weiterer Peak bei 410 cm^{-1} beobachtet, der der $7b^1$ Schwingungsmode zugeordnet wird. Auf Grund der äußerst geringen Intensität der Bande ist allerdings eine exakte Bestimmung dieser Schwingungsfrequenz nicht möglich, so dass auch eine Anregung der $16b^1$ Mode in Betracht gezogen werden muss.

Die Erhöhung der Schwingungsfrequenz im kationischen Zustand ist mit 188 cm^{-1} beispielhaft. Die Rechnungen sagen einen solchen Anstieg nur für die zuvor zugeordnete $16b$ und die a_2 symmetrische $17a$ voraus. Tatsächlich ergibt eine Kombinationsbande der $16b^1$ mit der in diesem MATI-Spektrum auch beobachteten $7b^1$ sowohl im elektronisch angeregten Zustand als auch im kationischen Zustand die beobachteten Schwingungsfrequenzen. Nur die relativ große Intensität der Bande im S_1 -Zustand erscheint auf Grund der Symmetrie die Kombinationsbande $16b^17b^1$ mit $b_1 \otimes b_2 = a_2$ ein wenig überraschend. Eine solche Kombinationsbande ist im S_1 -Zustand weder Franck-Condon noch Herzberg-Teller erlaubt. Die Rechnungen und auch das Auftauchen der $7b^1$ im Spektrum stützen allerdings die Zuordnung. Möglich wäre, dass die $16b^17b^1$ sich im S_1 -Zustand Intensität von der benachbarten $6a^1$ leiht oder dass hier eine vibronische Kopplung an einen höheren elektronischen Zustand mit 2A_2 Symmetrie vorliegt. Dieses müsste durch entsprechende Messungen höherer Zustände verifiziert werden.

Zuordnung der Moden 18a und 18b

Die MATI-Spektren über die beiden Schwingungszustände bei 940 cm^{-1} und 954 cm^{-1} im S_1 -Zustand zeigen signifikante Ähnlichkeit. In beiden Spektren ist die $18b^1$ Mode bei 990 cm^{-1} der dominierende Peak. Die Zuordnung der $18b^1$ -Mode erfolgt auch hier durch Vergleich mit den quantenchemischen Rechnungen, die die Mode bei 995 cm^{-1} vorhersagen. Auch die $18a^1$ Mode bei 1391 cm^{-1} findet sich mit großer Intensität in

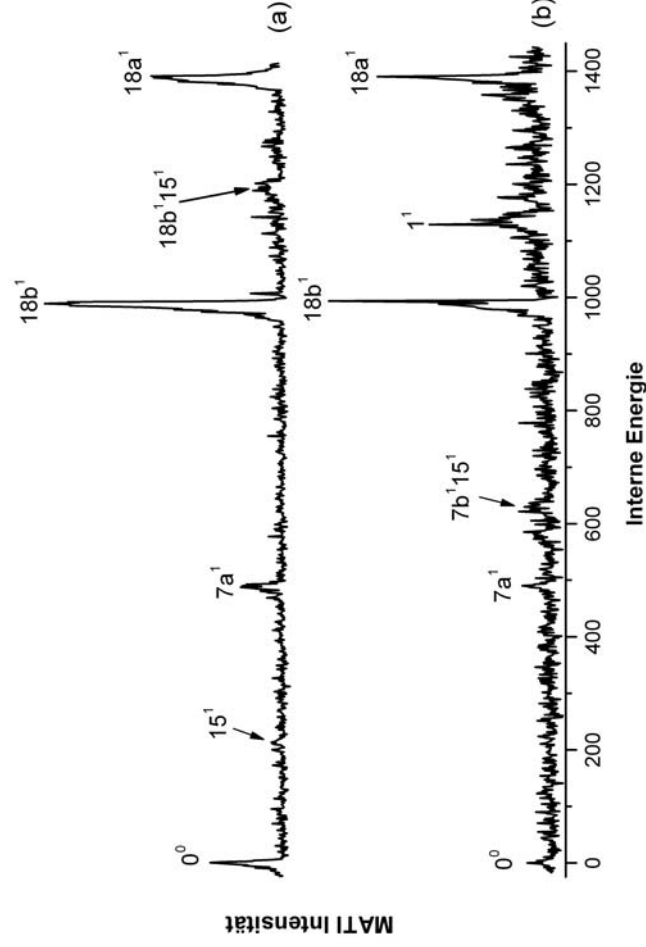


Abbildung 5.11: MATI-Spektren vom *o*-Dichlorbenzol über (a) die $18b^1$ Mode und (b) die $18a^1$ Mode.

beiden Spektren wieder. Die Zuordnung der b_2 symmetrischen Schwingung wird ebenfalls unterstützt durch die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen, die die Mode bei 1402 cm^{-1} vorhersagen. Diese Schwingung zeigt einen sehr starken Anstieg ihrer Schwingungsfrequenz um etwa 450 cm^{-1} im Vergleich zum angeregten Zustand, was gut mit den Ergebnissen der Rechnungen übereinstimmt.

Das aufgenommene MATI-Spektrum beim Anregen über die Schwingung bei 954 cm^{-1} im angeregten Zustand ist in Abb. 5.11 (a) dargestellt. Neben der $18a^1$ und der $18b^1$ werden hier der elektronische Ursprung und die ebenfalls totalsymmetrische $7a^1$ Mode beobachtet. Es erscheint sinnvoll, diesen Peak im S_1 -Zustand der a_1 symmetrischen $18b^1$ zuzuordnen. Entsprechend handelt es sich somit beim Peak bei 940 cm^{-1} um die b_2 symmetrische $18a^1$ -Mode, auch wenn hier die Intensität der a_1 symmetrischen Schwingung 1^1 etwas überrascht. Möglich wäre allerdings, dass es sich bei dieser Mode stattdessen um die b_2 symmetrische 12^1 Schwingung handelt, die laut den Ergebnissen der Rechnungen auch in dieser Größenordnung liegen sollte.

Die große Ähnlichkeit der beiden MATI-Spektren ist zum einen durch die Nähe beider aktivierter Schwingungsmoden im S_1 -Zustand zu erklären, zum anderen aber auch durch

die Ähnlichkeit der beiden Schwingungen, die sich in der Bezeichnung als 18a und 18b widerspiegelt.

5.3.2 MATI-Spektren von *m*-Dichlorbenzol

Um ein detailliertes Bild des kationischen Grundzustandes des *meta*-Isomers zu erhalten, wurden MATI-Spektren über die Schwingungsbanden im S_1 -Zustand aufgenommen, die mit ausreichender Intensität beobachtet wurden. Im Bereich bis 1000 cm^{-1} handelt es sich hierbei um den schwingungslosen elektronisch angeregten Zustand und um die totalsymmetrischen Schwingungsmoden $7a^1$ und 12^1 , sowie die b_2 symmetrische 15^1 . Auch hier wurden jeweils MATI-Spektren über das $^{35}\text{Cl}_2$ - und das $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Dichlorbenzol Isotomer aufgenommen. Bis auf eine leichte Verschiebung um wenige Wellenzahlen der Schwingungsbanden mit großer Beteiligung der C-Cl-Bindung an der jeweils angeregten Schwingung, konnten keine Unterschiede für die Isotopomere detektiert werden, so dass im Folgenden nur jeweils die Spektren des $^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomers vorgestellt werden sollen.

Eine Zusammenfassung der beobachteten Schwingungsfrequenzen im Kation sind in Tabelle 5.6 dargestellt. Ein Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen für den S_0 , den S_1 und den D_0 Zustand findet sich in Tabelle 5.7.

MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung

Bestimmung der Ionisationsenergie. Die Bestimmung der adiabatischen Ionisationsenergie mittels MATI-Spektroskopie ergibt für den D_0 (2A_2)-Zustand der beiden untersuchten Isotopomere $^{35}\text{Cl}_2$ und $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ einen Wert von $73776 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ ($9,1471 \pm 0,0008\text{ eV}$) Hierbei handelt es sich um den bisher präzisesten Wert für dieses Molekül. Frühere Messungen ergaben für die Ionisationsenergie Werte zwischen $9,10\text{ eV}$ und $9,28\text{ eV}$ [117], [119]. Diese schwanken stark um das mittels der MATI-Spektroskopie bestimmte Ergebnis.

Wie bereits für das *ortho*-Isomer konnte kein Anzeichen für Unterschiede in der Ionisationsenergie beider Isotopomere gefunden werden.

Ein erster Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der 7a Mode findet sich analog zum *ortho*-Isomer bereits im MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung, welches in Abb. 5.12 (a) in relativen internen Energien dargestellt ist. Ebenfalls in Übereinstimmung zum *o*-Dichlorbenzol handelt es sich bei der $7a$ -Schwingung um eine ehemalige C-H-Streckschwingung des Benzol-Moleküls, die durch die substituierten

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Bezeichnung	Zwischenzustände im S_1 -Zustand				
	0^0	$7a^1 (10^1)$	$12^1 (8^1)$	$15^1 (30^1)$	
0^0	0	0			
$15^1 (30^1)$					351
$7b^1 (29^1)$	370	365			372
$7a^1 (10^1)$	407	403			407
$16a^1 (13^1)$	536				539
$6a^1 (9^1)$	652	655			
$15^1 7a^1 (30^1 10^1)$					761
$6b^1 (28^1)$					773
$7a^2 (10^2)$	810	807			
$12^1 (8^1)$	984	980	981		945
$15^1 6a^1 (30^1 9^1)$					1015
$7a^1 6a^1 (10^1 9^1)$	1063				
$18a^1 (7^1)$	1107				
$1^1 (6^1)$	1145				1131
$15^1 7a^2 (30^1 10^2)$	1166				1162
$7b^1 7a^2 (29^1 10^2)$					1185
$7a^3 (10^3)$	1210	1210			
$15^1 12^1 (30^1 8^1)$					1342
$12^1 7a^1 (8^1 10^1)$	1373				
	1385		1382		
$19a^1 (5^1)$		1427			
$8a^1 (4^1)$		1535			
$7a^4 (10^4)$		1612			
$12^1 7a^2 (8^1 10^1)$			1787		1730
$12^2 (8^2)$			1959		

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) und ihre Bezeichnung im ionischen Grundzustand D_0 von m -Dichlorbenzol bei Anregung über verschiedene Schwingungen im S_1 -Zustand.

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

Wilson	Bezeichnung	Sym.	S_0		S_1		D_0	
			Exp.	DFT	Exp.	CASSCF	CIS	Exp.
9a	11	a_1	198	197	201	194	201	205
7a	10	a_1	399	397	365	379	379	403
6a	9	a_1	663	674	607	623	631	653
12	8	a_1	999	1012	961	961	1002	981
18a	7	a_1	1068	1094	1090	980	1070	1107
1	6	a_1	1124	1129	1103	1114	1156	1145
19a	5	a_1	1411	1440		1350	1421	1427
8a	4	a_1	1576	1612		1553	1611	1535
13	3	a_1	3074	3181		3190	3199	3137
20a	2	a_1	3074	3210		3214	3221	3152
2	1	a_1	3074	3219		3227	3236	3156
10b	14	a_2	212	201	135 ^a	139	149	165
16a	13	a_2	531	551	340 ^a	318	368	526
17a	12	a_2	891	907		610	794	911
10a	20	b_1	176	166		113	98	138
16b	19	b_1	428	445	252 ^a	282	236	371
4	18	b_1	674	697		454	440	584
11	17	b_1	778	788		538	639	769
17b	16	b_1	869	888		533	665	869
5	15	b_1	966	990		647	817	975
15	30	b_2	366	369	379	369	373	365
7b	29	b_2	430	431	390	398	393	379
6b	28	b_2	784	783	762	764	798	801
18b	27	b_2	1079	1098		1000	1080	1030
9b	26	b_2	1161	1189	1124	1179	1179	1130
3	25	b_2	1250	1290		1305	1318	1265
14	24	b_2	1340	1329		1764	1745	1349
8b	23	b_2	1464	1491		1437	1478	1451
19b	22	b_2	1576	1612		1562	1535	1418
20b	21	b_2	3095	3206		3208	3211	3144

Tabelle 5.7: Berechnete und beobachtete Frequenzen (in cm^{-1}) für den Grundzustand, den ersten angeregten Zustand und den ionischen Grundzustand von m -Dichlorbenzol. Die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen für den elektronischen Grundzustand wurden Scheerer et al. [114] entnommen. Die berechneten Schwingungsfrequenzen im S_1 - und D_0 -Zustand wurden mit einem Faktor von 0,98 bzw. 0,95 skaliert.

^aHalbte des gemessenen Obertons.

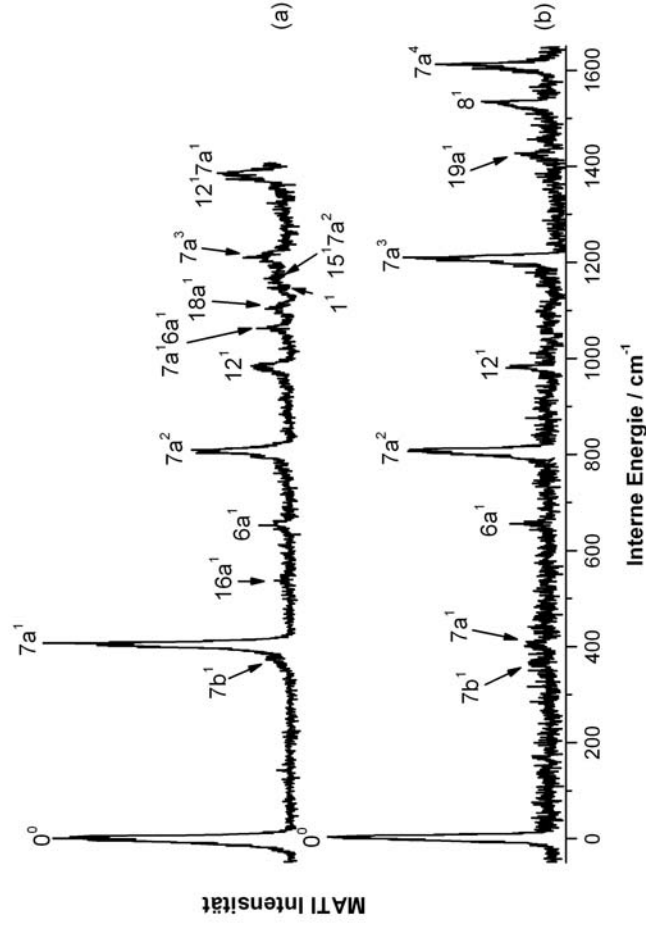


Abbildung 5.12: MATI Spektren von *m*-Dichlorbenzol über (a) den elektronischen Ursprung und (b) über die $7a^1$ Mode.

Chlor-Atome stark ihre Frequenz erniedrigt hat. Das Aussehen der Schwingung im *m*-Dichlorbenzol ist in Abb. 5.13 dargestellt. Es kommt auch hier zu einer starken Kopplung der C-Cl-Schwingung mit dem aromatischen Ring, so dass neben einer Anregung der C-Cl-Bindung auch eine „Dehnung des Benzolringes“ beobachtet wird.

Das Spektrum wird dominiert von der $7a$ Mode. So wird die Fundamentalmode $7a^1$ mit ebenso großer Intensität wie die Anregung in den schwingungslosen Grundzustand des Kations beobachtet. Darüber hinaus wird eine Progressionsreihe der $7a$ detektiert und zahlreiche Kombinationsbanden, an denen die $7a$ beteiligt ist. Dieses stellt eine Verletzung der Vorzugsregel dar. Die große Aktivität der $7a^1$ ist ein deutlicher Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang dieser Mode während der Ionisation.

MATI-Spektrum über die $7a^1$ Mode

Das aufgenommene MATI-Spektrum bei Aktivierung der $7a^1$ Schwingung (Abb. 5.12 (b)) unterstützt die Annahme einer Geometrieänderung entlang dieser Mode während der Ionisation. Der vertikale Übergang in die $7a^1$ Mode wird nur mit vernachlässigbar kleiner Intensität im Spektrum beobachtet. Stattdessen dominiert der 0-0-Übergang und eine

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

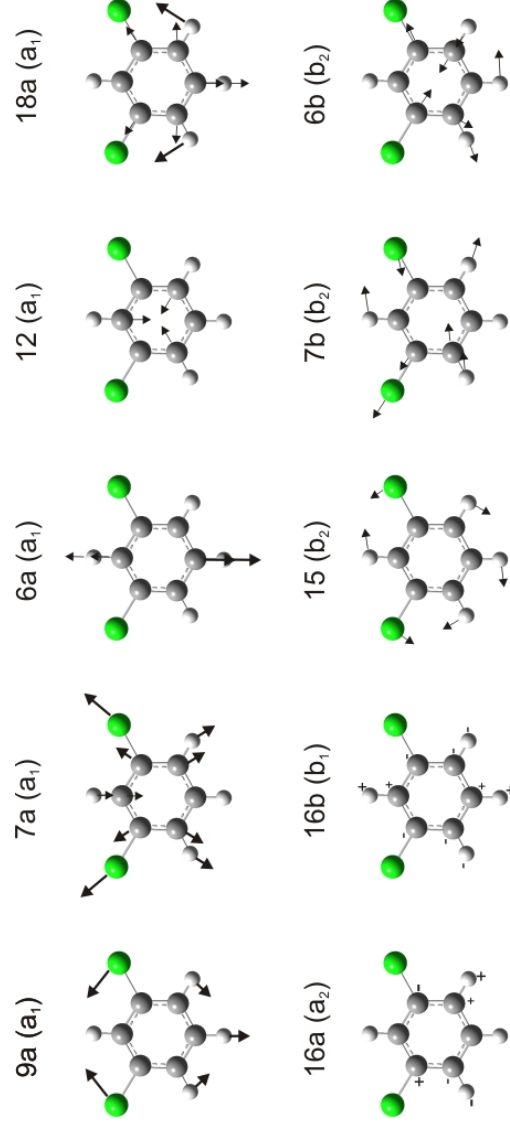


Abbildung 5.13: Darstellung ausgewählter Normalmoden von *m*-Dichlorbenzol.

intensive Progressionsserie der $7a$ das Spektrum. Die Verschiebung des Franck-Condon-Maximums zu höheren Schwingungs-Quantenzahlen ist, wie bereits beim *ortho*-Isomer erläutert, ein deutlicher Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der im S_1 -Zustand aktivierten Mode.

Die sehr schwach gemessene Schwingungsfrequenz der $7a^1$ bei 403 cm^{-1} bzw. der aus der Progression abgeleitete Wert der $7a^1$ stimmt sehr gut mit der berechneten Schwingungsfrequenz von 399 cm^{-1} überein, so dass die Zuordnung dieser Mode mit Hilfe des MATI-Spektrums verifiziert wurde. Auch für die übrigen zugeordneten Moden korrespondieren berechnete und gemessene Werte sehr gut.

MATI-Spektrum über die 12^1 Schwingung

Das MATI-Spektrum über den dominierenden Peak im REMPI-Spektrum, der der 12^1 Schwingungsmode zugeordnet wurde, ist in Abb. 5.14(a) dargestellt. Bei der 12 Schwingungsmode handelt es sich, wie in Abb. 5.13 dargestellt ist, um die dreieckige C-C-C-Deformationsschwingung des aromatischen Systems. Die Chlor-Atome bleiben bei dieser Schwingung in Ruhe, was zu einer gleichzeitigen Anregung der C-Cl-Bindung führt.

Der Übergang in die 12^1 wird bei 981 cm^{-1} beobachtet, was sehr gut mit dem Ergebnis von 972 cm^{-1} der ab-initio-Rechnungen übereinstimmt. Daneben tauchen im Spektrum Kombinationsbanden der 12^1 mit der $7a^1$ und ihrem ersten Oberton auf - auch hier wiederum ein Hinweis auf die besondere Stellung der $7a$. Aber auch der erste Oberton der 12 wird mit großer Intensität bei 1959 cm^{-1} beobachtet.

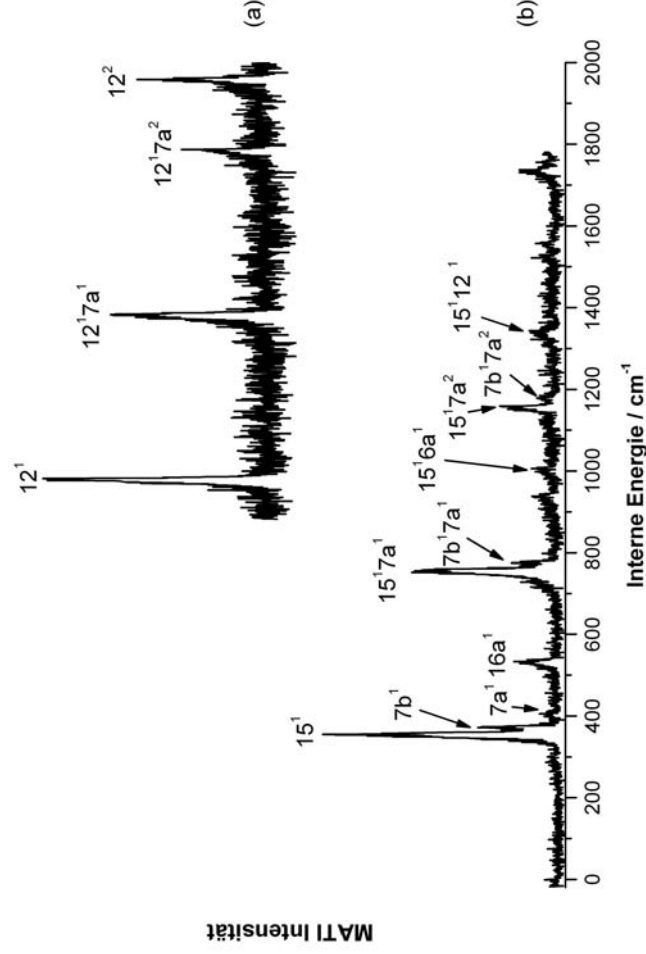


Abbildung 5.14: MATI Spektren von *m*-Dichlorbenzol (a) über die 15^1 Mode und (b) über die 12^1 Mode.

Insgesamt ist das aufgenommene Spektrum stark verrauscht, was für eine so intensive Bande, wie die 12^1 im REMPI-Spektrum beachtenswert ist. Grund hierfür ist, dass bei einer Einfarbigen-Anregung mittels des festfrequenten ersten Lasers in die 12^1 im S_1 -Zustand und anschließender Ionisation bzw. Übergang in einen hohen Rydberg-Zustand, dieser genau der Anregungsenergie der $16a^1$ Schwingung im kationischen Grundzustand entspricht. Es wird somit bei der Aufnahme des MATI-Spektrums als ein ständiges (schwaches) Hintergrundrauschen das MATI-Signal der $16a^1$ Mode bei 536 cm^{-1} detektiert. Dieses ist für das Rauschen verantwortlich. Es wurde bereits bei der Aufnahme des MATI-Spektrums festgestellt. Beim „Wegdrehen“ des Signals der prompten Ionen durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes trat stets ein schwaches MATI-Signal auf, welches nur vom Anregungslaser verursacht wurde.

MATI-Spektrum über die 15^1 Mode

Bei der b_2 symmetrischen Schwingungsmode 15^1 handelt es sich um die trigonale in-plane-Schwingung des Benzol-Rings. Das MATI-Spektrum über diese Mode im S_1 -Zustand (Abb.5.14 (b)) wird dominiert von der Anregung in die 15^1 Mode und von ihren Oberton-

Progressionsbanden mit totalsymmetrischen Normalschwingungen wie der $7a^1$. Der vertikale Übergang in die 15^1 wird bei 351 cm^{-1} beobachtet. An der hochenergetischen Seite bei 372 cm^{-1} findet sich als Schulter eine weitere Schwingungsbande, die der Anregung der ebenfalls b_2 symmetrischen $7b^1$ Mode zugeordnet wird. Die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen unterstützen die beiden getroffenen Zuordnungen: die 15^1 ist zu 365 cm^{-1} und die $7b^1$ zu 379 cm^{-1} kalkuliert.

Auffällig ist die Beobachtung einer Schwingungsbande bei 539 cm^{-1} im MATI-Spektrum mit mittlerer Intensität. Diese wird der a_2 symmetrischen $16a^1$ Schwingungsmode zugeordnet, die im MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung schon detektiert wurde. Die große Intensität der Bande bedingt, dass man auch eine andere Zuordnungsmöglichkeit in Betracht ziehen muss. Eine Kombinationsbande unter Beteiligung der $10b^1$ und der $16b^1$ hätte b_2 Symmetrie und müsste nach den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen auch etwa im Größenbereich von etwa 530 cm^{-1} liegen. Eine Überprüfung der Zuordnung mit Hilfe der MATI-Spektroskopie ist hier nicht möglich, da sowohl die $16a^2$ als auch die $16b^2$ im angeregten Zustand eine zu geringe Intensität aufweisen, als dass man durch Anregung über diese Zustände MATI-Spektren aufnehmen könnte.

5.3.3 MATI-Spektren von *p*-Dichlorbenzol

Der kationische Grundzustand des *p*-Dichlorbenzols besitzt ${}^2B_{2g}$ -Symmetrie. Auch für dieses Isomer wurden MATI-Spektren über die Schwingungszustände bis knapp 1000 cm^{-1} im S_1 aufgenommen, die mit ausreichender Intensität im REMPI-Spektrum beobachtet wurden. Hierbei handelt es sich neben dem elektronischen Ursprung, um die a_g symmetrischen $7a^1$ und $6a^1$ Fundamentalmoden, den ebenfalls totalsymmetrischen Oberton der $16a$ Mode, die b_{3g} symmetrischen Schwingungen $9b^1$ und $6b^1$, sowie die Kombinationsbande $7a^19b^1$. Es wurden stets MATI-Spektren über das ${}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ und das ${}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ Isotopomer aufgenommen.

Entsprechend den beiden zuvor dargestellten Auswertungen der MATI-Spektren des *ortho*- und *meta*-Isomers konnte eine keine Verschiebung der Ionisationsenergie im Rahmen der Messgenauigkeit festgestellt werden, wohl aber ein leichter Shift einzelner Schwingungsbanden. Doch auch für das *para*-Isomer war dieser detektierte Shift nicht sehr aussagekräftig. Für die MATI-Spektren bei Aktivierung der $6b^1$ Mode im S_1 Zustand fanden sich aber für das leichtere Isotopomer zusätzliche Banden im Spektrum, die über das schwerere Isotopomer nicht detektiert werden konnten. Diese ungewöhnliche Beobachtung soll im Folgenden ausführlich diskutiert werden.

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Eine Zusammenfassung der detektierten MATI-Signale über die verschiedenen Zwischenzustände findet sich in Tabelle 5.8. Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte auch hier durch Vergleich der verschiedenen MATI-Spektren untereinander und durch Vergleich mit den durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der *ab-initio*-Rechnungen, sowie der Zuordnungen für den S_0 -, S_1 - und den D_0 -Zustand findet sich in Tabelle 5.9.

MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung

Das MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung ist in Abb. 5.15 (a) dargestellt. Die Anregung des elektronischen Ursprungs des kationischen Grundzustandes ist der intensivste Übergang im Spektrum. Die Vorzugsregel ist hier also erfüllt. Daneben werden noch die totalsymmetrische $7a^1$ Mode, ihr erster Oberton und die $6a^1$ Schwingung mit großer Intensität beobachtet. Die Intensität der $7a^2$ ist dabei besonders beachtenswert. Neben der $7a^1$ Mode findet sich bei 357 cm^{-1} noch schwach die b_{3g} symmetrische $9b^1$ Mode, die durch Herzberg-Teller-Kopplung erlaubt ist.

Die Bestimmung der Ionisationsenergie Die Ionisationsenergie der beiden untersuchten Isotopomere kann mit Hilfe des MATI-Spektrums über den elektronischen Ursprung zu $72191 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ ($8,9505 \pm 0,0008\text{ eV}$) bestimmt werden. Frühere Messungen ergaben Werte zwischen $8,92 \pm 0,02\text{ eV}$ [117], $8,94 \pm 0,01\text{ eV}$, $8,95\text{ eV}$ [119] und $8,97 \pm 0,03\text{ eV}$ [118]. Der mit Hilfe von PE ermittelte Wert von Fujisawa et al. [119] stimmt sehr gut mit dem hier erzielten Ergebnis überein.

Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang der $7a^1$ und $6a^1$ Moden

Die MATI-Spektren über die totalsymmetrischen Schwingungsmoden $7a^1$ und $6a^1$ sind in Abb. 5.15 (b) und (c) dargestellt.

MATI-Spektrum über die $7a^1$ Mode. Das Aussehen der $7a$ -Schwingungsmode kann beschrieben werden als eine Kompression des aromatischen Ringes, bei gleichzeitiger Streckung der C-Cl-Bindungen (vgl. Abb. 5.16). Der vertikale Übergang in die im S_1 -Zustand aktivierte Mode entspricht dem intensivsten Peak im Spektrum. Im Gegensatz zu den MATI-Spektren über die $7a^1$ Schwingung der beiden anderen Isomere ist also hier die Vorzugsregel erfüllt. Insgesamt wird das Spektrum von der Progression der $7a$ Schwingung dominiert. Denn auch der erste und zweite Oberton bei 672 cm^{-1} und 1003

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

Zwischenzustände im S_1 -Zustand										
Bezeichnung	0^0	$7a^1$ (6^1)	$6a^1$ (5^1)	$16a^2$ (8^2)	$9b^1$ (27^1)	$35Cl_2$	$6b^1$ (26^1)	$35Cl^{37}Cl$	$7a^19b^1$ (6^127^1)	$16b^2$ (29^2)
0^0	0	0					0			
$7a^1$ (6^1)	333	334	330	335						
$9b^1$ (27^1)	357	356		356	354				350	
15^2 (22^2)							436	436		
$6b^1$ (26^1)							573	573		
$7a^2$ (6^2)	672	672								
$9b^17a^1$ (27^16^1)	694				690				686	
$16a^2$ (8^2)	715			714						
$6a^1$ (5^1)	764	766	758							
15^27a^1 (22^26^1)							764			
15^29b^1 (22^227^1)							785			
$16b^2$ (29^2)							841	840	844	
$6b^17a^1$ (26^16^1)							905	904		
$6b^19b^1$ (26^127^1)							930	931		
$7a^3$ (6^3)		1003								
$9b^17a^2$ (27^16^2)					1026				1023	
$7a^216^2$ (6^28^2)				1048	1046					
$16a^29b^1$ (8^227^1)				1069	1073					
$7a^16a^1$ (6^15^1)			1087							
15^27a^2 (22^26^2)		1107					1096			
$6a^19b^1$ (5^127^1)		1129		1128	1125					
$16b^27a^1$ (29^26^1)										1182
15^47a^1 (22^46^1)							1195			
$6b^17a^2$ (26^16^2)							1236	1230		
$6b^16a^1$ (26^15^1)							1337	1334		
$9b^17a^3$ (27^16^3)					1349					
15^27a^3 (22^26^3)							1427	1428		
$6a^2$ (5^2)			1512							

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der beobachteten Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) und ihre Bezeichnung im ionischen Grundzustand D_0 von p -Dichlorbenzol bei Anregung über verschiedene Schwingungszustände im S_1 -Zustand.

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

Bezeichnung Wilson Herzberg	Sym.	S_0		S_1		D_0			
		Exp.	DFT	Exp.	CASSCF	CIS	Exp.	DFT	
7a	6	a_g	328	328	298	306	308	334	329
6a	5	a_g	747	754	726	717	753	758	751
1	4	a_g	1096	1099		1056	1109		1093
9a	3	a_g	1169	1196		1174	1198		1198
8a	2	a_g	1574	1614		1568	1616		1691
2	1	a_g	3070	3209		3221	3228		3153
16a	8	a_u	410	420	166	260	40	357 ^a	360
17a	7	a_u	951	975		597	712		978
10a	9	b_{1g}	815	825		530	621		785
20a	14	b_{1u}	550	539	546	544	560		566
12	13	b_{1u}	1015	1025		948	1020		981
18a	12	b_{1u}	1090	1100		1074	1113		1093
19a	11	b_{1u}	1475	1504		1453	1493		1434
13	10	b_{1u}	3090	3194		3206	3214		3141
10b	13	b_{2g}	298	294	226 ^a	220	225		239
4	14	b_{2g}	678	728		484	440		674
5	15	b_{2g}	934	959		619	766		961
15	22	b_{2u}	226	223	268 ^a	220	230	218	230
18b	21	b_{2u}	1107	1092		1004	1097		1120
14	20	b_{2u}	1221	1159		1763	1744		1299
19b	19	b_{2u}	1394	1428		1328	1394		1456
7b	18	b_{2u}	3090	3207		3216	3224		3151
9b	27	b_{3g}	350	358	337	346	356	354	355
6b	26	b_{3g}	626	640	536	572	562	573	579
3	25	b_{3g}	1290	1317		530	1395		1261
8b	24	b_{3g}	1574	1611		1541	1136		1407
20b	23	b_{3g}	3065	3195		3206	3206		3141
11	30	b_{3u}	125	101	75 ^b	75	83		81
16b	29	b_{3u}	485	500	293 ^a	337	434	422	484
17b	28	b_{3u}	819	832		540	699		829

Tabelle 5.9: Berechnete und beobachtete Frequenzen (in cm^{-1}) für den Grundzustand, den ersten angeregten Zustand und den ionischen Grundzustand von *p*-Dichlorbenzol. Die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen für den elektronischen Grundzustand wurden Scheerer et. al. [114] entnommen.

^aHälfte des gemessenen Obertons.
^bvon Referenz [12] übernommen.

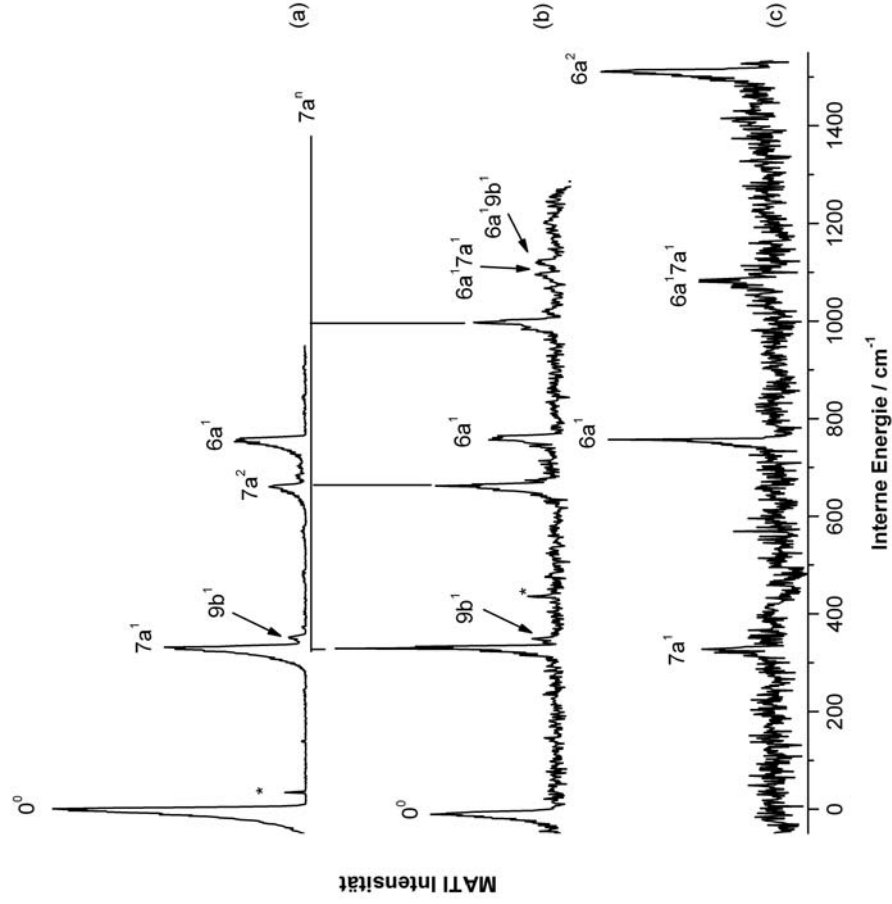


Abbildung 5.15: MATI-Spektren von *p*-Dichlorbenzol über (a) den elektronischen Ursprung, (b) über die $7a$ Mode und (c) die $6a$ Mode.

cm^{-1} werden mit großer Intensität detektiert. Daneben beobachtet man vor allem den elektronischen Ursprung und auch die $6a^1$ Mode.

MATI-Spektrum über die $6a^1$ Mode. Die $6a^1$ Mode und der erste Oberton werden hier mit gleicher Intensität beobachtet. Daneben tauchen im Spektrum nur noch die $7a^1$ und die Kombinationsbande $6a^17a^1$ auf. Der elektronische Ursprung wird nicht detektiert. Die große Intensität der $6a^2$ kann als ein deutlicher Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang dieser Mode bei der Ionisation gewertet werden.

Für das *p*-Dichlorbenzol scheint sich die Geometrie während der Ionisation nicht nur in Richtung der $7a^1$, sondern auch oder besonders in Richtung der $6a^1$ zu verändern. Die $6a$ Schwingung entspricht einer gleichzeitigen Dehnung des Benzol-Ringes und der

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

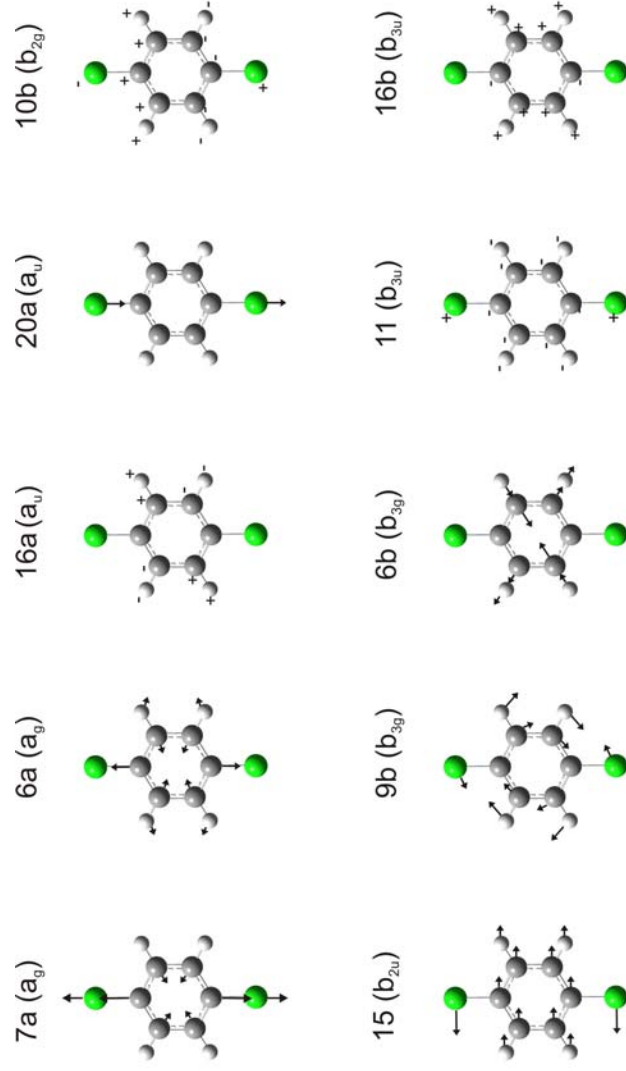


Abbildung 5.16: Darstellung ausgewählter Normalmoden von *p*-Dichlorbenzol.

C-Cl-Bindung. Die Lage der Chlor-Atome bleibt bei dieser Schwingung in etwa konstant. Es kommt zu einer Dehnung des aromatischen Ringes, wobei sich das gesamte Molekül in Richtung der Chlor-Atome stark streckt. Die Schwingung besitzt große Ähnlichkeit mit der $7a$ -Mode, nur das dort die Chlor-Atome mitschwingen und so die C-Cl-Bindungslänge annähernd konstant bleibt. Gemeinsam ist so beiden Schwingungen eine „Breathing Mode“ des Benzol-Ringes (vgl. Abb. 5.16), d.h. eine symmetrische Dehnung des aromatischen Ringes.

MATI-Spektrum über den $16a^2$ Oberton

Die Fundamentalmode der $16a$ Schwingung besitzt a_2 Symmetrie. Damit handelt es sich um eine out-of-plane Schwingung, wobei die gegenüberliegenden C-H-Bindungen gleichzeitig zueinander, symmetrisch schwingen, während die C-Cl-Bindung in Ruhe in der Ebene verbleibt. Die $16a^2$ Mode wurde von Rohlfing et al. [12], sowie von Sands et al. [15] der Schwingungsmode bei 332 cm^{-1} im S_1 -Zustand zugeordnet. Das MATI-Spektrum über diese Schwingung zeigt den dominierenden Peak bei 714 cm^{-1} (Abb. 5.17 (a)). Der Frequenzanstieg während der Ionisation ist bemerkenswert, stimmt aber sehr gut mit den Ergebnissen der durchgeführten Rechnungen überein, die die $16a^2$ im ionischen Grundzustand bei 720 cm^{-1} vorhersagen.

Außerdem wird im Spektrum der elektronische Ursprung mit relativ großer Intensität

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

beobachtet. Auch dieses unterstützt die getroffene Zuordnung der aktivierten Bande im S_1 Zustand als totalsymmetrischen Oberton, da gilt $a_u \otimes a_u = a_g$. Insgesamt kann die getroffene Zuordnung der Bande im REMPI-Spektrum so bestätigt werden. Des Weiteren werden die $7a^1$ und die $9b^1$ mit geringer Intensität beobachtet. Die $9b^1$ Schwingung taucht wahrscheinlich im Spektrum durch schwache Kopplung im S_1 -Zustand an die aktivierte $16a^2$ auf.

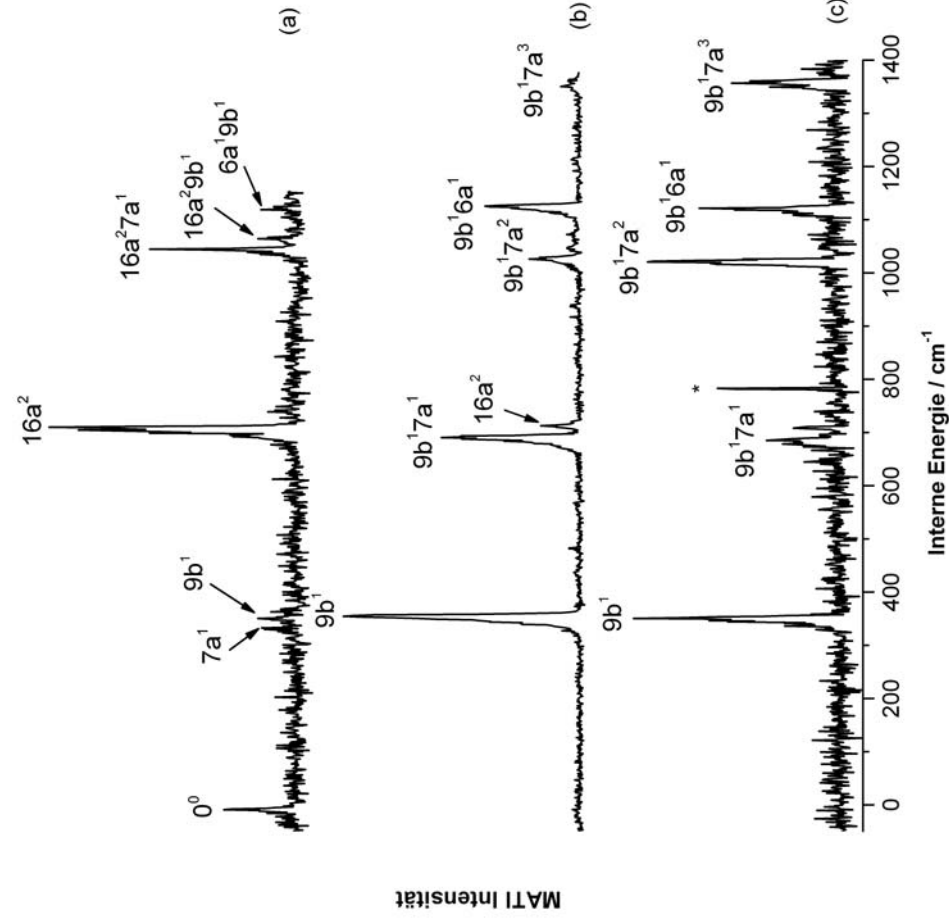


Abbildung 5.17: MATI Spektren von *p*-Dichlorbenzol über (a) die $16a^2$, (b) die $9b^1$ Mode und (c) die Kombinationsbande $9b^17a^1$.

MATI-Spektrum über die $9b^1$ Mode und ihre Kombinationsbande mit der $7a^1$

Die $9b^1$ Mode wird im REMPI-Spektrum nur knapp oberhalb der $16a^2$ bei 337 cm^{-1} beobachtet. Das aufgenommene MATI-Spektrum (Abb. 5.17 (b)) bei Aktivierung dieser b_{3g} symmetrischen Schwingungsmode zeigt den vertikalen Übergang in die $9b^1$ bei 354 cm^{-1} . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert von 355 cm^{-1} überein, so dass auch diese Zuordnung mit Hilfe des aufgenommenen MATI-Spektrums bestätigt werden konnte.

Weiterhin tauchen im MATI-Spektrum zahlreiche Oberton-Progressionen mit der $7a^1$ auf, sowie die Kombinationsbande $9b^17a^1$. Die große Intensität vor allem der $9b^17a^1$ bei 690 cm^{-1} ist ein Hinweis auf eine zuvor schon vermutete Geometrieänderung entlang der $7a$ während der Ionisation. Auf der höherenergetischen Seite dieser Kombinationsbande findet sich außerdem noch die $16a^2$. Diese Beobachtung unterstützt die vermutete Kopplung beider Schwingungen im S_1 -Zustand auf Grund ihrer ähnlichen energetischen Lage.

Abb. 5.17 (c) zeigt das MATI-Spektrum über die Kombinationsbande $9b^17a^1$, die bei 638 cm^{-1} im S_1 -Zustand beobachtet wurde. Das aufgenommene Spektrum besitzt große Ähnlichkeit zu dem vorherigen MATI-Spektrum bei Aktivierung der $9b^1$ mit der Ausnahme, dass der vertikale Übergang in die $9b^17a^1$ bei 686 cm^{-1} nur mit äußerst geringer Intensität beobachtet wird. Hingegen besitzen die $9b^17a^2$ und auch die $9b^17a^3$ sehr große Intensität. Die Verschiebung des Franck-Condon-Maximums hin zu höheren Schwingungs-Quantenzahlen ist, wie bereits häufiger erwähnt, ein Hinweis auf eine Geometrieänderung entlang dieser Mode.

MATI-Spektrum über die $6b^1$ -Schwingung

Die MATI-Spektren über die $6b^1$ Mode zeigen erstaunliche Ergebnisse. So tauchen im MATI-Spektrum des $^{35}\text{C}/^{12}\text{I}$ -Isotopomers zusätzliche Banden auf, die im Spektrum des $^{35}\text{C}/^{37}\text{C}/^{12}\text{I}$ -Isotopomers nicht oder nur äußerst schwach detektiert werden. Die beiden Spektren der zwei untersuchten Isotopomere sind in Abb. 5.18 dargestellt. Der Versuch, auch das $^{37}\text{C}/^{12}\text{I}$ -Isotopomer aufzunehmen, stellte sich auf Grund der sehr geringen Intensität des Masse-Peaks als unmöglich heraus.

Der dominierende Peak bei 573 cm^{-1} in beiden Spektren entspricht der vertikalen Anregung in die $6b^1$. Dieses stimmt sehr gut mit der kalkulierten Frequenz der $6b^1$ Mode von 579 cm^{-1} überein. Daneben werden in beiden Spektren Kombinationsbanden mit der $7a^1$, der $7a^2$ und der $6a^1$ beobachtet. Das MATI-Spektrum über das Masse-Signal des leichteren Isotopomers besitzt eine zusätzliche Oberton-Progressions-Serie mit der

5.3 MATI-Spektroskopie der drei Dichlorbenzole

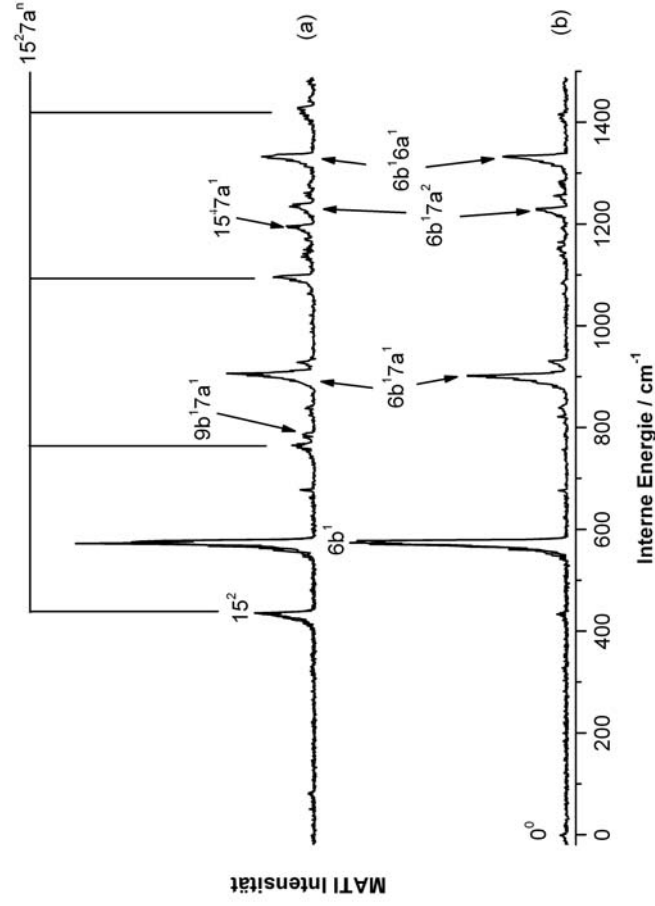


Abbildung 5.18: MATI Spektren von *p*-Dichlorbenzol über die $6b$ Mode (a) des $^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomers und (b) des $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Isotopomers.

Mode bei 436 cm^{-1} .

Eine Erklärung für diese Beobachtung stellt sich als ziemlich kompliziert heraus. Der einzige überzeugende Ansatz besteht darin, dass im S_1 -Zustand für das $^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomer die $6b^1$ Schwingungsmode und eine weitere Schwingung zufällig entartet sind und somit die gleiche Frequenz aufweisen. Diese zweite Schwingung muss allerdings einen signifikanten Isotopen-Shift besitzen, so dass sie für das schwerere $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Isotopomer nicht mehr mit der $6b^1$ Schwingung überlappt. Außerdem muss das Übergangsmoment dieser zweiten Schwingung klein sein, denn im REMPI-Spektrum des $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ -Isotopomers findet sich keine zusätzliche Bande in diesem Bereich.

Vergleicht man die berechneten Isotopen-Verschiebungen der unterschiedlichen Schwingungen, so kommen nur drei Möglichkeiten für die Schwingungsbande bei 434 cm^{-1} in Betracht: $10b^2$, 15^2 und $20a^1$, wobei die kalkulierte Schwingungsfrequenz für die $20a^1$ im kationischen Grundzustand mit ungefähr 550 cm^{-1} zu groß ist. Für die $10b^2$ und die 15^2 unterscheiden sich die kalkulierten Schwingungsfrequenzen für den S_1 und den D_0 Zustand kaum und auch der berechnete Isotopen-Shift ist mit jeweils $3,2 \text{ cm}^{-1}$ gleich. Auf dieser Grundlage kann nicht entschieden werden, um welchen der beiden Obertöne

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

es sich handelt.

Da es sich bei der Schwingungsmode 15 im Gegensatz zur 10b um eine in-plane-Schwingung handelt, wird davon ausgegangen, dass diese stärker mit der 6b koppeln kann, da es sich bei dieser ja auch um eine Schwingung in der Ebene handelt. Des Weiteren wurde die $10b^2$ im S_1 -Zustand von Rohlfing et al. schon bei 451 cm^{-1} einem Peak zugeordnet. Es wird daher davon ausgegangen, dass es sich bei der Bande bei 436 cm^{-1} im D_0 -Zustand um die 15^2 handelt.

5.4 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

5.4.1 Geometrie-Berechnungen

Es wurden Rechnungen auf verschiedenen Niveaus durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die molekulare Struktur der untersuchten Moleküle zu erhalten. Zunächst wurden Geometrie-Optimierungen und anschließende Frequenzrechnungen für den elektronischen Grundzustand, den ersten elektronisch angeregten Zustand und den kationischen Grundzustand durchgeführt. Der elektronische und der kationische Grundzustand wurden auf DFT-Niveau mit dem Basissatz 6-311++G** optimiert. Für den elektronischen Grundzustand stimmen die so berechneten Schwingungsfrequenzen sehr gut mit den experimentell bestimmten Ergebnissen von Scheerer [114] überein.

Der angeregte Zustand wurde sowohl auf CIS, als auch auf CASSCF-Niveau unter Verwendung des gleichen Basissatzes berechnet.

Für die CASSCF-Rechnungen wurde ein aktiver Raum bestehend aus den drei höchsten besetzten Molekül-Orbitalen (HOMOs) und den drei tiefsten unbesetzten Molekül-Orbitalen (LUMOs) ausgewählt. Damit bestand der aktive Raum, innerhalb dessen die elektronische Anregung stattfand, aus sechs Elektronen und sechs Orbitalen. Eine solche CASSCF-Rechnung wird daher auch als CASSCF(6,6) bezeichnet. Bei den ausgewählten Molekülorbitalen handelte es sich um Orbitale mit π bzw π^* Charakter. Die Rechnungen zeigten, dass das nicht-bindende n -Orbital der Chlor-Atome, welches auf Grund seiner räumlichen Orientierung mit den π Orbitalen des aromatischen Systems überlappen kann, auch zur Ausbildung des π -Systems beiträgt. Die durchgeführten Rechnungen haben aber auch gezeigt, dass eine Ausweitung des aktiven Raums auf eine CASSCF(10,8)-Rechnung keine bessere Anpassung an das reale System bietet. Die bei den Rechnungen protokollierte Ein-Elektronen-Dichte-Matrix zeigt keinen Übergang aus tieferen Orbitalen an, so dass auf Grund der sehr viel geringeren Kosten, die kleinere CASSCF(6,6)-Rechnung durchgeführt wurde.

5.4 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Für die elektronische Anregung der Dichlorbenzole wird somit ein $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang angenommen. In den Tabellen 5.10, 5.11 und 5.12 sind die berechneten Geometrien für das *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomer angegeben. Wie man erkennt, bewirkt die elektronische Anregung bei allen drei Isomeren eine Vergrößerung des aromatischen Ringes durch eine Schwächung der π -Bindung. Gleichzeitig kommt es zu einer Abnahme der C-Cl-Bindungslänge, da die Chlor-Atome das System durch mesomeren Effekt stabilisieren.

Für den kationischen Grundzustand sind die geometrischen Änderungen komplexer, so dass man jedes Isomer einzeln betrachten muss:

***o*-Dichlorbenzol** Die Ergebnisse der NBO-Analyse zeigen, dass die positive Ladung vor allem in dem π^* Orbital lokalisiert ist, dass sich entlang der Atome C3-C4-C5-C6 spannt, also den Atomen, die nicht direkt mit den zwei Chlor-Atomen benachbart sind. Die Geometrie des Moleküls wird nach der Ionisation in Richtung y-Achse (Achse durch C6-C3) gestreckt. Die C-Cl-Bindung wird noch kürzer (um weitere 0,02 Å), während sich die C1-C2-Bindung streckt und die C3-C4-Bindungslänge ebenfalls abnimmt. Vor allem die Dehnung der C1-C2-Bindung ist bemerkenswert. Der Bindungsabstand erhöht sich im Vergleich zum elektronischen Grundzustand um 0,063 Å, was der stärksten Dehnung einer Bindung bei den drei Isomeren entspricht.

***m*-Dichlorbenzol** Die Rechnungen zeigen, dass der aromatische Ring entlang der z-Achse (Achse durch die Atome C2 und C5) gestreckt wird. Die Bindung C1-C6 wird dramatisch gestreckt auf 1,441 Å. Im Vergleich zum elektronischen Grundzustand nimmt damit die Bindungslänge um 0,0494 Å zu. Gleichzeitig verkürzt sich die C-Cl-Bindung, allerdings schwächer als bei den anderen beiden Isomeren. Dieses deutet auf eine schwächere mesomere Stabilisierung der positiven Ladung im Kation hin.

***p*-Dichlorbenzol** Für das *p*-Isomer zeigen die Rechnungen, dass auch hier das Molekül entlang der z-Achse gestaucht wird. Die zentrale C2-C3-Bindung wird im Kation schwächer, während die Länge der C1-C2-Bindung ebenso wie die C-Cl-Bindung stärker wird. Die C1-C2-Bindung verringert sich auf 1,366 Å. Damit handelt es sich hierbei um die kürzeste beobachtete C-C Bindung in einem der drei Isomere. Beachtenswert ist auch die Verringerung der Bindungslänge der C-Cl-Bindung. Diese nimmt im Vergleich zum elektronischen Grundzustand um 0,071 Å ab. Damit nimmt die C-Cl-Bindung im *para*-Isomer um gut ein Viertel stärker ab als bei den anderen beiden Isomeren. Die besonders effektive mesomere Stabilisierung der positiven Ladung am aromatischen Ring wird so

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

einsichtig.

Für alle drei Isomere verändert sich die Geometrie während der Ionisation in eine mehr chinoide Struktur der Moleküle, da die C-Cl-Bindung verkürzt wird und auch die zentrale C-C-Bindungslänge abnimmt. Die erhaltenen Strukturen sind konsistent mit der Entfernung eines Elektrons aus einem π -Orbital des aromatischen Ringes. Die positive Ladung kann durch Donation der einsamen Elektronenpaare an den zwei Chlor-Atomen teilweise kompensiert und so stabilisiert werden.

Die Rechnungen zeigen keinerlei Hinweise auf eine Symmetrie-Reduzierung bei der Promotion eines Elektrons oder bei der Ionisation. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Moleküle ihre ursprüngliche Symmetrie beibehalten.

	S_0	S_1	D_0
C1-C2	1,3982	1,4179	1,4607
C2-C3	1,3944	1,4118	1,4009
C3-C4	1,3906	1,4097	1,3785
C4-C5	1,3935	1,4095	1,4306
C1-Cl7	1,7480	1,7135	1,6922
C3-H9	1,0825	1,0712	1,0823
C4-H10	1,0834	1,0732	1,0837
C1-C2-C3	119,794	120,204	119,685
C2-C3-C4	120,210	119,344	119,372
C3-C4-C5	119,995	120,452	120,943
C1-C2-Cl8	121,454	121,493	120,516
C2-C3-H9	118,952	119,407	119,301
C3-C4-H10	119,556	119,557	119,812

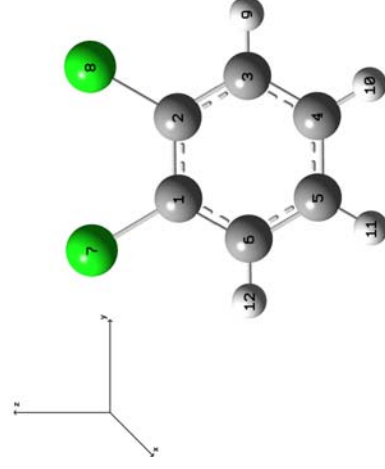
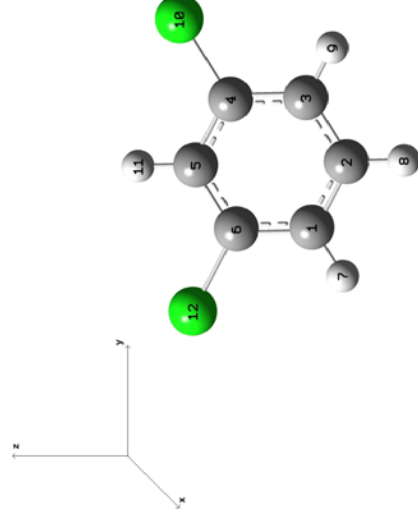


Tabelle 5.10: Berechnete Geometrien von *o*-Dichlorbenzol für den S_0 , S_1 und den D_0 Zustand.

5.4.2 Überlappungsintegral zwischen dem Eigenvektor der Schwingungen und dem Atomic Displacement Vector

Ein beachtenswertes Merkmal der MATI-Spektren der drei Dichlorbenzol-Isomere ist die große Intensität von Oberton-Progressionen, insbesondere der $7a$ Mode. Außerdem zeigen die MATI-Spektren bei Aktivierung der $7a^1$ Mode im S_1 -Zustand von *o*- und *m*-Dichlorbenzol den vertikalen Übergang in die $7a^1$ mit vernachlässigbar kleiner Intensität.

	S_0	S_1	D_0
C1-C2	13930	1,4109	1,3876
C1-C6	1,3913	1,409	1,4407
C6-C5	1,3917	1,4099	1,3895
C1-H7	1,0819	1,0721	1,0835
C2-H8	1,0837	1,072	1,0827
C6-Cl12	1,7567	1,7189	1,7014
C5-H11	1,081	1,0701	1,0817
C1-C2-C3	120,975	119,642	119,416
C2-C1-C6	118,753	119,52	119,919
C1-C6-C5	121,685	122,058	121,554
C4-C5-C6	118,148	117,202	117,639
C1-C2-H8	119,513	120,179	120,292
C2-C1-H7	121,051	120,902	121,281
C5-C6-Cl12	118,858	118,800	120,537
C6-C5-H11	120,926	121,399	121,181

Tabelle 5.11: Berechnete Geometrien von *m*-Dichlorbenzol für den S_0 , S_1 und den D_0 Zustand.

Stattdessen dominieren Obertöne der $7a^1$ das Spektrum. Das MATI-Spektrum über die $7a^1$ von *p*-Dichlorbenzol zeigt den Übergang in die $7a^1$ Schwingungsmode mit größter Intensität, aber auch hier werden zahlreiche Obertöne beobachtet. Für das *para*-Isomer findet man eine Verletzung der Vorzugsregel bei Anregung über die $6a^1$, sowie über die $9b^17a^1$ Kombinationsbande.

Insgesamt sind das Auftauchen von zahlreichen und intensiven Oberton-Progressions-Banden, sowie eine Verschiebung des Franck-Condon-Maximums bei Anregung über die spezielle Mode hin zu höheren Schwingungs-Quantenzahlen deutliche Hinweise auf eine Geometrieänderung beim elektronischen Übergang in Richtung der jeweiligen Schwingung. Dieses bedeutet nichts anderes, als dass die auftretende Geometrieänderung des Moleküls gut mit den Eigenvektoren der angeregten Mode überlappt ist.

Kwon et al. [123] stellten eine Methode vor, um diesen Überlapp auch quantitativ aus den durchgeführten Rechnungen erfassen zu können. Dazu wird der „Atomic Displacement Vector“ der Ionisation massengewichtet und seine Projektion auf den Eigenvektor der Normalschwingungen berechnet. Kwon et al. waren so in der Lage, das starke Auftauchen von Oberton-Progressions-Banden unter Beteiligung der 6^1 im VUV-MATI-Spektrum von 1,3,5-Trifluorbenzol zu erklären. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein entsprechendes Auswertungsprogramm geschrieben, das eine einfache Analyse der

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

	S_0	S_1	D_0
C1-C2	1,3928	1,4102	1,366
C2-C3	1,3914	1,4093	1,4248
C1-H7	1,0824	1,0712	1,0732
C3-Cl9	1,7569	1,716	1,6857
C1-C2-C3	119,48	118,66	119,4
C2-C3-C4	121,05	122,67	121,21
H7-C1-C2	120,23	121,18	121,33
Cl9-C3-C2	119,48	118,66	119,4

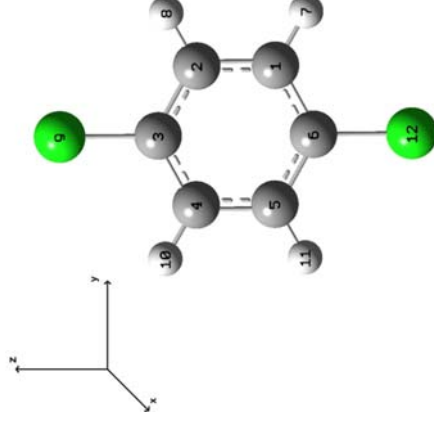


Tabelle 5.12: Berechnete Geometrien von *p*-Dichlorbenzol für den S_0 , S_1 und den D_0 Zustand.

Überlappungsintegrale ermöglicht (siehe Anhang, S. 159). Um zu verifizieren, dass das Programm realistische Ergebnisse liefert, wurden zunächst die Werte von Kwon et al. nachgerechnet. Hier ergaben sich leichte Abweichungen von höchstens 2 Prozentpunkten. Diese lassen sich auf Rundungsfehler und ähnliches zurückführen.

Es wurden jeweils das Überlappungsintegral für den Überlapp zwischen dem elektronisch angeregten Zustand und dem kationischen Grundzustand berechnet. Für den S_1 -Zustand wurde dabei die mittels der CASSCF-Rechnungen berechnete Geometrie verwendet.

Für *o*-Dichlorbenzol erhält man für die Geometrieänderung vom S_1 Zustand in den kationischen Grundzustand die größten Werte für den Überlapp für die 15^1 (0,46), die $7a^1$ (0,47), die $6a^1$ (0,13) und die $8a^1$ (0,22).

Im Fall des *meta*-Isomers ergeben sich die größten Übereinstimmungen zwischen der Geometrieänderung vom S_1 -Zustand in den kationischen Grundzustand und folgenden Schwingungsmoden: $9a^1$ (0,37), $7a^1$ (0,63) und $6a^1$ (0,10).

Für das *para*-Isomer ist der größte Überlapp gegeben für die $7a^1$ mit 0,77, für die $6a^1$ mit 0,08 und für die 1^1 mit ebenfalls 0,08.

Die Ergebnisse zeigen für die drei Isomere jeweils die größte Übereinstimmung zwischen der Geometrieänderung bei der Ionisation und der $7a^1$ -Mode. Für die absoluten Werte beobachtet man den Trend *ortho* < *meta* < *para*. Aus experimenteller Sicht scheint allerdings die Geometrieänderung am besten überlappt mit den Eigenvektoren der $7a^1$ -Mode des *m*-Dichlorbenzol, gefolgt vom *ortho*- und *para*-Isomer. Offensichtlich geben die Berechnungen des Überlapps nur einen Trend an, für welche Schwingungsmoden man Progressionsbanden zu erwarten hat. Ein Vergleich der absoluten Werte

dagegen erscheint schwierig. Interessant erscheint es auch, dass für das *ortho*-Isomer die 15^1 -Mode mit 0,46 und beim *meta*-Isomer die $9a^1$ -Mode mit 0,37 jeweils eine relativ große Übereinstimmung mit der auftretenden Geometrieänderung besitzen. Für beide Moden werden allerdings kaum Kombinations- und Progressionsbanden beobachtet.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

5.5.1 Einfluss der Chlor-Position auf die Normalschwingungen

Im Vergleich zum Benzol existieren im Dichlorbenzol nur noch vier der ehemals sechs Normalmoden im Bereich um 3000 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um C-H-Streckschwingungen. Welche zwei Schwingungen in ihrer Frequenz abgesenkt wurden, ist abhängig von der relativen Position der Chlor-Atome zueinander. In Tabelle 5.13 sind die jeweils erniedrigten Schwingungsfrequenzen der ehemaligen C-H-Streckschwingungen aufgezeigt. Für die C_{2v} -symmetrischen Isomere *o*- und *m*-Dichlorbenzol sind die $7a$ und die $7b$ Normalschwingungen stark in ihrer Frequenz erniedrigt. Man beobachtet sie im elektronischen Grundzustand bei ungefähr 400 cm^{-1} . Für das höher symmetrische *p*-Dichlorbenzol sind die $20a$ und die $7a$ in ihrer Schwingungsfrequenz auf 550 bzw. 330 cm^{-1} erniedrigt worden.

Bezeichnung nach Versanayi	Frequenz der Normalmoden		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
2	3070	3074	3070
7a	480	399	328
7b	429	430	3090
13	3070	3074	3090
20a	3070	3074	550
20b	3070	3095	3055

Tabelle 5.13: Vergleich der ehemaligen C-H-Streckschwingungen des Benzols bei Substitution durch zwei Chlor-Atome.

Die $7a^1$ Mode besitzt in den MATI-Spektren der drei Isomere besondere Intensität. Es wurde bereits gezeigt, dass dieses bedingt ist durch eine Änderung der Geometrie während der Ionisation in Richtung dieser Mode. Der für diese Schwingung beobachtete und kalkulierte Isotopen-Shift spiegelt bei allen drei Isomeren eine große Beteiligung der Chlor-Atome an der Schwingungsbewegung wider. Der Shift beträgt für das *ortho*-Isomer etwa $2,4\text{ cm}^{-1}$ im S_1 -Zustand und für das *meta*- und *para*-Isomer sogar jeweils

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

3,3 cm^{-1} .

Die berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen sind für den elektronisch angeregten Zustand leicht kleiner als für den elektronischen und kationischen Grundzustand. Ursächlich hierfür ist, dass die Bindungsstärke im aromatischen Ring durch die Promotion eines π -Elektrons in ein antibindendes π^* -Orbital abnimmt und der Ring expandiert. Dieses wird auch durch die berechneten Geometrien der Moleküle unterstützt. Die experimentellen Ergebnisse lassen somit direkt auf die Art der elektronischen Anregung schließen, einen $\pi^* \leftarrow \pi$ Übergang.

5.5.2 Einfluss der Halogen-Substitution auf die Anregungs- und Ionisationsenergie

	$S_1 \leftarrow S_0$	ΔE_1	IE	ΔIE	Ref.
Chlorbenzol	37048		73170		[40]
<i>o</i> -Dichlorbenzol	36238	-810	73237	67	diese Arbeit
<i>m</i> -Dichlorbenzol	36193	-851	73776	606	diese Arbeit
<i>p</i> -Dichlorbenzol	35752	-1328	72191	-979	diese Arbeit
Fluorbenzol	37819		74238		[124]
<i>o</i> -Difluorbenzol	37824	5	75003	765	[102], [93]
<i>m</i> -Difluorbenzol	37909	90	75332	1094	[102], [93]
<i>p</i> -Difluorbenzol	36840	-979	73861	-377	[102], [93]
Phenol	36349		68625		[125]
<i>o</i> -Fluorphenol	36804	455	70006	1381	[103]
<i>m</i> -Fluorphenol, <i>cis</i>	36623	274	70188	1563	[104]
<i>m</i> -Fluorphenol, <i>trans</i>	36829	480	70449	1824	[104]
<i>p</i> -Fluorphenol	35117	-1232	68577	-48	[105]
Anilin	34029		62271		[126], [107]
<i>o</i> -Fluoranilin	34583	554	63644	1373	[108]
<i>m</i> -Fluoranilin	34614	585	64159	1888	[109]
<i>p</i> -Fluoranilin	32652	-1377	62543	272	[107]

Tabelle 5.14: Elektronische Anregungsenergien und Ionisationsenergien (in cm^{-1}) für Chlorbenzol und die Dichlorbenzole, sowie für Fluorbenzol, Phenol, Anilin und die entsprechenden Fluor-substituierten *ortho*-, *meta*- und *para*-Derivate.

In Tabelle 5.14 sind die Anregungsenergien und adiabatischen Ionisationsenergien für

halogensubstituierte Moleküle, wie etwa Dichlorbenzole, Difluorbenzole, Fluorphenole und Fluoraniline zusammengestellt. Die Ergebnisse zu den anderen Verbindungen wurden den in der Tabelle angegebenen Veröffentlichungen entnommen.

Ein Halogen-Atom, so wie Fluor und Chlor, kann mit dem aromatischen Ring auf zweierlei Art wechselwirken, durch:

- mesomeren Effekt über die π -Orbitale
- induktiven Effekt über die σ -Orbitale.

Der mesomere Effekt ist abhängig von der Überlappung des π -Systems des aromatischen Ringes mit dem Halogen-Atom. Er ist daher für das größere und stärker polarisierbare Chlor-Atom größer als für das kleinere Fluor-Atom. Dahingegen ist der induktive Effekt abhängig von der Elektronegativität des Halogen-Atoms und somit für Fluor sehr viel größer als für Chlor. Halogen-Atome besitzen insgesamt einen $-I$ -Effekt, d.h. sie ziehen auf Grund ihrer relativ hohen Elektronegativität Elektronendichte aus dem aromatischen Ring ab. Dieses gilt in besonderem Maße für Fluor-Atome. Über den mesomeren Effekt sind Halogene dagegen in der Lage Elektronendichte in den aromatischen Ring zu schieben. Man bezeichnet dieses auch als $+M$ -Effekt. Mesomere und induktiver Effekt laufen dementsprechend in unterschiedliche Richtungen. Es ist daher interessant zu untersuchen, welcher Effekt überwiegt.

Die Anregungsenergien der Dichlorbenzole sind alle im Vergleich zum monosubstituierten Chlorbenzol rotverschoben und zwar um 810 cm^{-1} , 851 cm^{-1} und 1328 cm^{-1} für das *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomer. Diese Verschiebung zu kleineren Energien deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen den Chlor-Atomen und dem aromatischen Ring im elektronisch angeregten Zustand stärker ist als im elektronischen Grundzustand. Die $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung der Benzol-Derivate führt zu einer Expansion des aromatischen Ringes. Dieses ist in Übereinstimmung mit den hier durchgeführten Rechnungen. Das Chlor-Atom kann das System durch mesomeren Effekt stabilisieren. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den Difluorbenzolen nur für das *para*-Isomer einen Rotshift im Vergleich zum monosubstituierten Fluorbenzol. Für das *ortho*- und *meta*-Isomer kommt es zu leichten Blaushifts. Hier ist der elektronenziehende ($-I$)-Einfluss der Fluor-Atome ausgeprägter. Ähnliches findet man auch für die fluorsubstituierten Derivate des Phenols und Anilins. Hier kommt es zu einem ausgeprägten Blaushift für das *ortho*- und *meta*-Isomer, während das *para*-Isomer stets durch die Fluorsubstitution energetisch tiefer liegt. Beim *p*-Fluoranilin ist die beobachtete Stabilisierung im S_1 -Zustand sogar leicht größer als im *p*-Dichlorbenzol, wohingegen die anderen beiden Strukturisomere

5 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzole

des Fluoranilins energetisch stark erhöht sind. Der Einfluss der relativen Position der Substituenten wird hier besonders deutlich.

Die theoretischen Rechnungen zeigen, dass die Ionisation $D_0 \leftarrow S_0$ beim Dichlorbenzol dem Entfernen eines Elektrons aus einem π -Orbital entspricht. Dieses führt zu einer Abnahme der C-Cl-Bindungslänge und auch zu einer Kürzung der zentralen C-C-Bindung im aromatischen Ring. Auch beim Chlorbenzol kommt es bei der Ionisation zum Abspalten eines Elektrons aus einem π -Orbital, wodurch sich die Geometrie des Moleküls in Richtung einer mehr chinoiden Struktur verändert [40]. Die positive Ladung am aromatischen Ring kann so zu einem Teil durch Donation eines einsamen Elektronenpaares des Chlors kompensiert werden.

Für die Dichlorbenzole beobachtet man als Reihenfolge für die adiabatische Ionisationsenergie:

$$IE(para) < IE(meta) < IE(ortho).$$

Hierbei scheint es sich um einen allgemeinen Trend für halogensubstituierte Aromaten zu handeln, der auch bei den anderen drei hier vorgestellten Derivaten zu beobachten ist. Die größte relative Stabilisierung findet man für das *p*-Dichlorbenzol-Kation. Im Vergleich zum Chlorbenzol ist die Ionisationsenergie um 979 cm^{-1} rotverschoben. Dieses ist für die hier betrachteten Systeme die größte Stabilisierung (ΔIE). Im *p*-Dichlorbenzol-Kation kann die positive Ladung im aromatischen Ring besonders gut durch den mesomeren Effekt der Chlor-Atome stabilisiert werden. Für *o*-Dichlorbenzol findet man fast den gleichen Wert für die Ionisationsenergie wie für Chlorbenzol. Hier kompensieren sich die mesomere Stabilisierung und die durch die kleiner werdende Bindungslänge steigende sterische Abstoßung der zwei Chlor-Atome fast vollständig. Auffällig ist aber besonders die unterschiedliche Stabilisierung des *ortho*- und *meta*-Isomers. Die Anregungsenergie in den S_1 -Zustand beider Strukturisomere ist beinahe gleich. Es wird so sehr deutlich, dass die positive Ladung im Fall des *m*-Dichlorbenzols wesentlich schlechter stabilisiert werden kann.

Alle drei Isomere des Dichlorbenzols zeigen eine stärkere Stabilisierung als die entsprechenden substituierten Fluorbenzol-Derivate. Lediglich das *p*-Fluoranilin besitzt im angeregten Zustand eine leicht größere Rotverschiebung als das *p*-Dichlorbenzol. In allen anderen Fällen ist der mesomere Effekt der Chlor-Atome größer als der entsprechende stabilisierende Einfluss der Fluor-Atome.

6 Ergebnisse zu den Untersuchungen der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

6.1 Motivation zur Untersuchung der van-der-Waals Moleküle bestehend aus Dichlorbenzol und einem Argon Edelgas-Atom

Um intermolekulare Wechselwirkungen, wie etwa die van-der-Waals Bindung, auf molekularer Ebene verstehen zu können, muss man wohl-definierte, isolierte Moleküle bzw. Komplexe spektroskopisch untersuchen [127]. Besonders geeignet sind Untersuchungen von van-der-Waals Molekülen und Komplexen bestehend aus einem Aromaten und einem Edelgas-Atom, wie etwa Argon. Bei diesen Systemen wird die elektronische Struktur des Moleküls nur äußerst schwach durch das polarisierbare Edelgas-Atom beeinflusst, zusätzlich verkomplizieren sich die Schwingungsspektren nur wenig, da nur ein weiteres Atom über die van-der-Waals Bindung zum System hinzukommt.

Die schwachen Wechselwirkungen, die für die Bindung zwischen zwei unpolaren Molekülen von Bedeutung sind, spielen eine entscheidende Rolle in einer großen Zahl physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse [128]. Insbesondere ist die Untersuchung ionischer Komplexe interessant, um Effekte bei der Solvation ionischer Teilchen noch besser zu verstehen. Hierbei ist die Bindungsenergie der van-der-Waals Moleküle eine der entscheidenden Größen. Diese ist durch die Potentialform der van-der-Waals Bindung determiniert. Es handelt sich um einen der mikroskopischen Parameter, der für die Beschreibung der Eigenschaften der kondensierten Phase von immenser Bedeutung ist und eine große Rolle spielt für das Verständnis der Clusterdynamik [129], sowie bei

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

Phasenübergängen zwischen der festen und flüssigen Phase [130].

Die MATI-Spektroskopie erlaubt im Gegensatz zur ZEKE-Spektroskopie eine Abschätzung der Bindungsenergie von Clustern auf Grund der Massenauflösung der Technik. Regt man das van-der-Waals Molekül resonant in einen sehr hohen Rydberg-Zustand an, so umkreist das Rydberg-Elektron den ionischen Kern auf einer sehr weit entfernten Bahn wie ein unbeteiligter Zuschauer. Ist die interne Energie des Clusters größer als die Bindungsenergie, so zerfällt der Komplex. Das hoch angeregte Elektron in seinem Rydberg-Zustand wird dadurch nicht beeinflusst [47] [22] [82] [127] [131] [28] [132]. Erst durch Anlegen eines schwachen elektrischen Feldes wird das Rydberg-Elektron vom Kern abgetrennt. Im MATI-Spektrum können gleichzeitig die Cluster-Ionen und die Fragment-Ionen nachgewiesen werden [133] [22]. Damit erlaubt die MATI-Spektroskopie eine Untersuchung des ionischen Systems in Abhängigkeit von seiner internen Energie. Allerdings muss das untersuchte System zwei Voraussetzungen erfüllen, damit die Bindungsenergie des Komplexes genau bestimmt werden kann [134]:

- Die Anregungsenergie $S_1 \leftarrow S_0$ muss sich für den Cluster und das Monomer unterscheiden, so dass man beide Systeme einzeln anregen kann.
- Es müssen sich genügend Schwingungszustände ober- und unterhalb der feldfreien Dissoziationsgrenze befinden [82].

Die zweite Voraussetzung ist sehr viel schwieriger zu erfüllen. Bei kleinen Molekülen ist die Zahl der Schwingungszustände insgesamt relativ klein, so dass sich nicht immer genügend viele in dem gewünschten Bereich befinden. Allerdings erlaubt die Zwei-Photonen-MATI-Spektroskopie die Anregung über verschiedene Zwischenzustände, was die Zahl der beobachtbaren ionischen Schwingungszustände erhöht. Allgemein ist es sinnvoll, die experimentellen Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen zu unterstützen.

Aus der Bindungsenergie im kationischen Grundzustand $BE(D_0)$ ist es dann möglich die Bindungsenergie für den elektronischen Grundzustand $BE(S_0)$ abzuleiten, wenn die Ionisationsenergien für das Monomer und den gebundenen Komplex bekannt sind. Analog kann auch die Bindungsenergie im elektronisch angeregten Zustand $BE(S_1)$ bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie und den Ionisationsenergien (IE) bzw. den Anregungsenergien (AE) der Monomere und der van-der-Waals Moleküle ist auch in Abb. 6.1 einmal schematisch dargestellt. Es gilt hierfür [135]:

$$\begin{aligned} BE(S_0) &= BE(D_0) - \Delta IE \\ BE(S_1) &= BE(S_0) - \Delta AE \\ \text{mit } \Delta IE &= IE(\text{Monomer}) - IE(\text{Cluster}) \end{aligned}$$

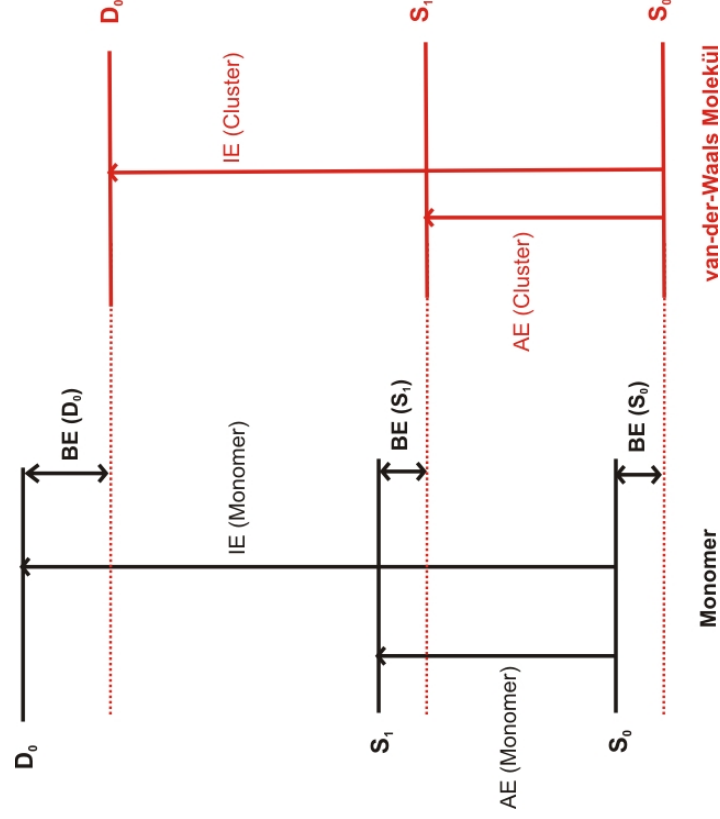


Abbildung 6.1: Bestimmung der Bindungsenergie der van-der-Waals Moleküle aus der Ionisationsenergie.

$$\text{mit } \Delta AE = AE(\text{Monomer}) - AE(\text{Cluster}).$$

Benzol-Edelgas Komplexe sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen sowohl experimenteller [22] [82] [133] [136] [137] [138] [139] als auch theoretischer Natur [25] [31] [138] [139]. Es konnte mit Hilfe rotationsaufgelöster UV-Spektroskopie gezeigt werden, dass für Benzol-Argon das Edelgas-Atom über den aromatischen Ring mit einem Abstand von $3,582 \text{ \AA}$ gebunden ist [136] [139]. Für diesen Komplex war die Durchführung von Mikrowellenspektroskopie auf Grund des kleinen permanenten Dipolmoments nicht möglich [136]. Aber auch bei einfach substituierten Molekülen der Art C_6H_5X mit $X = F, Cl, CH_3, OH, NH_2$ [26] [131] [140] [141] [142] und bei *para*-substituierten Molekülen $C_6H_4Y_2$ mit $Y = Cl, F, CH_3$ [53] [60] [143] [144] sowie C_6H_4XY mit $X = F$, und $Y = CH_3$ [134] wurde eine Bindung des Edelgases über den aromatischen Ring gefunden.

Für alle untersuchten Systeme wurde ein Rotshift der Anregungsenergie in den S_1 -Zustand, sowie für die Ionisationsenergie detektiert. Dieser spiegelt eine größere Stabilisierung des Komplexes als des Monomers im elektronisch angeregten Zustand und im ionischen Zustand wider. Im Gegensatz zur Lage der elektronischen Energieniveaus werden die einzelnen Schwingungsniveaus durch die van-der-Waals Bindung kaum beeinflusst [145]. Man beobachtet lediglich eine schwache Verschiebung einzelner Schwingun-

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

gen. Dabei zeigen out-of-plane Moden bei zahlreichen untersuchten Komplexen leichte Blaushifts [51] [53] [146] [147].

Des Weiteren wurde in der Literatur der Einfluss der Polarisierbarkeit der Edelgase auf die Bindungsenergie und die Struktur untersucht. Auch für das große und somit stark polarisierbare Xenon-Edelgas-Atom findet man stets eine Bindung über das aromatische π -Systems [51]. Überlegungen, dass es hier auch zu einer Bindung über substituierte Atome wie Fluor oder Chlor kommen könnte, konnten nicht bestätigt werden. Dafür wurde ein zunehmender Rotshift und eine Verschiebung der intermolekularen Streck-schwingung, der s_z -Mode, des van-der-Waals Moleküls zu kleineren Energien gefunden, wenn man stärker polarisierbare Edelgas-Atome untersucht. Die höhere Polarisierbarkeit ist hierbei ursächlich für eine stärkere Bindung bei diesen Molekülen.

Die Stärke der van-der-Waals Bindung nimmt auch in der Reihe zu [24] [148] [94]:

$$BE(\text{Benzol-Argon}) < BE(\text{Fluorbenzol-Argon}) < BE(\text{Chlorbenzol-Argon}).$$

Hier sind die stärker polarisierbaren Halogene entscheidend für die Zunahme der Bindungsstärke. Entsprechend verringert sich innerhalb dieser Reihenfolge auch der Bindungsabstand der Komplexe leicht.

Eine Übersicht über die Verschiebung der Anregungs- und Ionisationsenergien, sowie der Größe der Bindungsenergien einiger bisher experimentell untersuchter van-der-Waals Moleküle befindet sich in Tabelle 6.1.

Der Übergang von Benzol zu einfach substituierten Benzol-Derivaten bewirkt für die van-der-Waals Moleküle bei der elektronischen Anregung und bei der Ionisation einen Intensitätsanstieg der intermolekularen Biegeschwingungen, besonders der symmetrischen Biegeschwingung b_x [35] [131]. Während diese bei Benzol-Edelgas Komplexen kaum beobachtet werden [22], zeigt sie etwa beim Fluorbenzol sehr starke Intensität [26]. Außerdem beobachtet man beim Fluorbenzol-Argon eine Verschiebung des Franck-Condon-Maximums zu drei oder vier Quanten. Grund ist eine Wanderung des Edelgases bei der elektronischen Anregung und auch bei der anschließenden Ionisation in Richtung des Halogen-Atoms. Es zeigte sich, dass insbesondere im elektronisch angeregten Zustand die Polarisierbarkeit des Edelgas-Atoms einen entscheidenden Einfluss auf die Verschiebung der Franck-Condon-Maximums hat, während diese bei der Ionisation weniger von Bedeutung ist.

Van-der-Waals Moleküle bestehend aus einem Edelgas-Atom und einem zweifach substituierten Benzol-Derivat wurden bisher lediglich bei Substitution in *para*-Position untersucht. Diese Komplexe zeichnen sich im Vergleich zu den entsprechenden *meta*- und *ortho*-Isomeren durch höhere Symmetrie aus. Quantenchemische Rechnungen werden

dadurch vereinfacht, dass durch die symmetrische Substitution keine Verschiebung des Edelgas-Atoms in Richtung der Substituenten erfolgt, sondern dass es in der Mitte des aromatischen Ringes verbleibt [25] [31].

Die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Untersuchungen zielen darauf ab, den Einfluss der relativen Position von zwei Substituenten am aromatischen Ring auf die Bindungsenergie des van-der Moleküls zu bestimmen. Derartige Untersuchungen fehlen bisher noch vollständig, sind aber erforderlich um ein noch tieferes Verständnis der van-der-Waals Moleküle zu erlangen.

Die experimentellen Studien wurden dabei von theoretischen Berechnungen unterstützt. Als problematisch stellte sich nämlich heraus, dass die Dichte der Schwingungszustände im Kation nicht ausreichend war, um die Bindungsenergie allein auf experimentellen Wege relativ genau bestimmen zu können. Die durchgeführten Rechnungen auf MP2-Niveau mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ und anschließender Basissatzkorrektur erlauben eine sehr akkurate Bestimmung der Bindungsenergie, wie bereits für Benzol und weitere Systeme gezeigt wurde [31]. Es scheinen sich bei diesem Verfahren die Fehler durch eine günstige Konstellation von Basissatz- und Korrelationsfehlern relativ gut herauszumitteln, so dass die erhaltenen Ergebnisse die Wirklichkeit gut beschreiben [24].

Argon	Verschiebung		Bindungsenergie		Ref.
van-der-Waals-Molekül	ΔAE	ΔIE	$BE(S_0)$	$BE(D_0)$	
Benzol	21	172	314 ± 7	486 ± 5	[22] [27] [149]
Toluol	26	161			[46] [140]
Ethylbenzol	20	128			[150]
Fluorbenzol	24	223	346	568	[26]
Chlorbenzol	26	189	$337-525$	< 714	[40]
<i>p</i> -Difluorbenzol	30	237	339 ± 4	576 ± 4	[29] [60] [144],
<i>p</i> -Fluortoluol	35	181	329 ± 20	510 ± 20	[134]
<i>p</i> -Dichlorbenzol	30				[53]
Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	49	212	505	717	[47]

Tabelle 6.1: Zusammenfassung bisheriger früherer experimenteller Ergebnisse zu Argon van-der-Waals Molekülen (in cm^{-1}).

6.2 REMPI-Spektroskopische Untersuchungen

Es wurden zunächst (1+1')-REMPI-Spektren der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle aufgenommen. Ziel war zum einen die Bestimmung der schwingungslosen Anregungsenergie der drei Isomere in den ersten elektronisch angeregten Zustand, um Aussagen über eine mögliche zusätzliche Stabilisierung machen zu können. Zum anderen sollte die Intensität der Schwingungsbanden im unteren Bereich des Schwingungsspektrums bestimmt werden. Über die Intensität der detektierten Banden können bereits erste Aussagen über die Bindungsenergie im S_1 -Zustand gemacht werden. Aber auch die Bestimmung der van-der-Waals-Banden war vom großen Interesse, um aus der Intensität der Banden Informationen über eine mögliche Geometrieänderung bei der elektronischen Anregung machen zu können.

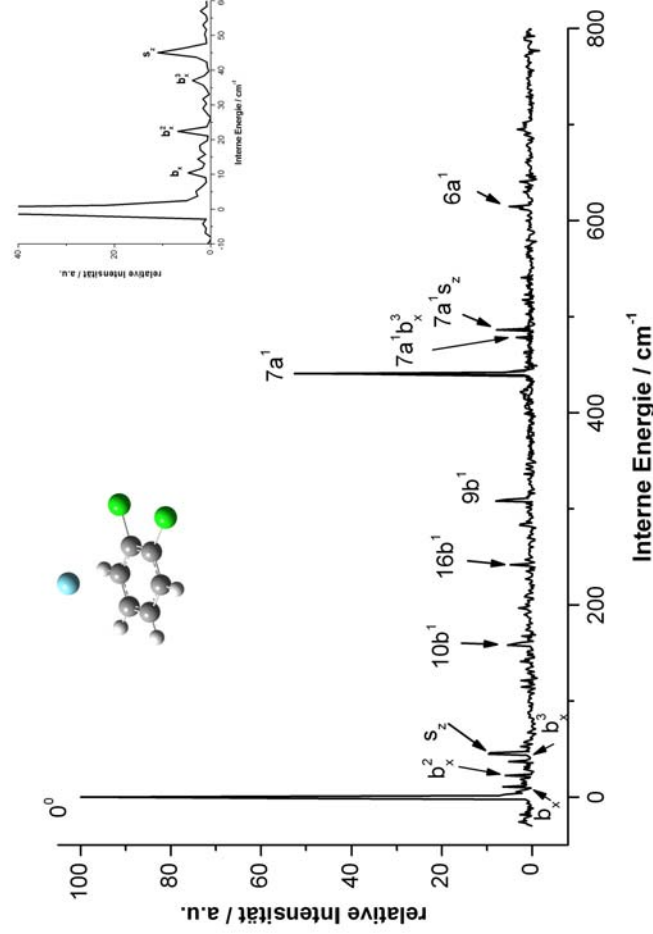


Abbildung 6.2: (1+1')-REMPI-Spektrum des van-der-Waals Moleküls *o*-Dichlorbenzol-Argon.

Die Anregungsenergien in den ersten elektronisch angeregten Zustand der *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle konnten zu $36212 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$, $36170 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ und $35732 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Damit ergibt sich für die Anregungsenergien der Argon-Komplexe der drei Isomere eine Rot-Verschiebung im Vergleich zu den

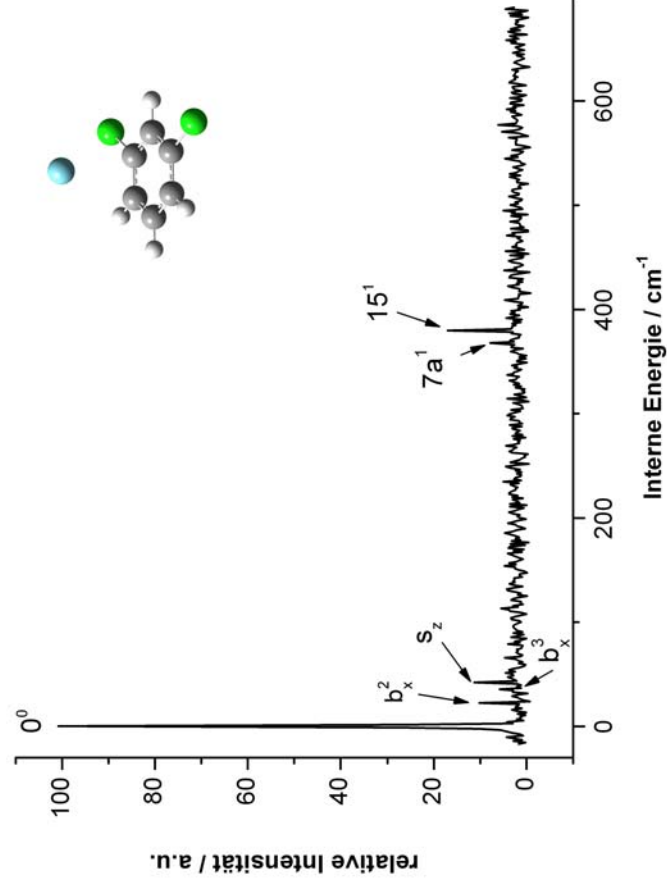


Abbildung 6.3: (1+1′)-REMPI-Spektrum des van-der-Waals Moleküls *m*-Dichlorbenzol-Argon.

jeweiligen Monomeren um 26 cm^{-1} , 22 cm^{-1} und 30 cm^{-1} . Die Abnahme der Anregungsenergien im Vergleich zu den Monomeren ist bedingt durch eine stärkere Stabilisierung der Argon van-der-Waals Moleküle im elektronisch angeregten Zustand als im elektronischen Grundzustand. Die Ergebnisse sind in der Größenordnung der bisher veröffentlichten Ergebnisse für andere Argon-Komplexe (siehe Tabelle 6.1). Für das van-der-Waals Molekül *p*-Dichlorbenzol-Argon ist der detektierte Shift kleiner als der Wert von Sands et al. [53], die eine Absenkung der Anregungsenergie im Vergleich zum Monomer um 33 cm^{-1} veröffentlichten.

Um die Intensität der Schwingungsbanden mit denen der Monomere vergleichen zu können, wurden die Intensität des 0-0-Übergangs jeweils auf 100 % gesetzt. Das resultierende Schwingungsspektrum im S_1 -Zustand, sowie eine Übersicht der beobachteten Schwingungsbanden befinden sich für den Argon-Komplex des *ortho*-Isomers in Abb. 6.2 und Tabelle 5.1, für den Komplex des *meta*-Isomers in Abb. 6.4 und Tabelle 5.2 und für den des *para*-Isomers in Abb. 6.4 und Tabelle 5.3.

Im niederenergetischen Bereich des Schwingungsspektrum bis etwa 50 cm^{-1} befinden sich bei allen drei Isomeren die van-der-Waals Moden. Man unterscheidet hierbei

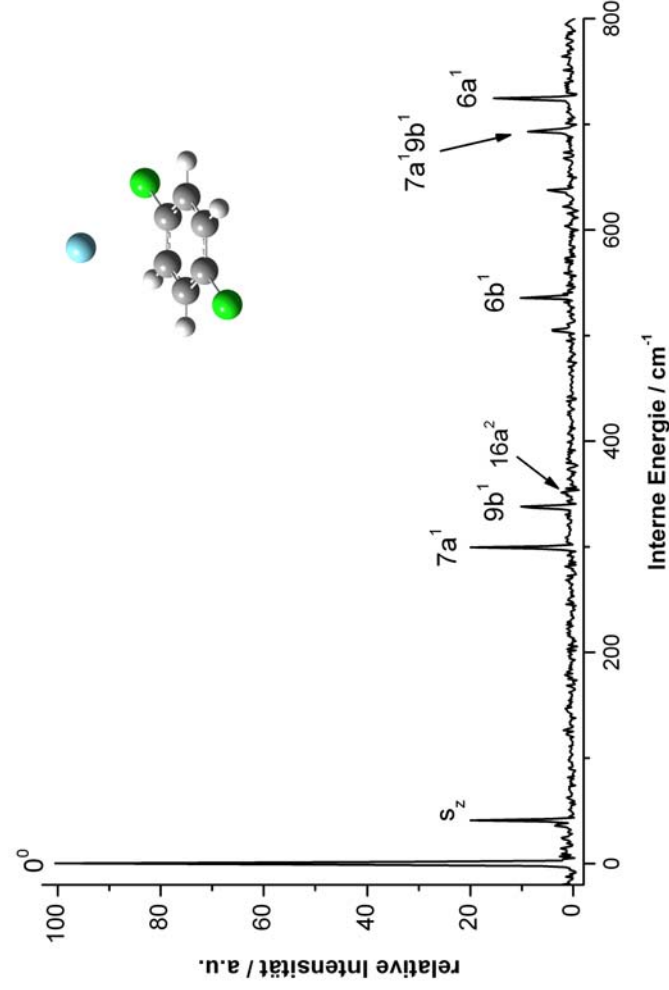


Abbildung 6.4: (1+1')-REMPI-Spektrum des van-der-Waals-Moleküls *p*-Dichlorbenzols-Argon.

zwischen der intermolekularen Streckerschwingung s_z , sowie den zwei dazu senkrechten intermolekularen Biegeschwingungen b_x und b_y , wobei es sich bei der b_x Mode um die intermolekulare Biegeschwingung in der x -Achse handelt, d.h. der Biegeschwingung in der Symmetrie-Ebene σ_h .

Für das *o*-Dichlorbenzol-Argon Molekül werden die b_x Mode bei 11 cm^{-1} , ihr erster Oberton b_x^2 bei 22 cm^{-1} und ihr zweiter Oberton bei 34 cm^{-1} , sowie die intermolekulare Streckerschwingung s_z bei 45 cm^{-1} beobachtet. In Abb. 6.12 ist das van-der-Waals Molekül mit Koordinatensystem dargestellt. Die Aktivität der b_x Mode ist ein Zeichen für eine Wanderung des Argon-Atoms entlang des aromatischen Rings in Richtung der Chlor-Atome infolge der elektronischen Anregung.

Beim *meta*-Isomer wird die Fundamentale b_x nicht beobachtet. Stattdessen werden ihr erster Oberton b_x^2 Mode bei 23 cm^{-1} und der zweite Oberton b_x^3 bei 36 cm^{-1} , sowie die s_z Mode bei 43 cm^{-1} beobachtet.

Beim *p*-Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Molekül wird die s_z Mode bei 41 cm^{-1} mit vergleichsweise große Intensität von 20 % beobachtet. Daneben wird nur noch äußerst schwach eine weitere intermolekulare Schwingung bei 36 cm^{-1} gefunden. Die große Akti-

vität der s_z -Mode und die Abwesenheit anderer intensiver van-der-Waals Moden ist ein Hinweis, dass sich bei dem höher-symmetrischen p -Isomer die Position des Argon-Atoms entlang des aromatischen Ringes nicht ändert. Das Argon-Atom verbleibt oberhalb der Mitte des aromatischen Rings, so dass auch die C_{2v} -Symmetrie des van-der-Waals Moleküls erhalten bleibt.

Die intramolekularen Dichlorbenzol-Schwingungen der drei Isomere werden alle mit geringerer Intensität beobachtet als in den entsprechenden REMPI-Spektren der Monomere. Im Argon-Komplex des o -Isomers etwa besitzt die $9b^1$ Mode bei 308 cm^{-1} statt einer Intensität von 38% wie im Monomer nur 8% und auch die $6a^1$ Mode nur noch 5% Intensität statt 34%. Beachtenswert ist auch der Intensitätsunterschied für die $7a^1$. Diese besitzt im Monomer eine relative Intensität von 90%, im Argon-Komplex verringert sich diese auf nur noch 50%. Man findet für die $7a^1$ -Mode im REMPI-Spektrum Kombinationsbanden mit der b_x^3 Mode bei 478 cm^{-1} und der s_z Mode bei 486 cm^{-1} . Außerdem fällt auf, dass auf der niederenergetischen Seite der $7a^1$ Mode im REMPI-Spektrum des van-der-Waals Moleküls die $7b^1$ Mode gar nicht detektiert wird.

Für die $10b^1$ -Mode im o -Dichlorbenzol-Argon bei 160 cm^{-1} wird ein deutlicher Blau-shift von 11 cm^{-1} beobachtet. Ebenso detektiert man für die $16b^1$ -Schwingung bei 241 cm^{-1} eine Blauverschiebung um 8 cm^{-1} . Dieses deutet darauf hin, dass die beiden out-of-plane Schwingungen durch die Anwesenheit des Argon-Atoms behindert werden, was in einem steileren Potential der Schwingungen resultiert [147].

Im REMPI-Spektrum des m -Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküls werden im Bereich bis 800 cm^{-1} nur die $7a^1$ -Mode bei 368 cm^{-1} und direkt daneben bei leicht höheren Energien die 15^1 -Mode beobachtet. Auch diese beiden Schwingungsmoden werden mit geringerer Intensität beobachtet als im REMPI-Spektrum als des Monomers.

Für das van-der-Waals Molekül bestehend aus dem *para*-Isomer und Argon zeigt das REMPI-Spektrum eine schwache Zunahme der Intensität für die $7a^1$ Mode bei 300 cm^{-1} . Diese Beobachtung ist beachtenswert, aber ein deutlicher Hinweis, dass die Frequenz der Mode unterhalb der Dissoziationsenergie der van-der-Waals Bindung liegt. Im Monomer findet man bei leicht höheren Energien ein Doppelpattern bestehend aus der $16a^2$ und der $9b^1$. Die Zuordnung beider Moden konnte durch die MATI-Ergebnisse bestätigt werden. Im REMPI-Spektrum des Argon-Komplexes wird die $9b^1$ dem Peak bei 338 cm^{-1} zugeordnet, die $16a^2$ -Schwingung wird nur äußerst schwach bei 352 cm^{-1} detektiert, also jetzt bei leicht größerer Energie als die $9b^1$ -Mode. Der für diese out-of-plane-Schwingung beobachtete Blaushift von 20 cm^{-1} , stimmt sehr gut mit der von Sands et al. [53] mit Hilfe von Fluoreszenz-Anregungs-Spektroskopie detektieren Verschiebung überein.

6.3 MATI-Spektren der Dichlorbenzol Argon van-der-Waals-Moleküle zur Abschätzung der Bindungsenergie

Die Aufnahme der MATI-Spektren erlaubt neben der Bestimmung der Ionisationsenergie der Argon-Komplexe auch eine Abschätzung der Bindungsenergien der Komplexe. Setzt man ein Masse-Fenster auf das Masse/Ladungs-Verhältnis des Argon-Komplexes und ein weiteres Masse-Fenster auf das Dichlorbenzol-Fragment, so kann beobachtet werden, wann die eingestrahlte Energie größer ist als die Bindungsenergie des Komplexes. Dieses führt zu einem Zerfall des van-der-Waals Moleküls direkt nach der Anregung des Elektrons in einen hohen, langlebigen Rydberg-Zustand. Die Abspaltung des Edelgas-Atoms beeinflusst dabei das Rydberg-Elektron nicht, dass in einem hohen Rydberg-Zustand des Fragments verbleibt. Erst die Zuschaltung des schwachen elektrischen Feldes führt auch hier zur Ionisation. Man detektiert in diesem Fall die MATI-Banden im Masse-Fenster des Dichlorbenzol-Fragments. Die Reaktionsgleichung, die dem Prozess zugrunde liegt, lautet:



Wie bereits erwähnt ist für eine Abschätzung der Bindungsenergie im ionischen Zustand nötig, dass man die van-der-Waals Moleküle und die zugehörigen Monomere selektiv anregen kann, so dass man sicher ist, dass das detektierte Monomer-Fragment aus dem zerfallenen Cluster stammt. Außerdem ist es wichtig, dass sich im Bereich der Bindungsenergie möglichst viele intensive Schwingungsbanden befinden. Nur so ist eine möglichst genaue Bestimmung der Bindungsenergie experimentell möglich.

6.3.1 *o*-Dichlorbenzol-Argon

Im nächsten Schritt wurden MATI-Spektren des van-der-Waals Moleküls *o*-Dichlorbenzol-Argon bei der Anregung über den schwingungslosen Ursprung des S_1 -Zustand aufgenommen. Die Analyse der REMPI-Spektrums des van-der-Waals Moleküls erlaubte nur eine weitere Aufnahme über die $7a^1$ -Mode bei 440 cm^{-1} . Das MATI-Spektrum des Monomers bei Aktivierung der $7a^1$ -Mode zeigte allerdings große Ähnlichkeit mit dem Spektrum über den schwingungslosen Ursprung, so dass aus der Aufnahme des MATI-Spektrums keinerlei neue Informationen zu erwarten wären. Interessant dagegen wäre die Aufnahme eines MATI-Spektrums über die b_2 symmetrische $9b^1$ -Mode. Doch besitzt diese Mode

6.3 MATI-Spektren zur Abschätzung der Bindungsenergie

im S_1 -Zustand nicht genügend große Intensität, als dass MATI-Spektren darüber aufgenommen werden könnten.

Die adiabatische Ionisationsenergie des *o*-Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküls konnte zu $73015 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($9,0527 \pm 0,0006 \text{ eV}$) bestimmt werden. Damit ergibt sich eine Rotverschiebung im Vergleich zum Monomer um 214 cm^{-1} .

Das MATI-Spektrum bei Anregung über den schwingungslosen Ursprung des S_1 -Zustandes ist in Abb. 6.5 (a) dargestellt. Im niederenergetischen Bereich bis 50 cm^{-1} findet man Schwingungsprogressionen der intermolekularen Biegeschwingung b_x . Das Maximum befindet sich bei der Quantenzahl Eins, d.h. der b_x^1 -Mode bei 15 cm^{-1} . Im Vergleich zum Chlorbenzol-Argon [131] ist die Intensität der van-der-Waals Moden weitaus geringer, aber auch dort befindet sich das Intensitätsmaximum bei der Fundamentalen. Die $7a^1$ -Mode bei 491 cm^{-1} wird nur relativ schwach beobachtet. Man findet aber auch hier eine Kombinationsbande mit der b_x^1 -Mode. Im Gegensatz zum Chlorbenzol-Argon Komplex wird diese Oberton-Progression sehr viel weniger ausgeprägt beobachtet.

Oberhalb der $7a^1 b_x^1$ -Mode beobachtet man im Spektrum bei Detektion des Masse-Signals des Argon-Komplexes keine weiteren Banden. Dafür detektiert man im Masse-Kanal des Dichlorbenzol-Fragments bei 656 cm^{-1} die $6a^1$ -Mode. Die Beobachtung ist umso bemerkenswerter, als dass diese Schwingung im MATI-Spektrum des Monomers nur mit vernachlässigbar kleiner Intensität nachgewiesen wird. Weiterhin werden die $15^1 7a^1$ bei 705 cm^{-1} und vor allem die $7a^2$ bei 985 cm^{-1} beobachtet. Man findet bei 0 cm^{-1} noch schwach angedeutet den elektronischen Ursprung. Hierbei handelt es sich nach Krause und Neusser [22] wahrscheinlich um eine Drei-Photonen-Anregung des Komplexes in einen sehr hohen Rydberg-Zustand.

Die Bindungsenergie für die van-der-Waals Bindung kann aus den Spektren angenähert werden als kleiner als die Energie zur Anregung der $6a^1$ Mode, aber größer als zur Anregung der $7a^1 b_x^1$ Mode:

$$505 \text{ cm}^{-1} < BE(D_0) < 656 \text{ cm}^{-1}.$$

Für eine weitere Eingrenzung der Bindungsenergie im ionischen Zustand würde man Schwingungsmoden im Bereich von 505 cm^{-1} bis 656 cm^{-1} benötigen. In diesem Bereich befinden sich für das Monomer nur die $9b^1 15^1$, sowie die $\beta^1 15^1$ Kombinationsmode. Beide werden im MATI-Spektrum über die $9b^1$ -Mode mit sehr geringer Intensität detektiert (vgl. Abb. 5.9). Auf Grund der bereits erwähnten geringen Intensität der $9b^1$ Schwingung selbst im REMPI-Spektrum des Komplexes ist eine weitere Eingrenzung der Bindungsenergie experimentell nicht möglich.

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

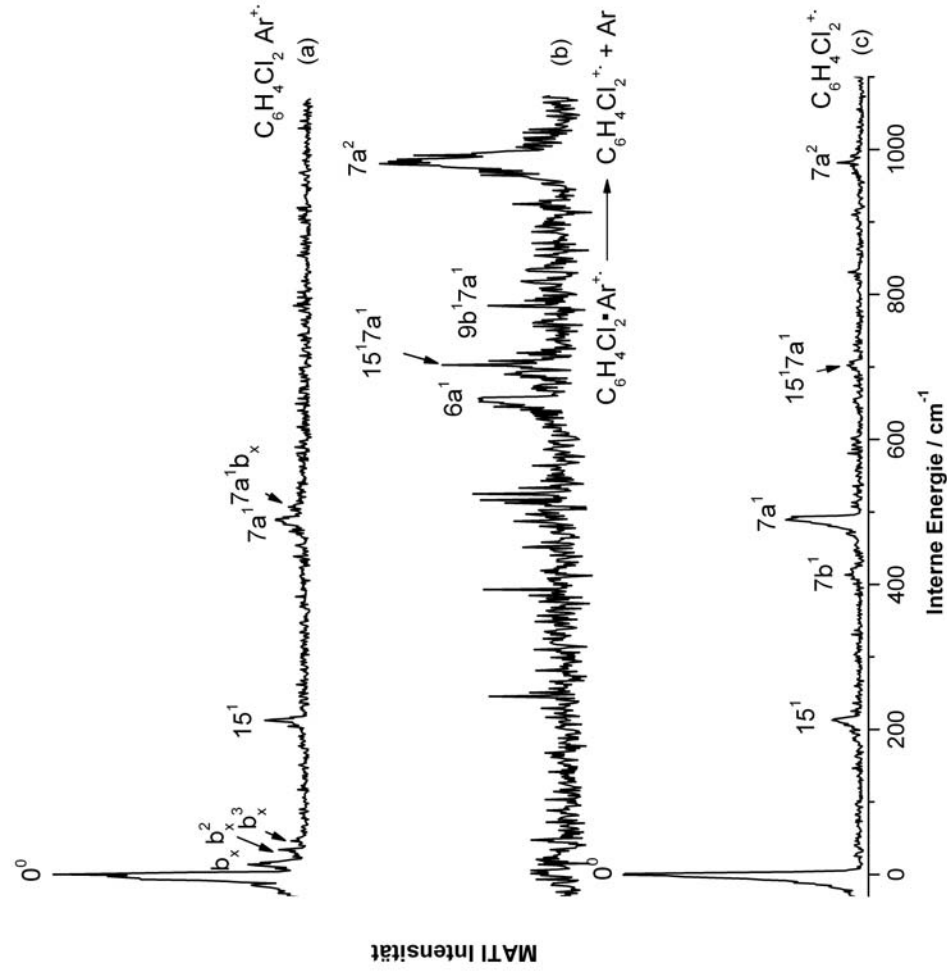


Abbildung 6.5: MATI-Spektren von *o*-Dichlorbenzol-Argon bei Anregung über den schwingungslosen Grundzustand des S_1 -Zustandes. Detektiert wurde (a) das Masse/Ladungs-Signal bei 186, was dem van-der-Waals Molekül zuzuordnen ist und (b) das Masse/Ladungs-Signal bei 146, was dem Dichlorbenzol-Fragment entspricht. Außerdem ist in (c) das MATI-Spektrum des *o*-Dichlorbenzol Monomers dargestellt bei Anregung über den 0^0 -Zustand.

6.3 MATI-Spektren zur Abschätzung der Bindungsenergie

Die Bindungsenergie für den elektronischen Grundzustand $BE(S_0)$ kann aus der Bindungsenergie im ionischen Zustand und den Ionisationsenergien des Monomers und des van-der-Waals Moleküls abgeleitet werden. Man erhält so für den elektronischen Grundzustand:

$$291 \text{ cm}^{-1} < BE(S_0) < 442 \text{ cm}^{-1}.$$

Entsprechend ergibt sich für den ersten elektronisch angeregten Zustand:

$$317 \text{ cm}^{-1} < BE(S_1) < 468 \text{ cm}^{-1}.$$

6.3.2 *m*-Dichlorbenzol-Argon

Für das *m*-Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Molekül wurden MATI-Spektren über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustandes aufgenommen. Die Ionisationsenergie konnte daraus zu $73589 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($9,1239 \pm 0,0006 \text{ eV}$) bestimmt werden. Es ergibt sich somit eine Rotverschiebung im Vergleich zur Ionisationsenergie des *m*-Dichlorbenzols von 182 cm^{-1} . Damit ist die beobachtete Energieabsenkung kleiner als im Fall des Komplexes des *o*-Isomers, aber größer als für den Chlorbenzol-Argon Komplex und für den Komplexes des anschließend vorgestellten *p*-Isomers.

Neben dem elektronischen Ursprung beobachtet man im Spektrum (Abb. 6.6 (a)) bei Aufnahme des Masse-Signals des van-der-Waals Moleküls nur noch mit relativ geringer Intensität die $7a^1$ -Mode bei 404 cm^{-1} . Die Abnahme der Intensität dieser Schwingungs-mode im Vergleich zum Monomer ist beachtenswert, handelte es sich doch dort um den intensivsten Übergang im gesamten Spektrum (Abb. 6.6 (c)). Betrachtet man das aufgenommene MATI-Spektrum bei Detektion des Fragment-Signals, so findet man dieses sehr verrauscht. Es können lediglich mit äußerst geringer Intensität die $6a^1$ -Mode und der $7a^2$ -Oberton bei 653 cm^{-1} und 800 cm^{-1} beobachtet werden.

Der große Unterschied in der Intensität der $7a^1$ -Mode im Vergleich zum MATI-Spektrum des Monomers ist beachtlich. Da aber diese Schwingungs-mode auch nicht über das Fragment-Signal nachgewiesen werden konnte, scheint es sich hierbei vermutlich um eine Änderung in der Aktivität der Mode als Folge der van-der-Waals Bindung zu handeln. Die Bindungsenergie im ionischen Zustand kann mit Hilfe dieser beiden MATI-Spektren angenähert werden zu:

$$404 \text{ cm}^{-1} < BE(D_0) < 653 \text{ cm}^{-1}.$$

Entsprechend ergibt sich somit die Bindungsenergie im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand zu:

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

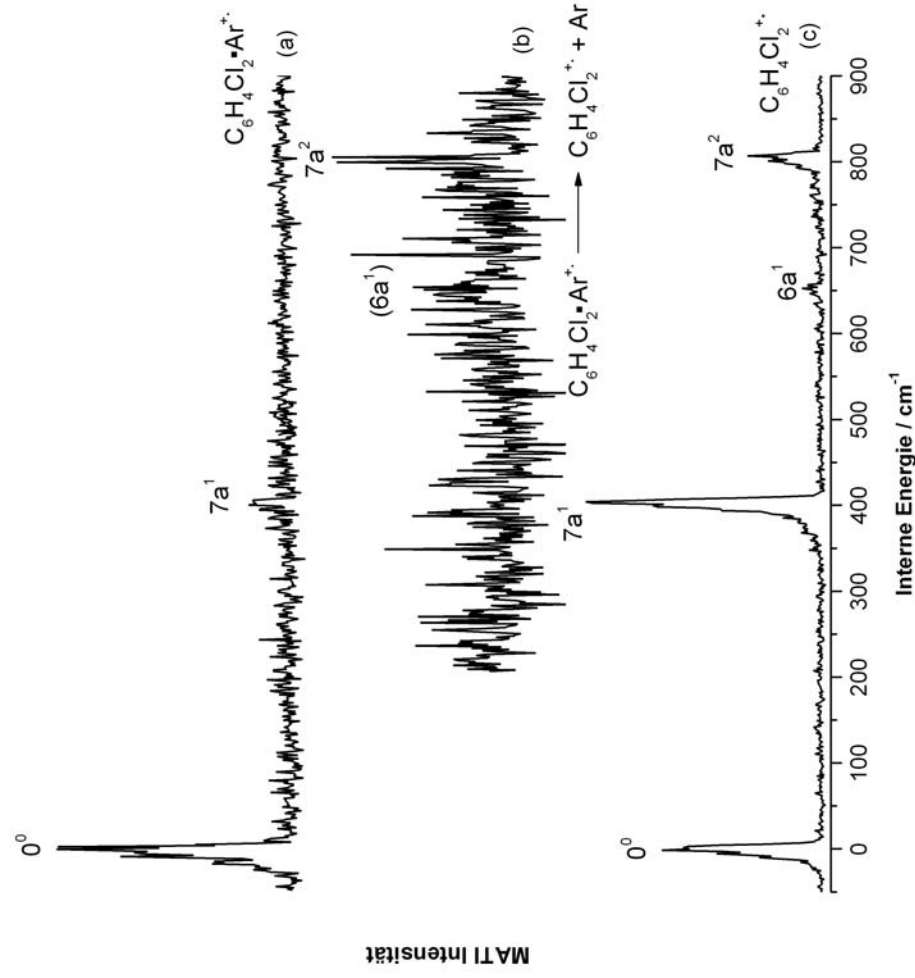


Abbildung 6.6: MATI-Spektren von *m*-Dichlorbenzol-Argon bei Anregung über den schwingungslosen Grundzustand des *S*₁-Zustandes. Detektiert wurde (a) das Masse/Ladungs-Signal bei 186, was dem van-der-Waals Molekül zuzuordnen ist und (b) das Masse/Ladungs-Signal bei 146, was dem Dichlorbenzol-Fragment entspricht. Außerdem ist in (c) noch einmal das MATI-Spektrum des Monomers bei Anregung über den 0⁰-Zustand aufgeführt.

6.3 MATI-Spektren zur Abschätzung der Bindungsenergie

$$222 \text{ cm}^{-1} < BE(S_0) < 471 \text{ cm}^{-1}.$$

$$244 \text{ cm}^{-1} < BE(S_1) < 493 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Eingrenzung der Bindungsenergie ist im Fall des *meta*-Isomers nur sehr grob experimentell möglich. Aber auf Grund der geringen Intensität der anderen Schwingungen im REMPI-Spektrum war es nicht möglich diese durch weitere Messungen besser abzuschätzen.

6.3.3 *p*-Dichlorbenzol-Argon

Für den *p*-Dichlorbenzol-Argon Komplex wurden MATI-Spektren über den schwingungslosen Ursprung des ersten elektronisch angeregten Zustandes und über die b_{3g} symmetrische $6b^1$ -Mode aufgenommen.

Die adiabatische Ionisationsenergie wurde zu $72024 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($8,9298 \pm 0,0007 \text{ eV}$) bestimmt. Damit ergibt sich für das van-der-Waals Molekül *p*-Dichlorbenzol-Argon im Vergleich zum Monomer eine Verschiebung der Ionisationsenergie zu kleineren Energien um 167 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die kleinste zusätzliche Stabilisierung bei der Ionisation des Argon van-der-Waals Moleküls im Vergleich zu den anderen beiden Dichlorbenzol-Isomeren. Auch im Vergleich zum einfach substituierten Chlorbenzol-Argon [131] ist die Rot-Verschiebung der Ionisationsenergie um 25 cm^{-1} geringer. Die Energie-Absenkung bei der Ionisation von *p*-Dichlorbenzol-Argons liegt in der Größenordnung von Benzol (mit 172 cm^{-1}) [22] und Toluol (mit 161 cm^{-1}) [140]. Es handelt sich nach Toluol-Argon um die geringste Stabilisierung im Vergleich zum Monomer infolge der Ionisation.

Das aufgenommene MATI-Spektrum (Abb. 6.7) zeigt im Vergleich zu den Spektren der anderen beiden Isomere ein sehr viel besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Im Spektrum bei Detektion des van-der-Waals Moleküls findet man neben dem elektronischen Ursprung noch bei 332 cm^{-1} die $7a^1$ -Mode und sehr schwach bei wenig höheren Wellenzahlen die $9b^1$ -Mode. Oberhalb dieser Schwingungsmode bei 352 cm^{-1} werden bei Detektion dieses Masse-Fensters keine weiteren Schwingungen mehr beobachtet. Die $7a^2$ und die $6a^1$ Mode werden mit großer Intensität im Spektrum des Dichlorbenzol-Fragments detektiert. Auch hier ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis beachtenswert gut im Vergleich zu den Fragmenten der anderen beiden van-der-Waals Komplexe.

Es wurde für eine bessere Eingrenzung der Bindungsenergie im ionischen Zustand ein weiteres MATI-Spektrum über die b_{3g} symmetrische $6b^1$ Mode aufgenommen. Die MATI-Ergebnisse des Monomers zeigten, dass bei Aufnahme eines MATI-Spektrums

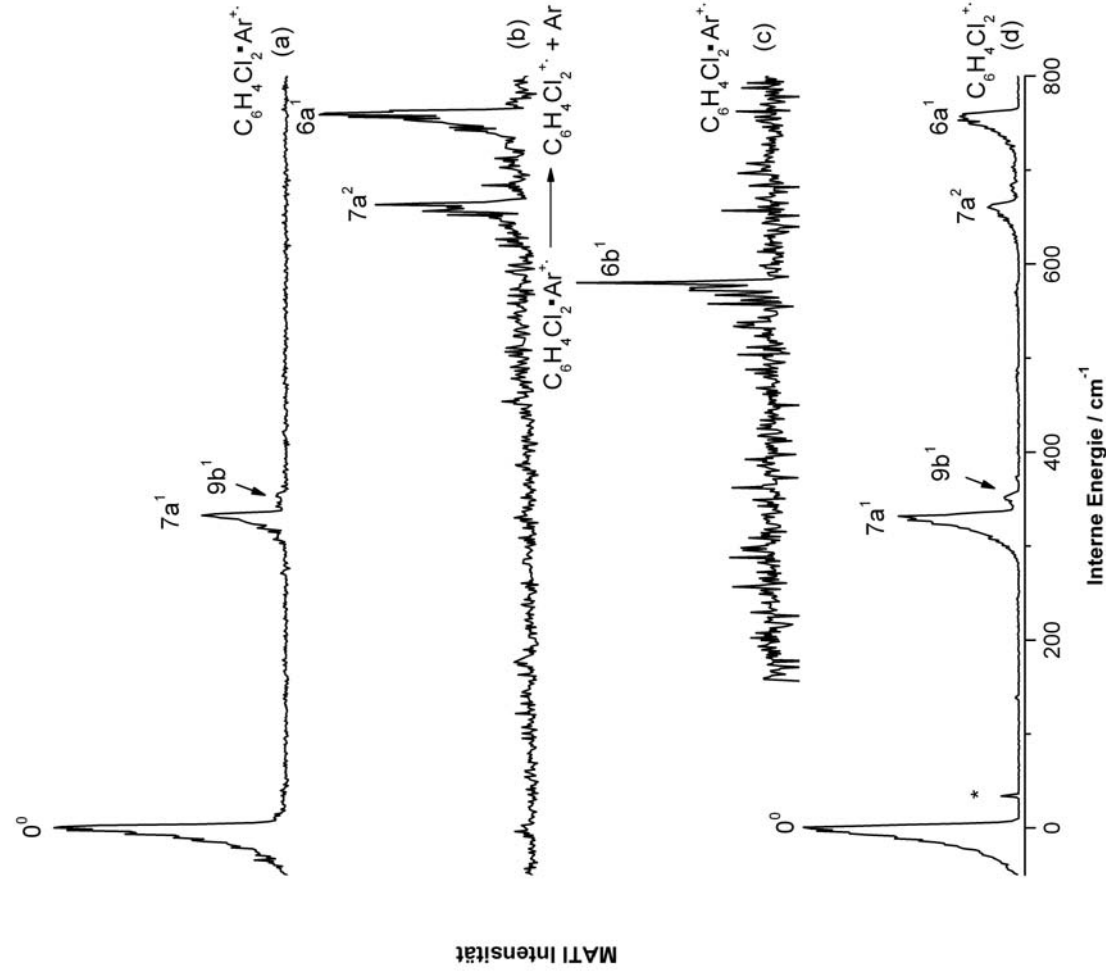


Abbildung 6.7: MATI-Spektren von *p*-Dichlorbenzol-Argon bei Anregung über den schwingungslosen Grundzustand des S_1 -Zustandes, dabei wurde in (a) das Masse/Ladungs-Signal bei 186 detektiert, was dem van-der-Waals Molekül zuzuordnen ist und in (b) das Masse/Ladungs-Signal bei 146, was dem Dichlorbenzol-Fragment entspricht. In (c) ist das MATI-Spektrum von *p*-Dichlorbenzol-Argon bei Anregung über die $6b^1$ -Mode dargestellt. Außerdem ist in (d) das MATI-Spektrum des *p*-Dichlorbenzol Monomers dargestellt bei Anregung über den 0^0 -Zustand.

über diese Mode Schwingungsbanden im interessanten Bereich von 332 cm^{-1} bis 656 cm^{-1} zu erwarten sind. Das aufgenommene Spektrum ist in Abb. 6.6 (c) dargestellt. Es wurde hier nur das MATI-Signal des van-der-Waals Moleküls ($^{35}\text{Cl}_2$ -Isotopomer) registriert, nicht das des Fragments. Als einziges Signal wird die $6b^1$ Mode bei 577 cm^{-1} beobachtet. Interessanterweise wird aber nicht die 15^2 Mode bei 436 cm^{-1} im Spektrum gefunden. Dieses kann zum einen daran liegen, dass die Schwingungsmode zu schwach ist und somit im Rauschen untergeht oder dass diese Mode eine starke Prädissoziation im S_1 -Zustand zeigt. In diesen Fall wäre diese Schwingung nicht mehr mit der $6b^1$ Mode überlappt.

Die Bindungsenergie im kationischen Zustand kann mit Hilfe der vorgestellten MATI-Spektren stark eingegrenzt werden. Die obere Grenze ergibt sich durch die Beobachtung der $7a^2$ Mode bei 656 cm^{-1} im Fragment-Spektrum. Die untere Grenze ist durch die $6b^1$ Mode gegeben.

$$577\text{ cm}^{-1} < BE(D_0) < 656\text{ cm}^{-1}.$$

Entsprechend den anderen Isomeren ergibt sich somit für die Bindungsenergie im elektronischen Grundzustand und im elektronisch angeregten Zustand:

$$410\text{ cm}^{-1} < BE(S_0) < 489\text{ cm}^{-1},$$

$$440\text{ cm}^{-1} < BE(S_1) < 519\text{ cm}^{-1}.$$

6.4 Theoretische Berechnungen zur Bindungsenergie

Der Benzol-Argon van-der-Waals Komplex ist seit seinem ersten Bericht 1984 [151] der Prototyp für die Untersuchung von Dispersions-Wechselwirkung zwischen einem Edelgas-Atom und einem aromatischen π -System geworden.

Die Bestimmung der Bindungsenergie war seitdem Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Rechenverfahren wurde daher zunächst am Benzol-Molekül überprüft, um sicher zu sein verlässliche und akkurate Ergebnisse zu erzielen.

6.4.1 Bindungsenergie von Benzol-Argon

Der bisher genaueste, experimentell bestimmte Wert der Bindungsenergie für die van-der-Waals Bindung zwischen Benzol und Argon wurde 2003 von Sampson [149] veröffentlicht. Mit Hilfe von „velocity map imaging“ wurde die Bindungsenergie im elektronischen

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

Grundzustand zu $314 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Frühere Ergebnisse mittels MATI [22] und IR-Spektroskopie des Kations [27] ergaben als obere Grenze für die Bindungsenergie im S_0 -Zustand einen Wert von 340 cm^{-1} bzw. 316 cm^{-1} .

Daneben wurden zahlreiche theoretische Studien veröffentlicht. Die erste von Hobza [138] ergab für die Tiefe des van-der-Waals Potentials (ohne Nullpunktenergie) einen Wert von 429 cm^{-1} . Koch et al. [152] erhielten für die Potentialtiefe mit Rechnungen auf CCSD(D)-Niveau einen Wert von 387 cm^{-1} . Tarakeshwar et al. [25] berechneten die Potentialtiefe auf MP2-Niveau zu 365 cm^{-1} . Vor kurzem veröffentlichten schließlich Moulds et al. [31] einen Wert von 309 cm^{-1} für die Dissoziationsgrenze vom Schwingungsgrundzustand aus. Dieser Wert stimmt bemerkenswert gut mit dem experimentell bestimmten Wert von $314 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ von Sampson [149] überein.

Moulds et al. [31] zeigten zudem, dass mit Hilfe ihrer Methode auch für andere van-der-Waals Moleküle die Bindungsenergie sehr akkurat bestimmt werden kann. So berechneten sie einen Wert von 321 cm^{-1} für p -Difluorbenzol-Argon, welcher sehr gut mit dem experimentellen Wert von $339 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ [29] übereinstimmt.

Um für die Dichlorbenzol-Argon Komplexe die Bindungsenergie im elektronischen Grundzustand mit entsprechender Genauigkeit zu kalkulieren, wurden zunächst die Berechnungen von Moulds [31] wiederholt und anschließend auf entsprechende Weise der Argon-Cluster von Chlorbenzol berechnet, bevor schließlich die Bindungsenergie der Dichlorbenzol van-der-Waals Moleküle bestimmt wurde.

Das detaillierte Vorgehen zur Berechnung des globalen Minimums der Potentialhyperfläche und somit zur Bestimmung der Bindungsenergie aus dem schwingungslosen Grundzustand wurde bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben.

Die Potentialhyperfläche von Benzol-Argon besitzt zwei globale Minima, oberhalb und unterhalb des aromatischen Benzol-Ringes. Die Struktur wird stabilisiert durch die Wechselwirkung zwischen dem Argon-Atom und dem π -System des Benzol-Moleküls. Dabei handelt es sich also um Dispersionswechselwirkung. Die berechnete Potentialkurve, bei Variation des Abstandes des Argon-Atoms zum aromatischen Ring, wurde bereits in Abb. 2.2 dargestellt.

Die Tiefe des Potentials der van-der-Waals Bindung wurde zu $583,52 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt mit einem Bindungsabstand von $3,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Die Verwendung der CP-Methode von Boys und Bernadi [30] zur Korrektur des Fehlers, der sich aus der Verwendung eines einzigen Basissatzes zur Beschreibung des gesamten van-der-Waals Moleküls ergibt, führt zu einer Bindungsenergie von 379 cm^{-1} und einen Bindungsabstand von $3,55 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Schließlich ergibt die Einbeziehung der Nullpunktenergien der Moleküle eine Bindungsenergie von 316 cm^{-1} (im Vergleich zu 309 cm^{-1} [31] und $314 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ [149]). Hierbei

wurden in Übereinstimmung zu den Rechnungen von Moulds et al. [31] die berechneten Nullpunktsenergien mit einem Skalierungsfaktor korrigiert. Als Faktor wurde von Moulds et al. 0,9343 angegeben, der in der bei ihnen angegebenen Referenz [96] aber für die Skalierung von berechneten Frequenzen auf MP2-Niveau vorgeschlagen wird. Für die Korrektur der berechneten Nullpunktsenergien auf MP2-Niveau wird der Faktor 0,9676 empfohlen. Es erscheint unklar, warum stattdessen der erstere Wert von Moulds verwendet wurde. Eine Berechnung der Bindungsenergie unter Verwendung des Skalierungsfaktors von 0,9343 ergibt in Übereinstimmung mit dem veröffentlichten Ergebnis von Moulds einen Wert von 308 cm^{-1} [31]). Da aber der Skalierungsfaktor von 0,9676 sinnvoller erscheint und die so berechnete Bindungsenergie noch besser mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt, wird bei den folgenden Rechnungen stets dieser Faktor verwendet.

6.4.2 Bindungsenergie von Chlorbenzol-Argon

In einem nächsten Schritt wurde die Bindungsenergie von Chlorbenzol-Argon untersucht. Dieses Molekül war bereits Gegenstand einiger experimenteller und theoretischer Studien. Lembach et al. [131] bestimmten experimentell mit Hilfe der MATI-Spektroskopie die obere und untere Grenze für die Bindungsenergie dieses van-der-Waals Moleküls zu $337 \text{ cm}^{-1} < BE(S_0) < 525 \text{ cm}^{-1}$. Außerdem wurde die Struktur mittels Mikrowellenspektroskopie untersucht [24]. Der Abstand des Argon-Atoms zum aromatischen Ring wurde hiernach zu $R_{\perp} = 3,540 \text{ \AA}$ für das ^{35}Cl -Isotopomer bestimmt. Des Weiteren wurde eine Verschiebung des Edelgas-Atoms um $R_{\parallel} = 0,387 \text{ \AA}$ von der Mitte des aromatischen Ringes (im Folgenden mit G gekennzeichnet) in Richtung des Chlor-Atoms gemessen.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurde die Bindungsenergie auch theoretisch abgeschätzt. Mons et al. [142] beschrieben das Potential der van-der-Waals Bindung mit Hilfe eines Lennard-Jones-6-12-Potentials und erhielten so für die Potential-Tiefe einen Wert von 462 cm^{-1} . Auf MP2-Niveau berechneten Oh et al. [24] einen Wert von 448 cm^{-1} , sowie eine Bindungslänge R_{\perp} von $3,56 \text{ \AA}$ und eine Verschiebung des Argon-Atoms aus der Ringmitte in Richtung des Chlors von $R_{\parallel} = 0,233 \text{ \AA}$. Munteanu [94] erhielt auf CCSD(T)-Niveau für die Tiefe des Potentials einen Wert von 420 cm^{-1} .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Tiefe des Potentials mit Hilfe einer MP2-Rechnung und dem Basissatz cc-pVDZ mit zusätzlichen diffusen Funktionen und BSSE-Korrektur zur 428 cm^{-1} berechnet. Die Berücksichtigung der Nullpunktsenergien des Argon-Clusters und des Chlorbenzols ergab schließlich eine Bindungsenergie von 355 cm^{-1} . Die Bindungslänge der van-der-Waals Bindung, sowie die Verschiebung entlang des aromati-

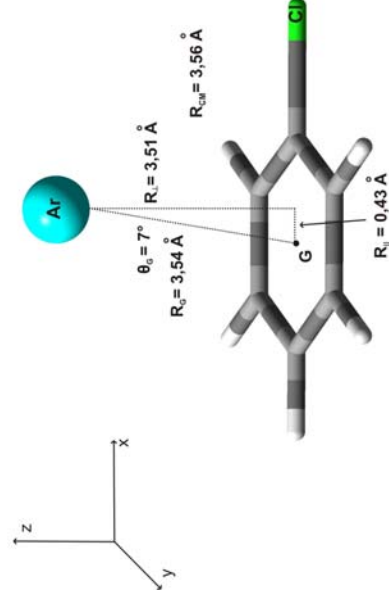


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der intermolekularen Geometrie des Chlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküls im berechneten globalen Minimum bei durchgeführter BSSE-Korrektur.

sehen Ringes wurden zu $R_{\perp} = 3,51 \text{ \AA}$ und $R_{\parallel} = 0,43 \text{ \AA}$ bestimmt. In Abb. 6.8 sind die Ergebnisse für das Chlorbenzol-Argon van-der-Waals Molekül noch einmal dargestellt.

Die hier berechnete Bindungsenergie erscheint auf den ersten Blick dramatisch kleiner als die zuvor berechneten Werte. Allerdings liegt sie durchaus im experimentell bestimmten Bereich. In den früheren theoretischen Untersuchungen wurde zudem stets die Potentialtiefe, nicht die Bindungsenergie inklusive der Nullpunktsschwingungsenergie bestimmt. Der hier berechnete Wert für die Tiefe des Potentials (428 cm^{-1}) stimmt sehr gut mit den zuvor veröffentlichten Werten überein. Des Weiteren wurde in der Veröffentlichung von Oh [24] auch die Bindungsenergie von Benzol berechnet und zwar zu $1,12 \text{ kcal/mol}$, entsprechend 392 cm^{-1} . Dieser Wert ist um 25 % zu groß im Vergleich zum Wert von Moulds [31]. Diese Überschätzung der Bindungsenergie korreliert sehr gut mit den hier vorgestellten Werten für Chlorbenzol, die eine frühere Überschätzung von 26 % angibt.

6.4.3 Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

Die Berechnung der Bindungsenergien im elektronischen Grundzustand erfolgte analog zu der vorher beschriebenen Vorgehensweise.

p-Dichlorbenzol-Argon

Für *p*-Dichlorbenzol-Argon erhielt man zwei globale Minima, wobei sich das Argon-Atom senkrecht ober- bzw. unterhalb der Mitte des aromatischen Ringes befindet (siehe auch Abb. 6.9). Der Abstand zum aromatischen Ring R_{\perp} wurde zu $3,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$ berechnet. Die hier angegebene Bindungslänge wurde mittels BSSE-Korrektur ermittelt.

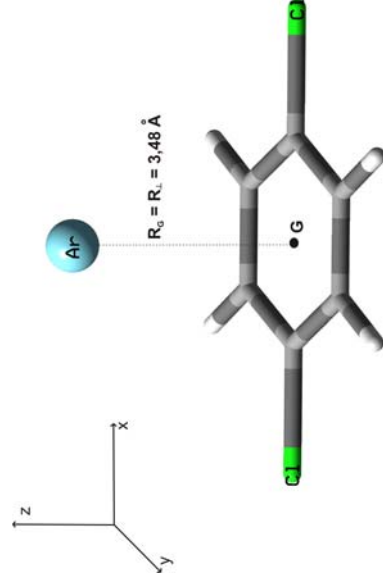


Abbildung 6.9: Inter molekulare Geometrie des Argon-*p*-Dichlorbenzol Komplexes, berechnet auf MP2-Niveau mit BSSE-Korrektur.

Die Tiefe des van-der-Waals Potentials wurde kalkuliert zu 474 cm^{-1} . Berücksichtigt man die Nullpunktsenergien, so ergibt sich die Bindungsenergie im elektronischen Grundzustand zu 412 cm^{-1} . In Abb. 6.10 ist noch einmal ein 2D-Schnitt durch die Potentialenergiefläche dargestellt. Der Abstand des Argon-Atoms wurde dabei senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes variiert. Es wurden hier zum Vergleich die berechneten Potentialkurven mit und ohne BSSE-Korrektur dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich die Lage des berechneten (globalen) Minimums zwischen beiden Rechnungen unterscheidet. Sie ergibt sich ohne Basissatz-Korrektur zu $3,30 \text{ \AA}$ und mit durchgeführter Korrektur zu $3,48 \text{ \AA}$. Noch eindrucksvoller wird allerdings die sich ergebende Überschätzung der Größe der Bindungsenergie ohne durchgeführte Basissatz-Korrektur deutlich, da die Energie des Clusters auf Grund des Basissatzsuperpositionsfehlers zu klein berechnet wird.

m-Dichlorbenzol-Argon

Für das Argon-*m*-Dichlorbenzol van-der-Waals Molekül wurde zum Lokalisieren der (globalen) Minima die Position des Argon-Atoms relativ zum aromatischen Ring in alle drei Raumrichtungen variiert. Es konnten in dem untersuchten Bereich nur zwei Minima ge-

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

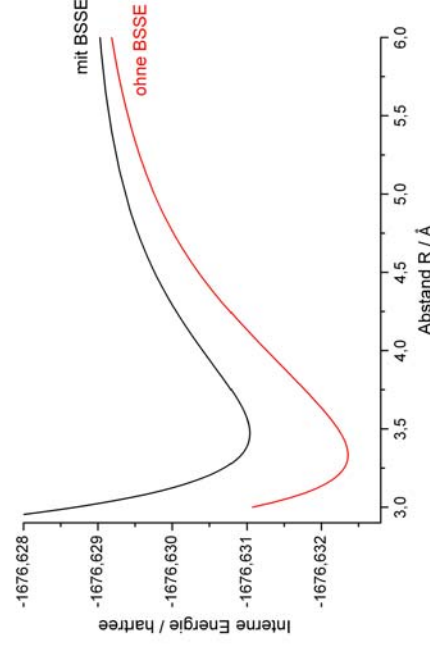


Abbildung 6.10: Vergleich der berechneten Potentialkurven für die van-der-Waals-Bindung von *p*-Dichlorbenzol-Argon mit und ohne durchgeführte BSSE-Korrektur. Es wurde hierzu der Abstand des Argon-Atoms senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes von *p*-Dichlorbenzol variiert.

gefunden werden. Hierbei befindet sich das Argon-Atom entweder ober- bzw. unterhalb des aromatischen Ringes, so dass beide Minima durch Spiegelung am *m*-Dichlorbenzol ineinander überführt werden können. Das Argon-Atom befindet sich jeweils in der Symmetrieebene des van-der-Waals-Moleküls, d.h. auf der *x*-Achse, wobei es von der Mitte des aromatischen Ringes um $R_{\parallel} = 0,19 \text{ \AA}$ in Richtung der beiden Chlor-Atome geschiftet ist. Im Vergleich zum Chlorbenzol-Argon ist die kalkulierte Verschiebung entlang der *x*-Achse deutlich geringer, was damit zusammenhängt, dass die beiden Chlor-Atome jeweils genau zwischen der *x*- und der *y*-Achse positioniert sind. Beim Chlorbenzol hingegen befindet sich das eine Chlor-Atom direkt auf der *x*-Achse, was zu der größeren Verschiebung führt. Die berechnete Bindungslänge R_{\perp} ist allerdings um $0,04 \text{ \AA}$ bzw. $0,01 \text{ \AA}$ kürzer als beim Argon-Komplex von Chlorbenzol bzw. bei *p*-Dichlorbenzol. Dieses ist ein Hinweis auf eine stärkere Bindungsenergie.

Die Tiefe des van-der-Waals-Potentials ergibt sich für *m*-Dichlorbenzol-Argon zu 488 cm^{-1} . Damit erhält man für die Bindungsenergie unter Berücksichtigung der Nullpunktenergien von *m*-Dichlorbenzol und seines Argon-Clusters einen Wert von 433 cm^{-1} .

o-Dichlorbenzol-Argon

Für *o*-Dichlorbenzol-Argon wurde analog zum Cluster des *m*-Isomers die Position des Argon-Atoms relativ zum aromatischen Ring in alle drei Raumrichtungen variiert. Auch

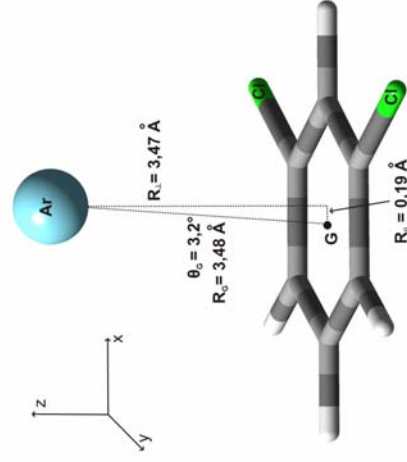


Abbildung 6.11: Intermolekulare Geometrie des Argon-*m*-Dichlorbenzol Komplexes, berechnet auf MP2-Niveau mit BSSE-Korrektur.

hier wurden zwei Minima gefunden, die durch Spiegelung des Argon-Atoms am aromatischen Ring ineinander überführt werden können. Das Argon-Atom befindet sich in der Symmetrie-Ebene des Komplexes und ist um $R_{\parallel} = 0,57 \text{ \AA}$ aus der Ringmitte in Richtung der beiden Chlor-Atome verschoben. Die berechnete Bindungslänge R_{\perp} zum aromatischen Ring beträgt $3,47 \text{ \AA}$. Damit ist die berechnete Bindungslänge R_{\perp} gleich der für den *m*-Dichlorbenzol-Argon Komplex, die berechnete Verschiebung entlang des aromatischen Rings ist sehr viel größer.

Die kalkulierte Bindungsenergie ist größer als für die Argon-Komplexe der beiden anderen Dichlorbenzol-Isomere und ergibt sich mit durchgeführter Basissatzkorrektur und unter Einbeziehung der Nullpunktenergien der Monomere zu 451 cm^{-1} . Die Tiefe des van-der-Waals Potentials beträgt 508 cm^{-1} .

Argon van-der-Waals Molekül	$BE(S_0)$ [cm^{-1}]	R_{\perp} [\AA]	R_{\parallel} [\AA]	$BE(D_0)$ [cm^{-1}]
Benzol	316	3,60	0	488
Chlorbenzol	355	3,51	0,43	544
<i>p</i> -Dichlorbenzol	412	3,48	0	588
<i>m</i> -Dichlorbenzol	433	3,47	0,19	615
<i>o</i> -Dichlorbenzol	451	3,47	0,57	665

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den quantenmechanischen Rechnungen für die Argon Komplexe von Benzol, Chlorbenzol und den Isomeren des Dichlorbenzols.

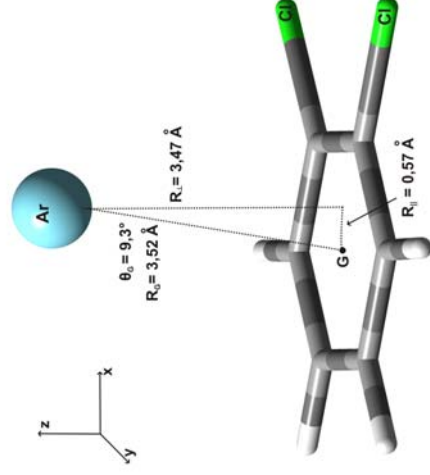


Abbildung 6.12: Intermolekulare Geometrie des Argon-*o*-Dichlorbenzol Komplexes, berechnet auf MP2-Niveau mit BSSE-Korrektur.

6.5 Diskussion der Ergebnisse

Bindungsenergien

Die experimentelle Abschätzung der Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon Komplexe war auf Grund der nicht ausreichenden Dichte an Schwingungszuständen im kationischen Grundzustand nur relativ grob möglich. Die Durchführung quantenchemischer Rechnungen war deshalb für die erzielten Ergebnisse von großer Bedeutung.

Die Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon Komplexe weisen nach den Ergebnissen der Rechnungen nur geringe Unterschiede für die drei Isomere auf. Dieses wurde aus Vergleich mit zuvor in der Literatur bekannten Arbeiten so auch erwartet [22] [23] [24] [25] [26] [27] [28] [29]. Es zeigen sich allerdings mehrere eindeutige Trends. So nehmen die Bindungsenergien im Vergleich zu den Argon-Komplexen des Benzols und des *p*-Difluorbenzols zu:

$$BE(\text{Benzol-Argon}) < BE(p\text{-Difluorbenzol-Argon}) < BE(p\text{-Dichlorbenzol-Argon}).$$

Dieses ist auf die stärkere Polarisierbarkeit der Chlor-Atome im Vergleich zu Wasserstoff oder Fluor zurückzuführen. Dieser Trend wurde auch schon für die Argon-Komplexe der einfach substituierten Benzol-Derivate beobachtet [142]:

$$BE(\text{Benzol-Argon}) < BE(\text{Fluorbenzol-Argon}) < BE(\text{Chlorbenzol-Argon}).$$

Aber auch die Substitution eines zweiten Chlor-Atoms beeinflusst die Bindungsenergie positiv, so sind die berechneten Bindungsenergien der Dichlorbenzole allesamt größer

Argon van-der-Waals Molekül	ΔAE	ΔIE	$BE(S_0)$	$BE(D_0)$
<i>p</i> -Dichlorbenzol	30	167	410-489	577-656
<i>m</i> -Dichlorbenzol	22	182	222-471	404-653
<i>o</i> -Dichlorbenzol	26	214	291-442	505-656

Tabelle 6.3: Zusammenfassung der experimentellen Ergebnissen (in cm^{-1}) für die Isomere des Dichlorbenzols.

als die für Chlorbenzol berechnete Bindungsenergie. Auch hier führt die steigende Polariserbarkeit zu einer stärkeren Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 2.3.1). Weiterhin nimmt die Bindungsenergie der Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle in der Reihenfolge zu:

$$BE(S_0)_{ortho} > BE(S_0)_{meta} > BE(S_0)_{para}.$$

Die Rechnungen zeigen, dass für den Komplex des *ortho*-Isomers eine beachtliche Verschiebung der Bindung des Argon-Atoms um $0,57 \text{ \AA}$ von der Mitte des aromatischen Ringes G entlang der *x*-Achse in Richtung der zwei Chlor-Atome erfolgt. Damit befindet sich das Argon-Atom im globalen Minimum weiter in Richtung der Chlor-Atome verschieben als für das Chlorbenzol. Grund ist eine vektorielle Addition der Anziehungskräfte zwischen dem Edelgas und dem Chlor beim *o*-Dichlorbenzol-Argon. Die berechnete Verschiebung des Argon-Atoms beim *m*-Dichlorbenzol-Argon ist weitaus geringer als beim Chlorbenzol-Argon. Beim *p*-Dichlorbenzol-Argon wurde das Minimum direkt senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes gefunden.

Unter der Annahme, dass die berechneten Trends der Ionisationsenergien für die Argon-Komplexe der Dichlorbenzole richtig sind, können die experimentell bestimmten Grenzen weiter eingeschränkt werden. So kann dann die Bindungsenergie der Argon van-der-Waals Moleküle von *o*- und *m*-Dichlorbenzol nicht kleiner sein als die von *p*-Dichlorbenzol. Die experimentell bestimmte Grenze der Bindungsenergie von *p*-Dichlorbenzol-Argon kann daher gleich der unteren Grenze der van-der-Waals Moleküle der anderen beiden Isomere gesetzt werden:

$$\begin{aligned} 410 \text{ cm}^{-1} &< BE(S_0)_{m\text{-Dichlorbenzol-Argon}} < 471 \text{ cm}^{-1} \\ 410 \text{ cm}^{-1} &< BE(S_0)_{o\text{-Dichlorbenzol-Argon}} < 442 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Da aber nach den theoretisch erhaltenen Ergebnissen die Bindungsenergien für *m*-Dichlorbenzol-Argon und *p*-Dichlorbenzol-Argon nicht größer sein können als die des

6 Dichlorbenzol-Argon van-der-Waals Moleküle

ortho-Isomer Komplexes, ergibt sich die experimentell ableitbare Größe der Bindungsenergie im S_0 -Zustand für alle drei Isomere zu:

$$410 \text{ cm}^{-1} < BE(S_0) \text{ Dichlorbenzol-Argon} < 442 \text{ cm}^{-1}.$$

Die eingeschränkte Möglichkeit der MATI-Spektroskopie zur Bestimmung der Bindungsenergie wird hier deutlich. Experimentell können mit dieser Methode keine Unterschiede für die Bindungsenergien der Argon-Komplexe ermittelt werden. Zur Absicherung der Ergebnisse der theoretischen Berechnungen muss die Untersuchung mit anderen Verfahren erfolgen, etwa dem „ion map imaging“, wie es zur Bestimmung der Bindungsenergien von Benzol-Argon und *p*-Difluorbenzol-Argon zum Einsatz kam [29] [149].

Größe der zusätzlichen Stabilisierung der van-der-Waals Moleküle als Folge der Ionisation

Die Argon-Komplexe der Dichlorbenzole zeigen bei elektronischer Anregung und vor allem bei der Ionisation einen Rotshift im Vergleich zu den Anregungs- bzw. Ionisationsenergien der entsprechenden Monomere. Die Rotverschiebung der Ionisationsenergie beträgt zwischen 167 cm^{-1} für den Argon-Komplex des *p*-Isomers und 214 cm^{-1} für den des *o*-Isomers. Diese Stabilisierung bei der Ionisation ist auf die zusätzliche Ion/ind.Dipol-Wechselwirkung der van-der-Waals Moleküle zurückzuführen.

Die kleinste relative Stabilisierung im Vergleich zum Monomer findet man beim *p*-Dichlorbenzol-Argon. Das Argon-Atom ist hier senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes gebunden und spürt somit von der Anwesenheit der beiden Chlor-Atome im Gegensatz zu den zwei anderen Isomeren relativ wenig. Dieses erklärt, warum die Verschiebung der Ionisationsenergie zu kleineren Energien gut mit der beim Benzol-Argon gefundenen Stabilisierung von 172 cm^{-1} übereinstimmt [22].

Die Absenkung der Ionisationsenergie des *m*-Dichlorbenzol-Argons ist in etwa vergleichbar mit der beim Chlorbenzol-Argon gemessenen zusätzlichen Stabilisierung. Insgesamt findet man, dass die Größe der Rot-Verschiebung der Ionisationsenergien der Argon van-der-Waals Moleküle folgendem Trend folgt:

$$\Delta IE(o\text{-DCB-Ar}) > \Delta IE(\text{CB-Ar}) > \Delta IE(m\text{-DCB-Ar}) > \Delta IE(p\text{-DCB-Ar}).$$

Die Verschiebung des Argon-Atoms entlang des aromatischen Rings in Richtung der polarisierbaren Chlor-Atome bewirkt eine stärkere Stabilisierung des Komplexes bei der Ionisation als in dem Fall, dass das Edelgas-Atom in der Mitte des aromatischen Ringes positioniert ist.

Betrachtet man die Argon-Komplexe von *p*-Difluorbenzol und *p*-Dichlorbenzol, so beobachtet man da eine stärkere Rot-Verschiebung der Ionisationsenergie für den mit Fluor substituierten Aromaten. Die Energieabsenkung beträgt für *p*-Difluorbenzol-Argon 237 cm^{-1} [60] im Vergleich zu 214 cm^{-1} bei *p*-Dichlorbenzol-Argon. Den gleichen Trend findet man auch beim Vergleich von Fluorbenzol und Chlorbenzol mit 223 cm^{-1} und 189 cm^{-1} . Die Substitution mit dem kleineren und stärker elektronegativen Fluor-Atom hat also eine stärkere Stabilisierung im ionischen Zustand zur Folge. Die Ursache hierfür ist, dass der mesomere *+M*-Effekt des Fluor-Atoms geringer ist als der des Chlors. Fluor schiebt somit weniger Elektronendichte in den infolge der Ionisation positiv geladenen Benzol-Ring. Dieses führt bei dem fluorsubstituierten Aromaten zu einer stärkeren Ion/ind.Dipol-Wechselwirkung mit dem Edelgas und somit zu einer stärkeren Stabilisierung bei der Ionisation, als es bei chloresubstituierten Aromaten der Fall ist.

7 Ergebnisse zum Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

7.1 Motivation zur Messung des Pyrazin-Argon van-der-Waals Moleküls

Bei Pyrazin handelt es sich um ein Azabenzol (siehe Abb. 7.1). Das Interesse an diesem Molekül ist dadurch begründet, dass es sich hierbei um eine Modell-Substanz handelt, an Hand derer theoretische Konzepte, wie das vibronic coupling oder strahlungslose Übergänge, untersucht werden können [153] [154] [129]. Die detaillierte Kenntnis der elektronischen Zustände und der Schwingungsfrequenzen darin ist für eine Überprüfung dieser Konzepte notwendig. Pyrazin ist weiterhin eine wichtige Modells substanz für die Untersuchung biomolekularer Wechselwirkungen und Strukturen [155] [156]. Es ist das erste Molekül, dessen ionischer Grundzustand mittels MATI-Spektroskopie untersucht wurde [10]. In einer weiteren Arbeit von Zhu und Johnson [153] wurde das Molekül noch einmal detailliert untersucht. Schließlich wurden von Riese [90] weitere Messungen am Pyrazin durchgeführt. Die erneute Untersuchung zeigte ein negatives anharmonisches Potential für die 16α -Schwingungs mode im elektronisch angeregten Zwischenzustand und im ionischen Grundzustand.

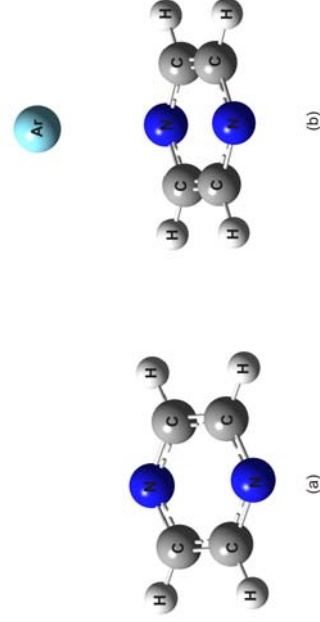


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung (a) von Pyrazin und (b) des Pyrazin-Argon van-der-Waals Moleküls.

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

Das Interesse an der Untersuchung von van-der-Waals Molekülen wurde bereits im vorherigen Kapitel erläutert. Der Pyrazin-Argon Komplex wurde zuvor von Fujii et al. [50] mittels Autoionisations-Spektroskopie hoher Rydberg-Zustände untersucht. Die Bindungsenergie der van-der-Waals Bindung wurde so für den ionischen Grundzustand abgeschätzt zu:

$$632 \text{ cm}^{-1} < BE(D_0) < 778 \text{ cm}^{-1}.$$

Außerdem wurde gezeigt, dass die Schwingungs-Prädissoziations-Rate im Vergleich zur Schwingungs-Autoionisation sehr viel kleiner ist, wenn der Pyrazin-Argon Komplex in hohe Rydberg-Zustände angeregt ist. Die Prädissoziation erfolgt also auf weit größerer Zeitskala und ist somit für die MATI-Spektroskopie nicht von Bedeutung.

Das Ziel der hier durchgeführten Messungen und quantenchemischen Rechnungen war eine noch genauere Abschätzung der Bindungsenergie der van-der-Waals Bindung.

Beim Pyrazin-Molekül handelt es sich um einen aromatischen Sechsk-Ring, bei dem zwei gegenüberliegende Kohlenstoff-Atome des Ringes durch Stickstoff-Atome substituiert worden sind. Damit gehört das Molekül der Punktgruppe D_{2h} zu den π -elektronenarmen Heteroaromaten. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, dass die freien Elektronen-paare der Stickstoff-Atome nicht an der π -Bindung beteiligt sind. Ein Vergleich der Bindungsenergie zum einen mit der von Benzol-Argon, dem Prototypen eines van-der-Waals Moleküls, und zum anderen mit den ebenfalls symmetrisch substituierten *p*-Fluorbenzol-Argon und *p*-Dichlorbenzol-Argon Komplexen bietet sich an.

Neben der Aufnahme von MATI-Spektren erlaubt die relative Lage der elektronischen Zustände eine Untersuchung des Moleküls mit Hilfe der „Breakdown-Technik“ [157] [158] [159] [160]. Der erste elektronisch angeregte Zustand liegt energetisch so tief, dass keine Ionisation des Pyrazin-Monomers über einen resonanten Zwischenzustand mit nur einem der beiden Laser (also als Ein-Farben-Anregung) möglich ist. Dieses erleichtert die Durchführung dieser Messungen enorm. Der Vorteil dieser Technik ist im Vergleich zur MATI-Spektroskopie ist, dass die Bestimmung der Bindungsenergie unabhängig von der Lage der Schwingungsniveaus im van-der-Waals Molekül ist.

7.2 Experimentelle Untersuchungen

7.2.1 REMPI-Spektroskopie

Durch die Aufnahme des $(1+1')$ -REMPI-Spektrums über den ersten elektronisch angeregten Zustand konnte die Lage der Schwingungsniveaus, die als Zwischenzustände

7.2 Experimentelle Untersuchungen

für die Aufnahme der $(1+1')$ -MATI-Spektren dienen sollten, genau bestimmt werden. Zudem konnte aus der Intensität der Schwingungsbanden im Vergleich zum Pyrazin-Monomer eine erste Abschätzung der Größe der Bindungsenergie des van-der-Waals Komplexes erfolgen.

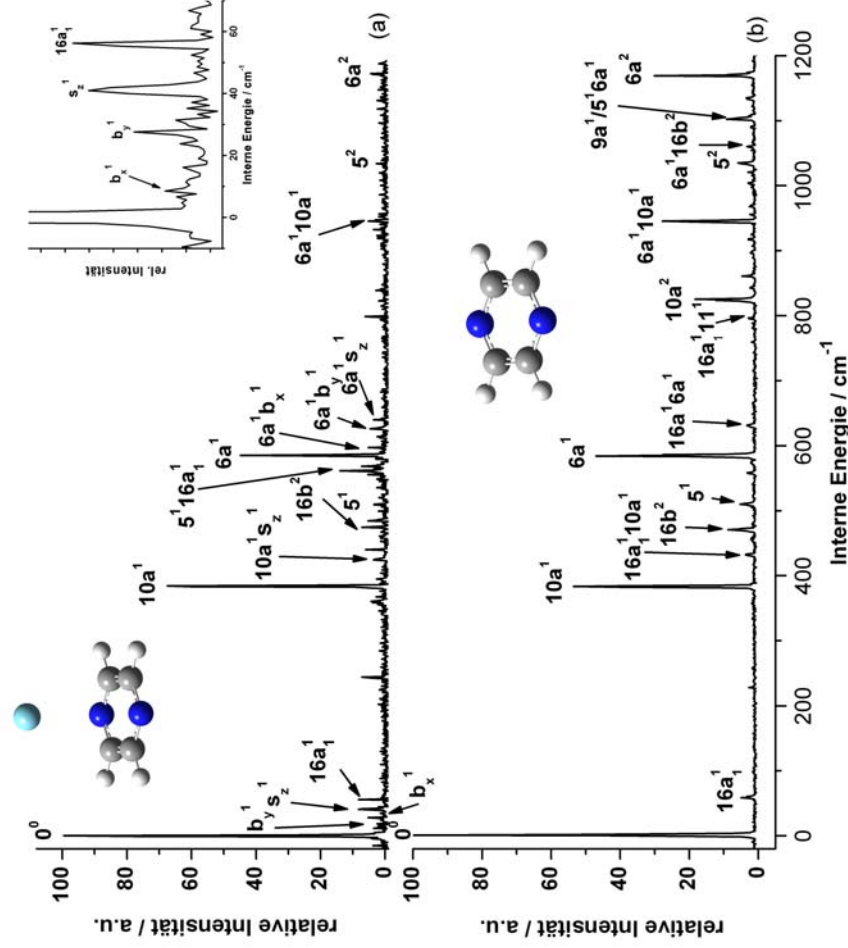


Abbildung 7.2: (a) $(1+1')$ -REMPI-Spektren von Pyrazin-Argon und (b) zum Vergleich das entsprechende Spektrum des Pyrazin-Monomers. Die Zuordnung der Schwingungen von letzteren wurde der Arbeit von Riese [90] entnommen.

Um das REMPI-Spektrum aufzunehmen wurde der Anregungslaser im Bereich von 310 bis 330 nm variiert, während der Ionisationslaser konstant mit 225 nm eingestrahlt wurde. Der elektronische Ursprung des van-der-Waals Moleküls wurde zu $30856 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Damit ergibt sich eine Rot-Verschiebung der elektronischen Anregungsenergie im Vergleich zum Pyrazin-Monomer um 27 cm^{-1} . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Goto et al. [161], Yoder et al. [162] und Fujii et al. [50]: Sie geben jeweils einen Shift für die Anregungsenergie von 30 cm^{-1} , 28 cm^{-1} und 27

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

cm^{-1} an.

Es wurden im REMPI-Spektrum die van-der-Waals Schwingungen b_x , b_y und s_z bei 12 cm^{-1} , 27 cm^{-1} und 39 cm^{-1} beobachtet. Die Werte für diese intermolekularen Schwingungen waren vorher gegeben zu 27 cm^{-1} , 41 cm^{-1} und 55 cm^{-1} [50]. Die Abweichung resultiert daraus, dass der Peak bei 55 cm^{-1} zuvor als intermolekulare Streckerschwingung s_z identifiziert wurde und nicht der $16a_1'$ -Schwingungsmode zugeordnet wurde. Außerdem wurde der Peak bei 12 cm^{-1} in den vorherigen Spektren nicht aufgelöst.

In dem hier vorgestellten REMPI-Spektrum werden Kombinationsbanden der intermolekularen van-der-Waals Moden mit den Schwingungen $10a_1'$, der $6a_1'$ und der 5^1 gefunden. Eine Übersicht über die zugeordneten Schwingungsmoden des Pyrazin-Argons im elektronisch angeregten Zustand ist in Tabelle 7.1 gegeben. Man beobachtet oberhalb der Kombinationsbande $6a_1'16a_1'$ eine Abnahme der Intensitäten der detektierten Schwingungsmoden im Vergleich zum Monomer.

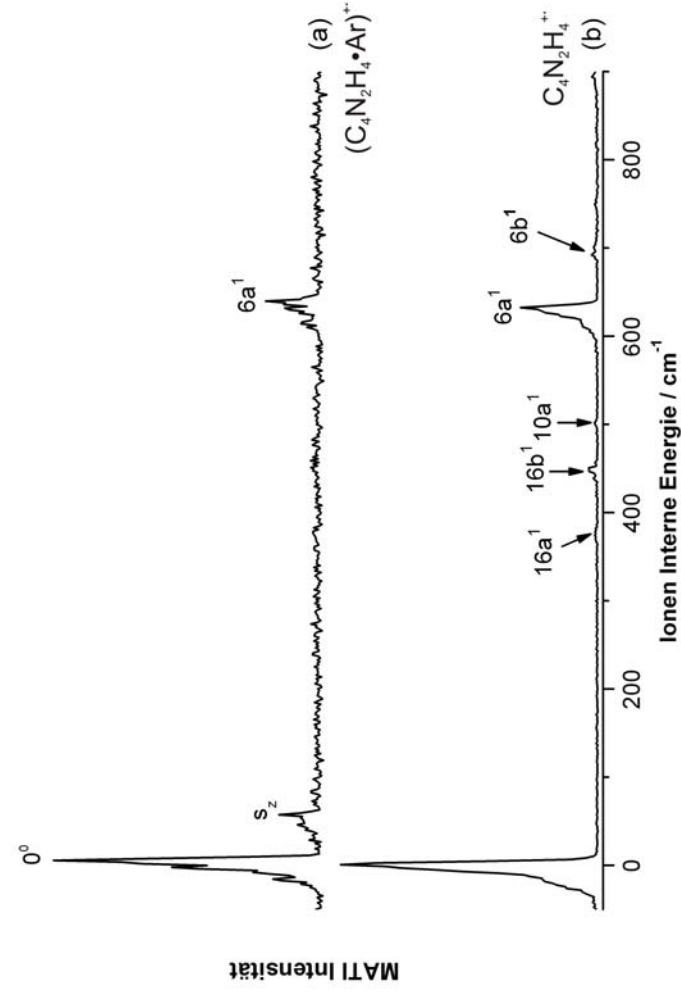


Abbildung 7.3: MATI-Spektren via des elektronischen Ursprungs im S_1 -Zustand (a) des Pyrazin-Argon Komplexes und (b) des Pyrazin-Monomers zum Vergleich. Der Teil (b) wurde der Dissertation von M. Riese entnommen [90].

7.2 Experimentelle Untersuchungen

Bezeichnung nach Wilson	Sym.	Frequenz	rel. Int.
0^0	a_1	0	100
b_x^1	b_2	12	5
b_y^1	b_1	27	6
s_z^1	a_1	39	9
$16a_1^1$	a_2	55	9
$10a^1$	b_1	383	68
$10a^1b_x^1$	a_2	394	4
$10a^1b_y^1$	a_1	409	2
$10a^1s_z^1$	b_1	423	4
$10a^116a_1^1$	b_2	437	6
$16b^2$	a_1	474	8
5^1	b_1	508	4
$5^1b_x^1$	a_2	518	3
$5^1b_y^1$	a_1	533	3
$5^1s_z^1$	b_1	546	3
$16a_1^15^1$	a_2	560	14
$6a^1$	a_1	584	45
$6a^1b_x^1$	b_2	595	6
$6a^1b_y^1$	b_1	612	3
$6a^1s_z^1$	a_1	624	5
$6a^116a_1^1$	a_2	639	4
$6a^110a^1$	b_1	945	6
5^2	a_1	1031	4
$6a^15^1 / 9a^1$	b_1 / a_1	1106	2
$18a^1$	b_2	1132	3
$6a^2$	a_1	1168	6
$6a^2b_x^1$	b_2	1183	3

Tabelle 7.1: Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von Pyrazin-Argon im ersten elektronisch angeregten Zustand.

7.2.2 MATI-Spektren

Bestimmung der Ionisationsenergie

Das MATI-Spektrum bei Anregung über den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustandes des Pyrazin-Argon Komplexes ist in Abb. 7.3 dargestellt. In Übereinstimmung mit der Vorzugsregel wird der vertikale Übergang in den elektronischen Ursprung des ionischen Zustandes mit der größten Intensität im Spektrum beobachtet. Die adiabatische Ionisationsenergie konnte so zu $74632 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ($9,2532 \pm 0,0006 \text{ eV}$) bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit dem Ergebnis von 74630 cm^{-1} von Fujii et al. [50] überein. Es ergibt sich somit für die Ionisationsenergie eine Verschiebung zu geringeren Energien um 283 cm^{-1} im Vergleich zum Pyrazin-Monomer [90].

Im MATI-Spektrum über den elektronischen Ursprung werden außerdem die intermolekulare Streckerschwingung s_z bei 54 cm^{-1} , sowie die $6a^1$ -Mode bei 635 cm^{-1} beobachtet.

Abschätzung der Bindungsenergie

Zur Abschätzung der Bindungsenergie wurden weitere MATI-Spektren über die $10a^1$ -Mode und über die $6a^1$ -Schwingungsmode aufgenommen. Es wurden hierbei jeweils die Masse/Ladungs-Verhältnisse aufgenommen, die dem van-der-Waals Molekül und dem Pyrazin-Fragment zuzuordnen sind. Die MATI-Spektren bei Anregung der $10a^1$ -Schwingung im elektronisch angeregten Zustand sind in Abb. 7.4 dargestellt. Es ist hier deutlich zu erkennen, dass die Kombinationsbande $10a^1 s_z$ unterhalb der Dissoziationsgrenze der van-der-Waals Bindung liegt, während der bei 1068 cm^{-1} beobachtete Oberton der $10a^1$ oberhalb der Bindungsenergie im ionischen Grundzustand liegt.

Das MATI-Spektrum über die $6a^1$ -Mode ermöglicht eine noch bessere Eingrenzung der Dissoziationsgrenze. Das MATI-Spektrum bei Aufnahme des Masse-Signals des Pyrazin-Fragments zeigt eine schwache Bande bei 635 cm^{-1} . Da die $6a^1$ -Mode aber auch im MATI-Spektrum des unzerfallenen Komplexes detektiert wird, kann man zu dem Schluss kommen, dass sich die Bindungsenergie genau in der Größenordnung dieser Schwingungsmode befindet. Allerdings haben Krause et al. [22] bei Messungen des Benzol-Argon van-der-Waals Moleküls festgestellt, dass bei Aufnahme des Fragment-Signals auch Schwingungen unterhalb der Dissoziationsgrenze detektiert werden, wenn die eingestrahlte Laserleistung so groß ist, dass es zu einer Drei-Photonen-Anregung kommt. Um dieses im Fall des Pyrazin-Argon-Komplexes auszuschließen, wurde mit einer Laserleistung von etwa $200 \mu\text{J}$ des Ionisationslasers gemessen. Die von Krause et al. getroffene Interpretation erscheint allerdings nicht vollständig einleuchtend, da bei einem Drei-Photonen-Prozess die Anregung nicht in einen hohen Rydberg-Zustand erfolgen sollte, sondern es zur sofor-

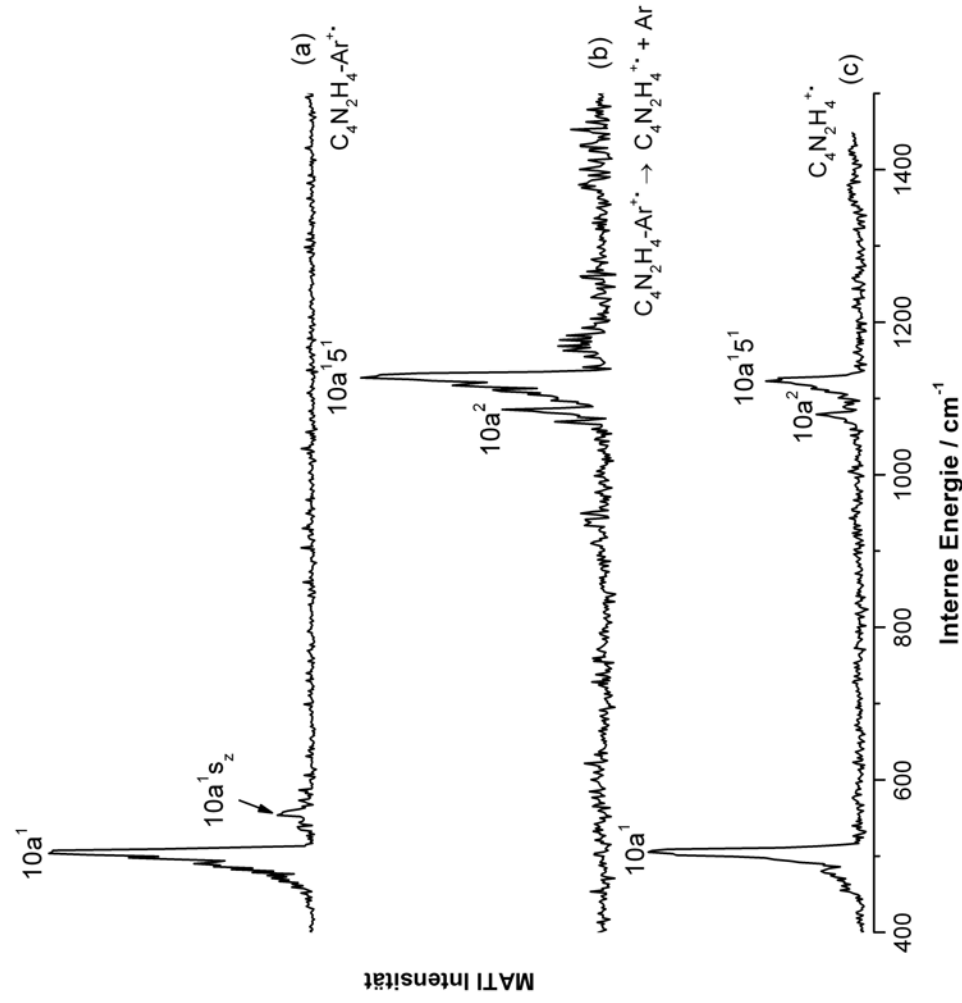


Abbildung 7.4: MATI-Spektren von Pyrazin-Argon bei Anregung über die $10a^1$ -Mode im S_1 -Zustand. Detektiert wurde in (a) das Masse/Ladungs-Verhältnis des Argon-Komplexes und in (b) das Masse/Ladungs-Verhältnis von 80, was dem Pyrazin-Fragment entspricht. In (c) ist zum Vergleich noch das entsprechende MATI-Spektrum des Pyrazin-Monomers dargestellt.

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

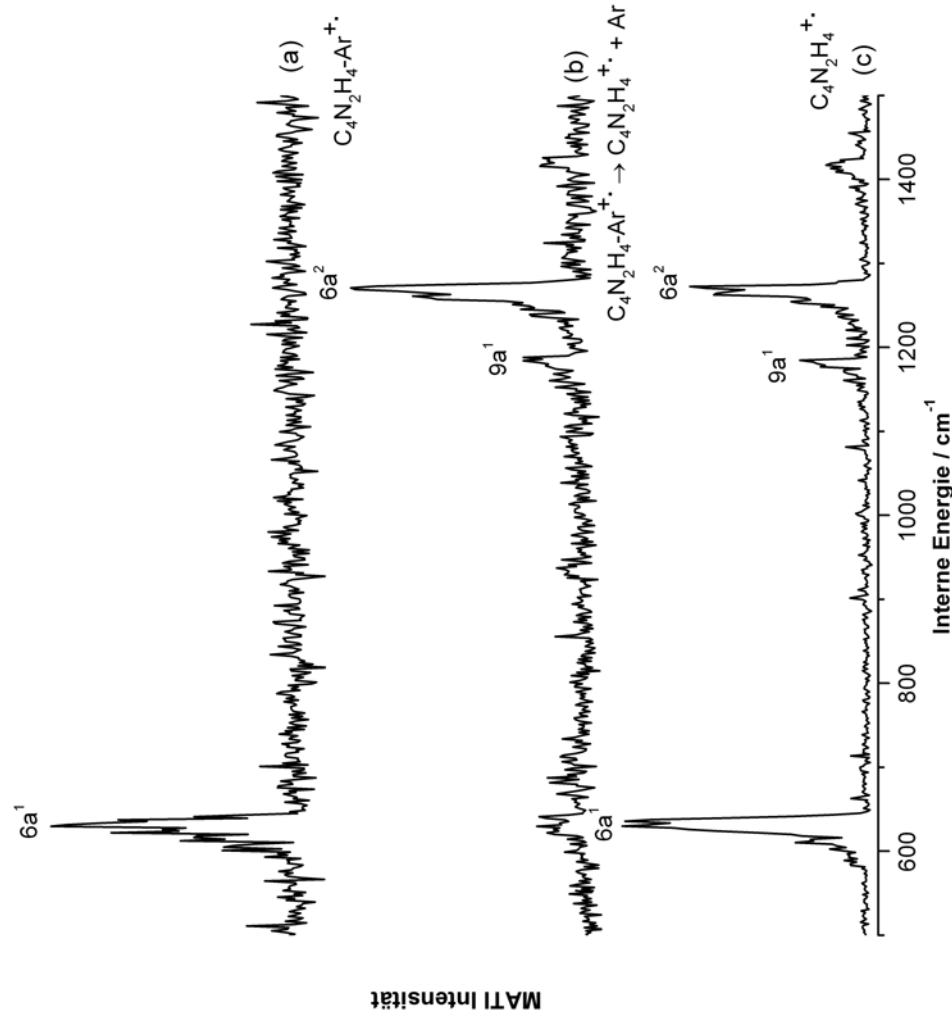


Abbildung 7.5: MATI-Spektren von Pyrazin-Argon bei Anregung über die $6a^1$ -Mode im S_1 -Zustand. Detektiert wurde in (a) das Masse/Ladungs-Verhältnis des Argon-Komplexes und in (b) das Masse/Ladungs-Verhältnis von 80, was dem Pyrazin-Fragment entspricht. In (c) ist zum Vergleich noch das entsprechende MATI-Spektrum des Pyrazin-Monomers dargestellt.

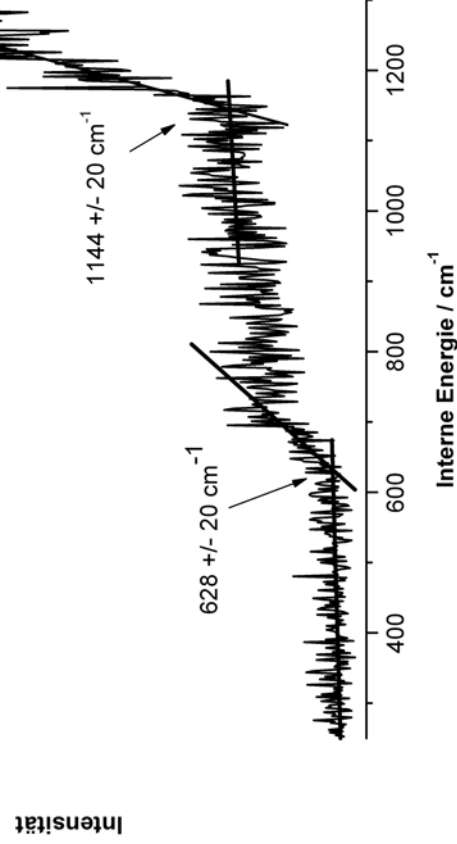


Abbildung 7.6: Breakdown-Spektrum des Pyrazin-Argon Komplexes. Hierzu wurde dieser mit dem ersten Laser resonant in den elektronischen Ursprung des S_1 -Zustandes angeregt. Der zweite Laser wurde oberhalb der Ionisationsgrenze durchgestimmt. Detektiert wurde das Masse/Ladungs-Verhältnis von 80, was dem Pyrazin-Fragment entspricht.

tigen Ionisation kommen sollte. „Prompte Ionen“ werden allerdings im MATI-Spektrum nicht detektiert, so dass die Argumentation nicht ganz nachvollzogen werden kann.

Eine Bestätigung der Größe der Bindungsenergie mit etwa 635 cm^{-1} wurde sich von der Aufnahme des Breakdown-Spektrums versprochen.

7.2.3 Breakdown-Spektrum

Die Breakdown-Spektroskopie basiert auf der Photoionisations-Effizienz (PIE) Spektroskopie. Mit einem ersten Photon wird der Komplex resonant in den elektronischen Ursprung des elektronisch angeregten Zustandes angeregt. Anschließend erfolgt die Ionisation mit Hilfe eines zweiten Photons anderer Wellenlänge resonant aus diesem Zwischenzustand. Ist die eingestrahlte Gesamtenergie kleiner als die Dissoziationsenergie, so beobachtet man im Massenspektrum nur den van-der-Waals Komplex. Scannt man nun die Wellenlänge des zweiten Lasers durch, so detektiert man, sobald die eingestrah-

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

Die Energie größer ist als die Bindungsenergie des Komplexes, ein Fragment-Signal. Die notwendige Energie bis zum Auftritt des Fragments entspricht also direkt der Bindungsenergie (plus der Ionisationsenergie des Komplexes). In Abb. 7.6 wurde die gemessene Signalintensität des Pyrazin-Fragments in Abhängigkeit der eingestrahelten Überschussenergie dargestellt. Man erkennt einen Anstieg der Signalintensität bei $628 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$. Wie von Grover et al. [163] gezeigt wurde, kann die Bindungsenergie aus dem Schnittpunkt zweier Geraden, abgeschätzt werden. Einen zweiten (sehr viel steileren) Anstieg der Kurve beobachtet man bei 1144 cm^{-1} . Dieses entspricht der Energie für einen Schwingungseigenzustand des Clusters, wie etwa der 5^16a^1 oder der $10a^2$. Ist die eingestrahelte Energie resonant mit der Anregung in einen höheren Schwingungszustand des Clusters, so kommt es oberhalb der Dissoziationsgrenze zu einer vermehrten Bildung von Fragment-Ionen.

Die Bestimmung der Bindungsenergie mit Hilfe der Breakdown Methode ist durch mehrere Faktoren limitiert. So ist es nicht immer möglich zwischen den Monomer-Kationen, die durch direkte Ionisation gebildet wurden, und den Fragment-Ionen der gleichen Masse zu unterscheiden. Problematisch wirkt sich hierbei vor allem die geringe Bildungswahrscheinlichkeit des Argon-Komplexes aus. Dieses hat eine im Vergleich zum Monomer sehr viel geringere Intensität der Signale im Massenspektrum zur Folge.

Im Fall des Pyrazin-Argon Komplexes funktioniert die Anwendung der Breakdown-Technik sehr gut, da die Wahrscheinlichkeit der Ein-Farben-Ionisation für beide eingestrahelten Laser sehr gering ist. Ein zweites Problem ist die im Vergleich zur MATTI-Spektroskopie limitierte Auflösung des Verfahrens. Dieses liegt daran, dass die gebildeten Fragment-Ionen trotz der definierten Photonenenergie keine definierte innere Energie besitzen.

In dem hier vorgestellten Fall, erlaubt die Kombination von Breakdown-Technik und MATTI-Technik eine sehr gute Eingrenzung der Bindungsenergie im ionischen Zustand. Da beide Verfahren zu dem Ergebnis kommen, dass die Bindungsenergie etwa in der Größenordnung der $6a^1$ -Mode liegen muss. Daher wird für die Bindungsenergie im ionischen Zustand ein Wert von $630 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Die Bindungsenergie im neutralen, elektronischen Grundzustand ergibt sich somit zu:

$$BE(S_0) = 347 \pm 20 \text{ cm}^{-1}.$$

Und entsprechend auch für den ersten elektronisch angeregten Zustand:

$$BE(S_1) = 374 \pm 20 \text{ cm}^{-1}.$$

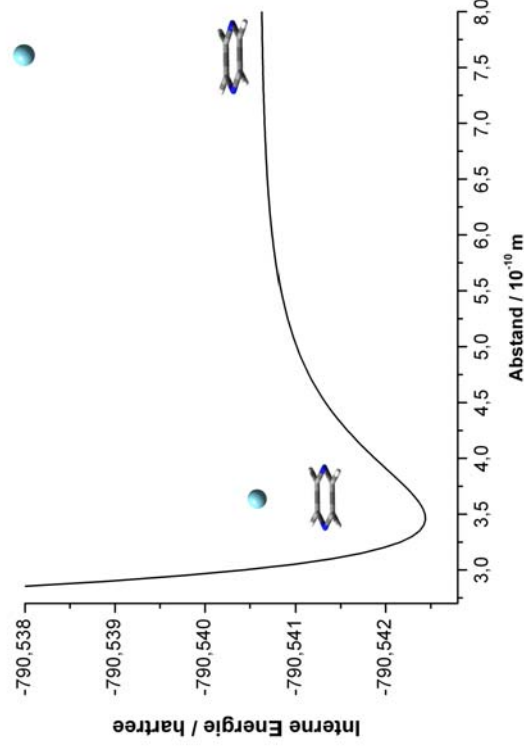


Abbildung 7.7: Berechnete Potentialkurve für Pyrazin-Argon aus dem „relaxed potential energy scan“. Es wurde hierbei der Abstand des Argon-Atoms senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes von Pyrazin variiert.

7.3 Theoretische Berechnung der Bindungsenergie

Die Berechnung der Bindungsenergie des Grundzustandes S_0 erfolgte analog zu den in den Abschnitten 4.2.2 und 6.4 beschriebenen Verfahren. Dazu wurde ein „relaxed potential energy scan“ auf MP2-Niveau mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ durchgeführt. Mit Hilfe der Counterpoise-Methode von Boys und Bernardi [30] wurde die Überschätzung des Basissatzes (BSSE) korrigiert. Die sich ergebende Potentialkurve für den Argon-Komplex ist in Abb. 7.7 dargestellt. Das globale Minimum konnte bei einem Abstand von $3,45 \text{ \AA}$ bei durchgeführter BSSE-Korrektur bestimmt werden, ohne BSSE-Korrektur wurde ein Minimums-Abstand von $3,30 \text{ \AA}$ bestimmt.

In Abb. 7.8 ist die intermolekulare Geometrie im globalen Minimum schematisch dargestellt. Ein weiteres globales Minimum befindet sich bei Spiegelung des Argon-Atoms am aromatischen Ring. Die berechnete Bindungslänge R_G des Argon-Atoms zur Mitte des aromatischen Rings stimmt sehr gut mit dem von Makarewicz [164] theoretisch berechneten Wert von $3,464 \text{ \AA}$ überein. Dieser hat ebenfalls quantenchemische Rechnungen auf MP2-Niveau mit anschließender Basissatz-Korrektur durchgeführt. Bei dem verwendeten Basissatz handelt es sich um aug-cc-pVDZ mit zusätzlichen ADZ-Funktionen.

Die Bindungsenergie ergibt sich aus den Rechnungen auf MP2-Niveau mit dem Basis-

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

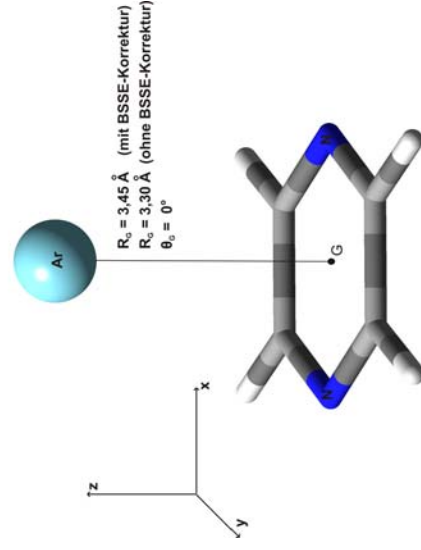


Abbildung 7.8: Intermolekulare Geometrie des Pyrazin-Argon van-der-Waals Moleküls im globalen Minimum, berechnet auf MP2-Niveau.

satz aug-cc-pVDZ zu 590 cm^{-1} . Die durchgeführte Basissatzkorrektur verringert diesen Wert auf 398 cm^{-1} . Da experimentell nur die Dissoziationsenergie aus dem Schwingungsgrundzustand bestimmbar ist, wurde noch die Nullpunktsenergie (NPE) mit berücksichtigt. Dieses führt dann zu einem Wert für die Bindungsenergie von 325 cm^{-1} . Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem zuvor experimentell abgeschätzten Wert.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Ein Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Bindungsenergie im S_0 -Zustand zeigt eine bemerkenswert gute Übereinstimmung. Der theoretische Wert von 325 cm^{-1} liegt nur ganz knapp unterhalb des Toleranzbereichs des experimentell bestimmten Werts von $347 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den Bindungsenergien anderer Argon-Cluster, so findet man, dass die Bindungsenergie im elektronischen Grundzustand nur wenig größer ist als die des Benzol-Argon Komplexes mit $314 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ [149]. Die theoretischen Ergebnisse sagen für Pyrazin-Argon eine um etwa 10 cm^{-1} höhere Bindungsenergie voraus, während die experimentellen Ergebnisse (auf Grund der höheren Bindungsenergie für Pyrazin) einen Unterschied von ungefähr 30 cm^{-1} angeben. Im Vergleich zu *para*-substituierten Benzol-Derivaten, findet man, dass die Bindungsenergie sehr gut mit der von *p*-Difluorbenzol-Argon übereinstimmt, welche in der Größenordnung zwischen

experimentell bestimmte Werte		theoretisch bestimmte Werte	
AE (Monomer)	30883 ± 3	$BE(S_0)$ ohne BSSE	590
AE (Dimer)	30856 ± 3	$BE(S_0)$ mit BSSE	398
ΔAE	27	$BE(S_0)$ mit BSSE + ZPE	325
IE (Monomer)	74915 ± 5		
IE (Dimer)	74632 ± 5		
ΔIE	283		
$BE(D_0)$	630 ± 20		
$BE(S_1)$	474 ± 20		
$BE(S_0)$	347 ± 20		

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Ergebnissen (cm^{-1}) für das Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül.

321 cm^{-1} (theoretisch bestimmt) [31] und 339 cm^{-1} (experimentell bestimmt) [29] liegt. Die Bindungsenergie von *p*-Dichlorbenzol dagegen ist für den S_0 -Zustand im Rahmen dieser Arbeit theoretisch zu 412 cm^{-1} bestimmt worden und somit sehr viel größer. Der Einfluss der polarisierbaren Chlor-Atome wird hier wieder deutlich.

Beachtenswert ist die sehr viel größere zusätzliche Stabilisierung des Pyrazin-Argon Komplexes im Vergleich zu Benzol-Argon bei der Ionisation. Die Ionisationsenergie des Pyrazin-Argon van-der-Waals Moleküls zeigt im Vergleich zum Monomer eine Rotverschiebung um 283 cm^{-1} , während für Benzol-Argon nur ein Rotshift von 172 cm^{-1} [22] verglichen mit der Ionisationsenergie des Monomers beobachtet wird. Die hier detektierte Rotverschiebung der Ionisationsenergie von Pyrazin-Argon im Vergleich zur Ionisationsenergie des Pyrazins ist beachtlich (vgl. auch Tabelle 6.1 auf S. 103). Diese sehr viel ausgeprägtere zusätzliche Stabilisierung des Pyrazin-Argon Komplexes als Folge der Ionisation ist dadurch bedingt, dass es sich bei Pyrazin um einen elektronenarmen Heteroaromaten handelt, bei dem die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoff-Atome nicht zur Bildung des π -Systems beitragen. Bei der Ionisation wird daher ein Elektron aus einem der nicht-bindenden Orbitale der beiden Stickstoff-Atome entfernt. Die positive Ladung kann über den aromatischen Ring gut zwischen beiden Stickstoff-Atomen delokalisiert werden. Dieses ist für die zusätzliche Wechselwirkung der van-der-Waals Bindung von großer Bedeutung. Neben der Dispersionswechselwirkung kommt es im Ion noch zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung und dem dadurch induzierten Dipolmoment des Argon-Atoms. Diese Wechselwirkung verursacht den bei allen Komplexen beobachteten Rotshift als Folge der Ionisation.

7 Pyrazin-Argon van-der-Waals Molekül

Im Vergleich hierzu wird beim Benzol durch das Entfernen eines Elektrons aus dem aromatischen System die Polarisierbarkeit der π -Bindung stark geschwächt. Die Polarisierbarkeit des π -Systems des Pyrazin-Argon van-der-Waals Komplexes wird dagegen durch die Ionisation kaum beeinflusst. Dieses führt zu der beobachteten stärkeren Energieabsenkung dieses Komplexes.

Argon-Komplex	ΔAE	ΔIE	exp.		kalk.		Ref.
			$BE(S_0)$	$BE(D_0)$	$BE(S_0)$	$BE(D_0)$	
Benzol	21	172	314 ± 7	486 ± 7	316	486 ± 7	[22], [27], [149]
Pyrazin	27	283	347 ± 20	630 ± 20	325	630 ± 20	diese Arbeit
<i>p</i> -Difluorbenzol	30	237	339 ± 5	570 ± 5	321	570 ± 5	[144], [60], [29]
<i>p</i> -Dichlorbenzol	30	167	363-442	577-656	412	577-656	diese Arbeit

Tabelle 7.3: Vergleich der experimentellen und theoretischen Daten (in cm^{-1}) für die Rotverschiebung von Anregungsenergie und Ionisationsenergie, sowie der Bindungsenergien im S_0 und D_0 Zustand.

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden REMPI- und MATI-spektroskopische Untersuchungen an den drei Konstitutionsisomeren des Dichlorbenzols durchgeführt. Die dabei erzielten experimentellen Ergebnisse wurden von quantenchemischen Rechnungen unterstützt. Es konnte der Einfluss der relativen Position der Chlor-Substituenten auf die elektronische Anregungsenergie, die Ionisationsenergie und die Änderungen der Geometrie in Folge dieser elektronischen Übergänge aufgeklärt werden. Des Weiteren wurde auch der Einfluss des Substitutionsmusters auf die Bindungsenergien der Argon van-der-Waals-Moleküle untersucht. Es existierten zuvor noch keine schwingungsaufgelösten Untersuchungen zum ionischen Grundzustand der drei Dichlorbenzol-Isomere, sowie der Argon-Komplexe. Es konnte so ein noch tieferes Verständnis des Einflusses der relativen Position von Substituenten an Benzol-Derivaten auf die Lage der elektronischen Niveaus, insbesondere auf die Lage der Ionisationsenergie, sowie der geometrischen Veränderungen und auf die Lage der Schwingungszustände erreicht werden.

Es konnte so die sich bei elektronischer Anregung und schließlich bei der Ionisation ergebende Geometrieänderung im Hinblick auf die drei unterschiedlichen Isomere aufgeklärt werden. Im ersten elektronisch angeregten Zustand findet man für die Schwingungsfrequenzen beinahe aller Schwingungen eine Verschiebung zu kleineren Energien. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme einer $\pi^* \leftarrow \pi$ -Anregung. Diese führt zu einer Expansion des aromatischen Ringes und somit zu kleineren Kraftkonstanten der Bindungen. Besonders dramatisch sind die Frequenzerniedrigungen für die $16a$ und $16b$ Moden. Bei diesen out-of-plane-Schwingungen erfolgt eine Anregung der aromatischen Bindungen, deren Stärke in Folge der elektronischen Anregung geschwächt werden.

Im ionischen Grundzustand findet man eine besondere Aktivität der $7a^1$ -Schwingung bei allen drei Isomeren. Diese ist in zahlreichen Kombinationsbanden vertreten. Des Weiteren zeigen die MATI-Spektren des *ortho*- und *meta*-Isomers bei Anregung über diese Schwingungsmode eine Verletzung der Vorzugsregel, was ein deutlicher Hinweis für eine Geometrieänderung entlang dieser Schwingungsmode ist. Die Vorzugsregel ist beim *p*-Dichlorbenzol zwar erfüllt, doch findet man auch hier eine starke Aktivität der $7a$ -Schwingung in Kombinationsbanden. Im MATI-Spektrum bei Anregung über diese

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Kombinationsbande $9b^17a^1$ beobachtet man den vertikalen Übergang in die Kombinationsbande mit nur vernachlässigbar kleiner Intensität im Spektrum. Dieses wird stattdessen dominiert von Obertonprogressionen.

Des Weiteren wurden die Ionisationsenergien erstmalig mit hoher Genauigkeit gemessen. Es wurden für das *ortho*-, *meta*- und *para*-Isomer Werte von $73237 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,0802 \pm 0,0007 \text{ eV}$), $73776 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($9,1471 \pm 0,0008 \text{ eV}$) und $72191 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ ($8,9505 \pm 0,0008 \text{ eV}$) erhalten. Damit zeigt sich ein Trend für die Größe der Ionisationsenergien von:

$$IE(\text{para}) < IE(\text{meta}) < IE(\text{ortho}).$$

Hierbei scheint es sich um einen allgemeinen Trend für halogensubstituierte Benzol-Derivate zu handeln, der auch für die Difluorbenzole, die Fluorphenole und Fluoraniline gültig ist (vgl. Abschnitt 5.5.2). Im Vergleich zur Ionisationsenergie des Chlorbenzols findet man für das *p*-Dichlorbenzol eine Rotverschiebung. In diesem Fall wird der ionische Grundzustand durch das zusätzliche Chlor-Atom stärker stabilisiert. Die positive Ladung am aromatischen Ring kann hier besonders gut durch den mesomeren Effekt der Chlor-Atome stabilisiert werden. Die Ionisationsenergien des *o*- und *m*-Dichlorbenzols sind dagegen im Vergleich zum Chlorbenzol blauverschoben. Beim *o*-Isomer führt die, mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen gezeigte, starke Verkürzung der C-Cl-Bindungen zu einer stärkeren sterischen Wechselwirkung der Chlor-Substituenten, was sich destabilisierend auf den ionischen Grundzustand auswirkt.

Es wurden weiterhin erstmalig die Argon-Komplexe der drei Dichlorbenzol-Isomere mit Hilfe von REMPI- und MATI-Spektroskopie untersucht. Der Einfluss der relativen Position der Chlor-Atome auf die Geometrie der van-der-Waals Moleküle und die Bindungsenergie wurde so untersucht. Die experimentellen Studien wurden hierbei durch quantenchemische Untersuchungen unterstützt. Diese erlaubten eine sehr akkurate Bestimmung der Bindungsenergien im elektronischen Grundzustand auf MP2-Niveau mit Dunning's Basissatz aug-cc-pVDZ und durchgeführter Basissatzkorrektur. Es konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergien der Dichlorbenzol-Argon Komplexe allesamt größer sind als die Bindungsenergien für die entsprechenden Benzol- und Chlorbenzol-Argon Komplexe. Ursache hierfür ist, dass die Dispersions-Wechselwirkung proportional zur Stärke der Polarisierbarkeit der beiden Bindungspartner ist. Die Anwesenheit von zwei Chlor-Atomen bewirkt eine entsprechende Erhöhung der Polarisierbarkeit. Weiterhin nehmen die Bindungsenergien im elektronischen Grundzustand in folgender Reihenfolge zu:

$$BE(p\text{DCB})\ 412\ \text{cm}^{-1} < BE(m\text{DCB})\ 433\ \text{cm}^{-1} < BE(o\text{DCB})\ 451\ \text{cm}^{-1}.$$

Es konnte so erstmalig gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Substitutionsmuster einen Einfluss auf die Bindungsenergien der van-der-Waals Moleküle haben. Beim Argon-Komplex von *o*-Dichlorbenzol findet man eine starke Verschiebung des Argon-Atoms in Richtung der beiden Chlor-Atome. Auch beim *m*-Dichlorbenzol-Argon Cluster ist das Argon-Atom leicht in Richtung der beiden Chlor-Atome verschoben, während es beim *p*-Isomer senkrecht zur Mitte des aromatischen Ringes gebunden ist.

Die experimentellen Untersuchungen mit Hilfe der MATI-Spektroskopie erlaubten keine exakte Bestimmung der Bindungsenergien, da sich keine Schwingungszustände in dem direkten Bereich der Bindungsenergie befinden, so dass für die drei Dichlorbenzol-Argon Komplexe nur eine recht grobe Abschätzung experimentell zu $BE(S_0) = 426 \pm 30\ \text{cm}^{-1}$ möglich war.

Es wurde außerdem im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Argon-Komplex spektroskopisch und theoretisch untersucht. Der Pyrazin-Argon Komplex versprach auf Grund der Lage seines ersten elektronisch angeregten Zustandes eine Bestimmung der Bindungsenergie mit Hilfe der Breakdown-Methode zu ermöglichen. Hierbei wurde der Argon-Komplex resonant angeregt und anschließend mit Hilfe eines zweiten Lasers ionisiert. Sobald die eingestrahlte Energie des zweiten Lasers größer ist als die Bindungsenergie des van-der-Waals Moleküls, zerfällt der Komplex, und man kann im Massenspektrum das Fragment beobachten. Mit dieser Methode und mit den aufgenommenen MATI-Spektren war es möglich die Bindungsenergie des Pyrazin-Argons zu $347 \pm 20\ \text{cm}^{-1}$ zu bestimmen. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den ebenfalls durchgeführten quantenchemischen Rechnungen überein, die für die Bindungsenergie einen Wert von $325\ \text{cm}^{-1}$ vorhersagen.

Damit entspricht die Bindungsenergie dieses elektronenarmen Azabenzols mit Argon im elektronischen Grundzustand in etwa der Bindungsenergie des Benzol-Argon Komplexes ($314\ \text{cm}^{-1}$ [149]). Allerdings ist die zusätzliche Stabilisierung bei der Ionisation beim Pyrazin-Argon sehr viel größer. Es wurde eine Rotverschiebung der Ionisationsenergie von $283\ \text{cm}^{-1}$ im Vergleich zum Pyrazin-Monomer gefunden. Die zusätzliche Stabilisierung des Benzol-Argon-Komplexes beträgt dagegen nur $172\ \text{cm}^{-1}$ [22]. Bei beiden van-der-Waals Komplexen kommt es bei der Ionisation zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen der Punktladung und dem hierdurch induzierten Dipolmoment des Argon-Atoms. Ein Grund für die unterschiedliche Größe der Rotverschiebung der Ionisationsenergien ist, dass beim Pyrazin-Argon Komplex ein nicht-bindendes *n*-Elektron

8 Zusammenfassung der Ergebnisse

aus einem beiden Stickstoff-Atome abgetrennt wird, während beim Benzol-Argon ein π -Elektron abgetrennt wird. Die Abspaltung des π -Elektrons verringert die Polarizierbarkeit des aromatischen Systems. Hingegen kann beim Pyrazin-Argon Komplex die positive Ladung über den aromatischen Ring gut stabilisiert werden, ohne dass das aromatische System zerstört wird. Dieses führt beim Pyrazin-Argon zu einer größeren zusätzliche Stabilisierung bei der Ionisation.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*, New York, **1966**.
- [2] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 6462.
- [3] F. I. Vilesov, B. I. Kurbatov, A. N. Terenin, *Sov. Phys. Dokl. Engl. Trans.* **1961**, *6*, 490.
- [4] D. W. Turner, M. I. A. Joboury, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3007.
- [5] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, London, **1970**.
- [6] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Z.Naturforsch. A* **1984**, *39*, 1089.
- [7] K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 291.
- [8] K. Müller-Dethlefs, W. A. Chupka, E. Eyley, S. D. Colson, *Privatsymposium*, Yale, **1988**, .
- [9] G. Reiser, W. Habenicht, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 119.
- [10] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*(8), 5769.
- [11] K. Tonokura, T. Nakamura, M. Koshi, *Anal. Sci.* **2003**, *19*, 1109.
- [12] E. Rohlfing, C. Rohlfing, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 94.
- [13] C. Weickardt, R. Zimmermann, K. W. Schramm, U. Boesl, E. W. Schlag, *Rap. Comm. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 381.
- [14] T. Anno, I. Matubara, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*(5), 796.
- [15] W. D. Sands, R. Moore, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 101.

- [16] A. Gaber, *Laserspektroskopische Untersuchungen mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie*, Universität Kiel, **2004**.
- [17] R. Tembruell, C. H. Sing, P. Li, H. Pang, D. Lubman, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1186 .
- [18] H. Scharping, C. Zetzsch, *J. Molec. Spectros.* **1985**, *112*, 8.
- [19] J. Szepeanski, W. Personette, R. Pellow, T. M. Chandrasekhar, *J. Chem. Phys.* **1996**, *96*(1), 35.
- [20] G. E. Ewing, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 570.
- [21] W. Henkes, *Z. Naturforsch.* **1961**, *16a*, 842.
- [22] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6278.
- [23] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19758.
- [24] J. J. Oh, I. Park, R. J. Wilson, S. Peebles, R. L. Kuczkowski, E. Kraka, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(20), 9051.
- [25] P. Tarakeshwar, K. S. Kim, E. Kraka, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(13), 6018.
- [26] T. L. Grebner, P. Unold, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 158.
- [27] R. G. Satink, H. Piest, G. von Helden, G. Meijer, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*(24), 10750.
- [28] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6156.
- [29] S. M. Bellm, J. R. Gascooke, W. D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 103.
- [30] S. F. Boys, F. Bernadi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- [31] R. J. Moulds, M. A. Buntine, W. D. Lawrance, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4635.
- [32] W. Demtröder, *Molekülspektroskopie*, Oldenbourg, München, **2003**.
- [33] D. Young, *Computational Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**.
- [34] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1414.
- [35] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 6156.

- [36] C. N. Banwell, E. M. M. Cash, *Molekülspektroskopie*, 1. Auflage, Oldenbourg, München, **1999**.
- [37] L. Wunsch, F. Metz, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1970**, *66*, 386.
- [38] J. Murakami, K. Kaya, I. Mitsuo, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(5), 3263 .
- [39] S. R. Long, J. Meek, J. Reilly, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3206.
- [40] T. Wright, S. Panov, T. Miller, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(12), 4793 .
- [41] Y. S. Jain, H. D. Bist, *J. Molec. Struc.* **1973**, *47*, 126.
- [42] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, Weinheim, **1987**.
- [43] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- [44] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1973**.
- [45] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, VC Weinheim, Weinheim, **2006**.
- [46] C. G. Eisenhardt, H. Baumgärtel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 12.
- [47] T. L. Grebner, H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 578.
- [48] X. Zhang, J. M. Smith, J. L. Knee, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(5), 2843.
- [49] S. Kendler, S. Zilberg, Y. Haas, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 139.
- [50] A. Fujii, Y. Kitamura, N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*(18), 8000.
- [51] S. Ullrich, G. Tarczay, K. Müller-Dethlefs, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 1496.
- [52] S. Ullrich, G. Tarczay, X. Tong, M. S. Ford, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *351*, 121.
- [53] W. D. Sands, L. Jones, R. Moore, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6601.
- [54] A. Kantrowitz, J. Grey, *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, *22*, 328.
- [55] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 3. Auflage, Springer-Verlag, **1991**.

- [56] W. Demtröder, H. J. Foth, *Phys. Blätt.* **1987**, *43*(1), 7.
- [57] J. B. Anderson, *Molecular Beams from Nozzle Sources*, P.P. Wegener, New York, **1974**.
- [58] O. F. Hagena, *Cluster Beams from Nozzle Sources*, Wegener, P. P., New York, **1974**.
- [59] M. Wanko, Angeregte elektronische zustände von organischen molekülen, Haupttheoretikum, **2001**.
- [60] G. Lembach, B. Brutschy, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 6068.
- [61] T. Pino, S. Douin, N. Boudin, P. Brechignac, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 356.
- [62] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139.
- [63] A. Amirav, U. Even, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2489.
- [64] A. Einstein, *Annal. Phys.* **1905**, *17*, 132.
- [65] P. M. Johnson, M. Berman, D. Zakheim, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2500.
- [66] P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4562.
- [67] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33a*, 1546.
- [68] U. Boesl, R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8567.
- [69] C. Weickardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, *Eur. Mass Spectrom.* **1996**, *2*(2/3), 151.
- [70] U. Boesl, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *61*(1), 57.
- [71] C. H. Sin, R. Trembreull, D. M. Lubman, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2776.
- [72] D. M. Lubman, R. Trembreull, C. Sin, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1084.
- [73] C. Weickhardt, U. Boesl, E. W. Schlag, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1062.
- [74] K. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1564.
- [75] I. Fischer, K. Müller-Dethlefs, *Physik in unserer Zeit* **2000**, *31*(4), 168.
- [76] H. Figger, *Physik in unserer Zeit* **1984**, *15*, 2.

- [77] H. J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3399.
- [78] R. Lindner, H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 417.
- [79] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4520.
- [80] L. Y. Baranov, R. Kris, R. Levine, U. Even, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 186.
- [81] K. Takazawa, M. Fujii, T. Ebata, M. Ito, *Chem. Phys. Lett* **1992**, *186*, 592.
- [82] H. Krause, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*(8), 5923.
- [83] K. F. Willey, C. S. Yeh, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 156.
- [84] S. T. Park, S. K. Kim, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*(13), 5568.
- [85] C. H. Kwon, H. L. Kim, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*(1), 215.
- [86] Z. Altug, *Spektroskopische Untersuchungen schwer flüchtiger Substanzen mittels REMPI-TOF-Massenspektrometrie*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2005**.
- [87] F. Gunzer, *Aufbau eines MATI-Spektrometers und Messungen an Alkyl-Benzolen mit Hilfe von MATI-Spektroskopie*, Dissertation, Universität Kiel, **2002**.
- [88] F. Gunzer, J. Grotemeyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5966.
- [89] F. Gunzer, J. Grotemeyer, *Internat. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 921.
- [90] M. Riese, *Schwingungsaufgelöste Untersuchungen an Azabenzolen mittels Mass Analyzed Threshold Ionization Spectroscopy*, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **2006**.
- [91] A. Shimoda, T. Hikida, Y. Mori, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*(10), 1309.
- [92] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. M. Jr., T. Vreven, K. 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, 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. Cliord, 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. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [93] C. H. Kwon, H. L. Kim, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*(14), 6327.
- [94] C. R. Munteanu, J. L. Cacheiro, B. Fernandez, J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(3), 1390.
- [95] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 11024.
- [96] J. B. Foresmann, A. Frisch, *Exploring Structure with Electronic Structure Methods*, 2. Auflage, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [97] R. Zimmermann, H. J. Heger, M. Blumenstock, R. Dorfner, K. W. Schramm, U. Boesl, A. Kettrup, *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 307.
- [98] H. J. Heger, U. Boesl, *Eur. Mass. Spektrom.* **1999**, *5*(51-57).
- [99] J. M. Hollas, *Chem. Soc. Rev* **1993**, *22*, 371.
- [100] J. Lane, *Annu. rev. Phys. Chem.* **1994**, *45*, 179.
- [101] G. Reiser, D. Rieger, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4335.
- [102] Y. Tsuchiya, K. Takazawa, M. Fujii, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 99.
- [103] L. Yuan, C. Li, J. L. Lin, S. Yang, W. B. Tzeng, *Chem. Phys.* **2006**, *323*, 429.
- [104] K. Yosida, K. Suzuki, S. Ichinuchi, M. Sakai, M. Fujii, M. Dessent, K. Mueller-Dethlefs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2534.
- [105] B. Zhang, C. Li, H. Su, L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 65.
- [106] W. B. Tzeng, J. L. Lin, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8612.
- [107] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 743.

- [108] J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *2*, 3759.
- [109] J. L. Lin, K. C. Lin, W. B. Tzeng, *Appl. Spectros.* **2001**, *55*, 120.
- [110] J. Huang, J. L. Lin, W. B. Tzeng, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 271.
- [111] Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*(11), 1997.
- [112] E. B. Wilson, Jr. *Phys. Rev.* **1934**, *41*, 706.
- [113] C. Lord, A. L. Marston, F. A. Miller, *Spectrochim. Acta* **1957**, *9*, 113.
- [114] J. R. Scherer, J. C. Evans, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 1739.
- [115] K. Watanabe, T. Nakayama, J. Mottl, *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* **1962**, *2*, 369.
- [116] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Compounds*, Japan Scientific Soc. Press, Tokyo, **1981**.
- [117] S. Olesik, T. Baer, J. Morrow, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3563.
- [118] B. Ruscic, L. Klasinc, A. Wolf, J. Knop, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1486.
- [119] S. Fujisawa, I. Oonishi, S. Masuda, K. Ohno, Y. Harada, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4250.
- [120] H. Yonggang, W. Chengyin, K. Wei, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3533.
- [121] Y. Tomioka, M. Ito, N. Mikami, *J. Phys. chem.* **1983**, *87*, 4401 .
- [122] S. Yan, L. H. Spangler, *J. chem. Phys.* **1992**, *96*, 4106.
- [123] C. H. Kwon, M. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*(4), 2622.
- [124] K. Walter, K. Schern, U. Boesl, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1188 .
- [125] O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(10), 8508.
- [126] M. Takahashi, H. Ozeki, K. Kimura, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*(9), 6399.
- [127] H. J. Neusser, H. Krause, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1829.

Literaturverzeichnis

- [128] K. W. Butz, D. C. Jr., G. Ewing, D. Krajnovich, C. S. Parmenter, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(16), 3533.
- [129] J. A. Beswick, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *47*, 363.
- [130] S. Leutwyler, J. Boesiger, *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 489.
- [131] G. Lembach, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 421.
- [132] C. Alt, W. G. Scherzer, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 366.
- [133] A. Kiermeier, B. Ernstberger, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*(13), 3785.
- [134] S. Georgiev, T. Chakraborty, H. J. Neusser, *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 3304.
- [135] J. E. Braun, T. Mehnert, H. J. Neusser, *Internat. J. Mass Spectrom.* **2000**, *203*, 1.
- [136] T. Weber, A. von Barga, E. Riedle, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 90.
- [137] T. Brupbacher, J. Makarewicz, A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9736.
- [138] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 391.
- [139] E. Riedle, R. Sussmann, T. Weber, H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 865.
- [140] E. D. Lipp, C. J. Seliskar, *J. Molec. Spectros.* **1981**, *87*, 242.
- [141] E. J. Bieske, M. W. Rainbird, I. M. Atkinson, A. W. Knight, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*(2), 752.
- [142] M. Mons, J. L. Calve, F. Piuizzi, I. Dimicoli, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*(4), 2155.
- [143] P. Dao, S. Morgan, A. W. C. Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*(2), 219.
- [144] M. C. Su, C. S. Parmenter, *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 261.
- [145] D. H. Levy, *Adv. Chem. Phys.* **1981**, *47*, 323.
- [146] B. A. Jacobson, S. Humphrey, S. Rice, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5624.
- [147] S. J. Baek, K. W. Choi, Y. S. Choi, S. K. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *117*, 4826

- [148] M. Mons, J. L. Calve, *Chem. Phys.* **1990**, *146*(1-2), 195.
- [149] R. K. Sampson, W. D. Lawrance, *Austr. J. Chem.* **2003**, *56*, 275.
- [150] S. Sato, T. Kojima, K. Byodo, H. Shinohara, S. Yanagihara, K. Kimura, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* **2000**, *112*, 247.
- [151] T. A. Stephenson, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1083.
- [152] H. Koch, B. Fernández, O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2784.
- [153] L. Zhu, P. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *99*, 2322.
- [154] J. Jortner, D. Scharf, U. Landman, *Elemental and Molecular Clusters*, Springer, Berlin, **1988**.
- [155] P. Wormell, J. E. Gready, *Chem. Phys.* **1994**, *179*, 55.
- [156] P. L. Muñno, P. R. Callis, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4093.
- [157] C. Lifshitz, N. Ohmichi, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6329.
- [158] H. J. Neusser, H. Krause, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1994**, *131*, 211.
- [159] B. Ernstberger, H. Krause, H. J. Neusser, *Z. Phys.* **1991**, *20*, 189.
- [160] N. Ohmichi, Y. Malinovich, J. Ziesel, C. Lifshitz, *J. Phys. Chem* **1989**, *93*, 2491.
- [161] A. Goto, M. Fujii, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2370.
- [162] L. M. Yoder, J. R. Barker, K. T. Lorenz, D. W. Chandler, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 602.
- [163] J. R. Grover, E. A. Walters, J. Newman, M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7329.
- [164] J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154302.

Anhang

Normalmoden von Benzol

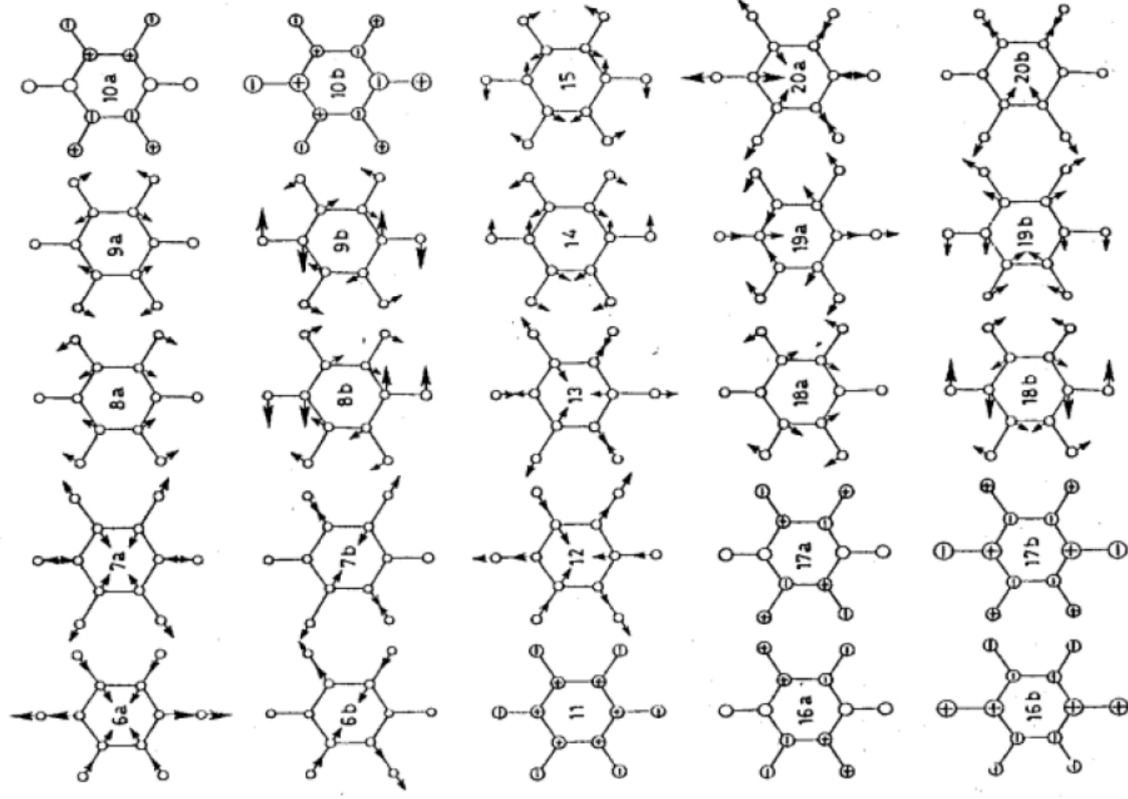


Abbildung .1: Zuordnung und Bezeichnung der Normalmoden von Benzol nach Ver-sanayi.

Perl-Programm zur Berechnung des Überlappungsintegrals

Dieses Programm erlaubt die Berechnung des Überlappungsintegrals zwischen der sich ergebenden Geometrieänderung bei dem Übergang von einem elektronischen Zustand in einen anderen und den Eigenvektoren der berechneten Schwingungsmoden.

Es werden hierfür die berechneten Geometrien in den zwei Zuständen benötigt (in kartesischen Koordinaten) und die Eigenvektoren der Schwingungsmoden des betrachteten Moleküls mit vier, statt der üblicherweise zwei angegebenen Stellen. Mit Gaussian erhält man die zwei zusätzlichen Genauigkeitsstufen durch Eingabe des Befehls *freq=HPModes* in den Input der durchgeführten Frequenzrechnung. Außerdem benötigt das Programm die Angabe der Anzahl der Atome des Moleküls.

```
#!/usr/bin/perl

# Gaussian Output mit den Eigenvektoren berechneten Schwingungsfrequenzen
$gaussout = $ARGV[0];
# Geometrie der beiden betrachteten elektronischen Zustände in kartesischen Koordinaten
$geometry = $ARGV[1];
# Anzahl der Atome des Moleküls
$natoms = $ARGV[2];

my @eigv;
my @strucvec1;
my @strucvec2;
my @label;
my @mass;
my @diffvec;
my @scalarprod;

# Definieren der Atommassen
$mass[1]=1.00;
$mass[2]=4.003;
$mass[6]=12.0;
```

```

$mass[7]=14.0;
$mass[8]=16.00;
$mass[9]=19;
$mass[17]=35.00;
# Aufruf über $mass[$label[$i]]=

# Definieren der Variablen
$free=3*$natoms;
$dum=$free+1;
$half=$free-6;
$teiler=quotient($half,5);
$rest=($free-6) $freqs=$free-6;

# parameters are $n then $d
sub quotient {
my $n = shift; my $d = shift;
my $r = $n; my $q = 0;
while ($r >= $d) {
  $r = $r - $d;
  $q = $q + 1; }
return $q;}

#Auslesen d. Eigenwerte d einzelnen Schwingungen
open(GAUSS,$gaussout);

$count=9999999;
$i=1;
$fr=1;
$teilercount=1;
$harcount=0;
while (<GAUSS>) {
if (/Harmonic/) {
$harcount++;}
if ( (/Frequencies/) && ($harcount==1) ) {
$count=-4;}
if (($count>=1) && ($count)<=$free) {
if ($teilercount<=$teiler) {
($scr, $sccr, $scsr, $eigv[$i][$fr], $eigv[$i][$fr+1], $eigv[$i][$fr+2],
$eigv[$i][$fr+3], $eigv[$i][$fr+4]) = split( ' ', $_);
$i++;}
if (($teilercount>$teiler) && ($rest==1) ) {
($scr, $sccr, $scsr, $eigv[$i][$fr]) = split( ' ', $_);

```



```

Si++; }
if (($teilercount>$teiler)&&($rest==2)) {
($scr, $scr, $scr, $eigv[$i][$fr], $eigv[$i][$fr+1]) = split(' ', $ _);
Si++; }
if (($teilercount>$teiler)&&($rest==3)) {
($scr, $scr, $scr, $scr, $eigv[$i][$fr], $eigv[$i][$fr+1], $eigv[$i][$fr+2]) = split(' ', $ _);
Si++; }
if (($teilercount>$teiler)&&($rest==4)) {
($scr, $scr, $scr, $scr, $eigv[$i][$fr], $eigv[$i][$fr+1], $eigv[$i][$fr+2], $eigv[$i][$fr+3]) = split(' ', $ _);
Si++; }}
if ($count==$dum) {
Si=1;
$fr=$fr+5;
$teilercount++;}
$count++;}
close(GAUSS);

#Auslesen d. Geometrien
open(STRUC,$geometry);
$count=1;
$l=1;
while (<STRUC>) {
if (($count>=1)&&($count<=$natoms)) {
($label[$l], $structvec1[$l], $structvec1[$l+1], $structvec1[$l+2]) = split(' ', $ _);
$label[$l+1]=$label[$l];
$label[$l+2]=$label[$l];
$l=$l+3;}
if ($count==$natoms) {
$l=1;}
if (($count>$natoms)&&($count<=2*$natoms)) {
($scr, $structvec2[$l], $structvec2[$l+1], $structvec2[$l+2]) = split(' ', $ _);
$l=$l+3;}
$count++;}
close(STRUC);

# Massengewichten der Geometrieänderung
Si=1;
while ($i<=$free) {
$difffec[$i]=$mass[$label[$i]]*0.529177*($structvec2[$i]-$structvec1[$i]);
#Normieren der Diff-vektoren

```

```

$norm=0;
$i=1;
while ($i<=$free) {
$norm=$norm+($diffvec[$i]*$diffvec[$i]);
$i++;}
$i=1;
while ($i<=$free) {
$diffvec[$i]=1/sqrt($norm)*$diffvec[$i];

#Skalarprodukt
$j=1;
while ($j<=$freqs) {
$i=1;
$scalarprod[$j]=0;
while ($i<=$free) {
$scalarprod[$j]=$scalarprod[$j]+$diffvec[$i]*$eigv[$i][$j];
$i++;}
printf $j..$scalarprod[$j];
print "
n";
$j++;}

```

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer und Betreuer dieser Arbeit Herrn Prof. Dr. J. Grottemeyer für die Bereitstellung des interessanten Themas, sowie die freundliche Unterstützung beim Erstellen dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Dr. Tassilo Muskat, Dirk Walbrodt, Rainer Westphal, Marco Michel, Dr. Alexandra Kulle, Dr. Karsten Rowold, Dr. Zekeriya Altug und dem schon Fast-Mitglied Frank Witte für die gute Arbeitsatmosphäre bedanken. Herrn Dr. Mikko Riese danke ich für die Einführung in die Welt der MATI-Spektroskopie und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Meinem ehemaligen „Lieblingskollegen“ Karsten Rowold danke ich für die ständige Motivation. Ihm und Alexandra Kulle danke ich außerdem für die stets sehr nette Zeit hier im Institut. Bei Dirk Walbrodt möchte ich mich für die Aufnahme im Schreibzimmer in den letzten Wochen bedanken. Außerdem möchte ich mich bei meinem „Semester“ für die Studienzzeit und das ganze Drumherum bedanken.

Ein großes Dankeschön gilt auch Uwe Eggers, Micheal Karstens, Klaus Warns, sowie der Werkstatt unter Leitung von Klaus Will für ihre tatkräftige Unterstützung bei allen aufgetretenen technischen und elektronischen Problemen.

Mein größter Dank gilt jedoch meinen Eltern, meinen beiden Brüdern, Ecki und seiner gesamten Familie für einfach alles!!!

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Abhandlung - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. J. Grottemeyer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist.

Diese Arbeit hat weder in Auszügen noch in ganzer Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegen. Sie wurde nicht veröffentlicht und nicht zur Veröffentlichung eingereicht.

Angela Gaber